

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

권익현 · 송명엽<sup>†</sup>

전북대학교 신소재공학부 공학연구원공업기술연구센터  
(2005년 1월 26일 접수; 2005년 3월 15일 승인)

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

Ikhyun Kwon and Myoungyup Song<sup>†</sup>

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

(Received January 26, 2005; Accepted March 15, 2005)

#### 초 록

산소분위기, 750°C에서 36 h 동안 하소함으로써 연소법에 의해  $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , and  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $0.000 \leq y \leq 0.100$ )를 합성하였다. 각 시료에 대해 XRD 분석, FE-SEM 관찰, 싸이클 수에 따른 방전 용량의 변화 조사가 행해졌다.  $\text{LiNi}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ , and  $\text{Ti}$ ) 조성이 여러 조성 중에서 대체로 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. 결정성과 cation mixing의 평가에서 Zn을 치환한 경우 결정성이 나쁘게 나타났고 Ti를 치환한 경우 cation mixing이 크게 나타났으며, Al을 치환한 경우 결정성이 좋고 cation mixing이 적게 나타났다. Al을 치환한 경우 싸이클 특성이 개선되었다.

#### ABSTRACT

$\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , and  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $0.000 \leq y \leq 0.100$ ) were synthesized by the combustion method by calcining in  $\text{O}_2$  stream at 750°C for 36 h. XRD analyses, observation by FE-SEM and measurement of the variation of discharge capacity with the number of cycles were carried out. The composition  $\text{LiNi}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , and  $\text{Ti}^{4+}$ ) of all the compositions showed relatively good electrochemical properties.  $\text{LiNi}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$  exhibited poor crystallinity and  $\text{LiNi}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$  showed the cation mixing of large fraction.  $\text{LiNi}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$  with improved cycling performance showed good crystallinity and the cation mixing of small fraction.

**Key words:** Combustion method, Discharge capacity, Cycling performance, Crystallinity, Cation mixing

#### 1. 서 론

리튬 전지의 응용을 위해 리튬 이온이 층간 삽입 가능한 재료로 연구되어온 물질로는 금속 칼코겐화합물( $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{NbSe}_3$ )과 전이금속 산화물( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 등이 있다. 이들 중 리튬 이온 전지의 양극재료로는 금속 칼코겐화합물보다 비교적 작동 전압(~4 V)이 높은  $\text{LiCoO}_2$ ,<sup>1-6)</sup>  $\text{LiNiO}_2$ ,<sup>7-9)</sup>  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ <sup>10-21)</sup>이 최근에 활발히 연구되고 있다.

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 는 스피넬(spinel)구조를 가지고 있으며 3차원적인 통로를 형성하여 리튬 이온이 이동할 수 있는 공간을 제공해 준다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 이론용량이 148 mAh/g으로 코발트나 니켈 산화물보다는 낮지만 리튬이 추출 될 때의

전압은 4 V 정도로 높고 다른 양극재료보다 가격이 싸며, 합성이 용이하고 환경문제를 감소시키는 장점이 있다.<sup>22)</sup> 스피넬구조는 금속이온의 75%가 산소층 사이에 교대로 위치하고, 나머지 25%의 이온이 또 다른 층에 존재하여 구조에 큰 결합에너지를 제공하여 주므로, 리튬의 층간삽입 도중 산소이온의 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  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 나  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  같은 층상구조보다 더 안정하다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 3 V와 4 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ 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.

$\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ 는 리튬과 전이금속 양이온(코발트 또는 니켈)이 산소 이온들로 입방 조밀 배열되어 있는 팔면체 자리에 교대로 위치하는 층상구조를 하고 있다.  $\text{LiCoO}_2$

<sup>†</sup>Corresponding author : Myoungyup Song  
E-mail : songmy@chonbuk.ac.kr  
Tel : +82-63-270-2379 Fax : +82-63-270-2386

는 합성이 비교적 쉬운 것으로 알려져 있고 이미 상용화 되어 있으나, Co의 가격이 비싸고 독성을 가진다는 단점이 있다. 반면에  $\text{LiNiO}_2$ 는 합성 시에 Li와 Ni의 구조적 무질서화(disordering)로 인하여 이상적인 구조를 갖는 물질의 제조가 어려운 것으로 알려져 있다. 또한,  $\text{LiCoO}_2$ 는 이론용량이 274 mAh/g이지만 리튬 이온이 약  $0.5 \text{ Li}^+/\text{mol}$  이상 추출되었을 경우에는 구조적 제한 때문에 가역적인 리튬의 충전/추출된 양이 적어서 실제 최대 용량은 150 mAh/g 정도이다.<sup>23,24)</sup> 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 격자산소가 탈리되는 문제점을 가지고 있다.

전술한 바와 같이  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 는 전극특성은 우수하나 원재료의 가격이 비싸고  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 는 재료의 합성에 어려움이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 상술한 두 가지 산화물에 제2의 전이금속이온을 도핑(doping)한 고용체 재료인  $\text{LiMM}'\text{O}_2$  ( $\text{M}, \text{M}'=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}, \text{W}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb}, \dots$ )을 많은 사람들이 연구하고 있다.

또한 지금까지의 많은 연구들은 Ni의 치환량의 범위가  $x=0.0-0.9$ 로 0부터 큰 값까지였는데, 여러 결과들의 검토 결과 치환원소가 Co 이외의 경우는 대략  $x=0.025$ 보다 큰 경우 충·방전 용량이 급격히 감소하였다. 따라서 본 연구에서는 지금까지의 연구에서의 치환량 보다 훨씬 적은  $x=0.000-0.100$  조성을 선택하였다.

본 연구에서는 연소법에 의하여 적은 치환량( $y=0.000-0.100$ )의  $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , and  $\text{Ti}^{4+}$ )를 합성하고 그들의 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

$\text{LiNiO}_2$ 를 온도와 시간을 변수로 하여 연소법으로 합성한 후 물성 및 전기화학적 특성을 분석한 결과  $750^\circ\text{C}$ 에서 36 h 동안 하소한 경우가 가장 우수한 특성을 나타내었다.<sup>25)</sup> 따라서  $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Al}$ , and  $\text{Ti}$ ,  $y=0.000, 0.005, 0.010, 0.025, 0.050$ , and  $0.100$ ) 시료는 위의 조건으로 합성하였다.

$\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Al}$ , and  $\text{Ti}$ ,  $y=0.000, 0.005, 0.010, 0.025, 0.050$ , and  $0.100$ )를 합성하기 위하여, 출발 물질인 질산염( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ )과, 그 반응열이 미세한 분말 생성에 도움이 되는 열을 공급해주는 urea 등을 각각의 조성에 따라 정량하여 교반기 내에서 균일하게 혼합하였다. 혼합된 액상의 시료를  $400^\circ\text{C}$ 에서 전처리하여 분말을 생성시켰고,  $750^\circ\text{C}$ 에서 36 h 동안 하소하였다. 승온속도는  $100^\circ\text{C/h}$  정도로 하였으며, 냉각속도는  $100^\circ\text{C/h}$  정도로 하

였다.

합성한 양극 산화물의 결정 구조 분석을 위해서 X-선 회절 패턴(pattern)은 X-선 회절기(Rigaku III/A type)에서 Cu-K $\alpha$ 선을 사용하여 주사 속도  $8^\circ/\text{min}$ , 회절각범위  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 에서 얻었다. 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 사용하여 시료 입자의 형태 및 크기를 관찰하였다. EPMA(Electron Probe Micro Analysis, 전자빔 미세분석)을 통하여 시료 내에 형성된 미세상을 분석하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위한 셀은 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%, 5%의 무게비로 혼합한 후 알루미늄 포일(Al foil)에 도포하여 제작하였다. 음극으로는 리튬 포일(Li foil)을 사용하였으며, 분리막(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 1 M  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아 있는 전해질을 사용하였다.

전기화학적 특성을 조사하기 위하여 정전류 측정 시스템(galvanostatic measurement system)을 사용하였다. 정전류 측정 시스템을 이용한 전지의 충·방전 실험은 상온에서 0.1C의 전류밀도로 전류를 흘려주면서 2.7-4.4 V의 전압 영역에서 측정하였다. 양극 산화물의 혼합물 조성에 따른 리튬의 삽입·추출 반응으로 인하여 나타나는 충·방전 곡선의 변화를 조사하였고, 합성한 각 시편에 대해 충·방전 사이클 수에 따른 방전 용량의 변화를 조사하였다.

위 실험의 전반적인 과정은 Fig. 1에 나타내었다.

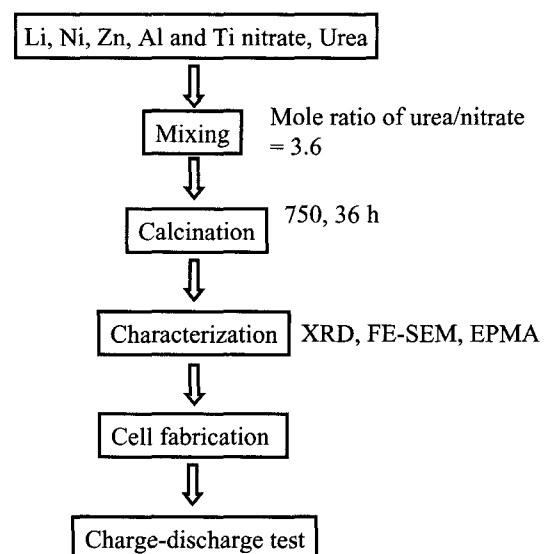


Fig. 1. Experimental procedure for the  $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  electrode prepared by the combustion method.

3. 결과 및 고찰

연소법으로 합성한  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$  ( $0.000 \leq y \leq 0.100$ )의 XRD pattern을 얻었다.  $y=0.005, 0.010, 0.025$  조성은  $\text{LiNiO}_2$  시료와 비교하여 차이를 보이지 않았으며 불순물 역시 보이지 않아서  $R\bar{3}m$  구조를 형성하였음을 알 수 있었다. 그러나  $y=0.050$  조성에서는  $\text{Li}_2\text{ZnO}_2$  불순물이 관찰되었으며  $y=0.100$  조성에서는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{Li}_2\text{ZnO}_2$  불순물이 관

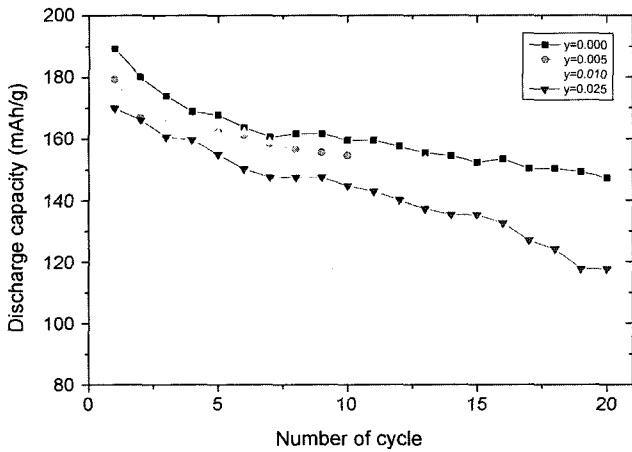


Fig. 2. Variations of the discharge capacity with the number of cycles for  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.025$ ) synthesized by the combustion method.

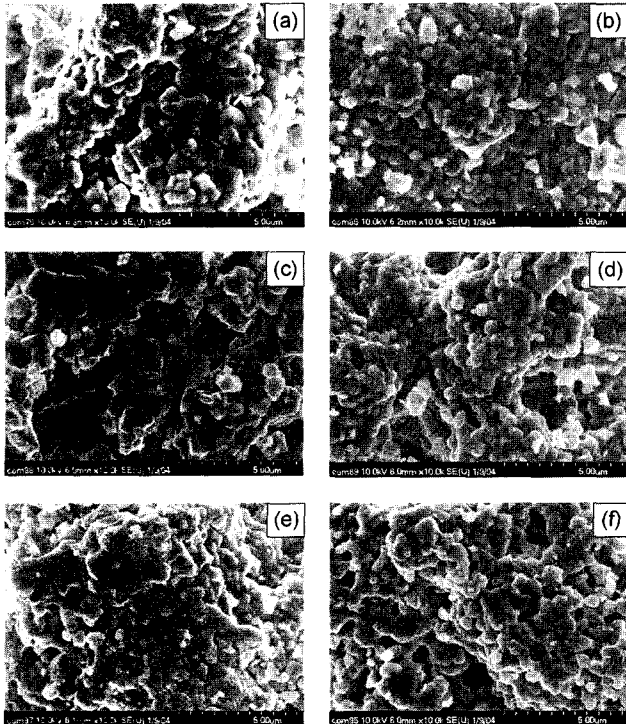


Fig. 3. FE-SEM photographs of  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.100$ ) synthesized by the combustion method.

찰되어  $\text{LiNiO}_2$ 에서 Ni에 치환 가능한 Zn의 양은 0.050 미만이라 사료된다.

연소법으로 합성한  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$  ( $0.000 \leq y \leq 0.100$ )의 전계 방출 주사 전자현미경 사진을 얻었다. Zn가 치환된 모든 조성에서 구형입자들이 엉겨 붙어 있음을 볼 수 있으며 치환량  $y=0.010, 0.050$ 에서는 입경이 다른 조성의 입자들에 비해서 다소 컸다.

Fig. 2는 연소법으로 합성한  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$  ( $0.000 \leq y \leq 0.025$ )의 사이클 수 증가에 따른 방전용량의 변화를 보여 준다. 초기방전용량은 치환량 증가에 따라 각각 189.3, 179.3, 176.1 그리고 169.9 mAh/g으로 감소하였다.  $y=0.005$ 와 0.010 조성은 사이클 수 증가에 따른 방전용량 변화가 유사하여 치환량 변화에 따른 큰 차이를 보이지 않았다.  $y=0.025$  조성은 사이클 증가에 따른 방전용량 감소비율이 다른 조성에 비해서 커서 사이클 특성이 열악하였다.

연소법으로 합성한  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$  ( $0.000 \leq y \leq 0.100$ )의 XRD pattern을 얻었다. Al 치환에 의한 구조변형이나 불순물은 관찰되지 않았다. 이는 Al이 비천이금속으로 전자가 3+로 고정되므로 Li site에 Al이 들어가는 일이 어려워지기 때문이라 생각된다.

Fig. 3은 연소법으로 합성한  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$  ( $0.000 \leq y \leq 0.100$ )의 전계 방출 주사 전자현미경 사진이다.  $\text{LiNiO}_2$  시료와 비교하여 Al 치환량 증가에 따른 입자의 크기나 형상변화는 관찰되지 않았다.  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$  시료들은 구형의 입자로 크기가 균일하였다.

Fig. 4는 연소법으로 합성한  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$  ( $0.000 \leq y \leq 0.100$ )의 사이클 수 증가에 따른 방전용량의 변화를 보여준다. 초기 방전용량은 각각 치환량 증가에 따라 189.3, 172.2, 162.1, 126.8, 154.0 그리고 123.9 mAh/g으로, 점차 감소하다가  $y=0.050$  조성에서 증가하였으며  $y=0.100$  조성에서

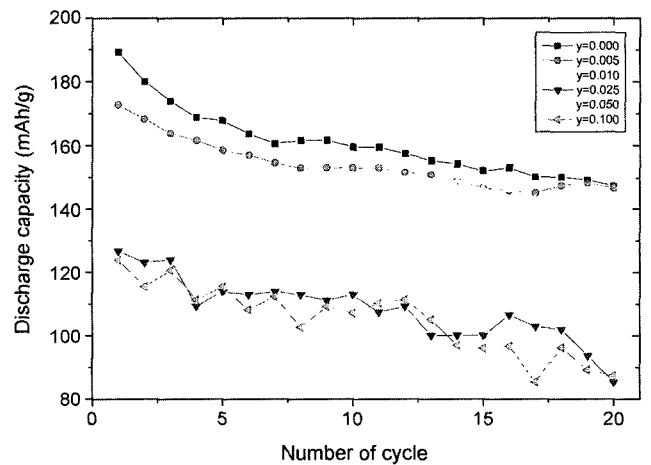


Fig. 4. Variations of the discharge capacity with the number of cycles for  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.100$ ) synthesized by the combustion method.

다시 감소하였다.

대체적으로 치환량 증가에 따라 초기 방전용량은 감소하였다. 방전용량은 모든 사이클 수에서  $y=0.000$ ,  $y=0.005$ ,  $y=0.010$ 의 내림차순으로 낮았으나 사이클 수에 따른 용량감소 비율은  $y=0.010$  조성에서 가장 적어서  $y=0.010$  조성이 사이클 특성이 가장 우수하였다.  $y=0.025$ ,  $0.050$  그리고  $0.100$  조성은 방전용량이 낮고 사이클 수 증가에 따른 방전용량 값이 불안정하여 전기화학적 특성이 우수하지 못했다.

연소법으로 합성한  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$  ( $0.000 \leq y \leq 0.050$ )의 XRD pattern을 얻었다. 모든 조성에서 불순물은 관찰되지 않았으며  $R\bar{3}m$  구조를 보여주었다. Cation mixing의 기준이 되는  $I_{003}/I_{004}$  값은 Ti 치환량 증가에 따라 각각 1.19, 0.99, 0.97, 0.96 그리고 0.85로 점차 감소하여 Ti 치환량 증가에 따라 cation mixing이 커짐을 알 수 있다.

연소법으로 합성한  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$  ( $0.000 \leq y \leq 0.050$ )의 전자현미경 사진을 얻었다.  $\text{LiNiO}_2$  시료는 균일한 구형입자임에 반하여  $y=0.005$  조성은 모서리가 있는 각형 결정립이었다.  $y=0.010$  조성은 크고 작은 입자들이 섞여 있고 큰 입자들은  $y=0.005$  조성에서 보였던 각형 결정립이며 작은 입자들은 구형입자이었다.  $y=0.025$  조성은 대부분이 구형의 작은 입자이며 간혹 각형의 큰 입자들이 관찰된다.  $y=0.050$  조성은 여러조성 중에서 가장 작은 구형 입자로 구성되어 있다. Ti 치환량 증가에 따라 각형 입자들은 감소하며 구형의 입자들이 생기기 시작하여 작은 구형의 입자들만 남게된다.

Fig. 5는 연소법으로 합성한  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$  ( $0.000 \leq y \leq 0.050$ )의 사이클 수에 따른 방전용량 변화를 보여준다. 초기방전용량은 Ti 치환량 증가에 따라 각각 189.3, 188.1, 185.5, 113.9 그리고 68.9 mAh/g으로 감소하였다.  $y=0.005$  조성은 Ti가 치환된 조성 중에서 초기 방전용량은 최대이나

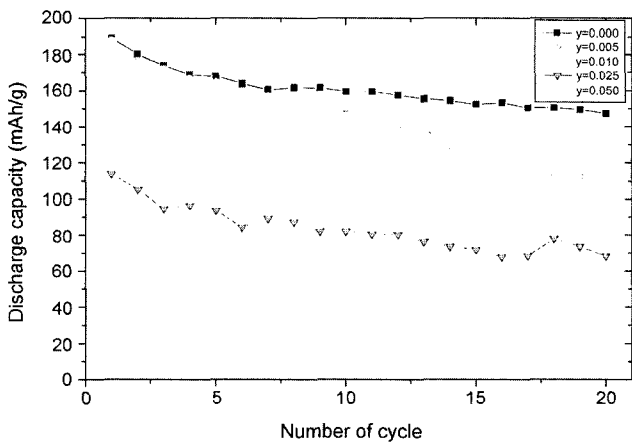


Fig. 5. Variations of the discharge capacity with the number of cycles for  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.050$ ) synthesized by the combustion method.

$n=5$  사이클 부터는  $y=0.010$  조성보다 낮은 방전용량을 나타내다가  $n=14$  사이클 부터는 급격한 방전용량 감소를 보였다.  $y=0.025$  조성은 이보다 적은 치환량의 조성에 비해서 급격한 초기 방전용량 감소를 보였으며, 이는 0.025 이상의 Ti 치환량은 XRD pattern상에서 불순물을 보이지 않는다 하더라도 전기화학적 특성에는 치명적인 영향을 준다는 것을 보여준다.  $y=0.050$  조성에서는 초기 방전용량이 가장 낮았으며 모든 사이클 수에서 방전용량이 낮았다.

$\text{LiNi}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ , and  $\text{Ti}$ ) 조성이 여러 조성 중에서 대체로 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다.

Fig. 6은 연소법으로 합성한  $\text{LiNi}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ , and  $\text{Ti}$ )의 XRD pattern을 보여준다.  $\text{M}=\text{Ni}$  시료는  $R\bar{3}m$  구조를 보여주었다.  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ , 그리고  $\text{Ti}$ 가 치환된 경

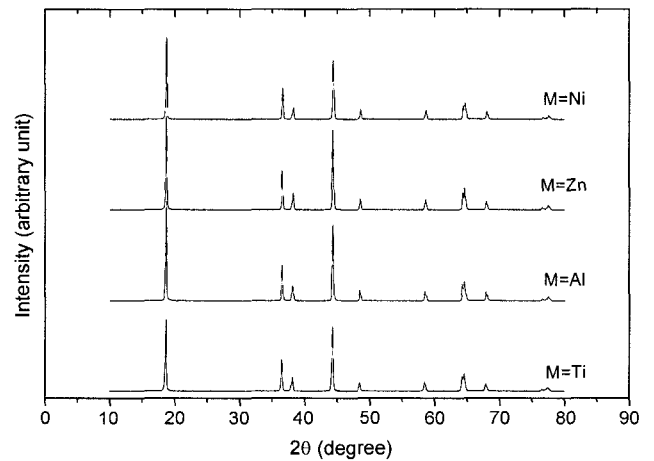


Fig. 6. XRD patterns of  $\text{LiNi}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ , and  $\text{Ti}$ ).

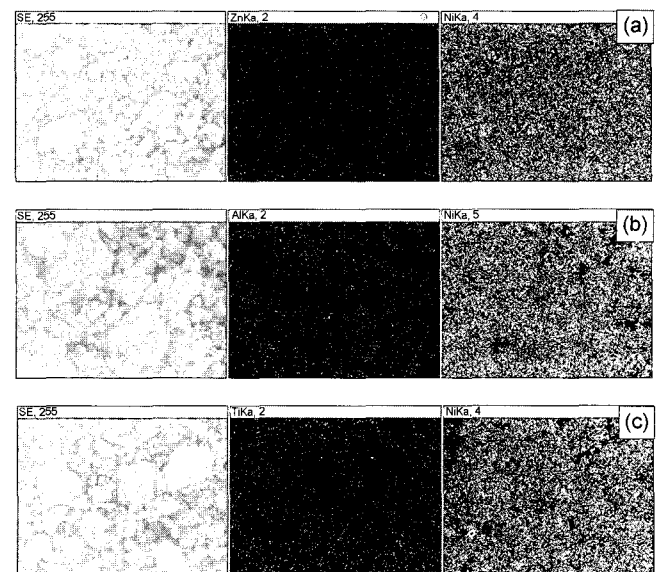


Fig. 7. X-ray mapping by EPMA for  $\text{LiNi}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_2$  ( $\text{M} =$  (a)  $\text{Zn}$ , (b)  $\text{Al}$ , and (c)  $\text{Ti}$ ).

우에도  $R\bar{3}m$  구조를 보여주었으며 불순물은 관찰되지 않았다. 일반적인  $R\bar{3}m$  구조의 결정성 평가의 방법으로 사용되는 (006)/(102)와 (108)/(110) peak의 분리는  $M=Zn$ 을 제외한  $M=Ni, Al, Ti$  시료에서 확인되었다. 그리고 cation mixing의 정도는  $I_{003}/I_{104}$  값이 클수록 작다고 알려져 있는데  $M=Ni, Al, Zn, Ti$ 에서  $I_{003}/I_{104}$  값은 각각 1.18, 1.11, 1.07, 그리고 0.97이었다.

Fig. 7은 연소법으로 합성한  $LiNi_{0.99}M_{0.01}O_2$  ( $M=Zn, Al, \text{ and } Ti$ ) 시료를 EPMA에 의해서 X-ray mapping한 결과를 보여준다. 왼쪽부터 각각  $\times 500$ 에서의 SEM image, Zn 혹은 Al 혹은 Ti의 분포, 그리고 Ni의 분포를 보여준다. Ni 기지내에 Zn, Al, Ti 원소들이 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.  $LiNi_{0.99}M_{0.01}O_2$ 의 XRD pattern으로부터 불순물 peak는 관찰되지 않았으며  $R\bar{3}m$  구조를 확인할 수 있었기 때문에 각 원소들은 합성물 격자내에 균일하게 치환되어 있다고 생각할 수 있다.

Fig. 8은 연소법으로 합성한  $LiNi_{0.99}M_{0.01}O_2$  ( $M=Ni, Zn, Al, \text{ and } Ti$ )의 사이클 수에 따른 방전용량의 변화를 보여준다. 초기방전용량은  $LiNiO_2$  시료가 189.3 mAh/g으로 가장 높았으며 Ti, Zn, 그리고 Al을 치환한 순서로 각각 185.5, 176.1, 그리고 162.1 mAh/g으로 감소하였다.  $LiNiO_2$  시료는 모든 사이클 수에서 방전용량이 가장 높았다.  $M=Ti$ 인 시료는 Zn 또는 Al을 치환한 경우보다 초기방전용량은 높았으나 사이클 수 13번째부터는 다른 시료보다 방전용량이 작아져 사이클 특성이 가장 나빴다.  $M=Al$  시료는 초기방전용량은 가장 낮았으나 사이클 수 증가에 따른 방전용량 감소율이 다른 시료보다 작아서 사이클 특성은 가장 우수하였다. 방전용량 대 사이클 수 곡선의 기울기로 판단하건데 사이클 수를 20회 이상(약 40회 정도) 증가시키면  $LiNiO_2$  보다 Al로 치환한 경우의 방전용량이 더 클 것으로 예상된다. Ni 대신에 Zn, Al, Ti를 치환한

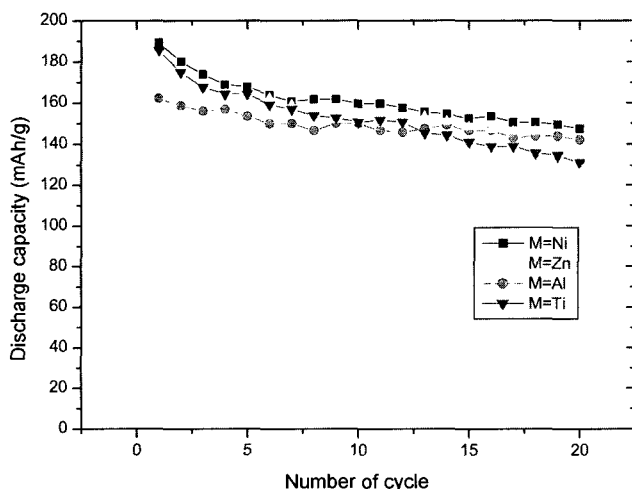


Fig. 8. Variations of discharge capacity with number of cycles for  $LiNi_{0.99}M_{0.01}O_2$  ( $M=Ni, Zn, Al, \text{ and } Ti$ ).

경우의 결정성과 cation mixing의 평가에서 Zn을 치환한 경우 결정성이 나쁘게 나타났고 Ti를 치환한 경우 cation mixing이 크게 나타났으며, Al을 치환한 경우 결정성이 좋고 cation mixing이 적게 나타났다. Al을 치환한 경우 사이클 특성이 개선되었다.

#### 4. 결 론

산소분위기, 750°C에서 36 h 동안 하소함으로써 연소법에 의해  $LiNi_{1-y}M_yO_2$  ( $M=Zn^{2+}, Al^{3+}, \text{ and } Ti^{4+}, 0.000 \leq y \leq 0.100$ )를 합성하였다. 합성된 시료들은 불순물을 포함하지 않았으며  $R\bar{3}m$  구조를 가지고 있었다.  $LiNi_{0.99}M_{0.01}O_2$  ( $M=Zn, Al, \text{ and } Ti$ ) 조성이 여러 조성 중에서 대체로 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. 초기방전용량은  $LiNiO_2$  조성이 189.3 mAh/g으로 가장 컸으며 Ni 대신에 Ti, Zn 그리고 Al을 치환한 순서로 각각 185.5, 176.1, 그리고 162.1 mAh/g으로서 감소하였다. 결정성과 cation mixing의 평가에서 Zn을 치환한 경우 결정성이 나쁘게 나타났고 Ti를 치환한 경우 cation mixing이 크게 나타났으며, Al을 치환한 경우 결정성이 좋고 cation mixing이 적게 나타났다. Al을 치환한 경우 사이클 특성이 개선되었다.

#### 감사의 글

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

#### REFERENCES

1. T. Ohzuku and A. Ueda, "Solid-State Redox Reactions of  $LiCoO_2$  ( $R\bar{3}m$ ) for Four-Volt Secondary Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **141** 2972-77 (1991).
2. J. N. Reimer and J. R. Dahn, "Electrochemical and in Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in  $Li_xCoO_2$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **139** 2091-96 (1992).
3. M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tominaga, and H. Noguchi, "Synthesis of  $LiCoO_2$  from Cobalt-Organic Acid Complexes and Its Electrode Behaviour in a Lithium Secondary Battery," *J. Power Sources*, **40** 347-53 (1992).
4. K. Ozawa, "Lithium-Ion Rechargeable Batteries with  $LiCoO_2$  and Carbon Electrodes: The  $LiCoO_2/C$  System," *Solid State Ionics*, **69** 212-21 (1994).
5. H. Rim, S. G. Kang, S. H. Chang, and M. Y. Song, "A Study on the Synthesis and the Electrochemical Properties of  $LiNi_{1-y}Co_yO_2$  from  $Li_2CO_3$ ,  $NiCO_3$ , and  $CoCO_3$ ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [6] 515-21 (2001).
6. M. Y. Song, H. Rim, E. Y. Bang, S. G. Kang, and S. H. Chang, "Synthesis of Cathode Materials  $LiNi_{1-y}Co_yO_2$  from Various Starting Materials and Their Electrochemical Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [6] 507-12 (2003).

7. J. R. Dahn, U. von Sacken, M. R. Jukow, and H. Al-Janaby, "Rechargeable  $\text{LiNiO}_2$ /Carbon Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **138** 2207-11 (1991).
8. J. M. Tarascon, D. Guyomard, and G. L. Baker, "An Update of the Li Metal-Free Rechargeable Battery Based on  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  Cathodes and Carbon Anodes," *J. Power Sources*, **44** 689-700 (1993).
9. M. Y. Song and R. Lee, "Synthesis by Sol-Gel Method and Electrochemical Properties of  $\text{LiNiO}_2$  Cathode Material for Lithium Secondary Battery," *J. Power Sources*, **111** [1] 97-103 (2002).
10. M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, "Lithium Insertion into Manganese Spinel," *Mat. Res. Bull.*, **18** 461-72 (1983).
11. M. M. Thackeray, P. J. Johnson, and L. A. de Picciotto, "Electrochemical Extraction of Lithium from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ," *Mat. Res. Bull.*, **19** 179-87 (1984).
12. A. Momchilov, V. Manev, and A. Nassalevska, "Rechargeable Lithium Battery with Spinel-Related  $\text{MnO}_2$  II. Optimization of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Synthesis Conditions," *J. Power Sources*, **41** 305-14 (1993).
13. T. Ohzuku, M. Kitagawa, and T. Hirai, "Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell (III) X-Ray Diffractational Study on the Reduction of Spinel-Related Manganese Dioxide," *J. Electrochem. Soc.*, **137** 769-74 (1990).
14. G. Pistoia and G. Wang, "Aspects of the  $\text{Li}^+$  Insertion into  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  for  $0 < x < 1$ ," *Solid State Ionics*, **66** 135-42 (1993).
15. A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma, and M. Tanaka, "Synthesis and Structural Aspects of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a Cathode for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142** 2149-55 (1995).
16. Y. Gao and J. R. Dahn, "Synthesis and Characterization of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  for Li-Ion Battery Applications," *J. Electrochem. Soc.*, **143** 100-13 (1996).
17. Y. Xia and M. Yoshia, "An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds," *J. Electrochem. Soc.*, **143** 825-33 (1996).
18. Z. Jiang and K. M. Abraham, "Preparation and Electrochemical Characterization of Micron-Sized Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **143** 1591-97 (1996).
19. D. H. Jang, Y. J. Shin, and S. M. Oh, "Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **143** 2204-10 (1996).
20. D. S. Ahn and M. Y. Song, "Variations of the Electrochemical Properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with Synthesis Conditions," *J. Electrochem. Soc.*, **147** [3] 874-79 (2002).
21. 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," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [5] 401-04 (2003).
22. T. Ohzuku and A. Ueda, "Why Transition Metal (di) Oxides are the Most Attractive Materials for Batteries," *Solid State Ionics*, **69** 201-11 (1994).
23. K. Brandt, "Historical Development of Secondary Lithium Batteries," *Solid State Ionics*, **69** 173-83 (1994).
24. B. Scrosati, "Lithium Rocking Chair Batteries: An Old Concept?," *J. Electrochem. Soc.*, **139** 2776-80 (1992).
25. I. H. Kwon, "A Study on the Synthesis and the Electrochemical Properties of Cathode Materials  $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ , and  $\text{Fe}$ ) by the Combustion Method for Lithium Secondary Battery," Ph D. Thesis, Chonbuk National University, 2005.