

중성자를 이용한 리튬이온 이차전지 전극 구조분석

김창섭^{†,††} · 박현용[†] · 양연화[†] · 김지영[†] · 성백석^{†††} · 김 건^{*†}

[†]고려대학교 이과대학 화학과

^{††}삼성SDI 전자사업부, ^{†††}한국원자력연구소

(2006년 11월 15일 접수 : 2006년 12월 19일 채택)

Structure Analysis of Li-ion Battery Using Neutron Beam Source

Chang-seob Kim^{†,††}, Heon-yong Park[†], Lianhua Liang[†], Ji-Young Kim[†], Baek-seok Seong^{†††}, and Keon Kim^{*†}

[†]Department of chemistry, Korea University, Korea

^{††}Samsung SDI, Development Team Energy Business Division

^{†††}KAIRI Hanaro, Korea

(Received November 15, 2006 : Accepted December 19, 2006)

초 록

최근 높은 에너지 밀도를 갖고 있는 리튬 이온 이차전지에 대한 관심이 높다. 리튬 이온 이차전지는 이미 휴대용 기기로 널리 적용되고 있으며, 하이브리드 전기자동차와 같은 고출력 전지시스템에 적용을 위해 연구되고 있다. 리튬 이온 이차전지의 전극 소재는 리튬 이온의 이동에 의해서 충전 및 방전되는 현상을 활용한다. 전극으로부터 리튬 이온이 이동될 때 전극내의 구조 변화가 발생한다. 전극의 구조분석은 중성자 또는 X-선을 이용하여 분석할 수 있다. X-선은 분석 시간이 짧고, 쉽게 분석할 수 있다는 장점이 있으나 원자내의 전자구름과의 산란을 응용하므로 전자가 적은 가벼운 원소의 경우 분석이 어려운 단점이 있다. 리튬도 원자량이 작아서 X-선 만으로는 리튬의 정확한 위치에 대한 분석이 어렵다. 중성자 분석기술은 이에 대한 해답이 될 것이다. 본 자료에서는 중성자를 활용한 전극물질의 구조 분석 사례 및 그 원리에 대해서 논의하고자 한다.

Abstract : Lithium ion secondary battery has been applied widely to portable devices, and has been studied for application to high power electric cell system such as power tool or hybrid electronic vehicle. The structure change of the electrodes materials occur when lithium ions move between electrodes. Neutron or X-rays can analyze the structure of electrode. The advantage of X-rays is convenient in test. However X-rays is scattered by electron cloud in atoms. Therefore, The elucidation for correct position of lithium is difficult with X-rays because lithium has small atomic weight. Neutron analysis techniques could solve this problem. In this review, We wish to discuss about structure analysis and the principle of structural characterization method using neutron beam source.

Keywords : Lithium ion battery, Neutron, Diffraction, Radiography.

1. 서 론

리튬 이온 이차전지는 높은 에너지 밀도로 인해서 경량이 요구되는 휴대용 기기의 전원으로 광범위하게 사용되고 있다. 최근에는 공구, 전기 자전거, 하이브리드 전기자동차등과 같은 고출력 특성이 요구되는 시스템 적용을 위한 연구가 진행되고 있으며 일부 기기에는 이미 사용되고 있다. 고출력이란 고출력방전 특성외에도 한번 충전으로 장시간 사용 가능한 전원을 의미한다. 이를 위해서는 다량의 전극물질을 필요로 하며, 전극 반응의 균질성은 더 중요하다. 그 이유는 리튬 이온 이차전지의

작동원리가 양극과 음극간 리튬 이온의 이동에 의해서 발생하는 충방전 현상이므로, 리튬 이온의 이동시 발생하는 전극내의 구조 변화가 균일하지 않게 된다면 전극물질의 열화 가능성이 증가하여 시스템을 불안정하게 만드는 요소로 작용할 수 있기 때문이다. 이러한 구조변화를 좀 더 정확하게 In-situ로 확인 가능하다면, 전극물질 합성 및 분석에 도움이 될 것이다.

전극 재료의 구조 분석은 X-선이나 중성자를 활용할 수 있다. X-선이 비교적 표면 구조분석에 활용되는데 비해서 중성자는 시료의 전반적인 구조를 알려준다. 이는 전극내에 부분적으로 소량 존재하는 미세상도 분석할 수 있다는 것을 의미한다. X-선의 In-situ방법은 분석하려는 물질의 표면을 노출시켜야 하지만 중성자는 투과력이 높아서 상용되고 있는 원통형전지와 같은 비

*E-mail: kkim@korea.ac.kr

교적 큰 크기의 전지도 비파괴 상태로 In-situ분석이 가능하므로 향후 열화모드의 연구에 활용도가 높을 것으로 기대된다. 또한 중성자 방사선 사진법을 활용한다면 시스템 내부의 액체나 기체의 존재형태를 관찰하는데도 활용할 수 있다.

중성자를 이용한 분석은 기존의 방법으로 확인하기 어려웠던 리튬 이온 이차전지의 열화반응, Minor phase 및 실제 전지 작동시에 발생하는 문제점들을 규명할 수 있는 아주 적절한 방법으로 활용할 수 있을 것이다. 본 자료에서는 그간 중성자를 이용하여 연구되어진 리튬 이온 이차전지의 전극소재 분석법에 대해 알아보고 새로운 가능성을 확인해보고자 한다.

2. 본 론

2.1 중성자의 발생원리

중성자란 양성자와 함께 원자의 핵을 구성하는 주요한 물질로서 중량은 양성자 보다 약간 무거운 1.674928×10^{-27} kg이며, 전하는 갖고 있지 않다. 단, 스핀은 $-\frac{1}{2}$ 로서 -9.6492×10^{-27} J/T의 자기모멘트를 갖는다. 중성자는 원자내에 결합되어 있지 않은 경우엔 886초라는 짧은 시간의 반감기를 갖고 붕괴되며, 하나의 중성자는 양성자와 전자, 그리고 중성미자로 변화된다.

중성자는 핵분열을 통해서 얻을 수 있다. 높은 에너지를 갖는 중성자를 원자핵에 충돌시키면 핵분열 생성물과 다량의 중성자가 발생하게 된다. 국내에서는 원자력연구소의 하나로 반응로에서 실험 가능하다.

중성자는 파장에 따라서 Cold, Thermal, Hot 중성자로 분류

되며, 그 에너지는 $2 \times 10^{-7} \text{eV} \sim 0.17 \text{eV}$ 까지 다양하다. Hot 중성자는 에너지가 너무 높고, Cold 중성자는 에너지가 너무 낮아서 크기가 0.5~20 Å인 결정구조를 분석하기에는 적합하지 못하여, Thermal 중성자를 주로 활용한다.

2.2 중성자의 장단점

결정구조분석은 X선과 중성자를 모두 활용할 수 있다. 가장 큰 차이는 중성자는 전자가 아닌 핵과 상호 작용하기 때문에 X선에서 관찰이 어려운 수소, 리튬, 탄소 등의 경원소 및 인접한 원자 번호로 구성된 화합물에서도 분석이 가능하다는 것이다. 표 2에 그 차이를 자세히 비교하였다.

X선은 분석물질내의 전자와 상호작용을 한다. X선과 전자의 상호작용은 전자기적이며 매우 강하다. 그러므로 X선은 물질을 깊게 관통하지 못하고 주로 표면을 분석하게 되는 단점이 있다. 또한, 원자번호가 증가될수록 전자수가 증가하므로 이로 인해서 산란진폭이 커진다. 반면, 중성자는 원자핵과 매우 좁은 면적으로만 상호작용한다. 그러므로 투과력이 높아서 분석물질을 깊은 범위까지 관통하므로 시료의 전반적인 특성을 확인할 수 있다(그림 1). 이러한 특징은 분석 물질 내에 부분적으로 존재하는 미세상에 대해서도 분석이 가능하다는 것을 의미한다. 반면, 이로 인해 측정시간이 많이 소요되는 단점도 있다.

만일 물질 속에 홀전자가 존재하는 경우엔 중성자는 홀전자와 중성자의 자기모멘트 쌍극자-쌍극자 상호작용을 하게 되며,

표 1. 하나로 반응로의 사양 *

Item	Specification
Reactor Type	Open-tank-in-pool
Neutron Power	30 MWt
Fuel	LEU (19.75 w/o 235 U U3Si-Al Meat, Al clad)
Coolant	H ₂ O
Moderator	H ₂ O / D ₂ O
Reflector	D ₂ O
Absorber	Hafnium
Core Cooling	Upward Forced Convection Flow Combined with Bypass Flow
Secondary Cooling	Cooling Tower

*한국 원자력 연구소

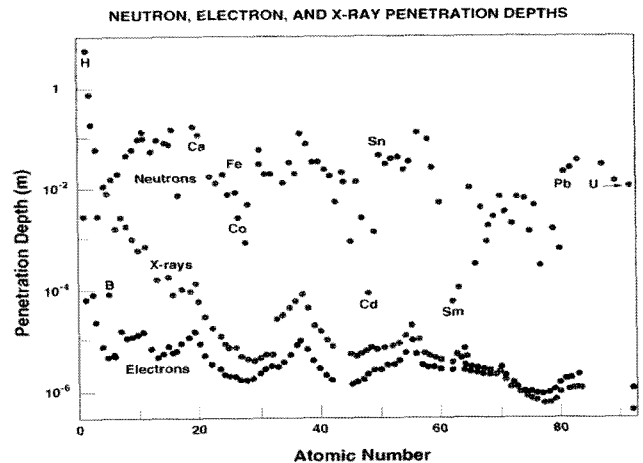


그림 1. 분석 원소 별 산란광원에 따른 투과 깊이

표 2. 산란광원으로서의 X-선과 중성자의 비교

구 분	X-	중성자
발생원	금속에 전자의 충돌	중성자반응로, Spallation
산란의 원인	전자	원자핵의 unpaired spins
투과깊이	작음	깊음
산란 진폭	시료의 표면 특성 분석	시료의 전반적 특성 분석
마그네틱 커플링	원자번호에 선형비례	원자번호와 무관
샘플 크기	약함	강함
측정 시간	수 ug ~ mg	~g
관찰 곤란 원소	10~100분 (스텝스캔 : 수시간) High Flux	1~100 시간 Low Flux
	비교적 가벼운 원소 (H, Li, B, C, O)	흡수가 강한 핵 (Gd, Sm, Eu, Cd, B 등)

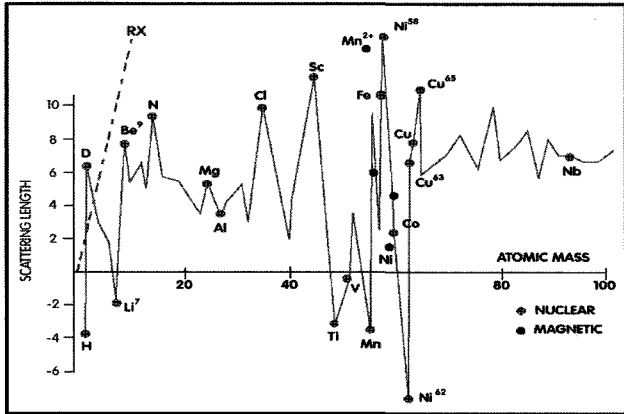


그림 2. 원소에 따른 중성자의 산란길이

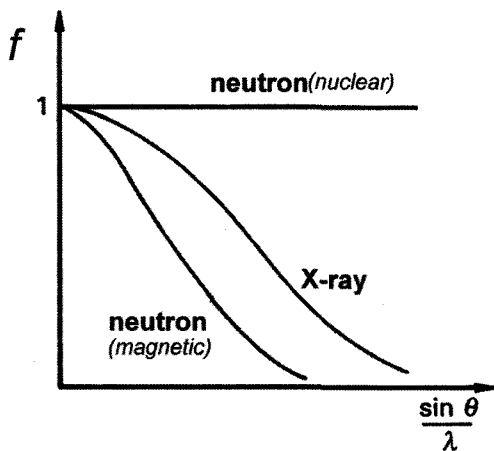


그림 3. 광원에 따른 Form factor

이러한 현상은 물질의 자기특성을 분석하는데 강력한 수단이 된다.

망간과 코발트는 중성자 산란길이가 매우 다르다. 이를 이용하면 공유되고 있는 전이금속이 위치한 자리를 예측할 수 있다.¹⁾ 망간의 경우 금속상태와 산화수가 +2가로 변화되는 경우, 산란길이가 큰 차이를 보이므로 산화상태 변화를 중성자로 분석할 수 있다는 장점이 있다.

중성자의 또다른 장점은 Form factor가 원자번호에 무관하게 일정하다는 것이다. Form factor는 회절시 입사되는 빔의 각도(θ)에 따라 구조적으로 빔의 세기가 감소하기 때문에 발생하는 인자다.

X-선은 θ 증가에 따라 Form factor가 감소하는 현상을 보인다. 이로 인해서 피크의 세기가 영향을 받아서 고각(Large Angle)의 회절 데이터는 활용하기 힘들다. 그러나, 중성자의 경우 Form factor가 1로서 θ 의존성이 없다. 이러한 특성은 고각에서 회절 데이터를 사용할 수 있는 장점으로 재료의 분석을 좀 더 정확하게 해 준다.

2.3 중성자를 이용한 결정구조 분석

결정구조 분석의 기본적인 원리는 Bragg법칙 ($\lambda=2d \times \sin\theta$)을 이용한다. 파장(λ)을 알고 있는 빔을 사용하여 검출기의 각도가 2θ 위치에서의 회절패턴을 얻은 후, 이를 통해서 결정 층

간 거리인 d 를 측정하는 것이다. 정확한 d 값은 정확한 λ 로부터 구해진다. 중성자는 에너지에 따라 파장이 다르므로 이를 단 파장으로 만들어야 구조 분석에 활용할 수 있다. 이를 위해 위해 단결정 필터가 필요한데, 한국 원자력 연구소에서는 게르마늄 단결정을 이용하여 단색광원을 만든다. 게르마늄의 결정방향에 따라 파장이 1.42, 1.8, 2.2 Å인 중성자 단색광원을 만들 수 있다.

회절을 통한 구조분석 실험은 단결정 시료물질을 활용하는 경우 쉽게 실시할 수 있다. 그러나, 새롭게 연구되고 있는 물질의 경우, 단결정 제조가 쉽지 않으며 단결정 물질 조차도 완벽하지 못하다. 이러한 이유로 회절시의 고른 분석을 위해서 시료는 분말상태를 만드는 것이 좋다.

측정된 패턴 데이터에 대한 해석은 Rietveld분석법을 활용하면 가능하다. 1966년 Hugo M. Rietveld는 중성자 회절 데이터를 이용하여 구조해석에 대한 수학적 모델을 제시하였다. 이것은 여러 개의 겹쳐진 데이터를 분리하는 효율적인 방법으로서 최소제곱법을 이용하여 예측모델과 실제 데이터와의 차이가 최소가 되는 수학적 모델을 찾는 방법이다. 현재는 컴퓨터의 발달로 Fullproof와 같은 해석 프로그램을 이용하여 중성자 / X-선 회절 데이터로부터 결정격자 상수나 점유 위치 등에 대한 정보를 얻을 수 있다. 중성자는 전이금속을 주로 사용하는 리튬 이온 이차전지용 양극소재 분석과 같이 여러 금속원자가 함께 고용된 경우 구조 파악에 유리하다. 그 이유는 그림 2에서 나타난 바와 같이 인접원소들의 산란길이 차이가 크기 때문인데, 이로 인해서 구조 분석력의 정밀도가 매우 우수한 특성을 보인다.

2.4 적용 사례

2.4.1 중성자를 활용한 결정구조 분석

중성자 회절의 장점을 활용한 예를 살펴 보면 다음과 같다. 일부 연구자들은 사용된 전이금속의 점유위치를 분석하는데 망간과 코발트의 산란길이가 다른 점을 활용하여 분석하였다.¹⁾ 다른 연구에서는 리튬, 망간, 코발트, 그리고 산소에 대하여 각각 서로 다른 중성자 산란 길이를 사용하여 구조를 확인하였다. 이들은 이러한 차이를 활용하여 코발트의 함량에 따른 결정구조의 변화를 연구할 수 있었다. 또 다른 예는 전극물질 합성시 리튬과 티타늄과 산소의 상대적 점유위치를 결정하는데 중성자 회절을 활용한 것이다.³⁾

중성자 회절실험으로 구조를 알고 있는 물질에 도핑된 화합물의 구조변화를 분석할 수 있다. LiMn_2O_4 에 알루미늄이 10% 도핑된 화합물을 합성하여, 알루미늄의 정확한 위치를 확인하기 위하여 중성자 데이터와 Rietveld분석법을 활용하였다.¹³⁾ 이들은 LiMnO_2 를 합성하였으며 합성한 물질구조분석을 위해 중성자 회절을 활용하여 공간군이 Pmmm인 것을 확인하였다.¹⁴⁾ Li_xMnO_2 에 니켈의 양을 다르게 하여 도핑 시킨 화합물을 중성자 데이터와 Rietveld분석법을 이용하여 구조분석을 하였고, 결정구조의 변화를 확인하였다.¹⁵⁾ 국내의 한 연구에서는 LiCoO_2 에 알루미늄을 도핑시킨 화합물을 중성자 데이터와 Rietveld분석법을 이용하여 구조 분석한 결과, 알루미늄이 코발트의 자리와 동일한 위치에 도핑된 것을 확인하였다.¹⁷⁾

구조분석을 통해서 결합길이를 측정할 수도 있다. LiMn_2O_4 에 니켈과 아연을 도핑 시킨 화합물을 분석한 결과 망간-산소 결합거리보다 니켈과 아연-산소의 결합거리가 짧은 것을 확인할 수 있었다.¹⁶⁾ 또 다른 연구에서는 LiCoPO_4 와 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 의 원자간의 거리를 측정함으로써 코발트와 철이 +2의 높은 스핀상

태를 가질 것이라고 예측하였다.⁹⁾

Superstructure를 확인하기 위해서 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 연구한 사례를 보면, 일부분의 니켈이 리튬 위치로 이동 하였으며 코발트와 망간은 원래 위치에 존재한다는 것을 확인하였다.¹¹⁾ 또 다른 연구에서는 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 구조를 규명하였다. 양극의 성능을 높이려면 반드시 높은 무질서도를 갖는 배열을 가진 리튬이온이 가역반응에 참여할 수 있는 리튬 자리보다 많아야 한다는 이론을 제시하기도 했다.¹²⁾

2.4.2 구조 전이의 분석

리튬이온 이차전지의 수명 시험시 양극에서 발생하는 구조 변화를 분석하는데 중성자 회절법을 활용할 수 있다.²⁾ 이는 Rietveld 분석법을 통해서 예측된 데이터와 실제의 데이터를 비교함으로써 가능한데, 연구에 의하면 수명시험시 양극의 층상 구조가 스피넬 구조로 변하는 것을 확인할 수 있었다. Rietveld 분석법을 활용하면 알고 있는 구조에 대해서 소량 도핑된 물질의 구조변화 예측이 특히 용이한데, 연구자들은 10% 수준으로 치환된 고용체에서는 구조변화가 관찰되지만 30%치환된 화합물에서는 이러한 변화가 관찰되지 않는 것을 확인하였다. 이러한 방법을 활용하면 수명시험 전후의 용량변화문제를 설명할 수 있고, 또한 도핑물질의 최적수준을 결정하는데도 용이하다.

일부 연구자들은 중성자와 X-선을 함께 사용하여 구조를 분석하기도 하였다.⁸⁾ 순수한 BPO_4 와 리튬이 도핑된 BPO_4 의 구조 변화를 연구하였는데, 연구에 의하면 리튬이 도핑된 BPO_4 에서 추가적인 상이나 리튬 Superstructure가 발견되지 않았고, 이에 근거 하여 리튬이온이 붕소 빈자리에 무질서하게 들어 갔다는 것을 확인하였다. 이렇게 X-선과 중성자를 병행 검토하는 경우의 사례는 중성자의 이용시간(beam time)이 제한적이기 때문이다. X-선은 많은 연구기관에서 보유하고 있고, 측정시간도 비교적 짧아서 쉽게 측정이 가능하지만, 중성자회절 장비는 국내의 경우에 한국원자력 연구소만 보유하고 있고, 측정시간도 많이 소요되기 때문이다. 그러므로 ex-situ와 같은 방법의 분석은 X-선으로 사전에 검토해보고, 미세한 변화 확인에 중성자를 활용한다면 효율적인 분석이 가능할 것이다.

2.4.3 미세 치환상의 분석

중성자장비는 미세치환상 분석에도 도움이 된다.⁶⁾ 한 연구에서는 X-선으로 확인한 결과만으로는 피크의 확인이 불가능하기 때문에 소량 치환된 상을 관찰하지 못했지만, 중성자회절시험을 통해서 피크확인 가능한 수준이 되어, 물질내 소량 존재하는 치환상을 확인할 수 있게 되었다. 이런 점은 중성자회절법의 우수한 점이라 할 수 있다.

중성자 회절법은 시료의 전반적인 특성 확인이 용이하고, 또한 미세 치환상의 확인이 용이하기 때문에 리튬 이온 이차전지 작동시 발생 가능한 미세한 구조변화를 확인할 수 있을 것이다. 이로부터 상변화에 의해 발생할 수 있는 성능열화의 원인을 분석하는데 도움이 될 것으로 생각된다. 휴대폰이나 노트북 컴퓨터와 같은 휴대기기는 아직까지는 수십 그램이내의 양극물질만을 포함하고 있지만, 하이브리드 전기자동차나 전기자전거와 같은 고출력 전지의 활물질의 중량은 증가하게 될 것이다. 이렇게 원료물질이 다량 사용되어 진다면 이로 인해서 발생할 수 있는 불균일성은 안전한 전지의 설계와 재료물질의 합성과 선택이라는 관점에서 매우 중요해질 수 있다. 앞서 언급한 중성자의 장점은 이러한 문제점을 확인할 수 있는 좋은 대안이 될 것이다.

2.4.4 In-situ 결정구조 분석

전지의 In-situ 분석은 원하는 데이터를 실시간으로 분석할

수 있고 필요에 따라 제작동시키면서 변화를 관찰할 수 있다. X-선의 경우에는 빔투과 깊이가 작아 In-situ로 실제의 제품을 분석하는 것은 쉽지 않다. 그러나 중성자는 빔투과 깊이가 매우 크기 때문에 상용되는 원통형전지의 경우 분해 과정 없이 그 자체로 분석이 가능하다. 즉, 동일한 전지를 충전심도별로 분석할 수 있고, 비파괴 상태에서 수명시험을 하거나 온도를 변화시키면서 전극 물질의 구조변화를 관찰할 수 있다. 별도로 실험용 전지를 제작하여 In-situ로 구조변화를 관찰할 수도 있다.⁴⁾ In-situ 방법을 활용하여 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 상이 $\lambda\text{-MnO}_2$ 상으로 전이되는 것을 연구한 사례를 보면, 실험방법은 분석하고자 하는 전극을 파이렉스 유리용기에 넣고 밀봉하여 In-situ 상태로 전지를 제작한 후 수명시험을 통해서 발생하는 구조변화를 연구하였다. 이를 통해서 4.1 V 부근의 단일상 조성이 전지전압에 강하게 의존하는 것과 리튬 탈리 과정이 4.0 V에서 시작되며 이 과정에서 망간-산소 골격구조가 완전하게 보존되어 있다는 것을 확인하였다. 또한, 4.05 V에서 4.14 V까지 단일상으로 있으며 이때 특정자리에 있는 리튬 함량은 0.65에서 0.5로 감소 되는 것을 발견하였다. 이렇듯 필요에 따라 상용의 전지나 In-situ용 실험용 전지를 제작하여 분석할 수 있다.

2.4.5 In-situ 중성자 방사선 사진법

중성자를 활용한 In-situ 분석법 중에서 또 다른 사례는 중성자 방사선 사진법이라는 분석기술이다. 이는 중성자가 수소를 쉽게 분석할 수 있다는 것에 착안해서 고안된 분석기술인데, 완벽한 실험조건하에서 비파괴상태로 케이스 내부에 존재하는 액상의 존재상태와 기체상의 발생 여부를 확인할 수 있다.¹⁸⁾ 보고된 바에 따르면 시판되는 각형전지(ICP340834형 전지) 내부에 존재하는 전해액의 이동형태를 분석할 수 있었다. 각형전지를 중성자 방사선 사진법을 이용하여 충전 또는 방전시 케이스 내부와 전극근부에 존재하는 전해액의 높이변화를 확인함으로써 적절한 전해액량 설계에 활용하였다.¹⁹⁾

또 다른 사례는 그림 4와 같이 특별히 제작한 전지로 양극과 음극사이에서 초충전시 발생하는 기체상의 발생형태를 분석하였다.²⁰⁾ 여러 종류의 전해액을 이용하여 초충전시 발생하는 기체상의 분포를 통해 고체전해질층(SEI; Solid Electrolyte Interface)

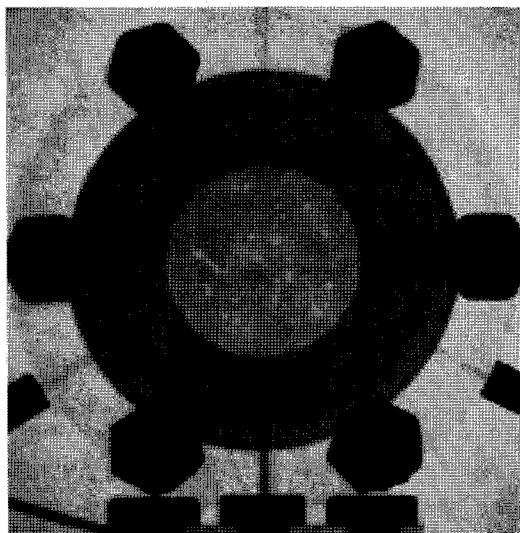


그림 4. In-situ 중성자 방사선 사진법을 이용하여 초충전시 기체발생 상태를 촬영한 사진²⁰⁾

형성시 기체생성 현상을 연구 할 수 있었다. 이와 같은 분석기술을 이용한다면 하이브리드 전지자동차용 배터리와 같은 대형 시스템의 내부에서 발생하는 현상을 외부에서 In-situ로 확인이 가능할 것이다.

3. 결 론

이상과 같이 중성자를 활용한 리튬 이온 이차전지의 구조 분석방법과 중성자를 활용한 In-situ 분석법에 대해서 알아보았다. 중성자는 핵과 상호작용하므로 시료에 깊게 투과될 수 있어서 X-선보다 깊은 영역의 전반적인 구조를 알려준다. 중성자의 이러한 특성은 소량 존재하는 미세상도 분석할 수 있는 장점을 갖고 있다. X-선의 In-situ 방법은 분석하려는 물질의 표면을 노출시켜야 하는데 반해서, 중성자는 투과력이 높기 때문에 상용되고 있는 원통형전지와 같은 크기의 전지도 비파괴 상태로 In-situ 분석이 가능하므로 향후 열화모드의 연구에 활용도가 높을 것으로 기대된다. 또한 중성자 방사선 사진법을 활용한다면 시스템 내부의 액체나 기체의 존재형태를 관찰하는데 활용할 수 있다.

결론적으로 중성자를 이용한 분석은 기존의 방법으로는 확인하기 어려웠던 리튬 이온 이차전지의 열화반응, Minor phase 및 실제 전지 작동 시에 발생하는 문제점들을 규명할 수 있는 아주 적절한 방법이라고 사료된다. 향후 리튬 이온 이차전지의 연구-개발자들이 중성자를 이용한 분석방법에 대한 연구를 좀더 적극적으로 심도 있게 한다면, 고출력 특성 및 안정성을 필요로 하는 차세대 리튬 이온 이차전지의 개발에 많은 기여를 할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. A. Robert Armstrong, Robert Gitzendanner, Alastair D. Robertson and Peter G. Bruce, The intercalation compound $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ as a positive electrode for rechargeable lithium batteries, *Chem. Commun.*, 1833-1834 (1998).
2. A. R. Armstrong, A. D. Robertson, and P. G. Bruce, Structural transformation on cycling layered $\text{Li}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$ cathode materials, *Electrochimica Acta*, **45**, 285-294 (1999).
3. A. D. Robertson, L. Trevino, H. Tukamoto, and J. T. S. Irvine, New inorganic spinel oxides for use as negative electrode materials in future lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, **81,82**, 352-357 (1999).
4. Helena Herg, Håkan Rundlöf, and John O. Thomas, The LiMn_2O_4 to $\lambda\text{-MnO}_2$ phase transition studied by in situ neutron diffraction, *Solid State Ionics*, **144**, 65-69 (2001).
5. D. Carlier, I. Saadoun, L. Croguennec, M. Mánátrier, E. Suard, and C. Delmas, On the metastable O_2 -type LiCoO_2 , *Solid State Ionics*, **144**, 263-276 (2001).
6. Hikari Shigemura, Mitsuharu Tabuchi, Hironori Kobayashi, Hikari Sakaebe, Atsushi Hirano, and Hiroyuki Kageyama, Structural and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Co})_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ solid solution as 5 V positive electrode materials for Li secondary batteries, *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 1882-1891 (2002).
7. A. Robert Armstrong, Alastair D. Robertson, Robert Gitzendanner, and Peter G. Bruce, The Layered Intercalation Compounds $\text{Li}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$: Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Journal of Solid State Chemistry*, **145**, 549-556 (1999).
8. M. J. G. Jak, V. W. J. Verhoeven, I. M. de Schepper, F. M. Mulder, E. M. Kelder, and J. Schoonman, Neutron and X-ray scattering on Li-doped BPO_4 , *Physica B*, **266**, 108-111 (1999).
9. Shigeto Okada, Mizuki Ueno, Yasushi Uebou, and Jun-ichi Yamaki, Fluoride phosphate $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ as a high-voltage cathode in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, **146**, 565-569 (2005).
10. C. Bellitto, E. M. Bauer, G. Righini, M. A. Green, W. R. Branford, A. Antonini, and M. Pasquali, The effect of doping LiMn_2O_4 spinel on its use as a cathode in Li-ion batteries: neutron diffraction and electrochemical studies, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**, 29-37 (2004).
11. P. S. Whitfield, I. J. Davidson, L. M. D. Cranswick, I. P. Swainson, and P. W. Stephens, Investigation of possible superstructure and cation disorder in the lithium battery cathode material $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ using neutron and anomalous dispersion powder diffraction, *Solid State Ionics*, **176**, 463-471 (2005).
12. Mineo Sato, Hirokazu Ohkawa, Kenji Yoshida, Mai Saito, Kazuyoshi Uematsu, and Kenji Toda, Enhancement of discharge capacity of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by stabilizing the orthorhombic phase at room temperature, *Solid State Ionics*, **135**, 137-142 (2000).
13. Shinichi Komaba, Kenichi Oikawa, Seung-Taek Myung, Naoaki Kumagai, and Takashi Kamiyama, Neutron powder diffraction studies of $\text{LiMn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ synthesized by the emulsion drying method, *Solid State Ionics*, **149**, 47-52 (2002).
14. Shinichi Komaba, Seung-Taek Myung, Naoaki Kumagai, Toru Kanouchi, Kenichi Oikawa, and Takashi Kamiyama, Hydrothermal synthesis of high crystalline orthorhombic LiMnO_2 as a cathode material for Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, **152-153**, 311-318 (2002).
15. Tracey E. Quine, Morven J. Duncan, A. Robert Armstrong, Alastair D. Robertson, and Peter G. Bruce, Layered $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ intercalation electrodes, *Journal of Materials Chemistry*, **10**, 2838-2841 (2000).
16. Yuka Ito, Yasushi Idemoto, Yuka Tsunoda, and Nobuyuki Koura, Relation between crystal structures, electronic structures, and electrode performances of $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}$) as a cathode active material for 4 V secondary Li batteries, *Journal of Power Sources*, **119-121**, 733-737 (2003).
17. Won-Sub Yoon, Kyung-Keun Lee, Kwang-Bum Kim, Synthesis of $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ using acrylic acid and its electrochemical properties for Li rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, **97-98**, 303-307 (2001).
18. Martin Lanz, Eberhard Lehmann, Roman Imhof, Ivan Exnar, and Petr Novak, In situ neutron radiography of lithium-ion batteries during charge/discharge cycling, *Journal of Power source*, **101**, 177-181 (2001).
19. C. Bellitto, M. G. DiMarco, W. R. Branford, M. A. Green, and D. A. Neumann, Cation distribution in Ga-doped $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$, *Solid State Ionics*, **140**, 77-81 (2001).
20. D. Goers, M. Holzappel, W. Scheifele, E. Lehmann, P. Vontobel, and P. Novák, In situ neutron radiography of lithium-ion batteries: the gas evolution on graphite electrodes during the charging, *Journal of Power Sources*, **130**, 221-226 (2004).