

이차전지용 탄소재의 흑연화 분위기에 따른 표면미세구조와 전지성능에 미치는 영향

허 운 · 이정용 · 윤상영*

한국과학기술원 재료공학과

*(주)삼성SDI 기술본부 에너지 Lab.

The Surface Micro-structures with the Atmospheres in Graphitizing the Carbonaceous Materials for Rechargeable Batteries and Their Effects on the Cell Performances

Yoon Huh, Jeong-Yong Lee, and Sang-Young Yoon*

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon 305-701

*Energy Lab., Corporate R&D Center, Samsung SDI Co. Ltd., Chonan 330-300

(2000년 8월 2일 받음, 2000년 9월 4일 최종수정본 받음)

초 목 리튬이온이차전지의 부극재로 사용되는 탄소재인 비정질 탄소 (needle cokes) 에 B_2O_3 를 첨가하여 공기 중의 질소 분위기와 Ar 분위기에서 고온으로 흑연화 열처리를 하였을 때의 표면미세구조의 변화와 제 2상의 분포를 투과전자현미경으로 분석하였다. 또한, 전지용량, 전지효율과 같은 전지성능이 탄소재의 표면미세구조와 관련되어 있음을 고찰하였다.

Abstract Amorphous carbons (needle cokes), which are used as anode materials for lithium ion secondary batteries, were graphitized or heat-treated at high temperature in N_2 atmosphere and in Ar atmosphere, after adding B_2O_3 . After then, using transmission electron microscopy, their surface micro-structures and the formations and distributions of the second phases were analyzed. It was studied that such analyzed results were related to the cell capacities and efficiencies.

Key words : Graphitization, Lithium ion secondary batteries, Surface micro-structures, Hexagonal boron nitride, Cell performances

1. 서 론

최근 캠코더, 노트북 컴퓨터, 휴대용 전화기 등의 휴대용 전자기기는 급격히 소형, 경량화, 다기능화되고 있으며, 휴대할 수 있도록 개발됨에 따라 이에 대응하여 전원으로 사용되는 전지도 경량화와 더불어, 한번 사용하고 폐기해야 하는 일차전지에 비해 수백번 재충전하여 사용하는 이차전지 (secondary battery or rechargeable battery) 의 경제성과 고에너지 밀도화가 요구되어지고 있다.¹⁾ 리튬이차전지의 부극 활물질로서는 종래의 경우 리튬금속을 사용하여, 고용량 (3862mAh/g) 이면서 에너지밀도도 높아 소형, 경량화가 가능하였지만, 충·방전이 진행됨에 따라 리튬금속의 크기 (dimension) 가 변하고 리튬금속 표면에서 국부적으로 리튬이 석출하여 수지상 (dendrite) 이 성장하여 정극 (cathode) 과 단락되어 폭발 위험성과 같은 안전성 문제와 사이클 수명이 짧아지는 문제점 등이 있었다.²⁾ 그러나, 그 후, 리튬이온의 흡장 탈리 (intercalation · deintercalation) 가 가능한 탄소재를 부극 활물질로 사용하는 리튬이온 이차전지가 개발되어, 충·방전시 리튬이온의 이동만 생길 뿐 활물질은 원형을 유지함으로써 리튬 수지상 성장이 억제되어 사이클 수명이 향상되었을 뿐만 아니라, 비싼 리튬금

속을 사용하지 않기 때문에 생산 단가가 낮고 중금속 오염 물질의 배출이 없어 공해 문제가 해결될 수 있었다.^{3,4)}

현재 사용되고 있는 리튬이온이차전지용 탄소재는 결정학적 저결정성 탄소인 비정질 탄소 (amorphous carbon) 와 고결정성 탄소 (crystalline carbon) 인 흑연 (graphite) 으로 대별되며, 비정질 탄소는 주로 저온 소성 (800~1,500 °C) 에 흑연화가 가능한 이흑연화성 탄소 (graphitizable carbon or soft carbon) 와 흑연화가 일어나지 않고 바로 기화하는 난흑연화성 탄소 (ungraphitizable carbon or hard carbon) 로 구분된다. 이흑연화성 비정질 탄소는 흑연에 비해 약 600mAh/g의 고용량이고 저가인 장점이 있으나, 효율이 나쁘고 극판 제조의 성형성이 나쁜 단점이 있다.⁵⁾

한편, 붕소는 탄소의 기화율, 즉, CO_2 생성 속도를 감소시켜준다는 것이 보고되어 있고^{6~8)}, 흑연화 온도를 저하시켜 흑연 결정 성장의 촉매 역할을 하여 흑연화를 촉진하며^{9,10)}, 리튬이온의 uptake capacity를 증가시켜 전지용량을 향상시켜주는 효과가 있다고 보고되어 있다.^{11,12)}

이러한 부극 활물질인 탄소재의 표면미세구조와 형태에 따라 전지의 충방전에 따른 비가역 용량이 변하므로, 표면 구조를 제어하는 것에 의해 리튬이온이차전지의 충방전 용량, 반응의 가역성, 에너지 밀도, 사이클 수명, 효율 등의

전기화학적 부극 특성을 제어할 수 있다. 또한, 전지용 탄소로 사용되지 않는 저가의 비정질 탄소를 흑연화 처리를 하여 극판으로 제조하는 연구가 여러 군데에서 진행되고 있다.¹³⁻¹⁷⁾

따라서, 본 연구에서는, 이흑연화성 탄소인 상업용 하소 needle cokes에 붕소 화합물인 B_2O_3 를 첨가하여 흑연화 처리를 하였을 때, 표면미세구조의 변화를 분석하여 전지성능에 어떤 영향을 미치는지를 분석·연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구의 실험에서 사용된 탄소재의 원료는 raw cokes를 rotary kiln에서 $1,400^\circ\text{C}$ 까지 하소(calcination) 처리한 상업용 needle cokes이고, 이를 $15\sim 20\mu\text{m}$ 의 크기로 분쇄 및 분급하여 분말을 제조하였다. 제조된 분말을 다음과 같은 방법으로 흑연화 처리를 하여 3종류의 분말시료로 제작하였다.

No-B 시료는 하소 처리된 cokes를 공기 중에서 $2,700^\circ\text{C}$ 의 고온으로 흑연화 열처리한 시료로써, 산화붕소(B_2O_3)가 첨가되어 흑연화 처리한 나머지 2개의 시료와 비교하기 위한 표준시료(standard sample)이다.

B-Ar 시료는 하소 처리된 cokes에 B_2O_3 를 첨가하여 섞은 후, 아르곤(Ar) 분위기에서 1시간 동안 $2,700^\circ\text{C}$ 로 흑연화 열처리한 시료이다. 이 때, 첨가된 B_2O_3 의 양은 6.38wt%이고, 이는 B만 고려하였을 때 2.2mol%이다. 또한, B_2O_3 는 $1,500^\circ\text{C}$ 이상에서 휘발되어 나오는 성질이 있기 때문에, 이를 최대한 억제하기 위하여 뚜껑이 있는 통기성이 낮은 흑연로(graphite crucible)를 사용하였고, 흑연 felt로 막아 분말부유 및 B_2O_3 휘발을 최대한 억제한 상태에서 흑연화를 진행하였다.

B- N_2 시료는 하소 처리된 cokes에 B_2O_3 를 첨가하여 섞은 후, 공기(N_2 분위기) 중에서 B-Ar 시료와 동일한 방법으로 흑연화 열처리한 시료이다. 이상의 3개의 분말시료들의 흑연화 공정에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

또한, 3개의 분말시료들의 전기화학적 성능을 분석하기 위하여 전지용량(coulombic cell capacity), 전지효율(cell efficiency)을 측정하였다. 전지용량의 단위는 mAh/g으로써, 리튬이온이 흑연으로 흡장(intercalation)될 수 있는 양을 나타낸다. 전지효율의 단위는 %로써, 초기 충전용량에 대한 방전용량의 비율로써, 리튬이온이 얼마나 가역적으로 흑연에 흡장·탈리(intercalation·deintercalation)할 수 있는지를 나타낸다.

3개의 분말시료들을 구리 박판(Cu foil)에 코팅한 후, 극판(electrode)으로 만들어, 리튬대극을 이용한 2극 반전지 테스트(half cell test)로 전지용량 및 전지효율을 측정하였다. 이 때, 전해액은 EC/DMC(ethylene carbonate/dimethylene carbonate)이었으며, 전류밀도는 30mA/g 이었고, 일본 Toyo사의 충·방전기를 사용하였다.

또한, 결정자(molecular cluster)의 크기 L_c 를 X선 회절법(XRD: X-ray diffraction)으로 평가하였다. 사용된 X선은 단파장 $\text{Cu-K}\alpha$ 선($\lambda=1.5402\text{\AA}$)이고, XRD 피크의

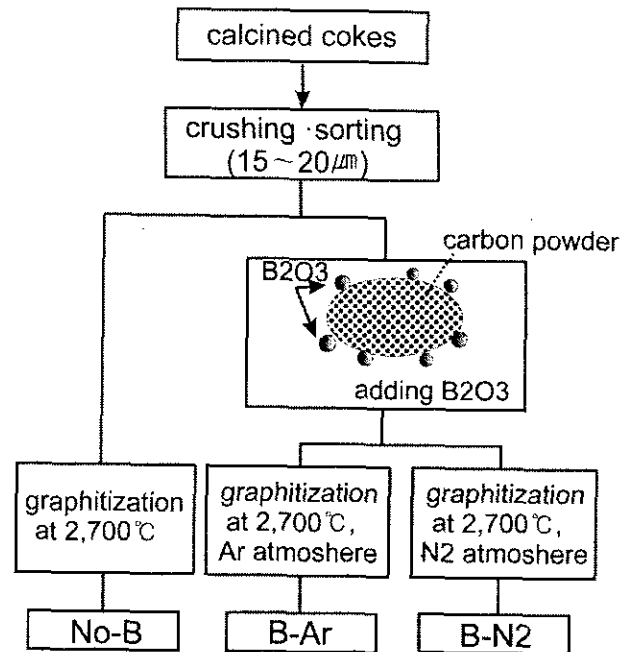


Fig. 1. Schematic diagram of an Acheson type furnace and the processing of graphitization of carbonaceous materials.

반가폭(FWHM; full width half maximum)과 결정자 크기의 반비례 관계의 학진법(學振法)의 관계식으로부터 결정자의 크기를 계산하였다.¹⁸⁾

분말시료들의 표면미세구조를 분석하기 위하여 투과전자현미경(TEM: transmission electron microscopy)용 분말시료들을 제작하였다. 투과전자현미경 연구를 위한 시료는 모두 충·방전 전으로써, 흑연의 층간에는 리튬이온이 흡장되어 있지 않은 상태이다. 흑연화 처리한 분말 입자들은 $3\sim 60\mu\text{m}$ 정도의 입도 분포를 가지므로, 관찰가능한 $1.0\mu\text{m}$ 이하의 크기로 만들기 위하여 막자 사발 안에서 적당히 잘게 분쇄하였다. 다음으로 분쇄된 분말시료들을 분산매(dispersion solvent)인 에탄올에 투입하여 초음파 세척기(ultra sonic)를 사용하여 분말 입자들이 분산액에 고루 분산되게 하였다. 그리고 나서, 여과지 위에 carbon support film 200 mesh grid를 놓고, 스포이트로 분산액을 그리드 위에 한 방울 또는 두 방울 떨어뜨려 건조시켰다. 이 때, 분말 입자들이 서로 뭉칠 틈이 없도록, 분산매에 투입하는 분말의 양을 적당히 조절해야 한다.

여기에서 사용된 carbon support film 200 mesh grid는 직경 3mm인 Cu 그리드에 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 정도 크기의 미세한 구멍이 있고 여기에 얇은 탄소 지지막이 있는 200 메쉬 크기의 그물망 형태의 그리드이다. 이 그리드 위에 분산매를 떨어뜨리면, 분말 시료들이 겹쳐지지 않게 고루 분산되어 놓여 있게 된다.

한편, TEM 연구를 하기 위하여 사용된 장비는 JEM 2000EX(JEOL사) 투과전자현미경으로써, 흑연화 탄소분말의 표면미세구조를 분석하였다. JEM 2000EX 투과전자현미경의 필라멘트(filament)는 LaB_6 이고, 200kV 에서 동작되며 점 분해능(point resolution)은 0.21nm 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분위기에 따른 붕소 화합물의 형성

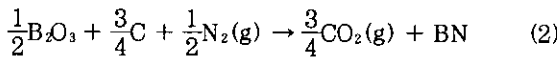
B₂O₃가 첨가된 2개의 시료(B-Ar, B-N₂)는 고온(2,700℃)에서 흑연화 열처리를 할 때, boron carbide(B₄C) 또는 hexagonal boron nitride(h-BN)와 같은 붕소 화합물이 흑연화 과정 중에 생성된다.^{19,20)}

B-Ar 시료는 다음의 반응식에 의하여 B₄C가 시료 내에 형성된다.



첨가된 B₂O₃의 양이 적기 때문에, 2,700℃, Ar 분위기에서 흑연화 열처리를 하면, CO₂는 기화되어 빠져 나가고, B₄C의 B 원자는 흑연 내로 치환고용되어 들어가므로, 흑연화된 탄소 및 흑연화되지 않은 비정질 탄소가 1기압 하에서 존재하게 된다.

한편, B-N₂ 시료는 다음의 반응식에 의하여 BN이 흑연층 부근에 생성되는데, 이 때의 N₂의 source는 공기(air) 중의 질소이며, 2,700℃의 고온에서 열처리를 하였기 때문에, 열역학적으로 h-BN이 생성된다.



B-N₂ 시료에서도 B₄C가 생성되지만, B-Ar 시료에서와 같이 B 원자는 치환고용되어 들어가고 h-BN이 주로 생성된다.

3.2. 전기화학적 성능 결과

분말시료 3개에 대한 전지용량(cell coulombic capacity), 전지효율(cell efficiency) 및 결정자의 크기(L_c)를 Table 1에 나타내었다.

Table 1로부터 B₂O₃를 첨가한 2개의 시료들의 전지용량이 B₂O₃를 첨가하지 않은 표준시료 No-B보다 크다는 것을 알 수 있다. 이는 B 첨가에 의한 흑연의 결정화도 증가에 따른 전지용량 향상으로 분석된다.²¹⁾ N₂ 분위기에서 흑연화 열처리한 시료인 B-N₂가 Ar 분위기에서 흑연화 열처리한 시료인 B-Ar보다 전지용량이 낮다는 것을 보여주는데, 이는 h-BN과 같은 절연체의 제 2상의 생성량만큼 전지용량 감소를 가져왔기 때문이다.

3.3. 표면미세구조와 제 2상의 분포에 관한 투과전자현미경 분석

Fig. 2는 3개의 분말시료에 대하여 각각 25,000배, 20,000배, 20,000배 확대한 명시야상(bright field images) Table 1. The electrochemical data (or the cell performances) and L_c of each powder sample.

Sample	Capacity (mAhg ⁻¹)	efficiency (%)	L _c (Å)
No-B	326 ~ 331	88.7 ~ 89.7	949
B-Ar	342 ~ 347	91.8 ~ 92.2	1065
B-N ₂	332 ~ 337	90.2 ~ 92.0	1140

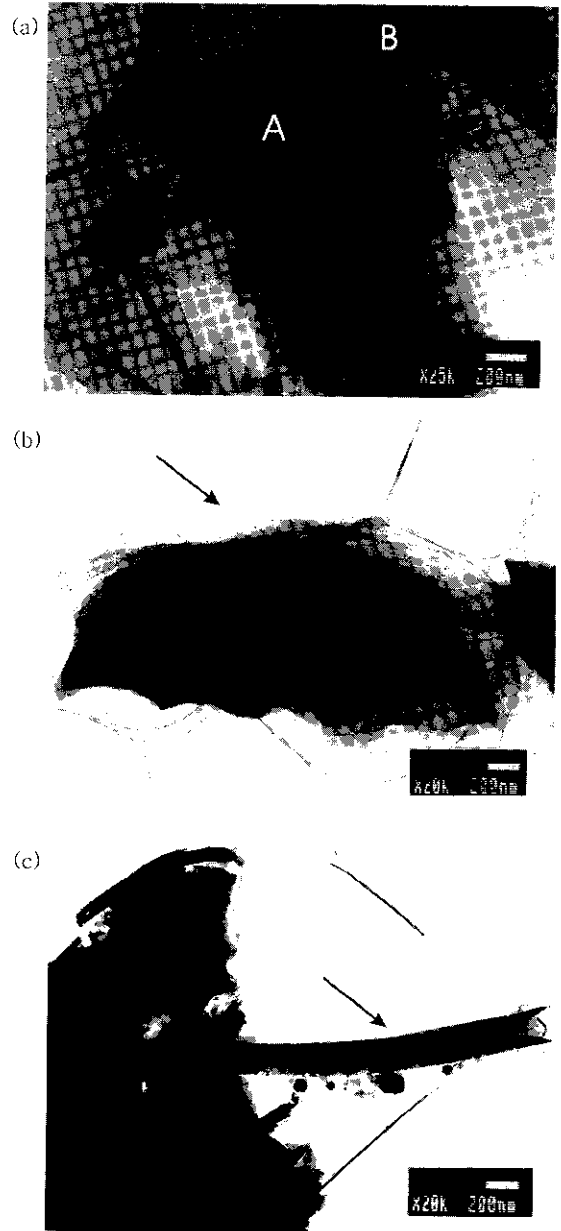


Fig. 2. TEM bright field images of (a) No-B sample, (b) B-Ar sample, (c) B-N₂ sample.

이다. 3개의 분말시료 모두에서, (a)의 A, B부분에서와 같이 겹쳐 길게 보이는 것들이 결정화된 002 면의 흑연층들이다. 나머지 부분은 흑연화되지 않고 남아있는 cokes이거나, 결정화된 흑연을 002 정대축이 아닌 다른 방향에서 보았을 때의 모습이다.

Fig. 3은 No-B 시료의 고분해능상(HRTEM image)이다. 표면에 흑연화된 002 면의 흑연층이 보이지만, 전체적으로 구부러져 있어 완전한 흑연화가 일어나지 않아서, well-defined structure가 아닌 turbostratic 구조를 나타냈다.

Fig. 4는 B-Ar 시료의 고분해능상이다. (a)는 Fig. 2. (b)의 화살표가 가리키는 부분에서 확대하여 얻은 고분해

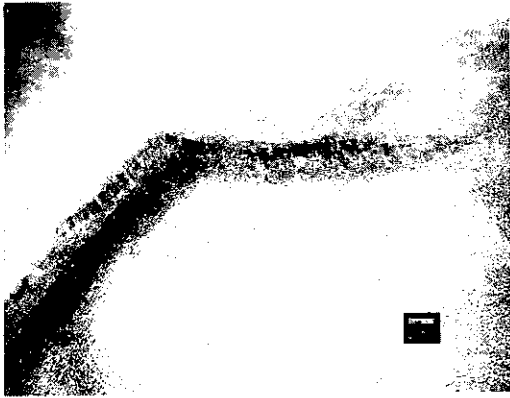


Fig. 3. HRTEM image of No-B powder sample.

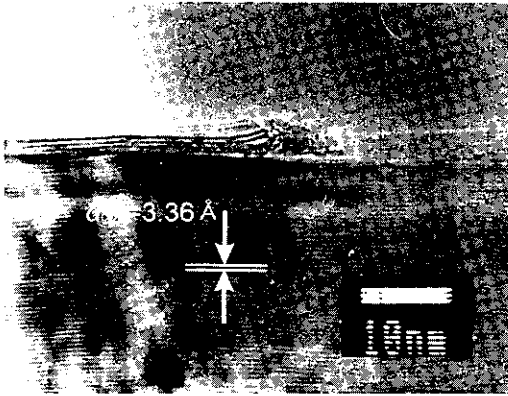
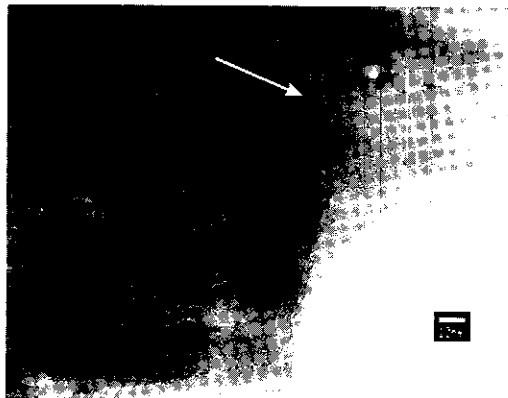


Fig. 4. HRTEM image of B-Ar powder sample.

능상으로써, 화살표가 가리키는 부분에 onion ring or loop structure의 조직이 입자의 edge에 형성되어 있다. (b)에서는 well-defined structure의 흑연층과 흑연층 표면에 edge가 형성되어 있다. 이러한 onion ring or loop structure의 조직과 표면에 형성된 edge는 전지 효율을 향상시키는 원인으로 작용한다("edge shield effect").²¹⁾

Fig. 5는 Fig. 2. (c)의 화살표가 가리키는 부분에서 얻은 제한시야회절상이다. Fig. 5를 색인한 내용이 Table 2에 있다. Fig. 5와 Table 2를 살펴보면, A~D부분은 <002> 방향으로 우선 배향된 흑연의 결정자들로부터 나온 <002> 정대축의 회절상이고, E~H부분은 <100> 정대축, 즉, 탄소 육각기둥의 edge 면으로 입사하는 전자빔에 의하여

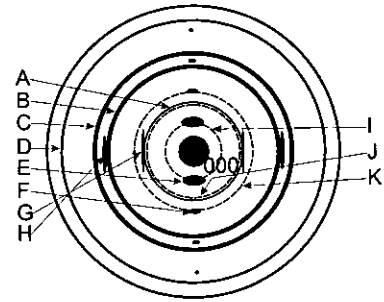
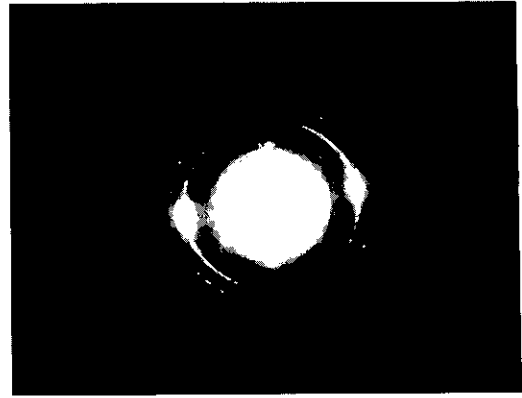


Fig. 5. Electron diffraction pattern of B-N₂ powder sample.

얻은 회절상이다. 따라서, 이러한 회절상은 같은 전자빔의 방향에 대하여, 흑연의 (002) 면이 수직인 결정자들의 micro-domain과 평행한 결정자들의 micro-domain이 함께 있는 것으로 분석된다.

또한, h-BN도 존재하는데, 이는 첨가된 B₂O₃와 공기 중의 N₂가 반응하였기 때문이다. h-BN의 구조는 Fig. 6과 같이 흑연과 비슷한 결정 구조를 하고 있다. 격자 형태는 primitive hexagonal이고, 기저는 붕소 원자가 000, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$ 에 위치하고, 질소 원자가 $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, 0에 위치하고, 격자 상수는 $a=2.504 \text{ \AA}$, $c=6.656 \text{ \AA}$ 으로써 흑연의 격자 상수와도 거의 비슷한 값을 보이고 있다. Fig. 5와 Table 2에서 B, C, D부분과 J부분은 <002> 정대축에서 나오는 h-BN의 회절상인데, 흑연의 회절환과 거의 같은 반경을 가지고 있다. 또한, I, K부분은 002, 004 회절환으로써 흑연에서의 회절상과는 달리 환 모양을 하고 있는데, h-BN이 적은 양으로 존재하기 때문에 h-BN으로부터 나오는 회절빔의 세기가 약하여 가는 선으로 나타난다. h-BN에서 나오는 회절상은 모두 환 모양을 하고 있는데, 이는 우선배향을 가진 흑연과는 달리 나노 스케일의 다결정(nano-structure)으로 존재함을 알 수 있다. 실제로 Fig. 7. (a)의 고분해능상에서 이러한 nano-structure 형태의 h-BN이 흑연층의 edge 면 근처에 존재하는 것이 보이고, (b)에서는 흑연층 표면 윗부분에 h-BN으로 보이는 물질이 nano-structure로 존재하는 것도 관찰된다.

3.4. 표면미세구조와 전지성능과의 연관성 비교

전지성능에 대한 실험결과(Table 1)를 표면미세구조의 측면에서 볼 때, 다음과 같은 경향을 알 수 있다. B₂O₃가 첨가되어 B₄C나 h-BN이 생성된 시료들(B-Ar, B-N₂)은

Table 2. Indexing of Fig. 6.

d_{hk} (Å)	material	hkl	literature value	
A	2.14	graphite	1 0 0	2.139 Å
B	1.24	h-BN	1 1 0	1.252 Å
		graphite	1 1 0	1.234 Å
C	1.07	h-BN	2 0 0	1.084 Å
		graphite	2 0 0	1.070 Å
D	0.81	h-BN	2 1 0	0.820 Å
		graphite	2 1 0	
E	3.36	graphite	0 0 2	3.360 Å
F	1.68	graphite	0 0 4	1.678 Å
G	2.14	graphite	1 0 0	2.139 Å
H	1.24	graphite	1 1 0	1.234 Å
I	3.34	h-BN	0 0 2	3.328 Å
J	2.20	h-BN	1 0 0	2.169 Å
K	1.67	h-BN	0 0 4	1.664 Å

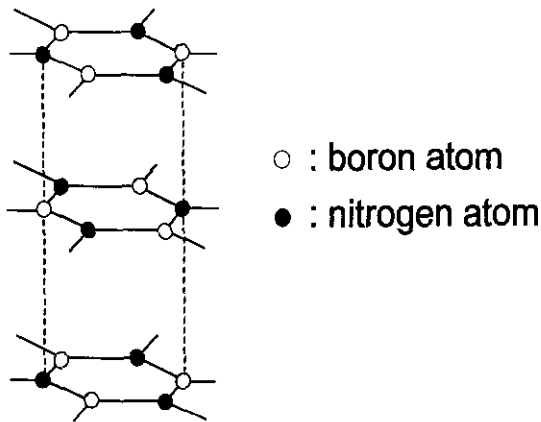


Fig. 6. The crystal structure of h-BN.

B₂O₃가 첨가되지 않은 No-B 시료보다 전지용량이 크다는 것을 알 수 있는데, 이는 B 원자를 첨가하여 흑연화를 하면 L₀, L_n가 증가되면서, 결정화도가 증가하여 리튬이온의 uptake capacity를 증가시켜주는 효과 때문이라고 볼 수 있다.^{11,12)} 또한, B,C나 h-BN의 생성은 흑연화 온도를 저하시켜 흑연 결정 성장의 촉매 역할을 하여 흑연화를 촉진하는 것으로 알려져 있다.^{9,10)} 이런 사실을 Table 1에 있는 XRD 분석에 의한 결정자 (molecular cluster) 의 크기 (L_c)로부터 관찰할 수 있었고, 또한, 고분해능상으로부터도 그러한 결과를 확인하였다. Fig. 4.(b)와 7.(b)에서 볼 수 있듯이, B-Ar 시료와 B-N₂ 시료가 Fig. 3의 No-B 시료보다 흑연화가 더 진행되어 표면에 두꺼운 흑연층과 well-defined structure를 가지는 것을 알 수 있다.

B-Ar 시료의 전지용량이 B-N₂ 시료보다 크다는 것을 알 수 있는데, 이러한 현상의 원인을 표면미세구조 측면에서 고찰해 보면 흑연층의 edge 면 부근에서 h-BN이 성장하기 때문이다. h-BN은 흑연과 유사한 구조를 하고 있으나 (Fig. 6), 절연체이므로 리튬이온의 흡장이 되지 않고 도전성이 떨어지고, 또한, h-BN이 흑연의 edge 면으로의 리튬이온의 이동, 즉, 흡장·탈리를 방해하기 때문에 B-N₂

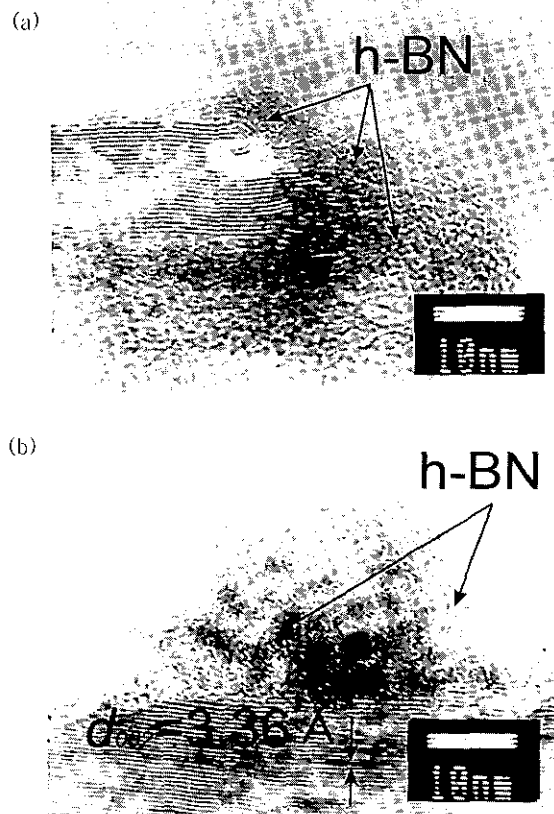


Fig. 7. HRTEM image of B-N₂ powder sample.

시료의 전지용량이 낮다. 실제로 이러한 흑연층의 edge 면에서의 h-BN의 생성 분포를 Fig. 7에서 관찰할 수 있었다.

이러한 흑연층의 edge 면에서의 h-BN의 성장은 전지효율의 감소에도 영향을 미친다. Table 1에서 B-Ar 시료와 B-N₂ 시료의 전지효율을 비교해보면 알 수 있는데, Fig. 7에서 볼 수 있듯이, h-BN의 생성 분포 형태가 nano-structure의 불균일성을 가지고 있으므로, 리튬이온의 흡장·탈리가 어렵기 때문에 초기 충전에 비해 방전량이 낮으므로, 전지효율이 감소된다. 그러나, 이러한 전지효율의 감소

원인을 단지 표면의 미세구조와 비교하는 것은 문제가 있다. 즉, 전지효율은 전해액의 분해 반응, 전해액의 종류, 전지 내부의 고상/액상 계면에서 생성되는 가스와 부도체막(passive film) 등 표면미세구조 이외의 여러 가지 인자로 부터 영향을 받을 수 있기 때문이다.

또한, 흑연화 처리 중에 형성된 Fig. 4에서와 같은 loop structure (또는 onion ring structure), edge 면 표면 노출 등은 전지효율을 증가시켜 주는데, 이러한 효과를 "edge shield effect"라고 한다. edge shield effect라는 것은 리튬이온의 전해액으로의 상호 흡장(co-intercalation)이 흑연의 edge 면으로 인해 감소하기 때문에 전지효율이 커지는 효과이다.²¹⁾

5. 결 론

본 연구에서는 리튬이온이차전지용 부극재로 사용되는 탄소재 분말시료에 관하여 투과전자현미경을 이용하여 그 전지성능을 비교, 연구하였다. 특히, 이흑연화성 비정질 탄소인 cokes를 하소 처리한 후, B₂O₃를 첨가하여, N₂, Ar 분위기에 따라 흑연화 열처리한 3개의 분말시료에 대하여 전지용량과 전지효율과 같은 전지성능과 표면미세구조를 관련하여 고찰하였다.

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1) Ar 분위기에서 흑연화 열처리한 시료에서는 B,C가 탄소재 내부에 형성되었으나, B 원자가 흑연 내로 치환고 용되었고, N₂ 분위기에서 흑연화 고온 열처리한 시료에서는 h-BN이 주로 형성되었다. 이러한 붕소 첨가의 영향이 흑연 결정자 성장을 촉진하는 것을 고분해능상으로 분석하였다.

2) 절연체의 h-BN의 형성은 전지용량을 감소시킨다.

3) edge 면 근처에서의 h-BN의 성장은 전지효율 감소의 원인이 되었다.

4) 흑연층의 edge 면 노출과 onion ring 등의 loop structure의 표면 구조는 전지효율 증가의 원인이 되었다.

감사의 글

본 연구는 공업기반기술개발사업의 일부인 (주)삼성SDI의 위탁과제 및 과학기술부의 국가자정연구실 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. K. M. Abraham, *Electrochim. Acta*, **38**(9), 1233

(1993).

2. S. B. Brummer, K. M. Abraham, V. R. Koch and G. L. Holleck, *Final Report, Contract 4503510 to Lawrence Berkeley Lab. by EIC Lab. Inc.* Aug. (1980).
3. B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2776 (1992).
4. 학술진흥회법(學術振興會法: Gakushinoh), *JSPS, Japan*, (1963).
5. JP3-144547(Sharp), JP04-370662(Mitsubishi) etc.
6. T. Sogabe, T. Matsuda, K. Kuroda, Y. Hirohata, T. Hino and T. Yamashina, *Carbon*, **33**, 1783 (1995).
7. T. Sogabe, K. Nakajima and M. Inagaki, *J. Mater. Sci.*, **31**, 6469 (1996).
8. T. Sogabe, O. Okada, K. Kuroda and M. Inagaki, *Carbon*, **35**, 67 (1997).
9. C. E. Lowell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 142 (1967).
10. L. E. Jones and P. A. Thrower, *Carbon*, **28**, 239 (1990).
11. C. William, E. P. Thomas, O. Cariva and G. P. Garlo, *Carbon*, **33**, 367 (1995).
12. T. Hagio, M. Nakamizo and K. Kobayashi, *Carbon*, **27**, 259 (1989).
13. S. Yata, *Synthetic Met.*, **38**, 185 (1990).
14. J. R. Dahn, *Science*, **270**, 590 (1995).
15. Y. Liu, *Carbon*, **34**, 193 (1996).
16. A. Wilson and J. R. Dahn, *J. electrochem. Soc.*, **142**, 326 (1995).
17. 윤상영, 류재율, 심규윤, 김상진, 최완욱, 한국재료학회 춘계발표회, (1998).
18. 일본학술진흥회 117 위원회(日本學術振興會 117 委員會), *Tanso(炭素)*, **36**, 25 (1963).
19. T. B. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto and L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., APDIC.
20. R. A. Robie and D. R. Waldbaum, *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15K and One Atmosphere Pressure and at Higher Temperatures*, U. S. Government Printing Office, Washington D. C. (1968).
21. J. R. Dahn, et al., *Phys. Rev.*, **B45**, 3773 (1992).