

리튬 이차전지 음극용 CNT/Co₃O₄ 나노복합체의 전기화학적 특성

윤대호 · 박용준*

경기대학교 신소재공학과

(2014년 6월 27일 접수 : 2014년 7월 23일 채택)

Electrochemical Property of CNT/Co₃O₄ Nanocomposite for Anode of Lithium Batteries

Dae Ho Yoon and Yong Joon Park*

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon,
Gyeonggi-do 443-760, Republic of Korea

(Received June 27, 2014 : Accepted July 23, 2014)

초 록

본 논문에서는 리튬이온 이차전지의 음극에 사용될 수 있는 CNT/Co₃O₄ 나노복합체의 합성과 전기화학적 특성에 대해 보고하고 있다. 고용량을 가진 산화물 음극 중 하나인 Co₃O₄의 부족한 전기 전도성을 보완하고 상변이 과정에서 발생하는 응력(stress)을 완충하기 위해 CNT와의 복합화가 시도되었다. 그 결과 카본나노튜브 표면에 수 nm 크기의 Co₃O₄를 균일하게 분산시켜 복합화 하는데 성공하였으며 제조된 CNT/Co₃O₄ 나노복합체는 우수한 고용특성과 안정적인 사이클 특성을 나타내었다. 또한 기존의 상용화된 음극물질인 흑연 보다 높은 방전용량을 가지고 있어 리튬이온 이차전지의 음극물질로 활용될 수 있는 가능성을 보여주었다.

Abstract : In this article, we report the fabrication and characterization of CNT/Co₃O₄ nanocomposite for lithium ion batteries. We expected that the composition with CNT is effective method to compensate for the low electronic conductivity of Co₃O₄ and suppress the stress from phase transition of Co₃O₄ during cycling. CNT/Co₃O₄ nanocomposites were composed of nano-sized Co₃O₄ particles, which were homogeneously distributed on the surface of CNTs. The CNT/Co₃O₄ electrode presented higher capacity than commercial graphite, good rate capability and stable cyclic performance. This implies that the CNT/Co₃O₄ could be a promising anode material for lithium ion batteries.

Keywords : lithium ion battery, anode, CNT, composite

1. 서 론

최근 리튬 이차전지는 지금까지 주로 사용되어 왔던 휴대폰, 노트북과 같은 휴대용 전자기기 뿐 아니라 자동차, 에너지 저장과 같은 다양한 분야에 활발히 활

용되면서 그 응용영역을 넓혀 가고 있다. 새로운 응용 분야는 좀 더 많은 에너지를 저장할 수 있는 이차전지를 요구하고 있으며 이를 위해 리튬 이차전지용 고용량 소재에 대한 요구가 높아지고 있다.¹⁻⁵⁾ 리튬 이차전지의 용량을 좌우하는 것은 양극, 음극과 같은 극물질이다. 그 중 음극물질은 지금까지 주로 흑연과 같은 카본계가 상용화 되어 활용되어 왔으나 좀 더 높

*E-mail: yjpark2006@kyonggi.ac.kr

은 용량을 가지고 있는 새로운 물질에 대한 필요성이 부각되면서 다양한 고용량 음극물질에 대한 연구가 진행 중이다.⁶⁻¹⁰⁾ Fe_2O_3 , CuO , CoO , Co_3O_4 , NiO 와 같은 전이금속산화물들은 상대적으로 높은 용량을 가진 새로운 음극물질로 관심을 받고 있다.¹¹⁻¹⁴⁾ 그러나 충방전 과정에서 상변이(phase conversion)가 발생하기 때문에 순수하게 전이금속 산화물만을 음극으로 사용할 경우에는 사이클 중 급격한 용량의 감소가 일어난다.¹⁵⁻¹⁹⁾ 또한 전자 전도성이 높지 않기 때문에 고율특성(rate capability)도 상대적으로 부족하다. 이와 같은 문제점을 해결하는 방법 중 하나로 카본과 전이금속 산화물을 복합화 하는 것이 시도되고 있다.²⁰⁻²³⁾ 이때 카본은 전이금속 산화물의 부족한 전기전도성을 보충해 줄 수 있으며 충방전시 발생하는 상변이(phase conversion)에 따른 스트레스(stress)를 해소해 주는 버퍼(buffer)역할을 수행할 수 있다.

본 연구에서는 CNT(carbon nano tube)의 표면에 전이금속 산화물 중 하나인 Co_3O_4 를 복합화 시켜 제조한 나노복합체를 리튬 이차전지용 음극물질로 테스트(test)하였다. CNT는 전도성이 우수하며 높은 강도를 가지고 있는 카본 물질로서 전이금속 산화물의 상변이(phase conversion)시 발생하는 스트레스(stress)를 원활히 흡수할 수 있을 것으로 예상된다. 특히 좀 더 효율적으로 스트레스를 해소하기 위해 전이금속 산화물로 사용된 Co_3O_4 를 매우 미세한 나노 입자로 CNT의 표면에 부착시켰다. 본 연구에서 제조된 CNT/ Co_3O_4 나노복합체는 기존의 카본계 음극 물질에 비해 상대적으로 높은 용량을 가지고 있을 것으로 기대할 수 있으며 복합화에 따라 안정된 사이클 특성을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

2. 실험방법

CNT/ Co_3O_4 복합체는 폴리도파민(polydopamine)을 binding agent로 사용하여 제조하였다. 폴리도파민(polydopamine)은 이전 연구에서 카본과 산화물을 복합화 하는데 효과적으로 활용될 수 있음이 증명되었다.^{24,25)} 우선 CNT (CM-250, Hanwha nanotech)와 도파민(dopamine hydrochloride, Sigma Aldrich)을 버퍼용액(buffer solution, pH 8.5, Sigma Aldrich)과 메탄올(CH_3OH :buffer = 1:1 v/v) 혼합용매에 분산하면서 반응시킨다. 상온에서 4시간동안 반응 후 증류수와 에탄올을 이용하여 세척시켰으며 그 결과 CNT 표면에 폴리도파민(polydopamine) 코팅층이 형성된다. 이후 폴리도파민층(polydopamine layer)이 형성된 CNT를 코발트소스($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich)가 분산된 50 mL의 증류수에 30분간 반응시킨다. 이어서 0.2 M

의 NH_4OH 수용액을 이용하여 pH를 10으로 맞추고 8시간을 더 반응시킨 후 증류수와 에탄올로 세척하여 90°C에서 24시간동안 건조시킨다. 건조된 시료는 공기 분위기 450°C에서 4시간동안 열처리를 하여 CNT/ Co_3O_4 나노복합체를 형성시켰다. CNT와 Co_3O_4 의 비율은 ICP분석을 통해 확인하였고 제조된 나노복합체는 XRD(Rigaku X-ray diffractometer), transmission electron microscopy(TEM, JEOL-4010)등을 통해 분석하였다.

극판 제조 시 CNT/ Co_3O_4 복합체와 전도성 카본(super-p), 바인더(SBR:CMC = 1:1)는 82:10:8 wt%의 비율로 혼합하여 슬러리를 만든 후 carbon foil위에 25 μm 두께로 코팅하여 80°C로 12시간동안 건조, 전극을 제조하였다. 합성된 CNT/ Co_3O_4 복합체 전극의 전기화학적 특성과 임피던스 측정을 위해 Ar 분위기의 glove box에서 cell(coin 2032)을 제작하였다. 이때 상대전극으로는 Li metal, 전해질로는 1 M의 LIPF₆가 들어간 ethylene carbonate/dimethyl carbonate (EC/DMC = 1:1 vol%)을 사용하였다. 셀을 조립한 후 WonAtech (WBCS 3000) charge/discharge system을 이용하여 전기화학적 특성분석을 실시하였다. 임피던스 분석은 AMETEK사의 Versa STAT3를 사용하여 5 mV amplitude의 AC전압을 0.1 Hz에서 100 KHz의 frequency 범위에서 인가하여 2전극셀로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Figure 1(a-d)는 사용된 CNT와 제조된 CNT/ Co_3O_4 나노복합체의 TEM 이미지이다. CNT/ Co_3O_4 나노복합체는 CNT: Co_3O_4 의 비율을 달리하여 3가지 시료로 제작되었다. Co_3O_4 의 비율이 가장 낮은 시료를 CNT/ Co_3O_4 -1, 그보다 높은 시료를 CNT/ Co_3O_4 -2, 가장 높은 시료를 CNT/ Co_3O_4 -3로 명명하여 사용하고자 한다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 실험에 사용된 pristine CNT 표면은 매끈하며 특별한 이물질이 관찰되지 않고 있다. CNT의 직경은 20-30 nm 정도이다. 반면 CNT/ Co_3O_4 나노복합체는 CNT 표면에 미세한 나노입자들이 부착된 모습이 관찰된다. CNT/ Co_3O_4 -1, CNT/ Co_3O_4 -2 시료의 경우 CNT 표면에 매우 균일하게 Co_3O_4 가 분산되어 복합화 된 모습을 관찰할 수 있었다. 상대적으로 Co_3O_4 의 비율이 높은 CNT/ Co_3O_4 -3의 경우에는 일부 Co_3O_4 입자가 뭉쳐져 있는 모습도 관찰되나 대부분 CNT와 복합화가 이루어져 있는 것으로 판단된다. 이와 같이 CNT 표면에 미세하게 분산되어 결합되어 있는 Co_3O_4 의 경우 리튬과의 반응시 발생하는 스트레스(stress)를 CNT가 효과적으로 흡수할 수 있을 것으로 생각되며 Co_3O_4 의 부족한

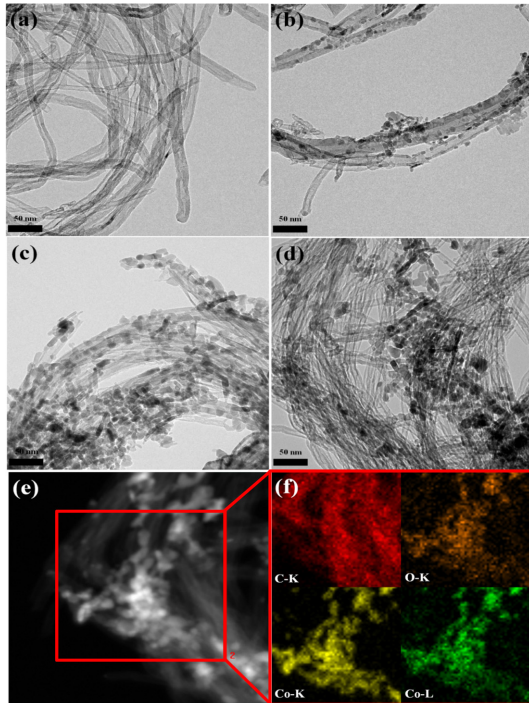


Fig. 1. TEM images of (a) pristine CNT; (b) CNT/Co₃O₄ -1; (c) CNT/Co₃O₄ -2; (d) CNT/Co₃O₄ -3; (e) TEM image of CNT/Co₃O₄ -2. The red square is the area that was analyzed by TEM-EDS; (f) EDS maps of C, O, and Co.

전기전도성도 보완할 수 있을 것으로 기대할 수 있다. Fig. 1(e)와 Fig. 1(f)는 CNT/Co₃O₄ -2 시료의 TEM-EDS 분석결과를 보여주고 있다. C(카본)성분과 함께 Co, O 성분이 표면에 균일하게 검출되는 것으로 보아 CNT 표면에 Co₃O₄ 입자가 비교적 잘 분산되어 있다는 것을 확인할 수 있었다. ICP 분석을 통해 얻은 CNT: Co₃O₄의 비율(weight ratio)은 77(CNT):23(Co₃O₄)(CNT/Co₃O₄-1), 67(CNT):33(Co₃O₄)(CNT/Co₃O₄-2), 65(CNT):35(Co₃O₄)(CNT/Co₃O₄-3)로 확인되었다. 다만 CNT/Co₃O₄ -3 시료의 경우는 일부 Co₃O₄는 CNT로부터 떨어져 나가 있기 때문에 실제 시료에서 차지하는 무게 비율은 더 높을 수 있다고 생각된다.

Figure 2는 CNT/Co₃O₄ 나노복합체의 XRD 분석결과이다. XRD 회절패턴에서, 모든 복합체 시료들은 $2\theta = 23.5^\circ$ 부근에서 관찰되는 CNT에 관련된 넓은 피크(peak)를 제외하고는 모두 뚜렷한 결정질 피크(peak)들을 보여주고 있다. 이것은 스핀넬(spinel) 구조를 가지고 있는 전형적인 Co₃O₄ 피크(peak)들과 일치한다. 이를 통해 CNT/Co₃O₄ 나노복합체의 표면에 형성되어 있는 나노입자들은 결정성을 가진 Co₃O₄임을 확인할 수 있었으며 본 실험에서 의도한 바와 같이 CNT/Co₃O₄ 나노

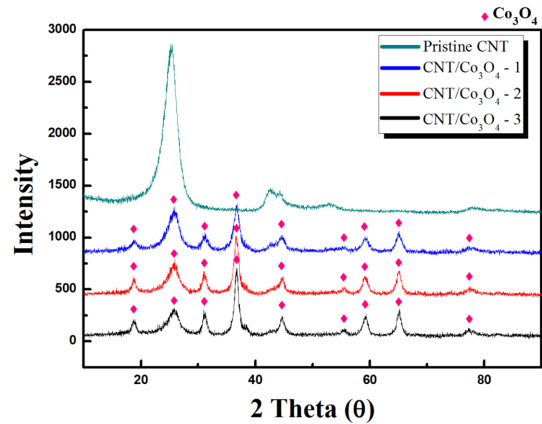


Fig. 2. XRD patterns of pristine CNT and CNT/Co₃O₄ nanocomposites.

복합체가 성공적으로 합성된 것을 알 수 있었다.

제조된 CNT/Co₃O₄ 나노복합체의 전기화학적 특성을 관찰하기 위해 이를 이용한 전극을 제조하여 충방전 실험을 진행하였다. Fig. 3은 CNT/Co₃O₄ 나노복합체의 다양한 전류 밀도하에서의 방전용량의 변화를 보여주고 있다. 이때 사용된 전압의 범위는 0.01-3.0 V였으며 전류밀도(current density)로는 200, 400, 800, 1600, 3200 mA·g⁻¹를 순차적으로 증가하였다. Fig. 3에서 관찰되는 바와 같이 CNT/Co₃O₄ 나노복합체는 최초 방전 후 급격한 용량 감소가 나타난다. 이는 초기 방전과 충전이 일어나는 동안 Co₃O₄에서 일어나는 비가역적인 상변화에 상당부분 기인하는 것으로 생각된다.²⁶⁻²⁸ 이와 함께 CNT 역시 음극물질로 충방전시 초기에 많은 양의 비가역 용량을 가지는 것으로 보고되어 있다.²⁸ 이는 리튬이 복합체내에 들어오는 lithiation 과정에서 CNT와 결합된 리튬이온의 상당부분이 delithiation 과정에서 빠져 나오지 못하고 CNT의 결합(defect)과 같은 부분에 갇혀 있기 때문으로 알려져 있다. 또한 비표면적인 큰 CNT의 표면에 SEI(solid electrolyte interphase)의 형성을 위해 사용된 비가역적인 전하량도 초기 비가역용량에 영향을 주고 있을 것으로 생각된다. 최초 사이클 이후에 CNT/Co₃O₄ 나노복합체 전극의 용량은 상당히 안정된 사이클 특성을 보여주고 있다. 순수한 Co₃O₄ 전극의 경우 상변이 과정에서 발생하는 스트레스(stress)로 인해 급격한 사이클 감소를 보이는 것을 감안하면 CNT와의 복합화가 사이클 특성의 향상을 가져온 것을 알 수 있었다.

Figure 3에서 관찰되는 바와 같이 200 mA·g⁻¹의 상대적으로 낮은 전류밀도하에 측정하였을 때 Co₃O₄의 함량이 높을수록 상대적으로 높은 방전용량을 보였다. CNT에 비해 Co₃O₄가 가진 방전용량이 높기 때문에

Co_3O_4 의 함량이 높은 CNT/ Co_3O_4 -3가 가장 높은 용량을 가질 수 있는 것으로 생각된다. 반면 전류밀도가 증가함에 따른 방전용량의 감소는 CNT/ Co_3O_4 -1, CNT/ Co_3O_4 -2에 비하여 CNT/ Co_3O_4 -3가 더 큰 것으로 관찰된다. 산화물인 Co_3O_4 의 경우에는 전자전도성이 부족하기 때문에 Co_3O_4 함량이 높을 경우 용량은 높일 수 있으나 고율특성은 상대적으로 취약할 수 밖에 없는 것으로 생각된다. Fig. 4는 3가지 CNT/ Co_3O_4 나노복합체의 200, 800, 3200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 에서 측정된 방전용량을 비교하고 있다. 여기서 제시되고 있는 방전곡선은 Fig. 3의 2번째, 11번째, 21번째 사이클에서 측정된 값이다. Fig. 4에서 관찰되는 바와 같이 CNT/ Co_3O_4 -1, CNT/ Co_3O_4 -2 시료의 경우는 200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 전류밀도하에서 각각 590, 630 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 용량을 보였으며 3200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 높은 전류밀도에도 그래파이트(graphite) 음극의 이론용량보다도 높은 415, 470 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 용량을 유지하고 있다. 200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 전류밀도에서 측정된 값의 약 70%에 해당하는 것으로 매우 우수한 고율특성으로 판단할 수 있다. 반면

Co_3O_4 의 함량이 상대적으로 높은 CNT/ Co_3O_4 -3 시료의 경우 200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 전류밀도하에서 용량은 670 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 이상으로 높으나 3200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 에서 측정된 값은 350 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 정도로 상대적으로 많은 용량의 감소를 나타내었다.

Figure 5는 CNT/ Co_3O_4 나노복합체 전극을 이용하여 제조된 테스트셀의 임피던스 특성을 나타내고 있다. 그림에서 관찰되는 반원의 크기는 임피던스값을 나타내는 것으로 양극과 음극(카본전극)의 영향을 모두 포함하고 있으나 동일한 음극을 사용하였으므로 그 차이를 비교하여 양극쪽의 영향을 관찰할 수 있다. CNT/ Co_3O_4 -1, CNT/ Co_3O_4 -2 시료의 경우 비슷한 크기의 나이퀴스트(Nyquist) 반원이 관찰되는 바 임피던스 저항의 크기가 유사한 것으로 판단된다. 반면 CNT/ Co_3O_4 -3의 경우 상대적으로 큰 반원이 관찰되었다. 이는 높은 임피던스 저항을 나타내는 것으로 상대

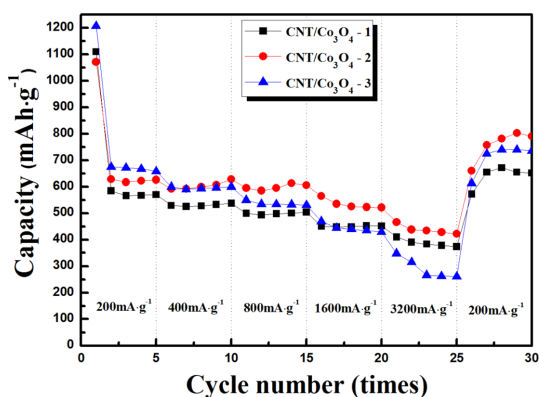


Fig. 3. The discharge capacity of the CNT/ Co_3O_4 nanocomposites at current densities of 200, 400, 800, 1600, and 3200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ in voltages range of 0.01-3.0 V.

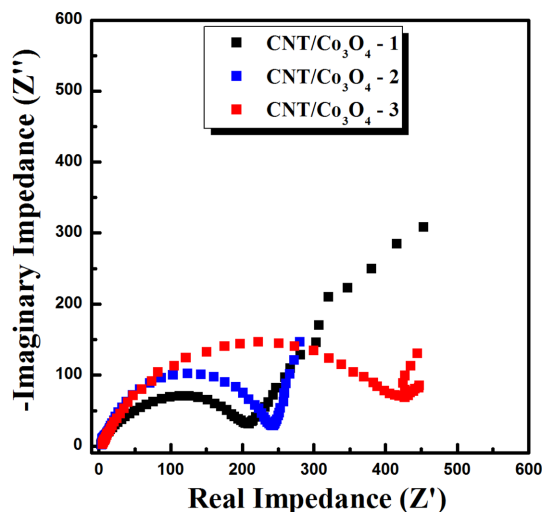


Fig. 5. Nyquist plots of the CNT/ Co_3O_4 electrodes before electrochemical test.

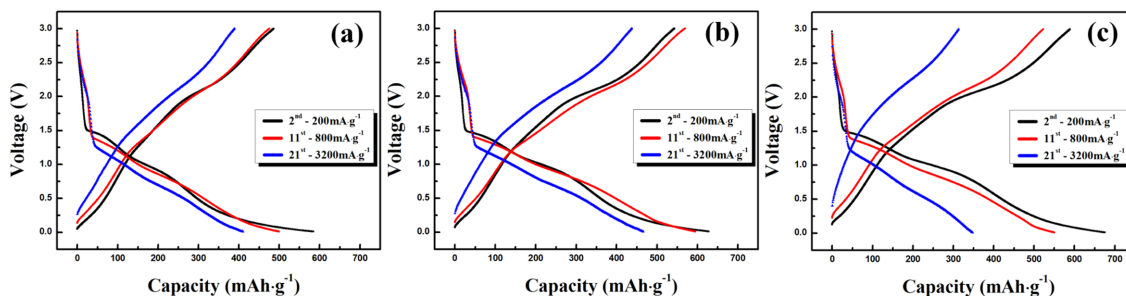


Fig. 4. Discharge-charge profiles of the CNT/ Co_3O_4 nanocomposites: (a) CNT/ Co_3O_4 -1; (b) CNT/ Co_3O_4 -2; (c) CNT/ Co_3O_4 -3.

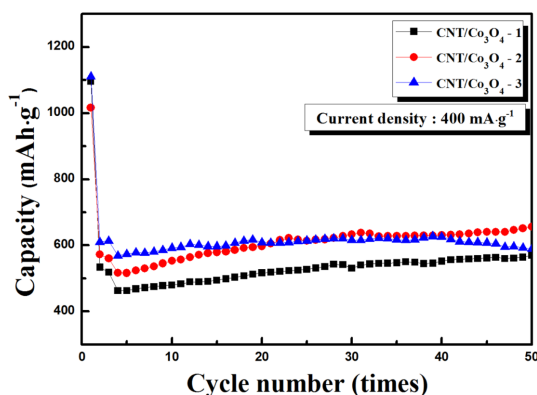


Fig. 6. Cyclic performance of the CNT/Co₃O₄ nanocomposites at current density of 400 mA·g⁻¹.

적으로 부족한 CNT의 함량으로 인해 저항성분의 증가가 발생한 것으로 생각된다. Fig. 3, 4에서 관찰된 CNT/Co₃O₄-3 시료의 취약한 고율특성은 증가된 저항에 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

Figure 6은 CNT/Co₃O₄ 복합체의 사이클 특성을 보여주고 있다. 400 mA·g⁻¹의 전류밀도로 충방전 시킨 결과 초기의 비가역 용량이 발현된 이후에는 매우 안정적인 사이클 특성을 관찰할 수 있었다. 오히려 충방전이 진행될수록 약간씩의 용량 증가가 관찰되는데 이는 충방전이 진행될수록 리튬이온의 움직임이 상대적으로 용이해져 본 측정에 사용된 빠른 전류밀도하에서 상대적으로 많은 리튬이온이 충전과 방전에 참여할 수 있게 된 것으로 판단된다 (고율특성의 향상). Fig. 6을 통해 CNT와 나노입자의 Co₃O₄ 복합체는 Co₃O₄ 입자의 상변이에 기인하는 사이클 특성의 감소를 효과적으로 보완하여 안정적인 사이클 특성을 확보할 수 있도록 함을 확인하였다. 또한 흑연(graphite) 음극의 이론 용량을 훨씬 상회하는 용량을 400 mA·g⁻¹의 상대적으로 높은 전류밀도 하에서도 유지할 수 있기 때문에 리튬 이온이차전지의 음극물질로 높은 활용가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬이온 이차전지의 음극에 사용하기 위해 Co₃O₄ 나노입자를 CNT와 복합화 시킨 CNT/Co₃O₄ 나노복합체를 제조하였다. 제조된 복합체의 TEM 분석을 통해 CNT의 표면에 미세하고 균일하게 분산되어 있는 Co₃O₄ 나노입자를 관찰하였으며 XRD 분석을 통해 Co₃O₄ 결정상이 성공적으로 형성되었음을 확인하였다. 제조된 CNT/Co₃O₄ 나노복합체를 리튬 이차전지의 음극으로 사용하였을 경우 카본나노튜브

브를 통한 빠른 전자의 이동과 미세한 Co₃O₄입자들로 인한 반응속도 촉진 등의 이유로 우수한 고율특성이 관찰되었다. 또한 CNT의 완충작용으로 인해 Co₃O₄상변이(phase conversion)에 따른 스트레스(stress)를 해소하여 안정적인 사이클 특성을 얻을 수 있었다.

Acknowledgment

본 연구는 2013학년도 경기대학교 대학원 연구원장 학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. W. S. Cho, J. H. Song, S. M. Kim, D. J. Kim, M. G. Kang, J. S. Kim, and Y. J. Kim, *J. Korean Electrochem. Soc.* **4**, 113(2013).
2. D. H. Jang, K. Palanisamy, Y. O. Kim, and W. S. Yoon, *J. Korean Electrochem. Soc.* **4**, 102(2013).
3. S. Choi, J. B. Yoon, S. Muhammad, and W. S. Yoon, *J. Korean Electrochem. Soc.* **4**, 34(2013).
4. J. C. Choi, B. K. Son, M. H. Ryou, S. H. Kim, J. M. Ko, and Y. M. Lee, *J. Korean Electrochem. Soc.* **4**, 27(2013).
5. D. S. Kim, J. K. Kim, and J. H. Ahn, *J. Korean Electrochem. Soc.* **16**, 157(2013).
6. G. J. Seo, J. C. Choi, Y. N. Lee, and C. H. Ko, *J. Korean Electrochem. Soc.* **17**, 86(2014).
7. M. J. Hwang, W. J. Lee, C. H. Doh, and Y. G. Son, *J. Korean Electrochem. Soc.* **16**, 85(2013).
8. B. Han, S. J. Kim, B. M. Hwang, E. T. Hwang, H. C. Park, M. H. Koh, and K. W. Park, *J. Korean Electrochem. Soc.* **16**, 81(2014).
9. B. G. Kim, W. H. Shin, S. Y. Lim, B. S. Kong, and J. W. Choi, *J. Korean Electrochem. Soc.* **3**, 116(2012).
10. M. J. Kim, N. S. Choi, and S. S. Kim, *J. Korean Electrochem. Soc.* **17**, 79(2014).
11. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. M. Tarascon, *Nature* **407**, 496(2000).
12. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1212(2002).
13. V. Pralong, J. B. Leriche, B. Beaudoin, E. Naudin, M. Morcrette, and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics* **166**, 295(2004).
14. Y. Liu and X. Zhang, *Electrochim. Acta* **54**, 4180(2009).
15. J. Wang, G. Du, R. Zeng, B. Niu, Z. Chen, Z. Guo, and S. Dou, *Electrochim. Acta* **55**, 4805(2010).
16. M. V. Reddy, B. Pecquenard, P. Inatier, and A. Levasseur, *J. Phys. Chem. B* **110**, 4301(2006).
17. G. G. Wallace, J. Chen, A. J. Mozer, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and C. Y. Wang, *Mater. Today* **12**, 20(2009).
18. M. Hassan, M. M. Rahman, Z. Guo, Z. Chen, and H. Liu, *Electrochim. Acta* **55**, 5006(2010).
19. M. M. Rahman, J. Wang, X. Deng, Y. Li, and H. Liu, *Electrochim. Acta* **55**, 504(2009).
20. K. S. Kim and Y. J. Park, *Solid State Ionics* **225**,

- 513(2012).
21. C. S. Park and Y. J. Park, *J. Korean Electrochem. Soc.* **17**, 124(2014).
22. S. F. Zheng, J. S. Hu, L. S. Zhong, W. G. Song, L. J. Wan, and Y. G. Guo, *Chem. Mater.* **20**, 3617(2008).
23. J. Shu, H. Li, R. Yang, Y. Shi, and X. Huang, *Electrochem. Commun.* **8**, 51(2005).
24. T. H. Yoon and Y. J. Park, *J. Power Sources.* **244**, 344(2013).
25. D. S. Kim and Y. J. Park, *J. Alloys Compd.* **575**, 319(2013).
26. M. Hassan, M. M. Rahman, Z. Guo, Z. Chen, and H. Liu, *Electrochim. Acta* **55**, 5006(2010).
27. M. M. Rahman, J. Wanga, X. Deng, Y. Li, and H. Liu, *Electrochim. Acta* **55**, 504(2009).
28. T. H. Yoon and Y. J. Park, *Solid State Ionics* **225**, 498(2011).