

리튬 2차 전지용 탄소재

윤성호·박철완*·오승모*

한화종합화학(주) 중앙연구소, *서울대학교 공과대학 응용화학부

1. 서론

탄소재는 전사시대 이래 인류의 생활에 가장 밀접하게 사용되어져 온 소재이며, 18세기의 산업발전에 도철강의 대규모 생산, 증기기관의 연료원으로 사용되어진 중요한 소재이다. 현대에는 탄소재의 다양한 물리적 화학적 성질을 이용하여 우주·항공분야, 원자력, 반도체, 생체재료, 중화학, 자동차 등의 전 산업분야에 가장 중요한 핵심부품, 구조재 및 치구재로서 사용되어지고 있다.

전지재료로서 탄소재는, '80년대 중반까지 주로 전도성이 없는 무기 산화물계 전지 활물질의 도전재로 사용되어져 왔으며 이런 탄소 도전재의 물성에 의해 전지의 성능이 크게 영향 받는 것이 최근의 연구로 알려져 있다. 전지용 활물질로 상용되어 사용된 최초의 예는 일본의 Matsushita 전기공업이 생산하는 탄소 플루오르타입의 리튬 1차 전지의 정극 활물질로 사용되어진 것을 들 수 있다. 1991년에 일본의 소니 에너지테크(주)에 의해 상용화된 리튬 이온 이차 전지는 푸란계 고분자를 1300 - 1400°C의 온도에서 탄화하여 제조한 Hard carbon을 부극 활물질로 사용함으로써 새로운 전지 활물질로서 탄소재의 위치를 중요시 하는 계기가 되었다. 전지 및 유사 에너지원의 활물질로 사용되는 탄소재의 예로는 리튬 이온 2차 전지와 리튬 이온 계 고분자 전지와 전기 이중층 캐파시터(Electric double layered super capacitor; EDLC)를 대표적으로 들 수 있다. 그러나 전지 활물질용 탄소재는 탄소재의 결정격자 내 또는 공극을 이용하여 Li-ion을 가역적으로 Doping/dedoping 하는 반응 기구를 사용하나, 전기 이중층 캐파시터의 경우는 탄소의 전도성 표면을 이용하여 전기 이중층의 형성과 해체를 가역적으로 이용하는 반응기구로서 서로 다른 반응기구를 이용하고 있다.

리튬 2차 전지에 사용되는 탄소재는 안정적으로 리튬 이온을 가역적으로 Doping/dedoping 하는 용도로 채택되었다. 최근에는 리튬 2차 전지의 급속한 발달로 전지의 용도가 세분화 되면서 전지의 용례 (예를 들면, Electric Vehicle(EV), Cellular phone, MD, Notebook computer, Load leveling system, 등)에 따라 고율 충방전, 고용량, 장기 사이클 안정성과 같은 다양하면서도 고성능에 대한 요구가 증대되고 있다. 특히, 고율 충방전(High rate charging-discharging capability) 특성은 일차적으로 활물질 탄소재의 미세구조(Microstructures), 미세구조의 배향(Orientation) 및 형상(Morphologies), 전기 화학적 특성(Electrochemical properties) 등에 영향 받으며, 이차적으로는 전지의 전극 라미네이트의 구조 (예를 들면, 활물질의 혼련, 기공 분포, 극판 두께, 구성 성분, 등) 에도 상당한 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

리튬 2차 전지 활물질용 탄소재의 사용 동향은 '91-'97 사이에 주로 사용되던 Mesocarbon microbeads, Mesophase pitch based carbon fibers, Needle cokes 등의 고가의 인

조 흑연계의 사용과 더불어 보다 고용량이며 저가의 흑연화 코크스 등의 탄소재로 전이하는 경향을 보이고 있다. 그러나, '97년까지 리튬 이온형의 소형 전지는 상기의 인조 흑연계가 65%, Hard carbon 계가 35%의 비율로 대부분을 차지하고 있다. EV 등의 대형 리튬 2차 전지용으로는 인조 흑연계의 재료와 더불어 저온 소성탄, Hard carbon, PAS, PPP의 저온소성탄 등이 활발히 연구되고 있으며, 향후 보다 대형 전지에의 다양한 물성 요구를 만족시키고 값이 싸며, 고용량을 구현할 수 있는 새로운 탄소재의 연구가 일본을 중심으로 활발히 진행되어지고 있다.

본 발표에서는 리튬 2차 전지 활물질용 탄소재의 최근의 연구동향에 대해 간단히 정리하고, 미세구조가 다른 탄소재들이 발현하는 전기화학적 특성에 대해 언급하고자 하였다.

2. 본론

탄소재가 리튬 2차 전지의 부극용 활물질로서 갖추어야 할 기본적인 물성은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- a. Very rapid Li-ion doping/dedoping electrochemical reaction rates
- b. Very rapid Li-ion diffusion rate in the materials
- c. High Li-ion doping capacity
- d. 100% coulombic efficiency of discharging/charging
- e. All over the surface should be covered with a very stable and uniform SEI
- f. The dedoping potential should be sufficiently low and constant
- g. Very stable in a convenient electrolyte in the actual potential range
- h. Compatible with binder
- i. Mechanically strong during the Li-ion doping/dedoping
- j. Easy to be coated on the current collector
- k. Sufficiently electron-conductive
- l. Easy to be available with a reasonable price

탄소 재에 따라 상기 물성에 상당한 차이를 보이고 있으며, 현재 주로 사용되고 있는 흑연화 MCMBs와 MCFs는 타 탄소재에 비해 상기의 물성을 비교적 고르게 만족 시켜 주는 것으로 알려져 있다.

2.1. 흑연계 (Graphitized carbonaceous materials)

흑연계 탄소재는 천연흑연과 인조흑연으로 대별되며, 이론적으로 372 mAh/g의 충전용량을 나타내며 이때 Lithiated graphite의 화학적 시성식은 C_6Li 의 조성을 지닌다. 탄소 내에 존재하는 Li⁺는 층간 삽입 반응(Intercalation)을 통해 흑연질 층간(Graphitic inter-

layers)에 존재하게 된다. Li^+ 의 층간 삽입 반응은 고상 확산 (Solid state diffusion)에 의해 이루어지기 때문에 액상에서 진행되는 확산 (Liquid phase diffusion) 표면반응 및 EDLC에 사용되는 전기 이중층 형성반응(Electric double layered charging reaction)보다 1/100 이하의 반응 속도를 나타내는 비교적 느린 전기화학 반응으로 분류된다. 서론에서 언급한 바와 같이 층간 삽입반응의 열역학적으로는 탄소재의 나노 스케일의 미세구조 및 미세구조의 배향성에 의존하게 되는 반면에 속도론적으로는 나노 스케일의 미세구조 및 배향성 뿐만 아니라 탄소재의 크기와 형상 (Morphology)에도 상당한 의존성을 보인다. 인조 흑연계 탄소재는 천연흑연과 유사한 Long range order를 가지는 적층 구조를 지니고 있으므로 Li^+ 의 층간 삽입 및 탈리반응이 진행될 때 stage라고 부르는 초격자 구조를 (예를 들면, dilute 1-, 4-, 3-, 2L-, 2-, 1-stages) 경유하게 된다. 이러한 여러 초격자 구조는 각기 독립적인 상으로 Gibbs free energy에 따라 흑연질 층간에 혼재하므로 다단의 전위 Plateau가 연속되는 충방전 프로파일로 나타난다 (Fig. 1).

흑연계 탄소재의 경우 미세구조의 차이에 따른 리튬의 저장량에 대한 연구와 전기 화학적 특성에 대한 연구는 거의 진행되지 않은 실정이며, 단지 흑연계 탄소재 특성 평가에 사용되어온 적층 및 결정자의 크기, 층간거리 (L_c , L_a , d_{002}), 흑연화도(P) 등과의 상관 관계를 살펴보는 것으로 진행되어 왔으며 일반적으로 결정자가 크고 흑연화도가 우수한 흑연재가 고용량을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나 결정자 및 흑연화도를 나타내는 분자의 클러스터가 2차적으로 형성하는 Micro-domains 및 Domains가 저장량 등 제 물성에 미치는 영향은 아직 이루어지지 않고 있으므로 다른 원료로 제조한 흑연재들은 이런 결정자 및 흑연화도가 유사하더라도 다른 용량 및 다른 물성을 나타내는 경우가 빈번히 있어 단지 결정자의 크기 및 흑연화도만으로 인조 흑연의 물성을 일률적으로 정리할 수 없다. 인조 흑연재의 경우, 본격적인 흑연화가 진행되는 2500 °C 이상의 흑연화 처리 시에는 흑연화도의 증가와 함께 계속적인 용량의 증가가 일어나므로 동일한 원료로 제조한 흑연재의 경우 열처리 온도가 높아짐에 따라 가역용량은 커지게 된다.

형상에 따른 특성으로는 인편상 흑연 (천연 흑연, Needle cokes, PCG 등)과 구상 흑연 (MCMBs, SMC 등), 섬유상 흑연 (Milled MCFs, VGCFs)로 분류할 수 있다. 사이클 안정성의 경우, 인편상 흑연과 섬유상 흑연은 비교적 좋은 사이클 안정성을 가지지만 구상 흑연은 좋지 않은 사이클 안정성을 나타낸다. 그러나 인편상 흑연의 경우 전극 라미네이트를 성형할 때 가공성이 낮은 결점이 있으며, 재료의 높은 이방화도에서 기인하는 전극 라미네이트의 불균일성으로 배터리 내의 전압 및 전류 분포의 편재화가 우려될 수 있다. 일반적으로 Li^+ 확산의 이방성이 낮은 구상흑연이 배터리 내의 전압 및 전류 분포의 균일성의 유지에는 유리하다고 생각되어지고 있다. 섬유상 흑연재료인 Milled MCFs의 경우, 주된 Li-ion flows가 섬유축과 평행하게 이루어지므로 리튬 이온의 확산이 용이하여 고율 충방전성이 우수하고, 라미네이트의 균일성은 인편상 흑연으로 만들어진 것보다 높으며 장기 사이클 안정성도 상당히 좋은 것으로 보고되고 있다. 그러나 비교적 고가이며 재료의 충전성을 높이기 위한 고압 Roll-pressing 후 코팅 막이 이완하는 현상이 문제 시 된다.

현재 흑연계 탄소재의 연구동향은, 고용량화와 고사이클성, 고저온특성 등으로 집약할 수 있다. 고용량화를 위한 연구는, 첫째 Li^+ 저장될 수 있는 사이트의 수를 늘려서 용량을 개선시키고자 하는 것과, 둘째 초기 수 사이클 이내 (주로 첫 사이클에 집중되어 있다.)에 일어나는 전해질 분해반응과 비가역적인 Li^+ 의 저장반응을 줄임으로써 실제 사용할 수 있는 용량을 개선시키고자 하는 것이다. 흑연계 재료의 고용량화를 위해서 흑연화 온도의 상승 (인조흑연), 다른 종류의 탄소재료나 미량의 금속 화합물을 수식하는 방향(천연 및 인조흑연)으로 진행되고 있으며, 많은 연구결과가 보고되고 있다.

용량을 개선하기 위한 첨가제로서는 주로 보른계 화합물이 사용되어지며 MCF의 경우 B_2C 의 첨가에 따른 흑연화도의 상승으로 330mAh/g 이상의 고용량화가 보고된 바 있다. 또 Hitachi 제작소가 제조한 Ag-dispersed graphite의 경우는 용량 향상(20%향상)과 함께 기존의 흑연계 재료를 능가하는 사이클 안정성을 보이는 것으로 보고하였다[2]. 전자의 경우는 탄소재의 리튬 층간 화합물을 형성할 수 있는 사이트를 증대 시켜 용량을 개선한 예이며, 후자는 탄소재 간의 내부저항을 감소시켜 용량 및 사이클성을 증대 시킨 예로 볼 수 있다. 특히 주목되는 것은, 흑연계의 이론적 충전용량인 372mAh/g을 능가하는 방전 용량을 나타내는 흑연재가 최근 특허 및 문헌에 발표되고 있는 점이다. 일본의 Osaka gas Co.는 최근 등록된 국제 특허에서 천연흑연의 표면(?)을 미량의 인조흑연으로 개질 하여 380 - 440mAh/g의 초기 방전용량을 나타내는 탄소재의 제조를 보고하였다. 그러나 구체적으로 어떤 원인에 의해 용량이 증대되었는가에 대한 해명은 이루어지지 않고 있다. 실제 상품화된 PCG(Pitch-coated graphite)는 기존의 흑연재를 인조 탄소재로 개질 한 것으로 기존의 탄소재의 초기 방전용량보다 약 10%정도의 용량 개선을 나타내며 초기 효율도 5%정도 증가하였다. 현재 리튬 2차 전지용으로 상용화되어 있는 구상흑연은 Osaka gas의 MCMBs 시리즈와 Kawasaki steel의 KMFC가 대표적이며 시장점유율은 50:50을 보이고 있으나 장기적으로는 생산 설비의 감가상각이 끝난 Kawasaki steel의 시장 점유율이 늘어날 것으로 사료된다. 섬유상 흑연은 Petoca사가 MCFs를 공급하고 있으며 Nikki Chemical Co.가 기상성장계 섬유상 흑연을 상용화하고 있다.

2.2. 난흑연화성 탄소재 (Hard carbon)

난흑연화성 탄소재는 원래 상압이나 감압하에서 3300K의 온도에서 열처리를 하여도 흑연 층간의 격자 상수가 3.4 Å 이하로 되기 어려운 탄소재를 지칭하는 말이었으나, 리튬 2차 전지용 탄소재에서는 Disordered carbons으로서 방전 시 0.12 V vs. Li/Li^+ 이하의 긴 플래토를 나타내는 탄소재를 지칭한다. 난흑연화성 탄소재의 특징으로는 1) 흑연의 이론 용량을 넘는 고용량, 2) 사이클 안정성, 3) PC(propylene carbonate) 기반의 전해질과의 상용성, 4) 재료 및 분자배열의 등방성에서 기인하는 균일한 전극 라미네이트의 제조가능성 등을 들 수 있으며, 비교적 저가인 것도 특징으로 들 수 있다. 난흑연화성 탄소재^{3,4,11}는 등방성을 가진 비교적 저밀도의 재료로서 흑연계 탄소재와는 달리 재료 내에 많은 Inter or Intra-particle 기구로 형성된 초미세 공극 (voids)들을 가지고 있다. 이런 공극(voids)은 난흑연화

성 탄소재의 저밀도의 원인이 되기도 하지만, 흑연계와는 다른 반응기구로 Li^+ 을 흡장하는 반응 Site로 알려져 있다. 또한 이런 공극의 크기, 구조, 양의 제어에 의해 난흑연화성 탄소재의 제물성이 결정되는 것으로 알려져 있으나, 아직 방전 시 0.12V vs. Li/Li^+ 이하에서 전위 플래토를 나타내는 미세 공극에 대한 정확한 규정 및 공극 내에서의 Li^+ 의 존재 상태에 대한 정확한 규명은 이루어지지 않고 있다.

난흑연화성 탄소재의 낮은 초기 충방전 효율도 전지재료로서의 결점으로 지적되고 있으나 이런 비가역 반응도 흑연계 재료에서 언급한 바와 같이 전해질 분해반응과 비가역적인 Li^+ 의 저장에 기인한다고 알려져 있을 뿐 아직 명확한 원인이 밝혀져 있지 않다. 전해질 분해반응의 경우 BET 법등으로 쉽게 측정할 수 있는 Gas-accessible voids가 활성점으로 작용하기 때문에 비표면적을 줄이거나, 표면에 전해질 분해반응은 작고 리튬이 투과할 수 있는 층을 Coating 함으로써 감소시킬 수 있으나 비가역적인 Li^+ 은 Open 및 Closed voids에서 모두 일어날 수 있으므로 총체적으로 비가역 반응을 제어하기 위해서는 아직 충분한 연구와 이해가 필요하다.

난흑연화성 탄소재의 활성점과, 흑연계와는 다른 충방전 프로파일을 가지는 원인에 대하여서는 다년간 많은 연구자들에 의해 $^7\text{Li-NMR}$, ESR, SAXS 등 Tool을 이용하여 규명하고자 하는 노력들이 있어왔으며, 그 결과로 아직 완전하지 않으나 Single layer model,³ Pore filling model,⁴ Cavity model,⁵ Micro-graphitic model 등 비교적 단순한 반응기구가 일부 제안되어 왔다. 특히, Extended Hueckel theory를 이용한 Li^+ 의 Configuration에 대한 추정계산과 SAXS 등을 이용한 연구에는 Li^+ 이 층간 이외에 안정할 수 있는 가장 가능성이 높은 형태에 대해 계산이 되어 있으며, Excess Li^+ 이 저장되는 장소는 적어도 2nm 이하의 공극에 저장되는 것³으로 보고하고 있다. 그러나 많은 연구 결과에도 불구하고 난흑연화성 탄소재에 excess Li^+ 이 저장되는 장소 및 안정화 기구에 대하여는 아직 충분히 밝혀지지 않고 있다. 이런 불명확성의 원인 중에는 아직 탄소재에 대한 미세구조의 규명이 불완전하다는 근본적인 문제점이 포함되어 있다.

상용화된 난흑연화성 탄소재료는 일본의 Kureha chemical의 Carbotron P™ (혹은 PIC)와 Mitsubishi Gas Chemical (MGC) 및 Tokai Carbon의 난흑연화성 탄소재가 있으며, 500 mAh/g 이상의 가역 용량을 나타내고, 250 - 300 mAh/g에 달하는 0.12 V vs. Li/Li^+ 의 저전위 가역용량을 지닌다. 이외의 난흑연화성 탄소재료는 저온에서 열처리된 PAS, PPP 등을 들 수 있으나, 두 가지 모두 방전 시 1.0 V대에서 긴 유사 플래토가 존재하여 700mAh/g 정도의 가역 용량을 나타내나, 0.12 V vs. Li/Li^+ 전위의 방전 플래토를 나타내지 않으므로 Hard carbon으로 정의할 수 없다.

난흑연화성 탄소재는 고율 충방전 및 4.2V vs. Li/Li^+ 의 고전위 충방전에서도 뛰어난 사이클 안정성을 나타내는 것이 알려져 있으며, SONY Enertech의 전지의 경우 표준적인 충방전 조건(0.2C, CC, CV-CC, 상온)에서 4000 회까지 70%이상의 용량 유지를 보인다는 최근의 보고가 있었다.

난흑연화성 탄소재의 낮은 Li-ion diffusivity는 중요한 단점으로 지적되고 있다. 낮

은 Diffusivity 는 결국 고출력 충방전 시 Intrinsic 한 과전압을 높이는 원인을 제공하게 된다.

난흑연화성 탄소재의 최근의 연구동향은, Fig. 4 에 나타낸 바와 같이 비교적 값싼 피치를 원료로 사용하여 고용량 및 고밀도의 Hard carbon 을 제조하는 방법¹¹과 초기의 충방전 효율을 87% 이상으로 하는 연구가 주로 행하여지고 있으며, 기존의 500mAh/g 을 2 배 이상 증가하는 초고용량 Hard carbon 의 제조에 관한 연구도 행하여지고 있다.

2.3. 새로운 탄소재

(1) 이론 용량을 넘는 흑연계 재료

Osaka gas 의 Graphite type material,⁶ E.Peled 에 의해 보고된 Mild oxidation 을 한 흑연재,⁷ Covalent associate 의 Chemical oxidation 을 시킨 흑연재로 대별할 수 있으며 모두 380 mAh/g 을 넘는 가역용량을 지니는 것으로 보고되어 있다. Fig. 2 에는 인조탄소를 일부 코팅하여 이론 용량을 넘는 흑연계 재료의 예로서 390mAh/g 의 방전용량을 보여주는 흑연재를 나타내었다. 가역용량은 310 mAh/g 의 0.25 V 이하의 가역 용량과 80 mAh/g 의 0.25 V 이상의 값으로 구성되어 있다.

(2) Modified graphite

주로 표면 개질에 의하여 개질 되며 최근 많이 보고되고 있다. 주로 많이 사용되고 있는 개질 법으로는 Ag, Au, Bi, In, Sn, Pd 등의 얇은 금속성 층을 탄소재의 표면에 Coating 하는 방법과 탄화 가능한 유기물을 이용하여 표면을 개질 하는 예가 보고되고 있다. Takamura 등은 Ag, Zn 박막을 코팅하여 용량을 향상시켰으나, Au 의 경우 오히려 용량이 저하하며, Bi, In, Sn 은 약간 산화 시킴으로써 안정적인 물성을 얻을 수 있었다고 보고하였다.⁸ 금속 박막의 코팅에 의한 흑연계의 개질은 고용량화의 실현과 더불어 고출력 충방전의 증대에 큰 효과가 있는 것으로 해석되고 있다.

탄화 가능한 유기물 중에 가열 처리된 이방성 피치를 흑연화 코크스와 섞어서 Mechano-chemical 한 방법으로 만든 Modified cokes 도 보고된 바 있으며,⁹ 이외에 Resin 과 Pitch 등을 이용하여 표면을 개질 한 시도와 단순히 Cokes 와 혼합하여 흑연계의 특성을 개질 한 예는 많이 보고되고 있으며 국내에서도 여러 연구자들에 의해 시도되고 있다.

Fig. 3.은 MCMB6-28 을 피치를 이용해 개질 한 흑연계의 방전 곡선으로 흑연계 탄소재료의 특성과 저온 열처리 탄소재료의 특성이 혼재하는 것을 알 수 있다.

(3) 표면 처리된 난흑연화성 탄소재료

난흑연화성 탄소재료의 초기 충방전 효율을 개선시키기 위해 표면을 CVD 등으로 코팅한 연구결과 등이 있다. 이를 통해 초기 부반응을 현격히 감소시켰다는 연구결과¹⁰도 보고되고 있다.

3. 결론

리튬 2차 전지용 부극재로 사용되는 탄소재는 탄소재가 지닌 미세구조와 형상에 따라 각기 다른 전기 화학적인 활성을 나타내며, 전극의 가공성 및 전위 분포 및 전류 분포가 달라진다.

새로운 탄소재의 연구동향은 기존의 이흑연화성 및 난흑연화성 탄소재료를 기질로 하여 이종 원소를 첨가하거나 입체구조를 디자인하는 방향으로 진행된다고 정리할 수 있으며 기존 탄소재의 문제점을 해결함과 동시에 고용량화를 실현할 수 있는 재료가 계속 개발되어 리튬 2차 전지의 고성능화에 기여하고 있다. 향후, 보다 정밀한 탄소재의 미세구조의 규명, 리튬 이온과의 반응사이트(활성점)의 규명 등이 이루어진다면 현재의 용량을 2-3 배 이상 증대시킬 수 있는 탄소재의 개발도 가능할 것으로 생각된다.

References

1. M. Winter, P. Novak, and A. Monnier, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 428 (1998).
2. H. Momose, H. Honbo, S. Takeuchi, K. Nishimura, T. Horiba, Y. Muranaka, Y. Kozono, and H. Miyadera, *J. Power Sources*, **68**, 208 (1997).
3. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, *Science*, **270**, 590 (1995).
4. N. Sonobe, M. Ishikawa, and T. Iwasaki, "The 35th Battery symposium in Japan", extended abstract, 2B09, 2B10, 2B11, Nagoya, Japan, Nov. 14-16, 1994.
5. K. Tokumitsu, A. Mabuchi, H. Fujimoto, and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2235 (1996).
6. T. Kasuh, A. Mabuchi, K. Tokumitsu, and H. Fujimoto, "The 8th International Meetings on Lithium Batteries", Extended abstract, Nagoya (JN), Jun 16-21, WED-09 (1996).
7. E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tow, and A. Melman, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L4 (1996).
8. T. Takamura, K. Sumiya, J. Suzuki, C. Yamada, and K. Sekine, "The 9th International Meetings on Lithium Batteries", Extended abstract, Edinburgh (UK), July 12-17, Tues-77 (1998).
9. Y. Sato, Y. Kikuchi, Y. Nakano, K. Kobayakawa, T. Kawai, and A. Yokoyama, "The 9th International Meetings on Lithium Batteries", Extended abstract, Edinburgh (UK), July 12-17, Tues-03 (1998).
10. E. R. Buiel and J. R. Dahn, "The 193rd Meeting of The Electrochemical Society", Meeting Abstracts, San Diego, USA, May 3 - 8, No. 64 (1998).

11. Chul Wan Park, Sang Ick Lee, Seong-Ho Yoon, Seung M. Oh, "The 193rd Meeting of The Electrochemical Society", Meeting Abstracts, San Diego, USA, May 3 - 8, No. 78 (1998).

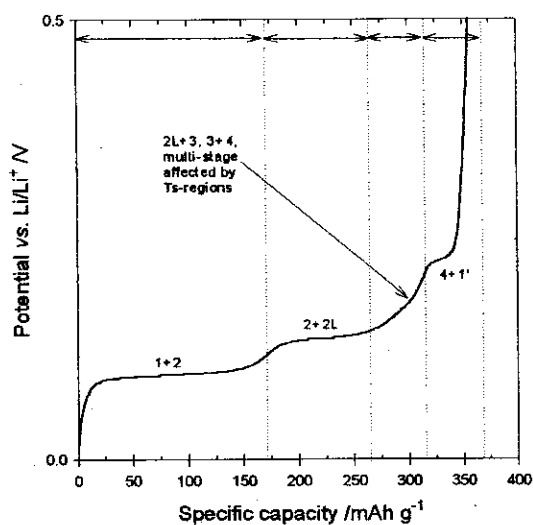


Fig.1 Discharging profile of graphitized carbonaceous material (Voltage cutoff: 0.0 – 2.0 V vs. Li/Li⁺, Current density: 30 mA g⁻¹)

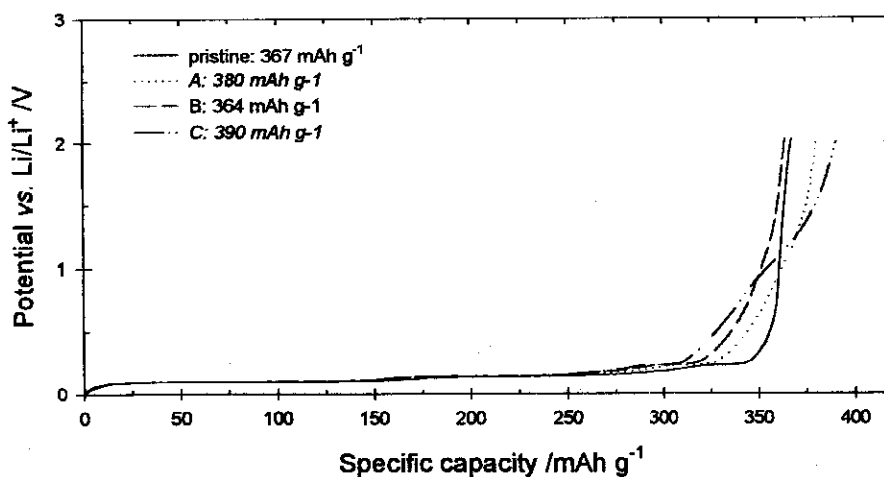


Fig. 2 Discharging profiles of chemically-modified Graphites (Voltage cutoff: 0.0 – 2.0 V vs. Li/Li⁺, Current density: 30 mA g⁻¹)

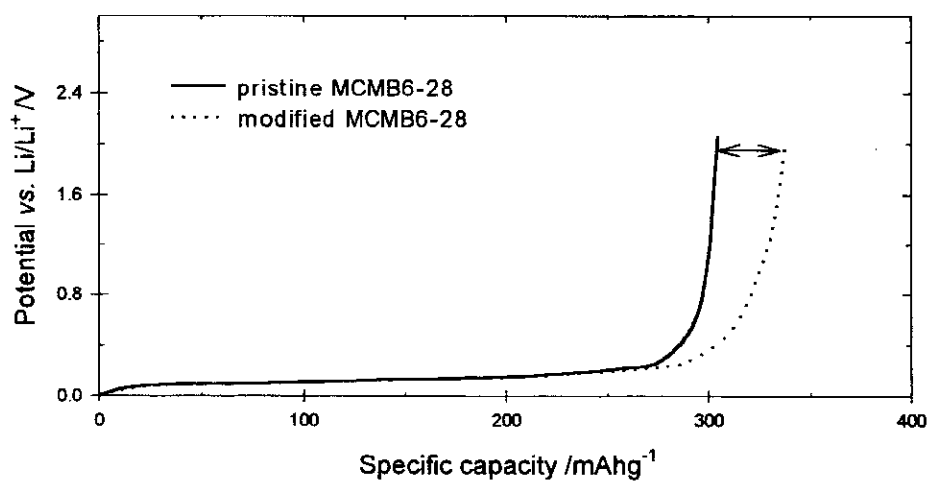


Fig. 3 Discharging profiles of pristine and modified MCMB6-28 (Voltage cutoff: 0.0 – 2.0 V vs. Li/Li⁺, Current density: 30 mA g⁻¹)

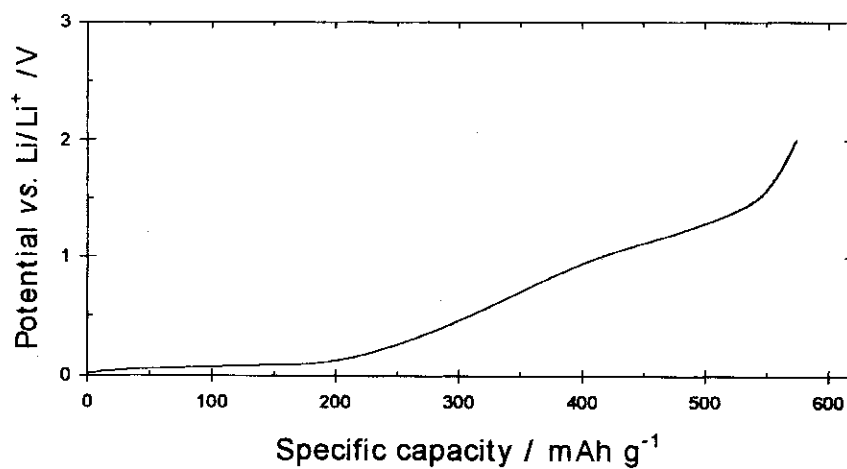


Fig. 4 Discharging profile of pitch derived hard carbon prepared using 'phase inversion technique' heat treated at 1000°C [11].