

고분자 도포를 이용한 실리콘-탄소의 합성 및 Si-C|Li Cell의 전기화학적 특성

도질훈* · 정기영 · 진봉수 · 안계혁† · 민병철‡‡ · 최임구††† · 박철완††† · 이경직††† · 문성인 · 윤문수

한국전기연구원 전지연구그룹, †성균관대학교 물리학과,

‡‡한국폴리텍7 창원대학 환경화학과, †††(주)소디프 신소재

(2005년 10월 6일 접수 : 2006년 5월 12일 채택)

Synthesis of Silicon-Carbon by Polymer Coating and Electrochemical Properties of Si-C|Li Cell

Chil-Hoon Doh*, Ki-Young Jeong, Bong-Soo Jin, Kay-Hyeok An†, Byung-Chul Min‡‡, Im-Goo Choi†††,
Chul-Wan Park†††, Kyeong-Jik Lee†††, Seong-In Moon, and Mun-Soo Yun

Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Gyeongnam 641-120, Korea

†BK21 Physics Div., Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

††Dept. of Environmental Chem., Changwon College of Korea Polytechnic VII, Changwon 641-772, Korea

†††Sodiff Advanced Materials Co., Ltd., Youngju, Kyungbuk 750-080, Korea

(Received October 6, 2005 : Accepted May 12, 2006)

초 록

실리콘 분말에 polyaniline(PAn)을 중합하고 탄화하여 Si-C 재료를 개발하고 물리적 특성 및 전기화학적 특성을 분석하였다. 평균입도는 PAn의 중합으로 증가하였으며 탄화로 일부 감소하였다. XRD 분석으로 결정질의 실리콘과 비결정성의 탄소 재료가 공존함을 확인하였다. Si-PAn 전구체로 부터 개발한 Si-C 재료를 이용한 Si-C|Li cell은 Si|Li cell에 비하여 우수한 특성을 나타내었으며, 탄소 전구체인 PAn의 HCl 탈도핑에 의해 전기화학적 특성을 개선할 수 있었다. 전해액 중 FEC 첨가한 경우 초기 방전 용량이 증가하였다. GISOC 시험으로 구한 가역 비용량 범위는 Si-C(Si:PAn=50:50 wt. ratio)|Li 전지의 경우 약 414 mAh/g를 나타내었으며, 가역 범위에 대한 초기 총방전의 intercalation 효율(IIE)은 75.7%였으며, 표면 비가역 비용량은 35.4 mAh/g를 나타내었다.

Abstract : Si-C composites were prepared by the carbonization of silicon powder covered by polyaniline(PAn). Physical and electrochemical properties of the Si-C composites were characterized by the particle size analysis, X-ray diffraction technique, scanning electron microscope, and electrochemical test of battery. The average particle size of the Si was increased by the coating of PAn and somewhat reduced by the carbonization to give silicone-carbon composites. XRD analysis' results were confirmed co-existence of crystalline silicon and amorphous-like carbon. SEM photos showed that the silicon particle were well covered with carbonaceous materials depend on the PAn content. Si-C|Li cells were fabricated using the Si-C composites and were tested using the galvanostatic charge-discharge test. Si-C|Li cells gave better electrochemical properties than that of Si|Li cell. Si-C|Li cell using the Si-C from HCl undoped PAn Precursor showed better electrochemical properties than that from HCl doped PAn Precursor. Using the electrolyte containing FEC as an additive, the initial discharge capacity was increased. After that the galvanostatic charge-discharge test with the GISOC(gradual increasing of the state of charge) condition was carried out. Si-C(Si:PAn=50:50 wt. ratio)|Li cell showed 414 mAh/g of the reversible specific capacity, 75.7% of IIE(initial intercalation efficiency), 35.4 mAh/g of IICs(surface irreversible specific capacity).

Key words : Lithium battery, Anode, Silicon, Carbon.

1. 서 론

최근 전자, 정보통신 산업의 발전은 전자기기의 휴대화, 소형

*E-mail: chdoh@keri.re.kr

화, 경량화, 고성능화를 통하여 급속한 성장을 보이고 있다. 따라서 이를 휴대용 전자기기의 전원으로 고성능의 리튬이차전지로 채용되고 있으며, 수요가 급증하고 있다. 뿐만 아니라 리튬이차전지의 고성능화 개발을 위하여 세계 각국은 많은 연구 및

기술 경쟁이 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ 특히 음극재료의 비약적인 비용량 향상을 위한 노력은 이론 비용량 372 mAh/g의 흑연재료를 대신하여 이론용량이 4200 mAh/g이며, 밀도 2.33 g/ml이며, 리튬 인터칼레이션 전위 또한 흑연과 유사한 특징을 나타내는 실리콘을 이용하려는 노력이 이루어지고 있다. 그러나 실리콘을 전지 음극으로 사용할 경우 전기전도도가 반도체 영역인 $\sim 10^{-4}$ s/cm로서 낮고, 리튬 삽입으로 인하여 297%(Li_2Si_5)까지 부피 팽창이 일어나는 문제점을 안고 있다.⁵⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 고용량 특성의 실리콘(Si) 재료에 전도성 고분자인 polyaniline (PAn)을 도포하고 불활성 분위기하에서 열처리하여 탄소재료가 도포된 실리콘(Si-C)재료를 개발하였다. 본 Si-C재료는 탄소재료가 실리콘을 sponge형태로 도포하고 있어 리튬 이차전지의 음극재료로 적용할 때 탄소 sponge의 탄소망에 의하여 전자전도가 원활하고, 공극에 의하여 리튬이온의 전도가 원활할 뿐만 아니라 실리콘재료의 부피 팽창을 완충하여 리튬이차전지의 성능을 향상할 목적으로 개발하였다. 개발한 Si-C 전극활물질의 물리적 특성을 분석하였고, 코인형 Si-C|Li cell을 제작하여 fluoroethylene carbonate (FEC)가 첨가된 전해액과 첨가하지 않은 전해액을 이용하여 전지의 cycle 특성을 분석하였다. 그리고 gradual increasing of state of charge (GISOC) 시험법¹⁰⁻¹²⁾을 이용하여 전극 물질의 리튬 이온 삽입 특성에 관한 IIE (the initial intercalation efficiency)와 전극과 전해질 사이의 비가역 반응을 나타내는 IICs (the initial irreversible capacity by the surface) 및 가역용량 범위의 충방전 특성을 분석하였다.

2. 실험

음극 활물질로 사용한 Si-C 재료는 Si 분말과 전도성 고분자인 PAn을 이용하여 제조하였다. 중류수와 염산 혼합용액이 들어 있는 비이커에 실리콘(2~5 μm 의 Atlantic equipment engineers)과 아닐린($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, Aldrich) monomer를 넣고 약 10분간 교반하여 아닐린 용액을 만들고, 미리 준비한 중류수와 황산의 혼합용액을 첨가하여 약 10분간 교반 후 중류수에 과산화이황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Aldrich)을 용해시킨 용액을 제조하여 약 7시간동안 적하 교반시켜 반응시킨다. 이때 얼음을 이용하여 -5~0°C로 유지하였다. 반응이 종료 후 중류수와 아세톤을 이용하여 수회 세척하고 100°C 진공건조기에서 24시간 동안 건조하여 Si-PAn 복합물을 제조하였다. 이렇게 제조한 복합물을 아르곤 가스 분위기의 탄화로에서 약 2시간 동안 1000°C로 탄

화하고 냉각 하였으며, 유발을 이용하여 미세하게 분쇄하였다. 실리콘과 PAn의 중량비는 70:30 및 50:50으로 하였다. 또한 70:30의 중량비로 제조한 활물질 중 일부는 28% 암모니아 수용액(NH_4OH)을 이용하여 염산의 탈도핑 과정을 거치고 여액이 증성이 될 때까지 여러 번 중류수로 세척하고 앞서 언급한 건조 과정과 탄화과정을 거쳐 제조하였다. 제조물의 물리적 특성 및 전지의 전기 화학적 특성을 측정하기 위하여 개발한 활물질 입자의 평균 입도를 분석하고(Mastersizer, Malvern, U.K.; 0.3~300 μm), XRD(PW1830, Philips; 0.04 2θ/sec, 10~120°), SEM(S-2700, Hitachi, Japan)의 측정을 통하여 활물질의 구조과 형태의 물리적 특성을 확인하였다. 전극의 제작은 Si-C 92 wt.%와 결합제인 CMC(carboxymethyl cellulose 1.2 wt.%용액) 4 wt.%를 먼저 혼합하여 고속 교반하고(6000 rpm) SBR(styrene butadiene rubber 40 wt.%용액) 4 wt.%를 첨가하여 9000 rpm으로 다시 교반하여 음극 합재를 제조하고, 구리 집전체에 도포하여 110°C 건조기에서 30분간 건조하였다. 제조한 음극을 twin roller을 이용하여 전극 밀도 1.5~1.6 g/cm³로 압착하고 60°C에서 24시간 진공건조 후 실험에 사용하였다. 시험용전지의 제작은 working electrode로 Si-C 극판을 사용하였고, Li metal을 counter electrode로 이용하여 코인형 cell을 제작하였다. 전해액은 1.0 M LiPF_6 EC:DMC:EMC:PC(4:3:3:1 vol.ratio) with CIA004 2.0 wt.%를 사용하였으며, 동일한 조성의 전해액에 첨가제로서 Fluoro Ethylene Carbonate (FEC) 5 wt.%를 첨가한 전해액을 사용하였다. 제조한 전지는 24시간 상온에서 aging을 행한 후에 0~3 V 범위로 10시간율로 cycle 특성을 측정하였다. Gradual increasing of state of charge (GISOC) method¹⁰⁻¹²⁾를 통하여 초기 충방전 특성을 분석하였다. GISOC 시험의 방전 상한정압은 3 V였으며, 전류는 10시간율을 적용하고 step increasing은 40분이었다. 또한 합성된 활물질과의 비교를 위하여 Si 활물질을 단독으로 사용하여 2032 코인형(coin type 2032) Si|Li cell을 제작하고 위의 조건에 따라 cycle 시험 및 GISOC 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Si-C 재료의 입도, XRD, FE-SEM 분석

본 연구에서 사용한 Si-C는 Si 분말에 중합한 PAn의 복합체 전구물질로부터 제조하였다. Si-PAn 전구물질 복합체에서 PAn의 함량에 따라서 제조한 Si-C 재료의 평균 입도는 약 10 μm

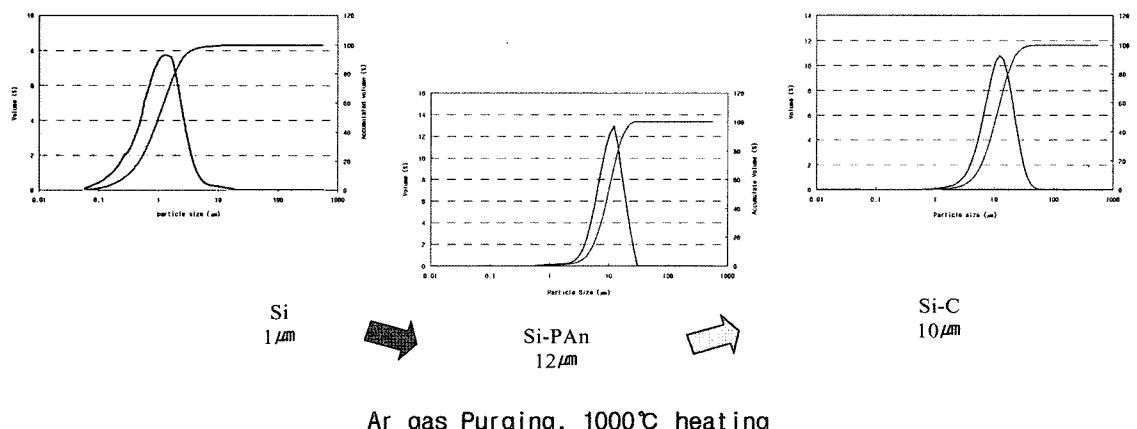


Fig. 1. Change of particle size distribution during carbon coating to silicon powder.

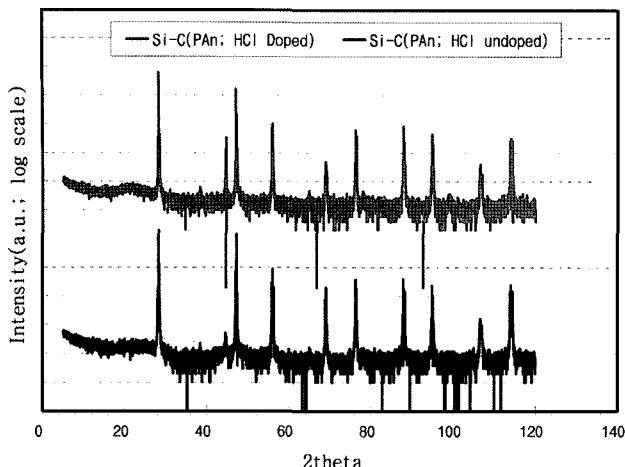


Fig. 2. XRD patterns exhibited by Si-C materials from the precursor of Si: PAn(70:30 wt. ratio).

였다. 평균입도가 약 $1.2 \mu\text{m}$ 인 Si 분말 재료에 PAn이 도포되어 평균입도가 증가한 결과이다. 열처리 전 도핑된 HCl의 탈도핑 유무에 따라 탈도핑의 약 $10 \mu\text{m}$ 와 도핑의 경우 약 $12 \mu\text{m}$ 로 평균입도를 나타내었다. Fig. 1에 Si:PAn(70:30 중량비) 전구체로부터 Si-C를 제조하는 과정 동안의 평균입도의 변화를 나타내었다. Si에 PAn이 코팅되어 입도가 증가하고 탄화과정으로 PAn이 탄소로 수축하여 평균입도가 감소하였다.

Fig. 2에 나타낸 XRD 회절분석으로부터는 결정질 실리콘의 특징적인 peak들을 확인 할 수 있다. Intensity 값은 로그(log) scale로 나타내었다. 23° 의 2θ 영역에서 저결정성의 탄소가 Si의 특성 peak와 함께 나타나 탄소재료의 공존을 확인할 수 있다. 1.54056\AA 의 λ 값을 적용하여 평균 면간거리 3.864\AA 으로부터 추정하여 흑연화도¹² 0의 저결정성을 나타내었다. HCl doped PAn의 전구체를 사용한 경우의 Si-C와 HCl undoped PAn 전구체를 사용한 경우의 Si-C 재료는 결정성이 낮은 면에서는 유사하였으나, d_{002} peak 분포 특성은 다소의 차이가 있었다.

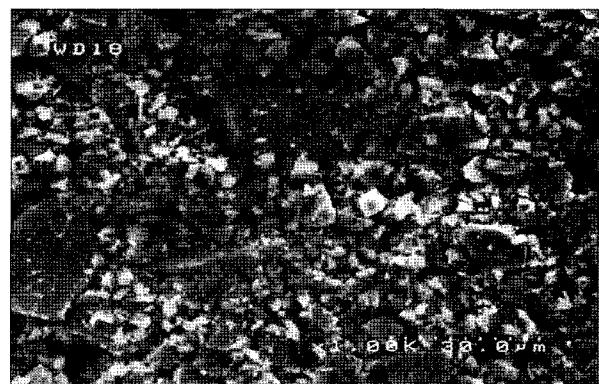
SEM 분석 결과는 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 PAn의 탈도핑 유무와 관계없이 탄소가 실리콘 표면에 도포되는 것을 확인 할 수 있었으며, 함량이 증가 할수록 탄소의 양이 증가 하는 것을 확인 하였다.

Fig. 3(a)는 실리콘 재료의 1000배율 SEM 사진이며, Fig. 3(b)와 Fig. 3(c)는 PAn이 도포된 실리콘재료를 열처리하여 제조한 Si-C재료이며, 각각 HCl doping 상태와 HCl undoping 상태의 재료에 대한 SEM 사진이다. Fig. 3(d)는 PAn 50 wt.%를 포함한 Si-PAn 전구체를 사용한 재료로부터 제조한 Si-C 재료의 SEM 형상을 나타내었으며, 탄소재료가 보다 많이 포함되어 있음을 Fig. 3(b) 및 Fig. 3(c)와 비교하여 알 수 있다.

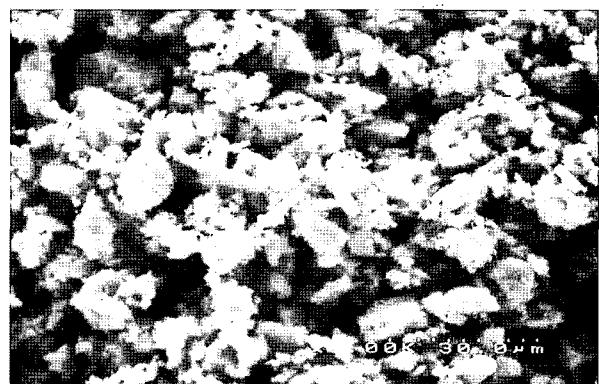
3.2 Si-C|Li Cell의 전기화학적 특성

Si 재료와 전구체인 PAn의 함량별로 Si-C 재료를 이용한 전극을 제조하였다. 각 전극을 working electrode로 이용하고 Li 박막을 counter electrode 이용하여 시험용 cell을 제조하였다. Cycle 시험 및 GISOC 시험을 통하여 시간에 따른 전위의 변화와 용량 특성 및 초기 충방전 특성을 분석 하였다.

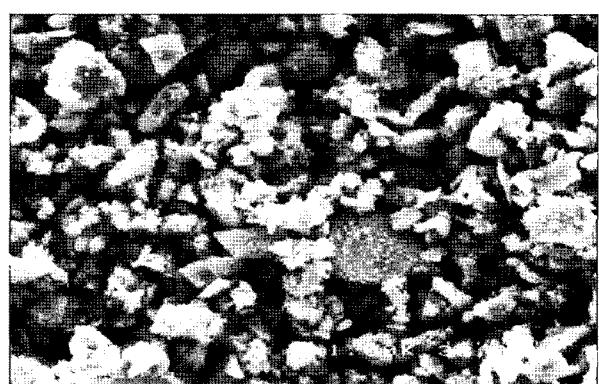
Fig. 4(a)에 나타낸 Si|Li 전지의 경우 0.5 mAh/g 의 총전비용량을 나타내었다. Si-C(Si:PAn=70:30 wt. ratio)|Li 전지는 HCl



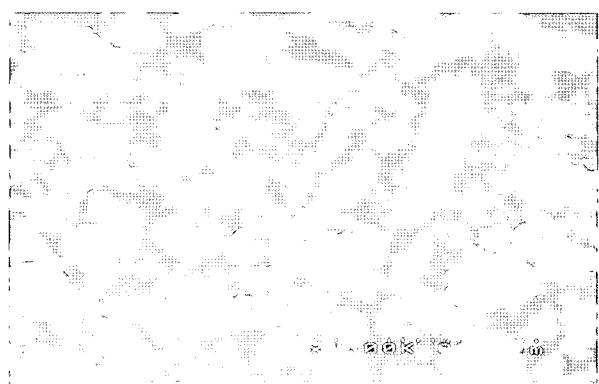
(a) X 1000 ; Si only



(b) X 1000 ; Si : PAn = 70 : 30 wt.% (doping)



(c) X 1000 ; Si : PAn = 70 : 30 wt.% (undoping)



(d) X 1000 ; Si : PAn = 50 : 50 wt.%

Fig. 3. SEM images of Si and Si-C materials.

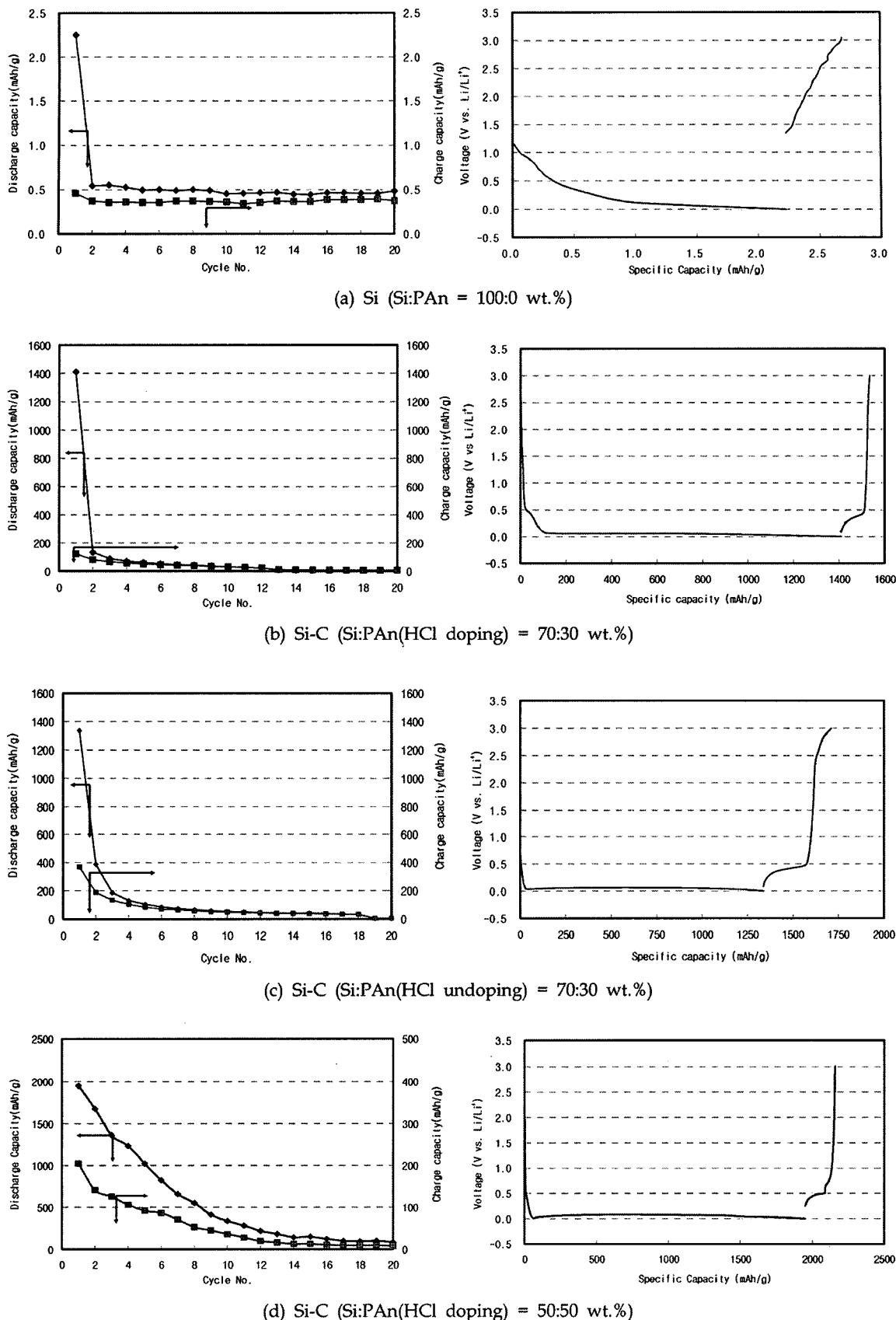


Fig. 4. Charge-discharge properties of Si|1M LiPF₆ EC+EMC+DMC+PC=4:3:3:1|Li and Si-C|1M LiPF₆ EC+EMC+DMC+PC=4:3:3:1|Li cells. (a) Si (Si:PA_n=100:0 wt.%), (b) Si-C (Si:PA_n(HCl doping)=70:30 wt.%), (c) Si-C (Si:PA_n(HCl undoping)=70:30 wt.%), (d) Si-C (Si:PA_n(HCl doping)=50:50 wt.%)

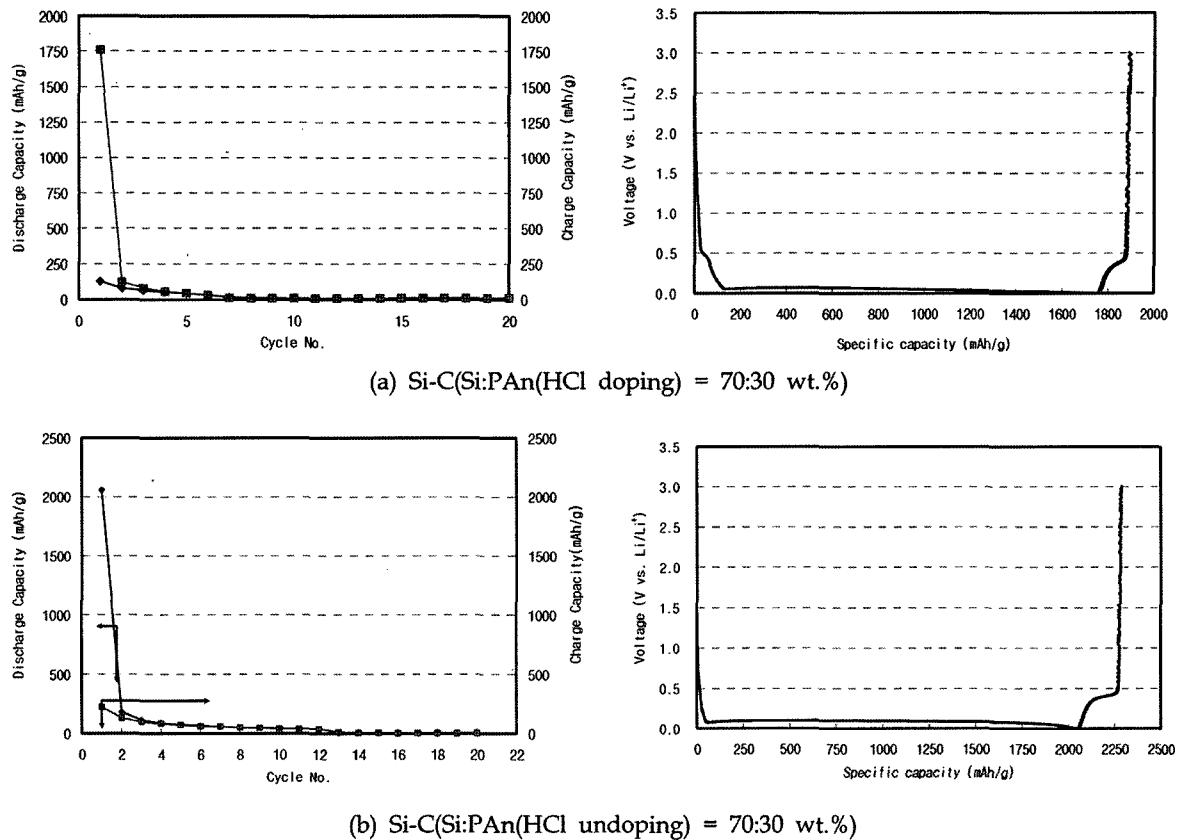


Fig. 5. Charge-discharge properties of Si-C|1M LiPF₆/EC+EMC+DMC+PC=4:3:3:1 with FEC|Li cell. (a) Si-C(Si:Pan(HCl doping)=70:30 wt.%), (b) Si-C(Si:Pan(HCl undoping)=70:30 wt.%)

doped PAn 전구체를 사용한 경우 Fig. 4(b)에 나타낸 바와 같이 총방전 비용량이 제1차 방전에서 1410 mAh/g과 제1차 충전에서 124 mAh/g이었으며, HCl undoped PAn 전구체를 사용한 경우 Fig. 4(c)에 나타낸 바와 같이 제1차 과정에서 1337 mAh/g이 방전되고 371 mAh/g이 충전되었다. HCl doped 및 undoped PAn 전구체로 제조한 Si-C 재료는 전기화학 총방전 특성에 있어서 차이를 나타내었다. 이러한 차이는 doped HCl이 PAn과 암모늄 염을 형성하여 탄소화 과정에 영향을 주기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 4(d)는 HCl doped PAn 전구체와 Si 분말의 50:50 중량비의 전구체를 이용하여 제조한 Si-C 전극의 Si-C/Li 전지에 대한 총방전 결과로서 Si:PAn의비율을 70:30 중량비율로 한 경우 보다 높은 비용량을 나타내었다. 제1차 방전 비용량 1950 mAh/g과 제1차 충전 비용량 205 mAh/g을 나타내었다.

Fig. 5는 FEC를 전해액 첨가제로서 사용한 전지의 충방전 시험 결과이다. Fig. 4(b)에 나타낸 HCl doped PAn 전구체를 이용한 Si-C 재료의 Si-C|Li 전지의 경우 1410 mAh/g의 제1차 방전 비용량과 124 mAh/g의 제1차 충전 비용량을 나타내었고 Fig. 5(a)는 동일한 전지에 FEC를 포함한 전해액을 사용한 경우의 충방전 결과로서 1759 mAh/g의 제1차 방전 비용량과 127 mAh/g의 제1차 충전 비용량을 나타내었다. Fig. 4(c)와 Fig. 5b에서 HCl undoped PAn 전구체로 제조한 Si-C 재료의 Si-C|Li 전지에 대하여 FEC 미포함 및 포함 전해액에 대하여 비교할 수 있다. FEC 미첨가 전해액의 경우 1337 mAh/g의 제1차 충전 비용량과 371 mAh/g의 제1차 방전 비용량이 나타내었고, FEC 첨가 전해액의 경우 1759 mAh/g의 제1차 방전 비용

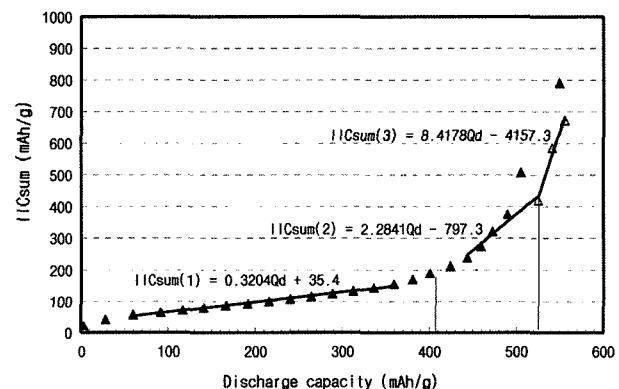


Fig. 6. The accumulated irreversible capacity of Si-C(Si: PAN(50:50 wt.ratio))||Li cell against discharge capacity.

량과 127 mAh/g의 제1차 충전 비용량을 나타내었다. 본 비교를 통하여 FEC를 포함한 전해액은 제1차 방전 전기량이 현저히 증가시킴을 확인 할 수 있었다.

GISOC 시험으로 분석한 결과 중 Si-C(Si:PAn=50:50 wt. ratio)|Li 전지의 방전 비용량에 대한 비기역비용량의 관계를 Fig. 6에 나타내었으며, 분석 결과를 종합하여 Table 1에 나타내었다. 기역 비용량 범위는 FEC 전해액 첨가제를 사용하지 않은 경우 Si|Li 전지가 약 49 mAh/g, Si-C(Si:PAn=70:30 wt. ratio)|Li 전지가 약 150 mAh/g, Si-C(Si:PAn=50:50 wt.

Table 1. GISOC Characteristics of Si-C|Li Cells.

PAn content in Si-PAn composite for Si-C (wt.%)	Electrolyte	HCl Doped & Undoped	The 1st Reversible specific capacity range (mAh/g)	The 1st Initial Intercalation Efficiency (IIE, %)	The 1st Initial Irreversible specific capacity (IICs, mAh/g)	The 2nd Reversible specific capacity range (mAh/g)	The 2nd Initial Intercalation Efficiency (IIE, %)
0	[E]	-	49	27.8	49.3	50	0.71
30	[E]	Doped	150	55.1	46.6	160	-
30	[E]	Undoped	168	70.9	11.3	189	4.58
50	[E]	Doped	414	75.7	35.4	527	30.4
0	[E] with FEC	-	50	25.5	276.2	-	-
30	[E] with FEC	Doped	194	71.4	30.2	200	-
30	[E] with FEC	Undoped	187	66.7	3.8	-	-
50	[E] with FEC	Doped	330	73.8	38.2	394	9.8

[E] : 1M LiPF6/EC:EMC:DMC:PC(4:3:3:1)

ratio)|Li 전지가 약 414 mAh/g의 결과를 보였다. 각 가역범위에 대한 초기 충방전의 intercalation 효율 IIE는 27.8%, 55.1%, 75.7%로 나타났으며, 표면 비가역 비용량은 49.3 mAh/g, 46.6 mAh/g, 35.4 mAh/g을 나타내었다. Si-C 재료의 전구체인 Si와 PAn의 중량비가 70:30의 경우 50:50에 비해 탄소재료의 함량이 낮으며, 충전과정 중 탄소와 실리콘에 충전이 진행되고, 실리콘의 팽창으로 인하여 재료 입자가 전도 path에서 이격될 가능성이 높다. 전도 path의 이격의 개선으로 PAn 함량이 증가에 따라 IIE 값이 증가한 것으로 볼 수 있다. Si-C(Si:PAn=70:30 wt. ratio) 활물질에 대하여 PAn 전구체의 도핑/탈도핑 및 전 해액 중 FEC 첨가제의 유무에 따른 충전 및 방전 비용량과 비가역 비용량의 관계에서 탈도핑 후의 가역 비용량 범위는 약 169 mAh/g으로 나타났으며, FEC의 첨가 전해액 사용시 가역 비용량 범위는 약 194.8 mAh/g으로 나타났다. 가역범위에 대한 초기 충방전의 intercalation 효율 IIE는 탈도핑후 70.9%, FEC 첨가후 71.42%로 나타났으며, 표면 비가역 비용량은 각각 11.3 mAh/g 및 30.2 mAh/g을 나타내었다.

4. 결 론

실리콘과 polyaniline(PAn)을 이용하여 Si-C 전극 활물질을 개량 개발하고 물리적 특성 및 전기 화학적 특성을 분석 하였다. 실리콘 재료에 PAn을 도포 후 탄화한 Si-C 재료는 XRD 회절분석을 통하여 실리콘과 탄소재료의 공존을 확인 할 수 있었으며, PAn의 함량이 증가 할수록 실리콘 표면에 탄소재료가 잘 도포되는 것을 SEM 분석을 통해 확인 할 수 있었다. Cycle 시험 및 GISOC 시험을 이용한 전기화학적 특성 분석을 통하여 실리콘 단독 재료에 비하여 Si-C 재료는 현저히 우수한 특성을 나타내는 것을 확인 하였다. 탄소 전구체인 PAn의 HCl 탈도핑에 의해 전기화학적 특성이 개선할 수 있었다. 전해액 중 FEC 첨가한 경우 초기 방전 용량이 증가함을 확인하였다. GISOC 시험으로 구한 가역 비용량 범위는 Si-C(Si:PAn=50:50 wt. ratio)|Li 전지의 경우 약 414 mAh/g를 나타내었으며, 가역 범위에 대한 초기 충방전의 intercalation 효율(IIE)는 75.7%였으며, 표면 비가역 비용량은 35.4 mAh/g을 나타내었다.

참 고 문 헌

- C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, and P. Rigaud, "Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts", *Solid State Ionics*, **11**(1), 91 (1983).
- M. A. Ratner and D. F. Shriver, "Ion transport in solvent-free polymers", *Chemical Reviews*, **88**, 109 (1988).
- D. G. H. Ballard, P. Cheshire, T. S. Mann, and J. E. Przeworski, "Ionic conductivity in organic solids derived from amorphous macromolecules", *Macromolecules*, **23**(5), 1256 (1990).
- B. S. Jin, C. H. Doh, S. I. Moon, M. S. Yun, J. K. Jeong, H. D. Nam, and H. G. Park, "Characteristics of MCMB Anode with VGCF As a Conducting Agent for LPB", *J. of Korean Electrochemical Society*, **7**, 143 (2004).
- P. Poizot, S. Laruelle, S. Grageon, L. Dupont, J. M. Tarascon, "Nanosized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries", *Nature*, **407**, 496 (2000).
- G.X. Wang, Y Chen, K. Konstantinov, M. Lindsay, H. K. Liu, S. X. Dou, "Investigation of cobalt oxides as anode materials for Li-ion batteries", *J. of Power Sources*, **109**, 142 (2002).
- C. H. Doh, N. Kalaiselvi, C. W. Park, B. S. Jin, S. I. Moon, M. S. Yun, "Synthesis and electrochemical characterization of novel high capacity Si_{3-x}Fe_xN₄ anode for rechargeable lithium batteries", *Electrochemistry Communications*, **6**, 965 (2004).
- L. Y. Beaulieu, S. D. Beattie, T. D. Haichard, and J. R. Dhan, "The Electrochemical Reaction of Lithium with Tin Studied By In Situ AFM", *J. Electrochemical Society*, **150**, A419 (2003).
- C. H. Doh, B. S. Jin, C. W. Park, S. I. Moon, and M. S. Yun, "A Study on the Initial Irreversible Capacity of Lithium Intercalation Using Gradually Increasing State of Charge", *J. of KIEE*, **3-C**, 189 (2003).
- C. H. Doh, C. W. Park, B. S. Jin, S. I. Moon, and M. S. Yun, "A Study on the Electrochemical Properties of Carbon Nanotube Anodes Using a Gradual Increasing State of Charge Method", *J. of KIEE*, **4-C**, 21 (2004).
- C. H. Doh, H. S. Kim, S. I. Moon, "A study on the irreversible capacity of initial doping/undoping of lithium into carbon", *J. of Power Sources*, **101**, 96 (2001).
- Kim Kihoshita, "CARBON", John Wiley & Sons, New York, p. 60, (1988).