

# Current Transient Technique의 원리 및 계면전기화학에의 응용

신 현 철 · 한 정 남 · 변 수 일  
한국과학기술원 재료공학과

## Fundamentals of Current Transient Technique and their Applications to Interfacial Electrochemistry

Heon-Cheol Shin, Jeong-Nam Han and Su-Il Pyun

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
#373-1 Kusong-Dong, Yusong-Gu, Daejeon 305-701, Korea

This paper explained the principles of the current transient technique and their applications to such practical electrochemical systems as hydrogen and lithium intercalation systems. The atom and/or cation transport through Pd, transition metal oxide and hydride forming electrode has been well described on the basis of the analysis of the current transient. The current transient characterised by the transport obeying Fick's law shows first a linear relationship between flux and time in logarithmic scale with a slope of  $-1/2$  and then a steep exponential decay with time, which is termed the two-staged behaviour. However, in the presence of trapping, stress-induced diffusion, phase boundary movement and electric field, the current transient is specified by non-Fickian behaviour which deviates from the two-staged behaviour. Based upon the analysis of the current transient, we investigated the influence of each factor on the hydrogen/lithium transport through the electrode.

*Keywords* : current transient technique, diffusion, Fickian and non-Fickian behaviours, trapping, stress-induced diffusion, phase boundary movement, electric field.

### 1. 서 론

최근 전자기기 및 정보통신 장비의 소형화, 경량화, 첨단화 및 포터블화로 이차전지와 전기착색 장치에 대한 관심이 높아지고 있고, 아울러 이러한 장치의 전극 재료로 사용되는 소위 인터칼레이션 화합물에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 인터칼레이션 화합물은 격자(host) 내에 수소, 금속원자 및 분자들의

화학종(guest)이 가역적으로 드나들 수 있는 재료를 의미하며, 또한 이러한 현상을 인터칼레이션이라고 부른다. 전지 및 전기착색재료는 주로 전기화학적인 인터칼레이션 반응에 의해서 구동되며 이 과정은 전해질/전극 계면에서의 전하전달 반응 및 흡착/탈착 반응과 전극내에서의 guest의 이동으로 이루어진다. 이 때 전자의 전달 및 이동은 이온의 그것에 비해 일반적으로 매우 빠르므로, 대부분의 전기화학적 인터칼레

이선 반응은 전극내에서의 이온의 이동에 의해 가속된다. 따라서, 고성능 이차전지 및 전기착색 장치의 개발을 위해서는 전극내에서의 이온의 이동을 이해하는 것이 필수적이라고 하겠다.

인터칼레이션 화합물내에서의 이온의 이동 기구를 연구하기 위한 전기화학적 방법으로는 전극에 일정한 전류를 가해주어 시간에 따른 포텐셜의 변화를 분석하는 chronopotentiometry, 반대로 일정한 전압을 가해주어 시간에 따른 전류의 변화를 분석하는 chronoamperometry 등의 transient technique과 교류를 사용하여 평형상태에 있는 전극에 미세한 양의 전압(혹은 전류) oscillation을 주어 그 response를 해석하는 AC impedance method 등의 steady state technique 이 있다.<sup>1-4)</sup> 이 중 chronoamperometry는 전극 포텐셜을 마음대로 조절할 수 있으므로 실험시 두상공존영역을 피해 단상영역에서의 이온의 이동을 볼 수 있고, 경우에 따라서는 두상공존의 효과가 나타나도록 조건을 정해줄 수도 있어 인터칼레이션 화합물 내로의 이온의 이동 기구를 연구하는데 필요한 많은 유용한 정보를 제공해 준다. 또한, 수학적으로도 가장 다루기 쉽기 때문에 다른 transient 방법에 비하여 널리 사용된다.<sup>1)</sup> Chronoamperometry와 같은 의미로 current transient technique이라는 용어가 사용되는데, 전자는 전기화학자들에 의해서, 그리고 후자는 재료과학자들에 의해서 주로 사용된다.

본고에서는 이러한 chronoamperometry 혹은 current transient technique을 소개하고, 이것이 원자(혹은 이온)의 이동을 해석하는데 어떻게 적용되는가를 실제 예를 들어 설명하겠다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 고체내에서의 원자의 확산

전기화학적 인터칼레이션 반응은 대부분 전극내에서의 이온의 이동에 가속되므로 고체내에서의 원자(혹은 이온)의 확산을 이해하는 것은 인

터칼레이션 반응을 이해하는데 필수적이다. 1855년 Fick은 열전도현상에 대한 Fourier의 해석에서 유추하여, 확산에 대한 기본 방정식을 제시했고, 이것이 현재까지 모든 물질의 이동현상에 대한 기본식으로 사용되고 있다. 그러면 우선 원자의 확산이 Fick이 제시한 확산방정식을 따르는 경우, 즉 Fickian 거동을 보이는 경우에 대한 기본적인 내용을 살펴보고, 또 이러한 이상적인 Fickian 거동에서 벗어나는 몇가지 경우에 대하여 간략하게 알아보겠다.

#### 2.1.1 FICKIAN 거동을 보이는 경우<sup>5-7)</sup>

재료내에서의 원자의 확산 현상도 일반적인 물질의 이동 현상과 마찬가지로 원자의 농도구배에 의한 유속(flux)을 표시하는 Fick의 확산 제1법칙과 질량 균형(mass balance)과 관계된 아래와 같은 Fick의 확산 제2법칙에 의해 기술된다.

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

여기서  $c(x,t)$ 는 위치 ( $x$ )와 시간 ( $t$ )의 함수로 표시되는 재료내의 원자의 농도,  $\tilde{D}$ 는 재료내에서의 원자의 화학적 확산계수를 의미한다. 따라서, 적당한 초기조건과 경계조건만 주어지면 재료내에서의 위치와 시간에 따른 원자의 농도를 알 수 있다.

일반적으로 전기화학 반응에서 자주 관찰되는 경계조건은 전해질과 접해있는 전극표면의 경우 등포텐셜(potentiostatic)조건 및 등전류(galvanostatic)조건 등이고 전류집전체와 접해있는 전극 끝부분의 경우 투과(permeable)조건 및 비투과(impermeable)조건 등이다. 여기서는 그 중 등포텐셜조건과 비투과조건을 가지는 경우에 대해 서술한다.

등포텐셜조건을 가지는 경우 전해질과 접해있는 전극의 표면은 그 포텐셜에 대한 일정한 평형농도를 가지게 되고, 비투과 조건을 가지는

경우 전류집전체(current collector)와 접해있는 전극의 끝부분 (전극의 형태가 구형대칭인 경우 구형입자의 중심)은 원자가 계속 쌓이는 상황이 되므로, 초기조건을 원자의 농도가 재료전체에 대해 일정한 경우라고 가정하면, 초기조건 및 경계조건은 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\text{초기조건 ; } c(x,t) = c_0 \quad (0 \leq x \leq L) \quad (2)$$

$$\text{경계조건 ; } c(0,t) = c_s \quad (t > 0) \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (t \geq 0) \quad (4)$$

이제 식 (1)을 (2)~(4)의 초기조건 및 경계조건을 이용하여 풀면 아래와 같은 두가지 형태의 일반식을 얻는다.<sup>6)</sup>

$$\frac{c(x,t) - c_0}{c_s - c_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \left[ (-1)^n \left( \operatorname{erfc} \frac{(n+1)L-x}{\sqrt{Dt}} + \operatorname{erfc} \frac{nL+x}{\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (5)$$

$$\frac{c(x,t) - c_0}{c_s - c_0} = -\frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2L} \times \exp \left( -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tilde{D}t}{4L^2} \right) \right] \quad (6)$$

식 (5)는 짧은 시간에서의 원자의 확산거동을 예측하기에 적합한 형태이고, 식 (6)은 비교적 긴시간 후의 원자의 확산거동을 예측하는데 유용하다.

한편, 측정되는 전류는 전해질/전극계면에서의 원자의 농도분포에 의해 결정되고, 일정시간 동안의 전류를 적분한 것은 그 시간 동안 흘러간 전하량이므로 아래와 같은 식들이 만족된다.

$$I(t) = -zFS\tilde{D} \left[ \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (7)$$

$$Q = \int_0^{\infty} I(t) dt \quad (8)$$

여기서  $z$ 는 전기화학 반응을 일으키는 원자의 원자가,  $F$ 는 Faraday 상수,  $S$ 는 전극의 겉보기 면적,  $Q$ 는 흘러간 총 전하량을 각각 의미한다.

따라서, 식 (5)와 식 (6)은 다음과 같이 정리 된다.

$$I(t) = \frac{Q\tilde{D}^{1/2}}{L\pi^{1/2}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (t \ll \frac{L^2}{D}) \quad (9)$$

$$I(t) = \frac{2Q\tilde{D}}{L^2} \exp \left( -\frac{\pi^2 \tilde{D}t}{4L^2} \right) \quad (t \gg \frac{L^2}{D}) \quad (10)$$

즉, 원자의 확산이 Fickian 거동을 보이는 경우 비교적 짧은 시간 동안은  $\log I(t)$  vs.  $\log t$  곡선이 -0.5의 기울기를 보이게 되고, 어느 정도의 천이시간(transition time)후에는 전류가 시간에 따라 지수적으로 급격히 감소하는 양상을 보인다.

### 2.1.2 NON-FICKIAN 거동을 보이는 경우

원자가 확산하는데 있어서 농도구배 이외의 다른 인자가 없다면 시간에 따른 전류는 위에서 서술한 Fickian 거동을 따르면서 변화할 것으로 기대된다. 하지만, 실제 재료내로의 확산은 대부분 이상적인 Fickian 거동으로부터 벗어난다. 그 원인으로는 현재까지 재료내에서의 원자의 trapping,<sup>8-12)</sup> 재료내로 들어간 원자에 의해 야기되는 응력,<sup>13-17)</sup> 제2상의 성장,<sup>18-31)</sup> 재료내부에 형성되는 전기장<sup>30,32-35)</sup> 등이 알려져 있다.

우선 trapping 현상은 원자의 일반적인 확산 통로가 되는 침입형자리에 비해 포텐셜우물(potential well)이 깊은 곳으로 들어간 원자들의 이동이 보통의 침입형자리에 들어간 원자들보다 지연되는 현상으로, 강(steel)에서의 수소의 확산이 이러한 비이상적인 거동을 보이는 경우가 관찰된 이래 현재까지 Pd,<sup>10)</sup> LaNi<sub>5</sub>,<sup>11)</sup> WO<sub>3</sub>,<sup>9,12)</sup> 등 많은 재료들에서 관찰되고 있다.

Trapping 현상에 대한 수식적인 접근은 1960년대 McNabb와 Poster에<sup>8)</sup> 의해서 시도된 바 있는데, 그들은 재료내에 한 종류의 trap 만이 존재한다고 가정하고 아래와 같은 식을 제시했다.

$$\frac{\partial c}{\partial t} + N \frac{\partial \theta}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = kc(1-\theta) - p\theta \quad (12)$$

여기서, N은 재료내 trap 자리의 밀도,  $\theta$ 는 전체 trap 자리중 원자에 의해 점유된 것의 비율, k는 trap 자리에 원자가 포획(capture)되는 속도, p는 trap 자리로부터 원자가 방출(release)되는 속도를 의미한다.

식 (11)은 보통의 침입형자리로 들어간 원자 농도의 시간에 따른 변화뿐만 아니라 trap 자리에 있는 원자 농도의 시간에 따른 변화까지 고려한 식으로 후자의 항에 의해 원자의 이동이 Fickian 거동으로부터 벗어나게 된다. 위의 수식에 의해 얻어진 current transient 양상은 실제 관찰 결과와도 잘 일치함이 확인되고 있다.<sup>9-12)</sup>

재료내로 원자가 삽입되는 경우 원자가 비교적 큰 응력을 유발시켜 재료내에 탄성장을 만들어 낸다면, 원자의 확산이 탄성장의 영향으로 또한 비이상적인 거동을 보일 수 있다. 이러한 탄성장의 영향은 'Gorsky effect' 등과 같은 현상으로 나타나는데, 전극의 한쪽 면으로 들어간 원자들이 만들어낸 탄성장에 의해, 농도 구배에 의한 확산의 구동력이 존재하지 않는 전극의 반대쪽 면으로도 원자가 확산해 들어가는 것이 관찰된다.<sup>13-16)</sup> 수식적으로는 Larché 및 Cahn 등에 의해 아래와 같이 적분항을 포함한 확산 방정식으로 정리되었다.<sup>13,15)</sup>

$$J(x) = -\tilde{D} \left(1 + \frac{2V^2Y}{3RT} c\right) \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{8\tilde{D}V^2Y}{L^3RT} \times c \int_0^L (c - c_0) \left(x - \frac{L}{2}\right) dx \quad (13)$$

여기서 V는 확산종의 부분 몰부피, Y는 전극재료의 탄성계수, L은 전극재료의 두께를 각각 의미한다.

여기에서 화학적 확산계수에 의해 괄호로 묶여진 부분 중 두번째 항은 전극표면으로 들어간 원자가 만들어낸 탄성장이 원자의 확산을 가속시키는 것을 고려한 항이다. 또한, 적분을 포함하고 있는 마지막 항은 탄성장에 의해 전극내부에서 전극표면으로의 반대 방향의 유속(flux)이 생기는 것을 나타내는 것으로 정상적인 확산, 즉 전극 표면으로부터 내부로의 원자의 확산을 방해하는 항으로 작용한다.

Fickian 거동에서 벗어나는 경우들 중 위의 두가지는 원자가 전극내부로 확산해 들어가는 동안 전극의 상(phase)이 변하지 않고 유지되는 경우로써 하나의 상에 대한 화학적 확산계수만을 고려하는 것으로 충분했다. 하지만, 원자의 확산이 상변태를 수반하는 경우는 이보다 조금 복잡하다. 시간의 경과에 따라 하나의 상은 부피가 줄고 다른 새로운 상의 부피가 늘어나는 경우이므로 두 개의 상의 화학적 확산 계수 및 각 상의 부피 감소 및 증가에 의한 상 내부에서의 원자 농도 변화까지 함께 고려해 주어야만 한다. 새로운 상의 성장속도, 즉 상계면이 이동하는 속도는 상계면에서의 유속 균형(flux balance)을 고려하여 얻을 수 있고, 전극내의 원자의 농도분포는 각 상에 대해 확산 방정식을 해석함으로써 구할 수 있다. 하지만, 상계면이 원자의 농도 분포에 영향을 미치면서 시간에 따라 계속 이동하므로 해석해를 구하는 것은 그리 쉽지 않다.

이러한 문제에 대해 19세기 말 Stefan은<sup>18)</sup> 응고와 관련하여 비교적 단순한 재료 형태 및 경계조건에 대해서 수식 및 해석해를 얻어낸 바 있다. 그러나, 일반적인 경우에 대한 해석해는 아직까지 알려져 있지 않고, 수치적인 방법에 의해 이러한 상황을 시뮬레이션하려는 시도가 많은 연구자들에 의해서 현재까지도 진행되고

있다.<sup>19,20,24)</sup>

한편, 이온의 삽입 및 탈리과정시에 전극 내부에 형성되는 전기장도 이온의 이동에 크게 영향을 미칠 수 있다. Weppner와 Huggins<sup>32)</sup>는 전극내에 발생하는 국부적인 전기장의 효과를 열역학적 향상인자로 변환시켜, 전자의 농도 및 이동도가 이온의 이동도에 미치는 영향을 정리한 바 있고, Armand<sup>33)</sup>는 이온전도도와 전자전도도의 차이가 클 경우 이온의 탈리시 전극 표면이 이온 전도도를 잃거나 전류집전체와 연결된 전극 끝부분이 전자 전도도를 잃게되어 이온의 탈리가 방해받을 수 있는 가능성을 제시하였다. 이러한 경우 이온의 화학적 확산계수가 변화하게 되므로 전체적인 current transient 양상이 예측과는 달라지게 된다. 이온 탈리가 이온 전도도와 전자전도도의 차이로 인해 방해 받는 현상은 최근 반도체 전극에 대해서도 관찰되고 있다.<sup>30,34,35)</sup>

## 2.2 CURRENT TRANSIENT TECHNIQUE

앞의 2.1절에서 설명된 재료내로의 원자(혹은 이온)의 이동을 분석하기 위한 개념들은 실제로 포텐셜 oscillation에 대한 전기화학 시스템의 반응을 예견하고 분석하는데 사용된다. 전극 포텐셜을 변수로 하여 발생하는 전류를 해석하는 방법은 크게 두가지로 나눌수 있는데, 첫번째는 전류가 시간의 함수로 기록되는 current transient technique (혹은 chronoamperometry)이고, 다른 하나는 전하를 시간의 함수로 기록하는 chronocoulometry이다. 이 두가지 방법은 데이터의 습득과 처리에 있어서 다소간의 차이가 있으나, 전하량과 전류는 식 (8)의 관계가 있으므로, 이들을 통해 얻을수 있는 정보는 근본적으로 같다.<sup>1-4)</sup>

Fig. 1(a), (b)와 (c)는 이러한 current transient technique 을 인터칼레이션 시스템에 적용하는 경우의 포텐셜 변화 및 시간에 따른 전극 내부의 guest의 농도변화, 그에 따른 전류의 변

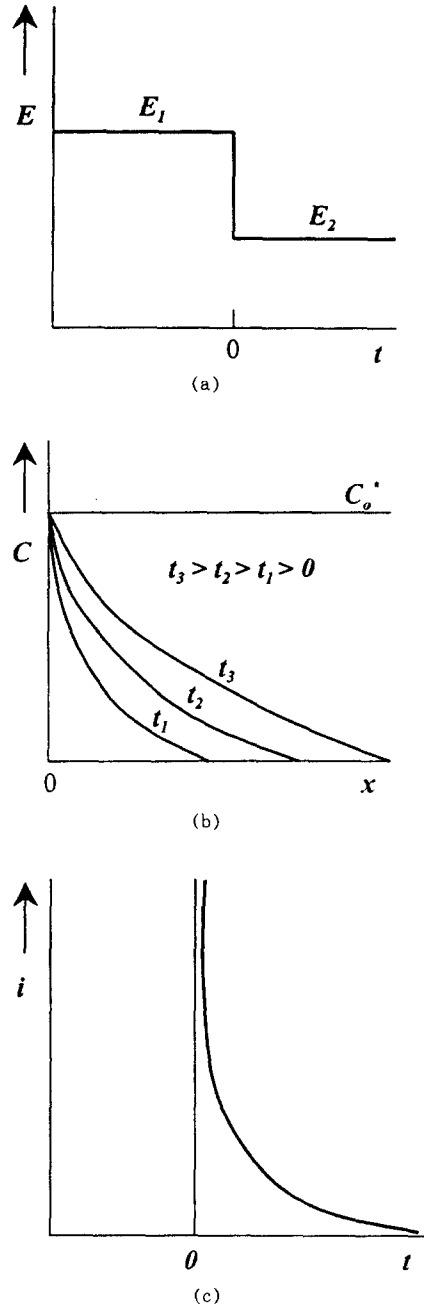


Fig. 1. (a) Potential step experiment in which species O is electro-inactive at  $E_1$  but is reduced at  $E_2$ . (b) Concentration profiles for various times during the potential stepping. (c) Current versus time.  $C_o^*$ : equilibrium concentration of species O.

화를 각각 보여 주고 있다.

Electroactive한 화학종, O를 포함하고 있는 전해질과 고체 전극 사이의 계면에 대해서 생각해보자. 예를 들어 알칼라인 전해질(NaOH나 KOH)속에 들어있는 Pd 금속 전극의 경우 faradaic 반응, 즉 수소 환원 반응이 일어나지 않는 포텐셜 구간( $0.3 \sim 0.9 V_{H/H^+}$ )이 존재하는데, Fig. 1(a)의  $E_1$ 은 그러한 포텐셜구간 내에 있다고 가정하자. 따라서, 이  $E_1$ 에서는 전극으로의 수소의 용해도가 없고, 따라서 이때의 전극내의 수소의 농도는 0이다. 이에 반하여  $E_2$  포텐셜은 용액중 수소 이온의 환원반응이 일어나는 구간 내에 있다고 가정하면, 환원된 수소는 전극 전체가 수소의 평형 용해도  $C_o^*$ 에 도달할 때까지 계속해서 전극내로 들어간다. 그러면, Fig. 1(a)와 같은 포텐셜 변화로 인해 전극내 수소의 농도 및 전류가 시간에 따라 어떤 변화를 보이는지 살펴보기로 하자.

전극 포텐셜이  $E_1$ 에서  $E_2$ 로 변환에 따라 전극 표면에서 발생하는 수소 이온의 환원은 전극 표면과 전극 내부에서 수소 농도차이를 일으켜 전극 내로의 수소의 실제 유속이 있게 한다. 수소의 유속 및 그에 의해 발생하는 전류는 앞의 식 (7)에서처럼 전극 표면에서의 수소의 농도차에 비례하게 된다. 그러나 시간이 지남에 따라 전극내에 수소가 계속해서 쌓이게 되므로 전극 표면에서의 농도 구배의 기울기는 점점 감소하게 되고, 마찬가지로 전류도 감소하게 된다. 이 결과는 Fig. 1의 (b)와 (c)에 나타나 있다. 이와 같이 우리는 이러한 포텐셜 인가에 따른 전류의 변화로부터 전극 내부의 수소의 농도 구배를 예측할 수 있다.

이 뿐만 아니라 current transient technique은 electroactive 한 화학종의 확산 계수를 측정하는데 유용하며, 이러한 확산 계수는 식 (9)와 식 (10) 으로부터 계산될 수 있다. 또한 current transient technique은 전극의 실제적인 면적을 측정하는 곳에도 사용된다. 비록 전극의

겉보기 면적은 쉽게 측정될 수 있지만, roughness를 고려한 실제 면적은 측정하기 어려운데, 이미 확산 계수를 알고 있는 redox 물질을 이용한 current transient technique을 통해 전기화학적으로 실제적인 면적을 구할 수 있다.<sup>36,37)</sup>

Current transient technique을 사용하기 위해 필요한 전자 장비는 포텐셜 oscillation을 실행할 수 있는 등포텐셜 회로와 시간에 따른 전류를 기록할 수 있는 기록기(recorder) 그리고 전원으로 부터 작동(working) 전극과 기준(reference) 전극 사이에 가해주는 신호의 변형(deformation)을 제거할 수 있는, 즉 IR 보정을 할 수 있는 회로가 반드시 필요하다. 특히, transient 방법을 통해 전극 반응을 연구할 때 종종 전압이 가해진 후 microseconds의 수십, 수백분의 일의 전류/시간 반응을 분석할 필요가 있는 경우도 있는데, 이 때는 시간에 대한 전류를 얻는데 있어서, 빠른 반응속도를 가진 기록기나 오실로스코프(osilloscope)를 이용해야 한다.

인터칼레이션 시스템에서 current transient 방법은 인가 포텐셜의 방향에 따라 크게 두가지 종류로 나눌수 있다. 하나는 전극 포텐셜을 낮추어 guest 이온이 전극내로 들어갈때의 시간에 따른 전류의 변화를 측정하는 current build-up transient이고, 다른 하나는 전극포텐셜을 높여 이미 들어가 있는 guest 이온이 전극으로부터 빠져나올때의 시간에 따른 전류의 변화를 측정하는 current decay transient이다. Pd 및  $LaNi_5$ 와 같이 수소 화합물(metal-hydride)을 형성하는 전극에 수소를 흡수시키는 반응은 흡착된 수소(Volmer electrochemical adsorption)를 매체로 하여 수소 발생반응(hydrogen evolution reaction; Tafel 발생 반응과 Heyrovsky 발생 반응)과 흡수반응이 동시에 평행하게 일어나기 때문에, build-up transient 시의 포텐셜 변화에 따른 전류가 수소 발생반응과 흡수반응에 대한 전류를 모두 포함한다. 따라서 전류의 변화를 가지고 전극 내부의 상황을 판단할 수 없게 된다.

극, 수소화합물을 형성하는 전극에서는 current decay transient를 가지고 전극내부의 상황을 추론하거나, 수소 발생 반응을 무시할수 있는 포텐셜구간에서의 current build-up transient로부터 정보를 얻는다.

### 3. 실제 관찰되는 예

#### 3.1 FICKIAN 거동을 보이는 경우

Fig. 2는 0.1M NaOH 전해질에서 Pd 박막 전극을 단상인  $\alpha$  영역을 형성하는 0.1  $V_{H/H^+}$ 에서 2000초간 수소를 흡수시킨후 전극 포텐셜을 0.9  $V_{H/H^+}$ 으로 바꾸어 수소를 빼낼때의 current decay transient와 단상에서의 확산에 대한 식 (9)와 (10)으로부터 시뮬레이션한 결과를 logarithmic 단위로 함께 나타낸 그림이다.<sup>10)</sup>

단상영역에서의 실험이기 때문에 Pd 전극에서의 수소의 이동을 나타내는 전류는 단상에서의 확산을 가정하여 제시된 식 (7)로 표시되며, 실제 경계조건을 통하여 확산방정식을 풀어서 구한 전류는 식 (9)와 (10)이 되므로, 이러한 결과를 토대로 수소가 Pd 전극내로 확산해 들어가는 과정을 시뮬레이션할 수 있다. 그림에서 보는바와 같이 실제 실험 결과와 시뮬레이션 결과가 서로 잘 일치함을 볼 수 있다. 또한, 전류 변화의 양상이 대략 20초정도의 천이시간을 기준으로 하여, 그 전에는  $\log I(t)$  vs.  $\log t$ 의 기울기가 -0.5로 감소하고 있으며, 그 후에는 지수적으로 감소하는 사실을 확인할 수 있다.

이 천이 시간에 대한 정의로부터 대략적인 확산계수를 얻거나, 식(9)와 식(10)의 시뮬레이션의 결과와 실험결과 간의 fitting으로부터 확산계수를 유추해 낼수 있다. 실험결과와 시뮬레이션 결과의 두 번째 영역에서의 차이(deviation)는 Pd 전극내의 수소 농도에 따른 확산계수의 차이에 기인된 것으로 사료된다.

일반적으로 인터칼레이션 시스템에서 단상영역의 실험에서는 Fig. 2의 결과와 같이 Fickian

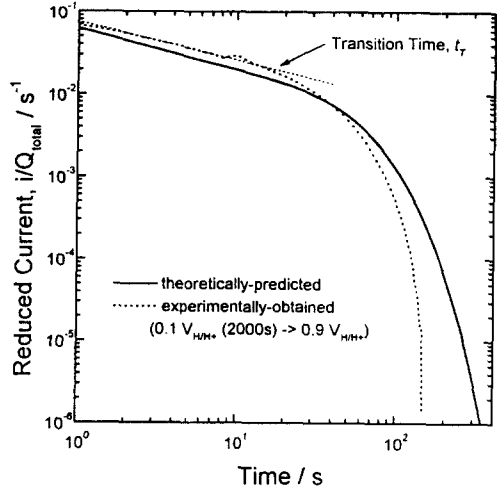


Fig. 2. Reduced current decay transients in logarithmic scale,  $\log (i/Q_{total})$  vs  $\log t$ . Hydrogen was previous injected into the Pd foil electrode for 2000s at 0.1  $V_{H/H^+}$  and then potential was jumped to 0.90  $V_{H/H^+}$ . The reduced current is defined as the measured current  $I$  divided by total charges  $Q_{total}$  passed during the hydrogen extraction.

거동을 나타나지만, 인터칼레이션시 발생하는 응력과 같은 다른 효과에 의해서 첫번째 영역의 기울기나 개형과 같은 current transient 양상이 변하기도 하며, 그 차이의 정도를 가지고 그에 대한 효과를 추론하기도 한다.

#### 3.2 NON-FICKIAN 거동을 보이는 경우

##### 3.2.1 TRAPPING 효과

Fig. 3은 0.1M NaOH 전해질에서 Pd 박막 전극을 두 상(two phase ;  $\alpha+\beta$ 상)이 공존하는 0.08, 0.06, 0.02  $V_{H/H^+}$ 에서 2000초간 수소를 흡수시킨후 전극 포텐셜을 0.9  $V_{H/H^+}$ 으로 바꿔 수소를 빼낼때의 current decay transient 결과를 logarithmic 단위로 나타낸 그림이다.<sup>10)</sup>

Pd 전극에서 전극 포텐셜이 Fig. 2의 단상영역에서 Fig. 3의 이상공존영역으로 바뀔때 따라 -0.5의 기울기로 감소하는 하나의 부분과 지수

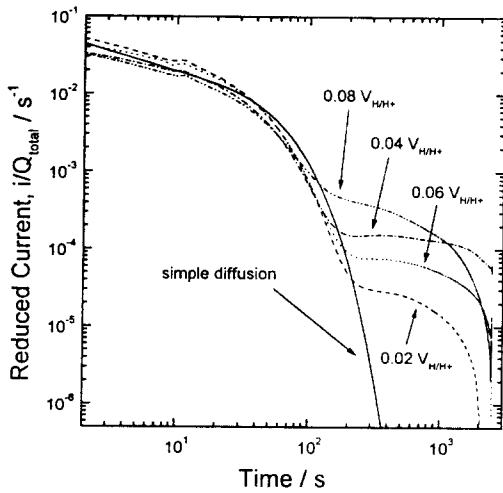


Fig. 3. Reduced current decay transients in logarithmic scale,  $\log(i/Q_{\text{total}})$  vs  $\log t$ . Hydrogen was previous injected into the Pd foil electrode for 2000 s at various potentials as indicated in the figure and then potential was jumped to  $0.90 V_{\text{H}/\text{H}^+}$ . The reduced current is defined as the measured current  $i$  divided by total charges  $Q_{\text{total}}$  passed during the hydrogen extraction.

적으로 감소를 하는 두단계 current transient에서 두단계의 current transient에 볼록한(concave) 모양이 더 추가되는 세단계의 current transient 곡선으로 바뀐 것을 확인할 수 있다. 이 현상을 해석하기 위해서 식 (11)과 (12)를 토대로 시뮬레이션을 실시하였다.

Fig. 4는 식 (11)과 (12)를 바탕으로 금속 박막 전극에서 하나의 종류의 trap에 대해 일정한 포획 속도에 대해 여러 가지 방출 속도를 갖는 trap을 첨가하였을 때의 효과를 이론적으로 계산한 결과이다.<sup>10)</sup> 또한 비교를 위해서 Fig. 2의 아무런 trap이 존재하지 않는 단상에서의 확산에 대한 시뮬레이션 결과를 함께 도시하였다.

Fig. 4의 결과로부터 일정한 포획 속도에서 방출 속도가 감소함에 따라, 마지막 단계의 시간이 길어지고 있음을 확인할 수 있다. 즉 trap을 일반적인 침입형 자리에 비해 에너지적으로 더 깊은 포텐셜 우물을 갖는 자리로 정의하였을

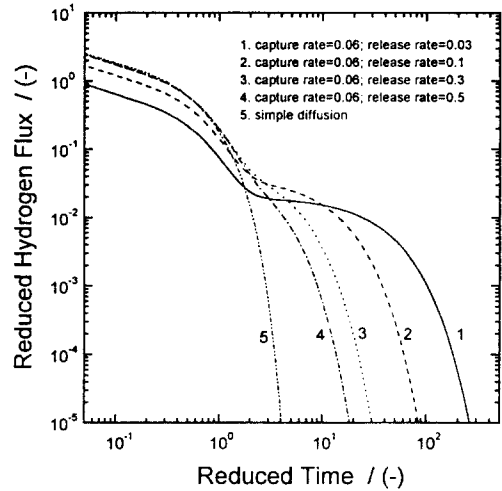


Fig. 4. Theoretically calculated decay transients in logarithmic scale (reduced hydrogen flux vs. reduced time) for the metal electrode including one kind of reversible trap with various release rate at a constant capture rate. The reduced hydrogen flux is defined as the flux divided by total charge passed during the hydrogen extraction.

때, 어떤 electroactive한 물질(수소나 리튬)이 trap에 빠지게 되면 다른 수소나 리튬에 비해 방출시간이 더 오래 걸린다고 생각할 수 있다. 따라서, 세번째 단계인 볼록한 부분의 해석은 trap에 포획된 수소가 전극 포텐셜의 변화에 따라 일반적인 장소에 들어간 수소에 비해 늦게 나오는 전류로 생각할 수 있다. 따라서, 이러한 두단계 current transient에서 non-Fickian 확산을 나타내는 세단계의 current transient 곡선으로의 변이는 trap에 의한 것이라 생각할 수 있다. 또한 단상에서 두상공존영역으로의 전극포텐셜의 변화가 trapping 효과를 유발한다는 사실로부터,  $\beta$ 상이나  $\alpha/\beta$  상계면이 trap 장소로 작용하고 있다고 추론할 수 있다.

이러한 현상은 Pd,<sup>10)</sup> LaNi<sub>5</sub><sup>11)</sup>와 같은 금속 전극에서는 비슷한 경향으로 나타나지만, WO<sub>3</sub><sup>12)</sup>와 같은 산화물 전극에서는 trap이 한종류가 아닌 reversible trap과 irreversible trap으로 나뉘진다고 보고되고 있다. Irreversible trap 자리에



포획된 수소는 다시 방출되지 않기 때문에 첫번째와 두번째 순환 포텐셜 전류 곡선(cyclic voltammogram)은 큰 차이를 나타내게 되지만 current transient 상에는 큰 변화를 주지 않는다. 이에 반해 reversible trap은 위의 금속 전극에서와 비슷하게 current transient 상의 세번째 단계에 불룩한 곡선이 추가되는 현상으로 나타난다.<sup>9,12)</sup>

3.2.2 응력 효과

일반적으로 전극내로 삽입되는 원자들은 확산의 통로가 되는 침입형 자리보다 그 크기가 크므로 삽입시 그 주위에 탄성장을 만들게 된다. 삽입된 원자들에 의해 만들어지는 이러한 탄성장은 전극내에서의 원자의 이동에 또한 큰 영향을 미친다.

Fig. 5는 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액중의 WO<sub>3</sub> 박막에서 얻어진 current build-up transient이다. 일정 포텐셜에서 전극을 1000 초동안 유지하여 전극 전체가 일정한 초기농도를 가지게 한 후, 순간적으로 0.05 V 만큼 포텐셜을 낮추어 주어 수소장입시 시간에 따른 전류의 변화를 측정하였다.<sup>17)</sup> 수소장입 포텐셜이 낮을수록 transient 상의 초기 전류값은 증가하고 천이시간은 짧아지고 있다. 또한 초기 기울기의 절대값의 크기도 증가하는 모습을 보이고 있다.

수소가 전극내로 들어가면서 만들어내는 탄성장은 수소의 이동에 두가지 역할을 한다고 알려져 있다.<sup>13-16)</sup> 하나는 탄성장이 들어가는 수소 원자의 이동을 도와주는 역할로써, 이것은 수식상으로는 Fickian항에 기여하게 되고 따라서 transient의 모양은 바꾸지 않으면서 단지 초기 전류값을 상승하게 하고 천이시간을 짧게 하는 역할을 한다. 다른 하나는 탄성장이 내부에 이미 존재하던 수소들의 전극표면으로의 이동의 구동력을 제공하여 전체적인 수소의 이동이 저지되도록 하는 역할로써, 수식상으로는 적분을 포함하는 non-Fickian 항에 기여하게 되고 전체

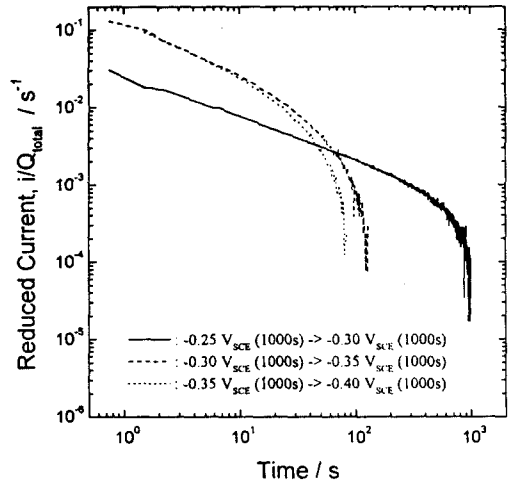


Fig. 5. Reduced current build-up transients in logarithmic scale,  $\log(i/Q_{total})$  vs  $\log t$ , obtained from 50V-anodic WO<sub>3</sub> film in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. After pre-polarizing for 1000 s to maintain the uniform initial hydrogen concentration at the hydrogen injection potential indicated in figure, followed by dropping the first polarizing potential to another hydrogen injection potential lowered by 0.05 V<sub>SCE</sub>, the resulting build-up current was recorded with time.

적인 transient의 모양 특히 초기 기울기의 절대값을 크게 하는데 기여한다.

Fig. 5에 보여지는 transient 양상은 탄성장의 영향에 의한 위와 같은 효과를 잘 보여주고 있는데, 수소장입포텐셜이 낮을수록, 즉 전극내 수소의 초기농도가 클수록 탄성장에 의한 영향이 심해짐을 볼 수 있다.

3.2.3 제2상의 성장

전극재료중에는 전극 포텐셜과 상관없이 하나의 상을 계속 유지하는 경우도 있지만, 포텐셜에 따라 여러 가지 상이 존재하는 경우도 많다. Fig. 6는 리튬 이차전지의 정극(cathode)물질로 사용되는 Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> 전극이 1M LiClO<sub>4</sub>-PC 용액 하에서 내부 리튬조성에 따라 어떠한 전극포텐셜변화를 나타내는가를 보여준다.<sup>30)</sup>

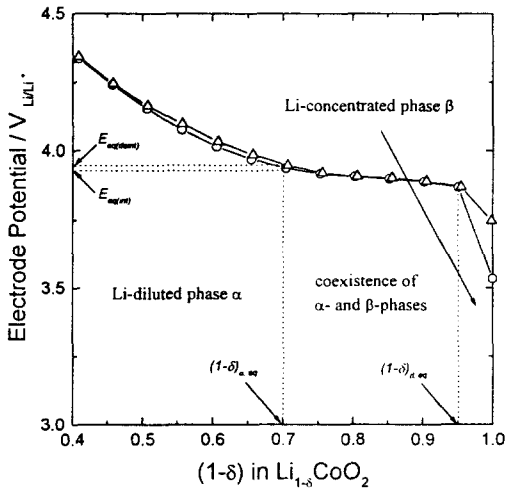


Fig. 6. Electrode potentials obtained from the porous  $\text{Li}_{1-\delta}\text{CoO}_2$  electrode in 1M  $\text{LiClO}_4$  propylene carbonate solution as a function of lithium content  $(1-\delta)$  during the lithium intercalation( $\circ$ ) and deintercalation( $\triangle$ ).

즉, 리튬조성 증가에 따라 계속해서 전극포텐셜이 감소하는 경향을 보이다가 0.7에서 0.95 조성까지는 대략  $3.95 V_{\text{Li/Li}^+}$ 의 일정한 포텐셜로 유지되고 0.95 조성 이후 다시 급격히 감소하는 모습을 보인다. 일정한 포텐셜로 유지되는 포텐셜평탄영역은 열역학적으로 두상이 공존하는 구간이 되므로 대략  $3.95 V_{\text{Li/Li}^+}$ 를 기준으로 그 이상에서는 리튬 양이 적은 하나의 상 (이후  $\alpha$ 상)으로 안정하고 그 이하에서는 리튬 양이 많은 또 다른 상 (이후  $\beta$ 상)으로 안정하다. 따라서,  $\text{Li}_{1-\delta}\text{CoO}_2$  전극이 예를들어  $\alpha$ 상이 열역학적으로 안정한 포텐셜을 유지하다가  $\beta$ 상이 안정한 포텐셜구간으로 전극포텐셜이 바뀌면 핵생성을 거쳐  $\beta$ 상의 성장이 시작된다. 여기서 만일  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상 사이의 계면(이하 상계면)의 이동이 매우 원활하여  $\beta$ 상이 확산제어(diffusion-controlled)에 의해 성장한다면, Fick의 확산 방정식들은 여기서도 여전히 유효하다. 이때  $\alpha$ 상에서의 리튬이온의 농도분포와  $\beta$ 상에서의 리튬이온의 농도분포의 시간에 따른 변화는 각 상에서의 리튬이온의 화학적 확산계수 및 상계면의 이동

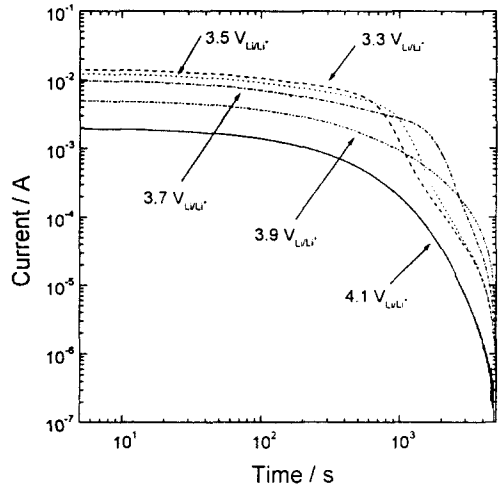


Fig. 7. Current build-up transients in logarithmic scale obtained from the porous  $\text{Li}_{1-\delta}\text{CoO}_2$  electrode in 1M  $\text{LiClO}_4$  propylene carbonate solution. Lithium was injected into the electrode by dropping  $4.2 V_{\text{Li/Li}^+}$  to various lithium injection potentials as indicated in the figure.

에 의한 농도 변화 항을 고려하면 예측할 수 있고, 상계면의 이동 속도는 각 상에서 계면으로 이동하는 리튬이온의 양의 차이에 의해 결정할 수 있다. 이와같이, 상계면의 이동을 수반하는 확산은 그렇지 않는 단상에서의 확산과는 다른 방식으로 진행되므로, 시간에 따른 전류의 변화 역시 단상에서의 확산과는 다른 양상을 보이게 된다.

Fig. 7은 1M  $\text{LiClO}_4$ -PC 용액 중의  $\text{Li}_{1-\delta}\text{CoO}_2$  전극에 포텐셜을  $4.2 V_{\text{Li/Li}^+}$ 로 유지하다가 그림에 표시된 포텐셜까지 순간적으로 포텐셜을 낮추었을 때의 current build-up transient이다.<sup>30)</sup>

그림에서 보듯이  $4.1 V_{\text{Li/Li}^+}$ 로 포텐셜을 낮추었을 때는 아직까지  $\alpha$ 상이 안정한 구간이므로 단상에서의 확산에 대한 current transient의 전형적인 모습을 보여주고 있다. 하지만,  $\beta$ 상이 안정한  $3.9 V_{\text{Li/Li}^+}$  이하에서는 단상에서의 확산과는 약간 다르다. 즉, 초기에 단상에서의 확산에 비해 전류가 비교적 서서히 감소하다가, 전류가 급격하게 감소한 후 다시 감소 정도가 완만해지

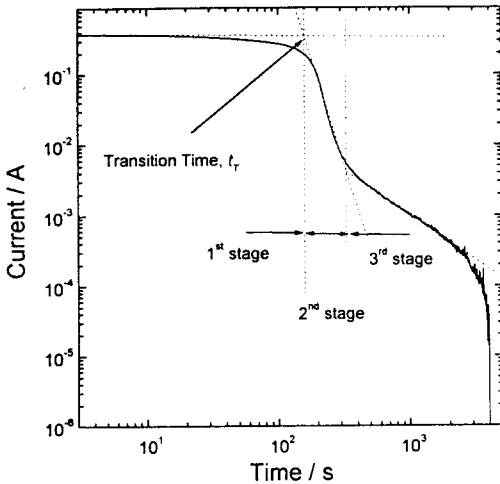


Fig. 8. Typical current decay transient in logarithmic scale after moving the electrode potential to  $-0.6 V_{\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}}$  on a  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  porous electrode galvanostatically pre-charged at a current density of  $100 \text{ mA g}^{-1}$  for 1800 s in aqueous 6M KOH solution.

는 단계를 지나, 이후 전류가 지수적으로 감소하는 대략 세개의 단계를 거치게 된다. 이중 첫 번째 단계와 두 번째 단계가 상계면의 이동과 관계되는 부분이고 마지막 단계는  $\beta$ 상에서의 상변태가 모두 끝나  $\beta$ 단상에서의 확산이 일어나는 것과 관계되는 부분이 된다.

Fig. 8은 6M KOH 전해질에서 금속 수소화합물(metal hydride)을 형성하는  $\text{LaNi}_5(\text{AB}_5)$ 계 중  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  다공성 전극을  $100 \text{ mA h g}^{-1}$ 의 전류밀도로 1800초간 수소를 흡수시킨 후 전극 포텐셜을  $-0.6 V_{\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}}$ 로 바꿔 수소를 빼내면서, 수소 탈리시의 current decay transient 결과를 logarithmic 단위로 나타낸 그림이다.<sup>11,31)</sup>

Fig. 8의 current transient를 관찰하여 보면 trap에 의해서 나타나는 효과와 비슷하게 세 단계의 곡선으로 나타나지만, 첫 번째 영역에서의 current transient 곡선의 기울기가  $-0.5$ 가 아닌 일정한 plateau 영역이 관찰되며, 나머지 부분은 지수적으로 감소하는 두 번째 영역과 불룩하게 감소하는 세 번째 영역으로 구성되어 있다. 세 번

제 부분의 불룩한 현상은 위의 3.2.1절에서 설명된바와 같이 trap에 의한 효과로 생각할 수 있다. 위의 곡선에서 정의된 천이 시간은 첫 번째 영역과 두 번째 영역의 접근선이 만나는 시간으로 측정하였다. 그럼, 첫 번째 영역의 일정한 전류부분과 천이시간에 대한 물리적 의미에 대해서 생각해 보자.

첫 번째 영역에서의 일정한 전류는 전극과 전해질 사이를 통한 수소의 농도 차이가 천이시간 전까지는 일정하다는 것을 의미한다. 이 결과는 전극 표면에서의 수소가 수소이온으로 산화되는 반응은 일반적으로 전극을 통한 수소의 확산 거동보다 빠르기 때문에, 표면반응의 제한에 의한 것이 아니라 전극내에서의 수소 이동의 제한에 의해 생겼다고 볼 수 있다. 또한  $\alpha$ 상의 수소의 최고 고용 농도는  $\beta$ 상의 최고 고용 농도에 비해서 매우 작기 때문에,<sup>10)</sup>  $\alpha/\beta$  계면에서의 수소의 농도구배는 거의 일정할 것으로 예상된다. 따라서, current decay transient로부터  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  다공성 전극에서의 수소의 농도 구배는 수소가 빠져나가는 초기에  $\beta$ 상층이 전극의 표면에 존재할 것으로 예상할 수 있고, 이때의 천이시간은  $\beta$ 상층이 분해되는데 걸리는 시간으로 생각할 수 있다.

### 3.2.4 전기장 효과

이온의 이동은 전극 내부에 형성된 전기장에 의해서도 크게 영향을 받는다. Fig. 9(a)와 (b)는 1M  $\text{LiClO}_4$ -PC 용액중의  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  전극에 50mV의 작은 전압차를 주면서 얻어진 current build-up transient와 current decay transient를 각각 보여준다.<sup>30)</sup>

모두 상변태를 일으키지 않는 포텐셜영역에서 실험했으므로 logarithmic scale로 그린 transient 양상이 초기 직선부분에 이은 지수적 감소 부분 두 부분으로 나타남을 볼 수 있다. 또한 이 포텐셜영역은 Fig. 6에서 보듯이 포텐셜변화에 따라 평형조성의 변화가 거의 직선적인 경향

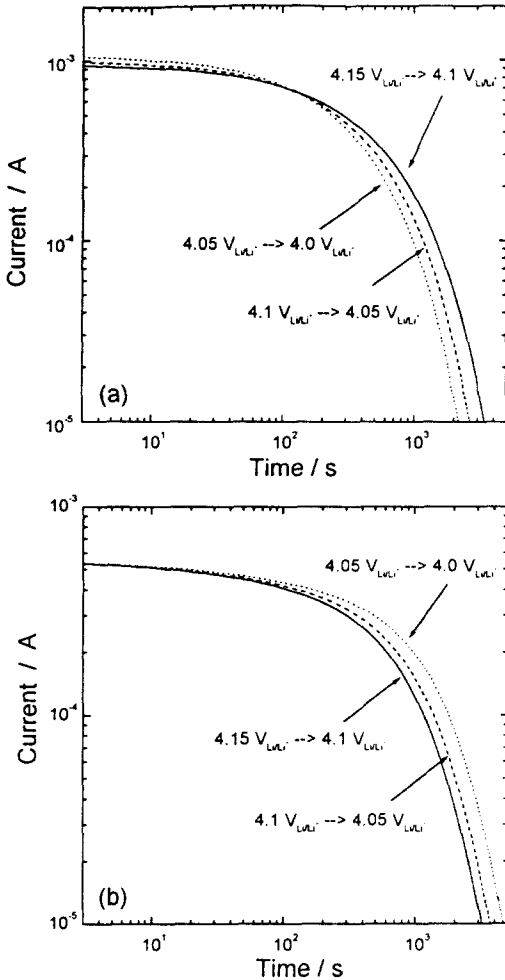


Fig. 9. (a) Current build-up and (b) decay transients in logarithmic scale obtained from the porous  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  electrode in 1M  $\text{LiClO}_4$  propylene carbonate solution under the application of small potential step,  $50 \text{ mV}_{\text{Li}/\text{Li}^+}$ .

을 보이는 부분이므로, 전극내 리튬이온의 초기 농도와 가해주는 전압에서의 평형농도의 차이 즉 확산 구동력이 매 단계에서 거의 같은 상태이다. 우선, current build-up transient를 살펴 보면 확산 구동력이 거의 같음에도 불구하고 전압값이 낮을수록, 즉 전극내 리튬의 초기조성이 높을수록 초기 전류값이 작아지고 천이시간은 길어지는 양상을 보이고 있다. 이것은  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

전극내의 리튬 이온의 농도가 커질수록 전극내에서의 리튬이온의 화학적 확산계수가 작아짐<sup>38)</sup>을 생각하면 그리 크게 주목할 바는 아니다.

반면, current decay transient는 조금 다른 양상을 보인다. 즉, 위와 같은 화학적 확산계수의 관점에서 생각하면 current decay transient 역시 전압이 증가할수록 초기전류값이 증가해야 하지만, 실제로는 초기 전류값이 전압에 관계 없이 거의 같음을 볼 수 있다. 더구나 current build-up transient의 초기 전류값과 비교할 때 current decay transient시의 초기전류값이 상당히 낮다. 이러한 사실은 어떤 원인에 의해 리튬이온의 이동이 방해받고 있음을 시사하는 것으로, 리튬 deintercalation시  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  전극내에 전기장이 형성될 수 있음을 생각하면 쉽게 이해할 수 있다.  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  전극에 대한 NMR(nuclear magnetic resonance) 측정 결과에 의하면 리튬은 전극내에서 이온의 상태로 존재하고 전자는 공간적으로 다소 떨어져 host의 전도대(conduction band)에 위치하는 것으로 알려져 있다.<sup>39)</sup> 따라서,  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  전극내에서 리튬이온의 이동은 조성 차이뿐만 아니라 전기장에 의해서도 영향을 받을 수 있다. 비교적 적은 양의 리튬이온을 포함하는  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  전극의 경우 전자전도도가 이온 전도도에 비해서 상당히 크므로 리튬이온이 전극 밖으로 빠져나오는 경우 전극표면쪽에 전하 공핍층(electron-depleted layer)이 만들어지고, 이로 인해 전극내부에 전기장이 형성된다. 이러한 전기장은 양전하를 띤 리튬이온이 전극표면 쪽으로 이동하는 것을 방해하므로, current decay transient 상에서 전체적인 초기 전류의 크기를 낮추게 된다.

#### 4. 결 론

지금까지 current transient technique 을 통해 재료내에서의 원자 및 이온의 확산을 해석하는 방법과 관련하여 기본적인 이론 및 결과의 해석

방법등에 대해 설명하였다. 확산의 기본적인 내용부터 자세하게 설명하였으므로 기초 연구자들에게 많은 도움이 되리라 생각한다. 더욱 심도 있는 내용을 원하는 독자들을 위해 본고에서 언급된 내용을 토대로, current transient의 결과를 이론적, 수학적으로 심층분석한 논문이 발표될 예정이다.

## References

1. D. D. Macdonald, Transient Techniques in Electrochemistry, p. 69, Plenum press (1977).
2. A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical methods : Fundamentals and Applications, p. 136, John Wiley & Sons, (1980).
3. P. H. Rieger, Electrochemistry, p. 210, Prentice-Hall. Inc., (1987).
4. Z. Gault, Fundamentals of electrochemical analysis, 2nd ed., p. 111, ELLIS HORWOOD (1994).
5. H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, 2nd ed., p. 92, Oxford University Press, London, (1959).
6. J. Crank, Mathematics of Diffusion, 2nd ed., p. 17, p. 47, Oxford University Press, London, (1975).
7. C. J. Wen, B.A.Boukamp, R.A.Huggins and W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2258 (1979).
8. A. McNabb and P. K. Foster, *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.*, **227**, 618 (1963).
9. S.-I. Pyun, D.-J. Kim and J.-S. Bae, *J. Alloys & Comp.*, **244**, 16 (1996).
10. T.-H. Yang, S.-I. Pyun, and Y.-G. Yoon, *Electrochim. Acta*, **42**, 1701 (1997).
11. S.-I. Pyun, J.-N. Han and T.-H. Yang, *J. Power Sources*, **65**, 9 (1997).
12. D.-J. Kim and S.-I. Pyun, *Solid State Ionics*, **99**, 185 (1997).
13. F. C. Larché and J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **30**, 1835 (1982).
14. F. A. Lewis, K. Kandasamy and B. Baranowski, *Platinum Metals Rev.*, **32**, 22 (1988).
15. B. Baranowski, *J. Less Comm. Met.*, **154**, 329 (1989).
16. K. Kandasamy, F. A. Lewis, J. P. Magennis, S. G. McKee and X. Q. Tong, *Z. Phys. Chem.*, **171**, 213 (1991).
17. D.-J. Kim and S.-I. Pyun, press in *Electrochim. Acta* (1998).
18. J. Stefan, *Ann. Phys. u. Chem.*, **42**, 269 (1891), cited in ref. 6.
19. W. D. Murray and F. Landis, *Trans. ASME D*, **81**, 106 (1959).
20. R. A. Tanzilli and R. W. Heckel, *Trans. TMS-AIME*, **242**, 2313 (1968).
21. G. W. D. Briggs and M. Fleischmann, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2397 (1971).
22. R. Barnard, C. F. Randall and F. L. Tye, *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 109 (1980).
24. S. Crusius, G. Inden, U. Knoop, L. Höglund and J. Agren, *Z. Metallkd.*, **83**, 9 (1992).
25. R. A. Huggins, M. Wohlfahrt-Mehrens and L. Jorinssen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **293**, 57 (1993).
26. J.-S. Bae and S.-I. Pyun, *Solid State Ionics*, **90**, 251 (1996).
27. Y.-G. Yoon and S.-I. Pyun, *Electrochim. Acta*, **42**, 2465 (1997).
28. S.-I. Pyun and Y.-M. Choi, *J. Power Sources*, **68**, 524 (1997).
29. S.-I. Pyun and Y.-G. Yoon, accepted for publication in *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (1998).
30. Y.-M. Choi, S.-I. Pyun and J.-M. Paulsen, accepted for publication in *Electrochimica Acta* (1998).
31. T.-H. Yang and S.-I. Pyun, *Electrochim. Acta*, **43**, 471 (1998).
32. W. Weppner and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1569 (1977).
33. M. B. Armand, Materials for Advanced Batteries, p. 145, Plenum Press, New York, (1980).
34. Y.-G. Yoon and S.-I. Pyun, *Electrochim. Acta*, **40**, 999 (1995).

35. S.-I. Pyun, J.-W. Park and Y.-G. Yoon, *J. Alloys & Comp.*, **231**, 315 (1995).
36. C. Lim and S.-I. Pyun, *Electrochim. Acta*, **39**, 363 (1994).
37. S.-I. Pyun, T.-H. Yang and C.-S. Kim, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 953 (1996).
38. Y.-M. Choi, S.-I. Pyun, J.-S. Bae and S.-I. Moon, *J. Power Sources*, **56**, 25 (1995).
39. B. Ouyang, X. Cao, H. W. Lin, S. Slane, S. Kostov, M. den Boer and S. G. Greenbaum, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **369**, 59 (1995).