

## 용매 처리 석유계 피치로 코팅된 인조 흑연 음극소재의 전기화학적 특성

조윤지 · 이종대<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1  
(2018년 10월 15일 접수, 2018년 11월 3일 수정본 접수, 2018년 11월 13일 채택)

## Electrochemical Characteristics of Artificial Graphite Anode Coated with Petroleum Pitch treated by Solvent

Yoon Ji Jo and Jong Dae Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 28644, Korea  
(Received 15 October 2018; Received in revised form 3 November 2018; accepted 13 November 2018)

### 요 약

본 연구에서는 리튬이온전지 음극활물질로 용매를 사용하여 석유계 피치로 코팅된 인조 흑연의 전기화학적 특성을 조사하였다. 용매로는 n-hexane, toluene, tetrahydrofuran (THF), quinoline이 사용되었다. 제조된 음극소재는 SEM, TEM을 사용하여 코팅 특성을 확인하였으며, 1.0 M LiPF<sub>6</sub> (EC:DEC=1:1 vol%) 전해액에서 리튬이차전지의 초기 충·방전, 사이클, 순환전압전류 및 임피던스 테스트를 통해 전기화학적 성능을 조사하였다. 합성된 인조 흑연의 코팅 두께는 약 100-500 nm이며, THF 용매를 사용하여 코팅된 흑연은 다른 용매를 사용하였을 때보다 매끄러운 표면을 가짐을 알 수 있었으며, 또한 낮은 초기 비가역용량(51 mAh/g), 높은 방전용량(360 mAh/g)과 높은 쿨롱 효율(99%)을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – In this study, electrochemical characteristics of artificial graphite coated with petroleum pitch using solvent method as anode material of lithium ion battery were investigated. As the solvent, n-hexane, toluene, tetrahydrofuran and quinoline were used. The surface of the prepared anode material was analyzed by SEM and TEM. Also the electrochemical performances of the prepared anode materials were performed by constant current first charge/discharge, cycle, cyclic voltammetry and impedance tests in the electrolyte of LiPF<sub>6</sub> dissolved inorganic solvents (EC:DEC=1:1 vol%). The coating thickness of the prepared graphite was about 100-500 nm and the graphite coated with THF solvent had a smoother surface than that using other solvents. It was found that pitch-coated graphite (THF) show the low initial irreversible capacity (51 mAh/g), the high discharge capacity (360 mAh/g) and coulombic efficiency (99%).

Key words: Graphite, Pitch, THF, Solvent fraction, Anode materials

### 1. 서 론

대기 오염과 온실 가스 배출 문제뿐만 아니라 지구의 에너지 자원의 고갈이 가속화됨에 따라 배터리 기술 발전에 많은 관심이 있다. 리튬 이온 배터리, 슈퍼 커패시터 및 이들 하이브리드를 포함한 다양한 에너지 저장 장치가 에너지를 보존하고 환경 친화적인 에너지원으로 개발되었다. 리튬 이온 배터리(Lithium ion battery, LIB)는 에너지 밀도가 높고 수명이 길어 휴대용 전자 기기, 전기 자동차(Electric Vehicle, EV) 및 대규모 백업 전원 공급 장치에 널리 사용된다[1,2].

<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.

그러나 최근 전자기기의 사용 시간의 절대적인 증가로 인해 충·방전 주기가 짧아지고 있어 고용량, 고출력, 긴 사이클 수명을 가진 이차 전지의 개발에 대한 수요가 증가하고 있다.

흑연은 현재 상용화되어 사용되고 있는 리튬 이온 배터리의 음극 활물질로 저렴한 비용, 구조적 안정성, 리튬 금속에 가까운 낮은 작동 전위 등으로 인하여 우수한 출력특성을 보인다[3]. 그러나 복잡한 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interphase, SEI) 형성 및 부피 팽창으로 인한 문제가 발생하고 있다. 최근 몇 년 동안의 연구에 따르면 일반적으로 SEI 층은 첫 번째 충전 시 흑연 음극에 형성된다고 볼 수 있으며 주로 표면적, 입자 크기 및 형상뿐만 아니라 다공성과 같은 전극 표면 특성에 의해 결정된다고 보고되어 왔다[4]. 리튬 이온화된 탄소 전극, 전해질 및 바인더 사이의 물리적인 장벽을 나타내는 SEI 층은 비가역적인 전하 손실을 초래할 뿐만 아니라 리튬 이온 셀의

장기 사이클 안정성에도 영향을 미친다고 생각된다[5]. 또한 흑연은 층 구조를 가지고 있어 층간 간격은 0.34 nm이며 전기 화학적 반응 동안 리튬 이온을 수용하기 위하여 0.37 nm까지 약 10% 부피 팽창한다[6]. 이러한 부피 팽창은 장시간의 충·방전에 의한 흑연 음극재의 용량 손실의 원인이 되어 이를 해결하기 위한 광범위한 연구가 진행되고 있다[7]. 그 중 흑연에 대한 탄소 코팅은 균일한 SEI 층 형성 및 부피 팽창을 막아주는 역할을 하며 리튬 이온 배터리에서 충·방전 성능을 향상시키는데 효과적이라고 보고되었다[8].

코크스, 석탄계 피치 및 석유계 피치 등이 코팅재로서 사용될 수 있으며 탄소 소재 중 코크스의 경우, 흑연의 이론 용량보다 높은 용량을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 작은 결정 크기 및 코크스의 넓은 층 거리에 의해 리튬 이온이 빠르게 확산되기 때문에 급속 충·방전이 가능하다고 연구되었다[9]. 피치를 사용하여 코팅한 경우에는 표면적이 감소하기 때문에 피치로 추출된 탄소를 코팅된 흑연은 더 적은 비가역성 용량과 비교적 큰 쿨롱 효율을 보인다고 알려졌다[10]. 탄소 코팅 방법으로는 용매 사용 유무에 따라 건식, 습식 방법이 있으며 건식에는 대표적으로 CVD (Chemical Vapor Deposition), TVD (Thermal Vapor Decomposition), Rotary Mixer를 이용한 방법이 있다. 습식 방법은 n-hexane, toluene, THF 등의 용매가 주로 사용되며 각각 용매에 대한 피치의 용해성/불용성 성분을 이용하여 흑연을 코팅하는 방법이다[11].

본 연구에서는 리튬 이온 배터리의 음극재 용량 및 안정성을 높이기 위하여 석유계 피치로 코팅된 인조 흑연을 제조하였다. 무정형의 탄소 코팅 전구체로 석유계 피치를 사용하였으며, 습식 방법으로 주로 사용되는 용매인 n-hexane, toluene, THF, quinoline 등의 다양한 용매를 이용하여 인조 흑연 표면에 코팅하였다. 코팅재로 사용된 석유계 피치를 용해시킨 용매의 종류에 따라 합성된 복합소재의 물리적 성능은, 주사 전자 현미경(SEM), 투과 전자 현미경(TEM)으로 분석하였다. 1.0 M LiPF<sub>6</sub> (EC:DEC=1:1 vol%) 전해액과 PVdF 바인더를 사용하여 전지를 제조한 후, 초기 충·방전, 사이클, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 통해 용매의 종류에 따라 코팅된 인조흑연 음극재의 전기화학적 성능을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

본 연구에서는 음극재로서 석유계 피치로 코팅된 인조 흑연의 전기화학적 성능을 테스트 하였으며, 사용된 용매와 조성에 따라 특성을 조사하였다. 구형 인조 흑연(MTI KOREA, 19~23 μm)에 석유계 피치(KRICT, SP 240 °C)를 이용하여 코팅하였으며 n-hexane (OCI Company, 95%), toluene (SAMCHUN, 99.5%), THF (OCI Company, 99.5%), quinoline (SAMCHUN, 96%)을 용매로 사용하였다. 분산시키기 위하여 Ultrasonic cleaner (60 Hz, 100W, JEIO TECH, Korea)을 사용하였으며, Hotplate Stirrer (DAIHAN Scientific Company)를 사용하여 교반하였다. 전극 제조를 위한 바인더는 PVdF (Polyvinylidene fluoride)를, 용매로는 NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone, Sigma Aldrich)를 사용하였다.

### 2-2. 석유계 피치로 코팅된 인조 흑연 제조

석유계 피치(0.1 g)를 각각의 n-hexane, toluene, THF, quinoline 용매에 Ultrasonic cleaner를 이용하여 10분 동안 분산 및 용해시켰

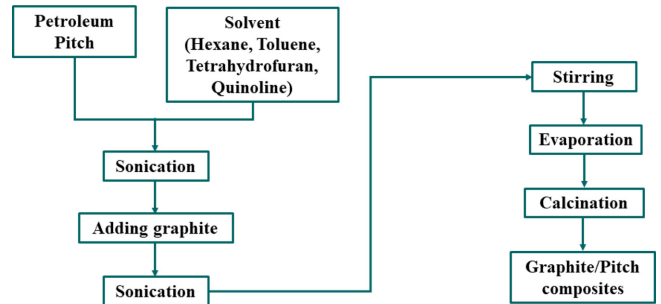


Fig. 1. Manufacturing procedures of the artificial graphite coated with petroleum pitch using solvent.

다. 피치가 용해된 용액에 인조 흑연(0.9 g)을 첨가한 후 또 다시 Ultrasonic cleaner를 이용하여 30분 동안 균일하게 분산시켰다. Hot plate Stirrer를 이용하여 24시간 150 rpm으로 교반한 후 80 °C에서 증발시켜 고체 혼합물 전구체를 제조하였다. 제조된 소재는 아르곤 가스 200 cc/min의 분위기 하에서 800 °C에서 30분 동안, 1000 °C에서 10분 동안 두 단계의 소성 단계를 거쳐 코팅된 인조 흑연을 만들었다. Fig. 1에서는 리튬이차전지 음극재로서 석유계 피치로 코팅된 인조흑연의 제조 공정을 도식화하여 나타내었다.

### 2-3. 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

석유계 피치로 코팅된 인조 흑연의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 전극은 활물질, 도전재(Super P)와 바인더(PVdF)를 85:10:5의 중량비로 하여 NMP로 점도를 조절하여 슬러리를 제조한 후, 구리 호일에 코팅하여 전극을 제조한 후 80 °C 오븐에서 12시간 건조하였다. 코팅된 전극은 80%의 압연 과정을 거친 후 24시간 동안 진공 건조하였다. 아르곤 분위기의 글로브 박스 안에서 Li metal을 상대 전극으로 하여 코인 셀을 제조하였다. 석유계 피치로 코팅된 인조흑연의 표면 변화를 알아보기 위하여 SEM (Scanning Electron Microscope, LEO-1530, Carl Zeiss)을 통해 입자형상을 확인하였다. 또한 코팅된 인조흑연의 코팅층 두께를 알아보기 위하여 TEM (FEI Tecnai G2-20 S-Twin, 200kV, LaB6)을 사용하여 측정하였다.

1.0 M LiPF<sub>6</sub> (EC:DEC=1:1 vol%) 전해액을 이용하여 제조된 전지의 전기화학적 특성은 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 25 °C의 일정한 온도에서 평가되었다. 충·방전 시험은 0.2 C-rate에서 진행하였으며 순환 전압 전류 테스트는 전기화학 실험을 위해 구동전압을 0~3 V로 하고 0.1 mV/s의 scan rate를 가하여 ZIVE LAB MP2(Won A Tech)를 이용하여 측정하였다. 임피던스 시험은 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하였으며, 1000 KHz~0.01 Hz의 범위에서 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 석유계 피치로 코팅된 인조 흑연 물성 분석

리튬이온전지의 음극재로서 석유계 피치로 코팅된 인조 흑연의 입자 형태 및 표면 변화를 확인하기 위하여 분석한 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 원래의 인조 흑연이며, (b)는 n-hexane, (c)는 toluene, (d)는 THF, (e)는 quinoline을 용매로 이용하여 용해된 피치를 인조 흑연 표면에 코팅된 SEM 사진이다. 코팅 층은 인조 흑연 입자의 구형 형태를 유지시키면서 입자 표면의 변화가 크

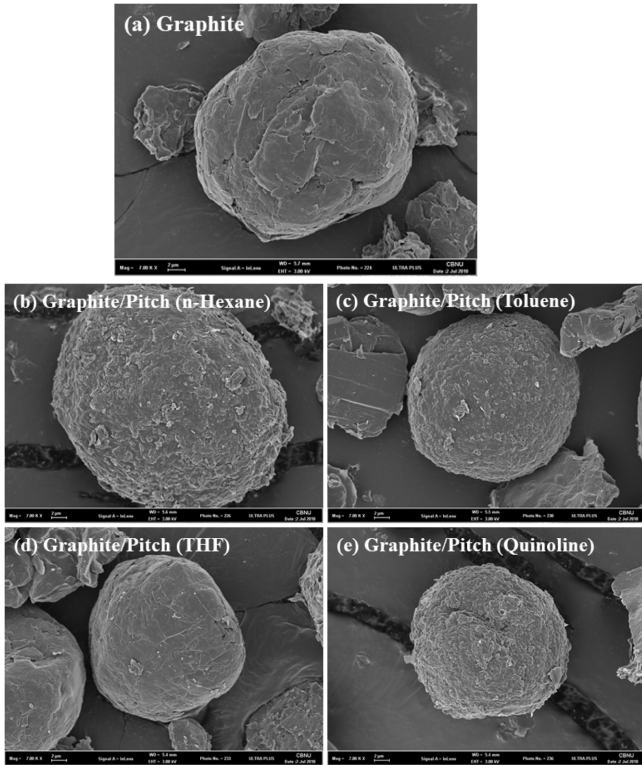


Fig. 2. SEM images of (a) pristine artificial graphite and petroleum pitch coated graphite using (b) n-hexane, (c) toluene, (d) THF, (e) quinoline as solvent.

게 나타나지 않음을 알 수 있었다[12]. 코팅되지 않은 인조 흑연의 표면과 비교하여 피치로 코팅된 인조 흑연은 더욱 구형의 형태를 띄었으며, 상대적으로 매끄러운 표면을 나타내었다. 이는 탄소질의 준 결정상 코팅 층이 인조 흑연 표면의 불완전성을 보완하였기 때문이라고 생각된다[13].

인조 흑연에 코팅된 석유계 피치의 두께를 조사하기 위하여, TEM 사진을 Fig. 3에 나타내었으며, (a)~(d)는 각각 n-hexane, toluene, THF, quinoline 용매를 사용하였다. n-hexane을 용매로 사용하여 피치를 코팅한 인조 흑연에는 200 nm의 코팅 층이 형성됨을 알 수 있었으며 toluene을 사용하였을 경우 500 nm, THF를 사용하였을 경우 150 nm, quinoline을 사용하였을 경우 300 nm의 두께를 확인하였다. THF를 이용하여 인조 흑연 표면에 코팅한 경우 가장 매끄럽

고 균일한 코팅 층을 확인하였다. Yoshio 등[14]의 연구에서 코팅에 사용된 탄소의 양과 코팅된 탄소 층의 상관관계에서와 같이 10 wt%의 피치로 코팅된 코팅 층은 약 500 nm 이하의 코팅 층을 나타내었다. Han 등[15]의 연구에서는 석탄계 피치의 hexane soluble (HS) 성분은 고분자량의 피치는 거의 포함하지 않는다고 보고하였으며, 흑연/피치 복합체의 탄화 과정에서 결함을 일으킬 수 있다고 연구되었다. Chen 등[16]의 연구에서는 toluene soluble (TS) 분획의 탄화수소에는 많은 사슬 및 방향족 고리가 있어 축합도가 낮아 안정성이 낮다고 연구되었다. 반면, THF soluble (THFS) 및 quinoline soluble (QS) 성분은 비교적 고분자량 및 높은 연화점을 갖는 피치가 흑연 표면에 균일한 비결정성 탄소를 코팅시킬 수 있다고 생각된다.

### 3-2. 석유계 피치로 코팅된 인조 흑연의 전기화학적 특성

Fig. 4에는 n-hexane, toluene, THF, quinoline 등의 다양한 용매로 각각 용매 처리된 피치를 이용하여 인조 흑연 표면에 석유계 피치를 코팅한 음극소재의 초기 충·방전 특성을 나타내었다. Fig. 4에서 보였듯이 첫 번째 사이클에서 초기 비가역 용량은 n-hexane을 용매로 사용하였을 때 46 mAh/g, toluene을 사용하였을 때 54 mAh/g, THF를 사용하였을 때 51 mAh/g, quinoline을 사용하였을 때 57 mAh/g으로 THF를 사용하였을 때 가장 낮은 비가역용량을 확인하였다. 탄소로 코팅된 흑연은 코팅되지 않은 원래의 흑연보다 첫 번째 충·방전 사이클에 대한 비가역 용량이 감소하는 경향을 보였다[17]. Kim 등

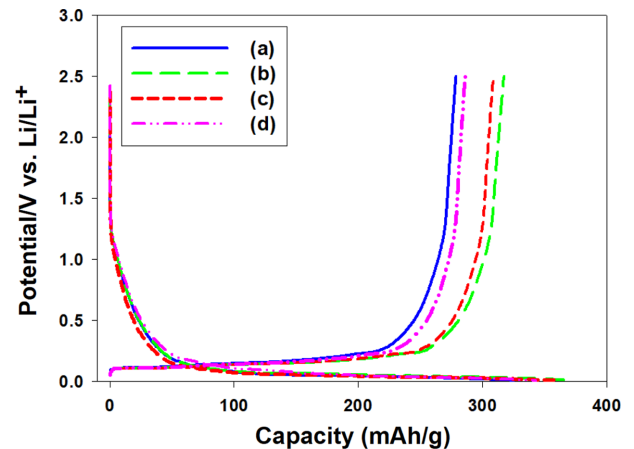


Fig. 4. Charge/discharge curves of artificial graphite coated with petroleum pitch using (a) n-hexane, (b) toluene, (c) THF and (d) quinoline as solvent during the first cycle.

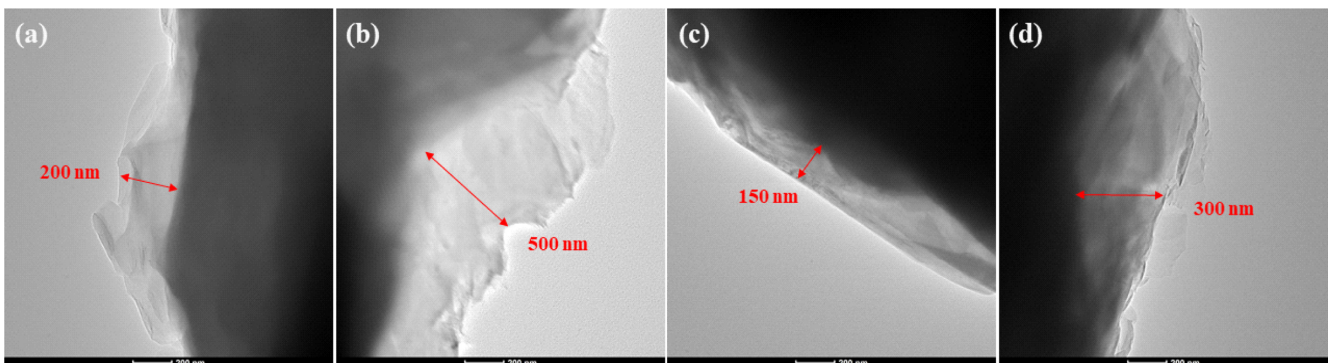


Fig. 3. TEM images of artificial graphite coated with petroleum pitch using (a) n-hexane, (b) toluene, (c) THF and (d) quinoline as solvent.

[11]의 연구 결과에서는 피치의 성분 중 저분자량이 많은 경우 용매를 hexane을 사용하여 처리된 피치가 초기 비가역용량에서 좋은 결과를 나타내었으나 toluene 및 NMP의 용매로 처리되었을 때는 일관된 경향성이 나타나지 않는 결과를 제시하였다. 이들의 결과에 따르면 용매로 처리된 피치의 성분뿐만 아니라 La 및 탄소 도메인의 결합으로 인해 초기 비가역용량이 영향을 받을 수 있다고 보고하였다. 본 연구 결과에서도 Kim 등이 제시한 결과와 유사하게 n-hexane으로 처리된 피치가 가장 좋은 비가역용량을 나타내었으며, THF 용매로 처리된 피치는 toluene, quinoline으로 처리된 피치에 비해 낮은 비가역용량을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 코팅되지 않은 인조 흑연의 표면에 THF 용매를 이용하여 피치를 코팅한 경우, SEM 및 TEM 사진에서도 확인하였듯이 다른 용매와 비교하여 상대적으로 매끄러운 표면을 나타내어 초기 SEI 층 형성 시 긍정적인 영향을 끼쳐 실험 결과로부터 비가역적인 용량 손실이 감소함을 확인하였다.

용매에 따라 석유계 피치로 코팅된 인조 흑연의 충·방전 사이클 테스트는 Fig. 5에 제시하였다. n-hexane을 용매로 사용하였을 때 첫 번째 사이클에서의 용량은 325 mAh/g를 나타내었으며 98%의 쿨롱 효율을 나타내었다. toluene을 사용하였을 때에는 첫 번째 사이클에서의 용량은 371 mAh/g, 쿨롱 효율은 99%를 보였으며 THF를 이용하였을 때에는 첫 번째 사이클에서 용량은 360 mAh/g와 99%의 쿨롱 효율이었다. quinoline을 용매로 사용하였을 경우에 첫 번째 사이클에서의 용량은 343 mAh/g, 98%의 쿨롱 효율을 보였으며 n-hexane, quinoline, THF, toluene 순으로 용량이 증가하는 경향을 나타내었다.

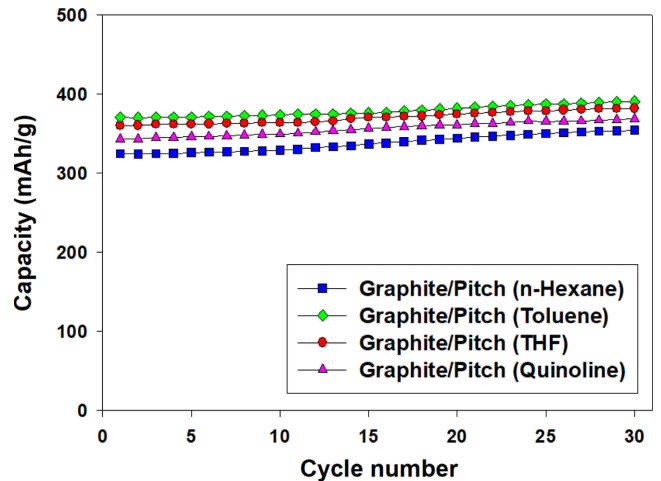


Fig. 5. Cycle performances of artificial graphite coated with petroleum pitch using solvent.

피치가 아닌 PVA, PVC 등의 탄소소재로 흑연 표면에 코팅한 경우 첫 번째 사이클에서 355 mAh/g의 용량을 나타내는 것과 비교하였을 때 THF 및 toluene을 사용하였을 때는 더 우수한 결과를 확인하였다[18].

Fig. 6은 1.0 M LiPF<sub>6</sub> (EC:DEC=1:1 vol%) 전해액에서 전극 계면 전기 화학 반응성을 조사하기 위해 석유계 피치로 코팅된 인조 흑연

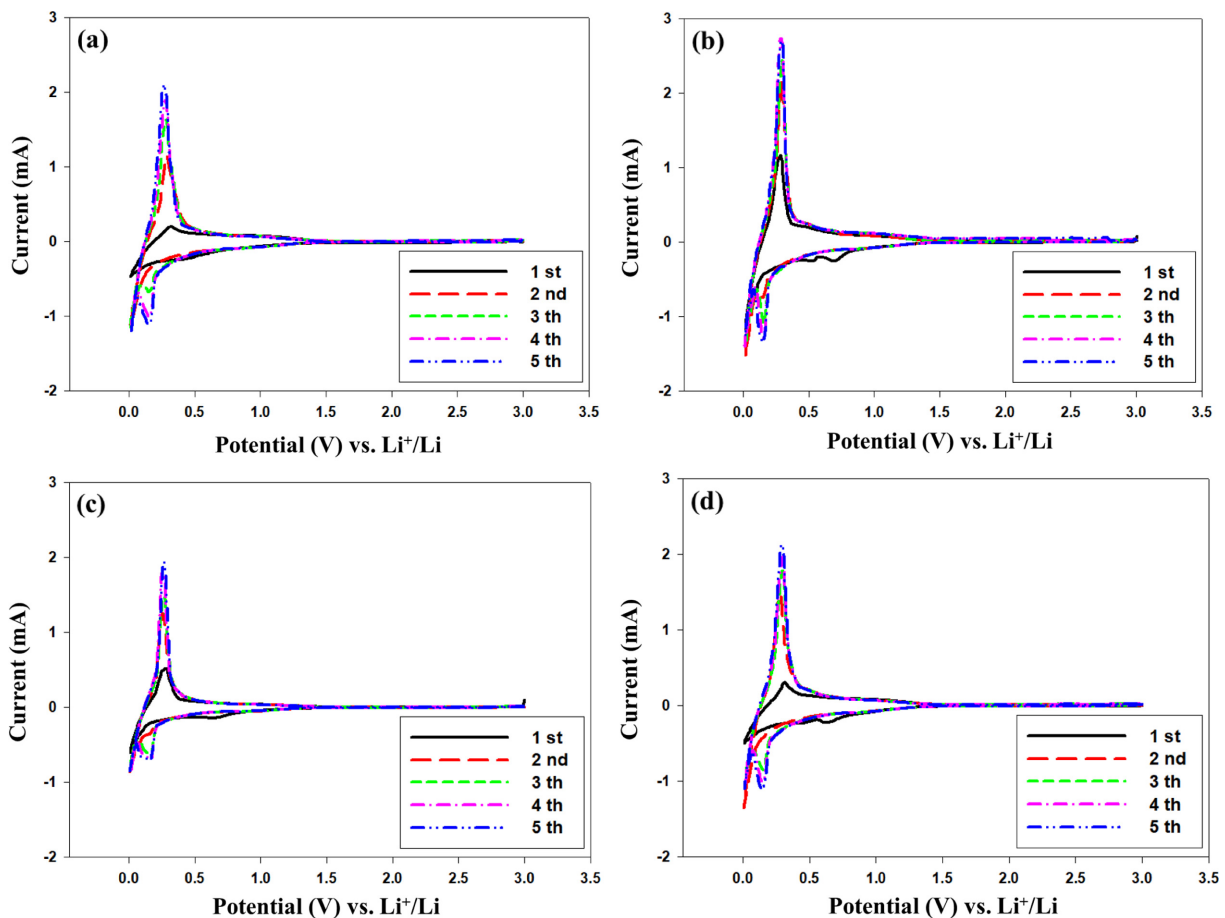


Fig. 6. Cyclic voltammograms of artificial graphite coated with petroleum pitch using (a) n-hexane, (b) toluene, (c) THF and (d) quinoline as solvent.



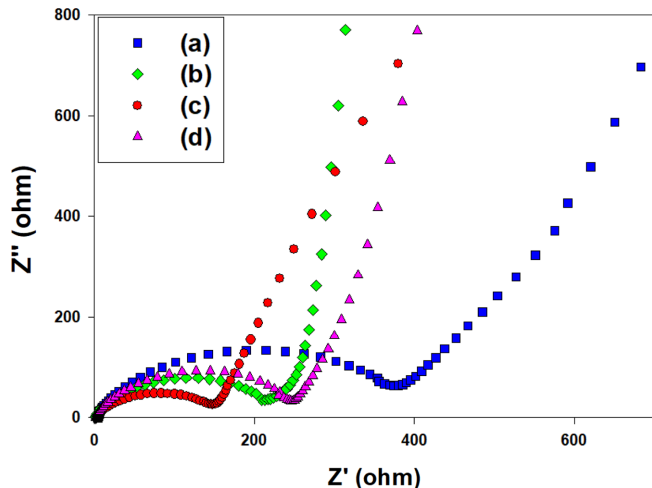


Fig. 7. Nyquist plots of artificial graphite coated with petroleum pitch using (a) n-hexane, (b) toluene, (c) THF and (d) quinoline as solvent.

음극소재로 제조한 코인셀을 0.1 mV/s의 scan rate로 5 사이클 동안 순환 전압 전류 실험(Cyclic Voltammetry:CV)을 실시하였다. 전해질이 분해되어 흑연 표면에 SEI 층이 생성되기 시작하는 전위는 약 1.7~0.5 V 영역이고 0.0 V까지 지속적으로 생성된다. 첫 번째 사이클에서 0.6~0.8 V 사이에 나타난 피크는 두 번째 사이클 및 그 이후 사이클들에서는 이 피크가 관찰되지 않았다. 이는 SEI 층 형성으로 인한 환원피크가 나타나고 있으나 리튬 이온의 삽입 추출의 가역성이 크게 개선되었음을 알 수 있다[19]. 리튬 이온은 1.2 V에서 저결정 탄소에 흡착되어 흑연 0.2 V 부근에서 Graphite의 층 사이에 리튬이 삽입 및 추출이 이루어진 것으로 예측된다[20,21].

제조된 리튬이차전지 단위 셀의 저항 특성을 보여주는 임피던스 실험 분석 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 임피던스 실험에서 전극의 메커니즘은 높은 주파수 영역에 있는 반원(semicircle)은 표면층을 통과해 이동하는 리튬 이온의 저항, 그 후 탄소 내로의 삽입은 표면층-흑연 계면을 통한 전하전달 과정에서의 저항, 흑연으로의 확산에 의한 저항, 마지막으로 리튬은 다양한 삽입 및 추출 단계들 사이의 상전이를 통해 벌크 내에 축적에 해당된다[22]. 다양한 용매를 이용하여 피치의 용해성 성분을 인조 흑연 표면에 코팅한 음극 소재의 저항 측정 결과, n-hexane, quinoline, toluene, THF 순으로 사용하였을 때 저항이 감소함을 확인하였으며 이는 고분자량을 갖는 피치로 코팅된 흑연은 전극의 접촉 및 내부 저항이 감소함을 의미하며 무정형 탄소 코팅 흑연이 전도성에 긍정적인 영향을 미친다고 생각된다[15].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 리튬이차전지 음극소재로 용량 및 안정성을 개선하기 위하여 석유계 피치로 코팅된 인조 흑연의 전기화학적 특성을 조사하였다. 습식 방법을 이용하여 n-hexane, toluene, THF와 quinoline의 다양한 용매로 각각 용매에 대한 피치를 처리하여 인조 흑연 표면에 코팅하였다. 코팅되지 않은 인조 흑연의 표면과 비교하여 피치로 코팅된 인조 흑연은 더욱 구형의 형태를 보였으며, 다른 용매와 비교하면 THF를 이용하여 코팅한 경우 표면 특성이 개선되어 비가역용량이 감소되는 결과를 나타내었다. THF를 사용하여 코팅한 경우

150 nm의 코팅 두께를 보였고, 다른 용매와 비교하여 상대적으로 매끄러운 표면을 나타내어 초기 SEI 층 형성 시 긍정적인 영향을 끼쳐 실험 결과로부터 비가역적인 용량 손실을 막아주었다. 또한 51 mAh/g의 낮은 초기비가역용량과 360 mAh/g의 높은 방전용량을 나타내었으며 용매들 중에서 가장 좋은 임피던스 테스트 결과와 99%의 높은 쿨롱 효율의 우수한 전기화학적 특성을 보여주었다.

#### 감 사

이 논문은 한국산업기술평가원의 2018년 “석유계 기반 인조흑연 음극재 제조기술 개발” 지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### References

- Liang, G., Qin, X., Zou, J., Luo, L., Wang, Y., Wu, M., Zhu, H., Chen, G., Kang, F. and Li, B., “Electrosprayed Silicon-embedded Porous Carbon Microspheres as Lithium-ion Battery Anodes with Exceptional Rate Capacities,” *CARBON*, **127**, 424-431(2018).
- Ma, Z., Zhuang, Y., Deng, Y., Song, X., Zuo, X., Xiao, X. and Nan, J., “From Spent Graphite to Amorphous  $sp^2+sp^3$  Carbon-coated  $sp^2$  Graphite for High-performance Lithium Ion Batteries,” *J. Power Sources*, **376**, 91-99(2018).
- Kawamoto, M., He, P. and Ito, Y., “Green Processing of Carbon Nanomaterials,” *Adv. Mater.*, **29**, 1602423(2017).
- Lee, M. L., Li, Y. H., Liao, S. C., Chen, J. M., Yeh, J. W. and Shih, H. C., “ $Li_4Ti_5O_{12}$ -coated Graphite Anode Materials for Lithium-ion Batteries,” *Electrochimica Acta*, **112**, 529-534(2013).
- Peled, E., Golodnitsky, D., Menachem, C. and Bar-Tow, D., “An Advanced Tool for the Selection of Electrolyte Components for Rechargeable Lithium Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3482-3486(1998).
- Chem, K., Yang, H., Liang, F. and Xue, D., “Microwave-Irradiation-Assisted Combustion toward Modified Graphite as Lithium Ion Battery Anode,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 909-914(2018).
- Ko, H. S., Choi, J. E. and Lee, J. D., “Electrochemical Characteristics of Lithium Ion Battery Anode Materials of Graphite/ $SiO_2$ ,” *Appl. Chem. Eng.*, **25**(6), 592-597(2014).
- Inagaki, M., “Carbon Coating for Enhancing the Functionalities of Materials,” *CARBON*, **50**, 3247-3266(2012).
- Park, D. Y., Park, D. Y., Lan, Y., Lim, Y. S. and Kim, M. S., “High Rate Capability of Carbonaceous Composites as Anode Electrodes for Lithium-ion Secondary Battery,” *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 588-594(2009).
- Yoon, S. H., Kim, H. J. and Oh, S. M., “Surface Modification of Graphite by Coke Coating for Reduction of Initial Irreversible Capacity in Lithium Secondary Batteries,” *J. Power Sources*, **94**, 68-73(2001).
- Kim, B. H., Kim, J. H., Kim, J. G., Bae, M. J., Im, J. S., Lee, C. W. and Kim, S., “Electrochemical and Structural Properties of Lithium Battery Anode Materials by using a Molecular Weight Controlled Pitch derived from Petroleum Residue,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1-9(2016).
- Wang, C., Zhao, H., Wang, J., Wang, J. and Lv, P., “Electrochemical Performance of Modified Artificial Graphite as Anode Material for Lithium Ion Batteries,” *Ionics*, **19**, 221-226(2013).

13. Wan, C., Li, H., Wu, M. and Zhao, C., "Spherical Natural Graphite coated by a Thick Layer of Carbonaceous Mesophase for Use as an Anode Material in Lithium Ion Batteries," *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 1081-1086(2009).
14. Yosio, M., Wang, H. and Fukuda, K., "Spherical Carbon-Coated Natural Graphite as a Lithium-Ion Battery-Anode Material," *Angew. Chem.*, **115**, 4335-4338(2003).
15. Han, Y. J., Kim, J., Yeo, J. S., An, J. C., Hong, I. P., Nakabayashi, K., Miyawaki, J., Jung, J. D. and Yoon, S. H., "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).
16. Chen, S. L., Xie, S. P., Fan, C. L., Guo, J. G. and Li, X. K., "Microstructure and Performance of Carbonization Products of Component from Soft Coal Pitch," *J. Saudi Chemical Society*, **22**, 316-321(2018).
17. Hoshi, K., Ohta, N., Nagaoka, K., Bitoh, S., Yamanaka, A., Nozaki, H., Okuni, T. and Inagaki, M., "Production and Advantages of Carbon-coated Graphite for the Anode of Lithium Ion Rechargeable Batteries," *TANSO*, **240**, 213-220(2009).
18. Nozakia, H., Nagaoka, K., Hoshi, K., Ohta, N. and Inagaki, M., "Carbon-coated Graphite for Anode of Lithium Ion Rechargeable Batteries: Carbon Coating Conditions and Precursors," *J. Power Sources*, **194**, 486-493(2009).
19. Jung, M. Z., Park, J. Y. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Composites with CNT for Anode Material," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(1), 16-21(2016).
20. Wang, H. and Yoshio, M., "Carbon-coated Natural Graphite Prepared by Thermal Vapor Decomposition Process, a Candidate Anode Material for Lithium-ion Battery," *J. Power Sources*, **93**, 123-129 (2001).
21. Jo, Y. J. and Lee, J. D., "Electrochemical Performance of Graphite/Silicon/Carbon Composites as Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(3), 320-326(2018).
22. Aurbacha, D., Markovskya, B., Weissmana, I., Levia, E. and Ein-Eli, Y., "On the Correlation between Surface Chemistry and Performance of Graphite Negative Electrodes for Li Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **45**, 67-86(1999).