

## 침전법으로 제조된 전구체 성질에 의한 LiCoO<sub>2</sub>의 특성에 관한 연구

정명국, 황치석, 최청송\*

서강대학교 화공생명공학부  
121-742 서울시 마포구 신수동 1번지

(2006년 5월 27일 접수 2006년 6월 19일 채택)

### Characterization of LiCoO<sub>2</sub> Synthesized via Structural and Compositional Variations of Precursors Prepared by Precipitation

Myoung Kuk Jeong, Chi Seok Hwang, Cheong Song Choi\*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University  
1 Sinsoo-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

(Received for review May 27, 2006; Revision accepted June 19, 2006)

#### 요 약

본 연구에서는 수산화물 전구체로부터 HT-LiCoO<sub>2</sub> 분말을 제조하였다. 사용된 Co(OH)<sub>2</sub>는 α상 및, 또는 β상의 수산화물이며 여러 조건에서 침전법으로 제조되었다. 제조시에 [OH<sup>-</sup>]/[Co<sup>2+</sup>] 농도 비와 숙성시간을 조절함으로써 원하는 특성을 지닌 Co(OH)<sub>2</sub> 제조가 가능하였다. 침전법으로 합성한 Co(OH)<sub>2</sub>와 LiOH를 메탄올 수용액을 이용하여 혼합한 후 이어서 증발, 건조 그리고 숙성 조작에 의하여 HT-LiCoO<sub>2</sub>의 전구체를 합성하였다. 숙성기간에 tailor-made β-phase Co(OH)<sub>2</sub>는 CoOOH로 변환되면서 고용체를 형성한다. 이 같은 결과로 HT-LiCoO<sub>2</sub>가 낮은 온도(600°C), 짧은 시간(10분)에 합성이 가능하게 된다.

**주제어** : 양극물질, 침전법, 전구체, LiCoO<sub>2</sub>

**Abstract** HT-LiCoO<sub>2</sub> powders were synthesized from hydroxide precursors in this study. The cobalt hydroxide compounds with hydrotalcite-like(α-phase) and/or brucite-like(β-phase) structures as a component of the precursor were prepared in various PH conditions using precipitation method. It was found that various phase and compositions of cobalt hydroxides could be tailor-prepared via a careful control of preparation parameters such as the concentration ratio of [OH<sup>-</sup>]/[Co<sup>2+</sup>] and aging time. The hydroxides Co(OH)<sub>2</sub> and LiOH were mixed with aqueous methyl-alcohol. The precursor of a HT-LiCoO<sub>2</sub> was synthesized via subsequent processes including evaporation, drying and aging. The transformation of tailor-made β-phase Co(OH)<sub>2</sub> to CoOOH and formation of solid solution in the precursor were achieved during aging. These results cause HT-LiCoO<sub>2</sub> to be synthesized at low temperature(600°C) for a short time(10min).

**Keywords** : Cathode material, Precipitation, Precursor, LiCoO<sub>2</sub>

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: cschoi@ccs.sogang.ac.kr

### 1. 서 론

리튬 이온전지의 양극 활물질로 현재  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등이 사용되고 있으며, 1990년 리튬 이온전지가 상용화된 이래로 합성법이 간단하고 뛰어난 성능으로 인해 주로  $\text{LiCoO}_2$ 가 사용되어 왔다.[1] 그러나  $\text{LiCoO}_2$ 는 그 이론적인 전기 용량이  $274\text{mAh/g}$ 에 이르지만 실제로  $130\text{mAh/g}$  정도의 전기용량 밖에 얻어내지 못하고 있으며, 기존의 고상 반응법(Solid state reaction)은 고온에서의 장시간의 소결로 인해  $\text{LiCoO}_2$ 의 대안이 요구되고 있다. 현재로서 가장 좋은 대안은  $\text{LiCoO}_2$ 의 제조 방법을 개선하여  $\text{LiCoO}_2$ 의 생산비를 낮추는 것이다. 잘 알려져 있듯이  $\text{LiCoO}_2$ 는 그 합성 온도에 따라서 HT- $\text{LiCoO}_2$ 와 LT- $\text{LiCoO}_2$ 가 있다.[2] 90년대 중반까지는 낮은 온도에서 소결 가능한 LT- $\text{LiCoO}_2$ 가 활발히 연구되어 왔으나, 좋지 않은 사이클 특성으로 인해, HT- $\text{LiCoO}_2$ 의 생산비를 절감하는 방향으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재는  $\text{LiCO}_3$ 와  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 혼합물을 고온에서 장시간의 소결로 생산하는 HT- $\text{LiCoO}_2$ 의 생산이 주를 이루고 있으나, 많은 에너지 소비가 문제가 되고 있다. 이것을 개선하기 위하여 출발물질 자체를 바꾸는 여러 시도가 이루어지고 있다. 그 중에 대표적인 것은  $\text{Co}_3\text{O}_4$  대신 더욱 반응성이 좋은  $\text{Co(OH)}_2$ 를 이용하는 방법일 것이다.

본 연구에서는 전구체로서 가장 적절한  $\text{Co(OH)}_2$ 를 찾기 위해 다양한 조건에서  $\text{Co(OH)}_2$ 가 제조되었다.  $\text{Co(OH)}_2$ 의 제조를 위해  $\text{LiOH}$ 와  $\text{Co(NO}_3)_2$  수용액이 사용되었는데, 여기서 가장 중요한 것은  $\text{NO}_3^-$  이온이다.  $\text{Co(OH)}_2$ 는 일반적으로 화학량론적(stoichiometric)인 Brucite형태( $\beta$ -phase)와 층상 구조의 층간내(interlayer)에 음이온이 삽입되어 있는[3],[4],[5] 형태인 Hydrotalcite( $\alpha$ -phase)와 같은 구조로[6] 구별되는데 이에 따른 층간 거리 차는 산소 등의 다른 분자들의 침투 정도를 달리 하여 그에 따라 다른 반응성을 지니게 된다. 또한 침전법으로 합성된  $\text{Co(OH)}_2$ 와  $\text{LiOH}$ 를 메탄올 수용액을 이용해 페이스트(paste) 상태로 혼합을 하고 이를 건조시켜 얻은 전구체는 코발트와 리튬이 고용체를 형성함을 알 수 있었다.

기계적 활성화법(Mechanical activation)으로 생성된 전구체는 낮은 온도에서 짧은 시간의 소성을 통해 HT- $\text{LiCoO}_2$ 를 생산할 수 있는 장점이 있다. 그러나 실제 기계적 활성화법이 수행되는 과정에서의 높은 에너지 소비는 해결해야 할 문제라고 할 수 있을 것이다.[7],[8],[9] 본 연구에서는 낮은 온도에서 짧은 시간의 소결을 통해 균일하고 결정성이 좋은 HT- $\text{LiCoO}_2$ 를 생산하는 새로운 방법론을 제시하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 침전법을 통한 $\text{Co(OH)}_2$ 의 제조

제조 조건에 따른 전구체의 반응성을 비교하기 위하여  $\text{Co(OH)}_2$ 를 침전법으로 제조하였다. 침전 반응에는  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98%)와  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%)의 수용액이 사

용되었다. 200ml 증류수가 담긴 항온 자켓 반응기(1L,  $20^\circ\text{C}$ )에  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  1M 수용액 200ml와  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  수용액 200ml를 각각 5ml/min의 유속으로 총 40여분 동안 주입 시키면서 150rpm으로 교반시켜 주었다. 혼합된 수용액들은 계속 교반되는 상태로 숙성(aging)되며  $\text{Co(OH)}_2$  슬러리를 침전시켰다. 교반되는 상태로 숙성된  $\text{Co(OH)}_2$ 는 XRD로 분석을 통해 숙성 시간에 따른  $\text{Co(OH)}_2$ 의 특성을 비교 하였다. 침전된  $\text{Co(OH)}_2$  슬러리는 상온에서 하루 정도 보관되고, 필터링과 세정을 거쳐 상온에서의 건조 과정을 통해서  $\text{Co(OH)}_2$ 의 고온 입자를 얻었다.

#### 2.2. 전구체의 제조와 $\text{LiCoO}_2$ 의 합성

전구체의 출발물질로  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma, 99%)와 침전법으로 제조되어 6일 동안 숙성된  $\text{Co(OH)}_2$ 가 사용되었다.  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 미세한  $\text{LiOH}$  입자를 얻기 위해 유발에서 분쇄되고 오븐에서  $100^\circ\text{C}$  1시간 정도로 탈수되었다. 탈수된  $\text{LiOH}$  입자는  $50^\circ\text{C}$ 로 유지되는 반응기 내에서 메탄올(Methyl alcohol (Aldrich, 99.93% HPLC grade) 97%, 증류수 3%)을 용매로 하여 잘 교반된다. 10분 이상 충분히 교반하여  $\text{LiOH}$ 를 최대한 용해시킨다.  $\text{LiOH}$ 가 용해된 상태에서 침전법으로 얻은  $\text{Co(OH)}_2$  입자가 반응기에 주입되어 같이 교반된다. 이때 교반되는 시간은 대략 3시간 정도이다. 완전한 paste 상태가 되어 교반이 어렵게 되면, spatula를 이용해 30분 이상 paste 상태로 잘 섞이고, 메탄올이 완전히 건조되면 유발에서 다시 분쇄되어  $\text{LiCoO}_2$ 의 전구체를 얻는다.

이렇게  $\text{Co(OH)}_2$ 의 침전 반응을 통해 얻은 전구체의 구조와 반응성을  $\beta$ -phase  $\text{Co(OH)}_2$  (Aldrich) 시료를 사용해 동일한

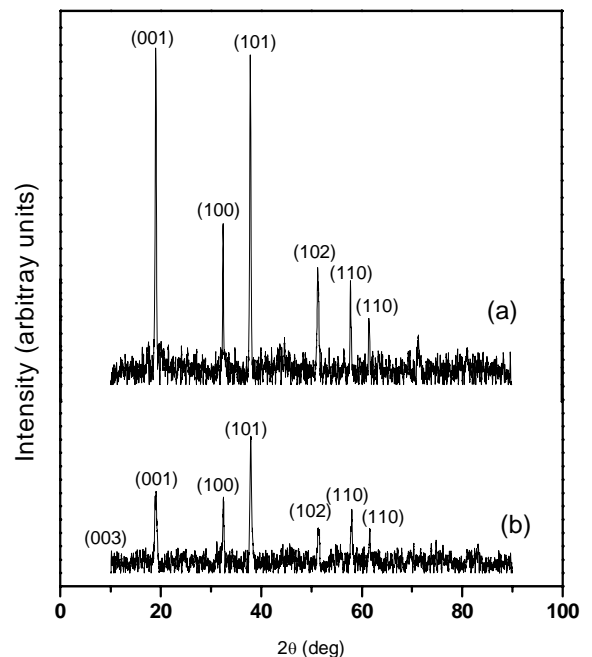


Figure 1. XRD patterns of  $\text{Co(OH)}_2$  (a) Chemicalreagent (Aldrich); (b) tailored  $\text{Co(OH)}_2$ .

조건과 합성 방법으로 얻은 전구체와 비교하여 침전 반응의 효과를 확인하였다. 그리고 침전 반응 효과가 최종  $\text{LiCoO}_2$ 의 합성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여, 각각의 전구체를 온도를 달리하여 소결시키면서  $\text{LiCoO}_2$ 의 합성 여부를 알아보았다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 제조된 $\text{Co(OH)}_2$ 의 특성

$\text{Co(OH)}_2$ 는 일반적으로 화학량론적인  $\beta$ -phase  $\text{Co(OH)}_2$ 와  $\text{Co(OH)}_2 \cdot x(\text{NO}_3)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 의 조성으로 표현되는  $\alpha$ -phase  $\text{Co(OH)}_2$ 로 구분된다.[10] Figure 1은  $\beta$ -phase- $\text{Co(OH)}_2$  (Aldrich 시약 95%)와, 침전법으로 제조된  $\text{Co(OH)}_2$ 의 XRD 패턴을 보여주고 있다. Peak 형태의 위치가 동일한 것을 보아 같은 성분임을 확인할 수 있는데, 강도(intensity)에서는 큰 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 즉,  $\beta$ -phase에 비해서 층간에  $\text{NO}_3^-$  이온이 삽입된  $\text{Co(OH)}_2$ 의 결정성이 상당히 떨어져서 무정형으로 진입되는 상태를 확인할 수 있었고[11] 이런 결정성의 차이가 전구체의 반응성에 영향을 미칠 것이라는 예측을 할 수 있었다. 하지만 XRD 패턴 만으로는  $\alpha$ -phase라고 단정 지을 수 없는데, 전형적으로  $\alpha$ -phase에서 관측되는 (003) 면의 peak가  $\beta$ -phase에 비해서는 높지만 확실 할 정도로 나타나지 않았고, 그로 인해 interlayer 거리가  $\beta$ -phase와 비교해서 큰 차이를 보이지 않는 것이기 때문이다.[12],[13]

따라서, 내부 구조를 이루는 조성물을 확인하여  $\beta$ -phase와의 차이점을 알아보고자, FT-IR spectroscopy를 통해 분석하였고, Figure 2는 그 결과를 보여 주고 있다. Figure 2-(a)와 (b)에서는  $\text{Co(OH)}_2$ 의 OH의 특성 피크인  $3632\text{cm}^{-1}$ 가 발견된다. 그러나 그림 6-(c)에선 그것을 찾을 수가 없었다. 또한 (b)와 (c)에서는  $\nu(\text{NO}_3^-)$ 인  $1384\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 존재하는데 이는  $\text{Co(OH)}_2$ 의 생성과정에서 interlayer 사이에 침투한  $\text{NO}_3^-$ 에 의한 것임을 확인할 수 있었다.[13] 이  $\text{NO}_3^-$ 의 양은 대체로  $\text{Co}^{3+}$ 의 양과 비슷하다는 사실이 알려져 있다. 즉,  $\text{NO}_3^-$ 가 포함되어 있는  $\alpha$ -phase의  $\text{Co(OH)}_2$ 는  $\text{Co}^{2+}$ 와  $\text{Co}^{3+}$ 가 혼재되어 있는 상태로 존재하는데,  $\alpha$ -phase가 탈하이드록시화(dehydroxylation) 되는 온도에서  $\text{Co}^{2+}$ 는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 로,  $\text{Co}^{3+}$ 는 중간상태인  $\text{CoOOH}$ 로 변한다는 사실이 알려져 있다.[14] 또한  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 로 분해되는 온도는  $\alpha$ -phase  $\text{Co(OH)}_2$ 가  $\beta$ -phase보다 낮음을 알 수 있는데, 이는  $\beta$ -phase  $\text{Co(OH)}_2$ 는  $4.6\text{ \AA}$ 의 interlayer 거리를 갖는 것에 반하여  $\alpha$ -phase  $\text{Co(OH)}_2$ 는  $8\text{ \AA}$ 의 interlayer 거리를 갖는데, 이러한 interlayer 간격의 차이로  $\alpha$ -phase  $\text{Co(OH)}_2$ 가  $\beta$ -phase  $\text{Co(OH)}_2$ 보다 산소를 더 포함하기 쉽게 되어 반응성이 더욱 좋아지기 때문이다[6].

그런데,  $\text{Co(OH)}_2$ 의 interlayer 사이에 삽입되어  $\alpha$ -phase  $\text{Co(OH)}_2$ 를 형성하게 하는  $\text{NO}_3^-$ 는 건조 과정 중에서 낮은 용융점을 갖는 물질들을 생성하고, 또한 이 낮은 용융점을 갖는 물질들이 소결 중에 전구체의 구성물질들의 분리를 일으킨다는 사

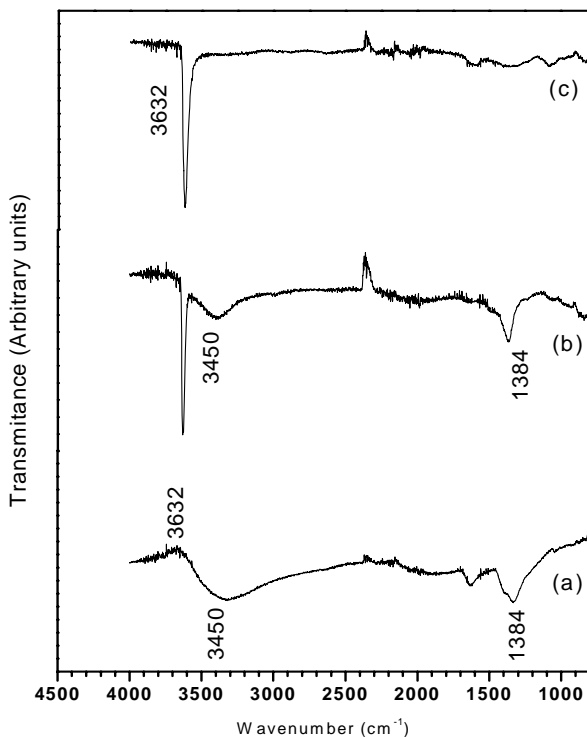


Figure 2. FT-IR spectra of various  $\text{Co(OH)}_2$   
 (a)  $\alpha$ -phase  $\text{Co(OH)}_2$ ;  
 (b) tailor-made  $\beta$ -phase  $\text{Co(OH)}_2$ ;  
 (c)  $\beta$ -phase  $\text{Co(OH)}_2$ .

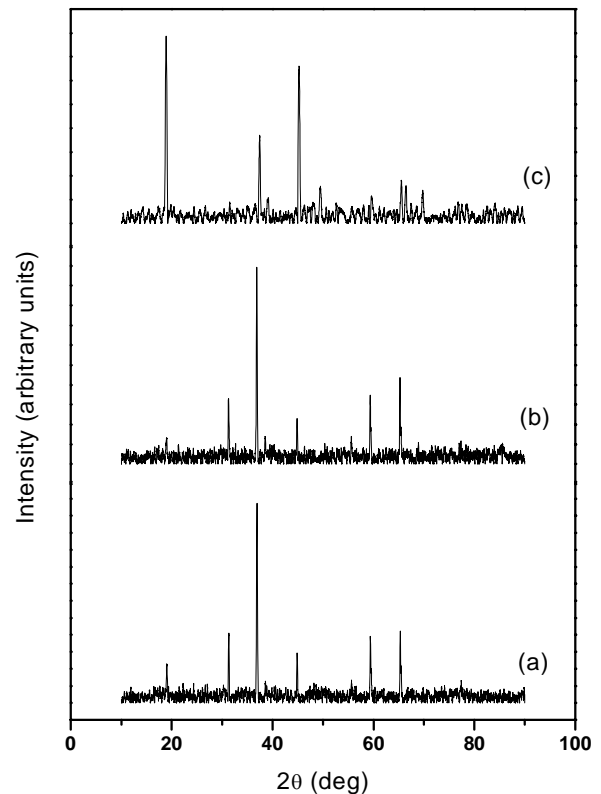


Figure 3. XRD patterns of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (a); non-aged precursor washed and sintered (b);  $\text{LiCoO}_2$  (c).

실이 알려져 있다[15]. 따라서  $\alpha$ -phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 좋은 반응성을 갖는다는 사실에도 불구하고, 반응 과정 중에서의  $\text{NO}_3^-$ 의 악영향으로 인해서  $\beta$ -phase의  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 사용해야만 한다. 그러나 완전한  $\beta$ -phase의  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 아닌  $\alpha$ -phase가 혼재되어 있고 구조적인 결함을 갖는 tailor-made  $\beta$ -phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 사용함으로써, 좋은 반응성과 함께  $\text{NO}_3^-$ 의 영향을 적게 받을 수 있는 것이 중요하다. 따라서 가장 적절한 반응성을 갖고  $\text{NO}_3^-$ 의 영향을 최소화하기 위해서는 전구체로 사용되는  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 tailoring이 필요하다. 여기에서의 tailoring이란  $\alpha$ -phase와  $\beta$ -phase의 혼재된 정도를 조절하는 것을 의미하며, 이것을 통해서 반응성과  $\text{NO}_3^-$ 를 조절하여 전구체로써 가장 적당한  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 합성할 수 있게 된다.

본 연구에서의 두 Operation parameter는 pH 11에서 숙성 시간이 6시간에 해당하는 시료이다. 수용액 상태의  $\text{Co}^{2+}$ 와  $\text{OH}^-$ 는 빠르게 고상인  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 형성하고 이것이 빠른 속도로 수용액 중 음이온, 본 연구에서는  $\text{NO}_3^-$ 와 결합하여  $\alpha$ -phase를 형성하게 된다.[10] 이 상태로 계속된 교반을 하면 점차  $\beta$ -phase로 변해간다. 또한 XRD 패턴에서 나타나는 (003) 피크는  $\text{Co}(\text{OH})_2$  내에 존재하는  $\text{Co}^{3+}$ 의 존재를 의미하며, 이를 통해 얼마나  $\alpha$ -phase와  $\beta$ -phase가 혼재하는지에 대한 척도로써 활용될 수 있다.

3.2. 제조된 전구체의 특성

전구체 제조과정에서 메탄올 수용액(Methanol 97%, distilled water 3%)이 사용되며, 50°C의 반응기 내에서 메탄올을 증발시키면서 paste 상태로  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 와 LiOH가 잘 섞이게 되는데,

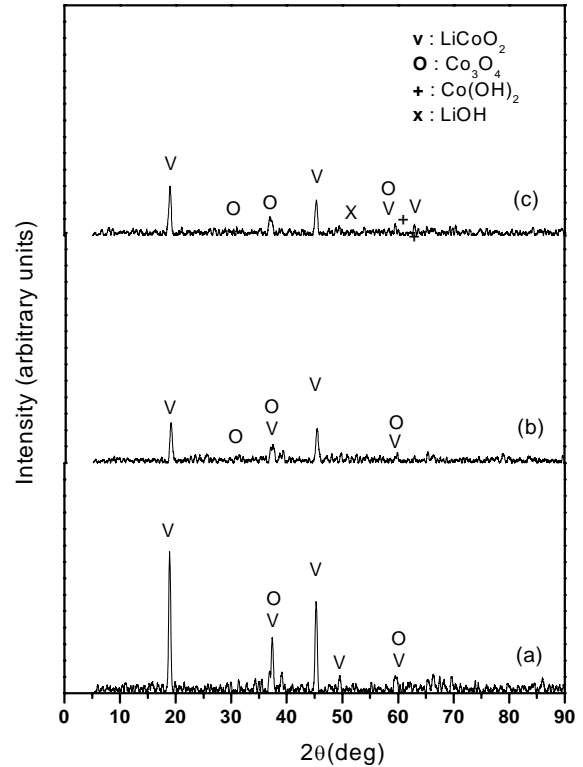


Figure 5. XRD patterns of sintered  $\text{LiCoO}_2$  using precursor made from  $\beta$ -phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$  at (a) 600°C (b) 550°C (c) 500°C.

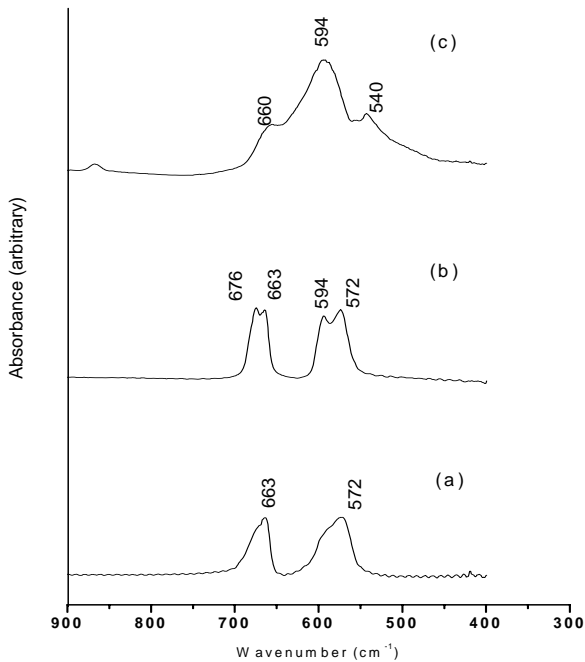


Figure 4. FT-IR spectra of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (a); non-aged precursor washed and sintered (b);  $\text{LiCoO}_2$  (c).

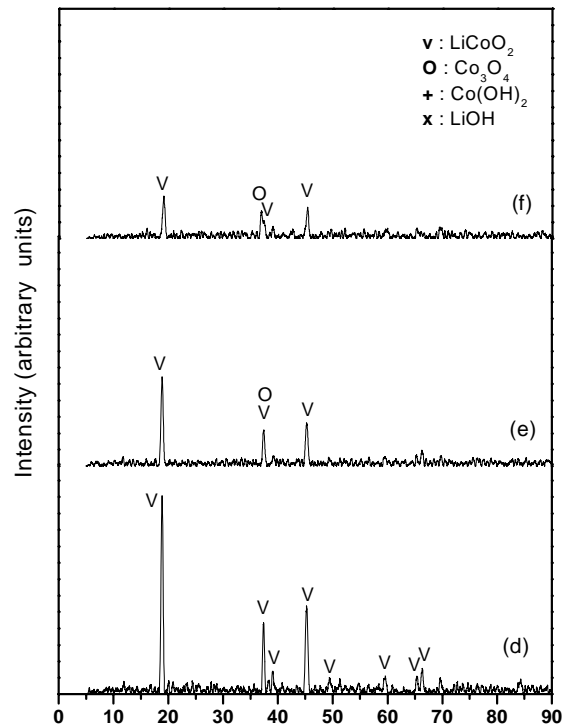


Figure 6. XRD patterns of sintered  $\text{LiCoO}_2$  using precursor made from tailored  $\text{Co}(\text{OH})_2$  at (d) 600°C (e) 550°C (f) 500°C.

메탄올이 거의 다 증발한 상태에서는 미량의 물만이 남게 된다. 이 남은 물은 paste 상태의 혼합물 내의 LiOH을 녹이게 된다. 이 알칼리 용액 내에서  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 재침전된다. 재침전 과정에서 유사한 이온 반지름을 갖는 코발트와 리튬이 고용체를 형성한다.

이 과정에서 음이온 빈자리(anion vacancy)가 형성되는데, 이러한 음이온 빈자리와  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 Interlayer는 산소를 쉽게 받아들일 수 있는 pore가 된다. 그리고 고용체를 형성하는 과정에서 일부의  $\text{Co}^{2+}$ 는  $\text{Co}^{3+}$ 로 산화되어  $\text{CoOOH}$ 를 형성하게 된다.[14] 이러한 고용체의 형성을 확인하기 위하여, 전구체(10g)를 혼합과정을 끝내고 과량의 물(1L)에 2번 세정·건조한 후에 소결하였다. Figure 3은  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 와 세정·건조한 후 소결된 전구체,  $\text{LiCoO}_2$ 의 XRD 패턴을 나타내고 있다. XRD 상에서는 세정 후 소결된 전구체의 피크들이 약간  $\text{LiCoO}_2$ 쪽으로 이동되는 경향이 있으나 그 차이를 구별하기가 쉽지 않다. 이것을 확인하기 위해 같은 시료들을 FT-IR로 측정하였다.

Figure 4는 각 시료들의 FT-IR 스펙트럼을 보여주고 있다. 세정 후 소결된 전구체는  $594\text{cm}^{-1}$ 에서 피크가 나타나는데 이는  $\text{LiCoO}_2$ 의  $\text{CoO}_6$ 의 vibration band를 나타낸다.[16] 일반적인 LiOH와  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 경우 과량에 물에 LiOH가 전부 용해되어 리튬이 제거되어야 하지만, 이 경우에는 Lithium이 제거되지 않았음을 확인 할 수 있었다. 적당한 조건에서 제조되고 숙성되어 고용체가 형성되고, 코발트의 산화가 이루어진 전구체는  $\text{CoOOH}$ 의 좋은 반응성으로 인해 낮은 온도, 짧은 시간에서의 소결만으로  $\text{LiCoO}_2$ 를 쉽게 합성할 수 있게 한다.

### 3.3. 소결 온도가 합성에 미치는 영향

제안된 조건으로 만들어진  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 이용해 만들어진 전구체가 얼마만큼의 개선된 반응성을 보이는 지를 확인 하기 위하여,  $\beta$ -phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 출발 물질로 하여 얻어진 전구체와 함께 같은 조건의 온도와 시간에서 소결하였다. Figure 5와 6은 각각의 전구체를  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ 에서 10min 동안 소결하여 얻은 결과물의 XRD 회절패턴(diffraction pattern)을 나타내고 있다.

우선,  $\beta$ -phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 출발물질로 하여 얻어진 전구체를 소결한 결과를 보면 온도가 높아질수록 불순물이 줄어들고 peak intensity와 폭이 향상되었다. 하지만  $2\theta$ 값 37도 부근에서 peak의 갈라짐 현상이 나타났다. 이것은 소결물이 단일  $\text{LiCoO}_2$ 상이 아니라  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 와 상 분리가 일어난 상태임을 나타낸다. 반면, tailor-made  $\beta$ -phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 출발물질로 하여 얻어진 전구체를 소결한 생성물의 XRD pattern을 보면  $600^\circ\text{C}$ 에서 완벽한 형태의  $\text{LiCoO}_2$  보여준다. 이를 대상으로 얻어진 lattice parameter는 a축이 2.816, c축이 14.053으로 기준에 보고된 c/a 비율이 4.99로 다른 불순물은 존재하지 않는다.[17] 따라서  $600^\circ\text{C}$ 라는 낮은 온도에서 10분이라는 짧은 시간 만에 순수한 HT- $\text{LiCoO}_2$ 를 얻을 수 있었다. 우리가 제안한 방법으로 합성한 tailor-made  $\beta$ -phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 우수한 반응성을 확인 할 수 있었다. 이 같이 제조된 HT- $\text{LiCoO}_2$ 의 성능은 전기화학적 특성 연구로 확인 될 것이다.

## 4 결 론

1. 본 실험에서 제안된 침전법으로 제조된 tailor-made  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 는 완전한  $\beta$ -phase 가 아닌,  $\alpha$ -phase가 혼재 되어 구조적인 결함을 갖고 있어서 개선된 반응성을 가진다.
2. Tailor-made  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 는 전구체 제조 과정에서 고용체가 형성되면서  $\text{CoOOH}$ 로 산화되는 것을 관찰할 수가 있었다.
3. 이러한  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의  $\text{CoOOH}$ 로의 산화는  $\text{LiCoO}_2$ 를 낮은 온도, 짧은 시간의 소결로 제조할 수 있게 할 뿐만 아니라 생성된  $\text{LiCoO}_2$ 의 균일성을 증가시키는 긍정적인 효과 또한 얻을 수 있게 되었다.

## 감 사

본 연구는 2004년도 서강대학교 교내연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Nishi, Y., "Lithium ion batteries; past 10 years and the future," *J. Power Sources*, **100**, 101 (2001).
2. Kang, S. G., Kang, S. Y., and Ryu, K. S., "Electrochemical and structural properties of HT- $\text{LiCoO}_2$  and LT- $\text{LiCoO}_2$  prepared by the citrate sol-gel method," *Solid State Ionics*, **120**, 155 (1999).
3. Kamath, P. V., and Vasanthacharya, N. Y., "Observation of mixed valency in electrosynthesized nickel hydroxide," *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 483 (1992).
4. Faure, C., Delmas, C., and Fouassier, M., "Characterization of a turbostratic -nickel hydroxide quantitatively obtained from an  $\text{NiSO}_4$  solution," *J. Power Sources*, **35**, 279 (1991).
5. Bish, D. L., and Livingstone, A., "The crystal chemistry and paragenesis of honessite and hydrohonessite: the sulphate analogues of reevesite," *J. Solid State Inorg. Chem.*, **31**, 823 (1994).
6. Xu, Z. P., and Zeng, H. C., "A new approach for design and synthesis of  $\text{Co}^{\text{II}}$  and  $\text{Co}^{\text{II,III}}$  hydroxide materials," *Int. J. Inorg. Mater.*, **2**, 187 (2000).
7. Fernandez-Rodriguez, J. M., Morales, J., and Tilado, J. L., "Mechanochemical preparation and degradation of  $\text{LiCoO}_2$ ," *Reactivity of Solids*, **4**, 163 (1987).
8. Jeong, W. T., and Lee, K. S., "Synthesis and structural characteristics of  $\text{LiCoO}_2$  powders prepared by mechanical alloying of  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ," *J. Alloys. Compounds*, **322**, 205 (2001).
9. Kosova, N. V., Anufrienko V. F., Larina, T. V., Rougier, A., Aymard, L., and Tarascon, J. M., "Disordering and electronic state of cobalt ions in mechanochemically synthesized  $\text{LiCoO}_2$ ," *J. Solid State Chem.*, **165**, 56 (2002).

10. Kamath, P. V., and Therese, G. H. A., "On the existence of hydrotalcite-like phases in the absence of trivalent cations," *J. Solid State Chem.*, **128**, 38 (1997).
11. Ramesh, T. N., Rajamathi, M., and Kamath, P. V., "Ammonia induced precipitation of cobalt hydroxide: observation of turbostratic disorder," *Solid State Ionics*, **5**, 751 (2003).
12. Rajamathi, M., and Kamath, P. V., "Chemical synthesis of  $\alpha$ -cobalt hydroxide," *Mater. Res. Bull.*, **35**, 271 (2000).
13. Jayashree, R. S., and Kamath, P. V., "Electrochemical synthesis of  $\alpha$ -cobalt hydroxide," *J. Mater. Chem.*, **9**, 961 (1999).
14. Pralong, V., Delahaye-Vidal, A., Beaudoin B., Gerand, B., and Tarascon, J. M., "Oxidation mechanism of cobalt hydroxide to cobalt oxyhydroxide," *J. Mater. Chem.*, **9**, 955 (1999).
15. Chiang, Y., Jang, Y., Wang, H., Huang, B., Sadoway, D. R. and Ye, P., "Synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  by decomposition and intercalation of hydroxides," *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 887 (1998).
16. Rao, K.J., Benqlilou-Moudden, H., and Desbat, B., "Infrared spectroscopic study of  $\text{LiCoO}_2$  thin films," *J. Solid State Chem.*, **165**, 42 (2002).
17. Choi, Y. M., Pyun, S. I., Bae, J. S., and Moon, S. I., "Effects of lithium content on the electrochemical lithium intercalation reaction into  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiCoO}_2$  electrodes," *J. Power Sources*, **56**, 25 (1995).