

분무열분해 공정에 의해 합성된 Al이 치환된 LiMn₂O₄ 분말의 특성

주서희 · 장희찬 · 강윤찬*

건국대학교 화학공학과
143-701 서울시 광진구 화양동 1
(2009년 1월 13일 접수, 2009년 2월 2일 채택)

Properties of Al Doped LiMn₂O₄ Powders Prepared by Spray Pyrolysis Process

Seo Hee Ju, Hee Chan Jang and Yun Chan Kang[†]

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea
(Received 13 January 2009; accepted 2 February 2009)

요 약

Al이 치환된 LiMn₂O₄ 미세 분말을 구연산과 에틸렌 글리콜이 첨가된 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성하였다. 구형의 형상, 다공성의 구조 및 마이크론 크기를 가지는 전구체 분말들은 800 °C 이상의 후열처리 온도에서 마이크론 크기 및 균일한 형태를 가지는 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 분말들로 전환되었다. 후열처리 온도가 700 °C 일 때 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 분말은 94 mAh/g의 낮은 초기 방전 용량을 가졌다. 후열처리 온도가 750 °C에서 1,000 °C로 증가함에 따라 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 분말의 초기 방전 용량은 103 mAh/g에서 117 mAh/g로 변화하였으며, 후열처리 온도 750 °C에서 최대 초기 방전용량을 가졌다. 반면에 후열처리 온도 900 °C에서 얻어진 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 분말들이 좋은 사이클 특성을 가졌다. 전류밀도 0.1 C에서 70 사이클 충방전 후에 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 분말들의 방전 용량은 107 mAh/g에서 100 mAh/g으로 감소하였고 93%의 사이클 효율을 유지하였다.

Abstract – Al doped LiMn₂O₄ cathode powders with fine size were synthesized by an ultrasonic spray pyrolysis method from the spray solution with citric acid and ethylene glycol. The as-prepared powders with spherical shape, porous structure and micron size turned into LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ powders with micron size and regular morphology after post-treatment above 800 °C. The LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ powders had low initial discharge capacity of 94 mAh/g at a post-treatment temperature of 700 °C. As the post-temperature increased from 750 °C to 1,000 °C, the initial discharge capacities of the LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ powders changed from 103 to 117 mAh/g. The LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ powders had the maximum discharge capacity at a post-treatment temperature of 750 °C. However, the LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ powders post-treated at a temperature of 900 °C had the good cycle properties. The discharge capacities of the LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ powders dropped from 107 to 100 mAh/g (93% capacity retention) by the 70th cycle at a current density of 0.1 C.

Key words: Cathode Material, Spray Pyrolysis, Lithium Manganate

1. 서 론

리튬이차전지용 양극 활물질로는 층상구조를 갖는 LiCoO₂와 LiNiO₂, 스피넬 구조를 갖는 LiMn₂O₄ 그리고 올리빈 구조를 갖는 LiFePO₄가 있다. 고용량의 LiCoO₂는 이미 전극 활물질로 채택되어 사용되고 있으나, 가격이 비싸고 독성을 갖고 있으며, LiNiO₂는 낮은 열적 안정성을 가지고 있다. LiFePO₄는 안전한 구조를 갖는 장점이 있지만, 전기전도도가 낮은 문제점을 가지고 있다[1-4]. 따라서 합성이 용의하고 공기 중에 안정하며, 자원이 풍부한 망간을 이용한 스피넬 구조의 LiMn₂O₄에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다 [5, 6]. 하지만 LiMn₂O₄는 전기화학적 특성면에 있어서 아직 낮은

에너지 밀도와 충방전 사이클에 따른 특성 열화 같은 문제점을 안고 있다. 게다가 Jahn-Teller distortion에 의한 상변화, 스피넬 격자 부피의 변화에 따른 구조 붕괴, Mn 용해에 의한 활물질 손실 등과 같은 문제로 사이클 안정성이 나쁜 문제점이 있다[7, 8]. 이러한 단점을 극복하여 안정화된 양극 활물질을 합성하기 위하여 Mn의 일부분을 다른 전이금속으로 치환한 LiMn_{2-x}M_xO₄(M=Cr, Al, Ni, Fe, Co, Cu, Ga)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[9-11].

리튬이차전지 양극 활물질의 입자의 형태, 평균 크기, 비표면적 및 결정화도 등은 리튬 이온의 삽입/탈리에 많은 영향을 주는 중요한 특성이다[12, 13]. 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[14-17].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yckang@konkuk.ac.kr

분무열분해법은 다양한 크기와 형상의 전구체 분말의 제조가 가능하기 때문에 최근에 리튬이차전지용 양극 활물질 제조에 연구되고 있다. 분무열분해법은 제조하고자 하는 전극물질을 구성하는 원료물질들을 증류수나 알코올과 같은 용매에 녹여 분무용액을 제조하고 이를 액적 발생 장치를 이용하여 미세한 액적으로 분무시키고 온도의 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 $1\ \mu\text{m}$ 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 합성된다[14, 18-19].

본 연구에서는 Al이 도핑된 LiMn_2O_4 분말을 분무열분해 공정에 의해 합성하여, 후열처리 온도에 따른 분말의 형태, 평균 크기 및 전기적 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

Al이 치환된 LiMn_2O_4 양극소재 분말을 분무열분해 공정에 의해 제조하였다. 분무열분해공정은 액적 발생부, 생성된 액적이 고온에서 건조와 분해가 일어나는 반응부, 그리고 생성된 입자를 포집하는 백필터로 구분된다. 액적 발생부는 1.7 MHz의 진동수에서 작동하는 산업용 초음파 가습기를 사용하였다. 6개의 초음파 진동자에 의해 발생된 다량의 액적을 반응기 내부로 원활하게 운반시키기 위해 운반기체로서 공기를 사용하였으며, 유량을 $40\ \text{l/min}$ 로 고정하였다. 반응부는 길이 1,200 mm, 외경 50 mm인 쿼츠관을 사용하였고, 반응기 온도는 $700\ ^\circ\text{C}$ 로 고정하였다. 분무용액은 증류수에 리튬 탄산염(Li_2CO_3 , Aldrich), 망간 아세트산염($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) 그리고 알루미늄 질산염($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)을 소량의 질산을 사용하여 용해시켜 제조하였다. 망간의 일부분을 알루미늄으로 치환하였다. 리튬, 망간 그리고 알루미늄의 금속비는 1:11/6:1/6이고 후열처리 과정을 통하여 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말을 합성하였다. 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 농도는 각각 0.3 M로 고정하였다. 합성된 전구체 분말은 $700\ ^\circ\text{C}$ 에서 $1,000\ ^\circ\text{C}$ 사이에서 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. 전극물질은 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 파우더 1.2 mg, 아세틸렌 블랙 3.2 mg 그리고 바인더 0.8 mg을 섞어서 만들었다. 만들어진 전극물질은 $120\ ^\circ\text{C}$ 의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 음극으로는 리튬 메탈을, 분리막으로는 폴리프로필렌 필름을 사용하고, 전해액은 ethylene carbonate(EC)와 diethylene carbonate(DEC)의 1:1 부피 비로 섞인 1 M의 리튬염 용액을 사용하였다. 2032 코인셀 형태로 전지를 제조하고 양극 소재의 전기적 특성들을 평가하였다. 전기적 특성은 충방전기를 사용하여 충전 방전 전위 3.0~4.4 V 영역에서 0.1 C의 조건에서 측정하였다. 또한 교류 임피던스 측정법을 이용하여 리튬의 삽입/탈 삽입에 따른 저항 특성을 연구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말 및 $700\ ^\circ\text{C}$ 에서 $1,000\ ^\circ\text{C}$ 까지 후열처리 과정을 거친 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말의 형태 특성을 보여주는 전자현미경 사진들이다. 전구체 합성에 있어서 운반기체로 사용된 압축 공기의 유량은 $40\ \text{l/min}$ 이었으며, 입자들의 반응기내 체류시간은 반응기 온도가 $700\ ^\circ\text{C}$ 일 때 0.4초로 매우 짧기 때문에 분무열분해 공정에 의해 제조된 전구체 분말들은 속이 빈 구형의 형상을 가지고 있다. 특히 유기첨가물인 구연산과 에틸렌 글리콜의 분해에 의해 발생하는 다량의 가스들에 의해 전구체 분말의 다공성이 증가하였다. 후열처리 온도가 $700\ ^\circ\text{C}$ 일 때 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말은 후열처리 전의 전구체 분말과 같이 구형 형상을 유지하였다. 후열처리 온도가 $750\ ^\circ\text{C}$ 일 때 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말의 일부는 구형 형상을 유지하고, 일부는 구형 형상이 깨져서 작은 일차입자들이 응집된 형태를 유지하고 있다. 반면 후열처리 온도가 $800\ ^\circ\text{C}$ 이상으로 높아짐에 따라 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말들은 구형 형상이 사라지고 서브 마이크로 크기의 다각형의 균일한 형태를 가졌다. 후열처리 온도가 증가함에 따라 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말들의 입자 성장이 일어나

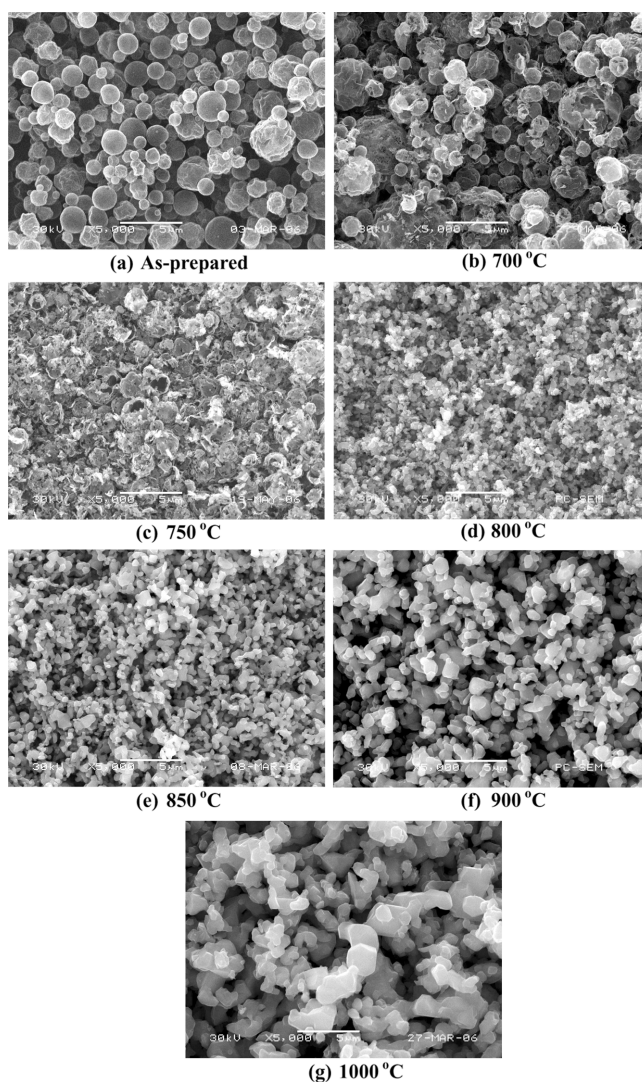


Fig. 1. SEM photographs of as-prepared and post-treated $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ powders obtained by spray pyrolysis.

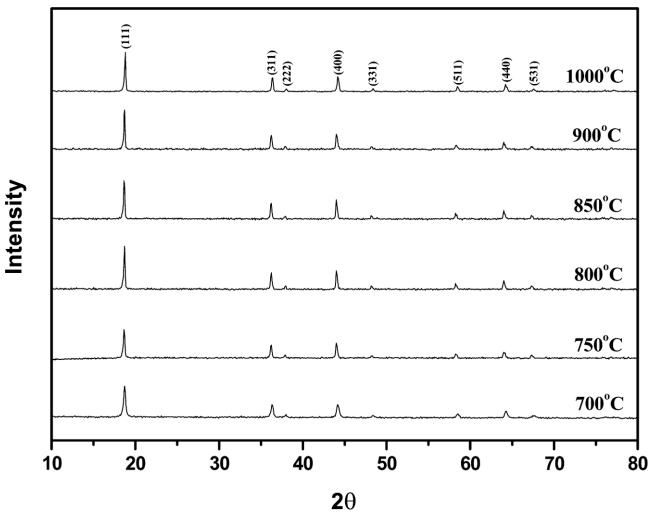


Fig. 2. XRD patterns of the post-treated $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ powders obtained by spray pyrolysis.

고, 보다 균일한 형태 특성을 가졌다. 후열처리 온도가 800 °C에서 1,000 °C로 변환에 따른 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말들의 평균 크기를 전자현미경 사진들로부터 구하였다. 후열처리 온도가 800 °C에서 1,000 °C로 높아짐에 따라 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말들의 평균 크기는 0.6 μm 에서 1.6 μm 로 성장하였다.

Fig. 2는 후열처리 온도 변화에 따른 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말들의 XRD 분석 결과이다. 분무열분해공정에 의해 합성된 Al이 치환된 LiMn_2O_4 분말들은 후열처리 온도에 무관하게 $Fd3m$ 공간 그룹을 갖는 단일상의 스피넬 구조가 잘 형성된 것을 보여준다. Al의 도핑에 무관하게 순수한 스피넬 구조가 형성된 결과로 보아, Al^{3+} 이온이 Mn 자리인 16d octahedral 자리에 잘 치환된 것을 알 수 있다. 후열처리 온도가 증가함에 따라 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말들의 결정자 크기는 30 nm에서 56 nm로 변화하였으며, 후열처리 온도 850 °C 및 900 °C 에서 56 nm의 최대 결정자 크기를 가졌다.

후열처리 온도 변화에 따른 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말의 초기 충방전 용량을 Fig. 3에 나타내었다. $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말의 충방전 특성은 전류밀도 0.1 C, 상한 전압은 4.4 V, 하한 전압은 3.0 V로 하여 상

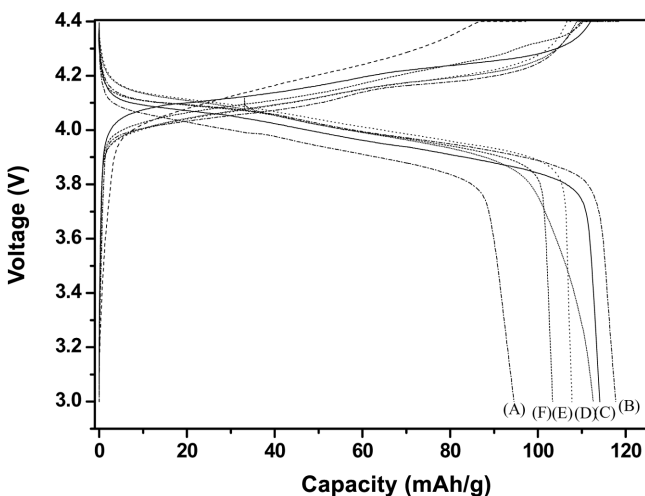


Fig. 3. Initial charge/discharge curves of the $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ powders post-treated at different temperatures: (A) 700 °C, (B) 750 °C, (C) 800 °C, (D) 850 °C, (E) 900 °C and (F) 1,000 °C.

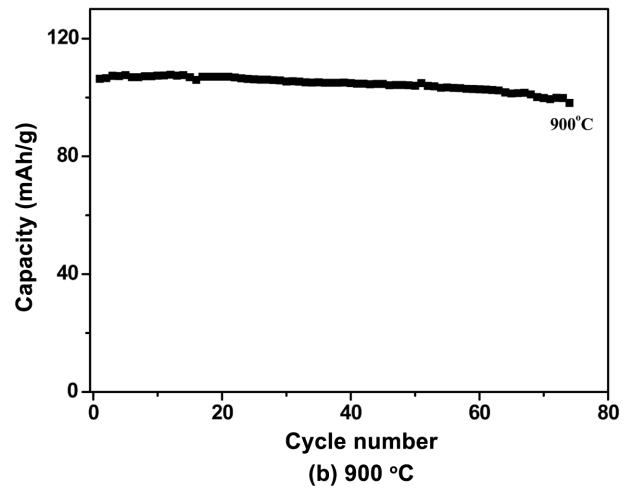
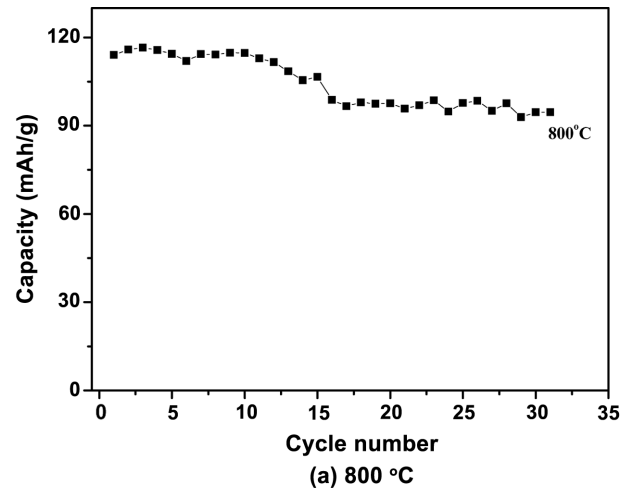


Fig. 4. Cycle properties of the $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ powders post-treated at temperatures of 800 and 900 °C.

온에서 실험하였다. 분무용액의 제조 시에 리튬의 휘발을 고려해서 양분비에 비해 3% 과량 첨가하였다. 후열처리 온도가 700 °C 일 때 합성된 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말은 약 94 mAh/g의 낮은 초기 용량을 나타내었다. 반면 후열처리 온도가 750 °C 일 때 합성된 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말은 약 117 mAh/g의 가장 높은 초기 용량을 나타내었다. 후열처리 온도가 800 °C에서 1,000 °C로 증가함에 따라 합성된 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말의 초기 방전 용량이 114 mAh/g에서 103 mAh/g로 감소하였다. 리튬이차전지의 경우 충방전 사이클이 진행되는 동안 리튬의 삽입/탈리 과정 동안에 발생하는 부피변화로 인하여 전극 활물질 내에 상전이와 구조결합이 발생한다. 이러한 상전이는 전극 활물질의 응력을 완화시켜주며 리튬이차전지의 용량감소에 영향을 미친다. LiMn_2O_4 정극 활물질의 용량 감소 원인으로서는 Jahn-Teller distortion에 의한 부분적인 구조의 손상, LiMn_2O_4 의 Mn^{3+} 이온의 전해질에 용해, 전해질의 산화 등이 발생하는 것으로 알려졌다[7, 8]. Fig. 4는 후열처리 온도가 800 °C와 900 °C 일 때 $\text{LiMn}_{11/6}\text{Al}_{1/6}\text{O}_4$ 분말들의 사이클 특성들을 보여준다. 후열처리 온도 800 °C에서 얻어진 분말들의 방전용량 유지율은 30회의 사이클이 진행됨에 따라 초기 방전용량 대비 84%를 유지하였다. 반면 후열처리 온도가 900 °C 일 때 합성된 분말들은 70회의 충방전 사이클의 진행 후에도 93%의 높은 충방전 효율을 가지며 초기 방전용량과 거의 비슷

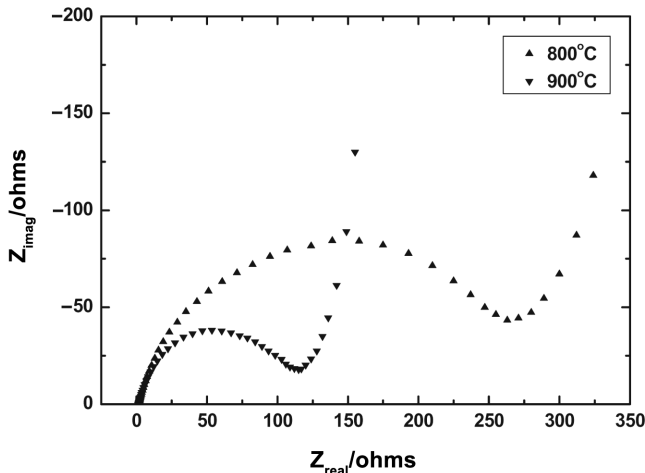


Fig. 5. Nyquist plots of the ac-impedance spectra measured at the LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ electrode in a 1 M LiPF₆ solution.

한 용량을 유지하였다.

리튬 이온의 삽입/탈 삽입 반응과 임피던스 특성 비교를 위하여 임피던스를 측정하였다. LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 전극에 4.4 V까지의 산화(Li 탈삽입 반응) 전위를 가해주면서 교류 임피던스를 측정하여 얻은 Nyquist 곡선들을 Fig. 5에 나타내었다. 임피던스 측정 결과 고주파수 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 것이다. 800 °C의 후열처리 온도에서 합성된 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 분말은 900 °C의 후열처리 온도에서 합성된 분말들보다 초기 저항이 더 크게 나타났고, 산화물 입자의 접촉 저항과 전해질/산화전극 계면에서의 전하 이동 저항이 눈에 띄게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 높은 후열처리 온도에서 합성된 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 분말은 스피넬 상내에 Mn⁴⁺ 이온의 양이 증가하게 되고, 이는 전기화학적 특성에 영향을 미친다[20]. 즉, 스피넬 상내에 Mn³⁺ 이온의 양이 감소하고 Mn⁴⁺ 이온의 양의 증가는 합성된 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 분말이 좋은 사이클 특성을 갖도록 한다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 후열처리 온도가 900 °C에서 합성된 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 분말이 후열처리 온도가 800 °C 일 때 합성된 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 분말보다 더 좋은 사이클 특성을 갖는 결과를 뒷받침해준다.

4. 결 론

Al이 치환된 LiMn₂O₄ 분말들을 유기물이 첨가된 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성하였다. 분무열분해공정에 의해 합성된 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 전구체 분말들은 700 °C와 1,000 °C 사이에서 후열처리 과정을 거쳐 형태 및 전기적 특성 변화를 관찰하였다. 후열처리 온도는 합성된 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 분말들의 형태뿐만 아니라 초기 방전 용량에도 영향을 미쳤으며, 후열처리 온도가 750 °C 일 때 117 mAh/g의 최대 초기 방전 용량을 가졌다. 후열처리 온도가 900 °C에서 합성된 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 분말이 후열처리 온도가 800 °C 일 때 합성된 LiMn_{11/6}Al_{1/6}O₄ 분말보다 더 좋은 사이클 특성을 가졌다.

참고문헌

- Mizushima, K., Jones, P. C. and Wiseman, P. J., "Li_xCoO₂ (0<x<-1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density," *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783-789(1980).
- Ohzuku, T., Komori, H., Nagayama, M., Sawai, K. and Hirai, T., "Electrochemical Characteristics of LiNiO₂," *Chem. Express*, **6**, 161-164(1991).
- Kang, S. H. and Goodenough, J. B., "Li[Mn₂]O₄ Spinel Cathode Material Showing no Capacity Fading in the 3 V Range," *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3621-3627(2000).
- Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. and Goodenough, J. B., "Phospho-Olivines as Positive-electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188-1194(1997).
- Gummow, R. J., Dekock, A. and Thackeray, M. M., "Improved Capacity Retention in Rechargeable 4 V Lithium/lithium-manganese Oxide (spinel) Cells," *Solid State Ionics* **69**, 59-67(1994).
- Lanz, M., Kormann, C., Steininger, H., Heil, G., Haas, O. and Novák, P., "Large-agglomerate-size Lithium Manganese Oxide Spinel with High Rate Capability for Lithium-ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3997-4000(2000).
- Yamada, A. and Tanaka, M., "Jahn-Teller Structural Phase Transition Around 280 K in LiMn₂O₄," *Mater. Res. Bull.*, **30**, 715-721(1995).
- Tarascon, J. M., Wang, E., Shokoohi, F. K., McKinnon, W. R. and Colson, S., "Spinel Phase of LiMn₂O₄ as a Cathode in Secondary Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859-2864(1991).
- Kakuda, T., Uematsu, K., Toda, K. and Sato, M., "Electrochemical Performance of Al-doped LiMn₂O₄ Prepared by Different Methods in Solid-state Reaction," *J. Power Sources*, **167**, 499-503(2007).
- Bang, H. J., Donepudi, V. S. and Prakash, J., "Electrochemical Performance of Al-doped LiMn₂O₄ Prepared by Different Methods in Solid-state Reaction," *Electrochim. Acta*, **48**, 443-451(2002).
- Fu, Y. P., Su, Y. H. and Lin, C. H., "Comparison of Microwave-induced Combustion and Solid-state Reaction for Synthesis of LiMn_{2-x}Cr_xO₄ Powders and Their Electrochemical Properties," *Solid State Ionics*, **166**, 137-146(2004).
- Aikiyo, H., Nakane, K., Ogata, N. and Ogihara, T., "Effect of Particle Morphology on Electrochemical Property of LiMn₂O₄," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 506-510(2001).
- Huang, H., Chen, C. H., Perego, R. C., Kelder, E. M., Chen, L. and Schoonman, J., "Electrochemical Characterization of Commercial Lithium Manganese Oxide Powders," *Solid State Ionics*, **127**, 31-43(2000).
- Matsuda, K. and Taniguchi, I., "Relationship Between the Electrochemical and Particle Properties of LiMn₂O₄ Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *J. Power Sources*, **132**, 156-160(2004).
- Chen, C. H., Buysman, A. A. J., Kelder, E. M. and Schoonman, J., "Fabrication of LiCoO₂ Thin Film Cathodes for Rechargeable Lithium Battery by Electrostatic Spray Pyrolysis," *Solid State Ionics*, **80**, 1-4(1995).
- Kawamura, T., Makidera, M., Okada, S., Koga, K., Miura, N. and Yamaki, J., "Effect of Nano-size LiCoO₂ Cathode Powders on Li-ion Cells," *J. Power Sources*, **146**, 27-32(2005).
- Gu, Y., Chen, D. and Jiao, X., "Synthesis and Electrochemical Properties of Nanostructured LiCoO₂ Fibers as Cathode Materials for Lithium-ion Batteries," *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17901-17906

- (2005).
18. Park, S. H. and Sun, Y. K., "Synthesis and Electrochemical Properties of 5 V Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Materials Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method," *Electrochim. Acta*, **50**, 434-439(2004).
19. Ju, S. H., Jang, H. C. and Kang, Y. C., "Al-doped Ni-rich Cathode Powders Prepared from the Precursor Powders with Fine Size and Spherical Shape," *Electrochim. Acta*, **52**, 7286-7292(2007).
20. Lee, Y. S., Kumada, N. and Yoshio, M., "Synthesis and Characterization of Lithium Aluminum-doped Spinel ($\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$) for Lithium Secondary Battery," *J. Power Sources*, **96**, 376-384 (2001).