

# 휴대전자기기용 저용량 리튬이온 배터리의 충방전 열화 기구 분석 및 모니터링

변재원

서울과학기술대학교 신소재공학과

## Evaluation and monitoring of degradation mechanism of Li-ion battery for portable electronic device

Byeon, Jai Won

Department of materials science & engineering, Seoul national university of science & technology

### Abstract

As a fundamental experimental study for reliability improvement of lithium ion secondary battery, degradation mechanism was investigated by microscopic observation and acoustic emission monitoring. Microstructural observation of the decomposed battery after cycle test revealed mechanical and chemical damages such as interface delamination, microcrack of the electrodes, and solid electrolyte interphase (SEI). Acoustic emission (AE) signal was detected during charge and discharge of lithium ion battery to investigate relationships among cumulative count, discharge capacity, and microdamages. With increasing number of cycle, discharge capacity was decreased and AE cumulative count was observed to increase. Observed damages were attributed to sources of the detected AE signals.

Keywords : lithium secondary battery, acoustic emission, discharge capacity, degradation, material damage

## 1. 서론

충방전이 가능한 이차전지 기술은 1960년도에 니켈카드뮴전지의 등장 이래 1990년 일본에서 차례로 니켈 수소 2차 전지(Ni-MH)와 리튬 이온 전지가 개발됨에 따라 고출력화, 고성능화, 경량화, 소형화, 신뢰성 등이 크게 진보되었다. 리튬이온전지(lithium ion battery, LIB)는 휴대용 IT 전자기기, 신에너지 전력저장 시스템 등의 다양한 산업분야의 에너지원으로 사용이 확대되고 있다.

리튬이온전지는 전극(양극, 음극), 액체 전해질 및 고분자 분리막의 4가지 핵심 부품으로 구성되어 있으며, 액체 전해질이 전지 내부를 가득 채우고 있는 구조를 갖는다. 양극과 음극으로 구성된 전극은 일반적으로 두께 수십 마이크로미터 정도의 금속 박판에 전극 물질(양극:  $\text{LiCoO}_2$  세라믹 분말, 음극: 탄소 분말)이 코팅되어 있으며, 전지의 종류에 따라 다양한 소재가 사용된다. 이 중에서 특히 전기에너지를 만드는 전기화학 반응에 실제로 참여하며 전지의 주요 특성을 결정하는 핵심 주요 부품은 전극이다. 전극은 양극과 음극으로 구성되며, 전지 시스템 설계에 따라 각각 다양한 소재로 구성된다. 충방전시 전극 부품 소재의 표면은 전해액과 산화환원반응으로 리튬이온의 삽입과 방출을 반복하며, 이에 따른 전극의 부피 팽창과 수축을 경험하게 된다. Vetter et al(2005)과 Wang et al(1999)은 이때 양극의 경우 기계적 열화 손상으로 크랙, 금속이온 용출, 전극 구조 변이, 및 박리 등의 현상이 발생됨을 보고하였으며, Shin et al(2002)과 Goers et al(2004)은 음극의 경우 표면의 전해액과의 새로운 반응층 생성 등의 열화 기구를 보고하였다. 리튬이온전지 구성 소재의 열화는 전지 수명 및 신뢰성에 직접적인 영향을 줄 수 있다. 따라서 전지 구성 소재의 열화 기구를 파악하는 것은 가속수명 예측을 위한 기초 연구로서 그 중요성이 있다.

리튬이온전지 열화는 마크로 손상부터 나노 손상까지 다양한 크기의 손상 기구에 의해 일어나기 때문에, 열화 메커니즘의 분석을 위해서는 특성에 맞는 다양한 분석방법이 사용되어야 한다. 전지의 충/방전 후 전지를 분해하여 구성 부품을 회수 한 후 육안관찰을 통한 마크로 손상 분석, 전자현미경 등을 이용한 마이크로/나노 손상 분석 등이 가능하다. 그러나 이러한 분석은 전극 소재가 실제로 충방전 전기화학 반응 과정 중에 나타나는 변화 거동을 실시간으로 관찰할 수 없으며, 전지를 분해하고 분석하는 과정 중 노출되는 환경에 따른 영향은 고려되지 못하고 있어 실제 전지 화학 반응 결과물을 정확하게 분석하기 어려운 한계점도 동시에 갖고 있다.

또 다른 분석방법으로 전지를 분해하지 않고 비파괴적인 기법을 사용해 전지 열화를 분석하는 방법이 주를 이루고 있다. 최근 Morcrette et al(2002)과 Itoh et al(1997)은 라만, 방사선 회절법, 중성자 투과법을 이용하려는 연구를 보고한 바 있으나, 분석을 위해서는 상용전지가 아닌 실험용으로 제조된 특수한 전지만을 사용해야하는 제한점이 있다.

미국 Oak Ridge 국립 연구소의 Rhodes et al(2010)과 Komagata et al(2010)등이 음향방출(acoustic emission, AE) 기법을 이용한 리튬이온전지 열화기구의 실시간 평가 연구를 시작하였으며, 국내에서는 이전 연구가 거의 보고된 바 없다.

본 논문은 리튬이온전지 신뢰성평가를 위한 기초 연구의 성격을 갖는다. 전지의 충방전에 의한 구성 소재 열화를 관찰하여 열화 기구를 분석하고, 또한 충방전 과정중의 음향방출

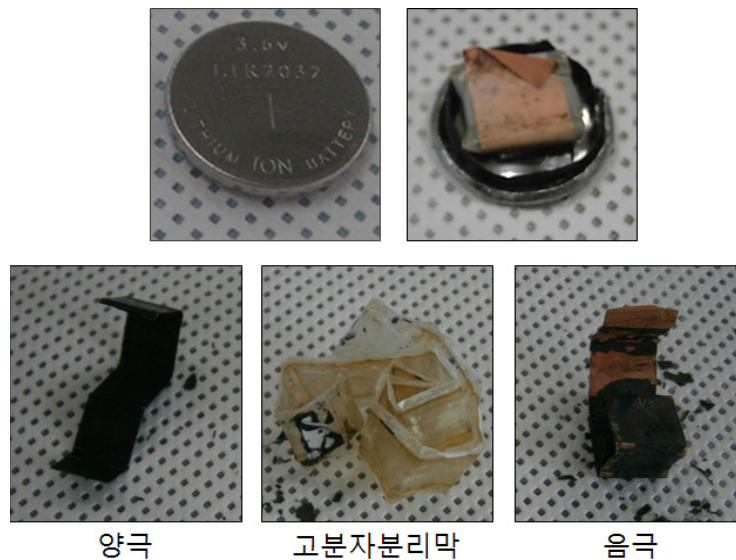
(acoustic emission, AE) 신호를 검출하여 열화 기구의 실시간 모니터링을 위한 분석을 수행하고자 하였다. 휴대용 전자기기에 사용되는 외국산 소용량 리튬이온전지를 대상으로 충방전 시험과 동시에 음향방출 신호를 수집하였으며, 이후 전지를 분해하여 미세구조 관찰을 통해 열화 기구를 비교 분석하였다.

## 2. 본론

### 2.1 실험 방법

#### 2.1.1 상용 소용량 전지를 이용한 가속 충방전 시험

본 연구에서는 직경 25 mm인 coin 형상의 상용 전지(모델: LIR2032)를 사용하였다. 사용된 전지는 다수의 재현성 확보 및 AE 측정 용이성을 위해 직경이 25Φ인 coin cell 종류의 저용량 전지를 사용하였다. 사용된 전지를 분해하여 내부 구조를 관찰하였으며, <그림 1>은 마크로 스케일의 각 구성 부품을 나타내었다. 사용된 전지는 전극(양극, 음극)과 고분자 분리막이 여러 겹으로 교차 배치되어 있는 구조를 갖고 있다. 전지 내부는 전해액으로 채워져 있는 구조이다.

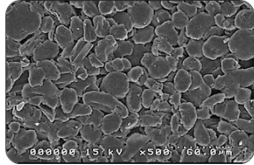


<그림 1> 사용된 리튬이온전지의 내부 구성 부품 (Macro-scale)

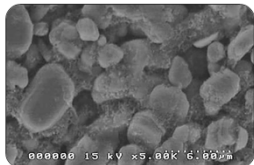
<그림 2>는 분해된 전극(양극 및 음극) 부품의 미세구조(Micro-scale), 코팅분말의 격자구조(nano-scale) 및 작동원리를 나타낸다. 전극부품의 마이크로 미세구조는 각각 양극은 알루미늄 박판 집전체 위에  $\text{LiCoO}_2$  세라믹 분말(평균직경 약  $6 \mu\text{m}$ )이 코팅되었으며, 음극은 구리 박판 집전체 위에 흑연 분말(평균직경 약  $10 \mu\text{m}$ )이 코팅되어 있다. 관찰된 전극 코팅분말

은 나노 층상 격자구조를 갖으며, 이러한 격자구조 내 리튬이온의 삽입과 탈리가 가능하게 하여 전기 에너지를 만드는 역할을 한다.

❖ 전극부품 미세구조 (Micro scale)

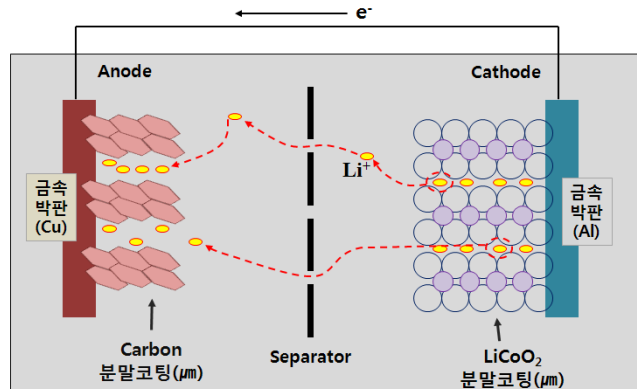


음극: Carbon 분말 코팅



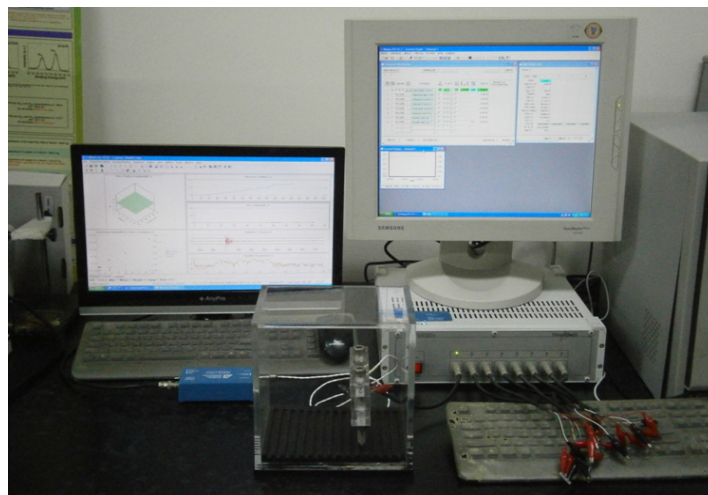
양극: LiCoO<sub>2</sub> 분말코팅

❖ 전극코팅분말의 격자구조 (Nano scale)



<그림 2> 분해된 전극부품의 미세구조(Micro-scale), 코팅분말의 격자구조(nano-scale) 및 작동원리

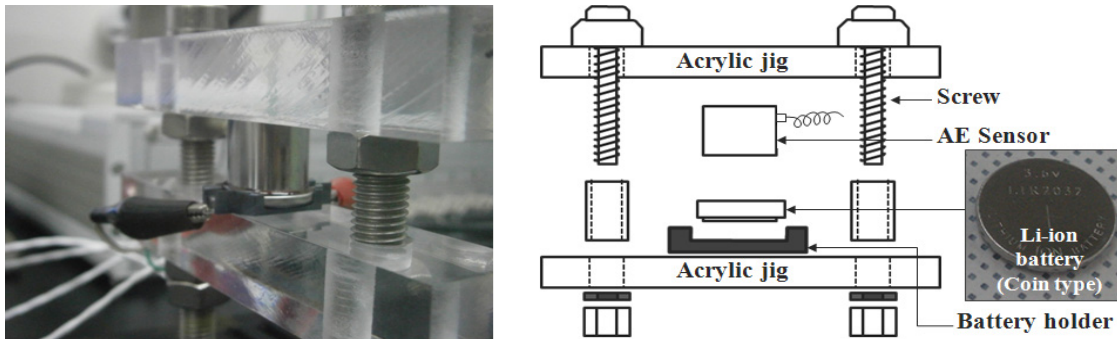
전지 충방전시험기(WonAtech 사, 모델: WBCS 1000)를 사용하여 충/방전을 반복 시행하였으며, <그림 3>은 사용된 전지 충방전 시험장치 구성을 보여준다. 전지의 열화 기구 분석을 위한 가속 충/방전 시험은 Wang et al(1999)등의 이전연구를 통해 확립된 가속시험 조건과 동일하게 수행하였다. 전지 충/방전 시 4.3 V까지 충전 후 3.0 V까지 방전하는 충/방전 과정(1 사이클로 정의)을 28 사이클 동안 진행하였다. 이때 충/방전 전류는 9.5 mA의 정전류 조건(C-rate: 0.28) 하에서 실험하였다.



<그림 3> 전지 충방전 열화 시험 장치 및 실시간 음향방출 계측기

### 2.1.2 음향방출(Acoustic Emission) 신호 수집 및 열화 분석

상용전지에 대한 충방전 사이클 실험과 AE 계측은 <그림 4>와 같이 지그를 이용하여 전지 가속 열화 중 실시간 AE 계측이 가능하도록 설계하였다. 전지 충/방전 중 발생하는 AE 신호의 안정적 계측을 위해 센서와 전지를 압착 고정하였으며, 전지와 AE 센서 사이의 감쇠를 최소화하기 위해 점성이 높은 그리스를 접촉매질로 사용하였다. AE 계측 시스템은 AE 신호 계측을 위해 Physical acoustics corporation(PAC) 사의 50~200kHz 주파수 공진형 센서 (R-15)를 사용하였다. AE 센서에서 수신된 신호를 프리앰프(preamplifier)를 통해 40 dB 증폭 시켰으며, 대역 여파 필터(band pass filter)는 20~1000 kHz로 설정하였다. 문턱전압값(threshold)은 27 dB로 설정하여 계측 과정에서 발생할 수 있는 실험 환경 노이즈 및 전기 노이즈를 제거하였다. AE 측정을 위한 설정값은 전기부품의 미소손상 신호를 수집하는데 적합하도록 설정하였다.



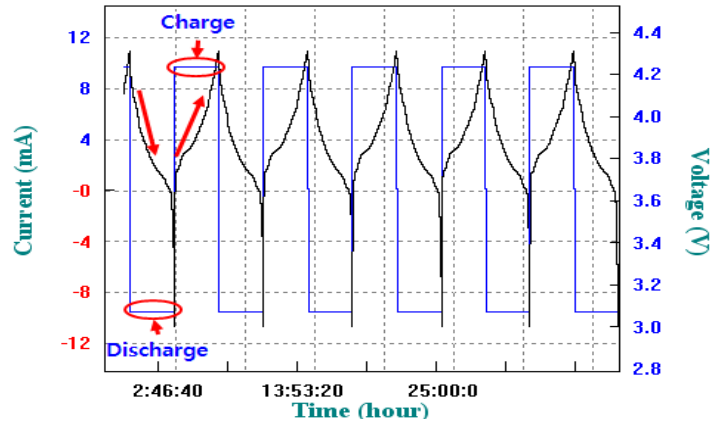
<그림 4> 전지 손상 음향방출 신호 계측을 위한 지그

## 2.2 시험 결과

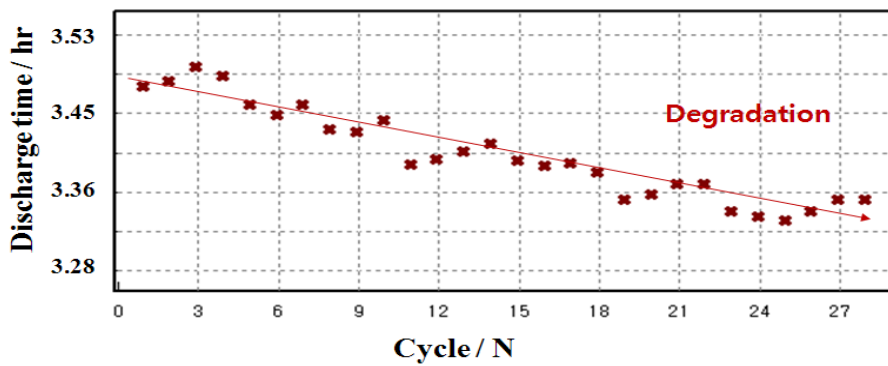
### 2.2.1 리튬이온전지의 가속 충방전 시험

<그림 5>는 충/방전 6 사이클 동안 시간에 따른 외부인가 전류 및 전지내부 전압 변화를 나타내었다. 초기 상태 상용 전지의 내부 전압 상태는 4.1V로 측정되었다. 충전 과정 중 외부에서 9.5mA의 정전류를 인가되었으며, 전지 내부 전압은 실험 설정값인 4.3 V까지 증가시켰으며, 방전 과정의 경우 3.0V 까지 감소시켰다. 4.3V까지 충전된 후 3.0V까지 방전되는 사이클 과정이 진행될수록 점차 방전과정의 시간이 감소하는 것을 확인하였다.

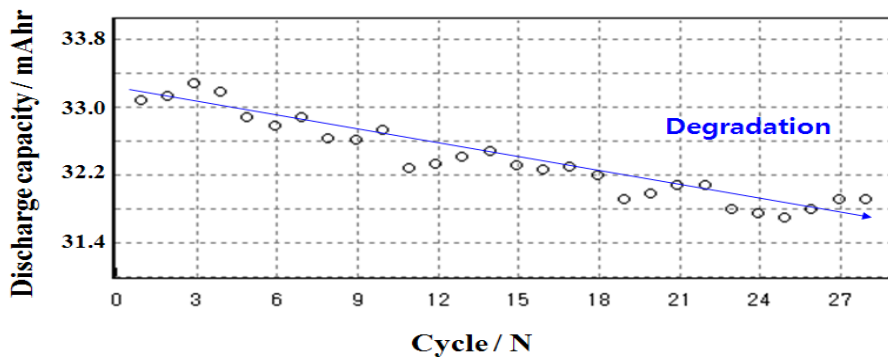
<그림 5>의 결과로부터 각 사이클에서의 방전시간을 구하였다. <그림 6>은 충방전 시간에 따른 방전시간의 변화 경향을 보여주고 있다. 충방전 횟수가 증가함에 따라 방전시간은 감소하고 있으며, 방전시간이 초기값의 일정 수준 이하로 줄어들면 고장으로 정의 할 수 있다. <그림 6>의 방전시간 결과에 방전전류를 곱하여 전지의 방전 용량 값을 얻었다. 방전용량은 한번 충전 후에 사용 가능한 전지의 용량(capacity)을 의미하며, 전지의 수명은 초기 방전용량이 감소되어 80%되는 시점으로 방전용량의 감소와 직접적 상관관계를 갖는다. 본 연구에서 가속열화로 시행한 충/방전 사이클 수가 증가할수록 전지의 방전용량은 감소하였으며, 그 관계를 <그림 7>에 나타내었다.



<그림 5> 충방전 시간에 따른 외부인가 전류 및 전지 방전용량 변화



<그림 6> 충방전 사이클에 따른 방전시간 감소



<그림 7> 충방전 사이클에 따른 전지 방전용량 감소

## 2.2.2 손상 기구 분석

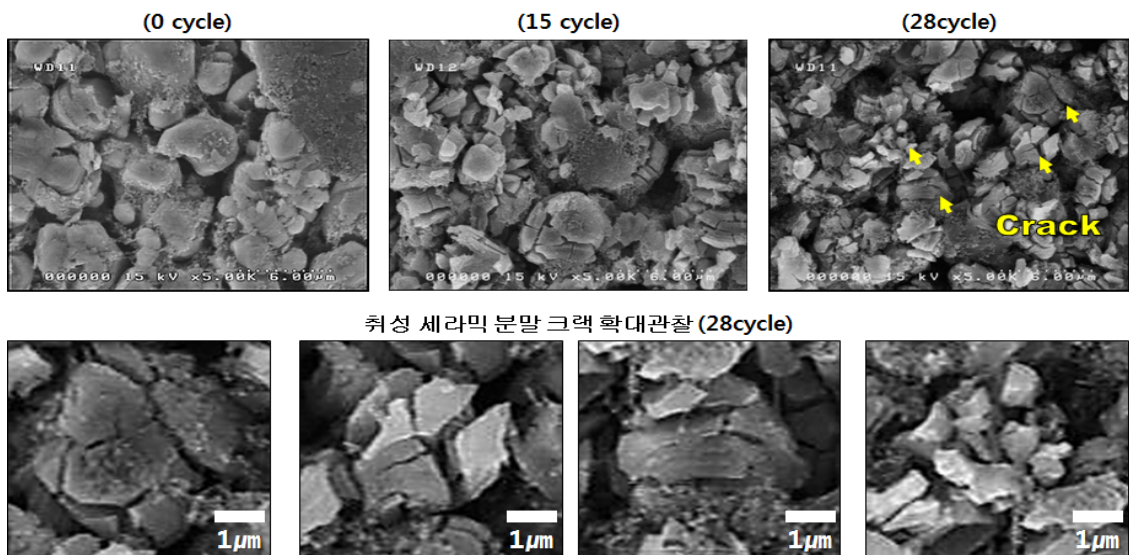
충방전 0(비손상제), 15, 27 사이클 후 전극 소재의 손상을 관찰하기 위해, 전지를 분해하였다. 이때 전지의 분해 과정에서 인위적 손상이 도입되는 것을 방지하기 위해 글러브 박스

(glove box)에서 빠른 시간에 분해 후 전해액을 세척하여 공기와의 추가 반응을 최소화 하였고, 전극 부품에 충격이 최소화되도록 핸들링하였다.

충/방전 후 전지를 분해하여 구성 부품을 육안 관찰한 결과, 양극과 음극 모두 세라믹 활물질/금속기판의 계면 접착강도가 저하되어 금속 박판 위의 분말 코팅층에서 부분적 박리 현상이 발생되었다. <그림 8>은 이를 주사전자현미경으로 확대하여 관찰한 사진이다. 충방전 전의 양극은  $\text{LiCoO}_2$  수 마이크로미터 크기의 세라믹 분말이 손상 없이 정상적으로 코팅되어 있는 상태임을 보여주고 있다. 15 사이클 충/방전된 후에는 코팅된 각각의 세라믹 분말 내에서 미소균열이 발생한 것을 확인할 수 있었으며, 충/방전 횟수가 28 사이클까지 증가하며 세라믹 분말 내에서 미소균열 수의 증가 및 2차 미소균열을 다수 확인할 수 있었다.

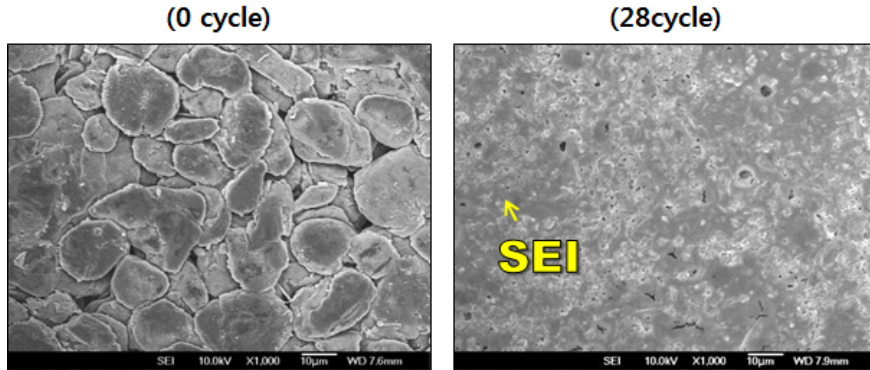
충방전시 전극의 표면에 코팅된 세라믹분말은 전해액과 산화환원반응으로 리튬이온의 삽입과 방출을 반복하게 된다 <그림 2>. 전극 코팅 분말 소재의 원자배열은 나노 층상 격자구조를 갖으며, 이러한 격자 내에서 리튬이온의 삽입과 탈리가 용이한 특징이 있다. 리튬이온의 삽입과 방출을 반복하는 과정에서 전극 코팅 분말 소재는 부피 팽창과 수축을 경험하게 된다.  $\text{LiCoO}_2$ 의 원자면간 거리가 Li 이온의 탈리에 의해 팽창함에 따라 약 4%의 격자부피 증가가 일어날 수 있다. 본 연구에서 사용된 휴대전자기기용 저용량 상용 배터리의 전극 구성 소재는  $\text{LiCoO}_2$ 이며, 이 분말 소재가 금속기판에 의해 구속되어 있는 상태(즉, 코팅 접합 상태)에서 격자부피 팽창/수축에 따른 스트레스 생성으로 취성인 세라믹 코팅 분말에서 미소균열이 발생하는 것으로 보인다.

세라믹 분말 내에서 발생한 다수의 미소균열은 서로 크기가 다른 일차 및 이차 미소균열이 관찰되었으며, 충방전 사이클 동안 반복하여 분말 균열이 생성된 것으로 보여진다. 이러한 마이크로 크랙의 발생은 세라믹 분말(양극활물질)과 분말의 접촉을 불량하게 만들어, 금속 박판까지의 전자전도를 방해한다. 따라서 전극을 구성하는 미세한 분말에서 발생한 마이크로미터 크기의 미소균열은 전지 용량을 감소시키는 주요 열화 손상 메커니즘 중의 하나가 될 수 있다.



<그림 8> 양극 부품에서 발생된 마이크로 손상

<그림 9>는 각각 음극의 28 사이클 충/방전 전후 상태를 주사전자현미경으로 확대하여 관찰한 사진이다. 충방전 전의 음극은 분말이 코팅되어 있는 형상을 나타내고 있다. 그러나 28 사이클 충/방전된 후에는 분말의 형상을 관찰할 수 없으며, 이는 충방전 과정에서 음극 분말 표면에 화학반응층(SEI)이 형성되었기 때문으로 여겨진다. 이러한 SEI층의 생성은 전해액 내의 충방전 거동에 이용되는 리튬이온을 소비하여 방전 가능 용량을 감소시킨다.



<그림 9> 전지 내부 음극 부품에서 발생된 미소 열화손상

전지 충방전 과정에서 발생된 손상을 스케일별로 분류해 보면 <표 1>에 나타난 바와 같다. 육안 관찰 가능한 마크로 스케일 계면박리, 주사전자현미경으로 관찰 가능한 코팅분말의 마이크로 크랙, 투과전자현미경 등으로 관찰 가능한 나노스케일 격자 팽창 등 서로 다른 크기 수준에서 발생하는 손상들이 있으며, 소재 손상의 크기 및 특성을 고려한 손상 기구 분석이 필요하다.

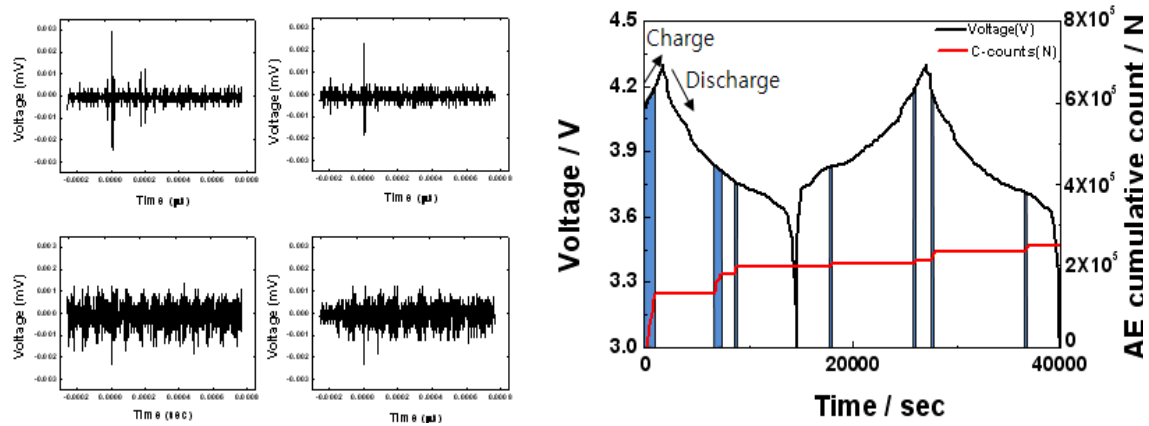
<표 1> 본 연구에서 분석된 열화기구의 스케일에 따른 분류

Scale	Macro ( mm )	Micro ( μm )	Nano ( nm )
손상 기구	계면박리	마이크로 크랙킹	격자 부피팽창
손상 부위	양극재료 (접합계면)	양극재료 (세라믹코팅층)	양극재료 (세라믹코팅층)
사용 (전)			
사용 (후)			



### 2.2.3 음향방출 신호 실시간 검출

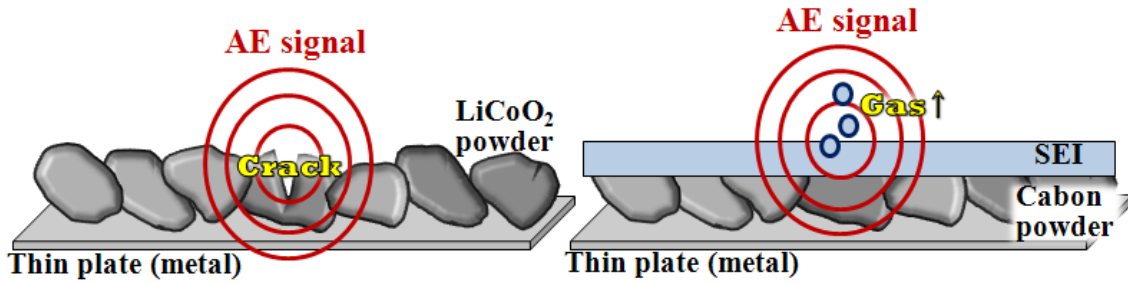
전지 표면에 부착한 AE 센서를 통해 리튬이온전지의 충/방전 과정 중에 발생한 AE 신호를 수신하였다. 충전 및 방전 과정에서 모두 다수의 AE 신호가 수신되었으며, 대표적 신호를 <그림 10>에 나타내었다. 계측된 신호는 충/방전에 의한 전극 부품의 손상으로 부터 발생된 것으로, 전극에서 발생된 초음파가 전지 내부를 가득 채운 전해액을 통해 전지 표면에 부착된 센서까지 전달된 것으로 보인다.



<그림 10> 충방전 시간에 따른 전압변화 및 AE 누적카운트

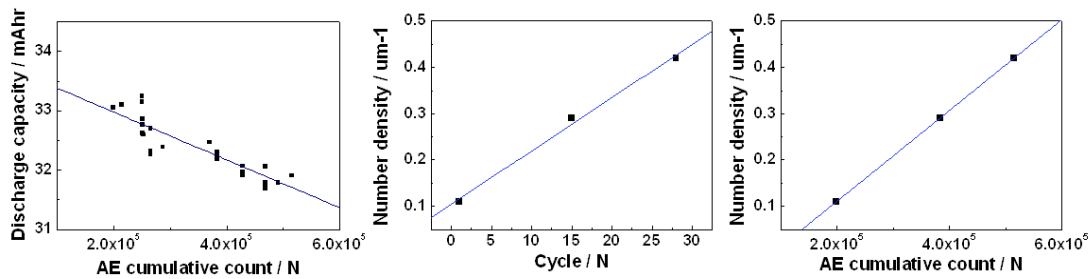
또한 충/방전 사이클 증가에 따른 AE 신호 발생 경향을 파악하기 위해, 계측된 음향방출 신호의 누적카운트를 분석하였다. 이는 충방전 횟수에 따라 증가하는 경향을 보였다. 음향방출 누적카운트는 첫 사이클에서 급격히 증가하였으며, 이후에는 랜덤하게 증가하였다. 리튬이온전지는 초기 충/방전 과정에서 전지 내부 손상에 의해 용량이 크게 감소된다. 충방전 과정에서 특정 시간대에 AE 신호가 급격하게 증가되었으며, 이는 전지 손상이 이 영역에서 다수 발생된 것을 의미한다. 일반적으로 재료의 손상은 확률적 발생 빈도를 갖기 때문에 매 순간 실시간으로 손상을 관찰하는 것은 용이하지 않다. 따라서 음향방출 신호를 통해 충방전 과정 중 어떤 전압상태에서 전지 손상이 발생되는지 실시간으로 평가할 수 있을 것으로 보인다.

AE 신호는 일반적으로 크랙의 발생과 같이 누적된 에너지가 해방되며 발생한다. 또는 마찰, 누설, 및 가스발생 등에 의한 진동에 의해 발생된다. 본 연구의 경우, 전지 충/방전 과정에서 수신된 다수의 AE 신호는 <그림 8>의 양극의 박리, 세라믹 분말의 크랙킹과 같은 기계적 손상과 <그림 9>의 표면열화반응(SEI)층 생성과 같은 화학적 손상 부산물인 가스 버블링에 의해 발생된 신호로 보인다. <그림 11>은 기계적 및 화학적 손상에 의한 음향방출 신호 발생 모식도를 나타내었다. 그러나 표면 수신된 다양한 종류의 신호가 미세구조 손상 중 각각 어떤 원인에 의해 발생된 것인지에 대한 신호분리 분석 연구가 향후 필요할 것으로 생각된다.

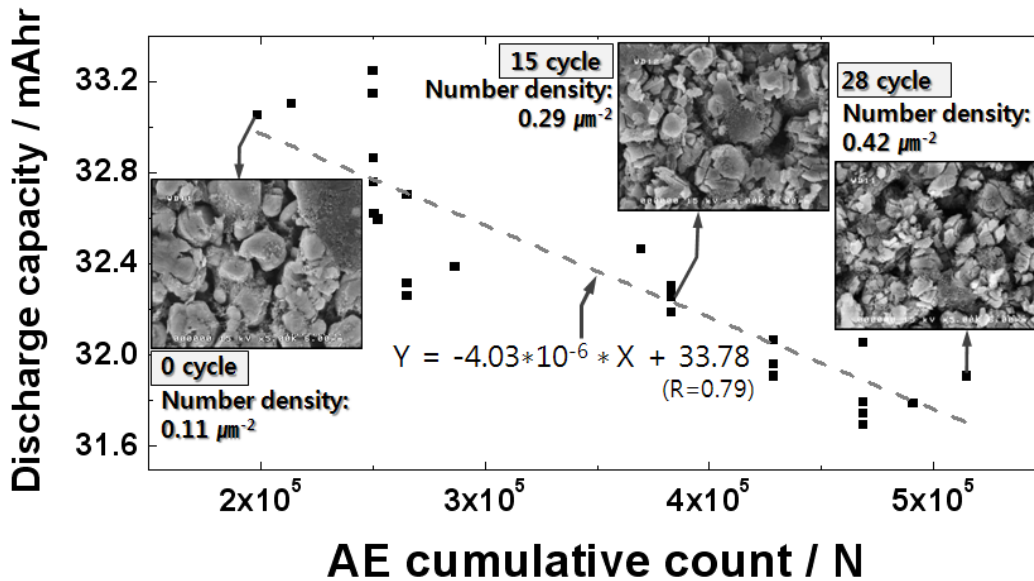


<그림 11> 리튬이온전지 손상에 의한 음향방출 신호 발생 모식도

<그림 12>는 충방전 사이클에 따른 전지열화도, 음향방출 누적카운트, 그리고 열화 기구(전극 코팅 분말 손상도)의 관계를 나타낸 것이며, 3자의 정량적 상관관계를 종합하여 <그림 13>에 나타내었다. 충방전이 반복적으로 이루어짐에 따라 전지의 방전용량은 감소하고 음향방출 누적카운트는 증가하는 경향이 있다. 또한 충방전 0(비손상제), 15, 28 사이클에서의 전극 코팅 세라믹 분말층을 관찰해 보면 사이클 수의 증가에 따라 분말의 크랙킹이 증가함을 알 수 있다. 전극 손상을 정량화 하여 나타낼 수 있는 파라미터의 하나로서, 크랙킹된 세라믹 코팅 분말의 단위면적당 개수를 측정하였다. 0(비손상제), 15, 27 사이클 충방전 후, 전극을 확대 관찰한 사진으로부터 면적당 분말의 개수를 측정한 결과  $0.11/\mu\text{m}^2$ ,  $0.29/\mu\text{m}^2$ ,  $0.42/\mu\text{m}^2$  정도로 나타났다. 단위면적당 분말의 개수가 많아진다는 것은 분말의 크랙킹에 의해 부서진 분말의 수가 많다는 의미이다. 전극을 구성하는 미소 분말의 크랙킹 기구에 의해 음향방출 카운트는 증가되고, 또한 크랙킹된 분말 사이의 계면(전기적 불연속부)의 증가는 생성 전류의 금속 집전체로의 전달을 방해하여 전지 충방전 용량을 감소시키는 결과를 초래한다.



<그림 12> 방전용량(전지성능), AE 누적카운트, 및 미소손상의 관계



<그림 13> 방전용량(전지성능), AE 누적카운트, 및 미소손상과의 상관관계

### 3. 결론

본 연구에서는 리튬이온전지의 충방전 과정에서 발생하는 구성부품 및 소재의 열화 기구를 평가하기 위해 충방전 후 전지를 분해하여 전자현미경 관찰을 수행하였고, 또한 충방전과 동시에 실시간으로 음향방출 신호를 계측하여 열화기구를 모니터링하고자 하였다. 이러한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 리튬이온전지의 가속 충/방전 열화 시험에서 충/방전 사이클 수가 증가할수록 방전용량이 감소함을 확인하였다.
- (2) 충/방전 후 전지를 분해하여 전극미소 손상을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 양극 부품에서 계면박리 및 수 마이크로미터 크기 분말에서 다수의 일차 및 이차 미소균열이 관찰되었으며, 음극 부품에서 화학반응층(SEI) 생성이 관찰되었다.
- (3) 충/방전 과정에서 각각 다수의 음향방출 신호를 검출하였으며, 충/방전 사이클 수가 증가함에 따라 AE 누적카운트는 증가하는 경향을 나타내었다. 음향방출 신호 특성을 분석하여 전극 부품 소재의 손상기구 분석 가능성을 확인하였다.
- (4) 리튬이온전지 수명예측 및 신뢰성평가를 위한 기초 연구로서 전지 구성 부품 소재의 열화 기구 분석을 수행하였으며, 열화기구 및 소재 특성을 고려한 분석방법들은 전지 제품의 신뢰성평가에 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

## 참고문헌

- [1] Goers, D., Holzapfel, M., Scheifele, W., Lehmann, E., Vontobel, P. and Nov, P.(2004), "In situ neutron radiography of lithium-ion batteries: the gas evolution on graphite electrodes during the charging", *J. Power Sources*, Vol. 130, 221-226
- [2] Itoh, T., Sato, H. Nishina, T., Matue, T. and Uchida, I.(1997), "In situ Raman spectroscopic study of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  electrodes in propylene carbonate solvent systems", *J. Power Sources*, Vol. 68, 333-337
- [3] Komagata, S., Kuwata, N., Baskaran, R., Kawamura, J., Sato, K. and Mizusaki, J.(2010), "Detection of degradation of lithium-ion batteries with acoustic emission technique", *Electrochem. Soc. Transactions*, Vol. 25, 163-167
- [4] Morcrette, M., Chabre, Y., Vaughan, G., Amatucci, G., Leriche, J.B., Patoux, S., Masquelier, C. and Tarascon, J.M.(2002), "In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials", *Electrochimica Acta*, Vol. 47, 3137-3149
- [5] Rhodes, K., Dudne, N., Lara-Curzio, E. and Daniel, C.(2010), "Understanding the degradation of silicon electrodes for lithium-ion batteries using acoustic emission", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 157, 1354-1360
- [6] Shin, J.S., Han, C.H., Jung, U.H., Lee, S.I., Kim, H.J. and Kim, K.(2002), "Effect of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  additive on gas generation in lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, Vol. 109, 47-52
- [7] Vetter, J., Novák, P., Wagner, M.R., Veit, C., Möller, K.C., Besenhard, J.O., Winter, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C. and Hammouche, A.(2005), "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, Vol. 147, 269-281
- [8] Wang, H., Jang, Y.I., Huang, B., Sadoway D.R. and Chiang, Y.M.(1999), "TEM study of electrochemical cycling-Induced damage and disorder in  $\text{LiCoO}_2$  cathodes for rechargeable lithium batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, 473-480