

리튬 이차전지의 음극재료인 천연흑연의 충방전 속도에 따른 충방전 용량

류지현 · 오은영 · 오승모[†]

서울대학교 공과대학 응용화학부, 에너지 변환·저장 연구센터
(2003년 12월 4일 접수: 2004년 2월 4일 채택)

Charge/discharge Capacity of Natural Graphite Anode According to the Charge/discharge Rate in Lithium Secondary Batteries

Ji Heon Ryu, Eun Young Oh, and Seung M. Oh[†]

School of Chemical Engineering and Research Center for Energy Conversion & Storage,
Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

(Received December 4, 2003; Accepted February 4, 2004)

초 록

리튬 이차전지의 음극재료로서 천연흑연의 충방전 속도에 따른 용량특성을 조사하였다. 정전류 조건에서 0.0-2.0 V (vs. Li/Li⁺)의 범위에서 충방전 하였을 때, 충전전류가 증가할수록 충전반응의 과전압이 증가하여 Li⁺ 이온이 충분히 삽입되지 못한 상태에서 컷오프 전압(0.0 V)에 도달하기 때문에 충전용량은 충전전류의 크기가 클수록 감소하였다. 한편, 방전 전류가 증가함에 따라 방전반응의 과전압도 증가하여 0.0-0.3 V 범위에서 방전반응이 일어나 방전 컷오프 전압(2.0 V)과는 격차가 커서 Li⁺ 이온이 탈리되지 못한 상태에서 방전 컷오프에 도달하는 현상은 없기 때문에 방전용량이 방전전류의 크기에 영향을 받지 않았다. 충전전류가 증가함에 따라 부반응인 리튬 전착반응의 과전압도 증가하므로 충전 컷오프 전압을 0.0 V 이하로 낮출 수 있었다. 그러나 Li⁺ 이온의 삽입반응에 비해 전착반응의 저항이 적어 충전전류에 따른 전착반응의 과전압 증가에는 한계가 있었다. 1C 조건에서 -0.04 V까지 충전 컷오프 전압을 낮추었을 때 리튬의 전착반응은 없었고, 이로부터 약 11%의 방전용량을 증가시킬 수 있었다.

Abstract : The charge/discharge capacity of natural graphite anode in lithium secondary batteries was examined as a function of charge/discharge rate. When the natural graphite anode was galvanostatically cycled in the range of 0.0-2.0 V (vs. Li/Li⁺), the charging capacity decreased with an increase in the charging rate, which is caused by an earlier approach to the charging cut-off (0.0 V) before the complete charging that is in turn caused by an ever-increasing overpotential at higher rates. Even if the overpotential of discharging reaction also increased at higher discharge rates, the discharging reaction took place in the range of 0.0-0.3 V that is far below the discharge cut-off (2.0 V). As a result, the discharge capacity was not affected by the discharge rate because all the lithium ions once intercalated are fully discharged even at high current condition. As the overpotential of lithium deposition reaction also increased at high current condition, the charge capacity of natural graphite could be enlarged by lowering the charging cut-off voltage below 0.0 V. There is, however, a limitation for the lowering of cut-off voltage because the resistance for lithium deposition is smaller than that of lithium intercalation into graphite. When the charge cut-off voltage was lowered down to -0.04 V under 1C condition, lithium ions were inserted into graphite without lithium deposition such that the discharge capacity could be raised up to 11%.

Key words : Lithium secondary batteries, Natural graphite, Rate capability, Cut-off voltage

1. 서 론

현재 리튬 이차전지에 사용되는 음극재료는 대부분이 탄소재료이며 그 중에서도 흑연질 재료가 주로 사용되고 있다.¹⁾ 흑연질 재료에는 천연흑연(natural graphites), 인조흑연(artificial graphites), g-MCMB(graphitized-mesocarbon microbeads), g-

MCF(graphitized-mesophase carbon fibers) 등이 있다. 이들 중에서 g-MCMB는 제조가 어렵고 단가가 비싸지만 고출력 특성, 가역성 등이 우수하여 현재 대부분의 리튬 이차전지에 채택되고 있다.²⁻⁴⁾ 이에 비해, 천연흑연은 실제 가역용량이 크고 가격이 저렴하지만 판상구조이기 때문에 극판 제조 시 충전 밀도가 낮고 입자의 배향이 좋지 않아서 Li⁺ 이온의 삽입속도가 낮아 최근 리튬 이차전지에서 요구되는 고출력 특성을 충분히 만족시키지 못한다.^{4,5)} 천연흑연의 출력 특성을 향상시키기 위하

[†]E-mail: seungoh@plaza.snu.ac.kr

여 금속이나 금속 산화물을 첨가하여 특성을 향상시키기도 하였으나 첨가된 금속이나 금속 산화물이 용량을 발현하지 못하는 경우 에너지 밀도가 낮아지는 문제점을 지니고 있다.^{6,7)}

일반적으로 전극의 속도특성은 전극의 내부저항과 깊은 관련이 있다. 흑연질 음극의 경우 내부저항은 전해질 저항, Li^+ 이온이 SEI(solid electrolyte interface) 층을 통과하는 저항, 전극 활물질에서의 전하전달 반응저항, 반응이 일어난 후 Li^+ 이온이 확산되어 흑연전극 내부로 이동되는 저항, 그리고 전자가 극판과 도선을 타고 이동해 가는 저항 등으로 분류할 수 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 이러한 내부저항은 피할 수 없는 요소이며, 이때 전류가 증가하게 되면 전극의 저항이 일정하다고 하여도 전류의 크기에 비례하여 과전압(overpotential)에 의한 분극(polarization)이 증가하게 된다. 이러한 분극의 증가는 용량의 감소를 가져오게 되는데, Fig. 1에서 보듯이 전류가 증가하게 되면 과전압에 의한 분극이 증가하여 전극반응이 일어나는 전위가 낮아지게 되어, 컷오프(cut-off) 전위에 일찍 도달하게 된다. 따라서, 충분히 용량을 발현하지 못한 상태에서 충전 또는 방전이 종료된다. 물론 컷오프 전압영역을 넓게 설정하면 분극이 증가하여도 컷오프 전압에 도달하기 전까지 충분히 충전될 수 있으므로 충분한 용량을 발현할 수 있다. 그러나 충전 영역을 넓히게 되면 부반응이 발생하게 되므로 컷오프를 확대하는데 한계가 있다. 리튬 이차전지 양극의 경우 고전위로 올라가게 되면 전해질 분해반응 또는 활물질의 용해가 발생하게 되고, 음극의 경우는 0 V(vs. Li/Li^+) 이하로 낮출 경우 Li^+ 이온이 전착되는 부반응이 발생하게 된다. 본 연구에서는 천연흑연 전극에서 충방전 속도에 따른 용량 특성을 조사하고, 충전 컷오프 전압을 낮추어 용량을 증대시킬 수 있는 방안을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 전극의 제조

음극 활물질로는 대백신소재(주)의 천연흑연(DJG311)을 사용

하였다. 충방전 실험에 사용될 전극은 다음과 같은 방법으로 제조되었다. 전극 활물질인 천연흑연과 바인더인 PVdF(poly(vinylidene fluoride)), 도전제인 Super P를 각각 85:10:5의 질량비로 혼합한 후 NMP(1-methyl-2-pyrrolidinone) 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이를 집전체인 구리 호일에 코팅한 후, 170°C에서 3시간 동안 건조시킨 후 압착하고, 지름 11 mm의 원형으로 오려낸 후, 120°C 진공 오븐에서 12시간 이상 건조시켜 전극을 제조하였다.

2.2. 전기화학 분석

2.2.1. 반쪽전지의 제조

아르곤 분위기의 드라이 박스 안에서 반대 전극과 기준 전극으로 금속 리튬 호일(Cyprus Co.)을, 전해질로는 EC(ethylene carbonate)+DEC(diethylene carbonate) (1:1 v/o)/1.0 M LiClO_4 를, 그리고 분리막으로 다공질의 PP(polypropylene)을 사용하여 비이커 형태의 3극셀을 제조하고, 상온에서 Wonatech사의 WBCS3000 Battery cy클러를 이용하여 정전류 조건에서 충방전 실험을 수행하였다.

2.2.2. 속도 특성 측정

전극의 속도특성을 분석하기 위하여 두가지 전류조건을 선정하였다. 천연흑연의 실제 가역용량을 300 mAh/g로 가정하여 낮은 전류인 C/5(60 mA/g)와 높은 전류인 1C(300 mA/g)의 두가지 조건으로 충전과 방전을 각각 수행하였다. C/5의 전류조건을 S(slow), 1C의 전류조건을 F(fast)라 명명하였다. 예를 들어, 1C의 전류로 충전한 후, C/5의 전류로 방전한 경우를 FS라 명명하였다. 이 때, 0.0~2.0 V (vs. Li/Li^+) 영역에서 실험을 수행하였다.

2.2.3. 교류 임피던스의 측정

CH Instruments사의 Electrochemical Workstation 660A를 이용하여 AC Impedance 실험을 수행하였다. 100 kHz에서 10 mHz까지 주파수 영역에 대하여 측정하였으며, 인가하는 교류의 크기는 5 mV로 고정하였다.

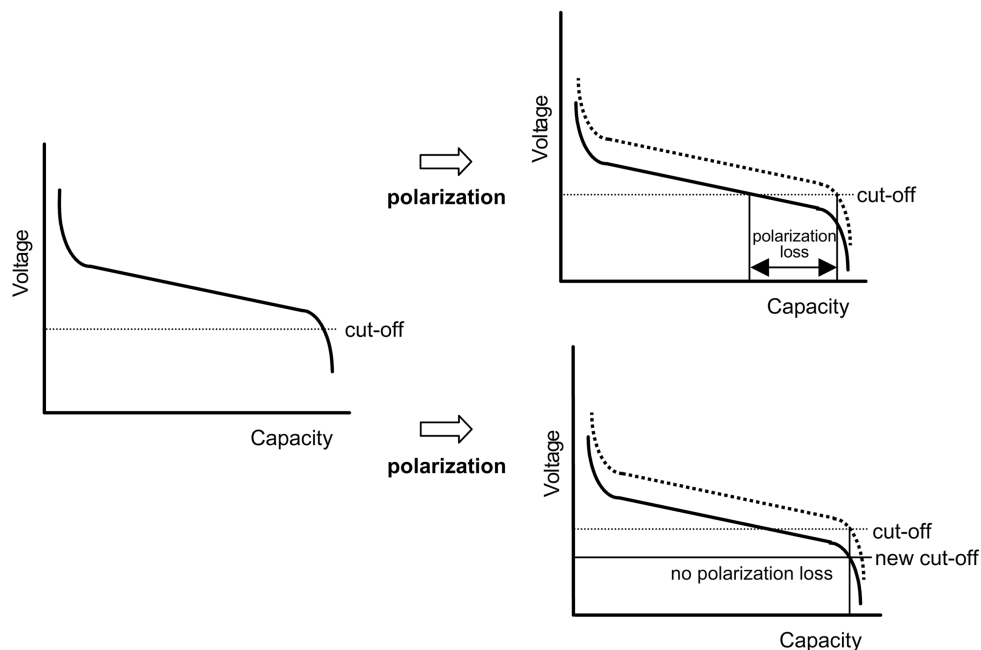


Fig. 1. Schematic diagram that illustrates the capacity loss caused by polarization.

3. 결과 및 고찰

3.1. 충방전 속도에 따른 천연흑연 음극의 용량

충방전 속도에 따른 충전 및 방전용량의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 상대적으로 낮은 전류인 C/5로 충전 및 방전을 수행한 경우 300 mAh/g 이상의 충전 및 방전용량을 발현하지만(실선), 1C 조건에서는 130 mAh/g 정도의 충전 및 방전용량을 보여주고 있다(점선). 또한 전류밀도가 큰 경우(1C)가 낮은 경우(C/5)에 비하여 분극이 커서 충전과정에서는 Li^+ 이온의 삽입 반응이 더 낮은 전압에서 진행되고 방전과정에서 Li^+ 이온의 탈리가 더 높은 전압에서 진행됨을 볼 수 있다. 이러한 속도특성을 결정하는 요인이 Li^+ 이온의 삽입과 탈리과정 중 어느것이 더 중요한 변수인지를 확인하기 위하여 충방전 전류를 바꾸어가며 충방전을 진행하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 충전속도를 S와 F로 바꾸고 방전속도를 S로 고정시킨 경우의 충방전 결과이고, Fig. 3(b)는 방전전류는 F로 고정하고 충전속도를 S와 F로 변화시켜 얻은 충방전 결과이다. 두 그림에서 동일하게 충전속도가 큰 경우 충전용량이 적고 또한 방전용량도 적음을 알 수 있다. 충방전 용량이 방전속도와는 무관하고 충전속도에만 의존함을 Fig. 3(c)와 3(d)의 결과로부터 알 수 있다. 충전속도가 느린 경우(Fig. 3(c))가 충전속도가 빠른 경우(Fig. 3(d))에 비해 충방전 용량이 크며 이는 방전속도와는 무관하다.

충전전류가 클수록 충전용량이 감소하는 이유를 Fig. 3의 충전 전압곡선으로부터 알 수 있다. 충전전류가 큰 경우가 작은

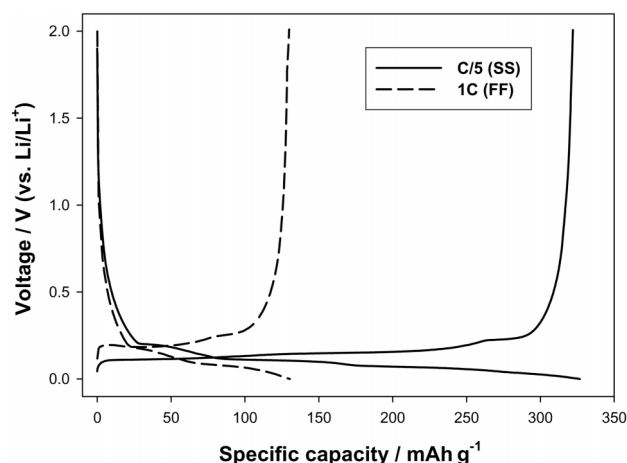


Fig. 2. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles of natural graphite anode cycled at C/5 rate (SS: solid line) and 1C rate (FF: dashed line).

경우에 비하여 분극현상이 심하여 충전반응이 일어나는 전압이 낮아져 충전 컷오프인 0.0 V이 일찍 도달함을 알 수 있다. 한편 방전용량이 방전전류의 크기에는 크게 영향을 받지 않음을 Fig. 4(a)를 통해 알 수 있다. 같은 전류 S로 충전을 하고 다른 속도로 방전한 경우인데 이를 보면 방전 시에도 전류밀도가 증가함에 따라 분극이 증가하여 방전반응이 일어나는 전압이 높아진다. 그러나 분극에 의해 방전 전위가 높아졌지만 컷오프 전위가

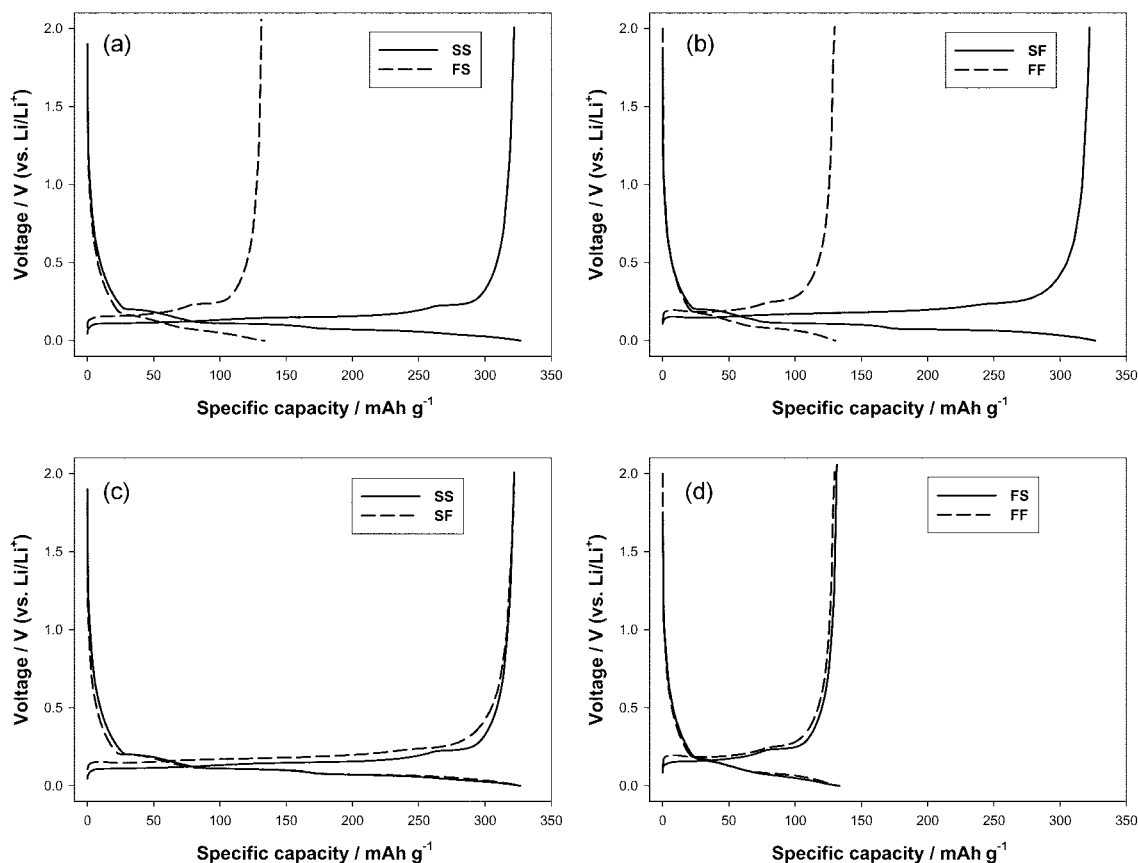


Fig. 3. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles of natural graphite anode cycled at different charge/discharge rates.

0.4 V 이상으로 설정되어 있으므로 Li^+ 이온의 탈리반응은 충분한 시간동안 진행되어 방전용량에는 변화가 없다. 만약 Fig. 4(a)에 점선으로 나타낸 것처럼 방전 컷오프를 0.25 V로 설정하였다면 방전용량 또한 방전전류가 클 경우 감소할 것으로 예상할 수 있다. 그러나 실제 흑연전극의 경우 2.0 V까지 부반응이 없기 때문에 컷오프 설정에 문제가 없다. Fig. 4(b)에는 충전속도가 서로 다른 경우의 방전 전압곡선을 나타내었다. 충전전류가 낮은 경우의 방전곡선(실선)은 흑연질 탄소에서 나타나는 스테이지 현상이 잘 나타나고 있다. 즉, 0.11 V에서 나타나는 첫 번째 평탄부(plateau)는 Li^+ 이온이 모든 흑연 층 내에 삽입되어 있는 스테이지-1(stage-1)으로부터 2개의 흑연 층마다 Li^+ 이온이 삽입되어 있는 스테이지-2(stage-2)로 전환에 해당되며, 0.14 V의 두 번째 전압 평탄부는 스테이지-2로부터 면의 내부에 규칙성이 없는 스테이지-2L로 전환되면서 나타나고 있다. 그리고, 세 번째로 0.15 V에서 완전히 평탄하지는 않지만 스테이지-2L에서 3개의 흑연 층마다 Li^+ 이온이 삽입되어 있는 스테이지-3(stage-3)으로 바뀌는 것이 나타나고, 다시 마지막으로 0.23 V에서 스테이지-3에서 스테이지-4로 그리고 더욱 리튬의 양이 작은 상으로 전환되는 평탄부가 잘 보여지고 있다. 이와 같이 4개의 전압 평탄부가 모두 나타나는 것으로부터 Li^+ 이온

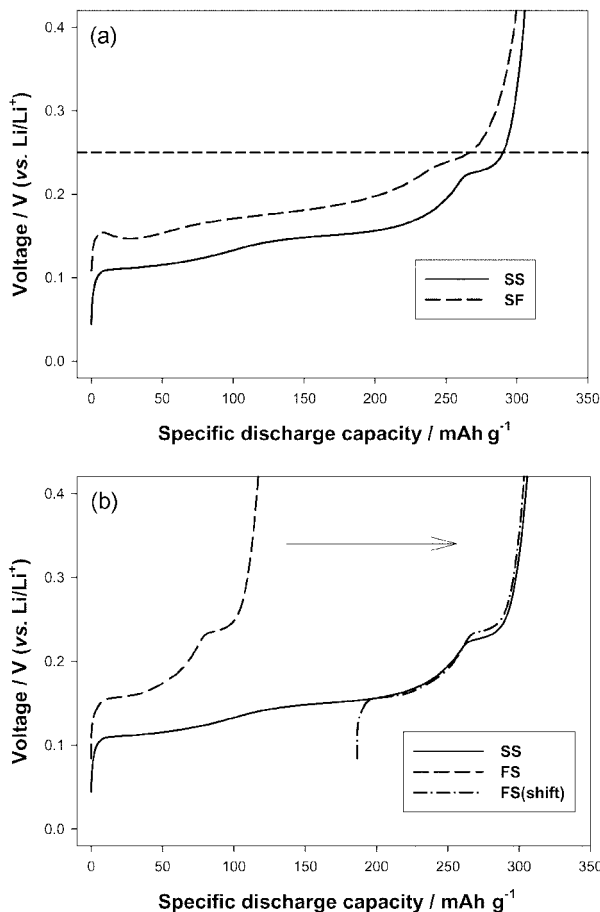


Fig. 4. The magnified view of galvanostatic discharge voltage profiles cycled at different current conditions. The discharge capacity loss caused by anode polarization with a discharge cut-off at 0.25 V is illustrated in (a). The incomplete Li^+ ion intercalation at a fast charging (1C) is demonstrated by superimposing two discharge voltage profiles.

이 스테이지-1까지 삽입되었다가 완전히 탈리됨을 알 수 있다. 그러나 충전전류가 큰 경우의 방전곡선에는 0.15 V의 평탄부와 0.23 V의 평탄부만이 나타나고 있는데, 이로부터 Li^+ 이온이 스테이지-2L까지만 도달하였다가 탈리되고 있음을 알 수 있다. 즉, 충전이 충분히 이루어지지 못하여 Li^+ 이온의 삽입이 완료되기 전 상태에서 방전이 시작되기 때문에 방전이 시작되는 전위가 높아져서 분극이 커진 것 같은 방전형태를 보이나, 이 곡선을 이동하여 겹쳐보면 실선의 후반부와 동일함을 알 수 있다.

Fig. 3의 충전 전압곡선을 보면, 충전 컷오프 전압을 0.0 V 이하로 낮출 경우 충전용량이 증가하고, 따라서 방전용량도 증가할 것으로 예측할 수 있다. 그러나 0.0 V 이하에서는 리튬의 전착이 가능하므로 충전 컷오프 설정에 문제가 있다. 그러나 Li^+ 이온의 삽입반응 전압이 분극에 의하여 낮아지듯이 리튬의 전착반응도 분극에 의하여 낮아질 수 있으므로 리튬의 전착이 일어나기 전까지 Li^+ 이온의 삽입반응을 진행시킬 수 있으면 천연흑연의 충방전 용량을 증대시킬 수 있을 것으로 예상된다. 이를 위해 먼저 Li^+ 이온의 삽입반응과 리튬의 전착반응이 일어나는 조건에서 내부저항을 비교하였다. Fig. 5에 Li^+ 이온이 흑연 층간에 삽입되는 전위(0.0 V)와 리튬이 전착되는 전위(-0.1 V)에서의 교류 임피던스 결과를 도시하였다. 그림에서 보듯이 2개의 임피던스 스펙트럼에서 주파수가 높은 영역에서 나타나는 반

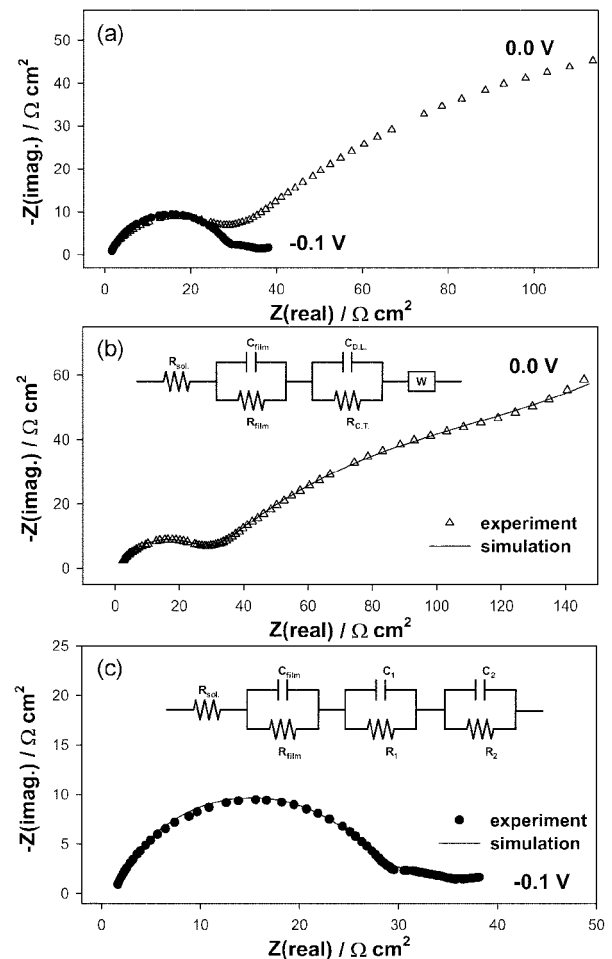


Fig. 5. (a); The raw ac-impedance spectra taken with the natural graphite anode at 0.0 V and -0.1 V, (b) and (c); the simulated ac-impedance spectra with the equivalent circuits shown in the inset.

원은 크기와 형태가 유사하지만 주파수가 낮은 영역에서는 많은 차이를 보이고 있다. Fig. 5(b)와 (c)에 등가회로와 비선형 분석에 의한 시뮬레이션 결과를 도시하였다. 먼저 실험 결과와 시뮬레이션 결과가 거의 일치하는 것으로부터 설정한 등가회로가 타당하다고 판단할 수 있다. 0.0 V에서의 임피던스 결과는 전해질 저항(R_{sol}), 표면의 부동태막인 SEI에 의한 저항(R_{film}), 전하전달 반응에 의한 저항(R_{CT}), 그리고 흑연의 층간에 Li^+ 이온의 확산에 의한 와버그(Warburg) 저항으로 구성된 등가회로로 해석하였다. 비선형 시뮬레이션으로부터 $R_{\text{sol}} = 0.9 \Omega \text{ cm}^2$, $R_{\text{film}} = 27.2 \Omega \text{ cm}^2$, 그리고 $R_{\text{CT}} = 108.8 \Omega \text{ cm}^2$ 의 값을 얻었다. 한편, 리튬의 전착반응이 발생하는 -0.1 V에서의 임피던스 결과는 전해질 저항(R_{sol}), 표면의 부동태막인 SEI에 의한 저항(R_{film}), 그리고 2개의 전하전달 반응저항 (R_1 과 R_2)으로 등가회로를 구성하였다. 이때 전하전달 반응저항이 2개로 구분되는 이유는 확실하지 않다. 이로부터 $R_{\text{sol}} = 1.3 \Omega \text{ cm}^2$, $R_{\text{film}} = 27.0 \Omega \text{ cm}^2$, $R_1 = 6.9 \Omega \text{ cm}^2$, 그리고 $R_2 = 6.7 \Omega \text{ cm}^2$ 의 결과를 얻을 수 있었다. 이 결과로부터 리튬의 전착반응이 일어나는 -0.1 V에서 전해질 저항과 SEI에 의한 저항은 0.0 V에서와 유사하지만, Li^+ 이온의 확산저항은 무시할 수 있고, 전하 전달반응 저항도 상대적으로 적음을 알 수 있다. 결론적으로 Li^+ 이온의 삽입반응이 전착에 비하여 열역학적으로 먼저 일어날 수 있지만 전착반응 저항이 삽입반응 저항에 비하여 작기 때문에 정전류 조건에서 충전할 때 삽입반응이 완결되기 전에 전착이 발생할 수 있다. Fig. 6에 충전 컷오프 전압을 0.0 V와 -0.1 V로 설정하고 1C

조건에서 충전하였을 때의 충방전 전압곡선을 점선과 실선으로 나타내었다. 실선을 보면 Li^+ 이온의 층간 삽입/탈리에 의한 충전 용량이 최대값인 300 mAh/g에 미치지 못하고, 대신 0.0 V 근처에서 리튬의 전착에 의한 충전용량과 리튬의 용해에 의한 방전용량이 추가로 발견됨을 볼 수 있다. 즉, Li^+ 이온의 삽입반응이 완결되지 않은 상태에서 전착이 일어나고 있다. 실선으로 표시한 충전곡선 중 0.0 V 이하 영역만을 확대하여 Fig. 6(b)에 제시하였다. 0.0 V 이하에서 전위가 계속 내려가다가 -0.045 V부터는 전압이 증가하며 약 -0.019 V 부근에서 일정한 값을 유지함을 볼 수 있다. -0.045 V까지 전위가 내려가는 현상은 Li^+ 이온의 삽입반응이 계속 지속되기 때문이고, 다시 증가하는 현상은 리튬의 전착반응이 진행됨을 의미한다. 즉, 흑연의 표면에서 리튬의 전착이 어느 정도 진행되면, 금속상태의 리튬으로 덮이게 되고, 이때 전착반응의 과전압이 낮아져 전압이 증가하게 된다. Fig. 6의 그래프를 보면 1C의 조건에서 충전 컷오프 전위를 -0.045 V까지 낮출 수 있으며 이때 최고 42 mAh/g까지 용량을 증가시킬 수 있다. 하지만 이런 예측은 전극의 모든 부분에서 전압분포가 일정하다는 가정 하에서만 가능하다. 이에 컷오프 전위를 -0.03 V와 -0.04 V까지 낮추어서 충방전을 진행하였으며 이 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 컷오프 전압이 0.0 V일 경우(i) 방전용량이 166 mAh/g이었으나, 컷오프 전압이 -0.03 V일 때(ii)는 180 mAh/g으로, 그리고 -0.04 V까지 낮추면(iii) 184 mAh/g으로 약 18 mAh/g까지 용량이 증가됨을

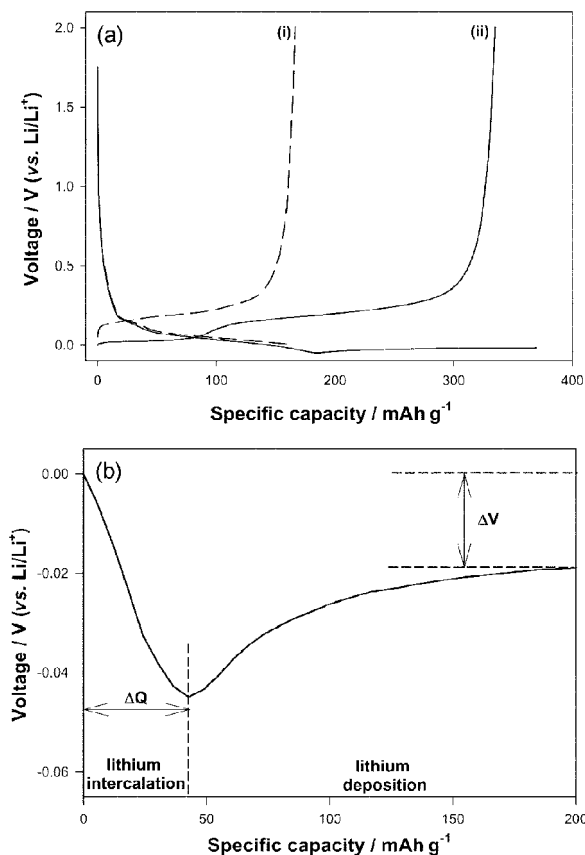


Fig. 6. (a); The galvanostatic charge/discharge voltage profiles obtained at 1C rate with the cut-off voltage of 0.0 V (i) and -0.1 V (ii), and (b); the charging voltage profile of (ii) magnified below 0.0 V.

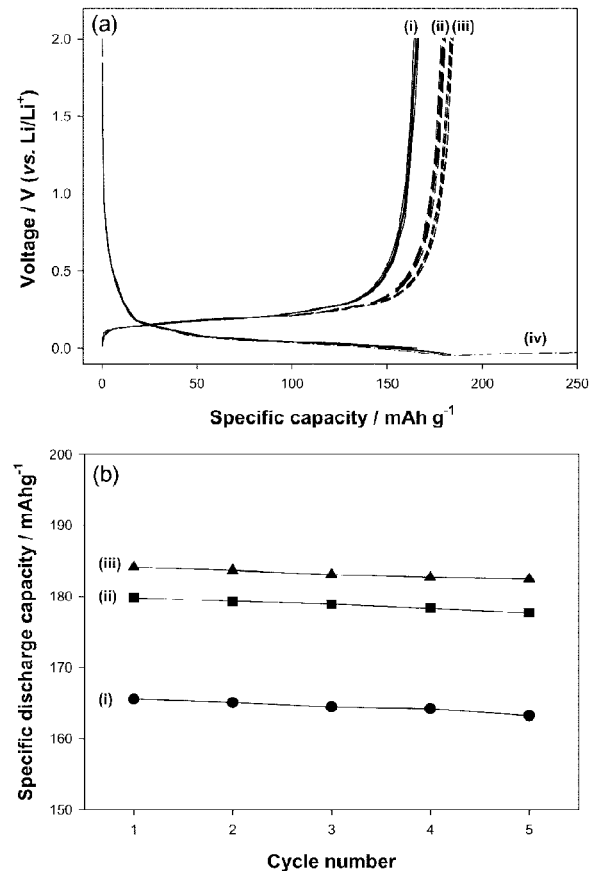


Fig. 7. (a); The galvanostatic charge/discharge voltage profiles and (b); specific discharge capacity at 1C rate at different charging cut-off voltage: (i); 0.0 V, (ii); -0.03 V, (iii); -0.04 V, and (iv); -0.05 V.

보여 주고 있다. 컷오프 전압이 -0.05 V 인 경우(iv) 충전곡선의 후반부에 나타나는 평탄한 전압곡선으로부터 리튬의 전착이 일어남을 알 수 있다.

위 결과는 충전 컷오프 전위를 낮춤으로써 흑연전극의 용량 증가가 가능함을 이론적으로 보여주고 있다. 그러나 충전 컷오프 전위를 조절할 수 있는 범위는 과전압에 의한 분극의 크기에 따라 달라지므로, 위에 제시한 충전 컷오프 전위의 조절과 용량의 증대는 하나의 예에 불과하다. 즉 전극의 내부저항은 흑연 자체의 특성 (전도도, 입자크기 등)과 전극의 제작 조건 (도전재의 함량, 흑연 입자의 분산도 등)에 의해 결정되므로, 이러한 조건에 따라 충전 컷오프 전위를 낮출 수 있는 범위와 이에 따른 용량증가의 범위는 달라질 수 밖에 없다. 또한 과전압의 크기를 결정하는 또 다른 변수인 작동전류의 크기에 따라서도 충전 컷오프 전위의 조절 범위가 달라지게 될 것이다.

4. 결 론

천연흑연을 $0.0\text{--}2.0\text{ V}$ 범위에서 충방전하였을 때, 충방전 용량은 충전전류의 크기에 의해 결정되며 방전전류의 크기와는 무관함을 확인하였다. 충전전류가 증가할수록 과전압에 의한 분극이 증가하여 충전반응이 완결되지 못한 상태에서 컷오프 전위 (0.0 V)에 도달하므로 충전용량이 감소하였다. 방전과정에서도 전류의 크기가 증가함에 따라 분극이 증가하나 방전반응이 일어나는 전압범위가 방전 컷오프(2.0 V) 보다 낮으므로 분극에 의한 용량의 감소는 없었다. 충전 컷오프 전압을 0.0 V 이하로 낮추고자 부반응인 리튬의 전착과 Li^+ 이온의 중간 삽입반응의 속도특성을 조사한 결과, 부반응의 내부저항이 더 적음을 확인

하였다. 그러나 1C 조건에서 리튬의 전착반응도 분극에 의해 -0.045 V 까지 억제되어 충전 컷오프 전압을 -0.04 V 까지 낮출 수 있었고 이로부터 약 11%의 용량증대가 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 에너지 변환·저장 연구센터를 통한 한국과학재단의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

1. M. Noel and R. Santhanam, *J. Power Sources*, **72**, 53 (1998).
2. K. Tokumitsu, A. Mabuchi, H. Fujimoto, and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2235 (1996).
3. C. W. Park, S. H. Yoon, S. I. Lee, and S. M. Oh, *Carbon*, **38**, 995 (2000).
4. K. Zaghbi, F. Brochu, A. Guerfi, and K. Kinoshita, *J. Power Sources*, **103**, 140 (2001).
5. K. Zaghbi, G. Nadeau, and K. Kinoshita, *J. Power Sources*, **97-98**, 97 (2001).
6. H. Huang, E.M. Kelder, and J. Schoonman, *J. Power Sources*, **97-98**, 114 (2001).
7. S. Kim, Y. Kadoma, H. Ikuta, Y. Uchimoto, and M. Wakihara, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A109 (2001).
8. D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, and Y. Ein-Eli, *Electrochim. Acta*, **45**, 67 (1999).
9. B. Markovsky, M. D. Levi, and D. Aurbach, *Electrochim. Acta*, **43**, 2287 (1998).
10. C. Wang, I. Kakwan, A. J. Appleby, and F. E. Little, *J. Electroanal. Chem.*, **489**, 55 (2000).