

PVA-전구체법을 적용한 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 다결정성 분말의 합성 : 합성조건에 따른 리튬이온전지의 전기화학적 특성 고찰

김수주 · 송미영 · 권혜영 · 박선희 · 박동곤[†] · 권호진*

숙명여자대학교 이과대학 화학과, 삼성전관
(1998년 10월 10일 접수 : 1998년 11월 6일 채택)

Synthesis of polycrystalline powder of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ via the PVA-precursor method: the effect of synthetic variation on the electrochemical property of the lithium ion battery

Sue Joo Kim, Me Young Song, Hye Young Kwon, Seon Hui Park,
Dong Gon Park[†] and Ho-Jin Kweon*

Department of Chemistry, Sookmyung Women's University, Seoul 140-742, Korea

*Samsung Display Devices Co., Ltd, Chunan 330-300, Korea

(Received October 10, 1998 : Accepted November 6, 1998)

초 록

PVA-전구체법을 사용하여, 리튬전지의 양극물질인 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 의 다결정성 분말을 합성하였다. 합성된 분말을 양극물질로 사용하여 리튬이온전지를 제조하여 전지의 전기화학적 성질을 측정하였다. PVA와 금속이온간의 상대적 양, PVA의 농도 및 중합도, 열처리조건, 금속의 조성비 등 여러 다른 합성조건을 변화시키면서, 그러한 합성상의 조건 변화가 리튬이온전지의 전지특성과 어떠한 상호관계를 갖는지 조사하였다. 전지의 초기성능에 관한 한, PVA-전구체법으로 합성한 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 의 경우, 최적의 조성은 $x=1.0$, $y=0.26$ 인 것으로 관찰되었다. PVA-전구체법으로 합성할 경우, 전구체에 남은 잔여탄소로 인해 형성되는 Li_2CO_3 가 전지의 성능을 저하시키는 것으로 관찰되었다. 이를 제거하기 위해 건조공기의 흐름 속에서 열처리를 하거나, 합성 후 2차 열처리 과정에서 500°C 의 온도에서 건조공기의 흐름을 유지하며 annealing 처리를 하는 것이 전지의 특성을 크게 개선하는 것으로 관찰되었다.

Abstract - By the PVA-precursor method, polycrystalline powder of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, cathode material for lithium battery, was synthesized. Using the powder as the cathode material, lithium ion batteries were fabricated, whose electrochemical properties were measured. The effect of changing synthetic conditions, such as PVA/metal mole ratio, concentration of PVA, degree of polymerization of PVA, pyrolysis condition, and metal stoichiometry, on the battery performance was investigated. Considering the initial performance of the cell, the optimum stoichiometry of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ synthesized by the PVA-precursor method was observed to be $x=1.0$ and $y=0.26$. A minor phase of Li_2CO_3 , which was generated by the residual carbon in the powder precursor, deteriorated the performance of the cell. In order to eliminate the minor phase, the precursor had to be pyrolyzed under the flow of dry air. Annealing the powder at 500°C under the flow of dry air also eliminated the minor phase, and the performance of the cell was largely improved by the treatment.

Key words : Lithium ion battery, Cathode materials

1. 서 론

최근 노트북PC, 핸드폰 등의 경량화된 전자제품의 사용이 보편화되면서, 이들의 소형화, 경량화 추세에 부합하는 에너지 공급원에 대한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다. 그러한 연구의 한 중요한 부분으로서 리튬이온전지에 대한 연구를 들 수 있다.¹⁻⁴⁾ 리튬이온전지에 대한 연구는 크게 보아 음극, 양극, 그리

고 전해질에 대한 연구로 대별할 수 있으며, 그 외에도 전해질과 함께 사용되는 분리막에 대한 연구나 전지의 기계적 설계에 관한 연구 등을 들 수 있다.

양극에 대한 연구는 크게 세 가지 다른 계열의 물질에 대한 연구가 주를 이루고 있다. 이는 망간계열(LiMn_2O_4), 코발트계열(LiCoO_2), 그리고 니켈계열(LiNiO_2)의 복합금속산화물들로서 리튬이 intercalation될 수 있는 층상구조를 가지고 있는 고체화합물들이다.⁵⁻¹⁰⁾ 코발트계열과 망간계열의 전극물질은 상업화되어 리튬전지의 양극으로 이미 상용화되어 있으나, 아직 니켈계열의

[†]E-mail: dgpark@sookmyung.ac.kr

전극물질은 여러 가지 공정상의 문제로 상용화되지 못하고 있다. 이론적으로는 LiNiO_2 는 이들 세 물질들 중 몇 가지 장점을 가지고 있다. 격자 내에서의 Li의 화학전위차가 다른 격자에서에 비하여 낮기 때문에, 전해질과의 접촉산화에 대한 경향성이 낮을 것이며,¹¹⁾ 이론적으로는 이들 세 물질들 중 가장 높은 용량을 가질 수 있다.⁹⁾ 그러나, LiNiO_2 를 제대로 합성하는 것은 쉽지 않은 것으로 보고되어 있으며,⁹⁾ 이러한 합성의 어려움은 3가의 산화수를 갖는 Ni의 일부가 2가로 환원되면서 Li의 층상구조를 와해하여, 정량적 조성을 갖는 복합금속산화물을 만들지 못하기 때문인 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 여기에 약간의 코발트를 첨가하면, 이와 같은 층상구조의 와해현상이 크게 줄어드는 것으로 알려져 있어서, 니켈과 코발트를 함께 갖는 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 에 대한 관심이 대두되고 있다.^{13,14)}

LiCoO_2 와 LiNiO_2 는 모두 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 형의 층상구조를 갖는 동일한 격자구조를 가지고 있기 때문에 모든 조성 범위에서 완전한 고체용액을 형성한다.¹⁵⁾ 따라서, LiNiO_2 에 Co를 섞는 것은 어렵지 않게 일어나는 반응으로, 다양한 조성에 대한 고찰을 할 수 있다. 이들 복합금속산화물들은 일반적으로 각 구성금속의 산화물이나, 탄산화물, 수산화물 등을 반응물로 하여 고전적인 고체화학 반응을 통하여 합성한다. 최근의 양극물질에 대한 연구들 중, 합성된 전극물질의 물리적 특성, 특히 입자의 morphology가 전지의 특성에 영향을 미칠 수 있다는 결과들이 발표되고 있다.^{16,17)} 그러나, 고온에서 장시간 가열하여 입자들간 이온의 확산반응에 의해 생성물을 얻는 고전적인 고체화학반응을 통한 합성과정에서는 입자의 morphology를 조절할 수 있는 여지가 적기 때문에, 본 연구에서는 새로운 합성법을 적용하여 리튬전지의 양극물질인 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말을 합성코자 하였다. 본 연구에서 적용된 합성법은 PVA-전구체법으로 일컫는 합성법으로서, 고분자 사슬의 결사슬기에 금속이온이 착물을 형성하는 성질을 이용하여 균일한 조성의 PVA-전구체를 얻고, 이 전구체를 열처리하여 목적하는 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 다결정성 분말을 얻었다. 이 과정에서 합성조건을 조절하면, 입자의 크기, morphology, minor상의 유무, 금속성분의 조성 등 여러 가지 물리적 화학적 특성을 조절할 수 있다. 이들 조건의 조절이 합성된 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 를 양극물질로 하여 제작된 리튬이온전지의 성능에 어떠한 영향을 미치는지를 고찰하였다.

2. 실험

합성에 사용된 모든 시약은 reagent grade로서, 일본 Junsei사의 시약을 구입 사용하였다. Gelling agent로 사용된 poly(vinyl alcohol)(PVA로 약칭)도 역시 Junsei사에서 구입하였다. 각 금속 성분에 대한 반응물로서는 Li, Ni, 그리고 Co의 nitrate염이나 acetate염을 사용하였으며, Ni과 Co의 nitrate염은 6수화물로 사용하였다.

자세한 합성과정은 이미 앞선 보고서에서 자세히 기술되었으나,¹⁸⁾ 이해를 돕기 위하여 간단히 요약 정리하면 다음과 같다. 약 100 mL의 증류수에 Li, Ni, 그리고 Co의 염을 녹여서 구성 금속 이온의 수용액을 얻었다. 이때, 사용된 염의 양은 각 금속간의 요구되는 몰비를 맞춘 후(Table 8 참조), 최종 금속이온 농도가 약 2 M이 되도록 맞추었다. 다른 용기에서, 약 200 mL의 증류수에 L당 약 20 g의 PVA를 녹인 수용액을 얻은 후, 이 수용액을 앞서 얻은 수용액과 잘 혼합하여, 금속이온과 함께 PVA가 녹아 있는 수용액을 얻는다. 이 수용액을 70~80°C 정도로 서서히 가열하여 물을 증발시켜 물의 양을 줄인다. 이 과정에서 수용액은 겔상태로 전환되면서 그 점성도가 증가한다. 점성도가 너무 커지면 시료를 다루기 힘들어지며, 반대로 점성도가 너무 작으면, 이로부터 만들어지는 분말전구체가 너무 미세하게 얻어지는 단점이 있

다. 수용액으로부터 물을 증발시켜 얻은 겔상태의 PVA-전구체를 공기 중에서 300°C로 약 3시간 정도 가열하면, PVA의 고분자사슬이 열분해되면서, 검은 색의 분말전구체를 얻게 된다. 이 분말전구체를 750°C의 온도에서 열처리를 하면, 다결정성 분말의 형태로, 얻고자 하는 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말이 얻어진다.

얻어진 결정성 시료에 대한 분말X선회절 패턴은 Phillips사의 X'pert 회절분석기를 사용하여 얻었으며, 필요한 경우, 격자상수를 계산하기 위해 내부기준물질로 10%의 실리콘분말을 시료와 혼합하였다. 분말의 BET 표면적은 Micromeritics사의 ASAP-2400을 사용하여 측정하였으며, SEM 사진은 Jeol사의 JSM5410 전자현미경을 사용하여 얻었다. 시료내의 탄소함유량은 연소식 원소분석으로, 각 구성금속의 함유량은 ICP/MS 분석법으로 측정하였다. 리튬이온전지의 전지특성은 일본 Toyo사로부터 구입한 충방전장치를 사용하여 조사하였다.

합성된 양극물질, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 은 활성탄(Super P), 그리고 PVDF 바인더와 함께 잘 혼합하여, 알루미늄 포일 위에 테이프 형태로 성형하여 양극으로 제조되었다. 제조된 양극과 함께, 금속 리튬을 음극으로 하고, LiPF_6 을 용해시킨 EC/DMC를 전해질로 하여 단추형 리튬이온전지를 제작하였다. 이렇게 제작된 전지에 대하여 충방전장치를 사용하여 일정한 전류조건에서 연속된 충방전 cycle을 수행하면서 전지의 방전용량을 측정하였다. 사용된 전류조건은 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 그리고 1.0 C이었다. 단락전압은 4.3 V에서 2.8 V, 혹은 4.1 V에서 2.8 V의 조건이 적용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성

본 연구에서 적용된 합성법인 PVA-전구체법은, carboxyl(-COOH)기를 갖는 citric산을 사용하여 전구체를 얻는 Pechini법이나¹⁹⁾ 역시 carboxyl기를 갖는 poly(acrylic acid)를 사용하여 전구체를 얻는 고분자법과²⁰⁾ 유사한 합성법으로서, carboxyl기 대신에 수산기(-OH)를 갖는 고분자인 poly(vinyl alcohol)을 사용하여 전구체를 얻는다. 본, 합성법은 이미 저자들에 의해 $(\text{Ln}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ 를 단상의 다결정성 분말로 합성하는데 적용된 바 있으며,^{21,22)} 리튬전지의 양극 물질인 LiMn_2O_4 와 LiCoO_2 의 합성에도 적용된 바 있다.¹⁸⁾ PVA-전구체법을 사용하여 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말을 합성하는 개념도를 Fig. 1에 나타내었다. PVA를 사용하지 않을 경우, 수용액으로부터 물을 제거하면, 용해도 차에 의하여 구성 금속성분들이 분별적으로 침전되기 때문에 균일한 조성을 갖는 전구체를 얻기 어렵다. 그러나, PVA를 함께 용해시킨 용액으로부터 물을 제거하면, 용액상태에서 금속이온들은 이미 고분자 사슬의 수산기와 착물을 형성한 상태이기 때문에, 물을 제거하여도 균일한 조성을 계속 유지하게 된다.²²⁾ 아래 Scheme 1에서 예시한 것과 같이, 이는 마치 수용액에서 물을 matrix로 하여 금속성분들이 균일하게 분포되어 있는 상태에서, PVA 고분자를 matrix로 하여 금속성분들을 균일하게 분포시킨 상태로 바꾸는 것과 같다. 이렇게 얻어진 균일한 조성을 갖는 겔상태의 PVA-전구체를 300°C에서 열처리하면, 고분자가 열분해하면서, 탄소를 다량 포함하는 분말전구체가 얻어진다. 금속의 산화물, 탄산화물, 수산화물 등을 반응물로 사용하는 고전적인 고체화학반응을 통한 합성의 경우에 비하여, PVA-전구체법에서는 다공성이며 표면적이 비교적 큰 균일 조성의 전구체를 반응물로 사용하기 때문에 생성물로서 얻어지는 다결정성 분말의 물리적성질을 조절할 수 있는 여지가 많아진다. 합성과정에서 변수로 지정될 수 있는 조건으로는, 수용액을 얻는 과정에서 사용된 반응물(금속염)의 종류, 사용된 PVA의 중합도, 겔상태에서의 PVA의 농도, PVA와 금속이온 간의 몰비, 열처리 조건 등을 들 수 있다.

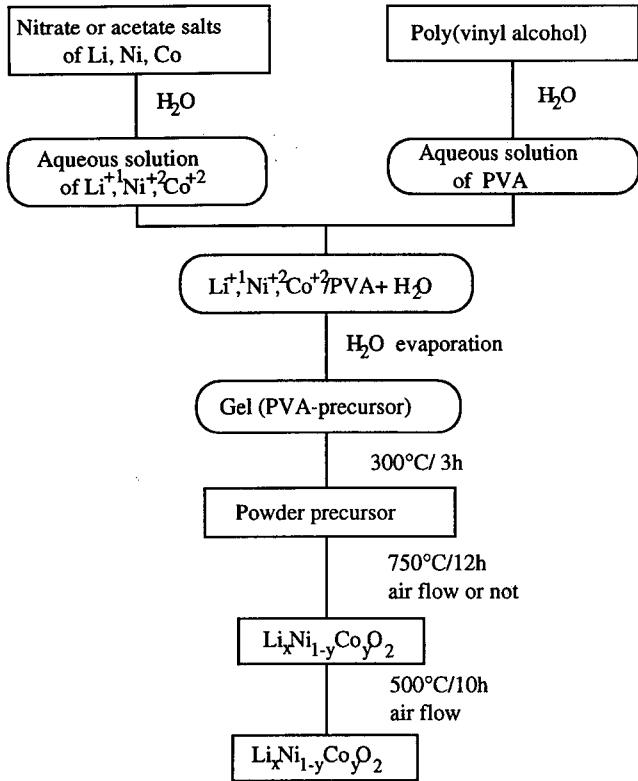


Fig. 1. Schematic diagram of synthesizing the polycrystalline powder of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ from the PVA-precursor. Square containments represent for solid state, and the round ones for solution state.

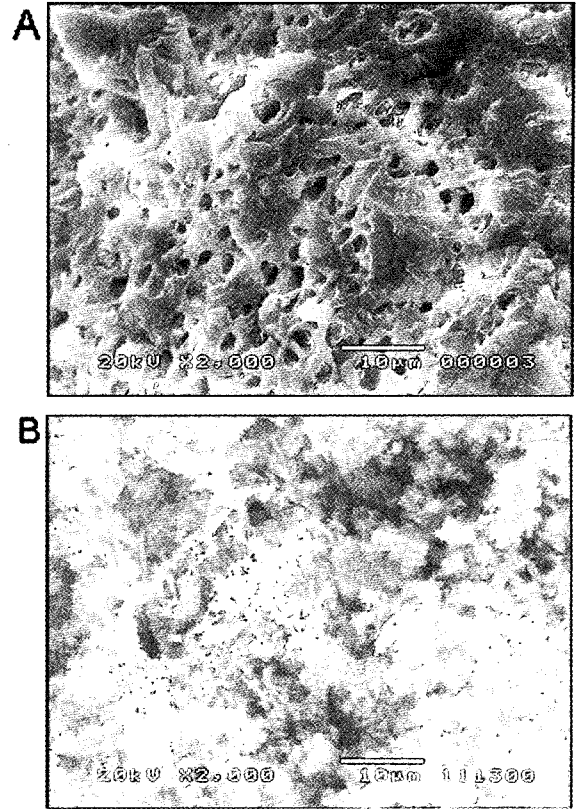
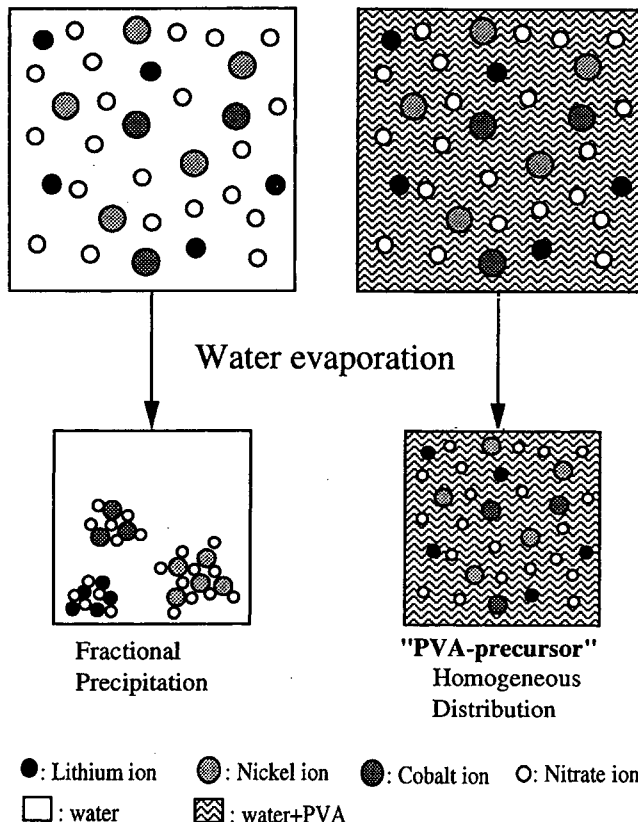


Fig. 2. SEM images of the powder precursors obtained by heating the PVA-precursors at 300°C for 3h. Morphologies of the powder precursors differ in large extent, depending on whether acetate salts was used (A), or nitrate salts was used (B), as reactants.



Scheme 1. The role of the PVA.

3.2. 합성 초기조건의 조절

Fig. 2는 PVA-전구체를 300°C에서 3시간동안 열처리하여 얻은 분말전구체의 SEM 사진을 보여주고 있다. 반응물로서, 금속의 acetate염을 사용한 경우와 nitrate염을 사용한 두 경우를 비교하였다. 반응물로 사용된 염의 종류에 따라, 분말전구체가 갖는 morphology가 매우 다른 형태를 갖는다는 것을 볼 수 있다. 반응물로 금속 acetate염을 사용한 경우에 얻어진 분말전구체는 기본적으로 무정형의 덩어리로 이루어져 있으며, 각 덩어리들은 매우 많은 기공들을 가지고 있는 반면, nitrate염을 사용한 경우에 얻어진 분말전구체는 쉽게 날리는 매우 미세한 얇고 구겨진 종이 형상을 가지고 있었다. 전구체를 얻는 과정에서 유기고분자를 사용하기 때문에, 300°C에서의 열처리를 거쳐서 얻은 분말전구체는 많은 탄소를 포함하고 있었다. 이들 잔여탄소는 PVA로부터 기인하기 때문에, 탄소함유량은 사용된 PVA의 양에 좌우되는 것이 관찰되었다. Table 1에 금속 acetate염이나 nitrate염을 사용하였을 경우, 분말전구체(300°C 열처리)와 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 의 다결정성 분말시료(750°C 열처리)가 포함하고 있는 탄소 함유량을 비교하였다. 반응물로 금속 acetate염을 사용하면 nitrate염을 사용했을 경우에 비하여 월등히 많은 양의 잔여탄소가 남는 것이 관찰되었다. 이는 nitrate염을 사용할 경우, PVA-전구체에 남아있던 nitrate 이온(NO_3^-)이 열처리 과정에서 강한 산화제 역할을 하면서,²⁹⁾ 탄소성분의 열분해를 촉진하여 잔여탄소의 양을 낮추기 때문에 나타나는 차이점이다. 다결정성 분말시료의 경우, nitrate염을 사용한 경우, 전구체에서 사용된 PVA의 양이 많아질수록 잔여탄소의 양은 상대적으로 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 PVA-전구체

Table 1. Content of residual carbon in the powder precursor, and in the polycrystalline powder of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ synthesized from reactants of acetate or nitrate salts

PVA/metal mole ratio	Acetate salts used		Nitrate salts used	
	Powder precursor ¹⁾	$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ²⁾	Powder precursor	$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$
1.0	33.4(w%)	0.48	5.09	1.02
2.0	-	-	4.85	0.59
3.0	44.5	0.74	8.78	-
4.0	-	-	10.33	0.59
5.0	55.5	0.98	11.34	-

¹⁾obtained by heating the PVA-precursor at 300°C for 3h.

²⁾obtained by heating the powder precursor at 750°C for 12h.

로부터 합성한 $(\text{Ln},\text{Sr})\text{CoO}_3$ 에서도 관찰되었던 현상으로,²⁾ nitrate 염을 사용할 때 관찰되는 일반적인 경향성으로 보인다. 따라서, nitrate염으로 PVA-전구체를 합성할 경우에는 PVA를 많이 사용 하여도, 잔여탄소에 의한 제약을 덜 받게 된다. 반면에 acetate의 경우에는 산화제의 역할을 할 수 있는 성분이 결여되어 있기 때문에 전구체에는 nitrate의 경우보다도 많은 잔여탄소가 남게된다. 그러나, 역시 이 경우에도 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 다결정성 분말에 남는 잔여탄소의 양은 매우 적었다. 앞서 보았던 nitrate염의 경우와는 달리, PVA의 양이 많아질수록 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말에 남는 잔여탄소의 양도 증가하는 것으로 관찰되었다. Table 2에서 위 두 경우, 다결정성 분말시료가 갖는 BET 표면적을 비교하였다. 분말전구체의 경우 BET 표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 넘는 비교적 큰 값을 가지고 있다. 결정성 분말의 경우, acetate염을 사용한 경우에 비하여 nitrate염을 사용한 경우의 표면적이 더 큰 것으로 관찰되었다. 금속의 수산화물을 반응물로 하여 고체화학반응에 의해 합성한 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말의 BET 표면적이 $1.5\sim 1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 고려하면, acetate염으로부터 합성한 시료는 고체화학반응에 의해 얻은 분말과 대동소이한 표면적을 가지며, nitrate염으로부터 합성한 시료는 상대적으로 큰 표면적을 가지고 있는 것으로 관찰되었다. 이는 Fig. 2에서와 같이 전구체의 morphology가 매우 다른 것에 기인하는 것으로 판단된다.

Table 3~5에, PVA-전구체를 합성하는데 있어서 적용된 PVA/금속이온 몰비, PVA 농도, 그리고 PVA 중합도를 변화시키는데 따른 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 다결정성 분말시료 입자의 평균직경의 변화

Table 2. BET surface area of the powder precursor, and of the polycrystalline powder of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ synthesized from reactants of acetate or nitrate salts

PVA/metal mole ratio	Acetate salts		Nitrate salts used	
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$	Powder precursor	$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$	
0.5	-	27.2	2.56	
1.0	$1.26(\text{m}^2/\text{g})$	14.0	2.98	
2.0	-	14.2	4.86	
3.0	1.50	-	-	
4.0	-	47.3	2.72	
5.0	0.77	-	-	

Table 3. Variation of particle size of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, induced by changing degree of polymerization (PVA)

Degree of polymerization (PVA)	500	1500	3000
verage particle size (μm)	0.75	0.77	0.75

PVA concentration = 2 M, PVA/metal mole ratio = 1.0

Table 4. Variation of particle size of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, induced by changing PVA/metal mole ratio, when PVA concentration¹⁾ was held constant

PVA/metal mole ratio	1.0	3.0	5.0
Average particle size (μm)	0.84	0.73	0.70

¹⁾PVA concentration = 6.7 M

Table 5. Variation of particle size of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, induced by changing PVA concentration, when PVA/metal mole ratio¹⁾ was held constant

PVA concentration (M)	0.81	1.0	1.35	2.0	4.0
average particle size (μm)	1.4	1.1	0.9	0.8	0.6

¹⁾PVA/metal mole ratio = 5.0

를 보였다. 모든 경우에서 이들 입자는 독립된 입자들이기보다는 hard agglomerate의 형태를 가지고 있었는데, 이는 전구체의 균일한 조성 때문에 소성온도가 낮아졌기 때문에 관찰되는 현상으로 보인다. Table 3에서는 겔상태의 PVA-전구체에서 PVA 농도를 일정하게 유지하였을 때, 사용된 PVA의 중합도가 생성되는 입자의 크기에 크게 영향을 미치지 않는 것을 보여주고 있다. 이는 동일한 PVA 농도를 유지하는 한, 고분자 사슬의 길이는 입자의 생성과정에 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. Table 4에서는, PVA-전구체를 얻을 때, 일정한 PVA 농도를 유지하는 경우, PVA양에 대한 전체 금속이온의 상대적 양이 변하여도, 합성된 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말의 입자크기가 크게 변하지 않는 것을 보여준다. 반면, Table 5에서는 PVA/금속이온 몰비를 5.0으로 일정하게 유지하면서, 전구체의 PVA 농도를 변화시켰을 때, 이로부터 합성한 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말의 입자크기가 제한된 폭 내에서 변화되는 것을 보여준다. 세 가지 다른 농도 값에 대하여 750°C에서 얻어진 다결정성 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말의 SEM 사진을 Fig. 3에 보였다. 전구체를 합성하는데 있어서, PVA의 농도가 증가할수록, 즉 겔상태의 전구체에 남아있는 물의 양이 적을수록, 생성된 입자의 크기는 작아지는 것이 관찰되었다. 그러나, PVA/금속 몰비가 5.0일 경우에서와는 달리, PVA의 양이 감소되어 PVA/금속 몰비가 1.0일 경우에는 이와 같은 입자크기의 변화는 크게 나타나지 않았다. 이는, PVA가 상대적으로 많이 사용되었을 때에만, PVA 농도를 조절하여 입자크기를 조절할 수 있음을 보여준다. 따라서, PVA-전구체로부터 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 의 다결정성 분말을 합성할 때, PVA/금속이온의 몰비나 PVA-전구체가 갖는 PVA의 농도 값을 조절하면, 합성되는 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말의 입자크기를 제한된 폭이지만 조절할 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 PVA의 농도와 몰비가 서로 다른 조건에서 합성한 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말에 대해서 이들 분말을 양극물질로 하여 제작한 리튬이온전지의 충방전특성을 보이고 있다. 총 50회의 충방전 cycle을 연속적으로 실행한 후, 방전용량의 변화를 보았을 때, 이들 비슷한 입자크기를 갖는 같은 조성의 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말들은 대동소이한 전기화학적 특성을 보이는 것으로 관찰되었다. 반면, 입자크기의 면에서 그리 큰 차이가 나지는 않지만, PVA/금속이온 몰비가 다를 경우에는 전지특성에서 차이를 보이는 것으로 나타났다. 이는 다음절에서 보는 것과 같이, PVA/금속이온 몰비가 클 경우, 분말전구체에 남는 잔여탄소가 증가하여, 이로부터 형성되는 소량의 Li_2CO_3 가 양극물질의 특성을 낮추기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. 열처리조건의 조절

Fig. 5는 acetate염을 사용하여 얻은 전구체를 결정화온도에서

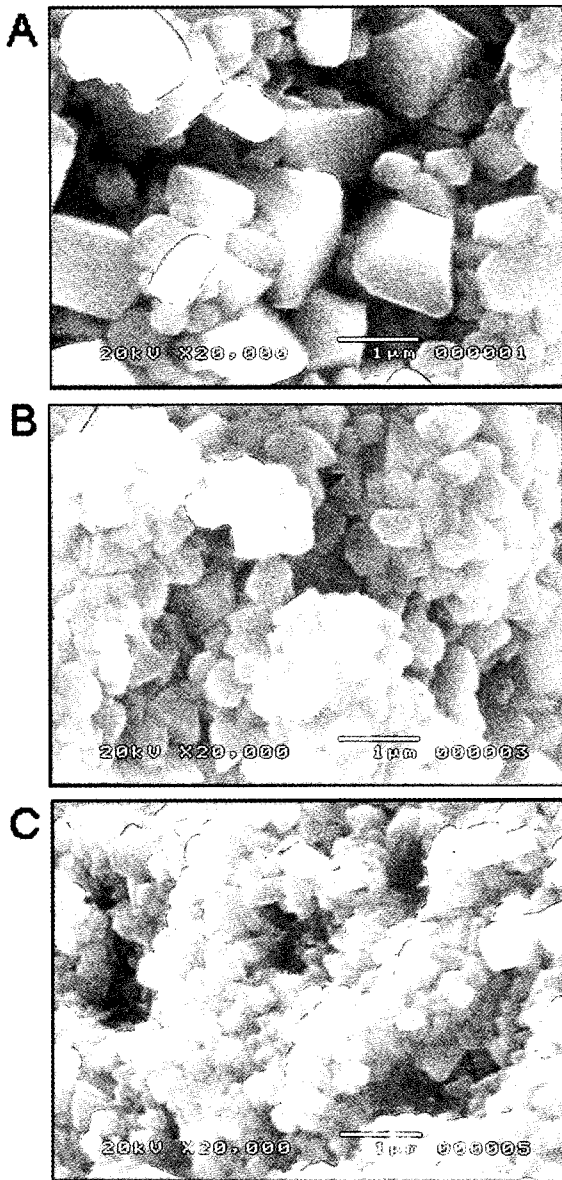


Fig. 3. SEM images of the polycrystalline powder of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_2$ synthesized from the PVA-precursor. Concentration of PVA in the PVA-precursor was 0.81 M (A), 1.35 M (B), and 4.0 M (C). PVA/metal mole ratio was 5.0 in all the cases.

12시간 동안 열처리한 분말에 대해 얻은 분말 X선 회절 패턴을 보여주고 있다. 모두 건조공기를 흘려주는(1 L/min) 분위기에서 열처리한 결과이다. 전구체의 합성에서 acetate염을 사용한 경우, 600°C로 가열한 시료의 경우, 봉우리들은 매우 넓게 관찰되며, 회절각도 32도 근처에서 Li_2CO_3 의 회절봉우리가 관찰되었다. 반면, 700°C 이상에서 열처리한 시료는 minor상을 가지고 있지 않은 단상의 분말로 얻어졌으며, 전형적인 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 형 층상구조의 패턴을 보였다. 회절각도 65도 근처에서 관찰되는 (108)과 (110) 봉우리의 갈라짐으로 판단해 보았을 때, 700°C로 가열한 시료의 경우, 750°C로 가열한 시료에 비하여 봉우리들이 조금 더 넓은 것을 알 수 있다. 패턴의 baseline에서 배경봉우리가 관찰되지 않으며, 리튬 층에 관련된 (003) 봉우리가 매우 잘 발달된 것으로 보아, 이는 결정입자의 크기가 매우 작다는 것을 의미한다. 이와 같이 아직 결정화가 완전히 진행되지 않은 상태에서 minor상 없이 단일상이 얻어진다는 것은, 전구체에서 구성성분들의 분포가

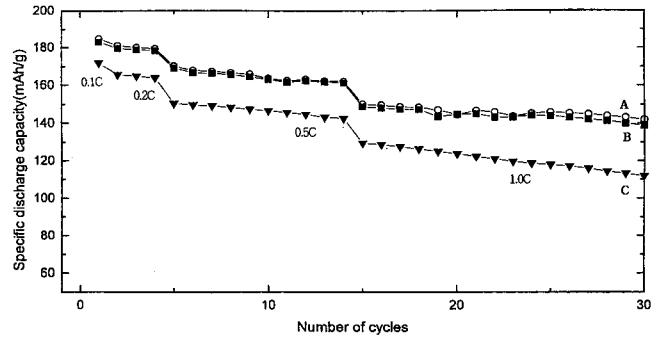


Fig. 4. Cycle characteristics of the lithium secondary batteries, equipped with cathodes fabricated by using the polycrystalline powder of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_2$ synthesized in different synthetic conditions designated below. PVA/metal mole ratio was 1.0, and PVA concentration was 6.7 M (A). PVA/metal mole ratio was 1.0, and PVA concentration was 0.8 M (B). PVA/metal mole ratio was 5.0, and PVA concentration was 6.7 M (C). Average particle size was 0.8, 0.9, and 0.7 μm for (A), (B), and (C), respectively.

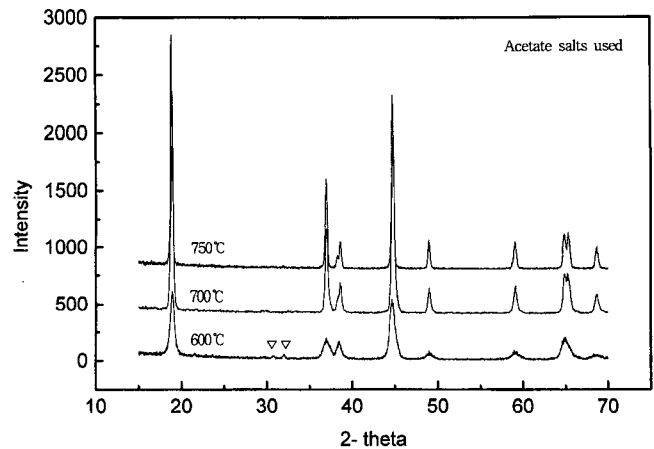


Fig. 5. Powder X-ray diffraction patterns of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_2$ synthesized at each different temperature. Acetate salts were used as reactants. Open triangles designate Li_2CO_3 .

매우 균일했다는 것을 시사하고 있다. Table 6에서 보인 것과 같이 nitrate의 경우에는 600°C로 가열한 시료의 경우, acetate염의 경우와 마찬가지로 봉우리는 넓게 관찰되었으나, Li_2CO_3 minor상의 봉우리는 관찰되지 않았다. 이와 같은 차이는 Table 1에서 보인 것과 같이 acetate염으로부터 합성한 전구체가 nitrate염의 경우에 비해 훨씬 많은 잔여탄소를 함유하고 있는 것과 상관관계가 있다. 반응물로 nitrate염을 사용한 경우, 분말전구체가 매우 적은 양의 잔여탄소를 가지고 있기 때문에 (Table 1), 600°C에서

Table 6. Powder X-ray diffraction results on polycrystalline powder of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_2$ obtained by heating the powder precursor¹⁾ at the designated temperature

Reactants used	Temperature	Minor phase	Crystallinity
Acetate salts	750°C	no	fully crystalline
	700°C	no	fully crystalline
	600°C	Li_2CO_3	semi crystalline
Nitrate salts	750°C	no	fully crystalline
	700°C	no	fully crystalline
	600°C	no	semi crystalline

¹⁾ PVA/metal mole ratio = 3.0

Li₂CO₃의 형성이 최소화되는 것으로 판단된다.

PVA-전구체로부터 얻은 분말전구체가 비교적 많은 잔여탄소를 함유하고 있기 때문에, 결정화과정에서 분위기 공기의 흐름 여부도 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂의 결정화과정에 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 분말전구체를 750°C에서 12시간 열처리할 때, 정지된 상태의 건조공기 분위기에서 가열을 하였을 경우, 생성물인 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 분말은 항상 Li₂CO₃를 minor상으로 함유하고 있는 것으로 관찰되었다. 그러나, 동일한 온도와 시간조건에서 건조공기를 1 L/min의 양으로 흘려주었을 경우에는 minor상 없이 단일상의 분말이 얻어지는 것이 관찰되었다. 분말전구체에 대한 열분석(DT/TGA)결과, 500°C에서 600°C에 이르는 넓은 온도범위에서 잔여탄소가 배제되는데 따른 증량감소가 관찰되었으며, 이 증량감소와 관련된 발열 봉우리는 전혀 관찰되지 않았다. 열분해가 100°C라는 비교적 넓은 범위에 걸쳐서 일어나며, 이에 수반되는 뚜렷한 발열과정도 감지되지 않는 관찰결과로 보아, minor상인 Li₂CO₃이 분해되는 과정에서 kinetic 요소가 상당히 중요함을 짐작케 해 준다. 이러한 열분석 결과를 근거로, Li₂CO₃를 함유하고 있는 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 시료를 건조공기를 흘려주면서(1 L/min) 500°C에서 10시간 동안 annealing하여 minor상을 제거해 보았다. Table 7에 그 결과를 요약하였다. 정지상 공기분위기에서 750°C에서 가열하여 Li₂CO₃를 함유하고 있는 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 시료를 얻고, 이를 다시 500°C에서 건조공기를 흘려주며 10시간 동안 annealing하자, 분말X선회절 패턴 상에서 Li₂CO₃ 봉우리들이 사라지는 것이 관찰되었다. 이는 열분석결과로부터 짐작한 것과 같이 500°C의 온도에서 건조공기를 흘리면서 장시간 가열하면, 잔여탄소 때문에 형성된 Li₂CO₃를 배제할 수 있음을 시사하고 있다.

흥미로운 것은 이와 같이 annealing 과정을 거쳐 Li₂CO₃를 배제하는 과정에서 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 분말의 입자크기를 조절할 수 있다는 것이다. 분말전구체를 정지상태의 공기분위기에서 열처리하면 공기흐름 속에서 열처리하는 경우에 비해 훨씬 작은 크기의 입자들로 얻어진다. 이러한 입자의 작은 크기는 500°C에서의 annealing 과정에서 그대로 유지되는 것이 관찰되었다. 따라서, 상대적으로 큰 크기의 입자를 얻기 위해서는 처음부터 건조공기의 흐름 속에서 750°C로 열처리하여 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 분말을 얻으면 되고, 반면, 상대적으로 작은 크기의 입자를 얻으려면, 일단 정지상태의 건조공기 분위기에서 열처리를 거쳐 Li₂CO₃가 함유된 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 분말을 얻은 후, 이를 다시 건조공기의 흐름 속에서 500°C의 온도로 annealing하여 Li₂CO₃를 제거하면 된다. 이들 시료에 대한 분말X선회절 패턴으로부터 cell 상수를 계산해보면, annealing 과정을 거쳐 Li₂CO₃를 제거하면, c 상수가 값이 조금 증가하는 것이 관찰된다. 이는 annealing 과정에서 확산반응을 통하여 층상구조가 조정된다는 것을 시사하는 결과이다. 따라서, annealing 과정을 거치면 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 분말이 갖는 전기화학적 특성도 개선될 수 있음을 짐작할 수 있으며, 아래의 Fig. 6에서도 보듯이 이에 부합하는 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 6은 PVA-전구체법으로 합성한 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 분말을 양극

Table 7. Powder X-ray diffraction results on polycrystalline powder of Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ obtained by heating the powder precursor^{b)} at the designated heating conditions

	750°C (12h) air flow	750°C (12h) no air flow	750°C (12h)/no air flow 500°C (10h)/air flow
minor phase	no	Li ₂ CO ₃	no
cell parameter	a=2.867 c=14.169	a=2.869, c=14.165	a=2.869, c=14.174
particle size (μm)	0.9	0.3	0.3

^{b)}PVA/metal mole ratio = 1.0

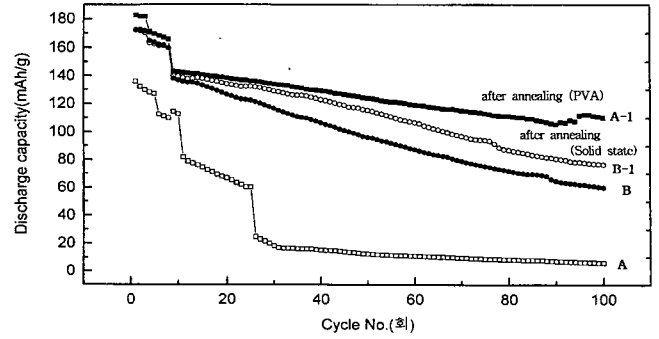


Fig. 6. Cycle performance of the lithium secondary batteries made by using the polycrystalline powder of Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ synthesized by heating the powder precursor at 750°C in standing air (A). After the Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ was annealed at 500°C in the flow of dry air (A-1), the performance was largely improved. When Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ was synthesized from metal hydroxides by the solid state reaction at 750°C, whether it was annealed (B-1) or not (B), the performance was not much changed.

물질로 사용하여 제조한 리튬이온전지와, 고전적 고체화학반응으로 합성한 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 분말을 사용하여 제조한 리튬이온전지의 충방전특성을 비교한 그래프이다. 연속적으로 100회의 충방전 cycle을 수행한 결과로서, 전지의 cyclability를 보여주고 있다. PVA-전구체법으로 합성한 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂의 경우, 500°C, 공기흐름속에서의 annealing을 하지 않았을 경우에는, 1.0 C에서 전지의 전기화학적 기능이 완전히 상실되는 것이 관찰된다. 반면에 750°C에서의 열처리를 거쳐 합성한 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 분말을 500°C 공기흐름속에서 annealing을 하였을 경우에는 전지의 cyclability가 크게 향상되는 것을 관찰할 수 있었다. 앞서 Table 7에서 보듯이, 분말X선회절 분석을 해 보면, 정지상태의 공기 중에서 750°C의 열처리를 거쳐 합성된 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂의 분말은 소량의 Li₂CO₃를 함유하고 있으며, 500도에서의 annealing 과정에서 이 minor상이 없어지는 것이 관찰된다. 이와 함께 cell 상수도 변화되는 것이 관찰된다. 이와는 대조적으로 고전적인 고체화학반응으로 합성된 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂의 경우, 500°C annealing에 의해 전지의 cyclability가 약간은 개선되지만, 앞서의 경우와 비교하였을 때, 그 정도는 그리 크게 나타나지 않는 것이 관찰되었다. 따라서, PVA-전구체로부터 합성한 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂의 경우에는 500°C에서 공기를 흘려주며, annealing하는데 따른 물질특성의 개선이 큰 것으로 관찰되며, 이는 분말전구체에 다량의 잔여탄소가 남아있기 때문에 야기되는 특성인 것으로 판단된다.

3.4. 금속 조성의 조절

이제까지, 겔상태의 PVA-전구체로부터 얻은 분말전구체를 열처리하여 다결정성 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 분말을 얻는 과정에서, 여러 합성조건에 따른 분말의 물리적성질과 이에 따른 리튬이온전지 특성의 변화를 고찰하였다. 이들 결과로부터, minor상인 Li₂CO₃의 생성을 억제하거나, 혹은 이미 생성되었을 경우에는 후처리를 거쳐 제거하는 과정이 매우 중요하다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 분말전구체의 탄소함량이 낮은 것이 바람직하며, 이는 PVA/금속 몰비를 작게 잡는 것이 바람직하다는 것을 의미한다. 이런 이유로, 이후 모든 경우에서 PVA/금속 몰비를 0.5에서 1.0으로 값을 고정하였으며, 이와 같은 조건에서 분말의 금속간 조성비를 달리하는데 따른 전지의 성능변화를 관찰하였다. 그 결과를 수합하여 아래의 Table 8에 요약하였다. 표에서 A계열과 B계열로 명명된 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 시료는 Ni과 Co간의 몰비를 고정한

Table 8. Variation of initial discharge capacity of the lithium secondary battery induced by the change in the stoichiometry of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, which was used as a cathode material in the battery. $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ was synthesized from the PVA-precursor

sample	reactants ¹⁾		products ²⁾		initial discharge capacity (mAhg ⁻¹)	cutoff (current) (V(C))
	Li/(Ni+Co)	x	y			
A1	1.00	0.843	0.162		184	4.3-2.8(0.1C)
A1-2	1.00	0.843	0.162		187/annealed	4.3-2.8(0.1C)
A2	1.04	0.858	0.160		188	4.3-2.8(0.1C)
A2-2	1.04	0.858	0.160		196/annealed	4.3-2.8(0.1C)
A3	1.06	0.856	0.161		147	4.3-2.8(0.1C)
A3-2	1.06	0.856	0.161		168/annealed	4.3-2.8(0.1C)
B1	0.95	0.941	0.302		157	4.1-2.8(0.1C)
B1	1.00	0.966	0.300		161	4.1-2.8(0.1C)
B2	1.04	1.013	0.301		166	4.1-2.8(0.1C)
B3	1.06	1.056	0.302		162	4.1-2.8(0.1C)
C1	1.00	0.97	0.10		118	4.1-2.8(0.1C)
C2	1.00	0.97	0.20		157	4.1-2.8(0.1C)
C3	1.00	0.97	0.22		170	4.1-2.8(0.1C)
C4	1.00	0.97	0.26		174	4.1-2.8(0.1C)
C5	1.00	0.97	0.30		167	4.1-2.8(0.1C)

¹⁾metal mole ratio in the PVA-precursor.

²⁾metal mole ratio, analyzed by ICP/MS, in the polycrystalline powder of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.

상태에서 Li의 상대적 양을 변화시킨 경우로서, A계열에서는 Ni과 Co의 몰비를 0.85:0.15로, B계열에서는 0.70:0.30으로 고정하였을 경우를 나타내고 있다. A계열의 시료에 대한 결과를 보면, 합성초기의 Li염의 양을 증가시켜도 합성된 다결정성 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말에서 검출되는 Li의 양은 0.86 이상을 넘지 못한다는 것을 보여주고 있다. 합성 초기의 Li염의 양이 Ni과 Co 전체몰수에 대해 몰비 1.04일 때 가장 양호한 전지특성을 보이고 있으며, 초기의 몰비가 그 이상이 되면, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말에서 검출되는 Li 양도 더 늘지 않을 뿐더러, 전지특성도 더 나빠지는 것이 관찰되었다. 이들 A계열의 모든 경우에서 annealing 효과가 매우 크게 관찰되었는데, 그 효과는 합성초기의 Li 몰비가 클수록 더욱 큰 폭으로 관찰되었다. 분말X선회절 분석에서 annealing 전에 관찰되던 매우 작은 세기의 Li_2CO_3 의 회절봉우리들이 annealing 과정에서 없어지거나 작아지는 것이 관찰되었다. 이와 같은 결과는, 앞서 다른 연구자들의 연구에서 Ni과 Co의 몰비가 0.8:0.2 이상이 되면, 즉, Ni의 양이 한계치인 0.8 이상이 되면, Ni^{2+} 이온의 일부가 Ni^{3+} 이온으로 환원되면서, 이들에 의해 2차원 층상 구조가 와해되기 시작한다는 연구결과와 깊은 관련이 있는 것으로 보인다.¹²⁾ 위 A계열의 시료에서 Ni의 조성이 0.8 이상인 0.85이기 때문에, 층상구조가 와해되면서, Li의 층상구조로 0.86 이상의 Li이 수용되지 못하고, 그 나머지가 잔여탄소와 함께 Li_2CO_3 를 형성하여 전지특성을 낮추는 것으로 판단된다. 이와는 대조적으로 Ni과 Co의 몰비가 0.7:0.3인 B계열의 경우에는 annealing 전에 Li_2CO_3 의 회절봉우리들이 전혀 관찰되지 않았으며, annealing에 의한 전지특성의 향상도 크게 관찰되지 않았다. 그러나, A계열에서와 마찬가지로 합성 초기의 Li염의 몰비 1.04일 때 가장 양호한 전지특성을 보이다가, 그 이상 Li의 양이 증가하면, 오히려 특성이 나빠지는 유사한 양상을 보였다. ICP/MS에 의해 분석된 시료내의 실제 Li의 양은 합성초기의 몰비 1.04일 때, 이상적인 값 1.00에 가장 가깝게 검출되었다. C계열의 시료에서는 리튬의 양을 일정하게 고정하고, Ni과 Co 사이의 몰비를 조절하면서, 전지가 보이는 특성을 관찰 비교하였다. 초기방전용량만을 고려하였을 때, Ni과 Co 사이의 몰비가 0.74:0.26일 때, 가장 양호한

특성을 나타내는 것으로 관찰되었다. 이와 같은 A, B, 그리고 C 계열의 여러 시료들에 의해 나타난 리튬이온전지의 특성을 종합해볼 때, PVA-전구체법을 이용하여 합성한 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 분말의 경우, Ni과 Co 사이의 몰비를 0.74:0.26으로 하고, 이들에 대한 Li의 몰비를 1.00(합성초기 몰비 1.04)로 하였을 때 가장 양호한 특성을 갖는 분말을 얻을 수 있으며, 500°C에서 공기를 흘리면서 annealing 처리를 한 경우 향상된 질의 분말을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

PVA-전구체는 유기고분자를 다량 함유하고 있기 때문에, 이로 부터 얻은 열분해의 산물인 분말전구체는 비교적 많은 양의 잔여탄소를 함유하고 있었다. 반응물로서 금속의 acetate염을 사용하였을 경우, nitrate염을 사용했을 경우에 비해 분말전구체에는 더 많은 잔여탄소가 남았으며, morphology도 확연히 다르게 관찰되었다. 이와 같은 잔여탄소의 영향으로 시료 내에는 minor상으로 Li_2CO_3 가 형성되었으며, 형성된 Li_2CO_3 는 전지의 특성을 크게 저하시키는 것으로 관찰되었다. 따라서, 금속이온에 대한 PVA의 상대적 양은 적은 것이, 또한 금속의 acetate염보다는 nitrate염을 사용하는 것이 바람직한 것으로 관찰되었다. 또한, Li_2CO_3 의 형성을 억제하거나, 형성된 Li_2CO_3 를 제거하기 위해서, 전구체의 열처리 과정에서 건조공기의 흐름을 유지하고, 필요에 따라 합성된 다결정성 분말을 500°C의 온도에서 건조공기의 흐름을 유지하면서 annealing 처리를 하는 것이 전지의 특성을 향상시키는데 매우 중요하다는 것이 관찰되었다.

합성조건의 조절에 의해 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 의 다결정성 분말이 갖는 입자의 크기를 조절할 수 있었으나, 단순한 입자크기의 조절에 의한 전지성능의 차이는 크지 않은 것으로 보인다. 각 구성 금속간의 조성변화에 따른 전지 성능의 변화를 관찰한 결과, Ni과 Co의 몰비가 0.74:0.26일 때 가장 좋은 초기방전용량을 나타내었다. 주어진 Ni과 Co의 몰비를 유지하는 조건에서, Li의 함량을 증가시키면 전지의 초기방전용량도 증가하는 것으로 관찰되었으나, 어느 한계 이상으로 Li의 함량이 증가하면, Li_2CO_3 의 형성과 함께 전지의 초기방전용량은 오히려 감소하는 것으로 관찰되었으며, 합성초기 Li의 몰비가 사용된 전이금속 전체 몰에 대해 1.04일 때가 최적의 조성인 것으로 관찰되었다. 본 연구에서 보았듯이, PVA-전구체법에 의해 합성된 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 다결정성 분말은 고전적 방법인 고체화학반응에 의하여 얻어진 분말과는 다른 물리적 화학적 성질을 가지고 있는 것이 관찰된다. 이러한 차이를 잘 활용하면, 분말에 대한 후처리공정이나 표면의 개질을 통하여 전지특성을 조절하는 것이 가능할 것이며, 현재 이에 대한 후속연구가 진행중이다.

감 사

본 연구는 삼성전관과 과학기술처(과제명: 97N60201A14)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 분말의 SEM 사진을 찍는데 협조해 주신 숙명여대 공동기기실의 김미향박사님께 감사드립니다.

참고문헌

1. Proceedings of the Electrochemical Society Symposium on Lithium Batteries-Toronto (Oct. 1992), Vol. 93-24, S. Surampudi, Y. R. Koch, Ed., The Electrochemical Society: Pennington, New Jersey, USA (1993).

2. Lithium batteries-new materials, developments and perspectives-Industrial Chemistry Library, Vol. 5, G. Pistoria, Ed., Elsevier: Amsterdam (1994).
3. Proceedings of the Electrochemical Society Symposium on Rechargeable Lithium and Lithium-ion Batteries-Miami (Oct. 1994), Vol. 94-28, S. Megahed, B. M. Barnett, L. Xie, Ed., The Electrochemical Society : Pennington, New Jersey, USA (1995).
4. Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion II- Batteries, Capacitors, and Fuel Cells, Vol. 496, D. S. Ginley, Ed., MRS: Warrendale, PA, USA (1997).
5. M. M. Thackeray, A. Kock, M. H. Rossouw and D. J. Liles, *Electrochem. Soc.*, **139**, 363 (1992).
6. J. M. Tarascon and D. Guyomard, *Electrochimica Acta*, **38**, 1221 (1993).
7. R. Yazami, N. Lebrun, M. Bonneau and M. Molteni, *J. Power Sources*, **54**, 389 (1995).
8. C. Y. Yao, T. H. Kao, C. H. Cheng, J. M. Chen and W.-M. Huring, *J. Power Sources*, **54**, 491 (1995).
9. M. Broussely, F. Pertion, P. Biensan, J. M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier and J. P. Peres, *J. Power Sources*, **54**, 109 (1995).
10. S. Yamada, M. Fujiwara and M. Kanda, *J. Power Sources*, **54**, 209 (1995).
11. J. R. Dahn, U. Sacken, M. W. Juzkow and H. Al-Janaby, *J. Electrochemical Soc.*, **138**, 2207 (1991).
12. H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, **80**, 261 (1995).
13. E. Zhecheva and R. Stoyanova, *Solid State Ionics*, **66**, 143 (1993).
14. B. Banor, J. Bourilkov and M. Mladenov, *J. Power Sources*, **54**, 268 (1995).
15. T. A. Hewston and B. L. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 97 (1987).
16. W. Li, J. C. Currie and J. Wolstenholme, *J. Power Sources*, **68**, 565 (1997).
17. W. Li and J. C. Currie, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(8), 2773 (1997).
18. H. J. Kweon, S. S. Kim, G. B. Kim and D. G. Park, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 1697 (1998).
19. P. A. Lessing, *Ceramic Bulletin*, **68**, 1002 (1989).
20. H. Taguchi, D. Matsuda and M. Nagao, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 12 (1995).
21. H.-J. Kweon, S.-T. Kuk, H.-B. Park, D. G. Park and K. Kim, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 428 (1996).
22. H.-J. Kweon, D. G. Park, S.-T. Kuk, H.-B. Park and K. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**(12), 1249 (1997).
23. S. K. Saha, A. Pathak and P. Pramanik, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 35 (1995).