Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 37, No. 2. pp 128~133 2000

리튬이온전지용 부극재료인 페트롤리엄 및 콜타르 피치 카본의 전지반응 특성에 관한 연구

박영태 · 유광수 · 김정식
서울시립대학교 재료공학과
(1999년 11월 12일 접수)

Study on the Characteristics of Cell Reactions for Petroleum- and Coal Tar Pitch-based Carbons as a Negative Electrode for Li-ion Batteries

Young-Tae Park, Kwang Soo Yoo and Jung-Sik Kim
Department of Materials Science & Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
(Received November 12, 1999)

초 록

본 연구에서는 페트롤리엄 피치와 콜타르 피치를 열분해하여 제조한 카본을 리튬이온전지용 부극재료로 사용한 반쪽전지를 제작하여 전극의 충방전 특성과 전극의 계면 반응특성에 대하여 고찰하였다. 전기화학적 특성을 평가하기 위해 정전류법에 의한 충방전 시험과 순환전압전류법(cyclic voltammetry)에 의한 전극계면 반응특성 시험을 수행하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 초기 충방전 용량은 콜타르 피치 카본의 경우 현저한 증가를 보였으며, 페트롤리엄 피치 카본에서는 지속적인 증가를 보이다가 1000°C 이상의 온도부터는 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 충방전 횟수가 증가할수록 충전용량은 감소하지만, 가역특성(reversibility)은 90% 이상으로 향상되었다. 그 외에 XRD 및 열중량 분석 등을 통해 피치에 대한 열적 안정성 및 열처리 온도에 따른 결정화 정도 등을 알아보았다.

ABSTRACT

In this work, soft carbons produced by pyrolysis of petroleum and coal-tar pitch were used as the negative electrode for Li-ion batteries. We studied the charge/discharge capacity and the interfacial reaction of these electrodes by constructing a half cell. Charge/discharge property was studied by a constant-current step and the interfacial reaction between the electrolyte and the surface of a carbon electrode was studied by the cyclic voltammetry. The initial charge/discharge capacity for the coal-tar pitch carbon increased exceedingly with the heat treatment temperature. On the other hand, the capacity of the petroleum pitch carbon increased with temperature up to 1000°C, thereafter decreased continuously. While the charge capacity decreased with the cycle number, the reversibility increased above 90%. In addition, the thermal stability and crystallization of petroleum and coal-tar pitches were analyzed by TGA and XRD, respectively.

Key words* : *Li-ion battery, Carbon electrode, Electrochemical properties

1. 서 론

전지는 컴퓨터의 내부 기판에 부착되는 초소형 박막전지로부터 무공해의 전기자동차용 전력원에 이르기까지 그 용도가 매우 다양하다. 경박단소화 및 휴대화 되고 있는 각종 전자기기들의 에너지원으로서의 전지는 그 역할이 더욱 증대할 것으로 기대된다. 특히, 마이크로 전자산업의 급속한 발달과 함께 캠코더, 무선전화기, 핸드폰, 그리고 노트북 PC 등의 휴대용 전자기기들이 보급되면서 이들의 핵심 전력공급원인 전지 개발의 중요성이 크게 부각되고 있다. 리튬이온전지는 기존의 전지에 비해서 가볍고 에너지 밀도 및 용량이 높으며, 작동전압이 높다는 장점을 지니고 있다.

전지의 성능향상을 위해서는 우수한 충방전 특성 및 가역특성을 지닌 전극재료의 개발이 중요하다. 특히, 리튬이온전지의 부극재료로는 최근 몇 년 동안 리튬이 삽입(intercalation)된 카본 재료와 흑연이 전극재료로서 사용될 가능성이 커지면서 많은 관심을 불러 일으키고 있다. 리튬이 흑연 내부로 삽입되는 현상은 이미 오래 전에 발견되었지만, 1990년대에 들어서면서 리튬이온이 삽입된 카본을 부극재료로 사용한 리튬이온전지가 상용화되면서 이에 대한 연구개발이 활발하게 진행되었다.[1-3] 카본재료는 리튬이 삽입되었을 경우 리튬금속의 전위와 거의 동일한 전위를 나타내며, 전극물질의 결정구조나 부피에 커다란 변화 없이 다량의 리튬을 가역적 삽입/탈삽입(deintercalation)시킬 수 있는 층상구조를 지니고 있어 리튬이온전지의 부극재료로 적합하다.[3-4]

리튬이온전지의 부극재료로 흑연을 사용하였을 경우의 최

대 이론용량은 372 mAh/g으로 제한되기 때문에 이보다 높은 용량을 지닌 다양한 종류의 카본재료에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히, 무질서한 구조(disordered structure)를 지닌 카본재료를 부극재료로 사용한 경우의 용량이 흑연의 최대 이론용량보다 훨씬 더 높게 나타난다는 연구결과가 보고되고 있다.[5-7] 이러한 이유를 설명하기 위해 여러가지 기구가 제안되었으며, 특히 Li_2분자의 형태로 삽입/탈삽입되거나, 전극물질 내부의 미소한 기공(cavity)에 리튬이 삽입/탈삽입되어 높은 용량을 지니게 된다는 주장이 제기되었다.[6-7] 또한, Liu 등[8]은 난흑연성 카본(hard carbon)에서 하나의 카본층 양쪽에 리튬이 흡착되기 때문에 높은 용량을 나타낼 수 있다고 제안하였다. 실제로 페놀수지나 poly-p-phenylene (PPP) 등을 열분해한 후 저온에서 열처리한 카본을 부극재료로 사용한 경우 흑연의 이론용량 보다 2.5배 이상의 높은 용량을 나타낸다는 연구결과가 보고되었다.[9-11] 하지만, 저온에서 열처리한 탄소는 충방전 횟수에 따른 비가역 용량 손실이 큰 것으로 나타났다. 또한 카본 재료들을 제조하는 유기 전구체(organic precursor)의 종류나 열분해 공정 등에 따라 매우 다양한 형태의 결정구조를 갖게 되고, 그 종류에 따라서도 리튬의 삽입량이 크게 달라지므로 다양한 용량과 가역특성을 나타낸다. 따라서, 리튬이온전지의 충방전 특성을 개선하기 위해서는 카본 부극재료에 대한 연구개발과 전극표면과 전해액 간의 계면반응에 대해 올바르게 규명하여 계면에서의 이온전도 특성을 향상시킬 수 있는 방법의 모색이 필요하다.

본 연구에서는 유기물질인 페트롤리엄 피치와 콜타르 피치를 열분해하여 카본을 제조한 후, 1300°C 이하의 저온에서 열처리시켜 얻은 카본 분말을 리튬이온전지용 부극재료로 사용하여 전지반응을 수행하였으며, 전지의 충방전 특성과 전극계면 반응특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험의 리튬이온전지용 부극재료는 페트롤리엄 피치(petroleum pitch)와 콜타르 피치(coal-tar pitch)를 열분해하여 합성한 연성카본을 사용하였다. 각각의 피치는 1기압의 N_2 가스 분위기에서 유지한 석영관 내에서 300°C와 400°C에서 3시간 동안 단계적으로 각각 유지시킨 후, 500 °C에서 3시간 동안 열분해 하였다. 이처럼 합성된 카본은 서로 다른 온도에서 열처리하여 각기 다른 결정성을 갖도록 하였다. 이때, 페트롤리엄 피치 카본은 700°C-1300°C의 온도 범위에서 100°C 간격으로 각각 열처리하였고, 콜타르 피치 카본은 500°C-1300°C의 범위에서 200°C 간격으로 각각 열처리하였다. 이들 저온 열처리 카본은 자동유발기를 이용하여 5시간 동안 분쇄를 행한 후에 325 mesh의 체망(sieve)을 통과시켜 전극에 사용할 카본분말을 얻었다.

전극제조를 위해 92 wt% 카본분말을 8 wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF)를 N-methylpyrolidinone (NMP)에 용해시켜서 만든 결합제 용액과 잘 혼합시켜서 점성이 큰 슬러리를 만들었다. 그리고, 슬러리를 구리 집전체에 약 150-200 μm의 두께로 도포한 후, 항온 진공건조기로 120°C에서 24시간 동안 충분히 건조하여 카본 내의 수분 및 NMP 용액을 제거하여 카본전극을 제조하였다. 이 카본전극을 반응전극(working electrode)으로, 상대전극(counter electrode) 및 기준전극(reference electrode)은 리튬금속을 사용하여 반쪽전지를 구성한 후, 전지의 전기화학적 반응특성을 알아보았다. 전해질은 1.2M $LiPF_6$가 용해되어 있는 EC:DEC=50:50 혼합액(삼성종합화학(주))을 사용하였다.

충방전 시험은 potentiostat/galvanostat(EG&G Instruments Co., Model 263A)를 이용하여 2.0 V-0 V의 전위영역에서, 순환전압전류 특성시험은 1.5 V-0 V의 전위영역에서 수행하였다. 그밖에, 각각의 피치에 대한 열적 안정성과 열처리 온도의 변화에 따른 결정화 정도를 알아보기 위하여 TG 및 XRD 분석 등을 수행하였다. 모든 반쪽전지의 구성 작업은 Ar 가스 분위기의 glove box 내에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 페트롤리엄 피치 카본

(주)유공에서 공급받은 비중이 높은 액체 상태의 페트롤리엄 피치를 열중량 분석(thermogravirmetry analysis, TGA)한 결과는 Fig. 1과 같다. TG 분석은 N_2 가스 분위기에서 4°C/min의 승온 속도로 상온에서부터 700°C까지의 온도 범위에서 수행하였다. 그림에서 보는 바와 같이, 485°C까지는 급격한 중량 감소가 발생하며, 그 이상의 온도에서는 중량의 변화가 없고 잔유량은 초기 중량의 약 10% 정도로 일정하였다. 따라서, 페트롤리엄 피치를 열분해 시킬 경우 피치의 내부에 함유되어 있는 모든 휘발성 물질들은 485°C 이상에서 완전히 제거되며, 초기 중량의 약 10% 정도의 카본을 얻게 됨을 알 수 있다. Fig. 2는 surface area analyzer (Micromeritics Co., ASAP 2400 model)를 사용하여 측정한 비표면적과 열처리 온도와의 관계를 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 모든 열처리 온도에서 비교적 균일

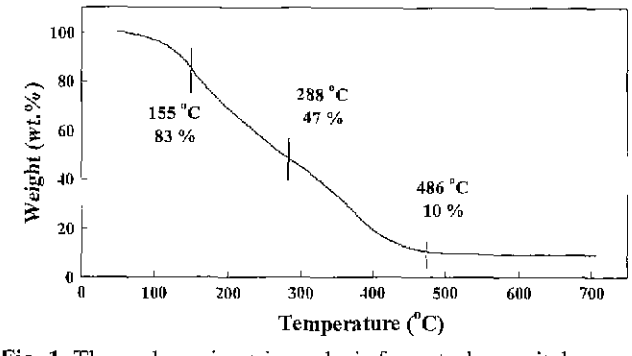

Fig. 1. Thermal gravimetric analysis for petroleum pitch.

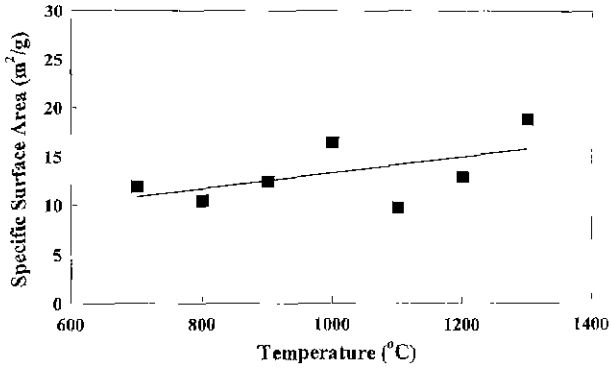

Fig. 2. BET specific surface area of PPC at different temperatures.

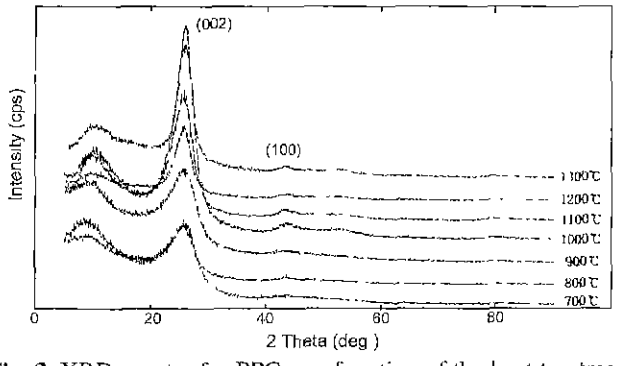

Fig. 3. XRD spectra for PPC as a function of the heat treatment temperature.

한 10-20 m^2/g 범위의 비표면적을 나타내었으며, 1300°C에서 열처리한 경우에 다소 높은 값을 보이고 있다. 이들 페트롤리엄 피치 카본의 열처리 온도에 따른 결정화 정도를 알아보기 위해 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 열처리 온도가 증가할수록 (002), (100)면 회절 피크의 강도가 증가하는 것으로 보아 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화 정도가 증가하였음을 알 수 있다.

페트롤리엄 피치 카본(PPC)을 부극재료로 사용하여 반쪽 전지를 제작한 후, 충방전 특성을 알아보았다. Fig. 4는 1300°C에서 열처리한 페트롤리엄 피치 카본에 대한 첫 번째와 두 번째 cycle의 용량 곡선을 보여준다. 충방전 시험은 2.0V-0V의 전위영역에서 전류밀도 73 mA/g인 정전류(constant current)법에 의해 수행하였으며, 이때의 개방회로전압(open curcuit voltage, OCV)은 3±0.3 V 정도였다. 초기 충전시에는 OCV로부터 1.2 V 정도까지 급격한 전위 감소가 이루어지며, 그 이하부터는 완만한 기울기의 전위 평탄영역(extra plateau)이 형성된다. 초기 충전 곡선의 1.2 V 부근에서 형성되는 약간의 전위 평탄영역은 리튬이온이 전극 내부로 삽입되면서 전해질 용액에서 일어나는 분해반응에 의해 전극 표면에 solid-electrolyte interface(SEI)가 형성되기 때문인 것으로서, 두 번째 충전 과정에서는 나타나지 않는다. 이는 초기 충전과정에서 형성된 부동태 피막이 방전과정에서 용해되지 않으며, 가역적으로 산화되지 않기 때문이다.

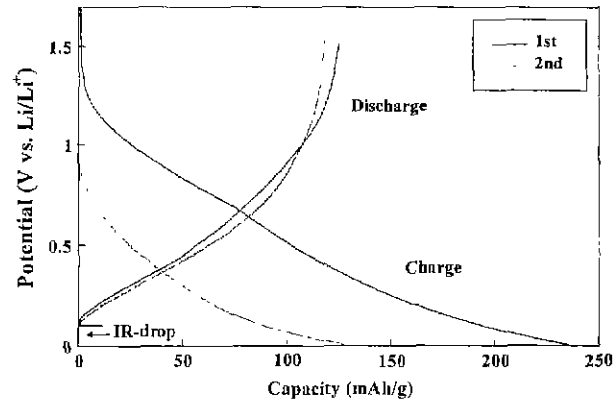

Fig. 4. Charge/discharge profiles for the 1st and 2nd cycle of PPC heat-treated at 1300°C.

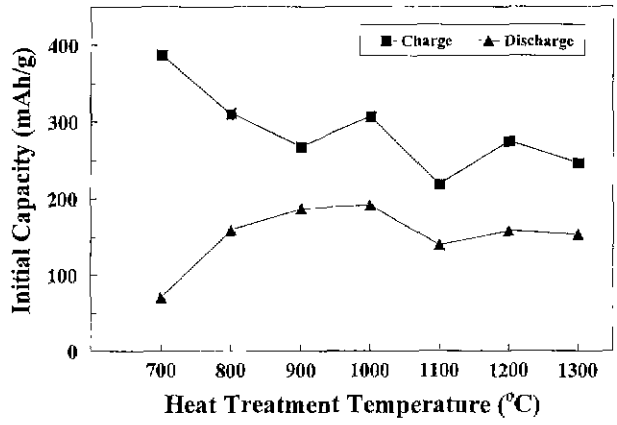

Fig. 5. Initial charge/discharge capacities for PPC as a function of the heat treatment temperature.

Fig. 5는 열처리 온도에 따른 초기 충방전 용량의 변화를 보여준다. 비교적 낮은 온도인 700°C에서 열처리한 경우 388 mAh/g으로 가장 높은 용량을 나타내었으나, 방전시에는 70 mAh/g으로 매우 낮은 가역용량(reversible capacity)을 보였다. 열처리 온도가 증가할수록 초기 충전용량은 220 mAh/g 정도까지 지속적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 반면에, 방전용량은 1000°C까지는 크게 증가하여 200 mAh/g 정도의 가역용량을 나타내었으며, 그보다 높은 온도에서는 다소 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 T. Zheng 등[12]의 보고에 의하면, 방향성 전구체(aromatic precursor)를 700°C 정도의 낮은 온도에서 열처리하면 탄소 원자들은 현저히 많은 수소원자 팔(hydrogen-terminated edges)을 지닌 평탄한 방향성 구조(planar aromatic structure)를 형성한다. 그러므로, 충방전 시에 이들 구조 내부로 리튬 이온이 흡착되어 초기 충전용량이 이론용량보다 높은 값을 갖지만, 방전 시에는 이들 이온이 탈착되지 못하므로 가역용량이 현저히 낮아지는 것으로 보인다. 그러나, 약 1000°C 이상의 온도에서 열처리하면 수소 원자는 거의 완전히 제거되며, 미소 단위로 결정화된 흑연층(graphene sheets)은 평행한 형태

로 적층된 15-40 Å 정도의 비교적 작은 측면 길이(lateral extent)를 갖는다. 이들 흑연층은 연속된 적층구조를 이루는 것이 아니라, 부분적으로 결정화된 무질서한 형태의 'turbostratic disorder'를 이루며, 준 동소카본(pseudo isotropic carbon)이라 불리는 15 Å 정도의 미세기공(nanopore)을 형성하는 것으로 알려져 있다.[12-13] 그러므로, 열처리 온도가 증가할수록 수소 원자에 의해 흡착되는 리튬 이온의 양이 감소하게 되어 낮은 온도에서 열처리한 페트롤리엄 피치 카본에 비해 높은 온도에서 열처리한 카본을 사용하여 제조한 전극의 초기 충전용량이 현저히 감소하는 것이다. 또한, 1000°C 이상의 온도에서 열처리한 카본의 가역용량이 감소하는 것은 열처리 온도가 높을수록 결정화도가 증가하므로 turbostratic disorder에 기인한 미세기공의 양이 감소하기 때문에 이들 내부로 삽입되는 리튬 원자의 감소에 기인한 것으로 사료된다.

충방전 횟수에 따른 용량 변화를 관찰하기 위하여 결정성이 가장 높은 1300°C 열처리한 페트롤리엄 피치 카본에 대해 10회까지 충방전 시험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 초기 충전용량은 250 mAh/g 정도였으며, 방전시의 비가역용량은 93 mAh/g으로 높은 값을 나타내었다. 여기서, 비가역용량이라 함은 1회 충전용량과 2회 충전용량의 차이를 말한다. 3회까지는 높은 비가역용량에 때문에 충전용량 또한 급격히 감소하였지만, 3회 이후로는 안정화되어 거의 일정한 충전용량을 보였으며 5회 이후부터는 95% 이상의 높은 가역특성을 나타내었다.

전극표면 또는 전극표면 부근에서 일어나는 전기화학적 산화/환원 반응특성을 알아보기 위해 순환전압전류법을 이용하여 관찰하였다. Fig. 7은 1.5 V-0 V의 전위 영역에서 4 μV/sec의 주사속도(scan rate)로 수행하여 얻은 순환전압전류곡선 (cyclic voltammogram)을 보여준다. 환원과정인 충전시에는 0.84V와 0.05V 부근에서, 산화과정인 방전시에는 0.14V 부근에서 매우 넓은 폭을 갖는 피크가 형성되었다. 이러한 반응은 카본 층간에 리튬이 점차적으로 삽입 및 탈삽입되는 반응으로서 리튬의 삽입상태에 따라 층상구조를 갖는 흑연에서 나타나는 단계별 stage (or phase)에 상관된 뚜렷한 피크가 나타나지 않았으며, 이는 열처리 온도가 1300°C로 낮았기 때문에 결정화 정도가 낮기 때문인 것으로 사료된다. 이처럼 완만히 감소하는 형태는 저온 열처리 카본이나 난흑연성 카본에서 일반적으로 나타나는 특성이다.

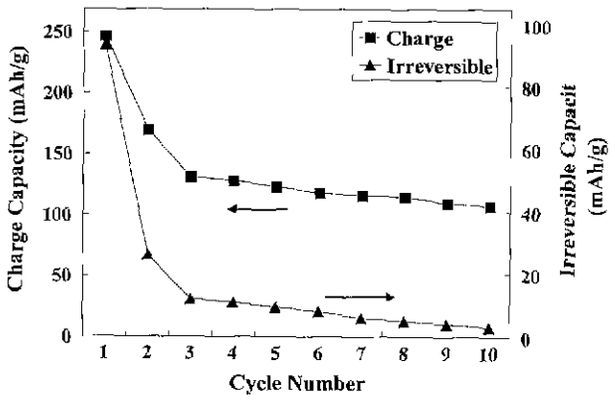

Fig. 6. Charge and irreversible capacities for PPC as a number of cycle.

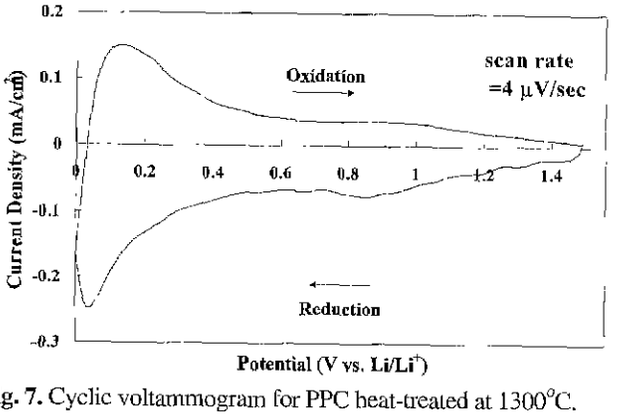

Fig. 7. Cyclic voltammogram for PPC heat-treated at 1300°C.

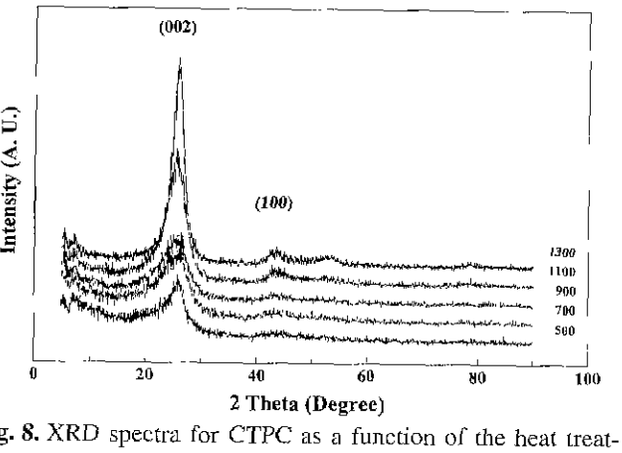

Fig. 8. XRD spectra for CTPC as a function of the heat treatment temperature.

3.2. 콜타르 피치 카본

POSCO사로부터 구입한 콜타르 피치에 대한 TG 분석은 페트롤리엄 피치와 동일한 조건에서 수행하였으며, 480°C 이상의 온도에서 일정한 무게를 보이고 약 40% 정도의 탄소수율(yield)을 얻었다. Fig. 8은 열처리 온도에 따른 콜타르 피치 카본(CTPC)의 XRD 분석결과를 보여준다. 열처리 온도가 증가함에 따라 카본의 결정성을 나타내는 (002), (100) 회절 피크의 강도가 증가하는 것으로 보아 열처리 온도가 증가되면서 결정화 정도가 증가하였음을 알 수 있다.

Fig. 9는 열처리 온도에 따른 초기 충방전 용량의 변화 관계를 보여준다. 500°C에서 열처리한 콜타르 피치 카본의 용량은 10 mAh/g 정도로서, 카본 내부로의 리튬의 삽입이 전혀 일어나지 않았으나, 열처리 온도가 증가할수록 충방전 용량은 거의 직선적으로 현저히 증가하여 1300°C의 경우

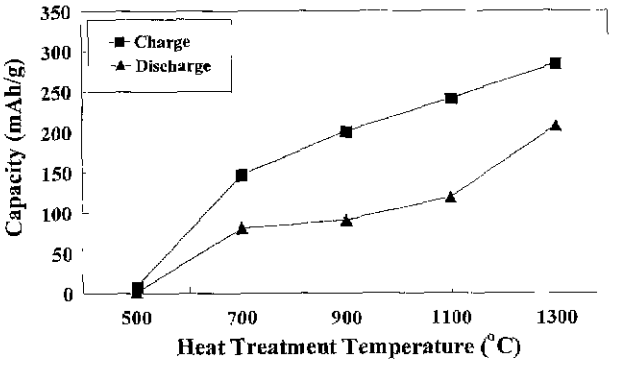

Fig. 9. Initial charge/discharge capacities for CTPC as a function of the heat treatment temperature.

284 mAh/g의 충전용량과 210 mAh/g의 방전 용량을 나타내었다. 1000°C 미만의 열처리 온도에서 낮은 충방전 용량을 보이는 것은 콜타르 피치 카본의 내부에 함유되어 있는 결정화도가 매우 낮은 등방성 피치에 기인한 내부 저항의 증가 때문인 것으로 사료된다. 충방전 횟수에 따른 용량 변화를 관찰하기 위하여 1300°C에서 열처리한 콜타르피치 카본에 대해 10회까지 충방전 시험을 수행하였으며, Fig. 10에 그 결과를 나타내었다. 초기 충전용량은 284 mAh/g 정도로 비교적 높았으며, 비가역용량은 28 mAh/g으로 페트롤리엄 피치 카본에 비해 현저히 낮은 값을 나타내었다. 충전용량 및 비가역 용량은 3회까지 다소 감소하였지만, 그 이후로는 매우 안정화되어 거의 일정한 용량을 보이면서 95% 이상의 높은 가역특성을 나타내었다.

Fig. 11은 1.5 V-0 V의 전위 영역에서 4 mV/sec의 주사속도(scan rate)로 수행하여 얻은 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 보여준다. 환원과정인 충전시에는 0 V 부근에서, 산화과정인 방전시에는 0.3 V 부근에서 매우 넓은 폭을 갖는 피크가 형성되었음을 볼 수 있다. 또한, 페트롤리엄 피치 카본에서와 같이 리튬의 삽입상태에 따라 상이 다른 stage가 형성되지 않기 때문에 뚜렷한 피크는 형성되지

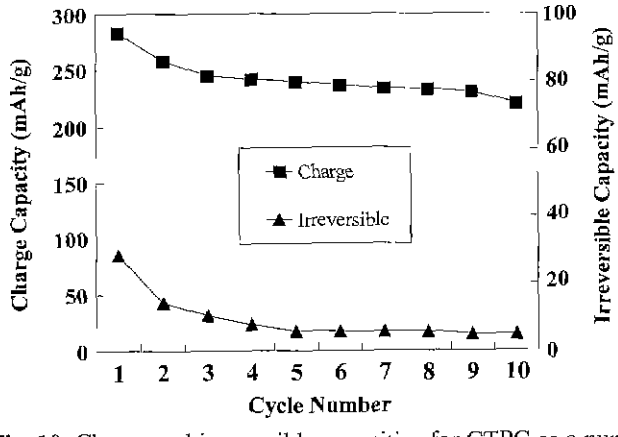

Fig. 10. Charge and irreversible capacities for CTPC as a number of cycle.

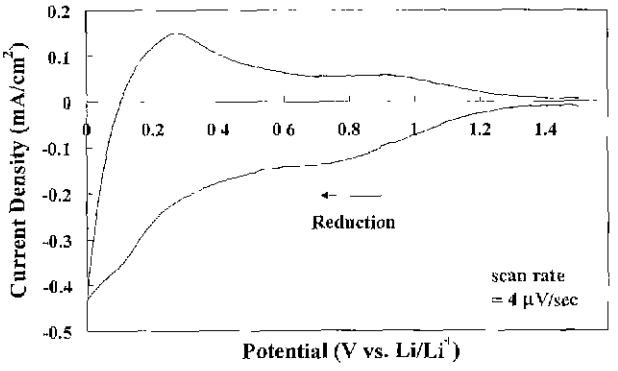

Fig. 11. Cyclic voltammogram for CTPC heat-treated at 1300°C.

않았다. 피치와 같은 유체상태의 유기 전구체를 1000°C 정도로 열처리하면 turbostratic disorder 결정구조를 지닌 카본이 생성되며, 열처리온도가 증가될수록 disorder 정도가 감소하나 2000°C 이하에서는 turbostratic disorder 구조를 계속 유지하는 것으로 보고되고 있다.[12] 따라서, 순환전압전류곡선에서 리튬이온의 삽입에 따라 뚜렷한 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 1300°C에서 열처리된 콜타르피치 카본의 경우, turbostratic disorder 결정구조를 지닌 것으로 사료된다.

4. 결 론

1. 페트롤리엄 피치와 콜타르 피치는 각각 10%와 40% 정도의 탄소 수율을 나타내었다.

2. 저온에서 열처리한 페트롤리엄 피치 카본 및 콜타르 피치 카본의 충방전 용량은 열처리 온도와 밀접한 관련이 있으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 콜타르 피치 카본은 현저한 증가를 보인 반면에 페트롤리엄 피치 카본의 경우에는 지속적인 증가를 보이다가 1000°C 이상의 온도부터는 거의 일정하였다.

3. 페트롤리엄 및 콜타르 피치 카본의 순환전압전류법(CV)에 의한 전극계면 반응특성에서는 결정화 정도가 낮기 때문에 뚜렷한 stage 거동을 보이는 산화/환원 피크는 형성되지 않았다.

4. 1300°C에서 열처리한 카본의 주기적 특성시험을 통해 콜타르 피치 카본이 페트롤리엄 피치 카본보다 초기 충전용량이 높았으며, 비가역 용량은 훨씬 작은 것으로 나타났다. 하지만, 3회 이후부터는 거의 비슷한 비가역 용량 및 90% 이상의 높은 효율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1997년 한국과학재단 특정기초연구(과제번호: 97-03-00-05-01-3) 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Z. I. Takehara and K. Kanamura, "Historical Development of Rechargeable Lithium Batteries in Japan," *Electrochimica Acta*, **38**(9), 1169-1177 (1993).
2. R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi and O. Yamamoto, "Carbon as Negative Electrodes in Lithium Secondary Cells," *J. Power Sources*, **26**, 535-543 (1989).
3. Z. X. Shu, R. S. McMillan and J. J. Murray, "Electrochemical Intercalation of Lithium into Graphite," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(4), 922-927 (1993).
4. K. Tatsumi, N. Iwashita, H. Sakaebe, H. Shioyamo and S. Higuchi, "The Influence of the Graphitic Structure on the Electrochemical Characteristics for the Anode of Secondary Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(3), 716-720 (1995).
5. T. Zheng, Y. Liu, E. W. Fuller, S. Tseng, U. Von Sackon and J. R. Dahn, "Lithium Insertion in High Capacity Carbonaceous Materials," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(8), 2581-2590 (1995).
6. K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki and M. Endo, "A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons," *Science*, **264**(4), 556-558 (1994).
7. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto and T. Kasuhi, "Charge-Discharge Characteristics of the Mesocarbon Microbeads Heat-Treated at Different Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(4), 1041-1046 (1995).
8. Y. Liu, J. S. Xue, T. Zheng and J. R. Dahn, "Mechanism of Lithium Insertion in Carbons Prepared by Pyrolysis of Epoxy Resin," *Carbon*, **34**(2), 193-200 (1996).
9. W. Xing, J. S. Xue and J. R. Dahn, "Optimizing Pyrolysis of Sugar Carbons for Use as Anode Materials in Lithium-ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3046-3052 (1996).
10. T. Zheng, W. R. McKinnon and J. R. Dahn, "Hysteresis during Lithium Insertion in Hydrogen-Containing Carbons," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(7), 2137-2145 (1996).
11. W. Xing, J. S. Xue, T. Zheng, A. Gibaud and J. R. Dahn, "Correlation between Lithium Intercalation Capacity and Microstructure in Hard Carbons," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(11), 3482-3491 (1996).
12. T. Zheng, J. N. Reimers and J. R. Dahn, "Effect of turbostratic disorder in graphitic carbon hosts on the intercalation of lithium," *Phys. Rev. B.*, **51**(2), 734-740 (1995).
13. H. Shi, J. Barker, M. Y. Saidi and U. Koksbang, "Struture and Lithium Intercalation Properties of Synthetic and Natural Graphite," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(11), 3466-3472 (1996).