한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 26 No. 6, December, 1997
〈연구논문〉

EQCM을 이용한 α-$Ni(OH)_2$의 상변화 거동에 관한 연구

김 민 석 · 김 광 범
연세대 금속공학과

A Study on the Phase Transformation of Electrochemically Precipitated α-$Ni(OH)_2$ Using EQCM

Min Seuk Kim, Kwang Bum Kim
Department. of Metallurgical Eng., Yonsei University, 134 Shinchon-dong Seodamun-gu, Seoul 120-749

Phase transformation of electrochemically precipitated nickel hydroxide has been studied by the electrogravimetric method using an electrochemical quartz crystal microbalance. Cyclic voltammograms taken during the phase transformation show that the intermediate phases behave, electrochemically, as a single phase. Cyclic voltamassograms taken simultaneously, however, show that the intermediate phases behave as a microscopic mixture of α-$Ni(OH)_2$ and β-$Ni(OH)_2$. Cyclic voltamassograms of nickel hydroxide films with coprecipitated Co show more clearly the existence of the intermediate phases which behave as the microscopic mixture of α-$Ni(OH)_2$ and β-$Ni(OH)_2$ in mass change. The measured cyclic voltamassograms are compared with the calculated voltamassograms obtained from the present phase transformation model. Present model incorporating the concept of the microscopic mixture explains successfully the gradual reversion of mass change behavior during the phase transformation.

1. 서 론

수산화 니켈은 Ni/MH 이차 전지의 정극 활물질로서 사용되고 있으며, 산화/환원시 착색/소색 현상을 이용한 전자 착색 재료, 산소 제조 장치의 촉매로서 응용이 기대되고 있다.[1-3] 수산화 니켈의 전기 화학적인 산화/환원 반응은 간단하게 다음과 같이 나타낼 수 있다.[4]

$$\begin{array}{ccc} \alpha\text{-}Ni(OH)_2 & \leftrightarrow & \gamma\text{-}NiOOH \\ \downarrow & & \uparrow \\ \beta\text{-}Ni(OH)_2 & \leftrightarrow & \beta\text{-}NiOOH \end{array}$$

현재 시판되고 있는 상용의 Ni/MH 이차 전지는 $\beta \leftrightarrow \beta$ cycling을 이용하고 있으며, 정극 활물질인 β-$Ni(OH)_2$는 일반적으로 부극 활물질에 비하여 전하 용량이 적다고 보고되고 있다.[5] 니켈 정극의 성능 향상을 위한 기존의 연구는 대부분 전극내에서 활물질인 β-$Ni(OH)_2$의 이용율(utilization)을 높이는 방향으로 진행되어 왔으나, 이미 기술적 한계에 도달하고 있다.

최근 들어, 활물질 자체의 전하 용량(charge capacity)을 증가시켜 니켈 정극의 성능을 향상시키려는 연구가 시도되고 있으며,[6,7] 이는 활물질 자체의 전하 용량이 β-$Ni(OH)_2$와 비교시

큰 α-$Ni(OH)_2$를 정극 활물질로 사용함으로써 가능해진다.

α-$Ni(OH)_2$는 β-$Ni(OH)_2$보다 전기 화학 반응의 가역성이 우수하며, γ-NiOOH에서 Ni의 산화가가 β-NiOOH에서 보다 높으므로 산화/환원시 보다 많은 전하 교환이 발생하여 전극의 전하 용량이 향상된다.[6,8] Kamath는 β-$Ni(OH)_2$를 사용한 전극보다 2배 이상 높은 전하 용량을 가진 α-$Ni(OH)_2$ 전극을 제조, 보고한 바 있다.[6] 또한, β-$Ni(OH)_2$를 사용한 전극에서는 과충전시 부피가 큰 γ-NiOOH가 생성되고 이에 따라 전극의 기계적 퇴화가 발생하는 반면, α-$Ni(OH)_2$는 γ-NiOOH와 가역적인 충·방전이 가능하여 β-$Ni(OH)_2$와 같은 기계적 퇴화가 발생하지 않는다.[6,9] 이와 같이 Ni계 이차 전지의 정극 활물질로서 β-$Ni(OH)_2$ 대신 α-$Ni(OH)_2$를 사용하면 여러 가지 장점이 발생한다.

그러나 α-$Ni(OH)_2$는 알칼리 용액에서 열역학적으로 불안정하여 전하 용량의 감소 및 전기 화학적인 특성의 퇴화와 함께 β-$Ni(OH)_2$로 상변화되며, 이러한 상변화 기구는 아직 명확하게 밝혀지지 않았다.[4,6,8,9] 고성능 이차 전지의 정극 활물질로서 α-$Ni(OH)_2$를 사용하기 위해서는 알칼리 용액에서의 α-$Ni(OH)_2$의 안정화가 필수적이며, 이를 위해서는 α-$Ni(OH)_2 \rightarrow \beta$-$Ni(OH)_2$로의 상변화에 대한 연구가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 고용량 Ni 전극 개발의 예비 단계로서 전기 화학적인 방법으로 α-$Ni(OH)_2$를 제조하고, nanogram 수준의 미소 질량 변화 측정이 가능한 electrochemical quartz crystal microbalance(EQCM), cyclic voltammetry(CV) 및 XRD를 이용하여 α-$Ni(OH)_2$의 상변화 거동을 정량적으로 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 수산화 니켈 필름의 제조

수정 양면에 금이 입혀진 공진 주파수 10MHz의 수정 진동자 전극(International Crystal Manufacturing Co., U.S.A)을 질산과 증류수로 세척한 후, 상온의 0.1 M $Ni(NO_3)_2$ 용액에서 -0.1 mA/cm^2의 정전류를 가하여 수산화 니켈 필름을 제조하였다. 또한, Ni와 Co의 혼합 질산염 용액을 사용하여 Co가 첨가된 수산화 니켈 필름을 제조하였으며, 필름내 Co의 함량은 Ultraviolet-Visible Spectrophotometer(SHIMADZU Co.)를 이용하여 조사하였다.

2.2 수산화 니켈의 상변화 거동

수산화 니켈 필름이 생성된 수정 진동자 전극을 증류수로 세척한 후, 1 M KOH이 담긴 전기 화학 실험용 cell에 장입하고 CV와 EQCM을 이용한 electrogravimetry 등의 방법으로 수산화 니켈 필름의 상변화 거동을 조사하였다. 본 연구에서 이용한 EQCM은 자체 제작 하였으며,[10] $AgNO_3$+$HClO_4$ 용액을 사용하여 장치를 보정하였다. 모든 전기 화학 측정은 기준 전극으로 Hg/HgO/1M KOH를 사용하였고 Ar 가스 분위기하에서 행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

일반적으로 수산화 니켈은 크게 α-$Ni(OH)_2$와 β-$Ni(OH)_2$로 구분할 수 있다.[9] α-$Ni(OH)_2$는 $Ni(OH)_2$ 층간 거리가 8.6Å 정도로 길고 turbostratic 구조를 가지고 있으나, β-$Ni(OH)_2$는 층간 거리가 4.6Å 정도로 짧고 결정성이 뚜렷하다.

Fig. 1은 0.1 M $Ni(NO_3)_2$ 용액에서 -0.1mA/cm^2의 정전류를 가하여 전기 화학적으로 제조한 α-$Ni(OH)_2$와 70℃, 6 M KOH 용액에서 α-$Ni(OH)_2$를 45분간 시효 처리하여 얻어진 β-$Ni(OH)_2$의 X-선 회절 무늬이다. α-$Ni(OH)_2$의 (001) 피크는 10.2°에서 나타났으며, 이로부터 계산된 층간 거리는 8.6Å이다. 30°와 45°사이의 비대칭 부분은 α-$Ni(OH)_2$의 turbostratic 구

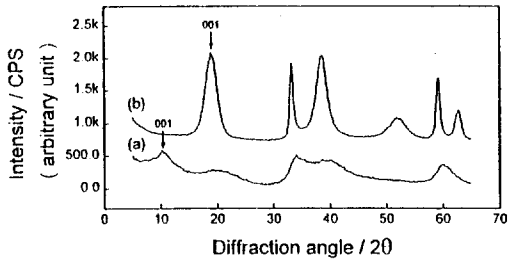


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for (a) cathodically precipitated α-.$Ni(OH)_2$ in a 0.1M $Ni(NO_3)_2$ solution and (b) β-$Ni(OH)_2$ obtained by aging α-$Ni(OH)_2$ for 45 min in a 6M KOH solution at 70℃.

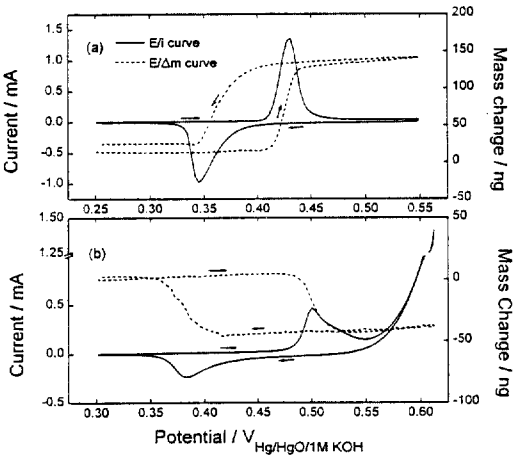


Fig. 2. E/i and E/Δm curves of (α) α-$Ni(OH)_2$ film and β-$Ni(OH)_2$ film in an 1M KOH solution. Sweep rate=10mV/s.

조를 의미한다.[2,9] 시효 처리하여 얻어진 결정성이 뚜렷한 β-$Ni(OH)_2$는 18.9°에서 (001) 피크를 나타내며, 이로부터 얻어진 $Ni(OH)_2$층간 거리는 4.7Å이다.

Fig. 2는 2.45μg의 α-$Ni(OH)_2$ 필름과 50℃, α-$Ni(OH)_2$를 6 M KOH 용액에서 4 시간동안 시효 처리하여 얻어진 β-$Ni(OH)_2$ 필름의 cyclic voltammogram과 cyclic voltamassogram이다. α-$Ni(OH)_2$ 필름의 경우, anodic scan을 실시함에 따라 430mV에서 α-$Ni(OH)_2$가 γ-NiOOH로 산화되는 산화 전류 피크와 함께 급격한 필름의 질량 증가가 관찰되었다. Cathodic scan시에는 345mV에서 급격한 필름의 질량 감소와 함께 환원 전류 피크가 나타났다. 전류 피크와 필름의 질량 변화가 같은 전위 영역에서 나타나는 것은 전기 화학 반응에 의해 필름의 질량 변화가 발생함을 의미한다. β-$Ni(OH)_2$는 500mV, 383mV에서 각각 산화 전류 피크와 환원 전류 피크를 보였으며, β-NiOOH로 산화시 α-$Ni(OH)_2$의 경우와는 달리 전극 질량의 감소를, 환원시 전극 질량의 증가를 나타내었다.

산화/환원시 α-$Ni(OH)_2$와 β-$Ni(OH)_2$의 질량 변화 거동이 정반대인 것은 $Ni(OH)_2$ 층간 거리의 차이로 설명할 수 있다. α-$Ni(OH)_2$와 γ-NiOOH의 층간 거리는 β-$Ni(OH)_2$와 β-NiOOH의 그것보다 훨씬 크다.[9] $Ni(OH)_2$ 층간 거리는 수산화 니켈 전극의 질량 변화 거동뿐만 아니라 전하 용량에도 영향을 준다. α-$Ni(OH)_2$와 γ-NiOOH의 긴 층간 거리는 산화시 필름에서 용액으로 H^+의 deintercalation과 동시에 용액에서 필름내로의 K^+의 intercalation을 가능하게 한다. H^+보다 39배나 무거운 K^+의 intercalation에 의한 필름의 질량 증가가 H^+의 deintercalation에 의한 질량 감소를 압도하며, 이에 따라 산화시 필름의 질량 증가가 관찰된다.[10,11]

Fig. 3과 4는 25℃, 1 M KOH 용액에서 α-$Ni(OH)_2$ 필름의 연속적인 산화/환원 cycling동안 얻어진 cyclic voltammogram과 cyclic voltamassogram이다. 연속적인 cycling동안 수산화 니켈 필름의 산화 전류 피크는 전하 용량의 감소와 함께 보다 양의 전위 방향으로 이동하였으며, 이동중 관찰된 피크의 전위는 α-$Ni(OH)_2$와 β-$Ni(OH)_2$의 피크 전위 중 그 어느 것에도 해당되지 않았다. 이러한 결과는 cycling 중 생성된 중간상이 전기 화학적으로 단순한 α-$Ni(OH)_2$와 β-$Ni(OH)_2$의 혼합물이 아님을 의미한다. Cyclic voltammogram과 동시에 얻어진 Fig. 4의 cyclic voltamassogram에서 나타난 산화/환원시 질량 변화 거동의 점진적인 역전 현상은 상변화 과정이 중간상의 형성에 의해 점진

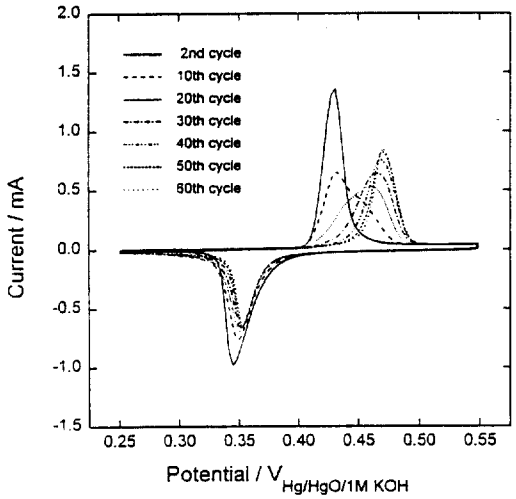


Fig. 3. E/i curves of a $Ni(OH)_2$ film obtained during consecutive cycling in an 1M KOH solution. Sweep rate=10mV/s.

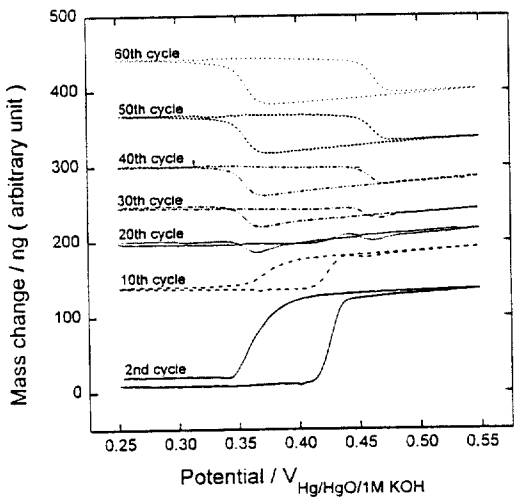


Fig. 4. E/Δm curves of a $Ni(OH)_2$ film obtained during consecutive cycling in an 1M KOH solution. Sweep rate=10mV/s.

적으로 진행됨을 의미한다.

Fig. 5는 α-$Ni(OH)_2$를 70℃, 6 M KOH 용액에서 일정 시간 동안 시효 처리하여 얻어진 수산화 니켈의 X-선 회절 무늬를 나타낸 것이다. 일정 시간 시효 처리후, β-$Ni(OH)_2$로의 완전한

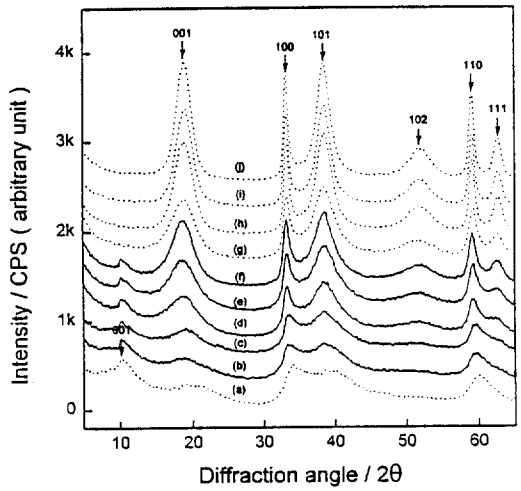


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for nickel hydroxides aged in a 6M KOH solution at 70℃ for different time periods. (a) 0 ; (b) 10 ; (c) 60 ; (d) 90 ; (e) 120 ; (f) 180 ; (g) 300 ; (h) 900 ; (i) 1500 ; (j) 2700 s.

상변화가 일어나지 않은 수산화 니켈의 경우, X-선 회절 무늬에서는 α-$Ni(OH)_2$와 β-$Ni(OH)_2$의 피크가 동시에 관찰된다. 이러한 회절 무늬는 Delmas 등에 의해 제안된 interstratified structure로부터 얻어진 이론적 회절 무늬와 매우 유사하다.[12] Interstratified structure는 α-$Ni(OH)_2$와 같이 층간 거리가 긴 구조와 β-$Ni(OH)_2$와 유사한 짧은 층간 거리를 가진 두 subdomain들이 미시적으로 섞인 형태이다.[12]

Cycling동안 관찰된 중간상의 질량 변화 거동을 해석하기 위하여 중간상은 XRD 결과에 근거하여 interstratified structure를 가지는 것으로 가정하였다. 수산화 니켈 필름에서 질량 변화 거동의 형태는 $Ni(OH)_2$ 층간 거리에 의존하므로 interstratified strucutre에서 층간 거리가 길고, 짧은 두 subdomain의 질량 변화 거동은 각각 α-$Ni(OH)_2$와 β-$Ni(OH)_2$의 질량 변화 거동과 유사할 것으로 예상된다. 이러한 예상은 중간상의 질량 변화 거동을 미시적으로 섞인 두 subdomain들의 독립적인 질량 변화 거동의 단

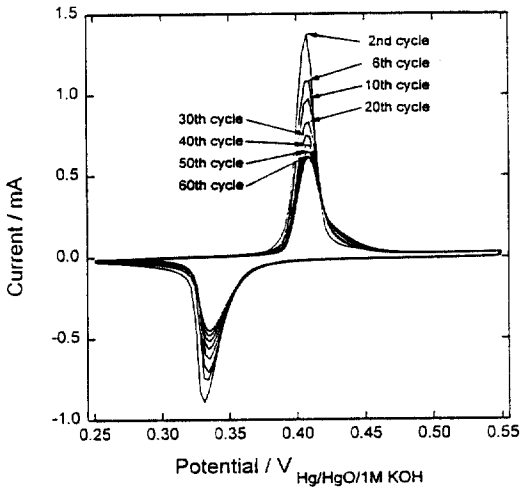


Fig. 6. E/i curves of a Ni(OH)$_2$ film with 10.2% coprecipitated Co obtained during consecutive cycling in an 1M KOH solution. Sweep rate= 10mV/s.

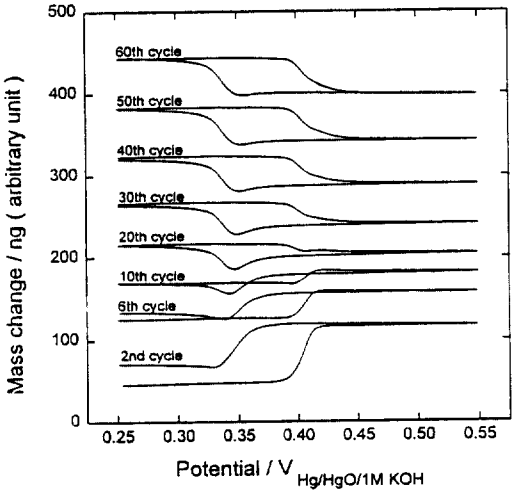


Fig. 7. E/Δm curves of a Ni(OH)$_2$ film with 10.2% coprecipitated Co obtained during consecutive cycling in an 1M KOH solution. Sweep rate =10mV/s.

순한 함으로 나타낼 수 있음을 의미한다.

Fig. 6과 7은 0.095 M Ni와 0.005 M Co를 포함한 혼합 질산염 용액으로부터 제조되어 Co를 10.2% 함유한 수산화 니켈 필름의 cyclic voltammogram과 cyclic voltamassogram이다. Co의 첨가에 의해 cycling시 산화 전위는 Fig. 2의 α-Ni(OH)$_2$보다 23mV 낮은 407mV에서 나타났으며, 산화 전위의 이동은 관찰되지 않았다. Co 첨가에 의한 산화 전위의 음의 전위 방향으로의 이동은 여러 연구자들에 의해 보고되어진 바 있다.[13-14] 그러나 cycling시 전하 용량의 점진적 감소와 함께 Fig. 4에서와 같은 질량 변화 거동을 보이는 것은 Co의 소량 첨가가 상변화 기구를 밝히는데 큰 영향을 주지 않음을 의미한다. Co의 소량 첨가에 의한 산화 전위 이동의 억제는 결과적으로 본 연구에서 제안한 상변화 기구에 대한 이론적 모델의 타당성 검토를 보다 용이하게 하였다.

Fig. 8은 각각 α-Ni(OH)$_2$와 β-Ni(OH)$_2$의 질량 변화 거동으로 볼 수 있는 Fig. 7의 두번째 cycle과 60번째 cycle의 cyclic voltamassogram을 사용하여 합성한 중간상의 이론적인 질량 변화 거동을 나타낸 것이다. Cyclic voltamassogram의 이론적 합성시 사용된 α-like 영역과 β-like 영역의 상대적 비율은 상변화가 진행됨에 따라 알칼리 용액에서 불안정한 α-like 영역의 점진적인 β-like 영역으로의 변화를 고려하여 결정하였다. Fig. 8(a)~(f)의 이론적으로 계산된 cyclic voltamassogram은 Fig. 7(the 6th cycle)~(the 50th cycle)의 실험적으로 측정된 cyclic voltamassogram에 해당하며, 그 모양과 크기가 매우 유사하다.

Fig. 9는 Fig. 6의 전하 용량과 Fig. 7의 질량 변화 사이의 상관 관계를 나타낸 것이다. 전하 용량과 질량 변화의 관계를 나타낸 곡선은 "W"로 표시된 넓이의 이력을 나타내고 있으며, cycling에 따라 전체적인 이력 곡선의 기울기가 양에서 음의 값으로 변하고 그 넓이가 감소한다. 전체적인 이력 곡선의 기울기의 변화는 상변화시 반응에 참여하는 화학종의 변화에 따른 질량 변화 양상이 달라졌음을 의미한다. 이는

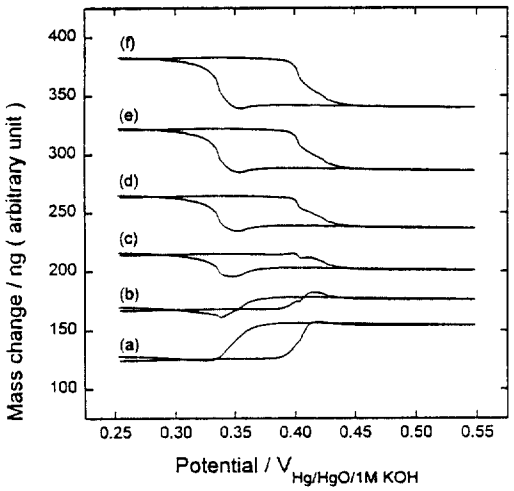


Fig. 8. Calculated cyclic voltamassograms obtained by summing those of α-Ni(OH)$_2$ and β-Ni(OH)$_2$, can be represented by Fig. 7(the 2nd cycle) and Fig. 7(the 60th cycle) respectively, with different ratios. (a) α : β=0.64 : 0.36 ; (b) α : β=0.46 : 0.54 ; (c) α : β=0.27 : 0.73 ; (d) α : β =0.15 : 0.85 ; (e) α : β=0.08 : 0.92 ; (f) α : β= 0.02 : 0.98.

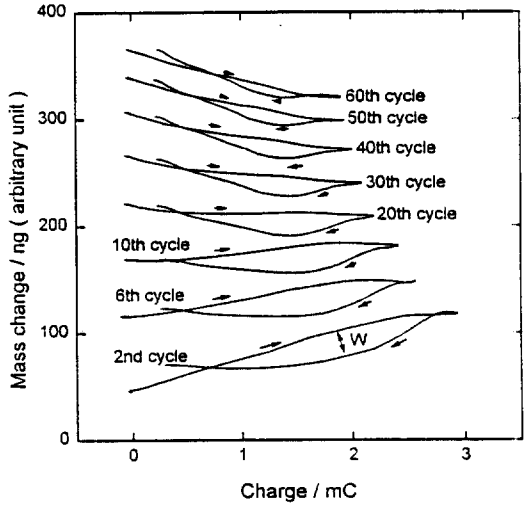


Fig. 9. Plots of mass changes vs. charges of a Ni(OH)$_2$ film with 10.2% coprecipitated Co obtained during consecutive cycling in an 1M KOH solution. Sweep rate=10mV/s.

본 연구에서 제안된 상변화 모델에 의해 잘 설명되어진다. 본 연구에서 제안된 상변화 모델에 의하면, 두종류 이상의 이온이 반응에 참여하는 α-like subdomain이 상변화에 따라 단일 이온의 반응 참여가 주된 기구로 생각되는 β-like subdomain으로 바뀜에 따라 Fig. 9에서 보여진 곡선들의 기울기가 변하게 된다. 특히, 60번째 cycle의 질량과 전하 용량의 관계 곡선은 그 넓이가 매우 좁으며, 이는 β-like subdomain에서 단일 이온의 반응 참여가 주된 것임을 뒷받침한다.

Fig. 10은 Fig. 7의 cyclic voltamassogram을 전위에 대하여 미분한 dm/dE 값들을 전위에 대하여 나타낸 것이다. 이 미분 곡선들은 상변화시 생성되는 중간상의 보다 명확한 질량 변화 거동을 보여준다. 두번째 cycle에서 나타난 양의 값을 가지는 두 개의 미분 피크는 Fig. 6의 두 전류 피크가 나타나는 전위와 일치한다. 두개의 미분 피크가 모두 양의 값을 가지는 것은 산화 반응시(양의 방향으로의 전극 전위 scan시)에는 전극의 질량이 증가하고, 반대로 환원 반응시(음의 방향으로의 전극 전위 scan시)에는 전극의 질량이 감소하는 것에 기인한다. 이는 두종류 이상의 화학종이 반응에 참여하는 α-Ni(OH)$_2$의 특성에 해당되며, 410mV 부근의 미분 피크는 α-like subdomain의 산화를 나타내고 350mV 부근의 미분 피크는 위의 산화상이 환원되는 것을 의미한다. 이들 두 미분 피크는 cycling이 진행됨에 따라 점차로 작아지다가 40번째 cycle 이후에는 거의 사라지고 동시에 음의 값을 가지는 새로운 미분 피크들이 나타나고 점차로 커진다. 산화 반응에 해당하는 410 mV 부근의 미분 피크는 위치의 변화는 거의 없이 cycling에 따라 양의 값을 가지는 미분 피크의 크기가 점차로 작아지다가 음으로 역전되는 양상을 나타낸다. 본 논문에서 제안된 상변화 모델에 의하면, cycling에 따라 α-like subdomain이 β-like subdomain으로 상변화가 진행되고, 이에 따라 α-like subdomain에 의한 전극의 질량 증가량을

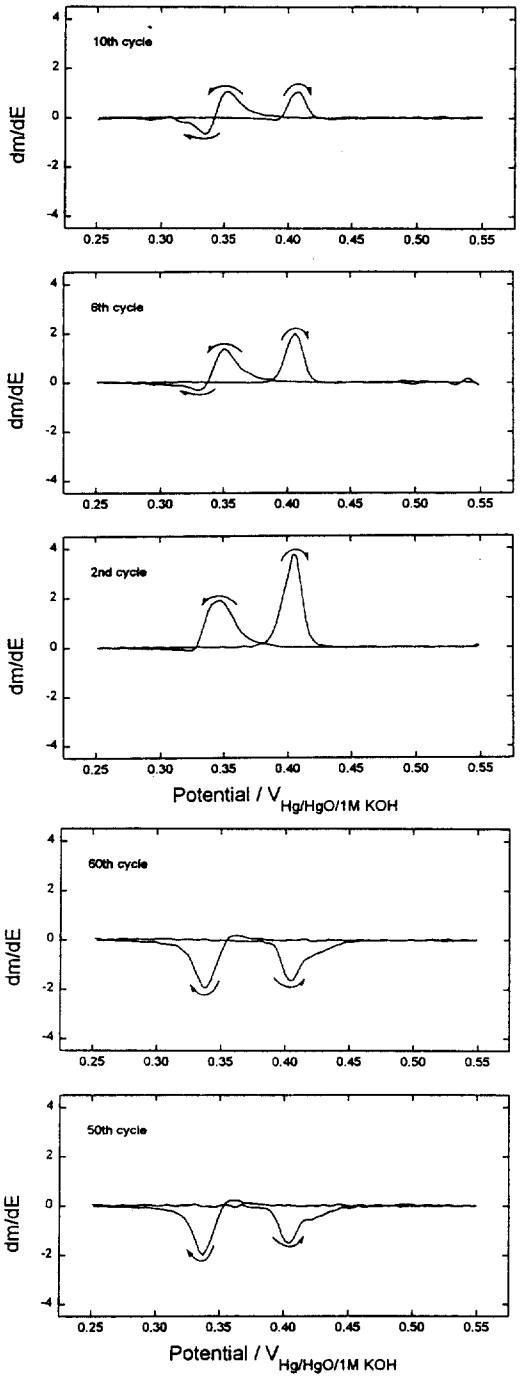
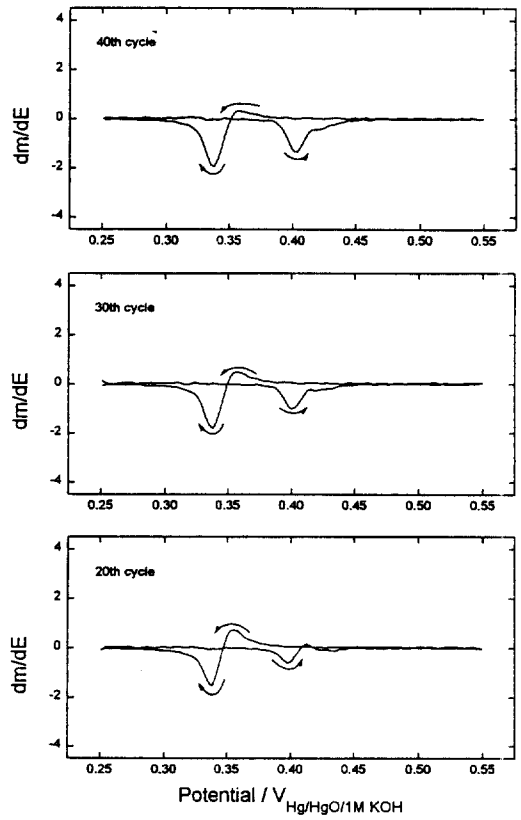


Fig. 10. Plots of dm/dE vs. E of a $Ni(OH)_2$ film with 10.2% coprecipitated Co obtained during consecutive cycling in an 1M KOH solution. Sweep rate=10mV/s.



β-like subdomain의 질량 감소량이 압도하기 때문이다. 350mV 부근에서의 환원 반응시에는 α-like subdomain과 β-like subdomain의 질량 변화 거동이 나타나는 미분 피크 전위에 수 mV 정도 차이가 관찰되고, 이러한 미분 피크의 분리는 α-like subdomain과 β-like subdomain의 명확한 독립적인 질량 변화 거동을 보여준다. Cyclic voltammogram의 환원 반응 전류 피크에서는 이러한 피크의 분리가 나타나지 않았으며, 이는 상변화시 관찰된 중간상이 전기 화학적으로는 단일상처럼 거동하지만, 질량변화 거동은 α-like subdomain과 β-like subdomain의 미시적 혼합물로서 설명 가능함을 보여준다.

Fig. 11은 상변화가 진행됨에 따른 전하 용량의 변화를 Fig. 6의 10.2% Co를 함유한 수산화니켈 필름의 측정치와 Fig. 8의 이론적인 합성

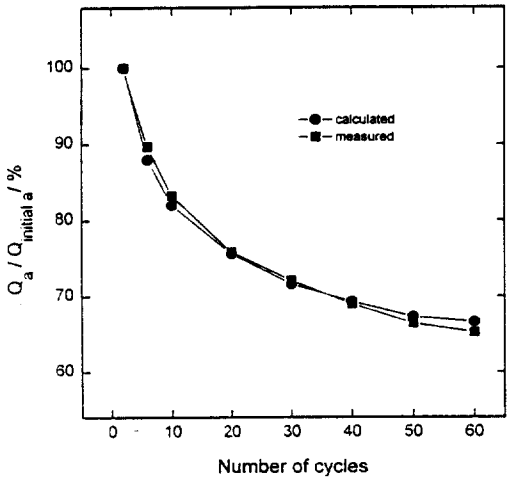


Fig. 11. Decrease of anodic charges measured from a $Ni(OH)_2$ film with 10.2% coprecipitated Co and calculated from a hypothetical microscopic mixture of α-$Ni(OH)_2$ and β-$Ni(OH)_2$.

결과로부터 얻어진 값을 사용하여 비교한 것이다. 두 경우에서 전하 용량 감소 형태가 거의 일치하고 있다. 이론적인 전하 용량은 Fig. 8에서 cyclic voltamassogram을 합성할 때 사용한 것과 같은 α-like 영역과 β-like 영역의 상대적 비율을 사용하여 계산하였다. α-like 영역이 β-like 영역보다 67% 큰 전하 용량을 가지는 것으로 가정하였으며, 이는 수산화 니켈의 전하 용량이 $Ni(OH)_2$ 층간 거리에 의존하고 층간 거리가 긴 α-$Ni(OH)_2$가 β-$Ni(OH)_2$보다 67% 정도 큰 전하 용량을 가지는 것에 근거하였다.[6,8]

이상의 결과는 상변화 과정에서 관찰된 Fig. 6의 점진적인 전하 용량 감소와 Fig. 7의 질량 변화 거동의 점진적 역전 현상이 α-$Ni(OH)_2$와 β-$Ni(OH)_2$가 미시적으로 섞인 혼합물이라는 개념의 중간상 형성으로 설명 가능함을 보여 주고 있다.

4. 결 론

$Ni(OH)_2$ 층간 거리가 8.6Å인 α-$Ni(OH)_2$ 필름을 0.1 M $Ni(NO_3)_2$ 용액에서 전기 화학적으로 제조하였다. 1M KOH 용액에서 전기 화학적인 산화/환원 cycling 동안 산화/환원 전류 피크가 나타나는 전위 부근에서 급격한 전극 질량의 증가와 감소가 관찰되었다. 한편 6 M KOH 용액에서 α-$Ni(OH)_2$ 필름을 시효 처리하여 얻은 β-$Ni(OH)_2$는 짧은 층간 거리(4.7Å)를 가지며, α-$Ni(OH)_2$와는 정반대의 질량 변화 거동을 나타내었다.

알칼리 용액에서 α-$Ni(OH)_2$로부터 β-$Ni(OH)_2$로의 상변화가 진행되는 동안 점진적인 전하 용량의 감소와 함께 질량 변화 거동의 역전 현상이 나타났다. 이는 상변화가 진행됨에 따라 전기 화학적인 산화/환원에 참여하는 반응종의 변화에 의한 것으로 생각된다. 이러한 상변화는 전기 화학적으로는 단일상처럼 거동하지만 α-$Ni(OH)_2$와 β-$Ni(OH)_2$의 미시적 혼합물과 같은 질량 변화 거동을 나타내는 중간상의 생성에 의해 점진적으로 진행되는 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 1996년 교육부 신소재 분야 학술연구조성비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Desilvestro and O. Haas, J. Electrochem. Soc., 137, 5C (1990).
2. F. Portemer, A. Delahaye-Vidal, and M. Figlarz, J. Electrochem. Soc., 139, 671 (1992).
3. I. Krejci and P. Vanyek, J. Power Sources, 47, 79 (1994).
4. H. Bode, K. Dehmelt, and J. Witte, Electrochimica Acta, 11, 1079 (1966).
5. U. Falk, Electrochemical Power Sources, M. Barak and M. Sc., Editors, p324, Peter Peregrinus Ltd., New York (1980).
6. P. V. Kamath, M. Dixit, L. Indira, A. K. Shukla,

V. G. kumar, and N. Munichandraiah, J. Electrochem. Soc., 141, 2956 (1994).
7. L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, J. Electrochem. Soc., 143, 561 (1996).
8. C. Faure, C. Delmas, and M. Fouassier, J. Power Sources, 35, 279 (1991).
9. P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent, C. Delmas, J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, and A. de Guibert, J. Power Sources, 8, 229 (1982).
10. M. S. Kim, T. S. Hwang, and K. B. Kim, J. Electrochem. Soc., 144, 1537 (1997).
11. S. I. Cordoba-Torresi, C. Gabrielli, A. Hugot-Le Goff, and R. Torresi, J. Electrochem. Soc., 138, 1548 (1991).
12. L. Guerlou-Demourgues, C. Denage, and C. Delmas, J. Power Sources, 52, 269 (1994).
13. C. Delmas, J. J. Braconnier, Y. Borthomieu, and P. Hagenmuller, Mater. Res. Bull., 22, 741 (1987).
14. C. Delmas, J. J. Braconnier, Y. Borthomieu, and M. Figlarz, Solid State Ionics, 28-30, 1132 (1988).