

TEGDME 액체 전해질을 사용한 Li/MoS₂ 전지의 충·방전 특성

권정희*, 류호석**, 김기원*, 안주현***, 정용수****, 이권환****, 안효준*†

*경상대학교 나노·신소재공학과, 아이큐브 사업단,**경상대학교 PRC-NBECS

경상대학교 생명화학공학과, *한국기계연구원

The Charge-Discharge Performance of Li/MoS₂ Battery with liquid Electrolyte of Tetra(ethylene glycol) Dimethyl Ether(TEGDME)

JEONGHUI KWON*, HOSUK RYU**, KIWON KIM*, JOUHYEON AHN***,
YONGSU JEONG****, KUNHWAN LEE****, HYOJUN AHN*†

*I-Cube Center, ReCAPT, School of Materials Science and Engineering

**PRC for Nano-Morphic Biological Energy Conversion and Storage

***Department of Chemical and Biological Engineering, Gyeongsang National University Gazwadong 900, Jinju, Gyeongnam, 660-701, Korea

****Korea Institute of Materials science, 66 Sangnamdong Changwon, Gyeongnam, 641-831, Korea

ABSTRACT

We investigated the electrochemical properties of lithium/molybdenum sulfide(Li/MoS₂) using tetra(ethylene glycol) dimethyl ether(TEGDME) electrolyte. The Li/TEGDME/MoS₂ cell showed the first discharge capacity of 288mAhg⁻¹. From the XRD, SEM results of the MoS₂ electrode in various cut-off voltage during charge-discharge process, MoS₂ partly changed into Li₂S and Mo during discharge and Li₂S partly recovered into MoS₂ and Li during charge. Full charged MoS₂ electrode showed lump shape of big size, which might be related to agglomerate of MoS₂ particles. Therefore, the degradation might be related to decrease of active material for electrochemical reaction by agglomeration of MoS₂.

KEY WORDS : Li/MoS₂ battery(Li/MoS₂ 전지), MoS₂ electrode(MoS₂ 전극), TEGDME(TEGDME 전해질), Charge-discharge process(충방전 특성)

1. 서 론

최근 전기, 전자 및 정보통신 분야의 급속한 발전으로 인하여 캠코더, 핸드폰, 노트북 등의 소형

휴대기기의 수요가 폭발적으로 증가하고 있으며, 환경 문제와 관련하여 전기자동차의 필요성이 크게 대두됨에 따라 이들 제품의 동력원으로 사용되는 이차전지의 성능개선에 대한 요구도 크게 증가하고 있다.

†Corresponding author : ahj@gnu.ac.kr

알카리 이온의 삽입에 의해 전기적, 자기적 특성이 변하며, 일부 초전도특성과 반도체 특성을 가진다고 알려져 있는 MoS₂는 Haering 등¹¹에 의해 상온에서 리튬 삽입 상이 형성된다고 보고되었다. 이후 많은 연구자들이 오랫동안 리튬 전지용 전극 물질로 MoS₂를 사용하여 연구를 하였다¹²⁻¹⁶. MoS₂ 내의 리튬 확산률²과 확산 과정³에 관하여 연구되어왔다. Li/MoS₂ 이차전지에 관한 연구를 보면 Lama⁴, Kumai⁵ 등 많은 연구자들이 비정질 MoS₂ 분말을 사용하여 연구하였다. 이는 결정질 MoS₂에 비하여 비정질 MoS₂가 용량이 높게 나타나기 때문이다. Li/MoS₂ 전지의 전기화학적 반응거동에 관한 연구를 보면, 리튬의 삽입에 의한 분해반응에 의해 Li₂S와 Mo이 생성된다고 보고되었다^{6,7}. Lama 등⁴은 충·방전 사이클 동안 전해질의 감소가 비정질 MoS₂ 전지의 용량감소에 기인한다고 보고하였다. Kumai 등⁵은 카보네이트 전해질의 분해 반응에 의해 충·방전 사이클 동안 용량이 감소한다고 보고하였다.

최근 Li/MoS₂ 전지 이외에도 상온용 Li/S 전지와 Li/FeS₂ 전지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최종 방전 단계에서 생성되는 방전 생성물인 고상의 Li₂S₂, Li₂S의 생성에 의해 전극표면에 부동태 막이 형성되고 이러한 고상의 생성물은 전해질에 불용해성이며 충전에 의해 산화반응이 일어나지 않아 전극과 전해질 사이의 계면 특성을 저하시키며, 활물질의 감소를 일으킨다고 보고되었다⁸. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 Cairns 등⁹은 Li/S 전지용으로 점도가 높은 PEGDME(poly(ethylene glycol) dimethyl ether) 액체 전해질을 사용하여 리튬폴리설파이드의 용해와 shuttle mechanism을 방지하고자 하였으며, Kim 등¹⁰은 점도 및 이온전도도와 리튬폴리설파이드에 대한 용해도를 조절하기 위해 TEGDME(tetra(ethylene glycol) dimethyl ether)와 DIOX(1,3-dioxolane)의 혼합 비율에 따른 초기용량, 즉 활물질의 활용률을 높일 수 있는 방안을 제시하였다. Ryu 등¹¹은 Li/S 전지에서 글리머계 전해질을 사용하여 우수한 특성을 구현하였다. 그러나 Li/MoS₂ 전지에 대해 글리머계

전해질을 사용한 연구결과는 없었다.

본 연구에서는 TEGDME 전해질을 사용하여 Li/MoS₂ 전지의 전기화학적 특성을 연구하였으며, 충·방전 거동을 연구하기 위하여 충·방전 반응 구간별 전극 샘플을 채취하여 분석하여, 전극의 표면형상 및 내부 물질의 변화를 X-선 회절시험기와 주사전자현미경을 통해 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 MoS₂전극의 제조

알드리치사(Aldrich Chemical Co.)에서 구입한 MoS₂ 분말을 3시간 동안 에트리터 볼밀(FRITSCH Co.)을 사용하여 입자크기를 균일한 크기로 분쇄하였다. 활물질인 MoS₂와 전기 전도체인 탄소(ethylene black), 그리고 결합제인 PVdF-co-HFP(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))는 수분과 불순물을 제거하기 위해 80°C 오븐에서 24시간 건조하여 전처리를 하였다. 용매인 NMP(N-methyl pyrrolidone)는 전처리 없이 사용하였다. 전처리 과정을 거친 MoS₂와 탄소, PVdF-co-HFP를 60:20:20의 질량비(wt.%)로 혼합하였다. 혼합분말에 용매인 NMP를 넣고 3시간동안 에트리터 볼밀링을 실시하여 균질한 슬러리를 얻었다. 에트리터 볼 밀링 시의 시료와 볼의 질량비는 1:20로 하였다. 제조되어진 균질한 슬러리를 집전체인 알루미늄 호일 위에 캐스팅 한 후, 용매인 NMP와 전극 내의 수분이 제거되도록 60°C 오븐에서 24시간 건조하였다. 필름형태의 MoS₂전극을 0.785cm²의 면적을 가지는 원형의 전극으로 편칭하여 양극으로 사용하였다.

2.2 전해질의 제조

전해질에 사용한 유기용매는 TEGDME이며, 리튬염으로는 1M LiCF₃SO₃(lithium trifluoromethane sulfonate)를 사용하였다. 상온에서 24시간 동안 교반하여 제조하였으며, 모든 과정은 아르곤 분위기의 글로브박스 내에서 실시하였다.

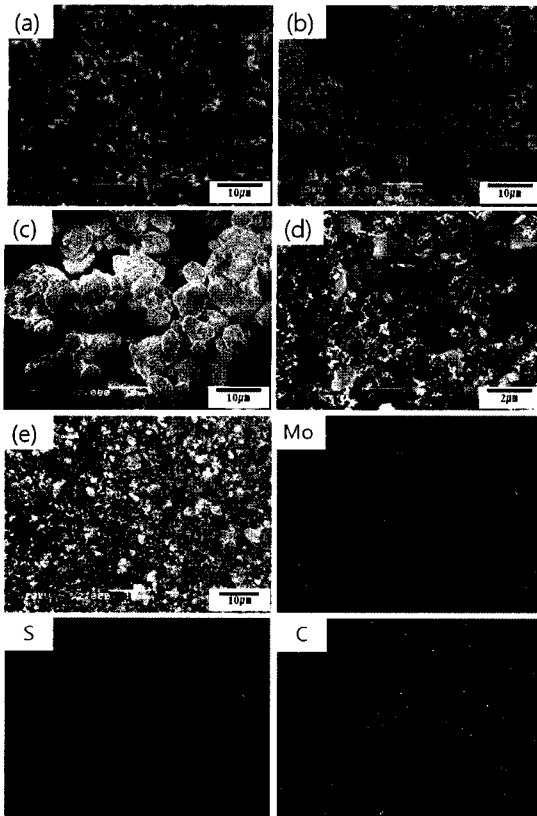


Fig. 1 SEM morphologies and EDS mapping of raw materials and MoS₂ electrode ; (a) MoS₂, (b) AB, (c) PVdF-co-HFP and (d) MoS₂ electrode (e) EDS mapping of Mo, S, and C in MoS₂ electrode.

2.3 리튬전극

음극의 전극재료로서 리튬 금속호일(Cyprus Foote Mineral, 99.98%, USA)을 사용하였다. 양극과 같은 크기인 0.785cm²의 면적을 가지는 원형 전극으로 펀칭하여 사용하였다.

2.4 전지 조립

전지의 구성은 음극으로서 리튬금속, 전해질로 1M LiCF₃SO₃ + TEGDME 액체 전해질, 양극으로는 MoS₂전극을 순서대로 적층하였다. 액체전해질은 Celgard[®]-2400에 함침시켜서 사용하였으며, 전지제작의 모든 공정은 아르곤 분위기의 글로브박스 내에서 실시하였다. 전지내부는 아르곤으로 채운 후 밀폐시켰다. 조립된 전지의 안정화를 위하여

3시간이 지난 후에 실험하였다.

2.5 분석

Li/MoS₂ 전지의 방전실험은 WBCS 3000(WonA Tech Co.)을 사용하였으며, 충·방전 시 전류밀도는 50mA⁻¹의 정전류방법으로 실시하였고, 종지 전압은 방전 시 0.7V와 충전 시 3.0V로 하였다.

충·방전 동안의 각 구간별 특성을 조사하기 위하여 X-선 회절시험기를 통해 결정구조를 분석하였으며, 주사전자현미경과 EDS(energy dispersive spectrometer)를 통해 표면형상 및 원소분포를 조사하였다. Li/MoS₂ 전지의 모든 실험은 상온에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 MoS₂전극을 제조할 때 사용한 원료분말들과 제조된 MoS₂전극의 주사전자현미경 사진이다. 3시간동안 불 밀링을 통해서 4µm이하 크기의 MoS₂ 분말을 사용하였다. 탄소 분말은 1µm이하의 아주 작은 분말로 스푼 형태로 배열되어 있고, PVdF-co-HFP 분말은 7µm~8µm 크기의 구형으로 존재한다. 원료 분말로부터 제조된 MoS₂전극은 활물질과 도전재가 단순하게 섞여 있음을 관찰하였다. MoS₂전극의 EDS 결과 (e)로부터, 도전재인 탄소와 활물질인 MoS₂(몰리브덴과 유황)가 균일하게 서로 잘 분포하고 있음을 확인 할 수 있었다. MoS₂전극 내에서 활물질과 도전재의 균일한 혼합은 전지 내에서 전기 전도성을 증가시켜 전기화학적 특성이 좋아진다고 알려져 있다.

그림 2는 MoS₂전극 제조 시에 사용된 원료분말과 MoS₂전극의 X-선 회절실험 결과이다. MoS₂는 상온에서 육방정계(hexagonal)의 결정질 구조를 가지고 있다. 탄소는 비정질 형태이며, PVdF-co-HFP는 낮은 결정성을 가지는 것을 확인하였다. 제조되어진 MoS₂전극은 집전체로 사용된 알루미늄 호일의 피크 외에는 MoS₂ 피크만이 관찰되었다. 이것은 MoS₂전극을 제조하는 과정에서 원재료들이 서로 반응하지 않고, 단순히 혼합되어 있음을 나타낸다.

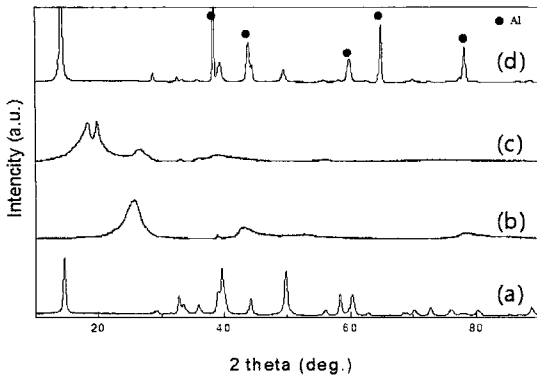


Fig. 2 XRD patterns of raw materials for MoS₂ electrode; (a) MoS₂, (b) AB, (c) PVdF-co-HF and (d) MoS₂ electrode.

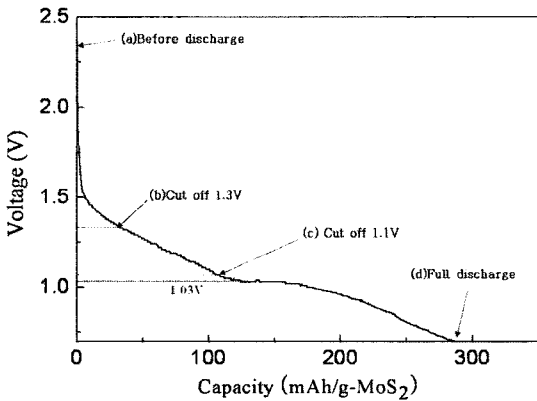


Fig. 3 First discharge curve of Li/TEGDME/MoS₂ battery at room temperature and 50mA⁻¹.

그림 3은 전해질로 TEGDME를 사용한 Li/MoS₂ 전지의 초기 방전곡선을 나타낸 것이다.

TEGDME를 사용한 Li/MoS₂ 전지는 288mAhg⁻¹의 초기 방전용량을 보여주며, 1.03V의 평탄구역을 나타내었다. 방전용량에서 Miki 등¹²⁾은 비정질 MoS₂ 분말과 PC(propylene carbonate)용매에 1M의 LiClO₄ 염을 넣은 전해액을 사용하여 약 270mAhg⁻¹의 초기 방전용량을 얻었다. 그런데 Julien 등¹³⁾은 일반적으로 결정질 재료보다 비정질 재료가 더 높은 용량을 나타낸다고 보고하였다. 실제로 Whittingham 등¹⁴⁾은 결정질 MoS₂ 재료보다 비정질 MoS₂ 재료에서의 용량이 더 높게 나타난다고 보고하였다. 그

러나 본 연구에서는 결정질 MoS₂분말과 TEGDME 전해질을 사용하여 Miki 등¹²⁾가 비정질 MoS₂분말과 1M LiClO₄ + PC 전해질을 사용한 연구결과 보다 높은 용량을 나타내었다.

Julien 등¹⁵⁾은 이전 연구에서 결정질 MoS₂분말을 사용하고 카보네이트계 전해질을 사용한 리튬 전지의 방전거동에서 1.1V와 0.75V의 두 개의 평탄구역이 나타난다고 보고하였으며, 비정질 MoS₂의 경우 1.8, 1.5, 1.0V에서 작은 평탄구간이 나타난다고 보고하였다. 또한, Benavente 등¹⁶⁾은 1.5V와 1.1V에서 평탄구간이 발생한다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 결정질 MoS₂를 사용하여 0.7V까지 방전을 하였으나 1.03V의 평탄구간 밖에 나타나지 않았다. 이는 사용되어진 전해질과 전극 등에 의한 셀 전체의 저항, 특히 TEGDME 전해질의 점성이 이전 연구에 사용된 다른 액체 전해질 보다 높기 때문에 전해질에 의해 전압이 감소하여 1.1V의 평탄구간은 1.03V로 나타났으며 0.75V의 평탄 구간은 0.7V보다 낮은 곳에서 나타날 것이라 생각되어진다.

본 연구에서는 Li/TEGDME/MoS₂ 전지가 방전 동안 전극의 변화를 관찰하기 위하여 그림 3에 표시한 것과 같이 방전 전의 전극(a)과 초기 전압 감소구간인 1.3V 구간(b), 평탄구간(c), 이후 전압 감소구간인 0.7V 구간(e) 까지 방전하여 샘플을 얻었으며, 이를 X-선 회절시험기와 주사전자현미경을 통해 전극을 분석하여 Li/TEGDME/MoS₂의 방전거동을 조사하였다.

그림 4는 Li/TEGDME/MoS₂ 전지의 방전구간별 전극의 표면형상의 변화를 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 평탄구간인 1.1V에서 전극의 표면형상이 변화하였다. 입자의 표면이 거칠어지고 새로운 물질이 생성되는 것처럼 보인다. 0.7V까지 완전 방전했을 때의 전극의 형상(d)을 보면 이러한 입자들이 성장하여 여러 개의 판상이 얽혀 꽃모양을 이루고 있다. 평탄구간인 1.1 V이후에 생성된 이러한 물질을 X-선 회절시험기를 이용하여 분석하였다.

그림 5는 Li/TEGDME/MoS₂ 전지의 방전 구간별 방전거동을 조사하기 위한 X-선 회절시험 결

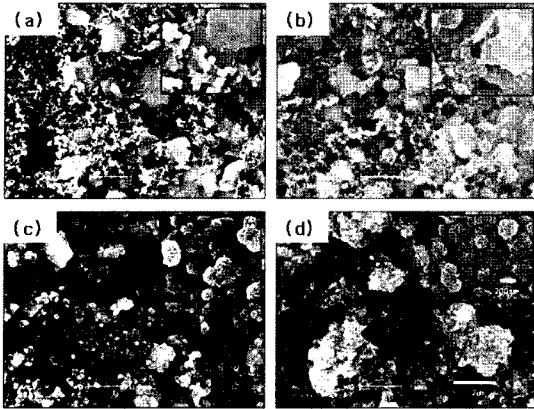


Fig. 4 SEM photographs of MoS₂ electrode during discharge with cut-off; (a) before test (b) cut-off 1.3V (c) cut-off 1.1V (d) cut-off 0.7V.

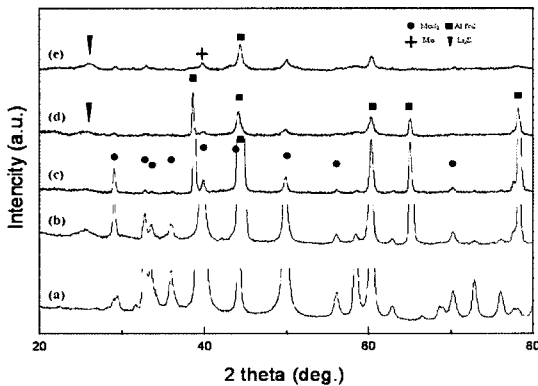


Fig. 5 XRD patterns of MoS₂ electrode during discharge with cut-off; (a) MoS₂ powder (b) before test (c) cut-off 1.3V (d) cut-off 1.1V (e) cut-off 0.7V.

과이다. 1.3V(c)까지는 초기 전극(b)에서 존재하는 MoS₂의 피크가 그대로 존재하지만, 1.1V이후로는 26.2°에서 리튬설파이드(Li₂S)에 해당하는 새로운 피크가 존재하였으며, MoS₂ 피크들의 크기가 상대적으로 줄어드는 것을 확인할 수 있었다(그림 5의 (d)와(e)). 0.7V까지 완전 방전(e)한 경우 MoS₂ 피크의 크기가 1.1V까지 방전 한 경우(d)보다 훨씬 더 줄었으며, 26.2°에서 Li₂S에 해당하는 새로운 피크는 증가하였다. 또한 Mo에 해당하는 새로운 피크가 생성되었음을 알 수 있다.

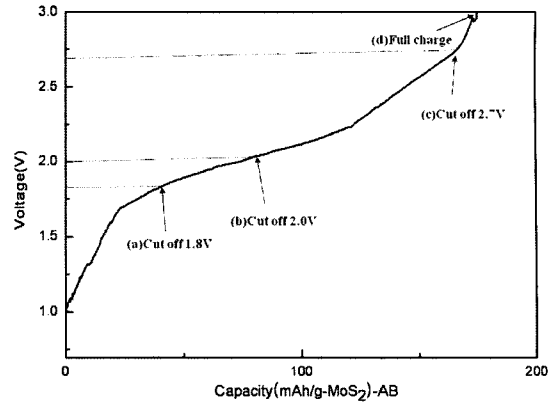


Fig. 6 First charge curve of Li/TEGDME/MoS₂ battery at room temperature and 50mAhg⁻¹.

0.7V까지 완전 방전한 후(e)에 MoS₂가 Li₂S와 Mo으로 분리된 것을 추측할 수 있었다. 그러나 MoS₂ 피크가 완전히 방전 한 후에도 남아 있기 때문에 전극내 MoS₂가 완전하게 Li₂S와 Mo으로 분리되지 않음을 알 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 MoS₂가 리튬이 삽입된 이후 분해반응에 의해 Li₂S와 Mo이 생성되는 반응이 발생되었으며, 완전하게 Li₂S와 Mo으로 분해되지 않음에도 불구하고 용량은 기존의 비정질 MoS₂에 의한 용량보다 높은 용량을 나타내었다.

Li/TEGDME/MoS₂ 전지의 전기화학적 특성 변화를 알아보기 위하여 전류밀도 50mAhg⁻¹로 충전한 곡선을 그림 6에 나타내었다. 충전용량은 175mAhg⁻¹으로 나타났다. 이것은 방전용량 288mAhg⁻¹의 61%에 해당하는 충전용량이다. 이는 방전 시 MoS₂ 전극으로 이동한 리튬이 충전반응 동안 모두 다 빠져나오지 못한 것을 의미한다.

충전동안 4단계의 기울기를 가지는 곡선이 나타난다. 초기에는 1.7V까지 급격하게 전압이 상승하는 구간과 이후 2.2V까지 완만하게 상승하는 구간, 그리고 2.2V에서 2.7V까지의 약간 큰 기울기를 가지는 구간과 그 이후 급격하게 상승하는 구간으로 나뉜다. 충전동안 전극의 변화를 분석하기 위해 방전거동에서와 같은 방법으로 초기 충전 구간인 1.8V, 완만한 기울기를 가지는 구간인 2.0V, 그리

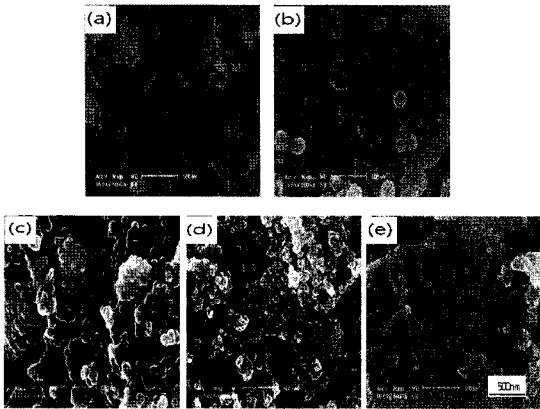


Fig. 7 SEM photographs of MoS₂ electrode during charge with cut-off; (a) before charge(1.0V), (b) cut-off 1.8V, (c) cut-off 2.0V, (d) cut-off 2.7V, and (e) cut-off 3.0V.

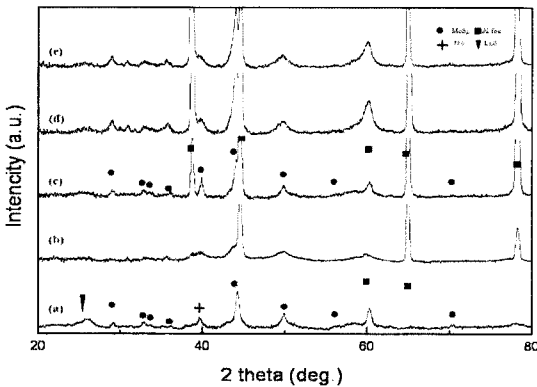


Fig. 8 XRD patterns of MoS₂ electrode during charge with cut-off; (a) before charge(1.0V), (b) cut-off 1.8V, (c) cut-off 2.0V, (d) cut-off 2.7V, and (e) cut-off 3.0V.

고 약간 큰 기울기를 가지는 구간인 2.7V와 완전 충전된 3.0V에서 각각 샘플을 채취하여 Li/TEGDME/MoS₂의 충전거동을 조사하였다.

그림 7은 Li/TEGDME/MoS₂ 전지의 충전구간별로 측정된 주사전자현미경 사진이다.

초기의 반응이 끝난 1.8V에서 전극의 표면 형상(b)은 여러 개의 판상이 뭉쳐져서, 방전 후 꽃모양의 전극 표면 형상(a)과 다른 형태를 이루는 것을 알 수 있다. 하지만 표면에는 아직도 방전 후에 생성된 새로운 물질이 그대로 존재하는 것을 알 수 있다. 기울기가 작은 2.0V 구간과 이후 3.0V까지

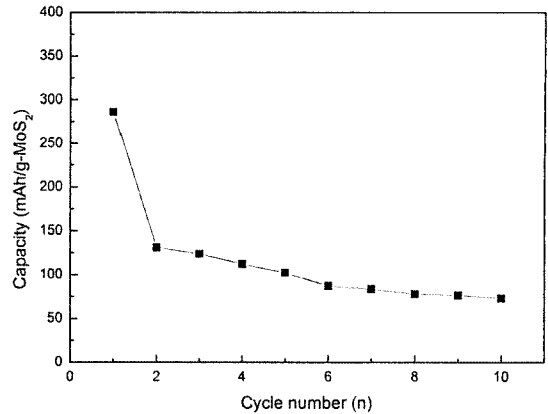


Fig. 9 The change of discharge capacity with cycle number.

는 초기 충전시의 표면형상과 다르게 점점 초기 방전된 MoS₂전극의 형상(그림 4. (b))과 유사하게 되었다. 2.0V 구간에서는 마치 분말이 얽혀 있는 형상이며, 2.7V까지 충전한 이후에는 분말이 뭉친 형상을 나타내며 점점 초기 전극의 모습과 비슷한 형태로 돌아오는 것을 관찰하였다. 그러나 완전 충전 한 후의 전극(3.0V)은 방전 전의 전극(그림4. (a))과 다르게 MoS₂가 뭉쳐서 입자크기가 커진 것을 확인할 수 있었다. 충전에 따른 전극내의 물질 변화를 관찰하기 위하여 충전에 따른 각 영역에서 X-선 회절실험을 실시하였다.

Li/TEGDME/MoS₂ 전지의 충전구간별 X-선 회절 실험결과를 그림 8에 나타내었다. 초기 충전에서 MoS₂ 피크의 크기는 방전 후와 유사하지만, 2.0V이후로 점차적으로 증가하여 커지는 것을 확인할 수 있었다. 26.2°의 Li₂S에 해당하는 피크는 1.8V 이후에 점차 감소하였지만, 완전히 충전된 3.0V에서도 약간 존재하는 것을 확인할 수 있었고, Mo에 해당하는 피크 또한 그 크기가 1.8V에서부터 감소하였다. 따라서 일부 MoS₂가 방전 시에 리튬과 반응하여 Li₂S와 Mo으로 변하였다가 충전 반응을 통해 일부는 다시 리튬과 MoS₂로 되돌아오는 것을 관찰하였다. 그러나 그림 5의 초기 전극과 비교해서 보면 전극의 피크가 보다 완만하고 크기가 감소하였음을 알 수 있다. 용량 차이에서도 초기 방전용량이 288mAhg⁻¹인 것에 반하여 충전

용량이 175mAhg^{-1} 으로 완전하게 돌아오지 않은 것을 알 수 있다.

그림 9는 Li/TEGDME/MoS₂ 전극의 사이클 횟수에 따른 용량변화를 나타낸 사이클 곡선이다. 초기 방전용량은 288mAhg^{-1} 으로 나타났지만 두 번째 사이클에서 131mAhg^{-1} 으로 급격하게 방전용량이 감소하였으며 이후 점차적으로 감소하였다. 이는 초기 충전에서 충전용량이 175mAhg^{-1} 으로 초기 방전용량보다 감소하였고, 그림 5와 8의 X-선 회절 실험결과로부터 리튬이 충·방전 과정을 거치면서 일부 MoS₂와 반응하여 Li₂S와 Mo으로 변화하지만 이것이 다시 완전히 리튬과 MoS₂로 돌아오지 않기 때문이다.

또한 그림 7의 주사전자현미경 이미지에서 완전 충전 후에 생성된 MoS₂가 초기의 형상으로 완전하게 돌아가지 못하고 입자가 커졌기 때문에 전기 전도성이 떨어져서 이후 반응에서는 반응할 수 있는 MoS₂의 양이 감소되었기 때문이다.

4. 결 론

TEGDME 전해질을 사용한 Li/MoS₂ 전지시스템은 초기 방전용량 288mAhg^{-1} , 초기 충전용량 175mAhg^{-1} 으로 기존의 카보네이트계 전해질을 사용한 전지시스템보다 높은 초기 용량은 나타내었다.

Li/TEGDME/MoS₂ 전지의 방전 거동은 평탄구역이 나타나는 1.1V이후로부터 일부 MoS₂가 Li₂S와 Mo으로 분해되는 반응이 발생하였고, 충전 거동은 충전반응 동안 생성된 Li₂S와 Mo 중 일부가 다시 MoS₂로 돌아오는 것을 X-선 회절시험기와 주사전자현미경 결과로부터 확인하였다. MoS₂가 충·방전 하는 동안 완전하게 가역적으로 반응하지 않으므로 사이클 진행에 따른 용량 감소가 발생하였다.

감사의 글

본 연구는 한국기계연구원의 기본사업과 경상대학교 항공기부품기술연구소의 지원에 의하여 이루어졌음.

참 고 문 헌

- 1) R.R. Haering, J. A. R. Stiles and K. Brandt, U.S. Patent N 4,224,390, 1980.
- 2) M.A. Santa Ana, V. Sanchez, G. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 40, (1995)1773.
- 3) M.A. Santa-Ana and G. Gonzalez M, *Bol. Soc. Chil. Quim.* 37 (1992) 157.
- 4) F.C. Lama, K. Brandt, *J. Power Sources*, 24 (1988) 195-206.
- 5) K. Kumai, T. Ikeya, K. Ishihara, T. Iwahori, N. Imanishi, Y. Takeda and O.Yamamoto, *J. Power Sources*, 70 (1998) 235-239.
- 6) M. S. Whittingham, *Prong. Solid State Chem.* 12 (1978) 41.
- 7) R.B. Somoano, V. Hadek, A. Rembaum, *J. Chem. Phys.* 58(1974) 697.
- 8) E. Peled, Y. Sternberg, A. Gorenshtein, Y. Lavi, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 162.
- 9) Joongpyo Shim, Kathryn A. Striebel and Elton J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* 149(10), (2002) A 1321.
- 10) Duck-Rye Chang, Suck-Hyun Lee, Sun-Wook Kim, Hee-Tak Kim, *Journal of Power Source* 112 (2002) 452-460.
- 11) H. S. Ryu, H. J. Ahn, K. W. Kim, J. H. Ahn, K. K. Cho, T.H. Nam, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 1563-1566.
- 12) Y. Miki, D. Nakazato, H. Ikuta, T. Uchida and M. Wakihara, *J. Power Sources*, 54 (1995).
- 13) C.M. Julien, *Material Science and Engineering R* 40 (2003).
- 14) M. S. Whittingham, R. S. Chianelli, A. J. Jacobson, in : D. W. Murphy, J. Broadhead, B.C. H.Steele(Eds.), *Materials for Advanced Batteries*, Plenum Press, New York (1980).
- 15) C.M. Julien, S. I. Saikh and G.A. Nazri, *Material Science and Engineering B15* (1992).
- 16) E. Benavente, M.A. Santa Ana, F. Mendizabal, G.Gonzalez, *coordination Chemistry Reviews* 224 (2002) 87.