

초청총설논문

리튬 2차 전지의 양극재료로 사용되는 스피넬형 망간산화물의 충방전 특성

張東勳 · 吳承模*

서울대학교 공과대학 공업화학과
(1997. 8. 25 접수)

Cycle Performances of Spinel-type $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ in 4 V Lithium Rechargeable Cells

Dong H. Jang and Seung M. Oh*

Department of Chemical Technology, College of Engineering
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received August 25, 1997)

요 약. 리튬 2차 전지의 양극재료로 사용되는 스피넬형 망간산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)의 전기화학적 특성과 스피넬 전극에서 용량 감소가 일어나는 원인들에 대해 알아보았고, 용량감소를 억제할 수 있는 방안들을 제시하였다. 스피넬 전극의 가역성은 스피넬 산화물의 합성방법에 따른 순도, 입자크기 및 입자크기 분포, 전극극판을 구성하는 활물질, 카본 도전재 및 결합제의 상대적인 함량 그리고 극판의 미세구조 등에 의해 결정된다. 또한 전해액을 구성하고 있는 유기용매와 리튬염의 종류도 스피넬 전극의 충방전특성에 중요한 영향을 미친다. 스피넬의 합성단계에서는 불순물의 생성과 양이온 자리바꿈(cation mixing) 등을 최소화하여야 한다. 극판의 제조시 도전재의 양은 최소화하여야 하나 스피넬의 전도도가 작으므로 도전재의 양이 너무 적으면 극판의 저항에 의한 분극손실이 크다. 결합제는 극판 구성요소의 분산도와 기계적 강도의 측면에서 최적화되어야 한다. 액체전해질로 carbonate 계열의 용매에 fluorine을 포함하고 있는 리튬염을 사용할 경우에 전해액의 산화와 스피넬의 용해 정도가 적어 양극의 용량감소가 적다. 또한 표면적이 크고 입자크기가 작은 도전재를 사용할 경우 분극손실은 적으나 전해질의 분해반응이 심하므로 이들 사이에 적절한 trade-off가 요구된다.

ABSTRACT. In this review, we describe the electrochemical properties of spinel-type lithium manganese oxides ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$) and their failure modes encountered in 4 V lithium rechargeable cells. The long-term cyclability (reversibility) of spinel electrodes is determined partly by the purity, size and distribution of spinel particles, and also by the microstructure of electrode plates. A proper selection of electrolytes is another important task in cyclability enhancements. In the spinel preparation, impurity formation and cation mixing should be minimized. The carbon content in composite cathodes should also be minimized to the extent where the cell polarization does not bring about adverse effects on cell performances. The binder content should be optimized on the basis of dispersion of component materials and mechanical strength of the plates. Cathodic capacity losses arising from solvent oxidation and spinel dissolution can be mitigated by using electrolytes composed of carbonates and/or fluorine-containing lithium salts. The carbon additives may be selected after a trade-off between the cell polarization in composite cathodes and the solvent oxidation on carbon surface.

서 론

전지는 화합물이 가지고 있는 화학에너지를 전기 화학반응을 거쳐 전기에너지로 전환하는 장치로 일회용인 1차 전지와 충전하여 재사용이 가능한 2차

전지로 구분할 수 있다. 지금까지 실용화된 전지중 망간 건전지와 알카라인 전지는 1차 전지에 속하고, 납축전지, 니켈카드뮴(Ni/Cd), 니켈수소(Ni/MH)전지는 2차 전지에 해당된다. 리튬 전지의 경우는 Li/

MnO₂와 같은 1차 전지와 리튬 이온 전지, 플라스틱 리튬 이온 전지와 같은 2차 전지로 세분할 수 있다. 이들 중 1차 전지는 에너지전환 기능을 활용한 장치라 할 수 있으나 2차 전지는 방전된 화합물에 전기에너지를 공급하여 재충전할 수 있으므로 전기에너지의 저장기능도 갖는다. 이러한 기능 이외에 전지는 휴대용 및 비상용 전원이란 특성을 가지므로 다른 전기에너지원과 차별되며 전지만의 특수한 용도를 갖는다. 전지의 이러한 특성을 살릴 경우 그 용도는 매우 다양한데, 예를 들면 가전제품과 통신기기의 휴대용 전원으로, 심장박동기와 같은 의료용으로, 무공해 전기자동차의 전원으로, 심야 유희전력을 저장할 수 있는 축전용으로, 그리고 군사용, 우주항공산업, 로봇 등 특수용도의 전원으로 이용될 수 있다.

2차 전지는 위에 열거한 것처럼 다양한 용도를 가질뿐 아니라 현재 또는 가까운 미래에 전자기기 및 통신산업과 관련된 분야, 예를 들어 캠코더, 전동공구를 비롯하여 셀루나 폰, PHS(personal handy phone system), PDA(personal digital assistant), 멀티미디어 터미널 등의 전원으로 수요가 급증할 것으로 예측되고 있다. 이 용도에 적합한 전지는 소형이며 고에너지밀도를 가져야 하는데 이러한 특성을 만족하는 전지로 리튬 2차 전지를 들 수 있다. 리튬 2차 전지는 1970년대부터 연구되기 시작하였는데 초기에는 금속상태의 리튬을 음극으로 사용하였기 때문에 리튬 금속의 수지상(dendrite) 성장에 따른 내부단락(internal short)으로 안전(安全)에 문제가 있음이 발견되어 사용에 제약을 받게 되었다.¹⁻³ 그 후 Sony를 선두로 카본을 음극재료로 하고 LiCoO₂를 양극재료로 하는 소위 리튬 이온 전지가 등장하였다.⁴ 이 전지는 금속상태의 리튬을 사용하지 않으므로 위에 지적한 문제점은 없으나, 무계당 에너지 밀도는 매우 크나 부피당 에너지 밀도가 다른 2차 전지에 비해 월등히 크지 못하고 작동전압이 4 V에 가까워 전해질의 산화로 인한 가스 발생 등 안전성의 문제점이 있다. 이후 전해질을 유기용매가 아닌 고분자를 사용하고자 하는 시도가 있었고 현재 이의 상용화를 시도하고 있다.

리튬 2차 전지는 음극과 전해질의 종류에 따라 LIB(lithium ion battery, 리튬 이온 전지), LPB(lithium polymer battery, 리튬 폴리머 전지) 그리고 LIPB(lithium ion polymer battery, 리튬 이온 폴리머 전지)로 구분할 수 있다. 이들 전지들은 리튬의 표준 환원

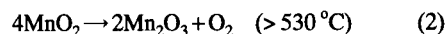
전위보다 3-4 V 정도 높은 전위를 보이는 화합물을 양극으로 사용하고, 리튬 금속(LPB의 경우)이나 리튬 금속 상당 재료(carbon, LiAl, LiPb 등)를 음극으로 사용하며, 리튬 이온 전도성을 가지는 이온 전도성 매질(ion conducting media, 고체 또는 액체)을 전해질로 사용하여 제작된다.⁵

최근에 리튬 2차 전지의 양극재료들은 대부분 4 V의 작동전압을 보이는 LiCoO₂,⁶⁻¹¹ LiNiO₂¹¹⁻¹⁸ 또는 LiMn₂O₄ 등이 사용되는데 본 글에서는 스피넬형 망간 산화물(LiMn₂O₄)에 국한하여 이 재료가 가지고 있는 특성 및 문제점 그리고 앞으로 연구해야 할 방향 등에 대해 기술하고자 한다.

본 론

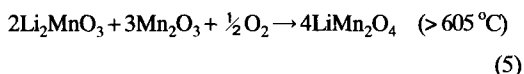
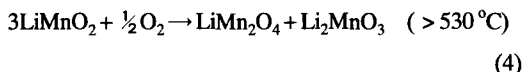
합성방법

스피넬 산화물을 합성하는 방법으로는 보통 고상반응법과¹⁹⁻²⁴ 액상법²⁵⁻³⁰ 널리 이용된다. 고상반응법을 이용하여 스피넬 산화물을 합성하기 위해서는 리튬과 망간의 전구체를 정량한 후 600 °C 이상에서 하소하면 된다. 리튬과 망간의 전구체로 사용되는 것들은 Li₂CO₃, LiOH, LiNO₃와 MnO₂, MnO, MnCO₃, Mn₃O₄ 등으로 매우 다양하다. 그러나 고상반응법의 특징상 액상법에 비해 하소온도가 높고 하소시간이 오래 걸린다는 단점이 있다. 액상법으로는 Pechini법²⁹이나 구연산법³⁰ 그리고 공침법^{25,27} 등이 이용되고 있다. 고상반응법이나 액상법을 통하여 스피넬 구조를 갖는 망간 산화물을 쉽게 합성할 수 있으나 좋은 가역성을 보이는 분말을 합성하기 위해서는 열처리 방법을 적절히 조절할 필요가 있다. Manev 등^{31,32}은 고상반응법으로 스피넬 산화물을 합성할 경우 XRD로 검출되지 않는 불순물이 존재한다고 보고하고 있다. 이러한 불순물들이 XRD로 검출되지 않는 이유는 이들의 grain 크기가 작기 때문이다. 그에 따르면, 전구체로 Li₂O와 MnO₂를 이용할 경우 우선 먼저 다음과 같은 세가지 반응을 통해 전구체들이 분해되면서 Li₂MnO₃, LiMnO₂ 또는 Mn₂O₃ 등이 생성된다고 보고한다.

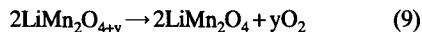
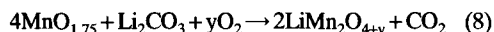
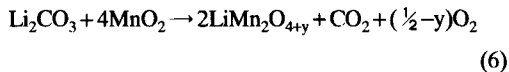


위 반응으로 생성된 Li₂MnO₃, LiMnO₂, Mn₂O₃ 등

은 4 V 전지에서 전기화학적으로 활성이 없다. 뒤이어 식(4)와 (5)의 반응을 거쳐 Li_2MnO_3 , LiMnO_2 , Mn_2O_3 는 스피넬 LiMn_2O_4 로 전환된다. 이 단계에서 식(4)의 반응을 통해 LiMn_2O_4 가 생성되면 LiMn_2O_4 가 LiMnO_2 의 표면을 덮고 있기 때문에 산소분자의 침투를 방해해서 더 이상 스피넬 LiMn_2O_4 로 전환되는 것을 방해한다. 마찬가지로 식(5)의 반응에서도 먼저 생성된 LiMn_2O_4 가 Li_2MnO_3 와 Mn_2O_3 의 접촉을 방해하기 때문에 스피넬 LiMn_2O_4 로의 전환을 방해한다.



그들은 Li_2MnO_3 , LiMnO_2 , Mn_2O_3 등과 같이 전기화학적으로 활성이 없는 망간 산화물들이 생성되지 않는 전구체를 사용하여야 한다고 주장한다. 그들의 합성전략은 식(6)~식(9)와 같이 Li_2CO_3 나 MnCO_3 같은 전구체를 사용하여 전구체들이 분해되는 온도($< 500^\circ\text{C}$)에서 오랜 시간(150시간 정도) 하소하여 먼저 산소과량의 스피넬($\text{LiMn}_2\text{O}_{4+y}$)을 합성한 후 750°C 에서 다시 열처리 하여 순수한 스피넬 산화물을 합성하는 것이다.



위의 같은 방법으로 합성한 스피넬의 경우에는 초기용량($> 120 \text{ mAhg}^{-1}$) 뿐만 아니라 가역성($> 105 \text{ mAhg}^{-1}$, 200회)면에서도 우수한 성능을 보여준다고 보고하고 있다. 또한, Tarascon 등^{19,33,34}은 스피넬 구조에서 리튬과 망간의 자리바꿈 현상(cation mixing)에 의해 가역성과 용량이 크게 영향을 받는다고 보고하고 있다. 사면체 자리에 존재하는 망간은 산소이온과의 결합력이 크기 때문에 보통의 충전조건에서는 Mn^{4+} 로 산화되지 않고 더 높은 전압이 필요하다. 따라서 사면체 자리에 존재하는 망간은 4.5 V(vs. Li/Li^+)에서 산화되며 양이온 자리바꿈현상의 증거로서 이 전압에서의 peak를 제시하였다(Fig. 1). 그들은 리튬과 망간의 자리바꿈 현상은 스피넬의 조성과 분말합성시 냉각속도에 크게 의존한다고 보고하고 있다. 화학량적 스피넬(stoichiometric spinels)에 리튬이 과량으로 도핑될수록, 또한 분말의 합성시 냉각속도를 천천히 할수록 양이온 자리바꿈현상이 감소한다. 그들은 분말의 합성시 10°C/h 이하로 냉각해야 리튬과 망간의 자리바꿈 현상을 억제할 수 있다고 보고하였다.

구조

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 는 스피넬 구조를 가지는데 스피넬 구조는 AB_2O_4 의 일반식으로 표현되며, O가 ccp(cubic close packing) 구조를 이루고 A 이온이 사면체 자리(tetrahedral sites, 8a)에 B 이온이 팔면체 자리(octahedral sites, 16d)에 위치하게 된다.³⁵ A와 B가 위와 같은 배열을 이루고 있는 것을 normal 스피넬

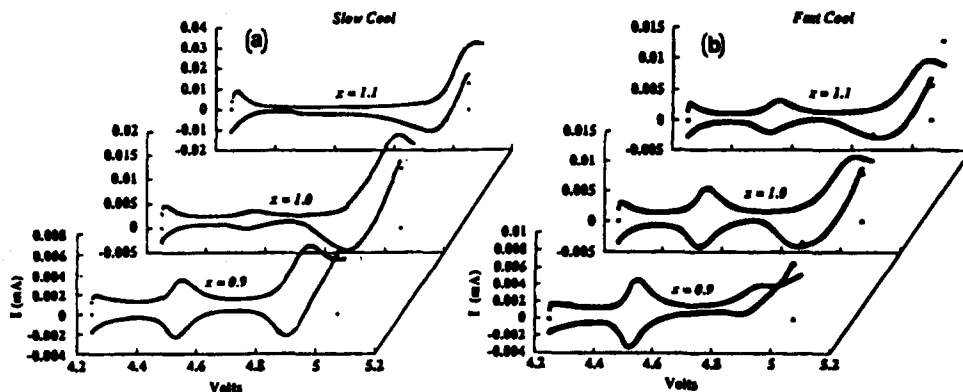


Fig. 1. Cyclic voltammograms within 4.2 to 5.1 V potential range for $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{EC}+\text{DMC}+1 \text{ M LiPF}_6/\text{Li}$ cells using samples of various nominal compositions that have been either slow-cooled (a) or fast cooled (b). (ref. 19)

이라 하고, B의 절반이 사면체 자리에 나머지 이온들(A 전부와 B의 절반)이 팔면체 자리에 존재하는 형태를 inverse 스피넬이라 한다.³⁶ 이 구조에서는 8a tetrahedron과 16c octahedron이 면을 공유하면서 3차원적인 [1×1] 통로를 형성하여 리튬 이온이 이동할 수 있는 공간을 제공해 준다.^{37,38} 스피넬 구조는 금속 이온의 75%가 산소이온 층 사이에 교대로 위치하고, 나머지 25%의 이온이 또 다른 층에 존재하여 구조에 큰 결합 에너지를 제공하여 주므로 lithiation 도중 산소이온의 ccp 배열이 유지될 수 있다.³⁹ 따라서, 4 V 리튬 전지의 양극재료로 사용될 경우, Li^+ 이온의 충전삽입·충전추출(intercalation/deintercalation) 반응도중 입방체(cubic structure)를 유지하면서 등방성 부피변화(isotropic volume change)를 하기 때문에 비등방성(anisotropic) 부피변화를 하는 LiCoO_2 나 LiNiO_2 같은 층상구조(layered structure)보다 더 안정하다.

전지 특성

3 V 전지. 일반적으로 스피넬 구조에서 사면체 자리의 리튬이 추출(extraction)되거나 이 자리로 삽입(insertion)될 경우 전지의 전압은 4 V(vs. Li/Li^+)를 나타내고, 팔면체 자리로 리튬이 출입하게 되면 3 V의 전압을 보이게 된다.⁴⁰ 스피넬 망간산화물에서 망간의 평균산화수가 3.5 이하가 되면 CFSE(crystal field stabilization energy)에 의해 팔면체(octahedron) 구조를 이루던 MnO_6 가 z축 방향으로 팽창하여 정방구조(tetragonal structure)로 전이하게 되는데 이를 Jahn-Teller distortion이라 한다.⁴¹ CFSE에 의한 상전이는 d 궤도 함수가 안정화되는 방향으로 진행되는 데 d 궤도에 4개의 전자를 가지는 d^4 화합물은 Fig. 2와 같이 에너지 준위가 변화하여 δ 만큼의 에너지 이득을 보게 된다. Mn^{3+} 의 경우는 전자배열이 d^4 로 위와 같은 Jahn-Teller distortion이 일어나게 된다. 이러한 상전이는 열역학적으로는 안정한 상을 만들지만, 20%에 달하는 부피 팽창이 동반되기 때문에 양극재료의 가역성을 저해하는 요인으로 작용된다. 3 V 전지에서는 리튬 이온이 삽입되면서 망간의 평균산화수가 3.5 보다 작아지기 때문에 Jahn-Teller distortion이 일어나며 그 결과로 충방전이 거둬됨에 따라 급격한 용량감소가 일어난다. 이러한 용량감소를 억제할 수 있는 방안은 망간의 평균산화수가 3.5 보다 큰 범위 내에서 충방전하는 것이다. 이를 위해

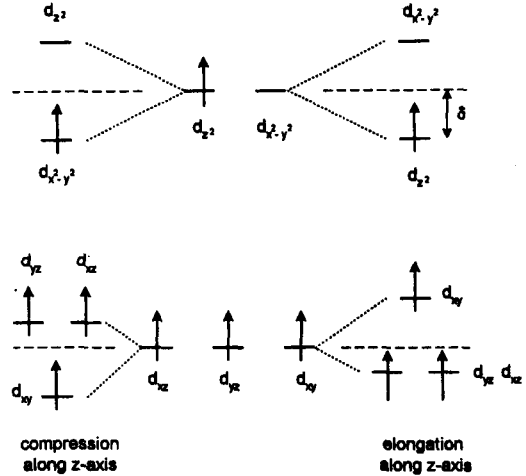


Fig. 2. Effects of axial distortions on the energy of the d^4 configuration.

여 스피넬 산화물에 다른 이온을 도핑하는 시도가 있었다. 도핑제로는 보통 Ti, Fe, Co, Ni 등과 같은 전이금속이나 Mg, Ca 등과 같은 알칼리 토금속 등이 이용되었다.⁴²⁻⁴⁹ 또 다른 시도는 망간의 평균산화수가 4+인 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 나 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 등과 같은 스피넬 산화물을 사용하는 것이었다.⁵⁰ 그러나 이들은 모두 망간의 평균산화수가 3.5 이상이 되는 범위에서만 가역성이 유지되었기 때문에 이론용량이 작았으며, 또한 작동전압이 3 V를 보이기 때문에 LiCoO_2 , LiNiO_2 등과 같은 4 V 전지보다 출력 밀도(power density)가 작은 단점이 있다. 스피넬 분말의 합성방법을 조절하여 Jahn-Teller distortion에 의한 상전이를 억제하려는 시도도 보고되어 있다.²⁵ Bruce 등²⁵은 스피넬 분말을 합성하는 단계에서 소량의 카본블랙을 첨가함으로써 이론용량에 근접한 방전용량을 얻을 수 있었을 뿐만 아니라 가역성도 기존의 방법으로 합성한 스피넬 분말보다 월등히 향상된 결과를 얻었다.

4 V 전지. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 를 4 V 영역에서 사용하게 되면 충방전 전 범위에 걸쳐 망간의 평균산화수가 3.5 이상이 되기 때문에 Jahn-Teller distortion에 의한 상전이가 일어날 확률이 평균 망간산화수가 3.5~3.0 사이에서 변화되는 3 V 영역에서 보다 작다. 따라서 입방형 구조를 유지하는 4 V 전지가 3 V 전지보다 좋은 가역성을 보여준다.^{43,51,52} 그럼에도 불구하고 많은 4 V 전지에서도 충방전이 반복됨에 따라 지속적인 용량감소가 관찰되고 있다.⁴³ 이러한 용량감소의

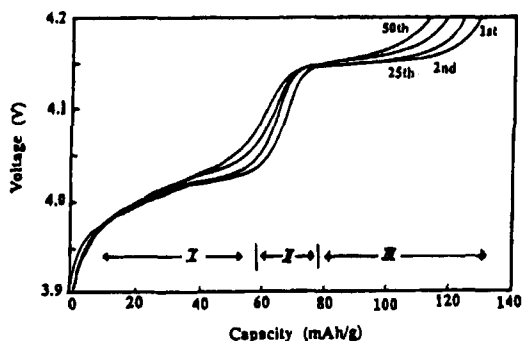
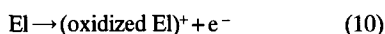


Fig. 3. The 1st, 2nd, 25th, and 50th charge curves in the voltage range from 3.9 to 4.2 V for sample C. (ref. 53)

원인들로 여러 가지가 보고되어 있는데 그중 Yoshio 등⁵³⁻⁵⁵은 충방전에 따른 스피넬 구조의 파괴를 용량 감소의 원인으로 보고하고 있다. 화학량적 스피넬 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)의 충전 반응은 두 단계의 전기화학 반응을 거쳐 진행된다. 즉, 리튬의 함량이 $1 < x < 0.4$ 인 범위에서는 1-phase 반응이 일어나고 $0.4 < x < 0.1$ 인 범위에서는 2-phase 반응이 일어난다. 이중 2-phase 반응이 일어나는 단계는 두개의 상이 혼재하고 있기 때문에 구조적으로 불안정하여 용량감소가 대부분 이 반응이 진행되는 단계에서 발생된다(Fig. 3). 이들은 화학량적 스피넬에 리튬을 과량(10 mol%)으로 첨가하여 리튬과량 스피넬을 제조하면 리튬이 추출되는 전 범위에 걸쳐 상전이가 관찰되지 않으며, 따라서 1-phase 반응만 일어나기 때문에 좋은 가역성을 보여준다고 발표하고 있다.

전해질의 반응에 의한 스피넬의 조성변화를 가역성이 저하되는 원인으로 보고하는 연구자도 있다. Dahn 등^{56,57}은 충전된 상태(> 4.2 V vs. Li/Li^+)에서 식(10)~식(11)과 같이 전해질(특히 용매분자)이 산화되고 산화된 전해질이 스피넬입자와 반응하여 산소결함(oxygen defects)을 유도한다고 보고하고 있다. 그들은 이렇게 생성된 산소결함에 의해 Fig. 4에서 보는 것처럼 방전시 3.3 V 근처에서 비가역적인 용량을 보이며, 전지의 수명을 단축시킨다고 보고하고 있다.



스피넬 산화물의 용해현상을 용량감소의 원인으로 제안하는 연구자도 있다.^{30,58,59} 그들은 스피넬 산

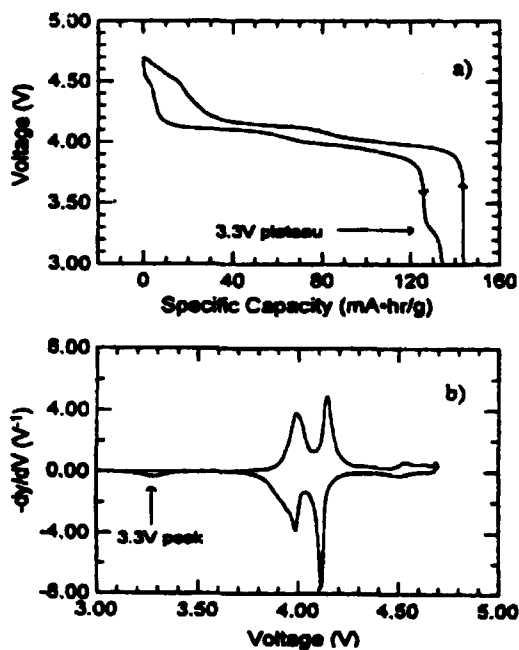


Fig. 4. The voltage curve (a) and the $-\text{d}y/\text{d}V$ derivative curve (b) of sample C1. The cell was cycled at 30°C with $\pm C/100$ rates. The electrolyte used was 1 M LiBF_4 in PC/EC/DMC. (ref. 56)

화물의 용해에 의한 양극 활물질의 손실과 분극의 증가를 용량감소의 주된 원인으로 보고하고 있다. Fig. 5에서 보는 것처럼 하소온도가 증가할수록 스피넬 전극의 용량감소가 적게 일어나고 있는데, 이는 스피넬 산화물의 용해가 스피넬 입자와 전해질과의 계면에서 발생되므로 스피넬 입자의 표면적이 작을수록 스피넬 용해가 적게 일어나기 때문이다. 스피넬 산화물의 용해는 스피넬 입자의 표면적뿐만 아니라 복합양극에 인가되는 전압과 전압인가 시간에 크게 의존한다. 즉, Fig. 6에서 보는 것처럼 복합양극에 인가되는 전압이 증가될수록 또한 전압인가 시간이 증가될수록 전해질로 용해되는 망간의 양은 증가한다. 충전되어 있는 상태(> 4.1 V vs. Li/Li^+)에서 스피넬 산화물이 용해되는 이유는 전해액의 산화로 생성된 산이 스피넬 산화물의 용해를 촉진하기 때문이다. 또한, 스피넬 산화물은 산의 공격을 받은 초기에는 리튬과 망간이온이 먼저 스피넬 구조에서 추출(extraction)되고, 그 이후 스피넬 구조의 안정화를 위해 산소 이온도 같이 전해질로 용해되는 스피넬 부식(corrosion) 현상이 일어난다. 이러한 스피넬 부식

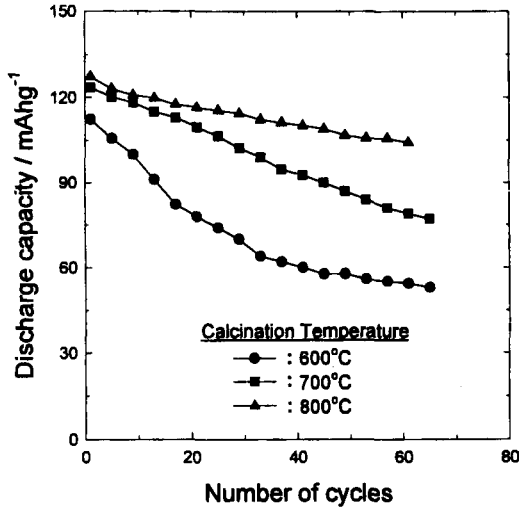


Fig. 5. Discharge capacity of $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells according to cycle numbers. Cycling was carried out galvanostatically at a current density of 1 mAcm^{-2} between 4.3 and 3.6 V. The cathodes were composed of spinel oxides, acetylene black (Vulcan XC-72) and PTFE binder (75:21:4 in wt ratio).

현상은 전해질/스피넬 입자의 계면에서 발생되기 때문에 스피넬 산화물의 용해가 계속됨에 따라 도전재인 카본입자와의 접촉면적이 감소되어 전지의 분극이 증가되게 된다. 이러한 분극의 증가로 인하여 불완전한 충전이 일어나고 그로 인하여 전지의 용량이 감소하게 된다.

전해질

리튬 2차 전지에 사용되는 전해질은 유기물이나 무기물 또는 고분자 등이 사용된다. 이러한 전해질이 가져야 되는 물성은 여러 가지가 있지만 그 중 중요한 것으로 이온전도도와 전기화학적 안정성을 들 수 있다. 이온전도도는 전지의 충방전속도를 지배하는 인자이기 때문에 보통 리튬 2차 전지의 전해질로 사용되기 위해서는 상온에서 수 mS/cm 이상이 되어야 한다. Table 1에는 주로 사용되는 전해질의 이온전도도를 간략히 나타내었다. 이온전도도를 고려함에 있어서 간과해서는 안될 것이 리튬이온 전달계수이다. 리튬이온 전달계수는 전체 이온전도도 중에서 리튬이온의 이동에 의해서 발현되는 전도도를 의미하는데 1 근처의 값을 가질수록 유리하다. 그러나 불행히도 리튬이온 전달계수가 0.5이상이 되는 전해질이 아직은 흔하지 않다. 둘째로 전기화학적 안정성

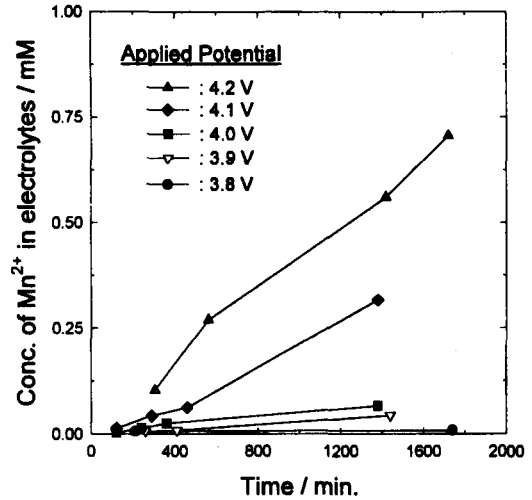


Fig. 6. Concentration of Mn^{2+} ions in the electrolytes as a function of time and cathode potentials. The composite cathode, loaded with 600°C -calcined spinel, was polarized at a fixed potential and Mn^{2+} concentration was monitored with time.

에 대해 살펴보면 다음과 같다. 전해질과 전극활물질의 반응에 대한 연구는 주로 음극쪽에서 많이 진행되어 왔다. 즉 리튬 금속이나 탄소질 재료와의 반응에 초점이 맞추어져 있었다. 그러나 스피넬 산화물을 양극 활물질로 사용할 경우에는 스피넬 산화물이 LiCoO_2 나 LiNiO_2 등보다 전기전도도가 작기 때

Table 1. Ionic conductivity of liquid electrolytes

Li salt	Solvent (1:1 v/o)	Conductivity at 20°C (mS/cm)
1 M LiClO_4	PC/DME	12.5
	PC/DEC	4.3
	PC/DMC	6.7
	EC/DEC	5.6
1 M LiBF_4	PC/DME	8.9
	PC/DEC	2.5
	PC/DMC	4.2
	EC/DEC	3.6
1 M LiAsF_6	PC/DME	13.1
	PC/DEC	6.7
	PC/DMC	10.5
	EC/DEC	7.5
1 M LiPF_6	PC/DME	13.6
	PC/DEC	6.6
	PC/DMC	10.0
	EC/DEC	7.2

문에 상대적으로 많은 양의 도전재를 첨가해야 된다. 도전재로 사용되는 카본은 다른 구성요소들보다 표면적이 크기 때문에 전해질과 접촉하는 면적이 매우 크다. 따라서 이러한 도전재와 전해질과의 반응에 대해서도 고려해야 한다. 도전재인 카본블랙에서 전해액의 전기화학적 산화반응에 대해 고찰한 결과를 보면 전해액을 구성하고 있는 유기용매와 리튬염에 따라 산화반응에 커다란 차이가 있음을 알 수 있다.⁵⁸ Fig. 7과 8에서 보는 것처럼, 리튬 전지에 이용되는 유기용매 중에서 tetrahydrofuran이나 1,2-dimethoxyethane 등과 같은 ether 계열의 용매보다는 propylene carbonate나 ethylene carbonate, diethylcarbonate 등과 같은 carbonate 계열의 용매를 사용한 전해액이, 리튬염 중에서는 LiPF₆나 LiBF₄와 같은 fluorine을 포함하는 리튬염이 LiClO₄나 LiCF₃SO₃ 보다 카본전극에서 전기화학적 산화반응에 대한 저항력이 크다. 이러한 전해질 산화반응에 대한 저항력은 용매 분자 α 위치의 반응성과 리튬염 음이온의 산화력에 크게 의존한다. 전해액이 THF/LiClO₄일 때 전해질 산화반응은 식(12)~식(16)의 반응경로를 거쳐 진행된다고 보고한다.⁵⁸

즉 용매분자의 α 위치가 먼저 산화되어 라디칼이

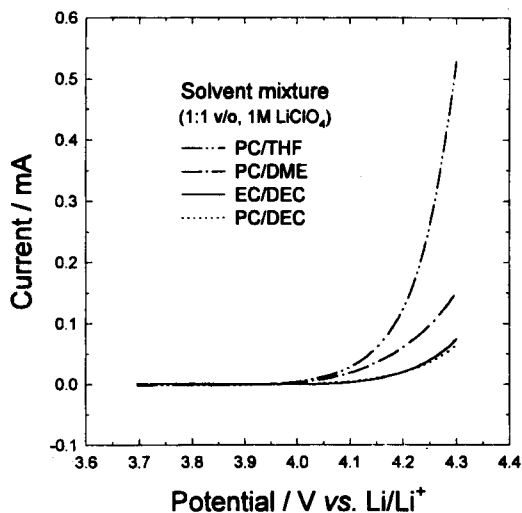


Fig. 7. Linear sweep voltammograms recorded with a composite carbon electrode (Ketjenblack EC:Teflon binder=86:14 in wt ratio, apparent area=1 cm²) in different mixed solvents (1:1 volume ratio with 1 M LiClO₄). The charging current was subtracted from the raw data. Scan rate=1 mVs⁻¹.

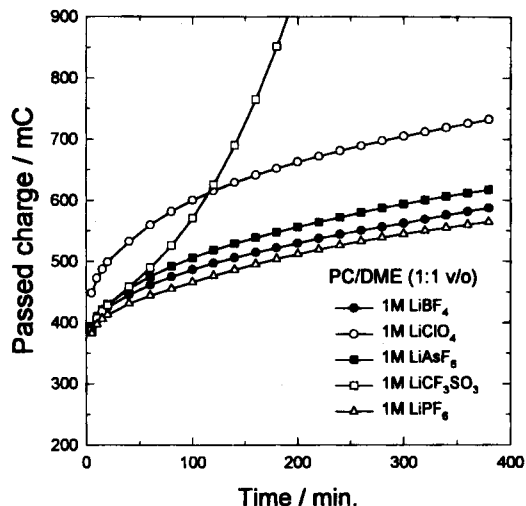
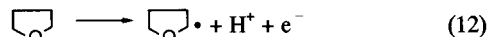


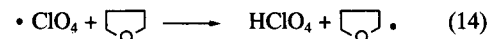
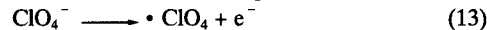
Fig. 8. Accumulated charges passed during solvent oxidation in different salt solutions (PC/DME). The used composite carbon electrode was prepared with Ketjenblack EC and Teflon binder (86:14 in wt ratio). The potential was stepped from 3.2 V to 4.2 V (vs. Li/Li⁺).

생성되는데 ether 계열의 용매는 생성된 라디칼이 공명효과에 의해 안정화되기 때문에 라디칼의 생성이 쉬운 반면에 carbonate 계열은 carbony기의 전자끌기 효과에 의해 라디칼의 생성이 제약을 받는다. 그 결과 carbonate 계열의 용매를 사용한 전해질은 4.3 V(vs. Li/Li⁺) 이상까지도 전기화학적으로 안정한 거동을 보여준다. 식(12), 식(14), 식(15)를 통해 생성된 H⁺은 스피넬 산화물의 용해를 유발시킨다. H⁺에 의해 스피넬 산화물이 용해되는 현상은 이미 Hunter⁶⁰에 의해 보고된 바가 있다. 그는 스피넬 산화물을 산 처리하면 식(17)의 반응을 거쳐 λ-MnO₂가 생성되는 과정에서 망간이 Mn²⁺의 형태로 용해된다고 보고하고 있다.⁶⁰

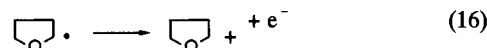
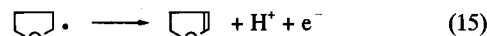
1) Direct oxidation of THF

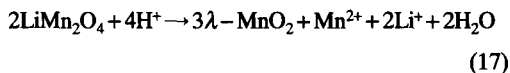


2) Mediated oxidation via perchlorate radicals

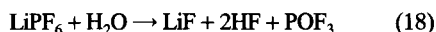


3) Further oxidation





스피넬 산화물의 용해를 억제하기 위해서는 전해질 산화반응에 저항력이 큰 carbonate 계열의 유기용매에 fluorine이 포함되어 있는 리튬염을 사용한 전해액이 유리하다. 다만 LiPF_6 를 리튬염으로 사용하고자 할 때는 소량의 수분에 의해 식(18)과 같이 쉽게 분해되어 산을 생성하며, 이렇게 생성된 산은 Table 2에서 보는 것처럼 스피넬 산화물을 용해시키기 때문에 세심한 주의가 필요하다.



도전재

앞서 언급한 것처럼 스피넬 산화물은 전기전도도가 $2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 정도로⁶¹ 작아서 전극저항을 줄이기 위해 많은 양의 도전재가 필요하다. 문헌에 보고된 결과들을 종합해 보면 도전재의 종류에 따라 조금 차이는 있지만 복합양극 중에서 대략 10~20 wt%를 도전재가 차지한다. 도전재로 사용되는 카본블랙이 활물질보다 10~1000배 정도 표면적이 크기 때문에 전해질과의 반응에 대한 세심한 고찰이 있어야 한다. 또한, 카본블랙은 표면에 여러 종류의 산화관능기를 가지고 있다. 이러한 산화관능기는 카본의 전기전도도 뿐만 아니라 전기화학반응에 지대한 영향을 끼친다. 그러나 아직까지 이러한 산화관능기가 전해질과의 반응에 어떠한 영향을 미치는지 구체적인 연구결과가 없는 실정이다. 또 한가지 도전재의 원래 기능인 전자이동경로의 확보라는 측면에서 활물질 입자와 도전재 입자 사이의 접촉면적이 중요한 변수로 작용하게 된다. 이러한 접촉면적은 수신회 충방전이 반복된 후에 양극의 분극에 커다란 영향을 미친다. 카본 도전재의 표면적이 전해질의 산화반응

Table 2. Dissolved Mn contents analyzed after the composite cathode (spinel:Ketjenblack EC:Teflon binder=72:20:8 in wt ratio) was contacted with freshly prepared electrolyte solutions of different Li salts for 2 days

Li salt	Dissolved Mn contents (mM)
1 M LiPF_6	0.55
1 M LiBF_4	0.03
1 M LiClO_4	negligible
1 M LiAsF_6	negligible
1 M LiCF_3SO_3	negligible

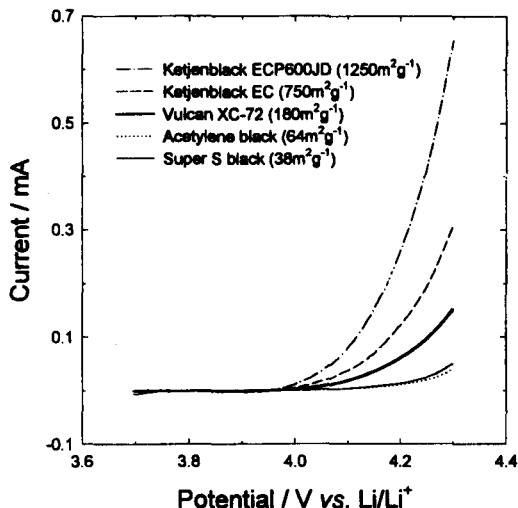


Fig. 9. Linear sweep voltammograms recorded with carbon composite electrodes (carbons:Teflon binder=86:14 in wt ratio, apparent area=1 cm²) in PC/DME (1:1) + 1 M LiClO_4 electrolyte. Scan rate=1 mVs⁻¹. The carbon surface area is indicated. The background currents were subtracted from the raw data.

과 분극의 증가에 미치는 영향에 대해 체계적으로 조사한 결과를⁵⁹ 보면 도전재의 표면에서 전해질이 전기화학적으로 산화되어 산을 생성하게 되는데 이렇게 생성된 산이 활물질인 스피넬 입자를 용해시킨다. 그 예로 Fig. 9에서 보는 것처럼 카본 도전재의 표면적이 증가될수록 전해질 산화반응은 급격히 진행된다. 이는 앞서 언급한 것처럼 전해질 산화반응이 카본 표면에서 주로 일어나기 때문이다. 또한 전해질 산화반응이 심하게 일어나는 카본을 도전재로 사용한 전극에서 스피넬 산화물의 용해도 심해진다. 따라서 전해질의 산화반응이라는 측면에서만 보면 표면적이 작은 도전재를 사용하는 것이 유리하다. 그러나 앞서 언급한 것처럼 도전재는 복합양극내에서 전자이동경로를 제공하기 때문에 표면적이 작은 도전재를 사용하면 스피넬 입자와 도전재 입자 사이의 접촉면적의 확보라는 측면에서는 불리하다. 서로 다른 표면적을 가지고 있는 도전재를 이용하여 복합양극을 성형하였을 때 충방전에 대한 용량의 변화를 살펴보면 Fig. 10에서 보는 것처럼 도전재의 표면적과 용량손실이 일차비례하지는 않는다. 이는 양극의 용량감소는 스피넬 산화물의 용해에 의한 활물질의 손실과 복합양극 내의 전극저항의 증가라는 두가지

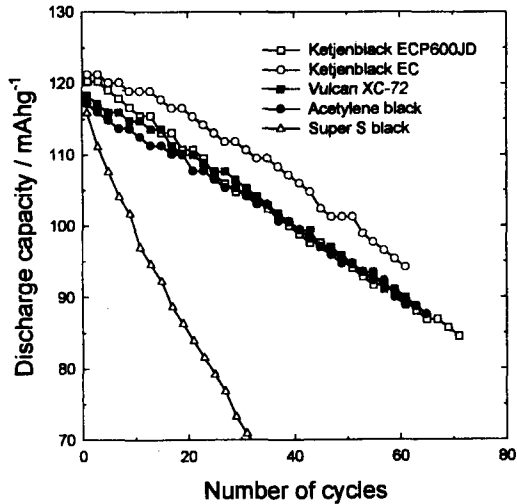


Fig. 10. Discharge capacity profiles of $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells. The composite cathodes consist of spinel powder (surface area= $21.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), carbon additive and Teflon binder in 72:20:8 wt ratio. The cells were cycled galvanostatically (1 mAcm^{-2}) in the potential range 3.6–4.3 V (vs. Li/Li^+).

측면에서 고려해야 하기 때문이다. 스피넬 산화물의 용해에 의한 활물질의 손실은 Fig. 11에서 보는 것처럼 도전재의 표면적이 감소할수록 감소하는 경향을 보인다. 그러나 활물질의 손실이 가장 적은 super S

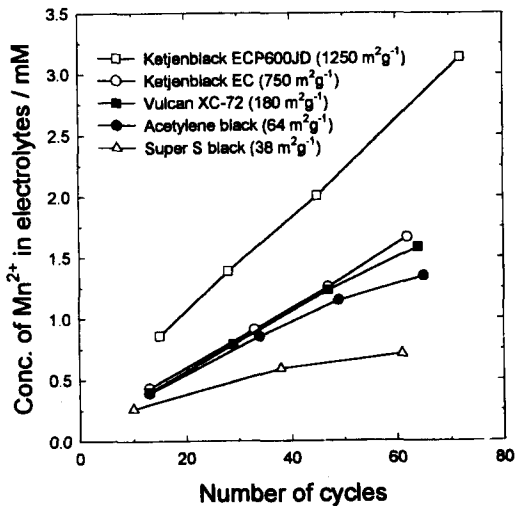


Fig. 11. Dissolved Mn^{2+} contents in the intermittently sampled electrolytes with repeated cycling. The analysis was made utilizing differential pulse polarography. The experimental conditions were the same as for Fig. 10.

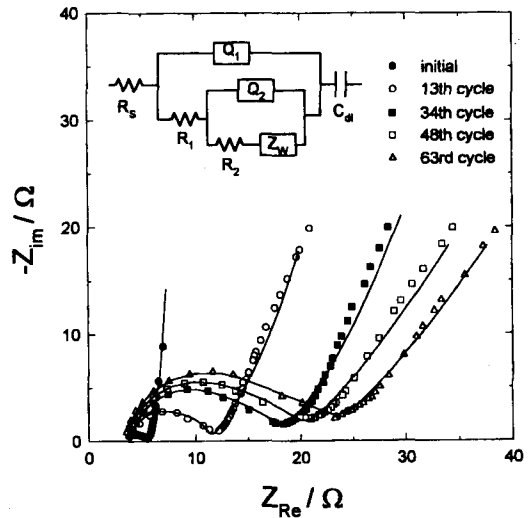


Fig. 12. Ac impedance spectra obtained with the Vulcan XC-72 composite cathode. The cathode composition and cycling conditions were the same as for Fig. 11. The measurements were made at an open-circuit condition after the cells were discharged down to 3.6 V. The solid line indicates the best-fitting with the equivalent circuit depicted in the inset.

black을 도전재로 사용한 전극의 용량감소가 가장 심하게 일어나고 있다. 이는 도전재의 표면적이 작을수록 스피넬 산화물의 용해에 의해 유발되는 전극 저항이 급격히 증가되어 충전과 방전반응에 대한 분극을 증가시키기 때문이다. 이러한 현상은 충방전을 반복하면서 측정된 임피던스 결과로부터 확인할 수 있다. 대표적인 임피던스 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 이 임피던스 결과를 분석하기 위해 사용한 등가 회로를 Fig. 12의 inset에 나타내었고, 이 등가회로로 분석한 임피던스 변수들의 값을 Table 3에 나타냈다. 등가회로에서 R_s 는 양극과 기준전극 사이의 전해질 저항을 나타내며, R_1 은 복합전극내에서 도전재 입자와 스피넬 입자사이의 접촉 저항을, R_2 은 리튬 이온의 삽입과 추출반응에 대한 전극반응 저항을, Z_w 는 Warburg 임피던스를 그리고 C_{dl} 은 전류집전체와 양극사이의 전기이중층(double-layer) 캐패시턴스를 나타낸다. Q는 CPE(constant phase element)를 나타내는 CDC(circuit description code)로, $Y(\omega)=Y_0 \cdot (j\omega)^n$ 의 어드미턴스로 표현할 수 있다. Table 3에 나타낸 임피던스 변수들에서 Q_1 의 n 값이 0.9 이상의 값을 보이는 것으로 부터 R_1Q_1 쌍을 스피넬 입자와 카본

Table 3. Impedance parameters obtained with the Vulcan XC-72 loaded composite cathode

Number of cycles	R_s (Ω)	C_{dl} (Farad)	$Q_1^*(\Omega^{-1})$		R_1 (Ω)	$Q_2^*(\Omega^{-1})$		R_2 (Ω)	Z_w (Ω^{-1})
			Y_0	n		Y_0	n		
initial	3.74	0.10	1.77×10^{-5}	1.00	1.34	4.90×10^{-3}	1.00	0.40	0.43
13	3.95	0.22	9.41×10^{-6}	1.00	5.65	1.40×10^{-4}	1.00	1.58	0.11
34	3.90	0.22	1.63×10^{-5}	0.94	10.3	7.87×10^{-4}	0.81	3.61	0.08
48	3.61	0.52	1.79×10^{-5}	0.93	11.9	6.85×10^{-4}	0.61	4.38	0.07
63	3.49	0.64	1.69×10^{-5}	0.93	13.7	1.43×10^{-3}	0.69	6.03	0.07

* Q is the circuit description code representing the constant-phase element (CPE). Representation of CPE in admittance is $Y(\omega) = Y_0 \cdot (j\omega)^n$.

입자사이에서 발생하는 접촉 저항으로 해석하였다. 일반적으로 접촉저항과 같이 전기화학반응과 직접 연관이 없는 반응의 CPE는 순수한 캐패시터로 생각할 수 있고 이때의 n은 1에 근접한 값을 보이게 된다.⁶² R_2Q_2 쌍은 리튬 이온의 증간삽입·추출반응과 관계있는 저항으로 해석하였는데 이는 Q_2 의 n이 1과는 차이가 많은 0.6 이하의 값을 보였기 때문이다. 일반적으로 고체 전극에서 전하전달 반응과 관련이 있는 캐패시터는 이상적인 것으로 부터 많이 벗어나게 되는데, 이것은 고체 표면에 생성된 kink나 jag와 같은 결함, 국부적인 전하의 불균일성(inhomogeneity), 또는 조성이나 화학양론(stoichiometry)의 차이 등에 기인한다.⁶² 전하전달 반응의 n 값이 0.6 이하의 값을 보인 것은 스피넬 산화물의 용해에 의해 스피넬 입자 표면에 불균일한 반응점들이 많이 생성되었기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 13에 이러한 전극의 접촉 저항과 전극반응 저항을 충방전 횟수에 대해 나타내었다. 그림에서 보면 ketjenblack EC와 ketjenblack ECP600JD를 도전재로 사용하였을 때 초기 R_1 의 값은 거의 무시할 수 있을 정도로 작게 나타났다. 그러나 vulcan XC-72 일 때는 1.4 Ω , acetylene black 일 때는 5.6 Ω , super S black 일 때는 12.0 Ω 의 값을 보였다. 이는 도전재의 표면적이 클수록 스피넬 입자와 카본 입자사이의 접촉면적이 충분히 확보됨을 의미한다. 그러나 충방전을 계속함에 따라 접촉저항은 서로 다른 경향으로 증가하였다. 표면적이 큰 카본(ketjenblack EC와 ketjenblack ECP600JD)을 도전재로 사용한 전극은 접촉 저항이 거의 증가하지 않았으나, 표면적이 작은 카본을 도전재로 사용한 전극은 접촉저항의 증가폭이 컸다. 즉 접촉저항의 증가와 카본의 표면적은 서로 반비례하는 경향을 보였다. 표면적이 큰 카본을 도

전재로 사용한 전극은 스피넬 입자와 도전재 사이의 접촉면적이 충분히 확보되어 있기 때문에 스피넬이 용해되어도 접촉저항이 거의 증가되지 않았다. 반면에 표면적이 작은 카본을 도전재로 사용한 양극은 스피넬과 도전재 입자사이의 접촉면적이 충분하지 못하기 때문에 스피넬 산화물의 용해가 접촉저항의 증가에 커다란 영향을 미쳤다. 마찬가지로 Fig. 13(b)에 보여진 것처럼 전극반응 저항도 접촉 저항의 증가와 유사한 경향을 보였다. 충방전이 반복됨에 따라 전극반응의 저항이 증가하는 이유는 스피넬 산화

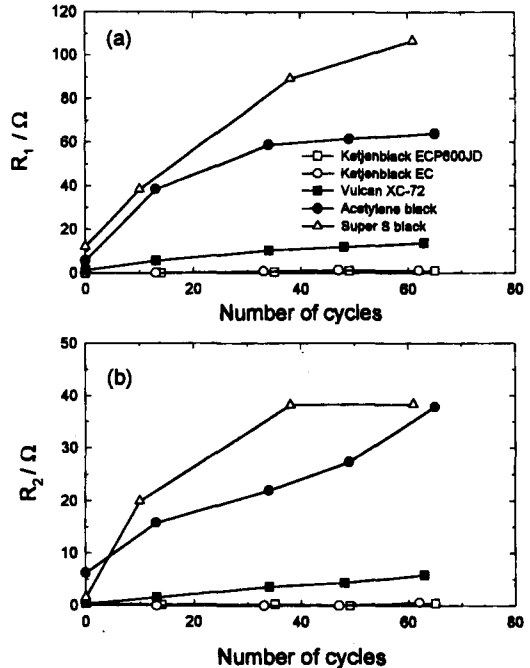


Fig. 13. Evolution of (a); R_1 and (b); R_2 with a repeated cycling. The results were obtained after deconvoluting the impedance spectra, one of which was presented in Fig. 12.

물의 용해가 역시 Li^+ 이온의 층간삽입·층간추출 반응이 일어나는 삼상계면(스피넬 입자와 카본 입자 그리고 전해질이 접촉하고 있는 계면)의 면적을 감소시키기 때문이다. 따라서 도전재의 표면적은 스피넬 산화물의 용해에 의한 활물질의 손실이라는 면과 분극에 의한 용량감소라는 양 측면 사이에 trade-off 를 통하여 최적화할 필요가 있다.

결 론

지금까지 살펴본 것처럼 하나의 전지가 우수한 충전 가역성을 보이기 위해서는 전지를 구성하고 있는 각 구성요소들이 제 기능을 충분히 발휘해야 하며 또한 서로 조화를 이루어야 한다. 따라서 활물질에 대한 연구도 이러한 관점에서 진행되어야 한다. 즉, 하나의 양극활물질이 선택되면 그에 맞는 전해질과 도전재에 대한 연구가 진행되어야 하며 또한 극판을 성형하는 방법(도전재의 함량이나 바인더의 종류 그리고 이들의 혼합방법 등)도 같이 연구되어야 한다. 먼저 스피넬 산화물을 순수하게 합성할 수 있는 전략을 수립한 후, 입자크기나 분포의 최적조건을 찾아야 한다. 예를 들어 스피넬의 입자크기가 작으면 전해질과의 반응에 의해 스피넬의 용해가 촉진되며 입자크기가 너무 크면 스피넬 산화물의 전기전도도가 작기 때문에 전극저항을 줄이기 위해 도전재의 함량을 증대시켜야 한다. 전해액은 이온전도도와 전기화학적 안정성이라는 측면에서 고려되어야 한다. Ether 계열의 용매는 카본(도전재) 표면에서 쉽게 산화되기 때문에 전기화학적 산화반응에 저항력이 큰 carbonate 계열의 용매에 fluorine이 포함되어 있는 리튬염을 사용하는 것이 전해액의 안정성면에서 유리하다. 예를 들어 EC와 DMC 또는 DEC의 혼합용매에 LiPF_6 를 리튬염으로 사용하는 것이 전기전도도와 전해액의 전기화학적 안정성 측면에서 가장 유리하다. 다만, 이 전해액을 사용하고자 할 때에는 LiPF_6 가 불순물로 존재하는 수분에 의해 쉽게 분해되어 산을 생성하고 이렇게 생성된 산은 스피넬의 용해를 촉진하므로 전해액내의 수분의 오염을 억제할 수 있는 방안이 먼저 해결되어야 한다. 도전재의 선택도 중요한 부분을 차지한다. 앞서 언급한 것처럼 스피넬 산화물의 전기전도도가 작기 때문에 전극저항에 의한 분극을 억제하기 위해서 도전재의 표면

적이나 함량을 증대시켜야 한다. 도전재의 함량을 증대시키는 방안은 양극의 에너지 밀도의 측면에서 불리하므로 함량은 고정을 시키고 표면적이 큰 도전재를 사용하는 방법이 적합하리라 생각된다. 그러나 도전재의 표면적이 증대되면 카본표면에서 일어나는 부반응도 같이 증가하기 때문에 이러한 관점에서 표면적을 최적화할 필요가 있다. 스피넬 산화물을 양극재료로 사용할 때 도전재는 보통 ketjenblack 계열을 사용하며 함량은 대략 15~20% 정도가 적당하다고 보고하고 있다. 그리고 또 하나 고려해야 되는 것이 음극재료와의 상용성이다. 음극재료로 사용되는 탄소질 재료에서 전해질이 분해되어 SEI(solid electrolyte interphase)가 형성되고 이 SEI가 탄소질 재료의 전기화학적 특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. SEI의 형성은 카본재료, 용매와 리튬염의 종류에 따라 그 특성이 서로 다른 것으로 알려져 있는데, 예를 들어 흑연질 계열의 카본은 PC를 포함한 전해질에서 부반응이 너무 심하기 때문에 사용에 제약을 받고 있다. 즉 PC를 유기용매로 사용할 때, 양극의 성능에는 문제를 야기하지 않지만 흑연질 탄소를 음극으로 채택할 때는 음극의 퇴화를 촉진하므로 이의 사용이 곤란하다.

인 용 문 헌

1. Arakawa, M.; Tobishima, S.; Nemoto, Y.; Ichimura, M. *J. Power Sources* **1993**, *43/44*, 27.
2. Yoshimatsu, I.; Hirai, T.; Yamaki, J. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2422.
3. Kock, V. R. *J. Power Sources* **1981**, *6*, 357.
4. Sony lithium ion battery performance summary *JEC Batt. Newsletter* **1994**, *2*, 31.
5. Scrosati, B. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 2776.
6. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *17*, 783.
7. Rabou, L. P. L. M.; Roskam, A. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 316.
8. Yazami, R.; Lebrun, N.; Bonneau, M.; Molteni, M. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 389.
9. Yao, C. Y.; Kao, T. H.; Cheng, C. H.; Chen, J. M.; Hurry, W. M. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 491.
10. Nohma, T.; Kurokawa, H.; Uehara, M.; Takahashi, M.; Nishio, K.; Saito, T. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 522.
11. Yamada, S.; Fujiwara, M.; Kanda, M. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 209.

12. Li, W.; Reimers, J. N.; Dahn, J. R. *Solid State Ionics* **1993**, *67*, 123.
13. Barker, J.; Koksbang, R.; Saidi, M. Y. *Solid State Ionics* **1996**, *89*, 25.
14. Dahn, J. R.; Sacken, U. von; Michal, C. A. *Solid State Ionics* **1990**, *44*, 87.
15. Hirano, A.; Kanno, R.; Kawamoto, Y.; Takeda, Y.; Yamaura, K.; Takano, M.; Ohyama, K.; Ohashi, M.; Yamaguchi, Y. *Solid State Ionics* **1995**, *78*, 123.
16. Rougier, A.; Gravereau, P.; Delmas, C. J. *Electrochem Soc.* **1996**, *143*, 1168.
17. Dahn, J. R.; Sacken, U. von; Juzkow, M. W.; Al-Janaby, H. J. *Electrochem Soc.* **1991**, *138*, 2207.
18. Ohzuku, T.; Ueda, A.; Kouguchi, M. J. *Electrochem Soc.* **1995**, *142*, 4033.
19. Tarascon, J. M.; Mckinnon, W. R.; Coowar, F.; Bowmer, T. N.; Amatucci, G.; Guyomard, D. J. *Electrochem Soc.* **1994**, *141*, 1421.
20. Thackeray, M. M.; Johnson, P. J.; Picciotto, L. A. *de Mat. Res. Bull.* **1984**, *19*, 179.
21. Hunter, J. C. J. *Solid State Chem.* **1981**, *39*, 142.
22. Pistoia G.; Wang, G. *Solid State Ionics* **1993**, *66*, 135.
23. Tarascon, J. M.; Wang, E.; Shokoohi, F. K.; Mckinnon, W. R.; Colson, S. J. *Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2859.
24. Feng, Q.; Miyai, Y.; Kanol, H.; Ooi, K. *Langmuir* **1992**, *8*, 1861.
25. Huang H.; Bruce, P. G. J. *Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L76.
26. Barboux, P.; Tarascon, J. M.; Shokoohi, F. K. J. *Solid State Chem.* **1991**, *94*, 185.
27. Chen, L.; Huang, X.; Kelder, E.; Schoonman, J. *Solid State Ionics* **1995**, *76*, 91.
28. Feng, Q.; Kanoh, H.; Miyai, Y.; Ooi, K. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 379.
29. Liu, W.; Farrington, G. C.; Chaput, F.; Dunn, B. J. *Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 879.
30. Jang, D. H.; Shin, Y. J.; Oh, S. M. J. *Electrochem Soc.* **1996**, *143*, 2204.
31. Manev, V.; Banov, B.; Momchilov, A.; Nas-salevska, A. J. *Power Sources* **1995**, *57*, 99.
32. Manev, V.; Ebner, W. In *8th International Meeting on Lithium Batteries*; Extended Abstracts, Nagoya, Japan, 1996; p 146.
33. Tarascon, J. M.; Coowar, F.; Amatucci, G.; Shokoohi, F. K.; Guyomard, D. J. *Power Sources* **1995**, *54*, 103.
34. Guyomard, D.; Tarascon, J. M. *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 222.
35. Megahed, S.; Scrosati, B. J. *Power Sources* **1994**, *51*, 79.
36. Scordari, F. In *Fundamental of Crystallography*; Giacobvazzo, C., Ed.; Oxford University Press: New York, U. S. A., 1994; p 442.
37. Thackeray, M. M.; Picciotto, L. A. de; Kock, A. de; Johnson, P. J.; Nicholas, V. A.; Adendorff, K. T. J. *Power Sources* **1987**, *21*, 1.
38. Kumagai, N.; Fujiwara, T.; Tanno, K. J. *Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1007.
39. Thackeray, M. M. J. *Electrochem Soc.* **1995**, *142*, 2558.
40. Ohzuku, T.; Kitagawa, M.; Hirai, T. J. *Electrochem Soc.* **1990**, *137*, 769.
41. Ohzuku, T.; Kato, J.; Sawai, K.; Hirai, T. J. *Electrochem Soc.* **1991**, *138*, 2556.
42. Sigala, C.; Guyomard, D.; Vebaere, A.; Piffard, Y.; Tourmous, M. *Solid State Ionics* **1995**, *81*, 167.
43. Gummow, R. J.; Kock, A. de; Thackeray, M. M. *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 59.
44. Bittihn, R.; Herr, R.; Hoge, D. J. *Power Sources* **1993**, *43/44*, 223.
45. Wang, B.; Xia, Y.; Feng, L.; Zhao, D. J. *Power Sources* **1993**, *43/44*, 539.
46. Kano, S.; Sato, M. *Solid State Ionics* **1995**, *79*, 215.
47. Bito, Y.; Murai, H.; Ito, S.; Hasegawa, M.; Toyoguchi, Y. In *Proc. of Symposium on New Sealed Rechargeable Batteries and Supercapacitors*; Barnett, B. M.; Dowgiallo, E.; Halpert, G.; Matsuda, Y.; Takehara, Z. I., Ed.; PV 93-23, The Electrochemical Society Inc.: Pennington, New Jersey, U. S. A., 1993.
48. Guohua, L.; Ikuta, H.; Uchida, T.; Wakihara, M. J. *Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 178.
49. Amine, K.; Tukamoto, H.; Yasuda, H.; Fujita, Y. J. *Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1595.
50. Thackeray, M. M.; Kock, A. de; Rossow, M. H.; Liles, D.; Bittihn, R.; Hoge, D. J. *Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 363.
51. Tarascon, J. M.; Guyomard, D. J. *Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2864.
52. Guyomard, D.; Tarascon, J. M. J. *Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 937.
53. Xia, Y.; Yoshio, M. J. *Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 825.
54. Xia, Y.; Noguchi, H.; Yoshio, M. J. *Solid State Chem.* **1995**, *119*, 216.
55. Xia, Y.; Yoshio, M. J. *Power Sources* **1995**, *57*, 125.
56. Gao, Y.; Dahn, J. R. *Solid State Ionics* **1996**, *84*, 33.

57. Gao, Y.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 100.
58. Jang, D. H.; Oh, S. M. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3342.
59. Jang, D. H.; Oh, S. M. *Electrochim. Acta*, in press.
60. Hunter, J. C. *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 142.
61. Pistoia, G.; Zane, D. In *The 12th International Seminar on Primary and Secondary Battery Technology and Application*; Deerfield Beach, Florida, U. S. A., 1995.
62. Macdonald, J. R. In *Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems*; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1987; Chap. 1-2.