

Structural Stability During Charge-Discharge Cycles in Zr-doped LiCoO₂ Powders

Seon Hye Kim*, Kwang-Bo Shim**, Jae-Pyoung Ahn***, and Chang-Sam Kim[†]

Battery Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan

**Division of Advanced Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

***Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received February 20, 2008; Accepted March 3, 2008)

충방전 과정에서 구조가 안정한 Zr이 도핑된 LiCoO₂ 분말

김선혜* · 심광보** · 안재평*** · 김창삼[†]

한국과학기술연구원 이차전지연구센터

*큐슈대학교 수소이용기술연구센터

**한양대학교 신소재공학과

***한국과학기술연구원 특성분석센터

(2008년 2월 20일 접수; 2008년 3월 3일 승인)

ABSTRACT

Zirconium-doped Li_{1-x}Co_{1-x}Zr_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.05) powders as cathode materials for lithium ion batteries were synthesized using an ultrasonic spray pyrolysis method. Cyclic voltammetry and cyclic stability tests were performed, and the changes of microstructure were observed. The solubility limit of zirconium into Li_{1-x}Co_{1-x}O₂ was less than 5 mol%, and monoclinic Li₂ZrO₃ phase was formed above the limit. The Zr-doping suppressed the grain growth and increased the lattice parameters of the hexagonal LiCoO₂ phase. The Zr-doping of 1 mol% resulted in the best cyclic performance in the range of 3.0~4.3 V at 1C rate (140 mA/g); the initial discharge capacity decreased from 158 mAh/g to 60 mAh/g in the undoped powder, while from 154 mAh/g to 135 mAh/g in the Zr-doped powder of 1 mol% after 30 cycles. The excellent cycle stability of Zr-doped powder was due to the low polarization during charge-discharge processes which resulted from the delayed collapse of the crystal structure of the active materials with Zr-doping.

Key words : Lithium ion battery, LiCoO₂, Zr-Doping, Cycle stability, Microstructure

1. 서 론

이차전지의 양극활물질로 가장 많이 사용되는 LiCoO₂는 과충전된 상태에서 Co-O 결합이 끊어져 Co와 O 이온이 전해질에 용해되는 단점이 있으며, 4.2 V 이상의 전위 영역에서의 충방전을 계속하였을 경우 Li 이온의 삽입 탈리에 의한 비등방성 구조 변화에 의해서 결정구조가 붕괴하고 마이크로 크랙이 발생하기도 한다.¹⁾ 따라서 고용량을 얻기 위하여 4.3 V 이상의 전위에서 전극 반응을 하면 사이클 수명이 현저하게 감소한다. 그러나 최근 전자기기의 비약적인 발전과 함께 이차전지의 용량 및 수명 향상이 크게 요구되므로 기존 양극활물질의 대폭적인 성능 향상이 요구되어진다. 이차전지의 양극활물질을 바꾸지 않고 용량을 높이는 방법으로, 충방전 전위를 높이는 방

법과 양극활물질의 충전밀도를 높여 단위 부피당 양극활물질의 함량을 높이는 방법이 있다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 LiCoO₂의 입자 크기는 15~20 μm이다. 작은 입자를 큰 입자와 혼합하여 큰 입자 사이에 발생한 공극을 채우면 충전밀도를 높일 수 있다. 그러나 작은 입자는 큰 입자에 비하여 전해질과 접촉하는 면적이 크기 때문에 앞서 언급한 것과 같이 충방전이 반복되면 보다 많은 양의 코발트가 전해질에 용해될 가능성이 높아진다. LiCoO₂의 사이클 특성을 향상시키기 위한 방법으로, Co 이외의 원소를 치환하거나 LiCoO₂ 입자표면을 코팅 등의 방법으로 안정하게 개질하는 연구가 활발히 진행되어지고 있다.²⁻⁵⁾ LiCoO₂에 Zr을 첨가하면 방전용량은 감소하나 사이클 특성과 율특성이 향상된다고 보고되었다.^{6,7)} 우리는 Zr치환에 의해서 율특성이 향상되는 이유가, LiO₆ octahedral로 이루어진 inter-slab의 거리가 늘어나서 Li 이온이 활물질 내부를 이동하는데 필요한 활성화에너지가 감소하였기 때문이라고, XRD와 XANES를 사용한 격자상수와 원자간 거리의 분석결과를 가지고 설명하였다.⁷⁾ 한편, 사이클 특

[†]Corresponding author : Chang-Sam Kim

E-mail : cskim@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5483 Fax : +82-2-958-5479

성이 향상되는 이유는 Li^+ 이온과 이온 크기가 비슷한 Zr^{4+} 이온의 일부가 Co 자리가 아니라 Li 자리에 치환되었다고 가정하고, 방전시 Li 이온이 빠져나갔을 때 Zr이 Li층의 붕괴를 억제하는 기동 역할을 하였기 때문이라고 설명하고 있다.⁶⁾ 본 연구에서는 초음파분무열분해법을 이용하여 입경이 $1\ \mu\text{m}$ 로 작으면서 Zr이 치환된 LiCoO_2 분말을 합성하여 전기화학적 특성을 분석하고 특성변화에 따른 분말의 미세구조를 관찰하여 싸이클 특성이 향상되는 이유에 대해서 분석하고자 하였다.

2. 실험 방법

Zr이 첨가된 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.05$) 분말을 초음파분무열분해 합성과 합성 후의 후열처리로 준비하였다. 합성원료로 사용한 수용액의 출발물질로는 LiNO_3 (99.95%, Kanto chemical, Japan) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Junsei, Japan), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.5, Aldrich, USA) 를 사용하였다. 리튬은 열처리 과정에서의 손실되는 것을 보완하기 위하여 화학양론적 양보다 10% 많이 첨가하였다. 각 원료를 조성에 맞게 평량 하여 이온 교환한 증류수에 녹여 농도가 0.5 mol/l의 수용액을 만들었다. 만들어진 수용액은 1.67 MHz의 초음파 진동자에 의해 분무되어 액적화 하여, 운반가스로 산소를 5 l/min의 유량으로 흘려서 직경 70 mm의 길이 1200 mm의 석영관으로 운반하였다. 석영관의 온도는 400°C , 800°C 로 하여 입자를 생성시켰다. 생성된 입자는 종이필터($1\ \mu\text{m}$, 5C, Advantec)를 이용하여 포집 하였다. 포집한 입자분말의 후열처리는, 포집한 분말을 펠렛 형태로 성형후 600°C 까지는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온 하였고, 600°C 부터는 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 900°C 까지 승온 시켜서 20시간 유지한 후 노냉하였다. 후열처리가 끝난 분말은 다시 유발을 사용하여 분쇄하였다.

양극활물질의 결정상을 확인하기 위해 XRD (model D/Max-3A, Rigaku, Japan)를 사용하여 40 kV, 30 mA에서 CuK α 와 graphite monochromator filter를 사용하였다. SEM(Model S-4200, Hitachi, Japan)과 TEM(TECNAI G2 F20, FEI, The Netherlands)을 이용하여 합성된 활물질의 형상과 전기화학적 실험 전후의 미세구조를 관찰하였다. 또한 Zr 첨가에 따른 Co의 산화가 변화를 NEXAFS (near edge X-ray absorption spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. 사용한 빔라인은 포항 가속기 연구소의 KIST 빔라인(80~1800 eV 영역의 soft x-ray)이었다. 이 라인 방사광 X선 흡수 분광 실험용의 휨자석 빔라인으로써 double crystal monochromator Si(111)을 사용한다. 에너지 보정은 reference로 측정 한 Co foil의 스펙트럼(Co K-edge=7709 eV)에 나타나는 피크 위치에 해당하는 에너지를 기준으로 하였다.

전기화학적 측정은 코인셀(type 2032)를 조립하여 수행

하였다. 합성한 활물질과 도전제로 AB(acetylene black) 그리고 결합제로 PVDF(polyvinylidene fluoride) [5% in NMP(1-methyl-2-pyrrolinone)]를 90:5:5의 무게 비율로 섞은 후, 5 mm 크기의 지르코니아 불을 넣고 적당량의 NMP(1-methyl-2-pyrrolinone)을 첨가하여 solder paste mixer를 사용하여 균일하게 교반하였다. 이것을 알루미늄 호일에 $\sim 120\ \mu\text{m}$ 두께로 도포하고, 80°C 에서 12시간 동안 건조시킨 후, 압연기를 사용하여 압착하였다. 그 후, 전극의 크기에 맞게 punching기를 이용하여 지경 16 mm로 자른 후, 하루 동안 진공오븐에서 다시 건조시켜 양극활물질을 만들었다. 음극활물질로 리튬 foil을, 분리막으로는 전해질이 wetting된 PP(poly propylene)를 사용하여 반전지를 조립하였다. 전해질은 EC(ethylene carbonate):EMC(ethylmethyl carbonate):DMC(dimethyl carbonate)=1:1:1에 1 M LiPF₆이 용해된 고순도 유기 전해질을 사용하였다. 충방전 시험은 정전류법(Galvanostatic)으로, 전압범위 3.0~4.3 V에서 50회 실시하였다. 이때, 첫 싸이클은 0.1C로 하였으며, 두 번째 싸이클부터는 1C로 충방전 하였다. 또한 CV 시험은 3.0~4.5 V까지 0.01 mV/s의 주사속도로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Zr의 첨가량에 따른 XRD 패턴으로, 초음파분무열분해법으로 합성한 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{Zr}_x\text{O}_2$ 를 900°C 에서 20시간 열처리한 분말이다. 38° 부근의 (006)과 (102) 그리고 66° 근처의 (018)과 (110) 피크가 잘 분리된 것에서, 합성된 분말은 모두 층상구조가 잘 발달된 R $\bar{3}m$ 육방정계 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조라는 것을 알 수 있다. $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{Zr}_x\text{O}_2$ $0 \leq$

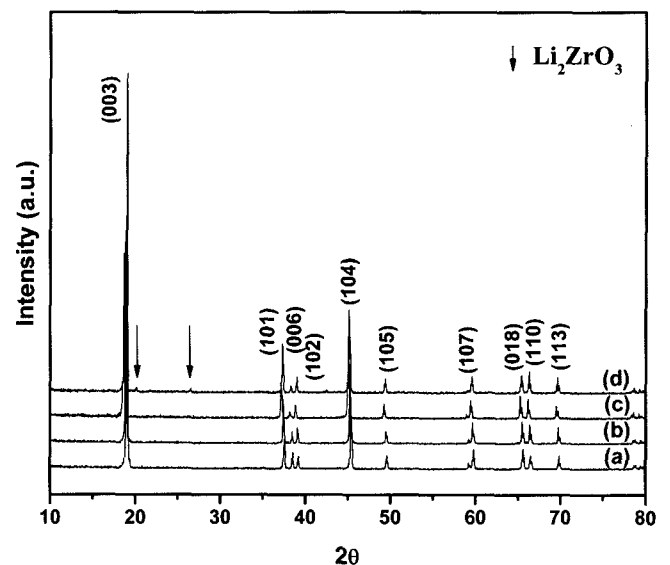


Fig. 1. XRD patterns of (a) $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$, (b) $\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$, (c) $\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$, and (d) $\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ powders annealed at 900°C for 20 h.

Table 1. Structural Parameters of Li_{1.1}Co_{1-x}Zr_xO₂ Powders

x	a-lattice	c-lattice	I ₀₀₃ /I ₁₀₄	R
0	2.8060	14.0204	5.635	0.995
0.005	2.8150	14.0378	2.836	0.652
0.01	2.8271	14.0991	2.001	0.473
0.05	2.8209	14.0673	1.797	0.462

X≤0.01 범위에서는 이차상 피크가 발견되지 않았으나, Zr이 5 mol% 치환된 경우에는 단사정계인 Li₂ZrO₃ 피크가 보여, 1 mol% 첨가까지는 Zr 고용이 가능하지만 그 이상 첨가되면 이차상이 나타나는 것을 알 수 있었다. I₀₀₃/I₁₀₄ 비는 층상구조의 양이온혼합정도를 나타내는 척도로써, x=0, 0.005, 0.01, 0.05에서 각각 5.62, 2.82, 2.01, 1.78로 감소하는 경향을 보여, Zr이 첨가되면 양이온들의 혼합이 증가하는 것을 알 수 있었다. Table 1은 각 분말의 격자상수를 보여주고 있다. 각 분말의 a, c축의 격자상수는 최소자승법 프로그램에 의해 육방정계로 설정하여 구한 결과이다. Zr이 치환된 결과를 비교해 보면 Zr의 치환량이 증가할수록 a, c축의 격자상수가 증가하고 있음을 알 수 있다. 그러나 5 mol% 첨가하여 이차상이 생성된 경우는 오히려 격자상수가 감소하였다. 이것은 Zr의 첨가량이 많아지면 단사정계인 Li₂ZrO₃가 생성되기 때문인 것으로 사료되었다. 한편 치환에 의한 격자상수의 변화는 치환되는 입자사이의 이온반경 차이와 산화수의 차이에 의한 정전기적 힘의 차이에 의해서 일어난다.⁸⁾ 6배위를 하고 있을 때 Zr⁴⁺의 이온반경은 0.72 Å으로 Co²⁺(0.65 Å), Co³⁺(0.55 Å)보다 크기 때문에 Zr이 Co 자리에 치환되면 격자상수가 증가할 수 있다. 한편 Li⁺ 이온반경은 0.76 Å로 Zr⁴⁺의 이온반경과 비슷하나, Zr이 Li 자리에 치환되었을 때 인접한 Zr⁴⁺와 Co³⁺의 정전기적 반발력이 Li⁺와 Co³⁺의 반발력보다 크기 때문에 격자상수가 증가할 수 있다. 어느 경우이거나 격자상수가 증가한 것은 Zr이 치환되었다는 것을 나타내고 있다. 그리고 Zr의 치환양은 초음파분무열분해법으로 합성하였을 경우 이차상이 나타나지 않은 5 mol% 미만으로, 이것은 줄겔법으로 Zr을 첨가한 경우와 유사한 결과이었다.⁶⁾

Fig. 2는 900°C에서 20시간 열처리한 분말의 형상을 관찰한 사진이다. Zr을 첨가하지 않은 분말은 대부분의 입자크기가 2 μm 이상이며, 최대 4 μm 정도의 입자도 다수 관찰되었다. Zr 치환량이 증가함에 따라서 입자크기는 작아졌는데 1 mol% 첨가되었을 때의 평균입경이 ~1 μm로 첨가하지 않았을 때보다 현격하게 작아졌으나, 그 이상 첨가된 경우에는 더 이상 작아지지 않았다.

Fig. 3은 Zr이 첨가된 분말과 Co의 산화정도를 비교하기 위해서 사용한 CoO와 Co₃O₄ 분말의 Co L-edge의 NEXAFS 스펙트럼이다. 산화수가 높을수록 높은 에너지 영역에서 피크가 나타나기 때문에, 대부분의 Co 산화수

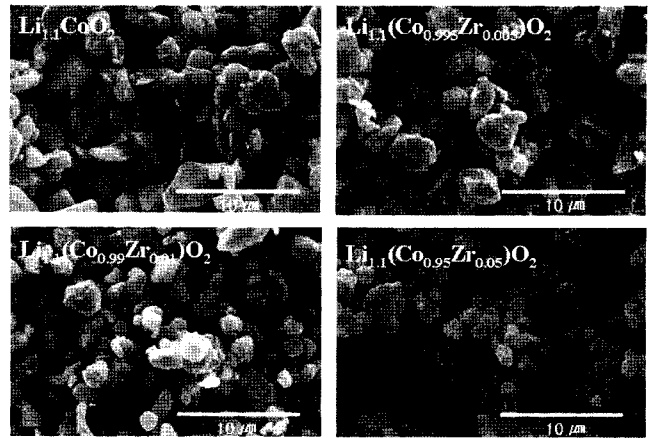


Fig. 2. SEM images of Li_{1.1}(Co_{1-x}Zr_x)O₂ (x=0, 0.005, 0.01, 0.05) annealed at 900°C for 20 h.

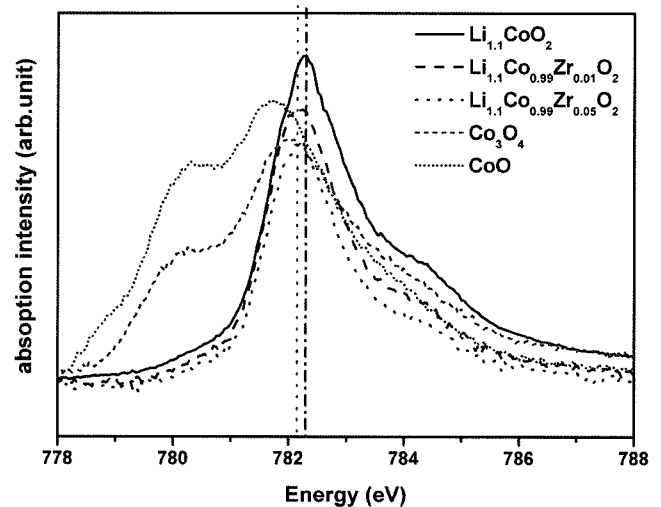


Fig. 3. Co L-edge NEXAFS spectra of Li_{1.1}(Co_{1-x}Zr_x)O₂, Co₃O₄ and CoO.

가 3가로 예상되는 Li_{1.1}CoO₂ 분말의 피크가 가장 높은 에너지 영역이 있으며, Zr이 첨가되면서 피크가 낮은 에너지 쪽으로 이동하고 있어, Zr이 첨가되면서 Co의 산화수가 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 1 mol%와 5 mol% 치환한 것의 피크 위치는 같았으며, 이 결과는 XRD에서 Li₂ZrO₃ 이차상이 나타나지 않은 5 mol% 미만이 Zr의 고용한계라는 결과와 일치하는 결과이다.

Fig. 4는 3.0~4.5 V까지 0.01 mV/s의 주사속도에서 CV를 측정된 것이다. SEI (solid electrolyte interface)가 생성되기 전의 첫 사이클과 SEI가 생성된 후의 두 번째 사이클 사이에서는 산화전위와 환원전위의 변화가 Zr의 첨가에 상관없이 발생하였다. 그러나 SEI가 생성된 두 번째 사이클 이후에 Zr이 치환되지 않은 활물질에서는 사이클이 진행됨에 따라서 산화전위는 높아지고, 환원전위는 낮아지는 분극현상이 현저하게 일어나고 있었다. 이에 대하여, Zr이 1 mol% 첨가된 활물질에서는 산화환원 전위에 변화가

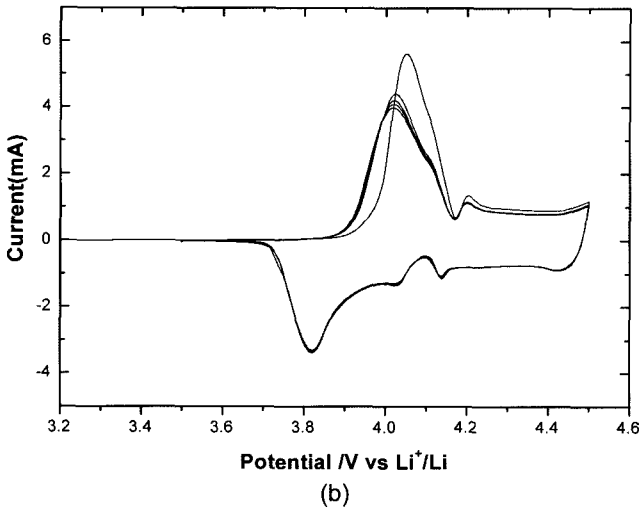
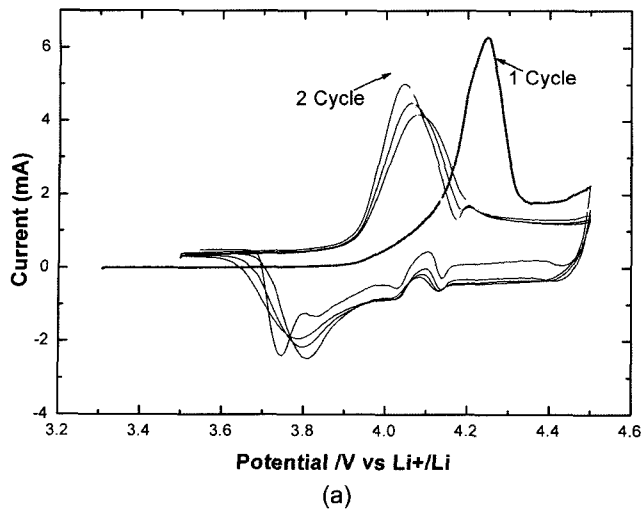


Fig. 4. Cyclic voltammograms of (a) $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ and (b) $\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ in a voltage range of 3.0~4.5 V at a scan rate of 0.01 mV/s.

없어 활물질에 분극이 일어나지 않았음을 알 수 있다. 분극이 커지는 것은 Li 이온이 활물질 내부로 삽입/탈리를 반복함에 따라서 활물질에 비가역적인 구조 변화가 일어난 것을 의미한다. Zr이 1 mol% 첨가된 활물질에서 산화 환원전위에 변화가 없다는 것은 충방전시에 구조가 가역적으로 변화하고 있다는 것으로, 이러한 결과에서 Zr이 1 mol% 첨가된 활물질은 우수한 사이클 특성을 나타낼 것으로 예상되었다.

Fig. 5는 Zr이 첨가되지 않은 것과 0.5 mol%, 1 mol% 첨가된 활물질로 조립한 셀의 사이클 특성 결과이다. 첫 사이클의 용량은 Zr을 치환하지 않는 셀에서 가장 높은 158 mAh/g 이었으며, Zr을 치환함에 따라서 감소하여 1 mol% 치환되었을 때는 153 mAh/g이 되었다. 그러나 Zr을 치환하지 않은 셀은 30 사이클까지 거의 직선적으로 방전용량이 급격히 감소하여 30 사이클 후에는 60 mAh/g

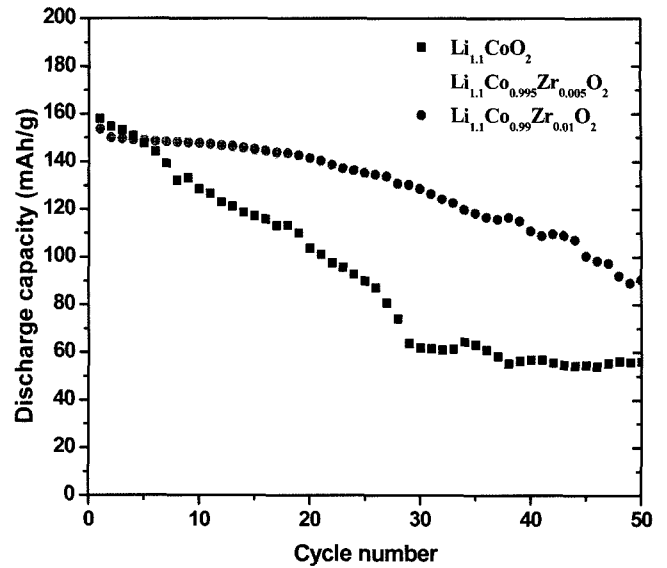


Fig. 5. Discharge capacity as a function of cycle numbers for cells operated at 1C(140 mAh/g) in voltage ranges 3.0-4.3 V.

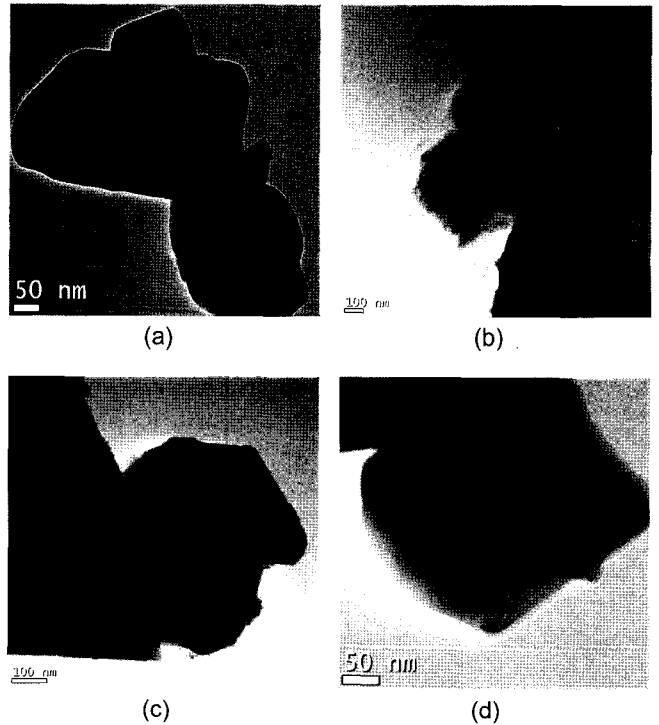


Fig. 6. TEM images of LiCoO_2 powders (a) before cycle test and (b) after 50 cycles, and $\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ powders (c) before cycle test and (d) after 50 cycles.

이하가 되었다. 반면 Zr이 치환된 것은 20 사이클까지 거의 방전용량이 감소하지 않았으며, 특히 1 mol% 치환된 셀은 30 사이클 후에도 140 mAh/g 이상의 방전용량을 나타내어 예상되었던 것과 같이 우수한 사이클 특성을 나타내었다.

Fig. 6은 Zr이 첨가되지 않은 입자와 Zr이 1 mol% 첨가된 입자의 사이클 시험 전후의 미세구조 변화를 알아보기 위해서 TEM으로 관찰한 사진이다. 시험 전 입자의 표면은 Zr을 첨가한 것이나 첨가하지 않은 것 모두 매끄러웠으며, Zr을 첨가한 입자의 표면에는 작은 입자가 약간 부착되어 있는 것이 관찰되었다. 또한 입자 내부에는 내부결함 때문에 나타난 것으로 추정되는 검은 윤곽의 점과 선이 있었다. 한편, 상온에서 50회 사이클 시험 후의 입자는 Zr을 치환한 것과 치환하지 않은 것에서 큰 차이가 있었다. 치환하지 않은 입자는 검은 윤곽의 늘어난 것에서 내부결함이 증가하고 있는 것을 알 수 있었으며, 일부는 입자가 하나의 결정립이었던 것이 수많은 작은 결정립으로 분해된 것과 같은 형상을 하였으며 표면이 매우 거칠어져 있었다. 반면 Zr이 첨가된 입자는 시험 전과 거의 차이를 보이지 않아, 내부 결함이 증가하지 않았으며 표면도 매끄러운 상태를 그대로 유지하고 있었다. Wang 등도 LiCoO₂의 사이클 시험 전후의 미세구조를 TEM으로 관찰하여 사이클 시험 후에 내부결함이 증가하고 입자 내부에 균열이 발생한 것을 관찰하였다.⁹⁾ 이 결과에서, Zr 첨가에 의해서 사이클 특성이 향상되는 원인의 하나가, Zr 치환이 충방전으로 일어나는 상전이 과정에서 내부결함이 발생하는 것을 억제하여 결정구조가 붕괴되는 것을 막았기 때문이라는 것을 알 수 있었다. 그러나 Zr이 어떻게 이러한 역할을 하였는지에 대해서는 확실하지 않으며, 또한 Dahn 등이 ZrO₂를 활물질 표면에 코팅하였을 때와 같이,¹⁰⁾ Zr이 표면에 전기전도성이 우수하고 내산성이 강한 SEI를 형성시켜 활물질과 전해질이 접촉 면적을 줄여서 사이클 특성을 향상시켰을 가능성도 있기 때문에 원인을 명확히 하기 위해서는 HRTEM, EELS 등을 이용한 세밀한 분석을 수행할 필요가 있다.

4. 결 론

Zr이 첨가된 Li_{1-x}Co_{1-x}Zr_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.05) 분말을 초음파 분무열분해 방법을 이용하여 합성하였다. 합성된 분말에서 Zr의 고용한계는 5 mol% 미만이었으며, 고용한계 범위 내에서의 Zr 첨가에 의해서 입자성장이 크게 억제되었고, 격자상수와 양이온 혼합의 정도가 증가하였다. 고용한계 이상에서는 Li₂ZrO₃가 생성되었다. Zr 첨가에 의해서 전기화학적 특성도 크게 변하였는데, 충방전에 의해서 활물질에 분극이 일어나는 것이 크게 억제 되었으며, 사이클 특성이 크게 향상되었다. 이러한 전기화학적 특성

의 향상은 Zr의 치환이 충방전 시에 활물질의 결정구조가 붕괴되는 것을 잘 억제하는 것이 하나의 원인인 것을 확인하였다.

Acknowledgment

본 연구과제는 한국과학기술연구원 차세대 리튬복합 이차전지 원천기술개발 기관고유사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. T. Myung, N. Kumagai, S. Komaba, and H. T. Chung, "Effects of Al Doping on The Microstructure of LiCoO₂ Cathode Materials," *Solid State Ionics*, **139** [1-2] 47-56 (2001).
2. Y. J. Kim, T. J. Kim, J. W. Shin, B. W. Park, and J. P. Cho, "The Effect of Al₂O₃ Coating on the Cycle Life Performance in Thin-film LiCoO₂ Cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, **149** [10] A1337-41 (2002).
3. Z. Wang, C. Wu, L. Liu, F. Wu, L. Chen, and X. Huang, "Electrochemical Evaluation and Structural Characterization of Commercial LiCoO₂ Surfaces Modified with MgO for Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **149** [4] A466-71 (2002).
4. I. Saadoun and C. Delmas, "On The Li_xNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ System," *J. Solid State Chem.*, **136** [1] 8-15 (1998).
5. S. Oh, J. K. Lee, D. Byun, W. I. Cho, and B. W. Cho, "Effect of Al₂O₃ Coating on Electrochemical Performance of LiCoO₂ as Cathode Materials for Secondary Lithium Batteries," *J. Power Sources*, **132** [1-2] 249-55 (2004).
6. H. S. Kim, T. K. Ko, B. K. Na, W. I. Cho, and B. W. Cho, "Electrochemical Properties of LiM_xCo_{1-x}O₂ [M=Mg, Zr] Prepared by Sol-Gel Process," *J. Power Sources*, **138** [1-2] 232-39 (2004).
7. S. H. Kim and C. S. Kim, "Improving The Rate Performance of LiCoO₂ by Zr Doping," *J. Electroceram.*, accepted.
8. K. Kang and G. Ceder, "Factors That Affect Li Mobility in Layered Lithium Transition Metal Oxides," *Phys. Rev. B*, **74** [9] 094105 (2006).
9. H. Wang, Y. I. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway, and Y. M. Chiang, "Electron Microscopic Characterization of Electrochemically Cycled LiCoO₂ and Li(Al,Co)O₂ Battery Cathodes," *J. Power Sources*, **81-82** 594-98 (1999).
10. Z. Chen and J. R. Dahn, "Methods to Obtain Excellent Capacity Retention in LiCoO₂ Cycled to 4.5 V," *Electrochim. Acta*, **49** [7] 1079-90 (2004).