

[Li,La]TiO₃ 코팅용액의 pH에 따른 Li[Ni_{0.35}Co_{0.3}Mn_{0.35}]O₂ 양극의 전기화학적 특성

정광희 · 김석범[†] · 박용준^{†,*}

한국과학기술원 신소재공학과, [†]경기도대학교 신소재공학과

(2011년 3월 3일 접수 : 2011년 4월 29일 채택)

PH Effect of [Li,La]TiO₃ Coating Solution on Electrochemical Property of Li[Ni_{0.35}Co_{0.3}Mn_{0.35}]O₂ Cathode.

Kwang Hee Jung, Seuk Buom Kim[†], and Yong Joon Park^{†,*}

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, South Korea

[†]Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do 443-760, Republic of Korea

(Received March 3, 2011 : Accepted April 29, 2011)

초 록

[Li,La]TiO₃ 코팅용액의 pH를 조절하여 이에 따른 코팅된 Li[Ni_{0.35}Co_{0.3}Mn_{0.35}]O₂ 양극활물질의 전기화학적 특성을 관찰하였다. 산화물인 양극분말은 접촉하고 있는 용액의 pH에 따라 표면 전하를 띄게 되는데 양이온인 코팅물질을 균일하게 반응시키기 위해서는 적절한 pH 조절을 통해 양극분말 표면을 음전하 상태로 조절해 주는 것이 필요하다. SEM, TEM 분석을 통해 코팅용액의 pH에 따른 코팅층의 형상변화를 관찰하였으며 다양한 전류밀도로 충전과 방전을 실시하여 코팅용액의 pH에 따른 방전용량, 사이클 특성, 고율특성을 분석하였다. 임피던스젤 cyclic voltammogram 측정을 통해 코팅용액의 pH에 따른 코팅층의 내부저항 변화를 관찰하였으며 이것을 전기화학적 특성과 연관됨을 확인하였다.

Abstract : The surface of Li[Ni_{0.35}Co_{0.3}Mn_{0.35}]O₂ cathode was modified by [Li,La]TiO₃ coating using pH controlled coating solution. At low pH values (acidic solution), cathode powders, which is oxides, have a positive surface charge, whereas, they have a negative surface charge at high pH values. As a result, their charge could affect the formation of the coating layer on the surface of cathode powder. To determine the optimal pH value, the surface coating of the pristine powder was carried out at various pH values of the coating solution. The surface morphology of coated samples was characterization by SEM and TEM analyses. Impedance analysis and cyclic voltammogram presented that internal resistance of the cell was dependent upon the pH of coating solution.

Keywords : pH effect, Coating, Cathode, Secondary battery

1. 서 론

리튬 이차전지는 초창기 휴대폰, PDA, 노트북 컴퓨

터와 같은 개인용 전자기기의 대중화와 더불어 소형 이차전지 시장을 중심으로 급속한 발전을 이루어 왔다. 최근에는 소형 이차전지 시장이 정체되고 있는 대신 HEV (hybrid electric vehicle), EV (electric vehicle), Smart Grid와 같은 새로운 분야에 주로 대형 이차전지

*E-mail: yjpark2006@kyonggi.ac.kr

위주로 신수요가 창출되고 있으며 이에 따라 대형 리튬 이차전지에 적합한 소재연구가 활발히 진행되고 있다. 리튬 이차전지의 중요한 구성물질 중 하나인 양극물질은 기존의 LiCoO_2 일변도에서 벗어나 용량이 높은 3원계 물질($\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}]\text{O}_2$), 저렴한 가격의 LiMn_2O_4 , LiFePO_4 와 같은 새로운 양극 활물질이 개발되어 상당 부분 상용화 되고 있다. 이와 같은 새로운 양극물질은 LiCoO_2 가 가지고 있지 않던 장점들을 가지고 있는 반면 사이클 특성, 고율특성, 열적 안정성과 같이 아직 개선되어야 할 부분들도 있다. 양극활물질의 전기화학적 특성을 개선하기 위해 사용되는 방법 중 하나는 안정적 인 물질을 이용하여 표면을 코팅하는 방법이다. 지금까지 산화물¹⁻⁷⁾이나 인산화물,⁸⁻¹¹⁾ 불화물¹²⁻¹⁴⁾이 코팅 물질로 사용되어 왔으며 고율특성과 열적 안정성과 같은 특성의 향상을 이루어 왔다. 특히 최근에는 표면 안정성뿐만 아니라 리튬 이온의 전도성까지 고려하여 높은 이온 전도성의 고체 전해질 조성을 코팅물질로 도입, 고율특성의 향상과 안정성 개선을 동시에 추구하는 연구도 이루어졌다.²⁾ 그러나 코팅에 의한 양극 활물질의 특성은 코팅물질의 조성뿐 아니라 두께, 코팅과정에서의 여러 변수들에 의해 많은 영향을 받는다. 특히 표면에 안정적인 코팅층을 형성하기 위해서는 코팅용액의 적절한 제어가 매우 중요하다.

본 연구에서는 고체 전해질의 한 종류인 $[\text{Li}, \text{La}]\text{TiO}_3$ 를 코팅물질로 선정하여 3원계 양극물질의 한 종류인 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}]\text{O}_2$ 의 표면을 코팅하였다. $[\text{Li}, \text{La}]\text{TiO}_3$ 는 이온전도성이 우수하고 일정부분의 전자 전도성도 가지고 있기 때문에 표면의 이온과 전자의 이동에 도움을 주는 역할을 할 수 있을 것으로 예상된다. 특히 본 연구에서는 코팅 용액의 pH를 조절하여서 이에 대한 코팅효과를 살펴 보았다. 산화물인 양극 분말의 표면은 주변을 둘러싸고 있는 용액의 pH에 따라 표면 전하특성이 바뀌게 되는데 이에 따라 양전하를 띄고 있는 코팅물질이 반응성이 달라질 것으로 생각된다. 본 연구에서는 우수한 특성의 코팅층 형성을 위해 코팅용액의 pH를 정밀하게 제어, 이를 통해 코팅된 양극활물질의 전기화학적 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 pristine 분말로 사용된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}]\text{O}_2$ 는 연소합성법을 통해 제조되었다. 우선 Manganese(II) nitrate hexahydrate ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nickel(II) nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), lithium nitrate (LiNO_3), sucrose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)를 화학양론적 비율에 맞추어 증류수에 용해 시킨 후 80-90°C의 온도로 열을 가하여 점성이 높은 젤(gel)로 제조하였다. 이때 전

이금속 소스(source)들과 scurose의 몰 비율은 4 : 1로 하였다. 이렇게 제조된 젤(gel)은 400°C에서 1시간동안 가열하여 재(ash)와 같은 형태의 분말로 만든다. 이것을 분쇄한 후 pellet으로 제조하여 850°C에서 12시간 동안 열처리하였다. 열처리 후에는 상온으로 급속 냉각하였다. 완성된 분말의 표면은 $[\text{Li}, \text{La}]\text{TiO}_3$ 로 코팅되었다. 코팅용액은 lithium nitrate (LiNO_3), lanthanum(III) nitrate hexahydrate ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and titanium(IV) butoxide ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)를 에탄올에 녹여 제조하였으며 농도는 양극 활물질 무게 비 2 wt.%로 맞추었다. 코팅용액의 pH는 NH_4OH 용액을 첨가하여 조절하였다. 완성된 코팅용액에 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}]\text{O}_2$ 분말을 넣고 4시간동안 혼합하는 과정을 거친 후 autoclave에 넣고 80°C에서 10시간 동안 반응시켰다. 반응된 분말은 건조 시킨 후 400°C에서 후열 처리하였다. 제조된 분말의 표면 미세 구조의 관찰을 위해 FESEM (Field-emission scanning electron microscope, JEOL-JSM 6500F)과 TEM (transmission electron microscope, JEM3010, 300 kV, JEOL)이 사용되었다.

전기화학적 측정을 위한 양전극은 4.0 g의 시료와 도전재 역할을 하는 0.6 g의 Super P black (MMM Carbon Co.), 결합제 역할을 하는 0.4 g의 poly(vinylidene fluoride) (Aldrich), 용매인 15 ml의 N-methyl-2-pyrrolidone를 혼합하여 제조되었다. 제조된 슬러리 형태의 혼합물은 24시간의 볼밀(ball mill)과정을 통해 균일하게 믹싱(mixing)되었다. 이후 Al foil 위에 닥터 블레이드(Dr. blade)를 사용하여 후막으로 제조한 뒤 90°C 온도에서 1시간 동안 건조시켜 극판으로 제조하였다. 제작된 극판은 다시 100°C 온도의 진공오븐 속에서 24시간 건조시켜 잔류되어 있는 용매와 수분을 완전히 제거하였다. 셀 제작을 위해 음전극으로는 리튬 호일을 사용하였으며 ethylene carbonate/dimethyl carbonate (부피비 1 : 1) 용매에 1 M의 LiPF_6 이 용해되어 있는 용액을 전해액으로 사용하였다. 전기화학적 특성 측정을 위한 셀은 글러브 박스(glove box)안에서 양전극, 음전극, 분리막, 전해액등을 조립하여 제조하였으며 제작된 셀의 전기화학적 성질은 WonAtech사의 갈바노스태틱(galvanostatic) 충방전기(charge-discharge test system)를 이용하여 측정되었다. 셀의 임피던스 측정을 위해 Solartron사의 frequency response analyzer (Solartron 1260 in conjunction with a Solartron 1287 electrochemical interface)가 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 코팅되지 않은 분말과 다양한 pH의 코팅용액을 이용하여 코팅된 분말의 SEM 이미지를 보여

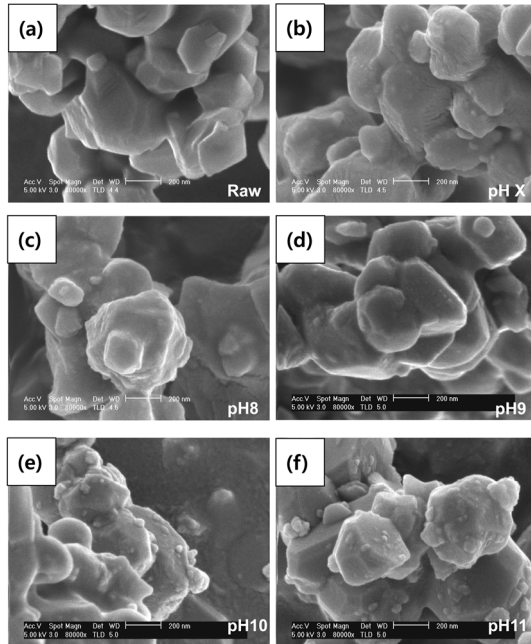


Fig. 1. SEM images of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}]\text{O}_2$ powders. (a) pristine powder; (b) coated powder by pH unmodified solution; (c) coated powder by pH 8 coating solution; (d) coated powder by pH 9 coating solution; (e) coated powder by pH 10 coating solution; (f) coated powder by pH 11 coating solution.

주고 있다. 본 실험에서 제조된 분말은 400-600 nm 정도의 크기로 다각형의 모습을 가지고 있었으며 코팅되지 않은 분말(raw sample)은 표면에 특별한 이물질이 발견되지 않은 매끈한 모습이었다. 반면 코팅된 시료의 경우에는 코팅용액의 pH에 따라 뚜렷한 표면 변화가 나타났다. 'pH X'로 표기된 시료는(Fig. 1(b)) 코팅용액의 pH를 조절하지 않은 경우이다. 코팅을 실시 하였음에도 표면의 코팅층이 잘 보이지 않으며 코팅되지 않은 시료와 뚜렷한 구별이 되지 않았다. NH_4OH 용액을 사용하여 pH를 8, 9로 높인 경우에도 약간의 코팅 분말로 판단되는 입자만 표면에 조금 관찰될 뿐 코팅 층은 뚜렷하지 않았다. 하지만 pH를 10이상으로 높인 경우에는 뚜렷하게 코팅층이 관찰되었다. pH가 10, 11의 코팅용액을 사용한 경우에는 분말의 표면에 미세한 나노 입자들이 형성되어 있는 것이 보인다. pH가 11로 증가한 경우 pH 10인 경우에 비하여 코팅 입자들이 상대적으로 성장한 것으로 생각된다.

코팅층을 좀 더 자세히 관찰하기 위해 TEM 이미지를 살펴 보았다 (Fig. 2). 코팅하지 않은 시료와 코팅용액의 pH를 변화하지 않은 경우, pH를 9로 조절한 경우에는 모두 코팅층이 뚜렷이 관찰되지 않았다. 그러나 autoclave

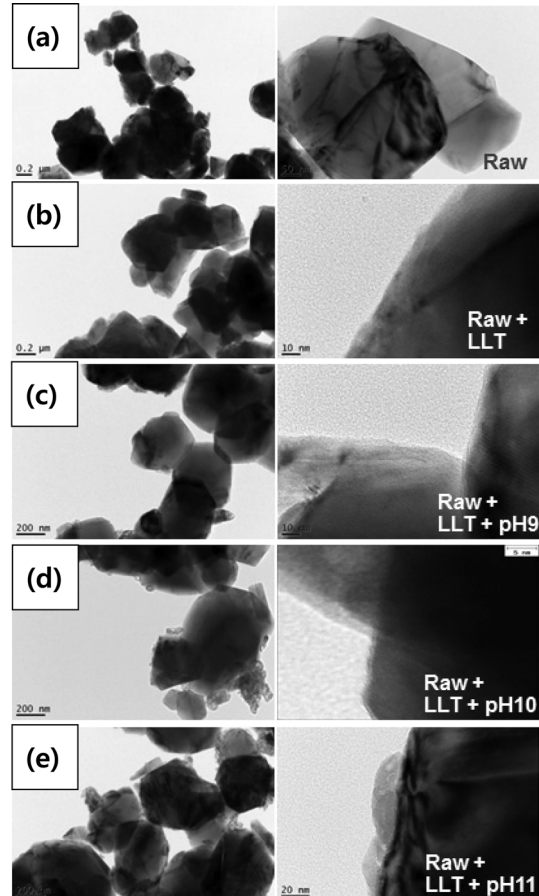


Fig. 2. TEM images of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}]\text{O}_2$ powders. (a) pristine powder; (b) coated powder by pH unmodified solution; (c) coated powder by pH 9 coating solution; (d) coated powder by pH 10 coating solution; (e) coated powder by pH 11 coating solution.

를 이용하여 반응 과정을 거쳤으므로 미세한 표면층이 형성되어 있을 가능성도 완전히 배제할 수는 없으며 양극 분말의 일부분에만 코팅이 되어 있을 가능성도 있다. 반면 pH 10, pH 11로 높인 경우에는 코팅 분말이 표면에 형성되어 있는 것이 관찰되었다. 코팅층은 양극분말의 표면에 필름과 같은 형태로 형성되어 있기도 하지만 입자 형태로도 존재하고 있으며 일정 부분은 코팅층으로 덮이지 않은 표면도 관찰되었다. 그러나 매우 미세한 코팅 입자를 고려해 볼 때 코팅 입자가 존재하는 주변에는 양극 활물질과의 반응을 통해 표면 조성의 변화가 일어났으며 이것이 전기화학적 특성 등에 영향을 줄 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 3은 코팅된 시료와 코팅하지 않은 시료를 사용하여 제조한 양극판의 방전용량과 사이클 특성을 나타

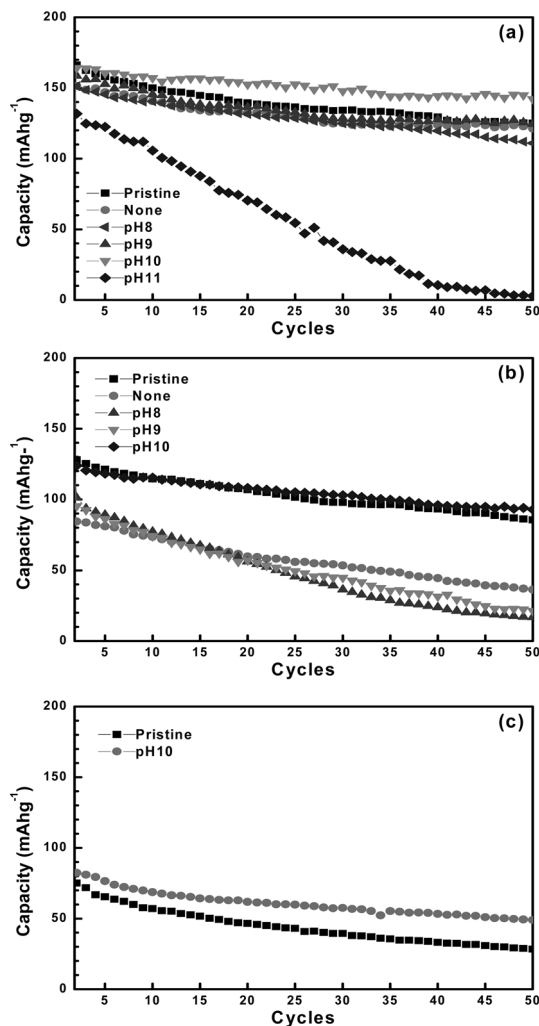


Fig. 3. Discharge capacities and cyclic performances of pristine and coated Li[Ni_{0.35}Co_{0.3}Mn_{0.35}]O₂ cathodes. (a) current density : 40 mA g⁻¹; (b) current density : 200 mA g⁻¹; (c) current density : 600 mA g⁻¹.

내고 있다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 40 mA g⁻¹의 전류밀도로 충방전 시킨 경우 코팅하지 않은 시료와 pH 11의 코팅용액을 사용한 경우를 제외한 나머지 코팅시료의 초기 방전용량은 유사하였다. 충방전에 따른 사이클 특성도 코팅하지 않은 시료와 pH 8, 9의 코팅용액을 사용한 경우는 약간의 용량 감소가 나타나며 유사한 경향을 보였다. 반면 pH 10 코팅용액을 사용하여 코팅한 시료의 경우에는 상대적으로 매우 안정적인 사이클 특성이 관찰되었다. 특이한 현상은 pH 11 시료의 경우 매우 큰 초기 용량감소가 나타남과 동시에 충방전 과정에서 매우 급격한 열화 현상이 관찰되었다.

앞의 SEM과 TEM 이미지에서 확인했듯이 pH 11의 코팅용액을 사용한 경우 표면 코팅층은 성공적으로 형성된 것으로 판단된다. 따라서 이와 같이 열화된 전기화학적 특성을 보이는 이유는 코팅층이 지나치게 조대한 형태로 형성이 되었거나 너무 높은 pH로 인해 양극 활물질 자체에 손상이 일어난 것으로 판단된다. 시료들의 고율특성을 확인하기 위해 전류밀도를 200 mA g⁻¹로 높여서 충방전을 실시하였다. Fig. 3(b)에서와 같이 코팅하지 않은 시료와 pH 10의 코팅용액을 사용한 경우가 가장 우수하였으나 다른 조건에서 코팅한 시료들은 오히려 열화된 방전용량을 보였다. 앞의 SEM, TEM 관찰 결과를 고려하면 코팅용액의 pH가 적절하게 설정되지 않은 경우에는 코팅층이 양극분말 표면에 균일하게 형성되지 못하고 오히려 열처리 과정에서 양극활물질의 손상이 일어나므로 이와 같은 전기화학적 특성의 열화가 일어나는 것으로 생각된다. 산화물인 양극분말은 알칼리성 분위기에서 OH⁻와 결합하여 표면에 음이온을 띄게 되어 양이온인 코팅물질과 결합하게 된다. 따라서 코팅용액의 pH가 적절히 조절되지 못하면 양극분말 표면에 음이온층이 형성되지 못하고 양이온과 반응하지 못하여 안정적인 코팅층을 형성하지 못할 것으로 생각된다. pH를 조절하지 않거나 pH 8, 9의 코팅용액의 경우에는 양극분말 표면에 충분한 음이온이 형성되지 못해 코팅 물질과 반응이 부족, SEM, TEM에서 관찰되는 바와 같이 적절한 코팅층이 형성되지 않은 것으로 해석할 수 있다. 반면 pH 10의 코팅용액이 코팅층을 가장 안정적으로 형성할 수 있는 pH 조건으로 판단된다. Fig. 3(c)에서와 같이 전류밀도를 600 mA g⁻¹으로 하여 매우 빠른 충방전 조건하에서는 pH10의 코팅용액으로 코팅한 시료가 코팅하지 않은 시료에 비해 높은 방전용량과 안정된 사이클 특성을 보여주었다. 이와 같이 높은 전류밀도 하에서의 용량 차이는 코팅에 따른 고율특성을 보여주는 결과로도 해석할 수 있다. 따라서 pH10의 코팅용액으로 코팅한 시료는 코팅하지 않은 시료에 비해 우수한 고율특성을 가지고 있다고 생각된다.

Fig. 4는 pH 9, 10, 11의 코팅용액을 이용하여 제조된 리튬/전해질/양극 셀의 임피던스 특성을 나타내고 있다(O.C.V. ~3.1 V). pH 9, 11의 경우에 비해 pH 10의 코팅용액을 사용하였을 경우가 뚜렷한 저항 감소를 보여주고 있다. pH 9의 경우에는 코팅층이 충분히 형성되지 않은 것으로 판단되며 pH 11의 경우에는 코팅층의 조대화등으로 인해 코팅의 효과를 적절하게 얻지 못하는 것으로 생각할 수 있다. Fig. 5의 pH 9, 10, 11의 코팅용액을 이용하여 제조된 양극판의 cyclic voltammogram을 보여준다(scan rate : 0.1 mVs⁻¹, voltage range : 2.5~4.5 V). 충전과 방전과정에서 관찰되는 peak들은 Ni²⁺/Ni³⁺, Ni²⁺/Ni⁴⁺, and/or Co³⁺/Co⁴⁺에

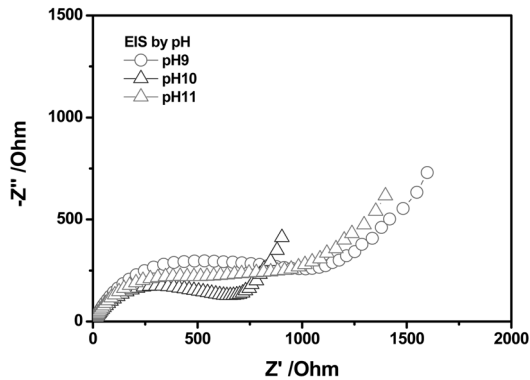


Fig. 4. Nyquist plot of $[\text{Li,La}]\text{TiO}_3$ coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}]\text{O}_2$ cathode.

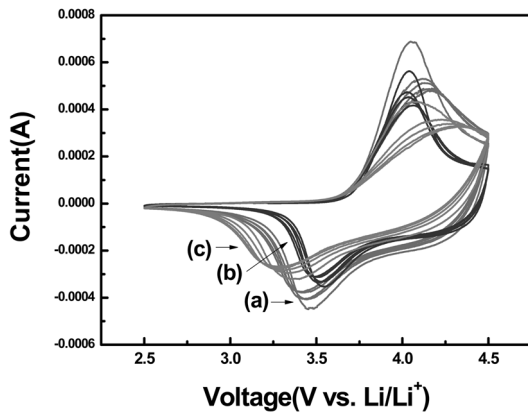


Fig. 5. Cyclic voltammograms of $[\text{Li,La}]\text{TiO}_3$ coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}]\text{O}_2$ cathode. pH of coating solutions is (a) pH 9; (b) pH 10; (c) pH 11.

관련된 산화/환원 peak으로 볼 수 있다. 주목할만한 것은 pH 10의 코팅용액을 사용한 경우가 가장 낮은 전압영역에서 산화(oxidation) peak과 가장 높은 전압영역에서 환원(reduction)peak을 가지고 있다. 이는 다른 코팅용액을 사용한 경우에 비해 내부 저항(polarization)이 작은 것을 의미하며 Fig. 4에서 관찰된 임피던스 특성과 연관지어 생각할 수 있다. 임피던스와 cyclic voltammogram 측정결과를 종합해 볼 때 pH 10의 코팅용액을 사용하여 코팅된 극판이 가장 낮은 내부저항을 가지고 있으며 이로 인해 높은 방전용량과 안정된 사이클 특성을 얻을 수 있었던 것으로 결론지을 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 연소합성법으로 제조된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}]\text{O}_2$ 의 표면을 pH를 조절한 $[\text{Li,La}]\text{TiO}_3$

코팅용액으로 개질하여 그 전기화학적 특성을 관찰하였다. pH를 조절하지 않은 경우와 pH 8, 9의 코팅용액을 사용한 경우에는 충분한 코팅층이 형성되지 않은 것으로 관찰되었으며 오히려 코팅과정에서의 손상 등으로 방전용량, 고율특성의 열화가 나타났다. 반면 pH 10의 코팅용액을 사용한 경우에는 안정적인 코팅층이 관찰되었으며 다른 코팅용액을 사용한 경우나 코팅하지 않은 경우에 비해 향상된 방전용량과 사이클 특성을 보여주었다. 이는 임피던스와 cyclic voltammogram 측정에서 관찰되는 바와 같이 코팅층의 형성으로 인해 내부저항이 감소된 것이 원인으로 생각된다. 따라서 $[\text{Li,La}]\text{TiO}_3$ 코팅을 위한 적절한 코팅용액의 pH는 10으로 판단된다.

감사의 글

“이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 나노기반 정보·에너지 사업본부-신기술융합형 성장동력사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2010K001089)”

참고문헌

1. J. Cho, Y. W. Kim, B. Kim, J. G. Lee, and B. Park, “Enhanced Stability of LiCoO_2 Cathodes in Lithium-Ion Batteries Using Surface Modification by Atomic Layer Deposition” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1618 (2003).
2. H. J. Lee, K.-S. Park, and Y. J. Park, “Surface modification of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ cathode by Li-La-Ti-O coating” *J. Power Sources*, **195**, 6122 (2010).
3. J. Liu and A. Manthiram, “Carbon-coated highcapacity layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathodes” *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A66 (2009).
4. J. Liu and A. Manthiram, “Significant Improvement of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathodes at 60°C by SiO_2 Dry Coating for Li-Ion Batteries” *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A833 (2009).
5. S. T. Myung, K. Izumi, S. Komaba, Y. K. Sun, H. Yashiro, and N. Kumagai, “Effect of Ball Milling on the Electrochemical Performance of $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ Cathode Synthesized by Citric Acid-Assisted Sol-Gel Process” *Chem. Mater.*, **17**, 3695 (2005).
6. G. T. K. Fey, C. Z. Lu, J. D. Huang, T. P. Kumar, and Y. C. Chang, “Nanoparticulate coatings for enhanced cyclability of LiCoO_2 cathodes”, *J. Power Sources*, **146**, 65 (2005).
7. S. H. Kang and M. M. Thackeray, “Synthesis-Structure-Property Relations in Layered, “Li-excess” Oxides Electrode Materials $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 1/4, \text{ and } 1/5$)” *Electrochem. Commun.*, **11**, 748 (2009).
8. K. S. Ryu, S. H. Lee, B. K. Koo, J. W. Lee, K. M. Kim, and Y. J. Park, “The Effect of Surface Modification with La-M-O ($M = \text{Ni, Li}$) on Electrochemical Performances of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ Cathode” *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 1385 (2008).

9. J. Cho, Y. W. Kim, B. Kim, J. G. Lee, and B. Park, "Cathodes for Lithium Ion Batteries: The Benefits of Using Nanostructured Materials" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1618 (2003).
10. Y. Wu, A. V. Murugan, and A. Manthiram, "High Capacity $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ - $\text{VO}_2(\text{B})$ composite Cathodes with Controlled Irreversible Capacity Loss for Lithium-Ion Batteries" *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A635 (2008).
11. G. R. Hu, X. R. Dengm, Z. D. Peng, and K. Du, "Comparison of AlPO_4 - and $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion battery" *Electrochimical Acta*, **53**, 2567 (2008).
12. J. M. Zheng, Z. R. Zhang, X. B. Wu, Z. X. Dong, Z. Zhu, and Y. Yang, " $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials prepared by TiO_2 nanoparticle coatings on $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ precursors" *J. Electrochemical. Soc.*, **155**, A775 (2008).
13. D.-J. Lee, K.-S. Lee, S.-T. Myung, H. Yashirob, and Y.-K. Sun, "The Effect of Surface Modification with La-M-O ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Li}$) on Electrochemical Performances of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ Cathode" *J. Power Sources*, **196**, 1353 (2011).
14. S. H. Yun, K. S. Park, and Y. J. Park, "The electrochemical property of ZrF_x -coated $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material" *J. Power Sources*, **195**, 6108 (2010).