

## NH<sub>4</sub>F 용제가 바륨 스트론튬 실리케이트계 형광체의 특성에 미치는 영향

강희상 · 구혜영\* · 정대수\* · 주서희\* · 홍승권\* · 강윤찬\*<sup>†</sup> · 정경열\*\* · 박승빈

한국과학기술원 생명화학공학과

\*건국대학교 화학공학과

\*\*한국화학연구원 화학소재부

### Effect of NH<sub>4</sub>F Flux on the Characteristics of Barium Strontium Silicate Phosphor Particles

Hee Sang Kang, Hye Young Koo\*, Dae Soo Jung\*, Seo Hee Ju\*, Seung Kwon Hong\*,  
Yun Chan Kang\*<sup>†</sup>, Kyeong Youl Jung\*\* and Seung Bin Park

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science  
and Technology, 373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea

\*\*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
P. O. Box 107, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(2005년 2월 22일 받음, 2005년 6월 13일 최종수정본 받음)

**Abstract** Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu phosphor particles with high photoluminescence intensity under long wavelength ultraviolet were prepared by spray pyrolysis. We investigated the effect of NH<sub>4</sub>F flux added into starting solution on the morphology and photoluminescence intensity of Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu phosphor prepared by spray pyrolysis. Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu phosphor particles prepared from starting solution containing NH<sub>4</sub>F flux had the maximum photoluminescence intensity at the post-treatment temperature of 1200°C and the maximum photoluminescence intensity of Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu phosphor particles prepared from the starting solution containing NH<sub>4</sub>F flux was 137% of that of the phosphor particles prepared from the starting solution without flux material. Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu phosphor particles prepared from starting solution containing NH<sub>4</sub>F flux had larger size and more aggregated morphology than those prepared from starting solution without flux material. The photoluminescence intensity of Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu phosphor particles prepared from starting solution containing NH<sub>4</sub>F flux above 3wt.% had high photoluminescence intensities. The addition amount of NH<sub>4</sub>F flux showing the maximum photoluminescence intensity was 12wt.%. The optimum amount of NH<sub>4</sub>F flux was 5wt.% when we considered the morphological and photoluminescence characteristics of Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu phosphor particles prepared by spray pyrolysis.

**Keywords** phosphor, spray pyrolysis, LED, flux.

## 1. 서 론

백색 LED(Light Emitting Diode)는 현재 청색의 450 nm를 여기 에너지원으로 하고 황록색을 내는 YAG:Ce 형광체를 결합하여 백색을 구현하고 있다.<sup>1)</sup> 하지만 여기 에너지원으로서 450 nm는 장파장으로서 에너지가 낮기 때문에 에너지가 높은 UV(Ultraviolet)를 활용하여 보다 효율이 좋은 백색 LED를 개발하려는 노력이 활발하다. 장파장 UV LED를 활용한 백색 광원을 얻기 위해서는 우선 광원의 세기가 큰 LED칩의 개발이 우선시 되어야

한다. 현재 세계의 선진 연구그룹들은 반도체 제조 기술을 이용하여 발광 효율이 우수한 UV LED 개발에 보다 폭넓고 깊은 노력을 기울이고 있으며 많은 연구 결과들을 내고 있다.<sup>2-4)</sup> 또한 이러한 UV LED를 활용한 제품 개발도 폭넓게 이루어지고 있다. 그 대표적인 것이 조명 및 LCD(Liquid Crystal Display)용 후면광원으로 활용하기 위한 백색 LED 개발이지만 여기에 활용하기 위한 형광체의 개발 미비로 많은 어려움을 가지고 있다. 즉, UV LED를 활용하여 백색 LED를 개발하기 위해서는 UV 여기에 효율이 좋은 적색, 녹색 및 청색의 형광물질 개발이 필수적이다. 지금까지 개발되어진 형광체들은 주로 단파장 UV (<365 nm)나 전자빔을 여기원으로 했을 때

<sup>†</sup>E-Mail : yckang@konkuk.ac.kr

좋은 효율을 가지고 있다. 따라서 장파장 (>380 nm)에 효율적인 형광체의 개발은 장파장 UV LED를 활용한 백색 LED의 개발에 있어 매우 중요하다.

장파장 UV를 여기원으로 하는 형광체 개발에 있어서는 새로운 조성의 형광물질을 탐색하는 기술과 형광체 대량 생산을 위한 제조 기술의 개발이 필수적이다. 장파장 UV에 효율이 좋은 새로운 형광물질을 탐색하는데는 단시간에 많은 조성의 검색이 가능하고 예측이 가능한 조합화학과 재료설계 기술이 활용되어진다.<sup>5-7)</sup> 조합화학 기법은 저비용으로 단기간에 많은 수의 샘플 검색이 가능하기 때문에 국내에서도 현재 플라즈마 디스플레이 및 전계 방출 디스플레이용 형광물질 탐색에 많이 사용되고 있다. 또한 형광물질의 크기나 형태 등이 LED의 특성을 많이 좌우하기 때문에 특성이 우수한 형광물질 제조 기술의 개발이 필요하다.

미세한 액적을 활용하는 초음파 분무열분해법은 전구체 분말 제조 단계에서 형광체를 구성하는 성분들간의 상분리를 최소화할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 다양한 형광체 합성에 활용되어 왔다.<sup>8-11)</sup> 본 논문에서는 LED용 녹색 발광 형광체로서 장파장 자외선 영역하에서 우수한 발광강도를 가지는 Ba<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 형광체를 합성하였다. 또한 분무열분해 공정에 의해 합성되는 Ba<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 형광체의 발광 특성 개선을 위해 분무용액에 NH<sub>4</sub>F 용제를 도입하였다.

## 2. 실험 방법

Ba<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 형광체를 제조하기 위하여 분무열분해공정에 이용된 용액은 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, tetraethyl orthosilicate(TEOS) 및 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 당량비대로 증류수에 녹여 제조하였다. 또한 용제로 사용된 NH<sub>4</sub>F을 Ba<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 형광체 질량의 1~15 wt.%로 변화시켜 분무용액에 첨가하였다. 이렇게 하여 제조된 용액은 초음파 분무열분해법을 이용하여 전구체 분말을 만들었다. 초음파 분무열분해공정은 액적 발생부, 생성된 액적이 고온의 에너지에 의하여 반응을 하는 반응부, 그리고 생성된 입자를 포집하는 포집부로 구분된다. 액적 발생부는 1.7 MHz의 진동수에서 작동하는 산업용 가습기를 사용하였다. 초음파 액적 발생 장치에 의해 생성되는 액적의 평균 크기는 5 μm 이하이며 균일한 크기 분포를 가진다고 알려져 있다. 초음파 액적 발생장치에 의해 생성된 액적은 운반기체에 의해 고온의 관형 반응기로 운반되는데 운반기체로는 압축공기를 이용하였다. 6개의 초음파 진동자에 의해 발생된 다량의 액적을 반응기 내부로 원활하게 운반시키기 위해 운반기체의 유량을 45 l/min 로 고정하였으며, 반응부는 길이 1200 mm, 외경 55 mm인 석영관을 사용하였다. 초음파 분무 장치에 의해 발생된 다량의

액적이 건조, 석출, 열분해 및 결정화가 일어나는 반응부의 온도는 900°C로 유지하였다. 결정성을 증가시키고 활성제인 유로피움 (Eu)이 모체에 치환될 수 있도록 700~1200°C까지 후열처리 온도를 변화시켰으며 3가인 유로피움이 2가로 환원되도록 5~15% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스하에서 후열처리를 하였다.

형광체의 특성분석은 X선 회절분석기(XRD, Rigaku, DMAX-33 X-ray, Japan)를 이용해 입자의 결정구조와 상을 분석하였으며, 입자의 형태는 주사전자현미경(SEM, Jeol, JSM6060, Japan)을 이용해 분석하였다. 형광체 입자의 발광특성은 Xe 램프를 활용한 spectrofluorophotometer (PL, Shimadzu, RF-5301PC, Japan)를 이용해 장파장 자외선 영역에서의 발광 특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Ba<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체는 바륨과 스트론튬의 비가 변화하는 x의 값에 따라서 발광 특성에 많은 변화가 일어난다.<sup>12)</sup> 형광체 모체에서 바륨의 비율이 증가할수록 얻어지는 Ba<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체의 발광 스펙트럼은 단파장 쪽으로 이동하여 청녹색을 띄게 된다. 반대로 스트론튬(Sr)의 양이 증가할수록 얻어지는 Ba<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체는 중심파장이 장파장 쪽으로 증가하여 발광스펙트럼이 녹색과 적색 영역을 나타내게 되며 발광색은 황색을 띄게 된다. 따라서 장파장 자외선 LED용 녹색 발광 형광체를 얻기 위해서는 Ba<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체에 있어서 바륨과 스트론튬의 비를 조절하는 것이 필요하다. 본 연구에 있어서는 형광체의 모체에 있어서 바륨과 스트론튬의 비를 3:1로 유지시켰다. 이때 얻어지는 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체의 발광 스펙트럼은 중심파장이 506 nm를 나타내었다. 형광체가 장파장 자외선 LED용 형광체로 활용되어지기 위해서는 380 nm에서 410 nm 사이에서 강한 여기 파장을 가져야 한다. Fig. 1은 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체의 여

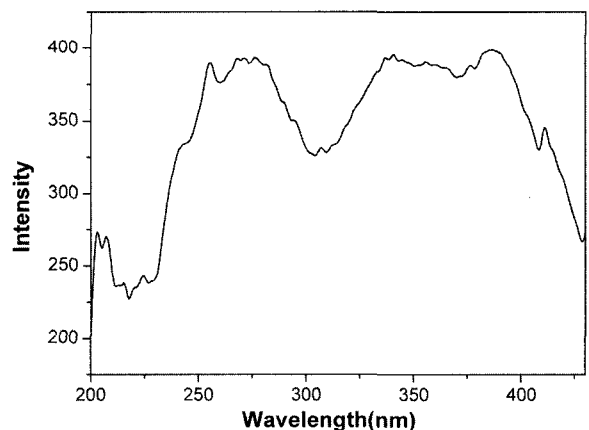


Fig. 1. Excitation spectrum of Ba<sub>1.488</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub>F 5wt.% particles prepared by spray pyrolysis.

기 파장을 나타내며, 250 nm에서 425 nm 사이에서 넓은 여기 파장을 가졌다. 특히, 380 nm에서 410 nm 사이에서 강한 여기 파장을 가지고 있기 때문에  $Ba_{1.5}Sr_{0.5}SiO_4:Eu$  형광체는 장파장 자외선 LED용 형광체로서 좋은 특성을 나타내었다.

$Ba_{1.5}Sr_{0.5}SiO_4:Eu$  형광체의 발광 휘도를 증가시키기 위해 용제로서 분무용액에  $NH_4F$ 를 첨가하여 분무열분해 공정에 의해 전구체 분말들을 제조하였다.  $NH_4F$  용제 효과를 보기 위해 용제를 첨가하지 않은 분무용액으로부터도 전구체 분말들을 제조하였다. 분무열분해 공정에 의해 제조되어진 전구체 분말들은 후열처리 온도를  $700^\circ C$ 에서  $1200^\circ C$ 까지 변화시키면서  $Ba_{1.5}Sr_{0.5}SiO_4:Eu$  형광체를 얻었

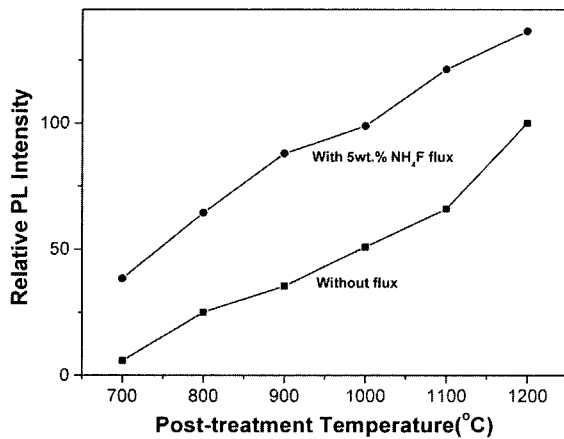


Fig. 2. Relative photoluminescence intensities of  $Ba_{1.488}Sr_{0.5}SiO_4:Eu^{2+}_{0.012}$  particles prepared at different post-treatment temperatures.

다. Fig. 2는 후열처리 온도에 따른  $NH_4F$ 용제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 합성되어진  $Ba_{1.5}Sr_{0.5}SiO_4:Eu$  형광체의 상대발광강도를 나타낸다. 후열처리 온도가  $1200^\circ C$  이하에서는 모든 영역에서 용제로서  $NH_4F$ 를 첨가하여 얻어진  $Ba_{1.5}Sr_{0.5}SiO_4:Eu$  형광체가 용제를 첨가하지 않은 경우보다 높은 발광 강도를 나타내었다. 후열처리 온도가  $700^\circ C$  일 때 용제가 첨가되지 않은 분무용액으로부터 얻어진 형광체 분말은 매우 낮은 발광 세기를 나타낸 반면에  $NH_4F$  용제를 첨가하여 얻은 형광체는 낮은 후열처리 온도에서도 상대적으로 높은 발광 강도를 나타내었다. 이러한 낮은 후열처리 온도에서의 발광 강도 변화는  $NH_4F$  용제가 분무열분해 공정에 의해 합성되어지는  $Ba_{1.5}Sr_{0.5}SiO_4:Eu$  형광체의 상 생성 및 결정 성장에 많은 영향을 미침을 알 수 있다.  $Ba_{1.5}Sr_{0.5}SiO_4:Eu$  형광체가 최대의 발광 세기를 가지는 후열처리 온도는  $1200^\circ C$ 였으며, 이때 용제를 첨가하여 합성된 형광체는 용제를 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성된 형광체보다 발광세기가 37% 증가하였다.

분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들은 후열처리 전에 구형의 형상을 가지고 있다. 이러한 구형 형상의 전구체 분말들은 분무열분해 공정의 짧은 체류시간 때문에 아직  $Ba_{1.5}Sr_{0.5}SiO_4:Eu$  형광체로의 결정 성장이 일어나지 않았다. 따라서 발광 특성이 우수한 형광체를 얻기 위해 고온에서의 후열처리 과정이 필요하다. 이러한 후열처리 과정에서 분무열분해 공정에서 얻어진 전구체 분말들의 구형의 형상이 사라지고 입자성장 및 입자들간의 응집이 발생하게 된다. Fig. 3은 후열처리 온도에

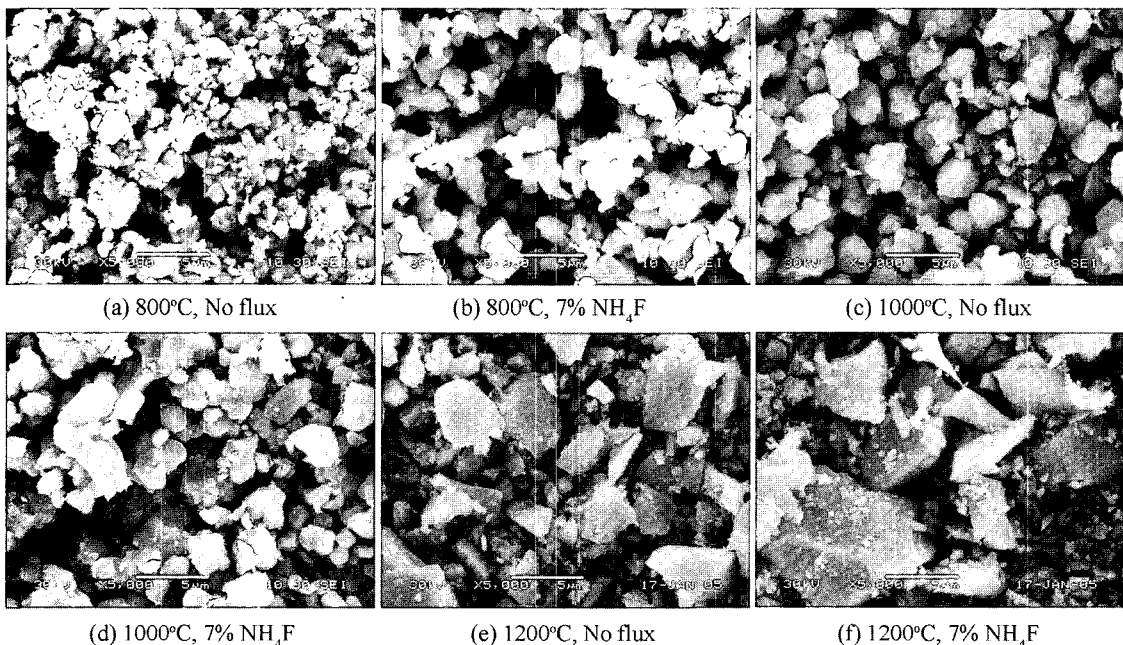


Fig. 3. SEM photographs of  $Ba_{1.488}Sr_{0.5}SiO_4:Eu^{2+}_{0.012}$  particles prepared at different post-treatment temperatures. (a)  $800^\circ C$  No flux (b)  $800^\circ C$  7wt.%  $NH_4F$  (c)  $1000^\circ C$  No flux (d)  $1000^\circ C$  7wt.%  $NH_4F$  (e)  $1200^\circ C$  No flux (f)  $1200^\circ C$  7wt.%  $NH_4F$

따른 NH<sub>4</sub>F 용제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 합성되어진 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체들의 전자현미경 사진들을 나타낸다. 환원분위기 하에서 후열처리를 거친 형광체 분말들은 많은 응집성을 가졌다. 응집되어있는 형광체 분말들을 마노 유발을 이용하여 분쇄하고 형태 변화를 관찰하였다. 용제를 첨가하여 얻어진 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체는 용제를 첨가하지 않고 합성되어진 형광체에 비해 입자 성장 및 입자들간의 응집이 보다 많이 발생하였다. 후열처리 온도가 1000°C까지는 얻어진 분말들이 보다 균일한 형태 특성을 가지는 반면에 후열처리 온도가 1200°C에서는 분쇄 후에 입도가 불균일하고 불규칙한 형태 특성들을 가지고 있다.

Fig. 4는 분무열분해 공정에 있어서 NH<sub>4</sub>F 용제가 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체의 결정화 특성에 미치는 영향을 나타낸다. 후열처리 온도가 700°C 일 때 용제를 첨가하지 않은 경우에 얻어진 형광체는 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체의 주된 결정 특성을 보여주고 있지만 미 반응에 의해 생성된 불순물 성분들이 존재함을 보여주고 있다. 반면에 용제를 첨가하여 얻어진 형광체의 경우에 있어서는 후열처리 온도가 700°C에서도 순수한 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체의 결정 특성을 나타내고 있다. 분무용액에 첨가되어진 NH<sub>4</sub>F 용제가 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말 내부에 존재하면서 후열처리 과정에서 순수한 상의 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체가 보다 낮은 온도에서 형성되도록 하는 역할을 하였다. 후열처리 온도가 1200°C에서는 용제의 사용 유무에 무관하게 얻어진 형광체는 순수한 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체의 결정 특성들을 가지고 있으며, 용제를 첨가한 경우에 얻어진 형광체들의 결정성이 보다 높다. 분무열분해 공정에서 NH<sub>4</sub>F 용제를 첨가한 경우에 얻어진 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체들은 보다 순수한 결정 및 높은 결정성 때문에 용제를 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성되어진 형광체들에 비해서 높은 발광 세기를 가졌다.

Fig. 5는 분무용액에 첨가되어진 용제의 첨가량이 분무열분해 공정에 의해 합성되어지는 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체의 발광 특성에 미치는 영향을 나타낸다. 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들을 최적의 발광 특성을 나타내는 1200°C에서 후열처리 한 후에 여기원으로 400 nm의 장파장 자외선을 사용하여 발광 스펙트럼들을 얻었다. 얻어진 형광체들은 중심파장이 506 nm를 가지고 있으며 450 nm에서 600 nm 사이의 넓은 파장 분포를 나타내고 있다. NH<sub>4</sub>F 용제의 첨가량이 얻어지는 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체의 3 wt.% 이상 첨가되어졌을 때 얻어진 형광체들은 높은 발광 특성 향상이 일어났으며 최대 발광 세기는 용제의 첨가량이 12 wt.%일 때 얻어졌다. Fig. 3 및 Fig. 5에서 용제의 첨가량이 5 wt.%에서 12 wt.% 사이에서는 얻어지는 형광체의 발광 특성에 큰 변

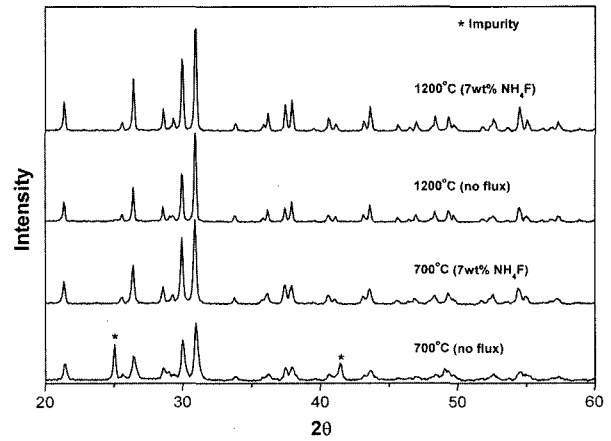


Fig. 4. XRD spectra of Ba<sub>1.488</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup><sub>0.012</sub> particles prepared at different post-treatment temperatures.

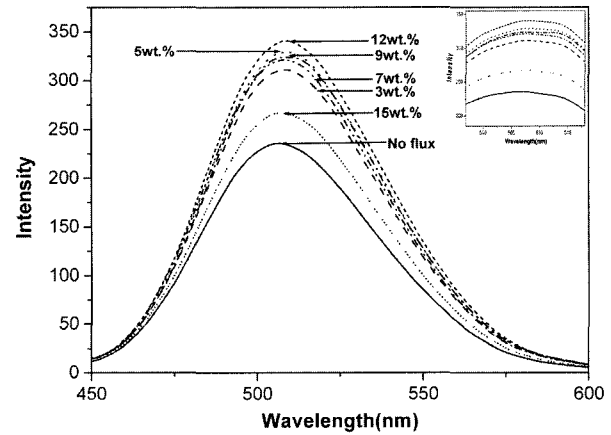


Fig. 5. Photoluminescence spectra of Ba<sub>1.488</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup><sub>0.012</sub> particles prepared at different concentrations of NH<sub>4</sub>F flux.

화가 없는 반면에 형광체의 입도는 용제의 첨가에 따라 증가하였다. UV LED용 형광체는 수 마이크론의 미세한 크기를 가져야 형광막 형성 및 UV 차단 등에서 좋은 특성을 가지기 때문에 분무열분해 공정에서 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체의 합성에 있어서 최적의 NH<sub>4</sub>F 용제의 첨가량은 5wt.%였다.

#### 4. 결 론

일반적으로 형광체의 합성에 있어서 용제는 발광 휘도 개선 및 형태 특성 개선을 위해 활용되어진다. 본 논문에서는 고상공정에서 실리케이트계 형광체의 합성에 용제로서 활용되어지는 NH<sub>4</sub>F가 분무열분해 공정에 의한 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체 합성에 미치는 영향을 조사하였다. NH<sub>4</sub>F 용제는 분무열분해 공정에 의해 합성되어지는 Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 형광체의 발광휘도 개선에 많은 기여를 하는 반면에 얻어지는 형광체의 평균 크기 및 입자들간

의 응집성을 증가시켰다. 장파장 자외선 LED 를 활용한 백색 LED 개발에 있어서는 몸에 유해한 자외선의 완벽한 차단이 중요하기 때문에 미세한 크기의 형광체들이 활용되어야 한다. 따라서 발광 휘도를 증대시키면서 형광체의 입도 및 형태 특성을 개선하는 것이 필요하다. 분무열분해 공정에 의한  $Ba_{1.5}Sr_{0.5}SiO_4:Eu$  형광체 합성에 있어서 발광휘도 및 분말의 크기 등을 고려했을 때 최적의  $NH_4F$  용제의 첨가량은 얻어지는 형광체의 5wt.% 였다.

### 참 고 문 헌

1. S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin, Germany (1997).
2. M. Iwaya, S. Terao, T. Sano, T. Ukai, R. Nakamura, S. Kamiyama, H. Amano and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth*, **237-239**, 951 (2002).
3. J. Edmond, A. Abare, M. Bergman, J. Bharathan, K. L. Bunker, D. Emerson, K. Haberern, J. Ibbetson, M. Leung, P. Russel and D. Slater, *J. Cryst. Growth*, **272**, 242 (2004).
4. H. X. Wang, H. D. Li, Y. B. Lee, H. Sato, K. Yamashita, T. Sugahara and S. Sakai, *J. Cryst. Growth*, **264**, 48 (2004).
5. E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg and X. D. Wu, *Science*, **279**(6), 837 (1998)
6. V. Z. Mordkovich, H. Hayashi, M. Haemori, T. Fukumura and M. Kawasaki, *Adv. Funct. Mater.*, **13**(7), 519 (2003).
7. J. L. Wu, E. Danielson, S. P. Denbaars, M. Devenney, E. McFarland, V. Srdanov and H. Weinberg, *Proc. SPIE*, **4445**, 70 (2001).
8. H. S. Roh, Y. C. Kang and S. B. Park, *J. Colloid Interf. Sci.*, **228**, 195 (2000).
9. K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J. Caruso, M.J. Hampden-Smith and T.T. Kodas, *J. Lumin.*, **75**, 11 (1997).
10. I. W. Lenggoro, B. Xia, H. Mizushima, K. Okuyama and N. Kijima, *Mater. Lett.*, **50**, 92 (2001).
11. J. R. Shon, Y. C. Kang, H. D. Park and S. K. Yoon, *Kor. J. Mater. Res.*, **12**, 555 (2002).
12. T. L. Barry, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1181 (1968).