

리튬 2차 전지용 양극활물질 LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}$)의 온도와 산소 분압에 따른 상전이 거동

황성주 · 김호진 · 정연욱 · 이준형 · 김정주[†]
경북대학교 무기재료공학과
(2005년 2월 3일 접수; 2005년 3월 11일 승인)

Phase Evolution in LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}$) Cathode Materials for Secondary Lithium Ion Batteries : Effect of Temperature and Oxygen Partial Pressure

Cheng-Zhu Huang, Ho-Jin Kim, Yeon Uk Jeong, Joon-Hyung Lee, and Jeong-Joo Kim[†]
Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
(Received February 3, 2005; Accepted March 11, 2005)

초 록

출발원료로 Li_2CO_3 , Co_3O_4 와 NiO 를 사용하여 고상반응법으로 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$)를 합성하였다. LiCoO_2 는 저온($T = 400^\circ\text{C}$)에서 스피넬구조를 형성하고 온도가 증가($T \geq 600^\circ\text{C}$)되면 층상구조로 상전이 한다. 우리는 열처리 온도와 시간을 변수로 LiCoO_2 의 스피넬구조에서 층상구조로의 상전이 거동을 관찰하였다. 스피넬구조에서 층상구조로의 상전이 속도는 스피넬 상의 농도에 1차 비례하고 상전이하는 활성화 에너지는 약 6.76 kcal/mol 이다. 출발원료로 스피넬구조인 Co_3O_4 대신 암염구조인 CoO 를 사용하면 저온($T = 500^\circ\text{C}$)에서부터 층상구조가 형성되고 스피넬구조는 관찰되지 않는다. LiNiO_2 는 온도가 증가함에 따라 층상구조에서 암염구조로 상전이 한다. LiNiO_2 의 고온상인 암염구조는 저온에서 disordering/ordering에 의해 쉽게 층상구조로 되돌아가는 상전이 거동을 보인다. 반면 LiCoO_2 에서는 층상구조에서 암염구조로의 상전이가 쉽게 일어나지 않는다. 이온반경비 $\text{Li}^+/\text{Co}^{3+}$ 가 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{3+}$ 보다 큰 것이 LiCoO_2 의 층상구조가 고온에서 LiNiO_2 의 층상구조보다 더 안정할 수 있는 이유 중의 하나로 생각된다.

ABSTRACT

LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) samples were synthesized with Li_2CO_3 , Co_3O_4 , and NiO by the solid-state reaction method. In the case of LiCoO_2 , at low temperature ($T = 400^\circ\text{C}$) spinel structure was synthesized and the obtained spinel phase was transformed to layered phase at high temperature ($T \geq 600^\circ\text{C}$). The phase transition behaviors of LiCoO_2 were investigated with various heating temperature and time. The rate of transition was directly proportional to the concentrations of reactant, and activation energy of reaction was around 6.76 kcal/mol . When CoO (rock salt structure) was used as a starting material instead of Co_3O_4 (spinel structure), layered structure of LiCoO_2 was obtained at low temperature. In the case of LiNiO_2 , the transition from layered structure to rock salt structure occurred easily by disordering/ordering reaction, but did not occur in LiCoO_2 . The difference in metal ion radii in LiCoO_2 and LiNiO_2 results in different behaviors of phase transitions.

Key words : Lithium-cobalt-oxide, Spinel, Layered, Structure, Phase transition

1. 서 론

2차전지는 우수한 기술적 특성과 휴대전화, 노트북, PDA 등 IT제품의 이용 확대에 따라 정보 통신 분야의 핵심부품으로 떠오르고 있다. 2차전지 중에서 현재 각광받고 있는 것은 고에너지 밀도를 가지는 리튬 2차전지이다. 리튬 2차전지는 양극과 음극, 전해질로 구성되어 있으며 그중

전지의 용량을 결정하는 부분은 양극재료이다. 양극활물질 중에서 현재 상용화 된 양극재료는 LiCoO_2 이고 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 는 상용화를 위해 많은 연구가 진행되고 있다. LiCoO_2 는 저온(400°C)에서 합성하면 스피넬구조($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$)를, 고온(750°C)에서 합성하면 층상구조($\text{R}\bar{3}\text{m}$)가¹⁻³⁾ 형성되는 반면 LiNiO_2 는 저온(700°C)에서 합성하면 층상구조($\text{R}\bar{3}\text{m}$)이고 고온(950°C)에서 합성하면 암염구조($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$)가 형성된다.^{4,5)} 이 중에서 LiCoO_2 의 암염구조와 LiNiO_2 의 스피넬구조는 현재까지 보고되지 않았다.

Fig. 1(a)는 LiCoO_2 와 LiNiO_2 의 층상구조를 나타내는 그림이다. 산소이온이 FCC 최밀충진으로 배열한 기본골격

[†]Corresponding author : Jeong-Joo Kim
E-mail : jjkim@knu.ac.kr
Tel : +82-53-950-5635 Fax : +82-53-950-5645

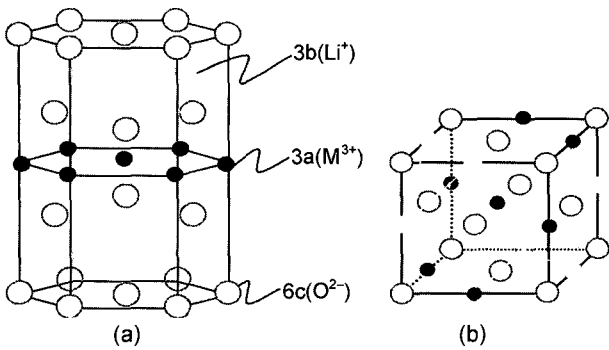


Fig. 1. Crystal structure of layered-phase LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$).

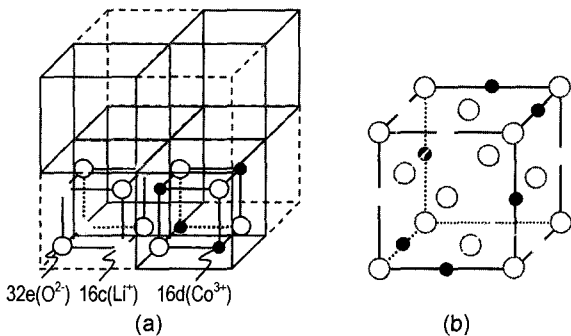


Fig. 2. Crystal structure of spinel-phase LiCoO_2 .

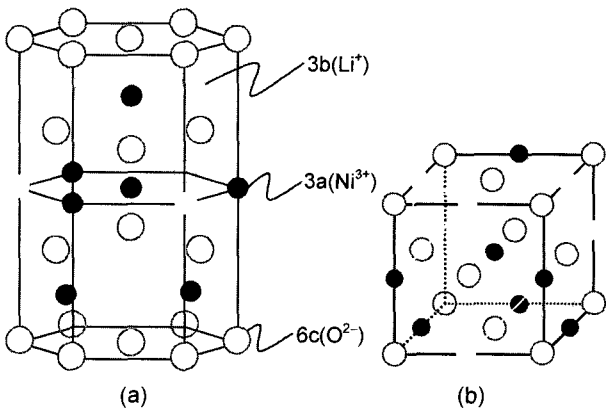


Fig. 3. Crystal structure of rock-salt-phase LiNiO_2 .

을 갖고 있고 리튬이온과 코발트 혹은 니켈이온이 각각 산소이온층간의 8면체 위치에 나란히 단독층을 형성하고 이것이 교대로 적층하여 육방정계의 초격자를 형성한다. Fig. 2(a)는 LiCoO_2 의 스피넬구조를 나타내는 그림이다. 산소이온이 FCC 최밀충진으로 배열한 기본골격을 갖고 있고 리튬이온과 코발트이온이 각각 16c와 16d로 명시된 8면체자리를 차지한다. 산소이온 최밀충진의 수직방향인 $\langle 111 \rangle$ 결정축 방향의 적층 패턴에 착안하면, 코발트와 리튬이 산소 층간의 8면체 위치에 단독 층은 존재하지 않는다. Fig. 3(a)는 LiNiO_2 의 암염구조를 나타내는 그림이

다. LiNiO_2 의 암염구조는 고온에서 합성된 구조로서 산소 이온이 FCC 최밀충진으로 배열한 기본골격을 갖고 고온에서 니켈이 2가로 환원되기 쉽기에 니켈 3가가 2가로 환원되어 리튬층에 리튬이온과 이온반경이 거의 같은 니켈 2가가 혼입되어 불규칙 배열 암염층을 이룬다.⁶⁾ Fig. 1(b), 2(b), 3(b)는 모두 NaCl 구조로 표시한 그림들이다.

2차전지의 충방전에서 충상구조는 리튬이온 단독층이 존재하기 때문에 리튬이온의 intercalation과 deintercalation이 용이하지만 LiCoO_2 의 스피넬구조와 LiNiO_2 의 암염구조는 리튬이온 단독층이 존재하지 않기 때문에 리튬이온의 2차원 확산이 용이하지 않다.

본 연구에서는 열처리 온도, 열처리 시간, 출발원료, 산소분압 등 실험조건을 변수로 LiCoO_2 및 LiNiO_2 상전이 거동을 연구하였다.

2. 실험 방법

LiCoO_2 와 LiNiO_2 는 고상반응법을 이용하여 합성하였다. 출발원료로는 일본의 고순도 화학연구소 제품의 Li_2CO_3 (99.99%), Co_3O_4 (99.9%), CoO (99.7%), NiO (99.97%)를 사용하였다. 칭량된 원료분체를 폴리에틸렌 병 내에서 에틸알코올과 지르코니아 불을 이용하여 24시간 습식으로 혼합하였다. 이때 원료분체 : 불 : 에틸알코올의 부피비는 1 : 1 : 2로 하였다. 혼합된 원료분체를 80°C에서 48시간동안 건조하였고, 건조된 분말을 온도와 시간을 변수로 하여 열처리하였다.

LiCoO_2 의 온도에 따른 스피넬구조에서 충상구조로의 상전이를 관찰하기 위하여 Li_2CO_3 와 Co_3O_4 출발원료를 5°C/min의 승온 속도로 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 1000°C의 대기 중에서 각각 4시간 유지하였다. 열처리 시간에 따른 LiCoO_2 의 스피넬구조에서 충상구조로의 상전이를 관찰하기 위하여 485°C, 500°C, 515°C의 대기 중에서 1시간, 4시간, 8시간동안 각각 열처리하였다. 그리고 LiCoO_2 스피넬구조에서 충상구조로의 상전이에 미치는 코발트 전구체(precursor)의 영향을 관찰하기 위하여 출발원료로 Co를 사용하여 각각 대기 및 질소 분위기에서 열처리 하였다.

LiNiO_2 의 충상구조에서 암염구조로의 상전이를 관찰하기 위하여 산소 분위기에서 700°C 24시간동안 열처리하고 노냉하였고, 950°C에서 24시간 열처리한 것은 급냉하였다. 950°C에서 열처리한 샘플은 다시 700°C에서 48시간 열처리하여 노냉한 후 disordering/ordering에 의한 상전이 거동을 살펴보았다. LiCoO_2 도 충상구조에서 암염구조로의 disordering/ordering에 의한 상전이를 관찰하기 위하여 LiNiO_2 와 같은 조건으로 열처리 하였다. 열처리한 분말은 $\text{CuK}\alpha$ 를 이용한 X-선 회절 분석으로 각각의 상 발달 과정을 조사하였으며, X-선 회절 분석 결과를 Fullprof

프로그램을 이용하여 Rietveld 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LiCoO₂의 스피넬구조-층상구조 상전이

Fig. 4는 Li₂CO₃과 Co₃O₄를 출발원료로 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 1000°C의 대기 중에서 각각 4시간 열처리 한 X-선 회절분석 결과이다. 400°C, 500°C에서 열처리한

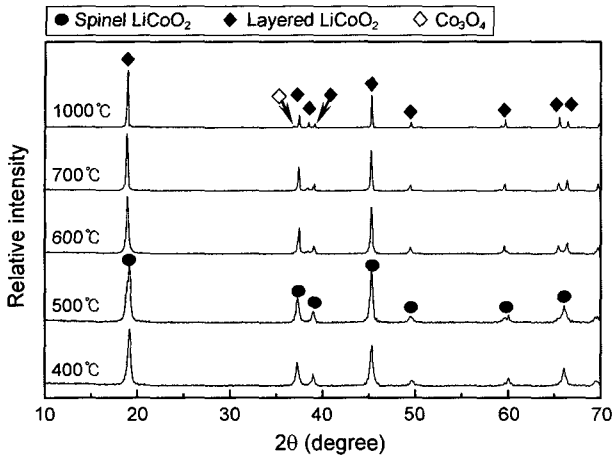


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of samples heated at various temperatures for 4 h in air atmosphere.

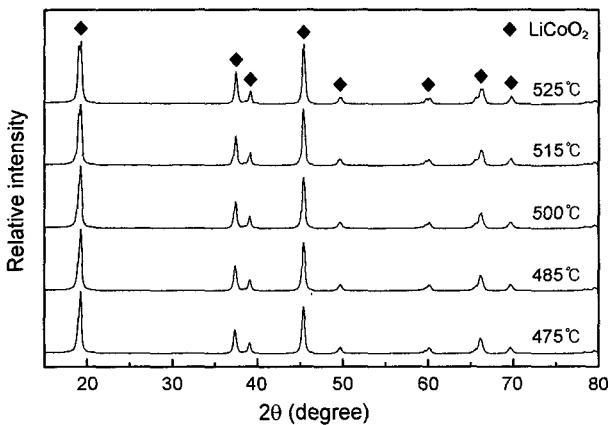


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of samples heated at various temperatures for 4 h in air atmosphere.

것은 회절각 $2\theta = 65^\circ$ 부근에서 LiCoO₂ 스피넬상의 (440) 피크만 관찰되었고, 600°C, 700°C, 1000°C에서 열처리한 것은 LiCoO₂ 층상구조의 (108), (110) 두개의 피크로 뚜렷이 분리되는 것이 관찰되었다. 즉, 열처리 온도가 증가할수록 LiCoO₂는 스피넬상에서 층상으로 상전이 되는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 LiCoO₂는 출발원료 Li₂CO₃와 Co₃O₄로 합성하였을 때 저온에서 스피넬구조를 이루고 온도가 증가되면 층상구조를 형성된다는 것을 알 수 있다.

LiCoO₂의 스피넬에서 층상으로 상전이하는 활성화 에너지를 구하기 위하여 LiCoO₂가 상전이하는 온도 475°C, 485°C, 500°C, 515°C, 525°C에서 각각 4시간동안 열처리 하였다. Fig. 5는 열처리한 후의 X-선 회절분석결과이다. 회절각 $2\theta = 65^\circ$ 부근의 피크가 온도의 증가에 따라 한 개의 피크가 두개의 피크로 분리되는 경향이 관찰되었다. 이로부터 LiCoO₂는 온도가 증가됨에 따라 스피넬에서 층상으로 상전이 하고 있다고 생각된다. X-선 회절분석 결과를 Fullprof 프로그램을 이용한 Rietveld 분석으로 층상량과 스피넬상량을 구한 결과를 Table 1에 나타냈다. Fig. 6은 Table 1의 층상량을 이용하여 온도에 따른 층상의 volume fraction(W)를 나타낸 그림이다. Arrhenius 방정식 (1)에 의하면 그래프에서 나타낸 점들을 이은 기울기가 $-Q/R$ 이다. LiCoO₂의 스피넬상에서 층상으로 상전이 하는 활성화 에너지는 약 6.76 kcal/mol으로 계산되었다.

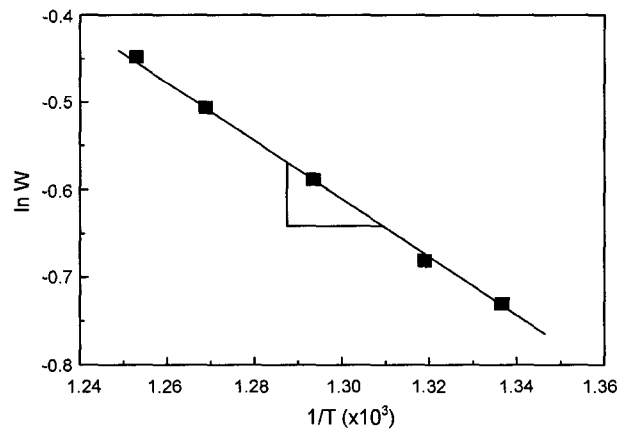


Fig. 6. Diagram for the calculation of activation energies.

Table 1. Results of Rietveld Refinements of LiCoO₂ Heated at Various Temperatures

	475°C	485°C	500°C	515°C	525°C
Volume fraction of spinel structure	0.518	0.494	0.445	0.397	0.361
Volume fraction of layered structure	0.482	0.506	0.555	0.603	0.639
R _{wp}	8.57	8.11	8.23	8.69	9.19
R _{exp}	6.34	6.30	5.99	6.15	6.46
R _p	5.71	5.73	5.51	5.79	6.27
Chi ²	1.83	1.95	1.88	1.99	2.02

$$W = A \cdot \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

(Q =활성화 에너지, T =절대온도(K), R =기체상수, A =상수)

Table 2는 스피넬상-층상 상전이의 반응 속도론적인 관

Table 2. (a) Results of Rietveld Refinements of LiCoO_2 Heated at 485°C

485°C	1 h	4 h	8 h
Volume fraction of spinel structure	0.532	0.494	0.451
Volume fraction of layered structure	0.468	0.506	0.549
R_{wp}	8.02	8.81	8.15
R_{exp}	5.74	6.30	5.61
R_{p}	5.45	5.73	5.58
Chi^2	1.95	1.95	2.11

Table 2. (b) Results of Rietveld Refinements of LiCoO_2 Heated at 500°C

500°C	1 h	4 h	8 h
Volume fraction of spinel structure	0.498	0.445	0.389
Volume fraction of layered structure	0.502	0.555	0.611
R_{wp}	8.07	8.23	8.51
R_{exp}	5.93	5.99	5.93
R_{p}	5.31	5.51	5.76
Chi^2	1.85	1.88	2.06

Table 2. (c) Results of Rietveld Refinements of LiCoO_2 Heated at 515°C

515°C	1 h	4 h	8 h
Volume fraction of spinel structure	0.468	0.397	0.317
Volume fraction of layered structure	0.532	0.603	0.683
R_{wp}	9.07	8.69	9.07
R_{exp}	6.60	6.15	6.54
R_{p}	5.95	5.79	6.09
Chi^2	1.89	1.99	1.92

점에서 관찰하기 위하여 열처리 온도 485°C , 500°C , 515°C 에서 시간에 따라 증가되는 층상 량을 나타냈다. Fig. 7은 Table 2의 결과를 이용하여 층상 량에 대수를 취하여 시간의 함수로 표시한 그림이다. 결과 485°C , 500°C , 515°C 에서 함수가 모두 직선적으로 관찰되었다. 이로부터 상전이 속도가 스피넬상 농도에 1차적으로 비례한다고 생각된다. 점들을 이은 선분의 기울기를 이용하여 1차 반응식 (2)의 반응계수 k 를 구하였다. 485°C , 500°C , 515°C 에서 k 값은 각각 1.40×10^{-2} , 1.54×10^{-2} , 2.43×10^{-2} 로 계산되었다. 온도가 증가됨에 따라 k 가 증가되는 것으로부터 온도가 증가되면 상전이 속도가 빨라진다고 생각된다.

$$\log(1 - W) = -kt \quad (2)$$

결정 점군과 상하군 관계에서 스피넬구조($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$)은 층상구조($\text{R}\bar{3}\text{m}$)보다 symmetry가 높다. 즉 스피넬구조는 층상구조에 비하여 고온상이므로 온도가 높아지면 층상구조에서 스피넬구조로 상전이 하여야 한다. 그러나 LiCoO_2

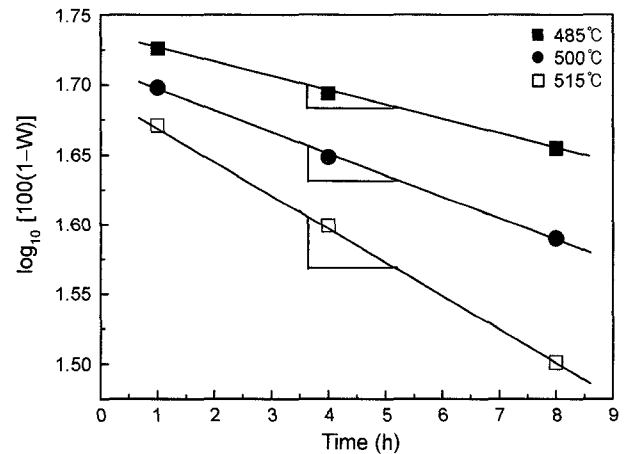


Fig. 7. Diagram for the calculation for rate constant(k) of first-order reaction.

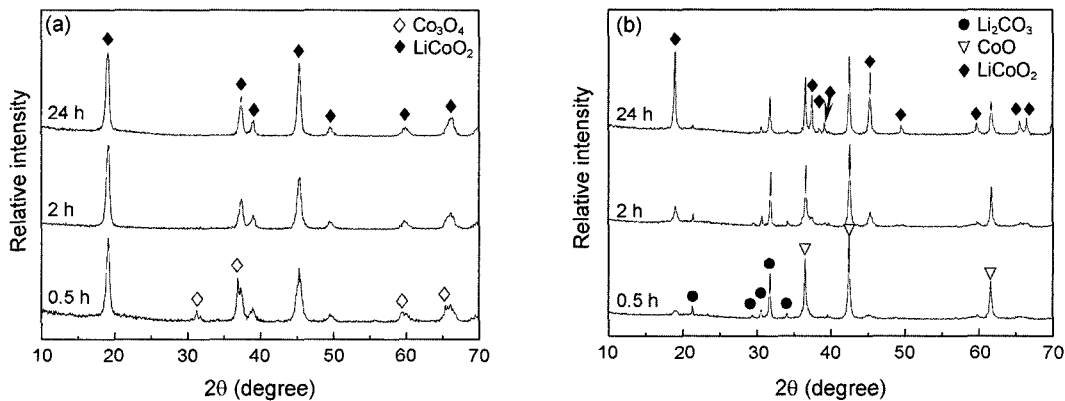


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of samples heated at 500°C for various times in (a) air and (b) N_2 atmosphere, using a starting material of CoO .

는 이와 정반대되는 거동을 보이고 있다. 이 원인은 LiCoO_2 의 합성에서 코발트원료로 스피넬구조를 가지는 Co_3O_4 를 사용하였기 때문에 저온에서 스피넬상의 LiCoO_2 가 합성되었다고 생각된다.

이러한 현상을 비교 고찰하기 위하여 Co_3O_4 대신 암염구조를 가지는 CoO 를 출발원료로 사용하여 같은 실험을 수행하였다. Fig. 8은 500°C 에서 각각 0.5, 2, 24시간동안 열처리한 시편의 X-선 회절분석 결과이다. Fig. 8(a)에서 보면 출발원료로 CoO 를 사용하여 대기 중에서 열처리하면 대기 중의 산소에 의하여 CoO 가 Co_3O_4 로 산화되어 Li_2CO_3 과 반응하므로 저온에서 마찬가지로 스피넬구조가 형성되는 것이 관찰되었다. CoO 를 직접 반응에 참여시키기 위하여, 질소 분위기중에서 열처리하여 CoO 가 Co_3O_4 로 산화되는 것을 억제하였다. Fig. 8(b)에서 보면 질소 중에서 열처리 하였을 때 0.5, 2, 24시간 모두 2차상으로 CoO 가 관찰되었고 Co_3O_4 상은 관찰되지 않았다. 또한 24시간 열처리한 경우 $2\theta = 65^\circ$ 부근에서 뚜렷하게 분리된 두개의 LiCoO_2 의 층상피크가 관찰되었다. 이로부터 출발원료로 CoO 를 사용하였을 때 저온에서 LiCoO_2 의 스피넬상이 형성되지 않았고 층상이 바로 형성되는 것을 알 수 있다. 저온에서 symmetry가 층상구조보다 높은 스피넬상이 생성되는 것은 출발원료로 스피넬상인 Co_3O_4 를 사용하였기 때문이라고 생각된다.

3.2. LiNiO_2 의 층상구조-암염구조 상전이

Tsutomu Ohzuku 등의 연구에 의하면 LiNiO_2 는 온도가 증가하면 층상구조에서 암염구조로 상전이 한다고 한다.⁷⁾ LiNiO_2 의 상전이를 관찰하기 위하여 LiNiO_2 를 층상이 발

달되는 700°C 에서 24시간동안 열처리한 후 냉각하였고, 암염구조로 상전이하는 950°C 에서 24시간동안 열처리한 것은 급냉하였다. 950°C 에서 열처리한 것은 다시 700°C 에서 48시간동안 열처리하여 냉각하였다. Fig. 9는 열처리 한 후의 X-선 회절분석 결과이다. 회절각 $2\theta = 65^\circ$ 부근에서 700°C 에서 열처리 한 것은 뚜렷하게 분리된 두개의 피크가 관찰되었고, 950°C 에서 열처리 한 것은 한 개의 피크가 관찰되었다. 950°C 에서 열처리 한 것을 다시 700°C 에서 열처리하면 한 개의 피크가 두개의 피크로 분리되는 경향이 관찰되었다. 이로부터 LiNiO_2 는 950°C 에서 열처리 한 것은 리튬이온과 니켈이온이 disordering 되면서 층상에서 암염구조로 상전이 하고, 950°C 에서 열처리 한 것을 700°C 에서 열처리 하면 리튬이온과 니켈이온이 ordering되면서 암염구조에서 층상으로 상전이 한다고 생각된다.

LiCoO_2 도 LiNiO_2 와 마찬가지로 층상에서 암염구조로 상전이 하는가를 관찰하기 위하여 950°C 에서 열처리한 것을 LiCoO_2 의 층상이 발달되는 온도 750°C 에서 다시 열처리 하였다. Fig. 10은 열처리 한 후의 X-선 회절 결과이다. 회절각 $2\theta = 65^\circ$ 부근에서 모두 뚜렷하게 분리된 두개의 피크가 관찰되었다. 이로부터 LiCoO_2 는 LiNiO_2 처럼 리튬이온과 코발트이온이 disordering되면서 층상에서 암염구조로 상전이가 쉽게 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다.

층상구조의 안정성을 이해하기 위하여 이온들의 반경비를 비교해 보면 $\text{Li}^+/\text{Co}^{3+}$ 는 1.41이고 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{3+}$ 는 1.32이다. LiCoO_2 는 LiNiO_2 보다 층상구조를 잘 유지하지만 LiNiO_2 는 온도 증가시 쉽게 암염구조로 상전이 한다. 그 이유 중의 하나는 리튬과 코발트 이온반경비가 리튬과 니켈 이

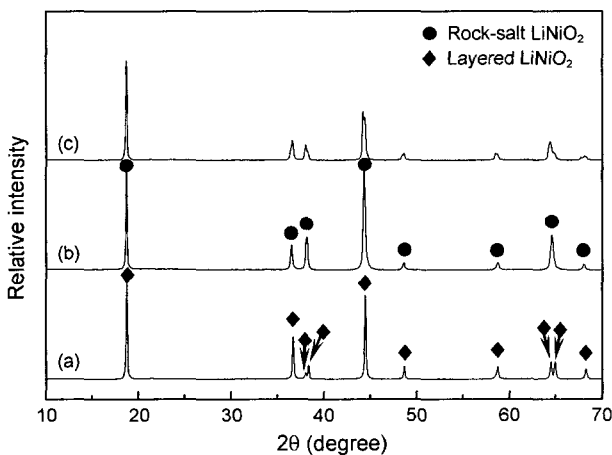


Fig. 9. X-ray powder diffraction patterns of the samples (LiNiO_2) obtained by heat-treatment in O_2 atmosphere (a) after heating at 700°C for 24 h followed by slow cooling, (b) after heating at 950°C for 24 h followed by rapid cooling, and (c) after heating at 700°C for 48 h followed by slow cooling of sample b.

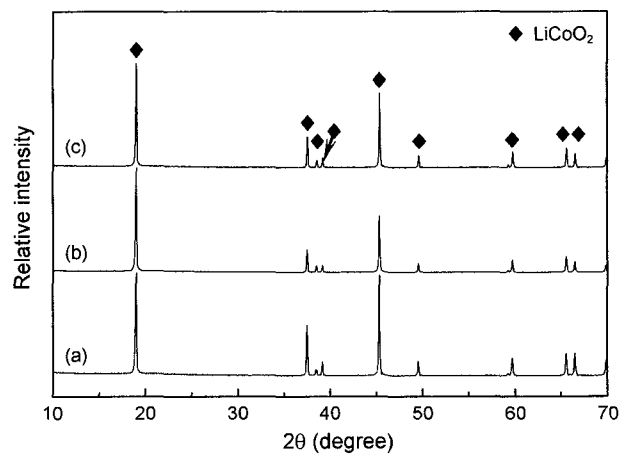


Fig. 10. X-ray powder diffraction patterns of the samples (LiCoO_2) obtained by heat-treatment in air atmosphere (a) after heating at 750°C for 24 h followed by slow cooling, (b) after heating at 950°C for 24 h followed by rapid cooling and, (c) after heating at 750°C for 48 h followed by slow cooling of sample b.

온반경비보다 크기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

Li_2CO_3 과 Co_3O_4 를 출발원료로 사용하여 고상반응법으로 LiCoO_2 를 합성할 때에 저온에서 스피넬상이 합성되고 온도가 증가되면 층상구조로 상전이 한다. 스피넬상에서 층상구조로의 상전이 속도는 스피넬상의 농도에 1차 비례하고, 상전이시 활성화 에너지는 약 6.76 kcal/mol이다. 저온에서 층상구조가 형성되지 않고 symmetry가 높은 스피넬구조가 이루어지는 이유는 출발원료로 스피넬구조를 가지는 Co_3O_4 를 사용하였기 때문이라 생각되고, 출발원료로 Co_3O_4 대신 암염구조인 CoO 를 사용하면 저온에서부터 층상구조가 형성되었다. 스피넬 구조의 LiNiO_2 가 합성되기 어려운 것은 스피넬 구조의 Ni_3O_4 가 안정하지 않는 것과 관련이 있다.

LiNiO_2 의 층상구조에서 암염구조로의 상전이는 온도에 따라 disordering/ordering에 의해 쉽게 일어나고, LiCoO_2 의 층상구조에서 암염구조로의 상전이는 쉽게 일어나지 않는다. LiCoO_2 가 LiNiO_2 보다 안정적인 층상구조를 유지하는 것은 이온반경비 $\text{Li}^+/\text{Co}^{3+}$ 가 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{3+}$ 보다 큰 것이 그 원인이 될 수 있다고 생각된다.

REFERENCES

1. Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. J. Kahaian, and M. M. Thackeray, "Structure Stability of LiCoO_2 at 400°C," *J. Solid State Chem.*, **168** [1] 60-8 (2002).
2. Y. Shao-Horn and S. A. Hackney, "Structure Features of Low-Temperature LiCoO_2 and Acid-Delithiated Products," *J. Solid State Chem.*, **140** [1] 116-27 (1998).
3. E. I. Santiago, A. V. C. Andrade, C. O. Paiva-Santos, and L. O. S. Bulhoes, "Structure and Electrochemical Properties of LiCoO_2 Prepared by Combustion Synthesis," *Solid State Ionics*, **158** [1-2] 91-102 (2003).
4. K. Yamaura, M. Takano, A. Hirano, and R. Kanno, "Magnetic Properties of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2(0 \leq x \leq 0.08)$," *J. Solid State Chem.*, **127** [1] 109-18 (1996).
5. M. E. Arroyo y de Dompablo, and G. Ceder, "First-Principles Calculations on Li_xNiO_2 : Phase Stability and Monoclinic Distortion," *J. Power Sources*, **119-121** 645-57 (2003).
6. J. B. Goodenough, D. G. Wickham, and W. J. Croft, "Some Magnetic and Crystallographic Properties of the System $\text{Li}_x\text{Ni}^{1-2x}\text{Ni}^{1+2x}\text{O}$," *J. Phys. Chem. Solids*, **5** [1-2] 107-16 (1958).
7. T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, and H. Komori, "Comparative Study of LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ and LiNiO_2 for 4 volt Secondary Lithium Cells," *Electrochimica Acta*, **38** [9] 1159-67 (1993).