

수지 코팅에 의한 리튬이온전지용 탄소 부극재료의 전지 성능 개선

김정식[†] · 윤휘영 · 유광수
서울시립대학교 재료공학과
(2001년 5월 30일 접수; 2001년 7월 9일 승인)

Enhancement of the Cell Performance for an Carbon Anode in Li-ion Battery

Jung-Sik Kim[†], Whi-Young Yoon and Kwang Soo Yoo

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
(Received May 30, 2001; Accepted July 9, 2001)

초 록

본 연구에서는 카본전극의 표면개질에 따른 리튬이온 전지의 전지특성 변화에 대해서 연구하였다. 즉, mesocarbon microbeads(MCMB) 카본에 에폭시 수지(resin)를 코팅시킴으로서 카본전극 표면을 개질시켰으며, 이에 따른 전극의 전기화학적 특성을 고찰하였다. 에폭시 수지에 의한 카본의 표면코팅은 30%의 H₂SO₄ 용액에서 2시간 동안 refluxing한 MCMB를 에폭시 수지를 용해시킨 THF(tetrahydrofuran) 용액에 넣어 혼합함으로써 MCMB 표면에 에폭시 수지가 코팅되도록 하였다. 이렇게 에폭시 수지가 코팅된 MCMB를 약 1000-1300°C로 열처리하여 고분해능 투과전자현미경으로 관찰한 결과, 코팅층은 비정질 카본 구조를 갖게됨을 알 수 있었다. 또한, 에폭시 수지에 의하여 코팅된 MCMB는 코팅되지 않은 MCMB보다 더 높은 BET 비표면적을 나타내었다. Li/MCMB 전지 cell을 만들어 충방전시험을 수행한 결과, 에폭시 수지에 의하여 코팅된 MCMB로 만든 전극이 더 우수한 충방전 용량과 사이클 특성을 나타내었다. 에폭시 수지 코팅으로 전극 표면을 개질시킴으로서 전지특성이 개선된 원인에 관하여 에폭시 코팅의 결정구조와 전극계면에서의 부동태 피막(passivation film) 형성과 연계하여 논의하였다.

ABSTRACT

In the present study effects of the surface modification of carbon electrode on the cell performance have been investigated. That is, mesocarbon microbeads (MCMB) carbon was surface-modified by coating the epoxy resin and its electrochemical properties as an anode was examined. The surface coating of MCMB was carried out by mixing the MCMB powders which were refluxed by 30%-H₂SO₄ solution, with the epoxy resin-dissolved tetrahydrofuran (THF) solution. Under heat-treatment of the coated MCMB at the temperature of 1000-1300°C, the epoxy-resin coating layer was converted into amorphous phase which was identified by a high resolution transmission electron microscope (HRTEM). From the measurement for the cell performance with the half cell in which the epoxy resin coated MCMB used as an anode, the resin coated MCMB showed higher charge/discharge capacity and better cycleability than a raw MCMB without coating. We discussed reasons for the enhancement of cell properties with respect to the crystal structure of the epoxy resin coating film and the formation of passivation film on the electrode surface.

Key words : Carbon anode, Surface modification, Li-ion battery, HRTEM

1. 서 론

마이크로 전자산업의 급속한 발달과 함께 핵심 전력 공급 원인 전지개발의 중요성이 크게 부각되었고, 그 중에서 리튬 이차전지는 용량이 크고 에너지밀도가 높은 우수한 전지로서 활발한 연구개발이 진행되어 일부 선진국과 국내에서도 이미 양산단계에 이르렀다. 리튬 이온전지에 대한 연구 개발은 크게 정극(cathode) 및 부극(anode)재료, 전해질(electrolyte)에 관한 연구로 나눌 수 있다. 이 중에서 리튬이차전지의 부극재료로서 사용되고 있는 카본 재료는 환원과

정(충전) 동안 Li 원자가 카본층 사이로 들어가거나, 혹은 카본 표면과 micropore 등에 nano-scale cluster들을 형성하게 되어 Li-금속에서 발생하는 수지상(dendrite)이 형성되지 않는다. 또한, 충전율(rechargeability)이 비교적 우수하고 안전하며 고에너지 밀도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 일반 대기 분위기에서도 제조 가능하다는 장점을 지니고 있다.¹⁻⁴⁾ 그러나, Li 금속의 무게 당 에너지 밀도(3.9 Ah/g)에 비하여 다소 떨어지기 때문에 용량에 대한 제한이 뒤따른다. 카본전극의 재료는 제조하는 원료 및 전구체(organic precursor)나 열분해 공정에 따라 매우 다양한 형태의 결정 구조를 갖게 되고, 그 종류에 따라 Li-intercalation이 상당히 달라지므로 다양한 용량과 가역특성을 나타낸다.⁵⁾ 일반적으로 어느 한

[†]Corresponding author : jskim@uoscc.uos.ac.kr

종류의 카본재료가 부극 재료로서 우수한 특성을 지니면 상대적으로 다른 분야에서는 떨어지는 특성을 지닌 것으로 나타나고 있다. 예를 들어, phenolic resin으로부터 얻어진 mesocarbon microbeads(MCMB)와 poly-p-phenylene(PPP) 같은 저온에서 처리된 탄소를 이용한 anode의 경우 LiC_6 graphite를 사용한 전지보다 2.5배 이상의 높은 용량을 나타낸 것으로 보고되었다.⁶⁻⁸⁾ 그러나, 저온에서 열처리된 탄소는 충·방 전에 따른 비가역 용량 손실이 큰 것으로 나타났다.

일반적으로, 전극재료는 전해액과 접촉하고 있기 때문에 일부의 전해질 분해가 전극 표면에서 일어나 충방전 특성을 저하시킬 수 있다. 마찬가지로, 탄소전극의 경우 전해액과 부반응에 의하여 Solid-Electrolyte Interface(SEI) film이 형성되고 충방전시 심한 부피변화로 인하여 초기 비가역용량이 크며 사이클 수명 열화를 일으킨다.^{9,10)} 이러한 문제는 전극재료의 표면을 개질시키는 방법에 의하여 카본표면 결정구조를 변조함으로써 비가역용량을 최소화시키고 사이클 수명열화 방지 등의 리튬이온 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 최근에는 표면코팅, 열처리에 의한 표면산화 등의 표면개질 방법에 의하여 카본표면 결정구조를 변조하거나 HF, CO_2 와 같은 기체를 표면에 흡착시켜서 비가역용량을 최소화하려는 연구가 관심을 끌고 있다.¹¹⁻¹³⁾

본 연구에서는 전극 표면개질의 한 방법으로서 resin 코팅에 의하여 리튬이차전지용 탄소 부극재료의 전기반응 특성을 향상시키고 그에 따른 전극 계면에서 일어나는 전기화학적 반응을 고찰하고자 하였다. 리튬이차전지의 부극재료로서 상용화되어 사용되고 있는 MCMB 카본 재료를 H_2SO_4 , HNO_3 등의 산세처리와 에폭시 수지 코팅에 의하여 카본 표면을 개질시켰으며, 이에 대한 Li 충방전 특성, 비표면적(BET surface area), 고분해능 투과전자현미경에 의한 표면 결정구조, 순환전압전류 곡선(cyclic voltammogram) 등을 고찰하였다.

2. 실험방법

전기화학적 특성 실험을 위해 사용된 부극재료는 Osaka Gas Ltd.로부터 공급받은 MCMB 분말을 사용하였다. 전극 제조를 위해 MCMB 분말에 전도제로써 Vulcan XC-72R를 3 wt% 정도 첨가시킨 다음, polyvinylidene fluoride(PVDF)를 N-methylpyrrolidinone(NMP)에 용해시켜서 만든 결합제 용액과 잘 혼합시켜서 점성이 큰 슬러리(viscous slurry)를 만들었다. 그리고, 슬러리를 구리박판에 약 0.2~0.3 mm 정도의 두께로 도포한 후, 항온 진공건조기로 100°C에서 6시간 정도 건조시켜서 카본전극을 만들었다.

에폭시 수지에 의한 MCMB의 표면코팅은 30%의 H_2SO_4 용액에서 2시간 동안 refluxing한 MCMB 80 wt%에 에폭시 수지 20 wt%를 THF(tetrahydrofuran)에 용해시킨 용액에 넣어 24시간 stirring을 하여 MCMB 표면에 에폭시 수

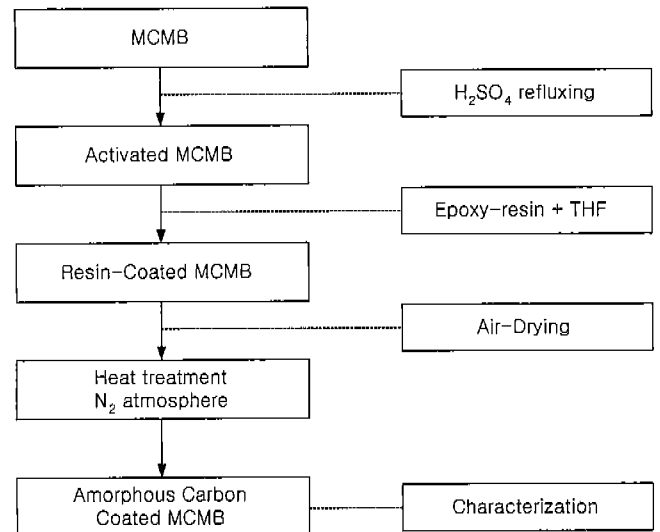


Fig. 1. Flow chart for experimental process of surface modification of MCMB.

지를 코팅하였다. 그 후, 거름종이를 이용하여 THF 용액을 제거하고, 대기 중에서 110°C의 온도로 24시간 동안 충분히 건조시켜 수분 및 THF를 완전히 제거하였다. 이렇게 하여 얻은 에폭시 수지로 코팅된 MCMB(RCM)는 N_2 가스 분위기에서 2시간 동안 1000°C의 온도로 열처리하였다. 에폭시 수지에 의한 MCMB의 표면코팅 과정을 Fig. 1에 도해적으로 나타내었다.

전지 cell test를 하기 위하여 반쪽전지를 구성하였으며, 작업전극(working electrode)은 위에서 설명된 카본전극을 사용하고, 상대전극(counter electrode)은 리튬금속을, 그리고 기준전극(reference electrode)은 Li/Li^+ 를 사용하였다. 전극간의 접촉을 방지하기 위한 분리막(separator)으로는 Celgard 2400 microporous sheet(Hoechst Celanese Co.)를 사용하였다. 전해질은 ethylene carbonate(EC)와 diethylene carbonate(DEC)가 50:50으로 혼합된 용액에 1.1 M LiPF_6 를 용해시켜서 사용하였다. 충·방전 시험은 Potentiostat/Galvanostat(EG&G 263)을 이용하였으며, 충·방전 전위는 2.0 V~0.0 mV(vs. Li/Li^+)에서 수행하였다. 또한, 카본 표면의 격자영상은 고분해능 투과전자현미경(JEM-3000F, JEOL)을 사용하여 관찰하였으며, 카본의 비표면적은 surface area analyzer(Micromeritics Co., ASAP 2400 model)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 에폭시수지를 코팅하지 않은 MCMB 카본(raw MCMB)를 사용하여 제작한 Li/carbon(MCMB) 반쪽전지의 충·방전 시험을 수행한 결과 얻은 voltage-capacity profile을 보여주고 있다. 충·방전 시험은 0.1C의 충·방전 속도

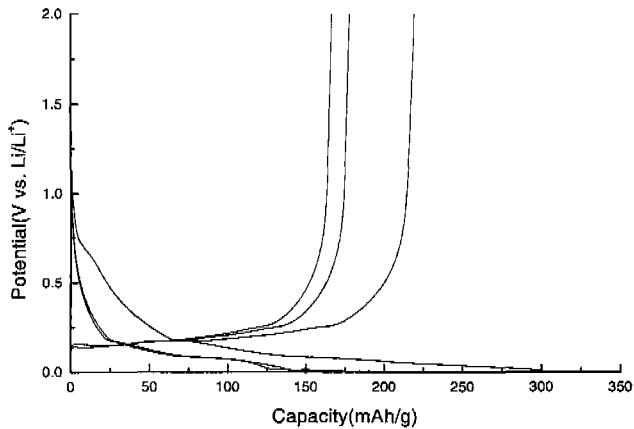


Fig. 2. Charge/discharge profiles of the raw MCMB.

(C-rate)와 전류밀도 0.45 mA/cm^2 로 수행하였다. 첫 번째 cycle에서 방전용량(discharge capacity, 본 논문에서는 Li의 intercalation에 해당됨)은 308 mAh/g 을 나타내었고, 두 번째 cycle의 방전용량은 201 mAh/g 로 크게 감소하여 107 mAh/g 의 용량차이를 보였고, 충전용량(charge capacity, Li의 de-intercalation에 해당됨)은 각각 223 mAh/g 과 181 mAh/g 을 나타내어 42 mAh/g 의 용량차이를 보였다. 첫 번째 cycle 곡선에서 방전시 약 0.7 V 부근에서 extra plateau가 나타남을 볼 수 있고, 이는 intercalation된 리튬이온이 카본전극 표면으로부터 de-intercalation되어 빠져 나오면서 전해질과 반응하여 얇은 부동태 막(passivation film)이 전극표면에 형성되기 때문이며, 이처럼 전극표면에 형성된 부동태 막은 고체 전해질로서 한번 형성되면 없어지지 않고 전해반응을 방해하여 비가역용량을 발생시키는 원인이 되는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁷⁾ Fig. 3은 MCMB의 충·방전 횟수에 따른 충·방전 용량과 cycleability를 나타낸 것이다. 첫 번째 cycle에서의 용량손실(비가역용량)은 75 mAh/g 으로 27.6%의 손실률을 보였으나 두 번째 cycle에서는 용량손실이 20 mAh/g 으로 감소하여 10%의 손실률을 보였다. 세 번째

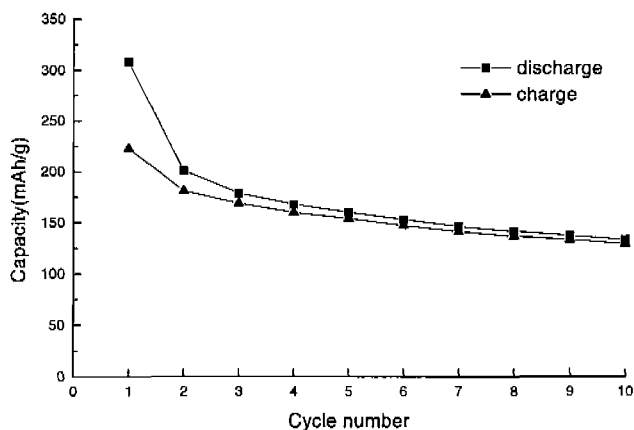


Fig. 3. Cycleability of the raw MCMB.

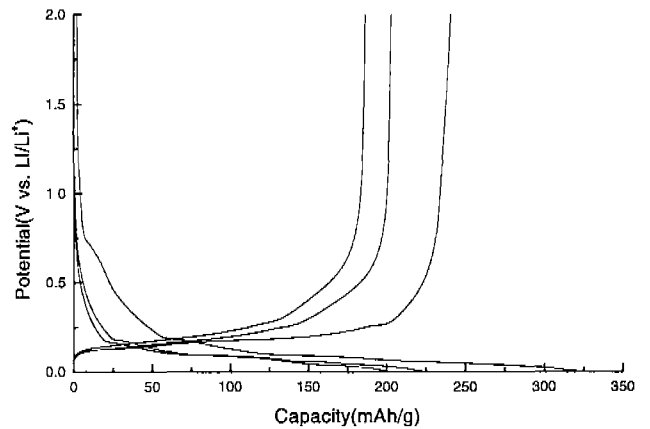


Fig. 4. Charge/discharge profiles of the resin-coated MCMB, heat treated at 1000°C .

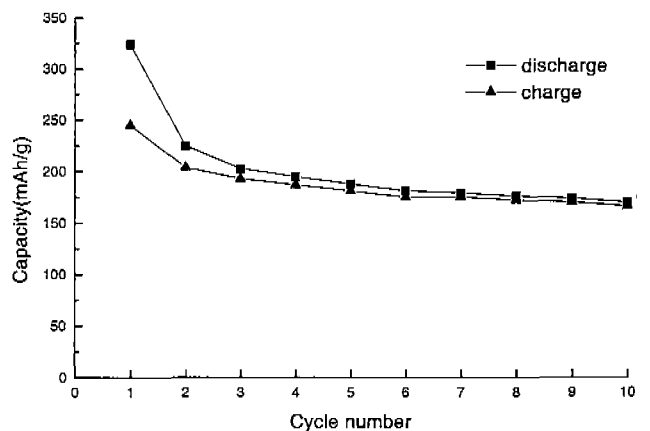


Fig. 5. Cycleability of the resin-coated MCMB, heat treated at 1000°C .

cycle 이후부터는 10% 미만의 낮은 손실률을 나타내었다.

Fig. 4는 에폭시수지가 코팅된 MCMB(resin-coated MCMB)를 1000°C 로 열처리하여 제작한 반쪽전지의 충·방전 시험 결과 얻은 voltage-capacity profile을 보여주고 있다. 첫 번째 cycle에서 방전용량은 324 mAh/g 을 나타내었고, 두 번째 cycle의 방전용량은 225 mAh/g 로 크게 감소하여 99 mAh/g 의 용량차이를 보였고, 충전용량은 각각 245 mAh/g 과 204 mAh/g 을 나타내어 41 mAh/g 의 용량차이를 보였다. Fig. 5는 1000°C 로 열처리한 에폭시수지가 코팅된 MCMB의 충·방전 횟수에 따른 용량변화를 나타낸 것이다. 첫 번째 cycle에서의 용량손실은 79 mAh/g 으로 24.4%의 손실률을 보였으나 두 번째 cycle에서는 용량손실이 21 mAh/g 으로 감소하여 9.4%의 손실률을 보였다. 세 번째 cycle 이후부터는 거의 비슷한 충·방전 용량을 보이며 5% 미만의 낮은 용량손실을 보였으며, 특히 다섯 번째 cycle 이후부터는 3% 미만의 매우 낮은 손실률을 보여주고 있다. Fig. 3의 수지를 코팅하지 않은 MCMB(raw MCMB)의 사이클 특성과 비교하여 볼 때, 에폭시수지가 코팅된 MCMB가 더 높은 용량

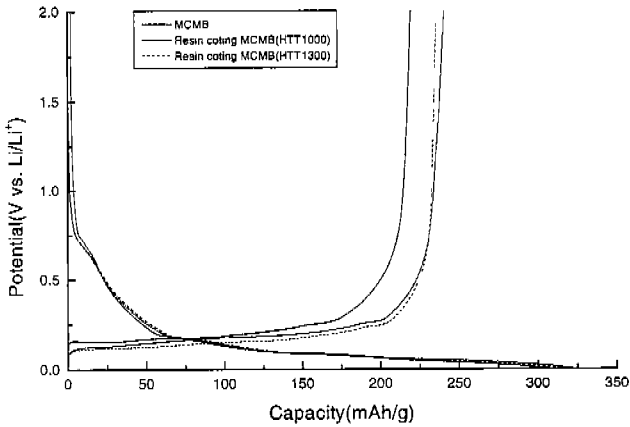


Fig. 6. 1st charge/discharge profiles of the raw MCMB and the resin coated MCMBs.

과 우수한 사이클 특성을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 6에 raw MCMB와 resin-coated MCMB로 각각 만든 반쪽전지에 대한 첫 번째 cycle의 충·방전 그래프를 비교하였다. 1000°C와 1300°C로 열처리시킨 resin-coated MCMB의 방전용량은 각각 324 mAh/g과 320 mAh/g로서 308 mAh/g인 raw MCMB에 비해 높으며, 충전용량 역시 각각 245 mAh/g과 239 mAh/g으로 223 mAh/g인 raw MCMB에 비해 높게 나타났다. 따라서, 카본 표면에 에폭시수지를 코팅시킴으로써 충·방전 용량이 증가했음을 알 수 있다. 또한 충전시 나타나는 IR-drop은 resin-coated MCMB가 약 0.2 V로 raw MCMB에 비해 약 0.1 V정도 낮았다.

Fig. 7은 raw MCMB와 resin-coated MCMB의 가역용량(reversible specific charge capacity)과 비가역용(irreversible specific charge capacity)을 나타내고 있다. 가역용량은 첫 번째 cycle의 방전용량과 두 번째 cycle의 방전용량의 평균값으로 나타내고, 비가역용량은 첫 번째 cycle의 방전용량과 충전용량의 차이로 나타낸다. Raw MCMB의 가역용량은 191 mAh/g이고, 1000°C로 열처리한 resin-coated

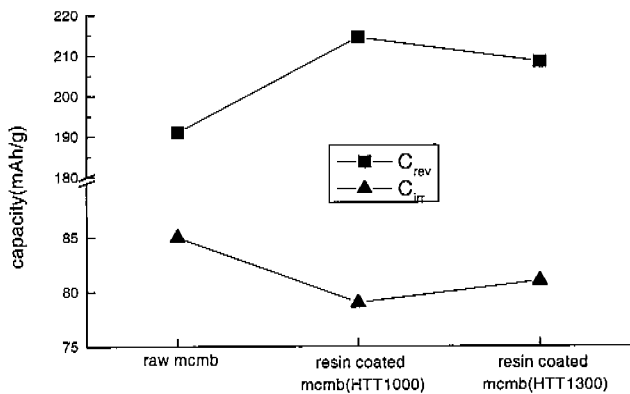


Fig. 7. Reversible (C_{rev}) and irreversible capacities (C_{ir}) of the raw MCMB and the resin coated MCMBs.

MCMB의 가역용량은 214.5 mAh/g, 1300°C로 열처리한 resin-coated MCMB의 가역용량은 208.5 mAh/g으로 나타나 resin-coated MCMB의 가역용량이 raw MCMB의 가역용량 보다 높았다. 또한 MCMB의 비가역용량은 85 mAh/g이고, 1000°C로 열처리한 resin-coated MCMB의 비가역용량은 79 mAh/g, 1300°C로 열처리한 resin-coated MCMB의 비가역용량은 81 mAh/g로 나타나 resin-coated MCMB의 비가역용량 역시 raw MCMB의 비가역용량 보다 낮았다. 이로부터 resin을 coating시켜 표면개질한 카본전극은 초기 충·방전 용량과 가역용량이 우수하고 비가역용량이 작아 cycle-ability도 우수함을 알 수 있다.

Graphite type의 흑연성 카본은 대부분 ABAB... 형태의 적층구조를 가지는 hexagonal(2H)과 ABCABC... 형태의 적층구조를 가지는 rhombo(3R) 결정형태를 가진다.¹⁸⁾ 전해질 분해에 의한 부동태 막(passivation film)의 형성과 그에 따른 자가방전은 basal plane(layer 내)에서는 발생하지 않고 오직 prismatic plane에서만 발생한다고 알려져 있다.¹⁹⁾ 카본에 epoxy resin을 coating시킴으로써 prismatic plane의 표면이 amorphous화되어 전해질 분해에 따른 부동태 막의 형성을 방지하여 초기 충·방전 용량과 가역용량을 증가시키고 비가역 용량을 감소시키는 것으로 사료된다.

전극 표면과 전해질의 전기화학적 반응 특성을 알아보기 위해 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 시험을 실시하였다. Fig. 8는 raw MCMB와 resin-coated MCMB를 0.35~0.0 V의 전위영역에서 5 μ V/sec의 주사속도(scan rate)로 순환전압전류시험을 수행한 결과를 나타내고 있다. 환원(reduction)과정인 방전시에는 0.2~0.0 V의 전위영역에서 3개의 cathodic peaks(1c, 2c, 3c)가 형성되었으며, 산화(oxidation) 과정인 충전시에는 0.08~0.25 V의 전위영역에서 3개의 anodic peaks(1a, 2a, 3a)가 형성되었다. 이러한 피크들은 충·방전 곡선에서 0.25 V 이하의 전위영역에서 길게 형성되는 전위 평탄영역과 관련이 있으며, 이는 카본전극 내부로 리튬이온이 삽입되면서 일어나는 stage 현상으로 알려져

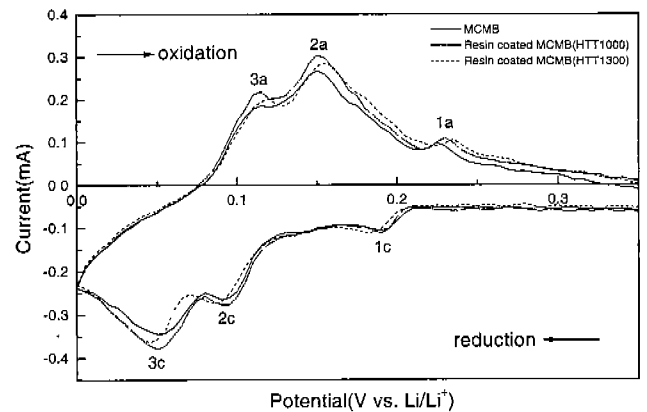


Fig. 8. Cyclic voltammograms of the raw MCMB and the resin-coated MCMBs.

있다.²⁰⁾ Stage 현상이란 연속된 카본층 내부로 리튬이온이 단계적으로 삽입되는 현상으로 stage n으로 표시하며, stage n은 카본층 n개에 대해서 하나의 리튬이온 삽입층이 존재한다는 것을 의미한다. Stage 현상은 intercalation된 리튬이온들 사이에서의 층 간 반발력(interlayer repulsive interaction)과 층내의 인력(in-plane attractive interaction) 상호간의 작용에 기인한 결과라고 볼 수 있다. 환원과정에서의 약 0.19 V에서 나타나는 peak 1c는 dilute stage 1과 stage 4(LiC₄₄₋₅₀), 약 0.09 V에서 나타나는 peak 2c는 stage 2L(LiC₁₈)과 stage 2(LiC₁₂), 약 0.05 V에서 나타나는 peak 3c는 stage 2(LiC₁₂)와 stage 1(LiC₆) 사이의 상전이 반응과 관련이 있는 것으로 사료된다. 산화·환원과정에서의 각각의 peaks에 있어 resin coated MCMB에서 나타난 피크가 raw MCMB에서 나타난 피크에 비해 더 높게 나타났음을 관찰하였고, resin coated MCMB가 0.2 V 이하의 저 전위 영역에서 리튬이온의 intercalation 반응과 de-intercalation 반응이 더 활발하게 일어나고 있음을 알 수 있다. 이는 충·방전 시험에서 resin coated MCMB의 초기 충·방전 용량의 증가와 일치한다. 또한, resin coated MCMB는 환원과정에서 raw MCMB 보다 약간 더 낮은 전위에서 피크가 형성되었고, 산화과정에서 약간 더 높은 전위에서 피크가 형성되었음이 관찰되었다.

Fig. 9는 카본 전극재료의 표면개질에 따른 BET 비표면적 변화를 측정된 결과를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 표면을 에폭시 수지로 코팅시킨 카본의 비표면적은 감소하였으나, 1000°C와 1300°C로 열처리시킨 후에는 비표면적이 증가하였다. 일반적으로 비표면적이 높으면 초기 충전용량이 높으며, 이는 에폭시 수지의 코팅에 의하여 표면개질된 카본 전극이 비표면적이 증가하게 됨에 따라 더 높은 충전용량을 나타내는 원인과 일치한다고 볼 수 있다.

표면개질에 따른 카본 전극 표면의 morphology 변화를 살펴보고자 주사전자현미경(SEM)과 고분해능투과전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microscopy,

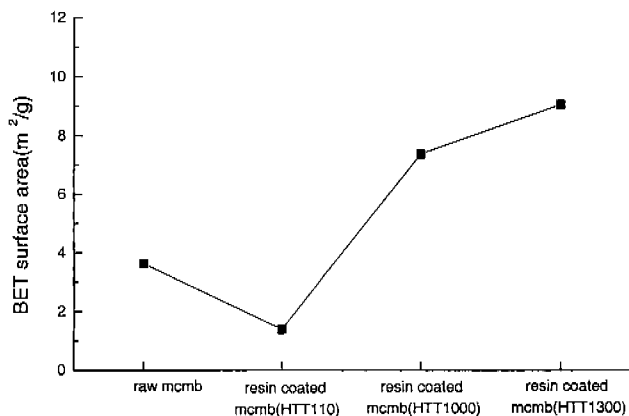


Fig. 9. Comparison of the BET surface area of the MCMB carbon as the resin-coating and heat treatment.



Fig. 10. FE-SEM micrograph of the resin-coated MCMB carbon surface.



Fig. 11. TEM micrograph of the resin-coated MCMB and heat-treated at 1300°C.

HRTEM)에 의한 미세구조 영상을 고찰하였다. Fig. 10은 전계방출주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)로 얻은 카본전극 표면의 미세구조 사진이다. Texture 구조로 이루어진 판상형의 층들이 서로 적층되면서 결정이 성장하였음을 알 수 있다. Fig. 11은 에폭시 수지를 코팅시킨 후 1300°C로 열처리시킨 카본 표면을 HRTEM으로 관찰한 격자 영상이다. MCMB 카본의 결정구조는 격자영상에 잘 나타나 있듯이 전형적인 카본 fiber의 planar layered structure를 이루고 있으며, 에폭시 코팅층은 카본 표면층에 약 수 nm 정도의 불규칙한 두께로 덮혀져 있음을 알 수 있다. 그리고 코팅층은 연속적인 형태를 유지하기 보다 불연속적으로 코팅된 모습으로 나타나고 있다. 특히, 카본 층과 층이 서로 겹쳐진 valley와 같이 보이는 영역에서는 에폭시 수지 코팅층이 두텁게 채워져 있는 경우도 볼 수 있다. 격자 영상에서 이들 에폭시수지 코팅층은 layer 구조로 나타나지 않고 마치 스파게티 모양으로 나타나며, 이러한 구조는 저온에서 열처리된 비정질 카본에서 흔히 나타나는 결정 영상이다. 따라서 카본 표면에 코팅된 에폭시 수지

코팅층은 비정질 카본 구조를 지니고 있음을 알 수 있다.

결론적으로 에폭시 수지로 코팅된 카본전극의 충방전 특성이 개선된 원인은 얇은 비정질 막으로 표면에 존재함으로써 비표면적을 증가시킬 뿐만 아니라 전해질과 카본결정과의 반응을 억제시키는 방지막 역할을 한다고 볼 수 있다. 또한 신축력이 우수한 비정질 막에 의해 충방전시 발생하는 부피변화에 따른 내부 응력을 어느 정도 완화시킬 수 있는 것으로 본다.

4. 결 론

에폭시 수지 코팅에 의한 MCMB 카본의 표면개질을 통해 리튬이차전지용 카본 부극재료의 전기화학적 반응특성 연구를 수행한 결과, 표면개질에 따른 전지반응 특성이 상당히 개선되었다. 본 연구결과들에 대해서 요약해보면 아래와 같다.

1. 에폭시 수지 코팅에 의해 표면개질된 카본 전극은 BET 비표면적이 증가되었으며, 기존의 MCMB에 비해 10% 정도의 충전용량 증가와 높은 가역특성을 보였다.

2. HRTEM으로 관찰된 격자영상에 의하면, 코팅된 에폭시수지 층은 수 nm 정도 두께로 카본 표면에 코팅되어 있으며 비정질 카본구조를 지닌 것으로 나타났다.

3. 에폭시 수지로 코팅된 카본전극의 충방전 특성이 개선된 원인은 얇은 비정질 막으로 표면에 존재함으로써 비표면적을 증가시킬 뿐만 아니라 전해질과 카본결정과의 반응을 억제시키는 방지막 역할을 한다고 볼 수 있다. 또한 신축력이 우수한 비정질 막에 의해 충방전시 발생하는 부피변화에 따른 내부 응력을 어느 정도 완화시킬 수 있는 것으로 해석된다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund and D. D. L. Chung, "Lattice Vibrations in Graphite and Intercalation Compounds of Graphite," *Mater. Sci. and Eng.*, **31**, 141-152 (1977).
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. K. Kinoshita, Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties, pp. 403-430, John Wiley & Sons Inc., New York, 1988.
4. Z. X. Shu, R. S. McMillan and J. J. Murray, "Electrochemical Intercalation of Lithium into Graphite," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(4), 922-927 (1993).
5. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu and J. S. Xue, "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials," *Science*, **270**, 590-593 (1995).
6. 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).
7. 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).
8. 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).
9. E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tow and A. Melman, "Improved Graphite Anode for Lithium-ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L4-7 (1996).
10. J. S. Kim and Y. T. Park, "Characteristics of Surface Films Formed at a Mesocarbon Microbead Electrode in a Li-ion Battery," *J. Power Sources*, **91**, 172-176 (2000).
11. Y. Ein-Eli and V. R. Koch, "Chemical Oxidation: A Route to Enhanced Capacity in Li-ion Graphite Anodes," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(9), 2968-2973 (1997).
12. T. D. Tran, L. C. Murguia, X. Song and K. Kinoshita, "Lithium Intercalation Behaviour of Surface-modified Carbonaceous Materials," pp. 82-91, in *Electrochem. Soc. Proc. Series, PV97-18, Batteries for Portable Applications and Electric Vehicles*, Ed. by C. F. Holmers and A. R. Landgrebe, Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1997.
13. T. Takamura, K. Sumiya, J. Suzuki, C. Yamada and K. Sekine, "Enhancement of Li Doping/undoping Reaction Rate of Carbonaceous Materials by Coating with an Evaporated Metal Film," *J. Power Sources*, **81-82**, 368-372 (1999).
14. O. Chusid, Y. E. Ely, D. Aurbach, M. Babai and Y. Carmeli, "Electrochemical and Spectroscopic Studies of Carbon Electrodes in Lithium Battery Electrolyte Systems," *J. Power Sources*, **43-44**, 47-64 (1993).
15. 박영태, 류호진, 김정식, "리튬이온 전지용 카본(MCMB) 부극재료의 전지반응 특성," *요업학회지*, **36**(2), 172-177 (1999).
16. 김정식, 박영태, 유광수, "리튬이온전지용 부극재료인 페트 콜리엄 및 폴타르피치 카본의 전지반응 특성연구," *한국세라믹학회지*, **37**(2), 128-133 (2000).
17. 박재홍, 김정식, 유광수, "전이금속 치환 리튬이온 이차전지 정극 $\text{Li}(\text{Mn}_{1.8}\text{Mg})_2\text{O}_4$ 의 전기적 특성," *한국세라믹학회지*, **37**(5), 466-472 (2000).
18. M. Wakihara, O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries*, pp. 99-100, Wiley-VCH, 1998.
19. K. Tatsu, N. Iwashita, H. Sakaebe, H. Shioyama, S. Higuchi, A. Mabuchi and H. Fujimoto, "The Influence of the Graphitic Structure on the Electrochemical Characteristics for the Anode of Secondary Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 716-720 (1995).
20. M. Winter, P. Novak and A. Monnier, "Graphites for Lithium-ion Cells: The Correlation of the First-cycle Charge Loss with the Brunauer-Emmett-Teller Surface Area," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(2), 428-435 (1998).