

Li[Ni_{0.2}Li_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ 양극물질의 Ag 도핑(Doping) 효과

Ag Doping Effect on Li[Ni_{0.2}Li_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ Cathode Material

유제혁¹, 김석범¹, 박용준^{1,a}

(Jea Hyeok Ryu¹, Seuk Buom Kim¹, and Yong Joon Park^{1,a})

Abstract

Ag doping effect on Li[Ni_{0.2}Li_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ cathode material was studied. Specially, we focused on rate performance of Ag doped samples. The Li[Ni_{0.2}Li_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ powder was prepared by simple combustion method and the Ag was doped using AgNO₃ during gelation process. Based on X-ray diffraction analysis, there was no structural change by Ag doping, but the 'metallic' form of Ag was included in the doped powder. Both bare and Ag 1 wt.% doped sample showed similar discharge capacity of 242 mAh/g at 0.2C rate. However, as the increase of charge-discharge rate to 3C, Ag 1 wt.% doped sample showed higher discharge capacity (172 mAh/g) and better cyclic performance than those of bare sample. The discharge capacity of Ag 5 wt.% doped sample was relatively low at all rate condition. However it displayed better rate performance than other samples.

Key Words : Cathode material, Lithium battery, Ag doping

1. 서론

리튬 2차전지는 1992년 일본의 소니(Sony)사에 의해 상용화 된 이후 핸드폰, 노트북과 같은 휴대용 전자기기에 주로 사용되고 있으며 전기자동차, HEV(hybrid electric vehicle)와 같은 대용량 전지 분야로 서서히 그 응용 영역을 넓혀 가고 있다. 리튬 2차전지를 구성하고 있는 구성물 중 양극물질은 지금까지 주로 리튬코발트옥사이드(LiCoO₂)를 사용하고 있으나 최근에는 응용영역의 확대와 이에 요구되는 고용량, 고율, 고성능 특성에 부합하기 위해 다양한 대체 양극물질이 각광 받고 있다. 현재 제시되고 있는 대체 양극물질들 중 가장 많은 관심을 끌고 있는 것은 층상구조(layered structure)를 가진 니켈-망간계 산화물이다[1-7]. 니켈-망간계 산화물은 가격이 상대적으로 저렴하고 독성이

적으며 리튬코발트옥사이드(LiCoO₂)에 비해 높은 방전용량을 가지고 있는 등 많은 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 리튬 2차전지용 니켈-망간계 양극물질중 하나인 Li[Ni_{0.2}Li_{0.2}Mn_{0.6}]O₂의 Ag 도핑(doping)에 따른 전기화학적 특성을 고찰하고자 한다. Li[Ni_{0.2}Li_{0.2}Mn_{0.6}]O₂은 다른 니켈-망간계 산화물 대비 높은 방전용량으로 인해 이미 휴대용 전자기기등에 사용되는 리튬 이차전지용 양극물질로서는 가능성을 인정받고 있는 조성물이다[5]. 그러나 아직 상용화를 위해서는 여러 가지 특성의 안정화가 필요하며 특히 고속의 충방전이 요구되는 대용량 전지에 활용되기 위해서는 고율특성(rate performance)의 향상이 요구된다. 이를 위해서는 상대적으로 부족한 전도성의 향상이 필수적인데, 전도성이 우수한 카본(carbon)이나 금속입자를 도핑(doping) 또는 코팅(coating)하는 방식이 유효할 것으로 판단되며 이미 다른 조성물에 대해서는 유사한 시도가 이루어져 왔다[8,9]. 그중 카본(carbon)을 전도성 물질로 양극분말과 일체화 시키는 방법은 [8] 가격면에서는 장점을 가지나 산소분위기에서의

1. 경기대학교 신소재공학과

(경기도 수원시 영통구 이의동 산 94-6)

a. Corresponding Author : yjpark2006@kyonggi.ac.kr

접수일자 : 2007. 12. 14

1차 심사 : 2008. 1. 4

심사완료 : 2008. 1. 10

열처리를 필요로 하는 니켈-망간계의 특성상 대부분의 카본(carbon)이 열처리 과정에서 이산화탄소등으로 산화되어 버리기 때문에 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 에는 적용하기 힘들다. 따라서 Ag와 같이 전도성이 높고 산화물과 반응성이 적은 금속물질을 양극 분말에 도핑하는 방법이 전기적 전도성을 높이는 데 적절한 방법이라고 생각된다. 본 연구에서는 특히 전기화학적 특성 중 Ag 도핑(doping)에 따른 율속특성(rate performance)의 향상효과를 중점적으로 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 졸-겔법을 응용한 단순연소법(simple combustion method)을 통해 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 분말을 제조하였다. 원료물질로는 manganese(II) acetate tetrahydrate [$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], lithium acetate dihydrate [$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], lithium nitrate [LiNO_3], nickel(II) nitrate hexahydrate [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]를 사용하였다. 먼저 조성비에 맞추어 각각의 원료물질들을 증류수에 용해시켜 수용액을 제조하였다. 이 과정에서 Ag가 도핑(doping)된 조성의 경우에는 AgNO_3 를 완성된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 의 무게를 기준으로 각각 Ag 1 wt.%, 5 wt.%에 맞추어 첨가하였다. 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 °C에서 4시간 1차 열처리 하고 다시 900 °C에서 5시간 열처리 시킨 후 꺼내어 스테인레스로 제조된 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) ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)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 4.0 g의 시료와 도전재 역할을 하는 0.6 g의 Super P black(MMM Carbon Co.)을 결합재 역할을 하는 0.4 g의 polyvinyl difluoride (Aldrich) 이 혼합되어

있는 14 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 °C의 온도로 고온 압연(pressing) 과정을 거쳐 약 30 μm 의 두께를 가진 극판으로 제작하였다. 음전극으로는 리튬 호일을 사용하였으며 ethylene carbonate/dimethyl carbonate (부피비 1: 1) 용매에 1M의 LiPF_6 이 용해되어 있는 전해액을 사용하였다. 제작된 셀의 전기화학적 성질은 토요(Toyo)사의 갈바노스테틱(galvanostatic) 충방전기(charge-discharge test system)를 이용하여 측정되었다.

3. 본 론

그림 1은 도핑(doping)되지 않은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 시료와 Ag 1 wt.%, 5 wt.% 도핑(doping)된 시료의 주사현미경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. 단순연소법(simple combustion method)으로 제조된 분말은 대부분 평균입경이 0.5 μm 이하로 매우 미세하지만 입자들끼리 서로 뭉쳐 있는 모습이였다. Ag의 도핑(doping)에 따른 분말의 형상은 특별한 차이가 발견되지 않았는데 Ag를 표면에만 코팅(coating)하는 방식이 아닌 도핑(doping)하는 방식을 택하였기 때문에 표면이나 특정 부위에 뭉쳐 있지 않고 분말의 내외부에 균일하게 혼합되어 있을 것으로 생각된다. 즉 겔(gel)이 형성되는 과정에서 Ag가 혼합되었기 때문에 연소과정에서 매우 미세한 입자 상태로 분말에 균일하게 분포될 수 있었고 주사현미경(SEM) 사진상에서 특별히 Ag가 뭉쳐 있는 형상이 관찰되지 않았다고 판단된다. 기존에 코팅(coating)하는 방식은 표면에 뭉쳐있는 Ag가 주사현미경(SEM) 사진상으로 쉽게 관찰되었는데[9], 이것은 입자끼리의 전도도를 향상시킬 수 있으나 분말 내부의 전도도에는 영향을 주지 못할 것으로 생각되어 본 실험에서와 같은 도핑(doping) 방식이 상대적으로 전체적인 분말의 전도도 향상에 유리할 것으로 예상된다.

Ag 도핑(doping)에 따른 구조의 관찰은 엑스선(X-ray) 회절(diffraction)분석을 통해 실시하였다.

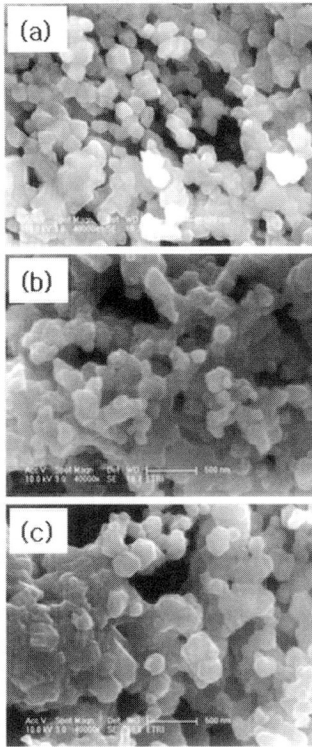


그림 1. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 양극분말의 주사 현미경(SEM) 사진 : (a) 도핑되지 않은 시료, (b) Ag 1 wt.% 도핑된 시료, (c) Ag 5 wt.% 도핑된 시료

Fig. 1. SEM(Scanning Electron Microscopy) image of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ cathode material : (a) bare powder, (b) Ag 1 wt.% doping, (c) Ag 5 wt.% doping

그림 2는 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 분말의 엑스선 회절도형(diffraction pattern)을 나타낸 것이다. 도핑되지 않은 시료의 회절피크(diffraction peak)들은 전형적인 육사고갈(hexagonal) $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (space group : $R\bar{3}m$) 형태를 가진 층상구조(layered structure)로 상동정 될 수 있다. 그림 2(b), 2(c)에서는 그래프 내에 'Ag'로 표기한 피크(peak)들이 관찰되는데 이것은 금속 형태의 Ag 피크(peak)로서 Ag가 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 구조 내에 산화물 형태로 들어가지 않고 대부분 금속 입자로 혼합되어 있는 것을 보여준다. Ag 피크(peak)의 강도는 Ag의 도핑(doping)량이 5 wt.%인 시료가 1 wt.%인 시료 보다 훨씬 강하게 검출되었으며 도핑(doping)량이 증가함에 따라 더 많은 금속성 Ag 입자가 분말

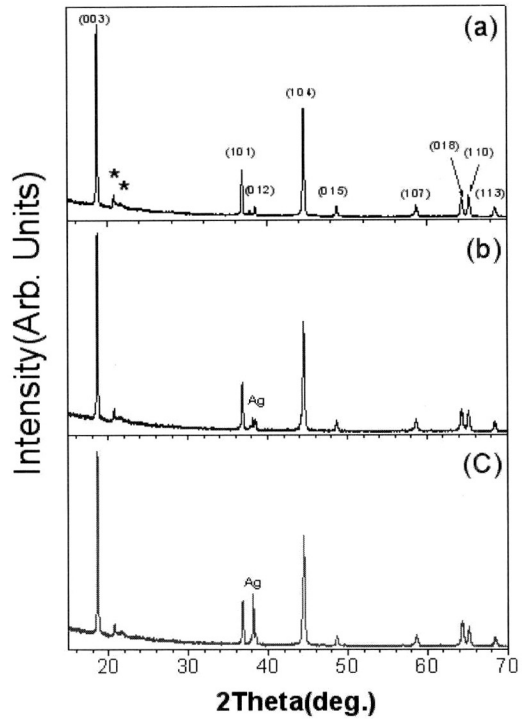


그림 2. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 양극 분말의 엑스선 회절도형(X-ray diffraction pattern) : (a) 도핑되지 않은 시료, (b) Ag 1 wt.% 도핑된 시료, (c) Ag 5 wt.% 도핑된 시료

Fig. 2. XRD diffraction pattern of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ cathode material : ((a) bare powder, (b) Ag 1 wt.% doping, (c) Ag 5 wt.% doping

내에 분포되어 있음을 나타낸다. 금속의 Ag 피크(peak)를 제외하고는 Ag 도핑(doping)된 시료의 회절도형(diffraction pattern)은 도핑(doping)되지 않은 시료의 그것과 거의 동일하였다. Ag의 도핑이 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 의 기본 구조에는 특별히 영향을 주지 않는 것으로 판단되나 회절도형(diffraction pattern)에 검출되지 않은 비정질(amorphous)상이나 다른 소량의 상의 형성 가능성을 완전히 배제할 수는 없다고 생각된다. 그러나 앞의 주사현미경(SEM) 사진과 엑스선(X-ray) 회절(diffraction)분석의 결과를 종합해 볼 때 본 실험에서 제작된 Ag 도핑(doping)된 시료에는 금속형태의 Ag 입자가 분말 내 균일하게 혼합되어 있을 것으로 예상되고 구조의 큰 변화를 가져오지는 않았다고 결론 지을 수 있다.

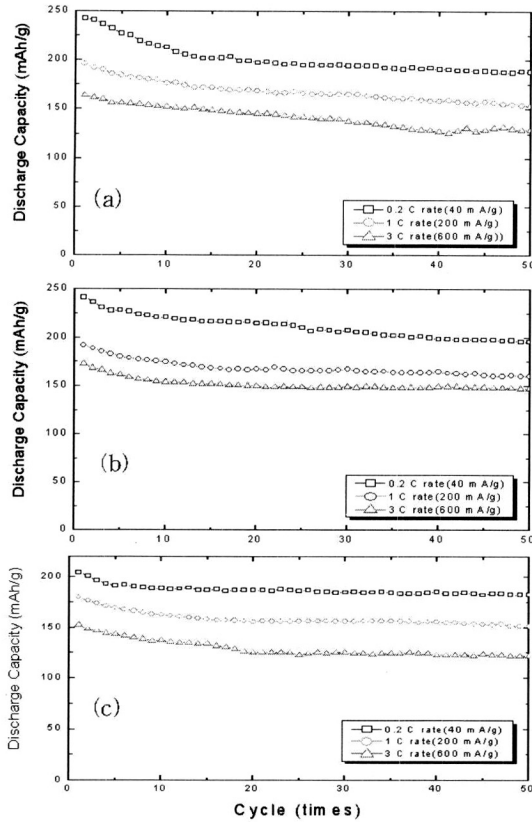


그림 3. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 양극 분말의 0.2C, 1C, 3C 속도에서의 사이클 특성 : (a) 도핑되지 않은 시료, (b) Ag 1 wt.% 도핑된 시료, (c) Ag 5 wt.% 도핑된 시료

Fig. 3. Cyclic performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ electrode at 0.2C, 1C, 3C rate : (a) bare powder, (b) Ag 1 wt.% doping, (c) Ag 5 wt.% doping

Ag 도핑(doping)에 따른 전기화학적 특성의 변화를 관찰하기 위해 0.2C, 1C, 3C로 충방전 속도를 변화시켜 가면서 각각 50회씩 방전용량을 측정하였다. 그림 3은 그 결과를 나타내고 있다. 0.2 C의 속도로 충방전 시켰을 때 초기 방전용량은 도핑(doping)하지 않은 시료와 1 wt.% 도핑(doping)한 시료 모두 242 mAh/g 정도로 유사한 값을 나타내었다. 그러나 5 wt.% 도핑(doping)한 시료의 경우에는 205 mAh/g 정도로 상대적으로 낮은 초기용량을 보여주었다. 이와 같은 용량의 감소는 Ag의 도핑(doping)량이 많아짐에 따라 전기화학적 반응에 참여하지 않은 Ag입자가 차지하는 무게가 증가

함에 따라 일어날 수 있다고 생각되나 Ag의 무게비에 비해 용량의 감소가 과도한 것으로 보아 상형성 과정에서 과도한 Ag의 영향으로 인해 일부 원치 않은 이물질상등이 형성되었을 가능성을 배제할 수 없다. 앞의 엑스선(X-ray) 회절(diffraction) 분석에서 특별한 회절피크(diffraction peak)의 변화는 관찰되지 않았으나 비정질(amorphous)상과 같은 형태로 일부 혼합되어 있을 수 있다. 1 wt.% 도핑(doping)한 경우에는 용량의 감소가 거의 보이지 않았는데 비록 도핑(doping)된 Ag로 인한 용량의 감소가 나타날 수 있으나 상대적으로 도핑(doping)량이 적기 때문에 측정 오차범위 내에 있는 것으로 판단되고 그 이외의 원치 않은 상의 형성은 발생하지 않았다고 생각된다.

Ag 도핑(doping)에 따른 율속특성(rate performance)의 향상은 충방전 속도가 증가함에 따라 뚜렷이 관찰할 수 있었다. 도핑(doping)되지 않은 시료와 Ag 1 wt.% 도핑된 시료는 1C 에서도 큰 용량 차이를 보이지 않았으나 3C 에서는 Ag 1 wt.% 도핑(doping)된 시료가 172 mAh/g의 초기 용량을 나타내는데 반해 도핑(doping)되지 않은 시료는 163 mAh/g의 초기용량밖에 보여주지 못하였다. 또한 Ag 1 wt.% 도핑(doping)된 시료가 50 사이클 이후에도 초기용량대비 85 %의 방전용량을 유지하고 있는데 반해 도핑하지 않은 시료의 경우는 50 사이클 이후 초기용량의 79 % 정도만을 유지하는 모습이였다. 즉 Ag 1 wt.% 도핑(doping)을 통해 빠른 충방전속도(3C)에서 용량의 향상과 사이클 특성(cyclic performance)의 안정성을 모두 가져오는 율속특성(rate performance)의 개선 효과를 얻을 수 있었다.

Ag 5 wt.% 도핑(doping)한 시료의 경우는 기본적으로 0.2C 에서의 용량이 작았으며 3C 에서의 방전용량도 152 mAh/g 으로 다른 시료에 비해서 상대적으로 작았다. 그러나 0.2C에서 관찰되는 용량 대비 3C에서의 용량보존능력은 Ag 5 wt.% 도핑(doping)한 시료가 가장 우수하였다. 그림 4는 이런 결과를 설명해 주는 그래프이다. 각각의 시료들의 0.2C 와 3C에서의 방전곡선을 비교하여 나타내었는데 0.2C로 충방전시켰을 때의 용량의 70 % 되는 지점을 점선으로 표시하여 기준점으로 삼았다. 그래프에서 보여주는 바와 같이 도핑(doping)을 하지 않은 시료의 경우에는 3C에서 0.2C 대비 66 %의 방전효율만을 얻을 수 있었다. 반면 Ag 1 wt.% 도핑(doping)한 시료는 71 %의 용량이 보존되었으며 Ag 5 wt.% 도핑(doping)한 시료는 용량의

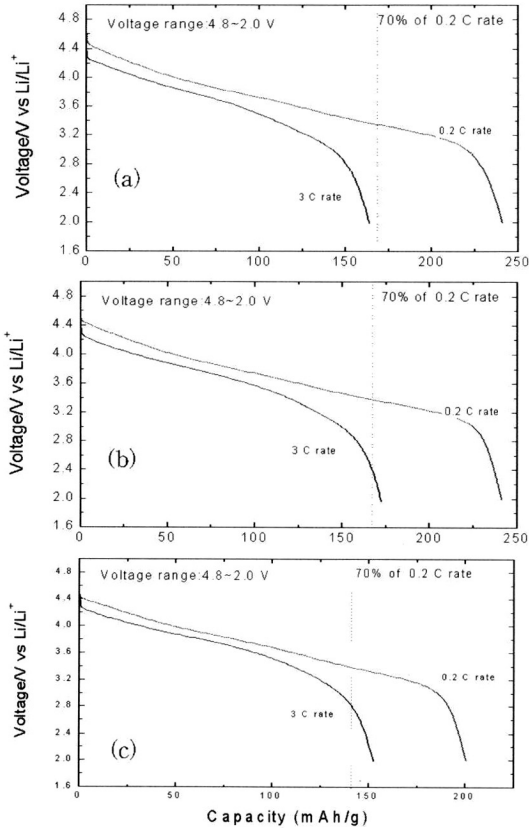


그림 4. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 양극 분말의 0.2C, 3C 속도에서의 방전용량 곡선: (a) 도핑되지 않은 시료, (b) Ag 1 wt.% 도핑된 시료, (c) Ag 5 wt.% 도핑된 시료

Fig. 4. The discharge profile of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ electrode at 0.2C and 3C rate: (a) bare powder, (b) Ag 1 wt.% doping, (c) Ag 5 wt.% doping

절대값은 상대적으로 작았지만 3C에서 0.2C 대비 74%의 용량을 유지하면서 가장 높은 용량 보전율을 보여주었다. 위의 결과를 고려할 때 시료에 균일하게 혼합되어 있는 Ag 입자가 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 분말의 부족한 전기전도성을 보완하여 효과적으로 율속특성(rate performance)의 개선을 가져왔다고 판단된다. 일반적으로 양극 분말 자체의 낮은 전기전도성의 보완을 위해 극판 제조과정에서 카본(carbon)계열의 전도성 물질을 혼합하게 되나, 비전도성의 바인더(binder)를 통해 결합시킴으로서 사용량에 비해 상대적으로 낮은 효과 밖에 얻을 수 없었다. 반면 본 실험에서와 같

이 시료의 제작과정에서 전도성이 우수한 물질을 혼합해 주면 시료 분말의 입자 내부나 표면에 바인더(binder) 없이 분산되어 있으면서 전기전도성을 높여주는 역할을 할 수 있을 것이므로 이와 같은 방식이 양극물질 자체의 부족한 전기전도성을 보완하는 좋은 방법이라 판단된다.

본 연구 결과 절대용량을 기준으로 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 분말의 높은 용량을 유지하면서 우수한 율속특성(rate performance)을 얻을 수 있는 Ag 도핑(doping)량은 1 wt.%로 생각되며 향상된 율속특성(rate performance)을 바탕으로 빠른 속도의 충방전이 요구되는 분야에 활용이 가능할 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 단순연소법(simple combustion method)으로 제조된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 시료의 Ag 도핑(doping)에 따른 율속특성(rate performance)을 비롯한 전기화학적 특성의 변화를 관찰하였다. 도핑(doping)되지 않은 시료와 Ag 1wt.% 도핑(doping)된 시료의 0.2C에서의 초기 방전용량은 모두 242 mAh/g 정도로 거의 유사했다. 그러나 충방전 속도가 3C로 증가함에 따라서 Ag 1 wt.% 도핑(doping)된 시료가 더 높은 초기 방전용량(172 mAh/g) 및 안정된 싸이클 특성을 나타냈다. Ag 5 wt.% 도핑(doping)된 시료의 경우에는 0.2C, 1C, 3C에서의 용량의 절대값은 상대적으로 낮았으나 0.2C 대비 3C의 용량 보전율은 74%로 가장 높은 값을 나타내었다. 그러나 절대적인 용량을 고려했을 때 3C에서 172 mAh/g의 높은 초기 용량과 50 싸이클시 85%의 용량을 보전하고 있는 Ag 1 wt.% 도핑(doping)한 시료가 빠른 충방전이 필요한 리튬 이차전지의 양극물질로서 유망한 조성물로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부의 지원(2006-S-006)을 통해 수행되었으며 장비 사용을 허용해 주시고 많은 도움 말씀을 주신 한국전자통신연구원 이오닉스소 자팀께 감사를 드립니다.

참고 문헌

[1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] A. D. Robertson and P. G. Bruce, “Mechanism of electrochemical activity in Li_2MnO_3 ”, Chem. Mater., Vol. 15, p. 1984, 2003.
- [7] 박용준, “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 안전성 고찰”, 전기전자재료학회논문지, 20권, 5호, p. 443, 2007.
- [8] B. L. Cushing and J. B. Goodenough, “Influence of carbon coating on the performance of a $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathode”, Solid State Sciences, Vol. 4, p. 1487, 2002.
- [9] J. T. Son, K. S. Park, H. G. Kim, and H. T. Chung, “Surface-modification of LiMn_2O_4 with a silver-metal coating”, J. Power Sources, Vol. 126, p. 182, 2004.