

분무열분해 공정에 의해 합성된 LiNiO₂ 분말의 특성

주서희 · 강윤찬*

건국대학교, 화학공학과

(2008년 11월 6일 접수 : 2008년 11월 20일 채택)

Properties of LiNiO₂ Powders Prepared by Spray Pyrolysis Process

Seo Hee Ju, Yun Chan Kang*

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Korea

(Received November 6, 2008 : Accepted November 20, 2008)

초 록

구연산과 에틸렌 글리콜이 함유된 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 미세한 LiNiO₂ 분말들을 합성하였다. 마이크론 크기를 가지는 구형 형상 및 다공성의 전구체 분말들은 800°C에서의 후열처리 후에 마이크론 크기 및 균일한 형태를 가지는 LiNiO₂ 분말로 전환되었다. 분무용액에 첨가된 구연산 및 에틸렌 글리콜의 농도가 0에서 1 M 까지 증가할 때 LiNiO₂ 분말들의 초기 방전 용량은 199 mAh/g 에서 171 mAh/g 까지 감소하였다. 구연산과 에틸렌 글리콜을 함유한 분무용액으로부터 합성된 LiNiO₂ 분말은 리튬의 첨가량이 양론비보다 6 mol% 과량일 때 198 mAh/g의 최대 초기 방전 용량을 가졌다. 미세한 LiNiO₂ 분말은 0.1 C 의 전류 밀도하에서 30회 충방전 후에 방전 용량이 198 mAh/g 에서 163 mAh/g 으로 감소하였다.

Abstract : LiNiO₂ cathode powders with fine size have been synthesized by spray pyrolysis from the spray solution with citric acid and ethylene glycol. The as-prepared powders with spherical shape, porous structure and micron size turned into LiNiO₂ powders with micron size and regular morphology after post-treatment at 800°C. The initial discharge capacities of the LiNiO₂ powders changed from 199 to 171mAh/g when the concentrations of the citric acid and ethylene glycol added to the spray solutions were changed from 0 to 1 M. The maximum initial discharge capacity of the LiNiO₂ powders obtained from the spray solution with citric acid and ethylene glycol was 198 mAh/g when the lithium component added to the spray solution was 6 mol% excess of the stoichiometric amount. The discharge capacities of the fine-sized LiNiO₂ powders dropped from 198 to 163 mAh/g by the 30 th cycle at a current density of 0.1 C.

Keywords : Cathode material, Spray pyrolysis, Lithium nickelate, Lithium secondary battery.

1. 서 론

LiCoO₂계는 리튬이차전지의 양극 활물질로 채택되어 사용되고 있다.¹⁾ LiCoO₂와 같은 구조의 LiNiO₂는 경제적인 면과 산화환원전위 측면에서 LiCoO₂보다 덜 민감하고, 170 mAh/g 이상의 높은 방전용량을 나타내

기 때문에 많은 관심을 끌고 있다.²⁻⁵⁾ 그러나 LiNiO₂는 합성 시 높은 온도에서 리튬이 휘발되어 LiNiO₂ 격자 구조 내에 리튬이 부족하게 되어 일정한 양론비로 합성되지 않고, [Li_{1-x}Ni_x]_{3b}[Ni_{1-x}]_{3a}[O₂]_{6c} 구조를 형성하기 때문에 순수한 LiNiO₂ 양극소재의 합성에 어려움이 따른다.^{6,7)} 이러한 구조적 불안전성은 낮은 초기용량뿐만 아니라 싸이클 특성에도 영향을 미친다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 초기합성 시 과량의

*E-mail: yckang@konkuk.ac.kr

리튬을 첨가하는 연구가 진행되고 있다.^{7,8)} 리튬이차전지 양극물질의 전기적 특성은 입자의 형태, 평균 크기, 비표면적 및 결정화도 등에 많은 영향을 받는다.^{9,10)} 또한 박형화, 소형화, 경량화의 요구를 충족시키기 위해선 미세한 크기의 양극물질이 필요하고, 입자의 크기가 작아지면 충전율의 증가로 인해 부피당 용량이 증가하여, 고용량 및 고출력을 만족시킬 수 있다.¹¹⁻¹⁷⁾

기상법은 다양한 크기와 형상의 전구체 분말의 제조가 가능하기 때문에 최근에 리튬이차전지용 양극 물질 제조에 연구되고 있다. 기상법에는 크게 반응 원료의 기화와 응축 공정에 의해 분말을 제조하는 기상 응축법과 용액을 미세한 액적으로 분무시켜 하나의 액적으로부터 하나의 분말을 제조하는 분무열분해법 두 공정이 있다. 분무열분해법은 제조하고자 하는 전극물질을 구성하는 원료물질들을 증류수나 알코올과 같은 용매에 녹여 분무용액을 제조하고 이를 액적 발생 장치를 이용하여 미세한 액적으로 분무시켜 고온의 전기로 내부에서 건조, 열분해, 결정화 과정을 거쳐 하나의 액적으로부터 하나의 전구체 분말을 제조하는 기상 공정이다. 이때 액적의 크기는 보통 수 마이크로미터로 작고 건조 과정에서 또한 1 μm 크기 내외로 줄어들기 때문에 각각의 구성 물질들의 용해도 차이가 많이 나더라도 각각의 물질들이 수 나노미터 수준으로 분산이 잘 이루어지게 된다. 따라서 낮은 온도에서 원하는 조성의 다성분계 전극물질이 합성 된다.¹⁸⁻²⁰⁾

본 연구에서는 분무열분해법에 의해 작고 균일한 크기의 LiNiO_2 양극소재의 제조를 시도하였다. 그러나 초기에 탈리된 리튬의 비가역적 반응에 의해 결정성이 큰 LiNiO_2 를 합성하기 위해서는 Ni^{2+} 를 Ni^{3+} 로 완전히 산화시키는 과정이 필요하다. 따라서 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들을 산소 분위기하에서 후열처리 과정을 거쳐 LiNiO_2 분말을 합성하였으며, 제조 조건이 분말의 형태, 평균 크기 및 전기적 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

균일하고 작은 크기의 LiNiO_2 양극소재 분말을 분무열분해 공정에 의해 제조하였다. 분무열분해공정은 액적 발생부, 생성된 액적이 고온에서 건조와 분해가 일어나는 반응부, 그리고 생성된 입자를 포집하는 백 필터로 구분된다. 액적 발생부는 1.7 MHz의 진동수에서 작동하는 산업용 초음파 가슴기를 사용하였다. 6개의 초음파 진동자에 의해 발생된 다량의 액적을 반응기 내부로 원활하게 운반시키기 위해 운반기체로서 공기를 사용하였으며, 유량을 40 l/min로 고정하였다. 반응부는 길이 1200 mm, 외경 50 mm 인 쿼츠관을 사

용하였고, 반응기 온도는 700°C로 고정하였다. 분무용액은 증류수에 리튬 탄산염(LiCO_3 , Aldrich)과 니켈 질산염($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)을 소량의 질산을 사용하여 용해시켜 제조하였다. 금속 성분들의 총 농도는 0.3 M로 고정하였다. 반면, 속이 비고 부푼 입자를 만들기 위하여 분무용액에 첨가물로서 구연산과 에틸렌 글리콜을 첨가하였다. 첨가된 구연산과 에틸렌 글리콜의 농도를 0.1 M에서 1 M로 변화시키면서 입자의 분포와 형태를 관찰하였다. 합성된 전구체 분말은 800°C 산소 분위기 하에서 12시간 동안 후열처리 과정을 거쳤다.

분말의 크기 및 형태는 주사전자현미경 (SEM, JEOL, JSM 6060)을 이용해 분석하였으며, 결정구조는 X선 회절분석기 (XRD, RIGAKU, D/MAX-RB)를 이용해 분석하였다. 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말의 열분해 특성은 900°C 까지 분석한 TG/DSC 그래프들을 통해 평가하였다. 전극물질은 LiNiO_2 파우더 1.2 mg, 아세틸렌 블랙 3.2 mg 그리고 바인더 0.8 mg 을 섞어서 만들었다. 만들어진 전극물질은 120°C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 음극으로는 리튬 메탈을, 분리막으로는 폴리프로필렌 필름을 사용하고, 전해액은 EC와 DMC의 1:1 부피비로 섞인 1 M의 리튬염 용액을 사용하였다. 2032 코인셀 형태로 전지를 제조하고 양극 소재의 전기적인 특성들을 평가하였다. 전기적 특성은 충방전기를 사용하여 충전 방전 전위 2.8~4.5 V 영역에서 0.1 C의 조건에서 측정하였다. 또한 교류 임피던스 측정법을 이용하여 리튬의 삽입/탈 삽입에 따른 특성을 연구하였다.

3. 결과 및 고찰

분무열분해 공정에서 분무용액의 특성은 합성되는 전구체 분말의 분포 및 형태 특성에 많은 영향을 미친다. 본 연구에서는 분무용액의 특성을 변화시킴에 따라 합성되는 전구체 분말의 형태 변화를 살펴 보았다. Fig. 1은 분무열분해 공정에서 분무용액에 첨가물이 첨가되지 않은 경우와 0.7 M의 구연산이 첨가되었을 때의 전구체 분말들의 전자현미경 사진들이다. 전구체 합성에 있어서 운반기체로 사용된 압축 공기의 유량은 40 l/min이었으며, 입자들의 반응기내 체류시간은 반응기 온도가 700°C일 때 0.36초로 매우 짧기 때문에 분무열분해 공정에 의해 제조된 전구체 분말들은 첨가물에 무관하게 모두 속이 빈 구형의 형상을 가지고 있다. 구연산이 첨가된 경우에는 유기물의 분해 가스로 인해 분말들의 다공성이 증가하여 첨가물이 첨가되지 않은 수용액에서 제조된 전구체 분말들보다 더욱 크고 속이 빈 형상을 가졌다. Fig. 2는 후열처리 과정

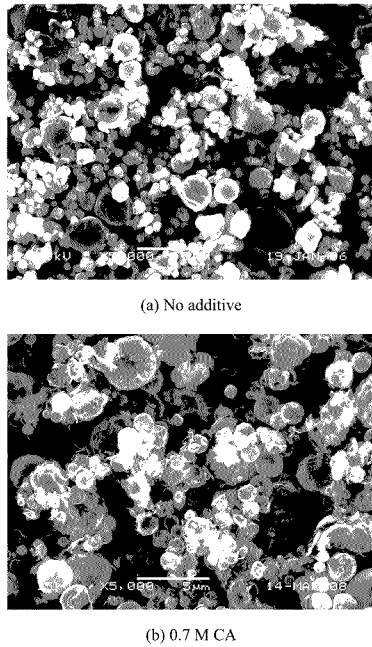


Fig. 1. SEM images of the precursor powders prepared by srpay pyrolysis.(CA: citric acid)

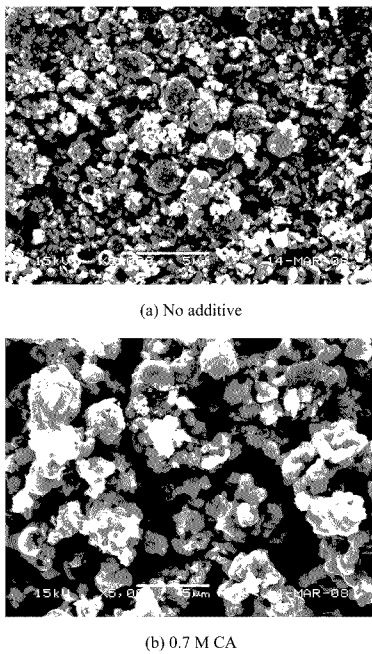


Fig. 2. SEM images of the post-treated LiNiO₂ powders prepared by srpay pyrolysis.

을 거친 후 얻어진 LiNiO₂ 분말들의 전자현미경 사진

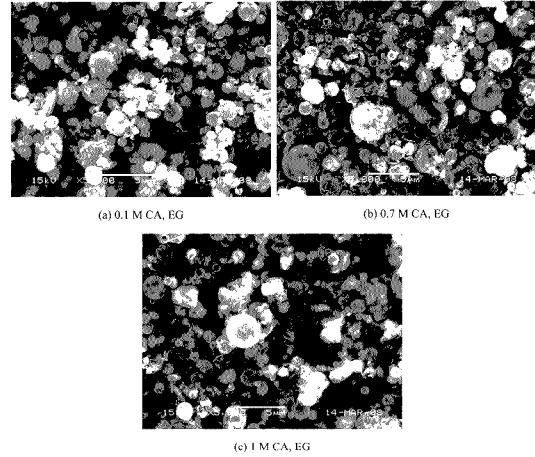


Fig. 3. SEM images of the precursor powders prepared by spray pyrolysis from the spray solutions with citric acid and ethylene glycol.(EG: ethylene glycol)

들을 나타낸다. 후열처리 전의 전구체 분말들과는 달리 후열처리 과정을 통해 얻어진 LiNiO₂ 분말들은 모두 구형의 형상이 사라지고, 서브 마이크론 크기와 마이크론 크기의 분말들이 뒤섞인 불균일한 형태를 가지고 있으며, 입자들간의 응집이 발생하였다. 보다 균일하고 미세한 LiNiO₂ 분말을 제조하기 위해서 구연산과 에틸렌 글리콜을 함께 넣은 분무용액을 제조하였다. 첨가된 구연산과 에틸렌 글리콜의 농도는 0.1 M에서 1 M로 변화 시켰다. 첨가물의 농도 변화에 따른 LiNiO₂ 분말들의 전자현미경 사진은 Fig. 3에서 보여 준다. 0.1 M의 구연산과 에틸렌 글리콜이 첨가된 용액으로부터 제조된 LiNiO₂ 전구체 분말은 속이 비어 있는 하지만, 구형의 균일한 형태 특성을 가졌다. 반면 첨가된 구연산과 에틸렌 글리콜의 양이 증가함에 따라 합성된 전구체 분말들의 다공성은 증가하였다. Fig. 4는 구연산과 에틸렌 글리콜이 첨가되지 않은 분무용액으로부터 합성된 LiNiO₂ 전구체 분말과 0.7 M의 구연산과 에틸렌 글리콜이 첨가되었을 때 합성된 LiNiO₂ 전구체 분말들의 열분해 특성들을 보여준다. Fig. 4(a)의 TG 그래프에서 900°C 아래에서 세번의 무게 감소가 나타난다. 200°C 아래의 첫 번째 무게 감소 구간은 합성된 전구체 분말에 포함된 물 분자에 의해 발생한다. 두 번째 구간에서는 구연산과 에틸렌 글리콜의 첨가 유무에 따라 무게감소에 차이가 있는데, 유기물을 첨가한 경우에 있어서는 유기물들의 미분해에 의해 발생한 탄소 성분의 분해에 의한 것이다. Fig. 4(b)의 유기물을 첨가한 분무용액으로부터 합성된 전구체 분말들의 DSC 곡선에서 보여주는 340°C 와

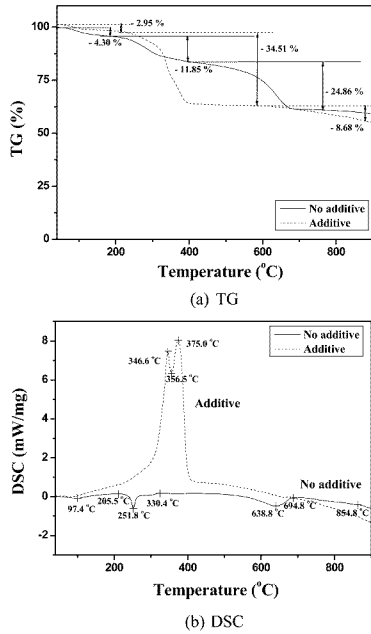


Fig. 4. TG/DSC curves of the precursor powders prepared by spray pyrolysis.

380°C 사이의 강한 발열 피크는 탄소 성분의 연소에 따른 것이다. 반면에 유기물을 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성된 전구체 분말들은 251.8°C에서 흡열 피크를 보여주고 있다. 이러한 흡열 피크는 미 분해된 반응물의 분해에 의한 것이다. 구연산과 에틸렌 글리콜의 분해에 의해 반응기 내부에서 액적 및 분말의 온도가 높아지기 때문에 리튬 및 니켈 전구체들의 분해가 완전히 일어났다. 반면에 유기물이 첨가되지 않은 경우에 있어서는 반응기내 체류시간이 짧기 때문에 원료로서 사용된 리튬 및 니켈 전구체들의 분해가 완전히 일어나지 않았다. 따라서 TG 그래프에서 보여주듯이 유기물을 첨가하지 않은 경우에 있어서는 600°C 이상에서 전구체 분말들의 분해에 의해 많은 무게 감소가 발생한 반면에, 유기물을 첨가한 분무용액으로부터 합성된 전구체 분말들에서는 무게 감소가 발생하지 않았다. 유기물을 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성된 전구체 분말의 DSC 그래프에서도 640°C 근처에서 흡열 피크가 관찰되었다.

Fig. 5는 구연산과 에틸렌 글리콜의 농도가 0.1 M에서 1 M로 증가함에 따른 산화 분위기에서의 후열처리 후의 전자현미경 사진들이다. 구연산과 에틸렌 글리콜의 농도가 증가함에 따라 제조된 LiNiO₂ 분말의 응집 특성이 변화였다. 구연산과 에틸렌 글리콜의 농도가 0.3 M 이하에서 얻어진 분말들은 유기물을 첨가하지

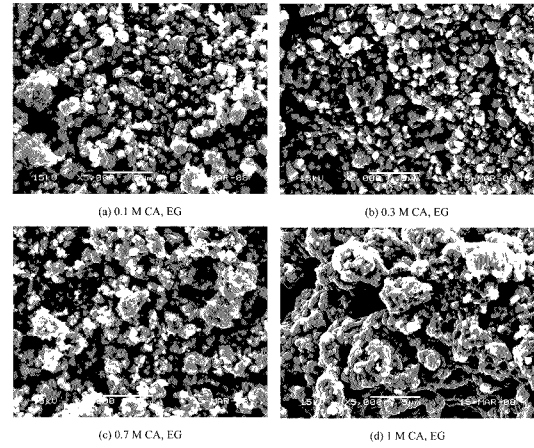


Fig. 5. SEM images of the post-treated LiNiO₂ powders prepared by spray pyrolysis from the spray solutions with citric acid and ethylene glycol.

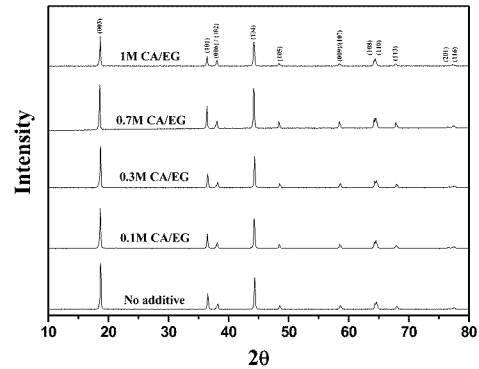


Fig. 6. XRD patterns of the post-treated LiNiO₂ powders prepared by spray pyrolysis from the spray solutions with citric acid and ethylene glycol.

않은 경우에 얻어진 분말들보다 균일한 형태특성을 가지면서 분말들간의 응집이 감소하였다. 반면에 구연산과 에틸렌 글리콜의 농도가 0.7 M 이상에서 합성된 분말들의 평균 크기가 감소하면서 분말들간의 응집 현상이 심화되었다. Fig. 6은 구연산과 에틸렌 글리콜의 농도 변화에 따라 합성된 LiNiO₂ 분말들의 XRD 스펙트럼을 보여준다. 구연산과 에틸렌 글리콜의 첨가량에 상관없이 LiNiO₂의 층상구조의 결정구조를 가졌다. 유기물이 첨가되지 않은 분무용액으로부터 합성된 LiNiO₂와 유기 첨가물의 농도가 1 M 이었을 때의 결정자 크기는 각각 49 nm 에서 52 nm 였다. 첨가물의 유기물의 첨가 농도변화에 따른 LiNiO₂ 분말들의 초기 충전 용량이 Fig. 7에 나타나있다. 분무용액의 제조 시에 리튬의 휘발을 고려해서 양론비에 비해 3%

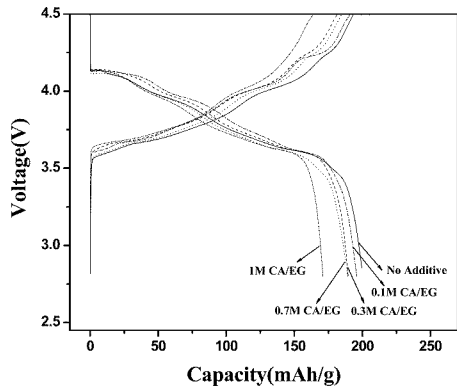


Fig. 7. Initial charge/discharge curves of the LiNiO_2 cathode powders.

과량 첨가하였다. 유기물이 첨가되지 않은 분무용액으로부터 합성된 LiNiO_2 분말은 약 199 mAh/g의 초기 용량을 나타내었다. 0.1 M의 구연산과 에틸렌 글리콜을 첨가하였을 경우 합성된 LiNiO_2 분말의 초기 용량은 약 196 mAh/g으로 유기물을 첨가하지 않은 경우와 비슷한 초기 용량을 나타내었다. 하지만 구연산과 에틸렌 글리콜의 첨가량이 증가됨에 따라 합성된 LiNiO_2 분말의 초기 용량은 약 196 mAh/g에서 171 mAh/g로 감소하였다. 이는 분무열분해 공정에 의한 전구체 분말 합성 시 구연산과 에틸렌 글리콜의 분해에 의해 발생된 반응열에 의해 액적 및 분말의 온도가 증가하기 때문에 리튬의 휘발이 보다 많이 일어나기 때문이다. 이는 곧 합성된 LiNiO_2 분말의 초기 용량 감소로 이어진다. 0.7 M의 구연산과 에틸렌 글리콜이 첨가된 분무용액으로부터 합성된 LiNiO_2 분말의 합성에 있어서 휘발된 리튬을 보정해주기 위해 리튬을 양론비보다 6 및 9 몰% 과량 첨가하여 분말들을 합성하였다. Fig. 8은 리튬량의 변화에 따라 합성된 LiNiO_2 분말들의 초기 충전 곡선들을 나타낸다. 리튬을 양론비의 6 몰% 과량 첨가했을 때 초기 용량이 3 몰% 과량인 경우의 184 mAh/g에서 198 mAh/g으로 증가하였으며, 9 몰% 과량 첨가했을 때는 초기 용량이 감소하였다. 유기물이 첨가되지 않은 분무용액으로부터 합성된 LiNiO_2 분말과 0.7 M의 구연산과 에틸렌 글리콜이 첨가되었을 때 리튬 첨가량이 양론비의 3에서 9 몰%로 증가함에 따라 합성된 LiNiO_2 분말들의 사이클 특성을 Fig. 9에 나타내었다. 유기물이 첨가되지 않은 분무용액으로부터 합성된 LiNiO_2 분말은 30회의 충전방전을 반복함에 따라 방전용량이 약 200에서 125로 감소하며 약 63%의 효율을 나타내었다. 유기물이 첨가된 경우에 있어서는 리튬이 양론비의 3 몰% 과량일 경우엔 184 mAh/g에서 142 mAh/g로, 6 몰% 과량일 경우엔

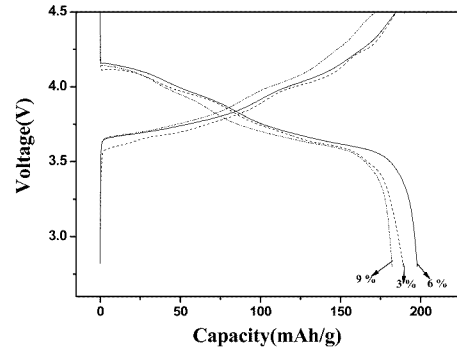


Fig. 8. Initial charge/discharge curves of the LiNiO_2 cathode powders with excess of lithium component.

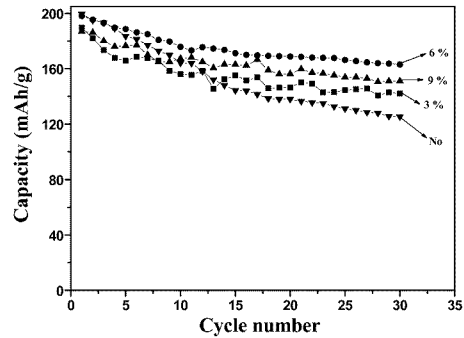


Fig. 9. Cycling performances of the LiNiO_2 cathode powders at a constant current density of 0.1 C.

198 mAh/g에서 163 mAh/g로, 그리고 9 몰% 과량일 경우엔 약 187 mAh/g에서 151 mAh/g로 감소하면서, 각각 75%, 82% 그리고 80%의 효율을 나타내었다. 리튬 이온의 삽입/탈 삽입 반응과 임피던스 특성 비교를 위하여 충전방전 횟수가 증가함에 따라 임피던스를 측정하였다. LiNiO_2 전극에 4.5 V까지의 산화(Li 탈삽입 반응) 전위를 가해주면서 교류 임피던스를 측정하여 얻은 Nyquist 곡선들을 Fig. 10에 나타내었다. 처음 4.5 V까지 충전하여 임피던스를 측정하였을 경우 고 주파수 영역의 1개의 아크(arc) 곡선과 캐패시터 항과 관련된 저주파수 영역의 기울어진 직선이 나타났다. 이것은 산화물 입자의 접촉 저항(contact resistor)과 전해질/산화전극 계면에서의 전하 이동 저항(charge transfer resistance)에 의한 것으로 판단된다. 유기물이 첨가되지 않은 분무용액으로부터 합성된 LiNiO_2 분말은 0.7 M의 구연산과 에틸렌 글리콜이 첨가된 분무용액으로부터 합성된 LiNiO_2 분말보다 초기 저항이 더 크게 나타났고, 충전방전이 진행됨에 따라 산화물 입자의 접촉 저항과 전해질/산화전극 계면에서의

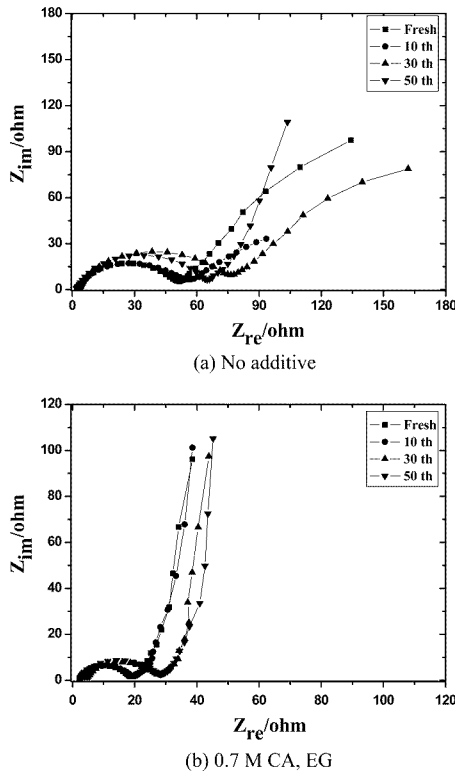


Fig. 10. Nyquist plots of cells fabricated from the LiNiO_2 powders prepared from the spray solution with and without organic additives.

전하 이동 저항이 눈에 띄게 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다.

4. 결 론

구연산과 에틸렌 글리콜이 첨가되지 않은 분무용액과 첨가된 분무용액으로부터 LiNiO_2 양극 물질을 합성하였다. 첨가된 구연산과 에틸렌 글리콜의 양에 따라 합성된 LiNiO_2 분말의 형태 및 평균 입도가 변하였다. 최적 농도의 유기물을 첨가한 분무용액으로 합성된 LiNiO_2 분말은 균일한 형태 특성 및 미세한 크기를 가졌다. 첨가된 구연산과 에틸렌 글리콜의 양이 증가할수록 합성된 LiNiO_2 양극 물질의 초기 용량이 감소하였고, 이는 전구체 분말 합성 시 구연산과 에틸렌 글리콜의 연소에 의한 발열에 의해 분말 내부의 온도가 증가하기 때문에 리튬 성분의 휘발이 일어나기 때문이다. 0.7 M의 구연산과 에틸렌 글리콜이 첨가된 분무용액으로부터 LiNiO_2 분말의 합성 시에는 최적의 리튬 첨가량이 양론비에 비해 6 몰% 과량이었다. 리튬이 6 몰% 과량일 경우 약 198 mAh/g 정도의 높은

초기 용량을 나타내었으며, 30회의 충방전을 반복함에 따라 82% 정도의 사이클 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. M. S. Whittingham, "Lithium Batteries and Cathode Materials", *Chem. Rev.*, **104**, 4271 (2004).
2. J. N. Reimers, W. Li, E. Rossen, and J. R. Dahn, "Synthesis and Characteristics of LiNiO_2 ", *MRS Symp. Proc.*, **293**, 254 (1980).
3. T. Ohzuku, H. Komori, M. Nagayama, K. Sawai, and T. Hirai, "Electrochemical Characteristics of LiNiO_2 ", *Chem. Express*, **6**, 161 (1991).
4. M. Broussely, F. Perton, P. Biensan, J. M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier, and J. P. Peres, " Li_xNiO_2 , a Promising Cathode for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Power Sources*, **54**, 109 (1995).
5. P. Kalyani, N. Kalaiselvi, and N. G. Renganathan, "Microwave-assisted Synthesis of LiNiO_2 -a Preliminary Investigation", *J. Power Sources*, **123**, 53 (2003).
6. J. R. Dahn, U. Von Sacken, and C. A. Michel, "Structure and Electrochemistry of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Structure", *Solid State Ionics*, **44**, 87 (1990).
7. H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, and J. Yamaki, "Characterization and Cathode Performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ Prepared with the Excess Lithium Method", *Solid State Ionics*, **80**, 261 (1995).
8. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, and J. Yamaki, "Thermal Behavior of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ and the Decomposition Mechanism", *Solid State Ionics*, **109**, 295 (1998).
9. T. Tsuji, T. Kakita, T. Hamagami, T. Kawamura, J. Yamaki, and M. Tsuji, "Preparation of Nanoparticles of LiCoO_2 Using Laser Ablation in Liquids", *Chem. Lett.*, **33**, 1136 (2004).
10. T. Ogihara, Y. Saito, T. Yanagawa, N. Ogata, K. Yoshida, M. Takashima, S. Yonezawa, Y. Mizuno, N. Nagata, and K. Ogawa, "Preparation of Spherical LiCoO_2 Powders by the Ultrasonic Spray Decomposition and Its Application to Cathode Active Material in Lithium Secondary Battery", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1159 (1993).
11. Y. Li, C. Wan, Y. Wu, C. Jiang, and Y. Zhu, "Synthesis and Characterization of Ultrafine LiCoO_2 Powders by a Spray-drying method", *J. Power Sources*, **85**, 294 (2000).
12. C. H. Chen, A. A. J. Buysman, E. M. Kelder, and J. Schoonman, "Fabrication of LiCoO_2 Thin Film Cathodes for Rechargeable Lithium Battery by Electrostatic Spray Pyrolysis", *Solid State Ionics*, **80**, 1 (1995).
13. T. Kawamura, M. Makidera, S. Okada, K. Koga, N. Miura, and J. Yamaki, "Effect of Nano-size LiCoO_2 Cathode Powders on Li-ion Cells", *J. Power Sources*, **146**, 27 (2005).
14. Y. Gu, D. Chen, and X. Jiao, "Synthesis and Electrochemical Properties of Nanostructured LiCoO_2 Fibers as Cathode Materials for Lithium-ion Batteries", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17901 (2005).

15. O. A. Shlyakhtin, S. H. Choi, Y. S. Yoon, and Y. J. Oh, "Characterization of Nanocrystalline HT-LiCoO₂ Cathode Materials for Secondary Lithium Batteries", *Electrochim. Acta*, **50**, 511 (2004).
16. T. Tsuji, T. Kakita, T. Hamagami, T. Kawamura, J. Yamaki, and M. Tsuji, "Preparation of Nanoparticles of LiCoO₂ Using Laser Ablation in Liquids", *Chem. Lett.*, **33**, 1136 (2004).
17. K. Matsuda and I. Taniguchi, "Relationship Between the Electrochemical and Particle Properties of LiMn₂O₄ Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *J. Power Sources*, **132**, 156 (2004).
18. S. H. Park and Y. K. Sun, "Synthesis and Electrochemical Properties of 5 V Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode Materials Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method", *Electrochim. Acta*, **50**, 434 (2004).
19. S. H. Ju and Y. C. Kang, "Fine-sized LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O₂ Cathode Powders Prepared by Combined Process of Gas-phase Reaction and Solid-state Reaction Methods", *J. Power Sources*, **178**, 387 (2008).
20. S. H. Ju, H. C. Jang, and Y. C. Kang, "Al-doped Ni-rich Cathode Powders Prepared From the Precursor Powders With Fine Size and Spherical Shape", *Electrochim. Acta*, **52**, 7286 (2007).