

리튬 2차 전지용 $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 양극물질의 안정성 고찰

Stability of $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Secondary Battery

박용준^{1,a}
(Yong Joon Park^{1,a})

Abstract

The structural and thermal stability of $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ electrode during cycling process was studied. The sample was prepared by simple combustion method. Although there were irreversible changes on the initial cycle, O3 stacking for $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ structure was retained during the first and subsequent cycling process. Impedance of the test cell was decreased after the first charge-discharge process, which would be of benefit to intercalation and deintercalation of lithium ion on subsequent cycling. As expected, cycling test for 75 times increased impedance of the cell a little, instead, thermal stability of $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ was improved. Moreover, based on DSC analysis, the initial exothermic peak was shifted to high temperature range and the amount of heat was also decreased after cycling test, which displayed that thermal stability was not deteriorated during cycling.

Key Words : Cathode material, Lithium battery, Thermal stability, Impedance

1. 서론

핸드폰, 캠코더, PDA, 노트북과 같은 휴대용 전자기기 산업의 발달에 따라 이를 구동시키기 위해 사용될 고성능의 리튬 2차전지에 대한 관심이 폭발적으로 증가하고 있다. 현재 상용화된 리튬 2차전지에는 대부분 리튬코발트옥사이드(LiCoO_2)를 양극물질로 사용하고 있다. 리튬코발트옥사이드(LiCoO_2)는 우수한 사이클(cycle) 특성과 비교적 높은 방전용량(discharge capacity)으로 인하여 리튬 2차전지의 상용화 이후 꾸준히 양극물질로 이용되어 왔다. 그러나 고가의 코발트(Co)로 인하여 제조원가가 높고 매우 유독하다는 단점이 있어 이를 대체하여 사용할 수 있는 새로운 양극물질을

찾기 위한 노력이 꾸준히 시도되어 왔다. 또한 리튬 2차전지의 고성능, 소형화 경향에 부합하기 위해 좀 더 높은 방전용량(discharge capacity)을 가진 양극물질에 대한 요구가 증대되어 현재 다양한 대체 양극물질들이 제시되고 있다. 현재 제시되고 있는 대체 양극물질들 중 가장 많은 관심을 끌고 있는 것은 층상구조(layered structure)를 가진 망간계 산화물이다[1-11]. 망간계 산화물은 가격이 상대적으로 저렴하고 독성이 적으며 리튬코발트옥사이드(LiCoO_2)에 비해 높은 방전용량을 가지고 있는 등 많은 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 리튬 2차전지용 망간계 양극물질 중 하나인 $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 을 단순연소법(simple combustion method)을 통해 합성하여 초기 충방전과 연속되는 사이클(cycle) 과정에서의 변화를 고찰하였다. 그동안 단순연소법(simple combustion method)에 의해 제조된 망간계 양극물질은 다양한 조성이 연구되어 왔으나 최근 본 연구팀에서 발표한 결과에 따르면 $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}$

1. 경기대학교 신소재공학과
(경기도 수원시 영통구 이의동 산94-6)
a. Corresponding Author : yjpark2006@kyonggi.ac.kr
접수일자 : 2007. 3. 5
1차 심사 : 2007. 4. 17
심사완료 : 2007. 4. 24

Mn_{0.55}]O₂ 조성이 가장 높은 방전용량을 나타내어 리튬코발트옥사이드(LiCoO₂)를 대체할 양극물질로 유망할 것으로 판단된다[8]. 본 연구에서는 특히 구조 분석, 임피던스(impedance) 분석, 열적 특성 분석을 통해 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ 조성이 충방전 과정에서 가지는 안정성에 대해 중점적으로 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서는 졸-겔법을 응용한 단순연소법(simple combustion method)을 통해 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ 분말을 제조하였다. 원료물질로는 manganese(II) acetate tetrahydrate [Mn(CH₃CO₂)₂·4H₂O], lithium acetate dihydrate [CH₃CO₂Li·2H₂O], lithium nitrate [LiNO₃], cobalt(III) nitrate hexahydrate [Co(NO₃)₂·6H₂O], nickel(II) nitrate hexahydrate[Ni(NO₃)₂·6H₂O]를 사용하였다. 먼저 조성비에 맞추어 각각의 원료물질들을 증류수에 용해시켜 수용액을 제조하였다. 제조된 수용액을 100 °C 부근의 온도로 가열하면 끈적끈적한 겔로 변하고 겔을 다시 400 °C 온도로 열처리하게 되면 격렬한 연소 반응을 일으키면서 재와 같은 형태의 분말을 형성한다. 연소과정에서 분말들은 가스(gas) 발생으로 인해 크게 부풀어 오르게 되는데 이 과정에서 미세한 분말을 형성하게 된다. 형성된 재 형태의 분말을 잘 분쇄(grinding) 시킨 후 500 °C 에서 4 시간 1차 열처리 하고 다시 900 °C 에서 5 시간 열처리 시킨 후 꺼내어 스테인레스로 제작된 판 위에서 급속히 냉각시켰다. 제조된 분말의 상 분석을 위해 필립스(Philips)사의 엑스선회절기(X-ray diffractometer)로 15° 에서 70° 범위에서 Cu-K 방사선(radiation) (λ = 1.5406 Å)을 사용하여 회절도형(diffraction pattern)을 측정하였다.

전기화학적 특성 측정을 위한 셀은 드라이 룸(dry room) 안에서 양전극, 음전극, 분리막, 전해액 등을 조립하여 제조하였다. 양전극 제작을 위해 4.5 g의 시료와 도전재 역할을 하는 0.25 g의 Super P black(MMM Carbon Co.)을 결합재 역할을 하는 0.25 g의 polyvinyl difluoride (Aldrich) 이 혼합되어 있는 12 ml의 N-methyl-2-pyrrolidone 용매에 섞어 슬러리를 제작하였다. 균일한 슬러리 제작을 위해 24시간 동안 볼밀(ball mill)을 통해 혼합하였다. 슬러리는 알루미늄 호일위에 닥터블레이드(Dr. blade)법을 이용하여 코팅되었고 90 °C 온도에서 2시간 동안 건조시켜 N-methyl-2-

pyrrolidone 용매를 증발시켰다. 제작된 극판은 다시 130 °C 온도의 진공오븐 속에서 24시간 건조시켜 잔류되어 있는 용매와 수분을 완전히 제거하였다. 이후 100 °C 의 온도로 고온 압연(pressing) 과정을 거쳐 약 30 μm의 두께를 가진 극판으로 제작하였다. 음전극으로는 리튬 호일을 사용하였으며 ethylene carbonate/dimethyl carbonate (부피비 1:1) 용매에 1 M의 LiPF₆이 용해되어 있는 전해액을 사용하였다. 제작된 셀의 전기화학적 성질은 토요(Toyo)사의 갈바노스태틱(galvanostatic) 충방전기(charge-discharge test system)를 이용하여 측정되었다.

충방전 전후의 계면특성은 임피던스(impedance) 분석을 통해 관찰되었는데 측정은 포텐시오스테트(potentiostat) (Solartron SI 1287)와 결합되어 있는 임피던스측정기(impedance/gain phase analyzer) (Solartron SI 1260)를 이용하여 수행하였으며 5mV의 진폭(amplitude)로 0.1 Hz~100 KHz 영역에서 실시되었다. 또한 열적 분석을 위해 DSC (Differential Scanning Calorimeter ; 시차주사열량계)를 이용하였다. 먼저 셀을 4.8 또는 4.6 V까지 0.05 C rate의 느린 속도로 충전시킨 후 셀을 드라이 룸안에서 분해하여 양극판을 분리해 내었다. Al 호일로부터 떼어낸 5 mg의 양극판과 (4.5 mg의 양극 분말 포함) 새 전해액 3 μl 를 DSC용 내압팬(high pressure pan)에 넣고 봉입한 후 25 ~ 300 °C 온도 구간에서 분당 5 °C의 속도로 열적 특성 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 시료의 충방전 과정에서의 구조 변화를 XRD 분석을 통해 관찰하였다. 그림 1 은 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ 산화물의 엑스선(X-ray) 회절도형(diffraction pattern)을 나타낸 것이다. 충방전이 이루어지기 전 시료(pristine sample)의 회절피크(diffraction peak)들은 헥사고нал(hexagonal) α-NaFeO₂ (space group : R $\bar{3}m$) 형태를 가진 전형적인 층상구조(layered structure)로 분류될 수 있다. 이와 같은 구조는 기존에 사용되고 있는 상용화된 양극소재인 LiCoO₂와 동일한 것이다. 다만 * 로 표시한 부분만은 전이금속층(transition metal layer)에 존재하는 Li 과 Mn 의 초격자 배열(superlattice ordering)에 의한 것으로 알려져 있다[2,3]. 초격자배열(superlattice ordering)에 의한

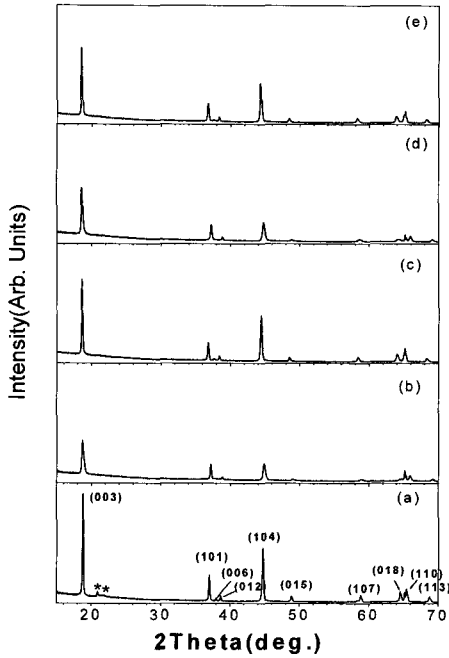


그림 1. Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ 양극의 충방전 과정에서 엑스선 회절도형의 변화: (a) 충방전 전의 시료, (b) 최초 4.8 V 까지 충전 후, (c) 최초 1회 충방전 후 (2.0 V 까지 방전 시킨 상태), (d) 1회 충방전 후 4.6 V 까지 충전 시킨 상태; (e) 75회 충방전 시킨 시료 (2.0 V까지 방전 시킨 상태).

Fig. 1. XRD pattern for Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ electrode during cycling process: (a) Pristine sample, (b) initially charged sample to 4.8 V, (c) after the first cycle (discharged state to 2.0 V), (d) charged to 4.6 V after the 1st cycle, (e) after the 75th cycle (discharged state to 2.0 V).

회절피크(diffraction peak)는 최초 4.8 V까지 충전 (initially charged to 4.8 V)과정에서 사라진다. 이것은 충전과정에서 리튬층(lithium layer)에 있는 리튬 이온들뿐 아니라 전이금속층(transition metal layer)에 있는 리튬이온들도 상당 부분 구조 내에서 탈리(deintercalation)되기 때문으로 사료된다. 사라진 초격자배열에 의한 회절피크(diffraction peak)는 2.0 V까지 방전시키는 과정에서도 뚜렷이 회복되지 않고 다만 미세한 흔적만이 관찰된다. 초격자배열(superlattice ordering)에 의한 회절피크(diffraction peak)의 소실을 제외하고는 4.8 V~2.0

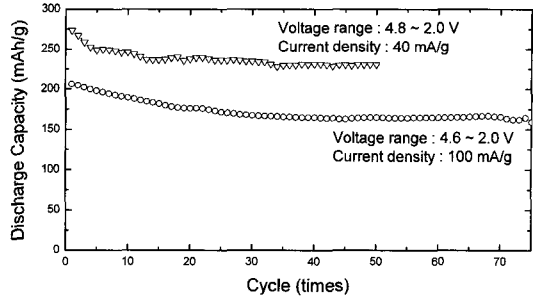


그림 2. Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ 전극의 사이클 특성.

Fig. 2. Cyclic performance of Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ electrode.

V까지 첫 1회 충방전 후(after the 1st cycle)에도 충방전 전의 시료(pristine sample)와 매우 유사한 회절도형(diffraction pattern)이 관찰되며 O3 적층 구조(O3 stacking structure)를 그대로 유지하고 있었다. 초기 충방전과정 후 전해질이 높은 충전전압에 취약한 것을 고려하여 4.6 V까지만 충전시켜(charged to 4.6 V) 구조를 관찰하였다. 초기 4.8 V까지 충전시킨 때와 회절도형(diffraction pattern) 상의 큰 차이는 관찰되지 않았다. 그림 1(e)는 4.6~2.0 V 범위에서 100 mA/g의 전류밀도를 가하여 75회 충방전 시킨 후 관찰한 회절도형(diffraction pattern)이다. 비교적 고율의 충방전 조건으로 75회 충방전 후에도 1회 충방전 시킨 시료의 회절도형(diffraction pattern)과 매우 유사한 모습을 보여주고 있는 것으로 보아 본 조성물의 높은 가역성(reversibility)을 확인할 수 있었다.

그림 2는 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ 전극의 사이클특성(cyclic performance)을 나타낸 것이다. 4.8~2.0 V의 충방전 전압범위에서 40 mA/g의 전류밀도(current density)를 사용하여 측정된 경우 초기 약 270 mAh/g의 높은 방전용량을 나타냈으며 50회 충방전 후에도 220 mAh/g 이상의 고용량을 유지하고 있다. 상용화 단계에서 일어날 수 있는 높은 전압에서의 전해질 분해를 고려하여 충방전 전압범위를 4.6~2.0 V로 낮추고 전류밀도(current density)를 100 mA/g로 높여 고율로 충방전 한 경우에도 초기 200 mAh/g 이상의 높은 방전용량을 관찰할 수 있었으며 상대적으로 많은 용량의 감소가 나타나는 초기 10여회의 충방전 과정을 제외하고는 비교적 안정된 사이클특성(cyclic performance)을 보여주었다.

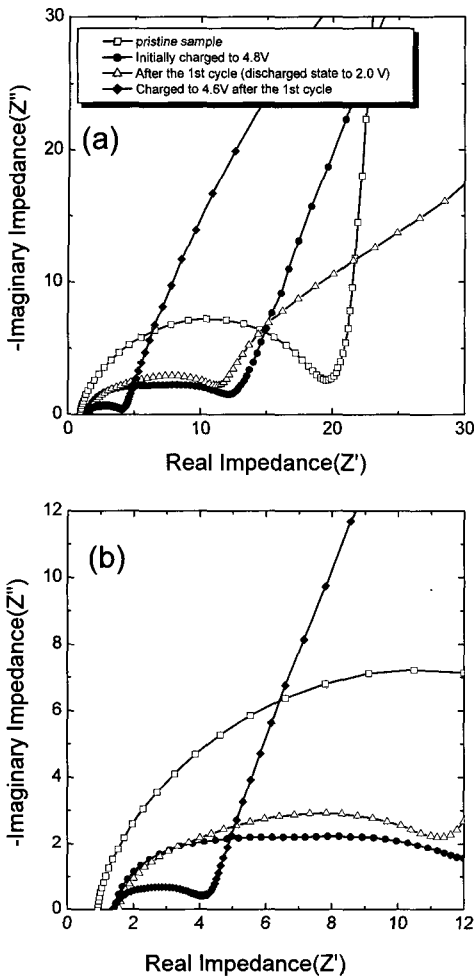


그림 3. $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 전극을 포함하고 있는 셀의 초기 충방전 과정에서의 나이키스트플롯(Nyquist plot)의 변화: (a) 넓은 주파수영역, (b) 높은 주파수영역.

Fig. 3. Change of Nyquist plot for the cell containing $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ electrode during the initial charge and discharge process: (a) wide frequency range, (b) high frequency range.

셀에서 일어나는 계면반응은 임피던스(impedance) 분석을 통해서 관찰되었다. 그림 3은 초기 충방전 과정에서 일어나는 임피던스(impedance) 변화를 보여주고 있다. 셀의 임피던스(impedance)를 나타내는 나이키스트 플롯(Nyquist plot)은 일반적인

로 2개의 반원과 한개의 직선으로 구성되어 있다. 높은 주파수 영역에 있는 반원은 양극물질의 표면을 덮고 있는 표면막에 관련된 임피던스(impedance)를 나타낸다. 중간 주파수 영역에서는 전하이동과 관련된 임피던스(impedance)를 나타내고 있는데 리튬 2차 전지의 반응에서 대부분의 전하 이동은 리튬 이온의 삽입(intercalation)과 탈리(deintercalation)에 의해 일어남으로 이에 관련된 임피던스(impedance)라고 할 수 있다. 나이키스트 플롯(Nyquist plot)에서 관찰되는 직선은 와버그 임피던스(Warburg impedance)로서 리튬이온(lithium ion)들의 확산(diffusion)과 관련 있다[12].

그림 3에서 관찰되는 바와 같이 충방전의 시료(pristine sample)은 1개의 반원만을 나타내고 있다. 이것은 전하이동에 관련된 임피던스(impedance)를 나타내는 반원과 표면막에 관련된 임피던스(impedance)를 나타내는 반원이 서로 겹쳐져 나타나고 있는 것으로 생각된다. 셀을 최초 4.8 V까지 충전시키게 되면 (initially charged to 4.8 V) 2개의 반원이 부분적으로 겹쳐진 모양으로 변하고 반원들의 크기도 뚜렷이 감소한다. 충전과정에서 리튬 이온이 빠져 나오면서 부피 및 구조 변화가 일어나는 과정에서 표면에 형성되어 있던 표면막의 일부가 파괴되어 표면막에 관련된 임피던스(impedance)의 감소가 일어난 것으로 생각되며 이와 동시에 전하이동과 관련된 임피던스(impedance)역시 리튬 이온의 이동이 표면막의 일부 파괴로 인해 원활해 짐에 따라 함께 감소하는 것으로 생각된다. 1회 충방전 시킨 시료(after the 1st cycle)는 약간의 크기 감소와 모양 변화가 있기는 하나 거의 유사한 플롯(plot)이 유지되었다. 흥미롭게도 1회 충방전시킨 후 다시 4.6 V까지 충전시킨(charged to 4.6 V after the 1st cycle) 셀에서 측정된 임피던스(impedance)는 그 이전에 비해 매우 크게 감소하였다. 2종류의 임피던스(impedance)에 관련된 반원들이 모두 감소하였는데 초기 충방전 과정에서 일어나는 비가역반응에 의한 것으로 해석할 수 있다. 일반적으로 망간계 층상구조(layered structure) 산화물은 초기 충방전 과정에서 약간의 비가역 반응이 일어나고 본 조성물 역시도 같은 반응이 관찰되었다[8]. 초기 비가역 반응을 통해 관찰된 급격한 임피던스(impedance)의 감소는 리튬의 이동을 원활하게 하여 충방전이 비가역반응 전 보다 훨씬 용이하게 일어나도록 도움을 줄 것으로 생각된다.

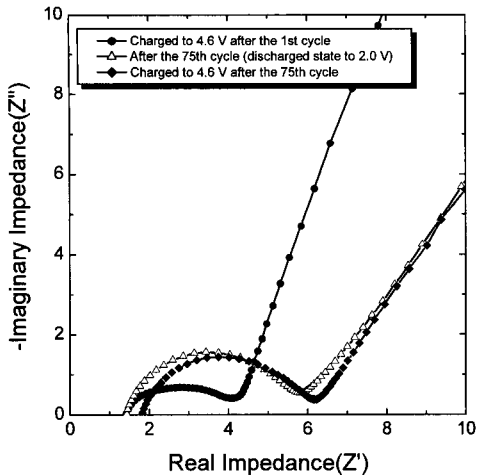


그림 4. Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ 전극을 포함하고 있는 셀의 75회 충방전 후의 나이키스트플롯(Nyquist plot).

Fig. 4. Nyquist plots for the cell containing Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ electrode after the 75th cycle.

75회의 충방전 과정에서 일어나는 임피던스(impedance) 변화를 그림 4에서 나타내었다. 예상하였던 바와 같이 75회 충방전 과정에서 약간의 임피던스(impedance) 증가를 관찰 할 수 있었다. 이와 같은 임피던스 증가는 양극판의 영향 뿐 아니라 셀을 구성하고 있는 음극판(리튬 금속), 전해질에 의한 영향을 모두 포함하고 있기 때문에 반드시 양극판에 의한 영향만으로 단정할 수는 없다. 그러나 양극판 역시 반복되는 충방전 과정에서 계면에 표면막등이 형성되어 임피던스(impedance) 증가에 기여하였을 것으로 생각된다. 그림 4에서 보는 바와 같이 75회 충방전 후 4.6 V로 충전된 상태나 2.0 V로 방전된 상태 모두 반원의 모양과 크기는 큰 차이가 나지 않았다. 이것은 충전과 방전 상태에 따라 영향을 받을 수 있는 요인 보다 이미 형성된 표면막등에 의한 영향력이 더 크기 때문인 것으로 판단된다.

Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ 전극의 충방전에 따른 열적 특성의 변화를 관찰하기 위해 DSC (Differential Scanning Calorimeter ; 시차주사열량계) 분석을 실시하였다. 충전 상태에서의 열적 안정성은 리튬 2차전지용 양극물질에 요구되는 특성 중 매우 중요한 것으로 그림 5는 그 분석 결과를 나타낸 것이다. 처음 4.8 V로 충전한(initially charged to 4.8 V) 시료에서는 180 °C 부근에서부터 전해질과 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ 전극의 반응에 의한

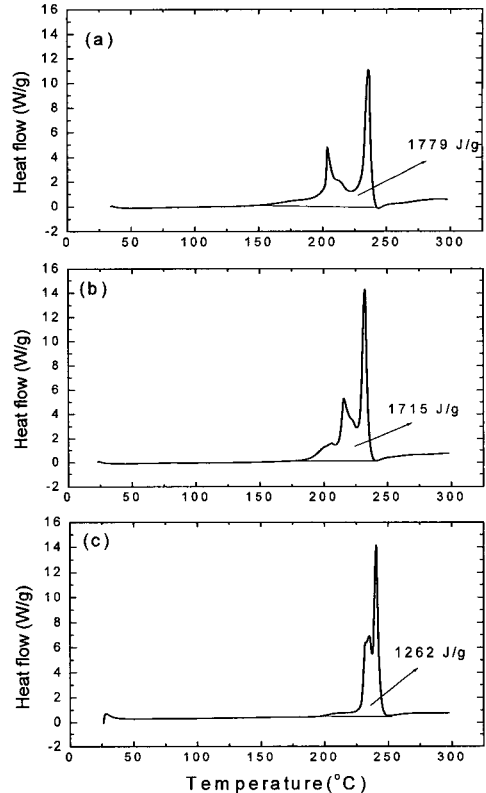


그림 5. Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ 양극재료의 시차주사열량계(DSC) 분석결과: (a) 최초 4.8 V 까지 충전, (b) 1회 충방전 후 4.6 V 까지 충전, (c) 75회 충방전 시킨 후 4.6 V 까지 충전.

Fig. 5. Differential scanning calorimetry (DSC) profile of Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ electrode : (a) initially charged to 4.8 V, (b) charged to 4.6 V after the 1st cycle, (c) charged to 4.6 V after the 75th cycle.

발열이 시작되어 232 °C에서 가장 큰 발열 피크(peak)를 나타내고 있다. 전체적으로는 2개의 발열 피크에서부터 1715 J/g의 열량이 발열됨이 관찰되었다. 1회 충방전 후 다시 4.6 V로 충전시킨(charged to 4.6 V after the 1st cycle) 경우 발열이 시작되는 온도는 유사하였으나 발열 피크의 모양이 약간 변화하였다. 그러나 총 발열량은 1715 J/g로 약간 감소하였다. 충전 전압이 4.8 V에서 4.6 V로 낮아졌음을 감안하면 큰 차이로 볼 수는 없었다. 그림 5(c)는 4.6 ~ 2.0 V 전압범위에서 100 mA/g의 전류밀도(current density)로 75회 충방전 후 다시 4.6 V까지 충전시킨 시료의 DSC 분

석 결과이다. 발열이 시작되는 온도는 약 220 °C 정도로 상당히 높아졌으며 또한 전체 발열량이 1262 J/g으로 크게 감소하였다. 75회에 거친 충방전 과정에서 그림 4에서 보여지는 바와 같이 임피던스(impedance)는 조금 증가하였으나 충전시 전해질과의 반응에 의한 발열량은 표면에 형성된 계면층 등에 의해 오히려 향상되는 것으로 판단되며 이와 같은 특성은 $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 전극 높은 안정성을 보여주는 결과라고 해석할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 단순연소법(simple combustion method)으로 제조된 $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 의 충방전 과정에서의 구조, 임피던스(impedance), 열적 안정성을 관찰하였다. 합성된 $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 전극은 초기 충방전 과정에서 초격자배열(superlattice ordering)에 의한 엑스선 회절피크(diffraction peak)이 사라지는 등 약간의 비가역적 반응이 관찰되나 O3 적층구조(stacking structure)가 75회 충방전 동안에도 그대로 유지되는 등 높은 구조적 안정성을 보여주었다. 초기 충방전과정에서 임피던스(impedance)는 크게 감소하여 리튬이온(lithium ion)의 움직임을 용이하게 하는데 도움을 줄 것으로 판단되며 75회 충방전 후에는 계면에서의 반응 등에 의해 임피던스(impedance)의 증가가 관찰되나 그 크기가 크지는 않았다. 또한 75회 충방전 후에도 충전시 전해질과 전극과의 반응에 의한 발열 온도가 오히려 높아지고 발열량이 감소하는 등 열적 안정성이 향상되는 모습이 관찰되었다. 전체적인 결과를 종합해 볼 때 $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 물질은 충방전 과정에서 구조 및 열적으로 상당한 안정성을 유지하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2006학년도 경기대학교 학술연구비(신진연구과제) 지원에 의하여 수행되었습니다. 또 한각종 실험장비의 사용을 허락해주신 전자통신연구원 이오닉스 소자팀께 감사드립니다.

참고 문헌

[1] K. Numata, C. Sakaki, and S. Yamanaka, "Synthesis and characterization of layer

structured solid solutions in the system of $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ ", *Solid State Ionics*, Vol. 117, p. 257, 1999.

[2] Z. Lu, L. Y. Beaulieu, R. A. Donaberger, C. L. Thomas, and J. R. Dahn, "Synthesis, structure, and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ ", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, p. A778, 2002.

[3] Z. Lu and J. R. Dahn, "Understanding the anomalous capacity of $\text{Li}[\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ cells using in situ X-ray diffraction and electrochemical studies", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, p. A815, 2002.

[4] Z. Lu, and J. R. Dahn, "Structure and electrochemistry of layered $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ ", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, p. A1454, 2002.

[5] Y. J. Park, M. G. Kim, Y.-S. Hong, X. Wu, K. S. Ryu, and S. H. Chang, "Electrochemical behaviour of Li intercalation processes into a $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ cathode", *Solid State Commun.*, Vol. 127, p. 509, 2003.

[6] Y. J. Park, Y.-S. Hong, X. Wu, M. G. Kim, K. S. Ryu, and S. H. Chang, "Synthesis and electrochemical characteristics of $\text{Li}[\text{Co}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ compounds", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 151, No. 5, p. A720, 2004.

[7] Y. J. Park, Y.-S. Hong, X. Wu, K. S. Ryu, and S. H. Chang, "Structural investigation and electrochemical behaviour of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ compounds by a simple combustion method", *J. Power Sources*, Vol. 129, p. 288, 2004.

[8] Y.-S. Hong, Y. J. Park, K. S. Ryu, S. H. Chang, and Y.-J. Shin, "Structural and electrochemical properties of $(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.20}\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.60}]\text{O}_2-x\text{Li}[\text{Co}_{0.50}\text{Li}_{0.167}\text{Mn}_{0.333}]\text{O}_2$ for lithium secondary batteries", *J. Power Sources*, Vol. 147, p. 214, 2005.

[9] Y.-S. Hong, Y. J. Park, K. S. Ryu, S. H. Chang, and M. G. Kim, "Synthesis and electrochemical properties of nanocrystalline $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1-2x/3)}\text{Mn}_{(2-x/3)}]\text{O}_2$ prepared by a simple combustion method", *J. Mater. Chem.*, Vol. 14, p. 1424, 2004.

- [10] A. D. Robertson and P. G. Bruce, "Mechanism of electrochemical activity in Li_2MnO_3 ", *Chem. Mater.*, Vol. 15, p. 1984, 2003.
- [11] 박용준, "Li[Co_{0.50}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O₂ 양극물질의 고율 충방전 특성", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 8호, p. 737, 2006.
- [12] G. T.-K. Fey, C.-Z. Lu, and T. P. Kumar, "Preparation and electrochemical properties of high-voltage cathode materials", $\text{LiM}_y\text{Ni}_{0.5-y}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (M=Fe, Cu, Al, Mg; $y=0.0 - 0.4$), *J. Power Sources*, Vol. 115, p. 332, 2003.