

# 코팅 피치의 물성제어를 통한 흑연 음극재의 전기화학 성능 향상 연구

김보라<sup>\*,\*\*</sup> · 김지홍<sup>\*</sup> · 강석창<sup>\*,†</sup> · 임지선<sup>\*,\*\*\*,†</sup>

\*한국화학연구원 C1가스탄소융합연구센터, \*\*충남대학교 응용화학공학부,  
\*\*\*과학기술연합대학원대학교 화학소재 및 공정  
(2022년 6월 24일 접수, 2022년 7월 27일 수정, 2022년 7월 28일 채택)

## A Study on the Improvement of the Electrochemical Performance of Graphite Anode by Controlling Properties of the Coating Pitch

Bo Ra Kim<sup>\*,\*\*</sup>, Ji Hong Kim<sup>\*</sup>, Seok Chang Kang<sup>\*,†</sup> and Ji Sun Im<sup>\*,\*\*\*,†</sup>

*\*C1 Gas & Carbon Convergent Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea*

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

*\*\*\*Advanced Materials and Chemical Engineering, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Republic of Korea*

*(Received June 24, 2022; Revised July 27, 2022; Accepted July 28, 2022)*

### 초 록

천연 흑연의 전기화학적 특성 향상을 목적으로 피치 코팅을 실시하였다. 최적 코팅용 피치의 합성조건을 알아보기 위해 다양한 온도에서 합성된 피치를 코팅하여 음극 특성을 알아보았다. 합성온도가 증가할수록 연화점, 잔탄율이 증가하며 열적 안정성이 높아졌으나, 430 °C에서는 과한 축합반응으로 NI (NMP Insoluble)가 다량 합성되었다. 높은 열적 안정성으로 표면의 균일도와 코팅 두께가 증가함에 따라 제조된 음극재의 향상된 초기쿨롱효율과 출력특성의 결과를 얻을 수 있었다. 하지만 과한 NI가 함유된 피치로 코팅한 음극재는 코팅이 실시되지 않은 흑연보다 저하된 전기화학 특성을 나타냈다. NI는 분산성이 낮고 열처리 후 구체 형성의 영향으로 불균일한 SEI층 형성에 기인한다는 결과를 얻을 수 있었다. 피치 합성온도를 제어하여 균일한 표면과 적절한 코팅층 형성이 이루어지는 최적 조건을 도출하였다.

### Abstract

A pitch coating method was proposed for the purpose of improving the electrochemical properties of natural graphite. The synthesis conditions of pitch coating were optimized via measuring electrochemical properties of pitch-coated graphite anodes. As the synthesis temperature increased, the thermal stability was improved in addition to an increase in the softening point and residual carbon weight. However, the synthesis temperature of 430 °C resulted in the synthesis of a large amount of NI (NMP Insoluble) due to excessive condensation reaction. As the surface uniformity and coating thickness increased due to high thermal stability, the initial coulombic efficiency and rate capability of the pitch-coated graphite were improved. However, the graphite coated with the pitch containing excessive NI showed lower electrochemical properties than the uncoated graphite. NI had low dispersibility and formed spheres after heat treatment, so it formed the heterogeneous and thicker SEI layer. The optimum conditions for forming a uniform surface and an appropriate coating layer were investigated.

**Keywords:** Pitch, Coating, Natural graphite, Anode, Lithium ion battery

## 1. 서 론

흑연은 에너지저장장치인 리튬이온전지의 음극재로 널리 사용되고 있는 물질이다. 안정적인 리튬 삽입/탈리 메커니즘, 낮은 부피팽창률 (~110%)과 표준환원전위 (~0.2 V Li/Li<sup>+</sup>)와 같은 장점을 지니고 있기 때문이다[1-3]. 하지만 낮은 용량과 제한된 리튬 삽입/탈리 구조로 인해 전기화학적 특성의 한계를 지니고 있어, 탄소를 이용한 표면 코팅이 많이 적용되고 있다. 탄소 코팅은 흑연의 장점들을 유지시키는 동시에 한계를 보완시킬 수 있는 간단한 방법이기 때문에 많은 연구가 진행

† Corresponding Author: Seok Chang Kang; C1 Gas & Carbon Convergent Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea; Ji Sun Im; C1 Gas & Carbon Convergent Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea  
Tel: Seok Chang Kang; +82-42-860-7642 Ji Sun Im; +82-42-860-7366  
e-mail: Seok Chang Kang; sckang@kRICT.re.kr; Ji Sun Im; jsim@kRICT.re.kr

되고 있다[4-6].

탄소 전구체는 피치[4-5], 페놀수지와 같은 고분자, 그리고  $\text{CH}_4$  가스[6] 등이 있다. 그 중 피치는 콜타르와 석유계 잔사유와 같은 원료를 사용할 수 때문에 원료수급에 이점을 가진다. 일반적으로 피치의 원료는 석탄계와 석유계로 나누어지며 석탄계는 S, N, 금속과 같은 이종 원소들을 다량 함유하고 있으며 지방족 사슬 성분이 적고 매우 높은 방향족화도를 가지고 있다[7]. 반면 석유계는 이종원소의 함량이 매우 적으나 다수의 지방족 사슬을 함유하고 있는 특징이 있다. 동일한 합성조건에서 석탄계가 석유계에 비해 낮은 열적 특성(연화점, 탄화수율)을 보이나 석유계는 상대적으로 적은 이종원소 함량으로 탄소소재의 중간원료로의 장점을 나타낸다[7-9]. 또한 피치의 합성온도와 시간이 늘어날수록 고분자화와 중축합 반응이 많이 발생하여 피치의 열적 특성을 향상시킬 수 있다. 피치의 상이한 물질은 코팅 후 표면균일도, 두께 등에 영향을 미치기 때문에 코팅용 피치 최적 합성조건에 대한 연구가 요구되고 있다[10].

탄소 코팅은 SEI (Solid electrolyte interface)가 과하게 형성되는 흑연의 모서리면을 코팅하여 초기 충방전 효율을 향상시킬 수 있다[4,6]. 또한, 얇고 균일한 SEI층 형성으로 리튬이온 확산을 원활하게 해주어 출력특성 또한 개선시킬 수 있다. 부피팽창이 큰 Si, Sn의 경우, 구조적 안정성을 증가시켜 수명 특성 향상도 기대할 수 있다.

본 연구에서는 천연흑연을 주원료로 초기효율과 출력특성 개선을 목적으로 석유계 피치를 활용해 탄소 코팅을 적용했다. 또한, 코팅용 피치 최적 합성조건을 고찰하기 위해 불순물이 적은 PFO를 원료로 370~430 °C의 온도구간에서 제조된 피치를 코팅에 사용했다. 각 조건에 제조된 피치는 연화점, 열 중량 분석, 용제분류 특성을 확인하였다. 코팅 후 음극 소재의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 초기 충방전 효율, 출력특성, 임피던스 테스트, 그리고 순환전압전류법을 통해 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 원료 및 방법

코팅용 피치를 제조하기 위한 전구체로 LG사의 PFO (pyrolysis fuel oil)를 사용했다. 합성조건은 370~430 °C의 온도구간에서 3 시간, 상압 조건으로 5 L급 반응기에서 진행하였다. 열처리과정 중 시료의 부가적인 반응을 방지하기 위하여 질소가스를 흘려주었으며 반응기 교반 속도를 200 rpm으로 고정하여 진행하였다. 피치는 합성온도조건에 따라 370P~430P로 명명하였다.

제조된 피치를 천연구형흑연(13  $\mu\text{m}$ )에 코팅하였으며 피치의 대부분을 녹일 수 있는 NMP를 사용하여 습식코팅을 진행했다. NMP 100 ml에 0.25 g의 피치를 넣은 용액을 초음파분산기에서 10 분 동안 균일하게 분산시켰다. 상기 용액에 천연구형흑연 5 g을 첨가하여 Hot plate stirrer를 이용하여 200 rpm으로 1 시간동안 교반하여 혼합한 후, 균일한 코팅을 유지하기 위해 evaporator를 활용하여 용매를 증발시켰다. 전기로를 이용해 100 cc/min의 질소 분위기 하에서 5 °C/min의 승온속도로 1300 °C에서 1시간 동안의 탄화 단계를 거쳐 피치 코팅된 천연 흑연 음극 활물질을 제조하였다. 피치 코팅된 흑연은 제조피치의 이름에 G를 추가하여 370PG~430PG로 나타내었다.

### 2.2. 분석

#### 2.2.1. 제조된 피치 물성 분석

조건에 따라 제조된 피치의 물성변화를 알아보기 위하여 연화점,

열 중량 분석, 원소분석을 실시하였다. 연화점은 Mettler Toledo사의 D70를 이용했고 100 °C로 예열 된 장비에 3 °C/min으로 가열하며 측정하였다. 열 중량 분석(TA Instrument TGA Q500)은 질소 분위기에서 5 °C/min의 승온속도로 900 °C까지 실시하였다. 원소분석(EA, Thermo Scientific FLASH EA-2000 organic elemental analyzer)을 통해 수소와 탄소함량을 비교한 후, H/C ratio를 계산하여 방향족화도를 비교하였다.

HS (Hexane soluble), HI-TS (Hexane insoluble-Toluene soluble), TI-NS (Toluene insoluble-NMP soluble), NI (NMP insoluble)를 알아보기 위하여 용매분류를 실시하였다.

#### 2.2.2. 제조 피치로 코팅된 천연 흑연의 전기화학 분석

제조 피치로 코팅된 천연 흑연의 전기화학 특성을 분석하기 위해 코인셀(coin cell, 2032 model)의 형태로 반쪽 전지(half cell)를 제작하였다. 슬러리를 제조하기 위해 활물질과 수계용 바인더인 CMC (carboxymethyl cellulose, MTI), SBR (styrene butadiene rubber, Sigma Aldrich)를 95 : 2.5 : 2.5의 무게비로 planetary mixer (Thinky mixer, ARE-310)를 사용하여 균일하게 혼합하였다. 혼합한 슬러리는 구리 호일에 닥터 블레이드를 이용하여 도포한 후, 상온에서 1시간 및 진공 오븐에서 80 °C, 8 시간동안 건조했다. 롤프레스를 이용하여 공극률을 30 ( $\pm 2$ )%으로 조절한 후, 펀칭기를 통해 직경 13.5 mm의 전극 디스크를 제작했다. 반쪽 전지는 다른 부반응을 억제하기 위해 아르곤이 충전된 글러브 박스에서 조립하였다. 전해질은 1 M Lithium hexafluorophosphate ( $\text{LiPF}_6$ )와 1 : 1 부피비로 혼합된 ethylene carbonate (EC)/diethyl carbonate (DEC)를 사용하였다. 제조된 셀은 전해질에 충분히 스며들게 하기 위해 48 시간동안 에이징을 거친 후 전기화학 특성 분석을 진행했다. 분석은 WBCS 3000 battery cycler (Won A Tech)를 이용하였으며 CC/CV (Constant current/constant voltage) 모드를 사용하여 lithiation 반응을 진행하고 CC 모드를 이용해 delithiation 반응을 실시했다. 전압 범위는 0.01 ~ 1.5 V에서 충·방전 및 출력 특성을 측정하였다. 출력테스트는 초기 SEI 층 형성을 고려하여 첫 번째 사이클은 0.1 C로 1 사이클 진행했고, 그 후 0.2-0.5-1-2-5-0.2 C 순서로 각 3 cycle씩 전류를 인가하여 전류 속도에 따른 용량 유지 성능을 분석하였다. 1 C는 흑연의 이론용량인 372 mAh/g으로 진행하였다. 순환 전압전류법은 구동전압을 0.01~1.5 V의 범위에서 주사속도를 0.1~1.0 mV/s로 측정하여 Randle-Sevcik 식을 활용하여 리튬이온 확산계수를 계산하였다[11].

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{1.5} A D_{Li}^{0.5} v^{0.5} C_{Li} \quad (1)$$

임피던스 테스트는 ZIVELAB MP2 (Won A Tech)를 이용하였으며 1000 kHz-0.01 Hz 범위에서 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 합성온도에 따른 피치 특성

제조 피치의 합성조건과 특성을 Table 1에 나타내었다. 일반적으로 피치의 합성은 저비점 성분이 휘발되어 반응기 외부로 포집되거나 고분자량 성분과 축합반응이 일어난다[12]. 합성온도가 증가할수록 연화점과 잔탄율은 증가하는데 저비점성분의 휘발이 증가하고 상대적으로 휘발되지 않는 고분자성분들과 축합 반응이 일어나 열적 안정성이 증가한 것으로 판단된다. 또한 피치는 탈수소화 반응도 동반하기

**Table 1. Synthesis Conditions and Properties of Pitch**

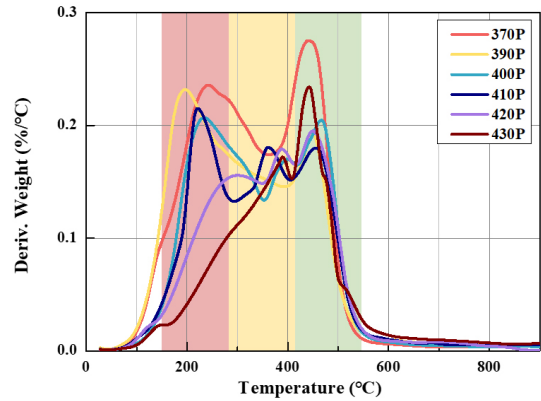
	Synthesis temperature (°C, 180 min)	Softening point (°C)	Coking value (wt%)	H/C ratio
370P	370	70.95	24.19	0.84
390P	390	99.25	32.49	0.78
400P	400	119.75	37.45	0.74
410P	410	132.9	41.12	0.71
420P	420	155.4	45.13	0.68
430P	430	190.15	52.73	0.65

때문에 H/C ratio도 합성온도가 증가할수록 낮아지는 경향을 보인다 [13]. Figure 1은 시차열중량분석(DTG) 분석 결과를 나타냈는데 3개의 주 피크를 200, 350, 450 °C 부근에서 확인할 수 있다. 3개의 주 피크가 합성온도 증가에 따라 오른쪽으로 이동되는 양상을 보이는데, 합성 시 낮은 온도에서 제조된 피치가 상대적으로 많은 저비점 성분과 낮은 축합반응이 일어났기 때문에 판단된다. 상기 결과를 바탕으로 피치의 합성온도 증가는 탈수소화, 저비점성분의 휘발, 그리고 고분자량 성분과의 축합 반응을 촉진시킨다고 사료된다.

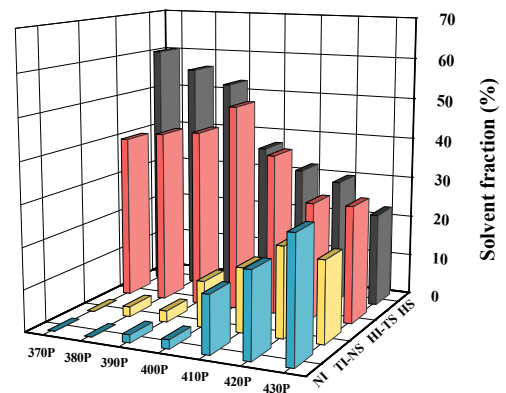
제조된 피치의 분자량 범위를 확인하기 위해 용매분류법을 진행했으며 Figure 2에 나타냈다. HS, HI-TS, TI-NS, NI로 나누었으며 각 순서대로 저분자량 성분은 감소하고 고분자량 성분은 증가한다는 특징을 가지고 있다. 합성온도가 증가할수록 HS 성분은 점차 감소하는 반면 NI는 점차 증가한다. HI-TS는 400 °C까지 증가하고 410 °C 이상에서는 감소한다. TI-NS는 420 °C까지 증가하고 430 °C에서는 다시 감소하는 양상을 보인다. 저분자량 성분인 HS는 높은 온도에서 휘발과 축합반응이 일어나 고분자성분으로 합성되며 상대적으로 고분자량인 HI-TS 성분은 410 °C 이상의 온도에서 TI-NS로의 축합반응이 크게 발생된다고 사료된다. 또한 TI-NS의 성분은 420 °C 이상의 온도에서 축합반응으로 NI 성분으로 합성되는 것으로 판단된다. 일반적으로 NI는 분산되기 어려운 고결점성 성분들을 나타내기 때문에 일정 함량 이하의 NI 합성이 촉진되지 않는 온도가 코팅용 피치로서 적절한 것으로 사료된다.

**3.2. 제조된 피치로 코팅된 흑연의 전기화학 특성**

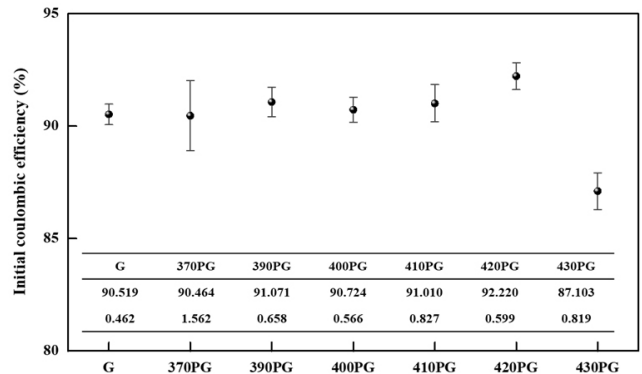
합성온도에 따라 제조된 피치를 천연구형흑연에 코팅하여 전기화학 특성을 평가하였다. Figure 3는 제조된 시료의 초기쿨롱효율의 평균값과 표준편차를 나타낸 것이다. 초기쿨롱효율은 첫 번째 충전에서 방전된 용량과 충전된 용량의 비이다. 370PG는 코팅이 실시되지 않은 흑연의 초기쿨롱효율과 비슷한 평균값을 보이지만 표준편차가 가장 높게 나타났다. 일반적으로 0.8 V 부근에서 발생하는 전해질 부반응으로 인한 SEI층 형성으로 비가역 용량이 증가함에 따라 초기쿨롱효율은 낮아진다[1]. 420PG의 초기쿨롱효율은 코팅되지 않은 흑연에 비해 약 2% 증가했으며 표준편차도 가장 낮았다. 이것은 균일한 코팅이 이루어져 전해질과의 부반응을 충분히 억제한 것으로 판단된다. 430PG는 코팅이 실시되지 않은 흑연보다 낮은 초기쿨롱효율을 나타냈다. 430P는 제조된 피치 중 NI가 가장 많았으며(29.6%), 일반적으로 NI는 용매에 분산이 힘든 고결점성 성분이며 Fan 등과 Ying 등의 연구에 따르면 열처리 후 구체를 형성하는 부분이라고 설명한다 [14-15]. 흑연과 피치 혼합단계에서 과한 NI 함량으로 피치가 고르게 분산되지 않아 흑연의 모서리면을 고르게 덮어주지 못했고 열처리 후



**Figure 1. DTG curves of pitch.**



**Figure 2. Solvent fractionation of pitch.**



**Figure 3. Average and standard deviation of initial coulombic efficiency of pitch-coated graphite.**

구체를 형성하여 코팅보다는 복합체의 형상을 띤 것으로 사료된다. NI 영향에 대해서는 3.3에서 더 자세히 고찰하고자 한다.

Figure 4(a)는 제조된 피치로 코팅된 흑연의 출력 특성을 나타낸 것이며, Table 2에 0.2 C 대비 2, 5 C의 용량비를 계산하여 나타냈다. 피치의 합성온도가 높아질수록 고율속에서 용량 발현이 증가한다. 천연구형흑연은 인가되는 전류량이 증가함에 따라 용량이 감소하였으며 흑연의 제한된 리튬 이동 메커니즘으로 인한 것이다. 일반적으로 흑연은 c 축방향으로 수직인 면인 기저면과 평행한 모서리면의 결정 구조를 가진다[16]. 리튬이온은 흑연의 모서리면으로만 이동이 가능

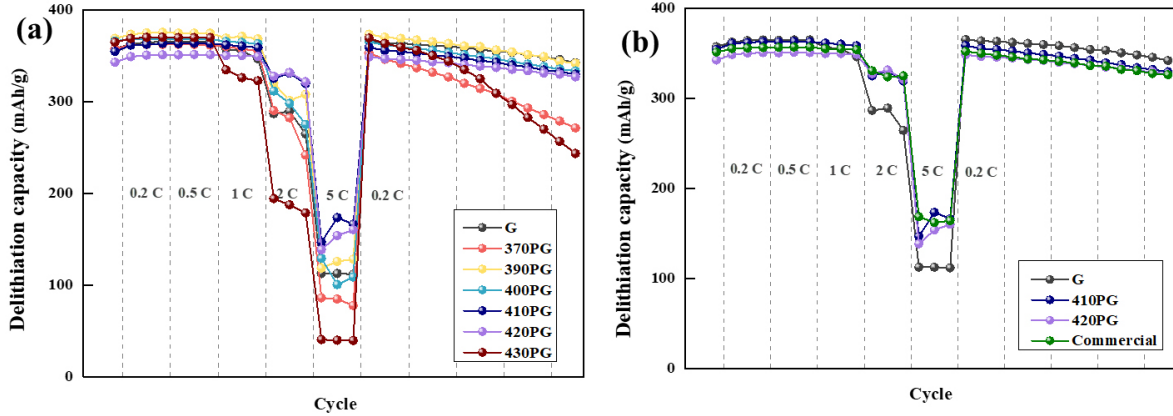


Figure 4. Rate capability of (a) pitch-coated graphite and (b) commercial pitch-coated graphite.

하기 때문에 기저면과 모서리면의 상대적인 비율이 전기화학 특성에 영향을 미친다. 이러한 제한된 리튬 이동 메커니즘으로 출력 특성의 한계를 지닌다. 반면 410PG와 420PG는 기존 30.82% 대비 44.72, 43.06%까지 향상된 특성을 나타냈다. 이러한 특성 향상은 표면에 코팅된 피치의 구조가 흑연 내부에 저장되는 리튬 이온 이동에 영향을 주기 때문이다. 열처리 후의 피치는 일반적으로 비정질 결정구조를 가진다. 작은 결정자의 크기와 넓은 층간 거리는 흑연 층 사이에 저장되어 있는 리튬을 원활하게 이동시킬 수 있다. 이로 인해 과전압 현상이 완화되어 전지의 출력특성이 향상된 것으로 보인다[17]. 410PG와 420PG는 높은 열적 안정성과 430P 대비 낮은 NI 함량으로 균일한 코팅이 이루어졌기 때문에 가장 높은 출력특성을 보이는 것으로 사료된다. 반면 370PG는 출력특성이 22.81%로 저하되었는데 이것은 HS성분이 너무 많기 때문이다. Han 등의 연구결과에서 HS는 전극과 전해질 사이의 계면에서의 전하전달저항을 증가시키기 때문에 출력 저하가 발생한다고 설명하며[4], 유사한 결과로 Figure 5의 임피던스 테스트에서 가장 높은 전하전달저항을 나타냈다. 390PG, 400PG는 흑연과 비슷한 출력특성을 보이는데 410PG, 420PG에 비해 낮은 잔탄율을 가져 비정질 탄소의 리튬이온 확산에 대한 코팅두께가 너무 얇게 형성되었기 때문으로 사료된다. Han 등의 연구에서 낮은 열적 안정성을 갖는 피치는 잔탄율 감소에 따른 비정질 탄소 코팅층의 두께 감소로 낮은 출력특성을 보였다[4]. 430PG는 가장 낮은 출력특성을 보이는데 이것은 높은 합성온도로 인한 과한 NI형성으로 피치가 고르게 분산되지 않았기 때문이다.

상용 코팅용 피치와의 전기화학 특성을 비교하기 위해 가장 우수한 전기화학 특성이 나타난 410PG, 420PG, 그리고 상용 코팅용 피치로 코팅된 흑연의 특성을 Figure 4(b)와 Table 2에 나타냈다. 0.2 C 대비 5 C 용량비가 상용 코팅용 피치로 코팅된 흑연과 비슷한 수치인 것을 확인할 수 있으며 상기 결과를 토대로 410~420 °C가 흑연 코팅용 피치를 합성하기에 가장 적합한 온도라고 판단된다.

코팅 후의 출력특성이 향상되는 이유에 대해 고찰하기 위해 임피던스 테스트와 순환전압전류법을 실시했다. 임피던스 테스트는 시료의 초기 구조에 따른 전기화학 저항을 분석하기 위해 사이클 테스트 전의 상태에서 측정하였으며 Figure 5에 나타났다. 사이클 테스트 전이기 때문에 SEI층 저항 관련 반원은 나타나지 않았고 전하전달저항 관련 반원만 나타났다. 전하전달저항은 370PG, 430PG, G, 390PG, 400PG, 410PG, 420PG 순으로 낮아졌으며 출력특성과 유사한 경향을 보였다. 전하전달저항은 리튬 이온이 활물질 내부로 삽입/탈리에 영향

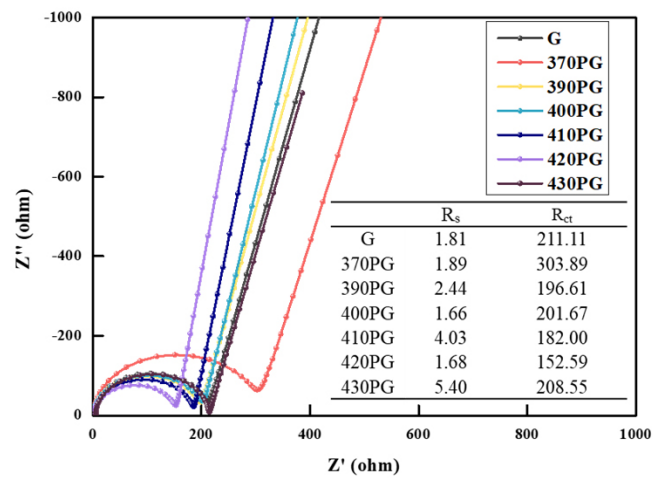


Figure 5. Electrochemical impedance spectroscopy of pitch-coated graphite before cycling.

Table 2. Capacity Retention of Pitch-Coated Graphite

	2 C/0.2 C capacity retention (%)	5 C/0.2 C capacity retention (%)
G	76.96	30.82
370PG	74.92	22.81
390PG	82.68	33.12
400PG	79.99	30.60
410PG	89.75	44.72
420PG	93.37	43.06
430PG	50.50	10.78
Commercial	91.75	46.32

을 주는 부분이다[18]. 즉 피치의 비정질 구조가 흑연 내부에 저장된 리튬 이온을 원활하게 이동할 수 있도록 경로를 제공해주어 높은 전류에서 발생하는 과전압과 분극을 저하시켜 전하전달저항 감소가 나타난 것으로 사료된다. 또한 높은 열적 안정성을 가지고 상대적으로 NI함량이 적은 410PG와 420PG의 전하전달저항이 가장 낮았는데 이것은 균일한 코팅과 적절한 코팅층 두께가 형성되었기 때문이다.

충방전동안 발생하는 리튬이온확산의 확산속도계수를 순환전압전



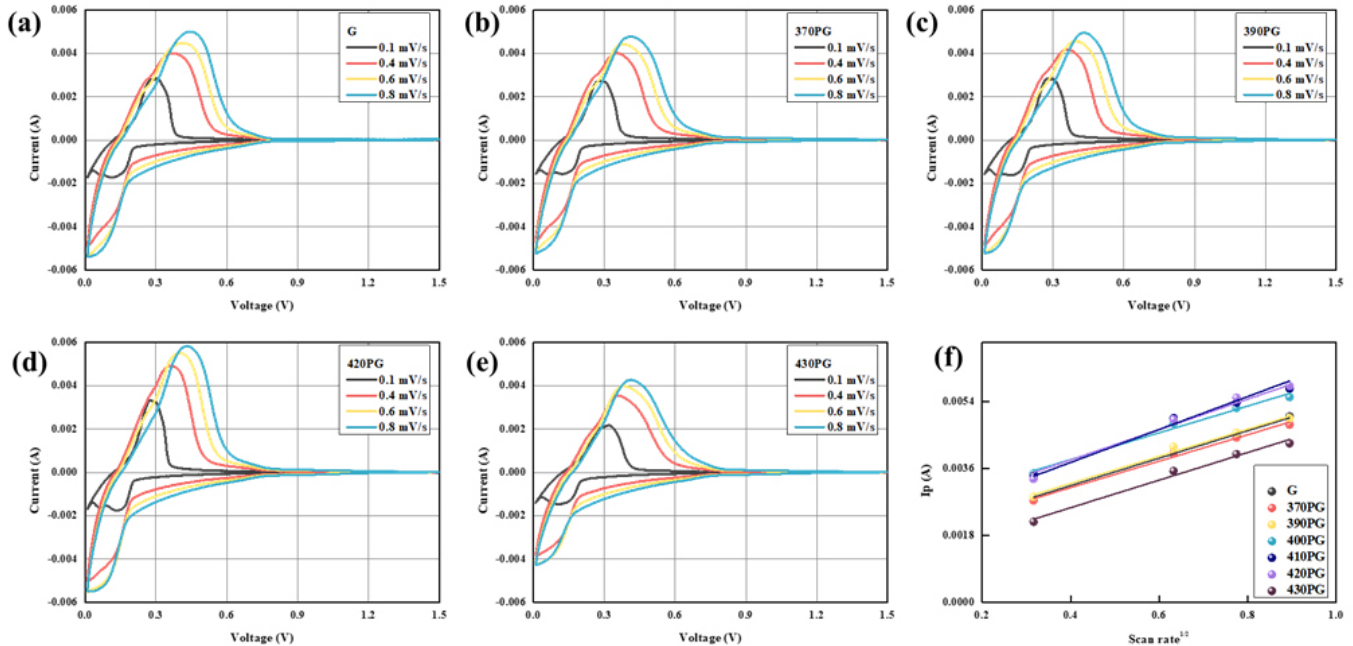


Figure 6. Cyclic voltammety of (a) G, (b) 370PG, (c) 400PG, (d) 420PG, and (e) 430PG and dependence of peak current on square root of scan rate.

류법을 통해 알아보았다. Figure 6(a-e)는 서로 다른 주사속도에 대하여 순환전압전류법을 분석한 것으로 음의 전류는 리튬 삽입 (lithiation)에 의한 전기화학 반응이며 0.25 V 부근에서 나타나고, 양의 전류는 리튬의 탈리(delithiation)에 의한 반응이며 0.3 V 부근에서 나타난다. 주사속도가 증가할수록 lithiation과 delithiation 피크가 이동되며 피크세기가 증가한다. 이는 주사속도의 증가로 많은 리튬이온이 흑연과 반응한다는 것을 의미하며[11], 420PG가 0.8 mV/s에서 피크세기가 가장 강하게 나타났다. 반면, 370PG와 430PG의 피크세기는 420PG에 비해 약하게 나타난 것을 볼 수 있으며 강한 주사속도임에도 리튬이온의 이동이 많이 이루어지지 않았음을 의미한다. 이러한 피크세기 정도에 따라 리튬 확산계수를 구할 수 있으며 이것은 Randles-Sevcik 식을 이용해 주사속도와 피크 전류를 도식하여 리튬 확산계수를 구할 수 있다. 이 식에서 출력 확산 속도 계수를 구하기 위해  $i_p$ 는 delithation 피크 (A)로 설정했으며, A는 전극 면적( $\text{cm}^2$ ), C는 리튬이온의 농도( $\text{mol/cm}^3$ ), D는 확산계수( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $v$ 는 전위주사속도( $\text{mV/s}$ ),  $n$ 은 반응에 참여하는 전자 수, F는 패러데이 상수, R은 기체상수, T는 온도를 나타낸다. Figure 6(f)는 delithation 피크와  $v^{1/2}$ 의 그래프를 나타냈고 모두 선형관계인 것을 확인할 수 있다. 상기 선형관계의 기울기로부터 식을 이용해 확산계수를 구했다. Table 3은 확산계수 측정값을 나타냈고 합성온도 변화에 따른 확산계수 값을 살펴보면 420PG가 가장 높았다. 이것은 충방전과정에서도 높은 전류를 인가하더라도 원활한 리튬이온 이동이 가능하다는 것을 의미한다.

### 3.3. 코팅 피치 NI 유무에 따른 전기화학 특성

코팅용 피치의 NI에 대한 영향을 알아보기 위해 430P에 NI를 제거한 430NSP를 코팅하여 전기화학 특성을 평가하였으며 Table 4에 나타났다. 초기쿨롱효율의 평균값과 표준편차는 모두 증가했다. 이는 NI가 제거됨으로써 피치의 분산도가 증가하여 균일한 코팅이 이루어졌기 때문이다. 0.2 C 대비 2, 5C의 용량비가 모두 증가하며 높은 출력

Table 3. Diffusion Coefficient of Lithium-Ion Based on Cyclic Voltammety

	Diffusion Coefficient ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )/( $10^{-11}$ )
G	9.184
370PG	8.548
390PG	9.035
400PG	8.742
410PG	11.283
420PG	13.237
430PG	9.283

Table 4. Electrochemical Properties of 430PG and 430NSPG

	ICE		2C/0.2C	5C/0.2C
	average	STDEV	capacity retention (%)	capacity retention (%)
430PG	87.54	0.84	50.50	10.78
430NSPG	89.92	0.67	86.79	34.17

특성을 나타냈다. NI가 전기화학 특성에 미치는 영향을 자세히 알아보기 위해 임피던스 테스트를 진행했고 Figure 7에 도시하였다. 임피던스 테스트는 SEI가 충분히 생성되기 위해 30 사이클 후의 전극을 평가했다. 임피던스 테스트는 전해질저항, SEI 저항, 전하전달저항으로 나뉘며 430PG는 각각 15.03, 81.98, 27.86  $\Omega$ 로 나타났다. 430QSPG는 6.97, 58.81, 34.00  $\Omega$ 로 나타났으며 전해질저항과 SEI 저항이 크게 낮아졌다. 피치와 흑연의 혼합단계에서 균일하게 분산되지 않는 NI 성분과 열처리 후 생성되는 구체에 의해 입자와 표면의 균일도를 저하시켜 430PG는 충방전 시 생성되는 SEI층이 불균일하고 두껍게 형성되었기 때문이다. Yang 등의 연구결과에서는 석유계 피치

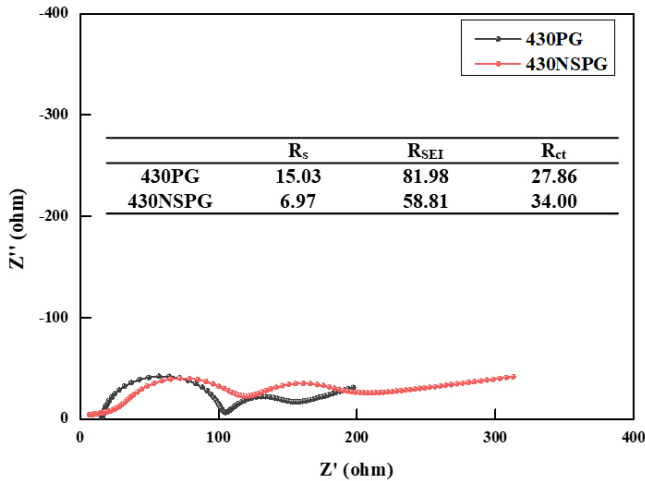


Figure 7. Electrochemical impedance spectroscopy of 430PG and 430NSPG after 30 cycles.

의 NI 함량이 증가할수록 피치의 유동성이 감소하고 점탄성 특성이 증가한다고 설명한다[19]. Fan 등의 연구에서는 QI가 많을수록 피치의 응집 경향이 커지며 열처리 후 구체 형성이 된다는 결과를 나타냈다[14]. 하지만 NI를 제거함으로써 유동성이 향상되고 구체가 형성되지 않기 때문에 피치가 고르게 코팅되어 얇고 균일한 SEI층 형성으로 430NSPG의 SEI층 저항이 낮아진 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

흑연 코팅용 피치의 전기화학 특성 향상을 목적으로 코팅용 피치의 최적 합성조건을 알아보기 위해 다양한 온도에서 피치를 제조했다. 제조된 피치를 흑연에 코팅하여 리튬 이온 전지 음극 특성을 확인하였다.

피치의 합성온도 증가는 저비점 성분의 휘발과 고분자량 성분과의 축합반응을 촉진시켜 높은 열적 안정성을 가진 피치가 제조된다. 높은 열적 안정성은 표면 균일도와 코팅두께에 영향을 주었는데 합성온도가 증가할수록 초기쿨롱효율과 출력특성이 개선되었으나 430 °C에서 다시 감소되는 경향을 보였다. 이것은 피치의 축합반응이 과하게 일어나 유동성 저하와 구체 형성에 영향을 주는 NI성분이 많이 합성되었기 때문이다. 따라서, NI를 제거한 430NSPG로 코팅된 흑연의 전기화학특성이 430PG 대비 개선되는 결과를 보였다. 즉, NI 성분은 코팅 두께와 코팅 단계에서의 균일성에 동시에 영향을 미치기 때문에 적절한 제어가 필요하며, 본 연구결과를 토대로 초기쿨롱효율과 출력 특성 향상을 위한 흑연 코팅용 피치의 합성조건은 410~420 °C의 범위가 가장 적합할 것으로 판단된다.

#### 감 사

이 연구는 2022년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임 ('20007171', '20010193')

#### References

1. J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen,

and D. Bresser, The success story of graphite as a lithium-ion anode material—fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites, *Sustain. Energy Fuels*, **4**, 5387-5416 (2020).

2. A. Manthiram, An outlook on lithium ion battery technology, *ACS Cent. Sci.*, **3**, 1063-1069 (2017).
3. D. Bar-Tow, E. Peled, and L. Burstein, A study of highly oriented pyrolytic graphite as a model for the graphite anode in Li-Ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 824 (1999).
4. Y. J. Han, J. Kim, J. S. Yeo, J. C. An, I. P. Hong, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, J. D. Jung, and S. H. Yoon, Coating of graphite anode with coal tar pitch as an effective precursor for enhancing the rate performance in Li-ion batteries: Effects of composition and softening points of coal tar pitch, *Carbon*, **94**, 432-438 (2015).
5. S. H. Choi, G. Nam, S. Chae, D. Kim, N. Kim, W. S. Kim, J. Ma, J. Sung, S. M. Han, and M. Ko, Robust pitch on silicon nano-layer-embedded graphite for suppressing undesirable volume expansion, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1803121 (2019).
6. Y. S. Ding, W. N. Li, S. Iaconetti, X. F. Shen, J. D. Carlo, F. S. Galasso, and S. L. Suib, Characteristics of graphite anode modified by CVD carbon coating, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 3041-3048 (2006).
7. B. J. Kim, T. Kotegawa, Y. Eom, J. An, I. P. Hong, O. Kato, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, B. C. Kim, and I. Mochida, Enhancing the tensile strength of isotropic pitch-based carbon fibers by improving the stabilization and carbonization properties of precursor pitch, *Carbon*, **99**, 649-657 (2016).
8. 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).
9. B. C. Bai, J. G. Kim, J. H. Kim, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im, Blending effect of pyrolyzed fuel oil and coal tar in pitch production for artificial graphite, *Carbon Lett.*, **25**, 78-83 (2018).
10. Y. J. Han, J. U. Hwang, K. S. Kim, J. H. Kim, J. D. Lee, and J. S. Im, Optimization of the preparation conditions for pitch based anode to enhance the electrochemical properties of LIBs, *J. Ind. Eng. Chem.*, **73**, 241-247 (2019).
11. Y. Castrillejo, A. Martinez, R. Pardo, and G. Haarberg, Electrochemical behaviour of magnesium ions in the equimolar CaCl<sub>2</sub>-NaCl mixture at 550 °C, *Electrochim. Acta*, **42**, 1869-1876 (1997).
12. J. G. Kim, J. H. Kim, B. J. Song, C. W. Lee, and J. S. Im, Synthesis and its characterization of pitch from pyrolyzed fuel oil (PFO), *J. Ind. Eng. Chem.*, **36**, 293-297 (2016).
13. J. H. Kim and H. G. Kim, Characterization of pitch derived from petroleum residue and coal-tar, *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **27**, 612-619 (2016).
14. X. H. Fan, W. Li, L. Chen, T. Ouyang, and Y. Fei, Sequential Extraction of Coal Tar Pitch and Structural Characterization of Enriched Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *ChemistrySelect*, **4**, 4874-4882 (2019).
15. Y. Lu, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, X. A. Huang, and D. Bhattacharyay, The wettability of coke by pitches with different quinoline-insoluble contents, *Fuel*, **199**, 587-597 (2017).
16. J. Billaud, F. Bouville, T. Magrini, C. Villevieille, and A. R. Studart, Magnetically aligned graphite electrodes for high-rate performance Li-ion batteries, *Nat. Energy*, **1**, 1-6 (2016).

17. D. Y. Park, D. Y. Park, Y. S. Lim, and M. S. Kim, High rate capability of carbonaceous composites as anode electrodes for lithium-ion secondary battery, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 588-594 (2009).
18. W. Choi, H. C. Shin, J. M. Kim, J. Y. Choi, and W. S. Yoon, Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **11**, 1-13 (2020).
19. J. Y. Yang, Y. S. Kuk, M. K. Seo, and B. S. Kim, Thermo-rheological behaviors of Phenolic Resins Blended with Petroleum-based Pitches for High Temperature Carbon Composites, *Compos. Res.*, **33**, 329-335 (2020).

**Authors**

- Bo Ra Kim; M. Eng., Graduate Student, C1 Gas & Carbon Convergent Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea; qhfk4660@naver.com
- Ji Hong Kim; Ph.D., Postdoc, C1 Gas & Carbon Convergent Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea; pic10@kriect.re.kr
- Seok Chang Kang; Ph.D., Senior Researcher, C1 Gas & Carbon Convergent Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea; sckang@kriect.re.kr
- Ji Sun Im; Ph.D., Principal Researcher, C1 Gas & Carbon Convergent Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea; jsim@kriect.re.kr