

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

김훈옥*, 윤순도**, 이재천**, 박혜령**, 박찬기*, 송명엽*[†]

* 전북대학교 신소재공학부 부설 공학연구원자동차신기술연구센터,
**전남대학교 응용화학부

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

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

*Division of Advanced Materials Engineering, Automobile Hi-Technology Research Center, Engineering Research Institute, Chonbuk National University, 664-14 1ga Deogjindong Deogjingu Jeonju Chonbuk, 561-756, Korea

**Division of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 300 Yongbongdong Bukgu Gwangju, 500-757, Korea

ABSTRACT

By calcining at 750 °C for 30 h in O₂ stream after milling, $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ (y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, and 0.1) were synthesized and their electrochemical properties were investigated. All the samples had the R $\bar{3}m$ structure. In addition, they contained LiInO_2 phase and the intensities of the peaks for the LiInO_2 phase increased as the value of y increased. The sample with y = 0.01 had the largest first discharge capacity (140.2 mAh/g), but the sample with y = 0.005 had a better cycling performance. The samples with y \geq 0.025 had a bad cycling performance irrespective of the first discharge capacity. The sample with y = 0.005 had the largest value of I₀₀₃/I₁₀₄ and the smallest value of R-factor. Among all the samples, $\text{LiNi}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{O}_2$ had the best electrochemical properties. This sample had a smaller first discharge capacity than LiNiO_2 , but it showed a better cycling performance than LiNiO_2 .

주요기술용어 : Milling(기계적 혼합), Solid-state reaction method(고상법), $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$, Electrochemical properties(전기화학적 특성), I₀₀₃/I₁₀₄, R-factor.

1. 서 론

LiCoO_2 ^{1,2)}, LiNiO_2 ^{3,4)}, 그리고 LiMn_2O_4 ^{5,6)} 같은 리튬전이금속 산화물은 재충전이 가능한 리튬전지에서 양극물질로 연구되어져 왔다. CoO_2 는 큰 diffusivity와 높은 작동전압 때문에 유용가능한

[†]Corresponding author : songmy@chonbuk.ac.kr

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 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+} 이 온은 충전과 방전동안 Li^+ 의 움직임을 방해한다^{9,10)}. 이러한 단점을 극복하기 위해 Ni대신 Co, Al, Fe, Ti같은 물질을 부분적으로 치환하는 연구가 진행되어져 왔다.

Gao등은¹¹⁾ $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y/2\text{Mg}_{y/2}\text{O}_2$ 를 합성하였으며 안정성을 증명하였고, Amine등은¹²⁾ $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Cu}$, Al and Ti)를 고상법으로 합성하였으며 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 는 높은 방전용량과 좋은 사이클성능을 보여주었다.

본 연구에서는 기계적혼합과 고상법에 의해 $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05$ and 0.1)를 합성하고 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

$\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ ($y=0.005, 0.01, 0.025, 0.05$ 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%), 그리고 In_2O_3 (Aldrich, 순도 99.99%)를 사용하였으며, 기계적 혼합을 위해 SPEX mill로 습식밀링을 하였다. milling은 30분 milling 후 30분 휴지시간을 두었으며 다시 30분 동안 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 위에서 magnetic stirrer를 사용하여 약 48시간동안 건조시켰으며 건조시킨 시료는 450 °C에서 5시간동안 preheating 후 pellet을

만들었다. LiNiO_2 합성을 위한 최적의 하소온도와 시간은 각각 750 °C와 30 h으로 조사되었다¹³⁾. $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ 합성을 위하여 이 하소온도와 시간을 사용하였다. 합성에 대한 간략한 도해를 Fig. 1에 나타내었다.

전기화학적 특성을 측정하기 위해 cell은 Ar가스가 채워져 있는 건조 상자에서 제작 하였다. 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 리튬 포일(Li foil)을 사용하였으며, 분리막(separator)은 유리필터(glass-filter; Whatman GF/F)를 사용하였다.

그리고 전해질은 EC(ethylene carbonate)와

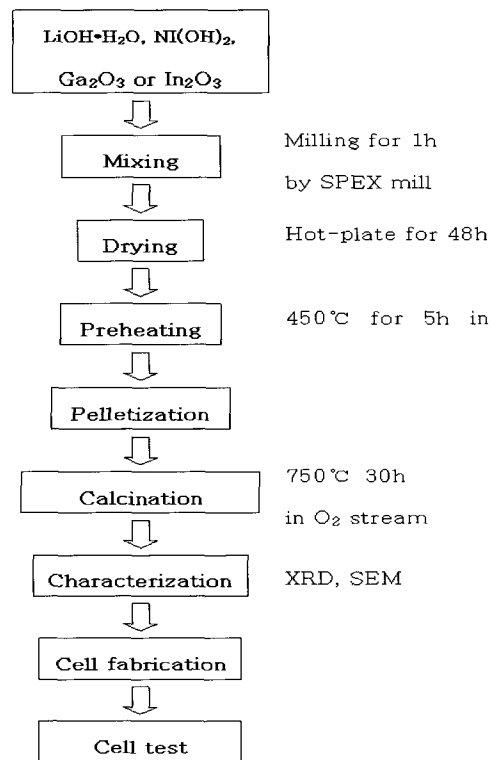


Fig. 1 Experimental procedure for $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ electrode prepared by solid-state reaction method after milling

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

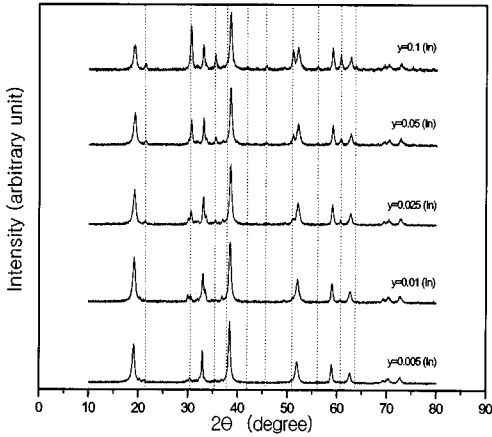


Fig. 2 XRD patterns of the dried mixtures of $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and In_2O_3 after milling for 1 h (Dot lines indicate In_2O_3 peak)

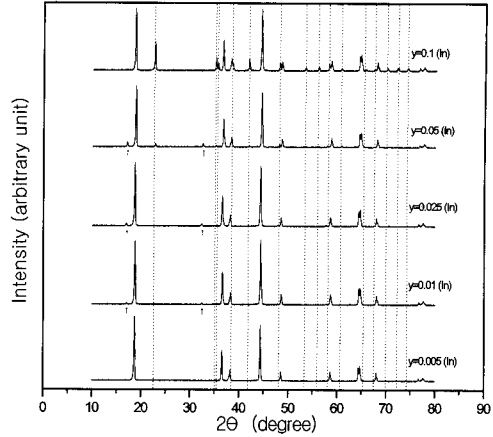


Fig. 3 XRD patterns of $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05$ and 0.1) calcined at $750\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 h (Dot lines indicate LiInO_2 peak and \uparrow indicate unknown peak)

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 0.1 C-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 In_2O_3 를 1시간 밀링 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° , 52.1° 그리고 60.72° 에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ peak가 관찰되었으며, 약 21.50° , 30.58° , 35.47° , 37.69° , 41.85° , 45.69° , 51.04° , 55.99° , 60.68° , 63.68° 에서 In_2O_3 peak가 관찰되었다.

Fig. 3는 1시간 밀링 후 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30시간동안 산소를 흘려주어 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ 의 X-선 회절 pattern이다. 모든 시료들은 $R\bar{3}m$ 구조의 pattern을 보여주고 있을 뿐 아니라 LiInO_2 역시

관찰되었다. 또한 In의 치환량이 증가함에 따라 LiInO_2 peak가 커지는 것을 관찰할 수 있었다. In의 치환량이 $y = 0.05$ 이하에서 알려지지 않은 피크(약 17.1° , 32.5°)가 관찰되었으나, $y = 0.1$ 에서는 관찰되지 않았다.

Fig. 4는 In이 $y = 0.05, 0.1$ 그리고 0.2 치환된 $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ 시료의 X-선 회절 pattern이다. Fig.

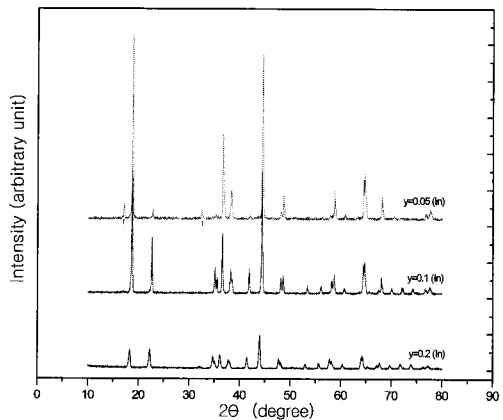


Fig. 4 XRD patterns of $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ ($y = 0.05, 0.1$ and 0.2) calcined at $750\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 h(\uparrow indicate unknown peak)

3와 4의 X-선 회절 pattern으로부터 계산한 a, c, 003 peak와 104 peak의 세기의 비 I_{003}/I_{104} , R-factor 그리고 unit cell volume을 Table 1에 정리하였다.

In이 $y = 0.1$ 과 $y = 0.2$ 치환된 경우 $y = 0.05$ 이하에서 치환 시 발견되었던 알려지지 않은 peak가 관찰되지 않았다. 또한 치환량이 증가함에 따라 회절 peak의 세기 감소가 두드러졌다. Ohzuku 등¹⁴⁾은 LiNiO_2 에서 108과 110 peak 간 쪼개짐에 따른 전기화학적 특성을 언급하였다. Delmas 등¹⁵⁾은 LiNiO_2 에서 006과 102와 108과 110 peak 간 쪼개짐에 따른 결정성을 언급하였으며 $I_{108}/I_{110} \approx 0.9$ 일때 가장 좋은 전기화학적 특성을 갖는다고 보고하였다. 뿐만 아니라 LiNiO_2 에 Al을 치환 시 Ni^{3+} 와 Al^{3+} 의 이온반경의 차이로 인해 11ℓ 회절선이 넓어지는 것을 보고하였는데, 본 연구에서는 In의 치환량과 상관없이 쪼개짐이 구분되나 회절선의 변화는 관찰되지 않았다. 또한 LiNiO_2 에 In의 치환량이 증가함에 따라 R-factor값은 증가하는 경향을 보여주나 In이 $y = 0.025$ 치환된 경우 경향성에서 벗어나는 결과를 보여주며, 치환량에 따른 I_{003}/I_{104} 비와는 관련이 적었다. 선행된 연구¹⁶⁾와 위의 결과에서 같은 IIIA족인 Al과 Ga를 LiNiO_2 에 치환하면 Al과 Ga는 Ni자리에 치환되며 이들은 그들간 이온반경의 차이에 의해 특정 회절선이 넓어지며 피크의 분리가 일어나나, In의 경우 특정 회절선이 넓어지거나 피크의 분리가

Table 1 Data calculated from XRD patterns of $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1$ and 0.2) calcined at 750°C for 30 h

	a(Å)	c(Å)	I_{003}/I_{104}	R-factor	Unit cell volume (Å ³)
$y = 0.2$	2.881	14.591	0.55	1.12	104.858
$y = 0.1$	2.877	14.212	1.02	0.59	101.872
$y = 0.05$	2.880	14.108	1.12	0.53	101.320
$y = 0.025$	2.879	14.241	1.05	0.56	102.240
$y = 0.01$	2.880	14.182	0.98	0.52	101.843
$y = 0.005$	2.879	14.226	1.16	0.50	102.108

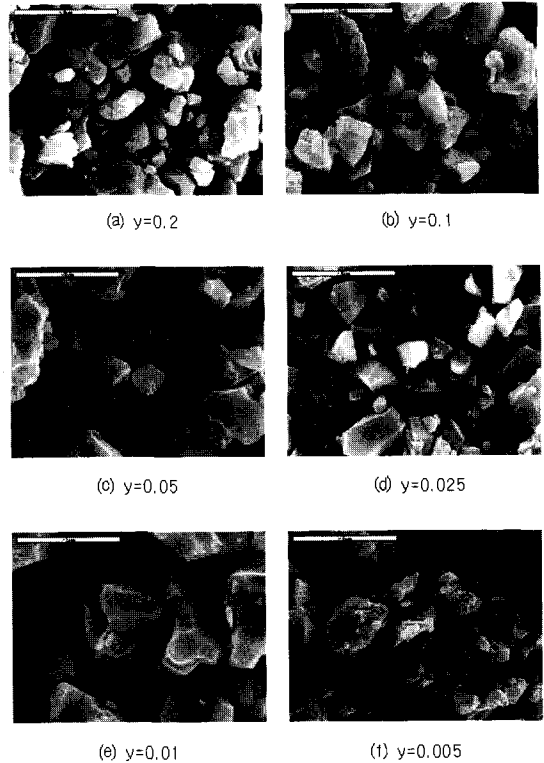


Fig. 5 SEM photographs of $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1$ and 0.2) calcined at 750°C for 30 h

일어나는 현상은 관찰되지 않으며 불순물 peak가 관찰되는데, 따라서 Ni자리에 In을 치환하면 이들은 Ni자리에 치환되지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ 의 주사전자현미경 사진이다. 모든 그림에서 각형의 결정립이 관찰되었으며 In의 치환량이 증가함에 따른 결정립의 크기변화는 관찰되지 않았다.

Fig. 6는 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ 의 FT-IR그림이다. 선행된 연구의 LiNiO_2 의 X-선 회절 pattern에서는 Li_2CO_3 가 관찰되지 않았으나, FT-IR분석결과 $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ 에는 Li_2CO_3 가 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 뿐만 아니라 LiNiO_2 에 Ti와 Zn을 치환하더라도 Li_2CO_3 는 관찰되며 이들은 Li_2CO_3 의 생성을 억제하지 못하는 것으로 판단되었다¹⁶⁾. LiMO_2 의 FT-IR 분석에서 560 cm^{-1} 과 500 cm^{-1} 사이에서

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

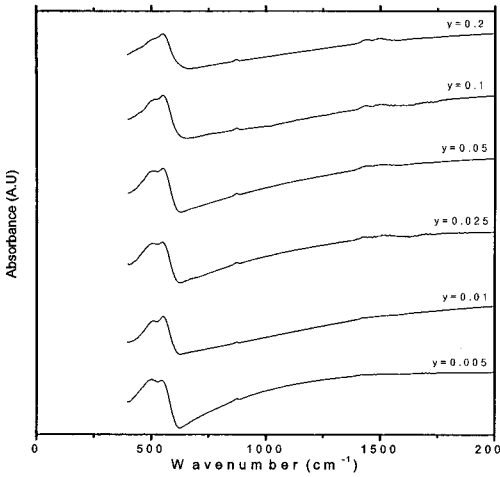


Fig. 6 FT-IR absorption spectra of $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1$ and 0.2) calcined at 750°C for 30 h

O-M-O strong bond peak가 관찰되는 것으로 보고되는데¹⁷⁾, In의 치환량이 증가함에 따라 약 500 cm^{-1} 의 피크가 감소하며 약 445 cm^{-1} 부근에서 peak가 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 In의 치환량이 증가함에 따라 peak가 움직이는 것이 관찰 되었다.

Fig. 7은 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간 동안 하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ 를 2.7 - 4.2 V의 전압 범위에서 0.1 C-rate로 충·방전 시 사이클 수에 따른 방전용량의 변화를 보여준다. In이 $y = 0.01$ 치환된 경우 140.2 mAh/g 의 가장 높은 초기방전용량을 보여주었으나 사이클 성능은 In이 $y = 0.005$ 치환된 경우가 더 좋았다. In이 $y = 0.025$ 이상 치환된 경우 초기방전용량에 상관없이 사이클 성능이 현저하게 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며 In이 치환된 모든 물질에서 초기방전용량은 그다지 크지 않았다.

Fig. 8은 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간 하소한 LiNiO_2 와 $\text{LiNi}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{O}_2$ 를 2.7 - 4.2 V의 전압 범위에서 0.1C-rate로 충·방전 시 사이클 수에 따른 방전용량의 변화를 보여준다.

$\text{LiNi}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{O}_2$ 는 LiNiO_2 보다 초기 방전용량

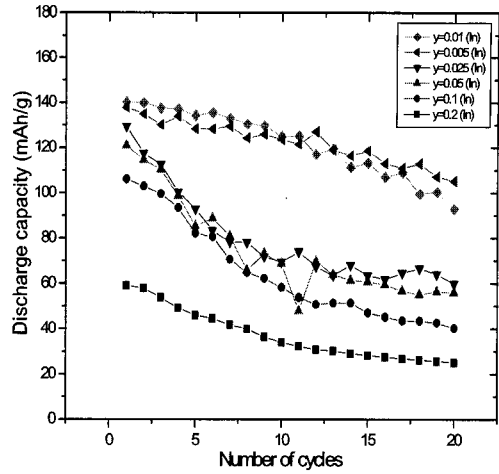


Fig. 7 Variations of discharge capacity at 0.1 C-rate with the number of cycles for $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1$ and 0.2) calcined at 750°C for 30 h

은 작았으나 사이클 성능이 LiNiO_2 보다 우수하였다. $\text{LiNi}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{O}_2$ 는 I_{003}/I_{104} 값이 가장 커 cation mixing이 적은 것으로 생각되며, R-factor 값이 가장 작아 hexagonal ordering이 가장 잘 일어난 것으로 판단된다.

Fig. 9은 1시간 밀링 후 750°C 에서 30시간 동안

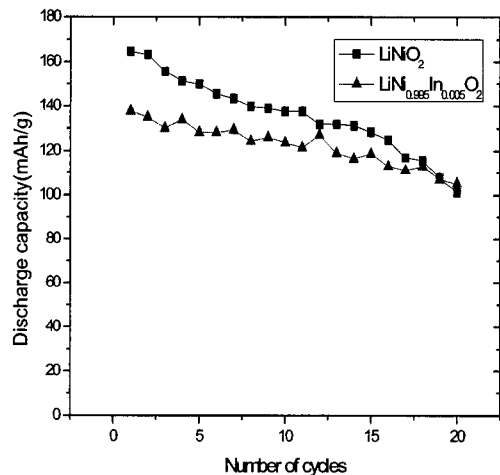


Fig. 8 Variations of discharge capacity at 0.1 C-rate with the number of cycles for LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{O}_2$ calcined at 750°C for 30 h

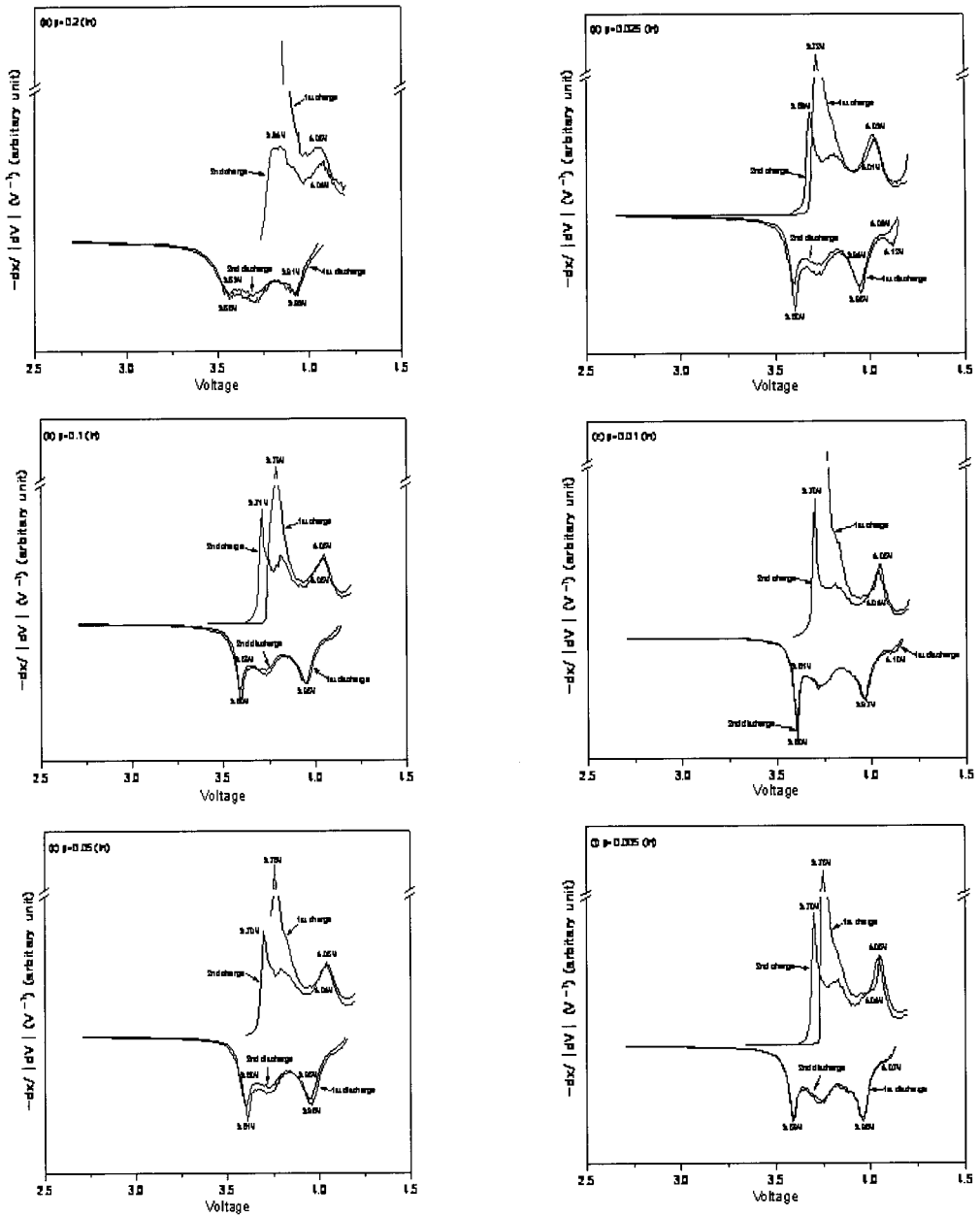


Fig. 9 $-dx/dV$ vs. voltage curve for 1st and 2nd cycles of $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1$ and 0.2) calcined at 750°C for 30 h

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

하소한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ 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^{11,18)}. 모든 그림에서 첫 번째 충전곡선에서 관찰되는 $\text{H1} \rightarrow \text{M}$ peak가 두 번째 충전에서 움직이는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 In의 경우 치환량의 증가에 따른 상전이 peak의 감소는 관찰되지 않았는데, 이는 In이 Ni자리에 치환되지 않기 때문에 충·방전동안 전지는 LiNiO_2 에 관련된 거동을 하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

$\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$ ($y = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05$ and 0.1)의 모든 시료들은 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ 구조의 상을 형성하였으며, LiInO_2 상 역시 관찰되었는데 In의 치환량이 증가함에 따라 LiInO_2 peak의 세기가 강해졌다. In이 $y = 0.01$ 치환된 경우 140.2 mAh/g 의 가장 높은 초기방전용량을 보여주었으나 싸이클 성능은 In이 $y = 0.005$ 치환된 경우가 더 좋았다. In이 $y = 0.025$ 이상 치환된 경우 초기방전용량에 관계없이 싸이클 성능이 좋지 않았다. $y = 0.005$ 조성이 가장 큰 I_{003}/I_{104} 값을 나타내었으며, 가장 작은 R-factor 값을 나타내었다. In이 치환된 시료들 중에서 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타낸 시료는 $\text{LiNi}_{0.995}\text{In}_{0.005}\text{O}_2$ 이었는데, 이 시료는 LiNiO_2 보다 초기방전용량은 작았으나 싸이클 성능은 LiNiO_2 보다 우수하였다.

후 기

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

참 고 문 헌

1) K. Ozawa, "Lithium-Ion Rechargeable Batteries with LiCoO_2 and Carbon Electrodes: the

- LiCoO_2/C System," *Solid State Ion.*, vol. 69, No. 3-4, 1994, pp. 212-221.
- 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*, vol. 72, No. 2, 1998, pp. 215-220.
- 3) 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.*, vol. 44, No. 1-2, 1990, pp. 87-97.
- 4) 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", *J. Kor. Ceram. Soc.*, vol. 40, No. 6, 2003, pp. 507-12.
- 5) 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.*, vol. 40, No. 5, 2003, pp. 401-4.
- 6) 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.*, vol. 112, No. 3-4, 1998, pp. 245-248.
- 7) C. C. Chang and P. N. Kumta, "Particulate Sol-Gel Synthesis and Electrochemical Characterization of LiMO_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$) Powders", *J. Power Sources*, vol. 75, NO. 2, 1998, pp. 44-55.
- 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*, vol. 54, No. 3-4, 1995, pp. 329-33.
- 9) 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.*, vol. 67, No.

- 1-2, 1993, pp. 123-30.
- 10) T. Ohzuku and A. Ueda, "Why Transition Metal (di) Oxides are the Most Attractive Materials for Batteries", *Solid State Ion.*, vol. 69, No. 3-4, 1994, pp. 201-211.
- 11) Y. Gao, M. V. Yakovleva and W. B. Ebner, "Novel $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_x/2\text{Mg}_x/2\text{O}_2$ Compounds as Cathode Materials for Safer Lithium-Ion Batteries," *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 1, No. 3, 1998, pp. 117-119.
- 12) J. Kim and K. Amine, "A Comparative Study on the Substitution of Divalent, Trivalent and Tetravalent Metal Ions in $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Al^{3+} and Ti^{4+})," *J. Power Sources*, vol. 104, No. 1, 2002, pp.33-39.
- 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 ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, (submitted).
- 14) T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, "Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO_2 for 4Volt Secondary Lithium Cells" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, No. 7, 1993, pp. 1862-1870.
- 15) M. Guilmard, A. Rougier, M. Grune, L. Croguennec, C. Delmas, "Effects of Aluminum on the Structural and Electrochemical Properties of LiNiO_2 ," *J. Power Sources*, vol. 115, No. 2, 2003, pp. 305-314.
- 16) H. U. Kim, S. D. Youn, H. R. Park, M. Y. Song, "Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{1-y}\text{MyO}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Al^{3+} and Ti^{4+}) Synthesized by Milling and Solide-State Reaction Method" *J. Kor. Ceram. Soc.*, vol. 42, No. 5, 2005, pp. 352-358.
- 17) C. Julien, S. S. Michael, S. Ziolkiewicz, "Structural and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ Synthesized by Different Low-Temperature Techniques" *Int. J. Inorg. Matt.*, vol. 1, N0. 1, 1999, pp. 29-37.
- 18) H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, J. Yamaki, "Characterzation and Cathode Performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ Prepared with the Excess Lithium Method" *Solid State Ion.*, vol. 80, No. 3-4, 1995, pp. 261-269.