

산처리에 의해 개질된 리튬이온 이차전지용 흑연 전극의 특성

문승환 · 김문걸 · 김택래 · 함현식 · 박홍수 · 김명수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2005년 2월 24일 접수 ; 2005년 4월 30일 채택)

Performance of Graphite Electrode Modified with Acid Treatment for Lithium Ion Secondary Battery

Seung-Hwan Moon · Wenjie Jin · Taek-Rae Kim · Hyun-Sik Hahm ·
Hong-Soo Park · Myung-Soo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received February 24, 2005 ; Accepted April 30, 2005)

Abstract : The natural graphite particles A and heat-treated graphite particles B at 1800 °C after pitch-coating were used as the anode base materials for lithium ion secondary battery. In order to improve the performance of anode materials, the base anode materials were treated with various acids. With the acid treatments of 62% HNO₃ and 95% H₂SO₄ aqueous solution, the specific surface area and electrical conductivity of base anode materials were increased, and the initial charge-discharge capacity and cycle performance were improved due to the elimination of structural defects.

Keywords : graphite electrode, acid treatment, lithium ion secondary battery.

1. 서론

리튬이온 이차전지의 성능을 향상시키기 위해 주로 수행되는 연구는 음극재인 탄소재료의 성능 개선에 관한 것으로 리튬이온 이차전지의 충·방전 용량, 전압 특성, 사이클 안정성과 같은 특성은 탄소재료로 이루어진 음극재의 영향을 많이 받는다. 그러므로 좀더 많은 리튬이온이 삽입될 수 있도록 기존의 전극 재료인 탄소재료의 개질에 중점을 두고 있다[1].

따라서 이 분야의 연구자들은 전극 재료인 흑연을 코팅이나, 열처리를 통해서 표면의 개질을 거치면 전극의 성능을 향상시킬 수 있다는 가능성을 기대하고 연구를 진행해 왔다. Chung[2]은 탄소 전구체의 종류와 열처리 조건 등에 따른 미세구조와 결정화도 등의 차이에 따라 리튬이온 저장능이 변화하는 것에 착안하여 인조 흑연, 천연 흑연, 코크 및 메조페이스 핏치(pitch)에 저 결정성 탄소재료인 콜타르 피치를 여러 가지 방법으로 코팅하여 전극의 성능을 관찰한 결과 메조페이스 피치를 소구체로 사용하여 콜타르 피치를 코팅한 후, 800°C에서 탄화한 경우에 방전용량이 흑연의 이론용량보다 크게

[†]주저자 (e-mail : myungkim@mju.ac.kr)

향상되는 효과를 얻었다.

이러한 탄소재료의 특성을 제어하기 위한 수단으로 기계적 밀링(milling)에 의한 개질 방법과 화학적 산처리에 의한 개질 방법이 주로 사용되고 있다. Kim 등[3]은 무정형 탄소인 petroleum cokes를 대상으로 볼밀을 사용하여 6~48 시간 분쇄한 후 리튬 전지용 음극재로 적용하여 12~24 시간 분쇄한 경우 충전 용량에 따른 방전 용량 감소율이 비교적 낮아지는 결과를 얻었으며, 밀링 시간이 증가할수록 비가역 용량이 증가하는 결과를 실험을 통하여 얻을 수 있었다. 또한 Wu[4]는 그의 실험에서 산처리 등의 화학적 방법에 의해서도 탄소재료의 내부 및 표면의 결점들을 제거함으로써 그 특성을 향상시킬 수 있다는 연구 결과를 보고하였다. H_2O_2 , $Ce(SO_4)_2$, HNO_3 , 그리고 $(NH_4)_2S_2O_8$ 등의 산처리를 통하여 초기 방전 용량이 약 250 mAh/g이었던 천연흑연의 용량을 300~350 mAh/g까지 향상시키는 결과를 얻을 수 있었다.

천연흑연은 자연생성 과정에서 불완전한 흑연화로 인하여 sp^3 -hybridized carbon atoms, edge carbon atoms 그리고 carbon chain과 같은 많은 구조적 결점들이 존재하는 것으로 알려져 있다. 이러한 구조들은 oxidants solutions에 의한 산화에 의해 제거될 수 있다. 흑연 표면에서의 구조적 결함들이 제거되고, 산화제들이 흑연으로 흡수되는 정도는 다르지만, 흑연 내부에서의 결점들도 제거된다. 그 결과로써 천연 흑연은 좀더 안정한 구조를 나타낸다. 산처리 동안 산화제는 graphene sheet을 통하여 스며들 수 있는데, 이는 흑연 표면뿐만 아니라 내부에서의 결점을 제거하고 graphene sheet에서의 세공의 형성에 기여하여 충·방전가역용량을 증가시키기도 한다. 그러나 산처리 후 흑연에 잔류된 산은 리튬이온과 반응하여 비가역 용량을 증가시키는 원인이 되는 것으로 알려져 있다[5-7].

본 연구에서는 결정형 탄소재료인 흑연을 구형화한 천연흑연 재료와 천연흑연에 피치를 코팅하여 1800 °C에서 열처리한 흑연재료를 리튬이온 전지용 음극재의 기본 물질로 전극을 제조하였다. 각각의 흑연 재료를 HNO_3 및 H_2SO_4 의 산처리에 의해 개질하고 음극재로 적용하였을 때, 산처리 효과가 충·방전 용량 및 사이클 특성 및 전기화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

(주)카보닉스에서 제공한 두 가지 흑연재료를 음극 활물질의 기본 물질로 사용하였다. 흑연재료 A는 편상 구조의 입자를 가공하여 구형화한 천연흑연이고, 흑연재료 B는 구형화한 천연흑연에 soft carbon 계열의 피치를 코팅하여 1800 °C에서 열처리하여 제조한 흑연이다. 1800 °C에서의 열처리는 천연흑연에 비정질의 피치를 코팅하였을 때, 피치의 흑연화도를 높여 용량을 향상시키기 위해 실시하였다. 흑연재료 A와 B의 물성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 전극 활물질의 제조

흑연재료 A와 B를 62% HNO_3 및 95% H_2SO_4 수용액을 사용하여 산처리하였다. 제조한 산 수용액에 흑연 : 산 수용액 = 1 : 10의 질량비로 흑연재료를 첨가하여 80 °C로 유지시킨 항온조에서 7 시간 동안 처리하였다. 처리된 흑연의 잔류 산을 제거하기 위하여 중성을 나타낼 때까지 증류수로 반복 세척하였고, 여과된 정제물의 수분을 제거하기 위하여 120 °C로 유지시킨 건조기에서 24 시간 건조시킨 후 음극재의 활물질로 사용하였다.

Table 1. Properties of Graphite A and Graphite B

Sample	Average particle size (μm)	d_{002} (Å)	Electrical conductivity (S/cm)	Specific surface area (m^2/g)
Graphite A	24.5	3.3549	10.6	1.7~2.5
Graphite B	24.0	3.3601	22.6	4.6

2.3. 개질된 탄소재료의 특성 분석

흑연재료 A와 B 그리고 각각의 흑연을 산처리한 흑연의 결정화도 및 구조 변화를 살펴보기 위하여 XRD(X-ray diffractometer, Mac-18xhf, Rigaku, Japan) 분석을 시행하였다. 표준 시료로 Si powder(Aldrich chem.)를 사용하여 보정하였고, Cu ka선으로 입사각도 $10\sim 70^\circ$ 의 범위에서 수행하였으며, scan step 0.02, scan rate는 분당 15° 로 조정하여 분석하였다.

활물질로 사용한 흑연재료 A와 B의 형태를 관찰하기 위하여 SEM [scanning electron microscope, S-3500N, Hitachi, Japan]를 사용하였다. 바인더를 사용하여 제조한 전극 표면에서의 활물질의 도포 정도와 층·방진이 지난 후, 전극의 표면 상태를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 수행하였다. 또한 흑연 재료 A, B 그리고 산처리에 의해 개질된 각각의 흑연 재료의 열분해 온도를 알아보기 위하여 공기 분위기에서 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 TGA (Thermogramvmetric Analysis, TGA 2950, U.S.A.) 분석을 실시하였다.

2.4. 전기전도도 측정

흑연재료 A와 B 및 산처리한 흑연재료를 활물질로 사용하여 제조한 slurry의 전기전도도를 측정하기 위하여, 이형지에 반자동 코팅기 (Semi-Auto coating M/C, CNI Robotics, Korea)를 사용하여 0.1~0.2 mm의 두께로 코팅하였다. 실온에서 1 시간, 80°C 건조기에서 24 시간 건조한 후, 일정 크기로 재단하여 비저항을 측정하였다[8-9]. 비저항 값의 측정은 표면저항 측정기(CMT-1000N, Chang Min Tech., Korea)를 사용하여 4 probe 법으로 전압과 전류의 변화에 따른 비저항을 10회 측정하고, 평균값을 취함으로써 전기전도도 값을 계산하였다.

2.5. 탄소전극 제조 및 조립

흑연재료 A와 B 및 각각의 흑연을 62% HNO_3 및 95% H_2SO_4 수용액을 사용하여 산처리하여 리튬이온 이차전지의 음극 활물질로 사용하였다. 제조된 활물질 8 g을 NMP (1-methyl-2-pyrrolinone)에 용해된 13 wt% PVDF (Polyvinylidene fluoride) 용액과 고휘분 중량비 94 : 6으로 혼합하고 적당량의 아세톤을 첨가한 후, 균질화기 (Homogenizer, Nissei,

Japan)를 사용 2500 rpm으로 균일하게 교반하여 slurry를 제조하였다. 제조된 slurry를 dipping법 또는 casting 법으로 집전체인 Cu mesh 또는 foil에 코팅한 후, 실온에서 1 시간, 80°C 건조기에서 12 시간 건조시켰다. 120°C 로 유지되는 roll press를 사용하여 두께 0.05 mm로 일정하게 rolling하고, 크기가 $2\times 2\text{ cm}^2$ 가 되도록 재단하였고, 80°C 의 진공 건조기에서 다시 24 시간 건조하여 부극(anode)을 제조하였다. 정극(cathode)은 Cu foil 또는 Cu mesh에 일정 크기의 lithium foil을 roll press를 사용하여 부착시킨 후 사용하였고[10], 습도가 0.3%로 제어된 drying room에서 working(anode) electrode로 탄소전극, counter(cathode) electrode로 리튬 foil, 분리막으로 전해질이 wetting된 PP(Polypropylene)를 사용하여 half cell로 조립하였다. 전해질로는 1 M의 LiPF_6 가 용해되어있는 EC(ethylene carbonate), EMC(ethyl methyl carbonate), 그리고 DMC(dimethyl carbonate)를 1 : 1 : 1의 부피비로 혼합하여 사용하였다[10].

2.6. 충·방전 특성

충·방전 특성을 조사하기 위하여 충·방전 시험기(WBC 3000, Won A Tech., Korea)에 제조된 시험용 전지를 연결하여 충·방전 시험을 실시하였다. 충·방전 시험은 정전류법(galvanostatic)을 사용하였다. 충전과 방전(cut-off : 0.0~1.2 V) 종료 후 10분의 rest time을 부가하여 전기 화학적 평형에 이르게 하여 시험을 진행시켰다. C-rate를 C/5로 고정하여 시험을 수행하였다. C-rate는 용량을 1 시간 만에 모두 방출할 때 흐르는 전류로 정의되며, C/5의 경우 5 시간 동안 방전하고 자기 용량을 다 소진할 때의 전류값을 인가하였을 때를 말한다. 또한 사이클 특성을 알아보기 위하여 충·방전 횟수를 30 사이클로 고정하여 그 특성을 살펴보았다.

2.7. 전기 화학적 특성

충·방전에 따른 산화전류와 환원전류의 거동을 살펴보기 위하여 전지를 Potentiostat/Galvanostat(EG&G model 273A)에 연결하고, scan rate는 0.1 mV/s, 전압은 0~1.2 V 범위로 설정하여 부극을 working electrode, 정극을 counter 및 reference electrode에 연결하여 CV(Cycle Voltammogram)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산처리에 의한 음극재의 특성 변화

흑연재료 A와 B를 62% HNO₃ 및 95% H₂SO₄를 사용하여 산 처리하였다. Fig. 1과 2에 산 처리 전 후의 XRD 분석 결과를 나타내었다. XRD 분석 결과 흑연재료 A를 HNO₃ 및 H₂SO₄처리 하였을 때, 층간 거리를 나타내는 d₀₀₂ 값이 3.3549 Å에서 각각 3.3582, 3.3658 Å으로 증가하였고, 2θ = 26° 부근의 intensity가 감소하여 흑연화도가 감소한 것을 확인할 수 있었다(Fig. 1 참조). 흑연재료 B의 경우도 d₀₀₂ 값이 3.36018 Å에서 각각 3.3633, 3.3633 Å으로 증가하였고, intensity도 감소하는 경향을 볼 수 있었다(Fig. 2 참조). 이는 선행된 연구인

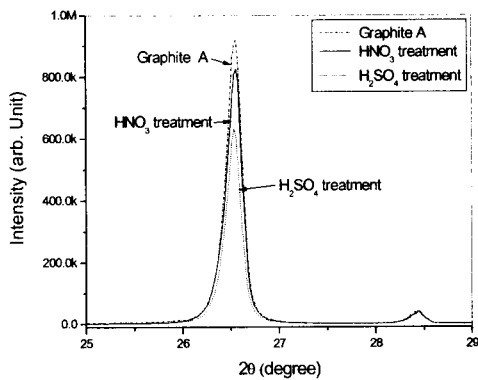


Fig. 1. X-ray pattern of graphite A(natural graphite) and its acid treated graphite.

Wu[5]의 연구 결과와 일치하였으며, HNO₃ 및 H₂SO₄처리를 통해 흑연화도가 감소함을 확인할 수 있었다. 산처리에 의해 제조한 부극재의 물성을 Table 2에 나타내었다. 흑연재료 A와 B는 HNO₃ 및 H₂SO₄ 처리에 의하여 비표면적은 3-10 배 정도 증가하였으며, 전기전도도는 약 3 배 증가하였다.

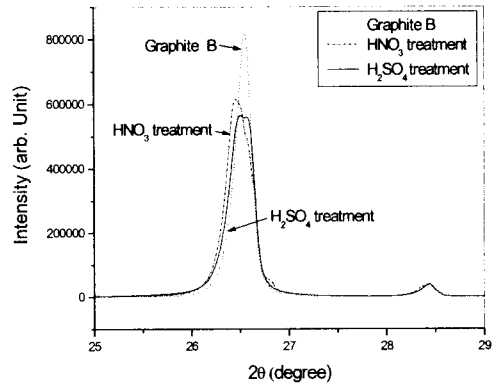


Fig. 2. X-ray pattern of graphite B(heat-treated graphite after pitch-coating) and its acid treated graphite.

Fig. 3과 Fig. 4에는 산처리한 흑연재료 A 및 B의 TGA 분석을 실시한 결과를 나타내었다. 흑연재료 A가 500 °C 부근부터 열분해가 시작되는 것에 비하여 HNO₃ 및 H₂SO₄ 처리한 시료는 좀더 높은 온도에서 열분해가 시작되었다(Fig. 3). Derivation weight loss를 통해 분석한 발열피크(exothermal peak)가 흑연재료 A는 760°C 부근이었고 HNO₃처리 하였을 때는 813

Table 2. Properties of Graphite Materials with Various Acid Treatments

Sample	Average particle size (μm)	d ₀₀₂ (Å)	Electrical conductivity (S/cm)	Specific surface area (m ² /g)
Graphite A	24.5	3.3549	10.6	1.7~2.5
HNO ₃	24.7	3.3582	29.6	21.7
H ₂ SO ₄	27.9	3.3658	26.7	17.1
Graphite B	24.0	3.3601	10.6	4.6
HNO ₃	26.7	3.3633	32.7	19.3
H ₂ SO ₄	25.0	3.3633	28.7	15.7

℃, H₂SO₄처리에 의해 817℃로 이동하였다. 이러한 현상은 흑연재료 B의 TGA 분석 결과에서도 관찰할 수 있었는데, 755℃ 부근에서 HNO₃ 및 H₂SO₄ 처리 후에 각각 828, 831℃로 발열피크가 이동되었다(Fig. 4). 이는 흑연이 가지고 있던 C-C 체인, edge 및 sp³-혼성화 탄소 원자들과 같은 구조적 결함들이 산처리에 의해 제거되었기 때문에 구조적으로 좀더 안정화가 이루어져 발열피크가 좀더 높은 온도로 이동하게 된 것으로 판단된다. 이러한 결과는 선행되었던 Wu[5]의 연구와 일치한다.

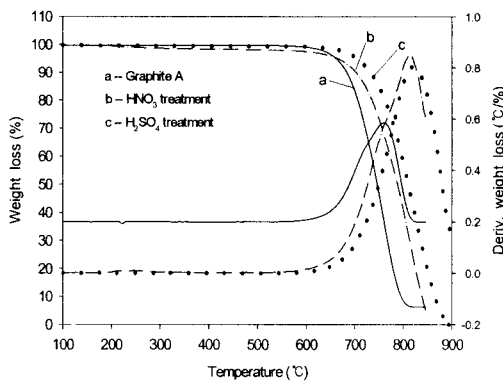


Fig. 3. TGA profile and derivative weight loss of graphite A(natural graphite) and its acid treated graphite.

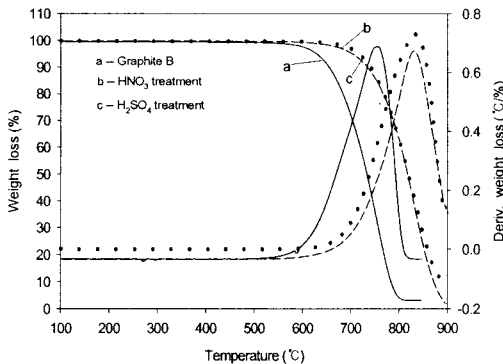
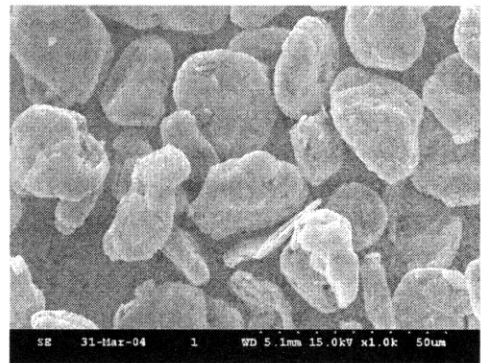


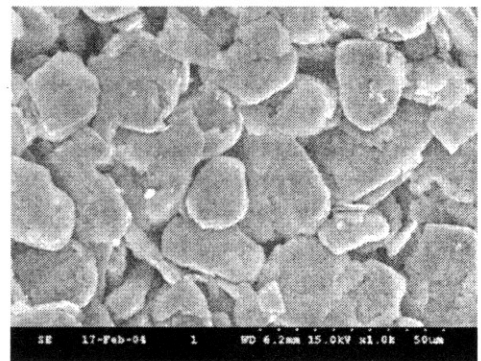
Fig. 4. TGA profile and derivative weight loss of graphite B(heat-treated graphite after pitch-coating) and its acid treated graphite.

Fig. 5에는 본 실험에서 사용한 흑연 A의 입자 및 제조한 전극의 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 5 (a)의 흑연 입자는 천연 흑연을 구형화한

것으로서 비교적 표면이 매끄럽게 처리되어 있는 것을 확인할 수 있다. Fig. 5 (b)는 흑연과 PVdF를 94:6의 비율로 혼합하여 제조한 전극의 표면을 촬영한 SEM 사진으로 비교적 공극 없이 균일하게 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM images of (a) graphite particles and (b) fabricated graphite electrode.

Fig. 6은 충·방전 테스트 전과 후의 흑연의 입자의 표면 상태를 관찰한 SEM 사진을 나타낸 것이다. 충·방전 테스트 전의 흑연 입자(Fig. 6 (a))는 그 표면이 매끄러운 반면에 테스트가 끝난 후의 흑연 입자의 표면은 작은 새로운 입자들로 뒤덮여 있는 것을 볼 수 있다. Nazri[11]의 보고에 따르면 이것은 충·방전 과정에서 형성되는 SEI(solid electrolyte interphase)로써 초기 충·방전 시 리튬이온이 이동할 수 있는 통로인 field 역할을 하지만 충·방전 사이클이 진행될수록 오히려 리튬이온의 이동을 방해하는 고체 층으로 성장하게

된다. 또한 이러한 SEI는 전극 표면에 코팅된 흑연의 단일 흑연 층 혹은 다발 흑연 층의 박리를 일으켜 집전체로부터 분리되어 사이클 특성을 저하시킴과 동시에 방전 용량을 감소시키는 원인이 된다.

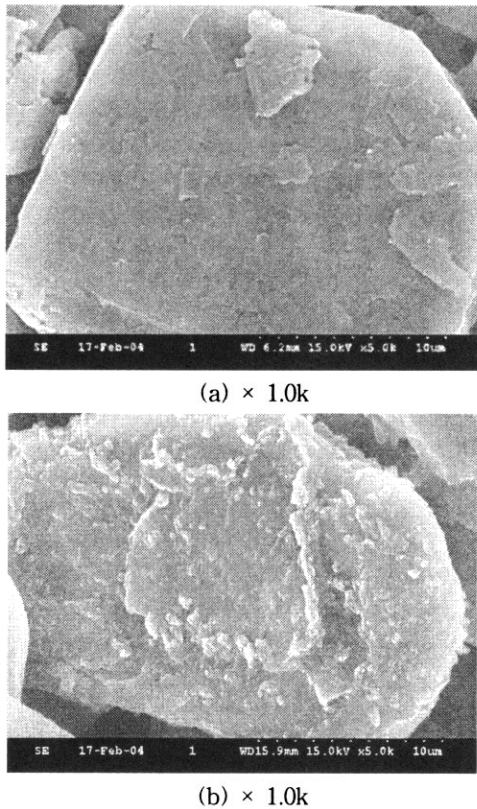


Fig. 6. SEM image of a graphite particle (a) before and (b) after charge/discharge test.

3.2. 충·방전 특성 및 사이클 특성

Fig. 7(a)에 흑연재료 A를 HNO₃ 및 H₂SO₄ 처리하여 제조한 전극의 충·방전 용량 및 사이클 특성을 나타내었다. 흑연재료 A는 천연흑연으로 HNO₃ 및 H₂SO₄ 처리에 의하여 초기 충·방전 용량이 15-45% 증가하고, 사이클 특성이 향상된 것을 볼 수 있다. 산 처리에 의한 흑연의 개질을 통해 초기 충·방전 용량이 증가되는 이유를 Wu[5]는 흑연이 가지고 있던 구조적 결함들이 산 처리에 의해 제거되어 구조적으로 좀더 안정화를 이루었고, 흑연에서의 미세

세공 및 nanochannels의 도입 그리고 산화물의 밀집 층으로 덮여있던 흑연 표면이 개선되었기 때문이라고 설명하였다. 그러나 사이클이 진행될수록 초기 충·방전 용량에 비해 10 사이클 이후부터는 충·방전 용량이 급격히 낮아지는 결과를 나타내었는데, 이것은 Yang[6]의 연구에서 언급된 것처럼 산처리 동안 graphene sheet를 통해 스며든 잔류 산이 충·방전을 반복하는 동안 빠져나오면서 영향을 미친 것으로 생각된다. Fig. 7(b)는 초기 사이클에서부터 충·방전을 반복한 30 회까지의 충·방전 효율을 나타낸 그래프이다. 흑연재료 A, HNO₃ 및 H₂SO₄ 처리를 통해 개질한 흑연 전극의 초기 효율은 낮았으나 두 번째 사이클부터는 거의 충전된 만큼 방전되어 100%에 가까운 효율을 나타내었다.

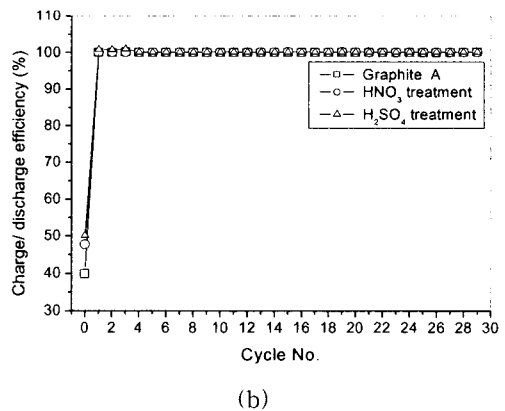
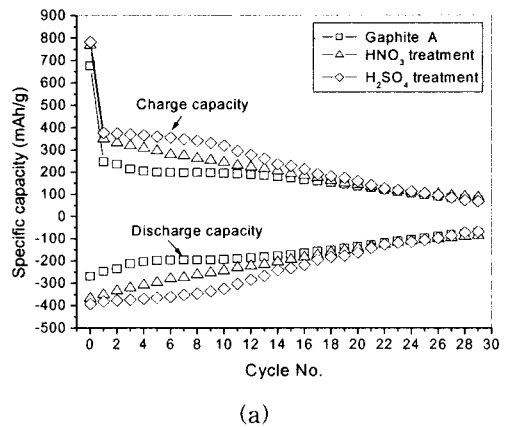


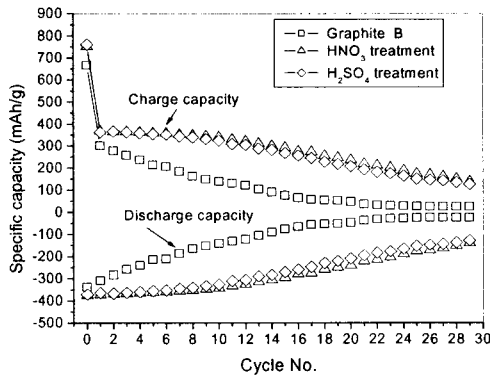
Fig. 7. Cyclic performance of graphite A and its acid treated graphite electrode: (a) specific capacity, (b) charge/discharge efficiency

흑연재료 B를 HNO₃ 및 H₂SO₄ 처리하여 제조한 전극의 충·방전 용량 및 사이클 특성을 Fig. 8에 나타내었다. 흑연재료 A를 산 처리하였을 때와 마찬가지로 초기 충·방전 용량이 증가하고 사이클 특성이 향상되었으며, 사이클의 진행에 따라 충·방전 효율도 100%에 가깝게 되었다. Table 3에 흑연재료 A, B 그리고 HNO₃ 및 H₂SO₄ 처리하여 제조한 전극의 초기 충·방전 용량 및 충·방전 효율을 나타내었다. 산처리에 의해 초기 충·방전 용량이 약 10% 정도 향상된 것을 볼 수 있다. 또한, Table 3에서 흑연재료 B가 A보다 초기 방전 용량은 약 70 mAh/g 정도 높게 나타났는데, 흑연재료 B는 soft carbon인 피치로 흑연 입자를 코팅하고

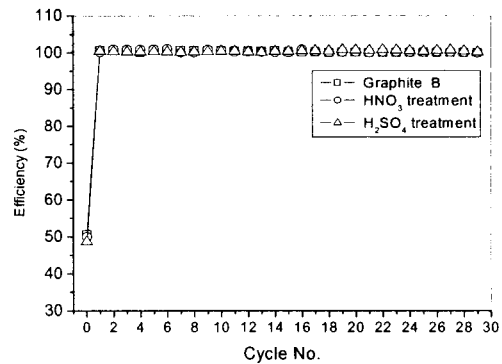
열처리한 것으로, disordered carbon으로 인해 리튬이온이 삽입될 수 있는 host가 증가하였기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. 전기화학적 특성

Fig. 9에 흑연 B, HNO₃ 처리 흑연 및 H₂SO₄ 처리 흑연 전극의 산화전류/환원전류의 거동을 scan rate 0.1 mV/s로 설정하여 측정된 결과를 나타내었다. 전압의 증가에 따라 곡선이 sharp한 형태를 나타내는 전형적인 흑연 전극의 cycle voltammogram을 나타내고 있고, 산 처리 후에도 산화전류와 환원전류의 거동은 변함이 없었다. 환원전류는 0.1 V 부근과 0.2 V 부근에서 변화하였으며, 가장 높은 산화 전류의 피크



(a)



(b)

Fig. 8. Cycle performance of graphite B and its acid treated graphite electrode: (a) specific capacity, (b) efficiency.

Table 3. Initial Charge/Discharge Capacity of Graphite A, Graphite B and Their Acid Treated Graphite Electrodes

Sample	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Charge/Discharge Efficiency (%)
Graphite A	675.1	269.0	39.9
HNO ₃	768.8	366.6	47.7
H ₂ SO ₄	782.7	392.0	50.1
Graphite B	667.6	338.2	50.7
HNO ₃	751.0	375.6	50.1
H ₂ SO ₄	760.9	370.6	48.7

는 0.3 V 부근에서 나타났고 0.5 V 부근에서 감소하였다. 이는 산화전류 및 환원전류의 거동이 HNO₃ 및 H₂SO₄ 처리 등과 같은 산 처리 후에도 일정하여 리튬이온이 흑연 층간에 삽입되거나 탈리될 때, 물리적인 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

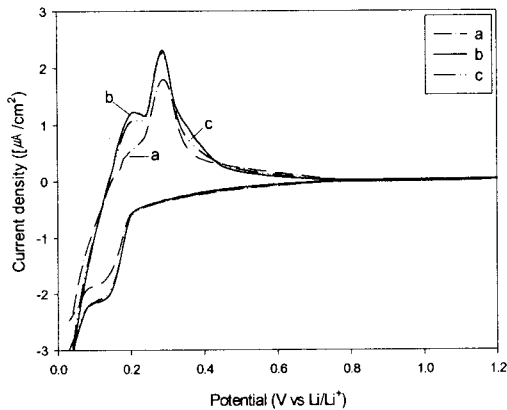


Fig. 9. Cyclic voltammogram of (a) graphite B, (b) H₂SO₄, and (c) HNO₃ treated graphite electrode (scan rate 0.1 mV/s).

4. 결론

리튬이온 2차전지의 성능을 개선하려는 목적으로 음극 활물질인 흑연 재료에 화학적 개질을 시도하였다. 각각 성분이 다른 흑연 재료 A와 B를 HNO₃, H₂SO₄ 수용액으로 산처리하여 음극 재료 적용하여 충·방전 용량 및 사이클 특성 그리고 전기화학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 흑연재료 A와 B를 리튬이온 이차전지 음극재료 적용하여 전극을 제조하였을 때, 초기 방전 용량은 흑연재료 B가 A보다 약 70 mAh/g 정도 높게 나타내었다. 이는 흑연재료 B는 soft carbon인 피치로 흑연 입자를 코팅하고 열처리한 것으로, 무질서화된 탄소 (disordered carbon)로 인해 리튬이온이 삽입될 수 있는 host가 증가하였기 때문인 것으로 판단되었다.

2. 천연흑연 및 열처리 흑연을 HNO₃ 및 H₂SO₄ 처리에 의해 개질한 흑연 전극은 초기

충·방전 용량이 증가하고, 사이클 특성이 향상되었다. 이는 흑연이 가지고 있던 C-C chains, edge carbon atoms 및 sp³-hybridized carbon atoms들과 같은 구조적 결함들이 산처리에 의해 제거되어 구조적으로 좀더 안정화를 이루었기 때문인 것으로 판단되었다.

3. 10 사이클 이후부터는 초기 충·방전 용량에 비해 용량이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었는데, 이는 산 처리 동안 graphene sheet를 통해 스며든 잔류 산의 영향인 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC) 및 포항산업과학연구원(RIST)의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, and K. Miyasita, Recent development of carbon materials for lithium ion batteries, *Carbon*, **38**, 183 (2002).
2. S. H. Chung, Preparation of Carbon Materials for Lithium Ion Secondary Battery Anode, Myongji University Master Thesis, 1999.
3. H. J. Kim and C. T. Lee, The effect of particle size distribution of the nongraphitic carbon on the performance of negative carbon electrode in lithium ion secondary battery, *J. Korea Ind & Eng. Chemistry*, **9**, 781 (1998).
4. Y. P. Wu, E. Rahm, and R. Holze, Carbon anode materials for lithium ion batteries, *J. Power Source*, **114**, 228 (2003).
5. Y. P. Wu, C. Jiang, C. Wan, and R. Holze, Effect of pretreatment of natural graphite by oxidative solutions on its electrochemical performance as anode

- material, *Electrochemical Acta*, **48**, 867 (2003).
6. Z. Yang, H. Q. Wu, and B. Simard, Charge-discharge characteristics of raw acid-oxidized carbon nanotubes, *Electrochemistry Communications*, **4**, 574 (2002).
 7. K. Niesz, A. Siska, I. Vesselenyi, K. Hernadi, D. Mehn, G. Galbacs, Z. Konya, and I. Kiricsi, Mechanical and chemical breaking of multiwalled carbon nanotubes, *Catalysis Today*, **76**, 3 (2002).
 8. W. J. Woo, Fabrication of Carbon Nanofiber/Polymer Composites for Electromagnetic Interference Shielding by Controlling Their Electrical Properties, Myongji University Master Thesis, 2000.
 9. W. J. Woo, B. O. Lee, and M. S. Kim, EMI shielding effectiveness of carbon nanofiber filled Poly(vinyl alcohol) coating materials, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 114 (2001).
 10. K. H. Kwon, S. H. Moon, M. C. Kim, S. M. Oh, and M. S. Kim, Fabrication of carbon nanofiber/graphite electrodes for lithium ion secondary battery, *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **20**, 2, 130 (2003).
 11. G. A. Nazri and G. Pistoia, Lithium batteries science and technology, Kluwer academic publisher, 521 (2004).