

리튬이온 전지용 바이오매스 기반 음극재 개발

정재윤, 이동준, 허정원, 임두현, 서양곤, 안주현, 최창호*

경상대학교 화학공학과
52828 경상남도 진주시 진주대로 501

(2020년 6월 3일 접수; 2020년 6월 16일 수정본 접수; 2020년 6월 18일 채택)

Development of Biomass-Derived Anode Material for Lithium-Ion Battery

Jae Yoon Jeong, Dong Jun Lee, Jungwon Heo, Du-Hyun Lim, Yang-Gon Seo, Jou-Hyeon Ahn, and Chang-Ho Choi*

Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University
501, Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, 52828 Korea

(Received for review June 3, 2020; Revision received June 16, 2020; Accepted June 18, 2020)

요 약

기존의 석유계부산물 기반 음극재의 대체물질을 개발하고자, 친환경적이며 가격이 저렴한 대나무 기반 1차 탄화숯을 저온 흑연화 공정을 통해 흑연으로 전환 후 음극재로 활용하였다. 저온 흑연화 공정을 위해 탄화철을 촉매로 사용하였으며, 첨가된 탄화철의 양에 따라 흑연화 정도를 X선 회절기(x-ray diffraction, XRD), 라만 분광기(raman spectroscopy), TEM (transmission electron microscopy)을 사용하여 분석 한 후 탄화철의 최적 양을 결정하였다. 가스흡착법(brunauer-emmatt-teller, BET)를 사용하여 흑연화 숯의 기공특성도 분석하였다. 분석 결과 촉매 표면을 중심으로 비정질의 탄소가 흑연으로 전환되었으며, 흑연화 공정 후 촉매를 제거하기 위해 산 처리를 하는 동안 기존의 1차 탄화숯보다 크기가 큰 기공이 형성되어 상대적으로 표면적이 줄어들었다. 최적 양의 촉매를 사용하여 제조된 흑연화 숯을 음극재로 활용하여 전지성능을 분석한 결과 1차 탄화숯과 비교하여 방전용량과 충방전 효율이 증가하였다. 이는 흑연화 공정으로 비정질의 탄소가 흑연으로 전환되었기 때문으로 추정되며, 전지성능을 더욱 향상시키기 위해서는 탄화철 촉매의 크기를 최대한 작게 조절하고, 흑연화 숯의 입자크기를 균일화 하는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

주제어 : 리튬이온전지 음극재, 저온 흑연화, 바이오매스

Abstract : Biomass bamboo charcoal is utilized as anode for lithium-ion battery in an effort to find an alternative to conventional resources such as cokes and petroleum pitches. The amorphous phase of the bamboo charcoal is partially converted to graphite through a low temperature graphitization process with iron oxide nanoparticle catalyst impregnated into the bamboo charcoal. An optimum catalysis amount for the graphitization is determined based on the characterization results of TEM, Raman spectroscopy, and XRD. It is found that the graphitization occurs surrounding the surface of the catalysis, and large pores are formed after the removal of the catalysis. The formation of the large pores increases the pore volume and, as a result, reduces the surface area of the graphitized bamboo charcoal. The partial graphitization of the pristine bamboo charcoal improves the discharge capacity and coulombic efficiency compared to the pristine counterpart. However, the discharge capacity of the graphitized charcoal at elevated current density is decreased due to the reduced surface area. These results indicate that the size of the catalysis formed in *in-situ* graphitization is a critical parameter to determine the battery performance and thus should be tuned as small as one of the pristine charcoal to retain the surface area and eventually improve the discharge capacity at high current density.

Keywords : Lithium-ion battery, low temperature graphitization, biomass

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ch_choi@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1781; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2020.26.2.131 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서론

기술이 발전함에 따라 현대사회는 휴대용 전자기기에서 전기 자동차에 이르기까지 고효율 고밀도 장수명의 에너지 저장 장치 개발을 요구하고 있다. 오늘에 이르기까지 수십 년간 화석연료를 기반으로 에너지를 생성해왔는데 화석연료는 점차 고갈되며 이와 더불어 지구온난화 같은 심각한 환경문제를 유발 하고 있다[1,2].

이를 해결하기 위해서는 재생에너지를 생성해야 할뿐 아니라 생성된 재생 에너지를 저장할 수 있는 장치가 필요한데, 대표적으로 리튬 이차전지를 들 수 있다. 리튬 이차전지의 4대 요소 중 하나인 음극재를 개발하기 위해 초기에는 리튬 금속이 사용됐는데, 리튬 금속은 높은 용량을 재현할 수 있으나 계속 되는 충·방전 과정에서 리튬 금속표면에 덴드라이트 현상으로 인해 전지가 단락이 되는 문제점이 발생했다. 이를 해결하기 위해 탄소재료를 음극활물질로 사용하기 시작했다. 탄소재료 내부로 리튬이온이 삽입될 수 있으며 탄소재료의 반응전위가 리튬 금속에 매우 가까울 뿐 아니라, 반복되는 충·방전 과정에서 결정구조 변화가 작아 안정한 상태에서 지속적인 산화환원 반응이 가능하여 탄소재료가 지배적인 음극활물질로 자리매김 하였다[3-6]. 탄소재료는 결정질의 흑연류와 비정질의 탄소류로 분류할 수 있으며 또 다시 흑연류를 천연 흑연과 인조 흑연으로 분류할 수 있다[7,8]. 천연 흑연은 가격이 저렴하며 높은 저장용량을 자랑하지만 구조상 가장자리 면이 노출되면서 전해질의 침투나 분해반응으로 인한 구조의 붕괴로 비가역 반응이 크게 나타난다는 단점이 있다[9,10]. 이에 반해 고온에서 흑연화 공정을 거쳐 만든 인조 흑연은 천연 흑연보다 구조가 안정적이며 결정구조의 변화가 작아 상대적으로 수명이 길다[11,12]. 하지만 현재 석유계 부산물을 주된 원료 공급재로 활용하고 있어 환경적으로 문제가 되며 고온에서 복잡한 공정을 거치기 때문에 천연 흑연에 비해 가격이 비싸다는 문제점도 안고 있어 이를 해결할 방안이 필요하다[11-14].

본 연구에서는 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 노력으로 자연 친화적이며 원가가 저렴한 바이오매스 기반 대나무(맹종죽) 1차 탄화숯을 음극활물질 원료로 사용하였다. 1차 탄화숯을 흑연으로 전환하기 위하여 저온 흑연 공정을 활용하였다. Thompson et al. [15], Sevilla et al. [16]는 비교적 낮은 온도(~1000 °C)에서의 열처리 과정에서 Fe, Ni 등과 같은 전이금속 흑연이 바이오매스의 탄소 매트릭스 사이에 침투하여 비정질 구조를 규칙적인 구조로 전환시켜 결정성을 갖게 하는 흑연화를 진행한다는 결과를 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 자연 친화적이며 가격 경쟁력이 우수하고 매장량이 풍부한 대나무를 전구체로 선택하였고 Fe를 흑연으로 채택한 전이금속 흑연 공정을 진행하여 저온에서의 흑연화를 진행하였다[17]. 이때, 맹종죽을 탄화하여 얻은 숯에 Fe 흑연의 양을 변화시켜가며 최적의 성능을 내는 비율에 관해 연구하였다. 열처리 온도와 대나무의 양은 1000 °C, 1 g으로 고정하였고, Fe 흑연의 양을 숯 1 g당 2, 3, 6, 9 mM로 차이를 두어 진행하였다. 흑연의 양에 따른 구조적, 물리적, 광학적, 화학적 분석을 진행하였고, 결과에

따라 최적화된 흑연의 양을 결정하였다. 최적화된 흑연 조건하에서 생산된 흑연 음극재의 충·방전, 율속 테스트를 통해 전기 성능을 실험하였다.

2. 실험방법

2.1. 1차 탄화숯의 흑연화 공정

맹종죽을 탄화한 숯 1 g을 3 h 동안 ball milling 하였다. 증류수 100 mL에 탄화숯 1 g과 2, 3, 6, 9 mM의 Fe(NO₃)₃·9H₂O (Iron(III) nitrate nonahydrate)을 함께 상온에서 24 h 동안 교반시킨 후 실내온도 70 °C 건조기에 넣은 후 24 h 건조 하였다. Furnace 내부에 질소 분위기를 취한 후 숯을 1000 °C에서 4 h 흑연화 하였다. HCl (37.5 wt%) 50 mL에 흑연화된 숯을 담지하고 24 h 교반시켜 etching을 진행하였다. Etching 작업이 끝나면 원심분리기를 이용하여 숯에 남아있는 산을 제거하였다. 산이 제거된 흑연화 숯을 실내온도 70 °C 건조기에 넣고 24 h 건조하였다. 건조된 흑연화 숯을 활물질로 사용하였고, 활물질, 도전재(Super-P), 바인더(PVDF)의 질량비를 80 : 10 : 10로 하여 40 mL NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone, Sigma Aldrich) 용매에 혼합 후 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 구리 집전체 위에 코팅 후 60 °C 진공 건조기에 넣은 후 2 h 건조하였다.

2.2. 분석방법

X-선 회절법(x-ray diffractometer, XRD BRUKER (D8 Advance A25))과 라만분광기(raman spectroscopy, Horiba (LabRAM HR800)) 분석을 통해 결정화도를 분석하였고 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM JEOL (JSM-7610F))을 통해서 입자 크기를, 에너지 분산형 X-선 분광법(energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS)를 통해 조성비를 분석하였다. 가스흡착법(brunauer- Emmett-teller, BET, specific surface area analyzer, micromeritics (3 Flex)) 비표면적 분석 장비를 통해서 숯과 흑연화 숯의 비표면적과 기공 크기를 분석하였다. 투과전자현미경(field emission transmission electron microscope, FT-TEM, FEI (TF30ST))을 통해 결정구조를 분석하였다.

2.3. 전기화학적 특성분석

정전류 충·방전법(galvanostatic charge-discharge)을 이용하여 Li/전해질/대나무 숯의 전기화학적 특성을 조사하였다. 전지 조립시 상대극은 리튬 금속을 사용하였고 분리막은 polypropylene (PP)인 celgard®2400를 사용하였다. 전해질은 1 M lithium hexafluorophosphate (LiPF₆) 염을 ethylene carbonate (EC)와 ethyl methyl carbonate (EMC)에 1 : 1의 부피비로 용매에 용해시켜 제조하였다. 전지 조립은 스와질락 타입의 셀을 사용하여 반쪽전지를 제조하였다. 유닛은 WBCS300 battery cyler (WonA Tech. Co.)를 사용하였다. 충·방전 조건은 상온에서 전류밀도 500 mA g⁻¹으로 500사이클 수명 테스트를 진행하였고 율속 특성을 측정하기 위해 전류밀도를 50, 100, 500, 1000 mA g⁻¹으로 각각 5사이클씩 0.01 V까지 방전 후 3.0 V까지 충전하였다.

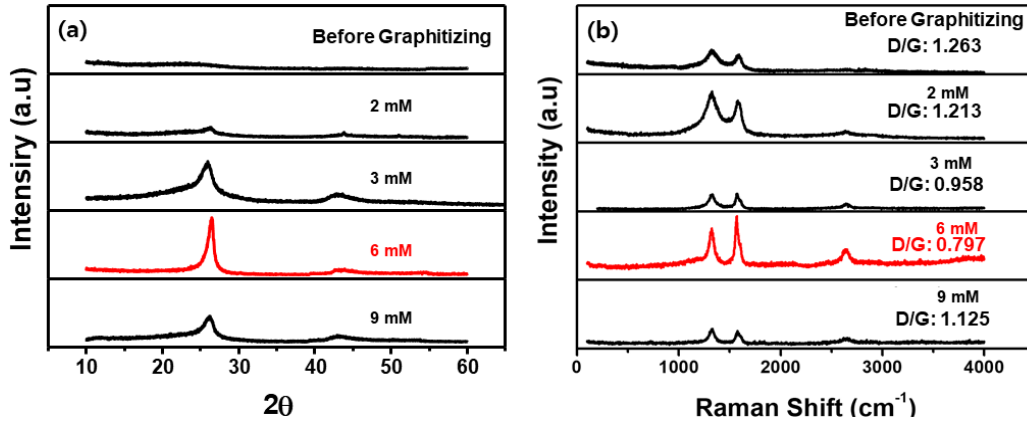


Figure 1. (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of the carbonized charcoal and graphitized charcoal treated with 2, 3, 6 and 9 mM of catalysis.

3. 결과 및 고찰

본 연구는 대나무를(맹종죽) 활성탄으로 만드는 과정 중에 생산되는 1차 탄화숯을 저온 촉매-흑연화공정을 거쳐 음극재로 사용하고자 하는데 목적이 있다. 따라서, 1차 탄화숯의 비결정 탄소에 촉매량을 달리하여 흑연화 정도를 분석하였고 이를 전지의 음극재로 사용하여 충·방전 실험을 하였다.

1차 탄화숯의 탄화철 촉매 양에 따른 대나무 숯의 흑연화 정도를 X-선 회절 패턴의 변화로(측정범위 : 10 ~ 60°) 분석하였다(Figure 1(a)). 흑연화 공정을 하지 않은 1차 탄화숯은 특성 피크가 나타나지 않았으며, 이는 1차 탄화숯이 비정질 탄소(amorphous carbon)로 구성되어 있음을 나타낸다. 반면에, Fe촉매를 기반으로 흑연화 공정을 거친 흑연화 숯은 26°와 44°부근에서 특성 피크가 나타난 것으로 보아 흑연화가 진행됐음을 알 수 있었다. 측정된 특성 피크의 회절값은 흑연의 (002)와 (101) 결정표면에 해당한다[18]. 촉매의 양이 6 mM까지는 촉매의 양이 증가할수록 (002)와 (101) 특성피크가 증가하지만 촉매의 양이 9 mM까지 늘어나면 오히려 특성피크의 세기가 작아지는 것을 볼 수 있다. 이는 흑연화 공정을 위한 최적화된 촉매량이 존재함을 암시하며, 1차 탄화숯의 양(1 g) 대비 6 mM 촉매 첨가 시 흑연화가 가장 효과적으로 일어났음을 의미한다. 탄화철 촉매는 저온 흑연화 공정에 널리 쓰이는 물질로서 탄화철 표면을 중심으로 비정질 탄소가 결정화 되어 흑연으로 전환된다[15]. 흑연화 공정 후 사용된 촉매를 제거하기 위해서는 산 용매로 처리를 하는데 제거 과정에서 촉매가 있던 위치에 기공이 형성된다[15]. 따라서 촉매의 양이 전환된 흑연의 결정화를 결정짓는 가장 중요한 실험변수이다. 본 실험에서는 촉매의 양이 9 mM가 되면 산 처리 후 생성되는 기공의 수가 늘어남에 따라 흑연의 결정화가 낮아지고, 6 mM 보다 적은 촉매의 양이 사용 시 전환된 흑연의 양이 충분치 않음을 알 수 있다. 흑연화 숯의 라만분광기 결과도 이와 비슷한 결과를 보여주고 있다(Figure 1(b)). 모든 시료들에서 D밴드(1350 cm⁻¹) G밴드(1600 cm⁻¹과 2700 cm⁻¹) 반응 피크가 측정되었다. G밴드의 G는 Graphite의 약자로 흑연이 가지는 고유의 반응피크이며, D밴드

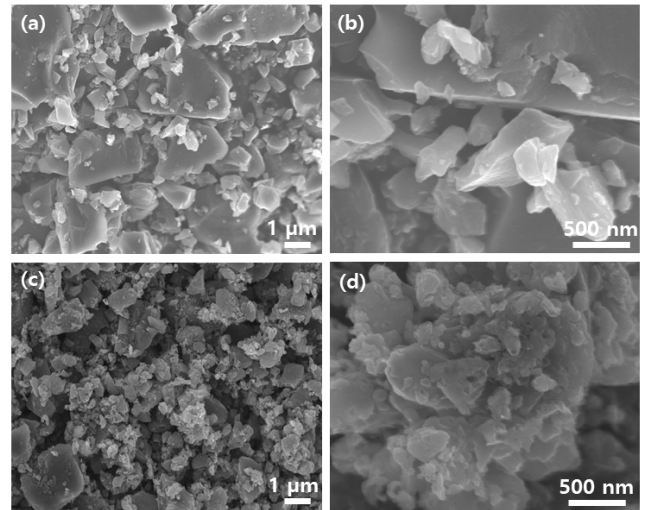


Figure 2. SEM images of carbonized charcoal (a, b) and graphitized charcoal treated with 6 mM catalysis (c, d).

의 D는 Disorder의 약자로 무정형상태의 탄소를 나타내는 반응 피크이다[18,19]. 따라서 D밴드와 G밴드의 비율인 I_D/I_G를 계산하여 무정형 1차 탄화숯에서 전환된 흑연의 양을 추정할 수 있다. 계산 결과 촉매 양에 따라 처리 전, 2, 3, 6, 9 mM는 각각 1.263, 1.213, 0.958, 0.797, 1.125 I_D/I_G 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 전반적으로 촉매의 양이 증가함에 따라 흑연이 많이 생성되는 것을 볼 수 있으며 X-선 분석결과와 마찬가지로 6 mM에서 가장 많은 흑연이 생성되는 것을 확인하였다.

Figure 2는 1차 탄화숯과 흑연화 숯의 SEM 이미지이다. 입자의 형태는 크게 변화가 없지만, 입자의 크기가 고르지 않고 흑연화 공정 처리 후 탄소 입자의 크기가 촉매 처리 전보다 많이 작아진 것을 볼 수 있다.

흑연층 구조 생성을 규명하기 위하여 TEM을 사용하여 흑연화 숯을 분석하였다(Figure 3). 다양한 미세기공을 갖는 다공성 흑연 구조가 생성됨을 확인하였고, 이는 산 처리에 따른 탄화철 촉매의 제거에 기인한다. 생성된 기공 표면을 중심으로 흑연층이 생성된 것으로 보아 탄화철 촉매 표면을 중심으로 흑연

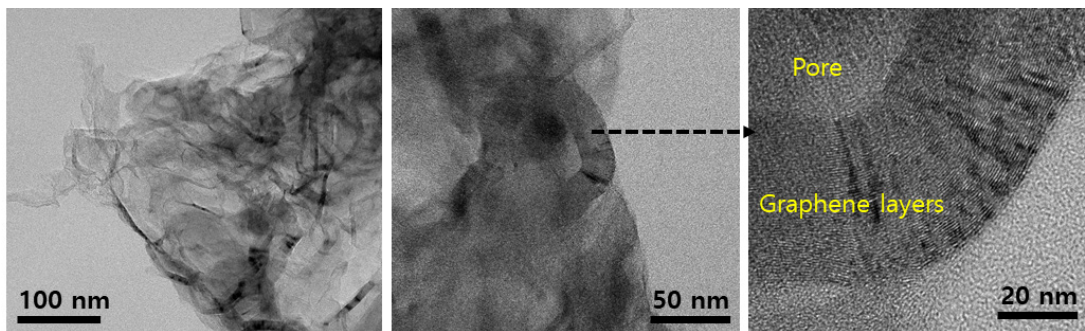


Figure 3. TEM images of graphitized charcoal treated with 6 mM catalysis.

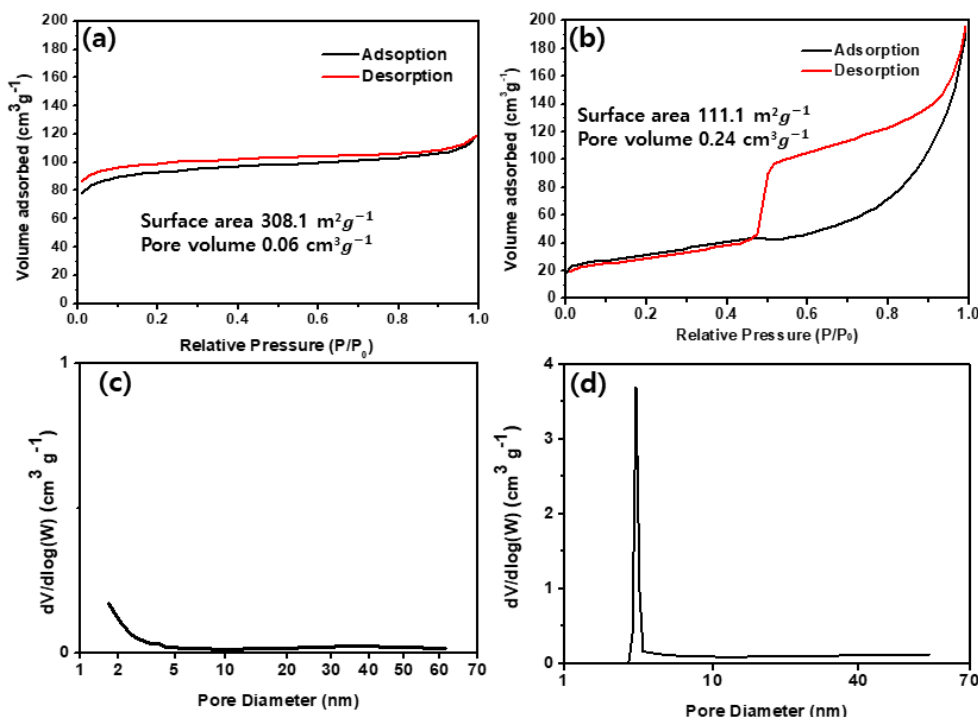


Figure 4. N₂ sorption isotherms and its pore size distribution of carbonized charcoal (a, c) and graphitized charcoal treated with 6 mM (b, d).

화가 이루어졌음을 알 수 있다. 이와 같은 다공성 흑연 구조 생성은 위에서 설명된 XRD와 라만분광법 결과와도 일치 한다.

Figure 4에 1차 탄화숯의 질소(N₂) 가스 흡탈착 등온선과 BJH 기공크기분포 결과를 나타내었다. 1차 탄화숯과 흑연화 숯의 BET표면적은 각각 308.1, 111.1 m² g⁻¹이며 기공부피는 각각 0.06, 0.24 cm³ g⁻¹을 보였다(Figure 4(a) and (b)). 1차 탄화 숯의 경우, 기공의 크기가 매우 작아 측정범위에서 벗어나 정확한 측정이 되지 않았으며, 6 mM 촉매 처리 1차 탄화숯은 3.42 nm 크기의 기공이 형성되었음을 확인하였다(Figure 4(c) and (d)). Figure 4(b)에서 흡탈착 히스테리시스 루프(hysteresis loop)의 모습을 볼 수 있다. 이는 탄화철 촉매를 제거하기 위한 산 처리 과정에서 탄화철 촉매가 있던 자리에 큰 기공이 형성 되고 표면의 입구는 작아 호리병 같은 구조의 기공이 형성되었기 때문에 위에서 분석한 TEM 결과와 일치 한다[15]. 또한 기공의 크기가 증가하면서 부피도 증가하였지만 1차 탄화숯의 작은 기공이 사라지고 큰 기공이 생성되면서 표면적이 줄어드

는 것을 볼 수 있다.

Figure 5는 1차 탄화숯 과 흑연화 숯의 충·방전 곡선을 보여 준다. 첫 방전은 전지의 안정화를 위하여 50 mA g⁻¹으로 충·방전을 하였으며 그 이후 500 mA g⁻¹으로 500사이클 충·방전 하였다. 1차 탄화숯과 흑연화 숯의 첫 번째 사이클 방전용량은 각각 650, 640 mAh g⁻¹, 두 번째 사이클 방전용량은 186, 154 mAh g⁻¹로 큰 차이를 보이지 않았지만, 450번째 이후 1차 탄화 숯의 방전용량은 238 mAh g⁻¹, 흑연화 숯의 방전용량은 271 mAh g⁻¹로 방전용량이 증가하였다. 또한 1차 탄화숯과 비교하여 흑연화 숯이 높은 충·방전 효율을 보였다. 이는 탄화철 촉매 기반 흑연화 공정을 통해 비정질 탄소의 일부분이 흑연화가 이루어져 방전용량이 높아지고 충방전 효율이 증가한 것으로 추정 된다[20]. 그러나 Figure 5(c)에서 보는 바와 같이 1차 탄화숯 의 불완전한 흑연화로 인해 200번째 사이클까지 비가역반응으로 인해 용량이 증가하였으며, 그 이후 안정화가 되어 용량이 일정하게 나오는 것을 볼 수 있다. 1차 탄화숯의 경

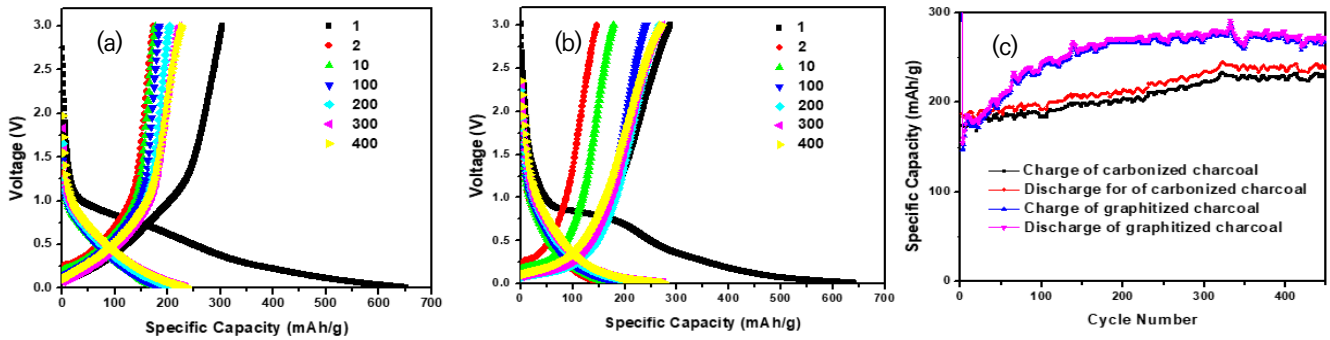


Figure 5. Charge-discharge curves of carbonized charcoal (a) and graphitized charcoal treated with 6 mM catalysis (b) and Comparison of the capacity retention (c).

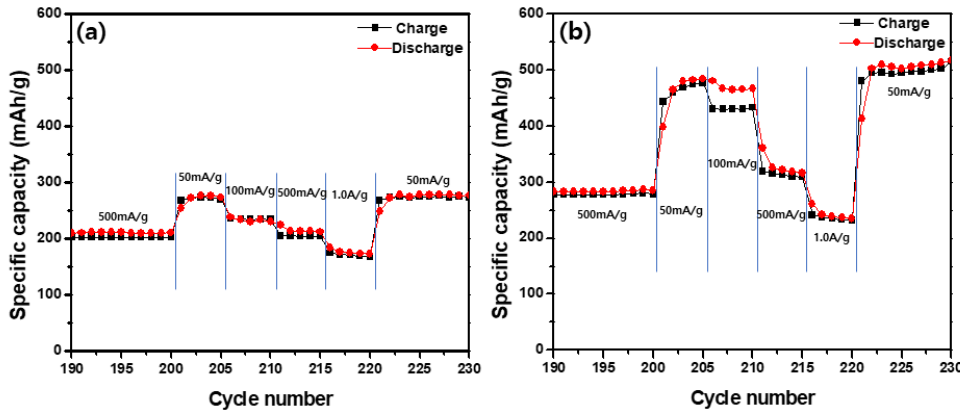


Figure 6. Discharge capacity at the various current densities of carbonized charcoal (a) and graphitized charcoal treated with 6 mM catalysis.

우 흑연층의 거의 존재하지 않아 사이클이 진행되는 동안 계속적으로 방전용량이 증가하고 충·방전 효율도 낮은 것을 볼 수 있다[21].

1차 탄화숯과 흑연화 숯의 율속 특성을 확인하기 위하여 전류밀도에 따른 충·방전 특성을 측정하였다(Figure 6). 초기 200 사이클 동안의 비가역 반응을 배제하기 위해 500 mA g⁻¹으로 200사이클 충·방전 이후 50, 100, 500, 1000, 50 mA g⁻¹으로 각각 5사이클씩 진행하였다. 1차 탄화숯은 전류밀도에 따라 각각 273, 233, 213, 175, 278 mAh g⁻¹의 방전용량을 보였고 흑연화 숯은 각각 464, 466, 325, 238, 509 mAh g⁻¹의 방전용량을 보였다. 1차 탄화숯에 비해 흑연층을 보다 많이 가지고 있는 흑연화 숯이 높은 방전용량을 보였지만, 전류밀도가 높아질수록 흑연화 숯의 방전용량이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 흑연화 공정 후 촉매를 제거하는 동안 작은 기공이 없어지고 큰 기공이 형성되어 표면적이 감소하기 때문인 것으로 추정된다. 대부분의 전기화학 반응이 표면에서 일어나는 전지의 특성으로 인해 표면적이 줄어들면 반응성이 느려지고 이로 인해 전류밀도가 높아질수록 용량 감소폭이 커진다[20,22].

본 연구 결과를 토대로 볼 때, 전지성능이 우수한 흑연화 숯 기반 음극재를 생산하기 위해서는 흑연화 공정 시 형성되는 촉매의 크기를 최대한 줄여, 촉매 제거 후 생성되는 기공의 크기를 줄임에 따라 표면적을 넓히는 방법과, 흑연화 숯의 입자 크기를 보다 균일하게 생산하는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

바이오매스 기반 대나무 1차 탄화숯을 저온 촉매 흑연화 공정을 거쳐 흑연으로 전환 후 음극재로 활용하였다. TEM, XRD, 라만분광도로 1차 탄화숯의 흑연화 정도를 분석한 결과 탄화철 촉매 표면을 중심으로 흑연이 생성됐음을 확인하였다. TEM 및 BET을 통해 흑연화 숯의 기공특성을 분석한 결과 흑연화 공정 후 탄화철 촉매를 제거하기 위해 산 처리를 하는 과정에서 1차 탄화숯과 비교하여 상대적으로 큰 기공이 형성되어 표면적이 줄어들음을 확인하였다. 흑연화 숯이 1차 탄화숯과 비교하여 방전용량 및 충방전효율이 높아짐을 전지성능 분석을 통해 확인했으며, 이는 1차 탄화숯의 비정질 탄소가 흑연으로 전환되었기 때문으로 사료된다. 흑연화 공정에서 사용된 탄화철 촉매의 크기를 줄이고 균일한 크기의 탄화 숯을 활용한다면 더욱 우수한 전지성능의 음극재가 생산될 것으로 기대된다.

감사

본 과제는 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업의 연구결과입니다. 이 논문은 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-차세대 공학연구자육성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2019H1D8A210599).

References

- Kim, C. M., Kim, S. K., Chang, H. K., Kil, D. S., and Jang, H. D., "Synthesis of Si-CNT-C Composites and Their Application to Lithium Ion Battery," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(1), 42-48 (2018).
- Scrosati, B., and Garche, J., "Lithium Batteries: Status, Prospects and Future," *J. Power Sources*, **195**, 2419-2430 (2010).
- Scrosati, B., "History of Lithium Batteries," *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 1623-1630 (2011).
- Courtel, M. F., Niketic, S., Duguay, D., Abu-Lebdeh, Y., and Davidson, J. I., "Water-Soluble Binders for MCMB Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries," *J. Power Sources*, **196**, 2128-2134 (2011).
- Kashhedikar, N. A., and Maier, J., "Lithium Storage in Carbon Nanostructures," *Adv. Mater.*, **21**, 2664-2680 (2009).
- Brandt, K., "Historical Development of Secondary Lithium Batteries," *Solid State Ionics*, **69**, 173-183 (1994).
- Wu, Y. P., Rahm, E., and Holze, R., "Carbon Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **114**, 228-236 (2003).
- Roberts, A. D., Li, X., and Zhang, H., "Porous Carbon Spheres and Monoliths: Morphology Controlling, Pore Size Tuning and Their Applications as Li-Ion Battery Anode Materials," *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 4341-4356 (2014).
- Fu, L. J., Endo, K., Sekine, K., Takamura, T., Wu, Y. P., and Wu, H. Q., "Studies on Capacity Fading Mechanism of Graphite Anode for Li-Ion Battery," *J. Power Sources*, **162**, 663-666 (2006).
- Wu, Y., Jiang, C., Wan, C., and Tsuchida, E., "Effects of Catalytic Oxidation on the Electrochemical Performance of Common Natural Graphite as an Anode Material for Lithium Ion Batteries," *Electrochem. Commun.*, **2**, 272-275 (2000).
- Wissler, M., "Graphite and Carbon Powders for Electrochemical Applications," *J. Power Sources*, **156**, 142-150 (2006).
- Fan, C.-L., and Chen, H., "Preparation, Structure, and Electrochemical Performance of Anodes from Artificial Graphite Scrap for Lithium Ion Batteries," *J. Mater. Sci.*, **46**, 2140-2147 (2011).
- Ma, C., Zhao, Y., Li, J., Song, Y., Shi, J., Guo, Q., and Liu, L., "Synthesis and Electrochemical Properties of Artificial Graphite as an Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries," *Carbon*, **64**, 537-556 (2013).
- Kim, J. G., Kim, J. H., Song, B.-J., Lee, C. W., and Im, J. S., "Synthesis and Its Characterization of Pitch from Pyrolyzed Fuel Oil (PFO)," *J. Ind. Eng. Chem.*, **36**(25), 293-297 (2016).
- Thompson, E., Danks, A. E., Bourgeois, L., and Schnepf, Z., "Iron-Catalyzed Graphitization of Biomass," *Green Chem.*, **17**, 551-556 (2015).
- Sevilla, M., and Fuertes, A. B., "Catalytic Graphitization of Templated Mesoporous Carbons," *Carbon*, **44**(3), 468-474 (2006).
- Cho, E., Kim, S., Chae, H. J., Kim, D. C., and In, M.-J., "Storage-Life Extension of Maengjong-Juk (*Phyllostachys pubescens*) Sap Using Heat Treatments," *J. Appl. Biol. Chem.*, **56**(2), 79-81 (2013).
- Demir, M., Kahveci, Z., Aksoy, B., Palapati, N. K. R., Subramanian, A., Cullinan, H. T., El-Kaderi, H. M., Harris, C. T., and Gupta, R. B., "Graphitic Biocarbon from Metal-Catalyzed Hydrothermal Carbonization of Lignin," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**(43), 10731-10739 (2015).
- Jerng, S. K., Yu, D. S., Lee, J. H., Kim, C., Yoon, S., and Chun, S.-H., "Graphitic Carbon Growth on Crystalline and Amorphous Oxide Substrates Using Molecular Beam Epitaxy," *Nanoscale Res. Lett.*, **6**(1), 565 (2011).
- Lotfabad, E. M., Ding, J., Cui, K., Kohandehghan, A., Kalisvaart, W. P., Hazelton, M., and Mitlin, D., "High-Density Sodium and Lithium Ion Battery Anodes from Banana Peels," *ACS Nano*, **8**, 7115-7129 (2014).
- Xu, K., Li, Y., Xiong, J., Ou, X., Su, W., Zhong, G., and Yang, C., "Activated Amorphous Carbon With High-Porosity Derived From Camellia Pollen Grains as Anode Materials for Lithium/Sodium Ion Batteries," *Front Chem.*, **6**, 366 (2018).
- Wang, H., Yu, W., Mao, N., Shi, J., and Liu, W., "Effect of Surface Modification on High-Surface-Area Carbon Nanosheets Anode in Sodium Ion Battery," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **227**, 1-8 (2016).