테일러 반응기를 이용한 최적의 리튬이차전지용 양극활물질 전구체 합성 조건 선정을 위한 연구

한덕현 · 박일정 · 김민준 · 김대원 · 정항철*

고등기술연구원 신소재공정센터

Study on the Optimum Conditions for Synthesizing a Cathode Active Material Precursor in Li-Ion Batteries Using a Taylor Reactor

Deokhyun Han, Iljeong Park, Minjun Kim, Daeweon Kim, and Hangchul Jung*

Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17019, Republic of Korea

Abstract: $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ (NCM) materials, which are the cathode active material for lithium ion batteries, have been developed and widely used as an alternative to lithium cobalt oxide, because of the high cost of cobalt. To synthesize high quality NCM materials, it is important to control the process manufacturing of the NCM precursor. We synthesized a precursor for $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ with high capacity through the co-precipitation method using the Taylor reactor. First, it was confirmed that the optimum concentration of ammonia water, which is complexing agent, was 2 M, for uniform particle contribution. The average particle size distributions of the synthesized NCM precursors, and the analysis of the crystal phase and the composition of the NCM precursor, were investigated using a Taylor reactor which is capable of a continuous production process. A reference sample fabricated at a stirring rate of 1,000 rpm showed a composition similar to the target NCM material. When the reaction time was more than 24 hours, the concentration in the Taylor reactor reached a constant steady state, and it was confirmed that continuous production is possible after a reaction time of 24 hours. The use of Taylor reactors can be an effective process because the NCM precursor can be continuously produced, and it is possible to reduce agitation time.

(Received February 18, 2019; Accepted April 24, 2019)

Keywords: NCM, taylor reactor, lithium ion battery, cathode active material

1. 서 론

리튬이차전지의 대표적인 양극소재인 리튬코발트산화물은 코발트 매장량 부족으로 인하여 가격이 높아 경제적이며, 대체 가능한 양극소재로 니켈, 코발트, 망간을 포함한 3성분계 리튬복합금속산화물 소재 (NCM)가 널리 사용되고 있다. 이는 리튬니켈산화물의 고용량과 리튬코발트산화물의 안정한 전기화학적 특성 그리고 리튬망간산화물의 낮은 가격 및 열적 안정성과 같은 장점들을 포함한 우수한 전기화학적 성질을 나타내며 [1,2], 다양한 조성의 3성분계 양극소재는 전이금속간의 조성 변화를 통한 전지의 성능 제

어가 가능하기 때문에 최근 NCM 소재에 대한 연구개발이 활발히 진행 중이다 [3-6].

중대형 전지가 사용되는 전기자동차 및 전력저장 시스템에서는 기존에 사용되던 리튬이차 폐전지가 대량으로 발생하고 있으며, 이는 심각한 환경문제를 야기하기 때문에 폐전지로부터 회수된 전이금속을 재활용하여 양극소재로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다 [7]. 재활용을 통한 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 을 기반으로 하는 3성분계 양극소재를 합성하기 위해서는 침출 공정을 거쳐 단일 상의 수산화물 형태의 전구체로 공침 공정을 필수적으로 이용하며, 단일 성분의 수산화물이 아닌 3종의 금속 성분의 수산화물 형태의 균일한 침전이 발생해야 하기 때문에 이를 제어하는 것이 중요하다. 또한 니켈, 코발트, 망간은 침전 영역이 서로 달라 pH, 교반 속도, 금속염 농도 대비 착화제 농도 및 착화제 종류 등에 따라 공침 반응 후 결과가 상

- 한덕현 · 박일정 · 김민준 · 김대원 · 정항철: 연구원

*Corresponding Author: Hangchul Jung

[Tel: +82-31-330-7465, E-mail: hcjung@iae.re.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

이하기 때문에 다양한 조성의 NCM 전구체 합성을 위한 공침법의 최적화 연구가 진행되고 있다 [8-12].

공침 반응을 통한 전구체 제조 시 반응기 내부 형상 및 크기, 내부 회전 Stirrer 형상 및 속도, 회전방향등의 물리적 공정 인자와, 착화제 및 금속염의 농도 및 투입속도, 분위기, 반응 온도 등의 화학적 공정 인자가 존재한다. 이 중 가장 핵심적 인자는 pH로, 반응 pH에 따라 합성되는 전구체의 특성이 가장 큰 영향을 받는다. 다양한 조성의 NCM 전구체 합성 최적화를 위한 pH에 대한 영향은 타 선행 연구에서 다양하게 수행되었으며, 이를 토대로 암모니아수 농도에 따른 전구체 조성 및 우수한 구형화를 유지할 수 있는 조건을 도출하기 위한 실험 계획을 수립하였다 [5,8-12].

최근 전기자동차의 연비 개선과 고성능화 및 고용량화 목적에 맞는 양극소재 개발이 요구되어짐에 따라 본 연구에서는 고용량 특성의 Ni-Rich 양극소재인 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 의 전구체 물질인 3원계 수산화물($\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$)의 합성을 수행하였으며, 3원계 복합 수산화물의 합성에 소요되는 공정 시간 단축을 위하여 테일러 반응기(LCTR, Laminar Continuous Taylor Reactor)를 이용하여 NCM 전구체를 제조하는 공정 방법을 설계하였다. 테일러 반응기를 이용하는 합성 공정 이전에, 이중 자켓 비커를 이용한 공침 공정을 통한 최적의 암모니아 농도를 확립하였으며, 이를 바탕으로 설계된 암모니아 농도를 이용하여 테일러 반응기의 테일러 플로우가 형성되는 교반 속도 및 공정 시간에 따른 NCM 전구체 합성 공정을 설계하여 이에 따른 전구체의 구형화도, 입자 크기, 균일도 및 분포를 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 20 L의 이중 자켓 비커를 이용한 NCM 전구체 제조 공정과 테일러 플로우를 발생시키는 테일러 반응기를 이용한 NCM 전구체 제조 공정을 수행하였다. 각 공정에서 반응이 일어나는 챔버는 칠러를 이용하여 50 °C로 유지하였으며, 실험에 사용된 수산화기는 수산화나트륨(NaOH 99.9%, 대정화금) Bead 형태로부터 4 M 수용액을 제조하고, 착화제인 암모니아수(NH_4OH 28~35%, Junsei)를 1, 2, 3 M 용액으로 희석하였다. 금속염은 Ni, Co, Mn의 경우 모두 황산염을 사용하였으며, $\text{Ni}^{2+} : \text{Co}^{2+} : \text{Mn}^{2+} = 6 : 2 : 2$ 의 몰 비율을 가진 2 M 농도의 금속염 수용액을 제조하여 실험하였다.

이중 자켓 비커를 이용한 실험은 비커 내에 2 M 금속염 수용액, 4 M 수산화나트륨 용액, 암모니아수 용액을 동시에 주입하였으며, 최적의 균일한 전구체 조성 및 우수한

Fig. 1. The Taylor reactor used in the experiment.

구형화도를 유지하기 위하여 1, 2, 3 M 농도의 NH_4OH 용액과 금속염 수용액을 2 ml/min씩 투입하였다. 수산화나트륨 수용액은 pH 제어시스템과 연동시켜 pH가 10.5 ~11.5로 유지될 수 있도록 설정하였다. 교반 속도는 200 rpm으로 고정하였으며, 이후 분말의 구형화도 및 성분 분석을 위하여 6, 24, 48, 72시간마다 샘플링 및 pH 센서 보정을 실시하였다.

그림 1에 본 연구에 사용된 테일러 반응기를 나타내었다. 테일러 반응기를 이용한 실험은 테일러 플로우 및 와류의 발생 효율에 따른 변화를 확인하기 위하여 800, 1000, 1200 rpm을 사용하였으며, 주입속도, pH 제어시스템, 샘플 채취 시간은 이중 자켓 비커 실험과 동일하게 수행하였다. 암모니아수의 농도는 이중 자켓 비커 실험을 통하여 도출된 최적 조건을 이용하였다.

합성 실험을 통해 채취한 NCM 전구체는 증류수로 세척 후 80 °C에 건조한 후 분석을 진행하였다. 전구체 입자 형상 및 조성 분석은 주사전자현미경(SEM (Scanning electron microscopy), MIRA3, TESCAN)과 X선 형광분석기(XRF (X-ray fluorescence), XRF-1800, SHIMADZU)분석 방법을 통해 수행하였으며, X선 회절(XRD (X-ray diffraction), XRD-6100, SHIMADZU) 분석을 통해 결정 구조적인 특징을 확인하였다. 분말의 입도 분포 및 형상은 입도분석기 (PSA (Particle size analysis) BLUEWAVE S3500, MICROTRAC)와 SEM 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이중 자켓 비커 실험의 암모니아 농도 및 공침 반응 시간에 따른 NCM 전구체 제조

표 1과 그림 2에 이중 자켓 비커를 이용하여 암모니아

Table 1. Median particle size (D_{50}) and span value of the NCM powder by co-precipitation with 1, 2 and 3 M ammonia solution

NH ₄ OH	D_{50}	Span	Average(Num.)
1 M	8.72 μm	2.95	1.645 μm
2 M	6.22 μm	1.90	2.273 μm
3 M	9.05 μm	2.03	2.868 μm

Fig. 2. Particle size distribution of the NCM powder prepared 24 hour by co-precipitation with 1, 2 and 3 M ammonia solution

농도에 따라 24시간 동안 반응시켜 합성한 전구체 입자의 입도 분포 및 D_{50} , span을 나타내었다. 1 M 이상의 암모니아 농도에서는 입도 분포가 쌍봉의 형태인 것을 확인하였으며, 평균 입도 크기는 암모니아 농도 증가에 따라 증가하는 것을 확인하였다. D_{50} 값의 변화는 1 M 농도의 입도 분포가 미세 분말의 3.3 μm 의 피크와 상대적으로 큰 16.3 μm 의 피크가 나타남으로써 D_{50} 값이 8.72 μm 이었으며, 2, 3 M의 농도에서는 각각 6.22, 9.05 μm 로 증가하였다.

공침 반응에 참여하는 암모니아수 농도가 낮을수록 전구체의 시드 생성 비율이 전구체의 시드가 성장하는 비율 대비 증가하며, 암모니아수의 농도가 높을수록 초기 시드 생성보다 시드 성장이 활발해진다. 본 실험 결과와 같이 1 M의 암모니아수에서는 초기 시드 생성이 빨라 형성된 미세한 입자와 함께 빠르게 형성된 미세입자들이 성장한 조대한 입자가 동시에 관찰되었다. 이는 미세한 입자가 형성된 후 Ostwald ripening 현상에 따라 미세한 입자들이 조금 더 큰 입자들에 흡수되어 조대한 분말의 형성이 진행되기 때문이며 [15], 이러한 현상은 암모니아수의 농도가 1 M일 경우가 2, 3 M일 경우에 비해 빠른 것으로 사료된다. 2, 3 M의 암모니아 농도에서는 전구체의 시드 생성 및 성장의 속도가 적정 수준에 도달함에 따라 미세하거나 조대한 입도의 분말이 동시에 나타나지 않았으며, D_{50} 값이 각

Fig. 3. Particle size distribution with reaction time and NH₄OH (a) 1 M, (b) 2 M and (c) 3 M

각 약 6, 9 μm 로 수렴하였다.

암모니아수 농도에 따라 형성된 분말의 span 값의 경우, 1 M 농도의 암모니아수 사용 시 2.95 값을 나타내어 상대적으로 넓은 입도 분포를 보여주었으며, 2, 3 M 농도의 암모니아수 사용 시 각각 1.90, 2.03 값을 나타냄에 따라 좁은 입도 분포를 확인하였다. 따라서 암모니아수의 농도를 증가 시킴으로써 전구체의 평균 입도 증대가 가능하고 이를 통하여 양극활물질의 제조 시 분말 입도 증가에 따른 표면적 감소를 통해 입도 표면 마찰을 감소시킬 수 있기 때문에 양극 활물질 제조 시 필요한 탭 밀도를 증가시킬 수 있다.

그림 3에 시간에 따른 분말의 입도 변화를 나타내었다. 공정 시간이 증가함에 따라 1 M의 암모니아수를 주입한

실험은 낮은 입도의 피크가 증가하고, 높은 입도의 피크가 감소하는 것을 확인하였다. 2, 3 M 농도의 암모니아수를 사용한 공정은 공침 반응 시간이 경과함에 따라 큰 변화는 없었으나, 평균 입도가 약 $1\ \mu\text{m}$ 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 연속 공정 방식이 아닌 이중 자켓 비커 실험에서 반응이 끝난 분말들이 지속적인 교반의 영향으로 분말의 입도 감소 효과가 나타난 것으로 보여지며, 1 M 농도의 실험에서는 시드 생성 비율이 시드 성장 비율보다 빠름에 따라 미세 분말의 입도가 지속적으로 커지지만 반응 시간이 다른 농도에 비해 느림에 따라 최종 반응 시간까지 정상상태에 도달하지 못하는 것을 확인하였다.

실험결과를 통해 암모니아 농도가 3 M일 경우에 가장 큰 입도를 나타내어 전지 성능에 유리할 것으로 판단되지만 문헌에 따르면 2 M 이상의 암모니아를 적용하는 경우 전이금속들이 각각의 수화물 형태로 침전되면서 상 분리가 일어나게 되어 이를 기반으로 하는 양극활물질의 열화가 초래되어 전지 성능이 감소할 수 있다고 보고하고 있다 [13]. 따라서 본 연구와 문헌을 토대로 전구체 합성을 위한 최적의 암모니아수 농도는 2 M임을 확인하였다.

3.2. 테일러 반응기의 교반 속도 변화 및 공정 시간에 따른 NCM 전구체 제조

이중 자켓 비커에서 확립한 암모니아수 농도에서 테일러 반응기의 교반 속도가 800, 1000, 1200 rpm인 조건에서 6 시간 동안 제조된 NCM 전구체의 입도 분포를 그림 4로 나타내었으며, 평균 입도 크기는 표 2로 정리하였다. 테일러 반응기의 교반 속도가 증가할수록 평균 입도는 감소하고 입도 분포가 좁아지는 결과를 보여주었다. 교반 속도 증가에 따른 평균 입도 감소와 입도 분포가 좁아지는 현상은 테일러 반응기에서 발생하는 테일러 와류에 기인하는 것으로, 교반 속도 증가에 따라 와류 발생이 증가하며 내부에 존재하는 분말들의 빠른 교반으로 응집되어 있는 분말들의 충돌로 인해 평균 입도가 감소하였으며, 균일한 와류의 발생으로 입도 분포가 좁아지는 현상이 관찰되었다.

테일러 반응기를 통해 제조된 NCM 전구체의 결정 구조 확인을 위하여 XRD 분석을 진행하였고 이를 그림 5에 나

Table 2. Average particle size and span value of NCM manufactured at 800, 1000 and 1200 rpm using a Taylor reactor

	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Average	Span
800 rpm	2.19 μm	5.34 μm	11.19 μm	6.24 μm	1.69
1000 rpm	1.85 μm	4.75 μm	9.34 μm	5.31 μm	1.58
1200 rpm	1.83 μm	4.88 μm	9.07 μm	5.28 μm	1.48

Fig. 4. Particle size distribution of NCM manufactured at 800, 1000 and 1200 rpm using a Taylor reactor

타내었다. 각 조건 모두 NCM 결정상을 나타내었으며, 각 peak의 반가폭(FWHM)을 계산하고 이를 통하여 Scherrer 방정식에 대입하여 계산된 결정립 크기를 표 3에 나타내었다. 1000 rpm 경우 가장 미세한 결정립 크기인 120 nm로 계산되었으나, 전체적인 XRD 분석결과 NCM 결정상 형성에는 큰 차이가 없는 것으로 사료된다 [16]. 이에 따라 각 교반 속도에서 제조된 NCM 분말의 성분 차이를 확인하기 위하여 XRF 분석을 수행하였으며, 이를 표 4에 나타내었다. 테일러 반응기를 이용하여 제조된 NCM 전구체는 교반 속도의 증가에 따라 Ni이 증가하였고, Mn은 감소하는 경향을 보여주었다. 테일러 반응기를 통한 NCM 분말 제조 시의 교반 속도 증가에 따라 균일한 금속염 농도 구배가 존재하여 Ni과 수산화기의 안정적 결합이 유지되어 Ni의 함량이 증가하는 것으로 사료된다. 목표로 하는 NCM 전구체의 성분 비율과 가장 유사한 조성은 1000 rpm의 교반속도에서 얻어진 전구체로 판단된다.

Table 3. XRD FWHM values and calculated grain size of the powder at 800, 1000, and 1200 rpm

	FWHM (Peak1)	FWHM (Peak2)	FWHM (Peak3)	FWHM (Peak4)	FWHM (Peak5)	Grain size(nm)
800 rpm	0.668	0.628	0.793	0.71	0.537	137 ± 8
1000 rpm	0.688	0.628	0.841	0.7	0.809	120 ± 5
1200 rpm	0.649	0.674	0.822	0.683	0.899	141 ± 8

Fig. 5. Results of XRD analysis with rotating rate of a Taylor reactor

Table 4. Results of XRF analysis of NCM precursors synthesized by Taylor reactor

rpm \ Element	Ni (at%)	Co (at%)	Mn (at%)
800	57.4	22.6	20.0
1000	58.8	21.3	19.9
1200	59.4	21.7	18.9

1000 rpm의 교반 속도로 제조된 분말의 시간에 따른 입도 분포를 그림 6과 표 5에 나타내었다. 6시간 반응 후 분말의 D_{50} 값은 $4.75 \mu\text{m}$, 이며 평균 입도 $5.31 \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 24시간동안 반응시킨 분말의 경우 $12.09 \mu\text{m}$ 로 입도가 증가함을 확인하였다. 6시간 반응 시 투입되는 용액의 농도와 반응기 내부의 용액의 농도 구배가 발생하면서 비정상상태의 분말을 회수한 것으로 판단되고 이로 인하여 6시간 반응 분말의 입도가 작은 것으로 사료되며, 반응 24시간 이후의 분말에서는 반응기 내에 투입 되는 용액의 농도가 일정한 정상상태에 도달한 채 공침 반응이 일어나게 되어 일정한 크기의 분말 입도를 가진 전구체가 생성되는 것으로 보여진다. 48, 72시간에서 채취한 전구체의 입도 크기의 경우 각각 $12.08, 12.11 \mu\text{m}$ 로 24시간 반응 시의 분말과 큰 차이를 보이지 않았다.

그림 7에 시간에 따른 전구체의 SEM 분석결과를 나타

Fig. 6. Particle size distribution of NCM precursors as a function of reaction time using Taylor reactor (Rotating rate of the reactor: 1,000 rpm)

Fig. 7. SEM photograph of NCM precursor with reaction time (a) 6 hr, (b) 24 hr, (c) 48 hr, and (d) 72 hr

내었다. 6시간동안 반응시킨 전구체는 테일러 반응기 내부의 농도가 변하고 있는 비정상상태에 있기에 전구체 입자들이 합성이 되어도 비구형으로 제조 되는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 초기 CSTR(Continuous stirred tank reactor)의 반응과 유사하며[14], 또한 연속적으로 생산되어

Table 5. Average particle size and span values of NCM precursors with reaction time using Taylor reactor (Rotating rate of the reactor: 1,000 rpm)

	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Average	Span
6 hr	$1.847 \mu\text{m}$	$4.75 \mu\text{m}$	$9.34 \mu\text{m}$	$5.31 \mu\text{m}$	1.58
24 hr	$7.07 \mu\text{m}$	$12.09 \mu\text{m}$	$17.54 \mu\text{m}$	$12.20 \mu\text{m}$	0.87
48 hr	$6.97 \mu\text{m}$	$12.08 \mu\text{m}$	$17.48 \mu\text{m}$	$13.44 \mu\text{m}$	0.87
72 hr	$6.90 \mu\text{m}$	$12.11 \mu\text{m}$	$17.70 \mu\text{m}$	$12.78 \mu\text{m}$	0.89

나오는 테일러 반응기를 이용하였을 때, 초기 비정상상태에서 정상상태로 도달하여 농도 구배가 일정하게 유지되는 시간 이후에 지속적인 균일한 농도의 반응물 공급에 의한 분말의 연속 생산이 가능한 것으로 판단된다. 24시간 반응시킨 전구체의 경우 6시간 반응시킨 전구체 대비 평균 입도 크기가 증가하였고 입도의 형상 또한 구형을 나타내었다. 24시간 이후에는 입도 변화와 형상 변화가 나타나지 않아 정상상태가 유지되는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 이중 자켓 비커를 이용하여 암모니아 농도 및 반응 시간에 따른 분말의 입도 변화를 확인하였으며, 이를 통하여 연속 제조 공정인 테일러 반응기의 교반 속도와 반응 시간에 따른 변화 관찰을 통해 NCM 전구체의 최적의 합성 조건을 확립하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

이중 자켓 비커를 이용하여 착화제인 암모니아수의 농도별 실험 결과, 2 M 이상의 농도에서 균일한 분포를 가지는 입자가 형성되었다. 1 M의 경우 시드 생성 속도의 비율 증가에 따라 낮은 입도와 높은 입도에 쌍봉을 나타내어 분포하였으며, 3 M의 경우 입도가 증가하였지만 상 분리로 인한 전지의 열화 가능성이 크다고 판단하여 최적의 암모니아수 농도는 2 M로 선정하였다.

연속 제조 공정인 테일러 반응기를 이용하여 반응기의 교반 속도 따른 NCM 전구체의 평균 입도 분포 변화와 결정상 분석과 성분 분석을 진행하였으며, 이를 통하여 NCM 전구체 제조 시 1000 rpm의 교반 속도에서 목표 조성과 유사한 성분의 NCM 전구체가 제조되었음을 확인하였다.

반응 시간이 24시간 이상일 경우에 테일러 반응기 내부의 농도가 일정한 정상상태에 이르렀음을 유추할 수 있으며, 이를 통해 24시간의 반응 시간 이후부터 연속 생산이 가능함을 확인하였다.

본 연구에서 사용한 테일러 반응기를 이용하여 NCM 전구체 제조 공정은 연속적인 생산이 가능하며, 적절한 rpm 및 반응 체류 시간 선정을 통하여 기존 교반 반응기를 사용하는 경우 대비 교반 시간 단축 및 연속 생산이 가능할 것이기 때문에 보다 경제적이고 효율적인 방법이 될 것으로 전망된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20165020301150, No. 20165020101280)

REFERENCES

1. S. H. Park, H. S. Ku, K. J. Lee, J. H. Song, S. K. Kim, J. S. Sohn, and K. J. Kwon, *J. Korean Inst. Resources Recycling* **24**, 10 (2015).
2. Y. M. Jung and W. I. Jo, *Ceramist* **13**, 7 (2010).
3. M. H. Lee, Y. J. Kang, S. T. Myung, and Y. K. Sun, *Electrochim. Acta* **50**, 939 (2004).
4. H. S. Ku, Y. J. Jung, G. H. Kang, S. L. Kim, S. K. Kim, D. H. Yang, K. I. Rhee, J. S. Sohn, and K. J. Kwon, *J. Korean Inst. Resources Recycling* **24**, 44 (2015).
5. L. Liang, K. Du, Z. Peng, Y. Cao, J. Duan, J. Jiang, and G. Hu, *Electrochim. Acta* **130**, 82 (2014).
6. N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources* **119**, 171 (2003).
7. Y. Weng, S. Xu, G. Huang, and C. Jiang, *J. Hazardous Mater.* **246**, 163 (2013).
8. M. J. Noh and J. P. Cho, *Electrochem. Soc.* **160**, 105 (2012).
9. C. Deng, L. Liu, W. Zhou, K. Sun, and D. Sun, *Electrochim. Acta* **53**, 2441 (2008).
10. S. Zhang, C. Deng, B. L. Fu, S. Y. Yang, and L. Ma, *Powder Tech.* **198**, 373 (2009).
11. L. Liang, K. Du, Z. Peng, Y. Cao, J. Duan, J. Jiang, and G. Hu, *Electrochim. Acta* **130**, 82 (2014).
12. H. J. Jeon, S. Monim, C. S. Kang, and J. T. Son, *J. Phys. Chem. Solids* **74**, 1185 (2013).
13. R. M. German, *Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing*, 32, The Korean Powder Metallurgy Institute, Korea (2010).
14. O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering 3rd*, 91, John Wiley & Sons, United States of America (2015).
15. C. G. Garay-Reyes, S. E. Hernandez-Martinez, J. L. Hernandez-Rivera, J. J. Cruz-Rivera, E. J. Gutierrez-Castaneda, H. J. Dorantes-Rosales, J. Aguilar-Santillan, and R. Martinez-Sanchez, *Met. Mater. Int.* **23**, 298 (2017).
16. Y. J. Song, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 755 (2018).