

Li₂CO₃, NiCO₃, CoCO₃로부터 LiNi_{1-y}Co_yO₂의 합성 및 전극특성 연구

임 호 · 강성구* · 장순호* · 송명엽†
전북대학교 신소재공학부 자동차신기술연구소
*한국전자통신연구원
(2000년 7월 10일 접수; 2001년 5월 21일 승인)

A Study on the Synthesis and the Electrochemical Properties of LiNi_{1-y}Co_yO₂ from Li₂CO₃, NiCO₃ and CoCO₃

Ho Rim, SeongGu Kang*, SoonHo Chang* and MyoungYoup Song†

Division of Advanced Materials Engineering, Automobile Hi-Technology Research Institute,
Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

*Electronics and Telecommunications Research Institute, Taejon 305-350, Korea

(Received July 10, 2000; Accepted May 21, 2001)

초 록

출발 물질로서 Li₂CO₃, NiCO₃, CoCO₃를 사용하고 조성과 합성 온도를 변화시켜, 고온 고상법에 의하여 LiNi_{1-y}Co_yO₂(y=0.1, 0.3, 0.5)를 합성하였다. 합성과 시료들의 결정구조, 미세구조 그리고 전기화학적 특성을 조사하였다. 800°C와 850°C에서 제조한 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂는, 삼방정계(space group: R $\bar{3}$ m)의 α -NaFeO₂ 구조로 결정화되어 있는 층상 구조를 형성하였다. LiNi_{1-y}Co_yO₂ (y=0.1, 0.3, 0.5)는 Co의 양이 증가함에 따라 a축과 c축의 크기가 감소하였는데, 이는 코발트 이온의 크기가 니켈 이온의 크기보다 작아 기인하는 것이다. 그러나 c축과 a축의 크기의 비(c/a)가 증가하였음은 이차원적 구조가 잘 발달됨을 보여준다. 니켈에 대한 코발트의 치환량에 따른 리튬 이온의 삽입/추출 가역성은 코발트의 치환량이 증가하면서 증가하여 y=0.3인 LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂에서 대체로 가장 우수하였고 그 이상으로 y값이 증가하면 가역성이 나빠졌다. 800°C에서 합성한 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂가 가장 큰 초기 방전 용량 146 mAh/g을 나타내었으며, 사이클링 성능도 비교적 우수하였다. 850°C에서 합성한 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂와 LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂가 우수한 사이클링 성능을 보였다.

ABSTRACT

The LiNi_{1-y}Co_yO₂ (y=0.1, 0.3 and 0.5) solid solutions were synthesized at 800°C and 850°C, by a solid-state reaction method, from the starting materials Li₂CO₃, NiCO₃ and CoCO₃. The synthesized LiNi_{1-y}Co_yO₂ exhibited the α -NaFeO₂ structure of the rhombohedral system (space group: R $\bar{3}$ m). The values of the lattice parameters a and c for the LiNi_{1-y}Co_yO₂ decreased as the value of y increased. This results from the fact that the ionic size of Co is smaller than that of Ni. However, the increase in the ratio of c to a, c/a, shows that two-dimensional structure develops well. The reversibility of the intercalation and deintercalation of Li ions increased as the value of y increased from y=0.1 to y=0.3. The LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂ showed generally the best reversibility of the intercalation and deintercalation. As the value of y increased from y=0.3 the reversibility of intercalation and deintercalation became worse. The LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ synthesized at 800°C had the largest first discharge capacity 146 mAh/g, and show a relatively good cycling performance. The LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ and the LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂ synthesized at 850°C exhibited excellent cycling performances.

Key words : LiNi_{1-y}Co_yO₂, Solid-state reaction method, α -NaFeO₂ structure, Reversibility, Discharge capacity, Cycling performance

1. 서 론

리튬 이온 전지의 양극재료로서 LiMn₂O₄,^{1,3)} LiNiO₂, LiCoO₂^{4,5)}이 최근에 활발히 연구되고 있다. LiCoO₂는 합성이 비교적 쉬운 것으로 알려져 있고 이미 상용화 되어 있으나, Co의 가격이 비싸고 독성을 가진다는 단점이 있다. 반

면에 LiNiO₂는 합성 시에 Li와 Ni의 구조적 무질서화(disordering)로 인하여 이상적인 구조를 갖는 물질의 제조가 어려운 것으로 알려져 있다. 또한, LiCoO₂는 이론용량이 274 mAh/g이지만 리튬 이온이 약 0.5 Li⁺/mol 이상 추출되었을 경우에는 구조적 제한 때문에 가역적인 리튬의 층간 삽입/추출된 양이 적어서 실제 최대 용량은 150 mAh/g 정도이다. 이 물질은 전도도가 크므로(실온에서 10⁻²~1 S/cm) 도전재인 탄소의 함량이 적어도 되고, 합성이 비교적 쉽다

†Corresponding author : songmy@moak.chonbuk.ac.kr

는 장점을 지니고 있으나, 코발트의 가격이 비싸다는 점과 충전된 상태에서 열적 안정성이 떨어져서 가열되면 격자간소가 탈리되는 문제점을 가지고 있다.

LiNiO₂의 결정구조는 LiCoO₂와 동일한 구조를 가지고 있으며 2.5~4.2 V 사이에서 충방전했을 때 약 150 mAh/g의 용량을 보인다. 이것은 니켈-카드뮴, 니켈-수소 전지 사용을 통해 니켈의 독성이 적다고 알려져 있고, 코발트에 비해 가격이 저렴하고(약 1/5), LiCoO₂ 보다 약간 낮은 방전전압을 나타내므로 전해질의 산화가 적을 것으로 기대되나, 분말합성이 어렵고 충전상태의 열적 안정성이 매우 저하한다는 단점을 가지고 있다. 특히 합성의 어려움이 가장 큰 문제점으로 대두되어 있다. LiCoO₂와 동일한 합성법으로 제조한 LiNiO₂의 경우는 구조결합 및 양이온 혼합 등으로 용량의 저하는 물론 전극의 수명도 짧은 것으로 알려져 있다.

전술한 바와같이 LiCoO₂는 전극특성은 우수하나 원재료의 가격이 비싸고 LiNiO₂는 재료의 합성에 어려움이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 상술한 두가지 산화물에 제 2의 전이금속이온을 도핑(doping)한 고용체 재료들이 새롭게 등장했다. LiMM'O₂(M, M'=Co, Mn, Ni, Cr, V, Fe, W, Ta, Ti, Nb, ...) 중에서 가장 잘 알려져 있는 재료는 LiNi_{1/2}Co_{1/2}O₂(space group=R $\bar{3}m$, a=2.84Å, c=14.5Å)로서 LiCoO₂의 가격문제와 LiNiO₂ 합성조건의 문제를 동시에 해결한 재료로 부각되고 있다.⁶⁻¹⁵⁾ 이 산화물도 층상구조를 가지고 있고 양이온 혼합이 적고 전기화학적 거동 및 충·방전시의 가역성도 뛰어난 것으로 알려져 있다. 또 LiNiO₂에 비해 열적안정성이 좋으며 합성조건이 용이하다. LiNi_{1/2}Co_{1/2}O₂는 3.6 V 부근에 가역적인 충·방전으로 낮은 전위에서 일어나므로 전해질의 산화문제점에 대한 염려는 적다.

본 연구에서는 출발물질(starting material)로서 Li₂CO₃, NiCO₃, CoCO₃를 사용하고 조성과 합성온도를 변화시켜, 고온 고상법에 의하여, LiNi_{1-y}Co_yO₂(y=0.1, 0.3, 0.5)를 합성하였다. 합성한 시료들의 결정구조를 분석하였고 미세 구조를 관찰하였으며 또한 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

층상 LiNi_{1-y}Co_yO₂(y=0.1, 0.3, 0.5)를 제조하기 위한 출발 물질로서 리튬 원료로는 Li₂CO₃(Aldrich Co., 99.9%), 니켈의 원료로는 NiCO₃(Aldrich Co., 99.9%), 그리고 코발트의 원료로는 CoCO₃(Aldrich Co., 99.9%)를 각각 사용하였다. 본 연구의 실험 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

LiNi_{1-y}Co_yO₂(y=0.1, 0.3, 0.5) 조성으로 출발 물질들을 정량하여 유발에 넣고 충분히 혼합시킨 후 펠렛을 만들었다. 이 펠렛을 알루미늄 보트에 넣고 공기 중 650°C에서 20 h 동안 열처리하였다. 그 후 다시 분쇄 및 혼합하여 800°C 혹은 850°C에서 20 h 동안 하소처리(calcination)한 후, 냉각속도 50°C/min로 냉각하여 분쇄 및 혼합하여 펠렛을 만

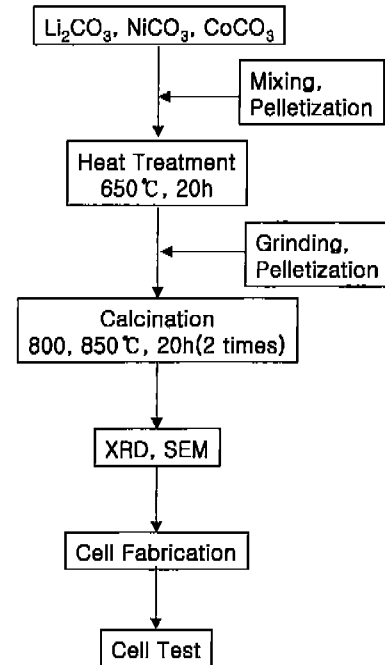


Fig. 1. Experimental procedure.

들어 다시 800°C 혹은 850°C에서 20시간 동안 하소처리하였다.

합성한 양극 산화물의 결정 구조 분석을 위해서 X-선 회절 패턴(pattern)은 X-선 회절기에서 Cu-K α 선을 사용하여 얻었다. 주사 속도는 16°/min이었고 10°≤2 θ ≤70°의 범위에서 측정하였다. 출발물질의 종류와 합성 온도에 따라 얻어진 LiNi_{1-y}Co_yO₂ 소결체의 입자 형태 및 크기 변화를 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위한 셀(cell)은 Ar 가스가 채워져 있는 건조 상자에서 제작하였다. 양극은 합성한 양극 산화물, 도전재로 acetylene black, 그리고 결합제(binder)로 입자(granule)형 PTFE(polytetrafluoroethylene)를 각각 89%, 10%, 1%의 무게비로 혼합하여 제작하였다. 음극으로는 리튬 포일(Li foil)을 사용하였으며, 분리막(separator)은 유리-필터(glass-filter; Wattman GF/A)를 사용하였다. 그리고 전해질은 EC(Ethylene Carbonate)와 DEC(Diethyl Carbonate)가 부피비로 1:1인 유기용매에 1 M LiPF₆가 녹아 있는 전해질을 사용하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위하여 정전류 측정 시스템(galvanostatic measurement system)을 사용하였다. 정전류 측정 시스템을 이용한 전지의 충·방전 실험은 상온에서 전류밀도를 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 흘려주면서 3.2~4.3 V의 전압 영역에서 측정하였다. 소결한 LiNi_{1-y}Co_yO₂에 따른 리튬의 충전/탈출 반응으로 인하여 나타나는 충·방전 곡선의 변화를 조사하고, 합성한 각 시편에 대해 충·방전 사이클 수에 따른 방전 용량의 변화를 조사하였다.

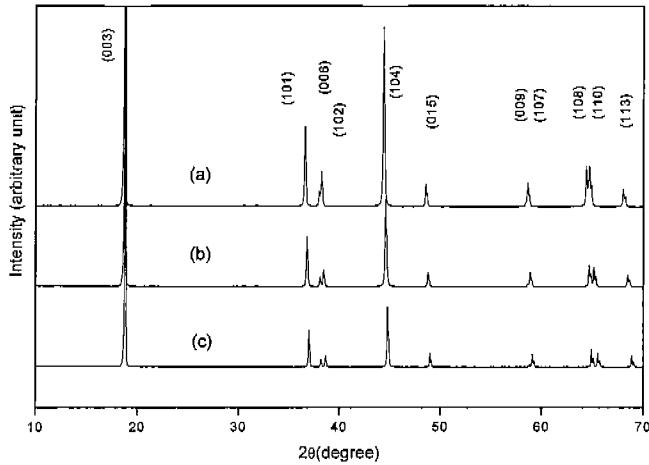


Fig. 2. X-ray (CuK α) diffraction patterns of (a) LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂, (b) LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂ and (c) LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 LiNi_{1-y}Co_yO₂ 화합물의 X-선(CuK α)회절 pattern을 보여주고 있다. X-선 회절 pattern의 분석 결과, 이들 화합물 모두가 삼방정계(space group:R $\bar{3}m$)의 α -NaFeO₂ 구조였다. 이 그림에서 코발트의 양이 증가함에 따라 (003) 피크의 상대 세기가 증가함을 볼 수 있다. 이것은 리튬 이온과 코발트 이온이 완벽한 규칙화 배열을 하고 있는 LiCoO₂ 층이 증가하여 c축으로의 방향성이 좋아지기 때문이며 LiNiO₂에서와 같이 리튬의 자리에 니켈 이온이 치환되어 이루는 3차원적 특성을 감소시키기 때문이다.

고온 고상법에 의하여 얻어진 상에 있어서 코발트의 양에 따른 격자 상수 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 코발트의 양이 증가함에 따라 a축과 c축의 크기가 감소하였는데, 이것은 코발트 이온의 크기가 니켈 이온의 크기보다 작으며 기인하는 것이다(Co 이온 반경:0.53Å(low spin), Ni 이온 반경:0.60 Å(low spin)). 즉, 니켈 이온 대신에 크기가 작은 코발트 이온을 치환시킴으로써 전체 격자의 크기는 감소하였지만, c-축 방향은 신장(伸張)되어 이차원적 구조가 LiNiO₂ 경우보다 잘 발달됨을 알 수 있다.

일반적으로 LiMO₂(M: V, Cr, Co, Fe, Ni)에서 각각의 층에 위치한 Li 이온과 M 이온은 산소 이온이 입방 조밀 적층 팔면체 자리(octahedral site)에 위치한다. 만약 Li 층의 팔면체 자리에 M 이온이 위치하면 X-선 회절 패턴의 (003) 피크의 회절강도가 감소한다. 즉, 강한 세기의 (003) 피크는 LiMO₂의 이차원적 구조가 잘 발달되었음을 의미한다.

Fig. 4는 각각 서로 다른 출발 물질로부터 조성 y=0.1, 0.3, 0.5, 합성 온도 800, 850°C에서 40시간 합성한 LiNi_{1-y}Co_yO₂ 시편의 미세구조를 SEM에 의하여 관찰한 것이다. 800°C에서 합성한 시편의 입자는 y=0.5일 때 가장 크고

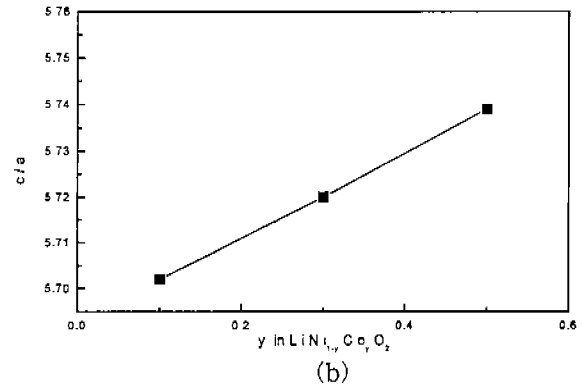
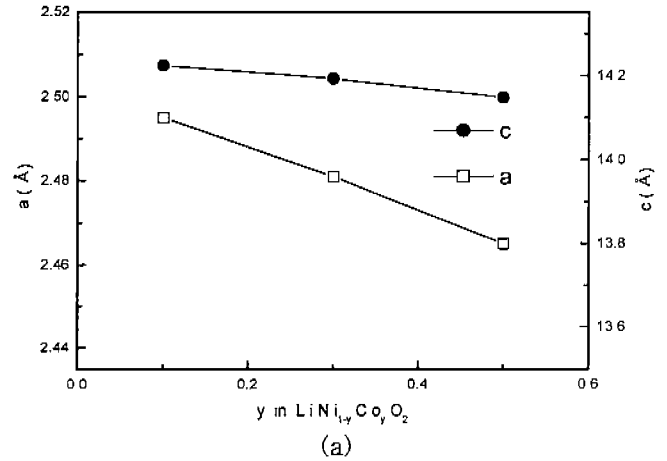


Fig. 3. Parameters of the hexagonal unit cell, a, c and degree of trigonal distortion, c/a, versus Co content, y, in Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ (a) hexagonal lattice parameters, a (●) and c (□), and (b) (c/a) ratio with cobalt content, y in LiNi_{1-y}Co_yO₂ solid solution.

y=0.3일 때 가장 작으며 y=0.1일 때 중간이다. 850°C에서 합성한 시편의 입자는 Co의 양이 감소함에 따라 크기가 증가한다. 각 시편에서 입자들의 크기는 대체로 균일하다.

Fig. 5는 출발물질 Li₂CO₃, NiCO₃, CoCO₃로부터 각각 800°C와 850°C에서 40 h 동안 합성한 LiNi_{1-y}Co_yO₂ 시편들의 1차 cycle에서의 충·방전 곡선을 여러 조성에 대해 보여주고 있다. 리튬 이온의 치환량 $\Delta X=0.3\sim 0.8$ 정도로 나타나는데 그중 850°C에서 소결한 y=0.1인 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 조성에서 우수한 리튬 이온의 삽입/추출 반응을 보였다.

Fig. 6은 800°C에서 40 h 동안 합성한 LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ 시편과 850°C에서 40 h 동안 합성한 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 시편에 대해 초기 두 cycle에서의 충·방전 곡선을 보여주고 있다. 1차 cycle에 비해 2차 cycle의 리튬 이온의 삽입/추출 가역성이 더욱 우수하였다.

Fig. 7은 합성 온도나 조성이 서로 다른 LiNi_{1-y}Co_yO₂ (y=0.1, 0.3, 0.5)로 셀을 구성한 후 전류밀도를 200 $\mu A/cm^2$ 로 하여 충·방전 과정에서 얻은 초기 용량값을 나타낸 것이다. 800°C에서 합성한 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂에서 가장 높은

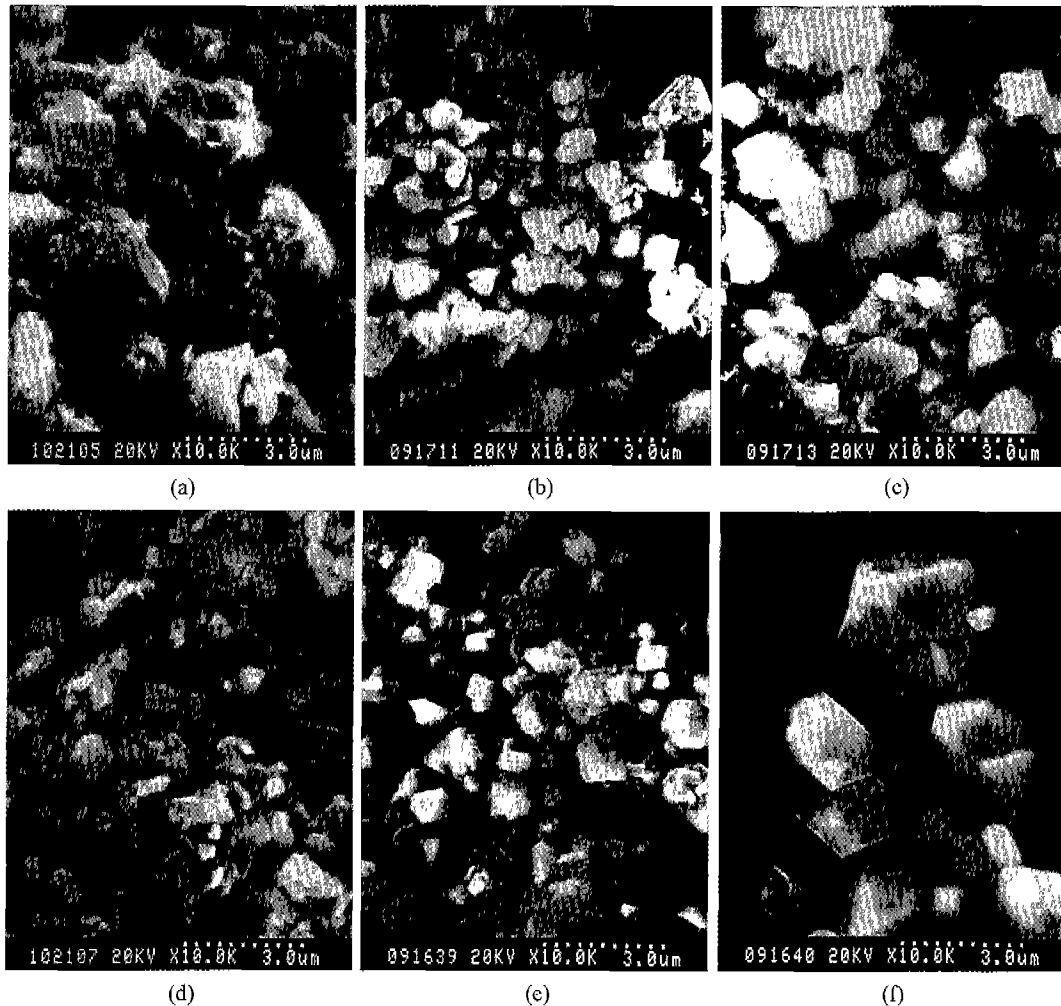


Fig. 4. SEM micrographs of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ prepared at 800°C ; (a) $y=0.5$ (b) $y=0.3$ (c) $y=0.1$ and at 850°C ; (d) $y=0.5$ (e) $y=0.3$ (f) $y=0.1$.

용량을 보였다.

Fig. 8은 합성 온도와 조성이 서로 다른 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y=0.1, 0.3, 0.5$)에 대하여 충·방전 사이클수가 증가함에 따른 방전 용량의 변화를 보여주고 있다. 초기 방전 용량은 800°C 에서 합성한 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 에서 가장 높았다(Fig. 7에서도 보였음). 사이클링 성능은 850°C 에서 합성한 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 와 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 가 우수하였으며, 800°C 에서 합성한 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 도 비교적 우수한 편이었다. 방전용량과 사이클 성능 면에서 800°C 에서 합성한 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 와 850°C 에서 합성한 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 와 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 가 비교적 우수한 것으로 판단된다. Fig. 3(a)는 이 시료들의 육방단위정의 a, c 값이 크음을 보여준다. 큰 a, c 값을 가진 시료가 방전용량과 사이클링 성능면에서 비교적 우수한 성질을 가진다는 것은 이들의 전기화학적 특성이 단위정의 크기와 관계가 있음을 보여준다. 단위정의 크기가 커면 클수록 Li 이온의 삽입/추출이 용이하여 방전 용량이 크고, 삽입/추출에 따른 격자의 뒤틀림이 적게 일어남에 사이클수 증가에 따른 격자의 파

괴가 덜 일어나 사이클 성능이 우수한 것으로 사려된다.¹⁶⁻¹⁹⁾

4. 결 론

1. $\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{NiCO}_3, \text{CoCO}_3$ 를 출발물질로 사용하여 고상 반응법으로 800°C 와 850°C 에서 제조한 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 는, 삼방정계(space group: $R\bar{3}m$)의 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조로 결정화되어 있는 층상 구조를 형성하였다.

2. $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y=0.1, 0.3, 0.5$)는 Co의 양이 증가함에 따라 a 축과 c 축의 크기가 감소하였는데, 이는 코발트 이온의 크기가 니켈 이온의 크기 보다 작은데 기인하는 것이다. 그러나 c 축과 a 축의 크기의 비(c/a)가 증가하였음은 이차원적 구조가 잘 발달됨을 보여준다.

3. 니켈에 대한 코발트의 치환량에 따른 리튬 이온의 삽입/추출 가역성은 코발트의 치환량이 증가하면서 증가하여 $y=0.3$ 인 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 에서 대체로 가장 우수하였고 그 이상으로 y 값이 증가하면 가역성이 나빠졌다.

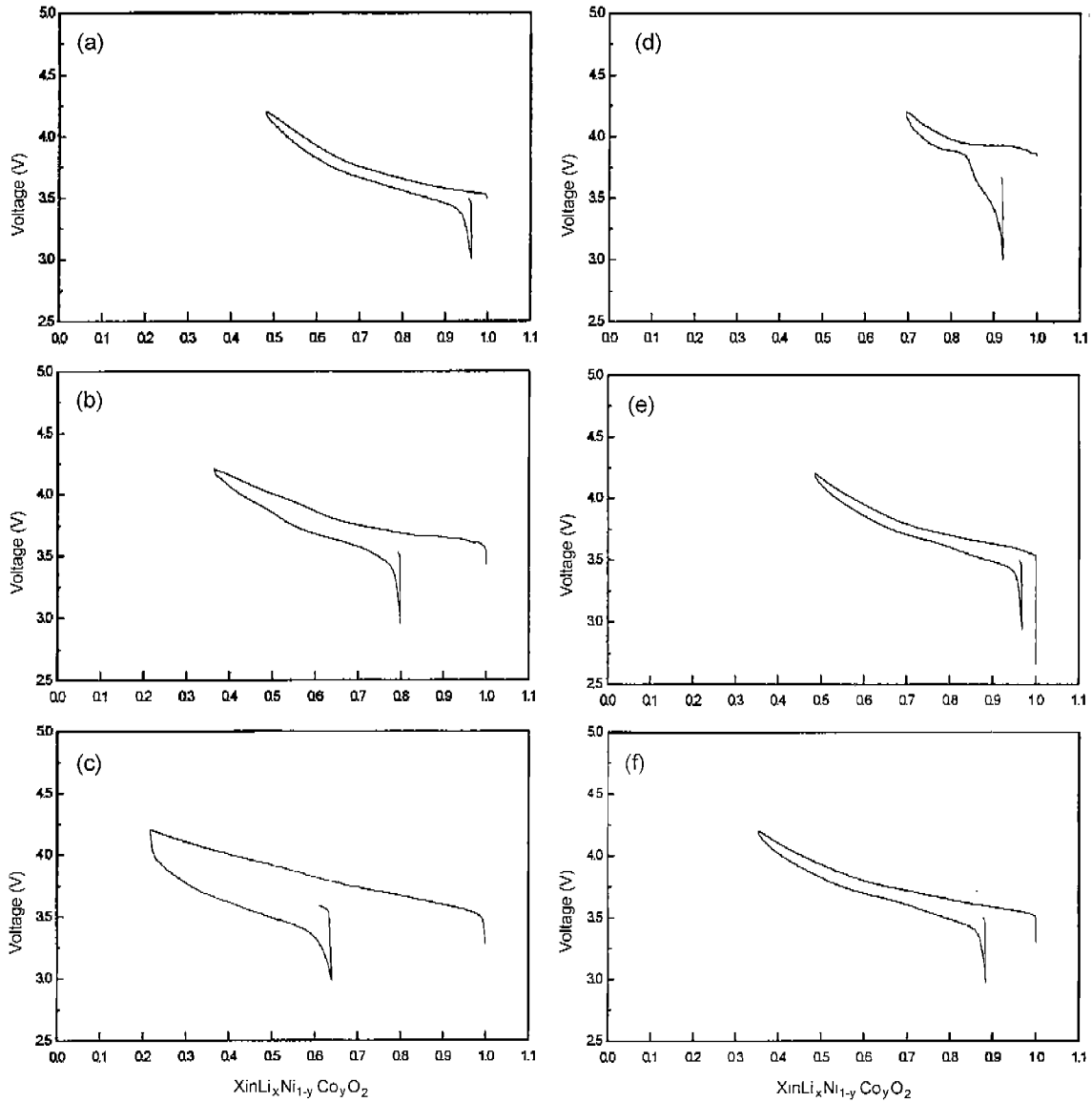


Fig. 5. The first charge-discharge curves (voltage vs. x in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$) of $\text{Li}/\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ cells prepared at 800°C ; (a) $y=0.5$ (b) $y=0.3$ (c) $y=0.1$ and at 850°C ; (d) $y=0.5$ (e) $y=0.3$ (f) $y=0.1$.

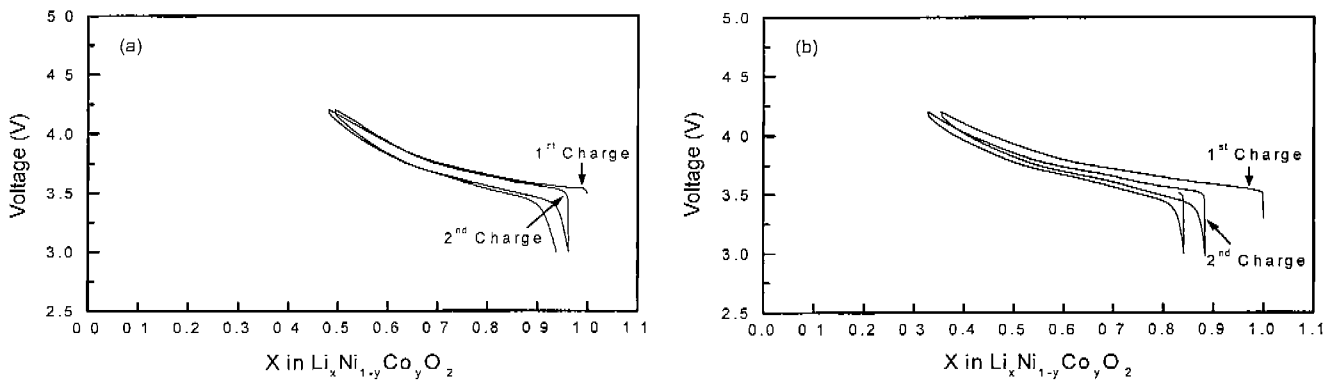


Fig. 6. Charge-discharge curves of $\text{Li}/\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ cells as a function of x for the initial two cycles; (a) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ (800°C) and (b) $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (850°C).

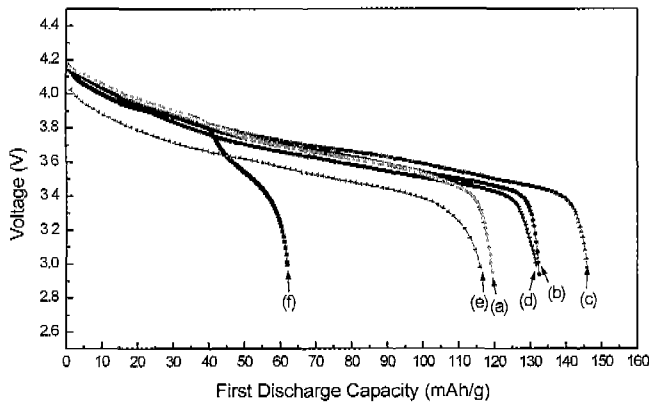


Fig. 7. The first discharge capacities at voltage range 3.0~4.3 V of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ prepared at 800°C ; (a) $y=0.5$ (b) $y=0.3$ (c) $y=0.1$ and at 850°C ; (d) $y=0.5$ (e) $y=0.3$ (f) $y=0.1$.

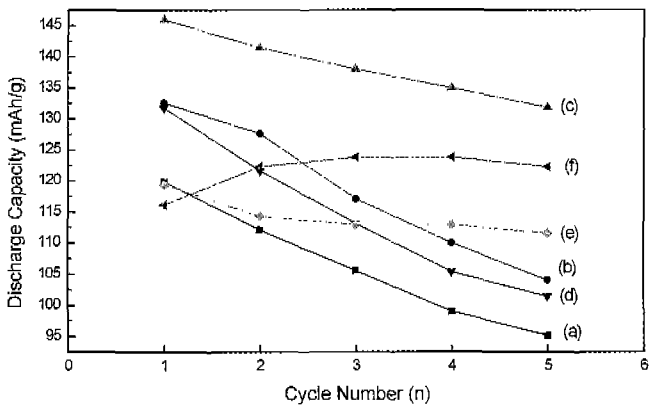


Fig. 8. Comparison of discharge capacities for the initial cycles of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ prepared at 800°C ; (a) $y=0.5$ (b) $y=0.3$ (c) $y=0.1$ and at 850°C ; (d) $y=0.5$ (e) $y=0.3$ (f) $y=0.1$.

4. 800°C 에서 합성한 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 가 가장 큰 초기 방전용량 146 mAh/g을 나타내었으며 사이클링 성능도 비교적 우수하였다. 850°C 에서 합성한 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 와 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 가 우수한 사이클링 성능을 보였다.

감사의 글

본 연구는 전북대학교 자동차신기술 연구소의 연구비 일부 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사합니다.

REFERENCES

1. Y. K. Choi and B. H. Kim, "Synthesis of LiMn_2O_4 Cathode Materials by Emulsion Drying Method and Its Electrochemical Properties," *Kor. J. Ceram.*, **5**, 250-254 (1999).
2. B. W. Lee and S. H. Kim, "Wet Chemical Preparation of Li-

- rich LiMn_2O_4 Spinel by Oxalate Precipitation," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**, 698-704 (1999).
3. Y. S. Han, J. T. Son, H. G. Kim and H.T. Jung, "Combustion Synthesis of LiMn_2O_4 with Citric Acid and the Effect of Post-heat Treatment," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**, 301-307 (2001).
4. T. Ohzuku and A. Ueda, "Why Transition Metal (Di) Oxides Are the Most Attractive Materials for Batteries," *Solid State Ionics.*, **69**, 2101-2111 (1994).
5. M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, J. B. Goodenough and P. Groves, "Synthesis and Structural Characterization of The Normal Spinel $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$," *Mat. Res. Bull.*, **20**, 1137-1146 (1985).
6. S. J. Lee, J. K. Lee, D. W. Kim and H. K. Baik, "Fabrication of Thin Film $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ Cathode for Li Rechargeable Microbattery," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(11), L268-L270 (1996).
7. R. Alcantara, J. Morales and J. L. Tirado, "Electrochemical Science and Technology Structure and Electrochemical Properties of $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$ Effect of Chemical Delithiation at 0°C ," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(12), 3997-4005 (1995).
8. A. Ueda and T. Ohzuku, "Solid-state Redox Reactions of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ ($R\bar{3}m$) for 4 Volt Secondary Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(8), 2010-2014 (1994).
9. A. Rougier, I. Saadoun, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmas, "Effect of Cobalt Substitution on Cation Distribution in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ Electrode Materials," *Solid State Ionics.*, **90**, 83-90 (1996).
10. Y. M. Choi, S. I. Pyun and S. I. Moon, "Effect of Cation Mixing on the Electrochemical Lithium Intercalation Reaction into Porous $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ Electrodes," *Solid State Ionics.*, **89**, 43-52 (1996).
11. E. Zhecheva and R. Stoyanova, "Stabilization of the Layered Crystal Structure of LiNiO_2 by Co-substitution," *Solid State Ionics.*, **66**, 143-149 (1993).
12. C. Delmas and I. Saadoun, "Electrochemical and Physical Properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ Phases," *Solid State Ionics.*, **53-56**, 370-375 (1992).
13. M. Menetrier, A. Rougier and C. Delmas, "Cobalt Segregation in the $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ Solid Solution : A Preliminary Li NMR Study," *Solid State Communications.*, **90**(7), 439-442 (1994).
14. B. Banov, J. Bourilkov and M. Mladenov, "Cobalt Stabilized Layered Lithium-Nickel Oxides, Cathodes in Lithium Rechargeable Cells," *J. Power Sources.*, **54**, 268-270 (1995).
15. C. Delmas, I. Saadoun and A. Rougier, "The Cycling Properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ Electrode," *J. Power Sources.*, **43-44**, 595-602 (1993).
16. M. Y. Song, D. S. Ahn, S. G. Kang and S. H. Chang, "Influence of the Substitution of Fe for Mn on the Electrochemical Properties of LiMn_2O_4 ," *Solid State Ionics.*, **111**, 237-242 (1998).
17. M. Y. Song and D. S. Ahn, "On the Capacity Deterioration of Spinel Phase LiMn_2O_4 with Cycling around 4V," *Solid State Ionics.*, **112**, 21-24 (1998).
18. M. Y. Song and D. S. Ahn, "Improvement in the Cycling

Performance of LiMn₂O₄ by the Substitution of Fe for Mn,”
Solid State Ionics., **112**, 245-248 (1998).

Spinel Phase LiMn₂O₄ with Cycling,” *J. Power Sources.*, **83**,
57-60 (1999).

19. M. Y. Song, D. S. Ahn and H. R. Park, “Capacity Fading of