

건식 스피드 믹서를 이용한 PFO 피치 코팅 천연 흑연의 전기화학적 성능

윤재웅 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1, 충북대학교
(2021년 3월 17일 접수, 2021년 4월 13일 수정본 접수, 2021년 4월 19일 채택)

Electrochemical Performance of PFO Pitch coated Natural Graphite using Dry Speed Mixer

Jae Woong Youn and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 17 March 2021; Received in revised April 13 March 2021; Accepted 19 April 2021)

요 약

본 연구에서는 천연 흑연의 용량과 안정성을 개선하기 위해 석유계 피치로 코팅된 천연 흑연을 제조하여 전기화학적 성능을 평가하였다. 천연흑연과 피치를 건식 스피드 믹서를 이용해 코팅하였으며, 믹서의 회전 속도, 시간, 흑연과 피치의 조성, 피치의 연화점을 변화시키면서 음극 활물질을 제조하였다. 제조된 음극 활물질의 물리적 특성은 SEM, TEM, PSD를 이용해 분석하였으며, 전기화학적 성능은 사이클, 율속, 임피던스, 순환전압 전류 테스트를 통해 조사하였다. 9000 RPM, 10 wt%, 2 h, 연화점 150 °C 조건에서 코팅된 천연 흑연을 0.1 C에서 전기화학적 특성을 테스트 하였을 때, 324.5 mAh/g 의 가장 높은 용량과 50 사이클 이후 98.9%의 용량 유지율을 보였다. 고속 충·방전을 위한 테스트에서는 5 C/0.1 C 용량 유지율은 80.3%로 나타났으며, 코팅되지 않은 천연흑연보다 약 1.7 배로 향상된 용량 유지율을 확인할 수 있었다.

Abstract – To improve the capacity and stability of natural graphite, the electrochemical performances were investigated by using the prepared natural graphite coated with petroleum pitch for anode materials. The pitch coated natural graphite was prepared using a dry speed mixer by adjusting the rotation speed of the mixer, time, composition of graphite and softening point of the pitch. The physical properties of the anode material were analyzed using SEM, TEM, and PSD. The electrochemical performances were investigated by cycle, C-rate, EIS and CV test. When the pitch coated natural graphite was tested in the condition of 9000 RPM, 10 wt%, 2 h, and softening point of 150 °C, it showed the highest capacity of 324.5 mAh/g at 0.1 C and a capacity retention rate of 98.9% after 50 cycles. In the test for evaluating rate performance, the capacity retention rate (5 C/0.1 C) was 80.3% and was improved by about 1.7 times over the pristine natural graphite.

Key words: PFO Pitch, Graphite, Dry Coating, Speed Mixer, LIB

1. 서 론

화석 연료의 고갈과 지구의 기후변화 등의 환경오염 문제는 최근 가장 큰 관심을 받고 있다. 이를 대체할 신재생 에너지로서 리튬 이온 전지, 슈퍼 커패시터 등의 에너지 저장 장치가 주목받고 있다. 리튬 이온 전지는 높은 에너지 밀도와 작동 전압으로 인해 휴대용 전자 장치 및 전기 에너지 저장 장치에 널리 사용되고 있고 고용량,

고출력, 장기 안정성을 가지는 이차전지의 개발 연구가 필요하다[1].

리튬 이차 전지에 사용되는 음극 소재는 탄소계 물질이 주를 이루고 있다. 대부분의 탄소계 음극 소재는 저렴한 비용, 구조적 안정성, 리튬 금속에 가까운 낮은 작동 전위 등으로 인해 우수한 출력 특성을 보여 널리 상용화되었다[2]. 그러나 372 mAh/g의 낮은 이론 용량과 복잡한 고체 전해질 계면(SEI) 형성과 층상구조 사이의 간격이 증가하면서 용량 저하가 발생하고 있다. 이를 극복하기 위해 흑연 표면을 코팅하거나 복합 소재를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[3].

천연 흑연은 인조흑연과 비교 했을 때 상대적 좋은 용량을 보이지만 장기 안정성과 초기 충·방전 효율에서는 부족함을 보인다. 또한 최근 연구에 따르면 일반적으로 SEI층은 첫 번째 충전시 전지

[†]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.

음극에 형성되며, 주로 표면적, 입자크기 및 형상뿐만 아니라 전극 표면 특성에 의해 결정된다고 보고된다[4]. SEI 층은 비가역적인 전하 손실을 초래할 뿐만 아니라 리튬 이온 전지의 장기 사이클 안정성에도 영향을 미친다고 보고된다[5]. 이를 극복하기 위해 피치가 코팅된 흑연 표면에 SEI층을 형성시켜 장기 안정성과 전지의 용량을 증가시키는 연구가 활발히 진행되고 있다[6].

코팅 공정에서는 용매를 사용하는 습식 공정과 사용하지 않는 건식 공정으로 나눌 수 있다. 건식 코팅 공정은 습식 코팅과는 달리 용매가 사용되지 않아 공정단계가 단순하여 비교적 단시간에 제조되어 비용 절감의 특성을 갖는다. 코팅제로 사용하는 탄소계 물질은 석유계 피치[7], 석탄계 피치, 하드 카본 등이 사용된다. 석유계 피치를 코팅한 흑연으로 제조한 전지는 코팅하지 않은 흑연을 사용한 전지 보다 높은 용량을 가지며 흑연의 표면 특성을 개선시켜 리튬 이온의 확산을 촉진해 고율속의 충·방전 시험에서 보다 좋은 성능을 볼 수 있다[8].

본 연구에서는 천연 흑연으로 제조한 리튬이온 전지 음극 소재의 용량 및 안정성을 개선시키기 위해 석유계 피치로 코팅된 천연 흑연을 제조하였다. 무정형의 탄소 코팅 전구체로는 석유계 피치(PFO Pitch)를 사용하였으며, 흑연의 코팅 공정은 건식 스피드 믹서를 사용하였다. 코팅 장비의 코팅 시간, 회전속도, 흑연과 피치의 조성, 피치의 연화점(Softening Point, SP)을 조절하여 제조한 시료를 천연흑연의 물리적, 전기화학적 특성을 비교 분석하였다. 물리적 성능은 주사 전자현미경(SEM), 투과 전자 현미경(TEM), 입도 분석기(PSD) 등을 통해 분석하였으며, 1.0M LiPF₆ (EC:DEC = 1:1 vol%) 전해액과 PVDF 바인더를 이용하여 전지를 제조한 후, 충·방전 사이클, 율속, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 통해 코팅된 흑연의 전기화학적 성능을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 연구에서는 음극 소재로서 석유계 피치로 코팅된 천연흑연의 전기화학적 성능을 조사하였다. 코팅되는 물질로는 13~18 μm 의 구형 천연흑연(XIAMEN)을 사용하였으며, 코팅 탄소 전구체로 360 °C에서 3 시간 동안 열처리한 연화점 100, 150, 200 및 260 °C의 석유계 피치(Coking value : 45~60%)를 흑연과 혼합하여 코팅 공정을 진행하였다. 피치는 코팅 공정을 용이하게 하기 위해 Ball-milling (FRITSCH)을 이용해 분쇄한 후 25 μm 망체를 통해 필터링을 진행하였다. 피치가 코팅된 흑연은 스피드 믹서의 혼합 시간, 회전 속도, 시료의 조성, 피치의 연화점에 따라 특성을 조사하였다.

2-2. PFO Pitch 코팅 천연 흑연 제조 및 물성 분석

코팅 공정 전 천연 흑연은 Ar 분위기에서 300 °C로 3 시간 동안 열처리를 진행하여 흑연 내부의 수분과 불순물을 제거하였다. 천연 흑연의 코팅 공정은 천연흑연과 PFO 피치를 건식 스피드 믹서를 이용하여 혼합하였으며, 믹서의 회전 속도(5000, 7000, 9000 RPM), 회전 시간(1, 2, 4 h)을 변화시켜 실험을 진행 하였다. 전 처리된 천연 흑연과 피치(연화점 100, 150, 200 및 260 °C)를 9:1(10 wt%), 8:2 (20 wt%)의 조성으로 균일하게 혼합하여 실험을 진행 하였다. 믹서를 통해 제조한 시료는 500 °C와 1000 °C에서 각각 90분 동안 두 단계로 소성하였다. 99.9% 순도 Ar 가스를 200 cc/min으로 공급하면서 승

온 속도는 5 °C/min으로 설정하였다. 제조된 음극 활물질은 25 μm 표준 망체를 이용하여 피치가 코팅된 흑연을 제조하였다. 코팅된 흑연의 입자 형태와 표면 특성을 알아보기 위해 SEM (Carl Zeiss)를 통해 입자 형태를 확인 하였으며, 코팅된 인조 흑연의 코팅 두께를 알아보기 위해 TEM (Carl Zeiss)를 사용하여 측정하였다. 음극 물질의 입도 분포 및 코팅층 두께를 분석하기 위해서 PSD (Malvern Panalytical)를 사용하였다.

2-3. 리튬 이차 전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

석유계 피치로 코팅된 천연흑연의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 활물질과 바인더를 9 : 1의 중량비를 균일하게 혼합하고 NMP를 용매로 사용하여 점도를 조절한 슬러리를 구리호일에 코팅하여 전극을 제조하였다. 전극 제조 과정에서 바인더는 PVDF (Polyvinylidene Fluoride, POSCO CHEMICAL)를 사용하였으며, 용매로는 NMP (1-Methyl-2-pyrrolidinone, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 제조한 전극은 80 °C 건조기에서 8시간 동안 1차 건조과정을 거쳤으며, Roll press를 이용해 두께의 75%까지 압연 과정을 거치고 2시간 동안 120 °C, 진공 상태에서 2차 건조를 진행하였다. 상대 전극은 0.51 mm의 Li metal을 사용하였으며, 분리막은 Celgard 2400을 이용하여 아르곤 분위기 Ar 가스 분위기에서 코인 셀을 제조하여 테스트하였다.

1.0 M LiPF₆ (EC : DEC=1:1 vol%) 전해액을 이용하여 제조된 전지의 전기화학적 특성은 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 25 °C의 일정한 온도에서 평가되었다. 사이클 테스트는 2.7~4.3 V 전압범위에서 0.1 C-rate로 진행하였으며, 율속 테스트는 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 C-rate에서 각 5 사이클씩 진행하였다. 순환전압 전류 테스트는 구동전압을 0~3 V로 하고 0.1 mV/s의 주사속도로 1000 KHz~0.01 Hz범위에서 테스트 하였으며, 테스트 장비는 ZIVE LAB MP2 (Won A tech)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 피치로 코팅된 흑연의 물리적 특성

스피드 믹서를 통해 제조한 피치 코팅된 천연 흑연의 입자 형태 및 표면 특성을 9000 RPM, 10 wt% 조건에서 코팅 시간을 1~4 h로 변화시키면서 분석한 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 코팅 공정 후, 비정질 탄소인 피치가 코팅되면서 표면 특성이 매끄러워지고 구형의 형태에 가까워지는 것을 확인할 수 있었다[9]. 피치가 코팅된 Fig. 1(b)~(d)에서는 코팅 공정 시간이 증가하면서, 천연 흑연의 Fig. 1(a)의 굴곡진 표면에 피치 코팅되면서, 더욱 매끄럽게 개선된 표면을 확인 할 수 있었으며, 2 h 이후로는 큰 차이 없는 유사한 표면특성을 볼 수 있었다. Wan 등[10]의 연구에서는 비결정상 탄소가 흑연의 불완전한 표면에 코팅 되면서 흑연 표면의 불균일성을 보완하였다고 보고하였다.

피치 조성 변화에 따른 표면 특성 결과인 Fig. 2(b)에서는 10 wt% 피치 시료가 흑연 표면에 균일한 코팅에 의해 표면 특성의 개선이 이루어졌으나, 20 wt% 피치가 코팅된 Fig. 2(c)에서는 과도하게 높은 피치의 조성으로 인해 피치의 입자들이 뭉쳐지는 현상이 보이면서 불균일한 코팅이 이루어지는 것으로 생각된다. 이는 다양한 입도 분포를 갖는 입자들이 형성되면서, Fig. 3(c)와 같이 입도 분포가 넓어지는 결과를 확인할 수 있었다. Kim과 Kim[11]의 연구에서 거친 표면 특성은 전극에서 불균일한 밀도 분포로 부피 변화

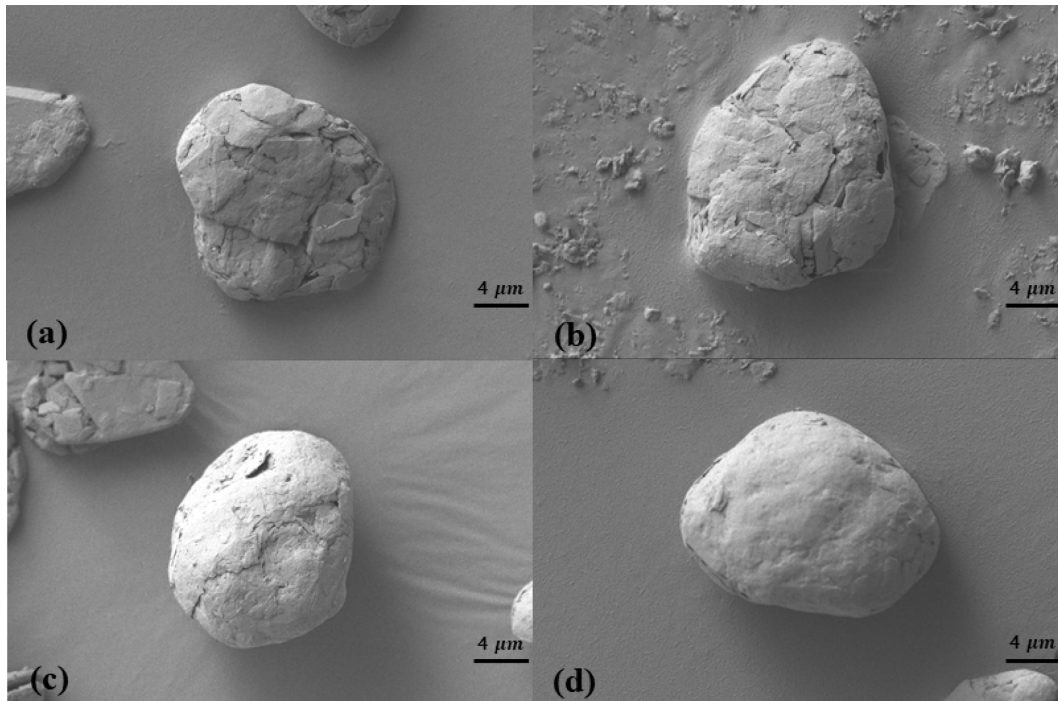


Fig. 1. SEM images of pitch coated graphite: (a) natural graphite, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 4 h.

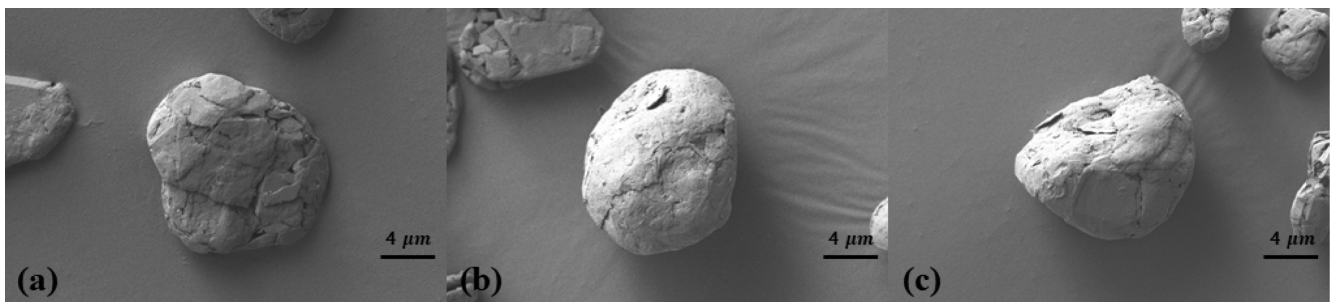


Fig. 2. SEM images of pitch coated graphite: 9000 RPM, 2 h, SP 150 °C, (a) natural graphite, (b) 10 wt%, (c) 20 wt%.

를 촉진시키고 전지의 장기 안정성과 성능을 감소시킨다고 보고되었는데, 본 연구에서는 균일한 표면 특성을 갖은 10 wt% 피치로 코팅된 천연흑연을 사용하여 전기화학적 성능을 조사하였다.

Fig. 3에서는 천연흑연에 9000 RPM, 10 wt%, 1~4 h에서 SP 150 °C 피치가 코팅된 시료의 입도 분포 결과로서, 코팅 공정 시간이 증가하면, 피치가 흑연표면에 코팅되어 두께가 2 h까지 증가하다가 흑연 입자간 충돌로 인한 코팅된 표면에 피치의 밀도가 증가되어 4 h에서 다시 감소하는 것을 Fig. 3(a)에서 확인할 수 있었다. Canakci등[12]의 연구에 따르면, 코팅 공정의 시간이 증가할수록 입자 크기가 증가하다가 일정 시간 이후 다시 감소하는 본 연구와 유사한 결과를 제시하였으며, Fig. 3(b)에서 RPM에 따른 입도 분포는 RPM이 높을수록 평균 입도 크기가 증가하는 경향을 보였다. 피치 조성에 대한 입도 분포를 나타낸 Fig. 3(c)에서 10 wt% 피치로 코팅한 천연흑연은 균일한 분포를 보이나, 20 wt% 피치로 코팅한 천연흑연은 높은 피치의 조성으로 인해 큰 입자가 형성되고 균일하지 못한 분포를 보여 입도 분산도가 증가하는 결과를 얻었다. 연화점에 따른 Fig. 3(d)에서, 연화점 150 °C 이상에서 입도 분포가 증가함을 보이며, 연화점 100 °C인 경우 높은 입도 분산도를 확인

할 수 있었는데, 이는 믹서내 흑연과의 코팅 공정에서 피치의 연화점 부근에서 점도가 증가하여 균일하지 못한 분포를 형성하여 입도 분산도를 증가시킨다고 생각된다. Lee와 Kim[13]의 연구 결과에서는 피치는 연화점 부근 온도에서는 연화가 시작되면서 액체 형태로 물성이 변하여 점도가 증가한다고 보고되었다. 150, 200, 260 °C 피치로 코팅된 흑연은 믹서의 공정 온도가 연화점 이하이기 때문에 온도의 영향을 받지 않고 코팅이 되어 전체적인 입도 분포 사이즈가 균일하게 증가함을 확인할 수 있었다.

코팅된 천연 흑연의 코팅 두께를 분석한 Fig. 4의 TEM의 결과에서, 9000 RPM, 10 wt%, 2 h, SP 150 °C 시료는 평균 150 nm의 코팅이 형성됨을 확인하였으며, 같은 조건에서 4시간으로 증가하였을 때 코팅층은 평균 50 nm의 두께로, 2시간 이상일 경우 코팅 층이 감소하는 Fig. 3(a)와 유사한 결과를 확인할 수 있었다[12].

3-2. 제조된 음극 활물질의 전기화학적 특성

석유계 피치가 코팅된 천연 흑연으로 제조한 전지의 사이클 실험 결과를 전압 범위 2.7~4.3V에서 Fig. 5에 나타내었다. 피치 조성을 10, 20 wt%로 제조한 전지의 특성은 천연흑연이 302.1 mAh/g의

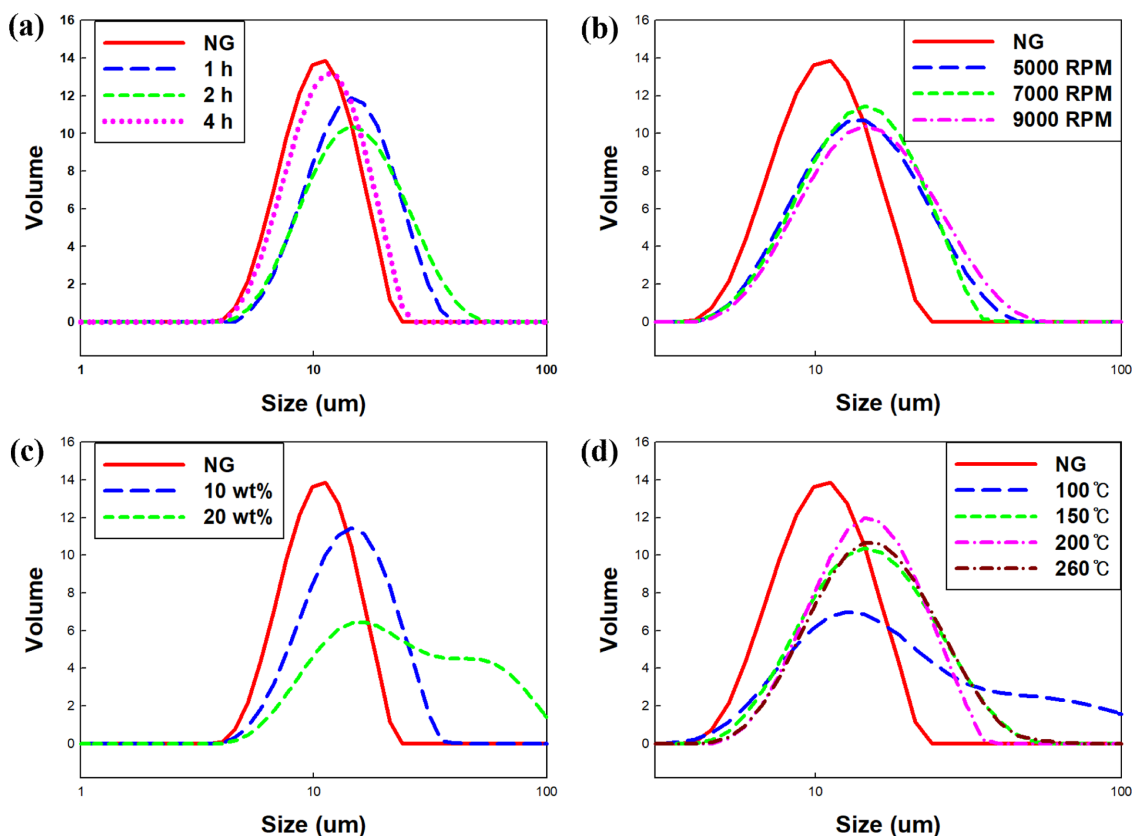


Fig. 3. Particle size distributions of anode materials: (a) Time, (b) Rotation Speed, (c) Ratio, (d) Softening Point.

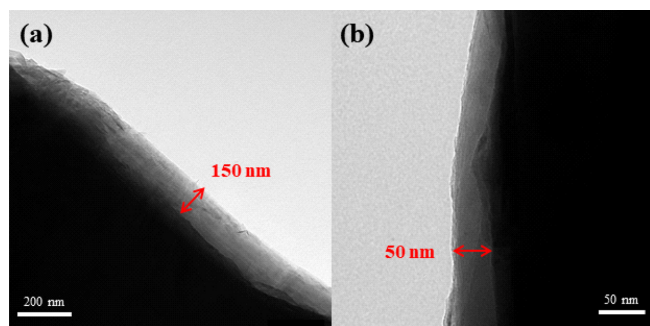


Fig. 4. TEM images of pitch coated graphite over softening point: 9000 RPM, 10 wt%, SP 150 °C (a) 2 h, (b) 4 h

용량과 50 사이클에서 97.4%의 용량 유지율을 보였으며, 10 wt% 피치로 코팅된 천연 흑연은 표면 특성이 개선되면서 324.5 mAh/g의 용량과 98.9%의 용량 유지율을 보인 반면에 20 wt%의 피치로 코팅된 천연흑연은 278.6 mAh/g의 용량과 77.2%의 낮은 용량 유지율을 Fig. 5(a)에서 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 2(b)의 결과와 같이 조성이 높아지면서 매끄럽지 못한 표면 특성이 전지의 용량과 안정성을 감소시킨다고 생각 된다[11].

피치가 코팅된 천연 흑연의 회전 속도에 따른 전기화학적 사이클 결과를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 9000 RPM에서 가장 좋은 324.5 mAh/g의 용량과 98.9%의 용량 유지율을 보였으며, 5000, 7000 RPM에서 320.4, 324.5 mAh/g의 용량과 97.4, 98.0%의 유지율을 확인할 수 있었다. 9000 RPM에서 코팅한 흑연의 경우 7000 RPM에서 코팅한 흑연과 유사하게 우수한 용량을 보이지만 용량 유지율

은 더 높게 나타났으며, 이는 높은 RPM에서 코팅할 경우 코팅층이 조밀하게 형성되어 나타나는 현상으로 생각된다. Fig. 5(b)와 (c)에서 적절한 두께의 코팅층은 전지 성능을 개선시키지만, 과도한 양의 피치가 코팅될 경우 효율이 감소하는 것으로 나타나고, 이러한 결과는 과도한 두께의 코팅층이 부반응을 촉진시키고 리튬 이온의 확산을 저해시켜 전지의 성능을 하락시키기 때문에 적정 두께의 코팅층에서 가장 좋은 효율을 보인다고 생각된다[14,15]. 또한 Wan 등[16]의 연구에서는 코팅 공정에 의해 개선된 전지 성능은 탄소 코팅 층이 표면에서 전해질과 흑연 간의 직접적인 반응을 막아주어 내구성을 증가시켜 용량과 장기 안정성이 향상된다고 보고하였다.

Fig. 5(c)에서는 연화점에 따른 피치가 코팅된 천연 흑연의 전기화학적 성능을 평가하였는데, 150 °C 피치에서 324.5 mAh/g으로 가장 높은 용량을 보였으며, 200, 260 °C 피치에서는 각 315.9 mAh/g과 315.7 mAh/g으로 150 °C 피치로 코팅한 천연 흑연보다 좋은 장기 안정성을 보였다. Kim등[17]의 연구에 따르면 연화점이 높은 석유계 피치의 경우 결정성이 증가하면서 율속과 장기 안정성에서 우수한 성능을 보이며, 반면에 낮은 연화점의 피치에서는 비정질 탄소로 인해 상대적으로 높은 용량을 보인다고 보고하였다. 100 °C에서는 천연 흑연보다 낮은 289.4 mAh/g의 용량과 89.5%의 유지율을 보였는데, 코팅 공정 중 반응기 온도가 100 °C 부근까지 상승하면서 피치 내부의 수소는 증발하고 잔류한 탄소는 결정성을 갖게 되면서 코팅력을 저하시켜 나타나는 현상으로 생각된다[17].

제조된 음극 소재의 출력 특성은 충·방전 전류량을 변화 시켜 율속 결과를 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 3(c)에서 낮은 전기화학적 특성을

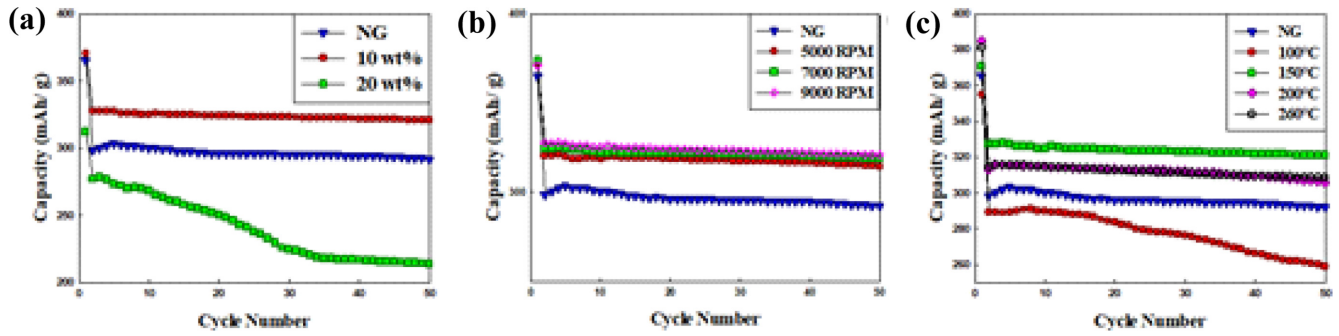


Fig. 5. Cycle performances of Pitch coated Graphite : (a) Ratio, (b) Rotaion Speed, (c) Softening Point.

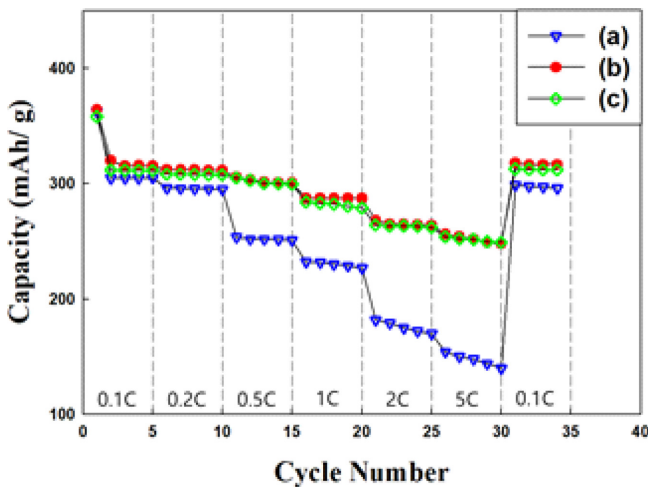


Fig. 6. Rate performance of Pitch coated Graphite: (a) Natural Graphite, (b) SP 150 °C, (c) SP 200 °C

보이는 연화점 100 °C 피치를 제외한, 천연흑연과 9000 RPM, 10 wt%, 2 h 조건의 연화점 150, 200 °C 소재의 율속 테스트를 수행하였다. 율속 성능은 고율속 용량비(5 C/0.1 C)로 측정하였으며, 150 °C 피치로 코팅된 천연 흑연의 고율속 용량비는 80.9%로 고율속에서 천연 흑연보다 개선된 성능을 볼 수 있었다. 또한 200 °C 피치로 코팅된 천연 흑연은 82.1%로 150 °C 피치보다 고율속에서 더욱 효율적임을 알 수 있었다. 코팅된 흑연의 고율속 용량비는 천연흑연에 비

해 약 1.7배 향상된 성능을 갖는데, 이러한 결과는 연화점이 높아지면 결정성이 증가하여 고율속에서도 높은 용량 유지율을 보인다고 생각된다[17]. Park 등[18]의 연구에 따르면, 율속 테스트에서 고율속 충전시 전지의 용량이 감소하는 경향은 피치 코팅된 흑연이 과전압 현상을 완화시키고 출력 특성을 개선시켜 전지 효율을 증가시킨다는 본 연구의 제시한 결과와 유사한 결과를 보였다.

전지의 저항 특성을 평가하기 위한 임피던스 테스트 결과를 Nyquist plot을 통해 Fig. 7에 나타내었으며, 천연흑연, 10 wt%, 20 wt%에서 반원 모양의 전하저항은 220, 410, 600 ohm으로 측정되었다. 일정량의 피치를 흑연에 코팅하는 것은 전극 구조의 안정성과 전도성을 개선시킬 수 있으며, 20 wt%는 거친 표면 특성으로 인해 전극의 안정성이 떨어지면서 높은 저항 특성을 보이는 것으로 생각된다[19]. Fig. 7(b)의 연화점에 따른 임피던스 분석 결과는 220, 230, 410 ohm으로 나타났으며, 150 °C 피치로 코팅된 천연흑연은 가장 작은 저항을 보였고, Fig. 5, 6에서는 좋은 용량과 우수한 율속 특성을 볼 수 있었다. 가장 좋은 용량과 저항 특성, 우수한 율속 특성으로 인해 9000 RPM, 10 wt%, 2 h, 연화점 150 °C가 가장 적합한 제조 조건으로 생각된다.

제조된 피치 코팅 흑연의 산화/환원 반응을 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 전압범위는 0~3.0 V이며 0.1 mV/s의 scan rate로 5 사이클 동안 산화/환원 반응에 따른 전류 변화를 나타내었다. 그래프에서는 0.50, 0.51 V에서 흑연으로의 리튬 삽입 반응 피크가 관찰되었다. 산화/환원 피크의 전위차는 전극의 분극 현상과 관련 있는데, 피치로 코팅된 천연흑연이 작은 전위차를 갖는

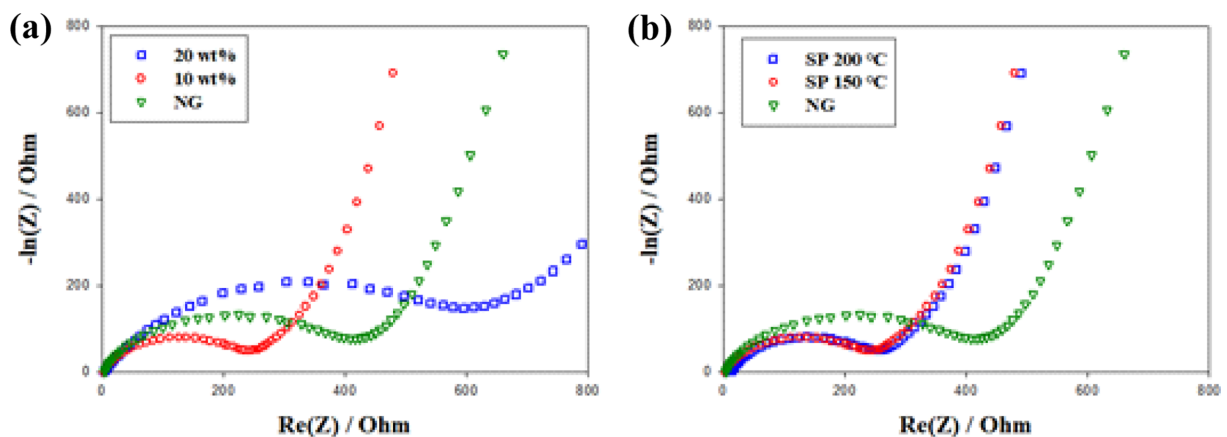


Fig. 7. Nyquist Plots of pitch coated graphite: (a) Ratio, (b) Softening Point.

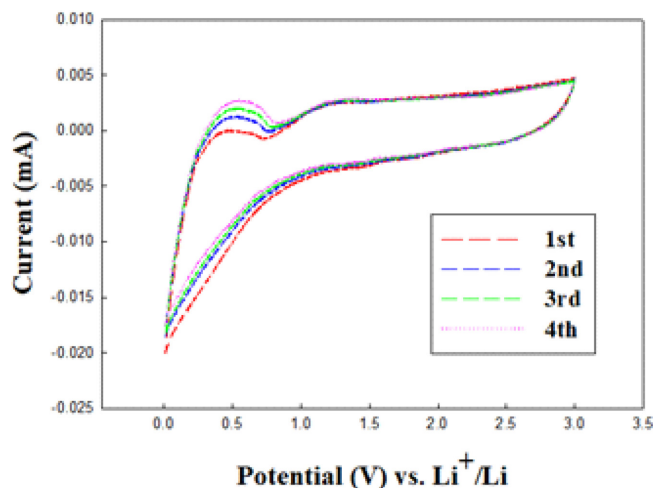


Fig. 8. Cyclic voltammetry curves of pitch coated graphite: 9000 RPM, 10 wt%, 2 h, SP 150 °C.

것은 향상된 출력 특성으로 인한 분극 현상의 감소에 따른 것으로 보고된다[20].

4. 결 론

본 연구에서는 건식 스피드 믹서를 사용해 PFO 피치를 코팅한 천연 흑연의 전기화학적 성능을 조사하였다. 피치 코팅된 천연 흑연은 코팅 후 원형의 표면 특성을 보였으며, 9000 RPM, 10 wt%, 2 h, 연화점 150 °C 조건에서는 균일한 코팅이 되었으며, 전기화학적 용량은 324.5 mAh/g로 천연흑연보다 향상된 특성을 확인할 수 있었다. 피치로 코팅된 천연 흑연의 사이클 안정성 유지율은 98.9%로 천연 흑연에 비해 개선된 안정성을 보였으며, 출력 특성 율속 테스트에서 5 C / 0.1 C의 고율속 용량비는 천연흑연 보다 약 1.7배 향상된 80.9%를 확인할 수 있었다. 동일 조건에서 연화점 200 °C 피치로 코팅 공정을 진행한 경우 315.9 mAh/g로 연화점 150 °C 피치보다 낮은 용량 특성을 보였지만, 출력 특성에서는 82.1%로 개선된 고율속 용량비를 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 한국산업기술평가원의 2020년 “석유계 기반 인조흑연 음극재 제조기술 개발” 지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Liang, G., Qin, X., Zou, J., Luo, L., Wang, Y., Wu, M., Zhu, H., Chen, G., Kang, F. and Li, B., “Electrosprayed Silicon-embedded Porous Carbon Microspheres as Lithium-ion Battery Anodes with Exceptional Rate Capacities,” *Carbon*, **127**, 424-431(2018).
2. Kawamoto, M., He, P. and Ito, Y., “Green Processing of Carbon Nanomaterials,” *Adv. Mater.*, **29**, 1602423(2017).
3. Park, Y., Hong, Y. K. and Lee, K., “Effect of Amorphous Carbon-Coating on Low-purity Natural Graphite as An Anode Active Material for Lithium-ion Batteries,” *J. Ceram. Process. Res.*, **18**(7),

488-493(2017).

4. Lee, M. L., Li, Y. H., Liao, S. C., Chen, J. M., Yeh, J. W. and Shih, H. C., “ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -coated Graphite Anode Materials for Lithium-ion Batteries,” *Electrochimica. Acta.*, **112**, 529-534(2013).
5. Peled, E., Golodnitsky, D., Menachem, C. and Bar-Tow, D., “An Advanced Tool for the Selection of Electrolyte Components for Rechargeable Lithium Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3482-3486(1998).
6. Park, D. Y., Park, D. Y., Lan, Y., Lim, Y. S. and Kim, M. S., “High Rate Capability of Carbonaceous Composites as Anode Electrodes for Lithium-ion Secondary Battery,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **15**, 588-594(2009).
7. Jo, Y. J. and Lee, J. D., “Electrochemical Characteristics of Artificial Graphite Anode Coated with Petroleum Pitch treated by Solvent,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(1), 5-10(2019).
8. Yoon, S. H., Kim, H. J. and Oh, S. M., “Surface Modification of Graphite by Coke Coating for Reduction of Initial Irreversible Capacity in Lithium Secondary Batteries,” *J. Power Sources.*, **94**, 68-73(2001).
9. Wang, C., Zhao, H., Wang, J., Wang, J. and Lv, P., “Electrochemical Performance of Modified Artificial Graphite as Anode Material for Lithium Ion Batteries,” *Solid State Ion.*, **19**, 221(2013).
10. Wan, C., Li, H., Wu, M. and Zhao, C., “Spherical Natural Graphite Coated by a Thick Layer of Carbonaceous Mesophase for Use as an Anode Material in Lithium Ion Batteries,” *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 1081-1086(2009).
11. Kim, J. H., Xiao, C. F., Go, K., Lee, K. J., and Kim, H. S., “The Effect of Substrate Roughness on the Fabrication and Performance of All-Solid-State Thin-Film Lithium-Ion Battery,” *C.J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **32**(6), 437-443(2019).
12. Canakci, A., Varol, T., Cuvalci, H., Erdemir, F., Ozkaya, S. and Yalcin, E. D., “Synthesis of Novel CuSn_{10} -graphite Nanocomposite Powders by Mechanical Alloying,” *Micro Nano Lett.*, **9**(2), 109-112(2014).
13. Lijia, C., Haibin, C., Rongyong, L. I., Weifeng, H. E. and Yuhui, Y., “Fabrication of Nickel Coatings on Zirconia Balls by Mechanical Ball Milling and the Process Analysis,” *Materials Science* (2021).
14. Kim, K. H., Lee, S., An, D. and Lee, Y. S., “Effect of β -Resin of Petroleum-based Binder Pitch on Density of Carbon Block,” *Appl. Chem. Eng.*, **28**(4), 432-436(2017).
15. Dominko, R., Bele, M., Gaberscek, M., Remskar, M., Hanzel, D., Pejovnik, S. and Jamnik, J., “Impact of the Carbon Coating Thickness on the Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Composites,” *ECSS J Solid State Sci Technol*, **152**(3), A607- A610 (2005).
16. Wan, C., Li, H., Wu, M. and Zhao, C., “Spherical Natural Graphite Coated by a Thick Layer of Carbonaceous Mesophase for Use as An Anode Material in Lithium ion Batteries,” *J. Appl. Electrochem.*, **39**(7), 1081-1086(2008).
17. Kim, K. S., Kim, J. H., Hwang, J. U., Im, J. S. and Lee, J. D., “Effects of Pitch Softening Point-based on Soft Carbon Anode for Initial Efficiency and Rate Performance,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **30**(3), 331-336(2019).
18. Park, D., Park, D., Yu-Lan, Lim, Y. and Kim, M., “High Rate Capability of Carbonaceous Composites as Anode Electrodes for Lithium-ion Secondary Battery,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(4),

- 588-594(2009).
19. Yang, Y., Wang, Z., Zhou, Y., Guo, H. and Li, X., "Synthesis of Porous Si/graphite/carbon Nanotubes@c Composites as a Practical Highcapacity Anode for Lithium-ion Batteries," *Materials Lett.*, **199**, 84-87(2017).
20. Wang, H. and Yoshio, M., "Carbon-coated Natural Graphite Prepared by Thermal Vapor Decomposition Process, a Candidate Anode Material for Lithium-ion Battery," *J. Power Sources*, **93**(1-2), 123-129(2001).