

인산 처리된 표면 개질 음극 석탄계 피치의 전기화학적 특성

이호용 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
(2016년 6월 9일 접수, 2016년 6월 27일 심사, 2016년 7월 4일 채택)

Electrochemical Characteristics of Surface Modified CTP Anode by H₃PO₄ Treatment

Ho Yong Lee and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdearo, Seowongu Cheongju, Chungbuk 28644, Korea
(Received June 9, 2016; Revised June 27, 2016; Accepted July 4, 2016)

초 록

음극소재의 전기화학적 성능을 향상시키기 위해, 인산의 화학처리를 통한 헤테로 원자를 도입함으로써 석탄계 피치의 표면 개질을 수행하였다. 제조된 표면 개질 피치 음극소재의 물리적 특성은 XRD, FE-SEM, XPS 분석을 통하여 수행되었으며, 전기화학적 특성은 LiPF₆ (EC : DMC = 1 : 1 vol% + VC 3 wt%) 전해액을 사용하여 충·방전 테스트, 율속 테스트, 순환 전압 전류 테스트와 임피던스 테스트를 통해 조사하였다. 인산 3 wt% 첨가된 표면 개질 피치 전지의 초기 충전 용량 및 초기효율은 489 mAh/g, 82%로 다른 조성의 음극소재보다 우수하였다. 또한 3 wt% 인산으로 표면 개질된 CTP 음극소재의 용량 보존율은 30사이클 후에 86%를 나타냈으며, 2 C/0.1 C에서 87%의 우수한 율속 특성을 보여줌을 알 수 있었다.

Abstract

To enhance electrochemical performances of anode materials, the surface of coal tar pitch (CTP) was modified by incorporating heteroatoms through chemical treatment with phosphoric acid (H₃PO₄). The prepared anode materials with modified CTP was analyzed by XRD, FE-SEM and XPS. The electrochemical performances of modified CTP were investigated by constant current charge/discharge test, rate performance, cyclic voltammetry and impedance tests using the electrolyte of LiPF₆ dissolved in the mixed organic solvents (ethylene carbonate : dimethyl carbonate = 1 : 1 vol% + vinylene carbonate 3 wt%). The coin cell using modified CTP (H₃PO₄/CTP = 3 : 100 in weight) has better initial capacity and initial efficiency (489 mAh/g, 82%) than those of other composition coin cells. Also, it was found that the capacity retention was 86% after 30 cycles and the rate capability was 87% at 2 C/0.1 C.

Keywords: coal tar pitch, H₃PO₄, heteroatom, surface modification, lithium ion battery

1. 서 론

전기 배터리 시장의 성장과 IT산업 발달, 환경 및 에너지 문제 해결 방안의 하나로 리튬이차전지 산업의 기술적 발전이 요구되고 있다. 리튬이차전지는 3-4 V의 작동 전압 및 상대적으로 높은 에너지 밀도와 매우 넓은 사용 온도 범위를 갖고 있어 전 세계적으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 장점으로 노트북, 휴대폰 등 각종 휴대용 기기뿐만 아니라 수송 장치, 전력저장 장치 등의 대용량 기술로 적용범위가 점차 확대되고 있으며, 리튬 이차전지의 성능개선 및 안전성 향상을 위해 계속해서 기술개발이 이루어지고 있다[1-3].

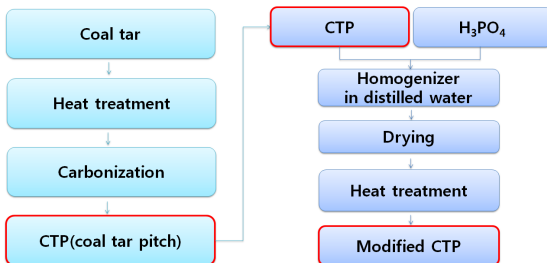
현재 리튬이차전지의 음극소재로서 널리 사용되고 있는 재료는 구

조가 안정하고 부피변화가 작은 탄소재료이다. 흑연계 탄소재료 중 하나인 천연흑연은 탄소의 층상구조가 발달하고 372 mAh/g의 이론용량을 갖는다. 하지만 첫 번째 사이클 이후의 높은 비가역용량과 낮은 율속 특성이라는 단점 때문에 고용량의 리튬이차전지를 개발하기 위해서는 새로운 음극 활물질 개발이 요구된다. 비결정계 탄소재료로는 피치, 코크스 등이 있다. 피치는 석탄, 석유계 잔사유 등의 저급원료를 열분해 혹은 증류하여 얻어지는 저온처리 탄소재료로서 처리온도의 상승과 함께 방향족화가 진행되며 탄소 전구체가 형성된다. 이 저온처리 탄소재료는 흑연의 이론용량보다 높은 용량을 나타낸다[4-5]. 피치는 정유 및 석유화학 공정에서 만들어지는 PFO (pyrolyzed fuel oil) 등과 같은 석유계 피치와 코크스 제조 과정에서 만들어지는 석탄계 피치(coal tar pitch, CTP)가 있으며 리튬 이차전지용 음극재의 원료 물질로 사용된다. 피치의 경우 안정된 구조를 가지며 graphite에 비해 저렴한 가격으로 인해 석유, 석탄 등에서 피치까지의 공정만 보유하고 있어도 높은 부가가치를 창출할 수 있다고 보고된다[6-7]. 탄소계 음극 활물질이 가지고 있는 장·단점들을 보완하기 위해 여러 가지방법이

[†] Corresponding Author: Chungbuk National University,
Department of Chemical Engineering, 1 Chungdearo, Seowongu Cheongju,
Chungbuk 28644, Korea
Tel: +82-43-261-2375 e-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

Table 1. Components of the Raw Material

Material	Elementary Analysis (wt%)				
	Carbon	Sulfur	Hydrogen	Nitrogen	Oxygen
coal tar pitch	94.52	0.009	5.24	0.034	0.197

Figure 1. Experimental procedures of CTP treated by H_3PO_4 .

제안되었는데, 탄소재료의 표면 개질 방법, 열처리 후 불소화(fluorination) 방법, 화학적 또는 공기에 의한 산화방법 및 폴리머 코팅 또는 실리콘코팅 방법 등이 연구되고 있다[8].

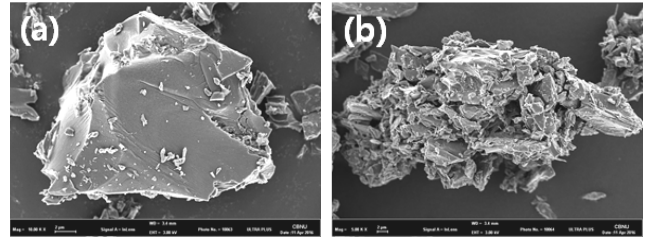
분자를 이루는 원자의 배열이 고리를 이루는 화합물 중에서 그 고리를 구성하는 원자가 탄소 이외에 질소, 산소, 황, 인, 붕소 등의 원자를 포함하고 있는 화합물을 헤테로 고리 화합물이라 말하는데, 이 중에서 인, 붕소를 포함하고 있는 헤테로 고리 화합물의 연구가 활발히 진행 중이다. 표면 개질의 한 방법으로서 탄소계 음극소체에 헤테로 원자를 포함한 인산, 붕산 등의 산을 첨가하여 헤테로 원자와 탄소간의 화학 결합을 형성시켜 전기화학적 특성향상을 위한 방법이 알려져 있다. 헤테로 원자와 탄소간의 화학결합이 형성되면 전자밀도가 감소하고, 층간 거리 증가하여 더 풍부한 활성면적을 제공하여 금속이온 저장능력이 향상되기 때문에 전기화학적 특성이 향상된다. 또한 다른 종류의 헤테로 원자 또는 2종 이상이 도입 가능하다고 보고되고 있다[9-12].

본 연구에서는 인 등의 헤테로 원자를 포함하는 인산 첨가를 통해 coal tar로부터 얻어진 석탄계 피치를 표면 개질하여 피치 음극소재의 전기화학적 특성을 향상시켰다. 음극소재 피치의 제조과정으로는 석탄계 잔사유인 coal tar를 열처리 한 후, $900\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h 탄화과정을 통해 CTP를 제조하였다. 제조된 CTP를 개질하기 위해 인산의 첨가량을 달리하여 열처리 과정을 통해 최종적으로 표면 개질된 석탄계 피치 음극소재를 합성하였다. 음극소재의 성능을 테스트하기 위해서 $LiPF_6$ (EC : DMC = 1 : 1 vol%) 전해액에 VC (Vinylene Carbonate)를 3 wt% 첨가하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하여 충·방전, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 실시하였다. 또한 물리적 특성을 확인하기 위해 XRD, FE-SEM, EDS, XPS 분석을 하였다.

2. 실험

2.1. 인산 첨가에 따른 표면 개질 피치 음극소재 제조

석탄계 피치 제조 방법으로는 석탄을 고온 건류할 때 부산물로 생기는 coal tar를 질소 분위기 하에서 열처리 한 후, $900\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h 탄화과정을 통해 CTP (coal tar pitch)를 제조하였다. 제조된 CTP를 건조한 후 인산(98% Phosphoric acid, Matsunoen chemical Ltd.)을 1, 2, 3 wt% 첨가하여 증류수에 녹인 다음 균질기(Homogenizer)를 통해 분산시켰다. 분산된 CTP를 소성 보트에 담아 24 h 건조 후, 아르곤 분위기에서 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h 소성하여 최종적으로 표면 개질된 석탄계 피치 음극

Figure 2. SEM image of (a) CTP and (b) CTP treated by H_3PO_4 (3 wt%).

소재를 얻었다. 표면 개질된 석탄계 피치의 제조 방법의 모식도를 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

제조된 피치의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 활물질 (Modified CTP)과 바인더(PVDF)를 96 : 4의 중량비로 하여 용매로서 NMP (1-methyl-2-pyrrolidone, Sigma Aldrich)를 사용하여 점도를 조절하면서 슬러리를 제조한 후 구리 호일에 $175\text{ }\mu\text{m}$ 코팅하여 전극을 제작하였다. Li metal을 상대전극으로 하여 $LiPF_6$ 염을 EC : DMC (1 : 1 vol%) 용매에 각각 녹여 사용하였고, VC (Vinylene Carbonate)를 첨가한 전해액을 이용하여 코인셀을 제조하였다. 제조된 피치의 물리적 특성을 확인하기 위하여 원소분석 및 XRD (X-ray diffraction, Bruker-D-5005), SEM (Scanning Electron Microscope, S-2500C, Hitachi), EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, AURIGA), XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, PHI Quantera-II) 및 분체저항 (Powder Resistivity Measurement System, HPRM-M2) 분석을 실시하였다.

표면 개질된 석탄계 피치 음극소재의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 충·방전 시험과 사이클, 율속 테스트, 순환전압 전류, 임피던스를 진행하였다. cut-off 전압을 0.01 V~1.5 V로 설정하고 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 충·방전 테스트를 실시하였으며, 속도 특성을 확인하기 위하여 다양한 C-rate (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C)에서 테스트를 진행하였다. 순환 전압 전류 테스트를 위해 구동전압을 0~1.5 V로 하고 1 mV/sec의 scan rate 가하여 측정하였으며 임피던스 시험은 100 KHz~0.01 Hz의 범위에서 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인산 첨가에 따른 표면 개질 피치의 물성 분석

음극소재로서 피치의 전기화학적 특성향상을 위해 석탄계 피치에 인산을 첨가하여 표면 개질하였다. 실험에 사용된 석탄계 피치의 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 원소분석 결과 94.52%의 탄소(C)가 검출되었으며 그 외 수소(H), 산소(O) 등이 5.24, 0.197%로 소량 검출되었다. 이를 통해 석탄계 피치의 주 성분이 탄소임을 확인하였다. 제조된 표면 개질 피치의 표면 변화를 분석하기 위해 FE-SEM 측정을 하였으며 표면 개질 전, 후의 FE-SEM 이미지를 Figure 2(a)와 (b)에 나타내었다. Figure 2(a)에서 보듯이 석탄계 피치는 파쇄된 형태

Table 2. EDS Analysis of CTP Treated by H₃PO₄ (3 wt%)

Modified CTP	wt%
C	91.88
O	5.93
P	2.19

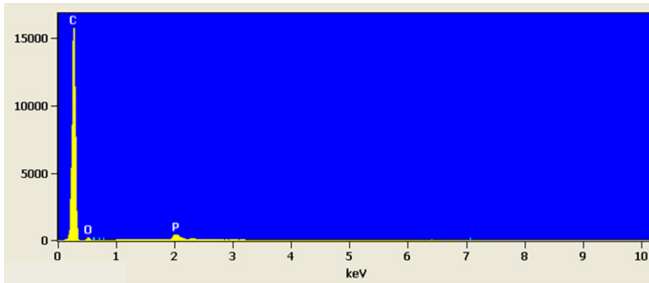


Figure 3. EDS spectra of CTP treated by H₃PO₄ (3 wt%).

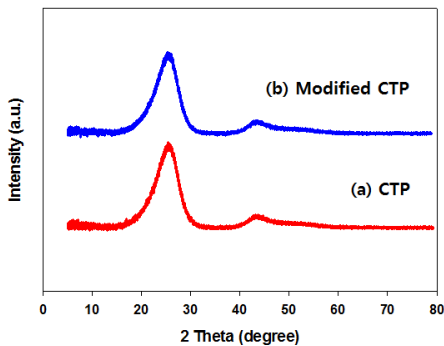
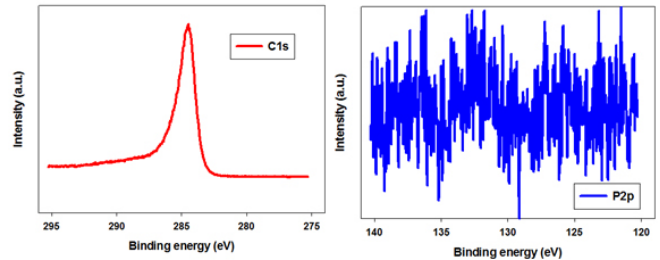


Figure 4. XRD patterns of (a) CTP and (b) CTP treated by H₃PO₄ (3 wt%).

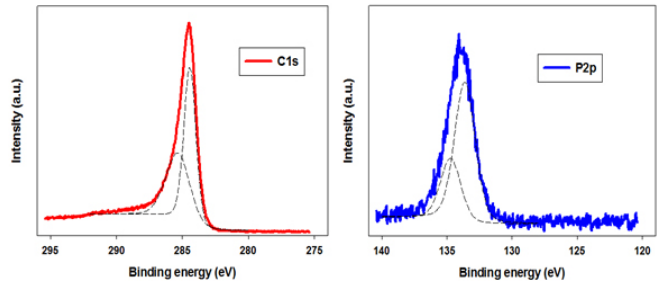
의 입자로서 대략 15~20 μm 입자크기를 가지며 표면은 매끈한 형태임이 관찰되었다. 인산첨가로 표면 개질된 석탄계 피치는 Figure 2(b)에 나타난 것처럼 15~20 μm 입자크기가 관찰되었으며, 입자의 표면이 불규칙하게 개질되었음을 보여준다. 이를 통해 인산첨가로 인해 입자 크기에는 큰 변화가 없으며 표면 형상의 변화가 일어남을 알 수 있었다. 인산 처리된 석탄계 피치의 물질 조성을 알아보기 위해 EDS 분석을 실시하여 Figure 3 및 Table 2으로 나타내었다. Figure 3에서 나타난 바와 같이 인산 처리로 인해 인 원소가 발견되었으며, Table 2의 EDS 실험결과에서 인산 처리된 피치는 탄소, 산소, 인 각각 91.88, 5.93, 2.19% 함량으로 존재함을 확인하였다.

인산첨가에 따른 피치 구조변화를 확인하기 위하여 X선 회절 분석(XRD, X-ray Diffraction)을 실시하여 Figure 4에 도시하였다. Figure 4(a) 석탄계 피치를 살펴보면 2θ = 25, 43° 부근에서 피크가 관찰되었고 (002), (100) 탄소 결정면을 나타내었다. Figure 4(b)를 살펴보면 인산처리 전과 비슷한 2θ = 25, 43° 부근에서 피크가 관찰되었고, 2θ = 25° 부근에서 피크 강도가 인산 처리하지 않은 시료에 비해 미세하게 낮아졌음을 관찰하였다. Kim 등[8]과 Kim 등[13]의 연구결과에 보고된 바와 같이 인산처리로 인해 결정성이 감소하였다고 생각된다.

인산 3 wt% 첨가를 통해 제조된 표면 개질 피치의 탄소와 인의 결합을 알아보기 위해 XPS 분석을 수행하였으며, 이에 대한 결과를 Figures 5, 6로 나타내었다. Figure 5(a)는 인산처리를 하지 않은 피치의 Binding energy 범위에 따른 피크값을 나타낸 것으로 XPS 분석 결



(a)



(b)

Figure 5. The XPS spectra of (a) CTP and (b) CTP treated by H₃PO₄ (3 wt%).

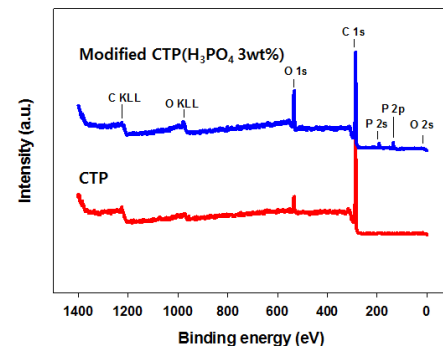


Figure 6. The XPS spectra of CTP and CTP treated by H₃PO₄ (3 wt%).

과 Binding energy 284 eV에서 피크가 발견되었는데 이는 탄소(C 1s) 피크이며 석탄계 피치의 주 원소가 탄소임을 보여준다[14]. 인의 존재 유무를 판단하기 위한 120~140 eV Binding energy에서는 P 2p 피크가 나타나지 않았는데 이는 석탄계 피치에는 인 원소는 존재하지 않음을 알 수 있다. Figure 5(b)는 인산첨가에 따른 표면 개질 피치의 XPS 결과이다. 인산을 첨가했을 경우 284.8, 285.5 eV Binding energy에서 탄소(C 1s) 피크가 발견되었는데 285.5 eV를 통해 C-C bond를 확인할 수 있었다. 284.8 eV에서 관찰된 피크는 Wisniewski 등[15]의 연구결과에서 보고된 바와 같이 탄소가 인과 결합된 C-O-P 형태로 존재함을 알 수 있었다. Park 등[9]과 Kim 등[13]에 의해 보고된 바와 같이 피치에 첨가된 인산은 열처리 과정 동안 P-O 결합이 부분적으로 없어지며, 입자 내부로 이동한 인과 탄소가 결합하여 C-O-P 결합을 형성하며 이로 인해 표면 개질된 피치의 결정성이 감소하였다고 생각된다. 또한 134.9, 134 eV 부근에서 피크가 관찰되었는데 Yang 등[16]에 보고된 바와 같이 인(P 2p) 피크임을 알 수 있으며, 이를 통해 인산 첨가로 인한 인(P)이 산소와 결합된 형태로 존재함을 확인하였다. Figure 6는 표면 개질 전, 후의 1400~0 eV Binding energy 범위의 XPS 결과이며 130, 280, 530 eV 부근에서 관찰된 피크를 통해 탄소,

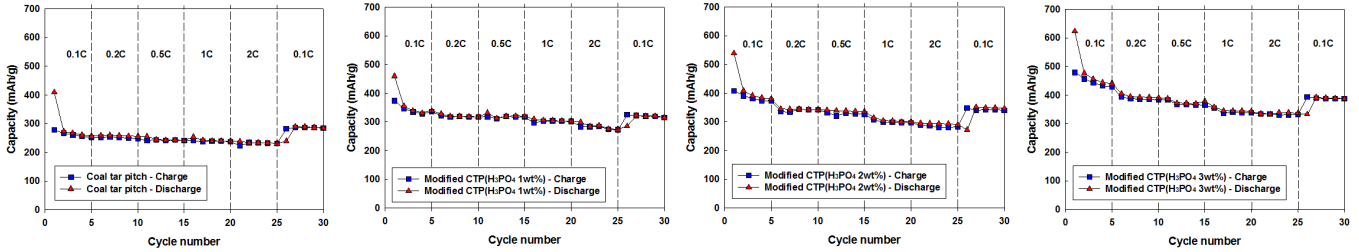


Figure 7. Rate performances of modified CTP treated by H₃PO₄.

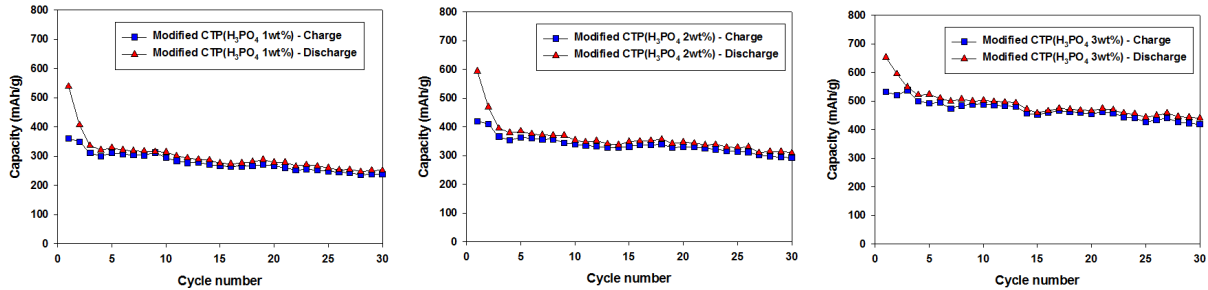


Figure 8. Cycle performances of Modified CTP from 2nd to 30th cycles.

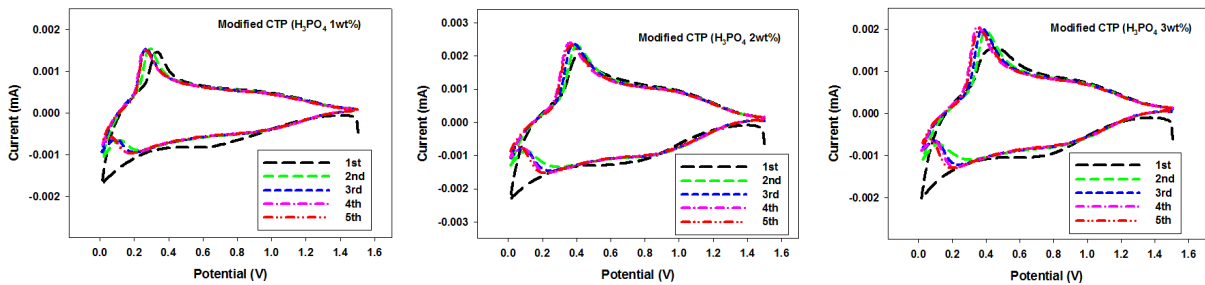


Figure 9. Cyclic voltammograms of modified CTP treated by H₃PO₄.

인, 산소 원소가 존재하며 인산 첨가에 따른 표면 개질이 잘 이루어졌음을 알 수 있었다[17].

3.2. 인산 첨가에 따른 표면 개질 피치의 전기화학적 특성

표면 개질된 피치의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 리튬메탈을 상대전극으로 하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 전극은 활물질로 Coal tar를 열처리, 탄화하여 얻은 석탄계 피치를 인산으로 표면 개질하여 사용하였으며, 바인더는 유기계바인더인 PVDF (Polyvinylidene fluoride)에 NMP (N-methyl pyrrolidone)로 점도를 조절하여 전극을 제조하였다. 전해액으로는 LiPF₆ (EC : DMC = 1 : 1 vol%)에 VC (Vinylene Carbonate) 3 wt% 첨가하여 전지의 특성을 조사하였다.

석탄계 피치와 인산 첨가에 따른 표면 개질 피치의 속도특성을 비교하기 위하여 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C의 다양한 C-rate에서 테스트를 실시하였으며, Figure 7은 석탄계 피치와 인산 첨가량에 따른 율속 테스트 결과를 나타낸 것이다. Figure 7에 나타난 바와 같이 석탄계 피치의 용량보다 인산 첨가량이 증가할수록 모든 율속(0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C)에서의 용량이 향상됨을 확인할 수 있었으며, 각 C-rate에서의 효율은 95% 이상으로 충·방전 속도에 관계없이 사이클이 안정하게 유지되었다. 인산이 첨가되지 않은 경우에는 2 C/0.1 C 속도특성이 77%를 나타냈으며, 인산을 1, 2, 3 wt% 첨가한 경우 2 C/0.1 C 용량유지율이 84, 86, 87%로 증가함을 보였다. 이는 헤테로 원자인 인(P)의 작용

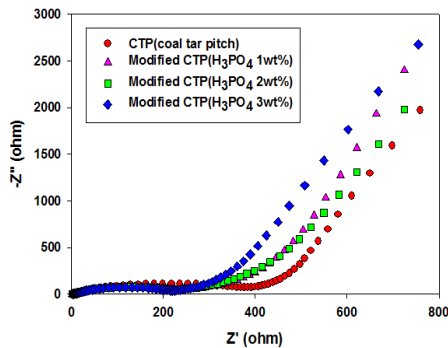
으로 탄소와의 결합을 통해 리튬이온 저장능력이 향상되었기 때문이라고 생각된다[14].

석탄계 피치보다 초기 용량 및 2 C 대비 0.1 C 율속 특성이 우수하였던 인산 처리된 표면 개질 피치의 사이클 테스트를 실시하였으며, 인산 첨가량을 1, 2, 3 wt%로 달리하여 제조한 표면 개질된 피치 음극소재 전극의 충·방전 특성을 비교 분석한 데이터를 Figure 8에 나타내었다. 인산을 1, 2, 3 wt% 첨가하여 표면 개질된 피치 음극소재 전극의 초기 충전용량 및 초기 효율은 각각 374, 418, 489 mAh/g, 81, 81, 82%로 인산 첨가량이 증가할수록 초기용량 및 초기 가역용량이 증가함을 보였다. 두 번째 사이클부터 30번째 사이클까지의 용량유지율을 비교하면 인산 1 wt% 첨가한 경우 용량유지율이 80%를 나타냈으며, 인산 2 wt%를 첨가한 경우 83%의 용량 유지율을 나타내었다. 인산 3 wt% 첨가한 경우 86%라는 높은 용량유지율을 보였다. 이는 Chai 등[10]과 Kim [12], Holze 등[18]의 연구결과에서 보고된 바와 같이 헤테로 원자인 인(P)이 탄소와 화학결합을 형성하면서 전자밀도가 감소하고, 층간 거리 증가하여 더 풍부한 활성면적을 제공하기 때문에 금속이온 저장능력이 향상되어 전기화학적 특성이 향상되었다고 생각된다.

인산 첨가량에 따른 표면 개질 피치 코인셀의 순환 전압 전류 시험 결과를 Figure 9에 나타내었다. 전압범위는 0~1.5 V로 하였으며 전위 주사속도를 1 mV/s로 하여 5 cycle 동안의 특성을 분석하였다. Figure

Table 3. Powder Resistivity Measurement of CTP and CTP treated by H₃PO₄ (3 wt%)

Pressure (Mpa)	CTP	Modified CTP
	Electric conductivity (S/m)	
51.6	5.8	15.9
103.2	5.9	14.9
154.8	6.1	14.6
180.6	6.2	14.3

Figure 10. Nyquist plots of modified CTP treated by H₃PO₄.

9의 첫 번째 사이클을 살펴보면 방전부분의 0.5-0.75 V에서 넓은 영역으로 나타나는 피크가 발견되었는데 이는 첫 번째 충/방전 시 리튬이온이 삽·탈리하는 과정에서 전해액과 반응하여 SEI (solid electrolyte interface)막의 형성을 나타내는 피크이며 피크영역이 2사이클과 비교하여 차이가 없음을 통해 SEI층이 매우 작게 형성되었음을 알 수 있다. 2번째 사이클부터는 안정되게 형성된 SEI층에 의해 리튬의 탈삽입이 고르게 일어나 피크가 완만함을 보였다. 0.3 V 이후 나타나는 피크는 리튬이온이 피치에 삽입됨에 따라 일어나는 합금반응에 대한 결과이며 0.4 V에서 나타나는 피크에서 환원반응에 의해 합금상을 이루던 피치와 리튬이 탈 합금반응이 일어난다는 것을 확인할 수 있다. 또한 1사이클 이후 사이클이 증가하여도 CV곡선 영역의 차이가 크지 않은데 이는 인산 처리된 피치의 구조가 안정적으로 형성되어 초기 비가역 용량이 증가하지 않고 초기 용량을 유지하고 있기 때문이라고 생각된다[5,9,19].

제조된 석탄계 피치와 인산 첨가된 표면 개질 피치 활물질의 전도도를 비교하기 위하여 압력을 일정하게 증가하면서 분체저항을 측정하였으며, 이에 대한 결과를 Table 3으로 나타내었다. 분석 결과 석탄계 피치의 경우 시료에 가해진 압력(51.6~180.6 MPa)에 따라 5.8~6.2 S/m의 전기전도도를 나타내었고, 인산 3 wt% 첨가된 표면 개질 피치의 경우 14.3~15.9 S/m의 전기전도도를 나타내었다. 분체저항 측정 결과 Holze 등[18]에 의해 보고된 바와 같이 헤테로 원자인 인의 첨가로 인해 체적 당 저항이 감소하여 전도도가 증가하였음을 알 수 있었다. 석탄계 피치와 인산 첨가에 따라 표면 개질된 피치 전극의 저항 특성을 분석하기 위하여 임피던스 테스트를 실시하였으며 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. Figure 10을 살펴보면 석탄계 피치의 전극 셀 저항 값은 384.2 ohm을 나타내었다. 인산 첨가량에 따른 사이클 전 전극 셀의 저항 값은 각각 259.5, 234.7, 224.2 ohm으로 측정되었으며 이는 전해질과 활물질, 분리막 등과의 저항을 나타내고 있다. 실험결과 인산 첨가량에 따른 표면 개질 피치의 경우 인산처리 하지 않은 석탄계 피치에 비해 저항 값이 100 ohm 이상 감소하였다. 이를 통

해 인산 처리된 피치 음극소재의 저항특성이 개선되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬이차전지의 음극소재로 석탄계 피치의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 인산 첨가를 통한 표면 개질 피치를 제조하였다. 석탄계 피치와 비교하여 인산을 1, 2, 3 wt% 첨가한 경우 초기용량 및 초기 가역용량이 향상됨을 확인하였다. 이는 인산처리로 인해 인과 탄소와의 화학결합이 형성되어 금속이온 저장능력이 향상되어 전기화학적 특성이 향상되었다고 생각된다. 또한 인의 작용으로 인산첨가 하지 않은 석탄계 피치에 비해 속도특성 및 저항특성이 향상되었음을 확인하였다. 특히 인산 3 wt% 첨가하여 표면 개질된 피치의 초기용량 및 30 사이클 용량 유지율은 489 mAh/g 및 86%를 나타내었으며, 2 C/0.1 C의 경우 87%의 높은 율속 특성을 보였다.

감 사

본 연구는 연구개발특구진흥재단의 2015년 “이차전지용 탄소계 음극재 제품화 사업”지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. R. Yazami, Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode, *Electrochim. Acta*, **45**, 87-97 (1999).
2. W. J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **196**, 13-24 (2011).
3. J. Y. Park and J. D. Lee, Electrochemical characteristics of silicon/carbon composites with CNT for anode material, *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(1), 16-21 (2016).
4. L. Wang, Z. Liu, Q. Guo, G. Wang, J. Yang, P. Li, X. Wang, and L. Liu, Electrochemical properties of carbon nanocoils and hollow graphite fibers as anodes for rechargeable lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, **199**, 204-209 (2016).
5. A. Bai, L. Wang, J. Li, X. He, J. Wang, and J. Wang, Composite of graphite/phosphorus as anode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **289**, 100-104 (2015).
6. J. G. Kim, F. Liu, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im, Boron-doped carbon prepared from PFO as a lithium-ion battery anode, *Solid State Sci.*, **34**, 38-42 (2014).
7. I. Mochida, Y. Korai, C. H. Ku, F. Watanabe, and Y. Sakai, Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch, *Carbon*, **38**, 305-328 (2000).
8. H. J. Ko, Y. S. Lim, and M. S. Kim, Fabrication and character-

- ization of pitch/cokes/natural graphite composites as anode materials for high-power lithium secondary batteries, *Korean J. Mater. Res.*, **25**, 279-287 (2015).
9. M. S. Park, J. Lee, J. W. Lee, K. J. Kim, Y. N. Jo, S. G. Woo, and Y. J. Kim, 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).
 10. L. K. Putri, W. J. Ong, W. S. Chang, and S. P. Chai, Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review, *Appl. Surf. Sci.*, **358**, 2-14 (2015).
 11. Y. S. Yun and H. J. Jin, Electrochemical performance of heteroatom-enriched amorphous carbon with hierarchical porous structure as anode for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.*, **108**, 311-315 (2013).
 12. M. S. Park, J. H. Kim, Y. N. Jo, S. H. Oh, H. Kim, and Y. J. Kim, Incorporation of phosphorus into the surface of natural graphite anode for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17960-17966 (2011).
 13. Y. N. Jo, E. Y. Lee, M. S. Park, K. J. Hong, S. I. Lee, H. Y. Jeong, Z. Lee, S. M. Oh, and Y. J. Kim, A study on the H_3PO_4 -treated soft carbon as anode materials for lithium ion batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **15**(4), 207-215 (2012).
 14. H. Song, N. Li, H. Cui, and C. Wang, Enhanced storage capability and kinetic processes by pores- and hetero-atoms- riched carbon nanobubbles for lithium-ion and sodium-ion batteries anodes, *Nano Energy*, **4**, 81-87 (2014).
 15. A. M. Puziyya, O. I. Poddubnaya, R. P. Socha, J. Gurgul, and M. Wisniewski, XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons, *Carbon*, **46**, 2113-2123 (2008).
 16. X. Liu, D. Teng, T. Li, Y. Yu, X. Shao, and X. Yang, Phosphorus-doped tin oxides/carbon nanofibers webs as lithium-ion battery anodes with enhanced reversible capacity, *J. Power Sources*, **272**, 614-621 (2014).
 17. H. Zhao, Y. Gao, J. Wang, C. Chen, D. Chen, C. Wang, and F. Ciucci, Egg yolk-derived phosphorus and nitrogen dual doped nano carbon capsules for high-performance lithium ion batteries, *Mater. Lett.*, **167**, 93-97 (2016).
 18. Y. P. Wu, E. Rahm, and R. Holze, Effects of heteroatoms on electrochemical performance of electrode materials for lithium ion batteries", *Electrochim. Acta*, **47**, 3491-3507 (2002).
 19. J. Ou, Y. Zhang, L. Chen, H. Yua, and D. Xiao, Heteroatom doped porous carbon derived from hair as an anode with high performance for lithium ion batteries, *RSC Adv.*, **4**, 63784-63791 (2014).