

리튬이온전지용 소프트카본 음극 소재의 인산 처리에 대한 연구

조용남^{†,††} · 이은영[†] · 박민식[†] · 홍기주^{†††} · 이상익^{†††} · 정후영^{††††} · 이종훈^{††††} ·
오승모^{††} · 김영준^{†,*}

[†]차세대전지연구센터 전자부품연구원, ^{††}화학생명공학부 서울대학교,
^{†††}기술연구소GS에너지, ^{††††}기계 · 신소재공학부 울산과학기술대학교

(2012년 9월 4일 접수 : 2012년 10월 21일 채택)

A Study on the H₃PO₄-Treated Soft Carbon as Anode Materials for Lithium Ion Batteries

Yong-Nam Jo^{†,††}, En-Young Lee[†], Min-Sik Park[†], Ki-Joo Hong^{†††}, Sang-Ick Lee^{†††},
Hu-Young Jeong^{††††}, Zonghoon Lee^{††††}, Seung M. Oh^{††}, and Young-Jun Kim^{†,*}

[†]Advanced Batteries Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam, Gyeonggi 463-816, Korea

^{††}Department of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

^{†††}Advanced Battery Materials Team R&D Center, GS Energy, Daejeon 305-380, Korea

^{††††}School of Mechanical & Advanced Materials Engineering, UNIST, Ulsan 689-798, Korea

(Received September 4, 2012 : Accepted October 21, 2012)

초 록

코크스와 인산을 혼합한 뒤 900°C에서 열처리하여 제조한 소프트카본의 구조적 특성 변화와 리튬이온전지용 음극 소재로서의 전기화학적 특성을 평가하였다. 입자 단면의 EDS 분석으로 phosphorus는 입자 내부에 전체적으로 존재하기는 하나 표면에 편재해 있었으며, PO_x(0 < x ≤ 4)의 결합 형태로 존재하고 있음을 XPS 분석을 통해 확인하였다. 인산 처리한 소프트카본의 방전 용량은 390 mAh g⁻¹ 이상으로 인산을 처리하지 않은 소프트카본(336 mAh g⁻¹)보다 증가하였으며, 인산 처리량이 증가함에 따라 방전 용량이 증가하는 경향성을 나타내었다. 방전 용량 증가는 0.5 V vs. Li/Li⁺ 이상에서 발현되는 용량 증가에 의한 것임을 확인하였고, 인산 처리로 생성된 PO_x(0 < x ≤ 4) 결합에 의해 소프트카본 내부에 생성된 나노 기공에 의한 것임을 충전 종료 전 위별 실험을 통해 확인하였다. 또한 인산 2 wt%로 처리한 소프트카본이 가장 우수한 수명 특성을 나타내었다.

Abstract : Soft carbons are prepared by heat-treatment of cokes with different amounts of phosphoric acid (2, 4.5, and 10 wt% vs. cokes) at 900°C to be used as anode materials for lithium ion batteries. From electrochemical measurements combined with structural analyses, we confirm that abundant nano-pores are existed in the microstructure of soft carbons prepared with the phosphoric acid, which are responsible for further lithium ion storage. Significant increase in reversible capacity of soft carbon is attained in proportion to added amount of the phosphoric acid. We also demonstrate the effect of structural modification with phosphoric acid on electrochemical performance of soft carbon to elucidate the origin of additional capacity.

*E-mail: yjkim@keti.re.kr

Keywords : Lithium ion batteries, Soft carbon, Phosphoric acid, Anode material, Phosphorus

1. 서 론

탄소계 소재는 리튬이온전지가 1991년 Sony에 의해 처음으로 상용화된 이후 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 음극 소재이며, 현재는 가역 용량이 높고 생산 단가가 낮은 천연 흑연이 가장 많이 사용되고 있다.^{1,2)} 하지만 천연 흑연의 이론 용량은 372 mAh g^{-1} 로 제한적이고, 고결정성의 구조적 특성으로 인해 출력 특성이 좋지 않으며, 전해액과의 부반응으로 장수명 특성이 저하되고 열적 안정성이 나쁘다는 단점이 있다. 특히 최근에 리튬이온전지는 기존의 휴대용 전원기기에서 전동공구(power tool), 전기자동차(electrical vehicle), 에너지저장시스템(energy storage system) 등으로 그 사용영역이 확장됨에 따라 고용량, 고출력, 고안전성의 리튬이온전지 개발에 대한 요구가 증가하고 있어, 음극 소재에 대한 성능 개선 및 천연 흑연을 대체할 수 있는 새로운 음극 소재 개발이 요구되고 있다. 이에 현재 상용화된 하이브리드 전기자동차(hybrid electrical vehicle)용 리튬이온전지의 음극 소재로 사용되는 소프트카본은 고출력과 장수명 특성, 열안정성이 흑연 소재보다 우수하여 주목을 받고 있다.³⁻⁵⁾

소프트카본은 일반적으로 석유계 피치나 코크스를 $700\sim 1500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리한 것을 말하며, nano domain의 결정 구조로 발달한 비정질의 구조적 특성을 나타낸다. 또한 2500°C 이상의 온도에서 열처리하면 흑연 구조로 변하는 특징이 있다. 소프트카본의 미세구조는 열처리 온도에 따라 달라지며, 이로 인해 열처리 온도에 따른 소프트카본의 구조적 특성과 전기화학적 반응 특성에 대한 보고가 많이 되었다.⁶⁻⁸⁾ 특히 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리한 소프트카본은 흑연의 이론 용량인 372 mAh g^{-1} 보다 높은 방전 용량을 나타내어 소프트카본의 구조적 특성과 리튬 이온과의 반응 기구에 대한 연구 결과가 보고되었다. Sato et al.은 HRTEM과 ^7Li -NMR 분석으로 리튬 이온의 저장 공간인 extra covalent site에 대해 보고하였으며,⁹⁾ Dahn et al.은 700°C 에서 열처리한 소프트카본 내에 존재하는 hydrogen에 리튬 이온이 결합하여 방전 용량이 증가하였다고 보고하였고,¹⁰⁾ NMR 분석으로 충전 상태의 소프트카본에 저장된 리튬은 ionic state임이 Tatsumi et al.에 의해 보고되었다.¹¹⁾ 또한 전구체 종류에 따른 소프트카본의 전기화학적 특성에 대한 연구도 많이 진행되었다.¹²⁻¹⁵⁾ 하지만 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 소프트카본은 가역 용량이 높아 주목을 많이

받았지만 출력과 수명 특성이 우수하지 못하여 아직까지는 리튬이온전지의 음극 소재로는 사용되지 못하고 있는 상황이며, 현재 음극 소재로 사용되는 소프트카본은 가역 용량이 250 mAh g^{-1} 이하로 제한적이며 소프트카본의 전기화학적 성능을 개선시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 소프트카본의 전구체인 코크스에 인산을 혼합하여 열처리하는 인산 처리된 소프트카본을 제조하였으며, 인산 처리량에 따른 소프트카본의 구조적 특성과 전기화학적 성능 변화를 분석하였으며, 아울러 두 특성간의 상관 관계에 대해 연구하였다.

2. 실험

코크스와 인산(sigma-aldrich, 85 wt%)을 코크스 중량에 대하여 각각 2, 4.5, 10 wt%의 중량비로 homogenizer(SMT HF93)에서 1시간 동안 교반하여 코크스와 인산의 혼합물을 제조한 뒤, N_2 분위기에서 900°C 의 온도로 2시간 동안 열처리하여 소프트카본을 제조하였다. 인산 처리한 소프트카본의 구조적, 전기화학적 특성 변화를 알아보기 위해 인산을 혼합하지 않은 코크스를 동일한 열처리 과정으로 제조하였다(Fig. 1). 이렇게 제조한 소프트카본은 다음과 같이 SC(인산 0 wt%), SC-HPO-1(2 wt%), SC-HPO-2(4.5 wt%), SC-HPO-3(10 wt%)으로 명명하였다. 소프트카본의 비표면적은 비표면적 측정기(surface area analyser, Micromeritics Tristar II 3020)를 이용하여

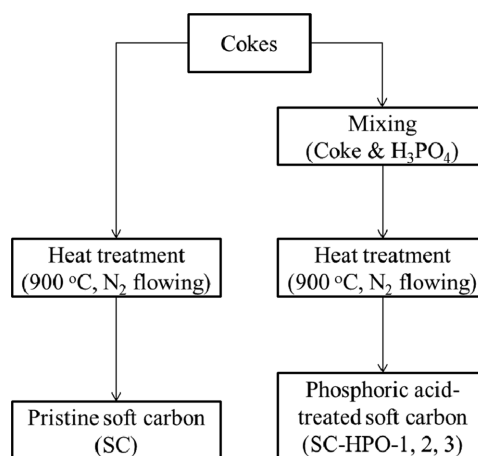


Fig. 1. A flow chart for the synthetic processes of phosphoric acid-treated soft carbons.

측정하였고, 입도분석기(particle size analyser, Microtrac S3500)로 입자의 크기와 분포를 측정하였다. 입자 표면 형상은 집속광 전자주사현미경(focused ion beam combined with a scanning electron microscopy, FIB-ESEM, FEI Quanta 3D FEG)을 이용하여 측정하였으며, 전자총이 Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)인 X-ray 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, Pananalytical Empyrean), spherical aberration correction(C_s)이 부착되어 있고 가속 전압 200 KV에서 측정하는 고분해능 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM, JEOL JEM-2100F), 523 nm의 레이저를 사용하는 라만 분광기(Dispersive Raman spectrometer, Bruker Senterra)을 이용하여 소프트카본의 구조를 관찰하였다. 소프트카본의 입자 내부에 존재하는 phosphorus의 분포를 확인하기 위하여 입자단면제조기(cross-section polisher, JEOL SM-09010)로 소프트카본의 입자 단면을 제조하여, energy dispersive spectroscopy(EDS, Oxford Inca)로 소프트카본 입자 단면의 carbon과 phosphorus의 atomic ratio를 측정하였으며, 입자 표면과 내부에 존재하는 phosphorus의 산화 상태는 X-선 광전자 분광기(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo Scientific K-alpha)에서 Ar⁺ etching을 각각 0, 1800, 3600 초 동안 실시한 뒤 측정하였다. 이 때 Ar⁺ etching 조건은 가속 전압 2 KeV, 이온빔 전류를 0.1 mA로 하였다.

소프트카본의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 전극은 소프트카본과 바인더인 SBR(styrene butadiene rubber), CMC(carboxymethyl cellulose)를 96:2:2의 중량비로 혼합하고, 이 혼합물을 용매인 증류수에 분산하여 슬러리를 제조한 뒤 doctor blade를 이용하여 두께가 10 μm 인 구리 호일에 코팅하여 제조하였다. 코팅된 전극은 80°C의 오븐에서 1시간 동안 건조하여 물을 제거한 뒤 1.0 g cc⁻¹의 전극밀도로 압착하였다. 전극에 잔존하는 물을 제거하여 위하여 진공오븐에서 120°C의 온도로 12시간 동안 건조한 뒤, 직경 12 mm의 크기로 펀칭하여 비이커형 반쪽 전지를 제작하였다. 상대 전극으로는 리튬 포일을 사용하였으며, 분리막으로는 16 μm 두께의 polyethylene을 사용하였다.

전해질은 ethylene carbonate(EC)와 ethylmethyl carbonate(EMC)가 부피비 1:2로 혼합된 용매에 1.0 M lithium hexafluoro phosphate(LiPF₆)가 용질로, 1 wt%의 vinylene carbonate(VC)가 첨가제로 녹아있는 것을 사용하였다. 반쪽 전지는 이슬점 온도가 -45°C 이하로 유지되는 드라이 룸에서 제작되었다. 전기화학 평가는 제작된 반쪽 전지를 23°C에서 12시간 동안 aging 한 뒤 0.2 CmA의 속도로 0.005 V vs. Li/Li⁺까지 정전류로 충전한 뒤 0.005 V vs. Li/Li⁺에서 0.01 CmA의 전류 값일 때 종료되는 정전압 충전을 하였으며, 0.2 CmA의 속도로 2.0 V vs. Li/Li⁺에서 종료되는 정전류 방전을 하여 측정하였다. 이 때 각 소프트카본의 1 C 값을 350 mAh g⁻¹로 가정하고 위의 방법으로 충방전하여 각각 SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3의 1 C 값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

인산 처리한 소프트카본의 물성과 표면상태 변화를 확인하기 위하여, 비표면적과 입자 크기, 표면 형상을 관찰하여 각각 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. 소프트

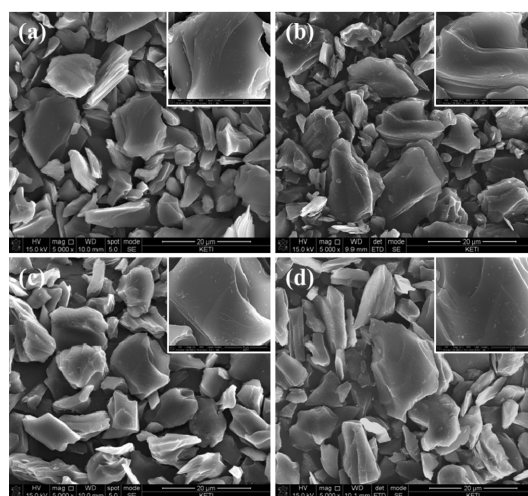


Fig. 2. FESEM images for (a) SC, (b) SC-HPO-1, (c) SC-HPO-2, and (d) SC-HPO-3.

Table. 1 The physical properties of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3

Soft carbons	Amount of treated H ₃ PO ₄ (wt%, vs. coke)	Specific surface area (m ² g ⁻¹)	Particle size (μm)		
			d10	d50	d90
SC	0	2.2	6.1	10.7	18.5
SC-HPO-1	2	2.6	6.9	11.1	17.7
SC-HPO-2	4.5	2.2	6.9	11.7	19.6
SC-HPO-3	10	2.8	7.4	12.7	21.2

트카본의 비표면적은 인산 처리의 영향이 없었지만, 입자 크기는 인산 처리 후 증가하는 것을 확인하였으며 인산 처리량에 비례하여 증가하는 경향성을 나타내었다(Table 1). 한편 FIB-ESEM으로 관찰한 소프트카본은 모두 무정형이며 표면 형상의 변화는 관찰되지 않아(Fig. 2), 인산 처리가 소프트카본의 표면에는 별다른 변화를 일으키지 않았다는 것을 알 수 있었다. 인산 처리로 소프트카본의 구조 변화가 일어났는지를 확인하여 위하여 HRTEM과 XRD를 측정하여 그 결

과를 각각 Fig. 3(a)와 (b)에 나타내었다. Fig. 3(a)에 나타낸 소프트카본의 HRTEM 사진은 결정성이 낮은 전형적인 소프트카본의 구조를 보여주고 있다. Nano domain의 결정 구조를 가지고 있으며, (002) 방향으로의 graphene layer의 적층 구조는 10개 층 이내로 발달되었으며, inset 사진으로 나타낸 electron diffraction pattern에서도 확인할 수 있듯이 적층의 방향성도 일정하지 않은 것을 알 수 있다. 이와 같이 인산 처리한 소프트카본의 미세구조 변화는 HRTEM으로 관찰

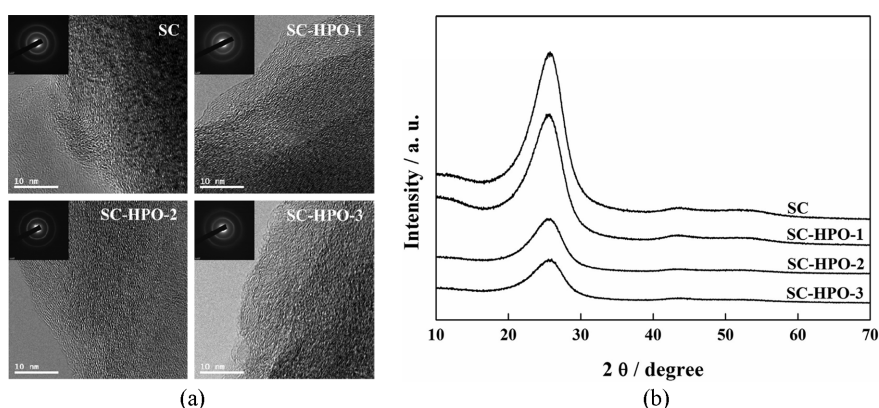


Fig. 3. (a) HRTEM images combined with SAED patterns (inset) and (b) XRD patterns for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

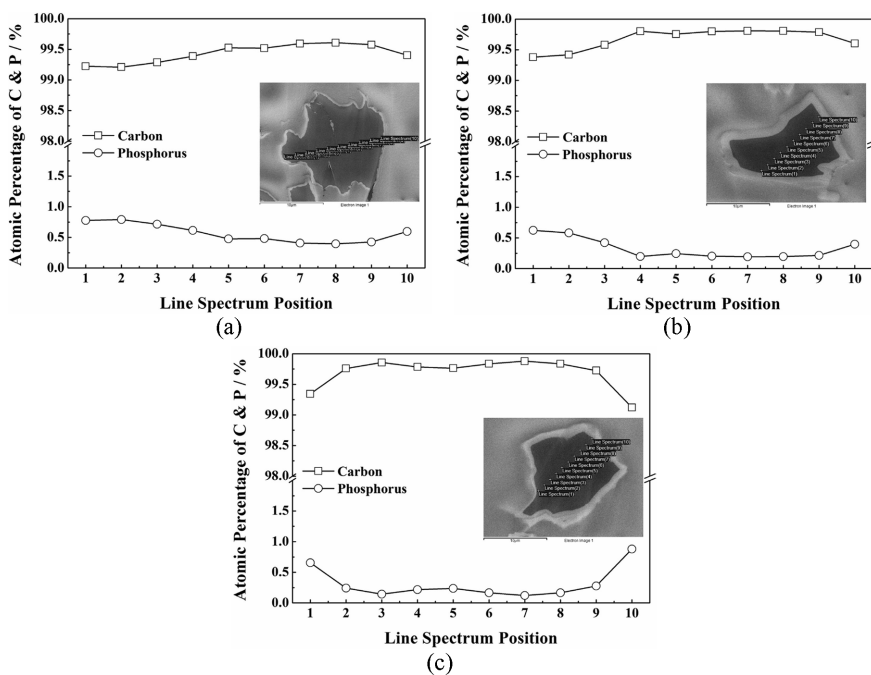


Fig. 4. The atomic ratio of carbon and phosphorus detected by EDS on the cross-sections (inset) for (a) SC-HPO-1, (b) SC-HPO-2, and (c) SC-HPO-3.

할 수 없었지만, Fig. 3(b)에 나타낸 XRD 결과는 인산 처리로 소프트카본의 구조 변화가 있음을 알 수 있다. 인산 처리한 소프트카본의 (002) peak 강도가 처리하지 않은 시료에 비해 낮으며, 인산 처리량이 증가함에 따라 peak의 강도는 더 낮아지고 있음을 확인할 수 있었다. 즉 (002) 방향으로의 결정 발달이 인산 처리로 인해 낮아졌음을 나타내며, 인산 처리량이 많을수록 그 정도는 더 심하였다. 또한 라만 스펙트럼의 ID/IG 값을 비교한 결과(SC:0.8, SC-HPO-1:1.01, SC-HPO-2:1.05, SC-HPO-3:1.17)도 XRD 측정 결과와 같이 소프트카본의 결정성이 인산 처리량에 비례하여 낮아지는 경향성을 나타내었다.

인산 처리가 소프트카본의 결정성을 변화시킨 원인을 확인하기 위하여 입자 단면 제조기로 SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3 입자의 단면을 제조하여, EDS로 입자 단면에서 측정되는 carbon과 phosphorus의 atomic ratio를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. EDS 측정은 입자 단면의 양 끝에서 일직선으로 연결되는 10개 지점에서 수행하였으며, 모든 지점에서 phosphorus가 측정되어 입자 내부에 전체적으로 phosphorus가 존재하고 있는 것을 확인하였으나,

phosphorus의 atomic ratio는 입자 표면에서 내부로 갈수록 낮아지는 결과를 나타내었다. 이는 코크스와 인산의 혼합물을 열처리 하는 동안 phosphorus가 입자의 표면에서 내부로 확산하였기 때문에 나타난 결과임을 알 수 있다.

인산은 phosphorus와 oxygen의 결합으로 만들어진 화합물이기 때문에 인산 처리한 소프트카본에 존재하는 phosphorus는 oxygen과 결합되어 있을 수 있어, phosphorus의 산화 상태를 XPS로 측정하였다. 이 때 입자 표면과 내부에 존재하는 phosphorus의 산화 상태를 비교하기 위해 2 KeV의 가속 전압과 1 mA의 이온 빔 전류 조건으로 Ar^+ etching을 각각 0, 1800, 3600 sec 수행한 뒤 XPS 분석을 수행하였다. Fig. 5(a)는 Ar^+ etching을 하지 않고 XPS를 측정한 것으로 입자의 표면에 존재하는 phosphorus의 P 2p binding energy를 나타낸 것이며, 측정된 binding energy는 128~136 eV의 범위에서 관찰되었다. 이 binding energy는 elemental phosphorus의 binding energy인 129.6 eV보다 높아, elemental phosphorus는 거의 존재하지 않고 oxygen과 결합한 상태로 존재하고 있다는 것을 알 수 있었다. 한편 N_2 분위기에서 열처리하

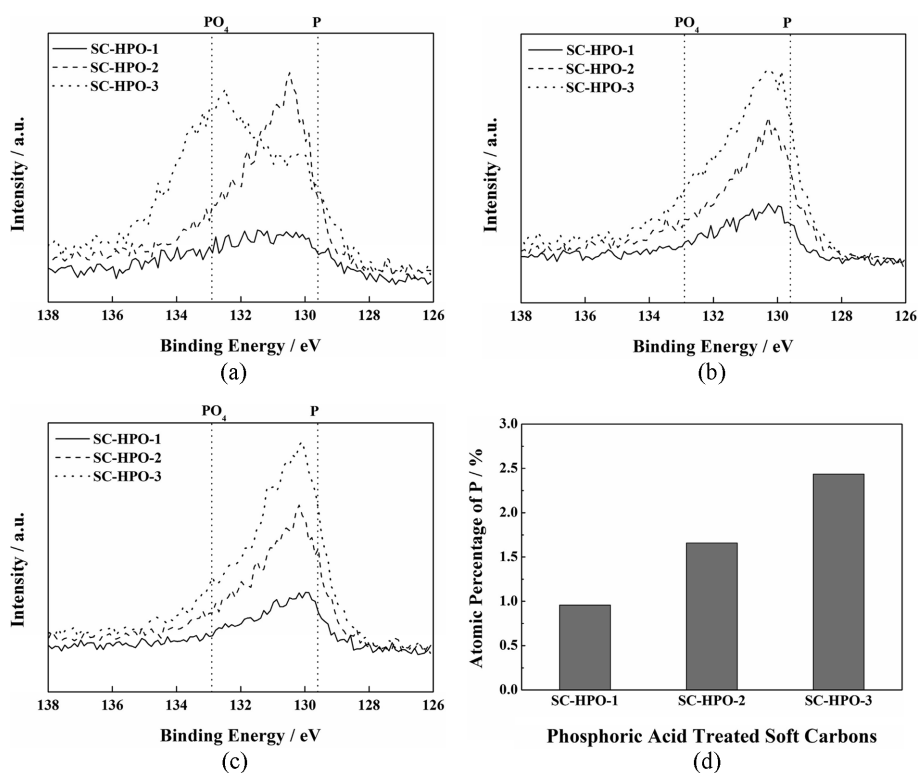


Fig. 5. The XPS spectra of P 2p for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 after Ar^+ etching; (a) Etching time = 0 sec (b) 1800 sec, (c) 3600 sec, and (d) atomic ratio of phosphorus.

였기 때문에 phosphate에 의한 binding energy (132.9 eV)를 가지는 phosphorus는 존재하지 않는다는 것은 134 eV 이상에서 peak의 강도가 거의 나타나지 않는 것으로부터 알 수 있어, 표면에 존재하는 phosphorus는 P-O 결합이 부분적으로 없어진 PO_x ($0 < x \leq 4$) 형태임을 알 수 있다.^{16,17} 한편 인산 처리량에 따른 binding energy를 비교하면 SC-HPO-1과 SC-HPO-2의 binding energy는 130~132 eV 범위에서 강도가 가장 높은 유사한 peak 형태를 보이는 반면, SC-HPO-3는 133~134 eV 범위에서 강도가 가장 높아 다른 산화 상태의 phosphorus가 있다는 것을 알 수 있다. 이는 SC-HPO-3의 표면에는 P-O 결합이 부분적으로 없어진 것과 반응하지 않고 남은 phosphate가 같이 존재하고 있음을 나타낸다. Ar^+ etching을 1800 sec와 3600 sec 수행한 뒤 XPS를 측정된 결과는 각각 Fig. 5(b)와 (c)에 나타내었다. SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3 입자를 Ar^+ etching한 뒤 측정된 binding energy는 유사한 결과를 나타내어, phosphorus는 인산 처리량과 표면에서의 깊이에 관계없이 유사한 산화 상태임을 알 수 있었다. SC-HPO-1과 SC-HPO-2는 Ar^+ etching에 관계없이 입자 표면과 내부의 phosphorus의 binding energy는 유사한 형태를 보이고 있어 phosphorus는 표면과 내부에 동일한 PO_x ($0 < x \leq 4$) 형태로 존재함을 알 수 있다. 반면 SC-

HPO-3는 Ar^+ etching 이후 132 eV 부근에서 관찰되었던 peak이 없어져, 입자 표면과 내부에 존재하는 phosphorus는 다른 형태임을 알 수 있었다. 이는 XRD pattern에서도 확인할 수 있듯이 SC-HPO-2의 (002) peak의 강도는 SC-HPO-1에 비해 크게 감소하였으나 SC-HPO-3과는 유사하였는데, 이는 10 wt%로 인산 처리를 할 경우 혼합된 인산은 열처리 과정 동안 PO_x ($0 < x \leq 4$) 형태로 변하지 않고 phosphate가 표면에 잔존하여, 모든 인산이 소프트카본의 구조 변화에 영향을 주지 못하였기 때문이라는 것을 알 수 있다. 한편 Fig. 5(d)에 나타낸 phosphorus의 atomic ratio는 Ar^+ etching을 3600 sec 동안 수행한 뒤 측정된 P 2p peak으로부터 계산한 것으로, 인산 처리량이 증가함에 따라 atomic ratio가 증가하여 입자 내부에 존재하는 PO_x ($0 < x \leq 4$)는 인산 처리량에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. 이렇게 입자 내부의 PO_x ($0 < x \leq 4$)는 carbon과 결합한 형태로 존재하고 있음을 phosphate와 흑연을 열처리한 결과에 대해 보고한 문헌을 통해 알 수 있다.^{18,19} Phosphate를 흑연과 열처리하면 흑연 표면에 C-O-P 결합이 형성되어 흑연의 표면 산화를 억제하는 효과를 나타낸다는 연구가 많이 진행되었는데, 이 때 phosphorus의 산화 상태는 본 연구에서 측정된 것과 유사한 결과를 나타내고 있다. 위의 결과로 인산 처리로 소프트카본의 구조 변화

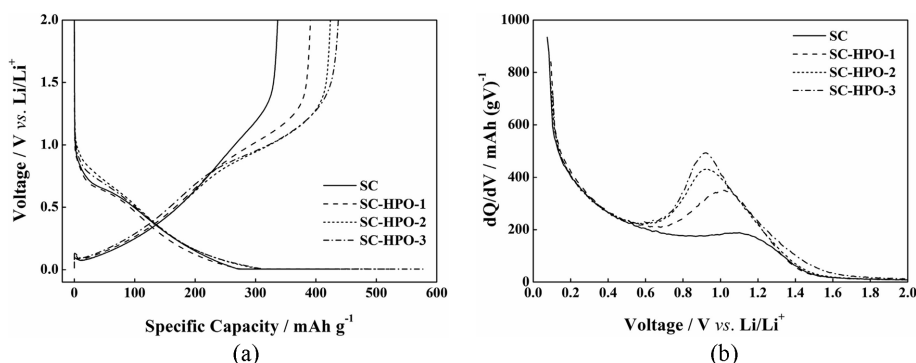


Fig. 6. (a) The voltage profiles for the first cycle and (b) differential capacity plots of the first discharge for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

Table 2. The electrochemical properties of SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3

Soft carbons	First cycle			Discharge capacity (mAh g ⁻¹)	
	Charge (mAh g ⁻¹)	Discharge (mAh g ⁻¹)	ICE* (%)	≤ 0.5 V vs. Li/Li ⁺	> 0.5 V vs. Li/Li ⁺
SC	436	336	77.1	171	165
SC-HPO-1	488	391	80.1	167	224
SC-HPO-2	525	423	80.6	172	251
SC-HPO-3	577	437	75.7	157	280

ICE: initial coulombic efficiency

가 일어나는 과정은 다음과 같이 정리할 수 있다. 코크스에 혼합된 phosphate는 열처리 과정 동안 P-O 결합이 부분적으로 없어지며 입자 내부로 이동하여 carbon과 결합, C-O-P 결합을 형성하며 이 결합은 인산 처리량이 많을수록 증가한다. 또 C-O-P 결합은 열처리 과정 동안 소프트카본의 결정 성장을 억제하여 인산 처리 후 소프트카본의 결정성이 낮아지게 되며, 인산 처리량의 증가에 따라 결정성도 낮아지게 된다는 것을 알 수 있다.

인산 처리한 소프트카본의 구조 변화로 인한 전기화학적 특성 변화를 확인하기 위하여 충방전 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)는 0.2 CmA의 전류로 충방전했을 때 소프트카본의 전위 변화를 나타낸 것이다. SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3의 충전과 방전 용량 모두 SC에 비해 증가하였으며, 인산 처리량에 비례하여 증가하였다. 또한 방전 시 0.5 V vs. Li/Li⁺ 이상에서 발현되는 용량이 인산 처리로 인해 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 방전 시 각 전위에서의 방전 용량의 차이를 확인하기 위하여 첫 번째 방전 전위의 differential capacity plot을 Fig. 6(b)에 도시하였다. 전위가 0.5 V vs. Li/Li⁺ 이하에서 발현되는 방전 용량은 인산 처리에 관계없이

유사한 반면, 0.5 V vs. Li/Li⁺ 이상에서는 인산 처리한 소프트카본의 방전 용량이 증가하였으며, 인산 처리량에 비례하여 증가하였다. Table 2에 정리한 첫 번째 충방전 결과에서 알 수 있듯이, SC-HPO-1과 SC-HPO-2는 SC에 비해 방전 용량은 증가하고 충방전 효율은 높아졌으나 SC-HPO-3의 경우 방전 용량은 증가하였지만 효율은 감소하였다. 이는 SC-HPO-3의 입자 표면에 잔존하고 있는 phosphate에 의해 표면에서의 비가역 반응이 증가하였기 때문인 것으로 예측된다. 한편 0.5 V vs. Li/Li⁺까지 방전 용량은 모든 소프트카본이 157~172 mAh g⁻¹로 유사하지만, 0.5~2.0 V vs. Li/Li⁺의 범위에서 발현되는 방전 용량은 인산 처리로 증가하였으며 인산 처리량에 비례하여 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 인산 처리로 소프트카본에 추가적인 리튬 이온의 저장 공간이 생성되었음을 나타내는 것이며, 이곳에 저장된 리튬 이온은 0.5 V vs. Li/Li⁺ 이상에서 탈리된다는 것을 나타내는 것이다.

인산 처리한 소프트카본의 0.5 V vs. Li/Li⁺ 이상에서 방전 용량 증가에 상응하는 리튬 이온의 삽입 전위를 분석하기 위하여 SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3에 대해 충전 종료 전위를 각각 0.005, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 V vs. Li/Li⁺로 다르게 하여 충방전

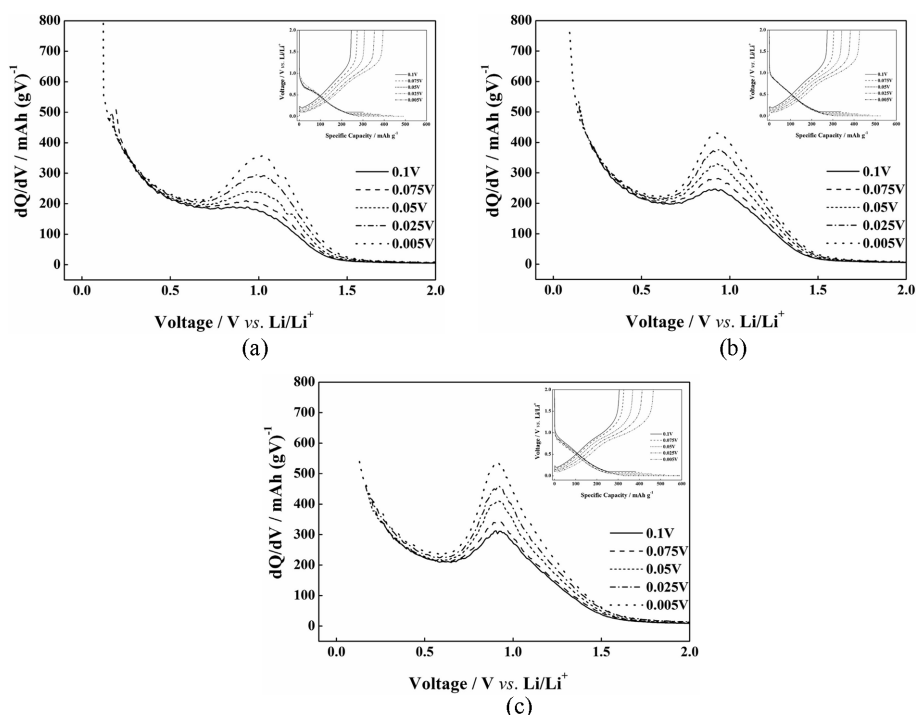


Fig. 7. The differential capacity plots for the first discharge of (a) SC-HPO-1, (b) SC-HPO-2, and (c) SC-HPO-3 with different cut-off voltages such as 0.1, 0.075, 0.05, 0.025, and 0.005 V vs. Li/Li⁺. Corresponding voltage profiles are given in inset.

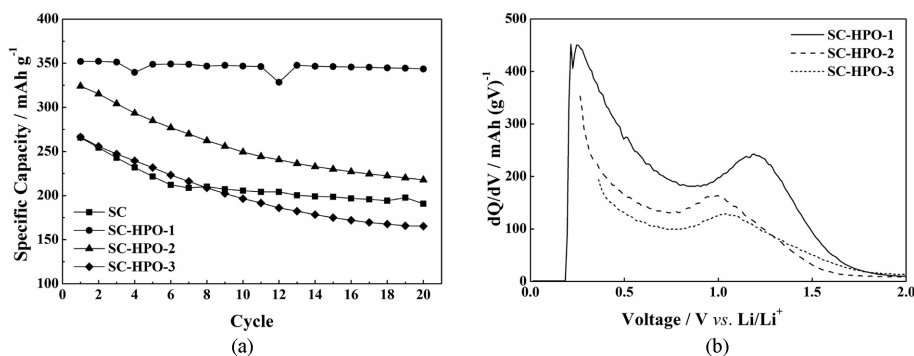


Fig. 8. (a) A comparison of cyclic performance for SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3 and (b) differential capacity plots of 50th discharge for SC-HPO-1, SC-HPO-2, and SC-HPO-3.

실험을 진행하였으며 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 이 때 충전 조건은 각각의 충전 종료 전위까지 0.2 CmA의 전류로 정전류 충전한 뒤 충전 종료 전위에서 전류값이 0.01 CmA일 때 충전이 종료되도록 하였다. Fig. 7(a), (b), (c)에는 각각 SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3의 충전 종료 전위에 따른 첫 번째 방전 전위 곡선의 differential capacity plots을 나타내었는데, 모두 충전 종료 전위가 0.1 V vs. Li/Li⁺에서 0.005 V vs. Li/Li⁺로 낮아질수록 0.5 V vs. Li/Li⁺ 이상의 범위에서 발현되는 방전 용량이 증가하였다. 이는 방전 시 0.5 V vs. Li/Li⁺ 이상의 범위에서 탈리되는 리튬 이온은 충전 시 0 V vs. Li/Li⁺ 근처의 낮은 전위에서 소프트카본으로 삽입된다는 것을 나타내는 것이며, 이런 반응 특성에 대해서는 소프트카본 내부에 존재하는 나노 기공에 리튬 이온이 저장/탈리되는 반응 기구로 보고하고 있다.^{9,11,20} 이 반응 기구는 충전 시 리튬 이온은 흑연 층간에 먼저 intercalation 반응으로 저장된 이후 나노 기공으로 저장되며, 방전 될 때에는 흑연 층간에 저장된 리튬 이온이 de-intercalation 반응으로 먼저 탈리된 후 나노 기공에 저장된 리튬 이온이 흑연 층간을 거쳐서 탈리되는 hysteresis 반응으로 설명하고 있다. 인산 처리한 소프트카본이 이런 반응 특성을 나타내는 것은 앞서 XPS 분석을 통해 인산 처리로 인해 소프트카본 내부에 C-O-P 결합이 생성되었다는 것을 확인하였는데, 이 결합은 열처리 과정 동안 graphene edge에 형성되어 graphene의 성장을 억제하고, 그 결과 nano domain의 결정 구조 사이에 나노 기공이 형성되었다는 것을 알 수 있다.²¹ 그리고 인산 처리량에 따른 방전 용량의 증가는 C-O-P 결합이 인산 처리량에 따라 증가하기 때문에 인산 처리량이 증가할수록 나노 기공의 형성이 많아진 결과임을 알 수 있다. 하지만 인산 처리한 소프트카본에 나노 기공이 형성되어도 비표면적이

3 m² g⁻¹ 이하로 SC에 비해 크게 증가하지 않은 이유는 입자 내부에 형성된 나노 기공은 close pore로 비표면적에 영향을 주지 못하고, HRTEM 결과에서 확인하였듯이 표면 구조는 인산 처리 후에도 큰 변화가 없어 비표면적의 증가가 크지 않음을 알 수 있다.

인산 처리한 소프트카본의 증가된 방전 용량의 가역성을 확인하기 위하여 수명 특성을 평가하여 Fig. 8(a)에 나타내었다. 수명 평가는 0.2 CmA의 전류로 3회 충방전 한 뒤 0.5 CmA의 전류로 20회의 충방전 하는 조건으로 수행하였다. SC-HPO-1은 20회 충방전 후에 344 mAh g⁻¹의 방전 용량을 유지하였으나, SC, SC-HPO-2, SC-HPO-3은 250 mAh g⁻¹ 이하의 방전 용량을 나타내었으며, 방전 용량의 유지율은 SC, SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3이 각각 71.8, 97.6, 67.2, 62.1%로 SC-HPO-1이 가장 우수한 수명 특성을 나타내었다. 인산 처리량의 증가에 따라 용량 열화가 심한 이유를 알아보기 위해 SC-HPO-1, SC-HPO-2, SC-HPO-3의 20번째 방전 전위곡선에 대해 differential capacity plots을 Fig. 8(b)에 나타내었다. 인산 처리량이 많을수록 전 전위 영역에서 발현되는 용량 감소가 많이 발생했다는 것을 알 수 있으며, 특히 형성된 나노 기공에 의한 용량이 발현되는 0.5 V vs. Li/Li⁺ 이상의 용량 감소가 심한 것을 알 수 있다. 이를 통해 인산 처리량이 증가할수록 형성된 나노 기공에 의해 방전 용량은 증가하지만 가역성은 낮아지는 것을 알 수 있었고, 나노 기공에 의한 용량의 가역성은 인산을 2 wt% 처리했을 때가 가장 우수함을 확인하였다.

4. 결 론

코크스와 인산을 혼합하여 열처리한 소프트카본의 구조적, 전기화학적 성능 변화에 대해 연구하였다. 인산 처리로 소프트카본의 방전 용량이 증가하였으며,

이는 인산 처리로 인해 소프트카본에 생성된 C-O-P 결합과 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있었다. 인산 처리로 인한 소프트카본의 구조적 특성과 전기화학적 성능과의 상관 관계를 정리하면 다음과 같다.

i) 인산 처리로 phosphorus와 oxygen이 소프트카본 입자 내부로 이동하여 $PO_x(0 < x \leq 4)$ 형태로 존재하고, 열처리 과정 동안 graphene edge에서 C-O-P 결합이 형성된다. 이 결합은 열처리 과정 동안 graphene 성장을 억제하여 소프트카본 내부에 나노 기공을 형성시키며, 인산 처리량의 많을수록 생성되는 나노 기공은 증가한다.

ii) 생성된 나노 기공은 리튬 이온의 저장 공간이 되어 인산 처리량이 많을수록 방전 용량은 증가한다. 리튬 이온이 나노 기공에 삽입되는 전위는 0 V vs. Li/Li^+ 근처이며 0.5 V vs. Li/Li^+ 이상의 전위에서 탈리되는 특성을 나타낸다.

iii) 나노 기공에 삽입/탈리되는 리튬 이온의 가역성은 인산을 2 wt%로 처리한 소프트카본이 가장 우수하다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 및 한국산업기술평가관리원의 산업원천기술개발사업(정보통신)의 일환으로 수행하였음(10039155, 고용량 이차전지용 소프트카본 음극소재 개발).

참고문헌

1. M. Winter and R. J. Brodd, 'What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?' *Chem. Rev.*, **104**, 4245, (2004).
2. Y. P. Wu, E. Rahm, and R. Holze, 'Carbon anode Materials for lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **114**, 228, (2003).
3. S. J. Gerssen-Gondelach and A. P. C. Faaij, 'Performance of batteries for electric vehicles on short and longer term' *J. Power Sources*, **212**, 111, (2012).
4. Y. Sato, K. Nagayama, Y. Sato, and T. Takamura, 'A promising active anode material of Li-ion battery for hybrid electric vehicle' *J. Power Sources*, **189**, 490, (2009).
5. C. K. Back and J. Prakash, 'Consideration of carbon structure effect on thermal stability of carbon anode for Li-ion rechargeable batteries' *Thermochimica Acta*, **520**, 93, (2011).
6. I. Mochida, C. H. Ku, S. H. Yoon, and Y. Korai, 'Anodic performance and mechanism of mesophase-pitch-derived carbons in lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **75**, 214, (1998).
7. S. J. Lee, M. Nishizawa, and I. Uchida, 'Fabrication of

- mesophase pitch carbon thin film electrodes and the effect of heat treatment on electrochemical lithium insertion and extraction' *Electrochim. Acta*, **44**, 2379, (1999).
8. T. Tran, B. Yebka, X. Song, G. Nazri, K. Kinoshita, and D. Curtis, 'Thermal and electrochemical studies of carbons for Li-ion batteries: 2. Correlation of active sites and irreversible capacity loss' *J. Power Sources*, **85**, 269, (2000).
9. K. Sato, M. Nouguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, 'A Mechanism of Lithium Storage in Disorder Carbons' *Science*, **264**, 556, (1994).
10. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, 'Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials' *Science*, **270**, 590, (1995).
11. K. Tatsumi, T. Akai, T. Imamura, K. Zaghib, N. Iwashita, S. Higuchi, and Y. Sawada, ' 7Li -Nuclear Magnetic Resonance Observation of Lithium Insertion into Mesocarbon Microbeads' *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1923, (1996).
12. M. Noel and V. Suryanarayanan, 'Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes' *J. Power Sources*, **111**, 193, (2002).
13. A. Concheso, R. Santamaria, R. Menendez, R. Alcantara, P. Lavela, and J. L. Tirado, 'Influence of the oxidative stabilisation treatment time on the electrochemical performance of anthracene oils cokes as electrode materials for lithium batteries' *J. Power Sources*, **161**, 1324, (2006).
14. Y. J. Kim, H. J. Yang, S. H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, and C. H. Ku, 'Anthracite as a candidate for lithium ion battery anode' *J. Power Sources*, **113**, 157, (2003).
15. F. Bonino, S. Brutti, M. Piana, S. Natale, B. Scrosati, L. Gherghel, and K. Mullen, 'Structural and electrochemical studies of a hexaphenylbenzene pyrolysed soft carbon as anode material in lithium batteries' *Electrochim. Acta*, **51**, 3407, (2006).
16. A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, R. P. Socha, J. Gurgul, and M. Wisniewski, 'XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons' *Carbon*, **46**, 2113, (2008).
17. R. Imamura, K. Matsui, S. Takeda, J. Ozaki, and A. Oya, 'A new role for phosphorus in graphitization of phenolic resin' *Carbon*, **37**, 261, (1999).
18. Y. J. Lee and L. R. Radovic, 'Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics' *Carbon*, **41**, 1987, (2003).
19. D. W. McKee, C. L. Spiro, and E. J. Lamby, 'The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives' *Carbon*, **22**, 285, (1984).
20. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, and T. Kasuh, 'Charge-Discharge Characteristics of the Mesocarbon Microbeads Heat-Treated at Different Temperature' *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1041, (1995).
21. M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, and J. Selles, 'Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid' *Carbon*, **33**, 1105, (1995).