

Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ Synthesized by Milling and Solid-State Reaction Method

HunUk Kim, SunDo Youn,* JaeCheon Lee,* HyeRyoung Park,* Chan Gi Park, and MyoungYoup Song†

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

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

(Received July 18, 2005; Accepted August 17, 2005)

기계적 혼합과 고상법에 의해 합성한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ 의 전기화학적 특성

김훈욱 · 윤순도* · 이재천* · 박혜령* · 박찬기 · 송명엽†

전북대학교 신소재공학부 공학연구원신소재개발연구소

*전남대학교 응용화학부

(2005년 7월 18일 접수; 2005년 8월 17일 승인)

ABSTRACT

$\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, \text{ and } 0.100$) were synthesized by the solid-state reaction method after mechanical mixing, and their electrochemical properties were investigated. All the $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, \text{ and } 0.100$) samples had the R3m structure. The sample with $y = 0.025$ showed the largest first discharge capacity (131.4 mAh/g) and good cycling performance [discharge capacity 117.5 mAh/g (89.4% of the first discharge capacity) at the 20th cycle]. The first discharge capacity decreased as the value of y increased. The samples with $y = 0.010$ and $y = 0.005$ had small R-factor but their cycling performance was worse than that of the sample with $y = 0.025$. All the $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ samples had smaller discharge capacities than LiNiO_2 , but their cycling performances were better than that of LiNiO_2 .

Key words : Milling, Solid-state reaction method, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$, 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 이론용량이 274 mAh/g이지만 리튬 이온이 약 $0.5 \text{ Li}^+/\text{mol}$ 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 $10^{-2} \sim 1 \text{ S/cm}$) 도전체인 탄소의 함량이 적어도 되고, 합성이 비교적 쉽다는 장점을 지니고 있으나, 코발트의 가격이 비싸다는 점과 충전된 상태에서 열적 안정성이 떨어져서 가열되면 격자 산소가 탈리되는 문제점을 가지고 있다. LiMn_2O_4 는 스피넬(spinel)구조를 가지고 있으며 3차원적인 통로를 형성하여 리튬 이온이 이동할 수 있는 공간을 제공해 준다. LiMn_2O_4 은 이론용량이 148 mAh/g으로 코발트나 니켈 산

화물보다는 낮지만 리튬이 추출 될 때의 전압은 4 V 정도로 높고 다른 양극재료보다 가격이 싸며, 합성이 용이하고 환경문제를 감소시키는 장점이 있다. 스피넬구조는 금속이온의 75%가 산소층 사이에 교대로 위치하고, 나머지 25%의 이온이 또 다른 층에 존재하여 구조에 큰 결합에너지를 제공하여주므로, 리튬의 층간삽입 도중 산소 이온의 최밀충진(oxygen closed packing)배열이 유지될 수 있다. 따라서 4 V 영역의 리튬전지 양극재료로 사용할 경우, 리튬 이온의 층간삽입 및 방출에 대해 입방체 구조를 유지하여(isotropic volume change), 비등방성으로 부피변화가 되는 LiCoO_2 나 LiNiO_2 같은 층상구조보다 더 안정하다. LiMn_2O_4 는 3 V와 4 V vs. Li/Li^+ 에서 양극으로서의 활성을 가지는데, $x = 1 \sim 2$ 범위에서 충·방전될 때 3 V, $x = 0 \sim 1$ 사이에서는 4 V 가까운 작동전압을 나타낼 수 있다.

LiNiO_2 는 이러한 점에서 가장 유망한 양극물질로 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 방전동안 Li^+ 의 움직임을 방해한다.^{9,10)} 이러한 단점을 극복하기 위해 Ni

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

대신 Co, Al, Fe, Ti 같은 물질을 부분적으로 치환하는 연구가 진행되어져 왔다.

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

본 연구에서는 기계적혼합과 고상법에 의해 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, \text{ and } 0.100$)를 합성하고 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

$\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, \text{ and } 0.100$)를 합성하기 위하여 출발물질로써 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (일본고순도화학, 순도 99%), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (일본고순도화학, 순도 99%) 그리고 Ga_2O_3 (Aldrich, 순도 99%) 사용하였으며, 기계적혼합을 위해 SPEX mill로 습식밀링을 하였다. Milling은 30분 milling후 30분 휴지시간을 두었으며 다시 30분 동안 milling하였다. 시료와 볼의 무게비를 1:5의 비율로 jar에 넣었으며 볼의 지름은 5 mm였다. 습식밀링을 위해 용매로써 아세톤을 사용하였으며 아세톤은 볼의 부피의 두 배를 첨가하였다. 습식밀링 후 hot plate 위에서 magnetic stirrer를 사용하여 약 48시간동안 건조시켰으며 건조시킨 시료는 450°C 에서 5시간동안 preheating후 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 나타내었다.

전기화학적 특성을 측정하기 위해 cell은 Ar 가스가 채워져 있는 건조상자에서 제작하였다. 양극은 합성한 양극 산화물, 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, 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 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 그리고 Ga_2O_3 를 1시간 밀

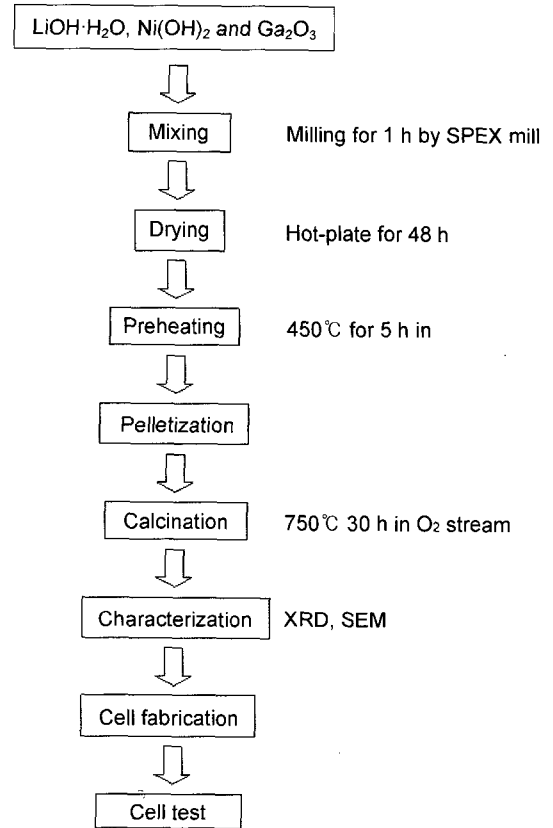


Fig. 1. Experimental procedure for $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ electrode prepared by solid-state reaction method after milling.

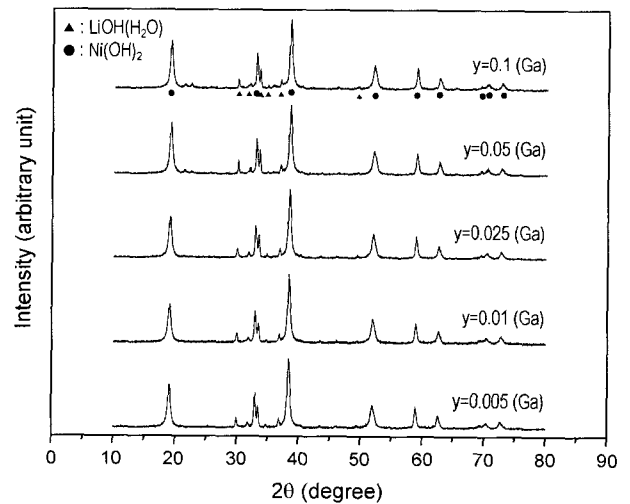


Fig. 2. XRD patterns of the dried mixtures of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and Ga_2O_3 after milling for 1 h.

링 후 건조시킨 시료의 X-선 회절 pattern이다. 약 30.06° , 33.73° 그리고 36.96° 에서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ peak가, 그리고 약 19.26° , 33.06° , 38.54° , 52.10° , 그리고 60.72° 에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ peak가 관찰되었다. JCPDS 회절 데이터 카드에 의하면, Ga_2O_3 의 주요 peak는 약 33.79° , 36.03° , 그리고 55.11° 에

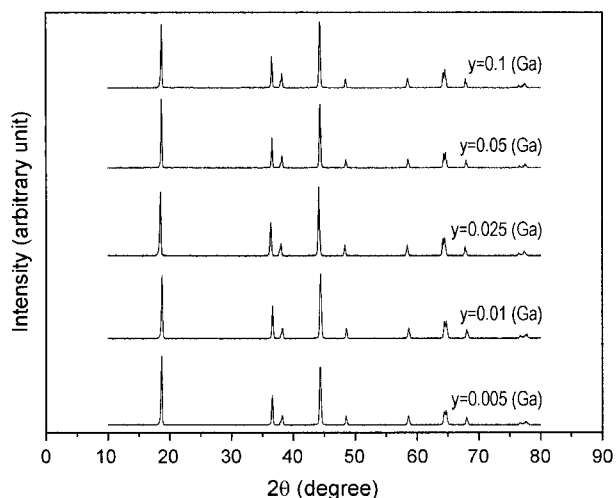


Fig. 3. XRD patterns of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.010, 0.025, 0.050,$ and 0.100) calcined at 750°C for 30 h.

서 나타나는데 이들은 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 주요 peak와 거의 유사한 각도를 가지고 있다. Fig. 2에서 Ga_2O_3 의 주요 peak는 다른 두 물질의 주요 peak와 겹쳐 구별이 되지 않았다.

Fig. 3는 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간동안 산소를 흘려주며 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ 의 X-선 회절 pattern이다. Fig. 3의 X-선 회절 pattern으로부터 계산한 $a, c, I_{003}/I_{104}, R$ -factor 그리고 unit cell volume을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Data Calculated from XRD Patterns of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.010, 0.025, 0.050,$ and 0.100) calcined at 750°C for 30 h

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	I_{003}/I_{104}	R-factor	Unit cell volume (\AA^3)
$y=0.100$	2.883	14.240	0.96	0.61	102.50
$y=0.050$	2.880	14.179	1.07	0.54	101.85
$y=0.025$	2.883	14.362	0.92	0.54	103.38
$y=0.010$	2.879	14.208	0.99	0.47	101.99
$y=0.005$	2.879	14.194	1.19	0.44	101.88

모든 시료들은 $R\bar{3}m$ 구조의 pattern을 보여주고 있으나, Ga의 치환량이 $y = 0.100$ 일 때 X-선 회절 pattern의 background가 고르지 못하며 불순물로 보이는 peak가 관찰되었는데 이는 $\beta\text{-Li}_5\text{GaO}_4$ 로 사료된다. Ohzuku 등¹⁴⁾은 LiNiO_2 에서 108과 110 peak간 쪼개짐(splitting)에 따른 전기화학적 특성을 언급하였다. Delmas 등¹⁵⁾은 LiNiO_2 에서 006과 102와 108과 110 peak간 쪼개짐에 따른 결정성을 언급하였는데 108 peak와 110 peak의 비가 0.9일때 가장 좋은 전기화학적 특성을 갖는다고 보고하였다. 뿐만 아니라 LiNiO_2 에 Al을 치환 시 Ni^{3+} 와 Al^{3+} 의 이온반경의 차이로 인해 11 l 회절선이 넓어지는 것을 보고하였는데, 본 연구에서는 Ga의 치환량이 증가함에 따라 108과 110 peak간 쪼개짐이 선명하였으며 110 peak가 108 peak보다 커지는

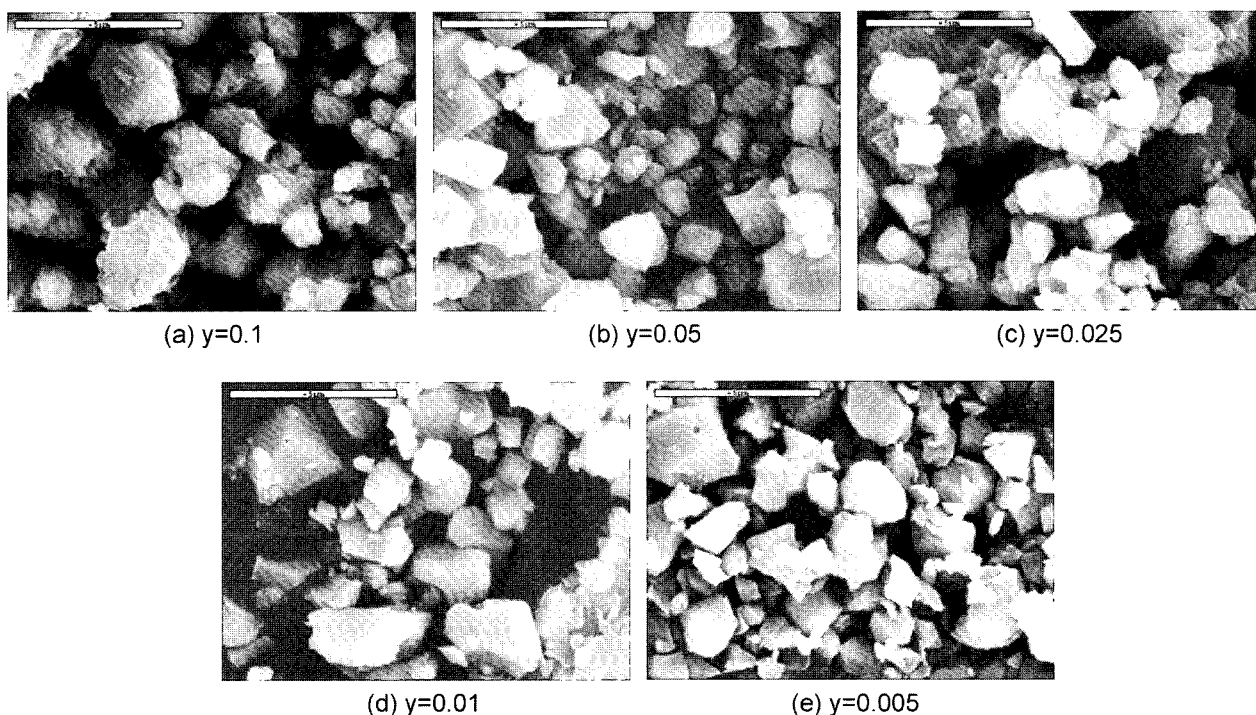


Fig. 4. SEM photographs of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.010, 0.025, 0.050,$ and 0.100) calcined at 750°C for 30 h.

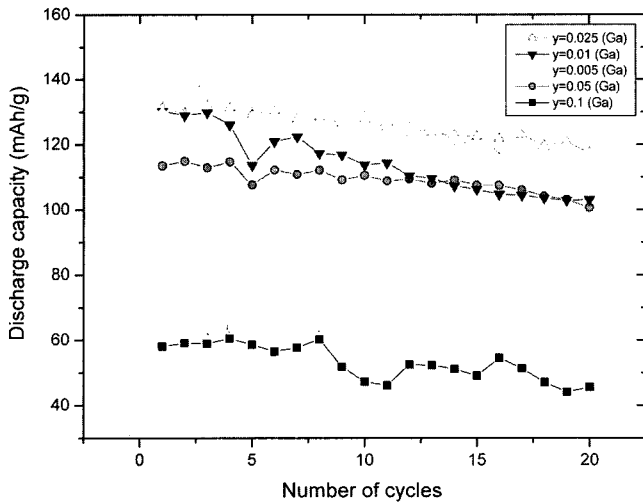


Fig. 5. Variations of discharge capacity at 0.1C-rate with the number of cycles for $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, \text{ and } 0.100$) calcined at 750°C for 30 h.

것이 관찰되었다. 이는 Ni^{3+} ($\text{CN}=6$, $\text{HS } r=0.74 \text{ \AA}$)과 Ga^{3+} ($\text{CN}=6$, $r=0.76 \text{ \AA}$)의 이온반경 차이¹⁶⁾에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 LiNiO_2 에 Ga의 치환량이 증가함에 따라 R-factor 값은 증가하는 경향을 보여주나 Ga의 치환량과, 003 peak와 104 peak의 세기의 비 I_{003}/I_{104} 사이에는 일정한 관계가 없었다.

Fig. 4는 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ 의 주사전자현미경 사진이다. 모든 그림에서 각형의 결정립이 관찰되었으며 결정립의 크기는 불균일하였다. 또한 Ga의 치환량이 증가함에 따른 결정립의 크기는 관찰되지 않았으나, $y=0.100$ 조성에서 결정립에 결이 발생하는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 5는 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ 를 2.7–4.2 V의 전압 범위에서 0.1C-rate로 충·방전 시 사이클 수에 따른 방전용량의 변화를 보여준다. Ga가 $y=0.025$ 치환된 경우 131.4 mAh/g의 가장 높은 초기방전용량을 보여주었으며 20번째 사이클에서 방전용량은 117.5 mAh/g으로 초기방전용량의 약 89.4%의 우수한 방전용량을 나타내었으나, Ga가 치환된 모든 물질에서 초기방전용량은 그다지 좋지 않았다. 또한 Ga의 치환량이 증가함에 따라 초기방전용량의 감소가 뚜렷하였으며 Ga가 소량 치환된 경우($y=0.01$ 그리고 $y=0.005$) R-factor 값이 낮았지만 사이클 성능이 Ga가 $y=0.025$ 치환된 경우보다 더 좋지 않았다. Dahn 등³⁾은 더 낮은 unit cell volume은 더 낮은 R-factor를 지시하며 이것은 $\text{Li}_y\text{Ni}_{2-y}\text{O}_2$ 에서 더 높은 x 값을 지시하는 것을 보고하였으나, Table 1과 Fig. 5의 결과와는 관련성이 적었다.

Fig. 6은 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간동안 하소한

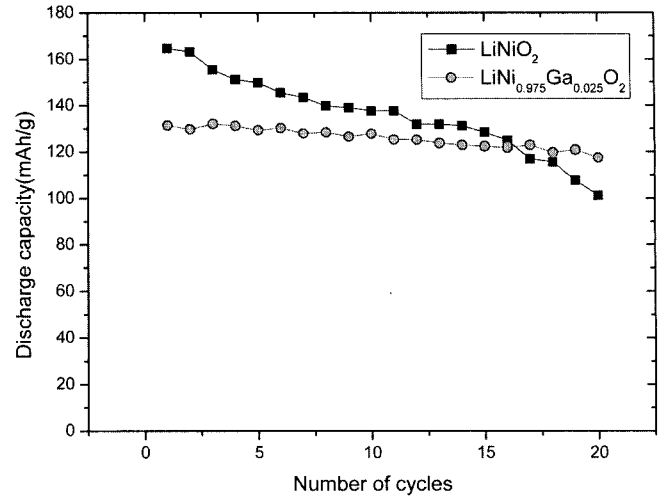


Fig. 6. Variations of discharge capacity at 0.1C-rate with the number of cycles for LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{0.975}\text{Ga}_{0.025}\text{O}_2$ calcined at 750°C for 30 h.

LiNiO_2 와 $\text{LiNi}_{0.975}\text{Ga}_{0.025}\text{O}_2$ 를 2.7–4.2 V의 전압 범위에서 0.1C-rate로 충·방전 시 사이클 수에 따른 방전용량의 변화를 보여준다. LiNiO_2 가 164.7 mAh/g의 높은 초기방전용량을 나타내었으나, 20번째의 사이클에서의 방전용량은 101.2 mAh/g으로 $\text{LiNi}_{0.975}\text{Ga}_{0.025}\text{O}_2$ 의 방전용량(117.5 mAh/g)보다 작았다. 즉 $\text{LiNi}_{0.975}\text{Ga}_{0.025}\text{O}_2$ 의 초기방전용량은 LiNiO_2 보다 작았으나 사이클 성능이 LiNiO_2 보다 좋았다. Ga를 치환한 다른 조성에서도 초기방전용량은 LiNiO_2 보다 줄어들었지만 사이클 성능은 향상되었다.

Fig. 7은 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ 의 y 값에 따른 초기방전용량과, 초기방전용량에 대한 $n=20$ 에서의 방전용량의 비의 변화를 보여준다. 초기방전용량은 LiNiO_2 가 가장 컸고, $y=0.005\sim 0.025$ 조성의 시료는 비슷하였다. 그리고 $y=0.050$ 로부터 $y=0.010$ 로 y 값이 증가하면서 초기방전용량이 감소하였다. 사이클 성능을 보여주는, 초기방전용량에 대한 $n=20$ 에서의 방전용량의 비는 LiNiO_2 가 가장 작고, Ga가 치환된 시료들은 비슷한 값을 나타내었다.

Fig. 8은 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ 의 $-dx/dV$ vs. V 그림이다. LiNiO_2 계열 물질은 충전 시 $\text{H1}\rightarrow\text{M}\rightarrow\text{H2}\rightarrow\text{H3}$ 로 그리고 방전 시 $\text{H3}\rightarrow\text{H2}\rightarrow\text{M}\rightarrow\text{H1}$ 의 상전이 과정을 거치는 것으로 보고되었다.^{11,17)} 모든 그림에서 첫 번째 충전곡선에서 관찰되는 $\text{H1}\rightarrow\text{M}$ peak가 두 번째 충전에서 움직이는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 Ga의 치환량이 증가함에 따라 peak의 수가 감소하는 ($y=0.01$ 과 $y=0.005$ 는 3개, $y=0.050$ 와 $y=0.025$ 는 2개 그리고 $y=0.100$ 에서는 1개) 경향을 보였다. 뿐만 아니라 Ga가 $y=0.1$ 치환된 것을 제외하고 첫 번째 충전에서 높은 $\text{H1}\rightarrow\text{M}$ 으로의 상전이 peak가 관찰되었으며 두 번째 충전에서 $\text{H1}\rightarrow\text{M}$ peak는 감소하였다. 게다가 치환

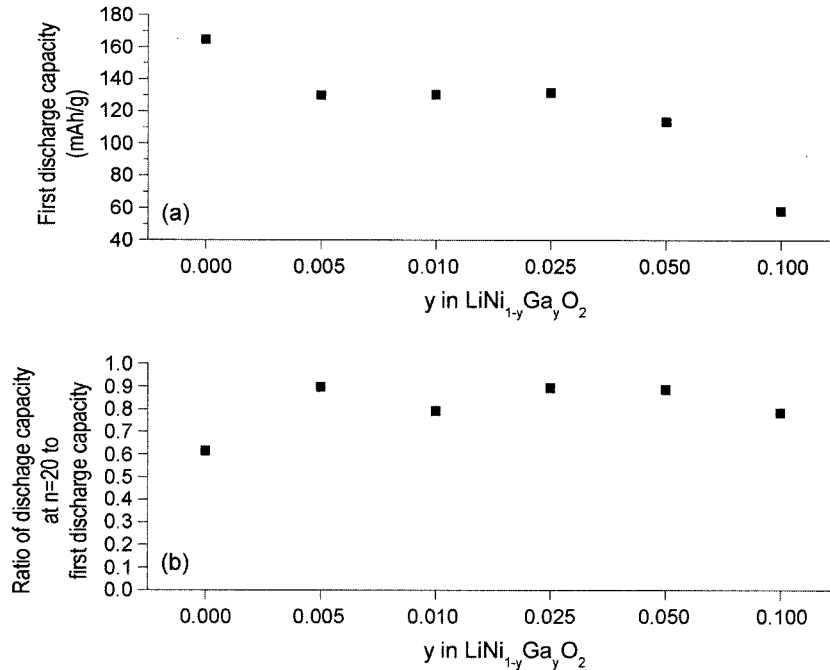


Fig. 7. Variations of first discharge capacity and the ratio of discharge capacity at $n = 20$ to the first discharge capacity with the value of y in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$.

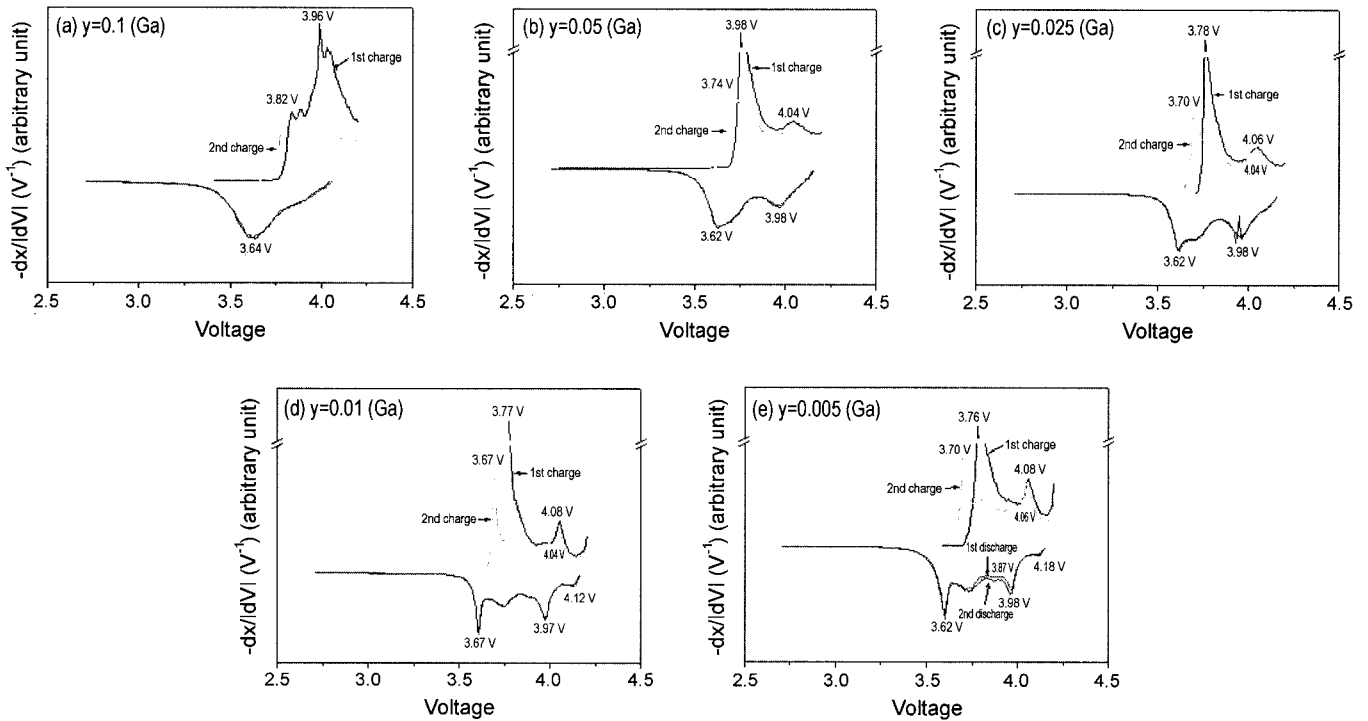


Fig. 8. $-dx/dV$ vs. voltage curve for 1st and 2nd cycles of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, \text{ and } 0.1$) calcined at 750°C for 30 h.

량이 증가함에 따라 첫 번째 방전곡선에서 $M \rightarrow H1$ 으로의 상전이 peak voltage값이 증가($3.60 \text{ V} \rightarrow 3.61 \text{ V} \rightarrow 3.62 \text{ V} \rightarrow 3.63 \text{ V} \rightarrow 3.64 \text{ V}$)하는 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

$\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, \text{ and } 0.100$)

의 모든 시료들은 R $\bar{3}m$ 구조의 상을 형성하였다. Ga가 $y=0.025$ 치환된 경우 가장 높은 초기방전용량(131.4 mAh/g)을 보여주었으며 20번째 사이클에서 방전용량은 117.5 mAh/g으로 초기방전용량의 약 89.4%이었다. Ga의 치환량이 증가함에 따라 초기방전용량의 감소가 뚜렷하였으며 Ga가 $y=0.010$ 과 $y=0.005$ 치환된 경우 R-factor 값이 낮았지만 사이클 성능이 Ga가 $y=0.025$ 치환된 경우보다 좋지 않았다. Ga를 치환한 모든 조성에서 초기방전용량은 LiNiO $_2$ 보다 줄어들었지만 사이클 성능은 향상되었다.

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 LiCoO $_2$ and Carbon Electrodes: the LiCoO $_2$ /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 LiCoO $_2$ 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 $_{1-y}$ NiO $_2$ and a New Li $_2$ NiO $_2$ Phase with the Ni(OH) $_2$ Structure," *Solid State Ionics*, **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 $_y$ O $_2$ 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 $_y$ Mn $_{2-y}$ O $_4$ 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 LiMn $_2$ O $_4$ by the Substitution of Fe for Mn," *Solid State Ionics*, **112** [3-4] 245-48 (1998).
7. C. C. Chang and P. N. Kumta, "Particulate Sol-Gel Synthesis and Electrochemical Characterization of LiMO $_2$ (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 LiNiO $_2$ 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 $_{1-x}$ NiO $_2$," *Solid State Ionics*, **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 Ionics*, **69** [3-4] 201-11 (1994).
11. Y. Gao, M. V. Yakovleva, and W. B. Ebner, "Novel LiNi $_{1-x}$ Ti $_{x/2}$ Mg $_{x/2}$ O $_2$ 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 $_x$ O $_2$ (M=Cu $^{2+}$, Al $^{3+}$, and Ti $^{4+}$)," *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 LiNiO $_2$ (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [5] 319-25 (2005).
14. T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, "Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO $_2$ for 4 Volt Secondary Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **140** [7] 1862-70 (1993).
15. M. Guilmard, A. Rougier, M. Grune, L. Croguennec, and C. Delmas, "Effects of Aluminum on the Structural and Electrochemical Properties of LiNiO $_2$," *J. Power Sources*, **115** [2] 305-14 (2003).
16. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32** 751-67 (1976).
17. H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, and J. Yamaki, "Characterzation and Cathode Performance of Li $_{1-x}$ Ni $_{1+x}$ O $_2$ Prepared with the Excess Lithium Method," *Solid State Ionics*, **80** [3-4] 261-69 (1995).