

## 화학적 방법에 의하여 합성된 Li-SGICs의 구조적, 열역학적 특성 분석

오원춘

한서대학교 화학과, 서산, 356-820

### Analysis of structural and thermodynamic properties for Li-SGICs synthesized by chemical method

Won-Chun Oh

Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea

요 약 리튬 이온전지의 양극으로 사용되는 Li-SGICs를 혼합가압법에 의하여 Li의 함유량에 따라 합성하였다. 이들 합성된 화합물을 X-선 회절법 및 DSC 열 분석법을 이용하여 특성화하였다. X-선 회절 분석 결과에 의하면 리튬의 함유량이 증가함에 따라 낮은 stage가 관찰되었으나, 각각의 화합물들은 혼재된 stage를 가지고 있음이 나타났다.  $Li_{30 wt\%}$ -SGIC의 경우 지배적으로 1 stage의 구조가 나타났지만 순수한 1 stage의 화합물은 얻을 수가 없었고, 이는 인조 흑연의 구조적 특성 때문으로 예상할 수 있다. DSC에 의한 열역학적 결과로부터 화합물에 대한 엔탈피의 변화량( $\Delta H$ )과 엔트로피의 변화량( $\Delta S$ )을 구하였다. 이로부터 Li-SGIC의 발열반응과 흡열반응의 결과들은 인조 흑연 사이에 존재하던 리튬이 열에 의하여 deintercalation이 일어날 때의 열적 안정성과 관련이 있음을 알 수 있었다. 또한 열적 변이가 일어나는 동안  $Li_{30 wt\%}$ -SGIC의 구조변화에 대하여 토론하였다.

**Abstract** Li-SGICs as a anode of lithium ion battery were synthesized by high-pressure method as a function of the Li-contents. The characteristics of these prepared compounds were determined from the studies with X-ray diffraction method and differential scanning calorimeter (DSC) analysis. From the results of X-ray diffraction, it was found that the lower stage intercalation compounds were formed with increase of Li-contents. The mixed stages in these compounds were also observed. In the case of the  $Li_{30 wt\%}$ -SGIC, the compounds in the stage 1 structure were formed predominantly, but the structure of only pure stage 1, due to the structural defect of synthetic graphite, was not observed. The enthalpy and entropy changes of the compounds could be obtained from the differential scanning calorimetric analysis results. From the results, it was found that exothermic and endothermic reactions of Li-SGICs are related to thermal stability of lithium between artificial graphite layers.

### 1. 서 론

최근 리튬 이온 전지의 양극으로 리튬-층간 화합물의 이용에 대한 가능성이 많은 연구에 의해 제안되어 있다 [1-3]. 기존의 2차 전지의 연구방식을 탈피하여 리튬 층간 화합물을 사용하여 만들어진 리튬 2차 전지는 최적 조건의 화학적인 리튬과 흑연 층간 화합물을 구성함으로써 충방전시에 발생하는 문제를 해결할 수 있을 것으로 예견하고 있다. 양극으로서 이들 화합물들은 전기적인 작용에 의해 충방전의 가역성이 전지 메커니즘에 있어서의 중요한 요소로써 작용한다. 이때 탄소양극의 역할은 충전시 전자를 방출한 금속 리튬이온을 많이 수용해야 하며 방전시 탄소재의 층상 구조에 영향을 주지 않

고 금속리튬의 잔유량이 최소한의 값을 가져야 한다. 탄소재의 층상에 잔유 리튬의 존재를 잔유화합물이라고 한다. 이들 잔유화합물은 전지의 실제용량이나 수명에 결정적인 역할을한다. 탄소 재료들은 최초의 생성 조건이나 열처리 온도와 같은 생성 조건에 따라 층상 구조가 다양하게 나타나며 이들에 따라 층간 화합물의 특성이 결정된다. 이러한 과정은 리튬-탄소 층간 화합물의 intercalation과 deintercalation 작용에 의하여 설명된다.

탄소재료로서 열처리된 무정형 탄소, 열분해 탄소와 Mesophase Pitch-based Carbon Microbeads(MCMB)를 사용하여 층간 화합물의 전기적 특성에 대한 연구결과가 발표되고 있다[4-7]. 또한 최근에는 고분자 물질을 열처리하여 탄화과정을 거쳐서 양극에 적합한 탄소재료

의 연구가 활발히 진행되고 있다[8]. 양극으로서 이들 화합물들은 전기적인 작용에 의해 층방전의 가역성이 전지 메커니즘에 있어서의 중요한 요소로써 작용한다. 탄소 재료들은 열처리 온도조건에 따라 층상구조가 발달하기 때문에 금속 리튬 원소가 층간에 들어가서 새로운 성질의 화합물을 형성한다. 이러한 현상은 금속 리튬의 intercalation과 deintercalation 작용에 의하여 설명되며, 이때 전자의 이동이 일어난다. 그러나 지금까지 연구된 바에 의하면 적합한 탄소 재료가 무엇인지에 대해 의문점을 가지고 있으며 또한 이들에 대해 많은 문제점을 제기하고 있다[7-12].

이들의 화학적인 구성은  $Li_xC_6$ 으로 예상되며, 층간 삽입된 리튬의 양에 따라  $x$ 값이 변화하게 되고 이들은 전지의 층방전에 상당한 영향을 미칠 것으로 예상된다. 새로운 합성법에 의하여 합성된 이들 화합물은 통상적인 분말 X-선 회절에 의하면 많은 회절선의 수를 나타내며, 이들을 구별하기가 어렵다는 점에서 이들의 확인은 X-선 회절 분석(Debye-Scherrer법)에 의한 X-선 회절 분석에 의하여 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 인조 흑연에 리튬을 함유량에 따라 반응시켜 Li-Synthetic graphite intercalation compound(SGIC)의 합성되는 정도를 Debye-Scherrer법에 의하여 확인하였다. 이들 화합물들을 DSC에 의하여 열분해 시켜서 열역학적인 반응을 확인하였고 열적 변화가 일어나는 동안  $Li_{30\text{wt}\%}$ -SGIC의 구조변이와 deintercalation 현상에 대하여 토론하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료

본 실험에서 사용된 시료는 호스트 물질로, 1차 열처리된 석유계 침상 코크스를 열처리하여 얻은, 흑연화가 비교적 잘 이루어진 인조 흑연을 사용하여 리튬-인조 흑연 층간 화합물(Li-SGICs)을 합성하였다. 이때의 인조 흑연은 2300°C 이상에서 수시간 동안 열처리하여 얻었으며 400 mesh 이하의 미세 분말을 사용하였다. 층간 삽입 물질은 금속 리튬(Strem Chemicals, Inc., 99.9%, U. S. A.)을 사용하였으며, 이들의 반응은 Ar 기체 분위기 중에서 수행하였다.

### 2.2. 제법

Li-SGICs는 가압 혼합법을 이용한 화학적 합성법에 의거하여 합성되었다. 특정량의 인조흑연에 반응시키고자 하는 금속 리튬의 함량을 10, 20, 30 %씩 각각 변화시켜 주면서 그때마다의 Li-SGICs를 합성하였으며, 합량변화 과정은 각 화합물에 stage를 제어 하기 위한 조건이기도 하다. 합성시의 온도는 200~220°C 사이의 범위에서 하였으며, 반응은 약 220~270 kg/cm<sup>2</sup>의 압력 하에서 12~14시간 동안 유지시키면서 반응시켰다.

### 2.3. 분석 및 측정

Table 1  
X-ray Diffraction Analysis of Li-SGICs

(a) Pristine synthetic graphite			(b) $Li_{10\text{wt}\%}$ -SGIC		
d (Å)	(hkl)	Intensity	d (Å)	(hkl)	Intensity
3.3725	002	V.S	3.3701	G 002	V.S
2.1450	100	M	2.4655	1s 003	M
2.0443	101	D.M	2.1246	G 100	M
1.6888	004	M	2.0352	G 101	S
1.2324	110	M	1.6817	G 004	S
1.1562	112	W	1.2302	G 110	S
			1.1551	G 112	W
(c) $Li_{20\text{wt}\%}$ -SGIC			(d) $Li_{30\text{wt}\%}$ -SGIC		
d (Å)	(hkl)	Intensity	d (Å)	(hkl)	Intensity
6.9836	2s 001	W	3.6760	1s 001	V.S
3.6064	1s 001	M	2.4734	2s 003	S.W
3.4609	3s 003	V.S	2.1570	G 110	S
2.3390	2s 003	W	1.8597	1s 002	D.M
2.1445	G 100	S	1.2370	G 110	M
1.8322	1s 002	M	1.1689	G 112	M
1.7719	G 004	S			
1.2370	G 110	M			
1.1689	G 112	W			

\*1s: stage 1, 2s: stage 2, 3s: stage 3, 4s: stage 4, 5s: stage 5 .....

\*\*V.S: Very Strong, S: Strong, M: Middle, D.M: Diffused Middle, W: Weak, V.W: Very Weak

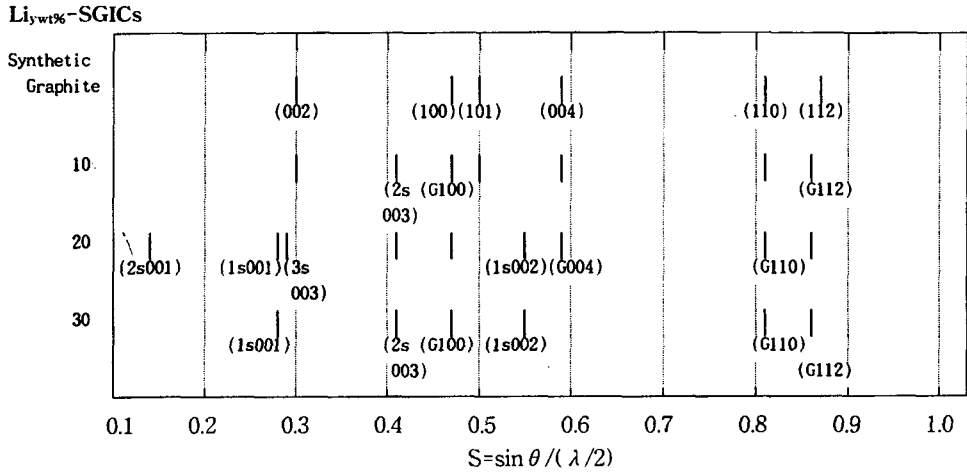


Fig. 1. Development of  $(hkl)$  reflections for the Li-synthetic graphite intercalation compounds. \*1s: stage 1, 2s: stage 2, 3s: stage 3, G: graphite, (y = 10, 20, 30).

인조 흑연 층간에 금속 리튬이 intercalation시에 있어서 Li-SGICs의 상태와 구조 변화를 알아보기 위하여 Debye-Scherrer법을 이용하여 X-선 회절 분석을 하였다. 이때의 X-선 회절 측정에는 X-선 발생 generator (Rich. Seifert & Co(ISO-DEBYEFLEX 3000))를 사용하였으며, Cu K $\alpha$ 를 조사선(incident beam)으로 측정하였다. 직경이 0.5 mm의 모세관에 시료를 최대한의 고밀도로 충전하여 이중회절선이 나오지 않도록 하였다. 준비된 시료는 45 kV, 40 mA에서 약 7시간 정도 조사하여 결과를 얻었으며, 얻어진 회절 필름은 필름 분석기를 통하여 해석하였다. X-선 회절 분석결과는 Table 1에 요약하여 Fig. 1에 나타내었다.

리튬-탄소 층간 화합물의 열적 안정성을 알아보기 위하여 DSC(Differential Scanning Calorimeter, NETZSCH)를 사용하였다. 표준 물질은  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$ 을 사용하였으며, 사용 용기는 Pt 도가니를 사용하여 측정에 임하였으며 온도는 상온에서부터 1400°C까지의 범위에서 측정하였다. 온도 변이에 따라 나타난 각 화합물의 엔탈피 변화량( $\Delta H$ )은 컴퓨터에 프로그램된 소프트웨어에 의거하여 계산되었다.

### 3. 결과 및 고찰

화학적 방법 또는 전기 화학적인 방법에 의하여 합성된 Li-CIC(Carbon intercalation compound)의 구조 및 stage 변이를 확인하는데 있어서 가장 널리 이용되는 일반적인 방법 중의 하나가 X-선 회절법이다. 탄소 재료들은 형성 과정에서 압력이나 온도에 따라서 이들에 결정

구조가 다르게 형성된다. 일반적으로 낮은 온도에서는 무정형 상을 가지고 있고, 온도나 압력을 가해주면 혹은 동시에 가해주면 결정상이 형성된다. 이들 결정도에 따라 회절 결정법에 의하여  $(hkl)$  반사가 측정된다. 합성된 Li-CIC의 가장 손쉬운 방법은 색깔로 인한 구별법이 있으나, 이러한 색깔 구별 법으로는 정량적으로 표현될 수 없으므로, stage의 정의에 의해서 만이 층간에 삽입된 intercalant의 양적 관계를 나타낸다.

층상의 흑연에 리튬이 들어갔을 경우 통계적으로 하나의 흑연 층에 하나의 리튬 층이 들어가 존재한다고 했을 경우에 1 stage, 두개의 흑연 층에 하나의 리튬 층이 존재한다고 했을 경우에 2 stage, 세개의 흑연 층에 하나의 리튬 층이 존재한다고 했을 경우에 3 stage로 각각 나타낸다. Stage가 커질수록 리튬의 농도는 적어지며 stage가 작아질수록 intercalation이 잘 이루어 졌다고 할 수 있다. 이들 stage에 대한 정의를 개략적인 그림으로 나타내면 Fig. 2와 같다.

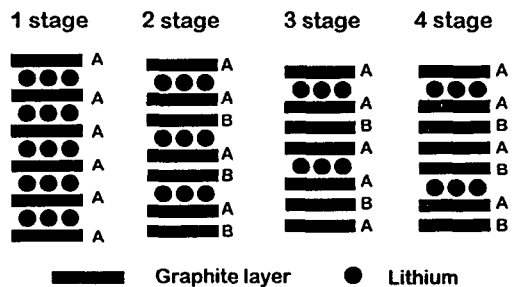


Fig. 2. Schematic diagram of graphite intercalation transition state.

연구된 보고서에 의하면[13, 14] 삽입 물질이 탄소 층간에 들어갈 때 처음부터 1 stage의 탄소 층간 화합물을 형성하기는 어렵고 Daumas-Herold model[15]에 의거하여 통계적으로 들어가서 낮은 stage가 형성된다고 보고된 바가 있다. 한편 D.D.L. Chung 등[16]에 의하면 탄소 층의 가장자리에서 규칙적으로 들어가서 최종적으로 순수한 1 stage가 형성된다고 보고하고 있다. 그러나 H.P. Boehm[17] 등에 의하면 이들 층간 화합물이 형성될 때 위의 두 가지 모델이 동시에 적용되어서 삽입 조건에 따라서 순수한 stage를 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 리튬-탄소 층간 화합물은 다음과 같은 과정을 거쳐서 형성된다.



이상적인 stage형성은 탄소층속에 리튬이 어느 정도 들어 있는가에 따라서 결정된다. 흑연의 경우에 c축 길이가 3.35 Å인데 리튬이 들어가면 계산 값에 나타난바와 같이 3.71 Å으로 팽창하게 되며, 흑연층 사이에 들어간 리튬의 양에 따라 각각의 stage가 형성된다.

본 연구에 의하면 Li<sub>10 wt%</sub>-SGIC의 경우 주로 원래 인조 흑연의 회절선이 나타났으며, 2 stage의 화합물이 혼재되어 있음을 확인하였다. 그러나 Li<sub>20 wt%</sub>-SGIC의 경우, 1 stage, 2 stage, 3 stage가 혼재되어 나타났으며, 더 많은 낮은 stage가 형성된 것으로 보아 리튬의 함유량의 증가에 따른 stage의 이동을 볼 수 있다. Li<sub>30 wt%</sub>-SGIC의 경우, 1 stage가 주요한 회절선으로 강하게 나타났으며, 2 stage의 (003) 회절선이 약하게 나타났다. 이러한 사실로 보아 거의 1 stage에 가까운 화합물을 형성하고 있으나 인조 흑연의 구조적인 결함 때문에 완전한 1 stage 형성의 미약성을 보이고 있다. 이들 결과는 Table 1에 요약하여 Fig. 1에 나타내었다.

흑연 층간에서의 리튬의 충전 작용에 의하여 전자가 발생하고 이들 과정은 고밀도의 에너지를 발생시킨다고 보고된 바 있다[2, 3, 9]. 그러나 전지의 양극에 사용되는 리튬-흑연 층간 화합물은 전지의 미묘한 특성 때문에 그들의 화학적인 구성에 대하여 많은 연구를 필요로 한다. 리튬-탄소 층간 화합물과 리튬 금속 산화물과의 충전 전 메커니즘은 다음과 같이 이루어진다.

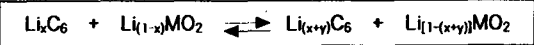
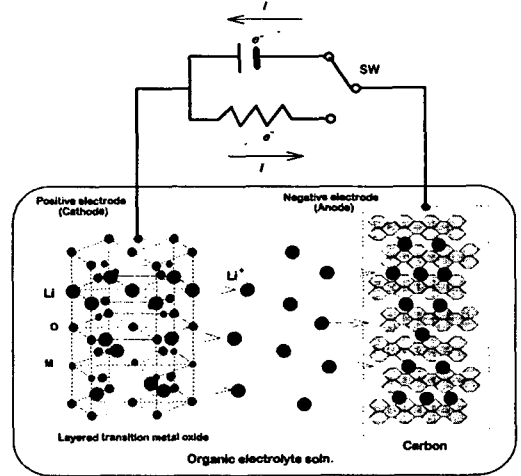
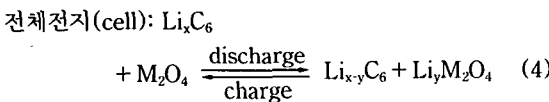
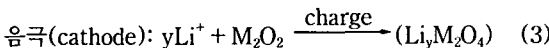
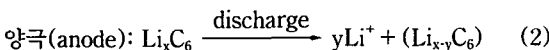


Fig. 3. Schematic diagram of Li-ion secondary battery.

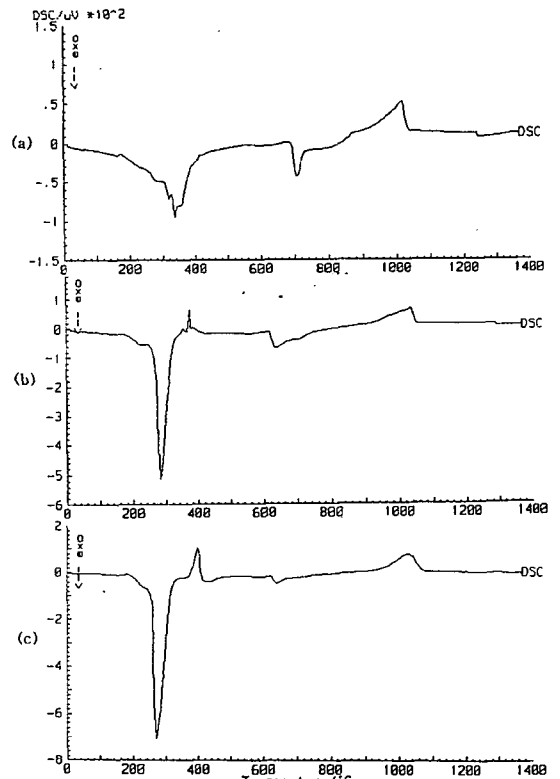


Fig. 4. Thermal analysis of Li-SGICs with differential scanning calorimeter (DSC); (a) Li<sub>10 wt%</sub>-SCIC (b) Li<sub>20 wt%</sub>-SCIC (c) Li<sub>30 wt%</sub>-SGIC.

여기서 M은 금속을 나타내며 가장 많이 사용되는 것이 Co, Mn, Ni, V 등이다. 제시된 바와 같이 양극의 화학적

인 구성은  $Li_xC_6$ 으로 예상되며, 전체 전지로 구성하였을 때 역시  $Li_xC_6$ 은 중요한 역할을 하게 되며 층간 삽입된 리튬의 양에 따라  $x$ 값이 변화하게 된다. 위의 (2), (3), (4)식에 의거하여 형성된 전체 전지의 개략적인 구성은 Fig. 3과 같다.

Li-SGICs의 열적 변이에 의한 거동을 알아보기 위하여 DSC를 사용하여 열역학적 분석을 한 결과는 Fig. 4에 나타냈으며, 이들 결과를 가지고 계산된 엔탈피의 변화량( $\Delta H$ )과 엔트로피의 변화량( $\Delta S$ )을 Table 2에 각각 나타내었다. 이들 두 결과로부터 Intercalant의 함유량이 적은  $Li_{10\text{ wt}\%}$ -SGIC의 경우, 첫 번째 발열반응에서 발열량이 적게 나타났고 리튬의 함유량이 증가함에

따라 점차 증가함을 보이고 있으며, 리튬의 흑연 층간에서의 발산과 상관관계가 있음을 알 수 있다. 이러한 발열반응이 일어난 후에 탄화에 의한 탄소 분자들의 1차 재배열이 일어나고 960~1000°C 사이에서 재배열 분자들이 2차 반응에 의한 축중합 반응이 완성되어 흡열반응을 수반하는 것으로 여겨진다. 이들의 결과들은 인조 흑연 사이에 존재하던 리튬이 열에 의하여 deintercalation이 일어날 때의 열적 특성에 대한 정보를 제공하여 주고 있다. 따라서 가장 낮은 stage가 형성된  $Li_{30\text{ wt}\%}$ -SGIC에 대하여 열적 변이가 일어나는 동안에 열적 안정성과 리튬의 발산 과정을 살펴보기 위하여 280, 400, 800, 1000°C에서 구조 변이 과정을 살펴

Table 2  
Thermodynamic data of Li-Synthetic graphite intercalation compounds

Sample	Temperature range (°C)	Enthalpy( $\Delta H$ ) (J/g)	Entropy( $\Delta S$ ) $\times 10^{-3}$
$Li_{10\text{ wt}\%}$ -SGIC	142.3~437.8 (290.05)	-1.747	-3.10
	685~808.9 (746.95)	-7.508	-10.05
	879.3~1041 (960.15)	1.016	0.82
$Li_{20\text{ wt}\%}$ -SGIC	199.9~332 (265.95)	-4.021	-7.46
	337.8~419.8 (378.8)	2.886	4.43
	615.5~739.5 (950.65)	-1.423	-1.51
$Li_{30\text{ wt}\%}$ -SGIC	900.3~1055 (977.65)	1.043	0.84
	200.3~332 (266.5)	-4.456	-8.26
	364.4~415.8 (390.1)	2.111	3.18
	925.5~1074 (999.75)	1.110	0.872

※ ( ): average temperature for entropy calculation

Table 3  
X-ray diffraction analysis of heat-treated  $Li_{30\text{ wt}\%}$ -SGICs at 280, 400, 800, 1000°C

(a) $Li_{30\text{ wt}\%}$ -SGIC at 280°C			(b) $Li_{30\text{ wt}\%}$ -SGIC at 280°C		
d (Å)	(hkl)	Intensity	d (Å)	(hkl)	Intensity
6.9841	2s 001	W	4.3694	5s 004	M
3.4609	3s 003	S	3.4889	3s 003	M
2.3391	2s 003	W	2.7489	5s 006	M
2.1443	G 110	S	2.4905	5s 007	W
1.7729	G 004	M	2.1364	G 100	S
1.2332	G 110	M	1.6765	G 004	M
1.1632	G 112	W	1.4923	3s 007	M
			1.2312	G 110	V.W
			1.1566	G 112	V.W
(c) $Li_{30\text{ wt}\%}$ -SGIC at 800°C			(d) $Li_{30\text{ wt}\%}$ -SGIC at 1000°C		
d (Å)	(hkl)	Intensity	d (Å)	(hkl)	Intensity
4.3456	5s 004	M	3.3570	G 002	V.S
3.3601	G 002	V.S	2.7424	5s 006	W
2.7572	5s 006	S	2.1346	G 100	S
2.1365	G 100	M	2.0322	G 101	M
2.0337	G 101	M	1.6722	G 004	W
1.4912	3s 007	W	1.2312	G 110	M
1.2312	G 110	M	1.1552	G 112	W
1.1553	G 112	W			

\*1s: stage 1, 2s: stage 2, 3s: stage 3, 4s: stage 4, 5s: stage 5 .....

\*\*V.S: Very Strong, S: Strong, M: Middle, D.M: Diffused Middle, W: Weak, V.W: Very Weak

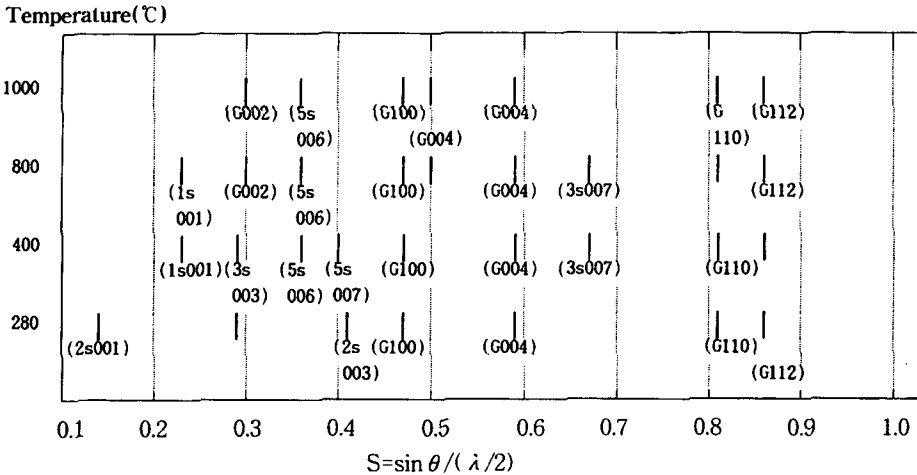


Fig. 5. Development of  $(hkl)$  reflections for the heat treated  $\text{Li}_{30 \text{ wt.}\%}$ -SGIC.  
 \*1s: stage 1, 2s: stage 2, 3s: stage 3, G: graphite.

보았다. 이들 결과는 Table 3에 요약하여 Fig. 5에 나타내었다. 이들 결과에서 280°C에서  $\text{Li}_{30 \text{ wt.}\%}$ -SGIC은 대부분의 1 stage는 사라지고 주로 2 stage와 3 stage를 형성하고 있었으며 DSC 결과에서 보인바와 같이 이때 많은 양의 리튬 원자가 발산한 것으로 여겨진다. 400과 800°C의 경우 주로 3 stage와 5 stage가 형성되었다. 이들 부분에서는 일부의 리튬이 흑연 층사이에 잔유되어 있어 잔유 화합물을 형성하고 있는 것으로 나타났다. 1000°C의 경우 대부분의 stage는 사라지고 5 stage가 나타났다.

2차 전지의 양극으로써의 기능은 1 stage의 화합물만을 요구하지 않는다. 충전전이 원활하게 이루어지려면 음극에 존재하는 리튬이 양극으로 이동할 수 있는 공간이 제공되어야 한다. 이들 공간은 탄소의 구조와 상호관련이 있으며, 또한 이러한 공간에 존재하던 리튬은 deintercalation이 잘 이루어져야 한다. 이러한 intercalation과 deintercalation 작용 메커니즘은 실제 전지로 구성하였을 경우 충전과 방전의 기능성과 관련이 있을 것으로 확실시 된다.

#### 4. 결 론

화학적 합성방법인 혼합 가압법에 의하여, Li-SGICs를 Li의 함유량에 따라 합성하였으며, 이들 합성된 화합물을 X-선 회절법 및 DSC 열 분석법을 이용하여 특성화하였다. X-선 회절 분석 결과에 의하면 리튬의 함유량이 증가함에 따라 낮은 stage가 관찰되었으나, 각각의 화합물들은 혼재된 stage를 가지고 있음이 나타났

다.  $\text{Li}_{30 \text{ wt.}\%}$ -SGIC의 경우 순수한 stage 1가 아닌 혼재된 화합물은 얻을 수가 있었지만 지배적으로 stage 1의 구조가 나타났다. 이러한 특성은 합성된 인조 흑연의 구조적 특성 때문으로 예상할 수 있다. DSC에 의한 열역학적 결과로부터 화합물에 대하여 엔탈피의 변화량( $\Delta H$ )과 엔트로피의 변화량( $\Delta S$ )을 구하였으며 이로부터 Li-SGIC의 발열반응과 흡열반응을 알 수 있다. 가장 낮은 stage가 형성된  $\text{Li}_{30 \text{ wt.}\%}$ -SGIC에 대하여 열적 변이가 일어나는 동안에 열적 안정성과 리튬의 발산 과정을 살펴본 결과, 각각의 온도에서 화합물은 완전한 deintercalation이 일어나지 않고 일부의 리튬원자가 흑연층사이에 잔유하고 있어 고온에서도 고차 stage가 유지되고 있음을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] M.W. Verbrugge and B.J. Koch, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 24.
- [2] E. Pele, C. Menachem, D. Bar-Tow and A. Melman, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) L4.
- [3] D. Guyomard and J.M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 937.
- [4] M. Jean, A. Tranchant and R. Messina, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 391.
- [5] M.W. Verbrugge and B.J. Koch, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 600.
- [6] M. Inaba, H. Yoshida and E. Ogumi, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2572.
- [7] X.K. Feng, Y.K. Chang and H.Y. Zhang, Seventh International Meeting on Lithium Batteries, Boston, U. S. A. (1994) p. 217.

- [ 8 ] M.J. Matthews, M.S. Dresselhaus, M. Endo, Y. Sasobe, T. Takahashi and K. Takeuchi, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 3099.
- [ 9 ] B. Scorsati, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2776.
- [10] G.E. Blongaen and E.C. Lewis, 22nd. Biennial Conf. on Carbon., San Diego, U. S. A. (1995) p. 823.
- [11] I. Kuribayashi, M. Yokoyama and M. Yamashita, Seventh International Meeting on Lithium Batteries, Boston, U.S.A. (1994) p. 1.
- [12] Z. Ogumi and M. Inaba, The First Korea-Japan joint Seminar on Advanced Batteries, Seoul, Korea (1996) p. 117.
- [13] F.J. Salzano and S. Aronson, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2978.
- [14] R. Nishitani, Y. Uno and H. Suematsu, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 6572.
- [15] N. Daumas and A. Herold, *C. R. Acad. Sci. Paries* (1969) 268.
- [16] K.K. Bardhan and D.D.L. Chung, *Carbon* 18 (1980) 303.
- [17] K. Youngshin and H.P. Boehm, *Z. Naturforsch.* 39a (1984).