

계면활성제를 이용한 리튬리치계 산화물 나노입자 제조

임석범 · 김석범*

경기대학교 신소재공학과

(2015년 6월 11일 접수 : 2015년 7월 13일 채택)

Fabrication of Nano-particles with High Capacity using Surfactant

Suk Bum Lim and Seuk Buom Kim*

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon,
Gyeonggi-do 443-760, Republic of Korea

(Received June 11, 2015 : Accepted July 13, 2015)

초 록

본 논문에서는 차세대 고용량 양극 물질로 각광받고 있는 리튬리치계 산화물의 나노입자의 제조 방법에 대해 보고하고 있다. 리튬리치계 산화물은 기존에 사용되고 있는 LiCoO_2 와 같은 양극물질의 50-80% 이상 높은 용량으로 인해 고용량 이차전지용 양극재료로 기대를 받고 있다. 그러나 이온 및 전자전도성이 좋지 못하여 고율특성이 취약한 단점이 있다. 본 연구에서는 리튬리치계 산화물을 나노입자화 하여 고율특성을 향상시키는데 연구의 초점을 맞추고 있다. 이를 위해 제조공정에서 2가지 계면활성제를 사용, 입자를 분산시켜 나노화 하였다. 나노 입자를 가진 리튬리치 산화물의 전기화학적 특성을 관찰한 결과 상대적으로 우수한 고율특성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract : In this article, we report the fabrication of Li-rich oxide nanoparticles for Li-ion batteries. Li-rich oxides are promising cathode materials because their capacity is much higher than commercial cathode materials. However, they have several disadvantages such as low rate capability due to their low ionic and electronic conductivity. This study focuses on the fabrication of nanoparticles to enhance the rate capability of Li-rich oxide. Two types of surfactants were introduced to disperse the particles and form the nano-sized particles. The Li-rich oxide nanoparticles showed improved rate capability than pristine sample.

Keywords : lithium ion batteries, cathode, surfactant, nanoparticles

1. 서 론

리튬 이차전지는 과거에는 휴대폰, 노트북과 같은 휴대용 전자기기에 주로 사용되었지만, 오늘날에는 HEV, PHEV, ESS와 같은 다양한 분야로 사용 영역을 넓혀가고 있다.¹⁻⁹⁾ 이와 같은 리튬 이차전지 사용 영역의 확대는 우리 삶에서 더 많은 분야에 에너지원

으로 사용되고 있음을 의미한다. 그러나 리튬 이차전지가 EV나 ESS 등과 같은 새로운 분야에 좀 더 활발히 사용되기 위해서는 향상된 리튬 이차전지의 개발이 요구된다. 특히, 리튬 이차전지의 단위 무게 또는 단위 부피당 에너지 밀도의 향상은 여러 응용분야에 적용되기 위해서는 필수적인 개선사항이라고 할 수 있다.¹⁰⁻¹⁷⁾

리튬 이차전지의 에너지 양은 활물질의 양에 의해 결정되는 요소이며, 단위 무게 또는 부피당 고용량화를 이룩하기 위해서는 에너지 밀도가 높은 새로운 활

*E-mail: sbkim@kyonggi.ac.kr

물질의 적용이 요구된다. 고용량화를 충족시킬수 있는 대표적인 양극 활물질로는 리튬리치(Li-rich) 또는 OLO(Over lithiated oxide) 라고 불리우는 Li-Mn-Ni 계 산화물이다. 리튬리치 양극 활물질은 기존에 사용되고 있는 LiCoO_2 나 $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ 계 보다 단위 무게당 에너지가 더 높은 고용량 양극 활물질이다.¹⁸⁻²⁵⁾ 뿐만 아니라, 기존의 리튬 이차전지에 사용되는 LiCoO_2 등이 고가의 Co로 구성 물질을 이루고 있는데 반해, 이를 상대적으로 가격이 저렴한 Ni, Mn 등으로 대부분 대체함으로써 경제적으로도 유리하다고 볼 수 있다. 이와 같이 리튬리치계 양극 활물질은 기존의 양극 물질을 대체할 수 있는 유망한 차세대 고용량 양극 활물질이라 할 수 있다.²⁶⁻³⁰⁾

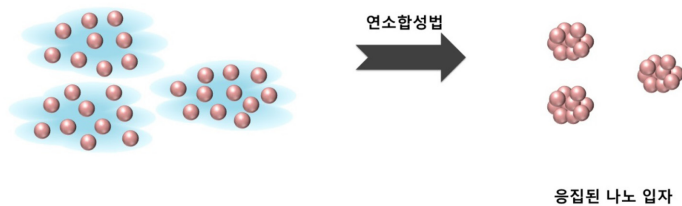
하지만, 리튬리치 양극 활물질은 이와 같은 장점에도 불구하고 구조적으로 불안전성이 크고 고율특성이 좋지 못하다는 단점이 있다. 고율특성과 같은 일부 단점은 입자를 나노화 하여 리튬과 전자의 입자 내에서의 이동거리를 줄여주면 상당부분 해소할 수 있다. 이에, 본 연구에서는 리튬리치계 양극 활물질을 연소법(combustion method)을 이용하여 제조하는 과정에서 계면활성제를 사용, 입자의 나노화를 통해 전기화학적 특성을 향상시키는 것을 목표로 하였다. 연소법은 리튬과 전이금속의 소스가 되는 아세테이트(acetate), 나이트레이트(nitrate) 등의 물질을 혼합한 후 젤(gel)을 제조하고 이를 연소하여 산화물을 제조하는 간단한 방법으로 리튬리치계 양극물질의 제조를 위해 많이 사

용되어 오고 있다.^{21,23-24)} Fig. 1에서 설명하는 바와 같이 젤 상태로 제조된 물질을 연소하는 과정에서 미세한 산화물 나노입자를 제조할 수 있지만, 이와 같은 나노입자들은 쉽게 응집되어서 나노입자 상태를 유지하지 못하고 조대화된 입자로 제조된다는 문제점이 있었다. 본 연구에서는 제조 과정에서의 응집을 억제하기 위해서 리튬리치 양극 활물질의 합성과정에서 계면활성제를 첨가하여 합성하였다. Fig. 1에서 보여주는 바와 같이, 계면활성제를 첨가하면 입자들의 표면에 같은 극성을 띄게 하여 합성된 나노입자들이 다시 응집하는 것을 막을 수 있으므로 효과적으로 분산된 나노입자를 제조할 수 있다. 계면 활성제로는 HPC(Hydroxypropylcellulose)와 Gelatin을 사용하였으며 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ 조성의 나노입자를 합성하여 그 전기화학적 특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ 를 합성하기 위해서 기본 물질로는 Manganese acetate tetrahydrate $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich, 99+%), nickel(II) nitrate hexahydrate $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich, 99.99%), cobalt(II) nitrate hexahydrate $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich, 98%), lithium acetate dihydrate $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich, 98%), 그리고 lithium nitrate $[\text{LiNO}_3]$ (Aldrich) 가 사용되었다. 분

■ 일반적인 연소합성법



■ 계면활성제 첨가된 연소합성법

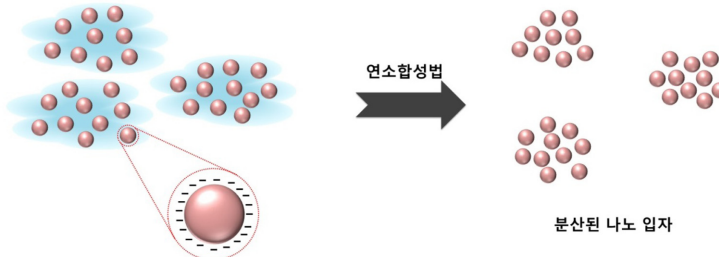


Fig. 1. Schematic diagram presenting fabrication process of Li-rich nano-powders using surfactants.

말을 나노입자화 하기 위한 계면활성제로는 Gelatin (Aldrich) 과 Hydroxypropylcellulose (HPC, Aldrich)이 사용되었다. $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ 합성을 위해서 우선 증류수에 source 물질들을 용해시키고, acetic acid 20 g을 넣은 후 hot plate에서 90-110°C의 온도로 가열 및 교반을 수행 하였다. 계면활성제를 첨가한 시료의 경우 시료 10 g 당 Gelatin 또는 HPC 1 g을 용액에 추가로 첨가하였다. 용액은 서서히 증발되어 점성을 띄는 겔이 되었으며, 겔의 점도가 적정 점도에 도달하였을 때 400°C 에서 1시간 동안 연소 시켰다. 연소가 진행되는 동안 매우 격렬한 반응으로 인해 마치 재와 같은 분말이 형성되었다. 이 분말을 grinding 한 후 500°C 에서 4시간동안 1차 열처리 하였으며, 다시 800°C 에서 6시간 동안 2차 열처리 한 후 상온으로 급냉 하였다. 편의상 합성된 시료 중에서 계면활성제를 넣지 않은 시료를 Pristine, Pristine에 HPC 1 g을 첨가한 시료를 Pristine+HPC, Pristine에 Gelatin 1 g을 첨가한 시료를 Pristine+Gelatin 라고 명명하고자 한다.

합성된 나노입자들의 표면 형상을 관찰하기 위해서 Field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) (Nova Nano 200) 과 Transmission electron microscope (TEM)를 사용하였다. 또한 제조된 입자들의 입도분석을 위해 particle-size analyzer (Cilas 1090)를 사용하였다. 제조된 양극 분말들의 전기화학적 특성 측정을 위해 전극을 제작하였다. 1.0 g의 양극 활물질과 도전재 역할을 하는 Super P black(MMM Carbon Co.) 0.25 g, 결합제 역할을 하는 poly (vinylidene) fluoride (PVDF) 0.25 g (질량비 8:1:1) 그리고 N-methyl-2-pyrrolidone 을 용매로 사용, 혼합하여 슬러리를 제작하였다. 제작된 슬러리는 2시간 정도의 고속 볼밀을 통해 균일하게 혼합 한 후 current collector 인 Al foil 위에 닥터블레이드를 사용, 약 25 μm 의 두께의 극판으로 제조하였다. 90°C 에서 2시간 동안 건조하였고, 100°C 의 진공오븐을 이용하여 수분과 불순물을 완전히 제거하였다. 측정용 셀의 음극으로는 Li metal을 이용하였으며, 전해질은 1M의 LiPF_6 를 ethylene carbonate/dimethyl carbonate (부피비 1:1) 용매에 용해시킨 용액을 사용하였다. 셀의 제작을 위해 수분을 제어할 수 있는 Ar 분위기의 glove box 안에서 실시하였으며 셀의 전극 특성은 WonAtech 사의 charge-discharge test system를 이용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

제조된 양극 분말의 표면 형상을 FE-SEM과 TEM 을 통해 관찰하였다. Fig. 2는 pristine, Pristine

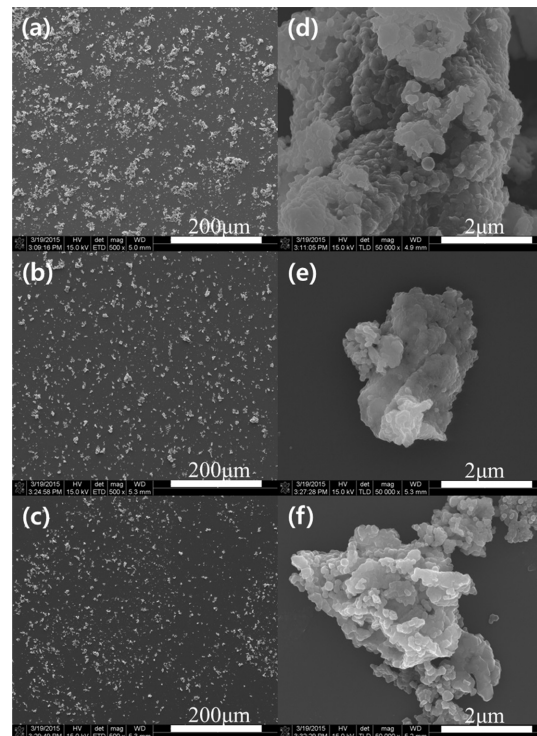


Fig. 2. SEM images of the powders. (a) & (d) pristine; (b) & (e) pristine + Gelatin; (c) & (f) pristine + HPC.

+HPC, Pristine+Gelatin 샘플들의 FE-SEM 이미지를 보여주고 있다. Fig. 2a-c 에서 관찰할 수 있듯이 저배율로 관찰된 이미지에서는 입자들의 응집과 분산 정도를 확인할 수 있었다. 계면활성제를 첨가하지 않은 Pristine 샘플의 이미지 (Fig. 2a) 에서는 입자들이 상당히 크게 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있었으며, 입자들의 분산도 충분치 않음을 확인할 수 있었다. 반면, 계면활성제인 HPC와 Gelatin을 첨가한 샘플들의 이미지 (Fig. 2b와 2c) 에서는 Pristine 샘플에 비해 입자들의 응집이 적었으며, 효과적으로 분산되어있음을 확인할 수 있었다. 고배율에서 관찰하게 되면 (Fig. 2d-f), Pristine 샘플의 이미지 에서는 입자의 크기가 매우 큰 것을 확인할 수 있었으며 이는 작은 나노 입자들이 응집과정을 거쳐 단단하게 일체화된 것으로 생각된다. 그에 반해, 계면활성제를 첨가한 샘플의 이미지 에서는 응집된 입자의 크기가 상대적으로 작음을 확인할 수 있었다. Fig. 3은 샘플 분말들의 TEM 이미지를 보여주고 있다. TEM 이미지들을 보면 큰 입자들은 작은 나노 입자들로 구성되어 있다는 것을 좀 더 명확히 관찰할 수 있다. Pristine 샘플들이 나노 입자들이 다량으로 응집되어 상대적으로 큰 입자를 구성

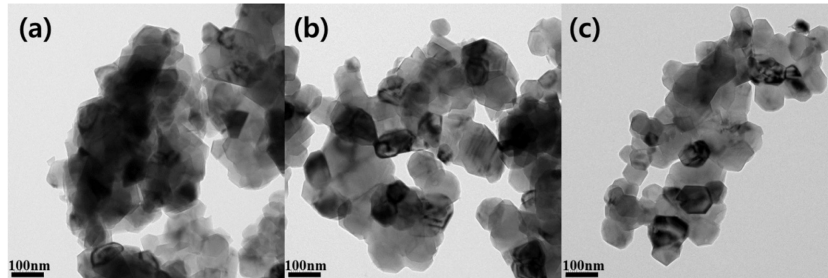


Fig. 3. TEM images of the samples; (a) pristine; (b) pristine + Gelatin; (c) pristine + HPC.

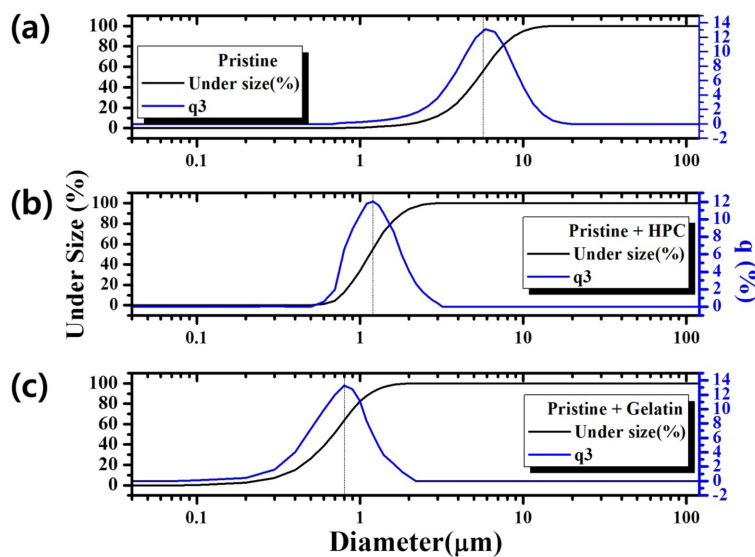


Fig. 4. Distribution of diameter of the pristine, pristine+HPC, and pristine+Gelatin.

하고 있는데 반하여 계면활성제인 HPC와 Gelatin을 첨가한 샘플들의 경우에는 SEM 이미지에서도 관찰되었듯이 상대적으로 적은 응집이 이루어져 있는 것을 확인할 수 있었다.

입자들의 크기를 좀더 정확하게 확인하기 위하여, 입도분석기 particle-size analyzer 를 이용하여 입자들의 크기 및 그 분포를 확인하였다. Fig. 4a에서 확인할 수 있듯이, Pristine 샘플의 경우 주로 2.7~8.7 μm 영역에 걸쳐 입자크기가 분포하고 있었으며 평균입경은 약 5.61 μm 정도 였다. 반면 HPC 1g을 첨가한 경우(Fig. 4b) 입자크기의 영역이 Pristine 샘플보다 훨씬 작은 0.7~1.8 μm 영역에 걸쳐 분포하고 있으며, 평균입경은 1.15 μm 였다. 입자의 나노화에 좀 더 효과적인 것은 Gelatin 1g을 첨가한 샘플이었다. Fig. 4c 에서 관찰되는 바와 같이, 입자크기의 영역이 pristine 샘플보다 작은 영역인 0.3~1.1 μm 영역에 걸쳐 분포하고 있으며, 평균입경은 그보다 훨씬 작은

0.69 μm 였다. 첨가한 계면활성제 중에서 HPC 의 경우 입자분포 영역이 pristine 샘플과 비슷했지만, 평균 입자 크기는 더 작았으며, Gelatin 의 경우 입자분포 영역이 매우 낮아졌으며 그 폭 또한 좁아졌다. 또한, 평균입경이 매우 낮아졌음을 확인할 수 있었다. 입도 분석 및 FESEM, TEM 결과들을 통해 본 실험에서 사용된 계면활성제가 입자들을 분산시켜 나노화 시키는데 효과적으로 작용하였음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 양극분말들의 XRD 패턴을 관찰한 것이다 . 3가지 시료 모두 전형적인 리튬리치계 양극 물질의 XRD 패턴을 보여주고 있으며 그 차이는 거의 관찰할 수 없었다. 이를 통해 본 연구에서 사용된 계면활성제가 양극물질의 상변화를 일으키지는 않는 것을 확인할 수 있었다.

계면활성제 첨가에 따른 입자의 나노화가 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ 양극 물질의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 분석하기 위해 충방전 실험을 실시하였다.

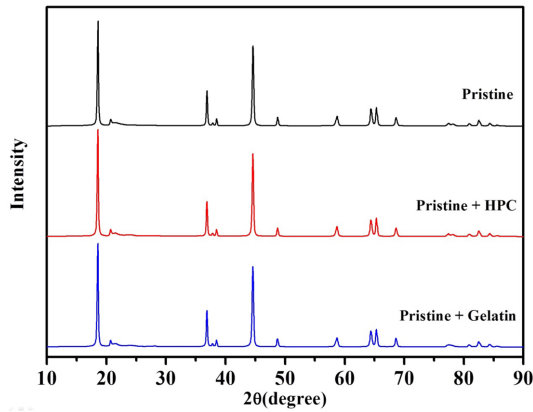


Fig. 5. XRD patterns of the pristine, pristine + Gelatin, pristine + HPC samples.

Fig. 6a는 다양한 전류밀도 하에서 측정된 pristine, pristine+HPC, pristine+Gelatin 시료들의 방전용량을 나타내고 있다. 측정에 사용된 전류 값은 $44\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $110\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $220\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $660\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $1320\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 으로 대략 0.2C, 0.5C, 1C, 3C, 6C에 해당하는 값이며, 전압범위는 2.0~4.8V를 사용하여 측정하였다. 낮은 전류 밀도 영역인 $44\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $110\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 그리고

$220\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 에서는 3가지 샘플들 모두 유사한 방전용량을 보였다. 하지만 전류 값이 $660\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $1320\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 으로 높아짐에 따라 계면활성제를 첨가하지 않은 Pristine 샘플의 경우 방전용량이 상대적으로 크게 감소 하였으나, 계면활성제를 첨가한 두 가지 샘플들은 상대적으로 낮은 감소량을 나타내었다. Fig. 6b-6d는 pristine, pristine+HPC, pristine+Gelatin 샘플들의 $44\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $220\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 그리고 $1320\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 전류밀도하에서 측정된 충방전 곡선이다 (Fig. 6a의 각각 5번째, 15번째, 35번째 사이클에서 측정된 값을 보여주고 있음). Pristine 샘플의 경우 $1320\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서는 불과 $\sim 70\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 정도의 방전용량만을 나타내고 있는데 반하여 pristine+Gelatin의 경우 $\sim 100\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 상대적으로 높은 용량을 보여주고 있다.

높은 전류 밀도하에서 상대적으로 낮은 용량 감소를 보인다는 것은 샘플의 고투출성이 향상되었음을 의미한다. 이것은 계면활성제 첨가로 인해 리튬리치 양극물질의 입자 크기가 감소하여 충방전 과정에서 리튬 및 전자가 양극 내에 이동해 가야 할 경로가 짧아졌기 때문으로 생각된다. 또한 비표면적의 증가로 인해 리튬 이온이 양극 물질로 접근할 수 있는 면적이 넓어진 것도 한가지 원인이 될 것이다. 일반적으로 졸-겔법을 이용한 연소합성법은 연소과정에서 분출되는

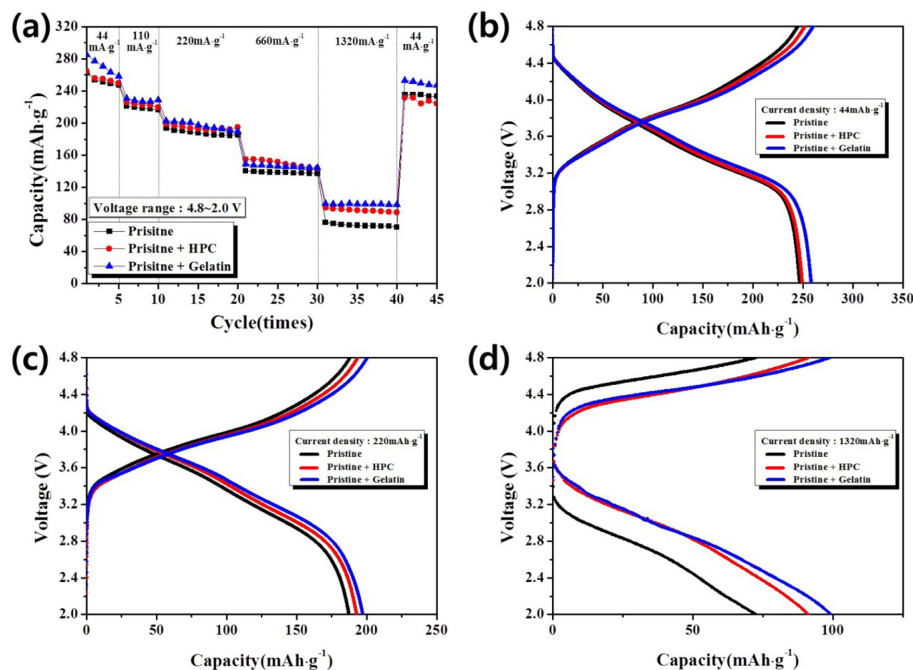


Fig. 6. (a) Discharge capacities of the pristine, pristine + Gelatin, pristine + HPC samples in a voltage range of 4.8-2.0 V at various current densities; voltage profiles of the samples at current density of (b) $44\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$; (c) $220\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$; (d) $1320\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

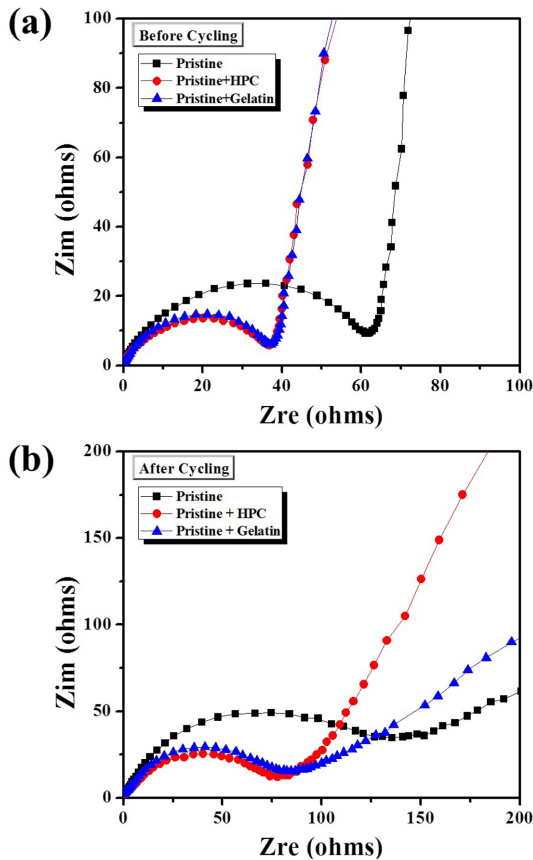


Fig. 7. Nyquist plots of the the pristine, pristine + Gelatin, pristine + HPC samples; (a) Before electrochemical test; (b) After 50 cycles.

가스로 인해 나노 크기의 primary 입자를 제조할 수 있다. 하지만 pristine 샘플의 SEM, TEM 사진에서 관찰되었듯이, 이 primary 입자들은 크기가 매우 작기 때문에 쉽게 응집되므로 뭉친 상태의 상대적으로 크기가 큰 분말들이 제조되어 왔다. 따라서 원하는 만큼의 나노입자를 얻지 못하고 이에 따라 나노화를 통해 얻을 수 있는 대표적인 장점인 우수한 고율특성을 확보하기 어려웠다. 반면 본 연구에서 활용된 계면활성제를 합성과정에서 첨가하게 되면 나노 입자들의 응집을 상당 부분 억제하는 역할을 하여 응집되기 쉬운 primary 입자들을 효과적으로 분산시킬 수 있는 것으로 생각된다. 이와 같이 분산된 입자의 작은 크기와 높은 비표면적은 전해질과 양극물질과의 반응면적을 넓히고 전자 및 이온의 양극 내 이동경로를 줄여 빠른 속도로 충방전이 진행되는 것을 용이하게 하여 고율특성의 향상을 가져올 수 있을 것이다.

Fig. 7에서와 같이 pristine, pristine+HPC,

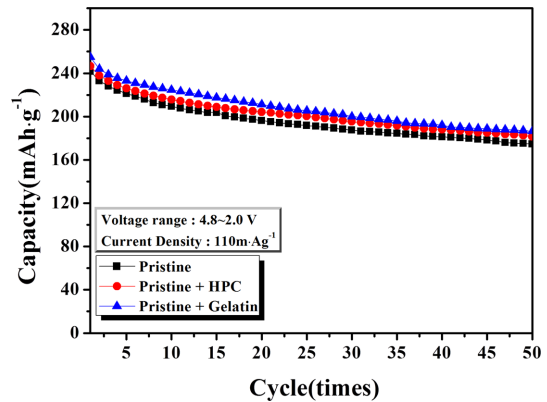


Fig. 8. Cyclic performances of the pristine, pristine + Gelatin, pristine + HPC samples in a voltage range of 4.8-2.0 V at 110 mA.g⁻¹.

pristine+Gelatin 샘플들을 이용한 셀의 임피던스 측정 결과는 계면 활성제를 이용한 분말들의 우수한 고율특성을 뒷받침하는 결과를 보여주고 있다. 전기화학적 특성을 측정하기 이전의 셀에 대한 임피던스 측정 결과 (Fig. 7a), 계면 활성제를 사용한 샘플들이 상대적으로 낮은 임피던스 값을 보여주고 있다. 또한 50회 충방전 시킨 후 측정한 임피던스 결과도 (Fig. 7b), 계면 활성제를 사용한 샘플들이 상대적으로 낮은 내부 저항을 가지고 있다는 것을 확인할 수 있다. 이는 계면 활성제로 인한 분산 및 입자 크기 감소 효과로 인한 것으로 해석할 수 있으며 이와 같은 내부 저항의 감소로 인하여 고율특성의 향상이 일어난 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 8은 전류밀도를 110 mA.g⁻¹으로 하여 사이클 특성을 측정한 그래프이다. 입자가 감소하게 되면 전해질과의 접촉면적이 넓어지게 되어 전해질과의 부반응이 촉진되어서 사이클 특성의 감소가 일어날 수 있는 것으로 알려져 있으나 본 실험에서 측정된 시료들의 사이클 특성은 특별한 차이를 발견할 수 없었다. 입자크기의 감소와 비표면적의 증가가 고율특성의 향상을 가져왔지만 사이클 특성의 특별한 저하를 일으킬 정도로 급격한 부 반응의 증가는 일어나지 않은 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 계면활성제를 첨가하여 리튬리치계 고율량 양극물질의 고율특성을 향상시키고자 하였다. 첨가한 계면활성제로는 HPC와 Gelatin을 사용하였다. FE-SEM과 TEM을 사용하여 표면분석을 한 결과 계면활성제의 첨가가 양극 활물질의 응집을 억제하고

효과적으로 분산시킴을 확인할 수 있었다. 입도분석 결과에서는 계면 활성제를 사용한 경우가 상대적으로 작고 좁은 영역에서 입자크기의 분포를 가지고 있으며 평균 입경 또한 작아짐을 확인할 수 있었다. 계면 활성제 첨가로 인한 양극 활물질 입자들을 분산으로 인해 리튬 리치계 양극 활물질의 고율특성은 상당히 향상되었으며 낮은 임피던스 저항값을 얻을 수 있었다.

Acknowledgment

이 연구는 2014년도 경기대학교 연구년 수혜로 연구되었음

References

- H.J. Jeon, C.S. Kang, G.W. Yoo, C. Kim, J.T. Son, *J. Electroceram* **30**, 172(2013)
- H.G. Song, J.Y. Kim, K.T. Kim, Y.J. Park, *J. Power Sources* **196**, 6847(2011)
- B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* **195**, 2419(2010)
- J.P. Jegal, H.K. Kim, J.S. Kim, K.B. Kim, *J. Electroceram* **31**, 218(2013)
- H.J. Jeon, C.S. Kang, G.W. Yoo, C. Kim, J.T. Son, *J. Electroceram* **30**, 172(2013)
- C.S. Park, J.H. Kim, Y.J. Park, *J. Electroceram* **31**, 230(2013)
- S. Kim, J.K. Noh, S. Yu, W. Chang, K.Y. Chung, B.W. Cho, *J. Electroceram* **30**, 159(2013)
- M. Gu, A. Genc, I. Belharouak, D.P. Wang, K. Amine, S. Thevuthasan, D.R. Baer, J.G. Zhang, N.D. Browning, J. Liu, C.M. Wang, *Chem. Mater* **25**, 2319(2013)
- J. Liu, Q. Wang, B. Reeja-Jayan, A. Manthiram, *Electrochemistry Communications* **12**, 750(2010)
- J. He, W. Wang, Z. Zou, F. Long, Z. Fu, *J. Electroceram* **32**, 276(2014)
- F. Amalraj, D. Kovacheva, M. Talianker, L. Zeiri, J. Grinblat, N. Leifer, G. Goobes, B. Markovsky, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **157**, A1121. (2010)
- G.Y. Kim, Y.J. Park, *J. Electroceram* **31**, 199(2013)
- H.G. Song, K.S. Park, Y.J. Park, *Solid State Ionics* **225**, 532(2012)
- C. Yu, G. Li, X. Guan, J. Zheng, L. Li, T. Chen, *Electrochim. Acta* **81**, 283(2012)
- H.J. Lee, Y.J. Park, *Materials Research Bulletin* **58**, 169(2014)
- H.G. Song, K.S. Park, Y.J. Park, *Solid State Ionics* **225**, 532(2012)
- H.J. Lee, K.S. Park, Y.J. Park, *J. Power Sources* **195**, 6122(2010)
- Y.J. Park, Y.S. Hong, X. Wu, K.S. Ryu, S.H. Chang, *J. Power Sources* **129**, 288(2004)
- J. Lin, D. Mu, Y. Jin, B. Wu, Y. Ma, F. Wu, *J. Power Sources* **230**, 76(2013)
- Z. Chen, Y. Qin, K. Amine, Y.K. Sun, *J. Mater. Chem.* **20**, 7606(2010)
- Y.S. Hong, Y.J. Park, K.S. Ryu, S.H. Chang, *Solid State Ionics* **176**, 1035(2005)
- J.M. Zheng, X.B. Wu, Y. Yang, *Electrochim. Acta* **56**, 3071(2011)
- Y.S. Hong, Y.J. Park, K.S. Ryu, S.H. Chang, M.G. Kim, *J. Mater. Chem.* **14**, 1424(2004)
- H.J. Lee, Y.J. Park, *J. Power Sources* **244**, 222(2013)
- S.J. Shi, J.P. Tu, Y.J. Mai, Y.Q. Zhang, C.D. Gu, X.L. Wang, *Electrochimica Acta* **63**, 112(2012)
- B. Liu, Q. Zhang, S.C. He, Y.C. Sato, J.W. Zheng, D.C. Li, *Electrochim. Acta* **56**, 6748 (2011)
- J.-L. Liu, J. Wang, Y.-Y. Xia, *Electrochim. Acta* **56**, 7392 (2011)
- M.H. Pyun, Y.J. Park, *J. Electroceram* DOI 10.1007/s10832-014-9968-3
- G.T.K. Fey, Z.F. Wang, C.Z. Lu, T. Kumar, *J. Power Sources* **146**, 245 (2005)
- P.K. Nayak, J. Grinblat, M. Levi, D. Aurbach, *Electrochimica Acta* **137**, 546 (2014)