

자전연소합성법을 이용한 리튬이차전지용 양극활물질 LiCoO_2 의 제조 및 특성

류명한 · 이종현* · 원창환[†] · Hayk H. Nersisyan**

충남대학교 금속공학과

*한국원자력연구소

**충남대학교 금속응고신소재연구소

(2004년 2월 26일 접수; 2004년 3월 26일 승인)

Synthesis and Characteristics of LiCoO_2 Powders Prepared by SHS Process

Myung Han Ryu, Jong Hyun Lee,* Chang Whan Won,[†] and Hayk H. Nersisyan**

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

**Rapidly Solidified Materials Research Center, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received February 26, 2004; Accepted March 26, 2004)

초 록

균일하게 혼합된 LiNO_3 와 Co 금속분말을 알곤 분위기 하에서 SHS 공정으로 리튬이차전지용 양극활물질인 LiCoO_2 분말을 합성하였다. 여러 가지 반응변수에 따라 제조된 분말의 특성과 전기화학적 특성평가를 수행하였는데, 반응온도 및 속도와 제조된 분말의 입도는 각각 Li/Co 몰비와 시료의 냉각속도 변화로 제어 가능하였다. Li/Co 몰비가 1.05일 때 최대 방전용량인 145 mAh/g을 나타냈으며, 10회 충·방전 실험 후 6.4%의 낮은 용량감소를 갖는 비교적 안정된 cycling 특성을 보였다.

ABSTRACT

LiCoO_2 as the cathode activity material for lithium secondary battery was prepared from a homogeneously mixed powder of LiNO_3 /Co by SHS process under argon gas. The characteristics of powder including electrochemical properties were investigated according to various reaction conditions. The reaction temperature/velocity and the size of LiCoO_2 were controlled by Li/Co molar ratio and a cooling rate of the specimen, respectively. The maximum discharge capacity was 145 mAh/g on 1.05 Li/Co molar ratio and the relatively stable cycling characteristic with 6.4% of capacity fading was obtained after 10th charging-discharging test.

Key words : LiCoO_2 , SHS process, Discharge capacity

1. 서 론

현재 가장 일반적으로 이용되고 있는 LiCoO_2 의 제조법에는 고상법을 들 수 있으며, 그 외에 spray-drying법, 졸겔법(sol-gel process), 공침법(coprecipitation process), 수열합성법(hydrothermal synthesis process)등에 대한 공정 연구가 활발히 진행중이다. 특히 가장 기초적인 세라믹 제조법인 고상법의 경우 precursor를 혼합한 후 소성하는 반복 공정으로서 대량생산에는 유리하지만,¹⁾ 소성 시간이 길고, 반응온도가 700-900°C 이상으로 매우 높아 에너지가 많이 소비되는 단점을 가지고 있다. 또한 졸겔법과 같은 저온 액상반응법은 고상법에 비해 반응시간이 짧으면

서도 입도분포가 균일하고 물리화학적 물성 조절이 용이하다는 장점이 있지만,²⁾ 소성을 해야 하며 공정이 복잡하고 값비싼 용매를 사용한다는 문제점이 있다.

자전연소 고온합성법(SHS; Self-propagating High-temperature Synthesis)³⁻⁷⁾은 분말상의 혼합물을 적당한 점화원으로 점화시키면 최초 반응된 시료에서 다음 반응에 필요한 충분한 발열반응을 일으키면서 스스로 반응이 진행되어 원하는 각종 소재를 합성하는 방법이다. 이 방법은 고온 반응로가 필요없고, 추가의 열원이 필요하지 않다. 또한 장치가 간단하여 설비비가 적게 들고 제조공정이 비교적 단순하여 다른 제조공정에 비해 매우 경제적인 방법으로 알려져 있다.

본 연구에서는 자전연소 고온합성법을 이용하여 LiCoO_2 의 제조를 위한 최적 조건 및 반응기구를 규명하고, 합성된 LiCoO_2 분말의 전기적 특성을 평가하여 리튬이온 이차전지의 정극재료로 사용될 수 있음을 보이고자 하였다.

[†]Corresponding author : Chang Whan Won
E-mail : cwwon@cnu.ac.kr
Tel : +82-42-821-6587 Fax : +82-42-822-9401

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 출발물질은 LiNO₃(Kanto, 99.95%) 과 Co 금속분말을 사용하였으며 이 분말들을 소정의 몰비로 칭량한 다음 polyethylene bottle(H: 200 mm, Φ: 90 mm)에 장입한 후 지르코니아 볼을 이용하여 볼밀(ball mill)에서 200 rpm의 속도로 약 6시간 건식 혼합한 후 진공 건조기(Vacuum dry oven, JISICO Co.)에서 50°C에서 12시간 건조하였다.

연소반응기의 재질은 SUS316을 사용하였다. 내부 부피는 5 l로 내부에 걸리는 최대 압력은 250 atm이 되도록 설계되었다. 반응기 내부는 vacuum pump와 in-gas valve가 장착되었고, 반응기 외부에는 내열·내압유리가 부착되었다. 또한 시편을 접화시키기 위하여 Ni-Cr wire를 내부에 설치하였다. 한편 연소반응기의 하부에는 1 cm 간격으로 2개의 열전대를 설치하여 연소반응의 온도 및 연소과 전파 속도를 측정하였다. 혼합된 분말은 SUS316으로 제조된 원기둥형 및 반원기둥형의 반응 mold에 장입되었고, 시료가 장입된 mold를 반응기내에 장착하여 내부를 진공상태로 유지한 다음, 압력변화가 반응 생성물에 미치는 영향을 확인하고자 1~100 atm의 압력으로 Ar gas가 주입되었다. 직경 0.05 cm의 Ni-Cr wire를 이용하여 시편위에 장착된 Ti와 C가 혼합된 ignition powder를 접화시켰다. 본 실험에서는 Li/Co의 몰비에 따른 영향을 확인하기 위하여 1~1.3까지 변화시켜 반응하였으며, 반응 mold의 부피를 12.6~1846.3 cm³ 사이에서 변화시켜 반응용기의 부피에 따른 반응성 및 반응 생성물에 미치는 영향을 찾고자 하였다. 또한 열처리 시간에 따른 반응 생성물의 변화를 관찰하기 위하여 자전연소 합성된 LiCoO₂를 전기로에서 4~12시간동안 열처리한 후 roll mill를 이용하여 1차 분쇄하였다. 또한 cell 전극구성에 필요한 미세 분말을 얻기 위하여 Pulverizer를 사용하여 10 μm 이하로 2차 분쇄하여 최종 분말을 얻을 수 있었다.

합성된 분말 및 열처리된 분말의 결정상을 확인하기 위하여 XRD (SIEMENS사 Model: D5000)를 이용하였다. X-ray 분석시 40 kV, 30 mA 조건에서 CuKα 타겟을 사용하였으며, scan 속도는 3°/min였고 15~80°의 2θ 범위에서 측정하였다. 또한 합성된 분말의 입자 형상과 크기를 관찰하기 위해 Scanning Electron Microscopy (SEM, JEOL Co. Model: JSM-5410)를 사용하였으며 입도분석기(Lazer type, LMS-30)을 이용하여 입도분포를 분석하였다.

본 실험에서는 전기화학적 특성을 분석하기 위해 코인셀(coin cell)을 구성하였다. 그리고 working electrode로 SHS 법에 의해 합성된 LiCoO₂와 상용 LiCoO₂(Ray-tech사, Korea)를 각각 이용하였고, counter electrode와 reference electrode로는 Li foil을 사용하였다. 전해질은 Ethylene Carbonate (EC)와 Dimethyl Carbonate (DMC)를 1:1의 부

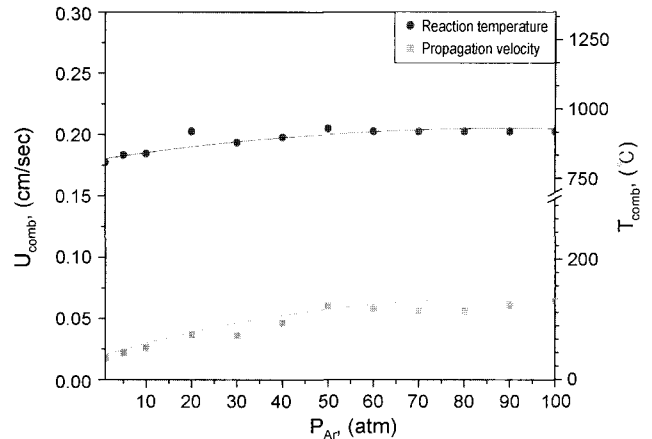


Fig. 1. Variations of T_{comb} and U_{comb} of LiCoO₂ synthesized by SHS process at different Ar pressure; Li : Co=1 : 1.

피비로 섞은 용매에 1 M LiPF₆을 녹인 용액을 사용하였다. 코인셀의 제조는 Ar gas로 충전되어 수분이 1 ppm 이하로 존재하는 glove box 내의 실온에서 진행되었다. 제작된 cell의 충·방전 시험은 정전류 인가법(galvanostatic mode)으로 battery cyler(WBCS3000, WonATech)를 이용하여 3.0~4.3 V의 영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응기 초기압력 및 열처리에 따른 영향

Fig. 1은 2.5 μm 평균 입자크기를 갖는 Co와 LiNO₃를 사용하여 연소반응시켰을 때 반응온도 및 반응속도를 나타낸 것이다. 이때 Li/Co 몰비를 화학양론적 조성인 1.0으로 고정시킨 후 반응기 내부 초기압력을 1~100 atm으로 변화시켜 실험을 수행하였다. 5 atm 이상의 압력에서는 전반적으로 초기압력이 증가할수록 반응온도 및 반응속도가 증가하는 경향을 보이다가 50 atm 부근에서 증가속도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 초기 내부 압력의 영향이 두 가지 방향으로 나타나는 것으로 설명될 수 있는데, 처음에는 초기압력이 증가할수록 열손실의 가장 큰 원인인 반응물드 내부에서 발생하는 NO gas를 억제시켜 단일반응온도와 반응영역을 증가시킨 것으로 추정된다. 또한 50 atm 이상으로 압력을 증가시켰을 경우 반응온도 및 반응속도의 증가속도가 감소하는 경향은 가스의 압력이 증가함에 따라서, Ar gas의 밀도가 높아져 gasless 반응에서는 관계없던 Ar gas의 열전도와 대류의 영향이 증가하여 시료표면에서의 열손실이 증가하는 것으로 보인다. 하지만 이런 열전도와 대류의 영향이 NO gas를 억제하여 나타나는 영향보다 상대적으로 작기 때문에 전체적으로는 반응온도와 반응속도가 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 반응기 내부의 Ar gas 압력을 변화시켜 합성

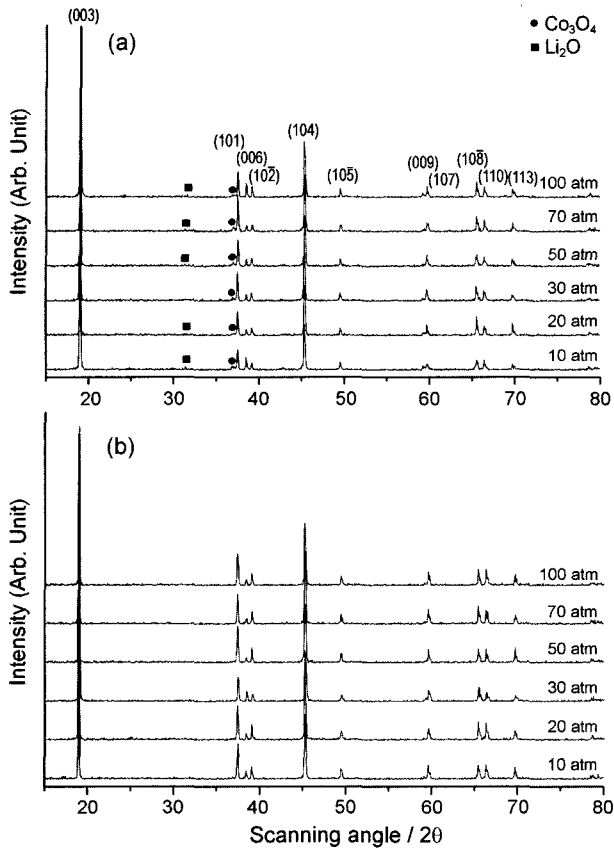


Fig. 2. XRD patterns of LiCoO₂ synthesized by SHS process at different Ar pressure; Li : Co=1 : 1. (a) before heat treatment and (b) after heat treatment at 800°C for 10 h.

한 LiCoO₂ 분말과 이를 열처리한 분말의 XRD (X-Ray Diffraction) 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에서 자전연소합성된 LiCoO₂ 분말은 19° 근방에서 (003) main peak 가 뚜렷하게 관찰되는 것으로 보아 층상구조가 잘 발달되어 있음을 나타내고 있으나, 36° 근방에서 미반응 Co₃O₄ 가 발견되었다. 또한 XRD 데이터 상에서는 미세하여 쉽게 detection이 되지 않지만 33° 부근에 Li₂O가 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 자전연소 고온반응법의 특성상 빠른 반응속도로 인하여 Li⁺이 확산될 시간이 부족하기 때문인 것으로 판단된다. 생성물 내에 함유된 미반응 Co₃O₄ 는 800°C의 추가적인 열처리를 통하여 제거될 수 있었는데 그에 대한 X-ray 회절패턴을 Fig. 2(b)에 나타내었다.

Fig. 3은 Ar gas의 압력을 50 atm으로 하여 반응한 후 최적의 열처리 시간을 알기위해 800°C에서 각각 4, 6, 8, 10, 12시간 열처리하였을 경우의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)를 보면 8시간까지의 열처리 시간을 주었을 때는 미반응 Co₃O₄가 존재하였으나, 10시간 이상을 열처리하였을 때 단일상의 LiCoO₂를 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 3(b)는 Fig. 3(a)의 37° 부근에서 관찰되는 peak를 확대한 것으로서 Co₃O₄가 열처리 시간이 증가할

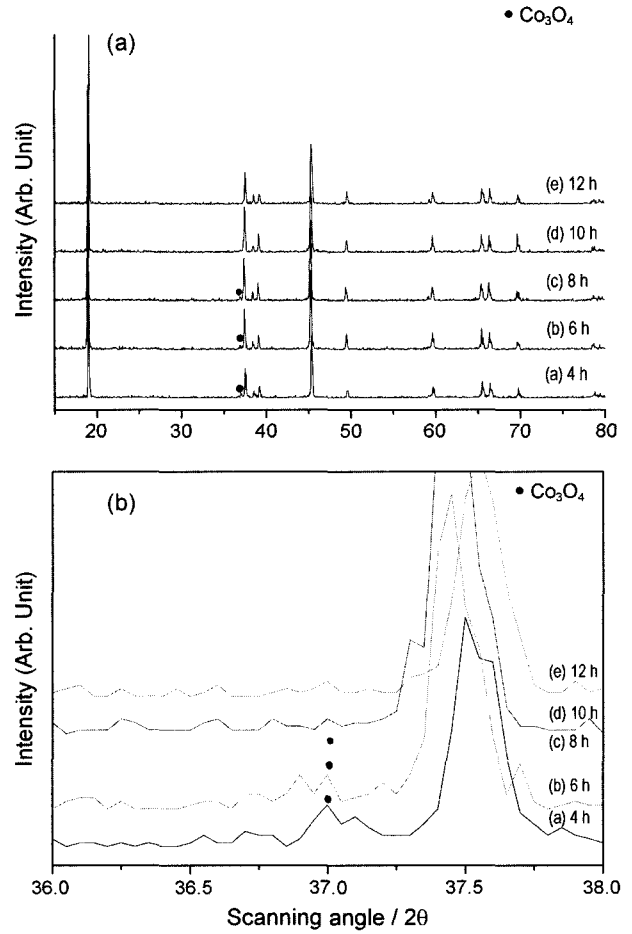


Fig. 3. XRD patterns of LiCoO₂ synthesized by SHS process, according to different heat treatment time at 800°C; Li : Co=1 : 1, P_{Ar}=50 atm. (a) full scale patterns and (b) magnified patterns in the range of 36 – 38°.

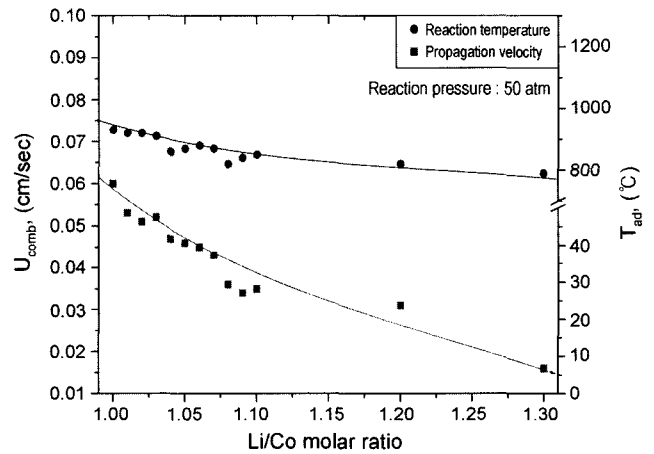


Fig. 4. Variations of T_{comb} and U_{comb} of LiCoO₂ synthesized by SHS process at different Li/Co molar ratio; P_{Ar}=50 atm.

수록 상대 강도값이 감소하여 열처리를 10시간 이상 하였을 때는 상당히 낮은 peak가 관찰되었다.

3.2. Li/Co 몰비에 따른 영향

Fig. 4는 반응기 내부의 초기압력을 50 atm으로 고정시키고, 직경 3 cm의 반응 mold에서 Li/Co의 몰비를 1~1.3까지 변화시켜 자전연소 합성하였을 때의 반응온도 및 반응속도 변화를 나타낸 것이다. 몰비가 증가하면서 반응온도와 반응 속도가 점차적으로 감소하는 경향을 관찰할 수 있었는데 이는 화학량론적인 양 이상의 Li-compound가 희생제 역할을 하기 때문인 것으로 생각되어진다. 즉, 반응시 Ni-Cr wire의 부족한 점화열을 보충하기 위해 사용한 ignition powder 부근에서 발생하는 높은 점화열에 의해 Li⁺가 증발하므로 이를 보정하기 위한 목적으로 과잉의 LiNO₃가 첨가되어진다. 그런데 이 과잉으로 첨가되어진 LiNO₃는 반응이 종료될 때까지 액상으로 존재하게 되며 반응열의 연소파 전파 경로에 장애물 역할을 하여 반응온도를 낮추고 또한 그로 인해 반응속도가 감소되는 것으로 생각되어진다. 연소합성 반응중 액상형성에 의한 연소반응온도 및 전파속도의 감소는 Ta₂O₅-Mg/NaCl system에서 잘 설명되어 있으며,⁸⁾ 본 계에서도 동일한 기구가 적용된 것으로 판단된다.

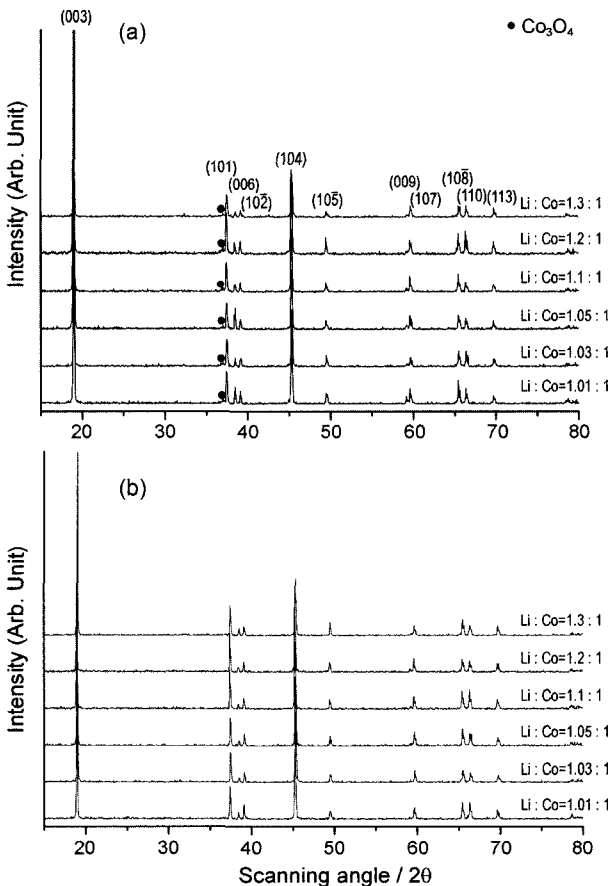


Fig. 5. XRD patterns of LiCoO₂, synthesized by SHS process, at different Li/Co molar ratio; P_{Ar}=50 atm. (a) before heat treatment and (b) after heat treatment at 800°C for 10 h.

Fig. 5는 Li/Co의 몰비 변화에 따른 XRD (X-Ray Diffraction) pattern로서 미반응 Co₃O₄가 존재하는 것이 관찰되었다. 이는 자전연소 고온합성법의 특징인 빠른 반응속도에 기인한 결과로 추정된다. 즉, Li/Co 몰비가 증가되더라도 반응속도가 리튬의 확산시간보다 매우 짧기 때문에 미반응 Li-compound의 양만 증가될 뿐 Co₃O₄는 감소되지 않는 것으로 생각되어진다. Fig. 5(b)는 동일한 시료를 10 시간동안 열처리한 후 얻은 XRD pattern으로서 역시 미반응 Co₃O₄가 추가적인 열처리과정을 통하여 용이하게 제거되어질 수 있음을 보여준다.

Fig. 6은 50 atm의 Ar gas 분위기에서 Li/Co 몰비를 1~1.3까지 변화시켜 자전연소 고온합성한 분말의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 일반적인 세라믹 제조법인 고상법(Double sintering method)으로 합성한 LiCoO₂에서는 일반적으로 몰비증가와 열처리 온도에 따라 입도가 증가하는 것이 알려져 있다.¹⁾ 본 실험에서도 몰비가 증가함에 따라 입자 크기가 다소 증가하였지만, 전반적으로 4~6 μm의 입도를 갖으며 비교적 다른 반응변수에 비하여 큰 영향이 없음을 알 수 있었다. 그 원인은 자전연소 고온반응법에서는 일반적인 고상법의 입자 형성 기구와는 달리 LiNO₃가 비교적 저온에서 용융되어 Co 입자를 둘러싼 처음의 상태에서 바로 반응이 종료되므로 입자성장 시간이 상대적으로 짧기 때문인 것으로 볼 수 있다.

3.3. 반응 용기의 부피에 따른 영향

지금까지 자전연소합성법에 있어서 반응용기의 부피가 하나의 중요한 반응변수가 되어 왔다. 그 이유는 반응용기의 크기가 커질수록 반응온도나 냉각속도에 큰 차이가 있고, 이에 따라 반응 생성물에도 무시하지 못할 큰 차이를 나타내고 있기 때문이다.

반응기 내의 초기 압력을 50 atm, Li/Co의 몰비를 1.0으로 고정시키고 반응 용기의 부피를 각각 12.6 cm³(Φ 2 cm 몰드), 31.8 cm³(Φ 3 cm 몰드), 142.5 cm³(Φ 5.5 cm 몰드), 1846.3 cm³(Φ 14 cm 반원기둥형 몰드)로 변화시켜 자전연소 합성시킨 분말의 SEM 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 반응용기의 부피가 커질수록 분말의 입도가 크게 증가하는 것이 육안으로도 관찰되었는데 이는 반응 종료 후 반응용기의 부피가 클수록 반응물의 냉각속도가 감소하기 때문이다. Fig. 8은 반응용기의 부피가 증가함에 따른 입도 변화를 도시한 것으로 반응용기의 부피가 작은 Φ 2, 3, 5.5 cm에서는 급한 기울기를 갖는 것을 볼 수 있지만 그 이상의 부피를 갖는 몰드에서는 기울기가 감소하는 것이 관찰된다. 이는 반응기 특성상 1846.3 cm³의 반응용기가 다른 것과 비교하여 열 방출이 많은 반 원통형으로 제작되었기 때문에 냉각속도가 증가되어 입도의 증가속도는 다소 감소된 것으로 판단된다.

이 같은 결과로 반응용기의 부피 증가가 앞에서 언급

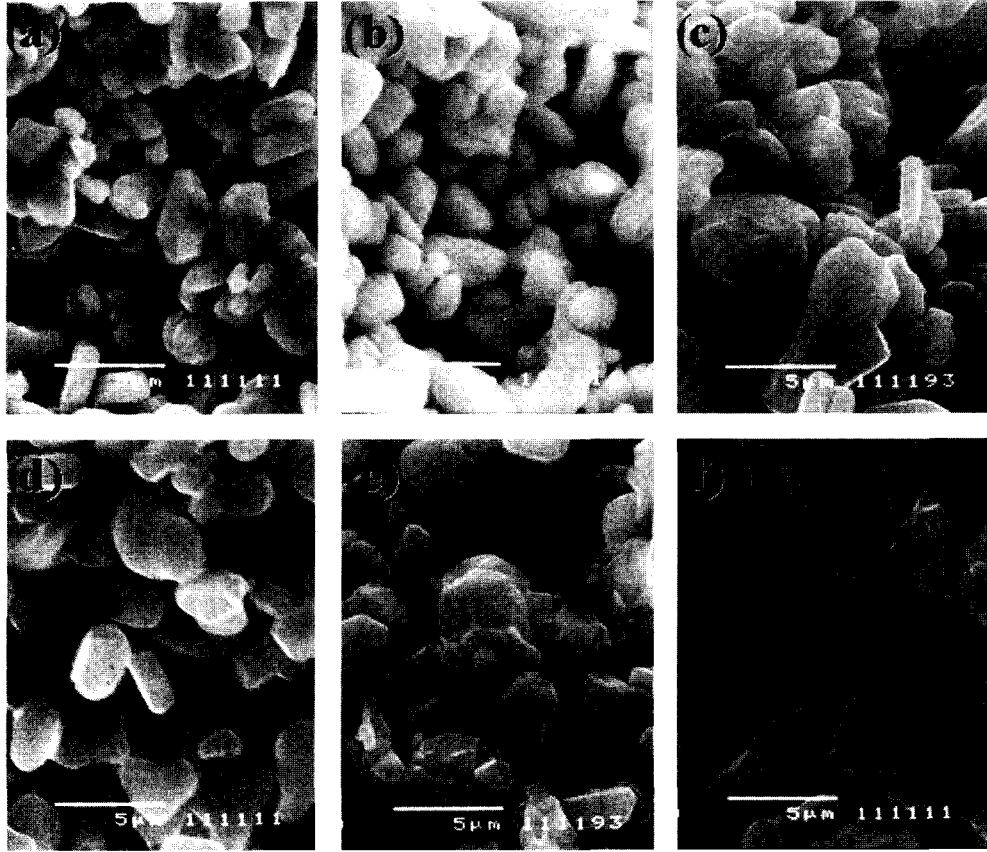


Fig. 6. SEM photographs of LiCoO_2 synthesized by SHS process at different Li : Co molar ratio; $P_{Ar}=50$ atm.
 (a) 1.01 : 1, (b) 1.03 : 1, (c) 1.05 : 1, (d) 1.07 : 1, (e) 1.1 : 1, and (f) 1.3 : 1.

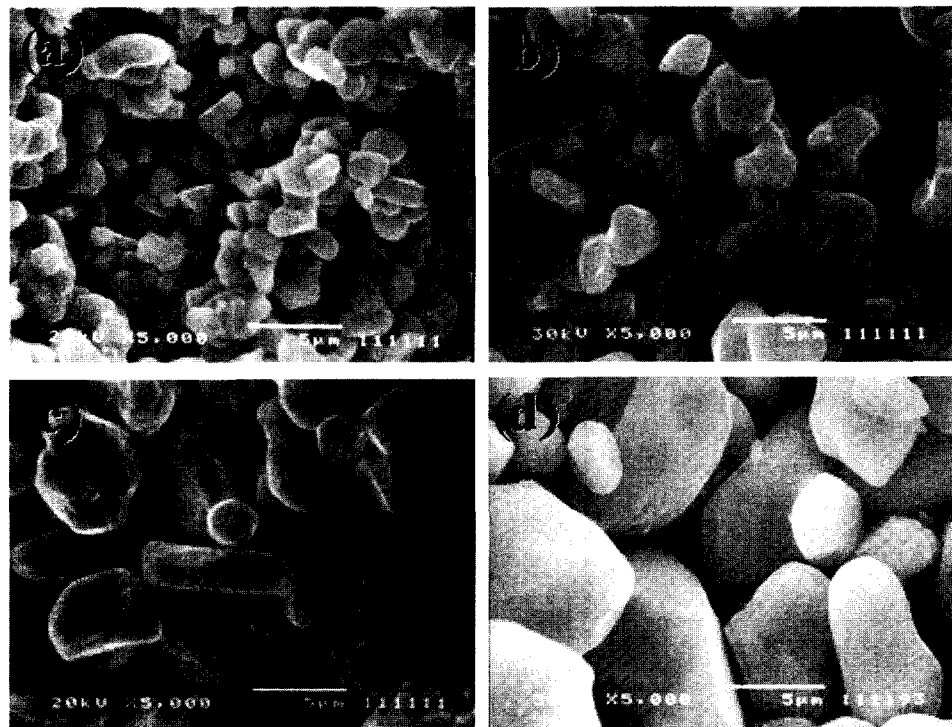


Fig. 7. SEM photographs of LiCoO_2 powders synthesized by SHS process at different pellet size; Li : Co=1 : 1, $P_{Ar}=50$ atm.
 (a) 12.6 cm^3 , (b) 31.8 cm^3 , (c) 142.5 cm^3 , and (d) 1846.3 cm^3 .

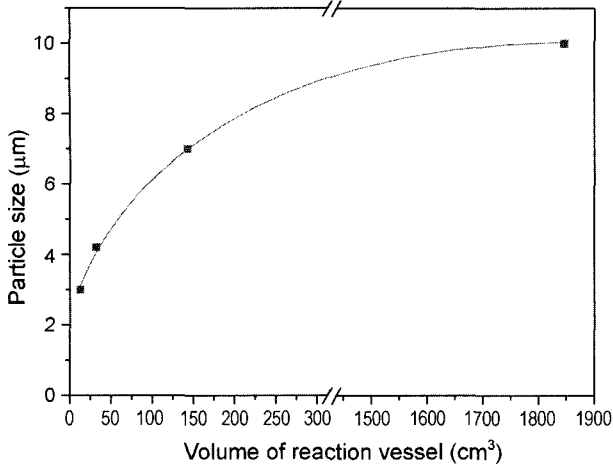


Fig. 8. Effect of reaction vessel size on the particle size of LiCoO_2 synthesized by SHS process; Li : Co=1 : 1, P_{Ar} =50 atm.

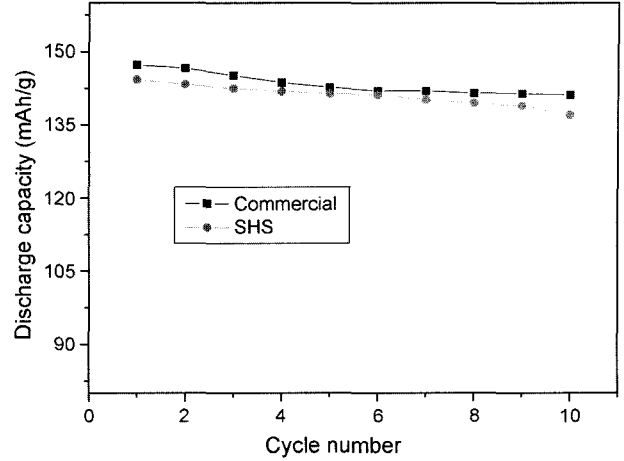


Fig. 10. Specific discharging capacity with cycle number for coin cells using LiCoO_2 powder, Li/Co=1.05, P_{Ar} =50 atm.

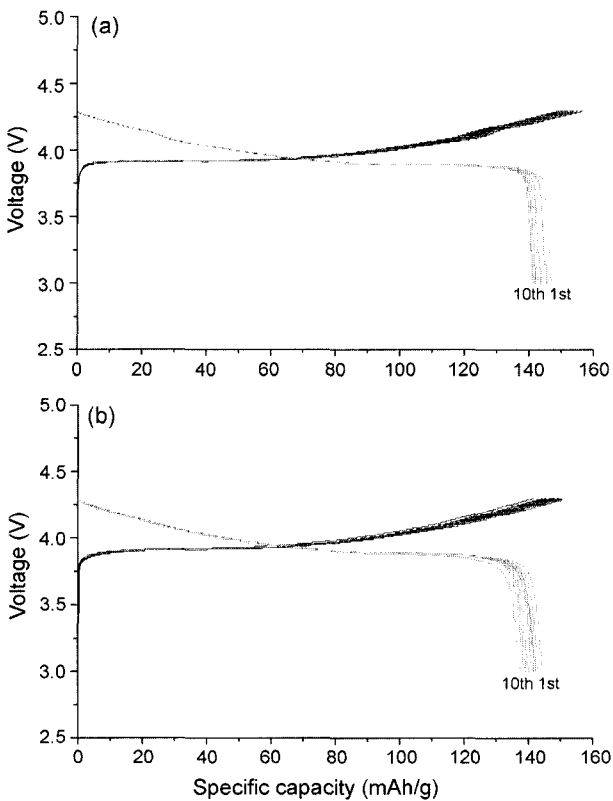


Fig. 9. Specific charging-discharging curve of LiCoO_2 versus Li metal (a) commercial and (b) synthesized by SHS process; Li/Co=1.05, P_{Ar} =50 atm.

한 반응기 내부의 초기압력 및 Li/Co 몰비의 변화와 같은 반응 변수보다 압도를 제어하는데 있어 가장 중요한 반응 변수임을 알 수 있었다.

3.4. 합성된 LiCoO_2 의 충·방전 특성

Fig. 9는 반응기 내부의 초기압력을 50 atm, 반응용기의

부피를 31.8 cm^3 (Φ 3 cm 몰드)로 고정시키고 Li/Co의 몰비를 1.05로 하여 자전연소 합성한 LiCoO_2 분말과 상용 LiCoO_2 (Ray-tech사, Korea) 시료의 전압에 따른 충·방전 용량의 변화를 측정 비교한 결과를 나타낸다. 각 시료를 $230 \mu\text{A/g}$ 의 전류밀도로 3.0~4.3 V의 전위영역에서 특성평가를 하였을 때 1차 충·방전 사이클 거동을 살펴보면 전형적인 LiCoO_2 의 충·방전 거동을 나타내었는데 Fig. 9(a)의 상용분말은 155 mAh/g의 충전용량과 147 mAh/g의 방전 용량을 나타내고 있으며 충·방전효율은 94%였고, (b)의 자전연소합성법에 의해 제조된 분말은 150 mAh/g의 충전용량과 145 mAh/g의 방전용량과 96%로 충·방전효율면에서 우수함을 볼 수 있었다. 또한 두 시료 모두 3.9~4.1 V 부근에서 넓은 전압평탄영역(Voltage plateau region)이 관찰되고 있다. 이것은 육방정계 단위포의 격자상수 c 값이 크게 증가되는 1차 상전이(first order phase transition)에 의해 나타나는 현상으로 알려져 있다.⁹⁾ 그리고 특히 4.1~4.2 V 부근에서 좁은 전압평탄영역이 나타나는데, 이 영역은 활물질 결정구조내에 intercalation되는 리튬이온들의 order/disorder 상전이에 의한 것으로 알려져 있다.^{9,10)}

Fig. 10은 자전연소 합성한 LiCoO_2 분말과 상용(Ray-tech사, Korea) LiCoO_2 분말의 cycle 특성을 나타낸 것인데, 10 cycle 후에 상용 시료는 초기 방전용량의 4%가 감소하였고 자전연소 합성된 시료는 6%의 용량이 감소를 보이고 있으며, 대체적으로 일정한 용량감소를 나타내고 있어 상당히 우수한 cycle 특성을 보이고 있다. 이는 자전연소합성법에 의해 제조된 LiCoO_2 분말은 층상구조가 잘 형성되고 구조적인 안정성이 우수한 것으로 추측되며, 또한 리튬과 Co 이온의 혼합정도와 규칙성이 우수하기 때문에 판단된다. Table 1에 Li/Co 몰비가 1.05까지 증가할수록 초기 방전용량도 증가하는 것이 관찰되었으며, 1.05 이상의 몰비에서는 큰 차이가 나지 않는 것을 볼 수

Table 1. The Charging-Discharging Capacity Values Versus the Preparation Condition for LiCoO₂ Synthesized by SHS Process, the Upper and Lower Limit of the Charging-Discharging Voltage were 4.3 and 3.0 V, Respectively

Starting Li/Co molar ratio	Reaction temperature (°C)	Charging capacity (mAh/g)	Discharging capacity (mAh/g)
1.00	930	138	133
1.01	920	140	136
1.02	920	140	137
1.03	910	138	137
1.04	860	143	138
1.05	870	150	145
1.06	880	145	138
1.07	870	146	134
1.08	820	148	139
1.09	840	153	145
1.10	850	154	143
1.20	820	150	140
1.30	790	148	139

있었다. 자전연소 고온합성법은 반응 특성상 고온의 점화 열이 필요하므로 ignition powder를 장입하여 반응시 약 1300 K의 열이 발생한다. 이때 빠른 반응속도로 인해 확산시간이 부족하여 Co₃O₄ 격자 내로 확산해 들어가지 못하고, ignition powder부근에 위치한 미량의 Li⁺이 기화되므로 이를 보정하기 위하여 화학양론적 이상의 LiNO₃를 첨가 하였다. 결국 이때의 기화에 의해 손실된 Li⁺가 충방전 결과상의 차이를 가져온 것으로 설명되어질 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 자전연소합성법을 이용하여 LiCoO₂를 제조함에 있어 반응기 내부의 초기압력, Li/Co 몰비, 반응용기의 부피와 같은 반응변수에 따른 반응성 및 반응 생성물의 변화를 관찰하였고, 제조된 분말을 사용하여 충·방전 실험을 한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 50 atm이 LiCoO₂ 합성시 최적의 반응기 내부 초기압력을 알 수 있었다.

2. 10시간 이상의 열처리를 통해 LiCoO₂ 단일상을 얻을 수 있었다.
3. Li/Co 몰비가 LiCoO₂ 제조공정에서 반응 온도와 속도 제어의 중요한 반응변수임을 확인하였다.
4. 냉각속도에 가장 큰 영향을 미치는 몰드부피가 압도를 제어하는 중요한 요인이었다.
5. Li/Co의 몰비가 1.05일때 가장 높은 초기 방전용량 145 mAh/g을 보이며 3.0~4.3 V의 전위 영역내에서 전형적인 LiCoO₂의 거동이 관찰되었다.

REFERENCES

1. T. Nakamura and A. Kajiyama, "Synthesis of LiCoO₂ Particles with Uniform Size Distribution Using Hydrothermally Precipitated Co₃O₄ Fine Particles," *Solid State Ionics*, **123** [1-4] 95-101 (1999).
2. P. N. Kumuta, D. Gallet, A. Waghay, G. E. Blomgren, and M. P. Setter, "Synthesis of LiCoO₂ Powders for Lithium-Ion Batteries from Precursors Derived by Rotary Evaporation," *J. Power Sources*, **72** [1] 91-8 (1998).
3. J. F. Crider, "Self-Propagation High Temperature Synthesis-a Soviet Method for Producing Ceramic Material," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3** [51] 99-106 (1982).
4. A. P. Hardt and P. V. Phung, "Propagation of Gasless Reactions in Solids-I. Analytical Study of Exothermic Intermetallic Reaction Rates," *Combustion and Flame*, **21** [1] 77-89 (1973).
5. J. Kiser and R. M. Spriggs, "Soviet SHS Technology : A Potential U.S. Advatage in Ceramics," *Ceram. Bull.*, **68** [6] 1165-67 (1989).
6. A. G. Merzhanov, "Reviews : Fundamentals, Acheivements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion," *Russ. Chem. Bull.*, **46** [1] 1-2 (1997).
7. I. H. Song, S. G. Vadchenko, J. H. Jeon, and Y. D. Han, "Study on Self-Propagating High-Temperature Synthesis of TiN Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [1] 41-8 (1996).
8. H. H. Nersisyan, J. H. Lee, S. I. Lee, and C. W. Won, "The Role of the Reaction Medium in the Self Propagating High Temperature Synthesis of Nanosized Tantalum Powder," *Combustion and Flame*, **135** [4] 539-45 (2003).
9. J. N. Reimers and J. R. Dahn, "Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO₂," *J. Electrochem. Soc.*, **139** [8] 2091-97 (1992).
10. J. R. Dahn, U. von Sack, and C. A. Michal, "Structure and Electrochemistry of Li_{1±y}NiO₂ Phase with the Ni(OH)₂ Structure," *Solid State Ionics*, **44** [1-2] 87-97 (1990).