

## 리튬이차전지 음극용 석유계 피치로 코팅된 천연 흑연의 전기화학적 특성

김근중 · 조윤지 · 이종대<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1  
(2019년 3월 12일 접수, 2019년 4월 29일 수정본 접수, 2019년 5월 6일 채택)

### Electrochemical Properties of Natural Graphite coated with PFO-based Pitch for Lithium-ion Battery Anode

Geun Joong Kim, Yoon Ji Jo and Jong Dae Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,  
1, Chungdaero, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 28644, Korea  
(Received 12 March 2019; Received in revised form 29 April 2019; accepted 6 May 2019)

#### 요 약

리튬이차전지용 음극재로서 피치로 코팅된 천연흑연의 전기화학적 특성이 조사되었다. 천연흑연과 피치의 혼합물을 1000 °C에서 소성하여 음극재를 제조하였다. 다양한 연화점의 피치가 탄소전구체로 사용되었다. 제조된 음극재의 물리적 특성은 TGA, SEM, PSA 및 BET로 분석하였다. 피치의 연화점이 증가할수록 코팅 층의 두께가 증가하였고, 비표면적이 감소하였다. 초기 충·방전 효율, 사이클, 순환전압전류, 속도 특성 및 임피던스 테스트를 통해 전기화학적 성능을 조사하였다. 연화점 250 °C의 피치로 탄소 코팅된 천연흑연은 초기 방전용량 361 mAh/g과 쿨롱 효율 92.6%을 보였다. 또한 출력 특성(5 C/0.2 C)은 코팅되지 않은 천연흑연에 비해 1.6배 향상되었으며, 0.5 C로 진행된 사이클 테스트에서 50 사이클 후 90%의 용량 유지율을 나타내었다.

**Abstract** – The electrochemical properties of pitch-coated natural graphite(NG) were investigated as an anode for lithium-ion batteries. The anode materials were prepared by heat-treatment of mixture of NG and petroleum pitch at 1000 °C. The pitches with various softening points were used as carbon precursor. The physical properties of anode materials were analyzed by TGA, SEM, PSA and BET. As the softening point increased, the thickness of the coating layer increased and the specific surface area decreased. The electrochemical performances were investigated by initial charge/discharge efficiency, cycle stability, cyclic voltammetry, rate performance and electrochemical impedance spectroscopy. The carbon-coated NG using pitch with softening points of 250 °C showed an initial discharge capacity of 361 mAh/g and a coulombic efficiency of 92.6%. Also, the rate performance(5 C/0.2 C) was 1.6 times higher than that of NG, and it had a capacity retention (90%) after 50 cycles at 0.5 C.

Key words: Natural graphite, THF, Pitch, Lithium ion battery, Anode

#### 1. 서 론

리튬 이온 배터리의 음극 소재로서 주로 탄소 소재를 사용하고 있다. 탄소는 다이아몬드, 흑연, 비정질 탄소, 나노 튜브 등의 형태로 존재하며, 각 소재는 전기화학적 시스템의 용도에 따라 사용되고 있다. 흑연은 크게 인조 흑연과 천연 흑연(natural graphite, NG)

으로 분류 할 수 있다. 인조 흑연의 대표적인 합성 방법으로는 Acheson 공정을 이용하는 것이며, 2주일 정도의 시간 동안 3000 °C의 열처리 과정을 거치기 때문에 인조 흑연은 비싼 가격을 가지고 있다. 반면에 천연 흑연은 풍부한 매장량을 기반으로 낮은 가격을 형성하고 있다[1-3]. 인조 흑연은 수명 특성이 우수하나 천연 흑연에 비해 다소 낮은 용량으로 인해 용량 및 고출력 특성을 개선하는 연구가 요구되고 있다. 반면, 천연 흑연은 높은 용량을 발현하나 큰 비가역 용량, 낮은 사이클 특성 그리고 고출력 특성을 개선하는 연구가 요구되고 있다[4,5].

흑연의 우수한 전기 전도성, 화학적·전기화학적 안정성의 장점을 극대화하고, 문제점들은 보완하기 위하여 탄소를 이용한 표면 코팅

<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.

연구가 진행되고 있다. 탄소 전구체는 석탄계 피치[6], 석유계 피치[7], sucrose[8] PVC[9], PVA[10] 그리고 CVD 방법을 이용하는 LPG[11] 등이 있다. 이러한 연구들은 탄소를 흑연의 코팅 소재로 사용될 경우 첫 번째 충·방전 사이클의 비가역 용량을 감소시키는 데 효과적이라고 보고하였다. 최근 몇 년 동안의 연구에 따르면 일반적으로 SEI(Solid electrolyte interface)는 첫 번째 충전 시 흑연 음극에 형성된다고 알려져 있으며 주로 표면적, 입자 크기 및 형상뿐만 아니라 다공성과 같은 전극 표면 특성에 의해 결정된다고 보고되어 왔다[12,13].

석유계 피치(Petroleum pitch, PP)는 탄화 수율이 일반적으로 우수하고 원료와 제조 방법에 따라 성능을 조절 할 수 있으며, 석유계 잔사유인 fluid catalytic cracking decant oil, vacuum residue 그리고 pyrolyzed fuel oil(PFO)로부터 제조된다. 원료 물질에 따라 피치들은 각기 다른 화학적 조성과 특성을 갖으며, 분류의 한 방법으로 연화점(Softening point, SP)을 통한 분류 방법이 있다[14]. 흑연의 표면 개질을 위한 최적의 코팅 탄소 전구체에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 공정 조건인 혼합 조성비, 열처리 조건, 코팅 방법 등에 대한 최적화가 요구되어지고 있다[15].

본 연구에서는 천연흑연을 주원료로 하고 사이클 안정성과 출력 특성을 개선하기 위하여 석유계 피치를 이용한 비정질 탄소를 코팅하였다. 이전 연구를 바탕으로 THF 용매를 이용한 코팅 공정을 적용하였으며[7], 코팅 소재로 사용된 석유계 피치의 물성에 따른 실험을 진행하였다. 또한 천연흑연과 다양한 연화점의 피치(SP 150, 200, 250 °C)의 중량 비를 설정하고, 500 °C와 1000 °C의 2 단계의 소성 방법으로 열처리하였다. 제조된 음극 소재의 물리적 특성은 TGA, SEM, PSA, BET를 통해 분석하였으며, 전기화학적 성능은 초기 충·방전 효율, 사이클 안정성, 속도 특성, 순환전압전류 그리고 임피던스 테스트를 통해 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

구형화된 천연 흑연(12~17 μm)에 석유계 피치(SP : 150, 200, 250 °C)를 이용하여 코팅하였으며 공정에 적용되는 용매로서 THF (Tetrahydrofuran, OCI Company, 99.5%)를 사용하였다. 소재들의 분산 및 혼합을 위하여 Ultra-sonication cleaner (60 Hz, 100W, JEIO TECH, Korea)을 사용하였으며, Hot plate stirrer(DAIHAN Scientific Company)를 사용하여 교반하였다. 제조된 소재는 볼-밀(Pulverisette, Fritsch), 500 mesh 표준체 그리고 sieve shaker (Minor M200, Endecotts Limited)를 이용하여 입도를 조절하였다. 전극 제조를 위한 바인더로 PVdF(Polyvinylidene fluoride)를 사용하였으며, 전극 점도 조절을 위한 용매로는 NMP (1-methyl-2-pyrrolidone, Sigma Aldrich)를 사용하였다.

### 2-2. 석유계 피치로 코팅된 천연 흑연 제조 및 물성 분석

음극 활물질 제조를 위하여 천연흑연과 석유계 피치(SP 150, 200, 250 °C)를 9 : 1 중량비로 준비하였다. THF 용매에 석유계 피치를 첨가하고 초음파 처리를 통하여 10분 동안 분산시켰으며, 피치가 용해된 용액에 천연 흑연을 첨가한 후 다시 30분 간 초음파 처리하여 균일하게 분산시켰다. Hot plate stirrer를 이용하여 150 rpm으로 24시간 동안 교반한 후 건조기에서 80 °C로 용매를 증발

시켜 고체 혼합물 전구체를 제조하였다. 전기로를 통한 열처리하는 유량 200 cc/min의 아르곤 분위기 하에서 500 °C에서 30분 동안, 1000 °C에서 1시간 동안의 소성 단계를 거쳐 비정질 탄소를 코팅된 천연 흑연 음극 활물질을 제조하였다. 제조된 음극 활물질은 사용한 피치의 연화점에 따라 PP-150-coated NG, PP-200-coated NG, PP-250-coated NG로 나타내었다.

구형화된 천연흑연과 비정질 탄소를 코팅된 음극 활물질의 입도 분포, 코팅 층 두께 및 입자 형상을 조사하기 위하여 PSA (particle size analyzer, Mastersizer 3000, Malvern Panalytical Ltd.)와 SEM (scanning electron microscope, LEO-1530, Carl Zeiss)를 이용하였다. 코팅 층 두께는 PP-coated NG와 NG의 평균입도(D<sub>50</sub>) 차이의 절반으로 추정하였다. 탄소 코팅 전구체로 사용한 피치의 탄화 수율을 측정하기 위하여 질소 분위기 하에 TGA (thermogravimetric analysis, SDT-2960, TA-Instruments)분석을 실시하였다. 질소 흡·탈착 장비(surface area and pore characterization system, ASAP 2010, AutoporeIII 9420)를 이용하여 코팅 공정 후 음극 활물질의 비표면적을 분석하였다.

### 2-3. 음극 활물질의 전기화학적 특성 분석

전극 슬러리는 활물질(90 wt%)과 PVdF(10 wt%)를 균일하게 혼합하고, NMP 용매에 분산시켜 제조하였으며, 집전체인 구리 호일 위에 micrometer applicator를 이용하여 슬러리를 도포하였다. 전극은 80 °C 오븐에서 12 시간 동안 1차 건조하였으며, roll press를 이용하여 두께의 80%까지 압연 후 진공 건조기에서 2차 건조하였다. 상대 전극으로서 0.51 mm의 Li-metal을 사용하고, 분리막은 Celgard 2400을 이용하였다. 전해액으로 1.0 M LiPF<sub>6</sub> (EC:DEC=1:1 vol%)를 주입하여 전기화학적 성능을 조사하기 위한 전지를 제조하였다. 제조된 전지는 전압 안정화 후 테스트 하였으며, 초기 충·방전 효율은 0.1 C-rate (37.2 mA/g)의 전류를 인가하여 테스트하였다. 사이클 안정성 실험은 충·방전 1회를 1 cycle로 하고, 50회 동안 진행하였다. 출력 특성 조사를 위한 C-rate 실험은 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 및 5 C로 인가되는 전류 값을 변경하면서 전지의 용량을 조사하였다. 제조된 전지의 성능 실험은 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하였으며, CC/CV(constant current/constant voltage) 복합 모드를 적용하였다. 순환전압전류와 임피던스 테스트는 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하였다. 구동전압을 0~3 V로하고, 0.1 mV/s의 scan rate를 가하여 순환전압전류를 측정하였으며, 1000 KHz-0.01 Hz 범위에서 임피던스 테스트를 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 음극 활물질의 물리적 특성 분석

탄소 코팅 전구체로 사용한 석유계 피치의 탄화 수율을 조사하기 위해 TGA 분석을 실시하여 Fig. 1에 나타내었다. 가장 낮은 연화점(150 °C)를 갖는 피치는 800 °C에서 탄소 잔류량 56.2 wt%를 보였다. 연화점이 증가함에 따라 탄소 잔류량은 68.3, 82.8 wt%로 증가하였다. 분석결과 300~500 °C 구간에서 급격한 무게 손실이 관찰되었으며, 이는 피치의 탄화 과정 중 열분해로 인해 나타나는 현상으로 생각된다[6].

음극 활물질의 입도 분포 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 주 원료로 이용된 천연흑연의 D<sub>50</sub>은 11.4 μm였으며, 피치로 코팅된 천연

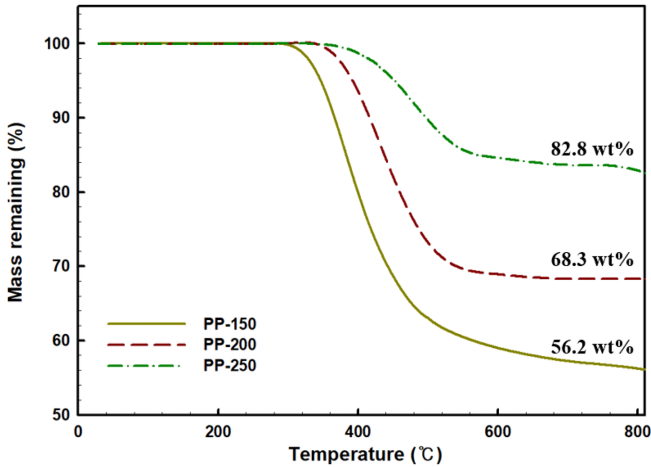


Fig. 1. TGA results of petroleum pitches with different softening points.

흑연은 연화점이 증가 할수록  $D_{50}$ 이 12.6, 13.8 및 14.0  $\mu\text{m}$ 로 증가 하였다. Wan 등[18]의 보고에 따르면, 탄소 코팅 층의 평균 두께는 입자의 공정 전, 후 직경 차이로 추정할 수 있다. 실험 방법에 나타난 방법에 따라 코팅 층의 두께는 약 0.6, 1.2 및 1.3  $\mu\text{m}$ 으로 추정 하였다.

질소 흡·탈착 장비를 이용하여 제조된 소재의 비표면적을 측정하였다. 천연흑연의 비표면적은 8.92  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 나타났고, 피치 코팅 공정을 적용한 소재의 비표면적은 피치의 연화점이 증가함에 따라 6.62, 5.44 및 5.09  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 감소함을 보였다. 흑연의 비표면적은

작은 기공과 불규칙한 모서리에 피치의 성분이 코팅되어 감소되는 것으로 알려져 있다[22].

연화점이 서로 다른 석유계 피치로 코팅된 천연흑연의 입자 형태 및 표면 변화를 확인하기 위하여 분석한 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 코팅 공정 후 열처리된 표면은 비정질 탄소이며, 비정질 탄소 코팅 층은 천연흑연의 구형 형태를 유지시키면서 천연 흑연의 전해액에 노출되는 표면을 보완한 것으로 생각된다. 또한, 연화점이 증가 할수록 매끄러운 표면을 보이는 것은 연화점이 증가하면 탄화 수율이 증가하고, 탄화 수율의 증가는 코팅 층의 두께에 영향을 끼친 것으로 생각된다[19].

3-2. 음극활물질의 전기화학적 특성

제조된 음극 활물질의 전기화학적 성능 평가를 위하여 충·방전, 사이클, 율속, 순환 전압 전류 및 임피던스 실험을 진행하였다. Fig. 4 에는 초기 충·방전 곡선을 나타내었으며, 물리적 특성 결과와 함께 Table 1에 정리하였다. 초기 충·방전에서 천연흑연은 370 mAh/g의 방전용량과 313 mAh/g의 충전용량을 보이며 84.4%의 쿨롱효율 (충전용량/방전용량)%을 보였다. 탄소 코팅된 천연흑연은 사용된 피치의 연화점에 따라 94.4, 93.2, 92.8%의 쿨롱효율을 보였다. 비가역 용량의 개선은 소재의 비표면적 및 표면 특성에 의한 SEI형성과 연관되는 것으로 알려져 있다[9,22]. 탄소 코팅에 의하여 쿨롱효율이 향상되었으며, 연화점과 코팅 두께 및 비표면적에 의한 효율 특성은 크게 변하지 않는 것으로 확인되었다. 하지만, 초기 방전 후 충전 시 가역 용량이 313, 319, 327 및 335 mAh/g으로 증가 하는 경향을 확인하였으며, 가역 용량은 코팅된 등방성의 탄소 층에 의한 리튬

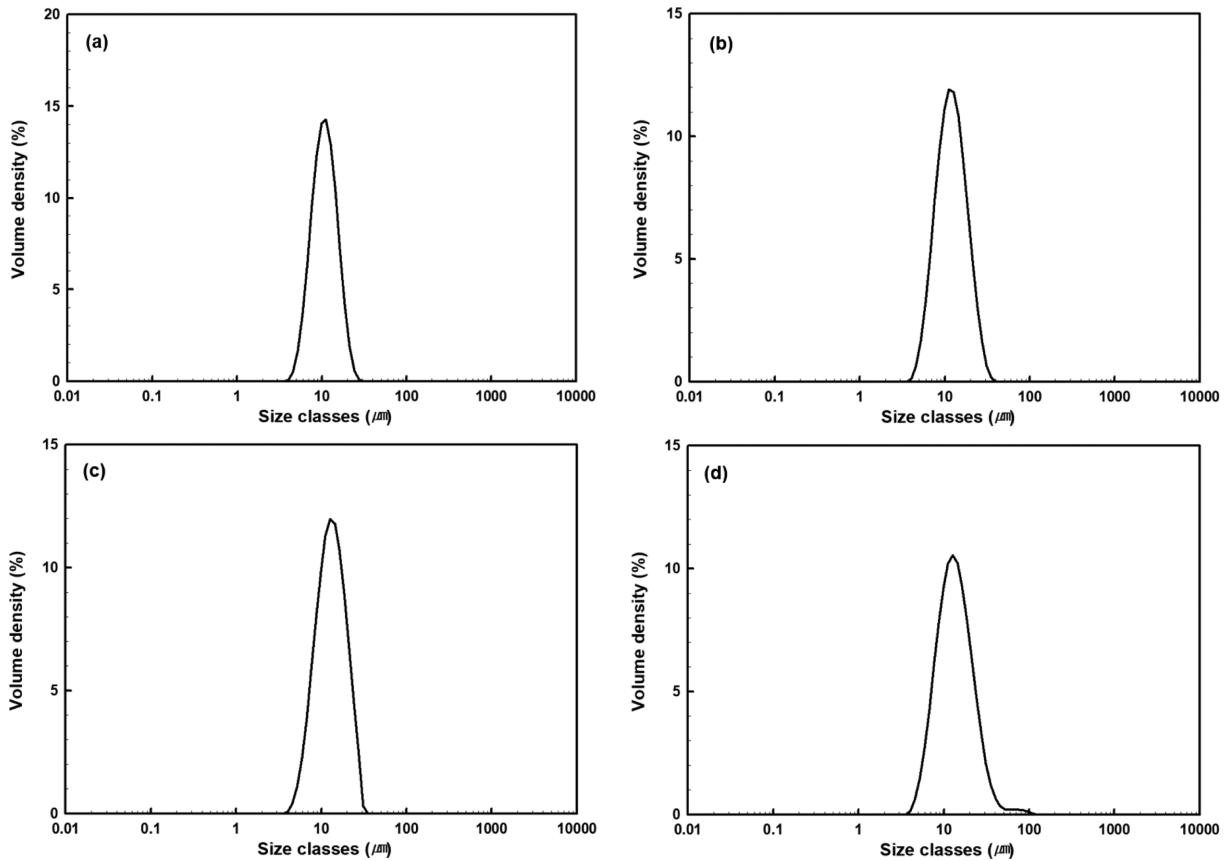


Fig. 2. Particle size distribution of anode materials (a) natural graphite, (b) PP-150-coated NG, (c) PP-200-coated NG and (d) PP-250-coated NG.

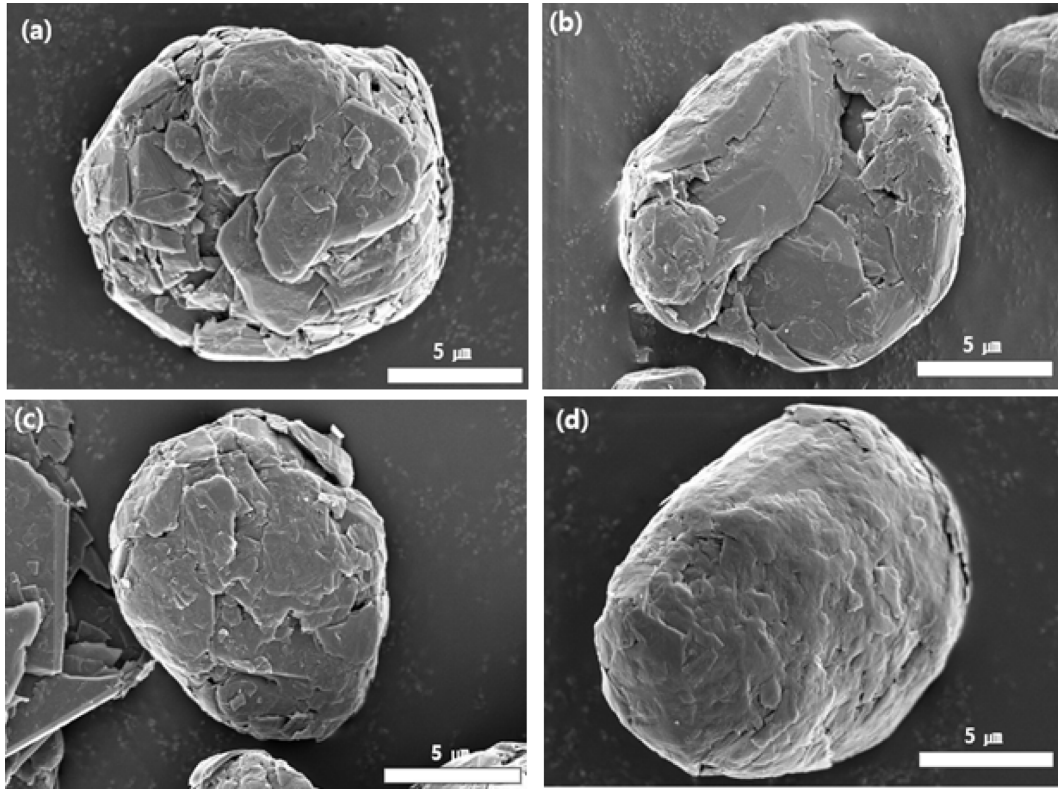


Fig. 3. Scanning electron micrographs of samples: (a) natural graphite, (b) PP-150-coated NG, (c) PP-200-coated NG and (d) PP-250-coated NG.

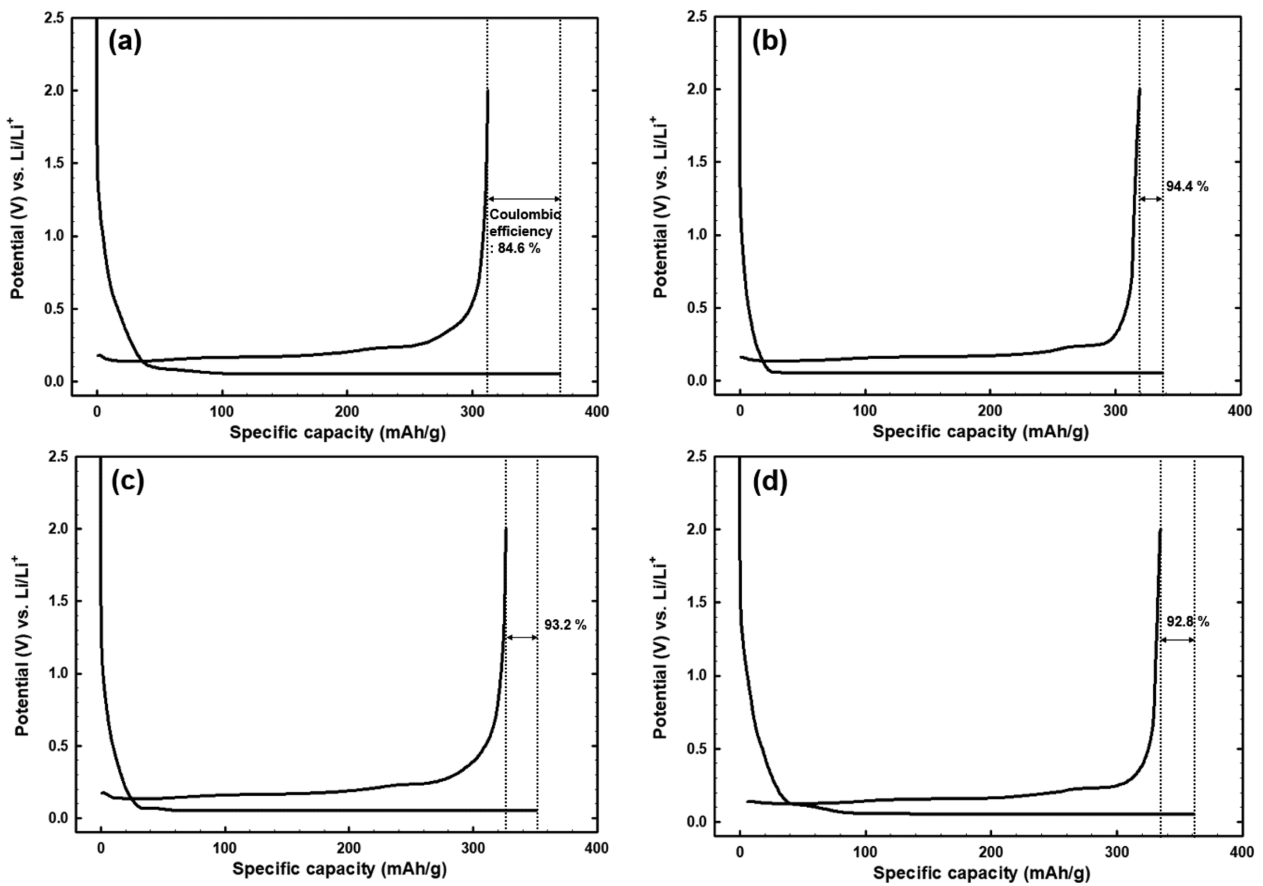
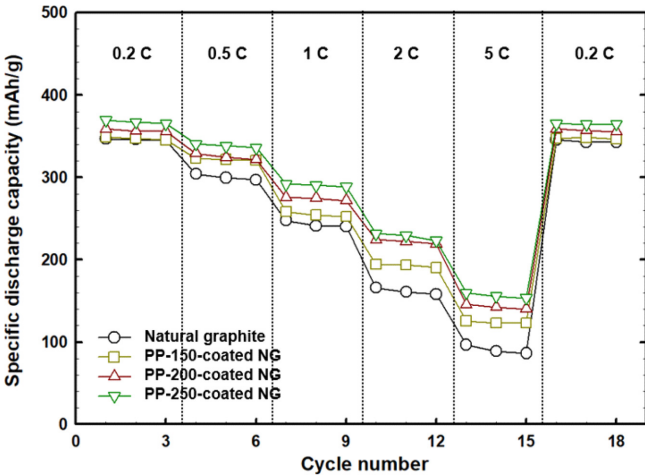


Fig. 4. Initial charge-discharge curves of anode materials (a) natural graphite, (b) PP-150-coated NG, (c) PP-200-coated NG and (d) PP-250-coated NG.

**Table 1. Properties of the anode materials**

| Materials        | BET surface area (m <sup>2</sup> /g) | D <sub>(50)</sub> (μm) | Thickness of carbon coating layer (μm) | Initial discharge capacity (mAh/g) | Initial charge capacity (mAh/g) | Initial coulombic efficiency (%) |
|------------------|--------------------------------------|------------------------|--|------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Natural graphite | 8.92                                 | 11.4                   | 0                                      | 370                                | 313                             | 84.6                             |
| PP-150-coated NG | 6.62                                 | 12.6                   | 0.6                                    | 338                                | 319                             | 94.4                             |
| PP-200-coated NG | 5.44                                 | 13.8                   | 1.2                                    | 351                                | 327                             | 93.2                             |
| PP-250-coated NG | 5.09                                 | 14.0                   | 1.3                                    | 361                                | 335                             | 92.8                             |

\*PP-150 (Petroleum pitch with softening point 150 °C)

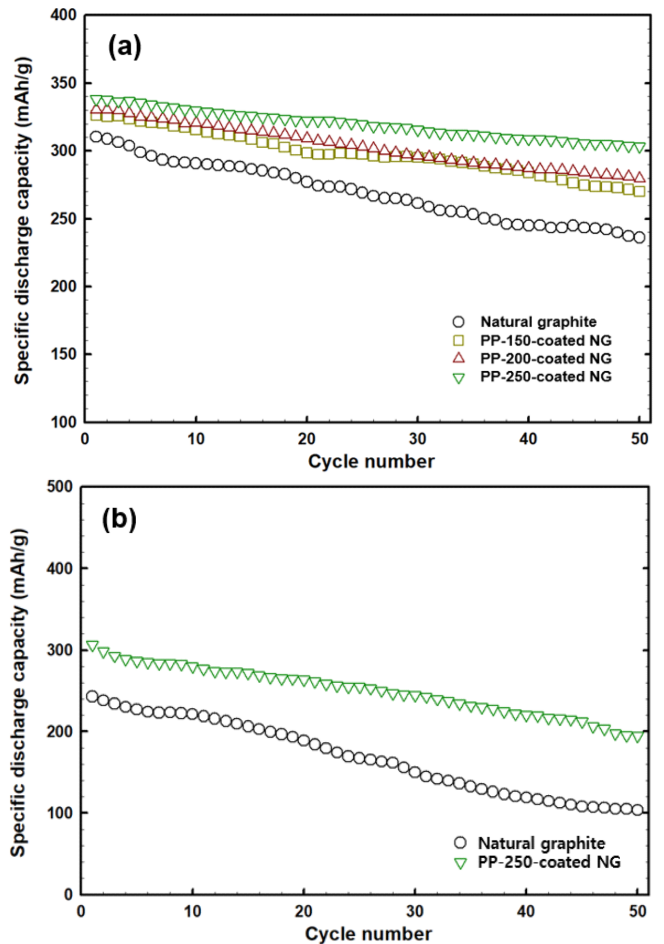


**Fig. 5. Rate capabilities of anode materials.**

이온 확산 채널이 확보됨에 따라 증가 한 것으로 보인다[6, 8].

제조된 전지의 출력 특성은 전류량을 변화하여 C-rate 테스트를 진행하였으며, 결과는 Fig. 5에 나타내었다. C-rate 테스트에서 충전의 cut-off 전압은 2.0 V이며, 전류는 0.2 C로 고정하였다. 방전의 cut-off 전압은 0.05 V로 설정하고 전류 값을 0.2, 0.5, 1, 2 및 5 C로 변화시키며 실험하였다. 0.2 C에서 천연흑연은 346 mAh/g, 코팅된 피치의 연화점이 증가함에 따라 347, 358, 367 mAh/g의 용량을 나타내었다. 인가되는 전류량이 증가함에 따라 용량의 감소가 관찰되었으며, 5 C에서 천연흑연은 90.7 mAh/g의 용량을 나타내었다. 탄소가 코팅된 천연흑연은 피치의 연화점에 따라 5 C에서 124, 143, 156 mAh/g로 용량이 개선되었다. 속도 특성에 따른 성능은 5 C/0.2 C (retention)의 용량 비로 측정하였으며, 제조된 소재는 천연흑연에 비해 1.6배 개선된 성능을 나타내었다. 인가되는 전류량이 증가 할수록 과전압 현상이 발생하여 용량이 감소하는 것으로 보고되어있으며[20], 탄소 코팅에 의하여 과전압 현상이 완화되어 전지의 출력특성이 향상된 것으로 보인다.

출력 특성 테스트를 진행한 후 0.5 C의 전류를 인가하여 제조된 전지의 사이클 테스트를 진행하였으며 결과를 Fig. 6(a)에 나타내었다. 천연흑연의 첫 번째 사이클 방전 용량 310 mAh/g으로 나타났고, 피치의 연화점에 따라 326, 330 및 338 mAh/g으로 향상된 용량을 확인하였다. 용량의 차이는 초기 충전에서 형성된 SEI와 C-rate 차이에 의한 과전압 현상 및 분극 현상에 의한 것으로 보인다. 50번째 용량과 첫 번째 용량을 비교하여 소재의 사이클 안정성을 평가하였으며, 천연흑연을 음극활물질로 사용한 전지의 사이클 성능은 50 번째 사이클에서 76%의 용량 유지율을 나타내었고, 피치(연화점 250 °C)로 코팅된 음극 활물질은 90%의 향상된 용량 유지율을 보였다. 1 C-rate의 사이클 테스트 결과를 Fig. 6(b)에 나타



**Fig. 6. Cycling performances of anode materials at the current rate of (a) 0.5 C and (b) 1C.**

내었으며, 피치로 코팅된 천연흑연이 50 cycle 후 195 mAh/g의 용량을 보였으며, 천연흑연(107 mAh/g)에 비하여 향상된 용량을 보였다. 이러한 특성은 충전-방전동안 전해질이 흑연 표면과 직접 반응하는 것을 탄소 코팅 층이 막아주어 내구성을 증가시키기 때문에 사이클 안정성이 향상된 것으로 보인다[18]. Han [6] 등의 연구에서 높은 연화점을 갖는 피치로 코팅된 음극 활물질은 비교적 낮은 연화점으로 코팅된 음극 활물질에 비해 높은 안정성을 보였다. 높은 연화점을 갖는 피치는 탄화 수율 증가에 따른 비정질 탄소 코팅 층의 두께에 영향을 끼쳐 전기화학적 성능을 향상시킨 것으로 생각된다[18].

전해액으로 사용된 1.0 M LiPF<sub>6</sub> (EC : DEC=1 : 1 vol%)와 전극의 계면 전기화학 반응성을 조사하기 위해 순환 전압전류 실험을 실시하였으며, 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 제조한 전지를 0.1

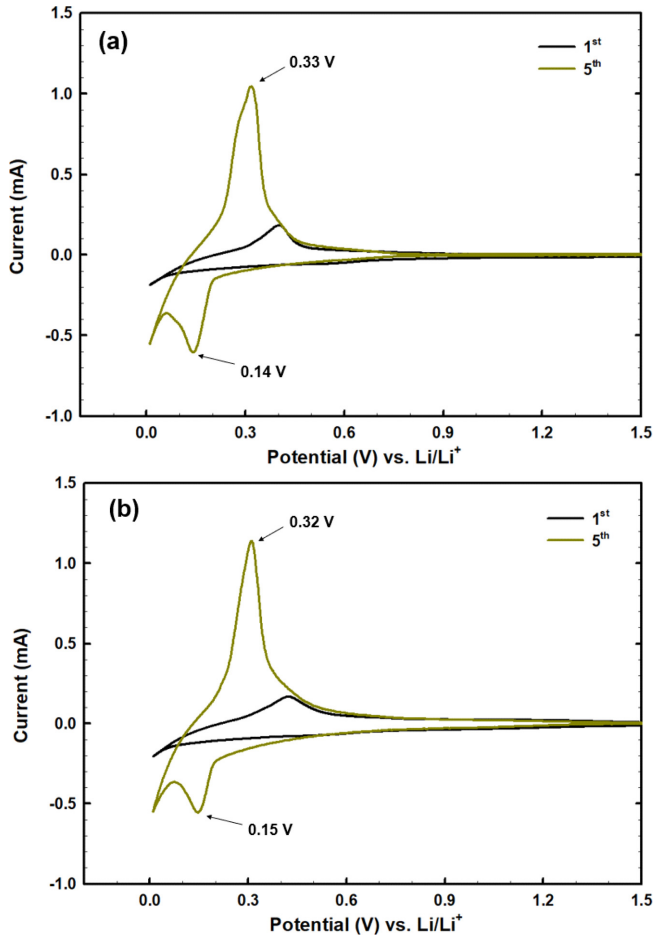


Fig. 7. CV curves of (a) natural graphite and (b) PP-250-coated NG at a scan rate of 0.1 mV/s.

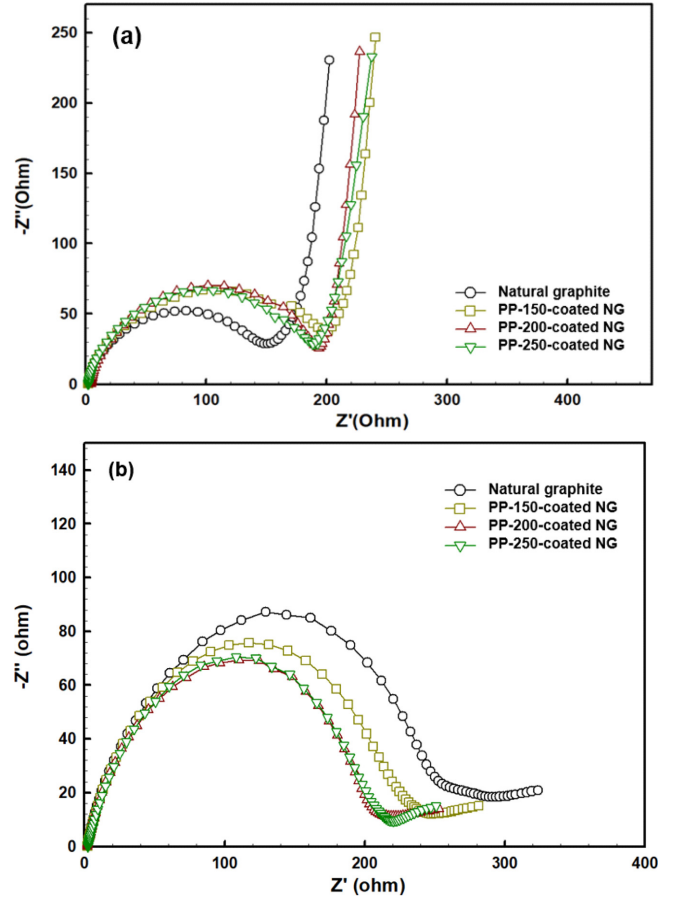


Fig. 8. Nyquist plots of anode materials (a) before cycling (2.7 V) and (b) after cyclic voltammetry test (0.17 V).

#### 4. 결 론

본 연구에서는 리튬이온전지의 음극소재로서 다양한 연화점 (150, 200, 250 °C)을 갖는 석유계 피치로 코팅된 천연흑연에 대한 전기화학적 특성을 조사하였다. 천연흑연 입자는 코팅 후 더욱 부드러운 표면을 보였으며, 균일하게 코팅이 되었음을 확인하였다. 코팅 소재로 사용된 석유계 피치의 연화점이 증가 할수록, 탄화수율이 증가하여 코팅 층의 두께에 영향을 끼쳤다. 천연흑연의 초기 쿨롱효율은 코팅 공정 후 84.6%에서 92.8%로 개선되었다. 천연흑연에 비하여 연화점 250 °C를 갖는 피치로 코팅된 천연흑연이 5 C/0.2 C 출력특성에서 1.6배 향상된 성능을 보였으며, 사이클 테스트 결과 0.5 C에서 첫 사이클 용량 338 mAh/g의 용량과 50 cycle 후 용량 유지율 90%의 우수한 전기화학적 성능을 나타내었다.

#### 감 사

이 논문은 한국산업기술평가원의 2019년“석유계 기반 인조흑연 음극재 제조기술 개발”지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### References

1. Wissler, M., “Graphite and Carbon Powders for Electrochemical

mV/s의 scan rate로 5 사이클 동안 순환 전압 전류 실험을 실시하였다. 흑연으로의 리튬 삽입 반응 피크는 0.14, 0.15 V에서 관찰되며, 탈리 반응 피크는 0.33, 0.32 V에서 관찰되었다. 산화·환원 피크의 전위차는 전극의 분극 현상과 연관되어 있으며, 탄소로 코팅된 천연흑연이 더 작은 전위차를 갖는 것을 확인하였다. 향상된 출력 특성은 분극 현상의 감소에 따른 것으로 생각된다[21,23].

임피던스 테스트를 통하여 제조된 전지의 저항을 측정하였으며 nyquist plot을 Fig. 8에 나타내었다. 전지의 저항은 각 단계에서 측정하였다. Fig. 8(a) 전류를 인가하지 않은 상태에서 약 2.7 V의 OCV (Open circuit voltage) 전압을 보이는 전지, Fig. 8(b) 0.1 mV/s의 scan rate에서 5 cycle 동안 충·방전 후 0.17 V의 OCV를 갖는 전지에 대하여 천연흑연 및 탄소가 코팅된 천연흑연에 대하여 조사하였다. 높은 주파수 영역에서 관찰되는 반원은 표면층을 통과해 이동하는 리튬 이온의 저항, 전하 전달 과정에서의 저항, 흑연으로의 확산에 의한 저항 그리고 리튬은 다양한 삽입 및 추출 단계들 사이의 상전이를 통해 벌크 내에 축적된다. Fig. 8(a)에서 전지 저항은 천연흑연이 가장 작은 저항을 보였으며, 초기 방전 용량과 관련되어 같은 경향성을 보였다. Fig. 8(b)에서는 탄소로 코팅된 천연흑연들이 연화점이 증가함에 따라 저항 특성이 향상되는 것을 확인하였으며, 생성된 SEI에 의한 차이로 보인다. 저항특성에 따라 탄소로 코팅된 천연흑연이 우수한 사이클 안정성 및 출력 특성을 나타낸 것으로 보인다[13].

- Applications,” *J. Power Sources*, **156**(2), 142-150(2006).
2. Kim, T., Lee, J. and Lee, K., “Full Graphitization of Amorphous Carbon by Microwave Heating,” *RSC Adv.*, **6**(29), 24667-24674 (2016).
  3. Shim, J. and Striebel, K. A., “Effect of Electrode Density on Cycle Performance and Irreversible Capacity Loss for Natural Graphite Anode in Lithium-ion Batteries,” *J. Power Sources*, **119-121**, 934-937(2003).
  4. Ohta, N., Nagaoka, K., Hoshi, Z., Bitoh, S. and Inagaki, M., “Carbon-coated Graphite for Anode of Lithium Ion Rechargeable Batteries : Graphite Substrates for Carbon Coating,” *J. Power Sources*, **194**(2), 985-990(2009).
  5. Wu, Y. P., Jiang, C., Wan, C. and Holze, R., “Anode Materials for Lithium Ion Battery by Oxidative Treatment of Common Natural Graphite,” *Solid State Ionics*, **156**(3), 283-290(2003).
  6. 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).
  7. Jo, Y. J. and Lee, J. D., “Electrochemical Characteristics of Artificial Graphite Anode Coated with Petroleum Pitch treated by Solvent,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(1), 5-10(2019).
  8. Park, Y., Hong, Y. K. and Lee, K., “Effect of Amorphous Carbon Coating on Low-purity Natural Graphite as An Anode Active Material for Lithium-ion Batteries,” *Journal of Ceramic Processing Research*, **18**(7), 488-493(2017).
  9. Lee, H., Baek, J., Jang, S., Lee, S., Hong, S., Lee, K. and Kim, M., “Characteristics of Carbon-coated Graphite Prepared from Mixture of Graphite and Polyvinylchloride as Anode Materials for Lithium Ion Batteries,” *J. Power Sources*, **101**(2), 206-212(2001).
  10. Nozaki, 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**(1), 486-493(2009).
  11. Han, Y. and Lee, J., “Improvement on the Electrochemical Characteristics of Graphite Anodes by Coating of the Pyrolytic Carbon Using Tumbling Chemical Vapor Deposition,” *Electrochimica Acta*, **48**(8), 1073-1079(2003).
  12. 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).
  13. Ko, H. S., Choi, J. E. and Lee, J. D., “Electrochemical Characteristics of Lithium Ion Battery Anode Materials of Graphite/SiO<sub>2</sub>,” *Appl. Chem. Eng.*, **25**(6), 592-597(2014).
  14. Kim, J. G., Kim, J. H., Song, B., Lee, C. W. and Im, J. S., “Synthesis and Its Characterization of Pitch from Pyrolyzed Fuel Oil (PFO),” *J. Ind. Eng. Chem.*, **36**, 293-297(2016).
  15. Han, Y. J., Hwang, J. U., Kim, K. S., Kim, J. H., Lee, J. D. and Im, J. S., “Optimization of the Preparation Conditions for Pitch Based Anode to Enhance the Electrochemical Properties of LIBs,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **73**, 241-247(2019).
  16. Dahn, J. R., Sileigh, A. K., Reimers, J. N., Zhong, Q. and Way, B. M., “Dependence of the Electrochemical Intercalation of Lithium in Carbons on the Crystal Structure of the Carbon,” *Electrochimica Acta*, **38**(9), 1179-1191(1993).
  17. Buqa, H., Goers, D., Holzapfel, M., Spahr, M. E. and Novak, P., “High Rate Capability of Graphite Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, **152**(2), A474-A481(2005).
  18. 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**(7), 1081-1086(2008).
  19. Yoshio, M., Wang, H. and Fukuda, K., “Spherical Carbon-Coated Natural Graphite as a Lithium-Ion Battery-Anode Material,” *Angew. Chem.*, **115**(35), 4335-4338(2003).
  20. Park, D., Park, D., Yu-Lan, Lim, Y. and Kim, M., “High Rate Capability of Carbonaceous Composites as Anode Electrodes for Lithium-ion Secondary Battery,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(4), 588-594(2009).
  21. 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**(2), 221-226(2013).
  22. Yoon, S., Kim, H. 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**(1), 68-73(2001).
  23. 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**(1-2), 123-129(2001).