

리튬 이온 전지의 부극 성능에 끼치는 용매의 영향

鄭光一¹ · 曹政煥 · 沈愚宗 · 崔容國*
전남대학교 자연과학대학 화학과 RRC-HECS
(주)에니셀 기술연구소
(2002. 9. 26 접수)

Solvent Effect on Anode Performance in Lithium Ion Batteries

Kwang-il Chung¹, Jung-Hwan Cho, Woo-Jong Sim, and Yong-Kook Choi*
Department of Chemistry and RRC-HECS, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
¹Anycell Inc. R&D Center, Kwangju 506-258, Korea
(Received September 26, 2002)

요약. 리튬 이온 전지에서 높은 이온전도도, 넓은 전위창 등과 같은 요건을 만족시키는 최적의 전해질을 찾는 연구를 수행하였다. 이와 함께 초기 충전 중에 카본 부극 표면에 형성된 피막의 성질이 사용된 용매에 따라 어떻게 변화되는지에 대한 연구를 수행하였다. 카본 부극 표면에 형성된 피막의 전기화학적 성질이 전해액의 혼합 용매비에 따라 변화되는 경향을 관찰하였고 그 원인을 규명하였다. 전사현미경법, 시간대 전압법, 순환 전압 전류법, 임피던스법을 이용하여 관찰된 결과에 따르면, 혼합 용매의 이온 전도도에 따라 혼합 용매분해 전위 및 카본 부극 표면에 형성된 피막의 전기화학적 성질이 달랐다.

주제어: 리튬 이온 전지, 혼합용매, 용매분해, 이온 전도도

ABSTRACT. We have studied to find the optimum electrolyte that satisfied high ionic conductivity, large electrochemical window, etc in Li-ion battery. And also studied were the effect of a passive film on carbon anode surface, which is formed by solvent decomposition during the initial charge process. Electrochemical properties of the passive film formed on carbon anode surface investigated and explained as the volumetric ratio of the mixed solvents. The results of scanning electron microscopy, chronopotentiometry, cyclic voltammetry, impedance spectroscopy revealed that the electrochemical properties of the passive film were varied with the ionic conductivity of the electrolyte including the mixed solvents.

Keywords: Li-ion Battery, Mixed Solvents, Solvent Decomposition, Ionic Conductivity

서 론

리튬-이온 전지는 4 V에 가까운 높은 방전 전압과 우수한 중량 에너지 밀도를 가지며 자가 방전이 작아서 2차 전지로 매우 유망한 전지이다.¹ 이러한 리튬-이온 전지에 대한 연구 방향은 크게 전극 활성물질에 대한 연구^{2,3}와 전해질 용액에 대한 연구^{4,5}로 진행되어 왔다. 특히, 전해질 용액에 대한 연구는 높은 이온전도도, 넓은 전위창 등과 같은 요건을 만족시키는 최적의 전해질

을 찾는 연구가 진행되어 왔다. 이와 함께 초기 충전 중에 카본 부극 표면에 형성된 피막의 성질이 사용된 용매에 따라 어떻게 변화되는지에 대한 연구도 수행되어 왔다.^{6,7} 이 중에서 카본 전극 표면에 용매분해로 인하여 형성된 피막의 성질을 밝히고자하는 연구들이 많이 진행되었다. 그러한 연구 결과에 의하면 전해질 염¹¹과 그 농도에 따라^{12,13} 혼합 용매 성분^{14,15}에 따라 피막의 화학적, 전기화학적 성질은 달라진다고 보고되어 왔다. 그러나 현재까지 전해액과 관련된 연구는 대부분 특정 시

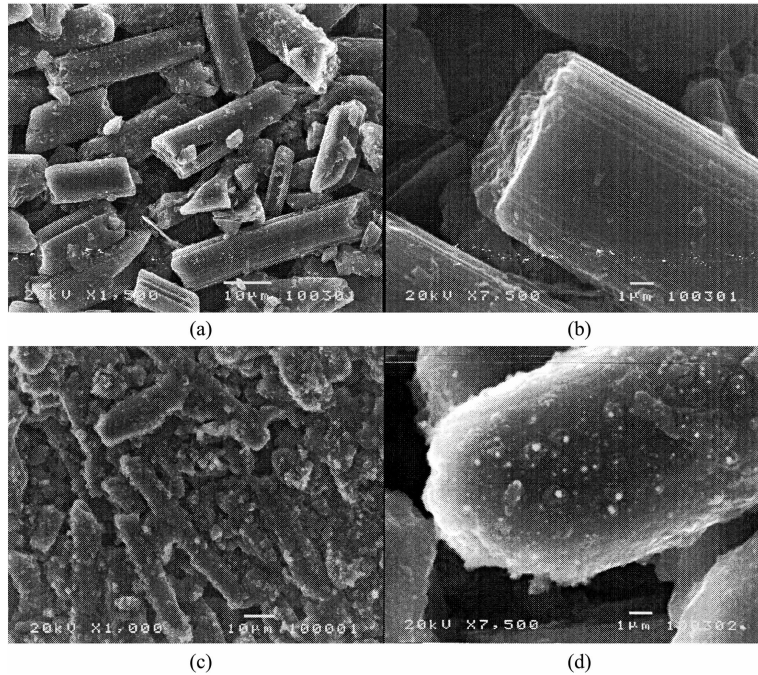


Fig. 1. SEM images of the surface of the original MPCF electrode (a, b) and the surface of the MPCF electrode after initial charge (c, d)

시스템에 국한되어 왔고, 용매분해 메커니즘의 규명이나 용매분해 억제를 위한 시스템의 개발에 주력되어 왔다.

Li-이온 전지의 전해질 용매에 비수용액계 이온 전도체를 사용하고 있는 이유는 수용액계 전해질을 사용하는 경우에 비해서 전지의 작동전압을 높일 수 있는 장점이 있고, 용매분해로 형성된 피막이 비수용매에서 대부분 안정하기 때문이다. 용매분해는 전지의 용량을 감소시키는 비가역 반응이지만, 그 생성물의 침전으로 카본 부극 표면에 형성된 피막은 전지에 대해서는 부도체로서, 이온에 대해서는 전도체로서 작동하기 때문에 계속된 용매분해 반응을 억제시킬 수 있다. 그러므로 용매분해 반응은 어느 정도는 필연적이다. 물론 이러한 용매분해 반응을 인위적으로 억제시키려는 많은 연구 결과들도 있다.^{17,20)}

용매분해 반응이 카본 부극 속으로 리튬이 삽입되는 전위에서 일어나면, 카본 부극이 바리되는 현상을 관찰할 수 있다. 이것은 용매분해 반응이 단순한 표면반응이 아니라 리튬과 함께 공동삽입(co-intercalation)된 후 분해반응이 전개되기 때문이다. 따라서 용매분해 반응은 리튬이 삽입되는 전위(보통 0.3 V 이하)보다 훨씬 높

은 전위에서 진행되어야 한다.

본 연구에서는 카본 부극 표면에 형성된 피막의 전기 화학적 성질이 전해액의 혼합 용매비에 따라 어떻게 변화되는가를 관찰하였고 그 원인을 규명하고자 하였다. 또한 혼합 용매비에 따라 용매분해 전위를 관찰하였으며 그 원인을 해석하고자 하였다. 즉, 혼합 용매비에 따라 변하는 전해액의 물리적 성질이 피막의 전기화학적 성질과 용매분해 전위에 어떻게 영향을 주고 있는지를 밝히고자 하였다. 이러한 연구를 위하여 전자현미경법, 시간대 전압법, 순환전압 전류법, 이온전도도 측정법, 임피던스법이 사용되었다.

실 험

측정용 전지(Cell)의 구성. Mesophase pitch-based carbon fiber(MPCF) 전극은 MPCF 파우더와 이를 고형하기 위한 결합제(polyvinylidifluoride, PVDF) 그리고 전자전도성을 향상시키기 위한 도전제(KS-15)로 구성되며, 이들 3종의 재료를 분산용매(N-methylpyrrolidone, NMP)를 이용하여 일정비율로 혼합하여 구리집전체 위

에 도포하였고 그 크기는 1 cm^2 로 하였다. 제조된 전극의 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 1(a), 1(b)에 나타내었다. MPCF는 직경이 약 $8\text{ }\mu\text{m}$ 이고 길이가 불규칙적인 섬유였다. 전기화학실험 전에 관찰된 MPCF의 표면은 매우 선명하고 깨끗하였다. 그러나 전기화학실험 후에 관찰한 전극표면은 Fig. 1(c), 1(d)처럼 섬유 표면에 피막이 형성되어 있었다. 이것은 초기 충전과정에서 용매분해 생성물들이 카본 부극 표면에 침전으로 인하여 관찰된 것이다.^{20,21} 상대전극은 1.44 cm^2 크기의 리튬-foil을 사용하였다. 또한 polypropylene(PP) 재질의 microporous membrane(Celgard #2500)을 Separator로 사용하여 두 전극간의 단락을 방지하였다. 각 시험용 cell은 sandwich-type의 밀착식으로 구성된 2전극 시스템이고, 상대전극이 기준전극의 역할을 겸하고 있다.

전해질 제조. 전해질 용액은 순도가 battery grade인 전해질 염과 용매를 Aldrich 사에서 구입하여 더 이상의 정제를 하지 않고 바로 사용하였다. 본 실험에 사용된 전해질 용액은 ethylene carbonate(EC: Aldrich, 98%)와 diethyl carbonate(DEC: Grant Chemical, Battery grade)를 여러 가지 부피 비율(x:y)로 혼합한 용액을 용매로 하고, lithium hexafluorophosphate(LiPF₆: Aldrich, Battery grade)의 전해질 염을 넣어 1.0 M LiPF₆/EC : DEC(x:y)를 직접 제조하여 사용하였다.

전기화학적 측정. MPCF 전극에 대한 전형적인 충·방전 실험은 WonATech사의 WBCS 3000 battery cycler를 이용했다. Galvanostatic cycling에서 충전과정(interpolation)은 0.0 V(vs. Li/Li⁺)까지, 방전과정(deinterpolation)은 2.0 V(vs. Li/Li⁺)까지로 potential range를 제한하였다. 이때 정전류 조건은 0.5 mA/cm^2 이었다. 순환 전압 전류 실험을 위하여 EG&G PAR M273A potentiostat/galvanostat에 전지를 연결하여 측정하였으며, 측정된 결과는 M270 software program으로 처리하였다. 이때 scan rate는 1 mV/sec 로 3.0 V~0.0 V(vs. Li/Li⁺)까지 측정하였다. 이온 전도도를 측정하기 위해서 MODEL 1671 전도도계(JENCO electronics, Ltd.)를 사용하였다. 포화 KCl용액에 일정 거리로 고정되어 있는 Pt 전극을 이온전도도 측정 cell에 넣어 셀 상수 값을 결정하였다. 측정된 셀 상수 값을 이용하여 혼합 용매비에 따라 제조된 전해질 용액의 이온전도도를 상온에서 측정하였다. 교류 Impedance 실험은 EG&G PAR M5210 Lock-in Amplifier를 EG&G PAR M273A potentiostat/galvanostat와 연결하여 사용하였다. Impedance 측정과 분석을 위한 programing

software는 M398을 PC와 연결하여 제어하였다. 이때 impedance analyser의 frequency range는 $100\text{ kHz}\sim 10\text{ mHz}$ 였으며, 교류신호의 진폭은 $\pm 5\text{ mV}$ 로 하였다. 모든 교류 impedance 실험은 open circuit voltage(OCV)에서 행하였다. lithium의 강한 산화력 때문에 비활성 기체인 Ar으로 포화된 glove box 내에서 측정용 전지를 구성하였고, 모든 실험은 $\pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ 정도의 실온에서 공기내의 수분과의 접촉을 없는 상태에서 이루어졌다.

결과 및 고찰

1.0 M LiPF₆/EC : DEC(x:y, 부피비)를 전해액으로 하여 구성된 전기화학 cell에 0.5 mA/cm^2 의 정전류를 인가하여 충·방전 실험을 수행하였다. 충·방전 실험결과 중 초기 충·방전 곡선의 단위중량당의 용량에 대한 전압 변화를 Fig. 2에 도시하였다. 관찰된 충·방전 용

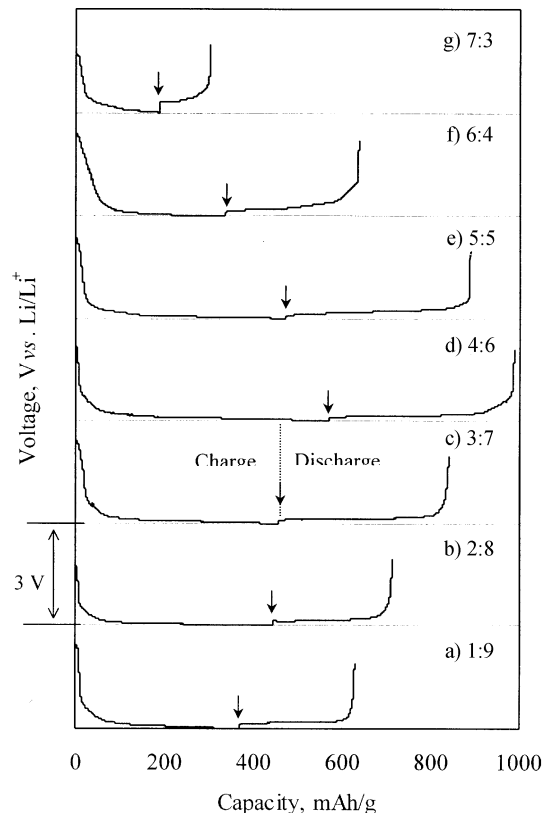


Fig. 2. Initial charge-discharge curves of the MPCF electrode in 1 M LiPF₆/EC : DME(xy) solutions: $i_{ch} = i_{dis} = 0.5\text{ A/cm}^2$ and xy is from 1:9 to 7:3.

Table 1. Initial charge-discharge capacities and initial discharge voltage as volumetric ratio of the mixed solvents

1.0 M LiPF ₆ /EC : DEC (x:y), volume ratio)	Initial charge capacity (mAh/g)	Initial discharge capacity (mAh/g)	Irreversible capacity (mAh/g)	Initial discharge voltage (V vs. Li/Li ⁺)
1 : 9	372	257	115	0.143
2 : 8	446	302	144	0.140
3 : 7	519	385	134	0.094
4 : 6	569	421	148	0.076
5 : 5	473	415	58	0.086
6 : 4	337	300	37	0.121
7 : 3	188	115	73	0.270

량과 초기 방전전위 값을 Table 1에 나타내었다. 초기 방전전위 값은 그림의 전위 곡선에서 화살표로 표시하였다. Table 1에 따르면 혼합 용매비에 따라 초기 비가역 용량이 서로 달랐다. 이런 비가역 용량은 사용된 전극 물질과 전해액에 따라 달라진다. 본 실험에서 관찰된 비가역 용량의 큰사적인 차이는 제조된 MPCF 전극의 실제 유효면적이나 중량의 미세한 오차에 의해 나타난 결과로 판단된다. 그러나 EC의 함량이 어느 정도 증가한 경우에는 이러한 오차범위에서 많이 벗어난 결과물을 얻을 수 있었는데, 이것은 전해액의 혼합 용매비의 차이로 인하여 용매분해의 양이 달라진 결과로 판단하였다. 혼합 용매비에 따라 관찰된 초기 방전 전위 값의 변화는 EC의 함량이 증가함에 따라 감소하다가 다시 증가하였다. 초기 방전 전위 값은 이온전도도 차이에 따라 달라지는 용액 저항 차이로 인하여, 또는 용매 분해에 의해 형성된 피막의 저항 차이로 인하여 달라질 수 있다. 이런 초기 방전 전위값의 변화 경향은 초기 방전 용량의 변화 경향과 일치 하였다. 이것은 초기 방전 전위가 방전 용량에 영향을 주고 있음을 시사한다.

혼합 용매비에 따른 용매 분해 전위를 정확히 판단하기 위하여 순환 전압 전류법을 이용하였고 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 이때 사용된 전압 범위는 3 V에서부터 0 V까지였으며, 전압변환율은 1 mV/sec였다. 전압 변환율에 따라 용매분해 전위가 이동할 수 있기 때문에, 각각의 전해액을 비교하기 위하여 동일한 전압변환율을 사용하여 측정하였고 이들을 비교하였다. 보고된 바에 의하면, 1.0 M LiPF₆/EC : DEC(1:1=5:5) 전해액에서 DEC 환원 분해 피크는 약 2 V에서, EC 환원 분해 피크는 약 0.5 V에서 관찰되었다. Fig. 3에서 관찰된 용매 분해 피크들은 혼합 용매비에 따라 약간씩의 차이가 있었다. DEC의 부피 함량이 많을수록 DEC의 분해 피크 전위는 음의 전위 방향으로 이동하였고, 2전자 분해

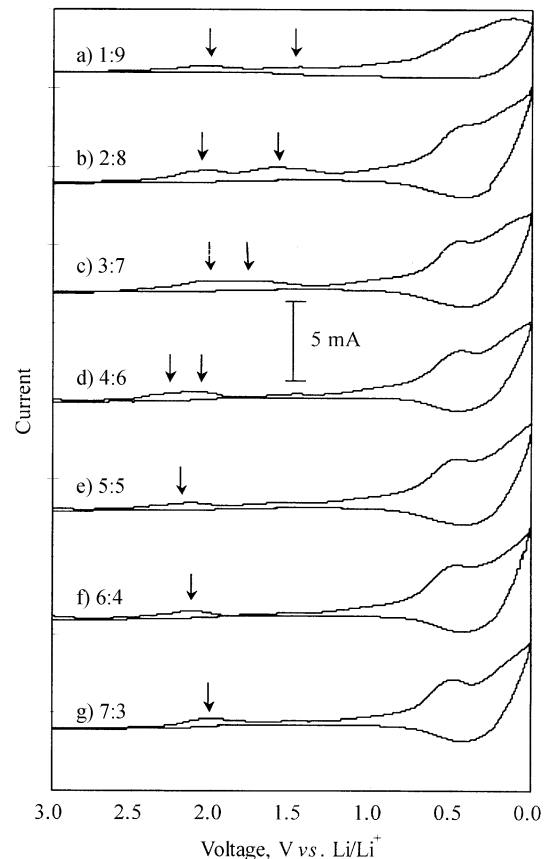


Fig. 3. Cyclic voltammograms of the MPCF electrode in 1 M LiPF₆/EC : DME(x:y) solutions; scan rate is 1 mV/sec and x:y is from 1:9 to 7:3.

반응으로 추정되는 두개의 분해 피크가 확실히 관찰되었다. 반대로 DEC의 부피 함량이 줄어들고, EC의 부피 함량이 늘어날수록, DEC 분해 전위 피크는 양의 전위 방향으로 이동하였고, 그들 피크는 점점 가까워지면서 하나로 합쳐졌다. 그러다가 EC의 함량이 더 많아질

Table 2. Ionic conductivities as the change of the volumetric ratio of the mixed solvents

1.0 M LiPF ₆ / EC : DEC (x:y, volume ratio)	Ionic conductivity (S/cm)
1 : 9	3.2×10^{-3}
2 : 8	4.0×10^{-3}
3 : 7	5.2×10^{-3}
4 : 6	5.9×10^{-3}
5 : 5	5.7×10^{-3}
6 : 4	4.0×10^{-3}
7 : 3	4.1×10^{-3}

경우에는 다시 DEC 분해 피크가 양의 방향으로 이동하였다. 이미 언급한 바와 같이, 용매분해 반응은 리튬 이온이 함께 참여하기 때문에 용매 분해 피크가 전해액의 이온 전도성과 관계가 있을 것으로 판단하였다. 즉, 전해액의 이온전도성이 낮은 경우 리튬 이온이 용매와 함께 반응 전극으로 전도가 느리게 되어, 용매분해는 음의 전위 방향으로 이동한 전위에서 일어날 것으로 생각되었다. 따라서 전해액의 이온전도도를 측정하여 용매 분해 전위의 변화를 설명하고자 한다.

혼합 용매비에 따라 측정된 이온전도도를 Table 2에 나타내었다. 관찰된 결과에 따르면, 점도가 상대적으로 낮고 유전율이 낮은 DEC와 점도는 높지만 유전율이 높은 EC의 혼합 비에 따라 이온전도도 값이 서로 다르게 나타났다. 관찰된 이온 전도도 경향은 EC의 부피 분율이 증가함에 따라 증가하다가, EC의 부피 비가 50% 이상 증가할 경우 EC의 높은 점성 때문에 다시 감소하였다. 따라서 제조된 전해질 용액은 혼합 용매비에 따라 서로 다른 이온 전도성을 갖고 있었다. 순환 전압 전류법에서 관찰된 용매분해 피크 경향과 비교해 보면, 이온전도도가 낮은 혼합 용매비에서는 용매분해 피크가 음의 방향으로 이동하여 관찰되었고, 이온전도도가 높은 혼합 용매비에서는 양의 방향으로 이동하여 관찰되었다. 즉, 용매 분해 전위의 변화에 영향을 준 중요한 인자가 그 전해액의 이온 전도도임을 확인할 수 있었다.

Table 1에서 나타내었던 초기 방전 전위값의 변화 요인을 찾기 위하여 전해액의 저항과 용매분해 생성물에 의해 카본 전극 표면에 형성된 피막 저항을 측정했다. 혼합 용매비에 따라 충전이 완료된 MPCF 전극의 임피던스를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 측정된 임피던스 결과를 Nyquist plot을 사용하여 전해액 저항과 피막 저항을 측정하여 그 변화를 관찰하였다.

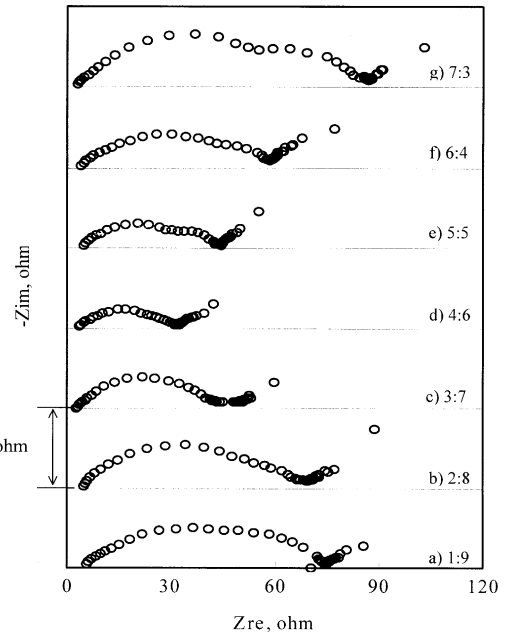


Fig. 4. Impedance spectra of the MPCF electrode in 1M LiPF₆ / EC : DEC(x:y) after the initial charge until 0.0 V; x:y is from 1:9 to 7:3.

또한 각각의 저항을 정확하게 측정하기 위해서는 본 시스템에 합당한 전기화학적 등가회로를 설계하고 그 등가회로와 측정된 결과를 씨룰레이션 시켜서 오차 범위가 최소가 되도록 조절하고자 하였다. 많은 연구자들에게 의해 전해액과 카본 부극의 계면을 표현하기 위해 저항과 커패시터 등을 이용하여 타당한 등가회로들이 제시되었다.²² 본 연구자는 이들 연구자들이 제시한 등가회로들을 이용하여 혼합 용매비에 따라 측정된 전해액 저항과 피막 저항을 측정하였고 그 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 여기에서 관찰된 전해액 저항의 변화는 피막 저항의 변화와 비교하여 혼합 용매비에 따라 그리 심하지 않았다. 그러나 피막 저항의 변화는 EC의 함량이 증가할수록 감소하다가 다시 증가하는 큰 변화를 보였다. 이러한 변화의 경향은 양의 초기 방전 전위 값의 변화(Table 1)와 잘 일치함을 보여주었다. 그러나 전해액의 이온전도도에 따라 변화하는 용액 저항은 그 변화가 크지 않았기 때문에 초기 방전 전위 값의 변화에 큰 영향을 주지 않았을 것으로 사료된다. 다시 말해서 혼합 용매비에 따라 초기 방전 전위 값의 변화는 용매 분해보로 형성된 피막의 전기화학적 성질에 따라 변화함을 확인하였다.

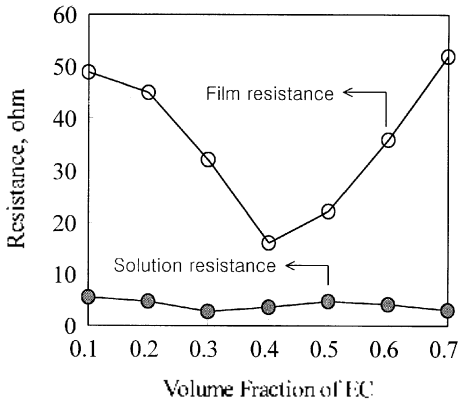


Fig. 5. Plots of solution resistances and film resistance vs. volume fraction of EC after the initial charge until 0.0 V.

Fig. 4는 초기 충전이 완료된 MPCF 전극을 사용하였기 때문에 측정된 임피던스에는 전해액 저항과 피막 저항이외에 카본 부극에서 리튬 이온의 전하 이동에 의한 저항이 함께 관찰되었다. 이처럼 혼합된 정보가 섞여 있는 임피던스 결과는 각각의 성분을 분리하기가 어렵고 성공적으로 분리하였다 하더라도 확신하기 어렵다. 이러한 문제를 해결하면서 혼합 용매비에 따라 추

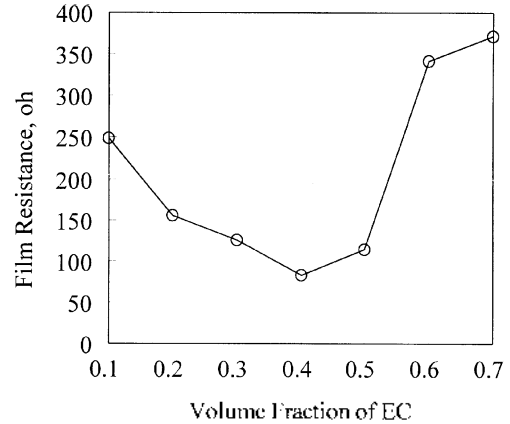


Fig. 7. Plots of film resistance vs. volume fraction of EC after the initial charge until 0.5 V.

너 합리적인 피막 저항의 변화를 관찰하기 위하여 충전 완료 시점의 전위를 조절하였다. 초기 충전 곡선(Fig. 2)과 순환 전압 전류 곡선(Fig. 3)에서 확인했던 것처럼 용매의 분해 전위는 약 2 V와 0.5 V(vs. Li/Li⁺)에서 관찰되었다. 이런 이유로 충전 완료 시점의 전위를 0.5 V로 하여 충전을 종료시킨 후, 임피던스를 측정하였다. 이렇게 측정된 임피던스 결과는 리튬이 전자를 주고 받는 반응에 참여하는 0.3 V 이하의 전위보다 높은 전위에서 측정된 결과이므로, 전하이동저항의 간섭없이 오직 피막저항과 관련한 결과만을 얻을 수 있다. 이 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 측정된 임피던스 결과로부터 혼합 용매비에 따라 카본 부극 표면에 형성된 피막의 저항 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 여기서 관찰된 경향성은 Fig. 5에서 보여진 것과 같았다. 따라서 혼합 용매비에 따라 변화된 초기 방전 전위 값들은 각 용매비에서 분해되어 생성된 피막의 저항 값에 따라 변화되었고, 이런 값들에 의해 방전 용량이 영향을 받았음을 확인하였다.

결론

본 연구에서 카본 부극 표면에 형성된 피막의 전기화학적 성질이 전해액의 혼합 용매비에 따라 어떻게 변화되고 있는가를 관찰하였다. 전자현미경법으로 확인한 결과, 초기 충전 후 카본 전극 표면은 용매분해 반응의 생성물로 피막이 형성되어 있었다. 시간에 전압법과 순환 전압 전류법으로 확인한 결과, 용매 분해 전위는 사용된 용매의 혼합비에 따라 차이가 있었다. 용매 분해

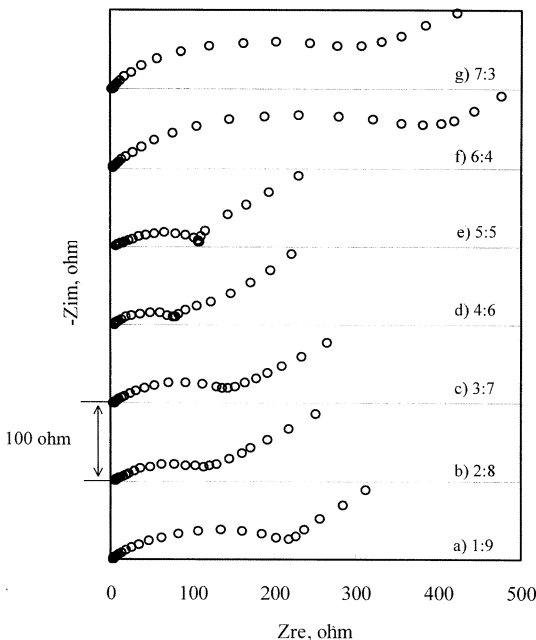


Fig. 6. Impedance spectra of the MPCF electrode in 1 M LiPF₆/EC:DEC(x:y) after the initial charge until 0.5 V; x:y is from 1:9 to 7:3.

전위는 전해액의 이온전도도와 깊은 관계가 있었다. 이것은 용매분해 반응이 일어날 때 리튬 이온이 그 반응에 참여하기 때문에, 리튬 이온의 전도도에 따라 용매분해 전위가 달라졌다. 또한 초기 방전 전위 값들도 혼합 용매비에 따라 변화하였다. 그러나 그러한 변화는, 임피던스법을 이용하여 확인한 결과, 전해액의 이온전도도의 영향이라기 보다는 용매분해로 형성된 피막의 저항과 상관관계가 있었다. 따라서 리튬-이온 전지의 충·방전 곡선에서 관찰되는 용매 분해에 의한 평탄 전위는 전해액의 이온 전도성에 따라 그 전위값이 달라질 수 있고, 초기 방전 전위값과 방전용량은 용매분해 생성물로 형성된 피막의 성질에 따라 달라질 수 있음을 본 연구를 통하여 확인하였다.

본 논문은 2001년 전남대학교 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Extended Abstracts, 8th Int. Meeting on Lithium Batteries, Nagoya, Japan, 1996, June 16-21.
- Dahn, J. R.; Sleigh, A.K.; Shi, H.; Way, B.M.; Weydanz, W. J.; Reimers, J. N.; Zhong, Q.; Sacken, U. Von, in *Lithium Batteries*, Elsevier, Amsterdam, **1993**.
- Sawai, K.; Iwakoshi, Y.; Ohzuku, T. *J. Solid State Ionics*, **1994**, *69*, 273.
- Dahn, J. R.; Sacken, U vom.; Juzkew, M. W.; Al-Janaby, H. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2207.
- Ohzuku, T.; Ueda, A.; Hirai, T. *J. Chem. Express* **1992**, *7*, 193.
- Yamaura, J.; Ozaki, Y.; Morita, A.; Ohta, A. *J. Power Sources* **1993**, *43*, 241.
- Manev, V.; Naidenov, I.; Puresheva, B.; Pistoia, G.; *J. Power Sources* **1995**, *57*, 133.
- Nishio, K.; Yoshimura, S.; Saito, T. *J. Power Sources* **1995**, *55*, 115.
- Besenhard, J. O.; Winter, M.; Yaug, J.; Biberacher, W. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 228.
- Inaba, M.; Stroma, Z.; Kawatate, Y.; Funabiki, A.; Ogumi, Z. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 221.
- Ue, M.; Mori, S. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2577.
- Chung, K-i.; Chung, M-W.; Kim, W-S.; Kim, S-K.; Sung, Y-E.; Choi, Y-K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 189.
- Ratnakumar, B. V.; Smart, M. C. *J. Power Sources* **2001**, *97*, 139.
- Choi, Y-K.; Park, J-G.; Chung, K-i.; Choi B-d.; Kim, W-S. *Microchemical J.* **2000**, *64*, 227.
- Aurbach, Doron.; Ein-Eli, Yair.; Markovsky, Boris.; Zaban Arie.; Schechter, Alexander. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *94*, 28.
- Deutscher, R. L.; Florence T. M.; Woods, R. *J. Power Sources* **1995**, *55*, 41.
- Ein-Eli, Y.; Thomas S. R.; Koch, V. R. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *144*, 1159.
- Osaka, T.; Momma, T.; Matsumoto Y.; Uchida, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1709.
- Winter, M.; Imhof, R.; Joho, F.; Novak, P. *J. Power Sources* **1999**, *81*, 818.
- Choi, Y-K.; Chung, K-i.; Kim, W-S.; Sung, Y-E.; Park, S-M. *J. Power Sources* **2002**, *104*, 132.
- Choi, Y-K.; Chung, K-i.; Kim, W-S.; Sung, Y-E. *Microchemical J.* **2001**, *68*, 61.
- Umeda, M.; Dokko, K.; Fujita, Y.; Mohamedi, M.; Uchida I.; Selman, J.R. *J. Electrochem. Acta.* **2001**, *47*, 885.