

## 리튬이온전지의 음극 재료로서 저온합성탄소의 전기화학적 특성의 향상

이현영, 장석원, 신건철, 이성만, 이종기\*, 이승주\*, 백홍구\*

강원대학교 신소재공학과, 춘천, 200-701

\*연세대학교 금속공학과, 서울, 120-749

(1999년 9월 4일 접수)

## Improvement of the electrochemical properties of low temperature synthesized carbon for anode materials in lithium-ion batteries

Heon-young Lee, Serk-Won Jang, Kun-chul Shin, Sung-Man Lee, Jong-Ki Lee\*, Seung-Joo Lee\* and Hong-Koo Baik\*

*Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea*

*\*Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea*

(Received September 4, 1999)

**요 약** 리튬이온전지의 음극재료로서 hard carbon에 PVC를 이용한 탄소를 코팅함으로써 비가역용량 감소와 가역용량 증가 등 전기화학적 특성이 향상되었다. 이러한 특성 향상은 PVC 코팅에 의한 표면개질로 대기와의 반응을 억제함에 기인한 것으로 생각되며, 또한 Ni 첨가에 의해 PVC 탄소의 흑연화 정도를 조절할 수 있었으며, 이들과 관련된 전기화학적 특성을 비교 고찰하였다.

**Abstract** The electrochemical properties of hard carbon anodes in lithium ion batteries were improved by carbon coating using polyvinyl chloride (PVC). The reduction in irreversible capacity occurred and the reversible capacity increased. It is suggested that the PVC carbon coating modifies the surface of hard carbon and reduces the surface reaction with species from air. The degree of the graphitization of PVC carbon was controlled by an addition of Ni, and the effect of the amount of Ni addition on the electrochemical properties was discussed.

### 1. 서 론

최근 첨단 전자 산업의 발달은 전자장비의 소형화와 경량화를 가능하게 하여 휴대용 전자기기의 사용이 증가되고 있으며, 이들의 전원으로서 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증가되면서 고 에너지 밀도의 리튬이온전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이러한 리튬이온전지의 음극(anode)재료로는 탄소가 주로 사용되고 있다. 탄소재료는 결정화상 무정형계 탄소(amorphous carbon) 및 결정계 탄소(crystalline carbon)로 구분되며, 결정계 탄소재료는 비교적 높은 충·방전용량과 방전시 낮은 평탄한 전위 곡선을 나타내며, cycleability가 좋고, coulomb efficiency가 좋지만, 전해액의 분해반응을 초래하고, 이론용량(372 mAh/g)의 한계가 정해져 있으며, 인조 흑연의 경우 높은 온도에서 열처리 해야하기 때문에 경제성의 문제가 발생하게 된다[1-5].

반면, 무정형계 탄소재료는 흑연의 이론용량을 초과하는 높은 용량과 낮은 전해액과의 반응성 및 비교적 저온처리에 의한 낮은 cost 등의 장점으로 현재 연구가 많이 진행되고 있다[6, 7].

무정형계 탄소재료는 soft carbon과 hard carbon으로 나뉘어지며, soft carbon은 열처리 온도를 변화시킴으로서 비정질에서 흑연구조까지 흑연화도를 자유롭게 제어할 수 있고, aromatic 전구체로부터 제조되며, 탄화과정시 액상상태를 거쳐 탄화하므로 비표면적 및 porosity가 작게 나타난다[8]. 이에 비해 hard carbon은 3000°C까지 열처리해도 흑연화 할 수 없는데 그 이유는 산소가 강하게 cross-linked 되어 있고, 탄화가 고상상태를 거쳐서 일어나기 때문에 비표면적과 porosity가 큰 상태의 탄소가 형성된다[8]. 이러한 무정형계 탄소재료의 가장 큰 문제점은 초기 충·방전효율(coulomb efficiency) 즉, 비가역용량이 크다는데 있다. 이러한 비가역용량의 원인은 탄소표면에 전해액

의 분해반응에 의한 SEI(solid electrolyte interface)막 형성과 내재해 있는 관능기(functional groups) 또는 탄소 재료가 대기 중에 노출되면서 미세공으로 공기가 침투하면서 형성된 관능기(-COOH, -OH)가 리튬과 반응하면서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 같은 화학적으로 결합된 SEI막을 형성하므로 나타나는 것으로 보고되고 있다[3, 9, 10].

따라서 본 연구에서는 이러한 무정형 탄소재료가 갖는 비가역용량의 문제점을 해결하기 위해 액상 상태를 거쳐 탄화하는 soft 탄소의 원료인 PVC를 도입하게 되었는데, PVC 재료는 금속물질의 부식이나 마모와 같은 물리/화학적 특성을 개선하기 위해 금속표면 코팅물질로서 많이 연구되고 있는 물질이지만[11, 12], PVC carbon 코팅에 의해 리튬이온전지의 음극물질인 탄소의 전기화학적 특성을 개선하기 위한 시도는 보고된바 없다.

따라서 본 논문은 이러한 특성을 갖는 PVC로 hard carbon의 표면을 개질하여 초기 충·방전효율을 향상시키고자 하였으며, 또한 Ni 촉매를 사용하여 코팅되는 탄소의 미세구조 제어에 따른 특성을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시편제조

시편제조는 hard carbon재료인 식용설탕(sugar)을 이용해 air 중에서  $185^\circ\text{C}$ 로 전처리하여 후속열처리에서의 부풀림현상을 억제하고, Ar 분위기 중에서  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $450^\circ\text{C}$ 까지,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $1050^\circ\text{C}$ 까지 1시간 열처리를 행하여 탄소재료를 얻었으며, 이를 앞으로 “sugar carbon”으로 명명한다. 이 탄소의 표면을 밀도가 높은 soft carbon 재료인 PVC(polyvinyl chloride)로 코팅하기 위해 중량비 30, 50, 70 wt.%로 ball milling으로 혼합한 후 Ar 분위기 중에서  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $250^\circ\text{C}$ 까지 승온 후, 30분 유지하여 PVC가 탄소표면을 균일하게 도포할 수 있도록 하였으며, 계속해서  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $1050^\circ\text{C}$ 까지 승온 후 1시간 유지 후 노냉하여 시편을 제조하였다. 또한 PVC에 의해 코팅된 탄소의 구조변화에 따른 특성을 알아보기 위해 PVC에  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 Ni 촉매에 의해 코팅탄소의 미세구조 제어를 행하였다.

### 2.2. Cell 구성

Working electrode인 탄소전극은 위에서 제조한 탄소재 90%에 전도재로 carbon black 5%, 결합재로서 PVDF 5%를 첨가하고, NMP를 첨가하여 slurry 상태를 만든 후, 집전체인 Cu mesh 위에 도포하여 건조 후  $1.6 \times$

$10^6 \text{MPa}$ 로 압착하고, 수분을 제거 하기 위해 진공중에서  $120^\circ\text{C}$ 로 12시간 이상 열처리 하였다. 이렇게 제조된 전극의 지름은 12 mm이고, 활물질 무게는 대략 10 mg 정도였다. 보조전극(counter electrode)으로 Li metal foil를 사용하고, 전해질로는 용질 1M  $\text{LiPF}_6$ 을 용매인 EC+DEC(50 wt.%)에 녹여서 사용했으며, LITTO DENKO사의 PP/PE/PP 3층의 separator를 사용해 Ar 분위기인 glove box에서 2016 coin cell를 제조하였다.

### 2.3. 시편분석

탄소재료의 결정성을 알아보기 위해 X-ray diffractometry, 비표면적은 BET, morphology는 주사전자 현미경을 사용하였고, 전기화학적 특성을 평가하기 위해 TOYO system사의 TOSCAT-3000U 전지 충·방전기를 사용해 실험온도를  $30^\circ\text{C}$ 에서 유지하며, 전류  $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 작동전압 0~3 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 의 범위에서 충·방전을 행하였으며, 방전의 경우 0 V에서 전류가 초기 전류 값의 10% ( $0.02 \text{ mA}/\text{cm}^2$ )로 감소할때까지 방전을 행하였으며, 충·방전 후의 rest time은 10분이었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 순수한 sugar carbon과 sugar carbon에 PVC를 30, 50, 70 wt.% 첨가 및 PVC 50 wt.%에 Ni를 7 wt.% 첨가 혼합한 후  $1050^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리한 탄소의 XRD pattern를 나타낸 것으로 Ni 촉매를 사용한 경우를 제외하고는 모두 broad한 peak를 나타내는 것으로 보아 탄소층이 무질서한 배열을 하고있는 비정질 상태를

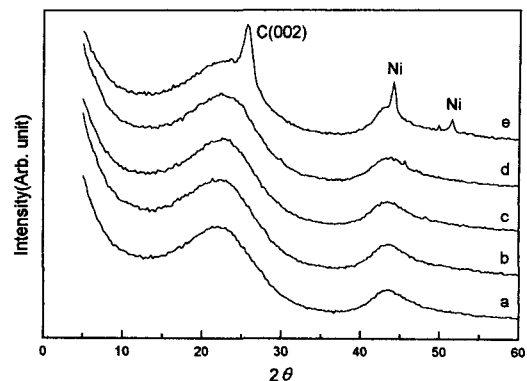


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for samples prepared by heat-treatment of the mixture of sugar carbon and PVC at  $1050^\circ\text{C}$ : (a) 0 wt.% (b) 30 wt.% PVC (c) 50 wt.% PVC (d) 70 wt.% PVC (e) 50 wt.% PVC, 7 wt.% Ni.

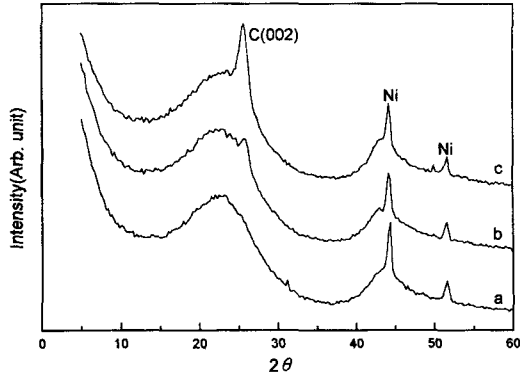


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for samples prepared by heating the mixture of sugar carbons and Ni contained PVC (50 wt.% PVC + 7 wt% Ni) at various temperatures: (a) 700°C (b) 900°C (c) 1050°C.

나타내고 있음을 보여준다. 이러한 현상은 sugar 내의 산소가 강하게 cross-linked되어 있어 탄소층 배열을 억제하고 있기 때문에 hard carbon 재료에 공통적으로 보여지는 현상이다.

그리고 5° 근처의 low angle tail intensity는 미세공과 관련된 것으로 이 재료에 미세공이 많이 존재하고 있다는 것을 나타낸다[13]. 이러한 현상은 cross-linked된 산소가 열처리 온도가 높아지며 증발되면서 미세공을 형성하는 것에 의한 것이다. PVC 코팅 처리 후에도 low angle tail intensity 및 peak 변화가 없는 것으로부터 PVC 처리가 미세공 및 미세구조에 영향을 미치고있지 않다는 것을 알 수 있다.

그러나 Ni 촉매를 사용한 경우에는 흑연의 주peak인 sharp한 (002) peak와 broad한 peak이 겹쳐서 나타나고 있는데, 이것은 sugar carbon은 비정질 상태로 있고, 표면에 코팅된 PVC만이 촉매 효과에 의해 흑연화가 진행되는 것으로 사료된다.

Fig. 2는 sugar carbon에 PVC 50 wt.%와 Ni 7 wt.%를 첨가하여 700, 900, 1050°C에서 1시간 열처리 한 탄소재료의 XRD pattern를 나타낸 것으로 온도가 높아지면서 표면코팅 탄소 흑연화가 증가하고 있는 것을 (002) peak의 성장으로부터 알 수 있다. 즉, PVC 첨가시에 Ni 촉매를 사용함으로써 표면코팅막의 미세구조 변화를 제어할 수 있음을 나타낸다.

Fig. 3은 순수한 sugar carbon과 sugar carbon에 PVC를 70 wt.% 첨가하여 1050°C에서 열처리한 탄소재료의 SEM 사진으로 morphology상태의 변화를 보이고 있다. 즉, PVC 처리에 의해 sugar carbon의 표면이 PVC로부터 생성된 carbon으로 도포 됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 순수한 sugar carbon과 sugar carbon에 PVC

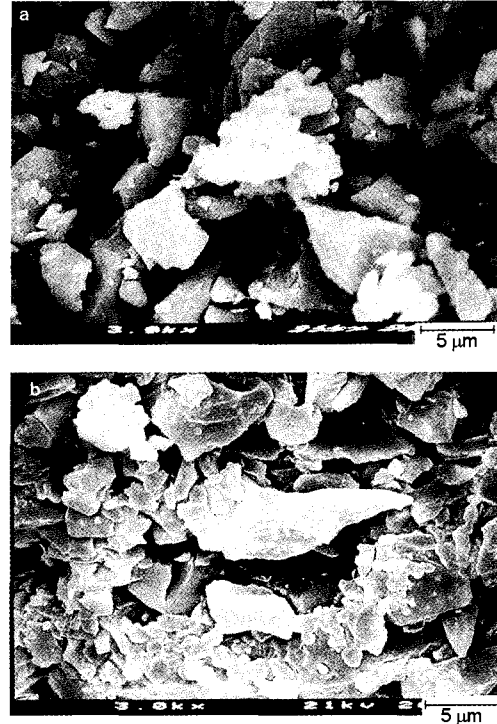


Fig. 3. SEM images for (a) sugar carbon and (b) sugar carbon heat treated with the addition of 70 wt.% PVC.

를 30, 50, 70 wt.% 첨가한 탄소 재료의 첫번째 충·방전 곡선을 나타낸 것으로 모두 흑연의 이론용량(372 mAh/g)을 넘어서는 고용량을 나타내고 있으며, 이러한 고용량을 나타내는 것은 탄소재료내에 미세공이 잘 발달하여, 리튬이온 삽입 site로 작용하기 때문으로[14, 15] 충전곡선의 부분범위 확대에 의한 전압변화로 리튬금속석출현상과 구분할 수 있다[16].

이러한 미세공에 의한 리튬삽입은 0V 근처의 낮은 전압에서 나타나는 것으로 위의 모든 재료의 충·방전곡선에서 보여주듯 낮은 전압에서 용량이 많이 나오고 있으므로 부터 알 수 있다. 또한 충·방전곡선에서 미세공과 관련된 0V근처 평탄 부분의 변화가 없다는 사실에서 PVC 처리 효과가 전혀 미세공에는 영향을 미치고 있지 않음을 알 수 있다. Fig. 5는 PVC 첨가량에 따른 가역용량과 비가역용량의 변화를 나타낸 것으로 PVC 첨가량이 증가함에 따라 가역용량이 증가하며 비가역용량이 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 Fig. 4의 충방전곡선으로부터 첫번째와 두번째 방전미분용량을 전압에 대해 나타낸 것이다.

첫번째 방전용량에서 1, 0.8, 0.3V 근처에서 peak이 나타나는 것을 볼 수 있는데, 1, 0.8V 근처의 것은 전해액의 분해반응에 의해 탄소 표면에 passivation film를 형성함으로써 나타나는 peak으로 탄소재료의 비표면적과 관

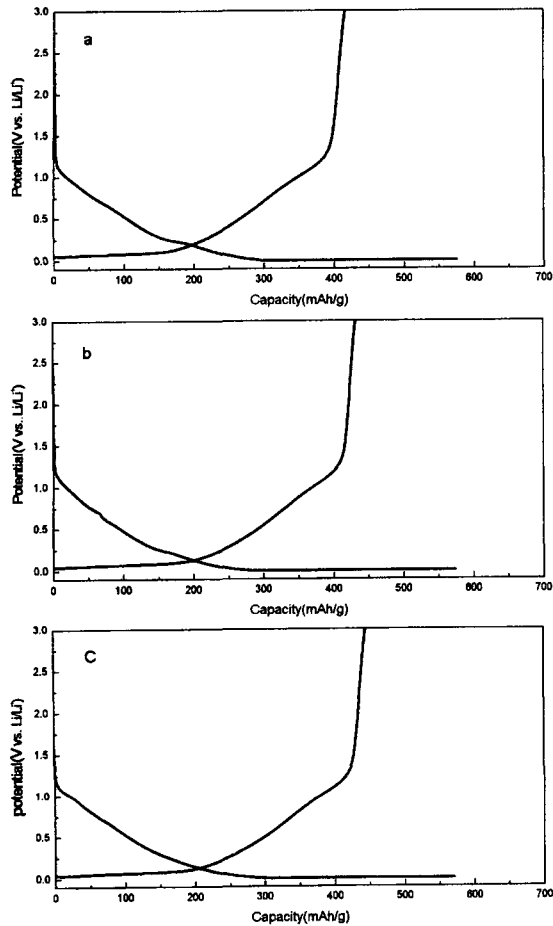


Fig. 4. Charge - discharge curves for the first cycle of samples prepared by heating the mixture of sugar carbon and PVC: (a) 0 wt.% PVC (b) 30 wt.% PVC (c) 70 wt.% PVC.

련되어 있다[17, 18, 19]. 그러나 0.3 V 근처의 peak은 탄소재료가 대기중에 노출되면서 미세공으로 air가 침투하면서 -COOH, -OH 등의 관능기(functional groups)를 형성해, 첫번째 방전에서 삽입되는 리튬과 반응해 COOLi와 -OLi 등의 반응생성물을 형성하고, 이러한 생성물이 용매 분해 생성물과 반응해 최종적으로  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 같은 화학적으로 결합된 SEI film를 형성함으로써 나타나는 것이다[10]. 이러한 반응들은 결국 삽입되는 리튬과 반응하여 형성되는 물질로 비가역 용량을 증가시키는 원인이 된다.

Fig. 6에서 나타난 바와 같이 PVC 첨가량이 증가할수록 0.3 V 근처의 peak이 감소하는 것을 알수있는데, 이것은 PVC가 sugar carbon의 표면을 코팅함으로써 미세공의 노출을 막아 air의 침투를 막기 때문이며, PVC양이 70 wt.%인 경우 peak이 미세하게 나타나는데, 이것은 sugar

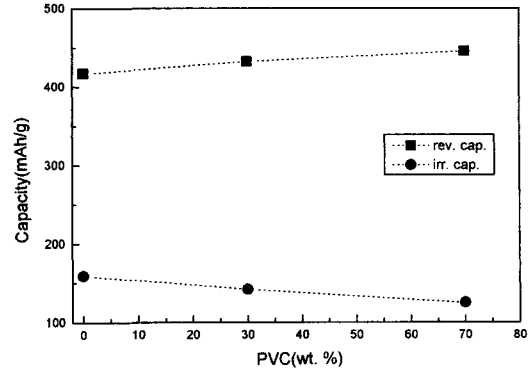


Fig. 5. Capacities vs. the amount of added PVC for samples corresponding to Fig. 4.

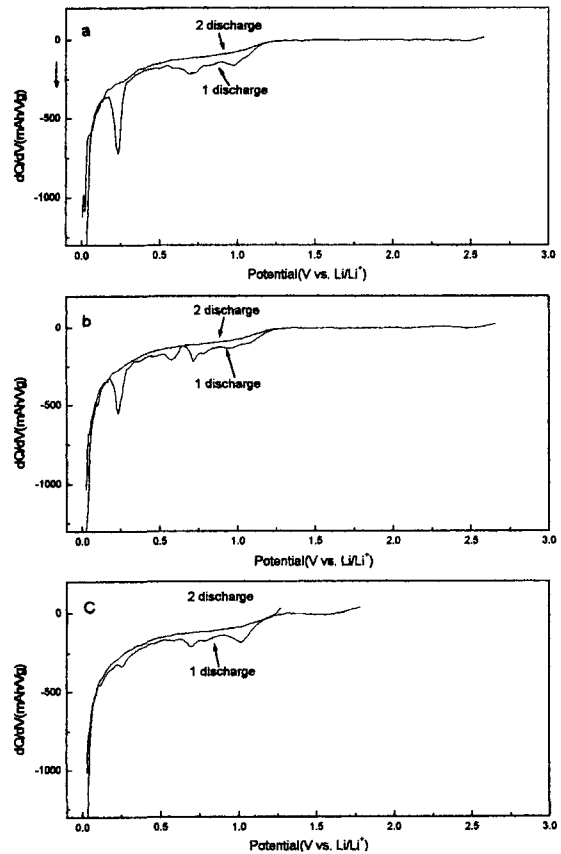


Fig. 6. The differential discharge capacity vs. voltage for samples corresponding to Fig. 4: (a) 0 wt.% PVC (b) 30 wt.% PVC (c) 70 wt.% PVC.

carbon 전체표면에 대한 PVC carbon 도포율이 크게 증가한 것에 기인한다. 또한 0.8-1 V 근처의 peak도 많이 감소함을 보인 것은 PVC가 soft 탄소 전구체로 탄화과정 시 액상상태를 거쳐 탄화하기 때문에 밀도가 높은 형태로

Table 1  
Electrochemical and physical properties of the PVC coated sugar samples

Sample	Treatment	1st <sub>dis</sub> capacity (mAh/g)	1st <sub>ch</sub> capacity (mAh/g)				Irr. capacity (mAh/g)	BET SA (m <sup>2</sup> /g)
			0-0.25 V	0.25-0.8 V	0.8-3 V	Total (0-3 V)		
S1	None 1050°C	576	214	101	102	417	159	32
S2	PVC 30 % 1050°C	574	241	98	93	432	142	29
S3	PVC 70 % 1050°C	571	247	102	97	446	125	12
S4	PVC 50 % Ni 7 % 700°C	569	225	106	125	456	113	24
S5	PVC 50 % Ni 7 % 900°C	555	200	112	114	426	129	102
S6	PVC 50 % Ni 7 % 1050°C	514	201	92	89	382	132	46

생성되어 비표면적을 줄여주기 때문이며, 이는 BET 표면적 data(Table 1)와 잘 일치한다.

또한 이러한 hard carbon 재료의 미세공으로의 air 침투 방지 효과는 불균일한 SEI film의 생성을 억제해 균일한 막을 형성시켜줄 수 있어, 전극의 전류집중현상을 억제시켜, hard carbon 재료가 갖는 저싸이클 특성을 향상시켜줄 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 7은 충전곡선의 변화를 알아보기 위해 나타난 충전 미분용량 곡선이다. 1 V 근처의 peak은 탄소재료내에 존재하는 수소에 의해 나타나는 peak[20]으로 PVC만의 첨가량을 변화시켜, 1050°C에서 코팅한 경우의 재료는 1 V 근처의 peak 면적 변화가 작게 나타나고 있다. 이로부터 PVC양 증가에 따른 용량증가는 수소의 영향과 무관함을 알 수 있다.

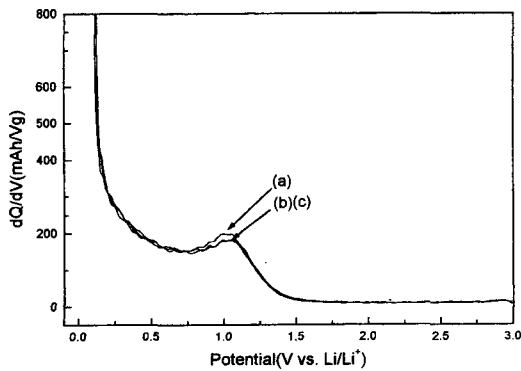


Fig. 7. The differential charge capacity vs. voltage for samples corresponding to Fig. 4: (a) 0 wt.% PVC (b) 30 wt.% PVC (c) 70 wt.% PVC.

Fig. 8, 9는 sugar carbon에 PVC 50 wt.%와 Ni 촉매 7 wt.%를 첨가하여 열처리 온도를 700, 900, 1050°C로 변화시킨 경우, 탄소재료의 첫번째 충·방전 곡선과 충·방전 곡선으로부터 결정된 초기비가역 용량 및 가역용량을 나타낸 것으로 열처리 온도가 낮아지면서 비가역용량 감소와 함께 가역용량이 증가함을 알 수 있다. 즉, Fig. 2의 XRD 결과로부터 표면에 도포된 탄소의 흑연화를 나타내는 peak의 소멸과 함께 비정질 상태로 존재하는 것이 용량의 증대에 기여함을 알 수 있다.

Fig. 10은 PVC 50 wt.%와 Ni 촉매 7 wt.%를 사용해 표면 코팅한 재료의 첫번째와 두번째 방전미분용량을 전압에 대해 나타낸 것으로 미세공으로 air가 침투하면서 나타나는 0.3 V 근처의 peak이 전체적으로 미약하게 나타나며, 특히 700°C로 저온 코팅한 경우, 전혀 air 침투에 의해 나타나는 비가역용량이 없다는 것을 보인다.

이러한 현상은 PVC가 탄화 과정시 액상 상태를 거쳐 탄화하므로 조밀한 구조를 이뤄 air의 침투를 막기 때문이며, 이런 조밀한 구조가 열처리 온도가 높아지면 수소나 산소의 증발로 air가 침투할 수 있는 미세공의 통로를 제공해 주기 때문에 높은 온도에서 열처리 한 경우 0.3 V 근처의 미세한 peak이 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 그러므로 7 wt.% Ni이 첨가된 PVC의 경우는 비정질상태로 700°C의 저온으로 코팅하는 것이 가장 적절한 것으로 사료된다.

이러한 결과는 Edward Buiel 등이 CVD 방법으로 ethylene gas를 표면에 증착시켜 첫번째 충·방전의 비가역용량을 줄여주었다는 결과와 유사한 효과를 나타내지만, 흑연의 결정구조가 향상되는 것이 비가역용량을 줄여주었다는 보고와는 상반된 결과를 보여주고 있다[10].

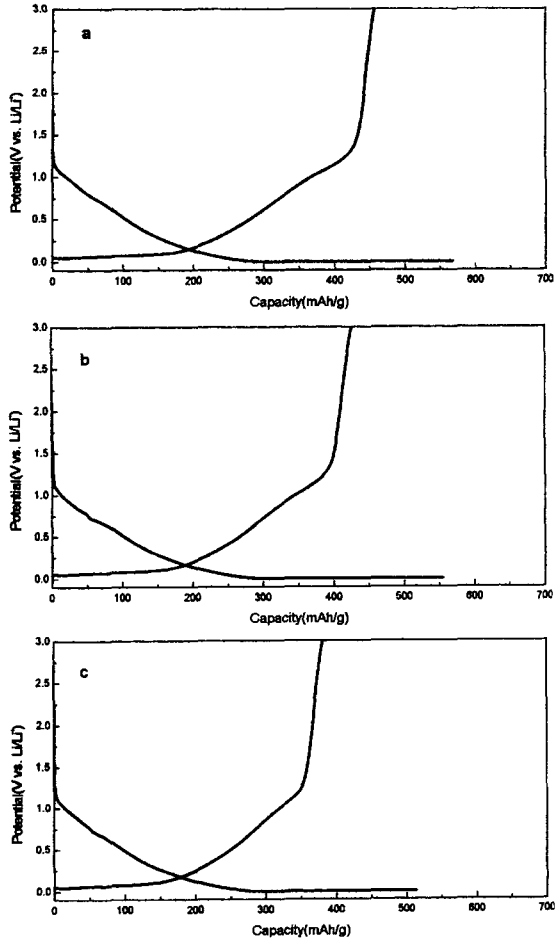


Fig. 8. Charge-discharge curves for the first cycle of samples prepared by heating the mixture of sugar carbon and Ni contained PVC (50 wt.% PVC + 7 wt.% Ni). (a) 700°C (b) 900°C (c) 1050°C.

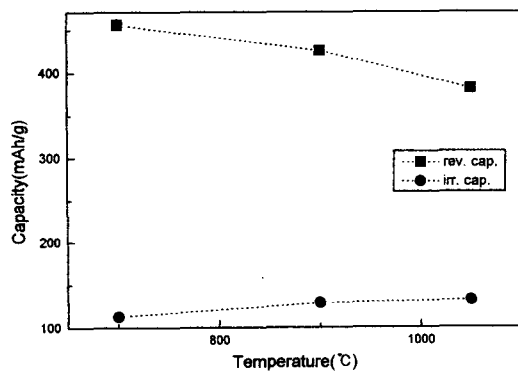


Fig. 9. The change of capacities with heat treatment temperature of the mixture of Sugar carbons and a Ni contained PVC (50 wt.% PVC + 7 wt.% Ni).

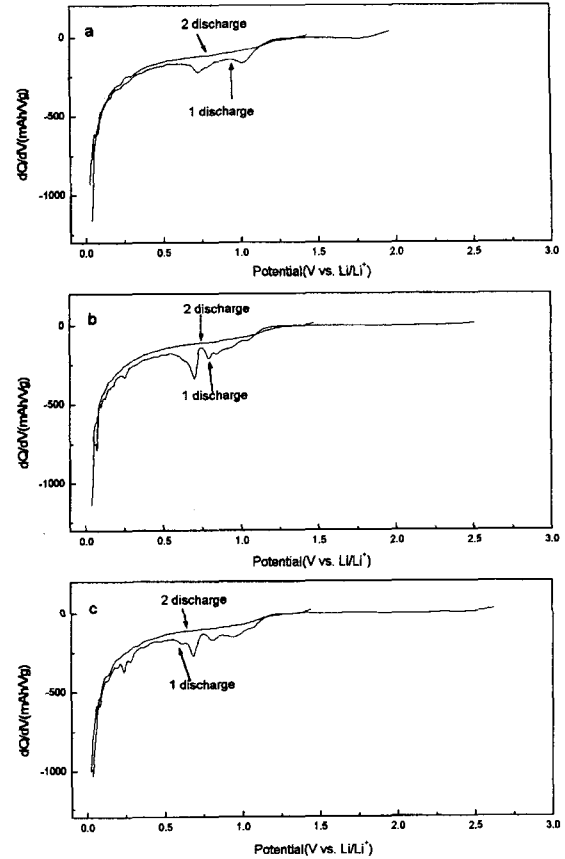


Fig. 10. The differential discharge capacity vs. voltage for samples corresponding to Fig. 8 heated at (a) 700°C (b) 900°C and (c) 1050°C, respectively.

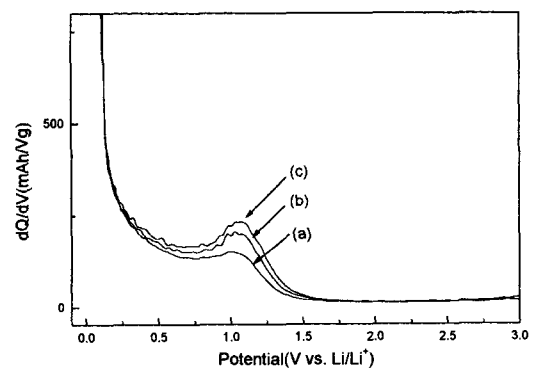


Fig. 11. The differential charge capacity vs. voltage for samples corresponding to Fig. 8. (a) 1050°C (b) 900°C (c) 700°C.

Fig. 11은 충전미분용량 곡선을 나타낸 것으로 PVC에 Ni 촉매를 첨가해서 온도구간별로 열처리한 경우 1V 근처

의 peak 면적 차이로부터 열처리 온도가 낮아지는 방향으로 수소의 영향이 증가함을 보인다.

위의 결과로부터 충전용량의 증가는 PVC가 균일하게 코팅되어 air의 침투를 방지하므로 추가적인 비가역용량 억제에 따라 리튬이온이 삽입될 수 있는 자리를 그대로 유지하는 효과와 열처리 온도가 낮아지면서 수소량에 따른 효과가 증가하면서 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 이상과 같은 PVC 코팅에 따른 전기화학적 data를 Table 1에 요약하여 나타내었다.

#### 4. 결 론

1) Sugar carbon을 PVC 탄소로 코팅함으로써 표면적 및 공기 침투에 의한 functional groups 형성이 억제되어 첫번째 충·방전에서의 비가역용량이 줄어들고, 가역적 방전 용량이 증가하였다.

2) Sugar carbon에 코팅되는 PVC 탄소의 미세구조를 Ni 촉매를 사용하여 제어 할 수 있었으며, 코팅되는 PVC 탄소의 경우 낮은 온도(700°C)에서 비정질 상태로 코팅되었을 때 가역용량증가 및 비가역용량 감소와 관련된 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타냈다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재 E00002)에 의하여 연구 되었으며 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Yinghu Liu, J.S. Xue, Tao Zheng and J.R. Dahn, Carbon, 34 (1996) 193.
- [2] K. Tatsumi, N. Iwashita, N. Sakaebe, H. Shioyama, and S. Higuchi, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 716.
- [3] E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tow and A. Melman, *ibid.* 143 (1996) L4.
- [4] E.X. Shu, R.S. Mcmillan and J.J. Murray, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 922.
- [5] T. Kasuh, A. Mabuchi, K. Tokumitsu and H. Fujimoto, 8th International meeting on Lithium Batteries (1996) 97.
- [6] Hiroyuki Fusimoto, Akihiro Mabuchi, Katsuhisa Tokumitsu and Tokumitsu Kasuh, Carbon, 32 (1994) 193.
- [7] J.R. Dahn, Rosamaria Fong, Physical review B 42 (1990) 6424.
- [8] Kim Kinoshita, Carbon (Wiley, 1987) p. 56.
- [9] D.I. Siapkas *et al.*, Journal of power sources 72 (1998) 22.
- [10] Edward Buiel and J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1977.
- [11] Hidetaka Konno, Kyoko Oyamada and Michio Inagaki, J. Electrochem. Soc. meeting abstract (97), abstract No. 97.
- [12] Michio Inagaki, Hiroyuki Miura and Hidetaka Konno, J. of the European Ceramic Society 18 (1998) 1011.
- [13] W. Xing, J.S. Xue and J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 30.
- [14] Asako Satoh, Norio Takami, Takahisa Ohsaki, Masayuki Oguchi and Hideyuki Sasaki, Denki Kagaku 66 (1998) 1260.
- [15] J.R. Dahn, Tao Zheng, Yinghu Liu and J.S. Xue, Science 270 (1995) 590.
- [16] Yinghu. Liu, J.S. Xue, Tao Zheng and J.R. Dahn, Carbon, 34 (1996) 193.
- [17] Y. Matsumura, S. Wang and J. Mondori, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2914.
- [18] K. Tatsumi, K. Zaghbi, H. Abe, S. Higuchi, T. Ohsaki and Y. Sawada, Journal of power sources, 54 (1995) 425.
- [19] C.R. Yang, Y.Y. Wang and C.C. Wan, Journal of power sources 72 (1998) 66.
- [20] Tao Zheng, W.R. Mckinnon and J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2137.