

# 리튬이차전지용 양극활물질 개발 동향

글 \_ 이승원, 최수안  
(주) 엘앤에프신소재

## 1. 서론

리튬 이차전지는 사용되는 전해질의 넓은 potential window를 바탕으로 경쟁 이차전지 대비 power와 용량 면에서 우수한 성능을 보이며 모바일 전원공급장치 시장을 지배하고 있다. IT기기의 컨버전스화가 급격히 진행되고 있는 최근에는 제품의 용량을 높이는 시장의 요구가 커지고 있고 이와 더불어 안전성측면의 기준도 점차 상향 조정되고 있다. 이러한 분위기에서 최근 리튬 이온 전지분야의 크게 이슈화 된 개발 방향은 고용량화, 고온 특성 강화, 안전성 강화 세가지를 들 수 있다. 이중 고용량화를 위한 연구가 기술개발의 대부분을 차지해 왔으며 이에 따라 전극밀도의 개선, 고전압 셀 개발, 고용량 재료 개발이 이루어져 왔고 이들 분야에서 셀 및 소재개발에서 많은 기회가 있을 것으로 보인다. 본고에서는 상기 고용량화를 위해 치열한 기술 개발이 진행되고 있는 양

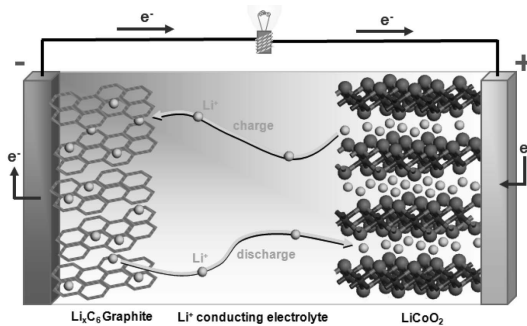
극활물질에 대해서 소개하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1. 리튬이차전지의 작동원리

리튬이온전지의 작동원리는 Fig. 1에 명시한 것처럼 충전시 양극 활물질에 포함된 Li 이온이 전해액을 거쳐 음극으로 이동한 후 층상구조의 음극 활물질 사이로 삽입되며, 방전시 음극 활물질에 삽입되어 있던 리튬이온이 다시 양극으로 이동함에 따라 전지가 작동하게 된다. 양극활물질은 일반적으로 전이금속산화물이며 이는 리튬 탈삽입시 전하 중성상태를 만족하기 위한 산화수의 변화가 필수적이기 때문이다.

양극활물질로 요구되는 특성은 높은 작동전압, 충방전 중 작은 분극, 높은 용량 및 효율, 수명특성, 전해액과의 안정성, 재료의 수급용이성, 가격 등이 고려되어야 한다.



• Electrode redox reactions on charge:  
Cathode oxidation :  $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$   
Anode reduction :  $x\text{Li}^+ + xe^- + \text{C}_6 \rightarrow \text{LiC}_6$

Fig. 1. 리튬이온전지의 작동원리.

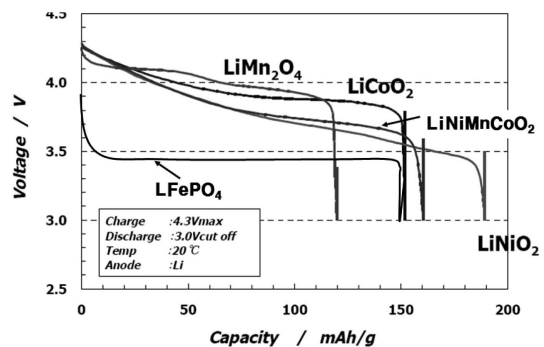


Fig. 2. 양극활물질별 방전 전압곡선.

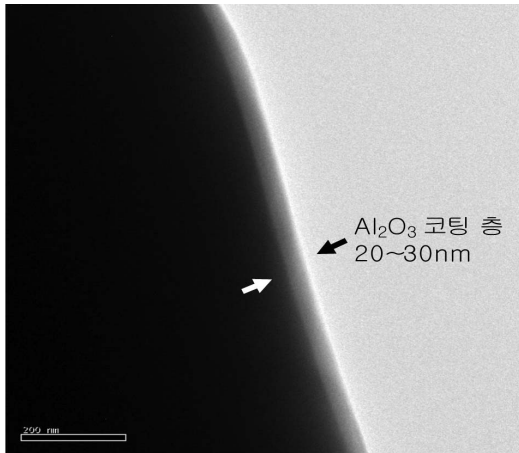


Fig. 3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated-LiCoO<sub>2</sub>의 TEM 이미지.

Fig. 2는 현재 개발된 양극활물질의 다양한 방전 전압곡선을 보여주고 있다.

## 2.2. 양극활물질의 종류

### 2.2.1. LiCoO<sub>2</sub>

LiCoO<sub>2</sub>는 O3 압염구조의 111면을 따라 Li<sup>+</sup>와 Co<sup>3+</sup>가 규칙적으로 배열하는 O3 구조를 갖는다. 가장 먼저 상업화에 성공하여 최근 3년 전까지 거의 대부분의 리튬이차전지용 양극 활물질로 사용되었다. 이론용량은 274mAh/g 이나 4.3V(half cell)에서 사용할 수 있는 용량은 약 절반 정도를 상회한다. 용량을 높이기 위해서 4.2V 이상으로 상한전압을 올리면 hexagonal과 monoclinic간의 상전이가 발생하며<sup>1,2)</sup> 이러한 상전이는 사이클 특성을 열화시키게 된다. 또 다른 사이클 감소의 원인으로는 고전압 충전에 따른 코발트의 용출<sup>3)</sup>과 전극표면에서의 국부적인 CoO<sub>2</sub> layer의 존재가 보고되고 있다.<sup>4)</sup> 한편 대량 생산시 완벽한 양론비의 LiCoO<sub>2</sub> 표면을 얻지 못함으로써 발생하는 성능열화가 알려져 있다.<sup>5)</sup>

상전이를 억제하기 위해 Mg<sup>6)</sup>, Al<sup>7,8)</sup>, Fe<sup>9)</sup>, Ni<sup>10)</sup>, Cr<sup>11)</sup>, Mn<sup>12)</sup> 등의 이종금속 치환 연구 및 수명특성 향상을 위한 금속산화물 코팅<sup>13,14)</sup>이 활발하게 연구되었다. 이 가운데 상업적으로는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅과 Mg이 도핑된 LiCoO<sub>2</sub>가 전지에 채택되어 널리 적용되고 있다. Figs. 3과 4에 현재

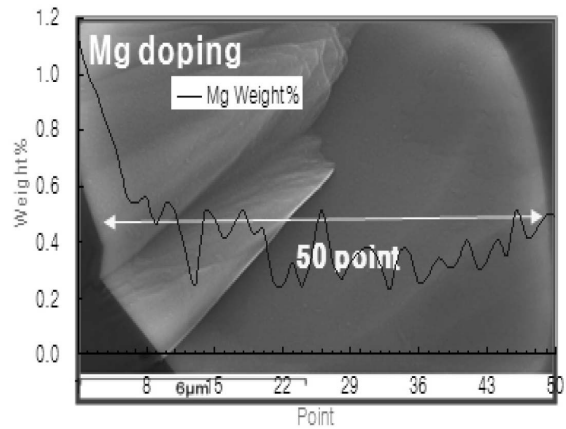


Fig. 4. Mg doped-LiCoO<sub>2</sub>의 단면 SEM 이미지 및 Mg 원소 line scanning.

상용화된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated LiCoO<sub>2</sub>와 Mg-doped LiCoO<sub>2</sub>의 TEM 및 SEM 이미지를 각각 나타내었다.

### 2.2.2. LiNiO<sub>2</sub>

LiCoO<sub>2</sub>와 동일한 결정구조( $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>)를 갖는 양극재인 LiNiO<sub>2</sub>의 작동전압은 3.7V이며 이론용량은 275mAh/g이다. 코발트 대비 낮은 원재료 가격 및 높은 에너지밀도(>200mAh/g)로 관심을 모으고 있으나, 리튬이온과 니켈이온의 자리바꿈 현상으로 인해 제조가 용이하지 않으며 리튬 탈리에 의해 구조가 불안정해지고 이로 인해 사이클 특성, 저장 안정성, 고온시의 안정성이 크게 떨어지게 된다. 이의 해결을 위해 Ni의 일부를 Co로 치환한 LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 및 여기에 이종금속 Mn<sup>15)</sup>, Al<sup>16)</sup> 등을 추가 도핑하여 안정화 시키는 연구가 활발히 진행되었다. 전지에는 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub>의 조성이 적용되고 있으며 안정성 등 많은 문제점을 안고 있지만 고용량화 요구에 의해 지속적인 연구가 진행 중에 있다.

### 2.2.3. LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> 삼성분계

LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> 삼성분계 재료는 LiCoO<sub>2</sub>와 같은 구조로 부피당 용량 및 작동전압이 LiCoO<sub>2</sub>과 비교하여 유사하며 Co 함량이 낮아 가격적인 merit이 크며 고전압영역에서의 안정적인 사이클도 가능하다.

삼성분계 재료는 Ni, Co, Mn 금속간 조성 및 Li/M비에 따

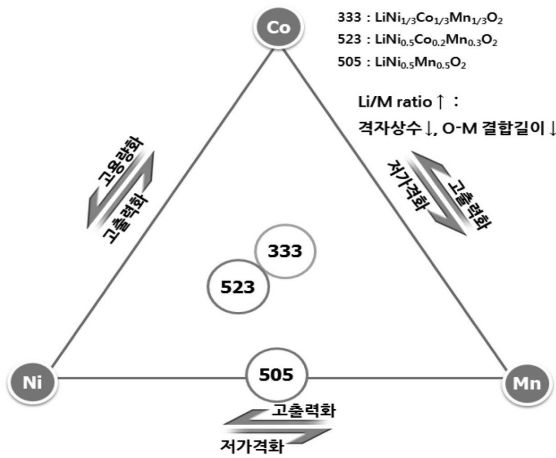


Fig. 5.  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  삼성분계의 금속조성비에 따른 전지설계.

라 다양한 용량, 출력, 안전성 특성 등이 나타난다(Fig. 5, 6)

Li/Me비 1.0 이상의 조성에서 전지특성 향상이 보고되고 있으며<sup>17,18)</sup> 전기차 적용(고출특성 향상)을 목적으로 Li/Me 비가 1.0 이상으로 설계된 제품이 개발 및 검토 중에 있다.

현재 생산중인 삼성분계 조성은  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  등이며, 점차 Co 함량을 최소화하는 조성으로 개발되고 있으며 현재 셀업체에서는  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  삼성분계를  $\text{LiCoO}_2$ 와 Blending 혹은 단독으로 사용 중에 있다.

### 2.2.4. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

$\text{LiMe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ 는 기존 Co, Ni 소재( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}$

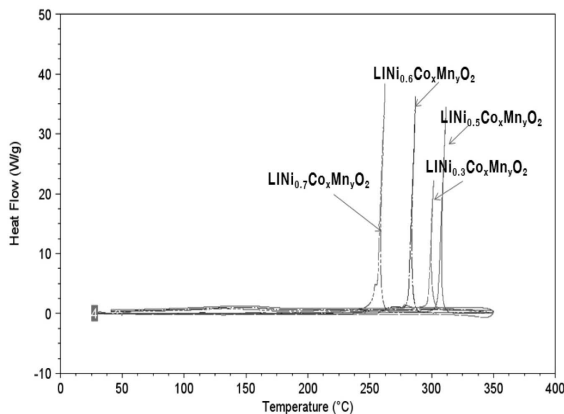


Fig. 6.  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  삼성분계의 Ni 함량에 따른 열안정성 비교

$\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ,  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  대비 낮은 원재료 가격, 고출 충방전 특성, 높은 열안정성 등으로 전기차용 대형전지의 양극재로 기대를 모으고 있으며 실제 적용 중에 있다.

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 망간이 16d octahedral site를, 리튬이 8a tetrahedral site를 점유하며, 리튬이 tetrahedral site에서 옆에 비어있는 octahedral site(16C)로 이동한 후 다시 tetrahedral site로 이동하는 확산거동을 보인다. 충전시에는 1몰의 리튬이 2개의 스텝(4.05 and 4.15V)을 거쳐  $\lambda\text{-MnO}_2$  상으로 가역적인 상전이를 하게 된다. 한편 2.8V에서는 리튬이 16C site로 추가적으로 삽입되어 tetragonal  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 로 상전이 된다.

사이클 초기에 발생하는 급격한 용량 감소는 충전 시 산소의 손실에 의한 것<sup>19)</sup>으로 보고되고 있으며 고온에서의 용량감소 원인으로 망간 용출<sup>20,21)</sup>, 구조적 불안정성<sup>22,23)</sup>, Jahn-teller effect<sup>24)</sup> 등이 보고되었다. 산소결핍  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 cubic 구조에서 tetragonal 구조로의 상전이를 수반하므로 이에 따라 사이클 특성의 열화가 발생하며 양론  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 을 통한 고온특성 개선 결과가 보고되었다.<sup>25)</sup>

양극으로부터 용해된 Mn 이온은 음극에 전착되어 열화를 촉진시킨다. 이의 해결을 위해 표면코팅<sup>26)</sup>, 비표면적 제어<sup>27)</sup>, 이종금속 도핑<sup>28-30)</sup>, 타 양극소재와의 Blending<sup>31)</sup> 등이 꾸준히 시도되고 있다.

Fig. 7은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 blending하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에서의 Mn 용출을 억제한 연구 내용이다.

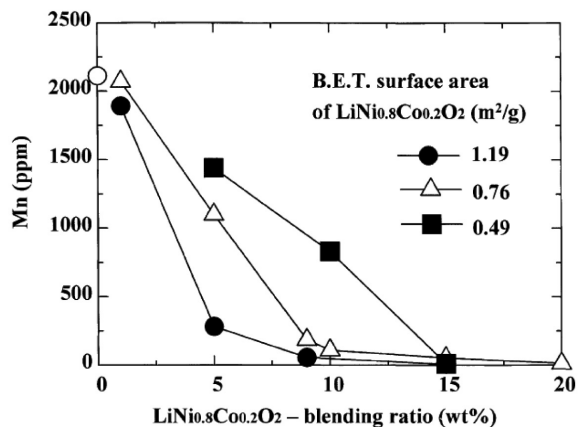


Fig. 7.  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  blending 함량에 따른  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에서의 Mn 용출량 비교

### 2.2.5. LiFePO<sub>4</sub>

Orthorhombic 구조를 갖는 LiFePO<sub>4</sub>의 이론용량은 170mAh/g이며 친환경적이고 원재료가 매우 저렴한 재료이다. 충방전 간의 구조 유사성으로 인해 우수한 사이클 및 우수한 열안정성을 갖고 있어 전기차용 전원과 같은 대형전원의 양극재로 적용되고 있다. 올리빈계 LiMPO<sub>4</sub>는 NASICON Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 monoclinic Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 같은 폴리아니온 화합물의 일종으로 2차원 리튬 확산 채널을 갖고 있다. 이 재료는 산소의 구조가 육방 밀집 충전되어 강하게 결합하기 때문에 Li 이온의 이동이 원활하지 못하고 제한되어지며, 또한 낮은 전기전도도를 갖는다. 이를 극복하기 위해 입자 사이즈를 줄이거나 도전성 카본 코팅 연구가 활발히 진행되고 있으나 입경을 줄이면 전극밀도가 줄어들며, 코팅량을 높이면 에너지밀도 저하가 수반되는 문제가 있어 전지의 최적설계가 필요한 부분이다. 한편 도전성 phase인 Fe<sub>2</sub>P를 도입한 LiFePO<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>P의 성능향상<sup>32-35</sup> 및 합성 과정 중 비결정질 피막(Fe<sup>3+</sup>를 포함하는 Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)을 형성시켜 LiFe<sub>0.9</sub>P<sub>0.95</sub>O<sub>4-δ</sub>의 획기적인 고율특성 향상을 이끌어낸 결과가 최근 보고되었다.<sup>36</sup> (Fig. 8, 9)

고전압용 인산염계 양극재인 LiCoPO<sub>4</sub>와 LiMnPO<sub>4</sub>계는 각각 4.1, 4.8V의 높은 작동전압을 가지나 LiFePO<sub>4</sub> 대비 용량은 크지 않다. 충전시에 Mn<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>과 Co<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> phase의 존재가 보고되고 있으며<sup>37,38</sup> 분해 반응에 의한

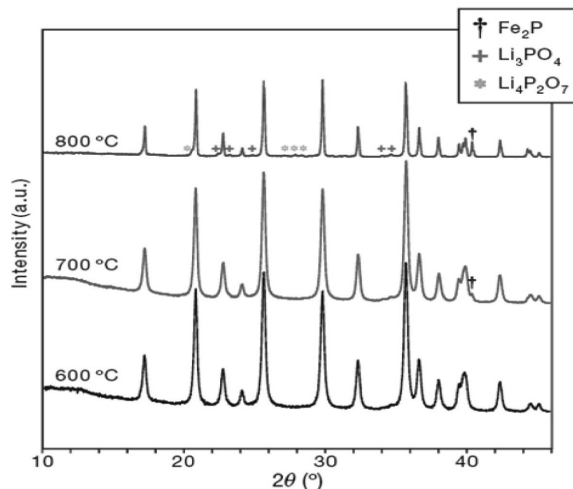


Fig. 8. LiFe<sub>0.9</sub>P<sub>0.95</sub>O<sub>4-δ</sub>의 XRD 패턴.

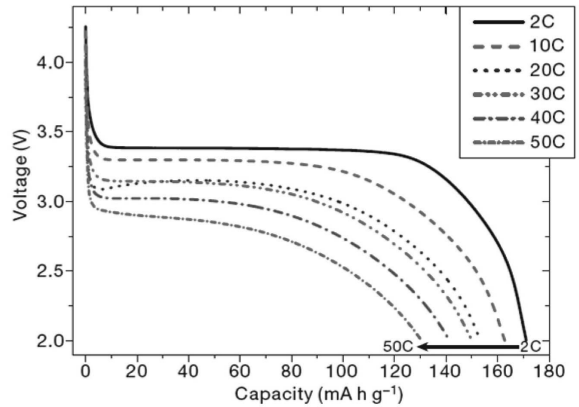


Fig. 9. LiFe<sub>0.9</sub>P<sub>0.95</sub>O<sub>4-δ</sub>의 고율특성.

산소의 방출로 야기되는 안전성 문제의 해결이 필요하다.

### 2.2.6. xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> · (1-x)LiMO<sub>2</sub> 고용체 산화물

Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>는 Li[Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>로 표현할 수 있으며 이때 망간은 4가의 산화수를 갖는다. 4가의 망간은 산화/환원 반응이 일어나지 않으며 고용화시 층상구조를 안정화 시키는데 기여한다. 고용체 산화물로는 Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-2x</sub>Mn<sub>x</sub>]O<sub>2</sub>, LiNi<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> · Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 등이 있다.

Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>와 LiMO<sub>2</sub>이 복합화된 xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> · (1-x)LiMO<sub>2</sub> 재료는 240~250mAh/g의 이상의 용량을 나타내며 이러한 용량을 발현하기 위해서는 4.5V 이상의 고전압 충전을 통한 활성화 단계가 반드시 필요하다. 4.5V 부근의

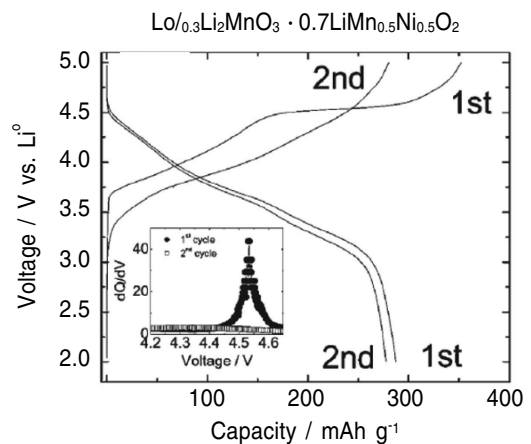


Fig. 10. 0.3Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> · 0.7LiMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 재료의 초기비가역 및 사이클 특성.

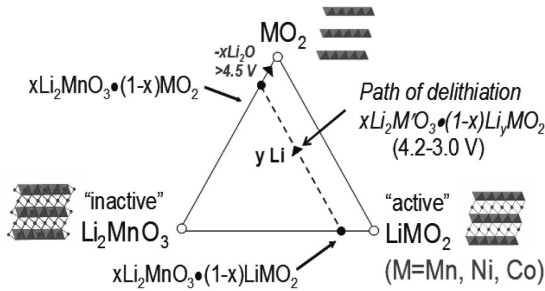


Fig. 11.  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  재료의 Li 탈리에 따른 조성 삼각다이어그램.

평탄 영역은 초기 비가역용량 즉, 산소탈리 반응으로 해석되고 있다.(Fig. 10)

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 는 4.4V 이상에서 리튬 탈리와 함께 산소 발생에 의한  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 형성하는 반응과  $\text{MnO}_2$ 의 생성도 동반하며, 4.6V 이상으로 충전 시 2개의 스텝으로 반응이 일어난다.<sup>39)</sup>

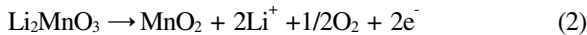
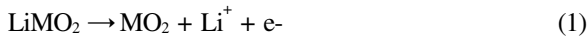
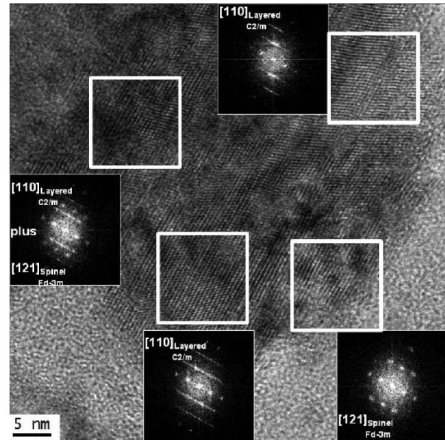


Fig. 11에서 보는 바와 같이 Li이 완전히 탈리된  $x\text{MnO}_2 \cdot (1-x)\text{MO}_2$ 에서는 전해액 분해 및  $\text{O}_2$  방출에 의한 표면 손상으로 리튬 삽입에 제한을 받기 때문에 싸이클에 따른 용량 감소가 발생하게 된다. 이에 대한 방안으로 다양한 표면처리<sup>40)</sup> 및 고유특성이 떨어지는 단점을 보완하기 위한 spinel상과의 고용체화<sup>41)</sup> 연구가 진행 중에 있다. Fig. 12에서는 층상구조와 스피넬상이 나노스케일로의 존재 및 복합화 되어있는 것을 보여주고 있다. 한편 상기 재료의 전지적용을 위해서는 활물질에 대한 개선뿐만 아니라 고전압용 전해액 개발도 동시에 진행되어야 할 것으로 판단된다.

### 2.3. 기타 차세대 재료

고용량을 위해 금속대비 2배의 몰비로 Li을 함유시킴으로서 용량을 2배 증대시키기 위한 재료로서  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ <sup>42)</sup>와  $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ <sup>43)</sup>가 보고되고 있다. 단, 실리콘계는 전자전도성이 낮기 때문에 과전압이 클뿐만 아니



\* C. Carlton and Y. Shao-Horn, MIT

Fig. 12. 층상구조에 스피넬을 도입한 고용체 산화물의 TEM 이미지.

라 실리콘계의 전기 음성도가 인에 비해 낮기 때문에 평균전압이 인산 올리빈계에 비해 1V 정도 낮아지는 단점이 있다. 한편 불소치환계는 인산계와 동등 이상의 고전압 방전이 기대될 수 있는 재료이나  $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 계의 적용을 위해서는 신제조공법 개발 및 성능개선 관련 많은 연구가 선행되어야 할 것으로 보인다.

## 3. 결론

현재까지 고용량, 고안전성 양극재 개발을 위한 많은 연구가 진행되어 왔으며 향후 개별재료의 장점을 살리고 단점을 보완한 복합재료와 미세구조 및 형상을 조절한 차세대양극재 개발이 기대된다. 차세대 재료는 고온에서의 양극/전해액 계면 반응 억제와 물리적, 전기적 충격에 대한 전지의 강건설계를 위한 소재측면에서의 접근도 고려되어야 한다.

## 참고문헌

1. J. N. Reimers and J. R. Dahn, "Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ", *J. Electrochem. Soc.*, **139** 2091-97 (1992).
2. M. Zou, M. Yoshio, S. Gopukumar, and J. Yamaki, "Synthesis and Electrochemical Performance of High Voltage Cycling  $\text{Li}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$  as Cathode Material

- for Lithium Rechargeable Cells”, *Electrochem. Solid State Lett.*, **7** A176 (2004).
3. G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, and L.C. Klein, “Cobalt Dissolution in LiCoO<sub>2</sub>-based non-aqueous Rechargeable Batteries”, *Solid State Ionics*, **83** 167-73 (1996).
  4. G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, and L.C. Klein, “CoO<sub>2</sub>, the end Member of the Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> Solid Solution”, *J. Electrochem. Soc.*, **143** [3] 1114-23 (1996).
  5. M. Menetrier, D. Carlier, M. Blangero, C. Delmas, On “really” Stoichiometric LiCoO<sub>2</sub>, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11** [11] A179-A182 (2008).
  6. A. Van der Ven, M. K. Aydinol, and G. Ceder, “First-Principles Evidence for Stage Ordering in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>”, *J. Electrochem. Soc.*, **145** 2149 (1998).
  7. G. Ceder, Y.-M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y. I. Jang, and B. Huang, “Identification of Cathode Materials for Lithium Batteries Guided by First-Principles Calculations”, *Nature*, **392** 694-96 (1998).
  8. Y. I. Jang, B. Huang, H. Wang, D. R. Sadoway, G. Ceder, Y. M. Chiang, H. Liu, and H. Tamura, “LiAl<sub>3</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> (Rm) Intercalation Cathode for Rechargeable Lithium Batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, **146** 862 (1999).
  9. R. Alcantara, J. C. Jumas, P. Lavela, J. O. Fourcade, C. P. Vincente, and J. L. Tirado, “X-ray diffraction, 57Fe Mössbauer and Step Potential Electrochemical Spectroscopy Study of LiFe<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> Compounds”, *J. Power Sources*, **81-82** 547-53 (1999).
  10. C. Delmas, and I. Saadoun, “Electrochemical and Physical Properties of the Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> Phases”, *Solid State Ionics*, **53-56** 370-75 (1992).
  11. S. Madhavi, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, and S. F. Y. Li, “Effect of Cr Dopant on the Cathodic Behavior of LiCoO<sub>2</sub>”, *Electrochim. Acta*, **48** 219-26 (2002).
  12. R. Stoyanova, E. Zhecheva, and L. Zarkova, “Effect of Mn-substitution for Co on the Crystal Structure and Acid Delithiation of LiMn<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> Solid Solutions”, *Solid State Ionics*, **73** 233-40 (1994).
  13. J. Cho, Y. J. Kim, and B. Park, “LiCoO<sub>2</sub> Cathode Material That Does Not Show a Phase Transition from Hexagonal to Monoclinic Phase”, *J. Electrochem. Soc.*, **148** A1110 (2001).
  14. J. Cho, Y. J. Kim, and B. Park, “Article Novel LiCoO<sub>2</sub> Cathode Material with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coating for a Li Ion Cell”, *Chem. Mater.*, **12** 3788-91 (2000).
  15. M. Yoshio, Y. Todorov, K. Yamato, H. Noguchi, J. Itoh, M. Okada, and T. Mouri, “Preparation of Li<sub>y</sub>Mn<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> as a Cathode for Lithium-ion Batteries”, *J. Power Sources*, **74** 46-53 (1998).
  16. P.H. Duvigneaud and T. Segato, “Synthesis and Characterisation of LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>2</sub> Cathodes for Lithium-ion Batteries by the PVA Precursor Method”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** 1375-80 (2004).
  17. N. Tran, L. Croguennec, M. Menetrier, F. Weill, Ph. Biensan, C. Jordy, and C. Delmas, “Mechanisms Associated with the Plateau Observed at High Voltage for the Overlithiated Li<sub>1.12</sub>(Ni<sub>0.425</sub>Mn<sub>0.425</sub>Co<sub>0.15</sub>)<sub>0.88</sub>O<sub>2</sub> System”, *Chem. Mater.*, **20** [15] 4815-25 (2008).
  18. S.-H. Park, S.-H. Kang, I. Belharouak, Y.K. Sun and K. Amine, “Physical and Electrochemical Properties of Spherical Li<sub>1+x</sub>(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials”, *J. Power Sources*, **177** 177-83 (2008).
  19. B. Deng, H. Nakamura, and M. Yoshio, “Capacity Fading with Oxygen Loss for Manganese Spinel upon Cycling at Elevated Temperatures”, *J. Power Sources*, **180** 864-68 (2008).
  20. D.-H. Jang, Y.-J. Shin, and S.-M. Oh, “Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V Li/Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, **143** 2204-11 (1996).
  21. T. Inoue, and M. Sano, “An Investigation of Capacity Fading of Manganese Spinel Stored at Elevated Temperature”, *J. Electrochem. Soc.*, **145** 3704-7 (1998).
  22. Y. Xia and M. Yoshio, “An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds”, *J. Electrochem. Soc.*, **143** 825-33 (1996).
  23. Y. Xia, T. Sakai, T. Fujieda, X. Yang, X. Sun, Z. Ma, J. McBreen, and M. Yoshio, “Correlating Capacity Fading and Structural Changes in Li<sub>1+y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub>- Spinel Cathode Materials: A Systematic Study on the Effects of Li/Mn Ratio and Oxygen Deficiency”, *J. Electrochem. Soc.*, **148** A723-729 (2001).
  24. M. M. Thackeray, Y. Shao-Horn, A. J. Kahian, Keith D. Kepler, Eric Skinner, John T. Vaughan, and Stephen A. Hackney, “Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage (4 V) Li/Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cells”, *Electrochem. Soc. Solid-State Lett.*, **1** 7-9 (1998).
  25. M. Yoshio, H. Noguchi, H. Wang, and X. Wang, “Correlation of Oxygen Deficiency with Discharge Capacity at 3.2 V for (LiMn)<sub>3</sub>O<sub>4-z</sub>”, *J. Power Sources*, **154** 273 (2005).
  26. Y.-K. Sun, Y.-S. Lee, M. Yoshio, and K. Amine, “Synthesis and Electrochemical Properties of ZnO-Coated LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Spinel as 5 V Cathode Material for Lithium Secondary Batteries”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5** A99 (2002).

27. B. Deng, H. Nakamura, Q. Zhang, M. Yoshio, and Y. Xia, "Greatly Improved Elevated-temperature Cycling Behavior of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mg}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4+\delta}$  Spinel with Controlled Oxygen Stoichiometry", *Electrochim. Acta*, **49** 1823-30 (2004).
28. Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, and K. Doi, "Li<sup>+</sup> Extraction/Insertion Reactions with  $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Spinel in the Aqueous Phase", *Chem. Mater.*, **7** 379-84 (1995).
29. T. Kakuda, K. Uematsu, K. Toda, and M. Sato, "Electrochemical Performance of Al-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Prepared by Different Methods in Solid-state Reaction", *J. Power Sources*, **167** 499-503 (2007).
30. A. Amatucci, A. Du Pasquier, A. Blyr, T. Zheng, and J.M. Tarascon, "The Elevated Temperature Performance of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$  System: Failure and Solutions", *Electrochim. Acta*, **45** 255-271 (1999).
31. Tatsuji Numata, Chika Amemiya, Tomokazu Kumeuchi, Masato Shirakata, and Masatomo Yonezawa, "Advantages of Blending  $\text{LiNiCoO}_2$  into  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  Cathodes", *J. Power Sources*, **97-98** 358-60 (2001).
32. W. Ojczyk, J. Marzec, K. S<sup>1</sup> wierzczek, W. Zaja,c, M. Molenda, R. Dziembaj, and J. Molenda, "Studies of Selected Synthesis Procedures of the Conducting  $\text{LiFePO}_4$ -based Composite Cathode Materials for Lithium Batteries", *J. Power Sources*, **173** 700-706 (2007).
33. H. Liu, J. Xie, and K. Wang, "Synthesis and Characterization of  $\text{LiFePO}_4/(\text{C}+\text{Fe}_2\text{P})$  Composite Cathodes", *Solid State Ionics*, **179** 1768-71 (2008).
34. Y. Lin, M.X. Gao, D. Zhu, Y.F. Liu, and H.G. Pan, "Effects of Carbon Coating and Iron Phosphides on the Electrochemical Properties of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ", *J. Power Sources*, **184** 444-48 (2008).
35. H. Liu and D. Tang, "The Low Cost Synthesis of Nanoparticles  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Composite for Lithium Rechargeable Batteries", *Solid State Ionics*, **179** 1897-901 (2008).
36. Byoungwoo Kang and Gerbrand Ceder, "Battery Materials for Ultrafast Charging and Discharging", *Nature*, **458** 190-93 (2009).
37. S.-W. Kim, J. Kim, H. Gwon, and K. Kang, "Phase Stability Study of  $\text{Li}_{1-x}\text{MnPO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Cathode for Li Rechargeable Battery", *J. Electrochem. Soc.*, **156** [8] A635-A638 (2009).
38. N.N. Bramnik, K. Nikolowski, D.M. Trots, and H. Ehrenberg, "Thermal Stability of  $\text{LiCoPO}_4$  Cathodes", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11** [6] A89-A93 (2008).
39. A.R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Novak, C.S. Johnson, S.-H. Kang, M.M. Thackeray, and P.G. Bruce, "Demonstrating Oxygen Loss and Associated Structural Reorganization in the Lithium Battery Cathode  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, **128** [26] 8694 (2006).
40. Sun-Ho Kang, and Michael M. Thackeray, "Enhancing the Rate Capability of High Capacity  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  (M = Mn, Ni, Co) Electrodes by Li-Ni- $\text{PO}_4$  Treatment", *Electrochem. Commun.*, **11** 748-51 (2009).
41. C.S. Johnson, N. Li, J.T. Vaughey, S.A. Hackney, and M.M. Thackeray, "Lithium-manganese Oxide Electrodes with Layered-spinelcomposite Structures  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ", *Electrochem. Commun.*, **7** 528-36 (2005).
42. A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, and J.O. Thomas, "Electrochemical Performance of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  as a New Li-battery Cathode Material", *Electrochem. Commun.*, **7** 156-60 (2005).
43. B.L. Ellis, W.R.M. Makahonouk, Y. Makimura, K. Toghill, and L.F. Nazar, "A Multifunctional 3.5-V Iron-based Phosphate Cathode for Rechargeable Batteries" *Nat. Mater.*, **6** 749-53 (2007).

●● 이승원



- 2001년 홍익대학교 화학공학과 박사 취득
- 2002년~2003년 한양대학교 BK21 연구교수
- 2004년~2005년 대주전자재료(주) 책임연구원
- 2006년 한양대학교 정보통신소재 연구센터 연구교수
- 2006년~현재 (주)엘엔에프신소재 책임연구원

●● 최수안



- 1999년 KAIST 화학공학과 박사 취득
- 1999년~2006년 LG전선 부품연구소 전임 연구원
- 2005년~2006년 헬싱키경영경제대학 (KEMBA) MBA 취득
- 2006년~2008년 LG화학 배터리테크센터 전임연구원
- 2008년~2009년 캄벌리클라크 이노베이션센터 수석연구원
- 2009년~현재 (주)엘엔에프신소재 기술개발 부문장, 이사