

탄소분말이 물리적으로 코팅된 리튬 음전극의 충방전 특성

김광만[†] · 이상호* · 이영기

한국전자통신연구원 융합부품소재부문 전력제어소자팀
305-700 대전광역시 유성구 가정로 218
*삼성SDI 원형개발그룹
331-300 충남 천안시 서북구 성성동 508
(2011년 1월 19일 접수, 2011년 2월 24일 채택)

Charge-Discharge Characteristics of Physically Coated Lithium Anodes by Carbon Powders

Kwang Man Kim[†], Sang Hyo Lee* and Young-Gi Lee

Research Team of Power Control Devices, Electronics and Telecommunications Research Institute(ETRI),
218 Gajung-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-700, Korea

*Cylindrical Cell Development Group, Samsung SDI, 508 Sungsung-dong, Seobuk-gu, Chonan-si, Korea
(Received 19 January 2011; accepted 24 February 2011)

요 약

리튬금속을 음전극으로 사용할 때의 안전성과 전극 특성을 개선하기 위해, 리튬금속 표면에 각기 종류가 다른 3가지의 탄소분말을 리튬금속 표면에 물리적으로 코팅한 전극을 제조하고 이를 리튬 2차전지의 음전극으로 채택하여 충방전 특성을 조사하였다. 일차입자의 입경이 작고 비표면적이 큰 탄소분말로 코팅한 음전극을 채택하는 경우가 충전 밀도가 높고 표면 거칠기가 낮으며, 충방전 특성도 우수하게 나타났다. 이러한 탄소분말 코팅 효과는 소형 셀일수록 더욱 유리하게 나타났다.

Abstract – To improve the safety and electrode characteristics of lithium metal anode, physically coated electrodes on lithium metal surface by three kinds of carbon are prepared and their charge- discharge performances are investigated by adopting the C-Li electrodes as the anode of rechargeable lithium batteries. The lithium anode coated by the carbon powder with smaller particle size and higher surface area, which has higher packing density and lower surface roughness, shows better performance in charge-discharge characteristics. The carbon coating on lithium surface can be more effective in small-sized cells.

Keywords: Lithium Metal, Carbon Coating, Anode Characteristics, Lithium Secondary Battery

1. 서 론

리튬 2차전지는 휴대형 전자기기부터 전기자동차에 이르기까지 다양한 응용처로 인하여 지대한 관심을 받고 있으며, 이에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 초기 리튬 2차전지에서 음전극으로 채택된 리튬금속은 이론용량 3,860 mAh g⁻¹으로서 고에너지밀도가 가능한 소재이나, 전해액 성분과의 높은 반응성으로 인해 안전성 문제 및 사이클 특성 열화를 초래할 수 있다. 즉 전해액과의 반응으로 생성되는 고체 전해질 계면층(solid electrolyte interface layer)이나 충방전 반복시 형성되는 침상 리튬(lithium dendrite) 문제를 해결하기 위해 다양한 연구가 시도되었다. 그 중에는 전해액 내에 CO₂, N₂O, CO, HF, 수분, 또는 AlI₃ 등을 첨가함으로써 리튬금속 표면에

Li₂CO₃, LiF, LiOH, 혹은 금속합금 등의 보호피막을 형성시켜 전극 특성을 개선하는 연구[1-7]가 있다. 또한 리튬금속의 표면을 미리 고분자 전해질 재료로 코팅하여 사이클 수명을 향상시키는 연구[8-11]도 보고되었다.

본 연구에서는 이러한 리튬금속 전극의 문제점을 해결하기 위한 하나의 방법으로서 리튬금속의 표면에 직접 탄소계 분말을 코팅하는 방식을 고려했다. 이것은 탄소분말 자체가 리튬금속과 거의 유사한 전기화학적 표준전위(-3 V; cf. 리튬의 표준전위는 -3.04 V)를 가지며, 탄소재 내의 흑연 구조가 리튬이온의 삽입/탈리가 가능하므로 음전극 소재로서의 역할도 함께 할 수 있기 때문이다. 이와 함께 리튬금속의 보호층으로서 충방전 반복에 따른 침상 리튬의 석출도 어느 정도 저지할 가능성도 있을 수 있기 때문이다. 한편 이러한 탄소-리튬 음전극 제조방법 중, 탄소분말과 결합재를 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하고 이를 사용하여 리튬금속 표면을 코팅하는 습식법은,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kwang@etri.re.kr

용매와 리튬의 반응성 여부, 균일 두께의 코팅이 어려운 점, 슬러리에 의한 리튬표면의 순간산화 등의 요인으로 인해 채택하기 어려운 점이 있다. 대신 탄소분말 자체를 리튬금속 표면에 일정 두께로 균일하게 분산시키고 이를 압축하여 탄소-리튬 전극을 제조하는 건식법이 그 방법의 편이성과 분말의 분산성 및 두께 균일성의 장점으로 인해 선호된다.

본 연구에서는 카본블랙계, 저온소성 흑연계, 인조흑연계의 3종류 탄소분말을 각각 리튬금속 포일의 표면에 물리적으로 코팅한 탄소-리튬 음전극을 제조하여, 이들의 표면 및 단면 모폴로지를 관찰하고, 상용화된 LiCoO₂를 양극 활물질로 하는 양전극과 함께 조립하여 2종류의 리튬이온전지 full-cell을 제작, 그 충방전 특성을 조사한다. 본 연구를 통하여 탄소-리튬 음전극의 탄소 코팅층이 리튬이온의 삽입/탈리 과정에서 침상 리튬의 생성을 어느 정도 억제하여 사이클 특성을 향상시키는 효과를 논의할 수 있으며, 또한 탄소분말의 종류와 제작된 full-cell의 크기에 따라 서로 다른 충방전 특성이 다르게 나타나는 현상도 고찰한다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 리튬금속은 두께가 약 50 μm인 리튬 포일(foil)이었으며, 공기중 수분과의 접촉을 방지하기 위해 이슬점이 -40 °C 이하로 유지되는 초저습 실험실(dry room) 내에서 작업하였다. 실험에 사용한 탄소분말은 각각 i) 카본블랙 Super P(Timcal Graphite & Carbon, 비표면적 62 m² g⁻¹, 입경 40 nm) ii) 저온소성 흑연 KS-6(Timcal Graphite & Carbon, 비표면적 20 m² g⁻¹, 평균입경 6 μm), iii) 고온소성 인조흑연 MCMB 10-28(mesocarbon microbead, Osaka Gas, 비표면적 ~10 m² g⁻¹, 평균입경 10 μm)의 3종류를 사용하였다. 건식법 코팅은 다음의 과정을 거쳤다. 우선 탄소분말을 120 °C에서 1시간 이상 건조한 후, 금속리튬 시트를 모두 덮을 만큼 결합 없는 유리봉이나 부드러운 Teflon plate로 표면을 약하게 문질러 리튬 표면에 탄소분말을 흡착시켰다. 그리고 극판을 약간 흔들어서 표면에 흡착되지 못한 탄소분말을 제거한 후, poly(ethylene terephthalate) 재질의 이형필름으로 극판 시트의 양면을 덮고, 이를 double-roll 프레스에 넣어 압축하였다. 이 때 프레스의 gap은 이형지를 포함한 총 두께보다 10 μm 정도 적게 조절하였고, 선압(line pressure)은 1,000 kg·cm⁻¹, roll의 진행속도는 0.1 m min⁻¹으로 실시하여 원하는 탄소-리튬 음전극판을 얻었다. 이 탄소-리튬 음전극판에 대해 압축 전후의 표면과 단면을 전자주사현미경(scanning electron microscope, SEM) (Philips 533M)으로 관찰하였다. 그리고 제조된 탄소-리튬 음전극에 대해 분말의 표면 흡착도를 알아보기 위해 1 M LiPF₆(ethylene carbonate:dimethyl carbonate, 1:1 v/v) 전해액에 음전극 시트 조각을 24시간 동안 담근 후 침전물이 발생하는지를 관찰하였다.

탄소-리튬 음전극의 충방전 거동을 조사하기 위하여 2×2 cm² 셀과 352530 셀과 같이 2종류의 리튬 2차전지 셀을 제작하였다. 여기에서 2×2 cm² 셀은 전극판을 2×2 cm² size로 재단하여 양전극/격리막/음전극의 차례로 적층(stack)하여 진공포장한 셀을 의미하며, 352530 셀은 전극판 시트를 격리막/양전극/격리막/음전극의 순서로 중첩한 후 권취(winding)하여 jelly-roll을 만들어 이를 파우치에 넣고 진공밀봉한 셀(size: 두께 3.5 mm, 가로 25 mm, 세로 30 mm)을 의미한다. 우선 2×2 cm² 셀은 다음과 같이 준비하였다. 미리 준비된

LiCoO₂ 양극판을 사용하여 glass filter/(LiCoO₂ 양극판)/(polyethylene 격리막)/(탄소-리튬 음전극)/glass filter를 각각 2×2 cm² 크기 기준으로 조립하여 파우치에 넣고 전해액을 주입한 후 진공밀봉하였다. 단 각 극판에 대해 미리 Al과 Ni tab을 준비하고 파우치의 부분 열용착을 실시하였다. 또한 비교를 위해 탄소분말을 코팅하지 않은 금속리튬 포일 자체를 음전극으로 하는 2×2 cm² 셀도 함께 제작하였다. 이때 사용한 polyethylene 격리막은 Entek Corp. 제품의 두께 20 mm인 다공성 separator이었다. 이러한 2×2 cm² 셀에서 사용된 LiCoO₂의 평균 함량은 75.8 mg이었으며, 이를 기준으로 (0.0758 g)×(140 mAh g⁻¹)=10.6 mAh가 1 C-rate에 해당하는 것으로 산정하여 0.2 C-rate, 즉 2.12 mA의 전류치로 정전류 충방전 시험을 하였으며 이 때의 충전 상한과 방전 하한 전압은 각각 4.2와 2.8 V로 설정하였다. 또한 물리적으로 코팅된 탄소층의 충방전 경과에 따른 상태를 확인하기 위해 50 사이클 경과 후 2×2 cm² 셀을 해체하여 각 극판 및 탄소층 상태를 육안으로 살펴보았다.

352530 셀은(polyethylene 격리막 시트)/(LiCoO₂ 양극판 시트)/(polyethylene 격리막 시트)/(탄소-리튬 음전극)를 차례로 중첩시킨 후 권취하여 jelly-roll을 만들고 이를 파우치에 넣고 전해액을 주입한 후 진공밀봉하여 제작하였다. 또한 비교를 위해 탄소분말을 코팅하지 않은 금속리튬 포일 자체를 음전극으로 하는 352530 셀도 함께 제작하였다. 이 때 각 전극판 시트의 치수는 셀 치수를 기준으로 미리 설정된 양/음극 활물질 balance 값에 따라 결정하였다. 352530 셀에서 사용된 LiCoO₂의 평균 함량은 1.82 g이었으며, 이를 기준으로 (1.82 g)×(140 mAh g⁻¹)=255.03 mAh가 1 C-rate에 해당하는 것으로 산정하여 0.2 C-rate, 즉 51.0 mA의 전류치로 2.8-4.2V 범위에서 정전류 충방전 시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

우선 탄소분말을 코팅하여 제조한 탄소-리튬 음전극 조각을 전해액 내에 24시간 넣어 둔 결과, 아무런 침전물이 생성되지 않았으므로 탄소분말이 충분히 리튬 표면에 흡착 및 압축되었음을 알 수 있다. 이렇게 탄소분말이 코팅된 탄소-리튬 전극판의 외관 사진(Fig. 1 참조)을 보면, 탄소분말의 종류에 따라 표면코팅된 전극의 색깔이 각기 다르게 나타나는데 (즉 Super P가 코팅된 전극은 검정색, KS-6가 코팅된 전극은 진한 황색, MCMB 10-28이 코팅된 전극은 진한 갈색) 이것은 탄소분말의 입자 형상, 표면 코팅층의 분산 및 충전도에 따라 빛 투과시에 나타나는 굴절율과 반사율이 각기 달라서 다른 색깔

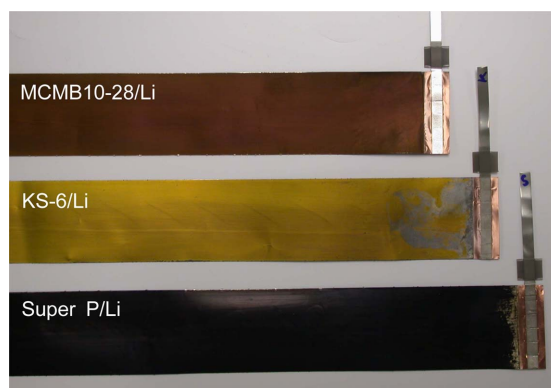


Fig. 1. Surface images of carbon-coated lithium anode sheets.

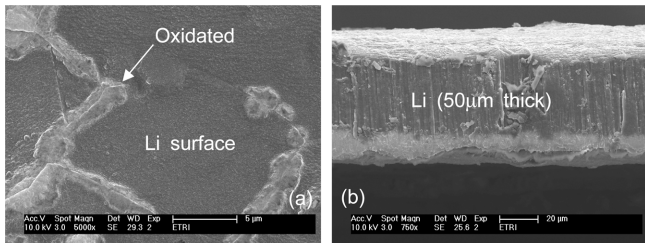


Fig. 2. SEM images of pristine lithium electrode: (a) surface and (b) cross-section.

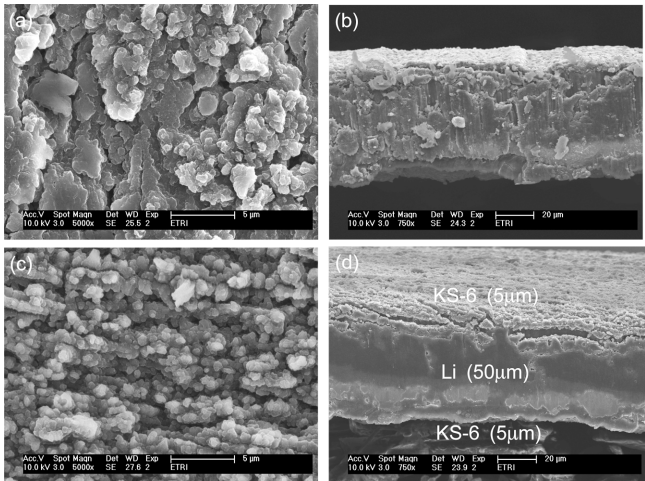


Fig. 3. SEM images of KS-6-coated lithium electrode (a,b) before and (c,d) after the double-roll pressing: (a,c) surface and (b,d) cross-section.

로 표출되기 때문이다. 탄소분말의 입자 형상과 충전상태는 표면과 단면에 대한 SEM 사진으로부터 더욱 자세히 관찰할 수 있다.

탄소분말을 코팅하지 않은 리튬금속 음전극의 표면 및 단면 SEM 사진(Fig. 2 참조)을 보면, 금속리튬의 표면은 소량의 공기중 수분으로부터 순간적으로 산화될 수 있으며 이로 인해 표면에서 1~2 µm 정도 두께의 거친 층(rough layer)이 있을 수 있다. 이에 반해 저온소성 흑연인 KS-6 분말이 코팅된 음전극(Fig. 3 참조)은 표면의 거칠기가 더욱 두드러지고 두께가 5 µm 이상인 탄소층이 형성되어 있다. 프레스에 의한 압축 후에는 표면 거칠기가 약간 완화되며 두께가 5 µm 정도로 형성된 탄소층이 유지되므로 충전밀도가 향상되었음을 알 수 있다. 입자입자 크기가 매우 작고 비표면적이 매우 큰 카본블랙인 Super P를 리튬 표면에 코팅한 경우(Fig. 4 참조)에는 상대적으로 충전밀도가 더욱 향상된 모폴로지가 나타나는데, 이는 프레스 후에 미세입자간 응집체 단위로 압축되어 표면 거칠기가 훨씬 완화되고 균일한 표면의 형성이 가능해지고, 또한 탄소층 두께가 3 µm 정도로 얇게 형성되는 사실로도 확인할 수 있다. 반면에 입자입자의 입경이 비교적 크고 비표면적이 작은 MCMB 10-28을 코팅한 전극판(Fig. 5 참조)은 프레스를 거친 경우에도 일부 표면에 입자가 그대로 드러나 있는 등, 표면 거칠기가 상당한 것으로 보이며, 탄소층 두께는 최소 5 µm 정도로 형성된다. 이상의 결과를 종합하면, 탄소분말의 입자 크기가 작을수록, 비표면적이 클수록 전극판의 충전밀도는 향상되며 표면 거칠기는 완화되는 양상을 보인다.

통상적으로 탄소재료를 음극재로 사용하는 리튬이온전지의 동작 메커니즘을 고려하면, 흑연층이 형성되어 있는 KS-6나 MCMB 10-28의 경우에는 리튬이온이 층간 삽입/탈리가 가능하여 용량 및 리튬

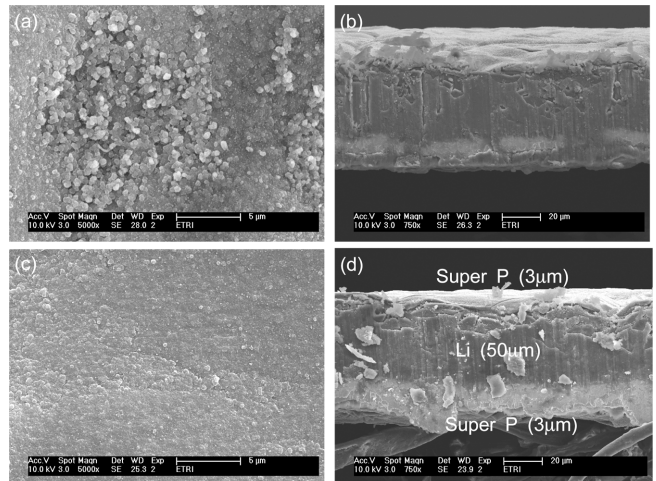


Fig. 4. SEM images of Super P-coated lithium electrode (a,b) before and (c,d) after the double-roll pressing: (a,c) surface and (b,d) cross-section.

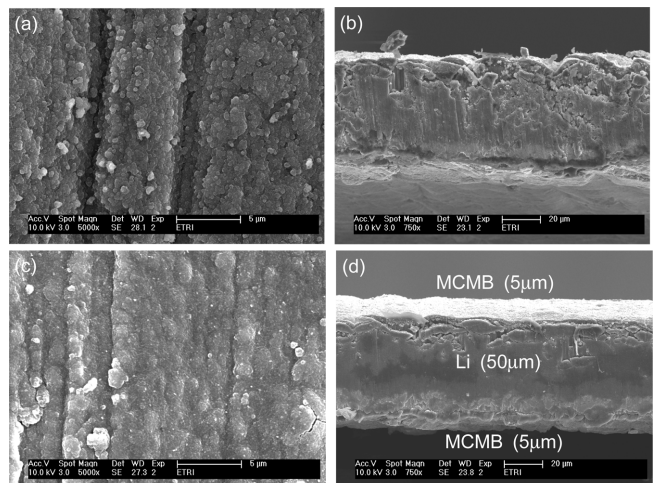


Fig. 5. SEM images of MCMB 10-28-coated lithium electrode (a,b) before and (c,d) after the double-roll pressing: (a,c) surface and (b,d) cross-section.

수송도의 증가 요인이 있을 것이라 기대된다. 반면에 입자입자 입경이 매우 작은 카본블랙계 탄소재료인 Suer P의 경우에는 리튬이온이 입자 표면에 흡착되는 메커니즘을 고려할 수 있으므로 이에 따른 고출력 특성 등의 변화가 기대된다. 그러나 본 연구에서 다루는 탄소분말이 물리적으로 코팅된 리튬 음전극의 경우에는 탄소분말의 입자 크기, 비표면적, 탄소층의 표면 거칠기 등에 따라, 상기와 같은 탄소재료 성격에 따른 기본적 개념이 그대로 적용되지 않고 부분적으로 변화될 수 있다는 점에 유의해야 할 것이다.

이제 실제 전극반응을 통한 충방전 거동을 조사하여 코팅된 탄소분말의 물성과의 관계를 알아볼 수 있다. Fig. 6과 같은 2×2 cm² 셀의 방전 profile을 조사하면, 초기 사이클에서는 Super P와 KS-6로 코팅한 음전극의 경우가 가장 우수한 방전용량을 보인다. 특히 KS-6/Li 음전극에서 보이는 최대 11.5 mAh의 방전용량(11.5 mAh)/(75.8 mg LiCoO₂)=151.7 mAh g⁻¹의 비방전용량(specific discharge capacity)에 해당한다. 이 비방전용량은 Li_xCoO₂(x=0.5)의 이론용량을 초과하는 값으로써, 작은 입자가 균일하게 충전된 탄소층을 갖는 탄소-리튬 음전극이 충방전 초기에 리튬이온의 삽입/탈리가 많이 이

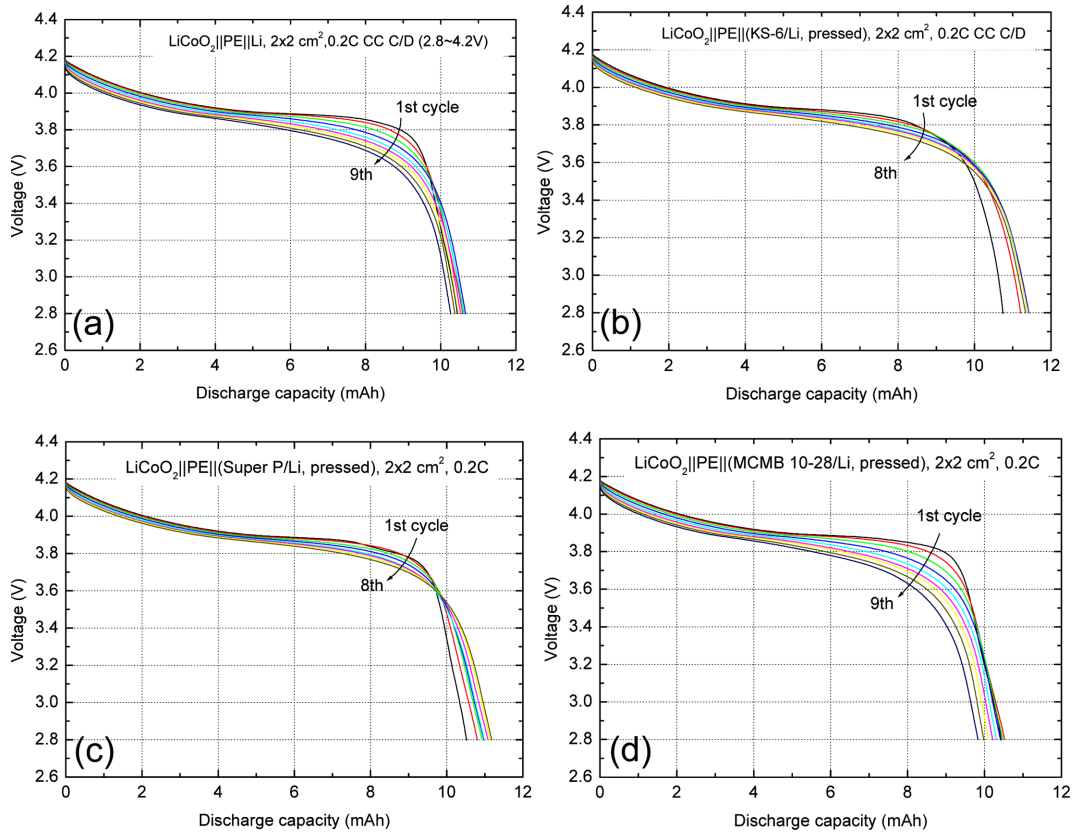


Fig. 6. Discharge profiles of $2 \times 2 \text{ cm}^2$ cells using (a) Li metal, (b) pressed KS-6/Li, (c) pressed Super P/Li, and (d) pressed MCMB 10-28/Li anodes.

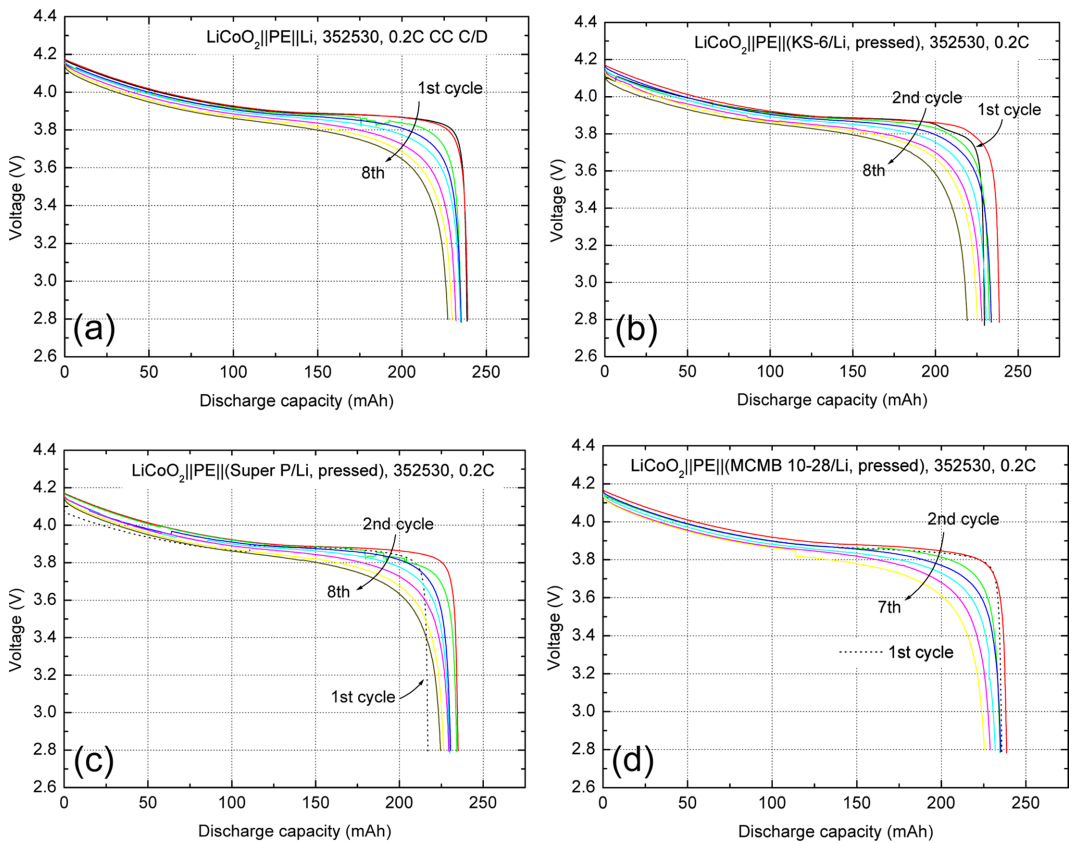


Fig. 7. Discharge profiles of 352530 cells using (a) Li metal, (b) pressed KS-6/Li, (c) pressed Super P/Li, and (d) pressed MCMB 10-28/Li anodes.

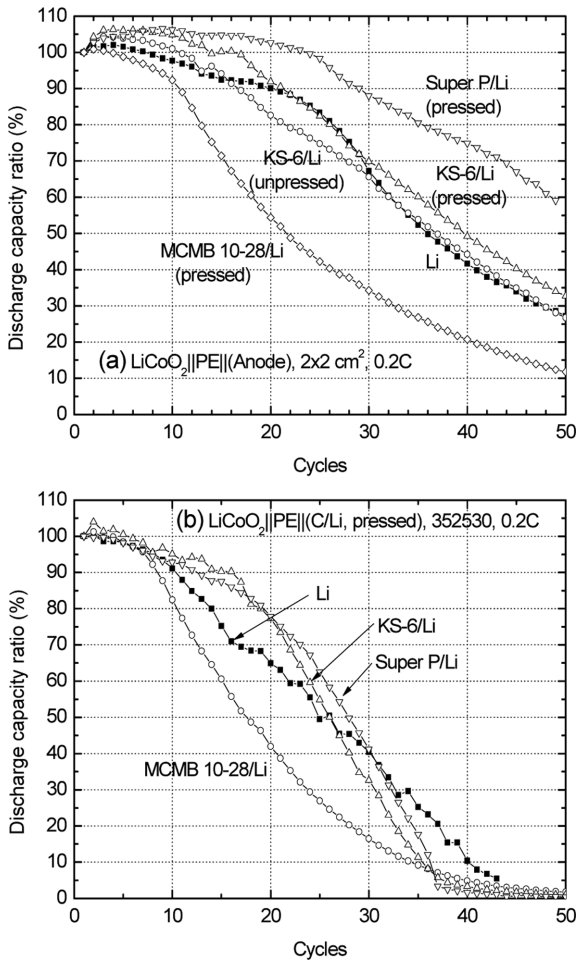


Fig. 8. Cycle performances of (a) 2×2 cm² cells and (b) 352530 cells containing the unpressed and pressed carbon-coated lithium anodes.

루어짐을 의미한다. 또한 이러한 음전극의 경우 초기 사이클이 진행됨에 따라 방전용량이 증가하는 것은 입자간 충전밀도가 높아 전해액의 젖음성이 서서히 진행됨을 의미한다. 반면에 큰 입자의 탄소를 코팅한 MCMB 10-28/Li 음전극은 사이클 경과에 따라 방전용량이 서서히 감소하고 있는데, 이는 입자간 공극이 많아 리튬이온의 삽입/탈리에 따른 코팅 효과가 없는 것으로 생각된다.

리튬 2차전지의 치수를 대폭 증가시킨 352530 셀(Fig. 7 참조)은 2×2 cm² 셀과는 약간 다른 방전 거동을 보인다. 352530 셀의 방전 profile은 2×2 cm² 셀의 경우와는 달리 평탄영역이 더 길게 지속되다가 3.8 V 이하에서 급격히 전압강하가 발생하는데, 이것은 셀 size가 커짐에 따라 셀 내 jelly-roll에 감겨 있는 극판의 이용율을 최대한 달성한 후 전압강하에 이르기 때문이다. 그리고 초기 방전용량은 압축한 KS-6와 Super P로 코팅한 탄소-리튬 음전극의 경우가 가장 높게 나타나는데, 최대 (240 mAh)/(1.82 g LiCoO₂)=132 mAh g⁻¹의 비방전용량이 얻어진다. 이렇게 2×2 cm² 셀의 경우보다 방전용량이 낮게 나타나는 것은 셀 scale의 증가에 따른 손실분에 의한 것으로 추정된다.

Fig. 8은 2×2 cm² 셀과 352530 셀에 대해 50 사이클까지 충방전하여 얻은 방전용량의 사이클 특성이다. 여기에서 종축 값, 방전용량비(discharge capacity ratio)는 코팅하지 않은 금속리튬 음전극의 초기 방전용량을 100%로 설정하여 비교한 것이다. 그림에서 보면 2×2 cm² 셀에서 입자입자 입경이 작고 비표면적이 큰 Super P를 코팅한 경우가 가장 우수한 방전용량 유지율을 보이고 있다. 이것은 프레스에 의해 입자간 충전밀도가 가장 높게 유지되어 리튬이온의 삽입/탈리에 가장 유리한 영향을 주기 때문이라 생각된다. 반면에 입경이 크고 비표면적이 작은 MCMB 10-28을 코팅한 음전극은 금속리튬의 경우보다 훨씬 열화된 사이클 특성을 보이는데, 이는 큰 입자간 공극의 존재로 인한 충전밀도 약화가 리튬이온의 삽입/탈리에 오히려 약영향을 줄 수 있다는 의미로 생각된다. 또한 셀 scale을 크게 한 경우에는 상기의 경향이 유지되기는 하지만, 금속리튬의 경우에 비해서 탄소분말로 코팅한 효과가 그다지 크지는 않다. 따라서 탄소분말이 코팅된 리튬 음전극은 그 충방전 특성이 대형 셀보다 소형 셀에서 더욱 유리하다.

Fig. 9는 50 사이클 경과 후 2×2 cm² 셀을 해체하여 각 극판 및 탄소층 상태를 나타낸 사진이다. 모든 경우에 리튬금속이 음전극에 포함되어 있으므로 충방전 후 침상 리튬이 상당히 발생한 것으로 보인다. 특히 KS-6와 Super P가 코팅된 음전극은 리튬금속 음전극과 유사한 수준의 침상 리튬이 발생하였고 코팅층의 부분 박리는 물론 리튬의 표면까지 침식된 것을 볼 수 있다. 이것은 리튬이온에 의한 전기화학적 반응이 활발히 진행되었고 그에 따른 반응 잔여물의 축적분으로 생각할 수 있다. 따라서 이 경우 리튬금속 단독인 음전극이 나타내는 충방전 거동에 상당하는 특성에 탄소층 특성이 보충된

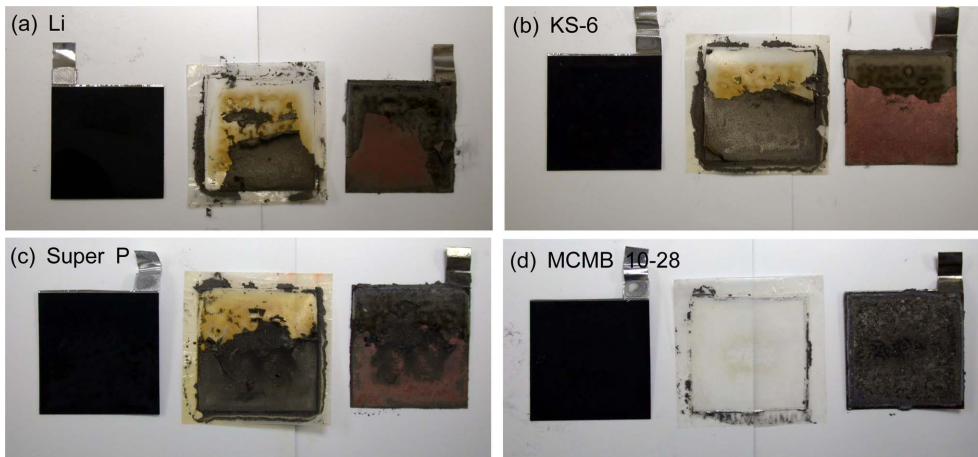


Fig. 9. Disintegrated images of 2×2 cm² cells after 50 cycles, adopting (a) Li metal, (b) pressed KS-6/Li, (c) pressed Super P/Li, and (d) pressed MCMB 10-28/Li anodes.

추가적 특성을 보일 수 있었다고 생각된다. 반면에 MCMB 10-28로 코팅된 음전극의 경우 50 사이클 후에도 약간의 표면 거칠기 변화는 있으나 표면 탄소층이 거의 그대로 유지되고 격리막 표면상태도 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 즉 이 경우 리튬이온에 의한 전기화학적 반응이 그다지 원활하지 않았음을 의미하는 것이며 따라서 가장 저조한 충방전 특성이 나타난 것으로 이해할 수 있다.

4. 결 론

이상에서, 금속리튬 음전극에 의한 안전성 문제와 전극특성 향상을 기대하기 위해 금속리튬 표면에 여러가지 탄소분말을 코팅한 음전극을 제조하여 그 충방전 특성을 조사하였다. 탄소분말의 입자입자 입경이 작고 비표면적이 클수록 프레싱에 의한 충전밀도가 높고 표면 거칠기가 완화되며, 그 충방전 특성에서도 가장 방전용량이 크고 사이클 특성도 우수하게 나타났다. 그러나 셀의 scale이 증가하면 이러한 탄소분말 코팅 효과는 그다지 두드러지지 않고, 소형 셀에서 더욱 유리한 특성이 발현된다.

감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 나노기반 정보·에너지 사업본부 - 신기술융합형 성장동력사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(2010K000987).

참고문헌

1. Aurbach, D. and Chusid, O., "In Situ FTIR Spectroelectrochemical Studies of Surface Films Formed in Li and Nonactive Electrodes at Low Potentials in Li Salt Solutions Containing CO₂," *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L155-L157(1993).
2. Osaka, T., Momma, T., Matsumoto, Y. and Uchida, Y., "Surface Characterization of Electrodeposited Lithium Anode with Enhanced Cycleability Obtained by CO₂ Addition," *J. Electrochem. Soc.*,

- 144**, 1709-1713(1997).
3. Besenhard, J. O., Wagner, M. W., Winter, M., Jannakoudakis, A. D. and Theodoridou, E., "Inorganic Film-Forming Electrolyte Additives Improving the Cycling Behaviour of Metallic Lithium Electrodes and the Self-Discharge of Carbon-Lithium Electrodes," *J. Power Sources*, **44**, 413-420(1993).
4. Shiraishi, S., Kanamura, K. and Takehara, Z.-I., "Surface Condition Changes in Lithium Metal Deposited in Nonaqueous Electrolyte Containing HF by Dissolution-Deposition Cycles," *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1633-1639(1999).
5. Aurbach, D. and Granot, E., "The Study of Electrolyte Solutions Based on Solvents from the Glyme Family (Linear Polyethers) for Secondary Li Battery Systems," *Electrochim. Acta*, **42**, 697-718(1997).
6. Matsuda, Y., Ishikawa, M., Yoshitake, S. and Morita, M., "Characterization of the Lithium-Organic Electrolyte Interface Containing Inorganic and Organic Additives by in Situ Techniques," *J. Power Sources*, **54**, 301-305(1995).
7. Kanamura, K., Shiraishi, S. and Takehara, Z.-I., "Electrochemical Deposition of Uniform Lithium on an Ni Substrate in a Nonaqueous Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L108-L110(1994).
8. Takehara, Z.-I., Ogumi, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K. and Yoshida, H., "Modification of Lithium/Electrolyte Interface by Plasma Polymerization of 1,1-Difluoroethene," *J. Power Sources*, **44**, 377-383(1993).
9. Liebenow, C., Wagner, M. W., Lühder, K., Lobitz, P. and Besenhard, J.O., "Electrochemical Behaviour of Coated Lithium-Carbon Electrodes," *J. Power Sources*, **54**, 369-372(1995).
10. Choi, N.-S., Lee, Y. M., Park, J. H. and Park, J.-K., "Interfacial Enhancement between Lithium Electrode and Polymer Electrolytes," *J. Power Sources*, **119-121**, 610-616(2003).
11. Choi, N.-S., Lee, Y. M., Seol, W., Lee, J. A. and Park, J.-K., "Protective Coating of Lithium Metal Electrode for Interfacial Enhancement with Gel Polymer Electrolyte," *Solid State Ionics*, **172**, 19-24(2004).