

Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Zn}^{2+}$, Al^{3+} , and Ti^{4+}) Synthesized by Milling and Solid-State Reaction Method

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 March 8, 2005; Accepted March 29, 2005)

기계적 혼합과 고상법에 의해 합성한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Zn}^{2+}$, Al^{3+} , and Ti^{4+})의 전기화학적 특성

김훈욱 · 윤순도* · 이재천* · 박혜령* · 송명엽[†]

전북대학교 신소재공학부

*전남대학교 응용화학공학부

(2005년 3월 8일 접수; 2005년 3월 29일 승인)

ABSTRACT

By calcining at 750°C for 30 h in O_2 stream after milling, $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Al^{3+} , and Ti^{4+} , $y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05$, and 0.1) were synthesized and their electrochemical properties were investigated. All the samples had R3m structure. $\text{LiNi}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$ ($y = 0.025, 0.05$, and 0.1) contained ZnO and/or Li_2ZnO_2 as impurities. Among the samples substituted with the same element, the samples with relatively large value of I_{003}/I_{104} and the smallest R-factor had the largest first discharge capacity and good cycling performance. $\text{LiNi}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ had the largest first discharge capacity (172.5 mAh/g) and good cycling performance (about 89.4% of the first discharge capacity at the 20th cycle). This sample had the largest value of I_{003}/I_{104} and the smallest R-factor among all the samples. In addition, the particles of this sample were finer and their size was more homogeneous than the other samples. $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ had relatively large first discharge capacity 150.4 mAh/g and good cycling performance.

Key words : Milling, Solid-state reaction method, $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Al^{3+} , and Ti^{4+}), Electrochemical properties, I_{003}/I_{104} , R-factor

1. 서 론

LiCoO_2 ,^{1,2)} LiNiO_2 ,^{3,4)} 그리고 LiMn_2O_4 ,^{5,6)} 같은 리튬전이 금속 산화물은 재충전이 가능한 리튬전지에서 양극물질로 연구되어져 왔다. LiCoO_2 는 큰 diffusivity와 높은 작동 전압 때문에 실용가능한 전지로서 가장 먼저 연구되었다. 그러나 Co의 가격이 비싸고 독성이 있다는 단점이 있다. LiMn_2O_4 는 Mn의 가격이 다른 물질에 비해 가장 싸며 합성이 쉽다는 장점이 있으나 사이클 성능이 좋지 않다는 단점이 있다. LiNiO_2 는 이러한 점에서 가장 유망한 양극 물질로 고려되어졌으며 방전용량이 크며 가격이 저가이지만, Li와 Ni의 크기의 유사성($\text{Li}^+ = 0.72 \text{ \AA}$, $\text{Ni}^{2+} = 0.69 \text{ \AA}$) 때문에 실제로는 비화학양론의 형태를 가지는 $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}\text{O}_2$ 가 얻어지며^{7,8)} 리튬면에 있는 Ni^{2+} 이온은 충전과 방전동

안 Li^+ 의 움직임을 방해한다.^{9,10)} 이러한 단점을 극복하기 위해 Ni 대신 Co, Al, Fe, Ti 같은 물질을 부분적으로 치환하는 연구가 진행되어져 왔다.

Gao 등은¹¹⁾ $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{Mg}_{y/2}\text{O}_2$ 를 합성하였으며 안정성을 증명하였고, Amine 등은¹²⁾ $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}$, Al , and Ti)를 고상법으로 합성하였으며 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 는 높은 방전용량과 좋은 사이클 성능을 보여주었다.

고상법에 의해 시료를 합성하는 경우, 합성한 시료의 균질성이 좋지 않아 전기화학적 특성이 우수하지 않은 경우가 많다. 8자형으로 고속 운동하는 SPEX 밀링은 jar 내에서 출발물질과 볼이 다양한 방향으로 운동하여, 저속으로 회전하는 보통의 볼 밀링보다, 입자가 더욱 미세해지고 균질하게 혼합되도록 할 것으로 생각된다. 본 연구에서는 SPEX mill을 사용하여 기계적으로 혼합하고, 고상법에 의해 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}$, Al , and Ti , $y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05$, and 0.1)를 합성하고 전기화학적 특성을 비교하였다.

[†]Corresponding author : MyoungYoup Song
E-mail : songmy@chonbuk.ac.kr
Tel : +82-63-270-2379 Fax : +82-63-270-2386

2. 실험 방법

$\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Al}, \text{and Ti}, y=0.005, 0.01, 0.025, 0.05, \text{and } 0.1$)를 합성하기 위하여 출발물질로서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (일본고순도화학, 순도 99%), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (일본고순도화학, 순도 99%), ZnO (Aldrich Co., 순도 99%), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (일본고순도화학, 순도 99.99%) 그리고 TiO_2 (Aldrich Co., 순도 99%)를 사용하였으며, 기계적 혼합을 위해 SPEX mill로 습식밀링을 하였다. Milling은 30분 milling 후 30분 휴지시간을 두었으며 다양한 시간으로 milling하였다. 시료와 볼의 무게비를 1:5의 비율로 jar에 넣었으며 볼의 지름은 5 mm였다. 습식밀링을 위해 용매로서 아세톤을 사용하였으며 아세톤은 볼의 부피의 두 배를 첨가하였다. 습식밀링 후 hot plate & magnetic stirrer에 약 48시간동안 건조시켰으며 건조시킨 시료는 450°C 에서 5시간동안 preheating 후 pellet을 만들었다. LiNiO_2 합성을 위한 최적의 하소온도와 시간은 각각 750°C 와 30 h으로 조사되었다.¹³⁾ $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 합성을 위하여 이 하소온도와 시간을 사용하였다. 합성에 대한 간략한 도해를 Fig. 1에 정리하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위해 cell은 Ar 가스가 채워져 있는 건조상자에서 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 혼합후 알루미늄 포일(Al foil)에 도포하여 제작하였다. 음극으로는 리

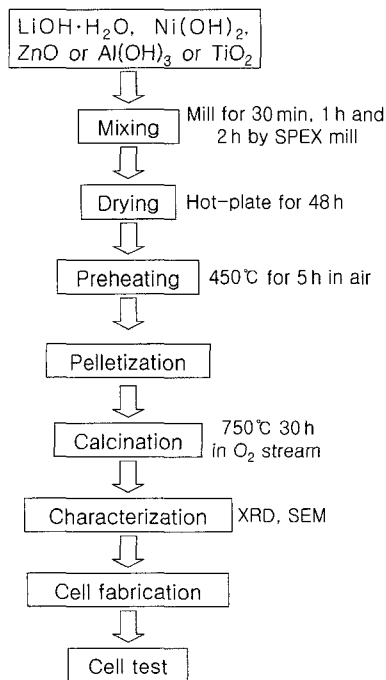


Fig. 1. Experimental procedure for $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ electrode prepared by solid-state reaction method after milling.

튴 포일(Li foil)을 사용하였으며, 분리막(separator)은 유리필터(glass-filter; Whatman GF/F)를 사용하였다. 그리고 전해질은 EC(Ethylene Carbonate)와 DEC(Diethyl Carbonate)가 부피비로 1:1인 유기용매에 1 M LiPF_6 가 녹아있는 전해질을 사용하였다.

전기화학적 특성을 조사하기 위해 정전류 측정 시스템(galvanostatic measurement system)을 사용하였다. 정전류 측정 시스템을 이용한 전지의 충·방전 실험은 상온에서 0.1C-rate로 2.7 – 4.2 V에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$ 의 X-선 회절 pattern이다. 각각의 시료들은 R3m 구조의 pattern을 보여주고 있으며, Zn의 치환량이 0.025 이상부터 불순물인 ZnO 가 그리고 Zn의 치환량이 0.05 이상부터 Li_2ZnO_2 피크를 관찰할 수 있었다. I_{003}/I_{104} 는 값이 크면 cation mixing이 적고,¹¹⁾ R-factor라 불리는 ($I_{006} + I_{102}/I_{101}$ 값이 작으면 hexagonal ordering이 높은 것으로 알려져 있다.³⁾ I_{003}/I_{104} 값은 Zn의 치환량이 0.01일 때 가장 컸으나 R-factor는 Zn의 치환량이 0.025일 때 가장 작았으며, 치환량이 증가함에 따라 R-factor 값은 증가하고 I_{003}/I_{104} 값은 감소하였다. 또한 Zn의 치환량이 증가함에 따라 (006)과 (102)피크와 (108)과 (110)피크의 분리가 잘 일어나지 않는 것이 관찰되었다. X-선 회절분석 pattern으로부터 계산한 a, c, c/a, unit cell volume, I_{003}/I_{104} 그리고 R-factor의 수치를 Table 1에 정리하였다.

Fig. 3은 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$ 의 주사전자현미경 사진이다. 각각의 시료들은 각형의 입자를 형성하였으며, Zn의 치환량이 증가할 수록 입자들이 작아지는 것을 관찰할 수 있었다. Zn이 가

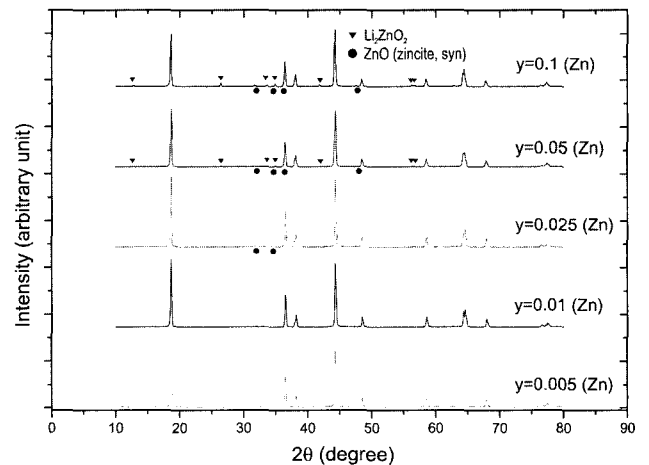
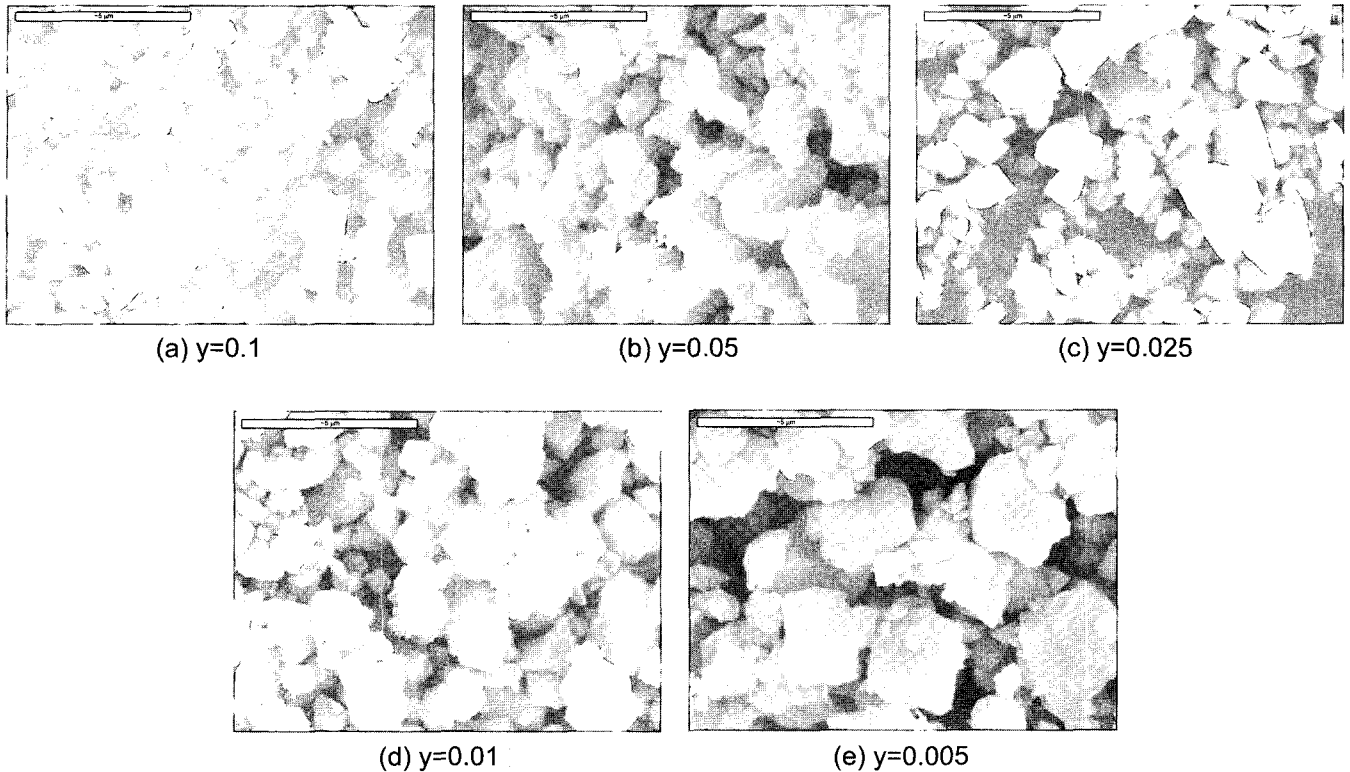


Fig. 2. XRD patterns of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$ ($y=0.005, 0.01, 0.025, 0.05, \text{and } 0.1$) calcined at 750°C for 30 h.

Table 1. Data Calculated from XRD Patterns of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, \text{ and } 0.1$) Calcined at 750°C for 30 h

	a (Å)	c (Å)	c/a	Unit cell volume (Å ³)	I_{003}/I_{104}	R-factor
y=0.1	2.886	14.240	4.934	102.715	0.91	0.76
y=0.05	2.881	14.224	4.937	102.244	1.05	0.72
y=0.025	2.880	14.224	4.939	102.173	1.07	0.49
y=0.01	2.879	14.238	4.945	102.203	1.08	0.54
y=0.005	2.881	14.224	4.937	102.244	1.05	0.57

**Fig. 3.** SEM photographs of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, \text{ and } 0.1$) calcined at 750°C for 30 h.

장 소량 치환된 $\text{LiNi}_{0.995}\text{Zn}_{0.005}\text{O}_2$ 의 경우 LiNiO_2 보다 입자들이 큰 것이 관찰되었다.¹³⁾

Fig. 4는 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$ 를 2.7~4.2 V에서 0.1C-rate로 충·방전 시 사이클 수에 따른 방전용량의 변화를 보여준다. X-선 회절분석에서 가장 높은 I_{003}/I_{104} 값을 가지고 비교적 작은 R-factor 값을 가지는 $\text{LiNi}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$ 는 초기방전용량은 144.8 mAh/g을 나타내었으나 20번째 사이클에서의 방전용량은 108.6 mAh/g으로 초기방전용량의 약 75%인 나쁜 사이클 성능을 나타내었다. 비교적 I_{003}/I_{104} 값이 크고 가장 낮은 R-factor 값을 갖는 $\text{LiNi}_{0.975}\text{Zn}_{0.025}\text{O}_2$ 는 초기방전용량은 140.5 mAh/g을 나타내었으나 20번째 사이클에서의 방전용량은 120.4 mAh/g으로 초기방전용량의 약 85.7%인 양호한 사이클 성능을 나타내었다. Zn의 치환량이 증가함에 따라 초기방전용량이 낮고 사이클 성능 또한 좋지 않았다.

Fig. 5는 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 의 X-선 회절 pattern이다. 각각의 시료들은 R3m 구조의 pattern을 보여주고 있으며 합성시 불순물로 보고되는 Li_2CO_3 , $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 그리고 $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ 피크는 관찰되지 않았다. Al의 치환량이 증가할수록 (006)과 (102)피크와 (108)과 (110)피크의 분리가 뚜렷해지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 Ni^{3+} 의 이온반경(CN=6, $r=0.56 \text{ \AA}$)과 Al^{3+} 의 이온반경(CN=6, $r=0.53 \text{ \AA}$)의 차이로 인해 금속-금속간 거리의 분포와 (111)회절선의 넓어짐이 발생하는 것으로 보고되고 있다.^{14,15)} X-선 회절 분석 pattern으로부터 계산한 a, c, c/a, unit cell volume, I_{003}/I_{104} 그리고 R-factor의 수치를 Table 2에 정리하였다.

Fig. 6은 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 의 주사전자현미경 사진이다. 각각의 시료들은 각형의 입자를 형성하였으며, 약 $1 \mu\text{m}$ 이하의 입자크

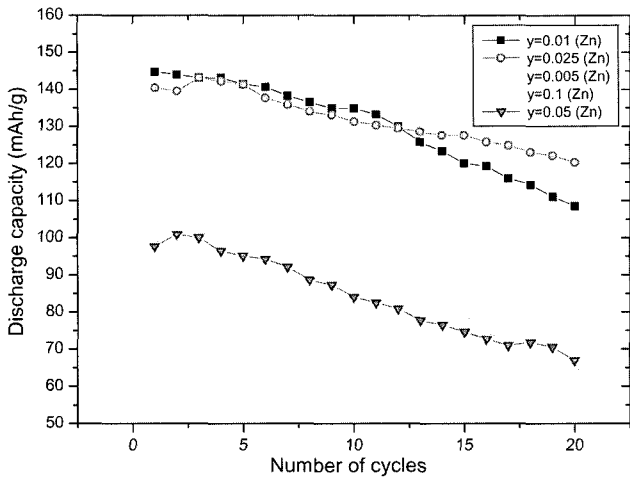


Fig. 4. Variations of discharge capacity at 0.1C-rate with the number of cycles for $\text{LiNi}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05,$ and 0.1) calcined at 750°C for 30 h.

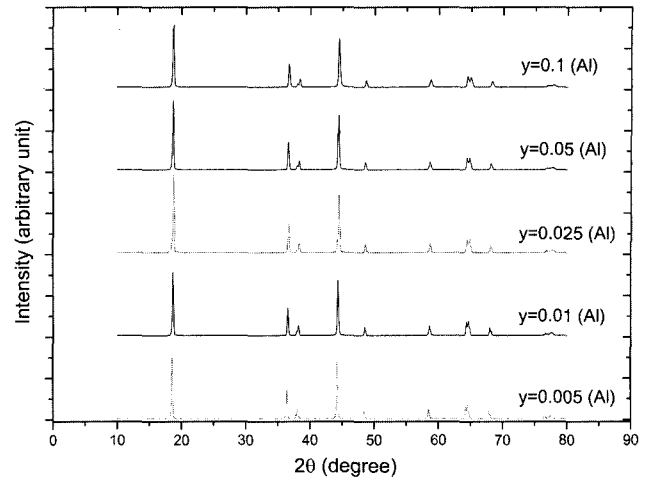


Fig. 5. XRD patterns of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05,$ and 0.1) calcined at 750°C for 30 h.

Table 2. Data Calculated from XRD Patterns of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05,$ and 0.1) Calcined at 750°C for 30 h

	a (Å)	c (Å)	c/a	Unit cell volume (Å ³)	I_{003}/I_{104}	R-factor
y=0.1	2.878	14.164	4.921	101.601	1.29	0.48
y=0.05	2.873	14.209	4.946	101.570	1.28	0.46
y=0.025	2.872	14.164	4.932	101.178	1.35	0.44
y=0.01	2.877	14.224	4.944	101.961	1.15	0.51
y=0.005	2.881	14.299	4.963	102.783	1.09	0.52

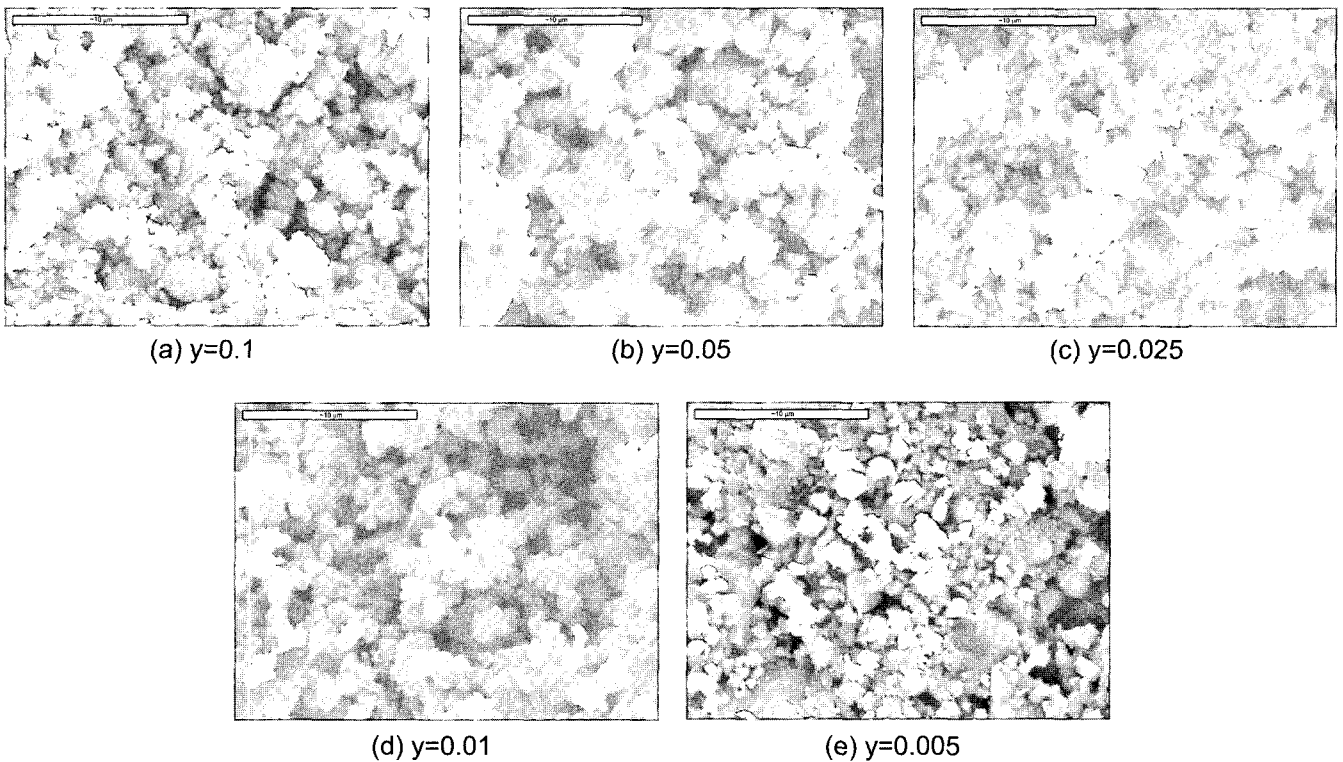


Fig. 6. SEM photographs of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05,$ and 0.1) calcined at 750°C for 30 h.

기를 나타내었다. 또한 Al의 치환량이 증가할수록 입자의 크기가 작아지는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 7은 1시간 밀링 후 750°C에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 를 2.7~4.2 V에서 0.1C-rate로 충·방전 시 사이클 수에 따른 방전용량의 변화를 보여준다. X-선 회절 분석에서 가장 좋은 결정성과 가장 큰 I_{003}/I_{104} 값과 가장

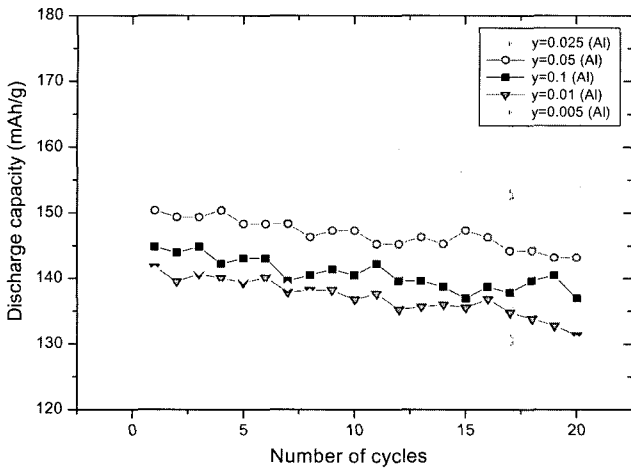


Fig. 7. Variations of discharge capacity at 0.1C-rate with the number of cycles for $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05,$ and 0.1) calcined at 750°C for 30 h.

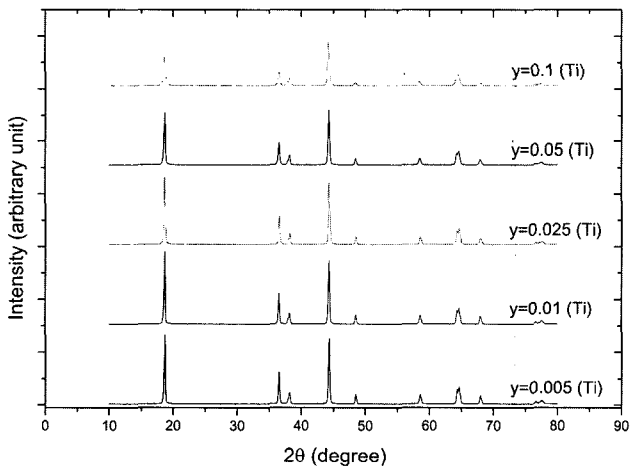


Fig. 8. XRD patterns of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05,$ and 0.1) calcined at 750°C for 30 h.

낮은 R-factor 값을 갖는 $\text{LiNi}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 가 가장 높은 초기방전용량(172.5 mAh/g)을 나타내었으며 20번째 사이클에서의 방전용량은 154.2 mAh/g으로 초기방전용량의 약 89.4%인 좋은 사이클 성능을 나타내었다. Al의 치환량이 증가할수록 초기방전용량이 감소하였으나($y = 0.05$ 의 경우 150.4 mAh/g, $y = 0.1$ 의 경우 144.9 mAh/g) 더욱 양호한 사이클 성능을 보여주었는데, 이는 알루미늄은 산화수가 +3가로 고정되어있기 때문에 충전 말기에 절연체로 작용하여 더 이상의 리튬이 추출되지 않도록 하는 과충전 방지 효과와 충·방전시 $0 \leq x \leq 1$ 의 범위에서 상전이를 방지함으로써 구조적 안정성을 증가시키는 효과가 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁶⁾

Fig. 8은 1시간 밀링 후 750°C에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 의 X-선 회절 pattern이다. 각각의 시료들은 R3m 구조의 pattern을 보여주고 있으며, 불순물로 보이는 peak는 관찰되지 않았다. Ti의 치환량이 증가할수록 (003) 피크가 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며 (006)과 (102) 피크와 (108)과 (110)피크의 분리가 잘 일어나지 않았고 전체적으로 피크가 낮아지고 넓어지는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 Ti의 치환량이 증가할수록 R-factor와 c축이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. X-선 회절 분석 pattern으로부터 계산한 a, c, c/a, unit cell volume, I_{003}/I_{104} 그리고 R-factor의 수치를 Table 3에 정리하였다.

Fig. 9는 1시간 밀링 후 750°C에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 의 주사전자현미경 사진이다. Ti의 치환량이 증가할수록 입자들이 작아지며 각형에서 구형의 형태로 변하는 것을 관찰할 수 있었다. 특히, $\text{LiNi}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 의 경우 미세한 입자가 엉겨붙은 거대한 덩어리를 형성하는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 10은 1시간 밀링 후 750°C에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 를 2.7~4.2 V에서 0.1C-rate로 충·방전 시 사이클 수에 따른 방전용량의 변화를 보여준다. Ti의 첨가량이 증가함에 따라 초기 방전용량은 낮아지나 사이클 성능이 좋아지는 것을 관찰할 수 있었다. 여러 시료들 중 비교적 큰 I_{003}/I_{104} 값과 가장 작은 R-factor를 갖는 $\text{LiNi}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 의 경우 가장 높은 초기방전용량을 나타내었으며 (169.8 mAh/g) 20번째 사이클에서 방전용량은 140.0 mAh/g로 초기방전용량의 약 82.5%인 양호한 사이클성능을 나타내었다.

Table 3. Data Calculated from XRD Patterns of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05,$ and 0.1) Calcined at 750°C for 30 h

	a (Å)	c (Å)	c/a	Unit cell volume (Å ³)	I_{003}/I_{104}	R-factor
y=0.1	2.882	14.284	4.956	102.747	0.70	0.76
y=0.05	2.881	14.253	4.947	102.453	0.95	0.64
y=0.025	2.877	14.240	4.950	102.075	1.15	0.55
y=0.01	2.878	14.252	4.952	102.232	1.14	0.53
y=0.005	2.881	14.225	4.938	102.251	1.06	0.50

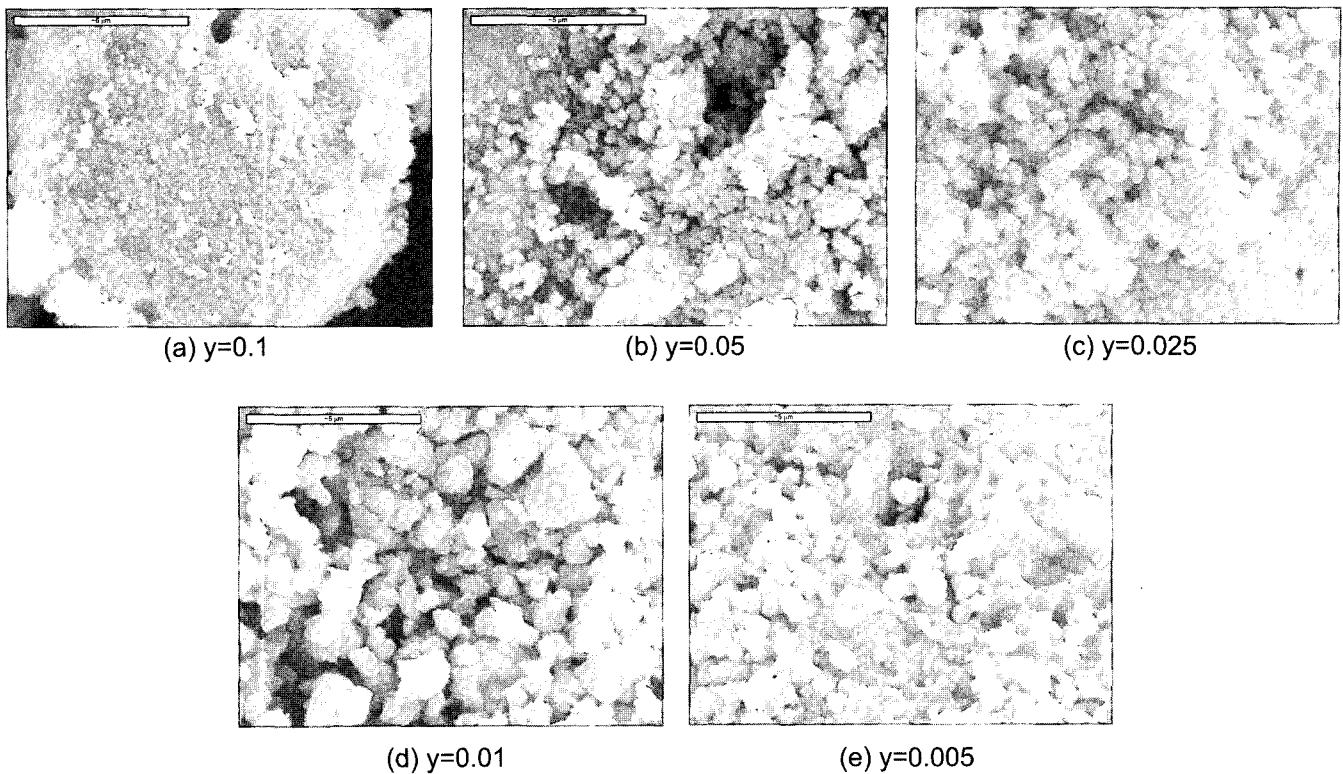


Fig. 9. SEM photographs of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, \text{ and } 0.1$) calcined at 750°C for 30 h.

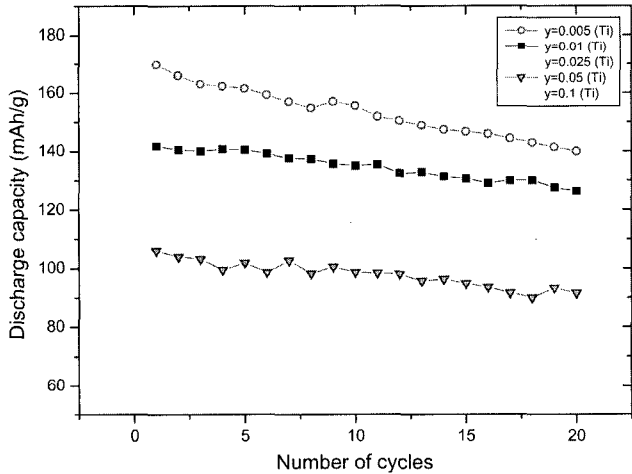


Fig. 10. Variations of discharge capacity at 0.1C-rate with the number of cycles for $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, \text{ and } 0.1$) calcined at 750°C for 30 h.

4. 결 론

모든 시료 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}$ and Ti , $y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, \text{ and } 0.1$)는 R3m 구조를 나타내었다. $\text{LiNi}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005$ and 0.01)시료는 불순물로서 ZnO 와/혹은 Li_2ZnO_2 를 포함하고 있었다. 같은 원소로 치환된 시료들 중에서 비교적 큰 I_{003}/I_{104} 값과 가장 작은 R-factor를 가지

는 조성이 가장 큰 초기방전용량을 가졌으며, 양호한 싸이클 성능을 나타내었다. $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Zn}$, Al , and Ti , $y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, \text{ and } 0.1$)시료들 중에서 가장 높은 초기방전용량을 나타내고 좋은 싸이클 성능을 나타내는 $\text{LiNi}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 시료는 모든 시료 중에서 I_{003}/I_{104} 값이 가장 커 cation mixing이 가장 적게 일어났음을 알 수 있으며 R-factor 값이 가장 적어 hexagonal ordering이 가장 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 이 시료는 다른 시료들에 비해 입자가 더 미세하고 입자의 크기가 더 균일하였다.

$\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 는 초기방전용량이 150.4 mAh/g 으로 비교적 크고, 20번째 사이클에서 방전용량이 143.2 mAh/g 으로 초기방전용량의 약 95.2%인 우수한 싸이클 성능을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 : R01-2003-000-10325-0)지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사합니다.

REFERENCES

1. K. Ozawa, "Lithium-Ion Rechargeable Batteries with

- LiCoO₂ and Carbon Electrodes : The LiCoO₂/C System," *Solid State Ion.*, **69** [3-4] 212-21 (1994).
2. Z. S. Peng, C. R. Wan, and C. Y. Jiang, "Synthesis by Sol-Gel Process and Characterization of LiCoO₂ Cathode Materials," *J. Power Sources*, **72** [2] 215-20 (1998).
 3. J. R. Dahn, U. von Sacken, and C. A. Michal, "Structure and Electrochemistry of Li_{1+y}NiO₂ and a New Li₂NiO₂ Phase with the Ni(OH)₂ Structure," *Solid State Ion.*, **44** [1-2] 87-97 (1990).
 4. M. Y. Song, H. Rim, E. Y. Bang, S. G. Kang, and S. H. Chang, "Synthesis of Cathode Materials LiNi_{1-y}Co_yO₂ from various Starting Materials and their Electrochemical Properties(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [6] 507-12 (2003).
 5. M. Y. Song, I. H. Kwon, and M. S. Shon, "Electrochemical Properties of LiNi_yMn_{2-y}O₄ Prepared by the Solid-State Reaction(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [5] 401-04 (2003).
 6. M. Y. Song and D. S. Ahn, "Improvement in the Cycling Performance of LiMn₂O₄ by the Substitution of Fe for Mn," *Solid State Ion.*, **112** [3-4] 245-48 (1998).
 7. C. C. Chang and P. N. Kumta, "Particulate Sol-Gel Synthesis and Electrochemical Characterization of LiMO₂ (M = Ni, Ni_{0.75}Co_{0.25}) Powders," *J. Power Sources*, **75** [2] 44-55 (1998).
 8. R. V. Moshtev, P. Zlatilova, V. Manev, and A. Sato, "The LiNiO₂ Solid Solution as a Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Power Sources*, **54** [3-4] 329-33 (1995).
 9. W. Li, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, "In Situ X-Ray Diffraction and Electrochemical Studies of Li_{1-x}NiO₂," *Solid State Ion.*, **67** [1-2] 123-30 (1993).
 10. T. Ohzuku and A. Ueda, "Why Transition Metal (di) Oxides are the most Attractive Materials for Batteries," *Solid State Ion.*, **69** [3-4] 201-11 (1994).
 11. Y. Gao, M. V. Yakovleva, and W. B. Ebner, "Novel LiNi_{1-x}Ti_{x/2}Mg_{x/2}O₂ Compounds as Cathode Materials for Safer Lithium-Ion Batteries," *Electrochem. Solid State Lett.*, **1** [3] 117-19 (1998).
 12. J. Kim and K. Amine, "A Comparative Study on the Substitution of Divalent, Trivalent, and Tetravalent Metal Ions in LiNi_{1-x}M_xO₂ (M = Cu²⁺, Al³⁺, and Ti⁴⁺)," *J. Power Sources*, **104** [1] 33-9 (2002).
 13. H. U. Kim, S. D. Youn, J. C. Lee, H. R. Park, and M. Y. Song, "Study on the Sunthesis by Milling and Solid-State Reaction Method and Electrochemical Properties of LiNiO₂," *J. Kor. Ceram. Soc.* (submitted).
 14. M. Guilmard, A. Rougier, M. Grune, L. Croguennec, and C. Delmas, "Effects of Aluminum on the Structural and Electrochemical Properties of LiNiO₂," *J. Power Sources*, **115** 305-14 (2003).
 15. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32** 751-67 (1976).
 16. T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Kouguchi, "Synthesis and Characterization of LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O₂ (R $\bar{3}$ m) for Lithium-Ion (Shuttlecock) Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142** [12] 4033-39 (1995).