Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 9, No. 2, 2006, 64-69

알루미늄이 첨가된 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3-x}Al_x)O_2$ 양극활물질의 전기화학적 특성

김선혜 · 심광보 · 김창삼†*

한양대학교 세라믹공학과

†한국과학기술연구원 이차전지연구센터

(2006년 2월 28일 접수 : 2006년 4월 19일 채택)

Electrochemical Properties of Al Doped $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3-x}Al_x)O_2$ Cathode Materials

Seon Hye Kim, Kwang Bo Shim, and Chang-Sam Kim†*

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

†Battery Research Center, KIST, Seoul 130-650, Korea

(Received February 28, 2006 : Accepted April 19, 2006)

초 록

초음파분무열분해법과 한 단계의 후열처리로 이차상이 없는 Al이 첨가된 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3-x}Al_x)O_2$ (x=0.0, 0.005, 0.01. 0.05) 리튬이차전지용 양극활물질을 합성하였다. 합성된 분말은 Al의 첨가량이 많아짐에 따라서 I_{003}/I_{104} 비는 감소하고 입자가 커지는 경향을 보였다. 상온에서 전류밀도 1C의 rate로 3.0~4.5 V 범위에서 충방전 시험한 결과, Al 치환량이 0.5와 1.0 at%에서는 초기용량이 180과 184 $mAhg^{-1}$으로 치환하지 않았을 때의 182 $mAhg^{-1}$과 차이가 없었으며, 싸이클 특성도 치환하지 않은 것과 0.5, 1.0 at% 치환한 조성에서 각각 81, 77, 81%의 방전용량이 유지되었다. 그러나 3.0~4.6 V에서는 치환효과가 확실하게 나타나서, 50 싸이클 후의 치환하지 않은 것의 방전용량은 초기용량의 30%까지 감소한데 비하여 Al을 0.5 at% 치환한 것은 70%를 유지하였다. 치환에 의한 싸이클 특성 향상은 XPS 분석 결과 Al 치환이 Mn^{3+}의 양을 감소시켰기 때문인 것으로 사료되었다.

Abstract: Cathode materials of Al-doped Li $(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3-x}Al_x)O_2$ (x=0.0, 0.005, 0.01. 0.05) for lithium ion batteries were synthesized with ultra-sonic spray pyrolysis method and single-step heat treatment. No secondary phases were found in all synthesized powders. The intensity ratio of I_{003} to I_{104}, however, slightly decreased and the particle size increased with the Al contents. The cells with bare, 0.5 and 1.0 at% Al-doped powders showed the initial discharge capacities of 182, 180 and 184 $mAhg^{-1}$ in a voltage range of 3.0~4.5 V at 1C rate, and the capacity retentions of 81, 77 and 78% at the end of 30 cycles, respectively. But in the voltage range of 3.0~4.6 V, the Al-doping significantly enhanced the cycle stability. For example, the discharge capacity after 50 cycles was maintained to 70% in the 0.5 at% Al-doped sample compared to only 30% in no doped sample. The improvement of the cycle stability was thought to be due to Mn^{3+} ion decrease as the Al doping from the XPS analysis results.

Keywords: Lithium ion battery, Layered $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$, Aluminum doping, XPS, Spray pyrolysis.

1. 서 론

리튬이차전지는 고용량이면서 싸이클 특성이 우수하기 때문에 휴대전화나 노트북용 전원으로 사용되고 있다. 리튬이차전지에 사용될 수 있는 대표적인 양극재료로는 층상구조를 가지는 $LiCoO_2$,[1-3] $Li(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O_2$,[4,5] $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$[6-8]와 스핀넬 구조인 $LiMn_2O_4$[9] 그리고 $LiFePO_4$[10]가 있다. $LiCoO_2$는 양극재료로 최초로 사용되었으며 현재도 가장 많이 사용되고 있으나 Co의 가격이 높고 충전 상태, 특히 과충전 되었을 경우 열적으로 불안정한 문제점을 가지고 있다.[2,3] $LiMnO_2$는 원료 가격이 저렴하고 안전성과 환경 친화적인 면에서 강점을 가지고 있으나 에너지 밀도가 낮고 사용온도가 높아지면 싸이클 특성이 급격하게 저하하는 문제점이 있다.[11] 한편 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$는 Ohzuku 등이 발표한 층상구조 복합산화물 양극재료로, 2.5-

*E-mail: cskim@kist.re.kr

4.2 V 범위에서 150 $mAhg^{-1}$, 3.0-4.5 V에서 170 $mAhg^{-1}$ 의 고용량을 나타내며, $LiCoO_2$에 비하여 Co의 함량이 적기 때문에 원료 가격이 저렴하고 열적으로 안정하다는 장점이 있어 최근에 상용화되기 시작한 양극재료이다.[6-8] 그러나 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 조성은 산화물 분말을 혼합하여 열처리하는 고상반응에 의한 합성방법으로는 전기화학 특성이 우수한 분말 합성이 어려우며, 특성이 우수한 분말은 리튬이 들어가지 않는 금속복합수산화물을 공침법으로 합성한 후에 리튬을 첨가하는 방법(mixed hydroxide method)[7]이나 초음파분무열분해와 같은 합성방법으로만 합성되었다.[8,12] 이렇게 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 조성은 균일한 조성을 합성하는 것이 용이하지 않기 때문에 상용화가 시작됐음에도 불구하고 $LiCoO_2$에서와 같이 다양한 금속치환에 관한 연구가 보고되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 크기가 균일하고 복잡한 조성의 분말을 용이하게 합성할 수 있는 초음파분무열분해법을 이용하여 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 조성에 Al을 Mn 대신에 치환하여 그 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

양극활물질인 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3-x}Al_x)O_2$ (x=0, 0.005, 0.01, 0.05) 분말을 초음파분무열분해와 한번의 후열처리로 합성하였다. (본문에서 x=0을 BARE, x=0.005을 MA005, x=0.01을 MA01, x=0.05를 MA05로 표기) 합성원료로 사용한 수용액의 출발물질로는 $LiNO_3$ (99.95%, Kanto chemical, 일본) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98%, Junsei, 일본) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(97%, Junsei, 일본) $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98%, Kanto chemical, 일본), 그리고 $Al(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (99.5, Aldrich, USA)을 각 조성에 맞게 평량하여 이온 교환한 증류수에 녹여 농도가 0.5 M인 수용액을 만들었다. 만들어진 수용액은 1.67 MHz의 초음파 진동자에 의해 분무되어 액적화 되었다. 분무된 액적은 산소를 5 *l*/min의 유량으로 흘려서 직경 70 mm, 길이 1200 mm의 석영관으로 운반되었고, 이 때 석영관의 온도를 800°C로 하여 입자를 생성시켰다. 생성된 입자는 종이필터 (1 μm, 5C, Advantic)를 이용하여 포집하였다. 포집한 분말의 후열처리는 900과 1000°C 대기중에서 수행하였다. 승온시 600°C까지는 5°C/min으로 승온하였고, 600°C부터는 2°C/min으로 열처리 온도까지 승온시켜서 20시간 유지한 후 로냉하였다.

전지를 제조하기 위해서 합성된 분말과 도전제(AB, Acetylene Black), 그리고 결합제(PVdF, Polyvinylidene fluoride; Kureha Kagaku, Japan, 5 wt% in NMP)를 90:5:5의 무게 비로 혼합한 후 알루미늄 호일 위에 도포하여 양극을 만들었다. 양극은 80°C인 진공오븐에서 24시간 건조하여 사용하였다. 음극으로는 리튬 메탈을 사용하였고, 분리막으로는 PP (poly-propylene; Celgard, USA)막을 사용하였다. 전해질은 EC (ethylene carbonate), DMC (dimethyl carbonate), EMC (ethylmethyl carbonate)를 부피 비로 1:1:1 섞은 유기용매에 1 M $LiPF_6$염이 용해된 유기전해질을 사용하여 CR2032코인 셀을 제조하였다.

전기화학적 특성은 3.0~4.5 V와 3.0~4.6 V구간에서 1C (140 mAg^{-1})로 충방전 특성을 측정하였다. 또한 양극활물질의 구조적 특성은 XRD(model D/Max-3A, Rigaku, Japan)를 40 kV, 30 mA 조건에서 CuKα와 graphite monochromator filter를 사용하여 분석하였다. 분말의 형상은 SEM(Model L-240, Hitachi, Japan)으로 분석하였고, XPS (PHI 5800 ESCA System, Phillips, the Netherlands)로 전이원소의 산화정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

초음파분무열분해에 의한 분말 합성의 장점은 출발원료가 완전히 용해된 용액을 초음파로 분무하기 때문에 균일한 조성과 입자 분포를 가지는 분말을 간단하게 합성할 수 있는 것이다. Fig. 1(a), (b), (c)는 각각 Al이 치환되지 않은 조성을 초음파분무열분해로 합성한 BARE 분말과 이 분말을 900과 1000°C에

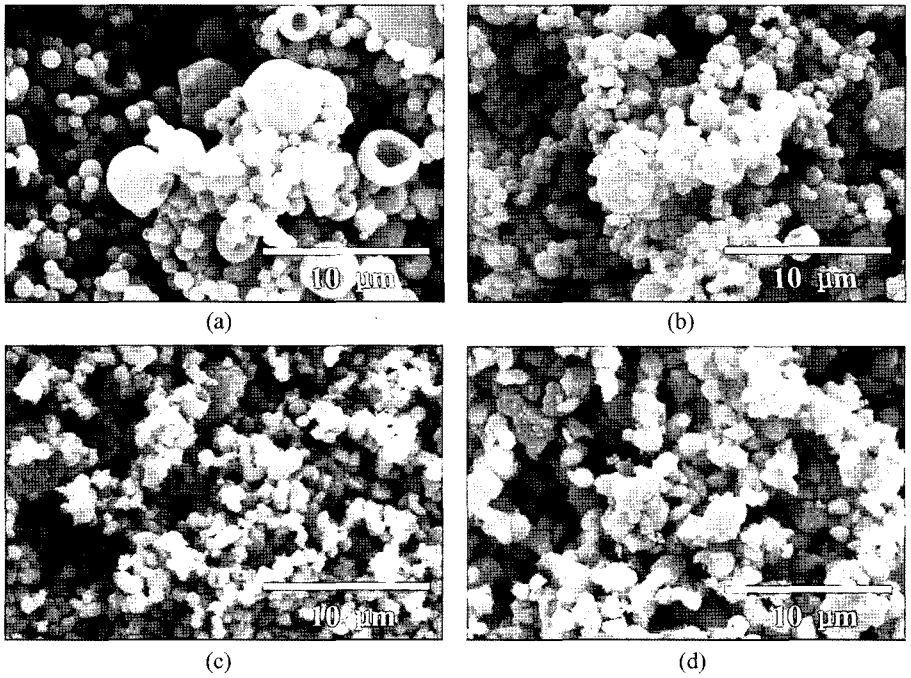

Fig. 1. SEM micrographs of (a) as-synthesized BARE powder, (b) BARE powder heat-treated at 900°C for 20 h, (c) BARE powder heat-treated at 1000°C for 20 h, and (d) MA01 powder heat-treated at 1000°C for 20 h.

서 20시간 열처리한 분말의 SEM 사진이다. 초음파분무열분해로 합성된 입자는 분무된 액적 모양과 같이 구형이며 대부분이 직경 ~1 μm의 입자이나 크기가 3~4 μm 정도가 되는 속이 비어있는 입자도 상당수 있었다. 이 입자들은 이 전에 보고한 것과 같이 크기가 수 십 nm인 미세한 입자들의 응집체인 이차입자이었다.[13] 열처리를 900°C 20시간 수행한 경우도 입자 형상은 초음파분무열분해로 합성된 분말과 같이 구형을 그대로 유지하고 있었으나, 이차입자를 이루고 있던 수 십 nm의 입자들은 약간 성장하여 이차입자의 표면이 거칠어져 있었다. 한편 1000°C 20시간 열처리한 후에는 구형이었던 이차입자가 입경이 ~1 μm인 입자로 성장하였다. 초음파분무열분해로 합성한 입자는 분무된 액적에서 용매가 건조되고 용질이 화학반응을 일으켜 핵을 생성하고, 이 핵이 성장하여 만들어 진다.[14] 따라서 핵이 성장할 수 있는 충분한 시간이 주어지면 액적 내에 생성된 무수한 핵은 경쟁적으로 성장하면서 grain 사이의 입계에너지를 줄이기 위해서 작은 grain을 소멸시키면서 큰 grain만 성장하여 입자가 된다. 초음파분무열분해로 합성한 분말이나 900°C에서 열처리한 분말은 grain이 충분히 성장할 조건이 되지 않아서 액적의 모양을 그대로 유지한, 미세한 입자가 응집한 이차입자 이었다. 그러나 1000°C에서 열처리한 경우는, 충분히 입성장 할 수 있었던 조건이어서 다수의 나노 입자는 소멸되고 마이크로 입자로 성장한 것임을 알 수 있다. Fig. 1(d)는 Al이 1.0 at% 치환된 MA01을 Fig. 1(c)의 BARE의 열처리 조건과 같은 1000°C에서 20시간 열처리한 분말의 사진이다. 주목할 것은 BARE보다 MA01의 입자가 크게 성장하였다는 것이다. 그러나 MA01에는 상당량의 작은 입자도 같이 존재하여 입도 분포가 넓어지고 입자가 각이 져서 매끄럽지 못하였는데 이러한 현상은 Al의 치환양에 따라서 뚜렷하게 나타났다.

Fig. 2는 1000°C에서 20시간 열처리한 분말의 XRD 패턴이다. Figure에서 37° 부근의 (006)과 (102), 그리고 64° 부근의 (018)과 (110) 픽이 잘 분리된 것에서 합성된 분말은 모두 층상구조가 잘 발달된 공간군이 $R\bar{3}m$인 육방정계 α-$NaFeO_2$ 구조라는 것을 알 수 있었다. 이 XRD 패턴에서 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 비는 $R\bar{3}m$ 층상구조의 양이온 혼합 정도를 나타내는 척도이다. 이는 (003) 픽이 $R\bar{3}m$ 층상구조 만에 의한 회절픽인데 반하여, (104) 픽은 Fm3m 입방 NaCl 구조의 (400) 회절픽이 더해져서 나온

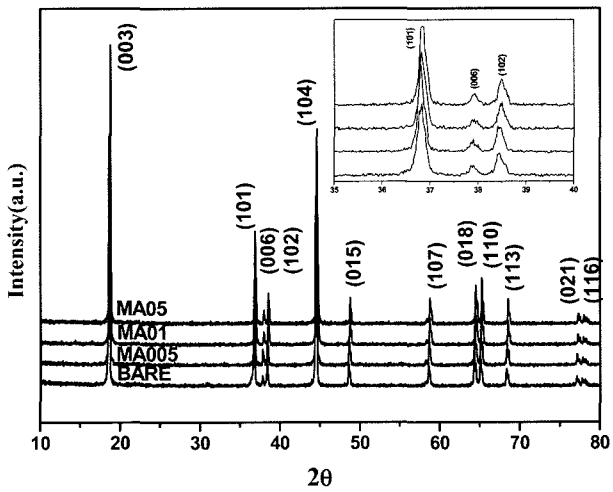

Fig. 2. XRD patterns of the powders heat-treated at 1000°C for 20 h.

픽이기 때문이다.[15] Al의 첨가량이 많아짐에 따라서 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 비는 BARE, MA005, MA01, MA05에서 각각 1.78, 1.67, 1.43, 1.53으로 감소하는 경향을 보여, Al 첨가가 양이온들의 혼합을 증가시키는 것을 알 수 있다.

Fig. 3(a), (b)는 각각의 분말을 양극활물질로 하여 제작한 코인셀의 3.0~4.5 V와 3.0~4.6 V에서의 충방전 특성 실험 결과이다. 전압범위가 3.0~4.5 V에서 BARE, MA005, MA01의 초기용량은 180~184mAhg^{-1}으로 차이가 없었으며, 30 싸이클 후의 방전용량도 각각 147, 139, 143 mAhg^{-1}으로 거의 차이를 보이지 않았다. 그러나 MA05에서는 초기용량과 30 싸이클 후의 방전용량이 각각 175, 106 mAhg^{-1}으로 초기용량도 감소하고 싸이클 특성도 크게 저하했다. 한편 전압범위가 3.0~4.6 V에서, BARE, MA005, MA01, MA05의 초기용량은 각각 194, 205, 205, 180 mAhg^{-1}으로 1.0 at% 이하의 Al이 치환된 조성에서 오히려 약간 증가하는 경향이 보였으며, 50 싸이클 후의 방전용량도 각각 75, 143, 108, 77 mAhg^{-1}으로, Al이 치환된 조성에서 싸이클 특성이 향상되었음을 알 수 있다. 특히 MA005에서는 치환하지 않은 조성보다 싸이클 특성이 2배 향상되었다. 따라서 이 조성에서는 Al 치환량이 0.5~1.0 at%가 적당한 것으로 사료

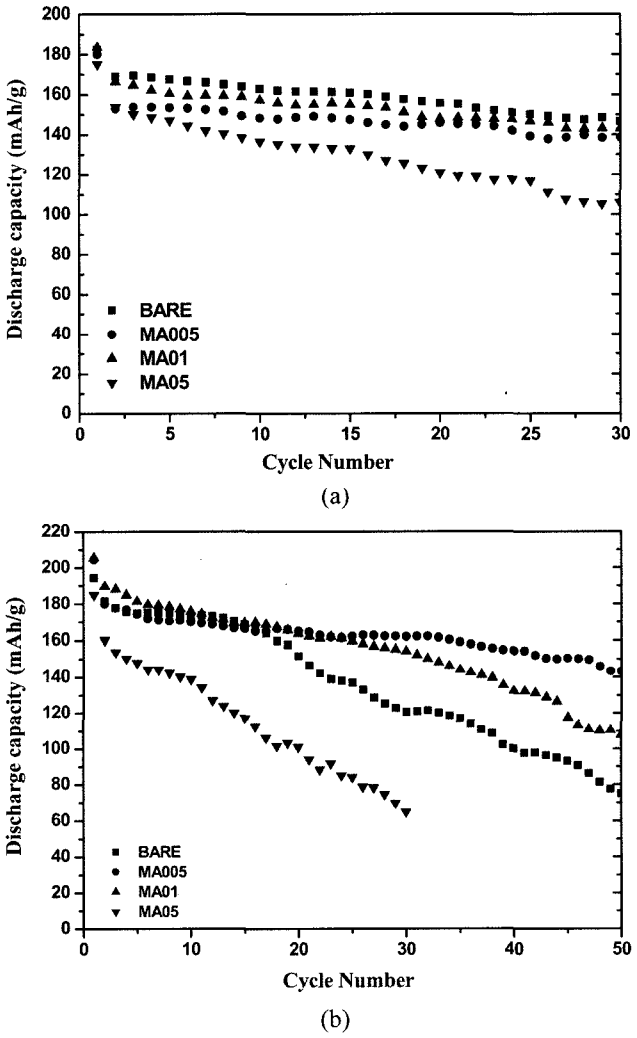

Fig. 3. Discharge capacity as a function of cycle number for cells operated at 140 mAg^{-1} in voltage ranges of (a) 3.0~4.5 V, (b) 3.0~4.6 V.

되었다.

Al은 $LiCoO_2$,[16] $LiNi_{0.7}Co_{0.2-x}M_xO_2$,[17] $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$[18] 등의 여러 양극활물질의 전이원소 대신에 소량 치환되어 충방전에 의한 용량감소를 억제하는 것으로 알려져 있다. 알루미늄의 안정한 산화수는 +3이며, 이때의 이온반경이 0.53Å으로 산화수가 비교적 높고, Co^{3+}(0.545Å), Ni^{3+}(0.56Å), Mn^{4+}(0.53Å)과 같은 양극활물질 전이원소의 이온반경과 비슷하여 이들과 치환이 잘 이루어지는 것으로 사료된다. Al^{3+}는 충방전시 산화환원 반응에 참여하지 않기 때문에 활물질에서 리튬이 빠져나갔을 때도 산화수에 변화가 없어 결정구조를 안정시키는 역할을 하여 싸이클 특성을 향상시킨다.[16-18] 일반적으로 Al 치환은 리튬이차전지의 용량을 감소시키는데 이는 Al이 전이원소가 아니기 때문에 충방전시 Li 이온이 삽입/탈리에 기여하지 못하기 때문이다. 그러나 Al이 치환하는 원소가 산화환원에 참여하지 않는 원소이면 용량 감소가 일어나지 않을 것이다. $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 조성의 경우 각 전이원소의 우선적인 산화상태는 Ni^{2+}, Co^{3+}, Mn^{4+}이다.[19,20] 그리고 전압범위가 3.0~4.5 V에서는 주로 Ni^{2+}/Ni^{4+}의 산화환원 반응이 일어나며, 일부 Co^{3+}/Co^{4+}의 산화환원 반응도 일어나나 Mn^{4+}는 산화환원 반응에 기여하지 않는 것으로 알려져 있다.[19] 따라서 Mn^{4+}가 Al으로 치환되면 용량이 감소하지 않을 것이며, 본 실험에서 Al이 치환되어도 초기용량에 차이가 없었던 것은 이러한 이유 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 4(a), (b)는 각각 BARE와 MA01의 cyclic voltammogram으로, 첫 번에서 두 번째 싸이클로 가면서 산화 전위는 떨어지고, 환원 전위는 올라갔으나 두 번째 이후부터는 산화나 환원 전위에 변화가 거의 없이 충전이나 방전 곡선이 모두 단순한 하나의 픽으로 나타나고 있어 두 조성 모두 구조적 변화는 일어나지 않는 것으로 보였다. Figure에서 3.8 V에 중심을 둔 산화 픽과 3.7 V에 중심을 둔 환원 픽은 Ni^{2+}/Ni^{4+}의 산화반응에 의한 것으로, 산화, 환원 전위는 MA01이 BARE보다 각각 0.2, 0.3 V 높았다. MA01의 첫 번째 싸이클에서는 4.5 V 부근에서 낮은 산화 픽이 관찰되었는데, 이는 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$에서 Co^{3+}/Co^{4+}의 산화에 의한 것이라고 알려져 있다.[19]

알루미늄 치환에 의한 Mn과 Ni의 산화상태 변화를 알아보기 위해서 BARE, MA005와 MA05를 XRS분석한 결과가 Fig. 5이다. Mn($2p_{3/2}$) 스팩트럼은 Mn^{3+}와 Mn^{4+}에 해당하는 각각 641.0과 642.2 eV에 나타나는 두 픽이 겹친 것이다. 이 binding energy에 근거하여 Mn($2p_{3/2}$) 픽을 분리하여 보면 Fig. 5(a), (b), (c)에서 보는 것과 같이 BARE와 MA005에서는 Mn^{3+}의 픽이 분리되어 나타나는데 비하여 MA05에서는 Mn^{3+}에 해당하는 픽이 나타나지 않고 Mn^{4+}에 의한 642.2 eV를 중심으로 한 픽만 나타나는 것을 알 수 있다. 한편 Ni($2p_{3/2}$) 스팩트럼은 binding energy가 854.0 eV에 중심을 둔 Ni^{2+}에 의한 픽과 855.5 eV에 중심을 둔 Ni^{3+} 픽이 겹쳐진 것이다. Fig. 5(d), (e), (f)는 각각 BARE, MA005와 MA05의 Ni($2p_{3/2}$) 스팩트럼을 854.0와 855.5 eV를 중심으로 한 두 픽으로 분리한 결과이다. BARE에서는 854.0 eV를 중심으로한 Ni^{2+} 픽이 주 픽으로 Ni^{3+} 픽은 약했었으나 Al의 치환량이 증가할수록 Ni^{3+} 픽의 강도가 증가하고 있음을 알 수 있다. Mn^{3+}의 고스핀상태와 Ni^{3+}의 저스핀상태는 각각 $d4=t_{2g}^3e_g^1$, $d7=t_{2g}^6e_g^1$으로 반결합궤도인 e_g 이중축퇴궤도에 한 개의 3d 전자가 있어 불안하기 때문에 MO_6 팔면체의 c축 방향의 M-O 거리를 a나 b축보다 늘려서 궤도준위에너지를 낮추려 한다. 이렇게 일어나는 변위가 Jahn-Teller 변위로 결정을 불안정하게 하여 상변이를 일으키는 원인이 되기 때문에 양극재료의 싸이클 특성을 저하시키는 주요 원인의 하나로 알려져 있다.[21,22] 따라서 1.0 at% 이하의 적은 Al 치환은 Mn^{3+}의 양이 줄어 용량의 감소 없이 싸이클 특성을 향상시키는 효과를 나타날 수 있으나, 많은 양의 Al이 치환되면 Ni^{3+}의 비율이 증가되어 치환에 의해서 오히려 용량도 감소하고 싸이클 특성도 떨어지게 되는 것이라 사료되었다.

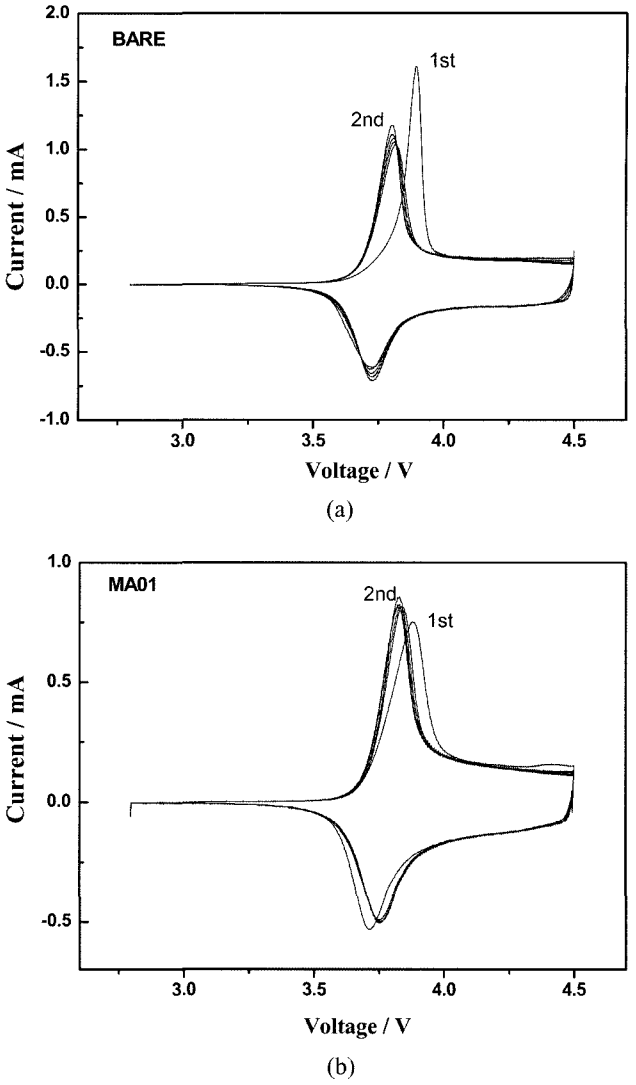

Fig. 4. Cyclic voltammogram of (a) BARE and (b) MA01 cells in a voltage range of 2.8~4.5 V at a scan rate of 0.01 mVs^{-1}.

4. 결 론

$Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 양극활물질에 소량의 Al이 치환된 균일한 입도분포를 가지는 분말을 초음파분무열분해법과 한 번의 열처리 과정을 통하여 합성하였다. 이 조성에서 Al의 최적 치환량은 전이금속에 대해서 0.5-1.0 at%이었다. 이 치환 범위에서는 초기용량의 감소 없이 싸이클 특성이 향상되었다. 그러나 그 이상 첨가된 경우에는 용량감소뿐만 아니라 싸이클 특성도 크게 떨어졌다. 소량의 Al 첨가는 a-site mixing이 적고 Mn^{3+}의 양을 줄여 싸이클 특성을 향상시키나, 첨가량이 많아짐에 따라서 a-site mixing이 증가하고 입자표면이 거칠어지며 Ni^{3+}의 양

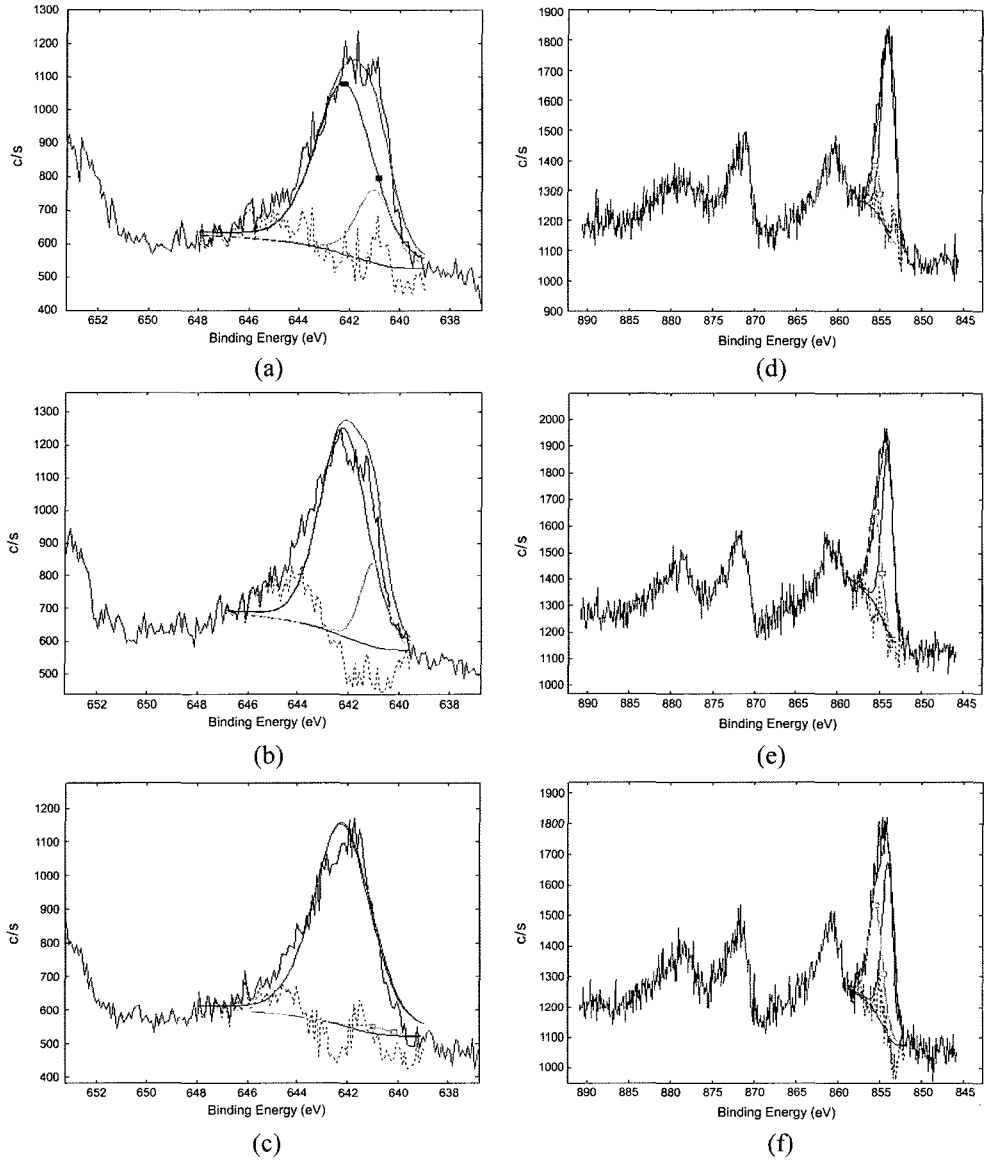

Fig. 5. XPS spectra of Mn in (a) BARE, (b) MA005, and (c) MA05 and those of Ni in (d) BARE, (e) MA005, and (f) MA05.

이 상대적으로 증가하여 전기화학적 특성이 나빠지는 것으로 사료되었다.

감사의 글

이 논문은 한국과학기술연구원 미래원천사업의 지원으로 수행 되었습니다.

참고문헌

1. Z.-I. Takehara and K. Kanamura, "Historical Development of Rechargeable Lithium Batteries in Japan", *Electrochimica Acta.*, **38** (9), 1169 (1993).
2. S. Oh, J. K. Lee, D. Byun, W. I. Cho, and B. W. Cho, "Effect of Al_2O_3 Coating on Electrochemical Performance of $LiCoO_2$ as Cathode Materials for Secondary Lithium Batteries," *J. Power Sources*, **132**, 249 (2004).
3. Z. Chen and J. R. Dahn, "Methods to Obtain Excellent Capacity Retention in $LiCoO_2$ Cycled to 4.5 V," Electrochimica Acta, **49**, 1079 (2004).
4. S.-H. Kang, J. Kim, M. E. Stoll, D. Abraham, Y. K. Sun, and K. Amine, "Layered $Li(Ni_{0.5-x}Mn_{0.5-x}M'_{2x})O_2$ (M'=Co, Al, Ti; x=0, 0.025) Cathode Materials for Li-Ion Rechargeable Batteries", J. Power Sources, **112**, 41 (2002).
5. T. Ohzuku and Y. Makimura, "Layered Lithium Insertion Material of $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$: A Possible Alternative to $LiCoO_2$ for Advanced Lithium-Ion Batteries", Chem. Lett., **8**, 744 (2001).
6. T. Ohzuku and Y. Makimura, "Layered Lithium Insertion Material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for Lithium-Ion Batteries", *Chem. Lett.*, **30**(7), 642 (2001).
7. N. Yabuuchi and T. Ohzuku, "Novel Lithium Insertion Materials of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for Advanced Lithium-Ion Batteries", *J. Power Sources*, **119-120**, 171 (2003).
8. S. H. Park, C. S. Yoon, S. G. Kang, H.-S. Kim, S.-I. Moon, and Y.-K. Sun, "Synthesis and Structural Characterization of Layered $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ Cathode Materials by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method", *Electrochimica Acta*, **49**, 557 (2004).
9. M. Wakihara, G. Li, and H. Ikuta, "Cathode Active Materials with

a Three-Dimensional Spinel Framwork", pp. 26, in Lithium Ion Batteries, Ed. by M. Wakihara and O. Yamamoto, Wiley-VchVerlag GmbH, Weinheim (1998).
10. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, and J. B. Goodenough, "Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **144**(4), 2581 (1997).
11. Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio, "Capacity Fading on Cycling of 4 V Li/$LiMn_2O_4$ Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2593 (1997).
12. S. H. Kim, K. B. Shim, K. R. Han, and C. S. Kim, "Microstructure and Electrochemical Properties of Post Heat-Treated $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ Cathode Materials for Lithium Ion Battery", *Mater. Sci. Forum*, **510-511**, 1102 (2006).
13) S.H. Kim, Y.H. Choa, K.B. Shim, B.W. Cho, and C.S. Kim, "Electrochemical Performance of Sperical LiCoO2 Powders Synthesized Using Ultrasonic Spray Pyrolysis Method (1): Effect of Pyrolysis Conditions on Powder Characteristics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 41(11), 793 (2004).
14. G. L. Messing, S.-C. Zhang, and G. V. Jayanthi, "Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(11), 2707 (1993).
15. J. Morales, C. Perez-Vicentie, and J. L. Tirado, "Cation Distribution and Chemical Deintercalation of $Li_{1-x}Ni_{1-x}O_2$", *Mat. Res. Bull.*, **25**, 623 (1990).
16. C. Julien, M. A. Camacho-Lopez, M. Lemal, and S. Ziolkiewicz, "$LiCo_{1-y}M_yO_2$ Positive Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries I. Aluminum Doped Materials", *Mater. Sci. & Eng.*, **B95**, 6 (2002).
17. G. T. K. Fey, J. G. Chen, and V. Subramanian, "Electroanalytical and Thermal Stability Studies of Multi-Doped Lithium Nickel Cobalt Oxides", *J. Power Sources*, **119-121**, 658 (2003).
18. S.-H. Kang and K. Amine, "Comparative Study of $Li(Ni_{0.5-x}Mn_{0.5-x}M'_{2x})O_2$ (M'=Mg, Al, Co, Ni, Ti; x=0, 0.025) Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Power Sources*, **119-120**, 150 (2003).
19. K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, "Performance of Layered $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ as Cathode for Li-Ion Batteries", *Electrochimica Acta*, **48**, 145 (2002).
20. J.-M. Kim and H.-T. Chung, "Role of Transition Metals in Layered $Li[Ni,Co,Mn]O_2$ under Electrochemical Operation", *Electrochimica Acta*, **49**, 3573 (2004).
21. I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraishi, T. Nakagome, and F. Nishikawa, "Study of the Jahn-Teller Distortion in $LiNiO_2$, a Cathode Material in a Rechargeable Lithium Battery, by in Situ X-Ray Absorption Fine Structure Analysis", *J. Solid State Chem.*, **140**, 145 (1998).
22. A. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka, and K. Sekai, "Jahn-Teller Instability in Spinel Li-Mn-O", *J. Power Sources*, **81**, 73 (1999).