

구리·바나듐 산화물 박막의 양극 특성 및 전 고상 전지의 제작

임영창*† · 남상철 · 박호영 · 윤영수** · 조원일 · 조병원 · 전해수* · 윤경석

한국과학기술연구원 전지·연료전지 연구센터

*고려대학교 화학공학과, **한국과학기술연구원 박막기술연구센터

(2000년 8월 21일 접수 : 2000년 10월 18일 채택)

Characteristics of Copper Vanadium Oxide($\text{Cu}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$) Cathode for Thin Film Microbattery

Y.C. Lim*†, S.C. Nam, H.Y. Park, Y.S. Yoon**, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Chun* and K.S. Yun

Battery and Fuel Cell Center, KIST, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul, 136-650, Korea

*Dept. of Chemical Eng., Korea Univ., 1 Anam dong, Seoul, 136-701, Korea

**Thin Film Technology Center, KIST, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul, 136-650, Korea

(Received August 21, 2000 : Accepted October 18, 2000)

초 록

구리·바나듐 산화물 양극을 이용하여 $\text{Cu}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5/\text{Lipon}/\text{Li}$ 으로 구성된 전 고상의 리튬이차박막전지를 제작하였다. 구리·바나듐 산화물 박막은 reactive DC magnetron sputtering을 이용하여 co-sputtering에 의해 제조하였고 Lipon고체 전해질은 순수한 질소 분위기 하에서 RF 스퍼터링으로 제조하였다. XRD분석을 통해 구리·바나듐 산화물 박막이 비정질임을 확인하였고, EC:DMC(1:1 in 1M LiPF_6)액체 전해질을 사용한 반전지 구조에서 그 전기화학적 특성을 고찰하였다. Lipon고체 전해질의 이온전도도는 25°C 에서 $1.02 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 를 나타내었고 전고상 박막전지는 1.5V~3.6V의 전압구간, $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 500 사이클까지 약 $50 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ 의 방전용량을 유지하였다.

Abstract : All-solid state lithium rechargeable thin film batteries were fabricated with the configuration of $\text{Cu}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5/\text{Lipon}/\text{Li}$ using sequential thin film techniques. Copper vanadium oxide thin films and Lipon thin films were prepared by DC reactive dual source magnetron sputtering and RF magnetron sputtering, respectively. According to XRD analysis, we found out that copper vanadium oxide thin films were amorphous. The electrochemical behaviour of them was examined in half cell system using EC:DMC(1:1 in 1M LiPF_6) liquid electrolyte. The ionic conductivity of Lipon thin film was $1.02 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ at 25°C and $\text{Cu}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5/\text{Lipon}/\text{Li}$ cell showed that the discharge capacity was about $50 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ beyond 500cycles.

Key words : Copper vanadium oxide, Amorphous, Lipon, Thin film batteries

1. 서 론

마이크로 전자공학의 발전과 함께 각종 전자기기의 초소형화는 초경량, 고 에너지 밀도의 에너지원을 필요로 하게 되었고, 이들을 구동하기 위한 구동전원으로서 박막 증착기술을 이용한 전 고상의 박막전지에 대한 관심이 고조되고 있다. 박막전지는 낮은 자기방전, 고 안정성, 넓은 작동온도범위, 여러 형태로의 제작용이성 등으로 각종 스마트카드, 마이크로 전자기계 소자 및 MAV (Micro Air Vehicle)등으로의 응용의 폭이 점차 확대되고 있다.¹⁻⁴⁾

박막 리튬이차전지는 Kanehori등⁵⁾에 의해 CVD (Chemical Vapor Deposition)방법을 이용한 TiS_2 양극과 리튬금속을 음극으

로 한 것을 시작으로, 수 십 년간 연구가 계속되어 왔다. 현재 박막전지의 양극물질로는 황화물계에서 보다 높은 전위를 가지는 산화물계로 이동하는 추세이며, LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , V_2O_5 등이 양극물질로 각광받고 있다. 특히, V_2O_5 는 고 에너지밀도, 넓은 전위영역, 우수한 사이클특성 등으로 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있는데, 결정질의 V_2O_5 는 리튬의 삽입량에 따라 여러 가지 상변화를 일으키며, 이는 용량감소의 직접적인 원인이 되는 것으로 알려져 있다.^{6,7)} 또한, Shimizu등은 2.3V (vs. Li_x in $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$)이하에서 비가역적인 구조변화로 인한 사이클링 특성을 보고하였다.⁸⁾ 이에 비해 비정질의 V_2O_5 는 비가역적인 상변화를 거치지 않고, 결정질보다 더 많은 양의 리튬을 삽입할 수 있는 것으로 알려져 있다.⁹⁻¹²⁾

비정질의 박막은 V_2O_5 내에 P_2O_5 , Fe_2O_3 , TeO_2 등을 첨가함으로써 미세구조의 변화를 통해 얻을 수 있으며, 리튬의 삽입에

†E-mail : yclim@kist.re.kr

다른 비가역성을 감소시킬 수 있다고 보고되었으며,¹³⁻¹⁵ 상온에서 바나듐 금속을 DC 반응성 스퍼터링 함으로써 보다 쉽게 얻을 수 있다고 보고된 바 있다.¹⁶ 결정질의 경우, Andrukaitis 등은 바나듐산화물에 전이금속화합물을 첨가함으로써 바나듐산화물내의 3차원적인 구조변화와 리튬이온의 삽입에 따라 전이금속의 산화수가 변화하여 이온반경이 증가함으로써 층간 격자의 증가로 인해 가역성을 증대시키는 결과를 보고하였다.^{17,18}

그러나, 이러한 연구는 모두 벌크상태의 전지제작을 위한 양극 분말합성에 치중되어 있으며, 박막에 대해 보고된 바는 없다. 따라서, 본 연구에서는 상온에서 DC 반응성 동시 스퍼터링을 이용하여 구리가 첨가된 비정질의 구리-바나듐 산화물 박막을 제작하여 이전의 연구¹⁶에서 보였던 계속적인 용량감소를 제어하고, 그 전기화학적 특성을 고찰해 보고자 하였으며, Lipon을 고체 전해질로 한 전 고상의 리튬 이차 박막전지를 제작하여 전지 특성을 평가함으로써, 그 응용 가능성을 알아보려 하였다.

2. 실험

구리-바나듐 산화물 박막은 상온에서 집전체로서 스테인리스 스틸 (6000Å)을 입힌 유리기판 위에 4인치의 바나듐과 구리 타겟을 DC 스퍼터링법으로 동시 증착하여 제작하였다. 초기압력은 5×10^{-6} torr이었고 공정가스로는 Ar과 O₂의 비율을 90/10으로 하여 총 14 sccm을 유입시켜 공정압력을 8×10^{-3} torr로 유지하였다. 바나듐 타겟과 구리 타겟에는 각각 DC 150W, DC 2.5W의 전력을 인가하였고, 산소의 유입에 따른 바나듐 타겟 표면의 피독현상 (poisoning effect)을 줄이고 산소와의 효과적인 반응을 위해 원형의 산소 유입관을 기판에 밀접하게 고정하였다. 구리-바나듐 산화물 박막의 표면미세구조 및 두께와 결정성을 판별하기 위해서 Scanning Electron Microscopy (SEM, Hitachi S-4100) 및 X-ray diffraction (XRD, Rigaku, CuK α radiation)분석을 행했으며, 박막내의 성분과 깊이방향에 따른 성분분포는 Auger Electron Spectroscopy (AES, Perkin Elmer PHI-670)를 사용하였다. 또한 Cu_xV₂O₇ 박막내의 구리와 산소의 조성은 Inductively Coupled Plasma (ICP, Thermojarrell ASH, Polyscan 61E)와 Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS, NEC 6SPH2)분석을 통해 얻었다.

구리-바나듐 산화물 박막의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 1M의 LiPF₆가 함유된 EC:DMC (1:1, Mitsubishi chemical Co.)를 액체 전해질로, 리튬금속 (Cyprus)을 음극으로 한 반전지를 제작하였다. 충,방전시 리튬과의 반응전위구간에 대한 보다 자세한 분석을 위해 Potenti/Galvanostat (EG&G, 273A)을 이용하여 cyclic voltammogram을 행하였다.

전고상의 박막전지는 Lipon박막을 고체 전해질로 하여 Fig. 1과 같이 Cu_{0.5}V₂O₇/Lipon/Li구조로 제작하였다. Lipon박막은 구리-바나듐 산화물 박막 위에 자체 제작한 4인치 Li₃PO₄ 타겟을 이용하여 질소분위기 하에서 RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 제작하였다. RF전력은 300W를 인가하여 1.4 μ m두께의 Lipon

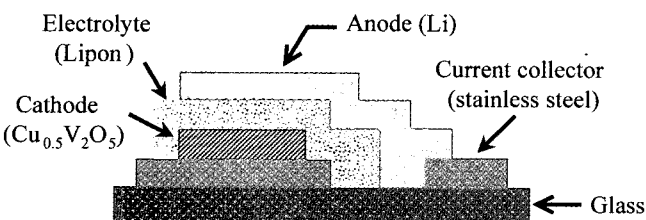


Fig. 1. Schematic diagram of the all-solid-state thin film battery.

박막을 얻었으며, 이때의 증착속도는 약 50 Å/min이었다. 이온 전도도는 ss/Lipon/ss구조의 blocking 전극을 이용하여 2 MHz에서 1 Hz의 주파수 구간에서 교류 임피던스측정에 의해 구하였다. 두께 약 2 μ m의 리튬음극은 리튬 foil을 증착원으로 하여 진공 열 증착법으로 Lipon박막 위에 순차적으로 증착하였으며, 제작된 박막전지는 진공패키지를 하여 외부환경에서도 유용하게 하였다. Lipon박막의 이온전도도는 ss/Lipon/ss의 구조의 셀에서 5°C에서 85°C까지 온도를 달리하여 교류 임피던스분석을 통하여 측정하였다. 리튬음극의 증착 및 모든 전지의 제작은 이슬점 -65.5°C이하의 dry-room에서 행했으며, 충,방전 장치(Won-A Tech, WBCS3000)를 이용하여 1.5V~3.6V의 전위구간에서 정전류 충방전을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 상온에서 DC 반응성 동시 스퍼터링으로 증착된 약 3000 Å의 구리-바나듐 산화물 박막의 X선 회절분석 결과이다. 약 $2\theta = 26^\circ$ 부근에서 아주 낮은 강도의 (110) V₂O₅의 결정성 피크가 관찰되지만 전반적으로 비정질 구조임을 나타내고 있다. 일반적으로 RF 스퍼터링의 경우 타겟에서 플라즈마를 발생시킬 때 기판쪽으로 self bias효과가 존재하고 DC 스퍼터링의 경우에는 존재하지 않기 때문에 이온화된 산소이온의 bombarding 효과는 RF 스퍼터링의 경우가 더 크다. 따라서 RF 스퍼터링은 박막의 결정화에 보다 큰 영향을 미칠 수 있다. $2\theta = 44^\circ$ 에서 관찰되는 피크는 전류집전체인 스테인리스 스틸에 의한 것이고, 이러한 비정질구조는 DC 반응성 스퍼터링에 의한 V₂O₅박막(b)의 경우와 비교할 때 같은 양상을 보였다.

Fig. 3은 구리-바나듐 산화물 박막의 표면에서부터 깊이방향에 따른 AES depth profile을 나타낸 것으로 바나듐과 산소가 박막내부에 균일하게 유지하고 있음을 알 수 있다. 구리의 분포는 기판과의 인접부분에서 증가하고 박막표면 방향으로 갈수록 감소하여 약 1%미만의 일정한 분포를 이루고 있는데, 이는 AES분석의 오차범위에 해당하므로 이 영역에서는 주로 박막이 V₂O₅로 구성되었을 것으로 사료된다. 이러한 결과는 표면에너지와 관련지어 생각할 수 있는데, 박막의 표면은 그 내부에 비해서 에너지가 높은 상태이므로 이를 감소시키기 위해서는 증착이 진행되는 동안 Cu산화물보다 표면에너지가 낮은 V₂O₅산화물이 표면쪽으로 존재하는 것이 안정한 에너지상태를 이루는

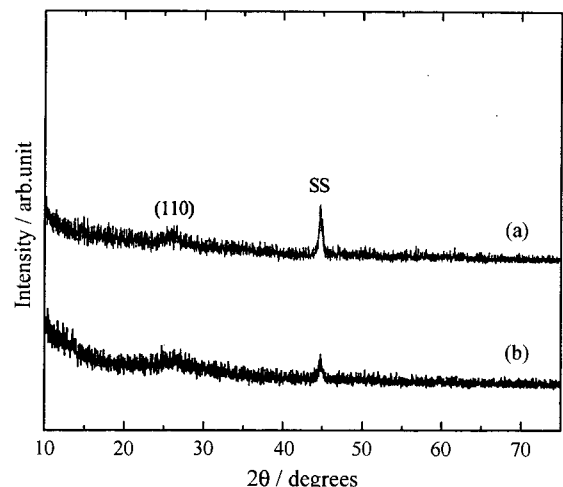


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the (a) Cu_{0.5}V₂O₇ thin film and (b) V₂O₅.

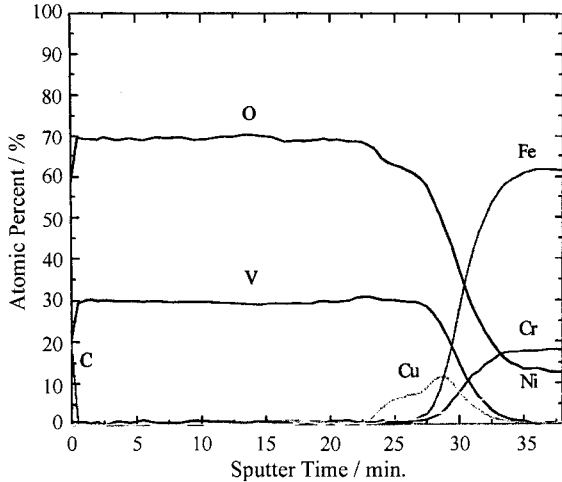


Fig. 3. Auger electron spectroscopy depth profiles of the $Cu_{0.5}V_2O_5$ thin film.

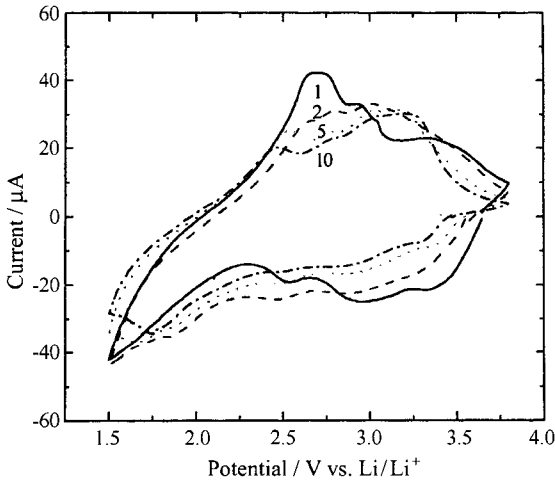


Fig. 4. Cyclic voltammograms of the $Cu_{0.5}V_2O_5$ thin film. scan rate: 0.1 mV/s.

것이므로 상호확산되어 결과적으로 구리원자가 바나듐원자에 비해 상대적으로 기판쪽으로 분포하는 것이다.¹⁹⁾ Fe, Cr, Ni은 전류집전체로 쓰인 스테인리스 스틸의 조성비이다. 구리-바나듐 산화물 박막의 조성은 ICP와 RBS분석을 통해서 평균조성이 $Cu_{0.5}V_2O_5$ 인 비양론적 화합물임을 알 수 있었고, XPS분석으로는 V 2p_{3/2}와 V 2p_{1/2}사이의 결합에너지가 7.5 eV로서 이는 주로 박막이 V_2O_5 로 구성되었음을 알았다. 그러나 XPS의 분석 깊이가 10~100Å 정도의 표면분석이기 때문에 기판 부근에 분포하고 있는 구리의 결합상태는 확인하지 못하였다.

Fig. 4는 리튬금속을 대극과 참조전극으로 한 3전극 구조의 셀을 1.5V~3.6V vs. Li 전위구간에서 전위주사속도를 0.1 mV/S로 하여 얻은 구리-바나듐 산화물 박막의 cyclic voltammogram이다. OCV는 3.64V (vs. Li)이었고 첫 번째 사이클에서는 3.3V, 3.0V, 2.5V(vs. Li)의 다단계 환원피크와 2.7V, 2.9V, 3.4V(vs. Li)에서 산화피크가 관찰되었는데 이들은 리튬이온의 삽입과 탈리 따른 각각 대응하는 피크들이다. 하한 전압구간인 1.5V에서 환원전류가 증가하는 것은 스테인리스 스틸 전류 집전체에서의 부반응 때문이며,²⁰⁾ 3.1V에서 관찰되는 산화피크는 첨가 물질인 구리의 영향으로 사료된다. 전반적으로 완만한 피크들은 Fig. 2에서 알 수 있듯이 구리-바나듐 산화물 박막이 비

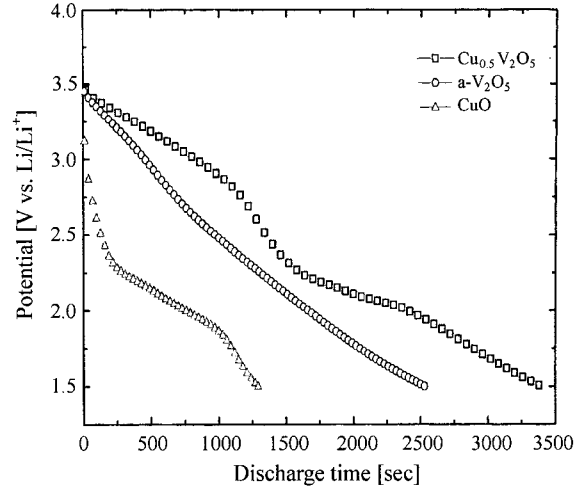


Fig. 5. Potential profiles of $Cu_{0.5}V_2O_5$, V_2O_5 and CuO thin film.

정질임을 나타낸다.

1.5V~3.6V vs. Li 구간에서 반전지를 이용한 $Cu_{0.5}V_2O_5$ 박막의 첫 번째 방전곡선을 순수한 V_2O_5 박막과 CuO박막의 방전곡선과 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 이러한 $Cu_{0.5}V_2O_5$ 박막의 방전곡선은 이전의 연구¹⁶⁾에서 보였던 전형적인 비정질구조인 V_2O_5 의 방전곡선과는 다르게 나타남을 알 수 있는데, 2.2V~2.8V구간에 걸쳐 급격한 전위감소가 일어나며, 이 구간의 전후영역에서 낮은 기울기를 갖는 s-shape의 방전곡선을 나타내었다. Takeda등은 CuV_2O_6 화합물의 방전곡선 중 3V 이상에서 나타나는 초기 plateau구간에 대해서 리튬이온의 삽입에 따라 Cu^{2+} 이온이 Cu^+ 상태로 환원되며, 또한 Cu^+ 이온의 이온반경이 Cu^{2+} 이온보다 크기 때문에 바나듐 산화물의 중간격자를 증가시켜 리튬이온의 삽입을 향상시킨다고 보고하고 있다.^{17,18,21)} 2.2V~2.8V구간의 큰 기울기를 가진 전위감소구간은 리튬 인터칼레이션 화합물의 형성에 의한 단일상을 나타내는 것으로 사료되고, Fig. 5에서 볼 수 있듯이 2.8V이하의 방전곡선은 CuO 박막의 리튬삽입에 따른 방전곡선과 일치하였는데, 이는 CuO형태의 화합물이 Cu의 원소분포가 많은 V_2O_5 매트릭스내 기판과의 인접부근에 존재한다고 볼 수 있다. 이러한 방전곡선으로 볼 때, 구리가 리튬이온의 가역적 삽입과정시, 반응기구에 큰 영향을 미치는 것으로 사료되며, 이에 관한 연구를 현재 수행하고 있다.

Lipon 고체 전해질의 조성은 ICP와 RBS로부터, $Li_{2.94}PO_{3.37}N_{0.75}$ 임을 확인하였으며, 임피던스 측정은 스테인리스 스틸 blocking 전극(ss/Lipon/ss)을 이용하였다. 이에 따른 이온전도도는 $\sigma = (d/A)/R$ 을 이용하였는데 d는 박막의 두께를, A는 전극의 면적, 그리고 R은 측정된 값의 simulated impedance로부터 결정된 박막의 저항을 나타낸다. Lipon 고체전해질의 Bode 선도를 Fig. 6에 나타내었는데 이는 다음과 같은 식의 CPE (constant phase angle elements)를 가지는 등가회로로부터 fitting되었다.

$$Z = A(j\omega)^{-n}$$

여기서, A와 n은 parameter, $\omega = 2\pi$, $j = \sqrt{-1}$ 을 나타낸다.

Fig. 7에 나타난 등가회로에서 병렬구조의 R-CPE는 Lipon박막을 나타내며, 직렬로 연결된 CPE는 Lipon과 ss계면의 임피던스를 나타낸다. 또 Cg는 sandwich구조의 geometric capacitance에 해당한다. 공정가스의 산소비율을 달리하여 제조한 Lipon고체전해질의 온도에 따른 이온전도도를 Table 1에 나타

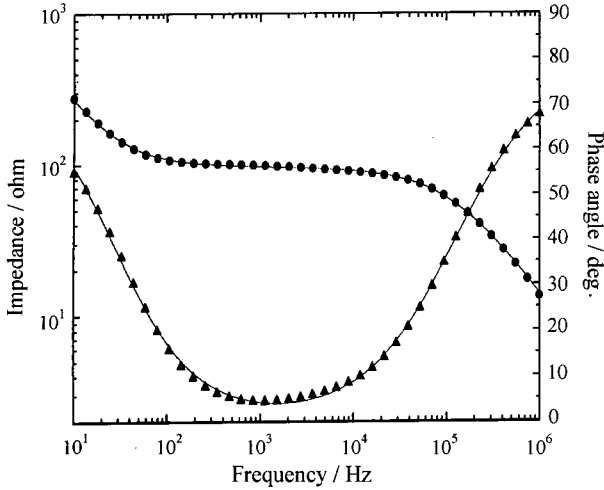


Fig. 6. The Bode diagram of the ss/Lipon/ss blocking electrode for measuring ionic conductivity.

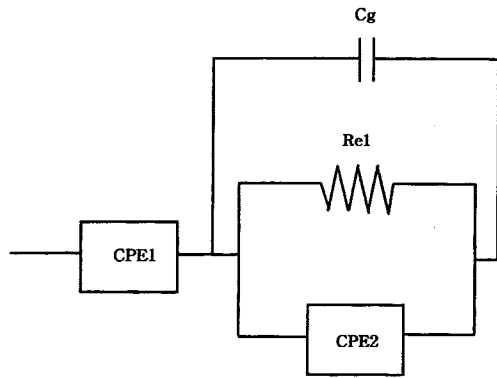


Fig. 7. Impedance model for measuring lithium ionic conductivity in solid electrolyte.

내었는데 100°C 이상에서는 전선에 의한 저항성분이 임피던스 측정에 영향을 미칠 수 있으므로 측정온도범위를 5°C~85°C로 하였다. 순수한 질소분위기 하에서 제조된 Lipon박막의 각 온도에 따른 측정된 임피던스 값의 율 Fig. 8에 나타내었으며 직선의 기울기로부터 구한 Lipon박막의 활성화에너지는 0.58 ± 0.02 eV였고 이온전도도는 25°C에서 1.02×10^{-6} S/cm를 나타내었다. 이 값은 Bates등²²에 의해 보고된 0.57 eV, 2×10^{-6} S/cm와 비슷한 값이며, 이들은 질소함량의 증가에 따라서 이온전도도가 증가한다고 보고하였다. Table 1에서 나타낸 바와 같이 순수한 질소 분위기 하에서 제조된 Lipon 고체 전해질이 보다 높은 이온전도도를 가지는 것으로 나타났다.

Fig. 9에는 1.5V~3.6V 전위구간에서 행한 $\text{Cu}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5/\text{Lipon}/\text{Li}$ 으로 구성된 전 고상 박막전지와 이전의 연구¹⁶에서 보였던 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Lipon}/\text{Li}$ 박막전지의 싸이클 특성을 비교하였다. 두 가지

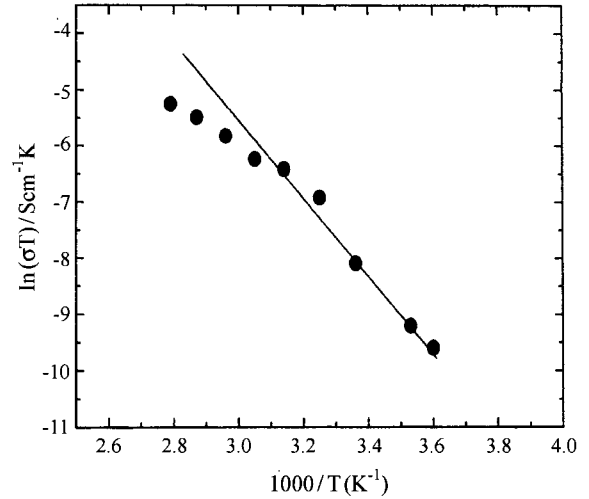


Fig. 8. Arrhenius plot of the Lipon thin film in pure N₂ gas.

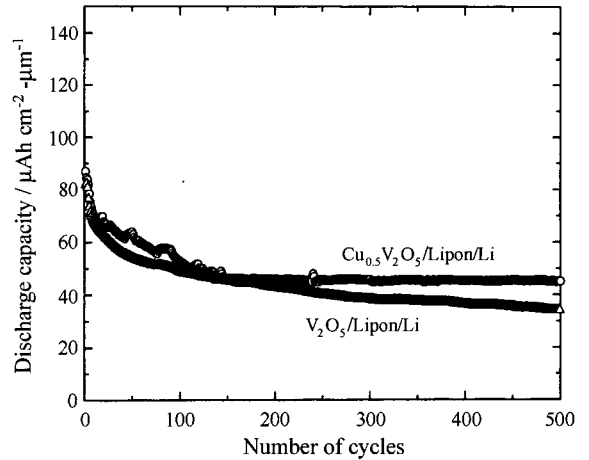


Fig. 9. Cycling behaviour of the $\text{Cu}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5/\text{Lipon}/\text{Li}$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Lipon}/\text{Li}$ type cell in the range of 1.5V~3.6V, current density: $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

의 경우 마찬가지로 약 150사이클까지 용량감소를 보이지만 이후 500사이클이 진행되는 동안 구리-바나듐 산화물 박막전지는 더 이상의 용량감소 없이 일정하게 유지되는 양상을 보였다. 이는 구리를 첨가함으로써 순수한 비정질 바나듐 산화물에 비해서 구조적으로 안정화를 이룬 것으로 사료된다.

4. 결 론

$\text{Cu}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ 의 조성을 가지는 비정질의 구리-바나듐산화물 박막을 상온에서 DC 반응성 마그네트론 동시 스퍼터링에 의하여 얻었다. 구리-바나듐산화물 박막은 구리가 첨가되지 않은 순수

Table 1. Ionic conductivities of Lipon thin film with various sputtering gas conditions and temperature.

Gas	Temp.(°C)									
	5	10	25	35	45	55	65	75	85	
N ₂	2.44×10^{-7}	3.64×10^{-7}	1.02×10^{-6}	3.19×10^{-6}	5.19×10^{-6}	6.0×10^{-6}	8.8×10^{-6}	1.19×10^{-5}	1.47×10^{-5}	
nel	0.75	0.75	0.73	0.71	0.7	0.7	0.65	0.63	0.6	
Rel (Ω)	398.7	267.4	95.3	30.4	18.7	16.2	11.1	8.2	6.6	
N ₂ + 10%O ₂	-	-	9.43×10^{-7}	-	-	-	-	-	-	
N ₂ + 50%O ₂	-	-	6.56×10^{-7}	-	-	-	-	-	-	

한 비정질 V_2O_5 박막과는 달리 리튬의 삽입에 따라 서로 다른 기울기의 방전구간을 가지는 곡선을 나타내었다. Lipon 고체 전해질의 이온전도도는 25°C 에서 $1.02 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 를 나타내었고 순차적 증착에 의해 $\text{Cu}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5/\text{Lipon}/\text{Li}$ 으로 구성된 전고상의 박막전지는 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 순수한 V_2O_5 박막에 비해 방전용량이 일정하게 유지되는 보다 좋은 특성을 나타내었으며, 500 싸이클까지 약 $50 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ 의 방전용량을 유지하였다.

REFERENCES

1. J. H. Kennedy, *Thin Solid Films*, **43**, 41 (1997).
2. S. Sekiko, *Solid State Ionics*, **9**, 777 (1983).
3. A. Levasseur, M. Menetrier, R. Dormoy, and G. Meunier, *Master Sci. Eng.*, **B3**, 5 (1989).
4. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, X. H. Yu, and S. D. Jones, *Solid State Technol.* **36**, 59 (1993).
5. K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyaucci, and T. Kuto, *Solid State Ionics*, **9&10**, 1445 (1983).
6. Y. Sakurai, S. Okada, J. Yamaki, and T. Takeda, *J. Power Sources*, **20**, 173 (1987).
7. D. Gourier, A. Tranchant, N. Baffier, and R. Messina, *Electrochim. Acta*, **37**, 2755 (1992).
8. A. Shimizu, T. Tsumura, and M. Inagaki, *Solid State Ionics*, **63-65**, 479 (1993).
9. A. C. Leech, J. R. Owen, and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **9-10**, 645 (1983).
10. D. B. Le, S. Passerini, A. L. Tipton, B. B. Owens, and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L102 (1995).
11. D. B. Le, S. Passerini, J. Guo, J. Ressler, Owens, and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2099 (1996).
12. S. Passerini, D. B. Le, W. H. Smyrl, M. Berrettoni, R. Tossici, R. Marassi, and M. Giorgetti, *Solid State Ionics*, **104**, 195 (1997).
13. Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 512 (1985).
14. N. Machida, R. Fuchida, and T. Minami, *Solid State Ionics*, **37**, 299 (1990).
15. T. Hirai, S. Okada, and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3163 (1989).
16. Y. C. Lim, S. C. Nam, E. J. Jeon, Y. S. Yoon, W. I. Cho, B. W. Cho, H. S. Chun and K. S. Yun, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **3**, 44 (2000).
17. E. Andrukaitis, J. Cooper, and J. Smit, *J. Power Sources*, **54**, 465 (1995).
18. E. Andrukaitis, *J. Power Sources*, **68**, 656 (1997).
19. S. H. Overbury, P. A. Bertrand and A. Somorjai, *Chemical reviews*, **75(5)** (1975).
20. F. Coustier, S. Passerini, and W. H. Smyrl, *Solid state ionics*, **100**, 247 (1997).
21. Y. Takeda, K. Itho, R. Kannno, T. Icikawa, N. Imanishi, and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2566(1991).
22. X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, Jr., and F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 524(1997).