

침전법으로 제조된 전구체 성질에 의한 LiCoO₂의 특성에 관한 연구

정명국, 황치석, 최청송*

서강대학교 화공생명공학부
121-742 서울시 마포구 신수동 1번지

(2006년 5월 27일 접수 2006년 6월 19일 채택)

Characterization of LiCoO₂ Synthesized via Structural and Compositional Variations of Precursors Prepared by Precipitation

Myoung Kuk Jeong, Chi Seok Hwang, Cheong Song Choi*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University
1 Sinsoo-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

(Received for review May 27, 2006; Revision accepted June 19, 2006)

요 약

본 연구에서는 수산화물 전구체로부터 HT-LiCoO₂ 분말을 제조하였다. 사용된 Co(OH)₂는 α상 및, 또는 β상의 수산화물이며 여러 조건에서 침전법으로 제조되었다. 제조시에 [OH⁻]/[Co²⁺] 농도 비와 숙성시간을 조절함으로써 원하는 특성을 지닌 Co(OH)₂ 제조가 가능하였다. 침전법으로 합성한 Co(OH)₂와 LiOH를 메탄올 수용액을 이용하여 혼합한 후 이어서 증발, 건조 그리고 숙성 조작에 의하여 HT-LiCoO₂의 전구체를 합성하였다. 숙성기간에 tailor-made β-phase Co(OH)₂는 CoOOH로 변환되면서 고용체를 형성한다. 이 같은 결과로 HT-LiCoO₂가 낮은 온도(600°C), 짧은 시간(10분)에 합성이 가능하게 된다.

주제어 : 양극물질, 침전법, 전구체, LiCoO₂

Abstract HT-LiCoO₂ powders were synthesized from hydroxide precursors in this study. The cobalt hydroxide compounds with hydrotalcite-like(α-phase) and/or brucite-like(β-phase) structures as a component of the precursor were prepared in various PH conditions using precipitation method. It was found that various phase and compositions of cobalt hydroxides could be tailor-prepared via a careful control of preparation parameters such as the concentration ratio of [OH⁻]/[Co²⁺] and aging time. The hydroxides Co(OH)₂ and LiOH were mixed with aqueous methyl-alcohol. The precursor of a HT-LiCoO₂ was synthesized via subsequent processes including evaporation, drying and aging. The transformation of tailor-made β-phase Co(OH)₂ to CoOOH and formation of solid solution in the precursor were achieved during aging. These results cause HT-LiCoO₂ to be synthesized at low temperature(600°C) for a short time(10min).

Keywords : Cathode material, Precipitation, Precursor, LiCoO₂

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cschoi@ccs.sogang.ac.kr

1. 서 론

리튬 이온전지의 양극 활물질로 현재 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등이 사용되고 있으며, 1990년 리튬 이온전지가 상용화된 이래로 합성법이 간단하고 뛰어난 성능으로 인해 주로 LiCoO_2 가 사용되어 왔다.[1] 그러나 LiCoO_2 는 그 이론적인 전기 용량이 274mAh/g에 이르지만 실제로 130mAh/g 정도의 전기용량 밖에 얻어내지 못하고 있으며, 기존의 고상 반응법(Solid state reaction)은 고온에서의 장시간의 소결로 인해 LiCoO_2 의 대안이 요구되고 있다. 현재로써 가장 좋은 대안은 LiCoO_2 의 제조 방법을 개선하여 LiCoO_2 의 생산비를 낮추는 것이다. 잘 알려져 있듯이 LiCoO_2 는 그 합성 온도에 따라서 HT- LiCoO_2 와 LT- LiCoO_2 가 있다.[2] 90년대 중반까지는 낮은 온도에서 소결 가능한 LT- LiCoO_2 가 활발히 연구되어 왔으나, 좋지 않은 사이클 특성으로 인해, HT- LiCoO_2 의 생산비를 절감하는 방향으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재는 LiCO_3 와 Co_3O_4 의 혼합물을 고온에서 장시간의 소결로 생산하는 HT- LiCoO_2 의 생산이 주를 이루고 있으나, 많은 에너지 소비가 문제가 되고 있다. 이것을 개선하기 위하여 출발물질 자체를 바꾸는 여러 시도가 이루어지고 있다. 그 중에 대표적인 것은 Co_3O_4 대신 더욱 반응성이 좋은 Co(OH)_2 를 이용하는 방법일 것이다.

본 연구에서는 전구체로서 가장 적절한 Co(OH)_2 를 찾기 위해 다양한 조건에서 Co(OH)_2 가 제조되었다. Co(OH)_2 의 제조를 위해 LiOH 와 $\text{Co(NO}_3)_2$ 수용액이 사용되었는데, 여기서 가장 중요한 것은 NO_3^- 이온이다. Co(OH)_2 는 일반적으로 화학량론적(stoichiometric)인 Brucite 형태(β -phase)와 층상 구조의 층간내(interlayer)에 음이온이 삽입되어 있는[3],[4],[5] 형태인 Hydrotalcite(α -phase)와 같은 구조로[6] 구별되는데 이에 따른 층간 거리 차는 산소 등의 다른 분자들의 침투 정도를 달리 하여 그에 따라 다른 반응성을 지니게 된다. 또한 침전법으로 합성된 Co(OH)_2 와 LiOH 를 메탄올 수용액을 이용해 페이스트(paste) 상태로 혼합을 하고 이를 건조시켜 얻은 전구체는 코발트와 리튬이 고용체를 형성함을 알 수 있었다.

기계적 활성화법(Mechanical activation)으로 생성된 전구체는 낮은 온도에서 짧은 시간의 소성을 통해 HT- LiCoO_2 를 생산할 수 있는 장점이 있다. 그러나 실제 기계적 활성화법이 수행되는 과정에서의 높은 에너지 소비는 해결해야 할 문제라고 할 수 있을 것이다.[7],[8],[9] 본 연구에서는 낮은 온도에서 짧은 시간의 소결을 통해 균일하고 결정성이 좋은 HT- LiCoO_2 를 생산하는 새로운 방법론을 제시하였다.

2. 실험

2.1. 침전법을 통한 Co(OH)_2 의 제조

제조 조건에 따른 전구체의 반응성을 비교하기 위하여 Co(OH)_2 를 침전법으로 제조하였다. 침전 반응에는 $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%)와 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%)의 수용액이 사

용되었다. 200ml 증류수가 담긴 항온 자켓 반응기(1L, 20°C)에 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1M 수용액 200ml와 $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액 200ml를 각각 5ml/min의 유속으로 총 40여분 동안 주입 시키면서 150rpm으로 교반시켜 주었다. 혼합된 수용액들은 계속 교반되는 상태로 숙성(aging)되며 Co(OH)_2 슬러리를 침전시켰다. 교반되는 상태로 숙성된 Co(OH)_2 는 XRD로 분석을 통해 숙성 시간에 따른 Co(OH)_2 의 특성을 비교 하였다. 침전된 Co(OH)_2 슬러리는 상온에서 하루 정도 보관되고, 필터링과 세정을 거쳐 상온에서의 건조 과정을 통해서 Co(OH)_2 의 고온 입자를 얻었다.

2.2. 전구체의 제조와 LiCoO_2 의 합성

전구체의 출발물질로 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99%)와 침전법으로 제조되어 6일 동안 숙성된 Co(OH)_2 가 사용되었다. $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 미세한 LiOH 입자를 얻기 위해 유발에서 분쇄되고 오븐에서 100°C 1시간 정도로 탈수되었다. 탈수된 LiOH 입자는 50°C로 유지되는 반응기 내에서 메탄올(Methyl alcohol (Aldrich, 99.93% HPLC grade) 97%, 증류수 3%)을 용매로 하여 잘 교반된다. 10분 이상 충분히 교반하여 LiOH 를 최대한 용해시킨다. LiOH 가 용해된 상태에서 침전법으로 얻은 Co(OH)_2 입자가 반응기에 주입되어 같이 교반된다. 이때 교반되는 시간은 대략 3시간 정도이다. 완전한 paste 상태가 되어 교반이 어렵게 되면, spatula를 이용해 30분 이상 paste 상태로 잘 섞이고, 메탄올이 완전히 건조되면 유발에서 다시 분쇄되어 LiCoO_2 의 전구체를 얻는다.

이렇게 Co(OH)_2 의 침전 반응을 통해 얻은 전구체의 구조와 반응성을 β -phase Co(OH)_2 (Aldrich) 시료를 사용해 동일한

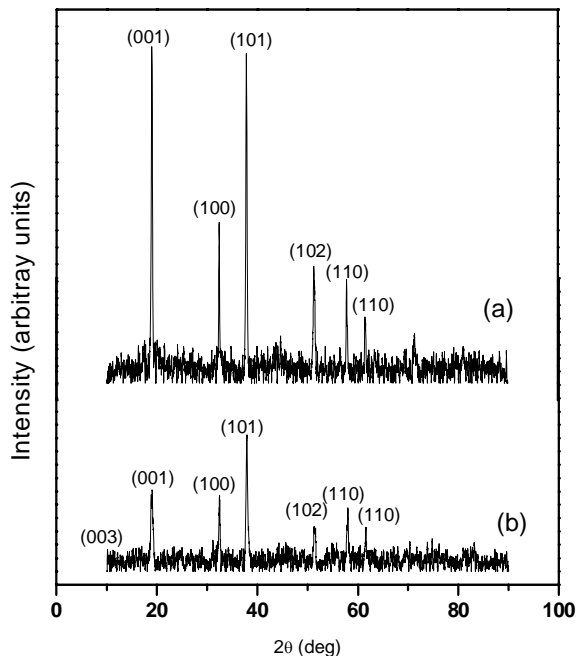


Figure 1. XRD patterns of Co(OH)_2 (a) Chemicalreagent (Aldrich); (b) tailored Co(OH)_2 .

조건과 합성 방법으로 얻은 전구체와 비교하여 침전 반응의 효과를 확인하였다. 그리고 침전 반응 효과가 최종 LiCoO₂의 합성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여, 각각의 전구체를 온도를 달리하여 소결시키면서 LiCoO₂의 합성 여부를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 Co(OH)₂의 특성

Co(OH)₂는 일반적으로 화학량론적인 β-phase Co(OH)₂와 Co(OH)₂·x(NO₃)_y·γH₂O의 조성으로 표현되는 α-phase Co(OH)₂로 구분된다.[10] Figure 1은 β-phase-Co(OH)₂ (Aldrich 시약 95%)와, 침전법으로 제조된 Co(OH)₂의 XRD 패턴을 보여주고 있다. Peak 형태의 위치가 동일한 것을 보아 같은 성분임을 확인할 수 있는데, 강도(intensity)에서는 큰 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 즉, β-phase에 비해서 층간에 NO₃⁻ 이온이 삽입된 Co(OH)₂의 결정성이 상당히 떨어져서 무정형으로 진입되는 상태를 확인할 수 있었고[11] 이런 결정성의 차이가 전구체의 반응성에 영향을 미칠 것이라는 예측을 할 수 있었다. 하지만 XRD 패턴 만으로는 α-phase라고 단정 지을 수 없는데, 전형적으로 α-phase에서 관측되는 (003) 면의 peak가 β-phase에 비해서는 높지만 확실 할 정도로 나타나지 않았고, 그로 인해 interlayer 거리가 β-phase와 비교해서 큰 차이를 보이지 않을 것이기 때문이다.[12],[13]

따라서, 내부 구조를 이루는 조성물을 확인하여 β-phase와의 차이점을 알아보고자, FT-IR spectroscopy를 통해 분석하였고, Figure 2는 그 결과를 보여 주고 있다. Figure 2-(a)와 (b)에서는 Co(OH)₂의 OH의 특성 피크인 3632cm⁻¹가 발견된다. 그러나 그림 6-(c)에선 그것을 찾을 수가 없었다. 또한 (b)와 (c)에서는 ν(NO₃⁻)인 1384cm⁻¹의 피크가 존재하는데 이는 Co(OH)₂의 생성과정에서 interlayer 사이에 침투한 NO₃⁻에 의한 것임을 확인할 수 있었다.[13] 이 NO₃⁻의 양은 대체로 Co³⁺의 양과 비슷하다는 사실이 알려져 있다. 즉, NO₃⁻가 포함되어 있는 α-phase의 Co(OH)₂는 Co²⁺와 Co³⁺가 혼재되어 있는 상태로 존재하는데, α-phase가 탈하이드록시화(dehydroxylation) 되는 온도에서 Co²⁺는 Co₃O₄로, Co³⁺는 중간상태인 CoOOH로 변한다는 사실이 알려져 있다.[14] 또한 Co₃O₄로 분해되는 온도는 α-phase Co(OH)₂가 β-phase보다 낮음을 알 수 있는데, 이는 β-phase Co(OH)₂는 4.6 Å의 interlayer 거리를 갖는 것에 반하여 α-phase Co(OH)₂는 8 Å의 interlayer 거리를 갖는데, 이러한 interlayer 간격의 차이로 α-phase Co(OH)₂가 β-phase Co(OH)₂보다 산소를 더 포함하기 쉽게 되어 반응성이 더욱 좋아지기 때문이다[6].

그런데, Co(OH)₂의 interlayer 사이에 삽입되어 α-phase Co(OH)₂을 형성하게 하는 NO₃⁻는 건조 과정 중에서 낮은 용융점을 갖는 물질들을 생성하고, 또한 이 낮은 용융점을 갖는 물질들이 소결 중에 전구체의 구성물질들의 분리를 일으킨다는 사

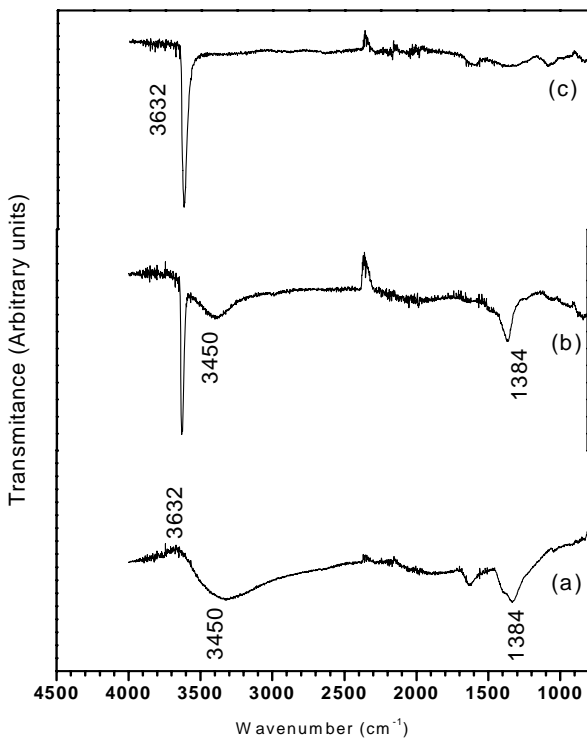


Figure 2. FT-IR spectra of various Co(OH)₂
 (a) α-phase Co(OH)₂;
 (b) tailor-made β-phase Co(OH)₂;
 (c) β-phase Co(OH)₂.

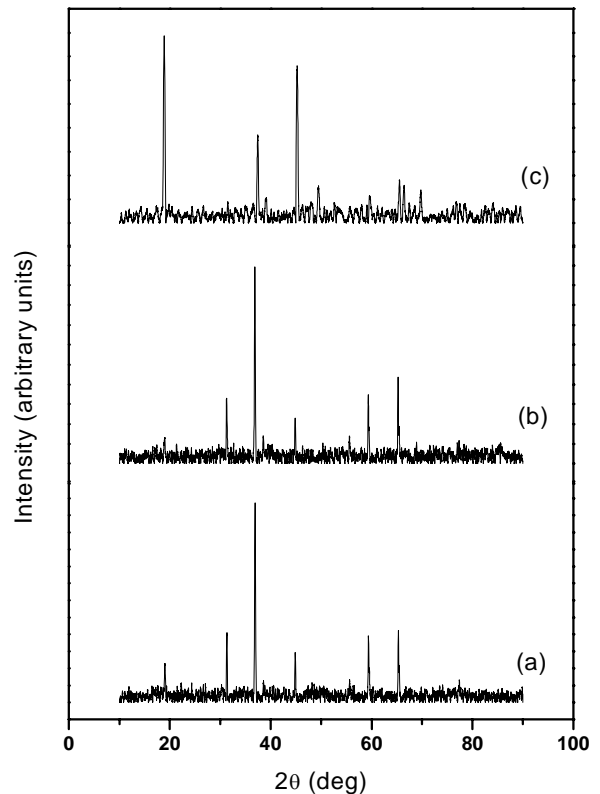


Figure 3. XRD patterns of Co₃O₄ (a); non-aged precursor washed and sintered (b); LiCoO₂ (c).

실이 알려져 있다[15]. 따라서 α -phase $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 좋은 반응성을 갖는다는 사실에도 불구하고, 반응 과정 중에서의 NO_3^- 의 악영향으로 인해서 β -phase의 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 사용해야만 한다. 그러나 완전한 β -phase의 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 아닌 α -phase가 혼재되어 있고 구조적인 결함을 갖는 tailor-made β -phase $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 사용함으로써, 좋은 반응성과 함께 NO_3^- 의 영향을 적게 받을 수 있는 것이 중요하다. 따라서 가장 적절한 반응성을 갖고 NO_3^- 의 영향을 최소화하기 위해서는 전구체로 사용되는 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 tailoring이 필요하다. 여기에서의 tailoring이란 α -phase와 β -phase의 혼재된 정도를 조절하는 것을 의미하며, 이것을 통해서 반응성과 NO_3^- 를 조절하여 전구체로써 가장 적당한 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 합성할 수 있게 된다.

본 연구에서의 두 Operation parameter는 pH 11에서 숙성 시간이 6시간에 해당하는 시료이다. 수용액 상태의 Co^{2+} 와 OH^- 는 빠르게 고상인 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 형성하고 이것이 빠른 속도로 수용액 중 음이온, 본 연구에서는 NO_3^- 와 결합하여 α -phase를 형성하게 된다.[10] 이 상태로 계속된 교반을 하면 점차 β -phase로 변해간다. 또한 XRD 패턴에서 나타나는 (003) 피크는 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 내에 존재하는 Co^{3+} 의 존재를 의미하며, 이를 통해 얼마나 α -phase와 β -phase가 혼재하는지에 대한 척도로서 활용될 수 있다.

3.2. 제조된 전구체의 특성

전구체 제조과정에서 메탄올(97%, distilled water 3%)이 사용되며, 50°C의 반응기 내에서 메탄올을 증발시키면서 paste 상태로 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 와 LiOH가 잘 섞이게 되는데,

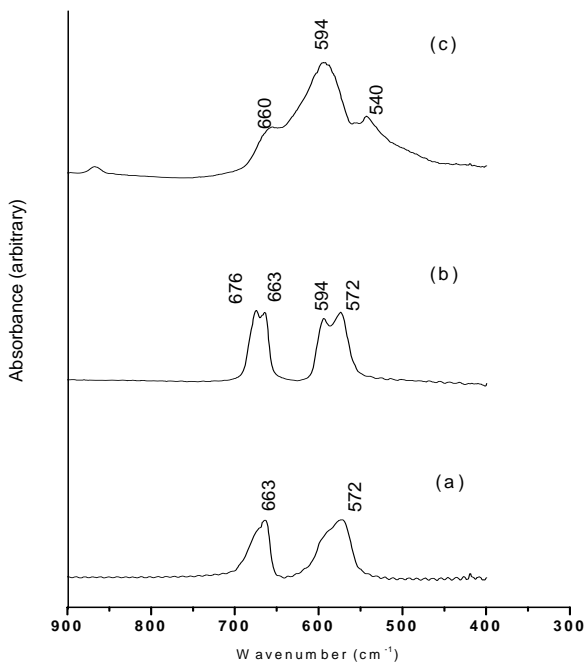


Figure 4. FT-IR spectra of Co_3O_4 (a); non-aged precursor washed and sintered (b); LiCoO_2 (c).

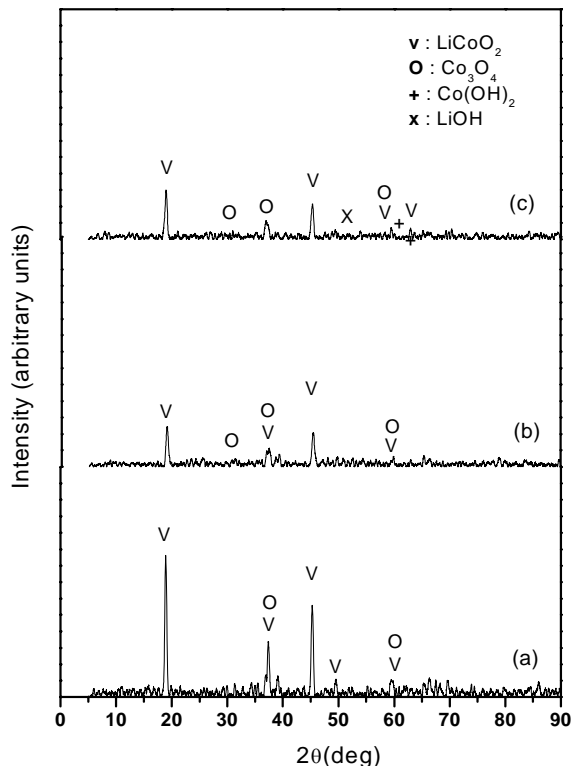


Figure 5. XRD patterns of sintered LiCoO_2 using precursor made from β -phase $\text{Co}(\text{OH})_2$ at (a) 600°C (b) 550°C (c) 500°C.

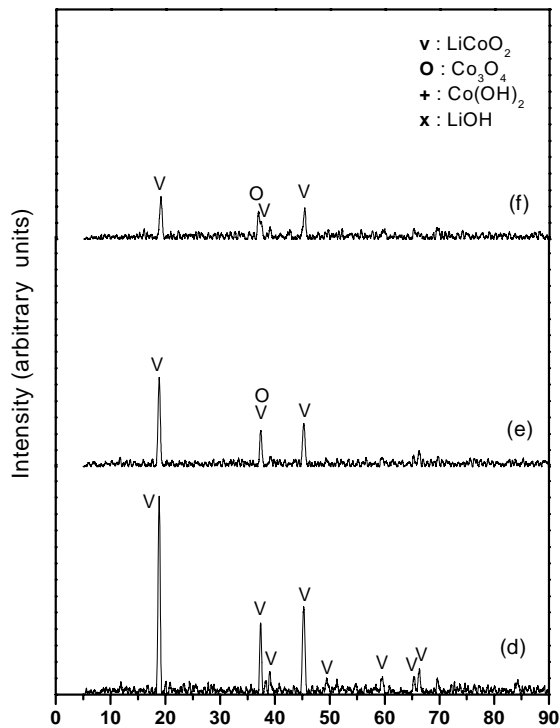


Figure 6. XRD patterns of sintered LiCoO_2 using precursor made from tailored $\text{Co}(\text{OH})_2$ at (d) 600°C (e) 550°C (f) 500°C.

메탄올이 거의 다 증발한 상태에서는 미량의 물만이 남게 된다. 이 남은 물은 paste 상태의 혼합물 내의 LiOH을 녹이게 된다. 이 알칼리 용액 내에서 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 재침전된다. 재침전 과정에서 유사한 이온 반지름을 갖는 코발트와 리튬이 고용체를 형성한다.

이 과정에서 음이온 빈자리(anion vacancy)가 형성되는데, 이러한 음이온 빈자리와 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 Interlayer는 산소를 쉽게 받아들일 수 있는 pore가 된다. 그리고 고용체를 형성하는 과정에서 일부의 Co^{2+} 는 Co^{3+} 로 산화되어 CoOOH 를 형성하게 된다.[14] 이러한 고용체의 형성을 확인하기 위하여, 전구체(10g)를 혼합과정을 끝내고 과량의 물(1L)에 2번 세정·건조한 후에 소결하였다. Figure 3은 Co_3O_4 와 세정·건조한 후 소결된 전구체, LiCoO_2 의 XRD 패턴을 나타내고 있다. XRD 상에서는 세정 후 소결된 전구체의 피크들이 약간 LiCoO_2 쪽으로 이동되는 경향이 있으나 그 차이를 구별하기가 쉽지 않다. 이것을 확인하기 위해 같은 시료들을 FT-IR로 측정하였다.

Figure 4는 각 시료들의 FT-IR 스펙트럼을 보여주고 있다. 세정 후 소결된 전구체는 594cm^{-1} 에서 피크가 나타나는데 이는 LiCoO_2 의 CoO_6 의 vibration band를 나타낸다.[16] 일반적인 LiOH와 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 경우 과량에 물에 LiOH가 전부 용해되어 리튬이 제거되어야 하지만, 이 경우에는 Lithium이 제거되지 않았음을 확인 할 수 있었다. 적당한 조건에서 제조되고 숙성되어 고용체가 형성되고, 코발트의 산화가 이루어진 전구체는 CoOOH 의 좋은 반응성으로 인해 낮은 온도, 짧은 시간에서의 소결만으로 LiCoO_2 를 쉽게 합성할 수 있게 한다.

3.3. 소결 온도가 합성에 미치는 영향

제안된 조건으로 만들어진 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 이용해 만들어진 전구체가 얼마만큼의 개선된 반응성을 보이는 지를 확인 하기 위하여, β -phase $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 출발 물질로 하여 얻어진 전구체와 함께 같은 조건의 온도와 시간에서 소결하였다. Figure 5와 6은 각각의 전구체를 500°C , 550°C , 600°C 에서 10min 동안 소결하여 얻은 결과물의 XRD 회절패턴(diffraction pattern)을 나타내고 있다.

우선, β -phase $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 출발물질로 하여 얻어진 전구체를 소결한 결과를 보면 온도가 높아질수록 불순물이 줄어들고 peak intensity와 폭이 향상되었다. 하지만 2θ 값 37° 부근에서 peak의 갈라짐 현상이 나타났다. 이것은 소결물이 단일 LiCoO_2 상이 아니라 Co_3O_4 와 상 분리가 일어난 상태임을 나타낸다. 반면, tailor-made β -phase $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 출발물질로 하여 얻어진 전구체를 소결한 생성물의 XRD pattern을 보면 600°C 에서 완벽한 형태의 LiCoO_2 보여준다. 이를 대상으로 얻어진 lattice parameter는 a축이 2.816, c축이 14.053으로 기존에 보고된 c/a 비율이 4.99로 다른 불순물은 존재하지 않는다.[17] 따라서 600°C 라는 낮은 온도에서 10분 이라는 짧은 시간 만에 순수한 HT- LiCoO_2 를 얻을 수 있었다. 우리가 제안한 방법으로 합성한 tailor-made β -phase $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 우수한 반응성을 확인 할 수 있었다. 이 같이 제조된 HT- LiCoO_2 의 성능은 전기화학적 특성 연구로 확인 될 것이다.

4. 결 론

1. 본 실험에서 제안된 침전법으로 제조된 tailor-made $\text{Co}(\text{OH})_2$ 는 완전한 β -phase 가 아닌, α -phase가 혼재 되어 구조적인 결함을 갖고 있어서 개선된 반응성을 가진다.
2. Tailor-made $\text{Co}(\text{OH})_2$ 는 전구체 제조 과정에서 고용체가 형성되면서 CoOOH 로 산화되는 것을 관찰할 수가 있었다.
3. 이러한 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 CoOOH 로의 산화는 LiCoO_2 를 낮은 온도, 짧은 시간의 소결로 제조할 수 있게 할 뿐만 아니라 생성된 LiCoO_2 의 균일성을 증가시키는 긍정적인 효과 또한 얻을 수 있게 되었다.

감 사

본 연구는 2004년도 서강대학교 교내연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Nishi, Y., "Lithium ion batteries; past 10 years and the future," *J. Power Sources*, **100**, 101 (2001).
2. Kang, S. G., Kang, S. Y., and Ryu, K. S., "Electrochemical and structural properties of HT- LiCoO_2 and LT- LiCoO_2 prepared by the citrate sol-gel method," *Solid State Ionics*, **120**, 155 (1999).
3. Kamath, P. V., and Vasanthacharya, N. Y., "Observation of mixed valency in electrosynthesized nickel hydroxide," *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 483 (1992).
4. Faure, C., Delmas, C., and Fouassier, M., "Characterization of a turbostratic -nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO_4 solution," *J. Power Sources*, **35**, 279 (1991).
5. Bish, D. L., and Livingstone, A., "The crystal chemistry and paragenesis of honessite and hydrohonessite: the sulphate analogues of reevesite," *J. Solid State Inorg. Chem.*, **31**, 823 (1994).
6. Xu, Z. P., and Zeng, H. C., "A new approach for design and synthesis of Co^{II} and $\text{Co}^{\text{II,III}}$ hydroxide materials," *Int. J. Inorg. Mater*, **2**, 187 (2000).
7. Fernandez-Rodriguez, J. M., Morales, J., and Tilado, J. L., "Mechanochemical preparation and degradation of LiCoO_2 ," *Reactivity of Solids*, **4**, 163 (1987).
8. Jeong, W. T., and Lee, K. S., "Synthesis and structural characteristics of LiCoO_2 powders prepared by mechanical alloying of $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{OH})_2$," *J. Alloys. Compounds*, **322**, 205 (2001).
9. Kosova, N. V., Anufrienko V. F., Larina, T. V., Rougier, A., Aymard, L., and Tarascon, J. M., "Disordering and electronic state of cobalt ions in mechanochemically synthesized LiCoO_2 ," *J. Solid State Chem.*, **165**, 56 (2002).

10. Kamath, P. V., and Therese, G. H. A., "On the existence of hydrotalcite-like phases in the absence of trivalent cations," *J. Solid State Chem.*, **128**, 38 (1997).
11. Ramesh, T. N., Rajamathi, M., and Kamath, P. V., "Ammonia induced precipitation of cobalt hydroxide: observation of turbostratic disorder," *Solid State Ionics*, **5**, 751 (2003).
12. Rajamathi, M., and Kamath, P. V., "Chemical synthesis of α -cobalt hydroxide," *Mater. Res. Bull.*, **35**, 271 (2000).
13. Jayashree, R. S., and Kamath, P. V., "Electrochemical synthesis of α -cobalt hydroxide," *J. Mater. Chem.*, **9**, 961 (1999).
14. Pralong, V., Delahaye-Vidal, A., Beaudoin B., Gerand, B., and Tarascon, J. M., "Oxidation mechanism of cobalt hydroxide to cobalt oxyhydroxide," *J. Mater. Chem.*, **9**, 955 (1999).
15. Chiang, Y., Jang, Y., Wang, H., Huang, B., Sadoway, D. R. and Ye, P., "Synthesis of LiCoO_2 by decomposition and intercalation of hydroxides," *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 887 (1998).
16. Rao, K.J., Benqlilou-Moudden, H., and Desbat, B., "Infrared spectroscopic study of LiCoO_2 thin films," *J. Solid State Chem.*, **165**, 42 (2002).
17. Choi, Y. M., Pyun, S. I., Bae, J. S., and Moon, S. I., "Effects of lithium content on the electrochemical lithium intercalation reaction into LiNiO_2 and LiCoO_2 electrodes," *J. Power Sources*, **56**, 25 (1995).