

석유계 잔사유 기반 음극재 제조 및 그 전기화학적 특성

김대섭* · 임채훈* · 김석진* · 이영석*,**,†

*충남대학교 응용화학공학과, **충남대학교 탄소융복합기술연구소
(2022년 8월 4일 접수, 2022년 8월 25일 수정, 2022년 8월 25일 채택)

Fabrication and the Electrochemical Characteristics of Petroleum Residue-Based Anode Materials

Daesup Kim*, Chaehun Lim*, Seokjin Kim* and Young-Seak Lee*,**,†

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

**Institute of Carbon Fusion Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received August 4, 2022; Revised August 25, 2022; Accepted August 25, 2022)

초 록

본 연구에서는 석유 정제 부산물인 석유계 잔사유를 이용하여 리튬이차전지용 음극재를 제조하였다. 석유계 잔사유 중 열분해 연료유(pyrolysis fuel oil, PFO), 유동접촉분해 데칸트 오일(fluidized catalyst cracking-decant oil, FCC-DO), 감압잔사유(vacuum residue, VR)를 탄소 전구체로 사용하였다. MALDI-TOF, 원소분석(EA)을 통하여 석유계 잔사유의 물리화학적 특성을 확인하였고, 잔사유로부터 제조된 음극재는 XRD, Raman 등의 분석을 통해 그 구조적 특성을 평가하였다. VR은 PFO 및 FCC-DO에 비하여 광범위한 분자량 분포와 많은 양의 불순물을 함유하는 것을 확인할 수 있었고, PFO와 FCC-DO는 거의 유사한 물리화학적 특성을 나타내었다. XRD 분석결과로부터 탄화된 PFO와 FCC-DO는 유사한 d_{002} 값을 나타내었다. 그러나 Lc 및 La값에서는 FCC-DO가 PFO보다 더 발달된 층상구조를 갖는 것으로 확인되었다. 또한, 전기화학적 특성 평가에서는 FCC-DO가 가장 우수한 사이클 특성을 나타내었다. 이러한 석유계 잔사유의 물리화학적, 전기화학적 결과로 미루어 보아 FCC-DO가 PFO와 VR보다 더 우수한 리튬이차전지용 탄소 전구체인 것으로 사료된다.

Abstract

In this study, an anode material for lithium secondary batteries was manufactured using petroleum-based residual oil, which is a petroleum refining by-product. Among petroleum-based residual oils, pyrolysis fuel oil (PFO), fluidized catalyst cracking-decant oil (FCC-DO), and vacuum residue (VR) were used as carbon precursors. The physicochemical characteristics of petroleum-based residual oil were confirmed through Matrix-assisted laser desorption/ionization Time-of-Flight (MALDI-TOF) and elemental analysis (EA), and the structural characteristics of anode materials manufactured from residual oil were evaluated using X-ray crystallography (XRD) and Raman spectroscopic techniques. VR was found to contain a wide range of molecular weight distributions and large amounts of impurities compared to PFO and FCC-DO, and PFO and FCC-DO exhibited almost similar physicochemical characteristics. From the XRD analysis results, carbonized PFO and FCC-DO showed similar d_{002} values. However, it was confirmed that FCC-DO had a more developed layered structure than PFO in Lc (Length of a and c axes in the crystal system) and La values. In addition, FCC-DO showed the best cycle characteristics in electrochemical characteristics evaluation. According to the physicochemical and electrochemical results of the petroleum-based residual oil, FCC-DO is a better carbon precursor for a lithium secondary battery than PFO and VR.

Keywords: Pyrolysis fuel oil (PFO), Fluid catalytic cracking-decant oil (FCC-DO), Vacuum residue, Structural analysis, Lithium-ion batteries

† Corresponding Author: Chungnam National University
Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Daejeon 34134,
Republic of Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

1. 서 론

현재 국내 석유화학 산업은 전체 제조업 생산의 약 6.1%에 해당하는 대표적인 주력산업으로, 지난 수십년 동안 국가경제 발전에 기여하여 왔다. 하지만, 석유정제 공정으로부터 매년 100만톤 이상 부생되는 석유계 잔사유에 대한 기술개발은 충분히 이루어지지 않고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 최근 들어 석유계 잔사유를 탄소재료의 전구체로 사용하여 코크스, 인조흑연, 피치계 탄소섬유 등의 제품들로 생성하는데 많은 연구가 진행되고 있다[1-5]. 석유계 잔사유는 나프탈렌, 안트라센 등 방향족 화합물을 대량 함유하고 있으며, 열중합을 통해 탄소 육각망을 쉽게 구성할 수 있는 특성을 가지고 있다[6-8]. 이러한 석유계 잔사유를 이용하여 탄소소재를 제조할 경우, 낮은 단가로 제품을 제조할 수 있으면서 잔사유의 환경적 처리가 가능하다는 장점을 가지고 있다[9,10]. 이러한 석유계 잔사유는 다양하고 복잡한 정제과정을 통해 여러 가지 잔사유들로 분류될 수 있는데 대표적으로 열분해 연료유(pyrolysis fuel oil, PFO), 유동접촉분해 데칸트 오일 FCC-DO (fluidized catalyst cracking-decant oil, FCC-DO), 감압잔사유 (vacuum residue, VR) 등이 있다. 이 각각의 잔사유들은 서로 다른 화학적 조성과 점도, 불순물(metal, ash) 등을 가지고 있다.

한편, 리튬 이차전지의 음극재로 많이 사용되고 있는 탄소소재는 뛰어난 안정성, 저렴한 비용, 낮은 작동 전위로 인해 많은 주목을 받고있다[11-13]. 탄소계 음극재를 제조하는 과정에서 석유계 잔사유를 사용할 경우 제조 과정에서 원료를 열처리 함에 따라 저비점 성분들이 휘발되어 제거되고, 남아있는 방향족 화합물 간 중합 및 축합반응을 거쳐 분자구조가 성장하는 다양한 반응들이 일어난다[14-22]. 탄소소재의 이러한 결정성 및 배향성 등의 기하학적인 구조는 전기화학적 특성에 영향을 끼치는데, 이 기하학적인 구조는 탄소소재의 원재료에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 더 적합한 원료재료를 선택하는 것이 미래 이차전지의 산업에 중요한 요소가 될 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 상기 언급한 석유계 잔사유를 탄소 전구체로 사용하여 음극 활물질을 제조하였으며, 원료재료의 물리화학적 특성과 제조한 음극활물질의 구조적 특성에 대하여 분석하였다. 또한 전기화학적 분석을 통해 원료, 결정구조와 전기화학적 성능간의 상관관계에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 연구에서는 여천NCC에서 공급받은 열분해 연료유(PFO)와 현대 오일뱅크에서 공급받은 유동접촉분해 데칸트 오일(FCC-DO), 감압 잔사유(VR)를 탄소 전구체로 사용하였다. 전극 제조를 위한 바인더로 CMC (carboxymethyl cellulose, MTI)와 SBR (styrene-butadiene rubber, 50 wt%, MTI)을 이용하였다. 또한, MALDI-TOF 분석을 위한 매트릭스는 TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)를 사용하였다.

2.2. 석유계 잔사유 기반 음극재 제조

서로 다른 석유계 잔사유 PFO, FCC-DO, VR 20 g을 각각 알루미늄나 보트에 넣고 5 °C/min의 승온속도로 1,200 °C에서 1시간 열처리하였다. 이 때, 반응기 내부를 불활성 분위기로 유지하였고, 반응에 미참여하는 일부 저비점 성분의 제거를 위해 아르곤 기체를 500 cc/min의 유속으로 주입하며 반응하였다. 반응이 완료된 후에는 제조된 음극재를 알루미늄나 보트로부터 회수한 후, 분쇄하여 25 μm 이하로 체분급하였

다. 제조된 음극재는 석유계 잔사유 종류 및 탄화 온도에 따라 각각 PFO 1200, FCC-DO 1200, VR 1200으로 명명하였다.

2.3. 리튬이차전지용 전극 및 셀 제조

제조된 음극재의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 리튬 금속을 양극으로 하는 2032 코인 셀(CR2032) 반쪽 전지(Half-cell)를 제조하였다. 전극 제조 시 활물질 : 바인더 = 97 : 3 wt% 로 혼합하였으며, 증류수를 용매(점도조절제)로 사용하였다. 전극 슬러리를 구리 호일 위에 코팅한 후 100 °C 진공오븐에서 8 시간동안 건조하였다. 건조된 전극을 압인 및 절단한 후, 글러브 박스(Glove box)에서 코인 셀 조립을 실시하였다. 코인 셀은 리튬 금속을 양극, 제조한 전극을 음극으로 하고, Celgard 2400 분리막을 사용하였으며, 전해질로는 LiPF₆ [in EC (ethylene carbonate): DEC (diethyl carbonate) = 1:1]를 사용하였다. 코인 셀은 하루의 안정화 시간을 유지한 뒤 전기화학적 평가를 실시하였다.

2.4. 특성 분석

석유계 잔사유의 분자량을 조사하기 위해서 MALDI-TOF (matrix assisted laser desorption ionization mass spectrometer, Bruker autoflex III, Bruker Daltonics, USA) 분석을 수행하였다. 이 때 매트릭스로는 TCNQ를 사용하였다. 또한, 원소분석(FLASH 2000, Thermo Fisher Scientific, USA)을 통하여 잔사유에 포함된 탄소, 산소, 수소, 황, 질소 원소의 함량을 계산하였다. 제조된 음극재의 결정 구조 특성을 확인하기 위해서 X-선 회절분석기(XRD, Empyrean, Netherlands)를 시행하였다. 또한, 음극재의 구조 분석을 위하여 라만 분광 분석기(LabRAM HR-800, HORIBA, Japan)를 실시하였다. 코인셀의 전기화학적 특성은 충 방전 테스트 장비(PNE solution)를 이용하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 정전류/정전압(constant current/constant voltage, CC/CV) 복합 모드를 적용하였고, 충 방전 시 컷오프(cut-off)는 0.005~2.5 V (V vs Li/Li⁺)까지 수행하였고 5분의 휴지시간(rest time)을 추가하여 전기화학적 평형에 이르게 하였다. 충 방전 시험은 0.2 C-rate에서 100 사이클 동안 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석유계 잔사유의 물리화학적 특성

석유계 잔사유 종류에 따른 분자량 분포를 MALDI-TOF 분석을 이용하여 조사하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 감압잔사유는 35~1200 m/z의 성분으로 세 잔사유중 가장 넓은 분자량 분포와 큰 분자량을 나타내었고, 약 400 m/z에서 가장 높은 peak를 나타내었다. 유동접촉분해 데칸트 오일은 50~600 m/z의 영역의 분자량 분포를 나타내었고, 잔사유들 중 가장 좁은 분자량 분포를 나타내었다. 열분해 연료유는 75~800 m/z의 범위의 성분으로 분포되어 있으며, 약 140~160 m/z에서 가장 높은 peak를 나타내었다.

석유계 잔사유들의 화학조성을 확인하기 위해 원소분석(elemental analysis)을 실시하여 C, H, O, N, 및 S의 함량을 확인하고 이를 Figure 2와 Table 1에 나타내었다. 이 분석결과로부터 석유계 잔사유들은 다량의 탄화수소로 이루어져 있고, 소량의 불순물인 질소와 황을 함유하고 있음을 알 수 있다. 열분해 연료유와 유동접촉분해 데칸트 오일은 90%가 넘는 탄화수소 함량을 나타내었으나 감압잔사유는 다른 잔사유들 대비 상대적으로 가장 적은 탄화수소 값을 나타내었으며 타 잔사유들보다 많은 양의 산소를 함유하는 것을 나타내었다. 불순물(질소, 황) 함량 또한 감압잔사유에서 가장 많은 양을 함유한 것으로

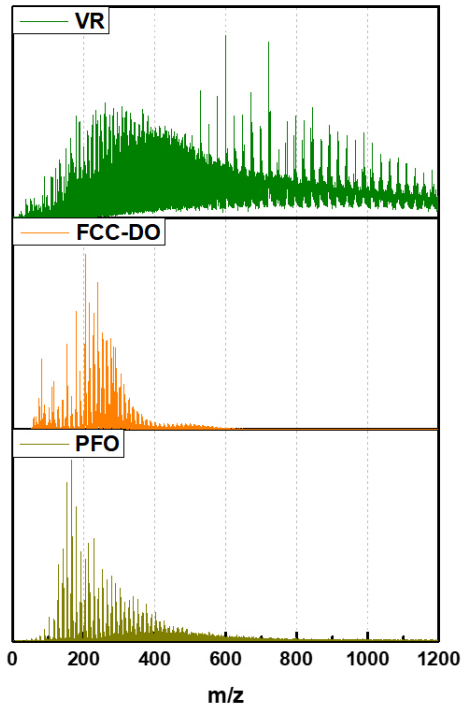


Figure 1. Molecular weight distribution of petroleum residues.

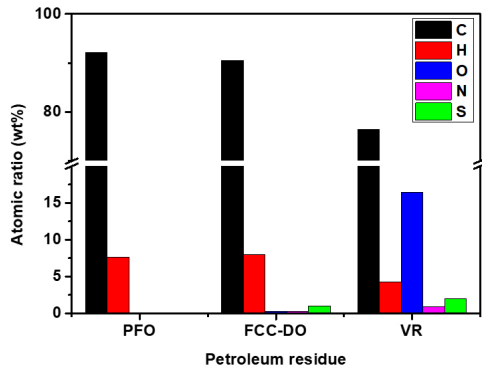


Figure 2. Elemental contents of petroleum residues.

Table 1. Elemental Analysis Result of Petroleum Residues

Sample	Elemental composition				
	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
PFO	92.122	7.642	0.045	0.1	0.091
FCC-DO	90.524	8.017	0.224	0.222	1.013
VR	76.499	4.236	16.419	0.9	1.946

나타났다.

MALDI-TOF와 원소분석결과 세 종류의 석유계 잔사유 중 감압 잔사유가 가장 무거운 성분들로 이루어져 있으며, 불순물을 많이 함유하는 것을 확인할 수 있었고, 열분해 연료유와 유동접촉분해 데칸트 오일은 유사한 값을 나타내지만 유동접촉분해 데칸트 오일이 좀 더 좁은 분자량 분포를 가지며 가장 균일한 성분들로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

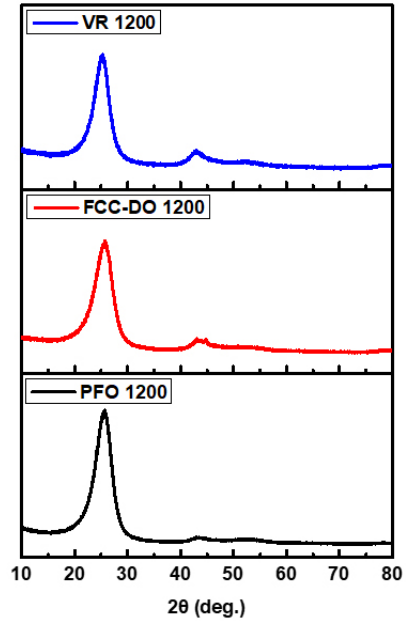


Figure 3. XRD pattern of petroleum residue based anode materials.

Table 2. XRD Patterns of the Petroleum Residue Based Anodes

Sample	d_{002} (Å)	L_c (nm)	L_a (nm)
PFO 1200	3.464	17.03	76.31
FCC-DO 1200	3.465	18.22	82.39
VR 1200	3.516	19.81	75.04

3.2. 제조된 음극재의 구조적 특성

석유계 잔사유 종류에 따라 제조된 음극재의 구조적 특성을 확인하기 위한 XRD 분석 결과를 Figure 3과 Table 2에 나타내었다. 제조된 음극재는 2θ 값이 25.4, 43.0°에서 특성 피크가 관찰되었고, 각각의 피크는 (002), (001)의 결정면을 의미한다[23-25]. 일반적으로 d_{002} 값은 탄소재료 내부의 층간간격을 의미하고, d_{002} 간격이 작을수록 흑연화도가 좀 더 발달된 구조를 가지는 것을 의미한다[24,25]. 제조된 음극재 중 유동접촉분해 데칸트 오일과 열분해 연료유가 3.464, 3.465 Å의 d_{002} 값을 나타내었고, 감압잔사유는 상대적으로 큰 3.516 Å 값을 나타내었다. 한편, L_a , L_c 값은 탄소 결정의 크기를 나타내며 PFO 1200과 FCC-DO 1200은 L_c 값에서 차이를 나타내었는데 유동접촉분해 데칸트 오일을 이용하여 제조한 음극재(FCC-DO 1200)에서 더 큰 L_c 값을 나타내었다. 이는 유동접촉분해 데칸트 오일을 이용하여 제조한 음극재가 열분해 연료유를 이용하여 제조한 음극재와 유사한 층간간격을 가지고 있지만 더 많이 축합되어 많이 쌓여있는 구조를 가지고 있다는 것을 의미한다. 감압잔사유는 세 잔사유 중 가장 큰 L_c 값을 나타내었으나 이는 상대적으로 큰 층간간격(3.516 Å)을 가짐으로써 형성된 것으로 사료된다. 또한, 측정된 L_a 값은 FCC-DO 1200에서 가장 높은 값인 82.39 nm의 값을 나타내었으며, PFO 1200과 VR 1200은 상대적으로 낮은 L_a 값을 나타내었다. 이 결과는 유동접촉분해 데칸트 오일을 이용하여 제조한 음극재가 가장 잘 축합되고 배열도 우수한 구조의 음극재로 성장한 것을 의미한다.

석유계 잔사유로부터 제조된 음극재의 라만 결과값을 Figure 4에 나타내었다. 라만 그래프에서 약 1340 cm^{-1} 에서 나타나는 D피크는 탄소구조의 결함(defect)과 관련된 피크이고, 약 1580 cm^{-1} 에서 나타나는

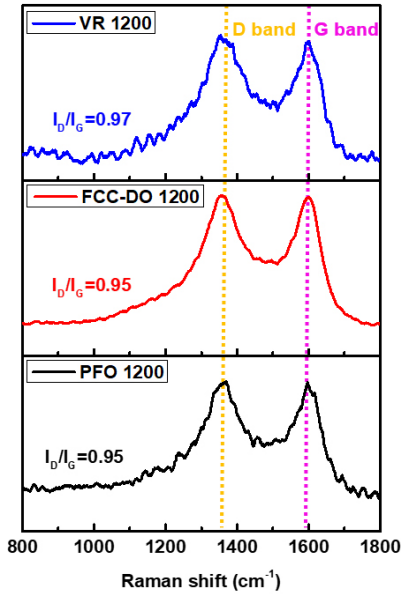


Figure 4. Raman spectrum of petroleum residue based anode materials.

G 피크는 탄소 구조의 발달(graphitic)과 관련된 피크이다[26,27]. I_D/I_G 값은 탄소재료 내의 결함정도와 흑연화 정도의 비율로 탄소재의 결함 구조를 나타내는 값이다. 이를 비교하면 PFO 1200과 FCC-DO 1200 은 0.95로 유사한 값을 나타내었고, VR 1200은 0.97로 상대적으로 높은 값을 나타내었다. I_D/I_G 값이 크다는 것은 탄소 구조의 결함이 더 많다는 의미로 감압잔사유를 이용하여 음극재를 제조할 경우 구조적으로 결함이 더 발생된다는 것을 나타낸다. 이는 감압잔사유의 원료

구성 성분상 산소와 불순물들을 많이 함유하고 있어 탄소 결정구조로 성장할 때 미세공극 같은 결함구조가 많이 형성되는 것으로 판단된다.

XRD와 라만 분석결과 감압잔사유를 이용하여 제조한 음극재가 구조적으로 가장 결함이 많은 음극재인 것을 확인할 수 있었고, 유동접촉분해 데칸트 오일과 열분해연료유를 이용하여 제조한 음극재는 유사한 층간간격을 가지고 있지만, 유동접촉분해 데칸트 오일에서 더 큰 L_c 와 L_a 값을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄소 결정 구조에서 결정립 크기와 직경이 더 크다는 것을 의미하며, 유동접촉분해 데칸트 오일을 이용하여 제조한 음극재가 더 적층되고 발달된 구조를 가진다는 것을 의미한다.

3.3. 제조된 음극재의 전기화학적 특성

석유계 잔사유로부터 제조된 음극재의 전기화학적 특성을 분석하여 Figure 5에 나타내었다. 0.2 C-rate의 전류로 100 사이클 충방전 테스트를 진행한 결과, 열분해 연료유는 약 232 mAh/g, 유동접촉분해 데칸트 오일은 약 269 mAh/g, 감압잔사유는 약 388 mAh/g의 초기 용량을 나타내었다. 제조된 음극재들은 첫 번째 사이클에서 모두 높은 비가역용량을 나타내었는데 이는 기존 연구에서 열분해 연료유를 탄소 전구체로 활용한 음극재와 유사한 특징을 나타내었다[24,28,29]. 이러한 높은 비가역 용량은 흑연의 층간간격보다 더 큰 층간거리를 가지고 미세공극에 의한 큰 비표면적 및 저온소성에 의한 수소효과 등을 가지는 비정질 탄소재료의 특징을 나타낸다[30]. Figure 5(a)에 나타난 사이클 특성을 분석해보면 초기 용량은 VR 1200이 가장 높은 용량을 나타내나 두 번째 사이클부터 높은 초기용량 손실을 나타내는데 이는 미세공극 같은 결함구조가 많이 발달되었기 때문으로 판단된다. 또한, 3 cycle 이후부터 FCC-DO 1200보다 낮은 용량을 나타내고, 용량 유지율 또한 다른 음극재들에 비해 일정하지 않고 불균일한 결

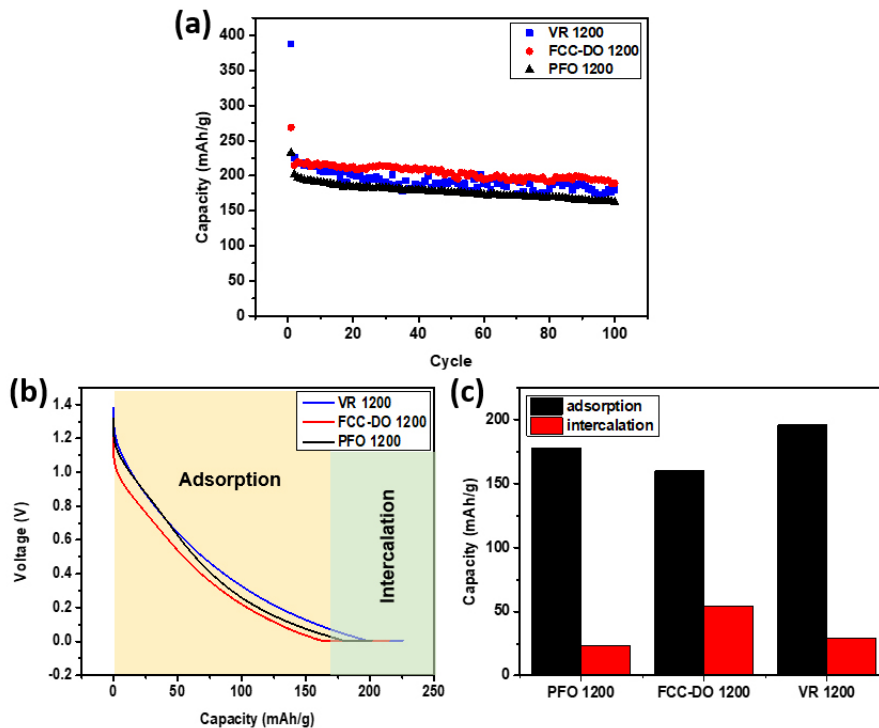


Figure 5. (a) Cycle stability of petroleum residue based anode materials, (b) Galvanostatic charge curve of prepared anode materials, (c) Capacity contribution of adsorption and intercalation in the second charge process.

References

과값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. FCC-DO 1200과 PFO 1200은 유사한 경향을 보이는 결과값을 나타내었으나, 절대적인 가역용량은 FCC-DO 1200이 더 높은 값을 나타내었다. 이는 원료 분석과 구조적 분석에서 열분해 연료유와 유동접촉분해 데칸트 오일이 유사한 값들을 나타내었으나, Lc, La값에서 FCC-DO 1200이 더 높은 값을 나타내며 탄소 결정 구조에서 결정립 크기와 직경이 발달되어있는 적층된 구조를 가지고 있기 때문으로 판단된다.

Figure 5(b), (c)는 2 cycle의 갈바노스태틱(galvanostatic) 결과값을 나타내었다. 비정질구조의 탄소재료에서 리튬이온의 저장 반응은 두 가지 반응을 통해 일어나는데, 미세공극에 흡착(adsorption)되는 반응과 탄소 층간격에 삽입(intercalation)되는 반응으로 나눌 수 있다 [31,32]. 미세공극에 흡착되는 형식의 리튬이온 저장은 갈바노스태틱 그래프에서 곡선(curve) 형태를 띠고 있고, 탄소 층간격에 삽입되는 리튬이온 저장은 직선(plateau) 형태를 띠고 있다. Figure 5(b), (c)에 나타난 갈바노스태틱 결과값을 확인하면 VR 1200에서 미세공극 구조가 가장 발달되어 있어 흡착(adsorption) 부분에서 가장 큰 용량을 나타내고, 유동접촉분해 데칸트 오일에서 좀 더 흑연화된 구조가 가장 발달되어 있어 삽입(Intercalation) 부분에서 가장 큰 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 사이클 안정성 또한 VR 1200에서 가장 불안정한 경향을 보이며 이 또한, VR 1200의 불안정한 구조에 기인한 것으로 판단된다. 이는 앞선 데이터인 XRD와 Raman 결과값과 일치한 값을 보이며 결론적으로 유동접촉분해 데칸트 오일을 이용한 음극재가 다른 잔사유에 비하여 조금 더 발달된 흑연화 구조를 가지며 안정적인 구조를 나타내고, 감압잔사유를 이용한 음극재가 미세공극이 발달되어 있는 불안정한 구조를 나타내는 것으로 판단된다.

4. 결 론

서로 다른 물리화학적 특성을 가지고 있는 석유계 잔사유를 탄소전구체로 활용하여 리튬이차전지용 음극 탄소소재로 제조하였다. 제조된 음극재용 유동접촉분해 데칸트 오일과 열분해 연료유는 유사한 층간격을 가지고 있으나, 측정된 Lc, La값에서 유동접촉분해 데칸트 오일이 열분해연료유보다 더 적층된 구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 라만 분광법을 통하여 얻은 I_D/I_G 값은 감압잔사유(0.97)가 열분해 연료유(0.95)와 유동접촉분해 데칸트 오일(0.95)보다 높은 값을 나타내었다. 이 결과는 감압잔사유가 미세기공 구조가 상대적으로 발달했음을 의미하며, 이는 불순물을 가장 많이 함유하고 있고, 광범위한 분자량 분포를 가지고 있는 원료적 특성에 기인한 것으로 판단된다. 전기화학적 특성은 유동접촉분해 데칸트 오일이 100 사이클 이후 189 mAh/g으로 가장 높은 용량특성을 나타내었다. 감압잔사유는 초반에 유동접촉분해 데칸트 오일보다 높은 용량특성을 보였으나, 불안정한 사이클 특성을 나타내며 100 사이클 이후 유동접촉분해 데칸트 오일보다 낮은 용량특성을 나타내었다. 상기의 결과들을 통해 언급된 세 종류의 석유계 잔사유 중에서 유동접촉분해 데칸트 오일이 가장 우수한 탄소 전구체인 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부/한국산업기술평가관리원의 탄소산업기반조성사업(바인더 및 코팅용 피치를 활용한 음극재용 실리콘산화물 인조흑연 복합체 개발: 20006777)의 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

1. M.-S. Park, Y. Ko, M.-J. Jung, and Y.-S. Lee, Stabilization of pitch-based carbon fibers accompanying electron beam irradiation and their mechanical properties, *Carbon Lett.*, **16**, 121-126 (2015).
2. J. H. Cho, and B. C. Bai, Effects of pressurized PFO-based pitch coking conditions on coke yield and graphite conductivity, *Carbon Lett.*, **31**, 921-927 (2021).
3. D. S. Kim, K.H. Kim, C. Lim, and Y.-S. Lee, Carbon-coated SiOx anode materials via PVD and pyrolyzed fuel oil to achieve lithium-ion batteries with high cycling stability, *Carbon Lett.*, **32**, 321-328 (2022).
4. J. G. Kim, J. H. Kim, B. C. Bai, Y. J. Choi, J. S. Im, T.-S. Bae, and Y.-S. Lee, Influence of kneading ratio on the blending interaction of coke aggregates on manufacturing a carbon block, *Carbon Lett.*, **28**, 24-30 (2018).
5. D. H. An, K. H. Kim, C. H. Lim, and Y.-S. Lee, Effect of kneading and carbonization temperature on the structure of the carbon block for thermally conductive bulk graphites, *Carbon Lett.*, **31**, 1357-1364 (2021).
6. 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).
7. 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).
8. J. H. Kim, J. G. Kim, K. B. Lee, and J. S. Im, Effects of pressure-controlled reaction and blending of PFO and FCC-DO for mesophase pitch, *Carbon Lett.*, **29**, 203-212 (2019).
9. J. G. Kim, J. H. Kim, J. S. Im, Y.-S. Lee, and T.-S. Bae, Empirical study of petroleum-based pitch production via pressure- and temperature- controlled thermal reactions, *J. Ind. Eng. Chem.*, **62**, 176-184 (2018).
10. 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).
11. M. Noel and R. Santhanam, Electrochemistry of graphite intercalation compounds, *J. Power Sources*, **72**, 53-65 (1998).
12. J. Shim and K. A. Striebel, 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).
13. H. Nozaki, K. Nagaoka, K. Hoshi, N. Ohta, and M. Inagaki, Carbon-coated graphite for anode of lithium ion rechargeable batteries: Carbon coating conditions and precursors, *J. Power Sources*, **194**, 486-493 (2009).
14. K. S. Kim, J. U. Hwang, J. S. Im, J. D. Lee, J. H. Kim, and M. I. Kim, The effect of waste PET addition on PFO-based anode materials for improving the electric capacity in lithium-ion battery, *Carbon Lett.*, **30**, 545-553 (2020).
15. Y. Cheng, C. Fang, J. Su, R. Yu, and T. Li, Carbonization behavior and mesophase conversion kinetics of coal tar pitch using a low temperature molten salt method, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **109**, 90-97 (2014).
16. J.-S. Hwang, C.-H. Lee, K.-H. Cho, M.-S. Kim, C.-J. Kim, S.-K. Ryu, and B.-S. Rhee, Preparation of anisotropic/isotropic pitches

- from NCC-PFO, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 551-558 (1995).
17. J.-Y. Jung, M.-S. Park, M. I. Kim, and Y.-S. Lee, Novel reforming of pyrolyzed fuel oil by electron beam radiation for pitch production, *Carbon Lett.*, **15**, 262-267 (2014).
 18. M.-J. Jung, Y. Ko, and Y.-S. Lee, Synthesis of pitch from PFO, byproduct of naphtha cracking process using UV irradiation and AlCl_3 catalyst, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 224-228 (2015).
 19. K. H. Kim, S. Lee, D. An, and Y.-S. Lee, Effect of β -resin of petroleum-based binder pitch on density of carbon block, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 432-436 (2017).
 20. M.-J. Jung, J.-Y. Jung, D. Lee, and Y.-S. Lee, A new pitch reforming from pyrolysis fuel oil by UV irradiation, *J. Ind. Eng. Chem.*, **22**, 70-74 (2015).
 21. J.-Y. Jung and Y.-S. Lee, Preparation of pitch from pyrolyzed fuel oil by electron beam radiation and its melt-electrospinning property, *Carbon Lett.*, **15**, 129-135 (2014).
 22. S. W. Seo, J. H. Kim, Y.-S. Lee, and J. S. Im, Identification of synthesized pitch derived from pyrolyzed fuel oil (PFO) by pressure, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 652-656 (2018).
 23. J. H. Cho, J. H. Kim, Y.-S. Lee, J. S. Im, and S. C. Kang, Preparation and Characterization of Pitch based Coke with Anisotropic Microstructure Derived from Pyrolysis Fuel Oil, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 640-646 (2021).
 24. K. S. Kim, J. S. Im, J. D. Lee, J. H. Kim, and J. U. Hwang, Effects of Pitch Softening Point-based on Soft Carbon Anode for Initial Efficiency and Rate Performance, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 331-336 (2019).
 25. J.-H. Kim, S. Lee, E. Jeong, and Y.-S. Lee, Fabrication and Characteristics of Mesophase Pitch-based Graphite Foams Prepared Using PVA-AAc Solution, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 706-713 (2015).
 26. F. Tuinstra and J. L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1126-1130 (1970).
 27. S. Reich and C. Thomsen, Raman spectroscopy of graphite, *Philos. Trans. Royal Soc. A*, **362**, 2271-2288 (2004).
 28. J. U. Hwang and J. D. Lee, Electrochemical characteristics of PFO pitch anode prepared by chemical activation for lithium ion battery, *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**, 307-312 (2017).
 29. H. Y. Lee, and J. D. Lee, Electrochemical Performance on the H_3BO_3 Treated Soft Carbon modified from PFO as Anode Material, *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**, 746-752 (2016).
 30. Jafaria, S. M., Khosravia, M. and Mollazadehb, M., Nanoporous Hard Carbon Microspheres as Anode Active Material of Lithium Ion Battery, *Electrochim. Acta*, **203**, 9-20 (2016).
 31. S. Alvin, H. S. Cahyadi, J. Hwang, W. Chang, S. K. Kwak, and J. Kim, Revealing the intercalation mechanisms of lithium, sodium, and potassium in hard carbon, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2000283 (2020).
 32. N. A. Kaskhedikar and J. Maier, Lithium storage in carbon nanostructures, *Adv. Mater.*, **21**, 2664-2680 (2009).

Authors

Daesup Kim; B.Sc., Master Course, Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; dskim5123@o.cnu.ac.kr

Chaehun Lim; B.Sc., Master Course, Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; 201502629@o.cnu.ac.kr

Seokjin Kim; B.Sc., Master Course, Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; ksj12096@o.cnu.ac.kr

Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; youngslee@cnu.ac.kr