

# 열처리에 의해 제조된 강아지풀 기반 리튬 이온 이차전지용 탄소 음극재의 전기화학적 특성

김동기\* · 임채훈\* · 명성재\* · 하나는\* · 민충기\* · 이영석\*,\*\*,†

\*충남대학교 응용화학공학과, \*\*충남대학교 탄소융복합기술연구소  
(2024년 3월 7일 접수, 2024년 3월 26일 수정, 2024년 3월 27일 채택)

## Electrochemical Characteristics of *Setaria viridis*-Based Carbon Anode Materials Prepared by Thermal Treatment for Lithium-Ion Secondary Batteries

Dong Ki Kim\*, Chahun Lim\*, Seongjae Myeong\*, Naeun Ha\*, Chung Gi Min\* and Young-Seak Lee\*,\*\*,†

\*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

\*\*Institute of Carbon Fusion Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received March 7, 2024; Revised March 26, 2024; Accepted March 27, 2024)

### 초 록

바이오매스 활용을 높이기 위하여, 열처리 공정을 통해 강아지풀 기반 리튬 이온 이차 전지용 탄소음극재(SV-C)를 제조한 뒤 전기화학적 성능을 고찰하였다. 강아지풀의 열처리 온도가 750 °C로 낮을 때 낮은 결정성과 높은 비표면적(126 m<sup>2</sup>/g)과 함께, 표면에 많이 존재하는 산소의 (-) 전하가 리튬을 끌어당김으로 인하여 비정전용량(1003.3 mAh/g, at 0.1 C)이 높지만, 용량 유지율은 61.0% (at 500 cycles and 1 C)로 낮아지는 것으로 여겨진다. 또한, 열처리온도가 1150 °C로 증가하면 탄소층이 축합되어 배열이 우수해짐에 따라 구조 결함이 감소하여 기공이 크게 줄어 비표면적(32 m<sup>2</sup>/g)이 감소한 것으로 확인되었다. 또한, 음극재 표면결함이 감소하여 결정성이 높아지게 되면, 용량 유지율은 89.7% (at 500 cycles and 1 C)로 높지만, 결함 정도가 작아 활성점이 줄어들어 비정전용량이 471.7 mAh/g로 매우 낮은 것으로 여겨진다. 본 연구 범위에서, 열처리 온도에 따라 제조된 강아지풀 기반 탄소음극재의 경우, 비표면적에 비해 표면 산소 함량과 결정성 등이 음극재의 전기화학적 특성에 더 높은 신뢰도를 갖는 것으로 나타났다.

### Abstract

In order to increase the utilization of biomass, an electrochemical performance was considered after manufacturing a carbon anode material (SV-C) for a *Setaria viridis*-based lithium ion secondary battery through a heat treatment process. When the heat treatment temperature of the *Setaria viridis* is as low as 750 °C, the capacitance (1003.3 mAh/g, at 0.1 C) is high due to the negative (-) charge of oxygen present on the surface attracting lithium, along with the low crystallinity and high specific surface area (126 m<sup>2</sup>/g), but the capacity retention rate is believed to be as low as 61.0% (at 500 cycles and 1 C). In addition, it was confirmed that when the heat treatment temperature increased to 1150 °C, the carbon layer was condensed to be excellent in arrangement, and the structural defects were reduced, resulting in a significant reduction in the specific surface area (32 m<sup>2</sup>/g) of the pores. Furthermore, when the surface defects of the anode material are reduced and the crystallinity is increased, the capacity retention rate is as high as 89.7% (at 500 cycles and 1 C), but the degree of defects is small, the active point is reduced, and the specific capacity is considered to be very low at 471.7 mAh/g. In the scope of this study, it was found that in the case of the *Setaria viridis*-based carbon anode material manufactured according to the heat treatment temperature, the surface oxygen content and crystallinity have higher reliability on the electrochemical properties of the anode material than the specific surface area.

**Keywords:** *Setaria viridis*, Lithium ion batteries, Specific capacitance, Capacity retention rate

## 1. 서 론

최근 전기 자동차 및 모바일 장치의 개발이 지속적으로 증가함에

따라 고효율 전기 화학 에너지 저장 시스템의 수요가 높아지고 있다 [1]. 리튬 이온 전지는 긴 사이클 수명, 높은 에너지 밀도, 낮은 자가 방전 등의 장점으로 에너지원으로서 가장 중요하고 널리 사용되는 충전용 배터리가 되었다[2,3]. 리튬 이온 이차전지의 성능은 주로 전극에 사용되는 활성물질의 특성에 따라 달라지며, 이중 음극 재료는 전지의 안정성과 비용량 측면에서 중요한 역할을 한다[4]. 일반적으로, 흑연은 비용이 저렴하고 리튬 삽입 전위가 낮으며 사이클 수명이 길어 리튬 이온 이차 전지의 대표적인 음극재로 사용되고 있다[5-10].

† Corresponding Author: Chungnam National University  
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134,  
Republic of Korea  
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

그러나 흑연은 372 mAh/g이라는 낮은 이론적 용량을 가지고 있어 최근에는 용량을 향상시키기 위한 대체 음극소재를 찾는 연구가 활발히 이루어지고 있다[3-5,10-14]. 이중 실리콘은 높은 이론적 용량(4200 mAh/g)과 0.5 V 미만의 낮은 방전 전위를 가지고 있기 때문에 대체 음극 소재로 많이 사용되어 연구되고 있다[4,5,15-17]. 이러한 실리콘은 분말 제조를 위한 높은 공정 비용이 발생하고 실리콘 입자의 수축 및 팽창으로 인한 짧은 사이클 수명으로 인해 적용이 제한되고 있다[15,17,18]. 또한, 용량 향상을 위하여 대체 음극 소재의 개발 외에도 산소, 질소, 인 등의 이종원소를 음극 소재에 도입하는 방법과 그 비표면적을 늘리는 연구도 활발히 진행되고 있다[6,19-21]. 그러나, 산소, 질소, 인 등 이종원소를 도입하면 리튬 저장 용량을 향상시킬 수는 있지만 추가 공정이 발생하며 값비싼 비용이 든다는 단점이 있다[19]. 또한 비표면적을 늘리는 방법은 활성화 공정이 필요하여 추가적인 에너지가 소모되며, 산성 또는 염기성 활성화제를 사용함에 따라 폐액이 발생하는 문제가 생긴다. 이러한 단점을 보완하기 위해 별도의 이종원소 도입 및 활성화 공정이 필요하지 않은 새로운 고용량, 고회전 음극 소재의 개발 필요성이 요구되고 있다.

바이오매스는 저렴한 가격, 재생 가능한 자원 및 쉬운 가용성의 특성을 가지고 있어 음극 재료 제조에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는 실정이다[5,10,21-23]. 특히 번식 능력이 강한 유해 잡초인 강아지풀(*Setaria viridis*)은 봄에 자라나 7~10월경에 꽃을 피우는 한해살이 풀이다[24]. 유라시아의 온대 지역이 원산지이며 전 세계에 널리 분포하고 있다. 이 강아지풀은 물, 영양분 및 빛 에너지를 작물과 경쟁하며 동시에 해충 및 병원균의 숙주 역할을 하여 작물에 피해가 되기 때문에 바이오매스 폐기물로 이용하기 적합하다[25,26].

이전 연구에서 강아지풀은 중금속 방출 및 흡수를 조절하고 항산화 시스템을 조절함으로써 석탄 맥석 지역의 식물 농축에 사용된 바가 있다[27]. 본 연구에서는 강아지풀의 사용도를 넓혀 리튬 이온 이차전지의 음극재료로 사용 가능성을 고찰해 보려고 한다. 또한, 강아지풀은 열처리 시 비표면적이 크고 리튬이온 확산에 긍정적인 산소 원소를 본래 많이 함유하기 때문에, 직접 이종원소를 도입하는 공정의 생략이 가능하여 전극재료로 사용하기에 효율적일 것으로 기대된다[23,28]. 또한 이렇게 전극 표면에 존재하는 산소 관능기로 인하여 음극재의 표면은 음전하를 띄게 되어 리튬 이온(Li<sup>+</sup>)을 흡착하기에 유리하기 때문에 리튬 저장 용량이 증가하는 것으로 알려져 있다[25]. 따라서, 강아지풀 기반의 전극 활물질은 이러한 산소 관능기를 포함하고 있어 리튬 저장 용량의 증가를 기대해볼 수 있을 것이다.

본 연구에서는 열처리 온도가 강아지풀 기반 탄소음극재 표면의 산소 함량 등 물성 변화와 비표면적, 미세 구조 및 기공, 탄소 결정상에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 이 강아지풀 기반 탄소재료를 리튬 이온 이차전지의 음극재료로 사용하였을 때, 위의 주요 변수들이 전기화학적 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 고찰하였다. 특히 탄소 결정상을 확인하는 방법에는 XRD 및 Raman 분석이 있으며, XRD 분석을 통해 탄소의 층간 간격을 의미하는 d002 값을 구할 수 있다. 리튬 이온 이차전지 음극 활물질로 사용되는 탄소층의 d002 값이 감소하면, 흑연화가 좀 더 발달된 구조를 가지는 것으로 보고되었다[7]. 또한 Raman 분석을 통하여 리튬 이온 이차전지 음극 활물질의 결합 및 흑연화 정도를 알 수 있으며, 결합 정도는 D 피크, 흑연화 정도는 G 피크를 통해 알 수 있다. 이는 강아지풀을 리튬 이온 이차전지의 음극재 재료로 사용함으로써 유해 잡초인 강아지풀의 개체 수를 줄여 농작물의 피해를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 이온 이차전지의 전극 재료로 전환하는 과정에서 경제적이고 환경 친화적인 방법을

제공할 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

본 실험에서는 대전시 갑천 강변에서 야생하는 강아지풀을 채집하여 사용하였다. 증류수 및 아세톤을 사용하여 불순물을 제거한 강아지풀을 리튬 이온 이차전지의 활물질로 사용하였다. 리튬 이온 이차전지의 제조를 위하여 도전제로 carbon black (Super P, Timcal, USA), 바인더로 5 wt%의 PVDF (polyvinylidene fluoride, Aldrich, USA), 점도 조절제로 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone, Aldrich, USA)를 사용하였다. 전해질로는 1 M LiPF<sub>6</sub> [in EC (ethylene carbonate): DEC (diethyl carbonate) = 1:1]를 사용하였다.

### 2.2. 강아지풀 기반 탄소음극재 제조

불순물이 제거된 강아지풀을 오븐에서 90 °C로 12 시간 동안 건조시켰다. 이렇게 건조된 강아지풀 20 g을 각각 알루미늄 보트에 넣고 10 °C/min의 승온속도로 750, 950, 1150 °C에서 2시간 동안 열처리하였다. 이 때, 열처리용 고온로 내부는 질소 분위기로 유지하였고, 열처리가 완료된 후에는 이를 알루미늄 보트로부터 회수한 후, 분쇄하여 25 μm 이하로 체분하였다. 이렇게 제조된 강아지풀 기반 탄소음극재(SV-C)는 그 열처리 온도에 따라서 각각 SV-C-750, SV-C-950, 및 SV-C-1150으로 명명하였다.

### 2.3. 특성 분석

X-선 회절분석기(XRD, Empyrean, Netherlands)와 라만 분광 분석기(LabRAM HR-800, Horiba, Japan)를 실시하여 SV-C-750, SV-C-950, SV-C-1150의 결정성 및 구조적 특성을 파악하고자 하였다. 또한, 그 표면 화학적 특성을 분석하기 위하여 X선 광전자 분광기(XPS, K-alpha+, Thermo scientific, USA)를 수행하였다. 기공 특성 변화를 조사하기 위하여 물리흡착 분석기(Micromeritics Ins. Corp., 3-Flex, USA)를 이용하여 77 K에서 질소 기체의 흡·탈착을 통하여 분석하였다. 이 때 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법을 이용하여 계산하였으며, 열처리 온도에 따른 강아지풀의 표면 변화를 확인하기 위해 장방출 주사전자현미경(SEM, SU7000, Hitachi, Japan)을 이용하였다.

### 2.4. 전극 제조 및 전기화학적 측정

제조된 탄소음극재의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 2032 코인 셀(CR2032) 반쪽 전지(half-cell)를 제조하였다. 전극 제조 시 활물질로는 실험에서 강아지풀로부터 제조된 탄소음극재를 사용하였으며, 활물질, 도전제, 바인더를 8:1:1의 질량비율로 혼합하여 슬러리를 만들었다. 이렇게 제조된 전극 슬러리를 구리 호일 위에 코팅한 후 90 °C 진공오븐에서 12 시간 동안 건조하였다. 건조된 전극을 압연 및 절단한 후, 글러브 박스(Glove box)에서 코인 셀 조립을 실시하였다. 이렇게 조립된 코인 셀을 작업전극으로 사용하였으며, 분리막으로는 Celgard 2400을 사용하였다. 상대전극으로는 리튬 금속을 사용하였다. 코인 셀의 사이클 안정성 평가와 다양한 C-rate에서의 비정전용량 평가는 멀티채널 배터리 테스트 장비(PNE solution, Korea)를 이용하여 평가하였으며, 전기화학 임피던스 분광기(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)는 IviumStat 전기화학 워크스테이션(Ivium Technologies, Netherland)으로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 열처리 온도에 따라 제조된 탄소음극재의 표면 및 구조적 특성 평가

강아지풀 기반 탄소음극재의 결정성 및 구조적 특성을 파악하기 위해 X-선 회절분석기(XRD, Empyrean, Netherlands)를 실시하였다. 그 열처리 온도에 따른 XRD 결과를 Figure 1(a)에 나타내었다. 모든 곡선은 2θ 값이 24° 근처에서 넓은 회절 피크를 가지며 45° 근처에서 뾰족한 회절 피크가 위치하고 있다. 이는 각각 (002) 및 (100) 결정면으로 여겨진다[25,29]. 일반적으로 탄소재의 결정면의 거리는 아래 식 (1)의 Bragg식으로 알 수 있다[30].

$$\lambda = 2d\sin\theta \tag{1}$$

여기에서, λ는 0.154 nm의 값을 가지는 Cu source X-선의 파장을, d는 탄소재료 내부의 층간 간격을 의미한다. 식 (1)에 의해 d002의 값을 계산하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이, 열처리 온도가 증가함에 따라 d002의 값이 3.731에서 3.679 Å으로 작아졌다. 또한, Figure 1(a)와 Table 1에서 각 샘플의 XRD 곡선을 비교하여 보면, 열처리 온도가 증가함에 따라 (002) 결정면의 회절 피크가 약간 이동한 것을 확인할 수 있으며, 이는 탄소음극재 입자의 흑연층의 면간격이 점차 감소한다는 것과 이로 인하여 탄소 결정구조의 결정성이 향상되었다는 것을 의미한다[7,31,32]. 또한, 탄소결정층의 길이는 아래 식 (2)으로부터 구할 수 있다[33].

$$L_c = 0.89\lambda / (\beta\cos\theta) \tag{2}$$

여기에서, λ는 0.154 nm의 값을 가지는 Cu source X-선의 파장을, β는 반폭값을 의미한다. Lc값은 탄소 결정의 크기를 나타내는 주요 인자로 Table 1에 그 값을 표기하였다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 Lc의 값이 커졌으며, 이는 탄소 결정자의 크기가 커졌다는 것을 의미한다. 즉, SV-C-1150이 흑연 층이 더 많이 축합되어 쌓여있는 구조를 가지고 있으며 더 높은 결정성을 가지고 있다고 판단 가능하다[7,32]. 또한 Fromm 등의 보고에 따르면 일반적으로 열처리 온도가 오를수록 d002에 해당하는 피크는 blue shift되며 반폭 값이 줄어들고 피크의 강도가 증가하는 것으로 알려져 있다[34]. 본 실험의 XRD의 결과도 역시 이와 유사한 경향성을 보여주고 있으며, XRD 결과를 통해 열처리 온도가 증가함에 따라 탄소 결정 품질 및 그 결정 크기가 향상되었다는 것을 확인할 수 있다.

본 실험에서 제조된 탄소음극재 SV-C-750, SV-C-950, SV-C-1150의 흑연질의 정도를 보다 정확하게 분석하기 위해 라만 분광 분석기(LabRAM HR-800, Horiba, Japan)를 실시하였다. 열처리 온도에 따른 라만스펙트럼 곡선을 Figure 1(b)에 나타내었다. Raman spectra는 D피크 및 G피크로 나타나는 두 가지 전형적인 피크를 가지고 있다. 그래프에서 약 1340 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 D피크는 탄소구조의 결함(defect)을 지칭하는 피크이고, 1580 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 G피크는 탄소 구조의 발달(graphitic)을 지칭하는 피크이다[35,36]. D피크 대 G피크의 적분 면적 값의 비를 나타내는 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>의 값은 일반적으로 탄소 물질의 결함 구조를 확인하는 데 사용된다. 이를 비교하면 SV-C-750은 2.187, SV-C-950은 2.104, SV-C-1150은 1.859로 열처리 온도가 증가할수록 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 값이 작아지는 추세를 보인다. I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 값이 작다는 것은 탄소 구조의 결함이 더 적다는 의미로 강아지풀을 높은 온도로 열처리할 경우

Table 1. Structural and Physical Properties of SV-Cs

| Samples   | 2θ (°) | d <sub>(002)</sub> (Å) | L <sub>c</sub> (nm) | I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|-----------|--------|------------------------|---------------------|--------------------------------|--|
| SV-C-750  | 23.86  | 3.731                  | 0.919               | 2.187                          | 126  |
| SV-C-950  | 24.09  | 3.696                  | 0.934               | 2.104                          | 28   |
| SV-C-1150 | 24.20  | 3.679                  | 1.022               | 1.859                          | 32   |

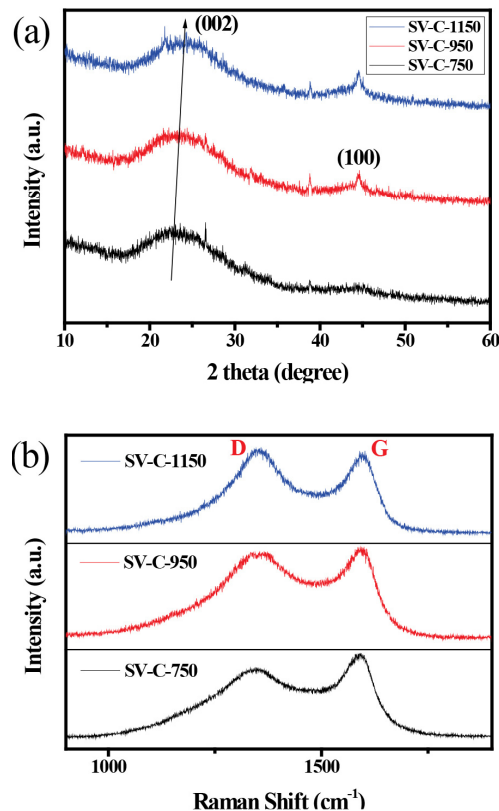


Figure 1. (a) XRD pattern of SV-Cs; (b) Raman spectra of SV-Cs.

구조적으로 결함이 더 줄어든다는 것을 나타낸다[37]. XRD 결과와 라만스펙트럼 결과를 통해 열처리 온도가 증가함에 따라 제조된 음극재는 더욱 잘 축합되며 결함이 줄어드는 음극재가 되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 결함이 너무 줄어든다면, 활성점이 적어 Li<sup>+</sup>의 흡착 능력이 낮아져 가역용량이 작아진다는 단점이 있다[25].

온도별로 열처리한 강아지풀의 표면 화학적 특성을 분석하기 위하여 X선 광전자 분광기(XPS, K-alpha+, Thermo scientific, USA)를 수행하였으며, 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(b-d)에 표시된 열처리한 강아지풀에 대한 O1s 스펙트럼은 533.9, 533.1, 532.1, 531.5 eV에서 4개의 피크로 분할(deconvolution) 되었으며, 이는 각각 COH, C-OC, O=C-O, C=O 그룹에 해당한다[38,39]. 또한 각 시료 표면의 원소 함량과 산소 작용기의 함량을 각각 Table 2와 Table 3에 나타내었다. XPS 결과를 통해서 열처리한 강아지풀은 독특하게도 주로 탄소와 산소로 이루어진 것을 볼 수 있으며, 열처리 온도가 높아질수록 이중 원소의 함량이 줄어드는 것을 Table 2, 3을 통하여 확인할 수 있다. Table 3을 통해 열처리 온도가 변함에 따라 표면 산소 작용기의 함량이 변하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 산소 작용기의 종류별로 각각 분해되는 온도가 다르기 때문이다. Carboxylic anhydride의 O=C-O 작

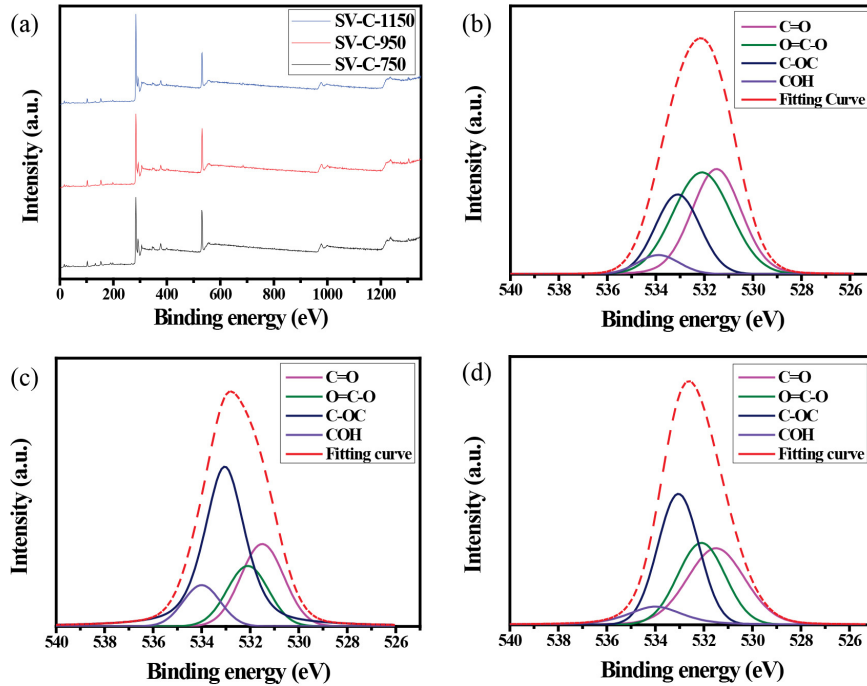


Figure 2. (a) The XPS survey of SV-Cs; (b) O 1s of SV-C-750; (c) O 1s of SV-C-950; (d) O 1s of SV-C-1150.

Table 2. Elemental Composition of SV-Cs

| Samples   | Elemental composition (at %) |       |      |       |
|-----------|------------------------------|-------|------|-------|
|           | C                            | O     | N    | Ash   |
| SV-C-750  | 62.19                        | 23.76 | 2.84 | 11.21 |
| SV-C-950  | 71.34                        | 17.37 | 2.17 | 9.12  |
| SV-C-1150 | 80.05                        | 13.80 | 1.74 | 4.41  |

Table 3. XPS Deconvolution of Elemental Composition from O1s of SV-Cs

| Samples   | O 1s (at %) |       |       |       |      |
|-----------|-------------|-------|-------|-------|------|
|           | O/C         | C=O   | O=C-O | C-OC  | COH  |
| SV-C-750  | 0.382       | 33.80 | 38.03 | 23.46 | 4.71 |
| SV-C-950  | 0.243       | 30.61 | 25.70 | 35.72 | 7.97 |
| SV-C-1150 | 0.172       | 22.89 | 16.00 | 51.30 | 9.81 |

용기는 phenol의 COH 작용기보다 먼저 분해되는 것으로 알려져 있다 [40,41].

한편, 열처리된 강아지풀의 기공 특성 변화를 분석하기 위해  $N_2$  흡착 및 탈착 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 3 및 Table 1에 나타내었다. IUPAC에서는 단일성분의 흡착 등온선을 6가지 유형으로 분류하였으며 Figure 3의 흡착등온선은 type IV에 속한다. 이러한 유형의 등온선은 보통 낮은 상대압 영역( $P/P_0 = 0.01$  미만)에서 급격한 상승 추세를 가지며, 중간 상대압 영역( $P/P_0 = 0.4 - 1$ )에서 명백한 자기이력곡선 형태를 가진다. 이는 열처리한 강아지풀에 미세다공성 및 메조다공성 구조가 공존한다는 것을 의미한다. 이러한 미세기공과 메조기공의 공존은 전해질의 빠른 침투와  $Li^+$ 의 빠른 전달에 기여할 것으로 여겨진다. Table 1을 통해 열처리 온도가 750에서 950 °C로 증가

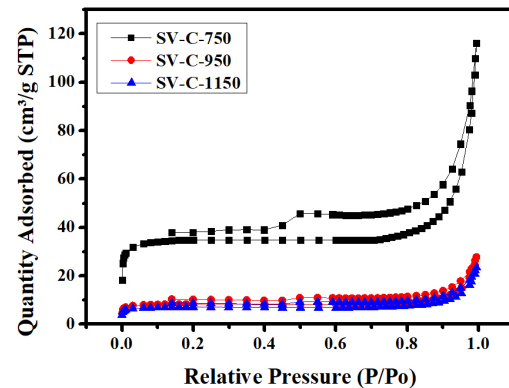


Figure 3.  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of SV-Cs.

하면서 비표면적( $S_{BET}$ )이 크게 감소하였으며, 950에서 1150 °C로 열처리 온도가 증가하면서 그 비표면적( $S_{BET}$ )은 소폭 증가한 것으로 나타났다. 이는 XRD 및 Raman spectra 결과를 참고하여 높은 열처리 온도에서 강아지풀의 흑연 층이 축합되어 배열이 우수해짐에 따라 구조 결함이 감소하여 기공이 크게 줄어든 것으로 판단된다. 특히 열처리 온도가 750에서 950 °C로 증가할 때 기공이 크게 감소하였다. 이는 XPS 상에서 산소 원소 함량 감소가 주로 950에서 1150 °C로 증가할 때 급격하게 발생한 현상과 대조적이다. 따라서 비표면적과 산소 함량 중에서 어떠한 지표가 전기화학 특성에 지배적인 영향을 끼치는지 확인해볼 수 있을 것으로 판단된다.

열처리 온도에 따른 강아지풀의 표면 변화를 확인하기 위하여 장방출 주사전자현미경(SEM, SU7000, Hitachi, Japan)을 이용하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. SEM image에서 확인할 수 있듯이 강아지풀 내부는 많은 마이크로미터 규모의 구멍이 있는 것이 나타났으며, 이는 식물계 바이오매스의 특성상 물관 구조의 영향인 것으로 알

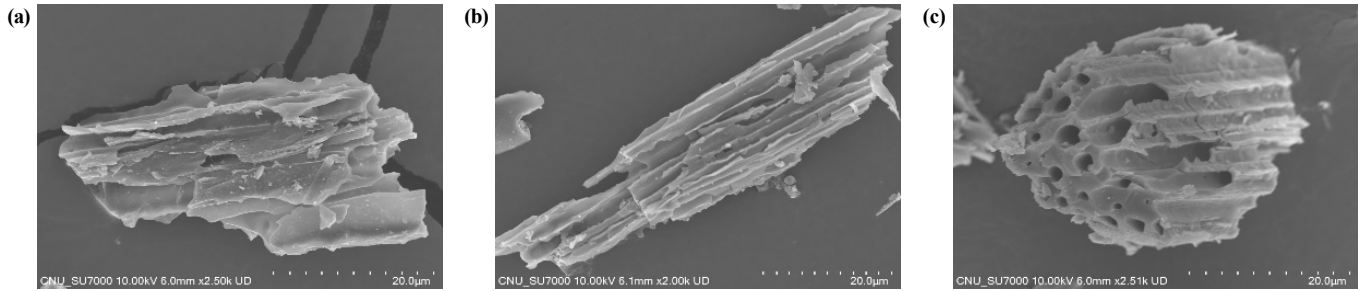


Figure 4. (a) SEM image of SV-C-750; (b) SEM image of SV-C-950; (c) SEM image of SV-C-1150.

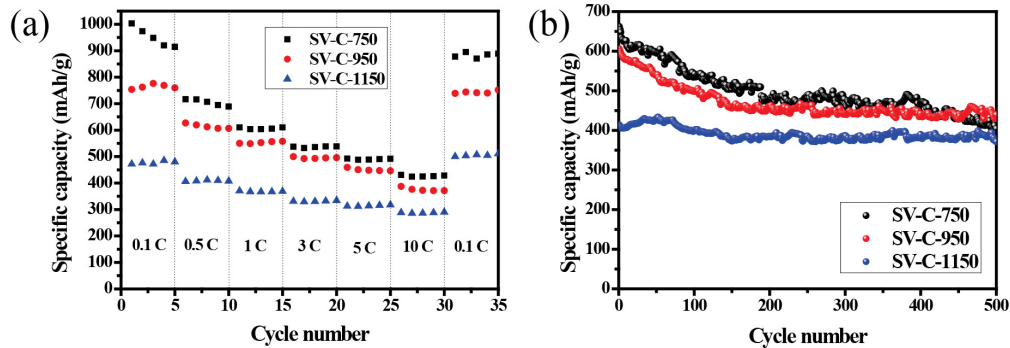


Figure 5. (a) Rate performance of SV-Cs; (b) Cyclic performance at 1C of SV-Cs.

려져 있다. 특히, Figure 4(b)를 통해 이러한 구멍들이 강아지풀 전체를 관통하고 있음을 알 수 있다.

### 3.2. 제조된 음극재의 전기화학적 특성

강아지풀을 열처리하여 제조한 음극재의 전기화학적 특성을 분석하여 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)에서 알 수 있듯이, 전극의 율속(rate) 성능 시험은 SV-C-750이 가장 우수한 성능을 나타냈으며, 이때 가역 용량은 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 및 10 C에서 각각 1003.3, 716.6, 610.4, 537.1, 492.3 및 430.9 mAh/g의 값을 나타내었다. 또한, 열처리 온도가 950 및 1150 °C로 올라감에 따라 제조된 음극재는 동일 율속(C-rate)에서 방전 용량의 값이 작아진 것을 확인할 수 있었다. 이는 750 °C에서 열처리한 강아지풀이 높은 산소 함량 및 높은 비표면적을 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다. 이처럼 음극재 표면에 (-) 전하를 갖는 산소 원소가 존재하면 리튬 이온(Li<sup>+</sup>)을 흡착하기에 용이하기에 리튬 저장 용량이 증가하게 되며, 비표면적이 큰 샘플은 흡착을 통하여 리튬 이온을 저장하기 유리하다. 반면, Figure 5(b)를 통해 열처리 온도가 올라감에 따라 제조된 음극재에 대하여 1 C의 율속으로 500 사이클 충방전 테스트를 수행한 결과이다. Figure 5(b)에서 알 수 있듯이, SV-C-750은 약 662 mAh/g, SV-C-950은 약 606 mAh/g, SV-C-1150은 약 413 mAh/g의 초기 용량을 나타내었다. 또한 500 사이클에서의 용량 유지율을 확인해보면, SV-C-750은 61.0%, SV-C-950은 72.4%, SV-C-1150은 89.7%로 열처리에 따라서 용량 유지율이 향상됨을 보여주고 있다. 이는 일반적으로 결정성이 높은 탄소의 경우 용량은 낮으나 그 용량 유지율이 우수하며, 결정성이 낮은 탄소의 경우 용량은 높으나 용량 유지율이 낮은 경향을 보이는 것과 일치한다. Figure 5(b)의 SV-C-750과 SV-C-950을 보면 두 번째 사이클부터 초기 용량 손실을 나타내는데 이는 Raman spectra로 확인한 미세공극과 같은 결합구조가 많이 발달되었기 때문으로 판단된다[7]. 또한, SV-

C-750의 경우 409 사이클 이후부터 SV-C-950보다 낮은 용량을 나타내고, 용량 유지를 또한 다른 음극재들에 비해 일정하지 않고 불균일한 결과값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. SV-C-950의 경우 SV-C-1150에 비해 모든 사이클에서 가역용량이 더 높은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이는 XPS 분석을 통해 SV-C-950이 SV-C-1150보다 높은 O/C 비율을 가지기 때문에 표면에 (-) 전하를 갖는 산소 원소가 많아 리튬 이온이 흡착하기에 용이해짐에 따라 가역용량이 높은 것으로 판단된다. 또한 SV-C-1150의 경우 I<sub>p</sub>/I<sub>G</sub> 값을 보면 결합이 크게 줄어들어 활성점이 적기 때문에 Li<sup>+</sup>의 흡착 능력이 낮아 가역용량이 비교적 작았을 것으로 판단된다.

Figure 6(a-c)에 열처리한 강아지풀의 0.1 C에서 방전 용량과 비표면적, 표면 산소 함량, 및 결정 결함의 상관관계를 그래프로 나타내었다. Figure 6(a-c)에 나타난 결정계수(R<sup>2</sup>)로부터, 비표면적은 결정계수가 0.6870으로 표면 산소 함량과 결정 결함에 대비하여 용량에 미치는 영향이 적은 것을 확인할 수 있다. 반면에 표면 산소 함량과 결정 결함은 결정계수가 각각 0.9506, 0.9418로 1에 가까운 값으로 높은 신뢰성을 가지는 것으로 나타났다. 또한, Figure 6(d-f)에는 각 온도에서 열처리된 강아지풀기반 음극재에 대한 1 C의 율속으로 500 사이클에서의 용량 유지율과 비표면적, 표면 산소 함량, 결정 결함의 상관관계를 그래프로 나타내었다. Figure 6(d-f)에 표기되어 있는 결정계수를 비교해보면 비표면적은 결정계수가 0.6068로 표면 산소 함량과 결정 결함에 대비하여 안정성에 미치는 영향이 적은 것을 확인할 수 있다. 표면 산소 함량과 결정 결함은 결정계수가 각각 0.9079, 0.9747로 1에 가까운 값을 가지며 더 높은 신뢰성을 가지는 것으로 판단된다. 따라서, 리튬 이온 이차 전지의 음극재에 있어서 강아지풀로부터 제조된 음극재는 열처리 온도를 조절함에 따라 이차 전지의 고용량, 고안정성에 영향을 미치는 중요 인자인 탄소재의 결정성 및 표면 산소 원소 제거가 가능한 것으로 여겨진다.



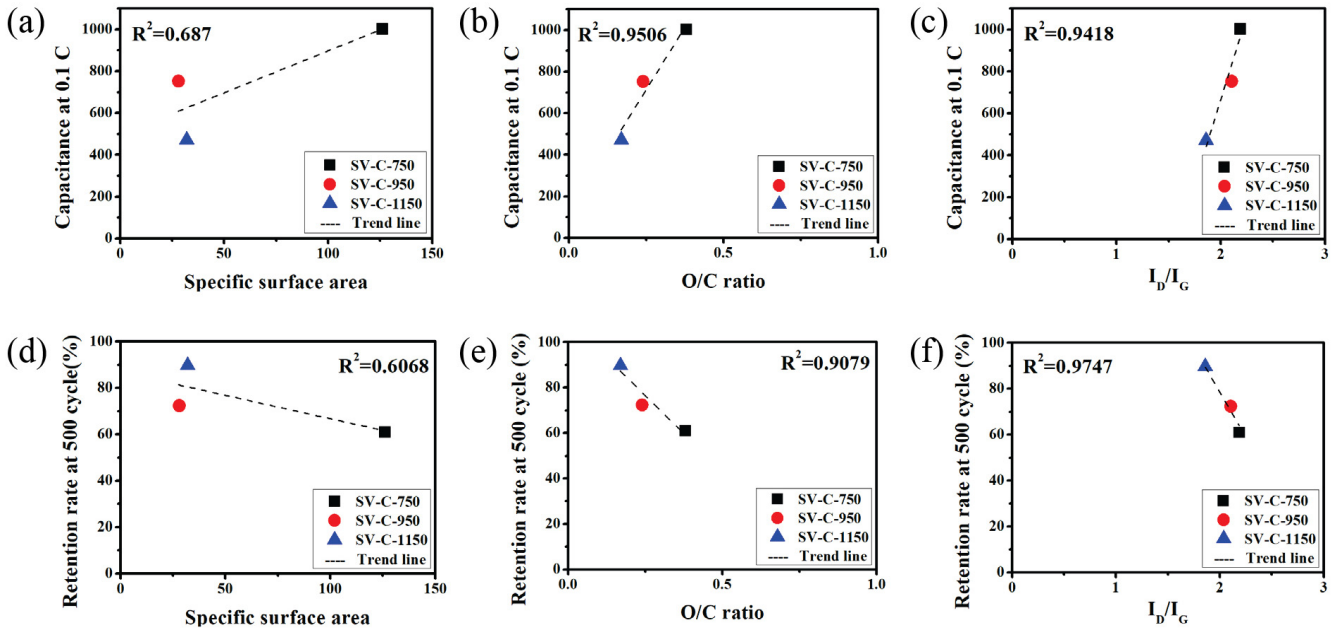


Figure 6. Correlations of capacitance at 0.1C according to the specific surface area (a), O/C ratio (b), and  $I_D/I_G$  (c), and Correlations of retention rate at 500 cycle with 1C according to the specific surface area (d), O/C ratio (e), and  $I_D/I_G$  (f) in different SV-Cs.

#### 4. 결 론

#### References

열처리 공정을 통해 제조된 강아지풀 기반 음극재로부터 리튬 이온 이차전지를 제조하였다. 열처리 온도가 750 °C에서 1150 °C로 증가할수록 탄소음극재의 표면 산소 함량이 23.76%에서 13.80%로 줄어들었으며,  $I_D/I_G$ 의 값이 2.187에서 1.859로 감소함으로 결정 결함이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

SV-C-750의 경우 결정성이 낮아 그 비정전용량은 높지만(1003.3 mAh/g at 0.1 C), 용량 유지율은 61.0% (at 500 cycles and 1 C)로 낮았다. 이에 비해 SV-C-1150의 경우 용량 유지율은 89.7% (at 500 cycles and 1 C)로 높지만, 결합 정도가 작아 활성점이 줄어들어 비정전용량이 471.7 mAh/g로 매우 낮은 것으로 확인되었다. 이는 강아지풀의 열처리 온도가 750 °C로 낮을 때 높은 비표면적(126 °C)과 함께 표면에 많이 존재하는 산소의 (-) 전하가 리튬을 끌어당기기 원활하여 용량이 커지는 것으로 여겨진다. 또한, 열처리온도가 1150 °C로 증가하면 탄소층이 축합되어 배열이 우수해짐에 따라 구조 결함이 감소하여 기공이 크게 줄어 비표면적(32 m<sup>2</sup>/g)이 감소한 것으로 확인되었다. 또한, 결함이 감소하여 결정성이 높아지게 되면 리튬 이온 이차 전지의 용량은 낮으나 용량유지율이 우수하게 나타나는 것으로 여겨진다.

본 연구범위에서, 열처리 온도에 따라 제조된 강아지풀 기반 탄소 음극재의 경우, 비표면적에 비해 표면 산소 함량과 결정성 등이 음극재의 전기화학적 특성에 더 높은 신뢰도를 갖는 것으로 나타났다.

#### 감 사

본 연구는 한국 산업기술평가관리원의 탄소산업기반조성사업(고순도 가스 분리용 탄소분자체 및 시스템 제조기술 개발: 20016789)의 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

1. C. Lim, S. Ha, N. Ha, S. G. Jeong, and Y. S. Lee., Plasma treatment of CFX: the effect of surface chemical modification coupled with surface etching, *Carbon Lett.*, **34**, 611-617 (2023).
2. S. Ha, D. Kim, C. H. Kwak, and Y. S. Lee., Surface modification technology and research trends of separators for lithium-ion Batteries, *Appl. Chem. Eng.*, **33**, 343-351 (2022).
3. E. V. Beletskii, M. A. Kamenskii, E. V. Alekseeva, A. I. Volkov, D. A. Lukyanov, D. V. Anishchenko, A. O. Radomtseu, A. A. Reveguk, O. V. Glumov, and O. V. Levin, One-step atmospheric plasma-assisted synthesis of FeOOH and FeOOH/ graphite high performance anode materials for lithium-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.*, **597**, 153698 (2022).
4. J. Cui, H. Zhang, Y. Liu, S. Li, W. He, J. Hu, and J. Sun, Facile, economical and environment-friendly synthesis process of porous N-doped carbon/SiOx composite from rice husks as high-property anode for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **334**, 135619 (2020).
5. Y. Ju, J. A. Tang, K. Zhu, Y. Meng, C. Wang, G. Chen, Y. Wei, and Y. Gao, SiOx/C composite from rice husks as an anode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **191**, 411-416 (2016).
6. J. Dan, C. Jin, L. Wen, G. Xu, X. Li, F. Sun, L. Zhou, and Z. Yue, A double-layer-coated graphite anode material for high-rate lithium-ion batteries, *Solid State Sci.*, **141**, 107220 (2023).
7. D. Kim, C. Lim, S. Kim, and Y. S. Lee, Fabrication and the electrochemical characteristics of petroleum residue-based anode materials, *Appl. Chem. Eng.*, **33**, 496-501 (2022).
8. X. Yang, C. Zhan, X. Ren, C. Wang, L. Wei, Q. Yu, D. Xu, D. Nan, R. Lv, W. Shen, F. Kang, and Z. H. Huang, Nitrogen-doped hollow graphite granule as anode materials for high-performance lithium-ion batteries, *J. Solid State Chem.*, **303**, 122500 (2021).
9. Y. Cao, M. Su, T. Bi, Y. Zhou, X. Zhan, and Q. Lin, Three-di-

- mensional graphitic hierarchical porous carbon-supported SnOx@nitrogen-doped carbon composite as high-performance lithium ion battery anode material, *J. Energy Storage*, **76**, 109783 (2024).
10. G. Shen, B. Li, Y. Xu, X. Chen, S. Katiyar, L. Zhu, L. Xie, Q. Han, X. Qiu, X. Wu, and X. Cao, Waste biomass garlic stem-derived porous carbon materials as high-capacity and long-cycling anode for lithium/sodium-ion batteries, *J. Colloid Interface Sci.*, **653**, 1588-1599 (2024).
  11. J. H. Lin and C. Y. Chen, Thickness-controllable coating on graphite surface as anode materials using glucose-based suspending solutions for lithium-ion battery, *Surf. Coat. Technol.*, **436**, 128270 (2022).
  12. S. Ha, S. G. Jeong, C. Lim, C. G. Min, and Y. S. Lee, Application of thermally fluorinated multi-wall carbon nanotubes as an additive to an Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> lithium ion battery, *Nanomaterials*, **13**, 995 (2023).
  13. K. Chen, F. Gu, J. Xiong, H. Yu, Y. Du, and Y. Song, NiO/nitrogen-oxygen co-doped carbon nanoflower composites based on covalent organic frameworks for lithium-ion battery anodes, *J. Alloys Compd.*, **924**, 166524 (2022).
  14. T. Rong, Y. Yuan, H. Yu, H. Zuo, and Q. Xue, Research on anthracite-derived graphite flakes prepared by molten salt electrolysis as anode materials for high-performance lithium-ion batteries, *Fuel Process. Technol.*, **252**, 107992 (2023).
  15. F. Zhao, M. Zhao, Y. Dong, L. Ma, Y. Zhang, S. Niu, and L. Wei, Facile preparation of micron-sized silicon-graphite carbon composite as anode material for high-performance lithium-ion batteries, *Powder Technol.*, **404**, 117455 (2022).
  16. Z. Ren, S. Liu, J. Chen, Y. Yu, Q. Shang, S. Fakudze, C. Liu, P. Zhou, and Q. Chu, One-step synthesis of interface-coupled Si@SiOx @C from whole rice-husks for high-performance lithium storage, *Electrochim. Acta*, **402**, 139556 (2022).
  17. N. Liu, K. Huo, M. T. McDowell, J. Zhao, and Y. Cui, Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes, *Sci. Rep.*, **3**, 1919 (2013).
  18. S. Ha, K. Hwang, D. Kim, S. Yoon, and Y. S. Lee, Multiple performance enhancements with one effect: Improving the electrochemical performance of SiOx coated with specific aromatic compounds, *J. Ind. Eng. Chem.*, **117**, 188-195 (2023).
  19. T. Rong, Y. Yuan, H. Yu, H. Zuo, and Q. Xue, Research on anthracite-derived graphite flakes prepared by molten salt electrolysis as anode materials for high-performance lithium-ion batteries, *Fuel Process. Technol.*, **252**, 107992 (2023).
  20. Z. Cheng, B. Tu, Y. Wu, and H. Huang, High-pressure and high-temperature synthesis of black phosphorus-graphite anode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **473**, 143510 (2024).
  21. D. Feng, Y. Li, X. Qin, L. Zheng, B. Guo, W. Dai, N. Song, L. Liu, Y. Xu, Z. Tang, and T. Gao, Biomass derived porous carbon anode materials for lithium-ion batteries with high electrochemical performance, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **19**, 100488 (2024).
  22. J. Niu, Y. Liu, X. Wang, J. Liu, Z. Zhao, X. Liu, K. K. Ostrikov, Biomass-derived bifunctional cathode electrocatalyst and multi-adaptive gel electrolyte for high-performance flexible Zn-Air batteries in wide temperature range, *Small*, **19**, e2303727 (2023).
  23. S. Ha, S. G. Jeong, S. Myeong, C. Lim, and Y. S. Lee, High-performance CO<sub>2</sub> adsorption of jellyfish-based activated carbon with many micropores and various heteroatoms, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **76**, 102589 (2023).
  24. B. Wang, H. Liu, Y. Liu, Z. Sun, X. Chen, and A. Hein, Patterns of spread and adoption of millet agriculture along the eastern rim of the Tibetan Plateau: Archaeobotanical evidence from Houzidong, Southwest China (4200-4000 cal. BP), *J. Archaeol. Sci.*, **35**, 100448 (2023).
  25. C. Chen, Y. Huang, Z. Meng, J. Zhang, M. Lu, P. Liu, and T. Li, Insight into the rapid sodium storage mechanism of the fiber-like oxygen-doped hierarchical porous biomass derived hard carbon, *J. Colloid Interface Sci.*, **588**, 657-669 (2021).
  26. R. Yan, K. Wang, X. Tian, X. Li, T. Yang, X. Xu, Y. He, S. Lei, and Y. Song, Heteroatoms in situ doped hierarchical porous hollow activated carbons for high performance supercapacitor, *Carbon Lett.*, **30**, 331-344 (2020).
  27. Y. Wang, D. Bai, X. Luo, and Y. Zhang, Effects of *Setaria viridis* on heavy metal enrichment tolerance and bacterial community establishment in high-sulfur coal gangue, *Chemosphere*, **351**, 141265 (2024).
  28. C. Lim, S. G. Jeong, S. Ha, N. Ha, S. Myeong, and Y. S. Lee, Unique CO<sub>2</sub> adsorption of pine needle biochar-based activated carbons by induction of functionality transition, *J. Ind. Eng. Chem.*, **124**, 201-210 (2023).
  29. P. Rajkumar, V. Thirumal, G. Radhika, K. Yoo, and J. Kim, Facile preparation of bio waste derived porous carbon for high performance electrode material for energy storage applications: Li ion capacitor and Li ion batteries, *Biomass Convers. Biorefin.*, Doi:10.1007/s13399-024-05300-2.2024.01.05.
  30. C. Lim, C. H. Kwak, Y. Ko, and Y. S. Lee, Mesophase pitch production from fluorine-pretreated FCC decant oil, *Fuel*, **328**, 125244 (2022).
  31. J. H. Cho, J. H. Kim, Y. S. Lee, J. S. Im, and S. C. Kang, Preparation and characterization of pitch based coke with anisotropic microstructure derived from pyrolysis fuel oil, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 640-646 (2021).
  32. C. Lim, S. Ha, S. Myeong, N. Ha, C. G. Min, and Y. S. Lee, Production of needle cokes via mild condition co-pyrolysis of FCC-DO and PFPE, *Fuel*, **360**, 130622 (2024).
  33. T. K. Whang, J. H. Kim, J. S. Im, and S. C. Kang, Effect of low temperature heat treatment on the physical and chemical properties of carbon anode materials and the performance of secondary batteries, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 83-90 (2021).
  34. J. U. Hwang, J. D. Lee, and J. S. Im, Electrochemical properties of needle coke through a simple carbon coating process for lithium ion battery, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 514-519 (2020).
  35. N. Ha, S. G. Jeong, C. Lim, S. Ha, C. G. Min, Y. Choi, and Y. S. Lee, Preparation and electrochemical characteristics of waste-tire char-based CFX for lithium-ion primary batteries, *Carbon Lett.*, **33**, 1013-1018 (2023).
  36. S. Ha, C. Lim, C. G. Min, S. Myeong, N. Ha, and Y. S. Lee, Improved energy and power density of a Li/CFX primary battery through control of the C-F bonds with thermobaric modifications, *J. Ind. Eng. Chem.*, **133**, 525-532 (2024).
  37. C. Lim, Y. Ko, C. H. Kwak, S. Kim, and Y. S. Lee, Mesophase pitch production aided by the thermal decomposition of polyvinylidene fluoride, *Carbon Lett.*, **32**, 1329-1335 (2022).
  38. M. J. A. Ahmad, A. Telfah, Q. M. Al-Bataineh, C. J. Tavares, and R. Hergenröder, Nanoparticles positioning effect on properties of (PS-PANI/NiNPs) nanocomposite films, *Polym. Adv. Technol.*, **34**, 110-119 (2023).
  39. N. Ha, C. Lim, C. G. Min, S. Myeong, and Y. S. Lee, Improved

- discharge capacities for lithium ion batteries containing needle cokes doped with oxygen via ozonation, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **35**, 252 (2024).
40. V. Bernal, L. Giraldo, and J. C. Moreno-Piraján, Physicochemical properties of activated carbon : Their effect on the absorption of pharmaceutical compounds and adsorbate-adsorbent interactions, *C*, **4**, 62 (2018).
41. G. I. Razdyakonova, O. Kokhanovskaya, V. A. Likholobov, Influence of environmental conditions on carbon black oxidation by reactive oxygen intermediates, *Procedia Eng.*, **113**, 43-50 (2015).

**Authors**

- Dong Ki Kim; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; motif99@o.cnu.ac.kr
- Chaehun Lim; M.Sc., Ph.D. Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; 201502629@o.cnu.ac.kr
- Seongjae Myeong; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; seongj99@o.cnu.ac.kr
- Naeun Ha; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; naen0216@o.cnu.ac.kr
- Chung Gi Min; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; 201702442@o.cnu.ac.kr
- Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; youngslee@cnu.ac.kr