

# 석유계 피치를 사용한 리튬전지 음극소재의 전기화학적 특성

황진웅 · 이종대<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
(2017년 7월 4일 접수, 2017년 7월 19일 심사, 2017년 7월 27일 채택)

## Electrochemical Characteristics of Lithium Battery Anode Materials Using Petroleum Pitches

Hwang Jin Woong and Jong Dae Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdearo, Seowongu Cheongju, Chungbuk 28644, Korea  
(Received July 4, 2017; Revised July 19, 2017; Accepted July 27, 2017)

### 초 록

본 연구에서는 PFO (pyrolyzed fuel oil)의 개질을 통해 탄소전구체(피치)를 제조한 후, 유기용매를 통한 분자량 조절을 하고 탄화하여 음극소재를 제조하였다. 리튬이차전지 음극소재의 전기화학적 특성은 석유계 피치를 사용하여 조사되었다. 사용된 세 종류의 피치는 3903, 4001, 4002이며, 각 PFO를 390 °C 3 h, 400 °C 1 h, 400 °C 2 h 열처리 하여 제조하였다. 제조된 헥산 불용성 피치의 물리적 특성은 XRD, TGA, GPC, SEM으로 분석되었다. 음극소재로서의 피치의 전기화학적 특성은 충·방전, 순환전압전류, 임피던스, 속도 테스트를 통해 조사되었다. 4001 피치를 통하여 제조된 음극소재와 LiPF<sub>6</sub> (EC : DMC = 1 : 1 vol%, VC 3 wt%)를 사용하여 제조한 반쪽 전지는 향상된 초기용량(310 mAh/g)을 보였으며, 초기 효율(82%), 2 C/0.1 C 속도특성(90%), 용량 유지율 85%의 특성을 보였다. 본 연구에서 제조된 피치는 사이클 특성과 속도특성이 향상됨을 알 수 있었다.

### Abstract

In this study, the molecular weight controlled pitches derived from pyrolyzed fuel oil (PFO) were prepared using solvent extraction and were carbonized. Electrochemical characteristics of lithium battery anode materials were investigated using these petroleum pitches. Three pitch samples prepared by the thermal reaction were 3903 (at 390 °C for 3 h), 4001 (at 400 °C for 1 h) and 4002 (at 400 °C for 2 h). The prepared hexane insoluble pitches were analysed by XRD, TGA, SEM and Gel permeation Chromatography (GPC). The electrochemical characteristics of the PFO-derived pitch as an anode material were investigated by constant current charge/discharge, cyclic voltammetry and electrochemical impedance tests. The coin cell using pitch (4001) and the electrolyte of LiPF<sub>6</sub> in organic solvents (EC : DMC = 1 : 1 vol%, VC 3 wt%) has better initial capacity (310 mAh/g) than that of other pitch coin cells. Also, this carbon anode showed a high initial efficiency of 82%, retention rate capability at 2 C/0.1 C of 90% and cycle retention of 85%. It was found that modified pitches improved the cycling and rate capacity performance.

**Keywords:** PFO, petroleum pitch, anode, lithium ion battery, hexane

## 1. 서 론

IT 산업의 발달에 따라 스마트폰, 태블릿 PC, 노트북과 같은 소형 기기부터 하이브리드 자동차, 전기 자동차와 같은 중대형 장치의 핵심 부품인 고효율 에너지 저장 장치의 필요성이 점차 확대되고 있다. 그중 리튬이차전지는 3-4 V의 높은 작동 전압과 높은 에너지 밀도를 가지고 수명이 길다는 장점이 있어 중대형 장치의 동력원으로서 주목

받고 있다. 특히 하이브리드 자동차 및 전기 자동차의 동력원으로 적용하기 위하여 급속 충·방전이 가능하면서 안정성이 유지되는 전지를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3].

리튬이차전지의 음극소재로 널리 사용되는 탄소소재는 크게 흑연, 소프트 카본, 하드 카본으로 구분된다. 그중 흑연 음극소재는 372 mAh/g의 이론용량과 높은 초기 쿨롱 효율을 가지는 장점이 있지만 고 율속에서 전지 성능이 저하되는 단점이 있다[4,5]. 따라서 전해액과 부반응이 적고 고 율속에서 전지 성능이 우수한 소프트 카본이 흑연을 대체할 음극소재로 주목받고 있다[6]. 소프트 카본은 석유계 피치나 코크스를 열처리하여 얻을 수 있으며 석유계 피치의 경우 유기물의 열분해 혹은 증류로 얻어지는 저온처리 탄소재료로서 처리 온도 상승과 함께 방향족화가 진행되고 탄소 전구체가 형성된다[7,8]. 이러

<sup>†</sup> Corresponding Author: Chungbuk National University,  
Department of Chemical Engineering, 1 Chungdearo, Seowongu Cheongju,  
Chungbuk 28644, Korea  
Tel: +82-43-261-2375 e-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

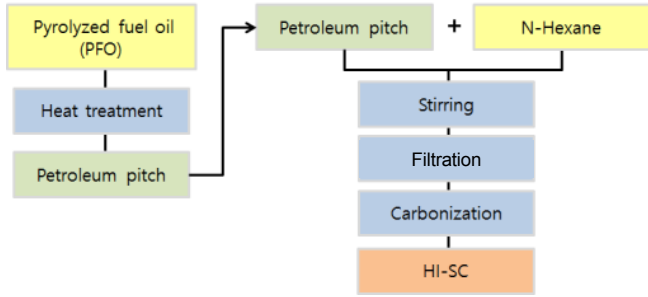


Figure 1. Schematic diagram of the synthesis process for HI-SC composites.

한 소프트 카본은 고 율속에서 흑연보다 우수한 전지 성능에도 불구하고 흑연에 비해 낮은 용량을 가져 이를 보완하기 위해 소프트 카본에 봉산 또는 인산을 첨가하여 전기화학적 특성을 개선하는 연구가 진행되었다[9-11]. Dahn[12] 등의 연구에서는 소프트 카본 탄화 온도에 따른 용량 변화를 나타내었으며 700 °C 이하에서 소프트 카본 전구체를 탄화할 경우 열처리된 카본 내의 수소와 리튬의 결합으로 용량이 증가한다고 보고하였다. 또한 피치를 코팅 물질로 사용하여 실리콘이나 흑연에 소프트 카본을 코팅하는 연구가 진행되고 있으며 이는 소프트 카본이 실리콘의 부피팽창을 완화하는 버퍼층으로 사용되거나 흑연의 고 율속에서의 특성 개선을 목표로 한다[13,14]. Kim[15] 등의 연구에서는 석유계 피치와 하드 카본, 흑연의 비율을 다르게 하여 제조한 탄소 복합체의 전기화학적 특성을 조사하였다. 더 나아가 피치를 유기 용매에 녹여 가용분과 불용분으로 분류한 후 탄화하여 음극소재로 사용하는 연구가 보고되었는데 Han[16] 등의 연구에서는 용매의 종류와 피치의 연화점에 따라 흑연에 코팅하여 흑연의 율속 특성을 개선하였다.

본 연구에서는 저가의 석유계 잔사유를 전구체로 하는 소프트 카본을 제조하여 고 율속에서 안정한 특성을 가지는 음극소재의 특성을 조사하였다. Pyrolyzed fuel oil (PFO)을 온도와 시간에 따라 개질하여 제조한 석유계 피치를 hexane 용매에 녹인 후 불용분을 탄화하여 hexane insoluble- soft carbon (HI-SC)을 제조하였다. 합성된 소재의 물리적 특성은 XRD, FE-SEM, TGA, GPC 등을 통해 측정하였고, 전기화학적 특성을 분석하기 위해 율속 테스트, 사이클 테스트, 임피던스 테스트 등을 실시하였다.

## 2. 실험

### 2.1. Hexane insoluble-soft carbon 제조

석유계 저급원료인 PFO (Yeochun NCC Co., Ltd.)를 이차전지 음극 활물질로 활용하기 위하여 5 L 급 반응기에서 390 °C에서 3 h, 400 °C에서 1, 2 h 조건으로 개질하여 석유계 피치(3903, 4001, 4002)를 제조하였다. 각 조건에서 개질한 피치 2 g을 n-hexane (OCI, Ltd.) 용매 100 mL에 넣어준 후 70 °C에서 30 min 동안 교반하였다. 교반 후 진공 감압기를 이용하여 n-hexane 용액으로 세척한 후 70 °C 오븐에서 5 h 건조하여 저분자량 제거 피치(HI-pitch (HI-3903, HI-4001, HI-4002))를 제조하였다. 그 후에 아르곤 가스 유량을 300 cc/min으로 하여 900 °C에서 10 °C/min의 승온속도로 1 h 동안 탄화하여 HI-SC (HI-SC (3903), HI-SC (4001), HI-SC (4002))를 제조하였다. Figure 1에서 HI-SC의 제조과정을 나타내었다.

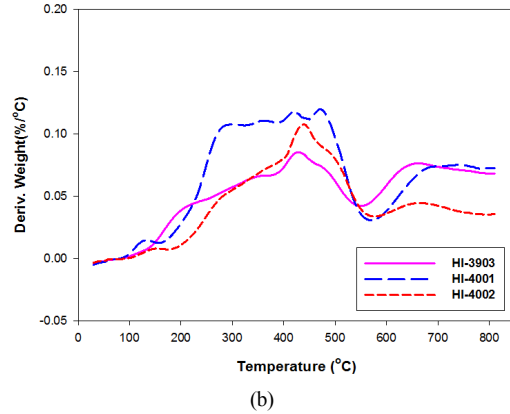
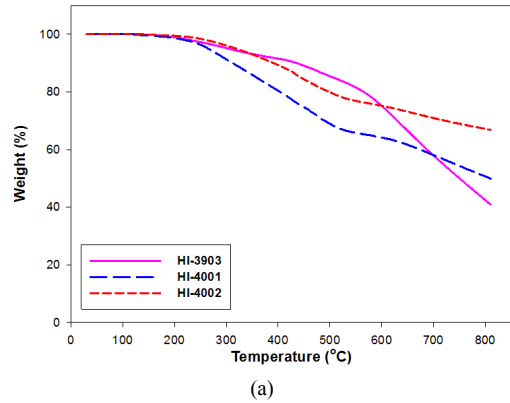


Figure 2. TGA and DTG curves of HI-pitch.

### 2.2. 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

이차전지 반쪽 전지의 전기화학 특성 분석을 위한 전극 제조는 활물질 : 바인더로 96 : 4의 중량비로 슬러리를 제조하여 구리 호일에 코팅하였다. 활물질로 HI-SC 합성물, 바인더로는 PVDF (polyvinylidene fluoride, POSCO ESM)을 사용하여 NMP (1-methyl-2-pyrrolidone, Sigma aldrich)로 점도를 조절하였다. 코인 전지는 아르곤 박스에서 제작하였으며, 리튬메탈을 상대전극으로 하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 1 M의 LiPF<sub>6</sub> 염, EC (ethylene carbonate), DMC (dimethyl carbonate) 용매와 3 wt%의 VC (vinylene carbonate) 첨가제로 구성된 전해액을 사용하였다. 제조한 HI-SC 합성물의 입자 표면 관찰과 결정성 분석을 위해 FE-SEM과 XRD 분석을 실시하였으며, 저분자량이 제거된 피치의 분자량 분포와 물질의 함량을 GPC와 TGA를 통해 조사하였다. 저분자량이 제어된 피치를 탄화하여 제조한 음극활물질의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 제조한 반쪽 전지를 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 작동 전압은 0.01 V~2.5 V로 설정하고 0.1 C에서 사이클 테스트, 다양한 C-rate에서 율속 테스트를 실시하였다. 또한 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하여 100 kHz~0.01 Hz의 범위에서 임피던스 테스트를 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Hexane insoluble-soft carbon 합성물 물성 분석

본 실험에서 사용된 HI-SC의 원료인 석유계 피치는 PFO를 개질하여 얻는다. 이때 개질 반응 중 개질 온도, 시간, 압력 등에 따라 피치의 구조적 특성, 불순물 함량, 연화점 등의 특성이 달라지게 된다. 본

Table 1. Weight Average ( $M_w$ ), Number Average ( $M_n$ ) and Polydispersity of the HI-pitch

Heading	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	Polydispersity
HI-SC (3903)	945	400	2.360
HI-SC (4001)	730	370	1.974
HI-SC (4002)	627	351	1.789

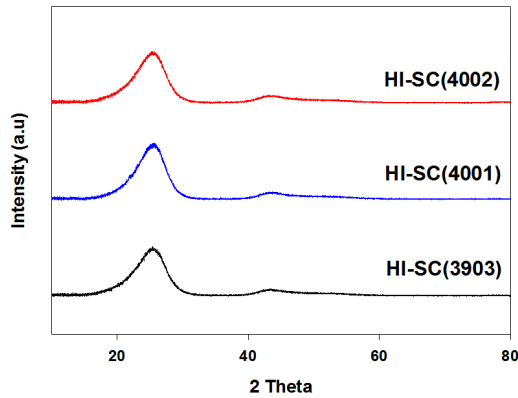


Figure 3. XRD patterns of HI-SC.

실험에서 사용한 피치는 각각 3903 (390 °C에서 3 h 개질), 4001 (400 °C에서 1 h 개질), 4002 (400 °C에서 2 h 개질)을 사용하였고, 각 피치의 연화점은 187.9, 172.0, 188.9 °C로 나타났으며, 탄소함량은 93.96, 93.75, 94.11%로 나타났다. 기존의 연구에서 피치의 개질 조건에 따른 연화점 및 탄소 함량의 변화는 초기 용량·효율 및 속도 특성 등의 영향을 미치며 피치를 이용하여 제조한 소프트 카본의 특성에도 영향을 준다고 알려져 있다[16,17].

각 피치를 이용하여 제조한 HI-SC의 TGA 분석 그래프를 Figure 2에 나타내었다. TGA 분석은 승온 속도 10 °C/min, 질소 분위기에서 진행되었다. HI-3903은 800 °C에서 59.1%의 감소율을 보였고, HI-4001은 50.1%, HI-4002는 33.2%의 감소율을 보였다. 이는 Kim 등[7,17]의 연구에서 개질 온도와 시간이 늘어날수록 탄화 수율이 증가한다는 연구 결과와 비슷한 경향을 보인다. 또한 DTG 그래프에서 190 °C~570 °C의 온도에서 기존의 피치의 DTG와 비교하여 완만한 피크를 보이는데 이는 hexane 처리 후, 저분자량 물질이 제거된 것으로 보인다.

또한 각 피치 소재를 tetrahydrofuran (THF) 용액에 용해시킨 후 gel permeation chromatography (GPC) 분석을 진행하였으며, 평균 분자량 ( $M_w$ ), 평균 분자 수 ( $M_n$ ) 및 다분산 지수(polydispersity)를 Table 1에 나타내었다. HI-3903의 평균 분자량은 945, 평균 분자 수는 400, 다분산 지수는 2.360으로 나타났고, HI-4001의 평균 분자량은 730, 평균 분자 수는 370, 다분산 지수는 1.974으로 나타났으며, HI-4002의 평균 분자량은 627, 평균 분자 수는 351, 다분산 지수는 1.789으로 나타났다. 피치의 개질온도와 시간이 증가할수록 평균 분자량, 평균 분자 수 및 다분산 지수가 감소하는 경향을 보이는데 이는 Kim 등[17]의 연구에서와 같이 피치개질 시의 반응 온도와 시간이 늘어날수록 평균 분자량이 줄어드는 것과 같은 경향을 보였다.

Figure 3는 HI-SC (3903), HI-SC (4001), HI-SC (4002)의 XRD 그래프를 나타내었다. 각 물질은 비슷한 유형의 피크 모양을 보이고 있으며  $2\theta = 25, 43^\circ$ 에서 피크가 관찰되었고 (002), (100)의 탄소 특성 피크를 보이고 있다. 또한 개질 온도에 따라  $2\theta = 25, 43^\circ$ 의 피크가 증가되는 것을 알 수 있다. 이는 Kim 등[7]의 연구에서 보인 바와 같이

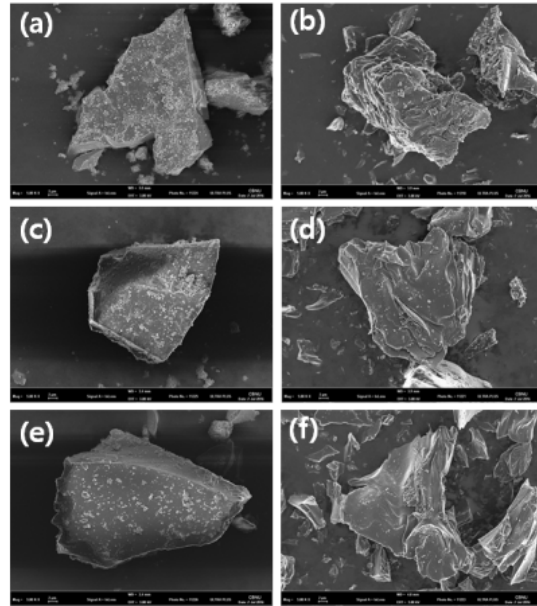


Figure 4. FE-SEM images of (a) HI-3903, (b) HI-SC (3903), (c) HI-4001, (d) HI-SC (4001), (e) HI-4002, (f) HI-SC (4002).

개질 온도와 시간이 증가함에 따라 피크 값이 증가하는 것으로 보인다.

PFO를 개질하여 제조한 석유계 피치의 저분자량을 제거한 후 탄화하여 제조한 음극소재의 FE-SEM을 Figure 4에 나타내었다. 각각 Figure 4.a, 4.c, 4.e는 탄화 전을 Figure 4.b, 4.d, 4.f는 탄화 후를 나타내었다. 입도 조절한 피치는 평균 35  $\mu\text{m}$  이하의 입도 사이지를 가지며 일정한 형태의 표면을 보였다. 또한 탄화 후 소프트 카본은 평균 35  $\mu\text{m}$  이하의 입도 사이지를 가지며 탄화 전후 비교하여 입자의 표면이 불규칙한 것을 보였다.

### 3.2. Hexane insoluble-soft carbon 합성물 전기화학적 특성

저가의 PFO를 개질하여 제조한 석유계 피치의 저분자량을 제거한 후 탄화하여 제조한 음극소재의 전기화학적 특성을 조사하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서는 HI-SC (4001)을 45  $\mu\text{m}$  이상, 45  $\mu\text{m}$  이하, 35  $\mu\text{m}$  이하로 입도 조절하여 입자 크기에 따른 율속 특성을 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C에서 조사하였다. HI-SC (4001)을 45  $\mu\text{m}$  이상으로 입도 조절을 했을 때 0.1 C에서 271 mAh/g의 용량을 보였지만 45  $\mu\text{m}$  이하, 35  $\mu\text{m}$  이하로 입도 조절했을 때 284, 306 mAh/g으로 용량이 증가하는 경향을 보였다. 또한 45  $\mu\text{m}$  이상 입도가 조절된 HI-SC (4001) 활물질의 2 C/0.1 C 율속 특성은 49%로 나타난 반면 45  $\mu\text{m}$  이하, 35  $\mu\text{m}$  이하로 입도를 조절했을 때 83, 90%로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 Chung 등[18]의 연구에서 작은 입자들로 구성된 전극은 메조기공을 형성시켜 리튬 삽입을 원활히 하고 큰 입자들로 구성된 전극의 경우 리튬 삽입이 감소하여 용량이 감소하는 것으로 나타났다.

Table 2. Rate Performance of HI-SC (4001) Composite for Particle Size Distribution

Particle size distribution		Discharge capacity of various current rate (mAh/g)					Retention rate (%)
		0.1 C	0.2 C	0.5 C	1 C	2 C	2 C/0.1 C
HI-SC (4001)	Over 45 $\mu\text{m}$	271	200	165	149	134	49
	Under 45 $\mu\text{m}$	284	262	253	246	236	83
	Under 35 $\mu\text{m}$	306	285	277	275	276	90

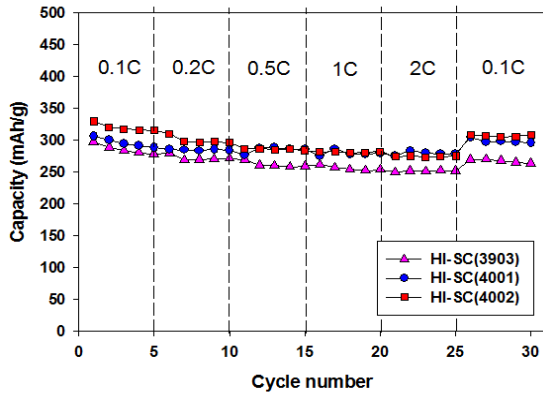


Figure 5. Rate performances of HI-SC composites under 35  $\mu\text{m}$  particles.

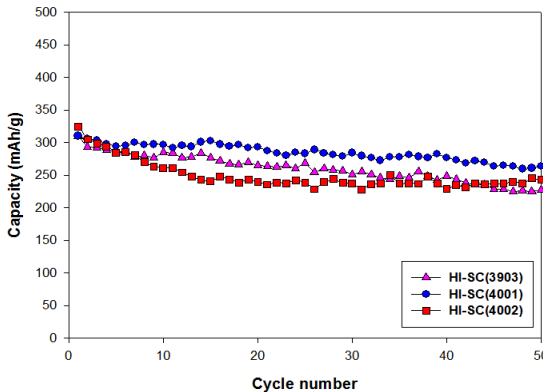


Figure 6. Cycle performance of HI-SC composites under 35  $\mu\text{m}$  particles.

HI-SC (4001)에서 입자 크기에 따라 율속 테스트 한 결과 35  $\mu\text{m}$  이하로 입도 조절을 했을 때 율속 특성이 가장 우수했기 때문에 HI-SC (3903), HI-SC (4002) 활물질을 35  $\mu\text{m}$  이하로 입도를 조절하여 율속 특성을 테스트한 결과를 Figure 5에 나타내었다. HI-SC (3903)의 경우 2 C에서 252 mAh/g의 용량을 나타내어 86%의 2 C/0.1 C 율속 특성을 보여주었으며, HI-SC (4002) 활물질에서는 2 C에서 275 mAh/g의 용량을 보였고 2 C/0.1 C 율속 특성이 83%임을 알 수 있었다. 또한 Figure 6에서는 입도를 35  $\mu\text{m}$  이하로 조절한 HI-SC (3903), HI-SC (4001), HI-SC (4002) 활물질로 사이클 테스트를 실시한 결과를 나타내었다. HI-SC (3903)의 경우 첫 사이클 용량은 309 mAh/g으로 나타났으며 50사이클에서 73%의 용량 유지율을 보였으며, HI-SC (4001)은 310 mAh/g의 첫 사이클 용량과 85 %의 용량 유지율을 보였고 HI-SC (4002)는 274 mAh/g의 첫 사이클 용량과 70%의 용량 유지율을 보였다. 위에서 언급한 HI-SC (4001)에서 35  $\mu\text{m}$  이

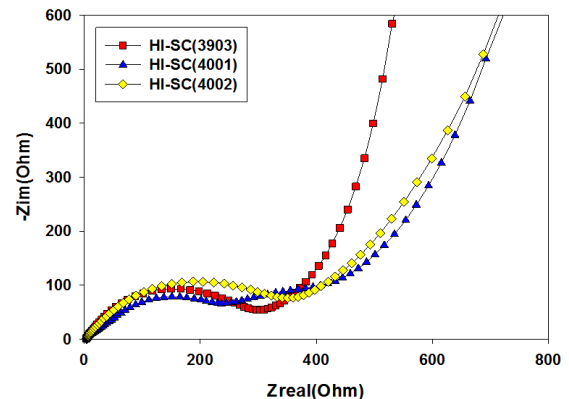
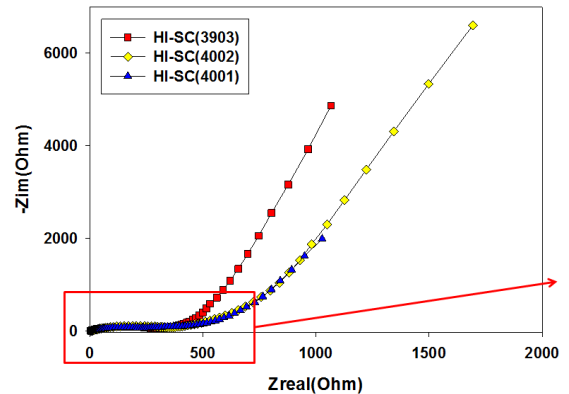


Figure 7. Impedance of HI-SC composites.

하로 입도 조절했을 때 2 C/0.1 C 율속 특성이 90%, 용량 유지율 85%로 우수하게 나타남을 확인하였다. 이는 Kim 등[7,20]의 연구와 같이 개질 온도와 시간의 변화에 따른 연화점의 감소가 탄소 소재의 용량 특성을 향상시키는 경향을 보이는 것과 유사한 결과를 보인다.

Figure 7에서는 임피던스 테스트를 통해 35  $\mu\text{m}$  이하로 입도 조절한 HI-SC (3903), HI-SC (4001), HI-SC (4002)의 저항 특성을 나타내었다. HI-SC (3903)과 HI-SC (4002)의 저항이 각각 303, 350 ohm으로 측정된 반면 HI-SC (4001)의 저항은 240 ohm으로 우수한 저항 특성을 보였다. 이러한 저항 특성은 피치 소재의 개질 온도와 시간에 따른 탄소 함량의 변화가 저항에 영향을 미친 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 석유계 잔사유인 PFO를 개질하여 피치를 제조한 후 hexane 용매에 녹지 않는 불용분을 탄화하여 HI-SC 음극소재를 제조하였다. TGA, GPC, XRD 분석 결과 피치 생성 과정에서의 개질 온도와 시간이 증가할수록 탄화 수율이 증가하고, 평균 분자량과 다분산 지수 감소 및 피크 값이 증가하는 것으로 확인하였다. HI-SC (4001)을

입도 분포에 따라 율속 특성을 테스트한 결과 35  $\mu\text{m}$  이하로 입도가 조절되었을 때 초기용량과 율속특성이 우수하게 나타났다. 또한 35  $\mu\text{m}$  이하로 입도가 조절된 HI-SC (3903), HI-SC (4001), HI-SC (4002) 합성물의 전기화학적 특성을 분석한 결과 HI-SC (4001)에서 2 C/0.1 C 율속특성 90%, 용량 유지율 85%로 가장 우수하게 나타남을 확인하였다.

## 감 사

이 논문은 한국연구재단(교육부)의 2017년 “고효율 이차전지용 다공성 실리콘 복합소재 개발” 지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

1. J. Y. Park, M. Z. Jung, and J. D. Lee, Electrochemical characteristics of silicon/carbon composites for anode materials of lithium ion batteries, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 80-85 (2015).
2. B. Xu, D. Qian, Z. Wang, and Y. S. Meng, Recent progress in advanced materials for lithium ion batteries, *Mater. Sci. Eng.*, **73**, 51-65 (2012).
3. K. S. Eom, T. Joshi, A. Bordes, I. Do, and T. Fuller, The design of a Li-ion full cell battery using a nano silicon and nano multi-layer graphene composite anode, *J. Power Sources*, **249**, 118-124 (2014).
4. H. S. Ko, J. E. Choi, and J. D. Lee, Electrochemical characteristics of lithium ion battery anode materials of Graphite/SiO<sub>2</sub>, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 592-597 (2014).
5. H. Q. Wang, G. H. Yang, L. S. Cui, Z. S. Li, Z. X. Yan, X. H. Zhang, Y. G. Huang, and Q. Y. Li, Controlled synthesis of three-dimensional interconnected graphene-like nanosheets from graphite microspheres as high-performance anodes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 21298-21307 (2015).
6. L. Y. Wang, X. Bai, Y. Wu, N. Lun, Y. X. Qi, and Y. J. Bai, Improving the Li-ion storage performance of commercial TiO<sub>2</sub> by coating with soft carbon derived from pitch, *Electrochim. Acta*, **212**, 155-161 (2016).
7. J. G. Kim, J. H. Kim, B. J. Song, Y. P. Jeon, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im, Characterization of pitch derived from pyrolyzed fuel oil using TLC-FID and MALDI-TOF, *Fuel*, **167**, 25-30 (2016).
8. A. Cristadoro, S. U. Kulkarni, W. A. Burgess, E. G. Cervo, H. J. Räder, K. Müllen, D. A. Bruce, and M. C. Thies, Structural characterization of the oligomeric constituents of petroleum pitches, *Carbon*, **47**, 2358-2370 (2009).
9. J. G. Kim, F. Liu, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im, Boron-doped carbon prepared from PFO as a lithium-ion battery anode, *Solid State Sci.*, **34**, 38-42 (2014).
10. Y. N. Jo, M. S. Park, E. Y. Lee, J. G. Kim, K. J. Hong, S. I. Lee, H. Y. Jeong, G. H. Ryu, Z. Lee, and Y. J. Kim, Increasing reversible capacity of soft carbon anode by phosphoric acid treatment, *Electrochim. Acta*, **146**, 630-637 (2014).
11. Y. N. Jo, E. Y. Lee, M. S. Park, K. J. Hong, S. I. Lee, H. Y. Jeong, Z. Lee, S. M. Oh, and Y. J. Kim, A study on the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-treated soft carbon as anode materials for lithium ion batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **15**, 207-215 (2012).
12. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials, *Science*, **270**, 590-593 (1995).
13. N. Kobayashi, Y. Inden, and M. Endo, Silicon/soft-carbon nano-hybrid material with low expansion for high capacity and long cycle life lithium-ion battery, *J. Power Sources*, **326**, 235-241 (2016).
14. S. Yoon, H. Kim, and S. M. Oh, Surface modification of graphite by coke coating for reduction of initial irreversible capacity in lithium secondary batteries, *J. Power Sources*, **94**, 68-73 (2001).
15. K. J. Kim, T. S. Lee, H. G. Kim, S. H. Lim, and S. M. Lee, A hard carbon/microcrystalline graphite/carbon composite with a core-shell structure as novel anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **135**, 27-34 (2014).
16. 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).
17. 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).
18. D. W. Chung, P. R. Shearing, N. P. Brandon, S. J. Harris, and R. E. Garcia, Particle size polydispersity in Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, 422-430 (2014).
19. B. H. Kim, J. H. Kim, J. G. Kim, J. S. Im, C. W. Lee, and S. Kim, Controlling the electrochemical properties of an anode prepared from pitch-based soft carbon for Li-ion batteries, *J. Ind. Eng. Chem.*, **45**, 99-104 (2017).