

다양한 MnO_2 구조에 따른 2차전지용 $Li_xMn_2O_4$ 합성에 관한 연구

김익진, 이영훈*, 이종호*, 이재한**, 장동환**, 이경희**, 고영신***

한서대학교 재료공학과, 서산, 352-820

*한서대학교 화학과, 서산, 352-820

**명지대학교 무기재료공학과, 용인, 449-728

***서울교육대학교 과학교육과, 서울, 137-070

A study on synthesis of $Li_xMn_2O_4$ for a secondary battery with various MnO_2 structure

Ik Jin Kim, Young Hoon Lee*, Jong Ho Lee*, Jae Han Lee**, Dong Hwan Jang**, Kyong Hee Lee** and Young Shin Ko***

Department of Mats. Sci. and Eng., Hanseo University, Seosan 352-820, Korea

** Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea*

*** Department of Inorg. Mats. Eng., Myongji University, Yongin 449-728, Korea*

**** Department of Science Education, Seoul National University of Education, Seoul 137-070, Korea*

요 약 리튬 이온이 intercalation되어 스핀넬 구조를 이루고 있는 $Li_xMn_2O_4$ ($0.2 \leq x \leq 2.0$)의 구조적 특성을 X-선 회절분석과 $Li/1M LiClO_4$ propylene carbonate solution/ $Li_xMn_2O_4$ 전지에서 이들의 구조적 특징에 의한 전기화학적 특성을 연구하였다. $Li_xMn_2O_4$ 의 전기화학적 특성에 대한 조성과 반응온도의 영향은 상전이 현상과, 결정 상수 측정과 열분석에 의하여 연구하였다. 산처리 후 $Li_xMn_2O_4$ 는 거의 순수한 λ - MnO_2 구조로 상전이 되었으며 이때 격자상수 a_c 가 8.255에서 8.031 Å으로 수축되었다. $Li_xMn_2O_4$ 의 조성 범위가 $0.2 \leq x \leq 0.6$ 일 때 격자상수 8.255 Å의 단일상을 나타내며 3.9~3.7 V의 전위 평탄 영역을 나타낸다.

Abstract Specific structural properties of Li intercalation reaction into the spinel-

related manganese dioxide, $Li_xMn_2O_4$ ($0.2 \leq x \leq 2.0$), are investigated by X-ray diffractational and electrochemical studies of $Li/1M LiClO_4$ -propylene carbonate solution/ $Li_xMn_2O_4$ cell. The effect of the chemical composition and the reaction temperature on electrochemical parameter of $Li_xMn_2O_4$ are studied by the phenomena of phase-transition, analysis of crystal lattice, fine structure, and thermal analysis. Treatment of the spinel $Li_xMn_2O_4$ with aqueous acid was found to result in conversion of $Li_xMn_2O_4$ to nearly pure MnO_2 , as evidenced by a reduction in the lattice constant a_c from 8.255 to 8.031 Å. At a composition range of $0.2 \leq x \leq 0.6$ in $Li_xMn_2O_4$ the reduction proceeded in a homogeneous phase, which was characterized by a constant voltage of 3.9~3.7 V together with a lattice constant of 8.255 Å.

1. 서 론

최근 전자 산업의 발전에 의하여 이에 소모되는 전자 기술이 다양화되고 다각도로 전개되고 있는 경향이다. 전지는 에너지의 저장 차원에서 화학 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 1차전지, 2차전지, 연료 전지 및 빛 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 태양 전지 등이 있으며 이들의 능력은 전지의 수명과 사용 가능한 전압을 들 수 있다. 그밖에 전기 자동차의 전원용 전지에 사용될 수 있는 Hybrid형 전지가 있다. 이 Hybrid형 전지란 내연 기관, 2차전지, 연료 전지의 단점 즉, 내연 기관의 경우 심각한 환경 문제가 발생된다는 점, 2차전지의 경우 비교적 낮은 에너지 밀도, 연료 전지의 경우 낮은 power density와 같은 단점들을 보완하기 위하여 함께 사용하는 혼합된 형태의 에너지 저장 장치를 말한다[1]. 미국을 비롯한 선진국에서는 2000년대가 도래하면 gasoline engine과 같은 내연 기관의 사용을 전면 금지하게 되므로 환경 보전 측면에서 전기 에너지의 사용이 불가피하게 될 것이다. 그리하여, 최근에는 에너지 문제와 환경 보전 측면에서 외부에서 전기를 넣어 에너지를 저장했다가 다시 사용할 수 있는 2차전지가 주 관심의

대상이다. 2차전지에는 여러 종류가 있으나 본 연구에서 실행된 리튬 전지는 1960년을 전후로 해서 미국에서 우주용과 군수용으로 시작되었으며, 그후에 일본에서 60년대 후반부터 연구가 시작되어 1990년대에 들어서 세계 각국에서 경쟁적으로 연구되고 있다. 이와 같은 이유는 리튬 2차전지가 1차전지 또는 다른 2차전지보다 우수한 특징을 갖기 때문이며, 이 특징으로는 작동 범위가 3V 이상으로 높은 효율을 가지며, 수용액계 전지에 비해 이론 중량 에너지 밀도가 훨씬 높다 [2]. 그리고 자가 방전이 작으므로 우수한 보존성을 지닌다. 방전 전류가 작은 경우에는 10년 이상의 작동이 가능한 것으로 나타났다. 또한, 작동 온도 범위가 넓으며 약 -55~85°C에서 작동이 가능하며 내누액성이 우수한 것으로 입증되었다. 이와 같은 이유에서 고용량화, 고출력화등의 요구에 따라서 전자기기에 광범위하게 사용되고 있다[3].

그러나 리튬이 anode로 사용될 경우 충방전을 거듭함에 따라 dendritic growth를 하게 되므로 단락의 위험성 때문에 탄소를 사용하여 rooking-chair system을 구성하게 되는데 이와 같은 경우 정극 재료로는 단위 전지 전압이 높은 재료를 사용해야 하므로 전이 금속 산화물이 적합하며 이와 같은 정극

재료로는 LiCoO_2 [4,5], LiNiO_2 [6,7], LiV_2O_5 [8], LiMn_2O_4 [9,10] 등이 있다. 이 중 층상 구조를 갖는 LiCoO_2 는 전기 전도가 높고 단위 전지 전압이 높아 가장 우수한 전극 특성을 나타내지만 가격이 비싼 단점이 있고 LiNiO_2 는 제조 과정이 복잡하다.

본 연구에서는 환경 및 에너지 보전 면에서 각광받고 있는 경량화 및 고효율 가능성이 높은 리튬 무기 산화물 Cathode 재료 중의 하나인 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 합성 및 구조 분석과 전기적 특성에 관한 연구가 목적이다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 MnO_2 (Junsei Chemical Co. Ltd., Japan)는 순도가 98.23%이었으며, Li_2CO_3 (Junsei Chemical Co. Ltd., Japan)는 순도가 98.7%이었다. 분말 시료의 조성은 Mn의 몰 비를 2로 고정하고 Li의 몰 비를 0에서 2까지 0.2 단위로 하여 변화시켰다. 칭량한 시료는 24시간 동안 알루미늄 구석을 사용하여 Ball milling 하였다. 혼합시에는 Li와 Mn의 수화와 산화를 방지하기 위해 에탄올을 사용하였으며, 건조된 분말은 공기중에서 650°C에서 6시간 동안 예비 열처리 후에, 공기중에서 750, 850, 950°C에서 48시간 동안 열처리하여 Fig. 1과 같이 합성하였다.

Li이온이 Host인 MnO_2 에서 deintercalation 되었을 때의 MnO_2 구조를 $\lambda\text{-MnO}_2$ 라 하는데 [11,12], 이 합성된 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에서 Li이온이 방전되는 효과를 알아보기 위하여 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 를 산처리 하였다. 산처리 방법은 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 15 g을 칭량하여 400 ml의 증류수에 넣어, H_2SO_4 (Oriental chemical Ind. Korea) 용액을 pH가 2가 될 때까지 첨가하여 교반한다.

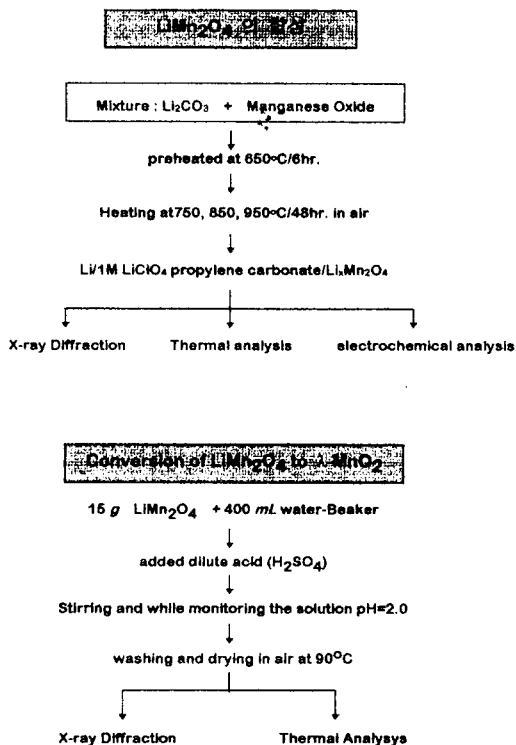


Fig. 1. Schematic of experimental procedure for $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ synthesis and conversion by $\lambda\text{-MnO}_2$.

교반하는 조건은 40분간 25°C에서 하였다.

조성과 합성온도에 따른 결정상의 전이 및 구조와 산처리 후의 결정 구조와 구조 변화를 알아보기 위해 XRD(XD-D1, Shimadzu, Japan)와 Rigaku, TAS-100으로 1000°C(5°C/min)까지 열분석(DTA)을 하였다.

또한 합성된 LiMn_2O_4 전극을 제조한 후 이러한 전극에서의 리튬 intercalation 반응에 대한 전기 화학적 특성을 알아보려고 Li/1M LiClO_4 propylene carbonate/ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cell에 대하여 galvanostatic intermittent 충전 실험을 행하여 리튬 함량이 변함에 따라 상 전이에 따른 결정 구조 변화와 전기 화학적 특성을 규명하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리에 따른 MnO₂ 구조 변화

MnO₂와 그의 화합물들은 그 구조에 있어서 매우 다양한 형태로 존재하며 구조의 구성 요소로서 다른 이온들을 포함할 수 있는 구조를 가지고 있다. 순수한 MnO₂ 종류인 β-MnO₂(pyrolusite)와 ramsdelite, 그리고 α-MnO₂, δ-MnO₂, γ-MnO₂ 등과 같은 것들의 구조는 대략 중앙의 Mn(IV) 원자와 산소 원자들로 이루어진 팔면체 구조를 이루며 대부분의 구조가 여러가지 방법으로 서로 연결된 edge-linked manganese-oxygen 팔면체들의 parallel chain 형태로 이루어져 있다[11]. Fig. 2는 공기 중에서 다양한 열처리에 따른 MnO₂ 상전이의 X-ray pattern이다. 열처리 온도는 공기 중에서 350, 450, 550, 650, 750, 850, 950°C에서 48시간 동안 열처리하였다.

이러한 열처리 온도에서 알 수 있듯이

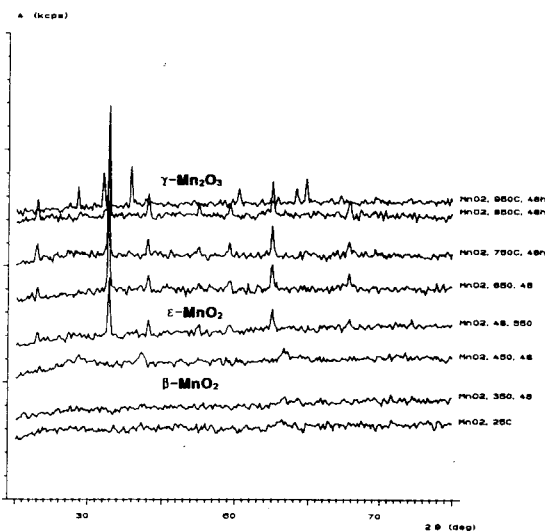


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of MnO₂ heat treated at various temperature in air.

550°C에서 48시간 동안 열처리했을 때 결정성이 증가함을 알 수 있다. 열처리 결과에 의한 MnO₂ 구조 변화를 Table 1에 나타내었다.

상온과 450°C 온도영역에서는 단일 통로(single chain)의 β-MnO₂(pyrolusite) 구조를 나타내며 550°C에서 850°C 온도 영역에서는 β-MnO₂상에서 변형된 복합통로 구조를 갖는 ε-MnO₂ 단일상을 나타낸다. 950°C에서는 hausmannite(Mn₃O₄)과 X-선 회절 pattern이 유사한 고온 안정형의 γ-Mn₂O₃(bixbyte, tetragonal) 구조를 나타낸다.

3.2. 열처리 및 조성에 따른 Li_xMn₂O₄의 구조 변화

Li_xMn₂O₄구조는 Fig. 3에서와 같이 산소가 octahedron을 이루어 array를 형성함으로써 결정 구조를 이루고 망간은 전체 32개의 octahedral 자리의 반인 16d에 채워지며, Li은 전체 64개의 tetrahedral 자리의 반인 8a에 intercalation하게 된다[13].

일반적으로 산화물이나 황화물의 경우 Li은 octahedral 자리를 차지하는데 반하여 Li_xMn₂O₄ 전극 내부에서는 tetrahedral 자리를 채우게 된다. Octahedral 자리와 tetrahedral 자리의 반경이 각각 0.66 Å과 0.38 Å임에 비해 리튬 이온의 반경이 0.74 Å이므로 입자 크기의 측면에서 볼 때 octahedral 자리에 리튬이 intercalation에 하는 것이 유리해 보이지만, 실제 8a의 tetrahedral 자리의 주위엔 항상 16c의 octahedral 빈 공간이 존재하므로 8a의 공간이 flexible하게 되어 intercalation에 큰 제약이 없을 뿐만 아니라 16c의 octahedral 자리에 리튬이 채워질 경우 망간과의 정전기적 척력이 매우 강하게 작용하므로 8a의 tetrahedral 자리에 intercala-

Table 1
Changes of structure of MnO₂ after heat treatment

Temperature (°C)	25	350	450	550	650	750	850	950
Structure of type	β -MnO ₂	β -MnO ₂	β -MnO ₂	ϵ -MnO ₂	ϵ -MnO ₂	ϵ -MnO ₂	ϵ -MnO ₂	γ -MnO ₂

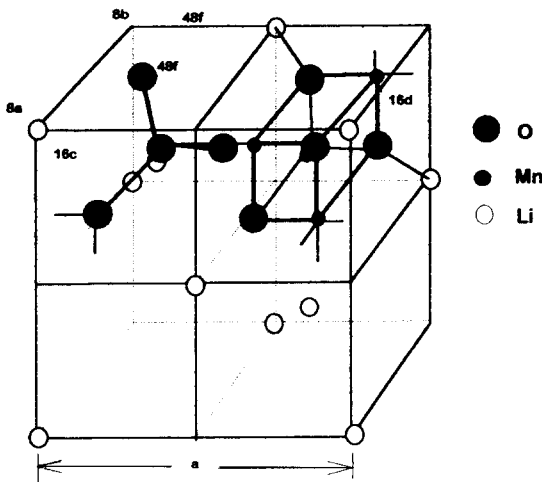


Fig. 3. Schematic diagram of LiMn₂O₄ having a cubic spinel structure with a space group Fd3m [13].

tion 된다.

Li의 함량이 0.2에서 1.6일 때 Space group Fd3m의 cubic상을 나타냈으며, 1.8~2.0일 때 tetragonal상을 나타내었다. 이는 리튬이 intercalation함에 따라 망간의 산화수가 4에서 3으로 환원하게 되는데, 평균 산화수가 3.5이하인 경우 Jahn-Teller distortion이 발생하고 그에 따라 결정 구조가 바뀌게 된다 [14]. Table 2는 조성 범위와 합성 온도에 따른 Li_xMn₂O₄의 격자 상수 값(a_c)을 나타낸다.

조성범위가 0.2 ≤ x ≤ 0.4에 750°C에서 48시간 열처리된 상의 격자 상수값(a_c)은 8.2267

Å을 나타내고 조성 범위가 0.8 ≤ x ≤ 1.2일 때 격자 상수 값(a_c)은 8.239 Å으로 팽창되었으며 결정구조는 cubic을 나타낸다. 850°C에서 열처리시 조성범위가 0.2 ≤ x ≤ 0.4에서 cubic구조에 격자상수 a_c는 8.226으로 750°C에서 열처리한 Li_xMn₂O₄와 같으며 950°C에서 열처리할시 0.2 ≤ x ≤ 0.4 조성 범위에서 격자 상수 값 a_c은 8.225 Å으로 intercalation된 Li의 함량이 증가함에 따라 격자 상수가 팽창됨을 알 수 있다.

조성이 1.4 ≤ x ≤ 2.0일 때 Li_xMn₂O₄ 결정구조는 cubic에서 tetragonal 구조로 상전이 되었으며 전 열처리 온도에서 격자상수는 a₁와 c₁축이 각각 5.950~6.129 Å와 9.100~9.489 Å를 나타낸다.

Fig. 4는 Li_xMn₂O₄ Cubic상의 주 peak인 (311)면의 상대강도가 Li의 함량이 증가함에 따라 상전이되므로 조성범위가 1.4 ≤ x ≤ 2.0에서 점차적으로 감소함을 나타내며 Fig. 5는 상대적으로 같은 조성범위에서 tetragonal상의 주peak인 (400)면의 상대강도 값이 증가함을 알 수 있다.

3.3. 산처리 후의 Li_xMn₂O₄의 구조 변화

본 연구에서는 LiMn₂O₄에 황산을 첨가시켜 ion exchange를 통해, LiMn₂O₄ → λ-MnO₂ + [Li₂O + MnO]와 같이 λ-MnO₂를 제조하였다. 즉 이때 aqueous acid에서 spinel-type

Table 2

Evolution of the structure of the lattice as a function of X in Li_{1-x}Mn₂O₄ at 750°C, 850°C and 950°C for 48 hr.

Temperature	X	Structure type	Lattice constant (Å)
750°C	0.2~0.4	Cubic	a=8.226
	0.6~0.8	Cubic	a=8.235
	1.0~1.2	Cubic	a=8.239
	1.4~2.0	Tetragonal	a=5.75 c=9.145
850°C	0.2~0.4	Cubic	a=8.226
	0.6~0.8	Cubic	a=8.228
	1.0~1.2	Cubic	a=8.239
	1.4~2.0	Tetragonal	a=6.129 c=9.489
950°C	0.2~0.4	Cubic	a=8.224
	0.6~0.8	Cubic	a=8.227
	1.0~1.2	Cubic	a=8.230
	1.4~2.0	Tetragonal	a=5.963 c=9.10

LiMn₂O₄는 LiMn₂O₄의 structural framework를 그대로 유지하면서 octahedral sites에 있는 Mn은 그대로 남아 있으면서 tetrahedral sites의 모든 Li은 거의 제거되어 spinel구조 LiMn₂O₄가 순수한 MnO₂로 전환된다.

이러한 과정을 거쳐 생성되는 물질을 λ-MnO₂(cubic Fd3m, a_c=8.029 Å)라 하며 격자 상수 a_c가 Table 3에서와 같이 각각의 조성별로 8.255~8.2573 Å로부터 6.071~8.0235 Å으로 감소되는 사실로 알 수 있듯이 Lattice의 수축에 의한 것으로 알 수 있다. 이러한 현상은 실제 전지 응용시 Li이온이 방전되는 효과를 나타낸다.

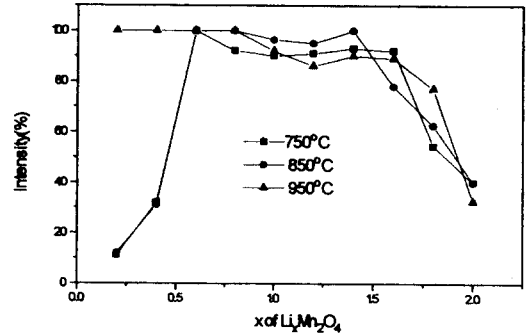


Fig. 4. The ratios of peak intensity of (311) vs. Li_xMn₂O₄ Composite (750, 850, 950°C for 48 hr).

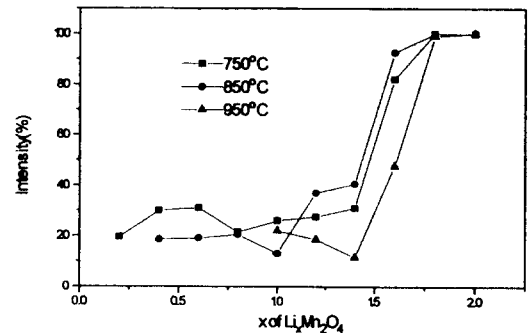


Fig. 5. The ratios of peak intensity of (400) vs. Li_xMn₂O₄ composite (750, 850, 950°C for 48 hr).

Fig. 6는 순수한 MnO₂와 950°C에서 48시간 합성한 LiMn₂O₄를 산처리한 후 제조한 λ-MnO₂(Li₀Mn₂O₄)와 LiMn₂O₄, Li₂Mn₂O₄의 X-선 회절결과이다. 산처리한 후 λ-MnO₂의 상대강도는 다소 차이가 있으나 LiMn₂O₄의 주 피크인 (311), (400), (511)와 (440)가 일치하며 Li₂Mn₂O₄에서는 tetragonal Li₂Mn₂O₄의 주 피크인 (400)면을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 순수한 MnO₂와 850°C에서 48시간 합성한 LiMn₂O₄를 산처리한 후의 열분석(DTA)곡선이다. 100°C에서 400°C의 넓은 온도 영역에서의 발열 피크는 β-MnO₂ 구조

Table 3

Evolution of the structure of the lattice as a function of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ at 850°C for 48 hr. in untreated and acid treatment

X	Untreated		Acid treatment	
	Structure type	Lattice constant(\AA)	Structure type	Lattice constant (\AA)
0.2	Cubic	$a=8.225$	Cubic	$a=8.021$
0.4	Cubic	$a=8.226$	Cubic	$a=7.867$
0.6	Cubic	$a=8.228$	Cubic	$a=6.642$
0.8	Cubic	$a=8.229$	Cubic	$a=6.071$
1.0	Cubic	$a=8.239$	Cubic	$a=8.0215$
1.2	Cubic	$a=8.2573$	Cubic	$a=8.0235$
1.4~2.0	Tetragonal	$a=5.963$ $c=9.10$	Tetragonal	$a=5.265$ $c=9.735$

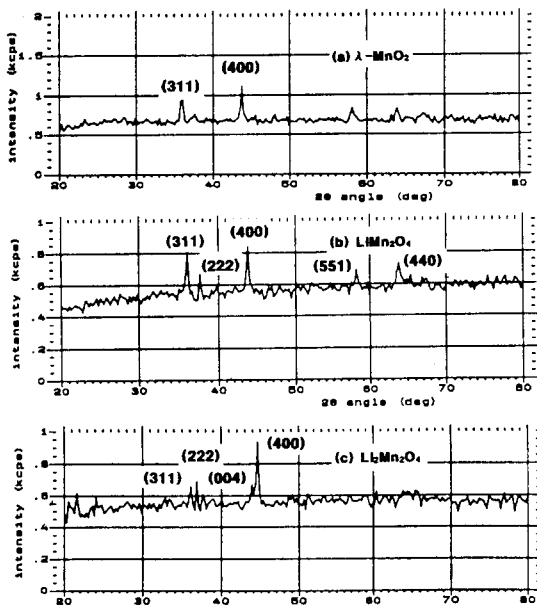


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of (a) $\lambda\text{-MnO}_2$ resulting from pH 2 acid treatment of (b) $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$ and (c) $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$.

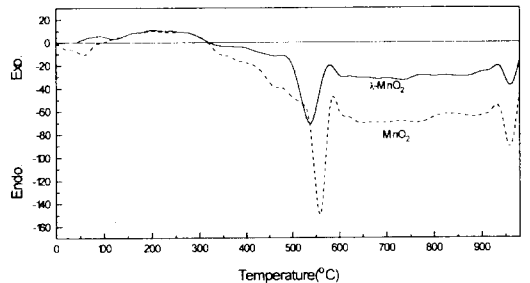


Fig. 7. DTA curves of the MnO_2 at 950°C for 48 hr and $\lambda\text{-MnO}_2$ resulting from pH 2 acid treatment of LiMn_2O_4 .

를 나타내며 $540\sim 600^\circ\text{C}$ 온도 영역에서의 강한 흡열 피크는 $\beta\text{-MnO}_2$ 가 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 로 상전이됨을 나타낸다. $940\sim 950^\circ\text{C}$ 영역에서의 흡열 피크는 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 구조가 고온 안정형 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 로 상전이됨을 열분석과 X-선 회절 분석 결과로부터 확인할 수 있다.

3.4. 전극제조 및 전지적 특성

전해질은 1 M의 LiClO₄(Aldrich)가 용해된 propylene carbonate 용액을 사용하였고 리튬 salt로 사용된 LiClO₄는 110°C에서 24시간 건조처리 하였다. 기준전극과 보조전극은 모두 순도 99.99%의 금속리튬 foil을 사용하였으며 glove box내에서 일정 전류를 이가 및 단락을 반복하면서 potential변화를 측정하여 Li의 함량에 따라 전지적 특성을 관찰하였다.

Fig. 8은 Li/1M LiClO₄ propylene carbonate/Li_xMn₂O₄ 전지에 대해 10시간 일정전류로 방전하면서 potential V를 측정한 곡선을 나타낸다.

750°C와 850°C에서 48시간 합성한 Li_xMn₂O₄의 함량이 0.2 ≤ x ≤ 0.8 영역에서는 3.9~3.7 V의 평형전위를 나타내며 950°C에서 합성된 Li_xMn₂O₄의 평형전위는 전 범위에서 낮은 값을 나타낸다. 이때의 Li_xMn₂O₄의 격자상수는 Table 2에서와 같이 a_c = 8.225~8.229이며 이는 cubic spinel LiMn₂O₄(a_c = 8.24 Å)을 나타낸다. 이때 산처리에 의하여 리튬이 빠져나간 상태인 λ-MnO₂의 격자상수 a_c는 7.869~6.071 Å로 격자상수값이 많이 수축된 상을 나타낸다. 1.0 ≤ x ≤ 1.8 조성

범위에서는 750°C와 850°C에서 3.2~2.9 V, 950°C에서는 3.0~2.65 V의 전위평탄영역을 나타내며 방전 후 격자상수 a₁는 5.265이고 a_c는 9.735 Å이다.

4. 결 론

2차 전지용 Li_xMn₂O₄의 합성 및 구조 분석에 대한 결론은 다음과 같다.

1) 출발 원료의 하나인 MnO₂의 열처리에 따른 상전이는 β-MnO₂에서 ε-MnO₂, γ-Mn₂O₃로 변환다.

2) Li_xMn₂O₄의 structure type은 조성에 따라 변하며, 반응온도 750°C~950°C 범위에서 Li의 함량이 0.2~1.2일 때 cubic structure(a = 8.226~8.239 Å)를 나타내며, Li의 함량이 1.4~2.0일 때 tetragonal structure(a₁ = 5.75~6.129 Å, c₁ = 9.10~9.489 Å)를 나타낸다.

3) 산처리 후 cubic 상을 나타내는 Li_xMn₂O₄(x = 0.2~1.2)의 격자 상수 a는 산처리전의 값인 8.225~8.2573 Å보다 감소한 6.071~8.0258 Å 값을 나타내며, tetragonal상을 나타내는 Li_xMn₂O₄(x = 1.4~2.0)의 격자 상수 a₁는 산처리 전의 값인 5.963 Å에서 산처리 후의 값인 5.265 Å으로 감소하며, 격자 상수 c₁는 산처리 전의 값인 9.10 Å에서 산처리 후의 값인 9.735 Å으로 증가함을 나타내고 있다.

4) Li 조성 범위가 0.2 ≤ x ≤ 0.6일 때 Li_xMn₂O₄의 격자 상수값 a_c는 8.226 Å으로 단일상을 나타내며 이때 3.9~3.7 V의 전위평탄 영역을 나타낸다.

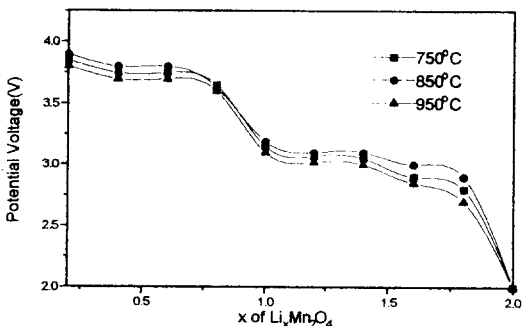


Fig. 8. Voltage curves of Li_xMn₂O₄ at 25°C (a) 750°C, (b) 850°C and (c) 950°C.

감사의 글

본 연구는 1994년도 학술진흥재단의 공모 과제 연구비에 의하여 연구되었음에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] C.D.S. Turk, Modern Battery Technology, Ellis Horwood Limited (1991).
- [2] K.M. Abraham and M. Salomon, Primary and Secondary Lithium Battery, Battery Division, Proceedings 91-93 (1991).
- [3] J.P. Gabano et al. (Academic Press, 1983) pp. 169-210.
- [4] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman and J.B. Goodenough, Mat. Res. Bull. 15 (1980) 783.
- [5] J.N. Reimers and J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2091.
- [6] J.R. Dahn, U.V. Sacken, M.W. Juskow and H. Al-Janaby, J. Electrochem. Soc. 138(8) (1991) 2207.
- [7] T. Ohzuku, A. Ueda and M. Nagayama, J. Electrochem. Soc. 140 (7) (1993) 1682.
- [8] A. Hooper et al., J. Power Sources (1984) 1133.
- [9] G. Pistoia and D. Zane, The twelfth International Seminar on Primary and Secondary Battery Technology and Application. (1995).
- [10] J.M. Tarascon and D. Guyomard, Electrochim. Acta 38 (1993) 1221.
- [11] J.C. Hunter, J. Solid State Chem. 39 (1981) 142.
- [12] M.M. Thackeray et al., J. Power Sources 26 (1989) 355.
- [13] W.J. Macklin et al., J. Power Sources 34 (1991) 39.
- [14] A.R. West, Basic Solid State Chemistry, Prog. Wiley, (1991) 97.