

리튬이온전지용 화학적 활성화로 제조된 석유계 피치 음극소재의 전기화학적 특성

황진웅 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2017년 1월 25일 접수, 2017년 2월 9일 수정본 접수, 2017년 2월 13일 채택)

Electrochemical Characteristics of PFO pitch Anode prepared by Chemical Activation for Lithium Ion Battery

Jin Ung Hwang and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 25 January 2017; Received in revised form 9 February 2017; accepted 13 February 2017)

요 약

본 연구에서는 PFO (pyrolyzed fuel oil)를 이용해 탄소 전구체(피치)를 얻은 후 KOH와 K₂CO₃를 이용한 화학적 활성화를 통해 표면 개질한 탄소의 전기화학적 특성을 분석하였다. 탄소 전구체는 3903, 4001, 4002의 세 종류를 사용하였으며, 각 각 PFO를 390 °C 3 시간, 400 °C 1시간, 400 °C 2 시간 열처리 하여 제조하였다. 또한 화학적 활성화 실험은 활성화 촉매의 종류, 교반시간 등을 변화시키면서 비표면적 및 기공크기 등의 물성이 전기화학적 특성에 미치는 효과를 조사 하였다. 제조된 표면개질 PFO 피치의 물리적 특성은 BET, FE-SEM 등을 통해 분석되었으며, 음극 소재로서의 전기 화학적 성능은 충-방전, 순환전압전류, 임피던스, 속도 테스트를 통해 조사되었다. 화학적 활성화법을 이용해 제조한 탄소의 평균 기공크기는 22 nm, 비표면적은 3.12 m²/g의 결과를 얻었다. 세 가지 개질된 석유계 피치를 음극소재로 사용하여 조사된 전기화학적 특성은 4001 피치가 가장 우수한 것으로 나타났으며, 이 때 표면개질 조건은 KOH를 사용하여 2시간 교반 후 화학적 활성화법에 의하여 열처리 하였다. KOH를 이용한 표면개질 PFO 피치를 사용해 제조한 전지의 초기 용량은 318 mAh/g, 초기효율은 80%로 우수한 결과를 보였으며, 2C/0.1C 속도 테스트 특성은 92%로 높은 특성을 보였다.

Abstract – In this study, the electrochemical performance of surface modified carbon using the PFO (pyrolyzed fuel oil) was investigated by chemical activation with KOH and K₂CO₃. PFO was heat treated at 390–400 °C for 1–3h to prepared the pitch. Three carbon precursors (pitch) prepared by the thermal reaction were 3903 (at 390 °C for 3h), 4001 (at 400 °C for 1h) and 4002 (at 400 °C for 2h). Also, the effect of chemical activation catalysts and mixing time on the development of porosity during carbonization was investigated. The prepared carbon was analyzed by BET and FE-SEM. It was shown that chemical activation with KOH could be successfully used to develop carbon with specific surface area (3.12 m²/g) and mean pore size (22 nm). The electrochemical characteristics of modified carbon as the anode were investigated by constant current charge/discharge, cyclic voltammetry and electrochemical impedance tests. The coin cell using pitch (4002) modified by KOH has better initial capacity (318 mAh/g) than that of other pitch coin cells. Also, this prepared carbon anode appeared a high initial efficiency of 80% and the retention rate capability of 2C/0.1 C was 92%. It is found that modified carbon anode showed improved cycling and rate capacity performance.

Key words: PFO, Pitch, Chemical activation, Anode, Lithium ion battery

1. 서 론

최근 몇 년 동안 전기, 전자 및 반도체 기술의 발달로 전자기기의 급속한 발달이 이루어짐으로써 전자제품의 소형화, 다기능화가 이

루어지고 있고, 그에 따라 제품에 들어가는 배터리의 작동 전압, 에너지 밀도, 수명의 발전이 요구되고 있다. 또한 하이브리드 및 전기 자동차의 발달에 따라 배터리 성능의 발달이 절실히 요구되고 있다. 전기 자동차의 에너지원으로 사용되는 핵심 부품인 리튬 이차전지는 3~4 V의 작동 전압 및 높은 에너지 밀도와 더불어 고수명의 장점이 있어 연구가 활발히 진행되고 있다[1].

리튬 이차 전지의 음극소재로서 널리 사용되는 탄소계열은 이론 용량(372 mAh/g), 높은 구조적 안정성과 더불어 경제적이며 넓은

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

온도 범위에서 활용 가능하여 예전부터 전극 물질로 응용하기 위한 연구가 진행되고 있지만, 리튬이차전지의 다양한 응용에서는 이론적 용량의 한계에 부딪히고 있다. 그 외에도 첫 번째 사이클 이후의 낮은 가역용량과 낮은 속도 특성의 문제점 등이 대두되면서 리튬이차전지의 다양한 장치의 적용에 어려움이 있어, 탄소계 활물질의 기공구조와 같은 물리적 특성을 개선하기 위한 연구 및 탄소 신소재를 이차전지에 적용하여 전기화학적 특성을 향상시키는 등의 연구가 진행 중이다[2,3].

특히 탄화 및 활성화 등의 방법으로 발달시킨 기공구조와 같은 물리적 특성이 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 활성탄의 물리적 특성을 변화시키는 방법으로는 강염기를 이용한 화학적 활성화 방법, 전이금속 및 희토류 금속을 촉매로 사용하는 이온 교환 방법, 고분자 블렌드를 탄화시키는 고분자 탄화법 등이 있다[4,5]. 또한 야자각 차콜, 흑연 등 탄소계 소재를 다양한 화학적 활성화방법과 활성화제를 이용하여 비표면적과 기공을 제어하여 초기용량, 초기효율, 속도 특성 등 전기화학적 특성을 증가시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 디젤연료를 이용해 제조된 소프트카본재에 KOH를 이용한 화학적 활성화법을 사용하여 높은 비표면적과 기공부피를 얻는 연구결과가 보고되었으며[6,7], Zhu [8,9] 등은 K_2CO_3 를 이용하여 화학적 활성화를 한 결과 초기용량 및 속도 특성이 개선된다고 보고하였다.

Moon [10,11]등은 KOH에 의한 활성화는 탄소 표면과 내부에 침투된 KOH가 탈 수산화 반응에 의해 K_2CO_3 로 반응하게 되고, 온도 상승에 따른 기화가 이루어져 탄소 층 내부로 깊숙이 침투하게 되어 화학적 활성화 반응이 이루어진다고 제시하였다. 또한 800 °C 이상으로 활성화 온도가 상승하게 되면 과도한 기공 생성으로 인한 비표면적 감소가 이뤄지게 된다고 보고하였다. K_2CO_3 를 이용한 화학적 활성화는 KOH와 비교하여 800 °C에서 메조기공과 비표면적이 발달된다는 연구결과가 보고되었다[10,11]. 또한 Cheng [12]은 일반적인 화학적 활성화와 달리 수용액 상태의 화학적 활성화 촉매를 사용하여 적당히 발달된 비표면적 및 기공크기를 얻는 방법을 제시하고 있다.

본 연구에서는 PFO를 사용하여 다양한 온도와 시간으로 열처리된 피치를 탄화과정과 화학적 활성화시 반응을 거쳐 리튬이차 전지 음극용 카본재를 제조하였다. PFO를 390 °C에서 3시간, 400 °C에서 1시간, 400 °C에서 2시간 개질한 피치를 사용하였으며, 화학적 활성화촉매는 KOH, K_2CO_3 수용액의 농도와 교반시간을 변화시킴으로서 표면 개질된 카본의 물성 특성을 조사하였다. 제조된 카본의 물리적 특성은 BET, FE-SEM 등을 사용하여 분석하였으며, 전기화학적 특성은 코인타입의 반쪽 전지를 제조하여 충·방전, 사이클, 속도, 순환전압전류, 임피던스 테스트 등의 실험을 수행하여 리튬이차전지 음극소재로서의 성능을 실험하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 연구에서는 화학적 활성화제의 종류 및 첨가량, 화학적 활성화 온도 및 시간을 조절하고 PFO를 원료로 제조한 카본의 표면을 개질하여 물리적 특성과 음극활물질로서 전기화학적 성능을 조사하였다. 사용된 탄소원료는 국내 정유공장에서 발생되는 석유계 부산물(Yeochun NCC CO. LTD., produced by NCC (Naphtha Cracking

Center, South Korea))을 5L급 반응기에서 개질온도(390~400 °C), 개질시간(1~3시간)을 질소 분위기(200 cc/min)에서 반응시키고 3903, 4001, 4002으로 명명하였다. 또한 화학적 활성화법에 의한 미세기공을 형성하기 위하여 활성화 약품인 KOH (Potassium hydroxide 98%, SAMCHUN)와 K_2CO_3 (Potassium carbonate 99%, SAMCHUN)을 사용하였다. 그리고 불-밀(Pulverisette, Fritsch, Germany)을 사용하여 입도를 조절하여 음극재로 사용하였다. 전극 제조를 위한 바인더는 PVDF (Polyvinylidene fluoride)를, 용매로는 NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone, Sigma Aldrich)를 사용하였다.

2-2. 표면개질 된 카본 음극소재의 제조

표면개질 된 카본 음극소재의 제조 방법으로는 저가의 석유계 부산물을 반응온도(390~400 °C), 시간(1~3 시간)을 달리하여 N_2 분위기에서 개질하여 피치를 제조한 후, 900 °C에서 1 시간 탄화하여 카본을 제조 하였다. 이 때 390 °C에서 3 시간 개질한 석유계 피치를 사용한 카본을 3903, 400 °C에서 1시간 개질한 피치를 사용한 카본을 4001, 400 °C에서 2 시간 개질한 피치를 사용한 카본을 4002라 명명한다. 또한 입도가 탄소 계열 음극소재에 미치는 성능을 조사하기 위하여 카본을 25~35 μm 로 입도 조절하여 사용하였다. 처리 반응 및 입도 조절 후 제조된 카본과 활성화 촉매를 일정 중량비(카본:활성화 촉매=1:5 wt ratio)로 혼합한 후 수용액을 첨가하여 교반(0.5~2 시간)시켰다. 만들어진 수용액은 진공 여과기를 이용해 필터링 한 후, 남은 물질을 80 °C 오븐에서 24 시간 건조 시켰다. 이를 Ar 분위기에서 200 °C에서 30분 유지 후, 800 °C에서 1 시간동안 열처리 하였다. 열처리 반응 후 불순물과 잔존 칼륨 화합물을 제거하기 위해 35 wt% HCl을 이용하여 80 °C에서 2 시간동안 산 처리 하였다. 그 후 용액의 pH가 7이 되도록 중류수로 수세처리를 한 뒤 100 °C 오븐에서 12 시간 진공 건조하여 화학적 활성화를 사용하여 표면개질 된 카본 음극소재를 제조하였다. 화학적 활성화로 표면개질 한 카본 음극소재의 제조 방법은 Fig. 1에 개략적인 공정도를 나타내었다.

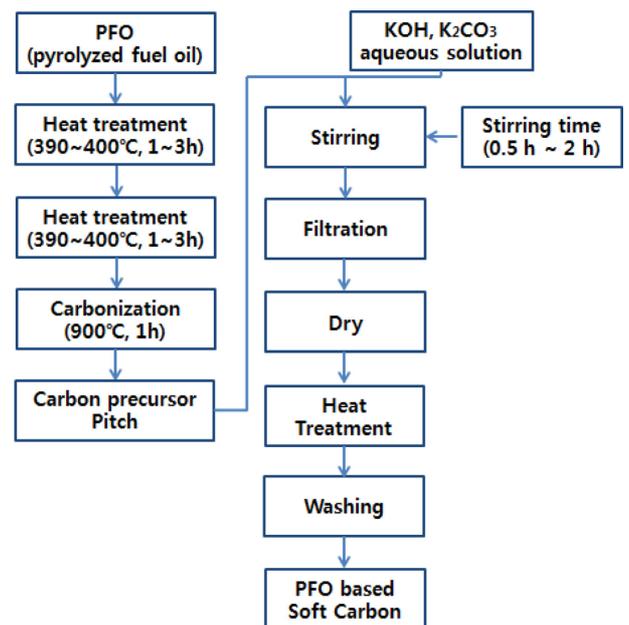


Fig. 1. Manufacturing procedure of carbon prepared by chemical activation.

2-3. 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

제조된 카본 음극소재의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 Li Metal을 상대전극으로 하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 전극의 활물질은 표면개질 된 카본을 사용하였으며, 바인더는 PVDF (Polyvinylidene fluoride)를 사용하였다. 활물질과 바인더를 96:4의 중량비로 혼합하고 NMP (N-methyl pyrrolidone)로 점도를 조절해 슬러리를 제조한 후, 구리 호일 위에 175 μm의 두께로 코팅하여 건조시켜 압연 공정을 거쳐 전극을 제조하였다. 전해액으로는 LiPF₆ (EC/DMC=1:1)+VC (Vinylene Carbonate) 3 wt%를 사용해 전지의 특성을 조사하였다. 제조된 카본의 기공구조와 같은 물리적 표면특성을 알아보기 위해 BET (Surface Area and Pore Characterization System, ASAP 2010, Autopore III 9420)를, 입자 형상을 분석하기 위하여 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, S-2500C, Hitachi)을 사용하여 분석을 실시하였다. 또한, 제작된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 충·방전 시험을 진행하였다. 충·방전 테스트의 cut-off 전압은 0.01~2.5 V로 하고 속도 특성을 0.1C, 0.2C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 0.1 C의 다양한 C-rate에서 테스트를 진행하였다. 순환 전압 전류 테스트 전기화학 실험을 위해 구동전압을 0.01~2.5 V로 하고 1 mV/sec의 주사 속도를 가하여 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하여 측정하였다. 임피던스 시험은 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하였으며, 100 kHz~0.01 Hz의 범위에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 표면개질 된 카본의 물리적 특성

본 실험에 사용된 카본의 원료인 석유계 피치는 원료인 PFO로부터 얻는다. 이 때 피치 반응 중 개질 온도, 개질 시간, 승온 온도 등에 따라 피치의 구조적 특성, 불순물의 함량, 원소 함량 등이 달라진다고 보고되었다[13]. 또한 이러한 구조적 특성과 함량은 연화점

의 변화로 이어지고, 이러한 연화점의 변화는 피치를 이용해 제조한 카본의 전기화학적 특성에도 영향을 미치는 것으로 보고되었다. 본 논문에서 사용한 피치는 각각 390 °C에서 3 시간 개질, 400 °C 1 시간 개질, 400 °C에서 2 시간 개질한 피치를 사용하였고, 각 피치의 연화점은 187.9 °C, 172.0 °C, 188.9 °C로 나타났으며, 탄소함량은 93.96, 93.75, 94.11%로 나타났다.

화학적 활성화 과정 중 카본 표면의 KOH 입자를 확인하기 위하여 FE-SEM 표면특성을 분석하였다. 교반 후 카본의 표면은 Fig. 2와 같이 표면이 매끄럽게 이루어져 있으며, 표면에 KOH 입자가 분포되어 있다. 이에 따라 Moon [10] 등의 연구 결과에 따르면 탄소소재 표면에 붙어있는 화학적 활성화제의 양을 조절함으로써 화학적 활성화 정도를 조절하여 탄소 소재의 기공 구조 및 비표면적을 조절한다고 보고하였고, 교반시간이 늘어날수록 표면의 KOH 입자가 늘어남을 관찰할 수 있었다. 또한 Fig. 3에서 관찰되는 바와 같이 화학적 활성화 후 탄소 표면의 구조가 변화되는 것을 관찰할 수 있다. 이는 교반시간에 따라 탄소 표면에 부착되어있는 KOH 입자의 수를 조절하면서 화학적 활성화 정도를 조절할 수 있는 경향을 따른다.

표면개질 된 카본의 비표면적 및 평균 기공크기를 Table 3에 나타내었다. KOH로 화학적 활성화한 표면개질 된 카본의 비표면적은 3.12 m²/g으로 측정 되었으며, 평균 기공크기 22 nm를 확인하였고, K₂CO₃로 화학적 활성화한 표면 개질된 카본의 비표면적은 5.22 m²/g으로 측정 되었으며, 평균 기공크기 32 nm를 확인하였다. 이는 Cheng [12]등이 보고한바와 같이 KOH, K₂CO₃ 수용액에 오랜 시간 침적시키지 않고 필터링 과정을 거쳐 화학적 활성화 촉매 입자를 제거함으로써, 일반적인 화학적 활성화 촉매를 이용한 화학적 활성화와 같이 큰 비표면적 및 기공 구조의 발달이 이루어지는 것보다 탄소 표면에 기공 구조와 같은 구조적 변화가 있다고 생각된다.

3-2. 표면개질 된 카본의 전기화학적 특성

표면개질 된 카본의 리튬이차전지 성능을 평가하기 위해 전기화

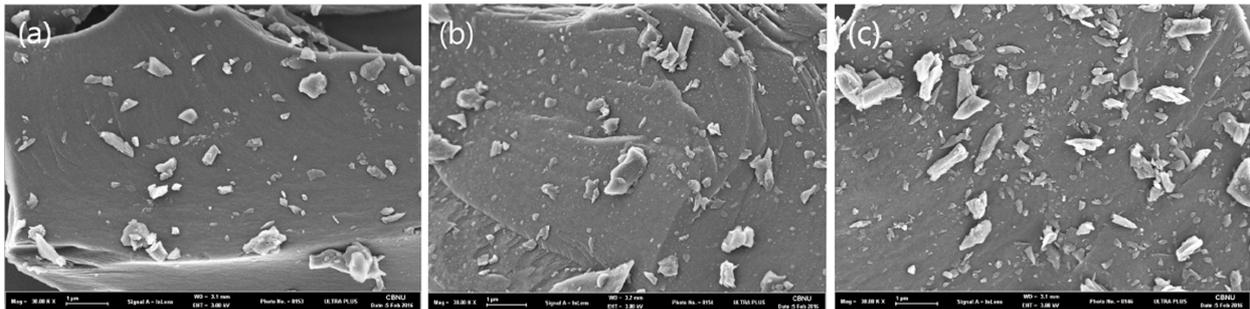


Fig. 2. SEM image of carbon before KOH chemical activation.

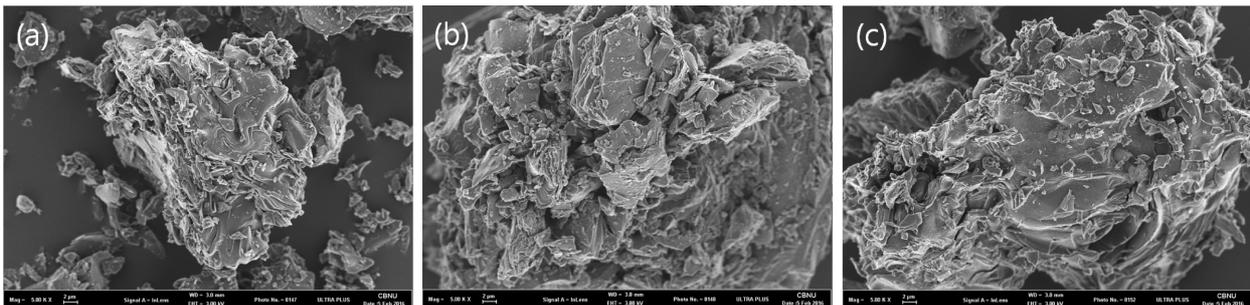


Fig. 3. SEM image of carbon after KOH chemical activation.

Table 1. Specific capacity of carbon prepared by KOH chemical activation

Sample (particle size > 35 μm)		1st Discharge (mAh/g)	1st Charge (mAh/g)	Initial efficiency (%)	2C/0.1C (%)
3903 pitch based carbon	KOH 0.5h	343	224	65	60
	KOH 1h	383	272	71	63
	KOH 2h	402	285	71	65
4001 pitch based carbon	KOH 0.5h	270	198	73	90
	KOH 1h	350	245	70	87
	KOH 2h	396	273	68	92
4002 pitch based carbon	KOH 0.5h	424	311	73	65
	KOH 1h	474	325	68	65
	KOH 2h	550	430	78	54

학적 충·방전 테스트를 수행하여 조사하였다. 석유계 피치의 개질 온도와 시간에 따른 전극의 특성을 비교하기 위하여 온도를 390~420 $^{\circ}\text{C}$, 개질 시간을 1~3 시간으로 조절하여 카본재 전구체를 제조한 다음 화학적 활성화에 따른 전극 특성 비교를 위하여 피치의 교반시간을 각 각 0.5~2 시간으로 조절하며 제조한 표면개질 된 카본을 활물질로 하여 반쪽전지를 제조하여 실험하였다.

입도 조절을 하지 않은 카본의 전기화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 입도조절을 하지 않은 3903 카본의 KOH 수용액 교반시간이 각 각 0.5, 1, 2 시간으로 증가시켰을 때, 전지 초기용량은 224, 272, 285 mAh/g으로 증가하였고, 속도특성 역시 60, 63, 65%로 증가하는 경향을 보였다. 4001 카본의 KOH 수용액 교반시간을 0.5~2 시간으로 변화하였을 때 역시 초기용량은 198, 245, 273 mAh/g, 속도 특성은 90, 87, 92%로 증가하는 경향을 보였다. 또한 4203 카본의 KOH 수용액 교반시간을 0.5~2 시간으로 변화하였을 때 초기 용량은 311, 325, 430 mAh/g으로 증가하는 경향을 보였지만, 속도 특성은 교반시간에 따라 65, 65, 54%로 감소하는 경향을 보였다.

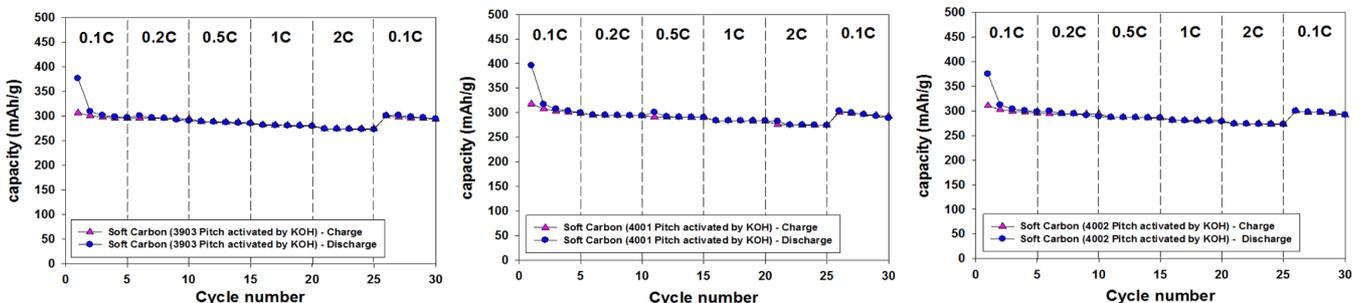
KOH 수용액의 교반시간이 음극소재의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 Table 1에서 확인하였으며, 카본의 입도를 25~35 μm 로 조절하여 화학적 활성화를 하여 전기화학적 테스트를 한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 앞선 실험에서 좋은 성능을 보인 KOH 수용액에 2 시간 교반한 피치를 각 각 25~35 μm 의 입도 분포를 가진 3903, 4001, 4002 카본에 대해 실험을 진행하였으며, 각 각의 초기용량은 306, 318, 310 mAh/g으로 나타났으며 초기 효율은 81, 80, 82%로 나타났고, 속도 특성은 90, 91, 90%의 효율을 보였다.

위의 특성은 입도 조절에 따른 전기 화학적 특성 차이는 리튬 이온 삽·탈리 면적에 따른 것으로 생각된다. 리튬 이온의 삽·탈리는 탄소 내부 층 사이로 리튬 이온이 들어가는 것이지만 단위 면적당 비표면적에 따라서도 많은 차이를 보인다고 보고된다. 이는 Wang [14] 등이 보고한바와 같이 입도 분포가 30 μm 이상이 되면 음극재의 전기 화학적 특성이 저하된다는 특성에 기인한다. 이와 같이 같은 면적에서 작은 입도를 가지고 있는 Table 2의 음극 소재가 Table 1의 음극 소재와 비교하여 면적당 표면적이 넓어지면서 이와 같은 특성을 보인 것으로 보인다.

앞서 가장 좋은 전기화학적 특성을 보인 4001 카본에 대해서 K_2CO_3 을 이용한 표면 개질 후 입도 조절 테스트를 한 결과를 Table 2에 보였다. 입도 조절된 4001 카본의 K_2CO_3 수용액 교반시간을 0.5, 1, 2 시간으로 변화했을 때, 전지 초기용량은 290, 305, 317 mAh/g으로 증가하였고, 초기 효율은 71, 76, 71%로 나타났으며 속도 특성은 90, 91, 92%로 증가하는 경향을 보였다. 또한 Table 2에서 4001 카본과 K_2CO_3 수용액 교반시간에 따른 전기화학적 특성을 실험하였으며, 앞서 가장 좋은 성능을 보였던 K_2CO_3 수용액에 2 h 교반한 3903, 4001, 4002 카본에 따른 특성을 Fig. 5에 나타내었다.

Table 3. Specific surface area and average pore size of carbon prepared by KOH, K_2CO_3 chemical activation for 2 h

Sample (particle size : 35~25 μm)		Surface area (m^2/g)	Average pore size (nm)
4001 pitch based carbon	KOH 2 h	3.12	22
	K_2CO_3 2 h	5.22	32

**Fig. 4. Cycle performances of carbon prepared by KOH chemical activation.****Table 2. Specific capacity of carbon prepared by K_2CO_3 chemical activation**

Sample (particle size : 35~25 μm)		1st Discharge (mAh/g)	1st Charge (mAh/g)	Initial efficiency (%)	2C/0.1C (%)
4001 pitch based carbon	K_2CO_3 0.5 h	408	290	71	90
	K_2CO_3 1 h	401	305	76	91
	K_2CO_3 2 h	444	317	71	92

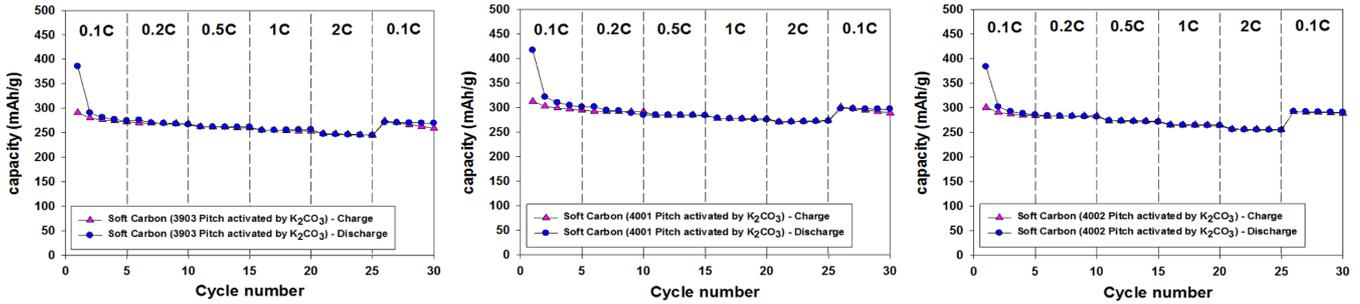


Fig. 5. Cycle performances of carbon prepared by K_2CO_3 chemical activation.

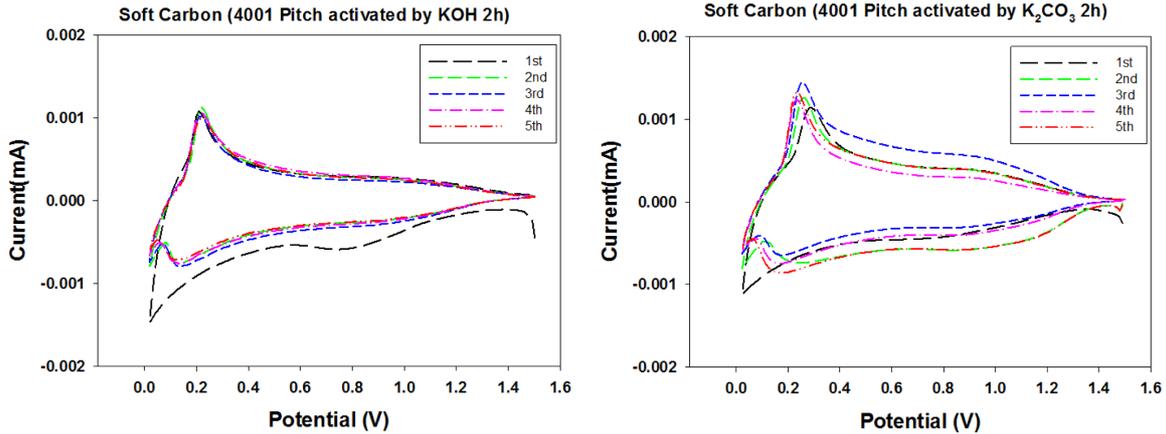


Fig. 6. Cyclic voltammograms of carbon prepared by KOH and K_2CO_3 chemical activation.

표면 개질된 각 카본은 초기 용량 291, 312, 300 mAh/g, 초기 효율 75, 75, 78%, 속도 특성 90, 91, 87%의 특성을 나타내었다.

이와 같은 특성은 카본 전구체인 피치 계열의 특성과 연결되는데 석유계 부산물을 이용하여 피치 개질 시에 온도와 개질 시간에 따라 탄소의 함량이 변화하는데 이는 연화점의 변화로 이어진다. Kim [15] 등에 따르면 개질 및 탄화 시간에 따라 탄소의 함량이 증가한다고 보고되었다. 탄소 함량의 증가는 연화점의 증가로 이어지고, 이는 초기 용량·효율 및 속도 특성에 영향을 미치는 것으로 보인다. 또한 KOH와 K_2CO_3 를 비교하였을 때, 활성화 온도인 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 더 높은 비표면적 및 기공크기를 보이는 K_2CO_3 가 다소 낮은 전기화학적 특성을 보이는 것을 알 수 있는데, 이는 화학적 활성화가 이루어지는 고온에서는 탈 수소화 반응 및 녹는점 차이로 인하여 KOH와 K_2CO_3 의 기공발달 위치 및 기공크기 등의 차이로 인하여

전기화학적 성능 차이가 있는 것으로 보인다[11]. 이제까지 보고된 많은 화학적 활성화에 관한 논문에서는 화학적 활성화 이후 초기용량 및 초기효율은 증가 되었지만 오히려 화학적 활성화에 따른 메커니즘에 의해 부피 팽창 및 기공 구조가 발달됨으로써 안정성이 떨어지는 것을 볼 수 있다[10]. 따라서 본 논문에서는 화학적 활성화 과정에서의 탄소 소재와 활성화제 수용액을 사용하여 표면 개질 함으로서 속도 특성을 개선하였다.

전기화학적 특성이 가장 좋았던 KOH, K_2CO_3 수용액에 2h 교환한 후 입도 조절된 4001 카본에 대한 순환 전압 전류 시험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 전압 범위는 0~1.5 V, Scan rate 1 mV/s로 고정하여 5 cycle 동안 특성을 분석하였다. 첫 번째 사이클을 살펴보면 산화 반응의 0.5~0.75 V 사이에서 넓은 피크가 발견되었다. 이는 첫 번째 사이클에서 리튬이온이 삽·탈리되는 과정에서 전해액과 반

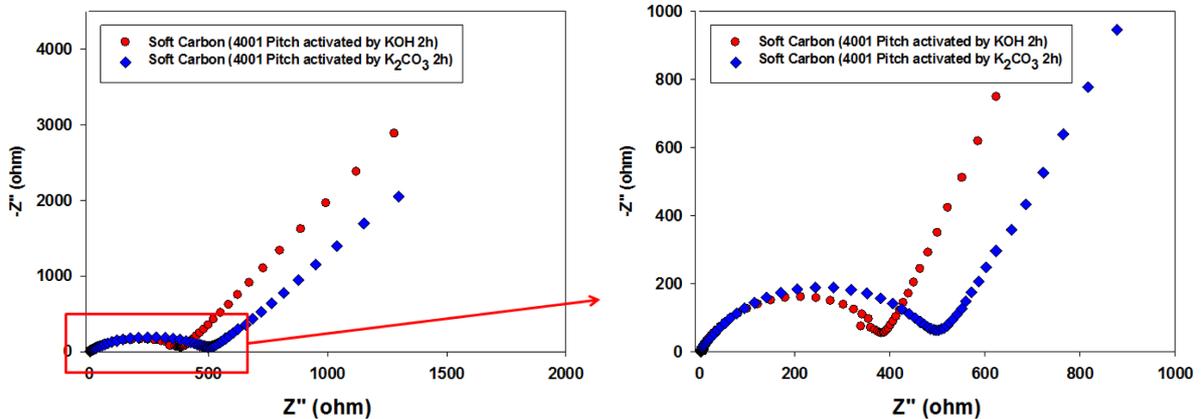


Fig. 7. Nyquist plots of carbon prepared by KOH and K_2CO_3 chemical activation.

응하여 SEI (solid electrolyte interface)막이 형성되었음을 나타낸다. 또한 첫 번째 사이클과 두 번째 사이클 이후의 CV 곡선간의 차이가 거의 없음을 통해 SEI층이 안정되게 형성되었음을 알 수 있다. 또한 산화반응에서 0.3 V 이후 나타나는 피크는 리튬이온이 카본에 삽입됨에 따라 일어나는 합금반응에 대한 결과이며, 0.4 V에서 나타나는 피크에서 환원반응에 의해 합금상을 이루던 카본과 리튬의 탈 합금반응이 일어난다는 것을 확인하였다. 또한 사이클이 반복되어도 CV 곡선 영역의 차이가 크지 않은데 이는 표면 개질된 카본의 구조가 안정적이기 때문이라고 생각된다[15]. 또한 Fig. 7에서는 앞서 순환 전압 전류 테스트를 실시한 두 가지 물질에 대한 저항 특성을 나타내었다. KOH 수용액에 2 h 교반하여 표면 개질한 카본은 383 ohm, K₂CO₃ 수용액에 2 h 교반하여 표면 개질한 카본은 495 ohm의 저항 특성을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬이차전지의 음극소재로 화학적 활성화법으로 제조된 표면개질된 카본의 전기화학적 특성을 조사하였다. 저가의 석유계 부산물을 이용해 각 온도와 시간으로 개질한 피치를 이용해 KOH와 K₂CO₃로 표면 개질하여, 미세기공이 발달된 다양한 카본을 제조하였다. KOH로 화학적 활성화 기술로 제조된 카본은 22 nm의 평균 기공크기와 3.12 m²/g의 비표면적을 갖고 있음을 알 수 있었다. 또한 피치의 개질온도와 시간, 화학적 활성화 과정에서의 교반시간을 조절하여 표면 개질된 피치를 제조한 후 반쪽전지를 제조하여 전지의 특성을 조사한 결과, 개질된 피치에 따른 전지성능은 큰 차이가 없었으나, 25 μm 이하로 입도 조절한 경우 전지의 전기화학적 성능이 좋아지는 경향을 보였다. 초기 용량이 높았던 400 °C에서 1시간 개질한 피치를 이용한 카본은 KOH를 이용한 화학적 활성화 이후에도 가장 높은 용량인 318 mAh/g을 보였고, 80%의 초기효율과 2C/0.1 C 율속 테스트 92%의 우수한 전기화학적 특성을 보였다.

감 사

이 논문은 연구개발특구진흥재단의 2017년 “이차전지용 탄소계 음극재 제품화 사업” 지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Jung, M. J., Park, J. Y. and Lee, J. D., “Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Composites with CNT for Anode Material,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(1), 16-21(2016).
- Lv, Y., Zhang, F., Dou, Y., Zhai, Y., Wang, J., Liu, H., Xia, Y., Tu, B. and Zhao, D., “A Comprehensive Study on KOH Activation of Ordered Mesoporous Carbons and Their Supercapacitor Application,” *J. Mater. Chem.*, **22**(1), 93-99(2012).
- Jeong, J. H., Jung, D. W., Kong, B. S., Shin, C. M. and Oh, E. S., “The Effect of Graphene Nanosheets as an Additive for Anode Materials in Lithium Ion Batteries,” *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(11), 2202-2205(2011).
- Elmouwahidi, A., Zapata-Benabith, Z., Carrasco-Marín, F. and Moreno-Castilla, C., “Activated Carbons from KOH-activation of Argan (*Argania spinosa*) Seed Shells as Supercapacitor Electrodes,” *Bioresour. Technol.*, **111**, 185-190(2012).
- He, X., Zhao, N., Qiu, J., Xiao, N., Yu, M., Yu, C., Zhang, X. and Zheng, M., “Synthesis of Hierarchical Porous Carbons for Supercapacitors from Coal Tar Pitch with Nano-Fe₂O₃ as Template and Activation Agent Coupled with KOH Activation,” *J. Mater. Chem. A*, **1**(33), 9440-9448(2013).
- Chen, Y., Liu, C., Sun, X., Ye, H., Cheung C. and Zhou, L., “Recycled Diesel Carbon Nanoparticles for Nanostructured Battery Anodes,” *J. Power Sources*, **275**, 26-31(2015).
- Qie, L., Chen, W., Xu, H., Xiong, X., Jiang, Y., Zou, F., Hu, X., Xin, Y., Zhang, Z. and Huang, Y., “Synthesis of Functionalized 3D Hierarchical Porous Carbon for High-performance Supercapacitors,” *Energy & Environmental Science*, **6**(8), 2497-2504(2013).
- Zhu, Y., Xiang, X., Liu, E., Wu, Y., Xie, H., Wu, Z. and Tian, Y., “A Microporous Carbon Derived from Phenol-melamine-formaldehyde Resin by K₂CO₃ Activation for Lithium Ion Batteries,” *Ionics*, **19**(3), 409-414(2013).
- Hayashi, J. I., Uchibayashi, M., Horikawa, T., Muroyama, K., and Gomes, V. G., “Synthesizing Activated Carbons from Resins by Chemical Activation with K₂CO₃,” *Carbon*, **40**(15), 2747-2752(2002).
- Moon, S. Y., Lee, B. H. and Lim, Y. S., “Characterization and Fabrication of Chemically Activated Carbon Fibers with Various Drying Temperatures Using OXI-PAN Fibers,” *Carbon letters*, **8**(1), 30-36(2007).
- Hayashi, J. I., Kazehaya, A., Muroyama, K. and Watkinson, A. P., “Preparation of Activated Carbon from Lignin by Chemical Activation,” *Carbon*, **38**(13), 1873-1878(2000).
- Cheng, Q., Yuge, R., Nakahara, K., Tamura, N. and Miyamoto, S., “KOH Etched Graphite for Fast Chargeable Lithium-ion Batteries,” *J. Power Sources*, **284**, 258-263(2015).
- Kim, J. G., Kim, J. H., Song, B. J., Lee, C. W. and Im, J. S., “Synthesis and Its Characterization of Pitch from Pyrolyzed Fuel Oil (PFO),” *J. Industrial & Engineering Chemistry*, **36**, 293-297(2016).
- Lian, P., Zhu, X., Liang, S., Li, Z., Yang, W. and Wang, H., “Large Reversible Capacity of High Quality Graphene Sheets as An Anode Material for Lithium-ion Batteries,” *Electrochim. Acta*, **55**(12), 3909-3914(2010).
- Kim, K. H., Park, M. S., Jung, M. J. and Lee, Y. S., “Influence of Textural Structure by Heat-treatment on Electrochemical Properties of Pitch-based Activated Carbon Fiber,” *Appl Chem Eng.*, **26**(5), 598-603(2015).
- Campbell, B., Ionescu, R., Favors, Z., Ozkan, C. S. and Ozkan, M., “Bio-Derived, Binderless, Hierarchically Porous Carbon Anodes for Li-ion Batteries,” *Sci. Rep.*, **5**, 14575(2015).