

## 음극소재로 PFO에서 개질된 봉산처리 소프트 카본의 전기화학적 성능

이호용 · 이종대<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1  
(2016년 7월 4일 접수, 2016년 8월 10일 수정본 접수, 2016년 8월 30일 채택)

### Electrochemical Performance on the H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Treated Soft Carbon modified from PFO as Anode Material

Ho Yong Lee and Jong Dae Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdaero, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea  
(Received 4 July 2016; Received in revised form 10 August 2016; accepted 30 August 2016)

#### 요 약

본 연구에서는 열처리된 석유계 잔사유(pyrolysis fuel oil)부터 얻어진 탄소 전구체(피치)를 탄화시켜 소프트 카본을 제조하였다. 세 종류의 탄소 전구체는 3903(390 °C, 3 h), 4001(400 °C, 1 h), 4002(400 °C, 2 h) 열 반응에 의해 준비되었다. 제조된 소프트 카본 음극소재의 입도를 25~35 μm로 균일하게 한 후 봉산 첨가량을 달리하여 열처리를 통해 봉산 처리된 소프트 카본을 얻었다. 봉산처리를 통해 제조된 소프트 카본의 물리적 특성을 확인하기 위하여 XRD, FE-SEM, XPS 분석을 실시하였다. 또한 LiPF<sub>6</sub> (EC : DMC=1:1 vol%+VC 3wt%) 전해질을 사용하여 충·방전, 율속, 순환 전압 전류 시험, 임피던스 등과 같은 전기화학적 테스트를 수행하여 봉산 처리된 소프트 카본 음극 소재의 성능을 조사하였다. 25~35 μm의 입도를 가지는 3903 소프트 카본(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/Pitch=3:100 중량비)을 이용한 전지의 용량 및 초기 효율은 330 mAh/g, 82%로 다른 합성물보다 우수한 결과를 보였다. 또한 2C/0.1C 속도특성은 90%임을 보였다.

**Abstract** – In this study, soft carbon was prepared by carbonization of carbon precursor (pitch) obtained from PFO (pyrolysis fuel oil) heat treatment. Three carbon precursors prepared by the thermal reaction were 3903 (at 390 °C for 3 h), 4001 (at 400 °C for 1 h) and 4002 (at 400 °C for 2 h). After the prepared soft carbon was ground to a particle size of 25~35 μm, the soft carbon was synthesised by the chemical treatment with boric acid (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>). The prepared soft carbon were analysed by XRD, FE-SEM and XPS. Also, the electrochemical performances of soft carbon were investigated by constant current charge/discharge test, cyclic voltammetry and impedance tests in the electrolyte of LiPF<sub>6</sub> dissolved inorganic solvents (EC:DMC=1:1 vol%+VC 3 wt%). The coin cell using soft carbon of 25~35 μm with 3903 soft carbon (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/Pitch=3:100 in weight) has better initial capacity and efficiency (330 mAh/g, 82%) than those of other coin cells. Also, it was found that the retention rate capability of 2C/0.1C was 90% after 30 cycles.

Key words: Pyrolysis fuel oil, Pitch, Soft carbon, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Anode material

#### 1. 서 론

현재 전력 저장용으로 사용되는 이차전지 중 가장 많이 사용되고 있는 것은 리튬이차전지이다. 리튬이차전지는 다른 이차전지에 비해 높은 에너지 저장 밀도를 가지고 있어 주로 소형, 휴대용 전자기기로 사용되어왔다. 최근 중, 대형 이차전지 시장이 확대됨에 따라 리튬이차전지의 소형화, 대용량화, 고속 충·방전에 대한 연구개발

이 강조되어지고 있다. 리튬이차전지의 성능향상은 크게 양극, 음극, 전해질, 분리막 4가지 핵심 소재 기술에 달려있다. 특히 리튬 이차전지용 소재에서 요구되는 특성은 가격이 저렴하고 환경 친화적이면서 고용량, 고출력, 고수명을 지녀야 한다[1,2].

음극으로 사용되는 탄소 재료로는 천연흑연, 인조흑연, 코크스, 피치 등이 있다. 가장 활발히 연구되고 있는 음극소재인 흑연은 리튬이온의 층간 삽입 반응을 통하여 가역적으로 삽탈리가 가능하며, 저장된 리튬이온은 금속상태가 아니므로 수지상(dendrite)의 생성이 억제되어 안정성이 뛰어나고 반응전압구간이 낮기 때문에 높은 전압을 낼 수 있다는 장점을 가진다. 하지만 372 mAh/g 라는 이론 용량의 한계 때문에 흑연 음극을 대체할 수 있는 고용량 음극재로

<sup>†</sup>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.

서 비정질탄소(Amorphous Carbon)가 연구되고 있다[3,4].

비정질 탄소재료는 저온특성이 우수하며 결정질 흑연의 층간거리보다 크기 때문에 리튬이온의 삽입 속도가 커져, 흑연의 이론용량보다 2~3배 높은 초기용량을 가진다. 그러나 비정질탄소는 미세공기에 의한 큰 비표면적 및 저온소성에 의한 수소효과 등에 의하여 비가역용량이 크고 사이클 특성이 저하되는 등의 단점이 문제점으로 지적되고 있다[5]. 탄소계 음극소재의 단점을 극복하기 위하여 헤테로 원자를 포함하는 산을 첨가하여 헤테로원자와 탄소간의 화학결합을 형성시키는 방법이 알려져 있다. 헤테로 원자와 탄소간의 화학결합이 형성되면 전기전도가 증가하여 리튬확산이 원활히 일어나며, 리튬 저장능력이 향상되어 가역용량이 증가한다. 또한 초기 충전시 헤테로 원자와 탄소의 결합으로 인해 리튬 이온 손실이 감소하여 SEI (solid electrolyte interface)층이 안정적으로 형성된다고 보고되고 있다[6-8].

특히 육각망면 중의 탄소원자를 치환하는 것이 가능한 원소인 붕소는 결합 시 탄소에서 전공(hole)을 형성 하여 리튬의 전위를 향상시킨다고 알려져 있다. 이는 붕소가 전자 받게 역할을 하고, 리튬이 탄소에 삽입되면 전자 주게 역할을 함으로서 삽입된 리튬과 붕소-탄소 사이에 화학적 결합이 강해지기 때문이다. 이 결합의 결과로 붕소가 치환된 탄소속의 리튬의 전위가 순수한 탄소에 비해서 올라가 더 많은 리튬이 삽입될 수 있으며 이로 인해 가역용량이 증가한다고 알려져 있다[9,10].

본 연구에서는 석유계 잔사유(pyrolysis fuel oil;PFO)를 390~400 °C에서 1~3시간 개질하여 탄소 전구체(피치)를 제조하였다. 제조된 탄소 전구체를 900 °C에서 1시간 탄화시켜 소프트 카본을 얻은 후, 입도를 25~45 μm 조절한 후 붕산 첨가량을 1, 2, 3 wt%로 달리하여 열처리 과정을 통해 최종적으로 붕소가 포함된 소프트 카본 음극소재를 얻었다. 또한 LiPF<sub>6</sub> (EC:DMC=1:1 vol%) 전해액에 VC (Vinylene Carbonate)를 3 wt% 첨가하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하여 충·방전, 사이클, 율속, 순환전압 전류, 임피던스 테스트 등의 전기화학적 특성을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 봉산 처리된 소프트 카본 제조

봉산 처리된 소프트 카본 제조 방법으로는 석유계 잔사유인 PFO를

질소 분위기 하에서 열처리 온도 및 유지 시간을 390~400 °C, 1~3 시간으로 달리하여 소성한 후, 100 °C에서 24시간 건조하여 수분을 제거하였다. 390 °C에서 3시간 열처리한 석유계 피치를 3903 피치, 400 °C에서 1시간 열처리한 석유계 피치를 4001 피치, 400 °C에서 2시간 열처리한 석유계 피치를 4002 피치라고 명명하였다. PFO 열처리를 통해 개질하고 건조시킨 탄소 전구체(석유계 피치)를 900 °C에서 1시간 탄화과정을 통해 세 종류의 소프트 카본을 제조하였다. 100 °C에서 24시간 건조된 개질 조건이 다른 세 종류의 소프트 카본(3903, 4001, 4002 피치)에 붕산 첨가량을 1, 2, 3 wt%로 조절하여 증류수에 녹인 다음 균질기(Homogenizer)를 통해 분산시켰다. 증류수에 분산된 소프트 카본을 소성보트에 담은 후, 100 °C 오븐에서 건조하여 증류수를 휘발시켰다. 건조된 소프트 카본을 아르곤 분위기에서 800 °C, 2시간 열처리 하여 최종적으로 붕소를 포함한 소프트 카본 음극소재를 얻었다. 봉산처리에 의한 소프트 카본의 제조 방법을 Fig. 1에 나타내었다.

### 2-2. 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

봉산 처리된 소프트 카본의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 전극은 활물질(Soft carbon)과 바인더 PVDF (polyvinylidene fluoride)를 96:4의 중량비로 하여 NMP (1-methyl -2-pyrrolidinone, Sigma Aldrich)로 점도를 조절하면서 슬러리를 제조한 후, 구리 호일 위에 175 μm의 일정한 두께로 코팅하고 압연하였다. 불활성 분위기의 글로브 박스에서 Li metal을 상대전극으로 하고 LiPF<sub>6</sub> (EC:DMC =1:1 vol%) + VC 3 wt%의 전해액을 사용하여 코인타입의 half cell을 제조하였다. 붕소를 포함한 소프트 카본 음극소재의 결정구조를 분석하기 위하여 XRD (X-ray diffraction, Bruker-D-5005) 분석을 실시하였으며, SEM (Scanning Electron Microscope, S-2500C, Hitachi) 분석을 통해 봉산처리 전과 후의 입자형상을 비교하였다. EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, AURIGA), XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy System, PHI Quantera-II) 분석을 통해 활물질의 구성 원소를 확인 하였으며, 분체저항(Powder Resistivity Measurement System, HPRM-M2) 분석을 실시하여 제조된 소프트 카본의 전도도를 측정하였다.

제작된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 입도에 따른 충·방전 시험을 진행하였다. 충·방전 테스트의 cut-off 전압은 0.01 V~1.5 V로

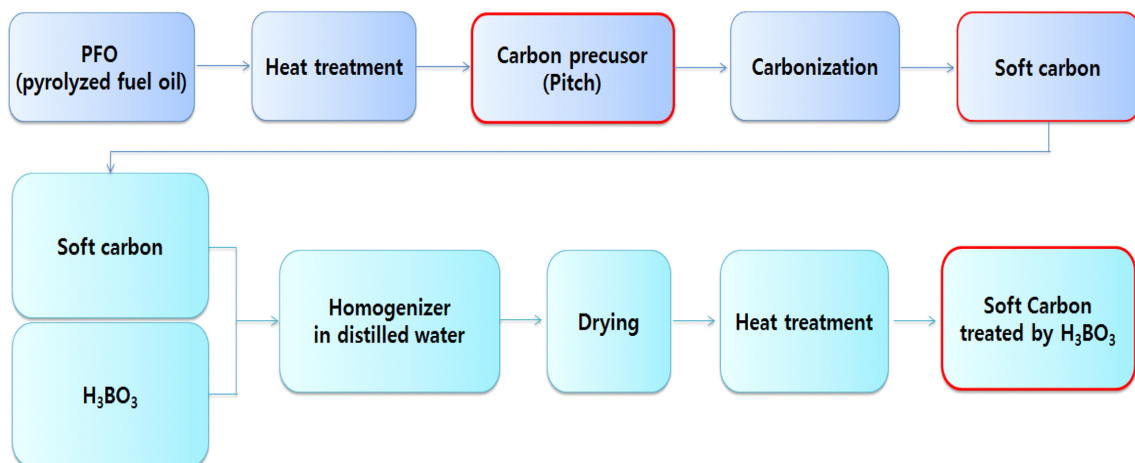


Fig. 1. Experimental procedures for soft carbon treated by H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

하였으며, 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C의 다양한 C-rate에서 율속 테스트를 진행하였다. 순환 전압 전류 테스트의 경우 구동전압을 0~1.5 V로 하고 1 mV/sec의 scan rate를 가하여 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하여 측정하였다. 임피던스 테스트는 100 KHz~0.01 Hz의 범위에서 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하여 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 붕산 처리에 따른 소프트 카본의 물리적 특성

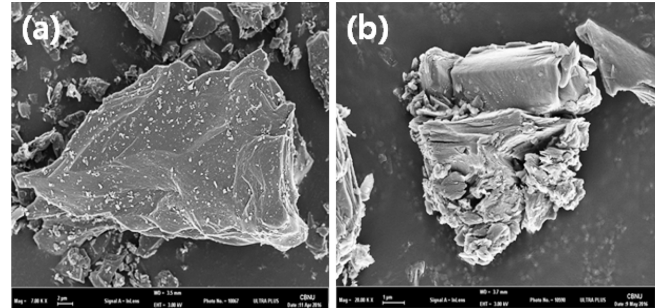
석유계 피치는 원료인 PFO로부터 얻을 수 있고, 승온 속도와 탄화 온도, 탄화시간에 따라 구조적 특성과 방향족화, 불순물의 함량이 달라진다고 보고되었다[11]. 또한 Edie [12] 등에 의해 보고된 바와 같이 피치 개질 단계의 열처리 온도 및 시간, 질소유량에 따라 피치의 분자량 분포 및 연화점에 큰 영향을 미친다고 한다. 열처리 온도 및 시간을 달리하여 제조된 3903, 4001, 4002 탄소 전구체(피치)의 연화점은 각각 167.2, 167.2, 192.8 °C를 나타내었으며, 3903, 4001, 4002 탄소 전구체의 원소 분석결과 탄소함량의 경우 93.96, 93.5, 94.11%를 얻었다. 또한, H/C ratio의 경우 0.76 0.78 0.74를 나타내었다.

붕산 처리된 소프트 카본의 물질 조성을 알아보기 위해 EDS 분석을 실시하여 Fig. 2 및 Table 1으로 나타내었다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 붕산 처리로 인해 붕소 원소가 발견되었으며, 탄소와 붕소의 함량은 각각 93.84%, 6.16%로 나타났다. 또한 EDS mapping 분석 결과 붕산처리 소프트 카본의 경우 탄소와 붕소가 고르게 분포되어 합성됨을 알 수 있었다.

소프트 카본의 전기화학적 특성향상을 위해 석유계 피치를 탄화하여 얻은 소프트 카본에 붕산을 첨가하여 표면개질 하였다. 붕산 처리 전, 후의 소프트 카본 FE-SEM 이미지를 Fig. 3(a)와 (b)에 나

**Table 1. EDS analysis of soft carbon treated by  $H_3BO_3$  (3 wt%)**

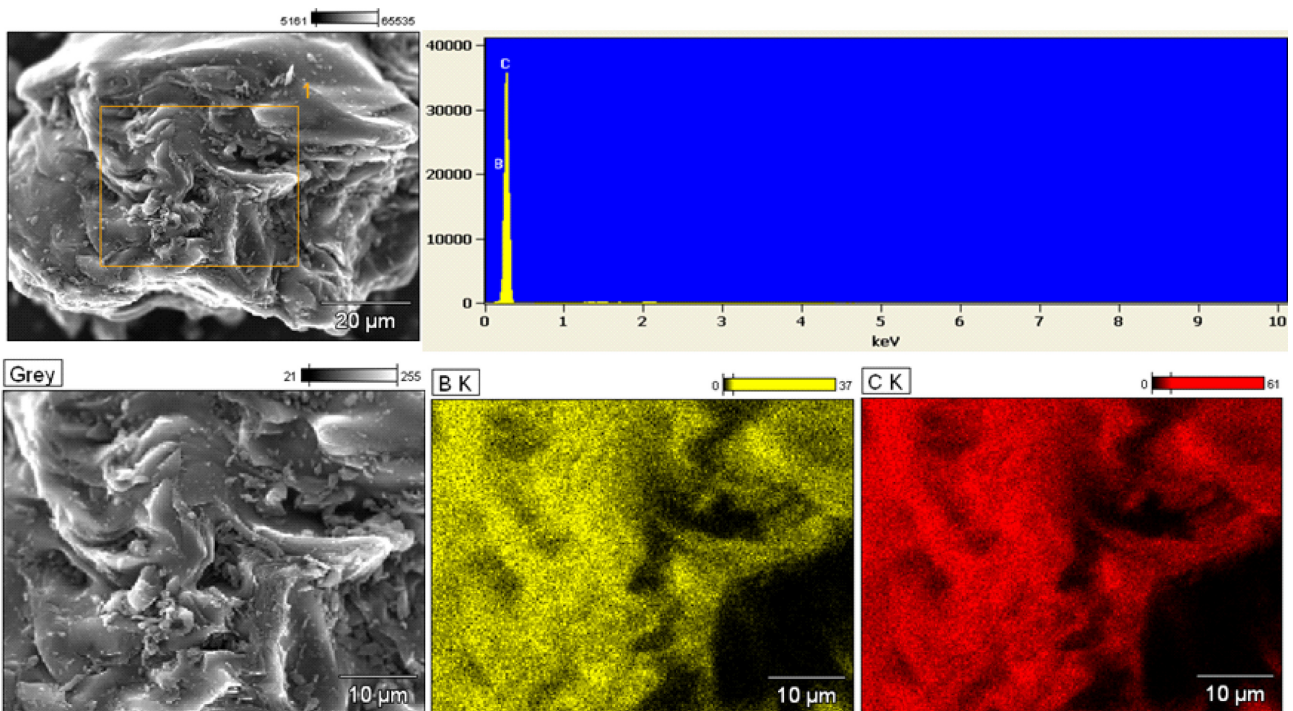
Soft carbon treated by $H_3BO_3$	Atom %
C	93.84
B	6.16



**Fig. 3. SEM image of (a) soft carbon and (b) soft carbon treated by  $H_3BO_3$  (3 wt%).**

타내었다. Fig. 3(a)에서 관찰된 바와 같이 붕산 처리 전의 소프트 카본은 무정형의 입자로서 대략 10~20  $\mu m$  입자크기를 가지며 표면은 매끈한 형태임을 보였다. Fig. 3(b)는 붕산 처리된 소프트 카본으로서 약 10  $\mu m$  입자크기를 가지는 무정형의 입자로서 붕산처리 전과 달리 입자의 표면이 불규칙하게 개질되었음이 관찰되었다. 이를 통해 붕산처리로 인한 소프트 카본의 입자 크기 변화는 없지만 표면 형태의 변화가 일어남을 알 수 있었다.

X선 회절 분석(XRD, X-ray Diffraction)결과를 Fig. 4에 도시하였다. XRD 분석 결과 붕산 처리 전의 소프트 카본은 Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이  $2\theta=26^\circ$ ,  $44^\circ$ 에서 피크가 관찰되었으며 (002), (100) 탄소 특성 피크를 확인하였다. 붕산 처리된 소프트 카본의 경우 Fig. 4(b)를 통해  $2\theta=26^\circ$ (002)면 피크 강도가 완만해졌음을 확



**Fig. 2. EDS spectrum and mapping of soft carbon treated by  $H_3BO_3$  (3 wt%).**

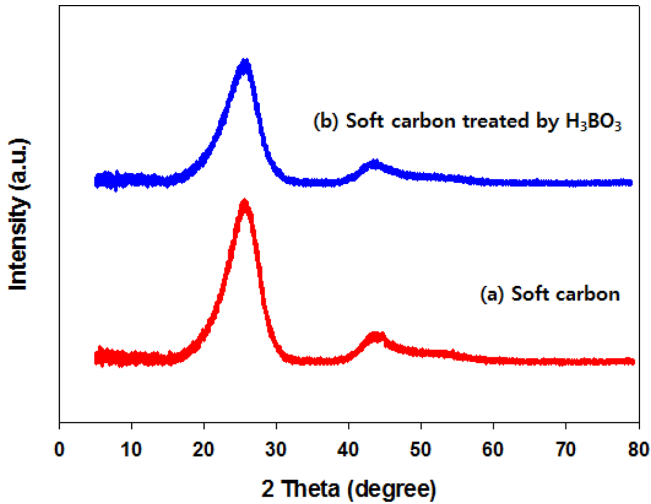


Fig. 4. XRD patterns of (a) soft carbon and (b) soft carbon treated by H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (3 wt%).

인할 수 있는데 이를 통해 봉산 처리에 따른 표면개질로 인해 결정 구조가 상대적으로 비정질화 되었음을 알 수 있었다[13].

봉산 처리된 소프트 카본의 원소분석을 위해 XPS분석을 수행 하였으며, 이에 대한 결과를 Fig. 5로 나타내었다. 봉산처리 전과 후의 XPS 분석결과를 살펴보면 Binding energy 285eV에서 피크가 발견 되었으며 이는 Teo 등[14]에 의해 보고된 바와 같이 C-C bond 피크임을 확인하였다. 이를 통해 소프트 카본의 주 원소가 탄소임을 알 수 있었다. 봉산 처리된 소프트 카본의 XPS 결과를 살펴보면 285 eV Binding energy에서의 탄소피크 뿐만 아니라 191.4 eV, 192.2 eV 부근에서도 피크가 관찰되었다. 191.4 eV, 192.2 eV에 나타난 B 1s 피크를 통해 피치에 첨가된 봉산은 열처리 과정 동안 붕소와 탄소가 결합하였다는 사실을 알 수 있었으며, 봉산으로 인한 표면개질이 잘 수행되었음을 알 수 있었다[14]. 또한 540 eV Binding energy 부근 에서 O 1s 피크가 관찰되는데 이는 봉산은 붕소와 산소의 결합으로 만들어진 화합물(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)이기 때문이다[15].

PFO를 390 °C에서 3시간 개질하여 얻은 탄소 전구체(3903 피치)를 900 °C에서 1시간 탄화하여 얻은 소프트 카본과 3 wt% 봉산 첨가를

Table 2. Powder resistivity measurement of soft carbon and soft carbon treated by H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (3 wt%)

Pressure (Mpa)	Soft carbon	Soft carbon treated by H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (3 wt%)
	Electric conductivity (S/m)	
25.8	11.6	12.2
77.4	17.0	19.8
129.0	17.8	21.7

통해 붕소를 포함하는 소프트 카본 활물질의 전도도를 비교하기 위하여 압력을 일정하게 증가하면서 시료의 분체저항을 측정하였으며, 이에 대한 결과를 Table 2으로 나타내었다. 분석 결과 봉산 처리 전 소프트 카본의 경우 시료에 가해진 압력이 25.8~129.0 MPa 일때 11.6~17.8 S/m의 전도도 값을 얻었다. 봉산 3 wt% 처리한 소프트 카본의 경우 25.8~129.0 MPa의 압력 범위에서 12.2~21.7 S/m의 전도도를 얻었다. 봉산처리 전과 후의 전도도를 비교하였을 때 봉산을 3 wt% 처리한 경우 동일한 압력 범위에서 보다 높은 전도도 값을 확인하였다. 이는 Holze 등[15]에 의해 보고된 바와 같이 봉산 처리로 인해 헥사곤 원자인 붕소가 도입되어 탄소와 결합하여 체적 당 저항이 감소하였기 때문에 전도도가 증가하였다고 생각된다.

3-2. 봉산 처리된 소프트 카본의 전기화학적 특성

제조된 소프트 카본의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 PFO를 390 °C, 3시간 개질하여 얻은 탄소전구체(피치)를 900 °C에서 1시간 탄화시켜 제조된 소프트 카본에 봉산의 첨가량을 1, 2, 3 wt%로 조절하여 그에 따른 특성 분석을 하였다. 입도를 조절하지 않은 소프트 카본의 충·방전 특성 비교 분석 데이터를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 보인 바와 같이 3903 피치를 탄화하여 얻은 소프트 카본에 봉산을 1, 2, 3 wt% 첨가한 봉산 처리 소프트 카본의 초기 충전용량은 308, 334, 364 mAh/g를 나타내었으며, 초기 쿨롱효율은 각각 66, 71, 70% 임을 확인하였다. 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C의 다양한 C-rate에서 율속 테스트를 실시한 결과 2C대비 0.1C의 속도특성이 69, 74, 75%의 안정성을 보였다. 이는 Chai 등[8]과 Garcia 등[10]에 의해 보고된 바와 같이 봉산첨가로 인해 삽입된 리튬과 붕소-탄소 사이에 화학적 결합이 강해져 붕소 치환된 탄소속의 리튬의 전위가 순수한 탄소에 비해서 올라가 더 많은 리튬이 삽입될 수 있기

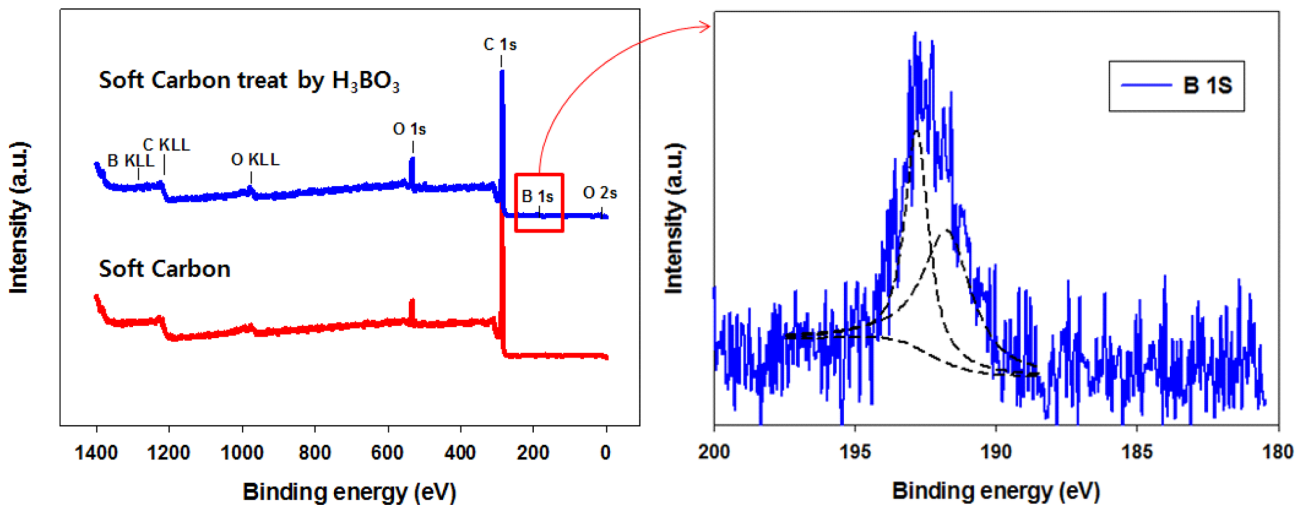


Fig. 5. The XPS spectra of soft carbon treated by H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (3 wt%).

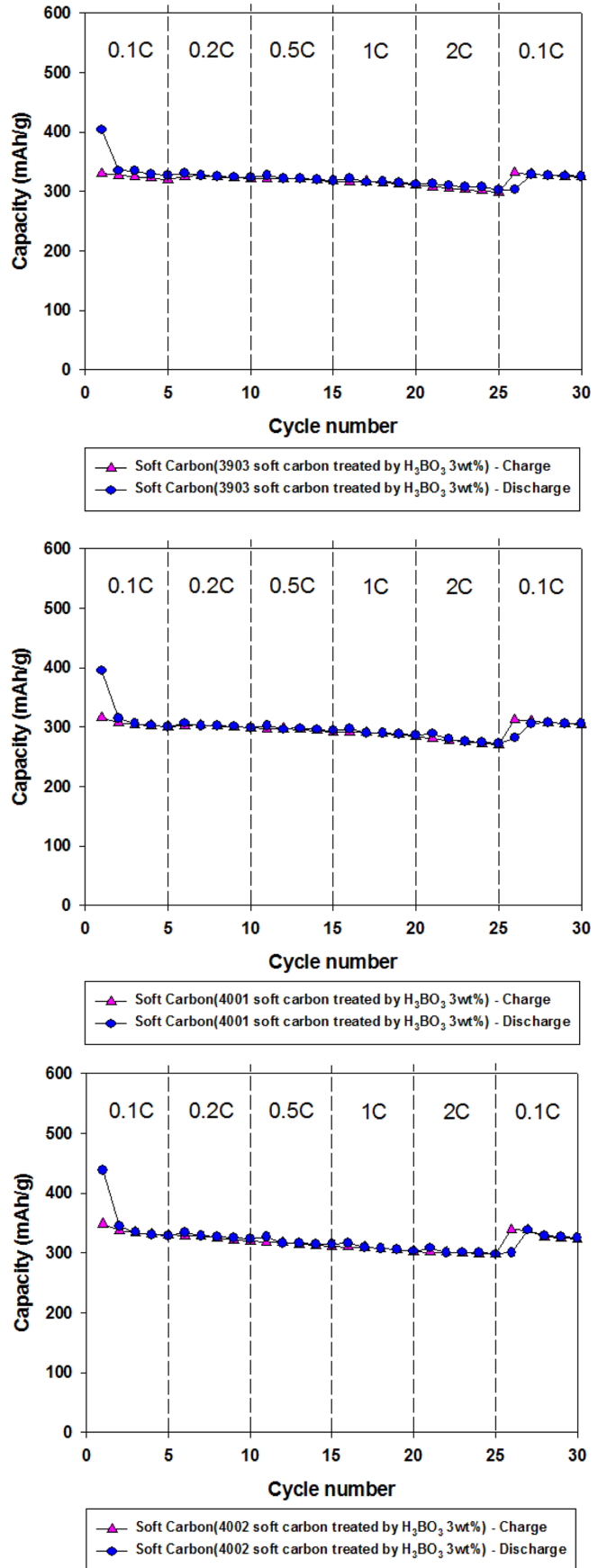
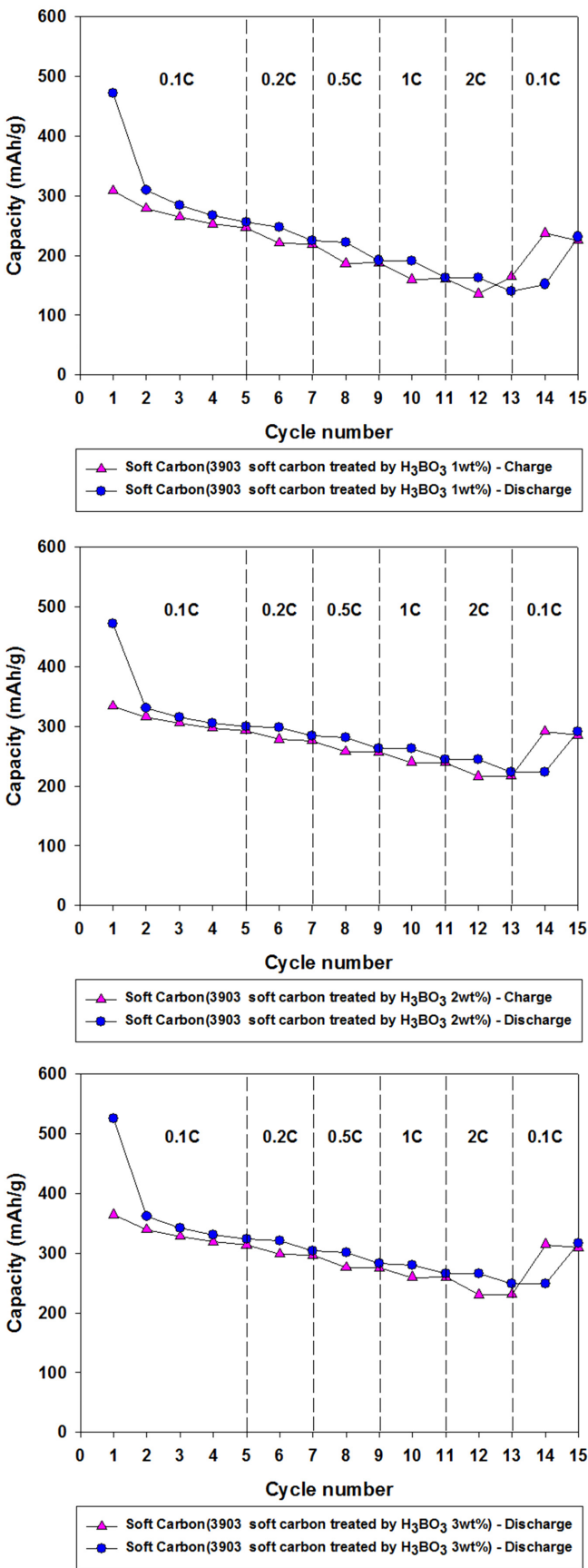


Fig. 6. Rate performances of soft carbon over 35  $\mu\text{m}$  particle size treated by H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

Fig. 7. Rate performances of soft carbon with 25-35  $\mu\text{m}$  particle size using three carbon precursors.

때문에 가역용량이 증가하였으나 Yoshio 등[16]에 의해 보고된 바와 같이 입도가 전기화학적 특성에 영향을 미치는 인자이며 균일하지 못한 피치 입자로 인해 안정성이 감소하였다고 생각된다.

개질 온도와 시간에 따라 입도 및 연화점이 다른 3903, 4001, 4002 세 종류의 탄소 전구체(피치)를 탄화하여 얻은 소프트 카본의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 입도를 25~35  $\mu\text{m}$ 로 균일하게 조절하여 충·방전 테스트를 실시하였다. 또한 초기용량 및 속도 특성 결과가 우수하였던 봉산 3 wt%를 첨가하여 봉산처리 소프트 카본을 제조하였으며, 이에 따른 율속 테스트 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 봉산처리 전 3903, 4001, 4002 소프트 카본의 실험결과 각각 274, 293, 280 mAh/g의 초기충전용량을 나타내었으며 82.7, 82.5, 84.3%의 쿨롱효율을 얻었다. 봉산 3 wt% 첨가한 세 종류의 소프트 카본의 경우 330, 315, 348 mAh/g의 높은 초기충전용량을 나타내었으며, 쿨롱효율은 각각의 경우 82, 82, 79%의 실험 결과를 보였다. 봉산 첨가를 통해 22~68 mAh/g 이상 초기용량이 향상되었음을 확인할 수 있었는데 이는 Oh 등[9]에 의해 보고된 바와 같이 봉소 도입으로 인해 활성면적이 증가하여 초기용량이 향상되었다고 생각된다. 초기용량이 향상된 세 종류의 봉산 처리 소프트 카본의 2C 대비 0.1C 율속 테스트 결과를 비교해보면 90, 87, 88% 라는 높은 속도특성을 나타내었고, 모두 각 C-rate에서의 사이클 안정성은 95%이상을 유지한 결과를 얻었다. 실험결과 입도를 25~35  $\mu\text{m}$ 로 균일하게 조절한 소프트 카본 음극소재가 넓은 입도 범위의 소프트 카본 음극소재 보다 전기화학적 특성이 우수함을 알 수 있었으며, 이는 입도분포를 25~35  $\mu\text{m}$ 로 균일하게 하여 구조적 안정성 향상과 봉산 처리로 인한 봉소와 탄소간의 화학결합이 형성되면서 전기 전도도가 증가하여 리튬확산이 원활히 일어났기 때문으로 추측할 수 있다. 연화점에 따른 전기화학적 특성의 특별한 차이는 발견하지 못했으며, 열처리 온도 및 시간에 따라 제조된 탄소 전구체(피치)의 성분 차이에 의해 초기용량 및 속도특성이 차이가 난 것으로 생각된다.

전기화학적 특성이 가장 좋았던 25~35  $\mu\text{m}$ 로 입도 조절된 소프트 카본에 봉산을 3 wt% 첨가한 세 종류의 소프트 카본의 순환 전압 전류 시험 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 전압범위는 0~1.5 V로 하였으며 Scan rate는 1 mV/s로 고정하여 5 cycle 동안의 특성을 분석하였다. Fig. 8의 첫 번째 사이클을 살펴보면 산화반응의 0.5~0.75 V에서 넓은 영역으로 나타나는 피크가 발견되었다. 이는 첫 번째 충/방전 시 리튬이온이 삽·탈리하는 과정에서 전해액과 반응하여 SEI (solid electrolyte interface)막의 형성을 나타내는 피크이며, 1사이클 CV 곡선과 2사이클 CV곡선의 차이가 거의 없음을 통해 SEI 층이 안정되게 형성되었음을 알 수 있다. 산화반응에서 0.3 V 이후 나타나는 피크는 리튬이온이 피치에 삽입됨에 따라 일어나는 합금 반응에 대한 결과이며, 0.4 V에서 나타나는 뾰족한 피크에서 환원 반응에 의해 합금상을 이루던 피치와 리튬이 탈 합금반응이 일어난다는 것을 확인하였다. 또한 사이클이 반복되어도 CV곡선 영역의 차이가 크지 않은데 이는 봉산 처리 소프트 카본의 구조가 안정적으로 형성되어 비가역 용량이 크지 않기 때문이라고 생각된다 [14].

열처리 온도와 시간에 따라 개질된 3903, 4001, 4002 탄소 전구체(피치)를 탄화하여 얻은 소프트 카본의 봉산처리에 따른 저항 특성을 비교하기 위하여 셀을 조립하여 24시간 이후 동일한 조건에서 임피던스 테스트를 실시하였으며 임피던스 결과를 Fig. 9로

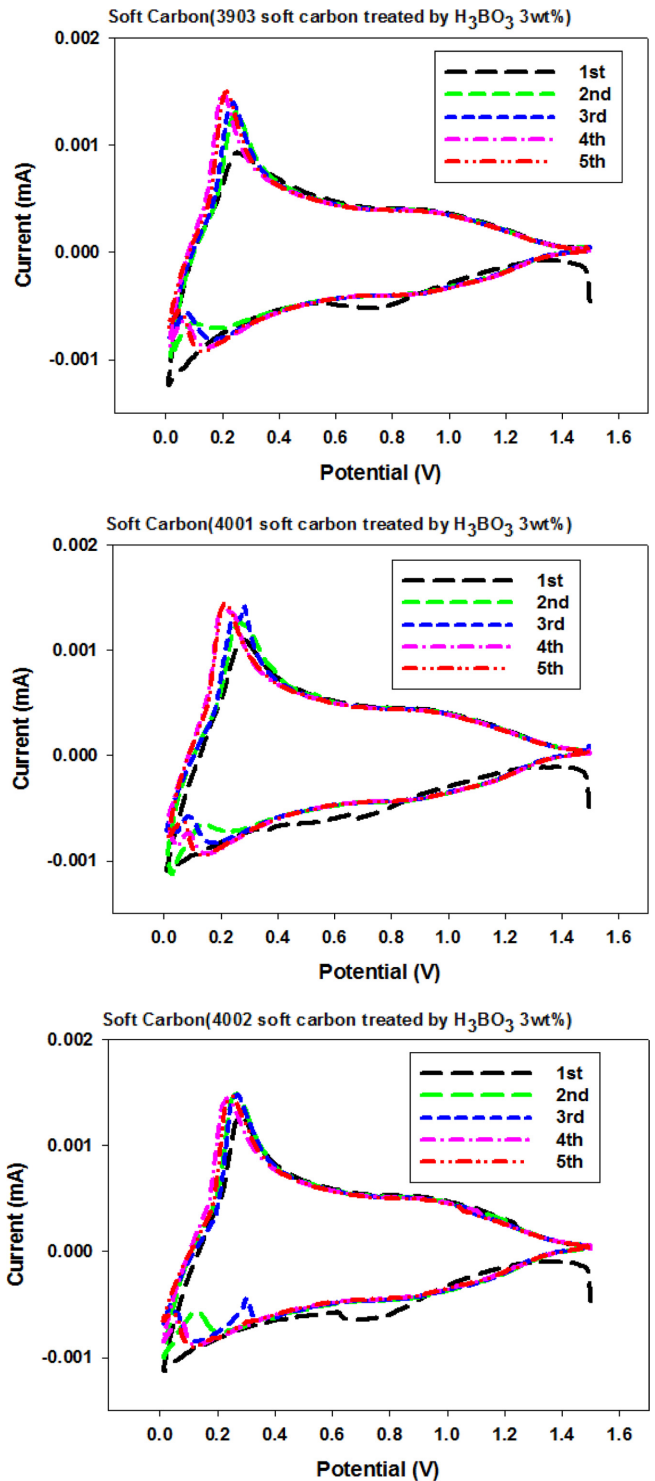


Fig. 8. Cyclic voltammograms of soft carbon treated by H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

나타내었다. 분석결과 저항 값은 각각 528, 619, 665 ohm으로 측정되었으며, 이는 전해질과 활물질, 분리막 등과의 저항을 나타내고 있다. 이를 통해 작은 저항값을 나타낸 3903 소프트 카본의 경우 리튬이온과 전자의 이동이 원활하게 이루어져 4001, 4002 소프트 카본에 비해 상대적으로 우수한 전기화학적 특성을 보인다고 생각된다.

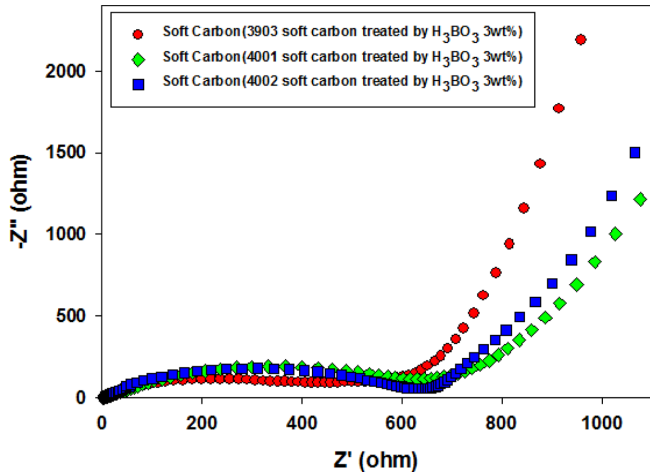


Fig. 9. Nyquist plots of soft carbon treated by  $H_3BO_3$ .

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PFO의 다양한 열처리를 통해 개질된 연화점 및 탄소함량이 다른 탄소 전구체(피치)를 얻고, 탄화과정을 통해 소프트 카본을 제조하였으며, 전기화학적 특성 향상을 위해 봉산 처리 및 입도조절 실험을 수행하였다. 390 °C에서 1시간 개질하여 제조된 입도가 일정하지 않은 탄소 전구체(피치)를 900 °C에서 1시간 탄화하여 얻은 소프트 카본에 봉산 첨가량을 1, 2, 3 wt%로 처리하여 충·방전 시험을 실시한 결과 초기용량이 308, 334, 364 mAh/g 로 우수한 결과를 얻었으며, 봉산 첨가량에 따라 증가하는 결과를 보였다. 초기 쿨롱효율 및 속도특성은 크게 개선된 결과를 얻지 못했는데 균일하지 못한 피치 입도분포로 안정성의 개선 효과를 얻지 못한 것으로 생각된다. 봉산처리 소프트 카본 음극소재의 특성 향상을 위하여 탄소 전구체의 입도를 25~35  $\mu\text{m}$ 로 균일하게 조절한 후 봉산 3 wt% 처리한 세 종류의 3903, 4001, 4002 소프트 카본 음극소재의 전기화학적 성능은 초기용량 330, 315, 348 mAh/g로 높게 나타났으며, 2C 대비 0.1C의 율속 테스트 결과 90, 87, 88%의 우수한 속도특성 결과를 얻었다.

#### 감 사

본 연구는 연구개발특구진흥재단의 2016년 “이차전지용 탄소계 음극재 제품화 사업” 지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### References

1. Jeon, B. J., Kang, S. W. and Lee, J. K., “Electrochemical Characteristics of Silicon Coated Graphite Prepared by Gas Suspension Spray Method for Anode Material of Lithium Secondary Batteries,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, **23**(5), 854-859(2006).
2. Park, J. Y. and Lee, J. D., “Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Composites with CNT for Anode Material,” *Korean Chemical Engineering Research*, **54**(1), 16-21(2016).
3. Maa, C., Zhaoc, Y., Lia, J., Songa, Y., Shia, J., Guoa, Q. and Liua, L., “The Electrochemical Performance of Pitch Coke Anodes

Containing Hollow Carbon Nanostructures and Nickel Nanoparticles for High-power Lithium Ion Batteries,” *Electrochimica Acta*, **112**, 394-402(2013).

4. Yang, Y. S., Wang, C. Y., Chen, M. M., Shi, Z. Q. and Zheng, J. M., “Facile Synthesis of Mesophase Pitch/exfoliated Graphite Nanoplatelets Nanocomposite and Its Application as Anode Materials for Lithium-ion Batteries,” *Journal of Solid State Chemistry*, **183**(9), 2116-2120(2010).
5. Jafaria, S. M., Khosravia, M. and Mollazadehb, M., “Nanoporous Hard Carbon Microspheres as Anode Active Material of Lithium Ion Battery,” *Electrochimica Acta*, **203**, 9-20(2016).
6. Zhang, L., Xia, G., Guo, Z., Sun, D., Li, X. and Yu, X., “In Situ Fabrication of Three-dimensional Nitrogen and Boron co-doped Porous Carbon Nanofibers for High Performance Lithium-ion Batteries,” *Journal of Power Sources*, **324**, 294-301(2016).
7. Park, M. S., Lee, J., Lee, J. W., Kim, K. J., Jo, Y. N., Woo, S. G. and Kim, Y. J., “Tuning the Surface Chemistry of Natural Graphite Anode by  $H_3PO_4$  and  $H_3BO_3$  Treatments for Improving Electrochemical and Thermal Properties,” *Carbon*, **62**, 278-287(2013).
8. Putri, L. K., Ong, W. J., Chang, W. S. and Chai, S. P., “Heteroatom Doped Graphene in Photocatalysis: A Review,” *Applied Surface Science*, **358**, 2-14(2015).
9. Jeong, J. H., Jung, D. W., Shin, E. W. and Oh, E. S., “Boron-doped  $TiO_2$  Anode Materials for High-rate Lithium Ion Batteries,” *Journal of Alloys and Compounds*, **604**, 226-232(2014).
10. Rodriguez, E., Camean, I., Garcia, R. and Garcia, A. B., “Graphitized Boron-doped Carbon Foams: Performance as Anodes in Lithium-ion Batteries,” *Electrochimica Acta*, **56**, 5090-5094(2011).
11. Kim, J. H., Lee, S. H. and Lee, Y. S., “Preparation of Pitch for Melt-electrospinning from Naphtha Cracking Bottom Oil,” *Applied Chemistry for Engineering*, **24**(4), 402-406(2013).
12. Kim, M. C., Eom, S. Y., Ryu, S. K. and Edie, D. D., “Reformation of Naphtha Cracking Bottom Oil for the Preparation of Carbon Fiber Precursor Pitch,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(6), 745-750(2005).
13. Wang, H., Ma, C., Yang, X., Han, T., Tao, Z., Song, Y., Liu, Z., Guo, Q. and Liu, L., “Fabrication of Boron-doped Carbon Fibers by the Decomposition of  $B_4C$  and Its Excellent Rate Performance as An Anode Material for Lithiumion Batteries,” *Solid State Sciences*, **41**, 36-42(2015).
14. Li, H., Tay, R. Y., Tsang, S. H., Liu, W. and Teo, E. H. T., “Reduced Graphene Oxide/Boron Nitride Composite Film as a Novel Binder-Free Anode for Lithium Ion Batteries with Enhanced Performances,” *Electrochimica Acta*, **166**, 197-205(2015).
15. Wu, Y. P., Rahm, E. and Holze, R., “Effects of Heteroatoms on Electrochemical Performance of Electrode Materials for Lithium Ion Batteries,” *Electrochimica Acta*, **47**, 3491-3507(2002).
16. Wanga, H., Ikedaa, T., Fukudab, K. and Yoshio, M., “Effect of Milling on the Electrochemical Performance of Natural Graphite as an Anode Material for Lithium-ion Battery,” *Journal of Power Sources*, **83**, 141-147(1999).
17. Aurbach, D., Markovsky, B., Weissman, I., Levia, E. and Ein-Eli, Y., “On the Correlation Between Surface Chemistry and Performance of Graphite Negative Electrodes for Li ion Batteries,” *Electrochimica Acta*, **45**(1), 67-86(1999).