

## 나노결정립분말을 이용한 리튬 2차전지용의 새로운 전지재료

안 종 호

안동대학교 신소재공학부

### 1. 서 론

2차 전지는 충방전을 통하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 최근의 전자, 통신 산업의 급속한 발달은 보다 우수하며 소형, 경량의 에너지 저장 장치와 에너지원으로서의 2차 전지의 중요성을 부각시키게 되었다. 특히 90년대 이후 급성장한 휴대전화, 노트북 PC 등 휴대용 전자기기의 발달은 수소저장 합금을 이용한 Ni-MH전지나 리튬이온전지와 같은 고성능 2차 전지의 출현으로 가능한 것이었다. 그 중에서도 리튬이온전지는 높은 비에너지 밀도, 타 전지의 1.5 V급 보다 높은 고전압(3 V 이상), 우수한 싸이클 특성 등으로 상용화 된 전지 중에서는 가장 첨단 전지로 여겨지고 있다.

그러나 현재 상용되는 리튬이온전지의 에너지용량은 리튬금속을 사용하는 리튬 2차전지 이론용량의 1/10에도 못 미치고 있어 고용량화를 위한 연구개발이 크게 요구되고 있다. 전지의 에너지 용량은 전극재료와 전해질과 같은 전지재료의 특성에 전적으로 의존하므로 이들 재료에 신기술인 나노기술을 접목 시키고자 하는 노력은 당연히 많은 연구기관의 큰 관심사로 대두되고 있다. 특히 대부분의 금속 혹은 세라믹 나노재료는 분말상태로부터 소결이나 고온압축과 같은 고온에서의 성형을 통해 제조하게 되므로 이에 따른 입자성장과 고밀도화의 어려움으로 실제 응용까지 많은 난제들이 있는데 비해, 전지재료는 분말의 형태로 직접 사용할 수 있기 때문에 가까운 장래에 실용화가 가능한 나노재료의 응용분야이다. 본 기고에서는 리튬 2차전지의 고성능화를 위한 최근의 나노결정립재료 연구개발에 대하여 소개하고자 한다.

### 2. 리튬 2차전지의 구성 및 문제점

재료의 화학반응시에는 필수적으로 전하이동이 수

반 되며 이를 이용하는 것이 전지의 기본원리이다. 이종(異種) 재료 간에는 고유한 값의 전기화학적 전위차(-ΔG/nF)가 발생하게 되는데, 리튬 2차 전지의 경우는 두 전극재료, 즉 정극물질과 부극물질 사이에 리튬이온이 왕복함으로써 두 전극에 전자의 과잉 혹은 결핍이 유도되어 전위차가 발생하게 한다. 따라서 리튬 2차전지의 구조는 정극과 부극, 그리고 이온의 이동을 위한 전해액과 두 극 사이의 전기적 접촉을 방지하기 위한 격리막(separator)으로 구성되어있다. (그림 1) 현재 사용하고 있는 정극물질은 Li-Co-O, Li-Mn-O, Li-Ni-Co, Li-Fe-P-O 등의 화합물로, 리튬이온이 결정구조내로 intercalation 및 de-intercalation 될 수 있도록 층상 스피넬 구조를 하고 있다. 이들 정극재료의 에너지용량은 150~200 mAh/g 내외로 당분간 획기적인 대용량의 새로운 소재는 없을 것으로 생각되며, 따라서 본 기고에서는 정극재료에 관한 부분은 생략하였다. 한편, 부극재료로는 높은 에너지 용량과 높은 전위가 가능한 금속리튬이 가장 이상적이다. 그러나 알칼리 금속인 리튬은 반응성이 극히 높아 대기중에서 노출시 수분과 반응하여 폭발하는 등 심각한 안전의 문제가 있다. 특히 충방전 반응이 반복됨에 따라 리튬이 수지상점으로 점차 성장하여 분리막을 뚫고 정극에 도달하면 단락이 일어나 안전에 큰 문제가 생기게 된다. 이러한 이유로 현재의 재료기술로는 리튬금속을 부극으로 사용하는 리튬 2차전지는 실용화에 문제가 있다.

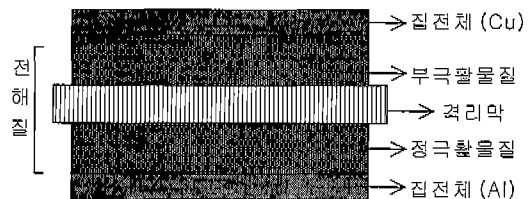


그림 1. 리튬 2차전지의 구조.

이러한 리튬부극의 안전 문제를 크게 해결한 것이 rocking chair battery의 개념, 즉 91년 Sony사에 의해 상용화된 리튬이온전지이다. 리튬이온전지에서는 부극재로 리튬금속 대신 그라파이트 등과 같은 탄소 재료를 사용한다. 정극물질로는 기존의 Li-M-O리튬 화합물이 그대로 사용되나, 이 경우 정극물질이 리튬 이온의 공급원이 된다. 그 대신 부극재료인 층상구조의 탄소는 리튬이온과  $\text{Li}^+ + \text{C}_6 + e^- \rightleftharpoons \text{LiC}_6$ 의 반응을 하며 리튬이온의 intercalation host 역할을 하게 된다. 층방전지 리튬이온은 intercalation 혹은 de-intercalation되면서 두 극 사이를 왕복하게 된다. 리튬이온전지는 리튬 대신 탄소를 부극으로 사용함으로써 안전성의 문제는 크게 해결하였으나 용량이 크게 감소하였다. 탄소의 이론 용량은 372 mAh/g로 리튬금속 (3860 mAh/g)의 1/10에도 못 미치기 때문이다. 따라서 높은 에너지 용량을 가지는 새로운 재료개발이 절실히 요구되고 있다. 이러한 요구를 충족하기 위해서는, 1) 탄소재를 대체할 수 있는 새로운 리튬이온전지용 부극재료를 개발하거나, 2) 리튬금속을 부극재로 사용할 수 있는 새로운 형태의 리튬2차전지나 재료개발이 필요하다.

### 3. 리튬 이온전지용 나노결정립 부극재료

탄소 부극의 이론용량 372 mAh/g을 크게 증가 할 수 있는 원소로는 Si, Ge, Al, Sn 등을 들 수 있다. 이 중 가장 많이 연구되고 있는 원소는 Sn이다. Sn은 Li과 반응하여  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 를 형성할 경우 990 mAh/g의 높은 이론 용량을 가진다. 따라서 주석을 함유하는 SnO, SnO<sub>2</sub>와 같은 산화물이 먼저 관심의 대상이 되었으며, 90년대 중반 일본 Fuji Photo Co.에 연구된 이래 탄소를 대체할 수 있는 후보소재로 부각되어 많은 연구가 이루어졌다.<sup>1,2)</sup> 이들 주석산화물들은 일반적으로 매우 높은 초기 방전용량을 가진다. 첫 층방전지 주석산화물 중의 산소는 Li과 반응하여 LiO<sub>2</sub>과 수 Å 크기로 미세하게 환원된 Sn를 형성하게 되며, 이 Sn이 다시 Li과 반응하여 다양한 Li-Sn 화합물을 형성하게 된다.<sup>3)</sup> 그런데 환원된 Sn의 크기가 극미세하여 확산계수가 비정상적 증가하며, 이로 인해 생성되는 화합물 중에는  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  보다 Li의 원자비가 큰 비평형상 Li-Sn화합물도 형성되는 것으로 추정된다. 따라서  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 의 이론용량 보다 높은 초기 층방전 용량

을 가지게 된다. 그러나 계속적인 층방전에 따라 Sn과 Li이 합금-탈합금화를 반복하면서 생성상들 간의 부피변화의 차이로 분말입자들이 점차 떨어져 나가게 되고, 그 결과 용량이 급격히 열화하게 된다. 용량의 열화는 원료분말인 주석산화물의 최초 결정립 크기가 작을수록 덜 일어난다고 보고 되었다.<sup>3)</sup> 나노결정립화를 위해서는 볼밀링, 급냉응고, sol-gel, sputtering 등 다양한 방법이 시도되었으며, 동시에 타 분말과의 복합재료화도 시도 되었다.<sup>4,5)</sup> 주석산화물과의 복합재료는 Li과 반응을 하지 않는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 혹은 고용량이 예상되는 SiO, SiO<sub>2</sub> 등을 나노미터 크기로 혼합 사용하였다. 고에너지 볼밀링으로 합성한 SnO-SiO 나노복합분말의 경우 초기 방전용량이 800 mAh/g 정도였다.<sup>5)</sup> 그러나 일반적으로 주석산화물들은 매우 높은 최초용량을 가짐에도 불구하고 첫 층방전 후 용량이 크게 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이럴 경우 많은 양의 정극물질들을 사용해야 하기 때문에 주석산화물은 실용화 되기에는 아직 미흡하다.

Sn 이외에 Si, Ge, Al 등도 Li과 전기화학적반응을 통하여  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ,  $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$ , LiAl 및  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 를 형성하며, 각기 4200, 1600 및 990 mAh/g의 높은 이론 용량을 가질 수 있다. 그러나 Li-Sn과 마찬가지로 Li-M의 화합물들은 합금상태도상으로 볼 때 2상 영역이 연속적으로 있어 상 생성시 불균일한 부피팽창이 따르게 된다. Li-Sn의 경우 무려 400%의 부피팽창이 수반하게 된다. 그 결과 생성된 입자들이 균열로 떨어져나가 단락이 되고 이것이 싸이클 특성을 급격히 떨어지게 하는 주요 원인이 된다. 이를 극복하기 위해서 앞서의 주석산화물의 경우와 비슷한 방법으로, 1) 나노결정립화, 2) 금속간화합물의 사용 등이 시도되고 있다. 먼저, 나노결정립화는 싸이클 특성향상과 고용량과의 두 가지 측면에서 효과적일 것으로 예상하였다. 왜냐 하면 나노결정립재료는 미세한 결정립 덕분에 층방전시 수반되는 재료의 부피팽창을 완충하는 역할을 기대 할 수 있을 것이다. 또한 나노결정립재료는 느슨한 원자배열구조를 가지는 입계의 분율이 높으므로 보다 많은 수의 Li이온의 입계에 intercalation을 하게 되고 따라서 높은 용량을 기대 할 수 있을 것이다. Sn, Si, Al 등 고용량 부극재의 용량열화를 최소화하기 위한 두 번째의 방안은 이들 원소와 Li과 반응이 작거나 없는 Fe, Ni, Mn, Cu

등 불활성 원소로 구성된 금속간화합물을 사용하는 것이다. 즉 Si, Sn 등 Li과의 반응친화적 활성원소는 고용량의 효과를, 불활성 원소는 리튬이온과 활성원소의 반응시 수반되는 부피팽창을 완충하는 효과를 기대하는 것이다. 이러한 관점에서 현재까지 Cu-Sn, Ni-Sn, Fe-Si, Fe-Sn, Co-Sn, Cu-Al, Ti-Sb, Fe-Ge, Mg-Si 등 많은 수의 합금계가 연구되었다[e.g.6-11]. 이들 금속간화합물을 나노결정립화를 위하여 가장 많이 사용된 방법은 고에너지볼밀링이었다.

그러나 현재까지 보고된 금속간화합물 부극재의 결과들은 주석산화물과 마찬가지로 초기용량은 매우 높으나 충방전 반복에 따라 용량이 급감하는 일반적인 경향을 보이고 있다. 실제로 Mg<sub>2</sub>Si의 예[11]만 보더라도 초기방전 용량이 1370 mAh/g에 이르고 있다. 그림 2에는 결정립크기 ~20 nm의 볼밀링한 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 부극과 어닐링하여 결정립크기가 수 마이크로인 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>부극의 리튬저장 특성이 예시되어 있다.<sup>6)</sup> 그림 2에서와 같이 나노결정립 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>의 경우 초기방전용량은 높으나 사이클 반복에 따라 용량이 급격히 감소함을 알 수 있다. 반면 마이크로급 부극은 초기용

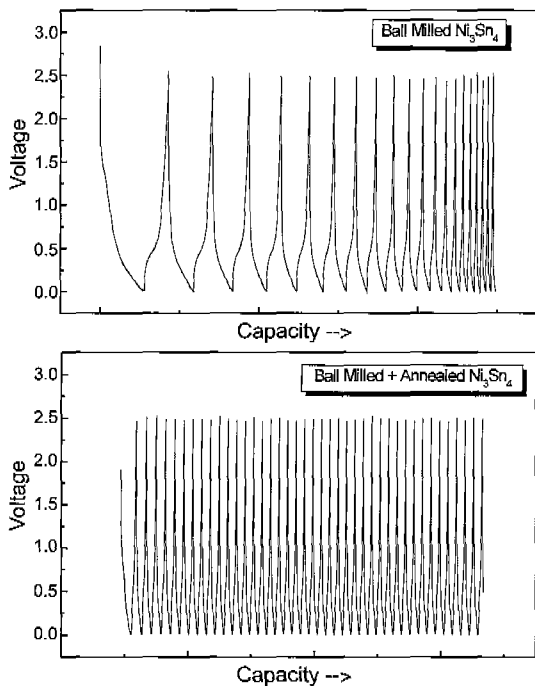


그림 2. Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 부극을 사용한 리튬이온전지의 충방전 곡선 : (a) 볼밀링한 나노결정립 부극, (b) 어닐링한 마이크로급 부극.

량은 나노결정립 보다 작으나 사이클 증가에 따른 용량의 열화가 훨씬 작음을 알 수 있다. 나노결정립 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>의 경우 초기방전용량이 1510 mAh/g으로, Li<sub>4.4</sub>Sn 형성을 전제로 한 이론용량 990 mAh/g 보다 훨씬 높은 값을 보여주었다. 이는 볼밀링이나 나노결정립화에 의해 Li<sub>4.4</sub>Sn 보다 Li의 원자비가 훨씬 큰 비평형상의 Li-Sn 화합물이 형성되었기 때문으로 생각된다. 한편, 나노결정립부극의 사이클 특성은 마이크로급 부극 보다도 오히려 낮았는데, 이것은 일반적인 예상이나 주석산화물의 경우와도 상반된 결과이다. 이러한 경향은 Ni-Sn계 뿐 만 아니라 필자가 행한 10여 개의 타 금속간 화합물계에서도 공통적으로 관찰되었다. 나노결정립 금속간화합물부극의 낮은 사이클 특성이 결정립크기 이외의 다른 효과(예를 들면 볼밀링에 의한 반응성 증가나 불순물 영향 등) 때문인지, 혹은 고용량을 유지하면서 사이클 특성이 잘 유지되는 적절한 결정립크기가 합금계에 따라 있는지에 대하여는 향후 더 연구되어야 할 것으로 생각된다. 가령 나노결정립 FeSi<sub>2</sub> 부극의 경우(그림 3), 공정변수를 적절히 조정함으로써 마이크로급 FeSi<sub>2</sub> 부극 보다 사이클의 반복 후에도 높은 가역용량을 비교적 잘 유지 하였다.<sup>6)</sup>

위에 설명한 Li친화원소/불활성원소로 구성된 금속간 화합물의 접근방법과는 다소 다른 흥미로운 방법도 최근 연구되었다. B.Y. Beaulieu *et al.* [12]은 Li과 전혀 반응하지 않는 것으로 알려진 perovskite 구조의 SnMn<sub>3</sub>C를 볼밀링으로 나노결정립화 하여 부극특성을 조사하였다. 이들은 Li과 SnMn<sub>3</sub>C 간에는 화학반응이 없으므로 용량이 거의 없어야 함에도 불구하고 약 150 mAh/g의 용량을 보였으며, 사이클 반복에

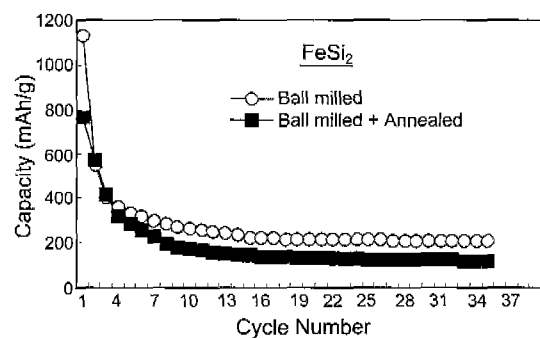


그림 3. FeSi<sub>2</sub> 부극을 사용한 리튬이온전지의 사이클-방전용량 곡선.

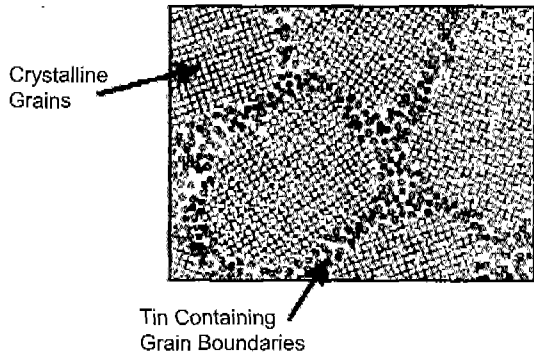


그림 4. 나노결정립 SnMn<sub>3</sub>C과 Li의 전기화학적반응.

다른 용량열화도 거의 없음을 보고하였다. 그 원인으로서는 나노결정립 SnMn<sub>3</sub>C부극에서 Li이 삽내되는 반응하지 않으나 입계에서만 선별적으로 intercalation-deintercalation의 반응을 하기 때문으로 보고하였다 (그림 4).

나노재료의 리튬이온전지 부극재 이용과 관련하여 마지막으로 부언하고자 하는 것은 탄소나노튜브이다. 탄소나노튜브는 예상되는 여러 응용분야 중에서 수소(수소저장재료)나 리튬이온(리튬이온전지 부극)의 host로서의 응용도 많은 관심의 대상이 되고 있다. 탄소나노튜브의 수소흡장량에 대한 연구결과와 마찬가지로

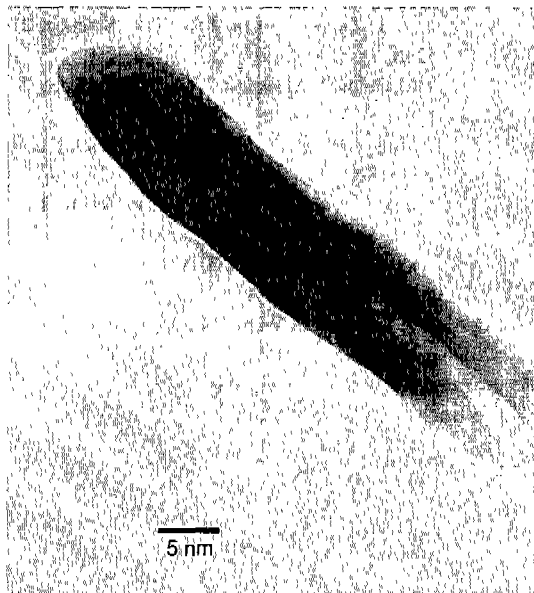


그림 5. CVD법으로 합성한 다중벽 탄소나노튜브의 투과 전자현미경 조직.

지로 리튬이온저장 특성에 대해 현재까지 발표된 다중 혹은 외벽나노튜브의 방전용량 값은 80~1000 mAh/g로 큰 편차를 보이고 있다.<sup>13-17)</sup> 이것은 조사된 탄소나노튜브들이 각기 다른 합성조건이나 공정 방법에 의해 제조되어 그 구조나 크기, 균질도 등이 크게 다른데 기인 하는 것으로 생각된다. 그림 5는 CVD 방법으로 제조된 다중벽 탄소나노튜브의 투과 전자현미경 조직으로 최초방전용량 ~950 mAh/g, 가역용량 ~350 mAh/g을 보여주었다.<sup>17)</sup> 사진에서 보이는 검은 입자는 촉매로 사용한 Co 나노입자이며, 튜브의 끝이 반원형으로 닫혀있음을 알 수 있다. 탄소나노튜브의 제조방법, 크기, 구조, 특히 사진에서 보는 바와 같은 튜브뚜껑의 개폐여부, 도핑효과 등이 리튬저장에 어떤 영향을 미치는지에 대해 앞으로 많은 연구가 필요 할 것으로 생각된다.

#### 4. 리튬 2차전지용 나노복합체 고체전해질재료

위에서 설명하였듯이 현재 상용되는 리튬2차전지가 리튬금속 대신 용량이 크게 미흡한 탄소부극을 사용하는 리튬이온전지인 것은 리튬의 높은 반응성과 그로 인한 안전성의 문제 때문이다. 그런데 이러한 높은 반응성으로 인한 전지 특성의 열화나 안전문제는 액체전해질 대신 고체전해질을 사용 할 수 있다면 크게 줄일 수 있다. 또한 고체전해질을 사용한다면 누액의 위험도 없고 격리막이 불필요하여 보다 자유로운 전지의 구조나 모양이 가능하며, 리튬을 부극으로 사용하는 고용량 전지도 가능하게 된다. 따라서 상온 부근에서 높은 이온전도도를 가지는 고체전해질재료가 크게 요구되고 있다.

현재까지 연구된 많은 후보 재료 중 PEO(polyethylene oxide)계의 폴리머와 리튬염의 복합체(LiX)가 리튬전지용 고체전해질로 가장 유망한 재료로 꼽히고 있다. 그러나 PEO-LiX는 기계적성질이 고체전해질로는 다소 불충분하고 무엇보다도 상온에서의 이온전도도가 실제응용에 필요한 값인 ~10<sup>-4</sup> Scm<sup>-1</sup>에 크게 못 미친다. PEO-LiX의 이온전도도는 비정질상과 관련이 있어 대략 60°C 이하의 온도에서 결정화되며 급감하는 반면, 이 보다 높은 온도에서는 비정질상을 가지며 높은 값을 띠게 된다. 즉, PEO-LiX의 비정질상 유지여부가 높은 이온전도도 실현의 관건이 되고 있다.

이를 위하여 두 가지의 방법이 연구되었다. 첫째는 액상의 plasticizer를 PEO-LiX에 첨가 하는 것이다. 리튬이온전지 다음 세대의 전지로 우리나라에서도 최근 상용화가 시작된 리튬폴리머이온전지에 쓰이는 전해질이 이런 타입에 속한다고 할 수 있다. 그러나 이는 gel 형태이기 때문에 진정한 고체전해질이라 볼 수는 없다. 상당량의 액상이 남아 있으므로 전해질의 기계적강도가 크게 떨어질 뿐 아니라 액상으로 인한 전극과의 과도한 반응문제도 액체전해질 보다는 덜 하나 상존하기 때문이다.

다음의 방법은 B. Sacrosati 그룹이 처음으로 행한 PEO-LiX에  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 미세 세라믹 나노분말을 첨가하여 전도도를 증가시키는 방법이다.<sup>18)</sup> PEO-LiX에 세라믹 filler 분말을 첨가하는 것은 이전에도 고체전해질의 기계적 강도를 증가 시키기 위한 목적으로 연구된 적은 있으나 나노분말의 첨가가 이온전도도를 증가시킨다는 사실은 이들이 처음 보고 하였다. 즉 첨가된 나노입자는 폴리머 체인이 재조직되면서 결정화되는 것을 방해하는 고체plasticizer의 효과와, 리튬염(LiX)과 반응하면서 고체용매의 역할도 함께 하게 된다는 것이다. 세라믹 입자에 의한 폴리머체인의 국소적 무질서화(disorder) 및 결정화 지연 효과는 첨가입자의 크기가 나노분말과 같이 작을 수록 클 것으로 예상된다. 그림 6은  $\text{TiO}_2$  나노입자의 첨가에 따른 PEO-LiPF<sub>6</sub> 고체전해질의 이온전도도 증가를 보여주고 있다. 특히 고체전해질을 고에너지 불밀링하면 glass천이온도(Tg)가 낮아지며 결정화가 더욱 지연되는 효과를 가져 올 수 있다.<sup>19)</sup> 또한 첨가된 나노입자들은 마이크로급 입자와는 달리 리

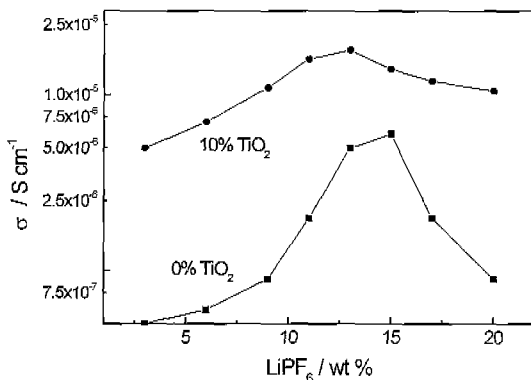


그림 6.  $\text{TiO}_2$  첨가입자의 크기에 따른 PEO-(LiPF<sub>6</sub>) 고체 전해질의 이온전도도 변화.

튬전극 표면에 선별적으로 흡착되어 고체전해질과 전극간에 생기는 passivation층의 성장을 억제하여 계면 안정성도 증가시키는 것으로 보고되었다.<sup>20)</sup> 그러나 이러한 나노입자를 첨가한 PEO-LiX 고체전해질도 상온에서의 이온전도도가  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 로 아직 실용화에는 미흡하다. 따라서 이온전도도를 더욱 높일 수 있는 폴리머재료, 최적 리튬염, 나노입자의 선택에 대하여 보다 많은 연구가 필요하다.

## 5. 맺는말

최첨단의 2차전지인 리튬2차전지의 고성능화를 위해서는 그 소재인 전극재료 및 전해질 재료를 새로운 소재로 대체해야 할 필요성이 있다. 나노결정립재료의 적용은 이들 전지재료의 고성능화 가능성을 보여주었다. 그러나 지금까지 연구된 나노결정립 부극소재들은 고용량화는 확인하였으나 싸이클 특성을 개선해야 할 문제점으로 남아있다. 고체전해질의 경우 폴리머세라믹 나노복합체를 사용함으로써 이온전도도를 크게 개선하였으나 실용화 수준에는 아직도 미흡하여 보다 많은 연구가 필요하다.

## 참고문헌

1. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue: Science, **270** (1995) 5236.
2. Y. Iota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaki: Science, **276** (1997) 1395.
3. I. A. Courtney, W. R. McKinnon, J. R. Dahn: J. of Electrochem. Soc., **146** (1999) 59.
4. D. L. Foster, J. Wolfenstine, J. R. Read, W. K. Behl: Electrochem. Solid-State Lett., **3** (2000) 3.
5. H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami: Electrochem. Solid-State Lett., **4** (2001) A16.
6. J-H Ahn, Y. J. Kim, G. X. Wang, M. Lindsay, H. K. Liu and S. X. Dou: Mater. Trans. JIM, **43** (2002) 63.
7. J. Yang, M. Wachtler, M. Winter and O. Besenhard: Electrochem. Solid-State Lett. **2** (1999) 131.
8. L. Y. Beaulieu, D. Larcher, R. A. Dunlap and J. R. Dahn: J. Alloys Compd. **297** (2000) 122.
9. J. Yang, Z. Y. Takeda, N. Imanishi and O. Yamamoto: J. Electrochem. Soc. **147** (2000) 1671.
10. J. Wang, M. Winter and J. O. Besenhard: Solid State Ionics **90** (1996) 281.
11. H. Kim, J. Choi, H. Sohn, T. Kang: J. Electrochem Soc., **146** (1999) 4401.

12. L. Y. L. Y. Beaulieu, D. Larcher, R. A. Dunlap and J. R. Dahn: *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 3206.
13. E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. Beguin: *Carbon* **37** (1999) 61.
14. B. Gao, A. Kleinhammes, X.P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou: *Chem. Phys. Lett.* **307** (1999), 153 (2000) 167.
15. G. T. Wu, C. S. Wang, X. B. Zhang, H. S. Yang, Z. F. Qi, P.M. He, W. Z. Li: *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1696.
16. A. S. Claye, J. E. Fischer, C. B. Human, A. G. Rinzler, R. E. Smalley: *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2845.
17. G. X. Wang, J. Yao, M. Lindsay, Y. Chen, H. K. Liu, S. H. Ryu and J.-H. Ahn: *J. Metastable Nano. Mater.*, **12** (2002) 18.
18. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Sacrosati: *Nature*, **394** (1998), 456.
19. J-H Ahn, G. Wang, H. Liu, SX Dou: *Pro. of 11th International Meeting on Lithium Batteries, Monterey, CA* (2002) 23-28.
20. B. Sacrosati, F. Croce, S. Panero: *J. of Powder Sources*, **100** (2001) 93.