

Study on the Synthesis by Milling and Solid-State Reaction Method and Electrochemical Properties of LiNiO₂

HunUk Kim, SunDo Youn,* JaeCheon Lee,* HyeRyoung Park,* and MyoungYoup Song[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Research Center of Industrial Technology,
Engineering Research Institute, Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, Korea

*Division of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received January 17, 2005; Accepted April 8, 2005)

기계적 혼합과 고상법에 의한 LiNiO₂의 합성과 전기화학적 특성

김훈욱 · 윤순도* · 이재천* · 박혜령* · 송명엽[†]

전북대학교 신소재공학부

*전남대학교 응용화학공학부

(2005년 1월 17일 접수; 2005년 4월 8일 승인)

ABSTRACT

LiNiO₂ was synthesized by the solid-state method after mixing LiOH·H₂O and Ni(OH)₂ with SPEX mill. The optimum condition for the synthesis of LiNiO₂ was the calcination at 750°C for 30 h in O₂ stream after milling for 1 h. The LiNiO₂ synthesized under this condition showed relatively large value of I₀₀₃/I₁₀₄ and relatively small value of R-factor. When LiNiO₂ was cycled in 2.7~4.15 V at 0.1C-rate, the first discharge capacity was not very large (145.8 mAh/g) but it showed good cycling performance. When LiNiO₂ was cycled in 2.7~4.2 V at 0.1C-rate, the first discharge capacity was large but it showed poor cycling performance probably because of the transition of H2 hexagonal structure to H3 hexagonal structure. In addition, when LiNiO₂ was cycled in 1.0~4.8 V at 1/24C-rate, the first discharge capacity was very large (257.7 mAh/g) and the discharge capacity increased with the number of cycles.

Key words : Milling, Solid-state reaction method, LiNiO₂, Electrochemical properties, I₀₀₃/I₁₀₄, R-factor

1. 서 론

LiNiO₂,¹⁻⁴⁾ LiCoO₂,⁵⁻⁷⁾ LiMnO₂,⁸⁻¹⁰⁾ 그리고 LiMn₂O₄^{11,12)}는 리튬이온전지의 양극산화물로서 연구되어져 왔다. LiCoO₂는 합성이 용이하며 상업적으로 널리 쓰이고 있으나 Co가 가격이 비싸고 독성이 있다는 단점이 있다. LiMnO₂와 LiMn₂O₄는 Mn의 가격이 Co보다 싸고 환경친화적이나 싸이클 성능이 나쁜 단점이 있다. LiNiO₂는 LiCoO₂보다 저가이며 높은 에너지 밀도를 가지고 있지만, Li와 Ni의 크기의 유사성(Li⁺ = 0.72 Å, Ni²⁺ = 0.69 Å) 때문에 실제로는 비 화학양론의 형태를 가지는 Li_{1-y}Ni_{1+y}O₂가 얻어지며 리튬 면에 있는 Ni²⁺ 이온은 충전과 방전동안 Li⁺의 움직임을 방해하는 것으로 알려져 있다. 여러 합성법 중에서 고상법은 불균일한 상, 불균일한 입자 성장, 입자크기의 넓은 분포 그리고 화학양론을 조절하기가 어렵다는 단점을 가지고 있다.

이와 같은 고상법의 단점을 개선하기 위하여, 본 연구에서는 SPEX mill을 사용하여 기계적으로 혼합한 후 고상법에 의해 LiNiO₂를 합성하고, 그것의 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

LiNiO₂를 합성하기 위해 출발물질로는 LiOH·H₂O(고순도화학, 99%)와 Ni(OH)₂(고순도화학, 99.99%)를 사용하였으며, 기계적 혼합을 위해 SPEX mill로 습식 밀링을 하였다. Milling은 30분 milling후 30분 휴지시간을 두었으며 다양한 시간으로 milling하였다. 또한 시료와 불의 무게비를 1:5의 비율로 jar에 넣었으며 불의 지름은 5mm이었다. 습식 밀링을 위해 용매로서 아세톤을 사용하였으며 아세톤은 불의 부피의 두 배를 첨가하였다. 습식 밀링 후 hot plate & magnetic stirrer에 약 48시간동안 건조시켰으며 건조시킨 시료는 450°C에서 5시간동안 preheating후 pellet을 찍어 다양한 시간과 온도에서 산소를 흘려주어 하소하였다. 합성에 대한 간략한 도해를 Fig. 1에 정리하였다.

[†]Corresponding author : MyoungYoup Song

E-mail : songmy@chonbuk.ac.kr

Tel : +82-63-270-2379 Fax : +82-63-270-2386

전기화학적 특성을 측정하기 위해 cell은 Ar 가스가 채워져 있는 건조 상자에서 제작하였다. 양극은 합성한 양극산화물, 도전제로 acetylene black, 그리고 결합제(binder)로 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)를 용매로 한 PVDF(Polyvinylidene Fluoride)를 각각 85 : 10 : 5의 무게비율로 혼합 후 알루미늄 포일(Al foil)에 도포하여 제작하였다. 음극으로는 리튬 포일(Li foil)을 사용하였으며, 분리 막(separator)은 유리 필터(glass-filter; Whatman GF/F)를 사용하였다. 그리고 전해질은 EC(Ethylene Carbonate)와 DEC(Diethyl Carbonate)가 부피비로 1 : 1인 유기용매에 1M LiPF₆가 녹아있는 전해질을 사용하였다.

전기화학적 특성을 조사하기 위해 정 전류 측정 시스템(galvanostatic measurement system)을 사용하였다. 정 전류 측정 시스템을 이용한 전지의 충·방전 실험은 상온에서 다양한 전류밀도와 다양한 충·방전 전압 하에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 다양한 시간으로 밀링 후 750°C에서 30시간동안 하소한 LiNiO₂의 X선 회절 pattern을 보여준다. 각각의 시료들은 R3m pattern을 보여주고 있었으며, 합성 시 불순물로 보고어지는 Li₂CO₃ 피크는 관찰되지 않았다. Ohzuku 등에 의하면,¹³⁾ I₀₀₃/I₁₀₄비의 증가는 더 작은 cation mixing

을 지시한다고 보고하고 있으며, Dahn 등에 의하면,¹⁾ (I₀₀₆ + I₁₀₂)/I₁₀₁비, 일반적으로 R-factor라 불리는 값의 감소는 더 나은 hexagonal ordering을 지시한다고 보고하였다. 또한 (108)과 (110)피크간의 쪼개짐(split)역시 낮은 cation mixing과 더 나은 layered특성을 갖는다고 보고되어지고 있다.¹³⁾ 30분 밀링 한 경우 (003)피크와 (104)피크의 비가 어느정도 성장해 있었으나 (006)피크와 (102)피크가 확연히 구분되지 않으며, 작은 (102)피크에 따른 높은 R-factor 값, (108)과 (110)피크의 쪼개짐이 잘 일어나지 않았다. 또한 전체적으로 피크의 크기 역시 다른 것 보다 작았다. 1시간 밀링 한 경우 I₀₀₃/I₁₀₄비가 다른 밀링시간을 가진 시료들 보다 가장 높았으며, R-factor값 역시 가장 낮은 수치를 나타내었다. 또한 (006)피크와 (102)피크가 확연히 구분되었으며, (108)과 (110)피크의 쪼개짐 역시 선명하게 나타났다. 2시간 밀링 한 경우 (006)피크와 (102)피크가 확연히 구분되고 (108)과 (110)피크의 쪼개짐이 선명하게 나타났으나, (104)피크가 다른 밀링시간을 가진 시료들 보다 가장 컸으며, 이는 밀링에 의한 시료의 미세화로 사료된다. X선 회절분석에 따른 a, c, c/a, I₀₀₃/I₁₀₄ 그리고 R-factor의 수치를 Table 1에 정리하였다.

Fig. 3는 다양한 시간으로 밀링 후 750°C에서 30시간동안 하소한 LiNiO₂의 주사현미경 사진이다. 30분 밀링 한 경우 입자가 아직 성장하지 못하였으며, 입자크기 역시 균일하지 못하며 입자가 엉겨 붙어 있는 것을 관찰할 수

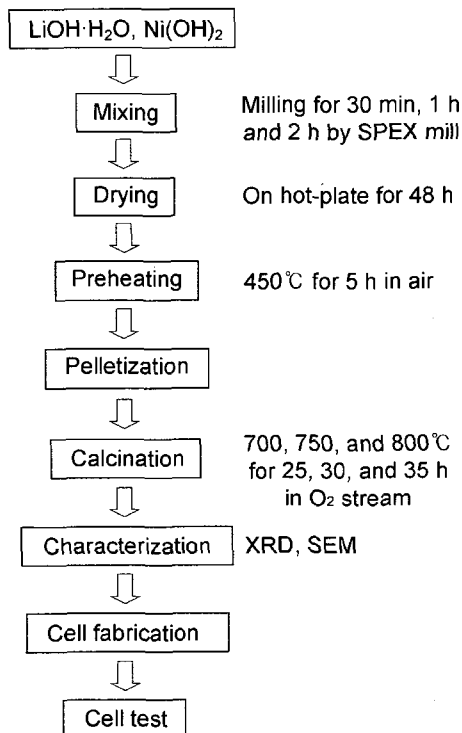


Fig. 1. Experimental procedure for LiNiO₂ electrode prepared by solid-state reaction method after milling.

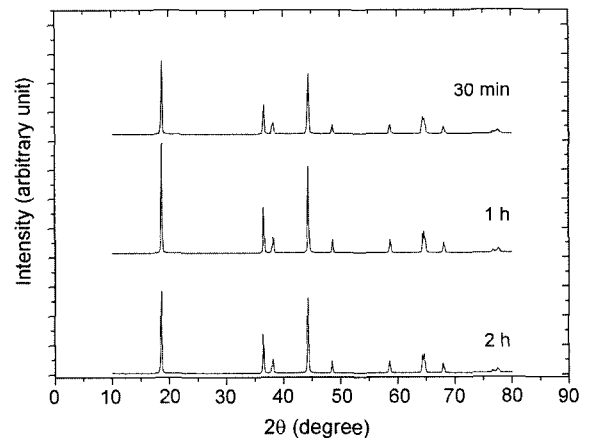


Fig. 2. XRD patterns of LiNiO₂ calcined at 750°C for 30 h after milling for various times.

Table 1. Data Calculated from XRD Patterns of LiNiO₂ Calcined at 750°C for 30 h after Milling for various Times

Milling time	a(Å)	c(Å)	c/a	I ₀₀₃ /I ₁₀₄	R-factor
30 min	2.876	14.178	4.930	1.210	0.664
1 h	2.876	14.209	4.940	1.273	0.482
2 h	2.880	14.269	4.955	1.085	0.522

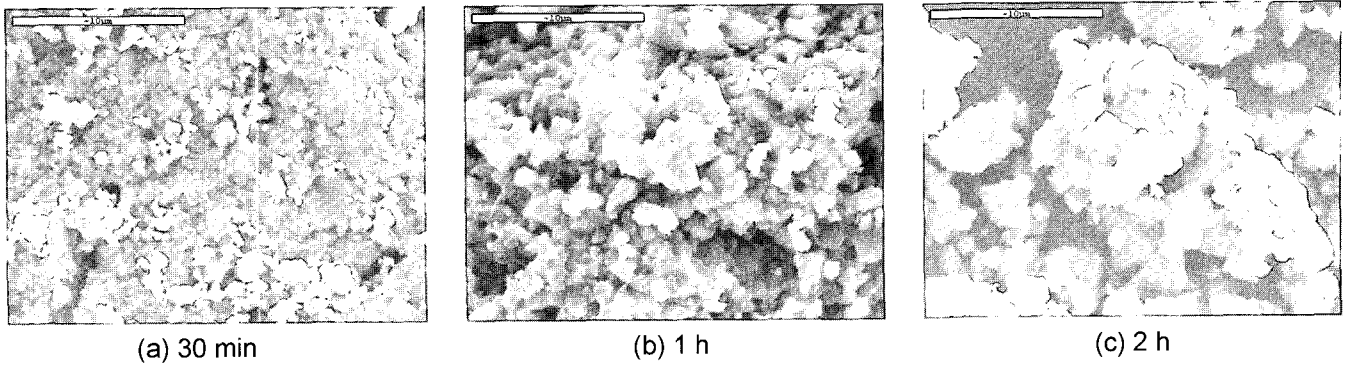


Fig. 3. SEM photographs of LiNiO₂ calcined at 750°C for 30 h after milling for various times.

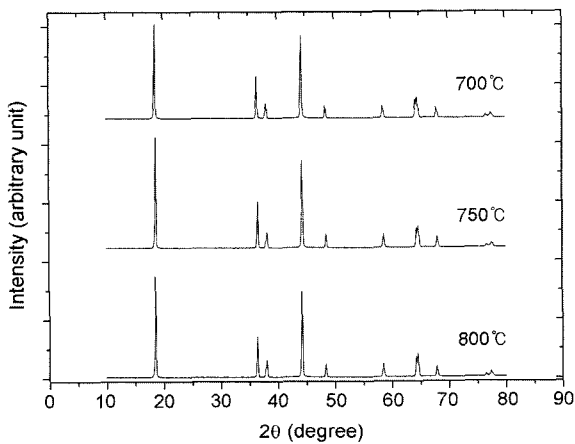


Fig. 4. XRD patterns of LiNiO₂ calcined at 700, 750, and 800°C for 30 h after milling for 1 h.

Table 2. Data Calculated from XRD Patterns of LiNiO₂ Calcined at various Temperatures for 30 h after Milling for 1 h

Calcining temperature	a(Å)	c(Å)	c/a	I ₀₀₃ /I ₁₀₄	R-factor
700°C	2.882	14.286	4.958	1.143	0.512
750°C	2.876	14.209	4.940	1.273	0.482
800°C	2.880	14.299	4.964	1.184	0.655

시간을 결정하게 되었다.

Fig. 4는 1시간 밀링 후 다양한 온도에서 30시간동안 하소한 LiNiO₂의 X-선 회절 pattern을 보여주며 X-선 회절 분석에 따른 a, c, c/a, I₀₀₃/I₁₀₄ 그리고 R-factor의 수치를 Table 2에 정리하였다. 700°C로 하소한 경우 다른 시료의 피크보다 작은 크기를 나타내었으며, I₀₀₃/I₁₀₄값과 R-factor 값이 작았는데 이는 아직 결정의 성장이 이루어지지 않은 것으로 사료된다. 800°C로 하소한 경우 700°C 보다 I₀₀₃/I₁₀₄값이 상승하였으나 R-factor 값도 상승하였는데 이는 높은 온도에 따른 결정의 과 소결화로 사료된다.

Fig. 5는 1시간 밀링 후 다양한 온도에서 30시간동안 하소한 LiNiO₂의 주사현미경 사진이다. 700°C에서 하소한 경우 입자가 아직 성장하지 않았으나 거의 균일한 크기를 가지고 있는 것이 관찰되었다. 800°C에서 하소한 경우

있었다. 1시간 밀링 한 경우 각형의 입자가 성장하였으며, 약 1 μm 이하의 균일한 크기를 관찰할 수 있었다. 2시간 밀링 한 경우 다량의 큰 입자 사이에 소량의 미세한 입자가 관찰되었으며 과 성장한 형태들을 관찰할 수 있었는데, 이러한 입자의 성장은 밀링 시간에 따른 입자의 미세화가 영향을 주는 것으로 사료된다.

Fig. 2와 Table 1, 그리고 Fig. 3의 결과로 1시간의 밀링

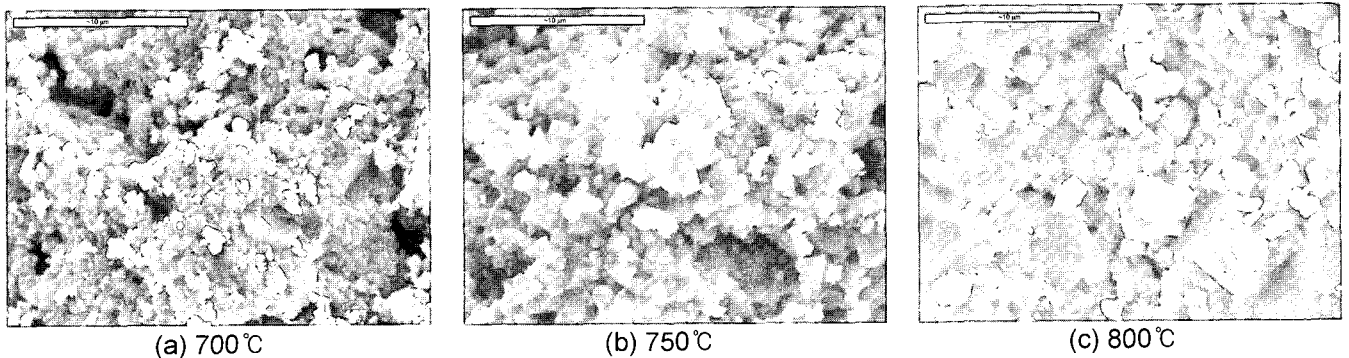


Fig. 5. SEM photographs of LiNiO₂ calcined at 700, 750, and 800°C for 30 h after milling for 1 h.

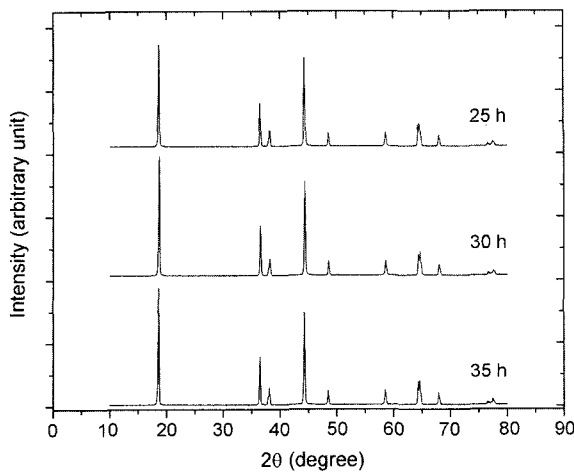


Fig. 6. XRD patterns of LiNiO₂ calcined at 750°C for 25, 30, and 35 h after milling for 1 h.

큰 입자가 응집된 덩어리 형태가 관찰되었으며 이는 X-선 회절 pattern에서와 같이 과 소결된 것으로 사료된다.

Fig. 4와 Table 2, 그리고 Fig. 5의 결과로 750°C의 하소온도를 결정하게 되었다.

Fig. 6은 1시간 밀링 후 750°C에서 다양한 열처리시간으로 하소한 LiNiO₂의 X-선 회절 pattern을 보여주며, X-선 회절분석에 따른 a, c, c/a, I₀₀₃/I₁₀₄ 그리고 R-factor의 수치를 Table 3에 정리하였다. 하소온도가 증가함에 따라 I₁₀₁ 값이 커짐을 관찰되었으며, 25시간동안 하소한 경우 I₀₀₃/I₁₀₄ 값이 작았고 R-factor 값이 컸으며 전체적으로 피크의 크기 역시 다른 것 보다 작았는데 이는 합성시간이

Table 3. Data Calculated from XRD Patterns of LiNiO₂ Calcined at 750°C for various Times after Milling for 1 h

Calcining time	a(Å)	c(Å)	c/a	I ₀₀₃ /I ₁₀₄	R-factor
25 h	2.881	14.2340	4.943	1.157	0.549
30 h	2.876	14.209	4.940	1.273	0.482
35 h	2.878	14.284	4.963	1.276	0.519

불충분하기 때문으로 사료된다. 35시간동안 하소한 경우 30시간동안 하소한 것보다 I₀₀₃/I₁₀₄ 값이 약간 크지만 R-factor 값은 상당히 차이가 있었다.

Fig. 7은 1시간 밀링 후 750°C에서 다양한 열처리시간으로 하소한 LiNiO₂의 주사현미경 사진이다. 25시간동안 하소한 경우 30분 밀링 후 750°C에서 30시간동안 하소한 것과 같은 형태가 관찰이 되었으나 입자의 크기는 그것보다 컸으며, 35시간동안 하소한 경우 30시간동안 하소한 시료의 그림과 큰 차이가 관찰되지 않았다. 따라서 LiNiO₂의 합성시간을 충·방전시험을 통해 결정하였다.

LiNiO₂는 2.8~4.5 V 전위영역에서 충·방전 중 4개의 상, 즉 육방정 구조(H1), 단사정 구조(M), 육방정 구조(H2), 그리고 육방정 구조(H3)의 상이 존재하며, 3부분의 전위에서 상전이가 발생된다고 보고되어 있다.^{14,15} 여기서 H3 형태의 육방정 구조로 상전이 시 격자상수 c가 갑자기 크게 수축하게 되고, 이로 인해 가역성이 크게 저하된다고 보고되어져 있다.¹⁶ Delmas 등은¹⁷ 4.45 V에서 육방정 구조(H4)를 보고하였으며, 준안정상인 CdI₂ 형태를 가지는 NiO₂ 육방정 구조(H4)를 보고하였다. H4상은 4.45 V로 1,000시간 이상 유지 시 부분적으로 H3상으로 전이하는 것으로 보고하였으나 4.45 V 이상에서 충·방전이 진행됨에 따른 보고는 없었다.

Fig. 8은 1시간 밀링 후 750°C에서 30시간동안 하소한 LiNiO₂를 10 mA/g으로 1.0~4.8 V의 전압영역에서 충·방전한 $\frac{dx}{dV}$ vs. V의 그림이다. 약 1/24C-rate(약 0.04C)로 충·방전시켰으며, 첫 번째 충전과정 중 나타나는 3.71 V, 4.02 V, 그리고 4.21 V의 주요 산화피크는 각각 육방정 구조(H1)에서 단사정 구조(M)로, 단사정 구조(M)에서 육방정 구조(H2)로, 그리고 육방정 구조(H2)에서 육방정 구조(H3)로 전이하는 과정에서 나타나는 것으로 사료되며, 4.72 V에서의 약한 피크는 육방정 구조(H3)에서 육방정 구조(H4)로의 전위로 사료된다. 환원과정 중 나타나는 4.12 V, 3.96 V 그리고 3.59 V의 주요 환원 피크는 각각 육방정 구조(H4와 H3)에서 육방정 구조로, 육방정 구조(H2)에서 단사정 구조(M)로, 그리고 단사정 구조(M)에서 육방정 구조(H1)

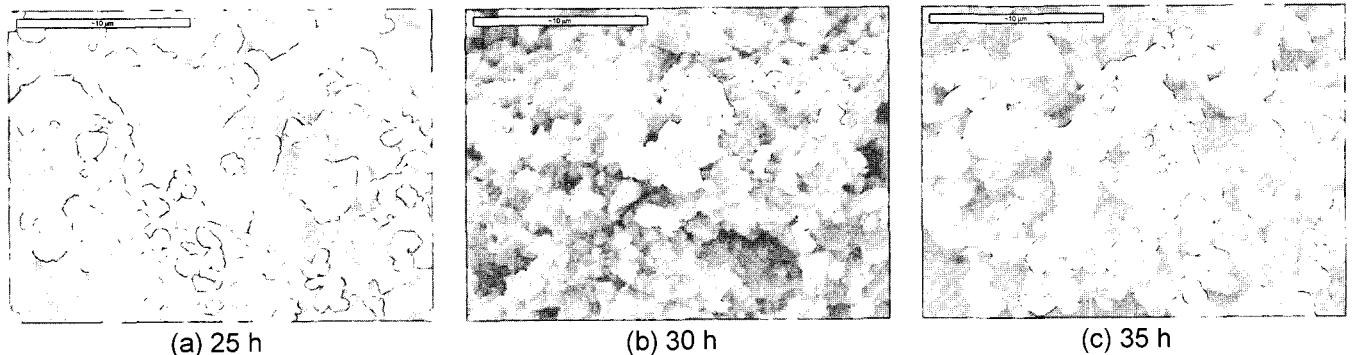


Fig. 7. SEM photographs of LiNiO₂ calcined at 750°C for 25, 30, and 35 h after milling for 1 h.

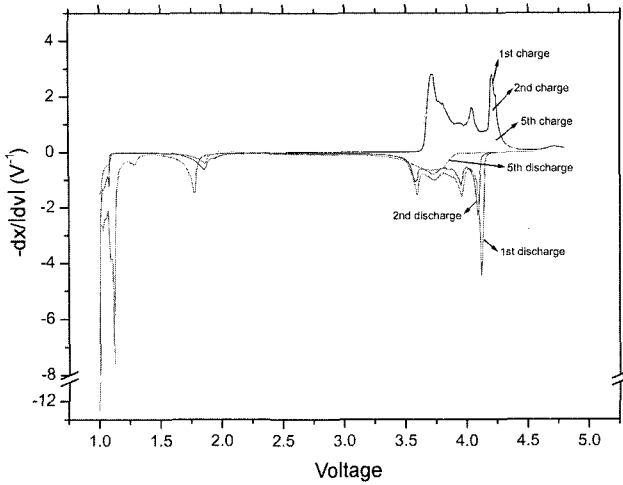


Fig. 8. $-dx/dV$ vs. voltage curves for 1st, 2nd, and 5th cycles of LiNiO₂ calcined at 750°C for 30 h after milling for 1 h.

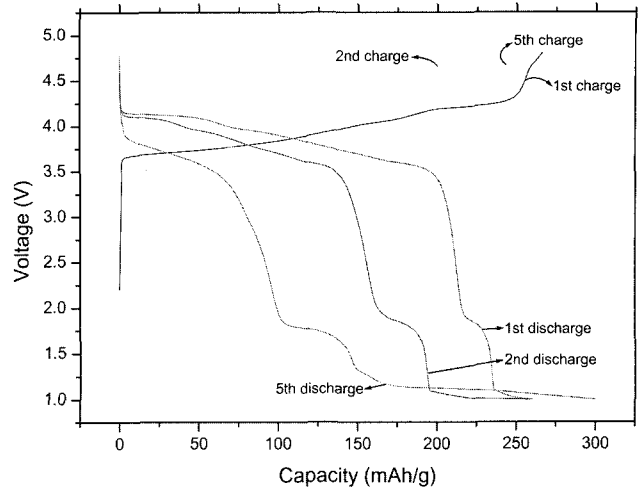


Fig. 9. Charge-discharge curves for 1st, 2nd, and 5th cycles of LiNiO₂ calcined at 750°C for 30 h after milling for 1 h.

로 전이하는 과정에서 나타나는 것으로 사료되며, 2.0 V 이하의 피크(1.86 V와 약 1.0 V)는 각각 LiPF₆와 EC와 DEC가 음극에 passivation을 만드는 것으로 사료된다.¹⁸⁾ 두 번째 충전 중 나타나는 3.67 V, 4.02 V, 그리고 4.20 V와 방전 중 나타나는 4.09 V, 3.95 V, 그리고 3.58 V는 첫 번째 충·방전 중 나타난 피크와 비교하였을 때 대개 전압이 약간 감소하였으며, 피크의 크기 역시 감소하였다. 그러나 4.68 V와 1.86 V는 첫 번째 충·방전 중 나타나는 피크보다 더 크게 나타났으며, 충전 시 약 2.15 V 부근과 2.61 V 부근에 작은 피크가 관찰되는데, 이는 충·방전 과정에서 산화물의 구조가 어떤 다른 안정한 상태로의 전이가 이루어지는 것으로 사료된다. 위의 다른 안정한 상태로의 전이는 다섯 번째 충·방전에서 더욱 확연히 드러나는데, 2.14 V, 2.60 V, 그리고 4.68 V는 더욱 피크의 크기가 커지나 3.69 V, 4.05 V, 4.22 V는 피크의 크기가 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며, 방전 시 기준에 보고되어진 주요 환원 피크(약 4.15 V, 3.95 V, 그리고 3.60 V 부근)는 관찰되지 않았으며 약 3.74 V 부근에서 넓은 피크가 관찰되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 1.78 V와 1.12 V는 더욱 커졌으며, 피크가 움직인 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 9는 1시간 밀링 후 750°C에서 30시간동안 하소된 LiNiO₂를 1/24C-rate로 1.0~4.8 V의 전압영역에서 충·방전 한 첫 번째, 두 번째, 다섯 번째 사이클에서의 충·방전 곡선이다. 첫 번째 사이클에서는 266.1 mAh/g의 충전용량을 나타냈으며 방전용량은 257.7 mAh/g이었다. 또한 충·방전 중 약 3.7~4.2 V 영역에서 보고된 평탄영역이 확실히 관찰되었다. 두 번째 충전 시 충전용량은 급격히 감소하였으나(217.8 mAh/g), 두 번째 방전용량은 첫 번째 방전용량과 큰 차이가 없었는데(259.6 mAh/g) 이는 2.0 V 이하의 반응(passivation 반응)이 용량에 기인하는 것으로 생

각된다. 또한 충·방전 중 약 3.7~4.2 V 영역에서 보고된 평탄영역이 급격히 감소되는 것이 관찰되었다. 다섯 번째 충전에서 충·방전 중 약 3.7~4.2 V 영역에서 보고된 평탄영역은 충전 시에는 관찰되었으나 방전 시에는 관찰되지 않았다(Fig. 10 참고). 또한 다섯 번째 충전용량은 다시 상승하였으며(260.6 mAh/g) 다섯 번째 방전용량은 LiNiO₂의 이론용량인 274 mAh/g보다 높았는데(299.9 mAh/g), 이는 넓은 전압범위, 낮은 C-rate, 전해질이 음극에 passivation을 일으키는 반응과 그리고 충·방전과정 중 산화물이 어떤 다른 상태로의 전이가 이루어지기 때문으로 사료된다.

Fig. 10은, Fig. 8의 1.0~4.8 V에서의 첫 번째 충·방전 곡선(voltage vs. x in LiNiO₂)과 이 곡선의 4.1~4.5 V 부분을 확대한 그림이다. LiNiO₂는 1.0~4.8 V의 영역에서 첫 번째 충·방전동안 리튬이 거의 완전히 삽입·탈리되는 것을 관찰할 수 있었으며, Fig. 8에서 첫 번째 방전 중 나타나는 피크의 시작점인 4.15 V와 첫 번째 충전 중 나타나는 육방정 구조(H2)에서 육방정 구조(H3)으로의 상전이 피크 값인 약 4.2 V는 각각 약 x=0.3과 0.225에 해당한다. 그러나 충·방전 시간의 대부분을 차지하는 영역은 약 3.7 V 부근이며(Fig. 8 참고), 따라서 위의 충전 voltage가 방전용량과 사이클 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 190 mA/g(274 mA/g × 0.7)을 1C-rate로 간주하고 여러 충·방전 voltage 영역에서 충·방전실험을 하였다.

Fig. 11은 1시간 밀링 후 750°C에서 30시간과 35시간으로 합성한 LiNiO₂를 다양한 충·방전 voltage 영역과 다양한 C-rate로 충·방전 횟수에 따른 방전용량 변화그림이다. 2.7~4.15 V와 2.7~4.2 V는 약 1/10C-rate로 충·방전이 이루어졌으며, 1.0~4.8 V는 약 1/24C-rate(약 0.04C)로 충·방전이 진행되었다. 30시간동안 하소된 LiNiO₂를 1.0~4.8 V에서 1/24C로 충·방전 시 매우 큰 초기방전용량

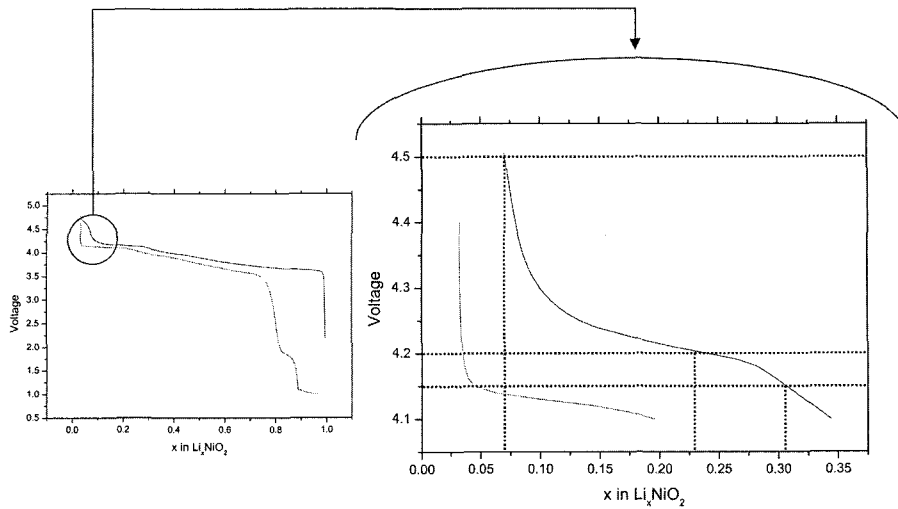


Fig. 10. The 1st charge/discharge curves of LiNiO₂ calcined at 750°C for 30 h after milling for 1 h.

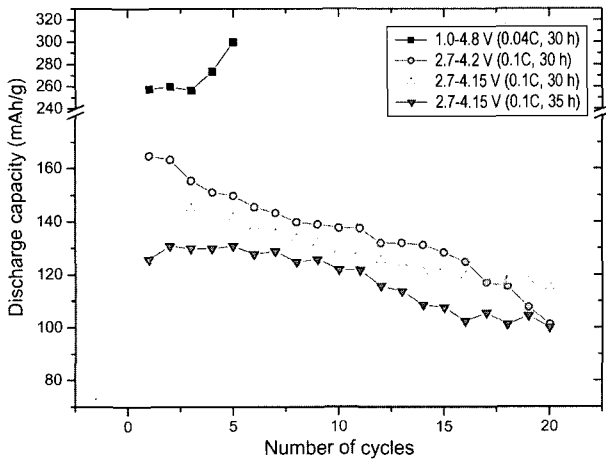


Fig. 11. Variations of discharge capacity with number of cycles for LiNiO₂ calcined at 750°C for 30 h and 35 h in various voltage ranges at various C-rates.

(257.7 mAh/g)을 나타내고 사이클이 진행됨에 따라 방전용량이 상승하였다. 30시간동안 하소한 LiNiO₂를 2.7~4.15 V로 충·방전한 경우 145.8 mAh/g의 초기방전용량을 나타내었으며 20번째 사이클에서의 방전용량은 115.1 mAh/g로 초기방전용량의 약 78.95%인 좋은 사이클 성능을 나타내었으며, 2.7~4.2 V로 충·방전한 경우 164.7 mAh/g로 높은 초기 방전용량을 나타내었으나 20번째 사이클에서의 방전용량은 101.3 mAh/g로 초기방전용량의 약 61.47%인 열화된 특성을 보이는데, 이는 육방정 구조(H2)에서 육방정 구조(H3)로의 상전이가 영향을 미치는 것으로 사료된다. 35시간동안 하소한 LiNiO₂를 2.7~4.15 V로 충·방전한 경우 125.8 mAh/g의 초기방전용량을 나타내었으며 20번째 사이클에서 방전용량은 100.1 mAh/g로, 30시간동안 하소한 LiNiO₂ 보다 초기방전용량이 작고 사이클 특성이

나빴다. 35시간동안 하소한 LiNiO₂는, 30시간동안 하소한 LiNiO₂와 비슷한 I₀₀₃/I₁₀₄ 값을 가지고 있으나 hexagonal ordering을 나타내는 R-factor 값은 30시간동안 하소한 LiNiO₂ 보다 컸다(Table 3).

이상의 연구 결과로부터, LiOH·H₂O와 Ni(OH)₂를 SPEX mill을 사용하여 기계적으로 혼합 후 고상법으로 LiNiO₂를 합성하기 위한 최적조건은 1시간동안 milling하여 750°C에서 30시간동안 산소를 흘려주며 하소하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

LiOH·H₂O와 Ni(OH)₂를 기계적으로 혼합하여 LiNiO₂를 합성하였다. 기계적 혼합을 위해 SPEX mill을 사용하였으며, 1시간동안 milling하여 750°C에서 30시간동안 산소를 흘려주어 하소한 시료가 가장 좋은 특성을 나타내었다. 이 조건에서 합성한 LiNiO₂는, 비교적 큰 I₀₀₃/I₁₀₄ 값을 나타내고 비교적 작은 R-factor 값을 나타내었다.

2.7~4.15 V에서 0.1C로 충·방전 시 초기방전용량은 그다지 높지 않았으나(145.8 mAh/g) 좋은 사이클 성능을 나타내었으며, 2.7~4.2 V에서 0.1C로 충·방전 시 높은 초기방전용량(164.7 mAh/g)을 나타내었으나 사이클 성능은 그리 좋지 않았는데, 이는 충·방전 시 육방정구조(H2)에서 육방정 구조(H3)로의 상전이가 영향을 주는 것으로 사료된다. 또한 1.0~4.8 V에서 1/24C로 충·방전 시 매우 높은 초기방전용량(257.7 mAh/g)과 사이클이 진행됨에 따라 방전용량이 상승하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 : R01-

2003-000-10325-0)지원으로 수행되었으며, 연구지원에 감사합니다.

REFERENCES

1. J. R. Dahn, U. von Sacken, and C. A. Michal, "Structure and Electrochemistry of $\text{Li}_{1\pm y}\text{NiO}_2$ and a New Li_2NiO_2 Phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Structure," *Solid State Ion.*, **44** [1-2] 87-97 (1990).
2. H. Rim, S. G. Kang, S. H. Chang, and M. Y. Song, "A Study on the Synthesis and the Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ from Li_2CO_3 , NiCO_3 , and CoCO_3 (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [6] 515-21 (2001).
3. M. Y. Song, H. Rim, E. Y. Bang, S. G. Kang, and S. H. Chang, "Synthesis of Cathode Materials $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ from various Starting Materials and their Electrochemical Properties(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [6] 507-12 (2003).
4. W. Ebner, D. Fouchard, and L. Xie, "The LiNiO_2 /Carbon Lithium-Ion Battery," *Solid State Ion.*, **69** [3-4] 238-56 (1994).
5. K. Ozawa, "Lithium-Ion Rechargeable Batteries with LiCoO_2 and Carbon Electrodes : The LiCoO_2 /C System," *Solid State Ion.*, **69** [3-4] 212-21 (1994).
6. R. Alcantara, P. Lavela, J. L. Tirado, R. Stoyanova, and E. Zhecheva, "Structure and Electrochemical Properties of Boron-Doped LiCoO_2 ," *J. Solid State Chem.*, **134** [2] 265-73 (1997).
7. Z. S. Peng, C. R. Wan, and C. Y. Jiang, "Synthesis by Sol-Gel Process and Characterization of LiCoO_2 Cathode Materials," *J. Power Sources*, **72** [2] 215-20 (1998).
8. M. H. Rossouw, D. C. Liles, and M. M. Thackeray, "Synthesis and Structural Characterization of a Novel Layered Lithium Manganese Oxide, $\text{Li}_{0.36}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$, and Its Lithiated Derivative, $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$," *J. Solid State Chem.*, **104** [2] 464-66 (1993).
9. M. M. Thackeray, "Structural Considerations of Layered and Spinel Lithiated Oxides for Lithium Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142** [8] 2558-64 (1995).
10. A. R. Armstrong and P. G. Bruce, "Synthesis of Layered LiMnO_2 as an Electrode for Rechargeable Lithium Batteries," *Nat.*, **381** [6] 499-500 (1996).
11. M. Y. Song, I. H. Kwon, and M. S. Shon, "Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ Prepared by the Solid-State Reaction(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [5] 401-04 (2003).
12. M. Y. Song and D. S. Ahn, "Improvement in the Cycling Performance of LiMn_2O_4 by the Substitution of Fe for Mn," *Solid State Ion.*, **112** [3-4] 245-48 (1998).
13. T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, "Electrochemistry and Structural Chemistry of $\text{LiNiO}_2(\text{R}\bar{3}\text{m})$ for 4 Volt Secondary Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **140** [7] 1862-70 (1993).
14. H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, and J. Yamaki, "Characterization and Cathode Performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ Prepared with the Excess Lithium Method," *Solid State Ion.*, **80** [3-4] 261-69 (1995).
15. W. Li, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, "In Situ X-Ray Diffraction and Electrochemical Studies of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$," *Solid State Ion.*, **67** [1-2] 123-30 (1993).
16. Q. Zhong and U. von Sacken, "Crystal Structures and Electrochemical Properties of $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ Solid Solution," *J. Power Sources*, **54** [2] 221-23 (1995).
17. L. Croguennec, C. Poullierie, and C. Delmas, "Structural Characterization of New Metastable NiO_2 Phases," *Solid State Ion.*, **135** [1-4] 259-66 (2000).
18. S. S. Zhang, T. R. Jow, K. Amine, and G. L. Henriksen, "LiPF₆-EC-EMC Electrolyte for Li-Ion Battery," *J. Power Sources*, **107** [1] 18-23 (2002).