

플러그인 하이브리드자동차용 리튬이온 이차전지

조 만^{†*} · 손영목* · 나도백** · 길상철** · 김상우**

*한국과학기술정보연구원 ReSEAT프로그램 전문연구위원, **한국과학기술정보연구원 책임연구원
(2010년 3월 18일 접수, 2010년 6월 15일 수정, 2010년 6월 25일 채택)

Lithium-Ion Batteries for Plug-In Hybrid Electric Vehicle

Mann Cho^{†*}, Young Mok Son*, Do-Baek Nah**, Sang Cheol Kil**, Sang Woo Kim**

**Senior Research Fellow, ReSEAT Program,*

***Principal Researcher, Korea Institute of Science and Technology Information*

(Received 18 March 2010, Revised 15 June 2010, Accepted 25 June 2010)

요 약

플러그인 하이브리드자동차의 개발이 활발하다. 배전망으로부터의 전력을 수송에 사용함으로써 온실효과가 스 배출과 화석연료소비를 저감시킨다. 향후 2030년까지의 플러그인 하이브리드자동차용 축전장치로는 리튬이온 이차전지가 가장 현실적인 기술이다. 리튬이온 이차전지 기술의 현황을 리뷰하고 장차 실용화될 것으로 전망되는 양극소재의 특성을 비교한다.

주요어 : 플러그인 하이브리드자동차, 리튬이온 이차전지, 양극 활물질, 요구 성능, 층상구조, 스피넬, 올리빈

Abstract — Plug-in hybrid electric vehicles(PHEVs) are gaining attention over the world due to their abilities to reduce CO₂ emission and gasoline/diesel consumption by using electricity from the grid. Lithium ion battery is one of the most suitable candidates as energy storage device for PHEVs applications up to 2030. This review focuses on the present status of lithium ion battery technology, then on comparison of the performance characteristics of the promising cathode materials.

Key words : Plug-in hybrid electric vehicle, lithium-ion battery, cathode, performance goal, layered, spinel, olivine

1. 서 론

세계 각국에서는 온실가스 배출량 억제를 위한 자동차의 연비규제, 휘발유가격 폭등에 따르는 소비자의 고연비 자동차 선호, 화석연료대체 동력원의 발굴을 위한 자동차의 전동화기술개발 그리고 에너지원의 해외의존도 저감을 통한 에너지안보 등의 이유로 그린 카(환경친화형 자동차)의 개발이 활발하게 진행되고 있다.

미국 오바마 대통령은 2015년까지, 독일 메르켈 수상은 2020년까지 자국내 도로에 100만대의 플러그인 하이브리드자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle; PHEV)나 전기자동차(Electric Vehicle: EV)를 주행하도록 하겠다고 하였다.

하이브리드자동차(Hybrid Electric Vehicle; HEV)는 누적 생산/판매량이 200만대를 넘어 본격적인 실용화시기에 들어가 기술적인 성숙을 보인다. 리튬이온 이차전지는 휴대형전자기기용으로 연간 수십억 개가 생산/판매되고 있고 고출력/중 에너지용량의 HV용 이차전지 기술수준도 실용화 수준에 근접하고 있다 [1].

영국과 프랑스에서 자동차운전자의 1일 평균 주행거리가 25 km 이하라는 응답자가 80% 이상이고 영국

[†]To whom corresponding should be addressed.

Mann CHO, ReSEAT Program, Korea Institute of Science and Technology Information, 66, Haegi-ro, Dondaemun-gu, Seoul, 130-741, Korea
Tel : 042-869-1004; E-mail : mcho@reseat.re.kr

도시부에서는 10 km 미만의 운전자가 85%가 된다. 미국에서도 64 km 이하인 운전자가 70%를 넘는다.

캘리포니아주 대기자원보호국(CARB; California Air Resources Board)에서는 ZEV(Zero Emission Vehicle)이나 Adanced technology Partial ZEV 크레딧 요건으로 전 전기 주행거리가 미국 UDDS(Urban Dynamometer Drive Schedule)에서 16.1 km(10마일)로 정하고 있어 PHEV는 이 AER(All Electric Range)를 최소한 충족토록하고 있다(CARB 2003년 CD거리 규정) [1].

전 전기 주행거리가 16 km 이상이 되도록 축전장치의 용량을 키운 하이브리드자동차가 PHEV가 되어 미국수출에 우위적 자격을 취득하게 된다.

미국정부는 1회 주유 항속거리 500 km를 보이는 내연기관 자동차와 동등한 항속거리를 갖는 전기자동차의 실용화에 앞서, 2016년까지는 전 전기 주행거리(AER)를 16 km(10 mile), 2020년까지는 AER이 64 km(40 mile)를 갖는 PHEV를 개발하기로 하고 이에 탑재될 리튬이온 이차전지의 성능목표를 선정했다.

일본정부는 2015년까지 AER 15 km, 2020년경까지 AER 30 km의 PHEV를 실용화하기로 하고 이를 위한 리튬이온 이차전지 개발로드맵을 작성하였다. 2030년까지는 리튬이온 이차전지가 차량탑재용 축전장치의 주역이 될 것으로 전망된다. 본격적인 EV용 이차전지용으로는 혁신형의 축전전지개발이 필요한 것으로 본다 [2].

차량탑재용, 특히 PHEV용의 리튬이온 이차전지의 연구개발동향을 2007년 이후의 연구논문을 양극소재 위주로 리뷰한다.

2. PHEV용 이차전지 요구 성능

현재 실용화되고 있는 하이브리드자동차에서는 SOC(State Of Charge, 충전상태) 50%를 중심으로 $\pm 15\sim 20\%$ 정도의 폭으로 운용하고 있다. 플러그인 하이브리드자동차에서는 주행 시동시에는 전기주행이 되기 때문에 주행거리 연장을 위해서 만충전 상태부터 운용된다. 또한 SOC 50~30% 이하부터는 하이브리드주행이 된다.

충전의 하이브리드자동차용 이차전지에 요구되던 특성에 아래 항목이 추가된다.

- (1) 높은 SOC(만충전)상태에서의 열화억제와 고입출 특성
- (2) 낮은 SOC(SOC 30% 정도)상태에서의 출력특성 향상
- (3) 폭넓은 SOC에서의 내구성 향상

플러그인 하이브리드자동차는 모터 주행과 엔진 주행 기능을 함께 가지고 있기 때문에 모터 주행뿐만 아니라 전지자동차와 비교하여 전지 탑재량은 줄지만 적은 전지량으로 엔진주행과 동등한 모터 주행능력을 얻기 위해서는 높은 출력이 요구된다. 즉 「출력밀도 증시형 축전지」가 된다.

한편 전기자동차의 주행거리 연장을 위해서는 축전장치의 총 전력량이 증가되어야 하기 때문에 「에너지밀도 증시형 축전지」가 필요하게 된다. 미국에서는 「고 출력/에너지 비 이차전지」, 「고 에너지/출력 비 이차전지」가 필요하다.

Table 1. 미국과 일본의 PHEV 이차전지 성능목표 [1,2,3]

	단위	미국(USABC)**		일본(NEDO)***	
전 전기 주행거리	km	16	64	15	30
10s 펄스방전 출력	kw	45	38	60	
10s 펄스충전 입력	kw	30	25	60	
EV주행가능 용량	kWh	3.40	11.6	1.95	5
수명	연	15	15	10	10
시스템 중량	kg	60	120	30	
시스템 체적	L	40	80	25	
시스템 코스트*	\$, 엔	1700	3,400	120,000	100,000
질량 에너지밀도	Wh/kg	95	165	100	200
질량 출력밀도	W/kg			1000	2500
코스트	엔/kWh	325\$		40,000	20,000

*전비(km/Wh)는 Prius의 7.6 km/Wh를 참조, EV주행 이용범위 SOC 90-25% 가정, 시스템 코스트와 코스트는 연 10만 유닛 생산시를 가정

**USABC : U. S. Advanced Battery Consortium

***NEDO : New Energy Development Organization

차전지」로 분류하며 전 전기 주행거리 10마일(16 km) PHEV10에서는 「고 출력/에너지 비 이차전지」, 전 전기 주행거리 40마일(64 km)인 PHEV40용을 「고 에너지/출력 비 이차전지」로 분류하고 있다.

Table 1은 PHEV용 이차전지의 일본과 미국의 개발목표를 비교한 것이다.

미국의 대부분 지역에서 $-30 \sim +52^{\circ}\text{C}$ 환경 하에서 주행과 충전이 가능하고 $-46 \sim +66^{\circ}\text{C}$ 환경 하에서 자동차에 손상이 없어야 한다. 이 밖에도 중요한 요구성능으로서는 5,000번의 만충전/전방전 사이클과 300,000번의 $\pm 10\%$ 얇은 충방전사이클에 견디어야 한다. 일본과 미국의 개발목표에서 특징적으로 차이가 나는 것은 시스템 중량과 체적이다. 30:60으로 일본의 중량목표는 미국의 절반수준이고, 체적은 25:40로 일본이 보다 작은 것을 원한다. 즉 일본이 보다 고출력이고 콤팩트(compact)지향임을 알 수 있다.

3. 리튬이온 이차전지, 음극소재 및 전해질

리튬이온 이차전지는 음극과 양극에서 리튬이온의 삽입과 탈리를 반복하면서 전지작용을 하는 이차전지이다. 이들 전극사이에 리튬이온은 이동하나 전자는 이동 못하는 리튬염 함유 전해질이 있다.

휴대형 전자기기용으로는 음극으로 카본, 양극소재로 층상구조를 갖는 리튬산화코발트 LiCoO_2 그리고 전해질로 LiPF_6 와 같은 리튬염을 유기용매에 녹인 것을 사용하는 전지시스템이 널리 실용화되고 있다.

환경친화형 자동차용과 재생에너지 전력저장용 리튬이온 이차전지를 위해서는 리튬산화코발트 전극은 값싸며 고용량/고출력인 물질로 대체되어야 하고 전해질 물질은 보다 넓은 전위창을 가지며 안전하고 신뢰성이 향상된 것이 개발되어야 한다는 것이 일반적인 생각이다.

양극소재의 고용량화, 고에너지 밀도화에는 화학식 속에 포함되는 리튬양이 많은 화합물을 선택하고 이를 충분히 살리기 위한 조성과 분체 특성 등을 최적화해야 한다. 고출력화에는 미립자화와 이의 충전방법, 합제전극층의 설계, 활물질의 전자전도성 부여, 양극 활물질과 도전제와의 접합기술 등이 중요해 진다.

코스트를 낮추기 위해서는 코발트 프리(free) 양극소재의 개발과 철, 망간, 티타늄 등 자원적으로 풍부하고 값싼 원소를 최대한 활용한 양극소재 개발이 중요해 진다. 수명과 안전성 향상을 위해서는 양극표면

에서 전해액과의 분해반응억제가 필요하고, 벌크 조성의 최적화에 추가하여 표면 수식법 등의 개발이 필요하다. 고온에서도 산소를 해리하지 않는 리튬인산철의 활용도 장수명화와 안전성 관점에서 유망하다.

널리 실용화되고 있는 층상니켈-코발트계는 열적 안전성과 저코스트화 등이 과제이다. 이를 극복하기 위해 이종 원소의 치환 등으로 고용량화와 열적 안전성 향상을 피하면서 질량 에너지 밀도가 400~500 Wh/kg으로 작은 망간 스피넬계와 철 올리빈(olivine)계에 이종 원소의 치환 등을 통한 고전압화로 650 Wh/kg 이하의 질량에너지 밀도를 목표로 한 개발이 있다.

3-1. 음극소재

고용량 리튬이온 이차전지의 음극소재로는 질량에너지밀도 800 Wh/kg인 hard carbon계와 1200 Wh/kg인 흑연계가 널리 개발되고 있다. hard carbon계의 기술개발과제로는 용량 향상, 저온 입출력 및 저코스트화 등이 있고, 흑연계는 입력특성 개선과 리튬 석출 방지 및 수명 개량 등의 과제가 있다. 일부 실용화를 보이고 있는 티타늄산리튬($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)은 질량에너지 밀도가 350 Wh/kg으로 낮아 이의 고용량화가 시도되고 있다. 저온에서의 출력특성이 양호하다. 전위가 1.5 V로 높아 현재 널리 사용되고 있는 양극소재로는 2.5 V 정도로 출력전압이 낮아 용량 증대를 위하여 고전위 양극소재와의 조합을 통한 에너지밀도 향상이 시도되고 있다.

차세대 음극소재로 실리콘계, 주석계 등의 합금계 음극소재와 카본과의 복합화에 의한 체적변화의 흡수를 통한 수명 및 신뢰성 향상을 위한 기술개발이 이루어지고 있다.

에너지용량 향상을 위한 카본 대체 음극소재로는 리튬/실리콘(Li-Si), 리튬/주석(Li-Sn) 등의 리튬합금 전극소재가 개발되고 있다. LiC_6 대비 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 에서 보는 바와 같이 이론적 전류용량은 Li-Si에서 4000 mAh/gr, Li-Sn에서 990 mAh/gr을 보여 Li-C의 370 mAh/g에 비하여 크나, 이들 리튬합금은 리튬이온의 탈리/삽입에 수반하여 4배 이상의 체적변화를 보인다 [4].

충·방전 사이클 수가 증가하게 되면 급격한 체적 팽창과 수축으로 스트레스가 축적되어 균열이 성장하고 미세 가루로 분쇄되어 전극소재로서의 기능을 상실하게 된다.

2008년에 B. Scrosati 그룹 [5,6]은 충·방전 사이클에서 양호한 전극성능을 보이는 Sn-C 나노 콤포짓

드 전극을 개발하였고, H. Kim 그룹 [7] 등은 Si-C 나노 콤포지트, 나노 와이어 그리고 3D 다공질 입자 전극 소재 등을 개발하여 이를 극복하고 있다.

1995년 A. Ohzuku 그룹 [8] 등이 개발한 스피넬 구조를 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)와 브루카이트 구조를 갖는 TiO_2 (TO)가 새로운 음극소재로 많이 연구되고 있다. LTO의 전류용량은 L-C계 음극소재의 370 mAh/g에 비하여 170 mAh/g로 절반 이하이고 리튬삽입 전위도 카본음극의 0.05 V에 비하여 1.5 V로 높다. 충·방전에 따르는 체적팽창은 1% 미만으로 매우 우수한 사이클 특성을 보이고 전해질을 분해시키지 않아 Solid/Electrolyte/Interface(SEI)를 형성하지 않는다는 것을 P. Kubiak 그룹은 밝혔다 [9]. 저온특성과 고율의 충·방전 특성을 보이며 높은 열적 안전성을 지니고 있어 일부 플러그인 하이브리드 자동차에 탑재되고 있다.

3-2. 전해질

플러그인 하이브리드자동차용 리튬이온 이차전지에 사용될 전해질로는 EC/DMC(+VC) 등의 유기전해액계 소재와 폴리불화비닐리덴(PVDF), 아크릴계 폴리머 등 겔-폴리머계 전해질이 개발되고 있다. 개발방향은 내산화성 향상, 난연성 부여 및 저온에서의 저항 저감 그리고 안전성 및 신뢰성의 수준을 높이는 것이다.

차세대 전해질 물질로 이온액체계, dry-polymer, 고체 전해질 등이 개발되고 있으나 2020년대까지는 유기용액계와 겔-폴리머계가 주류가 될 것으로 보고 있다.

안전성 향상을 위해서는 과충전 시 등에 발화의 위험을 안고 있는 리튬염 함유 유기용제 전해질에 첨가물을 첨가하여 열적 안정성을 향상시키거나 redox shuttle을 도입하는 등의 개선책이 발표되고 있다. 이외에도 전 고체 전해질이나 유기용제를 사용하지 않은 이온액체 전해질 등이 개발되고 있다.

이온액체 전해질 및 전 고체 전해질의 가격 저감과 성능 향상 등을 위한 방대한 양의 연구가 이루어지고 있으나 실용에는 이르지 못했다.

리튬 trifluoromethanesulfonate(LiCF_3SO_3) 등의 리튬염을 polyethylene oxide와 같은 호모폴리머에 함유시킨 전해질 막 등에 많은 연구가 집중되었으나 이들은 70°C 이상의 온도에서 작동하기 때문에 실용화에는 이르지 못하고 있다.

LiPF₆-유기용제 전해질을 polyvinylidene fluoride (PVDF)와 같은 폴리머 매트릭스에 하이브리드화한

겔-폴리머 전해질이 소위 리튬이온 폴리머 이차전지라는 이름으로 실용화 되고 있다. T. Yamamoto 그룹 [10] 등은 화염억제제 등을 첨가하면 안정성이 향상된다고 밝히고 있다.

4. 리튬이온 이차전지용 양극소재

4-1. 개요

산화물이나 인산염 속의 천이금속은 충전 시에 리튬이온이 탈리하여 이온가를 높여 산화하며, 방전시에 리튬이온이 삽입되어 이온가를 낮추어 환원된다. 외부회로로는 전자가 흘러 전지작용을 하게 된다.

양극소재 속의 천이금속이 산화/환원을 반복하며 충·방전을 뒤풀이하도록 개발된 것이 리튬이온 이차전지이다. 양극소재 속의 리튬이온이 대량으로 빠져나가거나 삽입하게 되면 결정구조 변화나 구조원소의 변환을 겪게 된다. 특히 산소와 천이금속이 분해되어 전해질 속으로 용출되면 성능 저하뿐만 아니라 안전성에도 커다란 영향을 미친다.

코발트에 비하여 충·방전 시에 구조적으로 안정되어 사이클 수명이 길며 안전하고 저가의 소재를 찾는 것이 양극소재의 개발방향이 된다.

4-2. 층상구조의 리튬천이금속산화물 양극소재

4-2-1. 현황

층상구조를 갖는 LiCoO_2 양극소재는 충전전압을 높이면 용량은 증가하나 충·방전 사이클에서 용량이 급격하게 저하한다. 이러한 원인으로 다음 사항들을 지적하고 있다.

충전 시에 코발트가 전해질 속으로 용출되어 천이금속 양이 줄어 방전 시에 리튬이온 삽입 양이 줄어 든다.

완전히 충전되어 리튬이온이 모두 탈리하면 전극 표면에 CoO_2 층이 형성되어 방전시 리튬 삽입 양을 줄어 들게 한다. 리튬 양의 감소로 급격한 격자정수의 변화를 유발하여 스트레스를 증가시켜 균열로 성장하게 한다. 화학정량적인 LiCoO_2 얻기가 어려워 특별한 표면처리를 해야 한다.

코발트를 니켈로 대체한 LiNiO_2 가 개발되었다. 에너지밀도에서 15%, 질량 에너지밀도에서 20%의 향상을 보였으나 LiCoO_2 보다 안정성이 낮았다. 니켈이온의 크기가 리튬이온 크기와 비슷하여 리튬면에 니켈이온이 차지하는 비율이 크게 되어 리튬이온의 탈

리와 삽입을 저해하기 때문이다.

이들의 극복방안으로 구조안정성을 향상시킬 수 있는 코발트를 첨가한 LiNiCoO_2 산화물전극을 개발하여 니켈 함량과 코발트 함량을 조절하면서 안전성을 향상시키는 연구가 활발하게 이루어지고 있다 [10,11,12,13,14,15].

LiMnO_2 의 양극소재에 니켈과 코발트를 첨가하면 LiCoO_2 와 같은 층상구조를 갖게 되나 균질한 구조의 소재를 재현성 있게 합성하는 것이 어려웠다. 그러나 다음과 같은 세 종류의 천이금속이 함유된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 가 널리 개발되어 이용되고 있다.

코발트의 도입량을 적절하게 조절하면 리튬면의 니켈 양을 줄이고 용량을 증대시킬 뿐만 아니라 사이클 기간 동안의 용량유지 효과도 보이며 구조적 안정성과 전기 전도성도 향상되었다.

$\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 등의 LiMO_2 (M: 천이금속)층상구조 천이금속산화물에 LiFePO_4 을 첨가하여 콤포짓화함으로써 사이클에서의 용량 유지율과 고방전을 성능을 향상시켰다.

아르곤 연구소의 S. H. Kang 그룹 [16]은 LiNiPO_4 을 층상구조물에 코팅하여 용량 증대와 사이클 특성을 향상시켰다.

$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 와 같은 리튬과잉 산화물과 콤포짓화하면 사이클 특성이 향상된다는 것도 여러 그룹 [17-25]에서 실증하였다.

K. W. Nam 그룹 [26]은 스피넬 구조의 천이금속 산화물과 콤포짓화하면 고전위에서는 스피넬구조물에서 저전위에서는 층상구조물에서 방전되는 현상을 밝혀냈다.

Z. Chang 그룹 [37,38]은 LiMO_2 와 같은 층상구조물에서는 2차원의 리튬면위에서 리튬이온이 확산하기 때문에 구형보다는 판 모양, 막대나 바늘형태의 입자로 형성된 것의 tap-density가 높다는 것 등을 밝혔다.

4-2-2. 경사구조의 고에너지 장수명 리튬이온 이차전지 양극소재

$\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 나 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 와 같이 니켈 함량이 큰 양극소재는 PHEV40(PHEV64 km)이 요구하는 200 mAh/g의 용량을 보인다. 충전에서 $\text{Li}_{0.35-0.55}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 의 상태(리튬이온이 65~45% 빠져나간)가 되면 산소가 방출되어 전해질을 산화시키고 결과적으로 열 폭주로 이어진다. 불안정한 Ni^{4+}

농도가 표면에서 높기 때문에 이들이 Ni^{2+} 로 환원되어 표면에 NiO 상을 형성하여 임피던스를 증가시키고 전기화학적 특성을 저감시키는 등의 장애요인이 있어 5,000번의 충/방전(CD: Charge-Depleting) 사이클과 15년의 역년 수명을 함께 구비하지 못하여 실용화에는 많은 어려움이 있다.

한편 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 와 같이 니켈 함량을 저감시킨 양극소재는 충전시 리튬이온이 빠져나간 상태에서 구조적으로나 열적으로 높은 안정성을 보인다.

Y. K. Sun 그룹 [29]은 열적 안정성이 높은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.31}]\text{O}_2$ 를 표면에 배치하고 내부는 용량이 큰 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 로 구성토록 하고, 이들 사이는 경사구조를 갖는 양극소재를 개발하였다. 입자의 평균 조성은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}]\text{O}_2$ 의 값을 갖는다.

이것은 초기 방전 양의 96%를 유지하는 우수한 수명, 사이클 수명 그리고 열적 안정성을 보여 PHEV40 용으로 충분한 성능을 갖게 된다.

4-2-3. 코발트 프리 양극소재

자연에 풍부하게 존재하고 가격이 저렴한 철은 천이금속으로서 리튬이온 이차전지의 양극소재로 유망하다. 그러나 제조공정 의존성이 높아 고체상의 금속 원료를 혼합하고 소성하여 고체 사이의 반응을 이용하는 고상반응(solid-state reaction) 등의 기존 제조공정으로는 양호한 충·방전 특성을 가지게 할 수 없으며, 입자경이 작을수록 방전용량이 크지만 입자경 제어가 특히 어려운 실정이다.

M. Tabuchi 그룹 [30]은 공침공정에서 침전이 형성된 후에 습식공기로 산화시키면 고품질의 양극소재를 안정적으로 생성할 수 있음을 밝히고 있다.

Fig. 1은 이들이 개발한 철 함유 양극소재의 초기

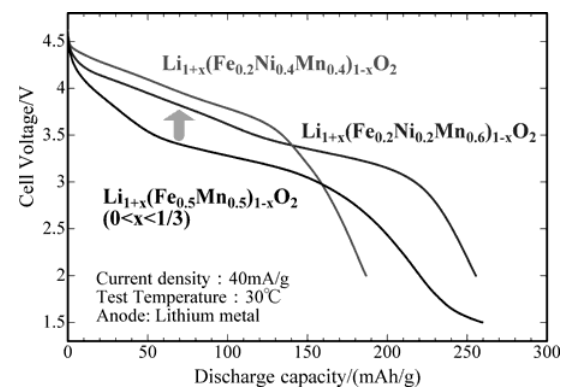


Fig. 1. 철 함유 양극소재의 초기 방전특성 [30]

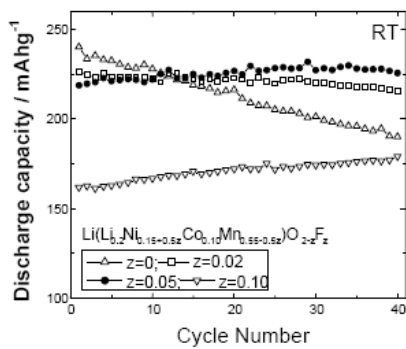


Fig. 2. 상온에서의 사이클 수에 미치는 불소첨가 리튬과잉 NCM소재에서의 불소 분율 영향 [31]

방전특성을 나타낸 것이다.

코발트를 함유하지 않는 층상구조의 양극소재로서 3.5~3.7 V급을 실현시키고 니켈 함량이 약간 낮게 만들면 양극소재의 저가격화와 자원절약으로 이어질 수 있다.

4-2-4. 리튬과잉 불소 첨가 NCM 양극소재

Amine 그룹 [31]은 LiCoO_2 양극소재보다 용량이 70% 큰 불소(F) 첨가 리튬 과잉 양극소재인 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15+0.5z}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.55-0.5z}]\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 를 개발하였다. Fig. 2는 상온에서 20% 리튬 과잉 NCM 양극소재에 불소를 첨가하면서 불소 분율 z 를 변화시키면서 사이클 수에 따르는 방전용량 변화를 나타낸 것이다.

사이클 수 증가에 따른 감쇄 기울기가 큰 $z=0$ 인 경우를 제외하고 모두 양극소재의 특성이 향상되었음을 알 수 있고 불소 함량이 0.02~0.05 범위의 것이 표면 저항이 가장 작아 사이클 특성이 향상됨을 보인다.

4-3. 스피넬 구조의 리튬 천이금속 산화물 양극소재

LiMn_2O_4 로 대표되는 스피넬 구조의 천이금속 산화물 양극소재가 저렴하고 안전성이 보다 개선될 것으로 기대되어 LiCoO_2 대체 양극소재로 많은 연구가 수행되고 있다.

에너지용량은 LiCoO_2 와 비교하여 작고 리튬이온의 탈리와 삽입으로 상변화를 경험하기 때문에 충·방전 전압이 평탄한 특성을 갖는다는 것은 일찍이 M. M. Thackeray 그룹 [39]에 의하여 1999년에 밝혀져 있었다.

사이클 시험 초기의 용량 감소가 급격하나 사이클 수의 증가에 따라 감소량은 줄어드는 형상을 T. Matsushima 그룹 [32]이 관찰하였다.

초기 감소는 충전 시에 산소가 일탈하며 발생하는 형상임을 B. Deng 그룹 [33]이 밝혔고 용량감소는 망간의 전해질 속으로의 용출에 의한 것으로 Y. Liu 그룹 [34] 등이 밝혔다.

T. Doi 그룹 [35]과 Yu. Mateyshina 그룹 [36]은 입자형태와 결정성의 변화에 의하여도 망간의 전해질 속으로의 용출이 발생함을 밝혀냈다.

이의 개선을 위하여 Fe, Co 그리고 Ni 등을 첨가하는 연구가 진행되었다. Ni이 Mn에 대하여 1:3의 비율로 첨가하여 얻어 진 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 이 가장 널리 사용되는 스피넬 구조의 양극소재가 되었다 [37,38]. B. Scrosati 그룹 [39]은 망간의 일부를 니켈로 대체한 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 양극소재를 2007년에 개발했다. 리튬이온의 삽입과 탈리를 상변화로 대응하기 때문에 충·방전 전압특성이 평탄하고 전위도 4.5 V로 높다. 전류용량은 146 mAh/gr을 보인다. 현재 널리 사용되고 있는 유기용제 전해질의 안전영역에서 벗어나기 때문에 실용화를 위해서는 새로운 전해질의 개발이 필요하다.

K. S. Lee 그룹 [40]은 용출 억제를 위하여 Co_3O_4 층을 표면에 입혀 망간 용출을 억제할 수 있음을 밝혔다. D. Q. Liu 그룹 [41] 등은 음극소재로 사용되는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 을 코팅하여도 사이클 용량 유지율이 향상되는 것을 관찰했다.

Al, Ce, Fe, Ru, Cr, Zn, Ti 및 Zr 등 다양한 원소들을 첨가해 보며 성능 향상을 위한 연구가 여러 곳에 수행되었으나 장단점을 가지고 있어 결정적인 장점은 찾지 못하였다.

Zn과 Zr은 이의 산화물인 ZnO [42,43]나 ZrO_2 [44, 45,46]로 피복하면 전해질과 전극사이의 반응을 억제시키는 효과가 관찰되었다

Al의 첨가 [47,48,49]는 사이클 성능과 고방전 성능을 향상시키고 Alumina 코팅 [71,72]은 용량 증대효과를 보인다.

산소와 같은 음이온인 fluorine을 첨가하면 격자상수를 키우고 망간의 평균 산화가를 높여 용량이 증대한다고 G. Du 그룹 [50]과 K. Matsumoto 그룹 [51]은 보고하고 있다.

S. H. Ju 그룹 [52,53]은 스피넬 구조의 양극소재는 리튬이온이 3차원적 등방성으로 탈리와 삽입이 진행됨으로 구형이 가장 좋은 전지성능을 보임을 밝혔다. 출력성능 향상을 위해서는 확산거리 감소를 위하여 입자크기는 작은 것이 바람직하나 에너지 용량 증대

를 위해서는 어느 정도의 크기가 필요하다. 중간 크기의 입자가 가장 좋은 성능을 보인다는 것을 T. J. Patey 그룹 [54]은 밝혔다.

스피넬 구조의 성능을 개선하기 위하여 망간 스피넬과 NMC 층상구조의 양극소재를 혼합하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. Manthiram 그룹 [55]은 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 의 4.7 V 스피넬 양극소재를 LiCoO_2 나 NMC 등의 층상구조 산화물과 콤포짓(composite)화 하면 첫 충·방전 사이클 전해질로부터 양성자를 포획하여 망간 용출이 억제되고 사이클 수명이 길어진다는 것을 밝혔다. 또한 NMC 층상구조물의 분율이 30%일 때에 사이클 성능과 방전용량이 가장 좋다는 것도 밝혔다. 여러 망간 스피넬 구조의 양극소재에 각종 금속산화물을 코팅하여 사이클 수 증가에 따르는 감쇄율을 측정하여 최적의 코팅물질을 찾는 연구도 진행했다.

Fig. 3은 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.42}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_4$ 와 $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$ 스피넬 양극소재에 2%의 각종 금속산화물을 코팅하고, 50 사이클 후의 충·방전율에 따르는 변화율을 측정하는 것이다.

표면 처리가 전혀 없는 것과 비교하여 용량 유지성능이 향상되었음을 알 수 있고, Al_2O_3 를 2% 코팅한 $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$ 스피넬 양극소재는 C/6~10C로 충·방전 양을 증가시켜도 약 97%의 용량 유지율을 유지한다. 반면에 코팅이 없는 것은 같은 조건에서 55%의 유지율을 보이고 있다.

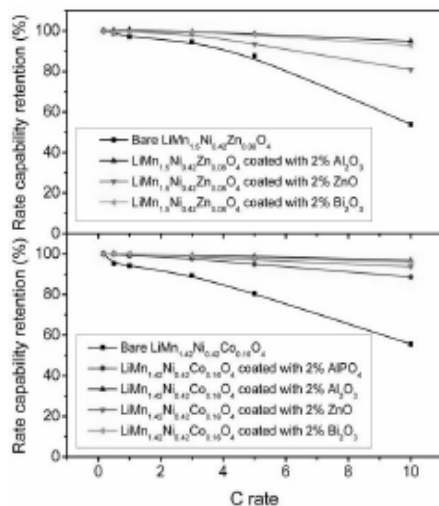


Fig. 3. $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.42}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_4$ 와 $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$ 스피넬 양극소재에 2%의 금속산화물을 코팅하여, 50 사이클 후의 방전율에 따른 변화율 [55]

4.4. 올리빈(olivine) 구조의 리튬 천이금속 인산염 양극소재

4-4-1. 현황

J. Goodenough [56] 등이 개발한 리튬인산철(LiFePO_4)로 대표되는 올리빈 구조의 리튬인산염(LiMPO_4)양극소재는 충전 시에 Fe^{+2} 가 Fe^{+3} 으로 산화되면서 LiFePO_4 에서 리튬이온이 빠져 나가 FePO_4 가 된다. 이의 경계선이 이동하면서 1차원적으로 리튬이온이 확산하는 현상을 C. Delmas 그룹 [57] 등이 밝혔다.

자연에 풍부하게 존재하는 철을 사용하고 있어 저렴하게 합성할 수 있고 P-O결합이 강하여 산소의 용출이 발생하지 않아 안전성이 높다.

LiFePO_4 는 전기적 절연체이다. 전기전도성 향상을 위하여 카본 코팅을 하거나(Y. D. Cho 그룹 [59] 등)은 나노입자화하여 사용하고 있다. 또한 리튬 확산방향과 결정표면이 수직하게 되는 형태가 가장 바람직한 형태가 된다는 것을 S. W. Oh 그룹 [60] 등이 밝혔다.

미크론 크기의 카본 함유와 혼합하거나 nano-porous 미크론 크기의 입자를 사용하는 것이 전해질과의 접촉을 증가시켜 에너지밀도가 향상된다고 S. W. Oh 그룹 [61]은 보고하고 있다.

4-4-2. MIT개발의 초고속 충방전 양극소재

인산철리튬 양극소재의 리튬 탈리와 삽입은 오직 1차원적인 (010)축만으로 확산된다. 따라서 (010)면을 가로지르는 리튬이온의 양이 입출력 특성을 좌우한다. 전해질 용액과 표면 코팅물질을 지나 이 면으로 리튬이온이 수송됨으로써 결정성을 보이는 카본코팅의 결정방향에 크게 영향을 받게 된다.

유리질 특성을 갖는 인산리튬(glassy lithium phosphate)은 리튬이온의 안정적이며 좋은 전도체 물질로서 널리 알려져 있었고, 질소 첨가 Li_3PO_4 는 리튬이온 이차전지의 고체전해질 물질로도 개발되고 있다.

코팅물질의 비정질 특성이 코팅물질과 양극 활물질 사이의 비대칭을 해소해줌으로써 리튬이온의 (010)면으로의 접근을 향상시킨다. B. Kang과 G. Ceder 그룹은 [62] 입경이 50 nm 이하인 LiFePO_4 에 5 nm 두께의 결정성이 빈약한 표면층을 형성시켜 고속 충방전 성능을 보이는 양극소재를 개발하였다.

리튬금속을 음극으로 아몰퍼스 코팅된 양극소재를 양극으로 한 Swagelok 셀을 제작하여 완전한 충전으로 4.3V에서 만 충전시켰다. 이렇게 제작된 Swagelok

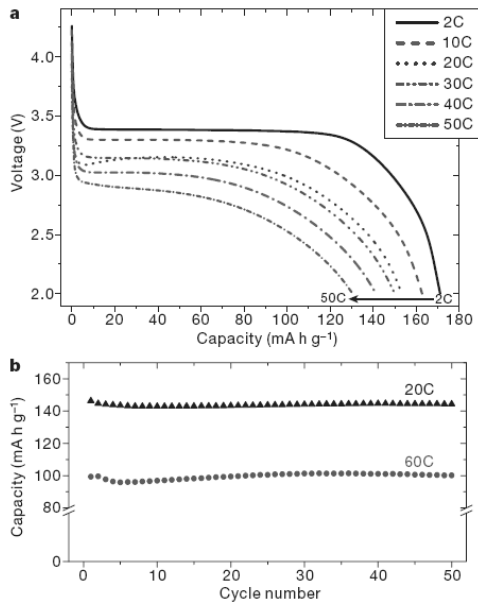


Fig. 4. 초고속 충·방전 양극소재 [62]

셀을 사용하여 2C로부터 50C까지의 방전량에 따라 용량-개방전압을 측정한 것이 Fig. 4의 (a)이다. 양극은 양극 활물질 80 w%, 카본 15 w%, 그리고 바인더 (binder) 5 w%의 조성을 가진다. Fig. 4의 (b)는 이들 Swagelok 셀의 20C와 60C의 만 충·방전율로 50사이클까지 측정하여 용량 유지율을 측정한 곡선이다. 장하밀도(loading density)는 20C에서 3.60 mg/cm²이고 60C에서는 2.71 mg/cm²이다. 전압의 변화폭은 2.5~4.3 V이다.

이들 측정치로부터 음극과 양극 활물질 사이의 리튬이온과 전자의 수송경로 모두에서 고율의 충/방전을 가능케 한다는 것이 밝혀졌다. 이러한 값은 커패시터가 갖는 출력특성을 실현할 수 있음을 보인다.

5. 차세대 리튬이온 이차전지

탄소소재 음극소재를 Li₄Ti₅O₁₂ 음극소재로 대체하면 LiPF₆-carbonate 용재 전해질의 전기화학적 안전영역에서 작동하기 때문에 보다 안전해진다. B. Scrosati 그룹 [4]은 이렇게 안전성을 향상시킨 리튬이온 이차전지를 차세대 리튬이온 이차전지로 분류하여 소개하고 있다. 이러한 아이디어는 2000~2004년에 걸쳐 [63,64] T. Ohzuku 그룹 [65] 등이 연구실에서 실증하고 일부의 이차전지기업이 양산체제 구축을 고려하고 있다.

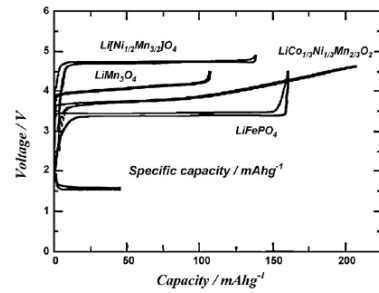


Fig. 5. 각종 양극과 Li₄Ti₅O₁₂ 음극과의 용량/전압특성 [4]

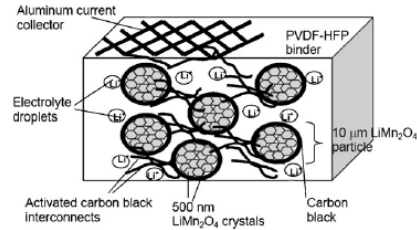


Fig. 6. LiMn₂O₄ 스피넬구조의 양극 구조 모식도 [70]

Fig. 5는 음극소재로 사용하였을 때의 각종 양극소재와의 출력전압 특성을 나타낸 것이다.

3.5 V의 LiFePO₄ 양극소재를 이보다 전위가 높은 4.0 V의 LiMn₂O₄ 양극소재로 대체하면 2.5 V, 4.5 V의 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 소재로 대체하면 3 V의 출력전압을 각각 얻을 수 있다.

K. Amine 그룹 [66]은 2007년에 2.5 V Li₄Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄ 이차전지를 개발하였고, B. Scrosati 그룹 [67]은 2005년에 3.0V Li₄Ti₅O₁₂/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 이차전지를 개발한바 있다.

B. Scrosati 그룹 [68]은 2006년에 전극소재로 TiO₂/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄를 사용하고 전해질로는 polyvinylidene fluoride(PDdF) 겔 폴리머를 사용한 리튬이온 이차전지를 개발하였다. 100사이클까지의 충방전 시험에서 250~200 mAh/g의 안정적인 사이클 특성을 보였고 방전 전류용량에서도 우수한 특성을 보인다. 이들은 2009년에 Sn과 카본을 콤포짓화한 소재를 음극소재의 Sn-C/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 전극소재에 겔-폴리머를 전해질로 사용한 이차전지를 개발하고 사이클 수명과 전력량이 향상되었다고 보고하고 있다 [69].

A. D. Pasquir 그룹 [70]은 Mechano-Chemical Bonding 장치를 사용하여 Jahn-Teller 변형효과를 최소화시켜 망간의 용출을 억제하고 음극으로 Li₄Ti₅O₁₂를 사용한 리튬이온 이차전지를 개발하였다. 이들이 개발한 양극의 모식도는 Fig. 6과 같다.

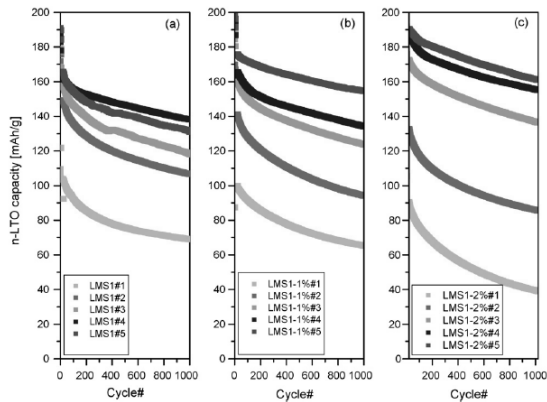


Fig. 7. 카본 코팅 양과 매칭 비율에 따른 사이클 특성 [70]

망간 스피넬 소재에 카본을 코팅하고 탄소섬유와 PVDF-HFP 바인더를 사용하였다.

또한 LiMn_2O_4 입자에 활성탄소를 1 w% 코팅한 것과 2 w% 코팅한 것, 그리고 음극소재에 대한 양극소재 양의 두께를 변화시켜 5종의 시료를 만들고, 사이클 수 증가에 따라 용량이 어떻게 변하는가를 조사한 결과는 아래와 같다.

Fig. 7은 20C의 고충/방전 전류로 1,000사이클 동안의 용량 변화를 측정된 결과를 보여주고 있다.

- 나노 $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ 음극소재에 1% 카본 코팅한 LiMn_2O_4 양극소재의 이론적 매칭비가 2일 경우에 1,000 사이클이 넘는 동안에도 가장 우수한 성능을 보이고 음극소재의 활용률을 높인다는 점이 확인되었다.

7. 결 론

환경친화형자동차 특히 2010년대로부터 2030년까지 본격적으로 보급될 플러그인 하이브리드자동차용의 리튬이온 이차전지의 최근 연구동향을 검토해 보았다. 탄소음극소재의 전류용량에 비하여 현재 개발되고 있는 양극소재의 전류용량이 상대적으로 작아 새로운 음극소재개발보다는 양극소재개발에 많은 자원이 투입되고 있다. 다만 안전성, 저온 특성 및 사이클 수명에서 우수한 성능을 보이는 리튬티타늄산화물이 음극소재로 사용되기 시작했다.

2020년대 후반까지의 플러그인 하이브리드자동차용으로는 리튬염을 유기용매에 녹인 것과 폴리머-겔 형식으로 만든 것이 전해질로 사용될 전망이다.

양산체제를 위하여 본격적으로 개발되고 있는 양극소재로는 망간 스피넬 양극소재의 개량형과 리튬인산철 양극소재의 개량형이 주류를 이루고 있다. 이들과 리튬티타늄 음극소재를 결합한 전지시스템 개발도 활발하다.

사 사

이 리뷰논문은 과학기술부가 주관하는 ReSEAT 프로그램의 성과물이다.

참고문헌

1. A. Pesaran, et al., "Battery Requirements for Plug-In Hybrid Electric Hybrid Vehicles-Analysis and Rationale", NREL/CP_540_42240, July 2009 (www.nrel.gov/docs/fy09osti/422240.pdf).
2. "08 NEDO 차세대 자동차용 축전지 기술개발 roadmap", 2008 (http://app3.infoc.nedo.go.jp/informations/koubo/other/FA/nedoothertnews.2009-05-29.2374124845/30ed30fc30de30c389e38aacP_516c958b7248518d65398a027248_.pdf).
3. K. Snyder, "United State Advanced Battery Consortium", DOE Merit Review, May 19, 2009 (http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit_review_2009/energy_storage/es_03_snyder.pdf).
4. B. Scrosati and j. Garche, J. Power Sources 195(2010) 2419.
5. G. Derrien, J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, Adv. Mater. 19(2007) 2336.
6. G. Derrien, J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, Adv. Mater. 20(2008) 3169.
7. H. Kim, B. Han, J. Choo, J. Cho, Angew. Chem. Ind. Ed. 47(2008) 1.
8. A. Ohzuko, N. Ueda, N. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 142(1995) 1431.
9. P. Kubiak, J. Geserick, N. Husing, M. Wohlfahrt-Mehrens, J. Power Sources 175(2008) 510.
10. T. Yamamoto, T. Hara, K. Segawa, K. Honda, H. Akashi, J. Power Sources 174(2007) 1036.
11. X. Shi, C. Wang, X. Ma, J. Sun, Mater. Chem. Phys. 113(2009) 780-783.
12. D.G. Lee, R.K. Gupta, Y.S. Cho, K.T. Hwang, J. Appl. Electrochem. 39(2009) 671-679.
13. D. Li, Z. Peng, H. Ren, W. Guo, Y. Zhou, Mater. Chem. Phys. 107(2008) 171-176.
14. R. Baskaran, N. Kuwata, O. Kamishima, J. Kawamura, S. Selvasekarapandian, Solid State Ionics 180(2009) 636-643.

15. K. Sakamoto, M. Hirayama, N. Sonoyama, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki, R. Kanno, *Chem. Mater.* 21(13) (2009) 2632-2640.
16. S.-H. Kang, M.M. Thackeray, *Electrochem. Commun.* 11(2009) 748-751.
17. T.A. Arunkumar, E. Alvarez, A. Manthiram, *J. Mater. Chem.* 18(2008) 190-198.
18. S. Sivaprakash, S.B. Majumder, R.S. Katiyar, *J. Electrochem. Soc.* 156(4) (2009) A328-A333.
19. M. M. Thackeray, S.-H. Kang, C.S. Johnson, J.T. Vaughey, R. Benedek, S.A. Hackney, *J. Mater. Chem.* 17(2007) 4012-4016.
20. C. S. Johnson, N. Li, C. Lefief, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *Chem. Mater.* 20(19) (2008) 6095-6106.
21. G.-Y. Kim, S.-B. Yi, Y.J. Park, H.-G. Kim, *Mater. Res. Bull.* 43(2008) 3543-3552.
22. X.-J. Guo, Y.-X. Li, M. Zheng, J.-M. Zheng, J. Li, Z.-L. Gong, Y. Yang, *J. Power Sources* 184(2008) 414-419.
23. S.-H. Kang, M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* 155(4) (2008) A269-A275.
24. J. Gao, A. Manthiram, *J. Power Sources* 191(2009) 644-647.
25. J.-H. Lim, H. Bang, K.-S. Lee, K. Amine, Y.-K. Sun, *J. Power Sources* 189(2009) 571-575.
26. K.-W. Nam, W.-S. Yoon, H. Shin, K.Y. Chung, S. Choi, X.-Q. Yang, *J. Power Sources* 192(2009) 652-659.
27. Z. Chang, Z. Chen, F. Wu, H. Tang, X.Z. Yuan, H. Wang, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11(12) (2008) A229-A232.
28. Z. Chang, Z. Chen, F. Wu, H. Tang, Z. Zhu, X.Z. Yuan, H. Wang, *Solid State Ionics* 179(2008) 2274-2277.
29. Y. k. Sun, et al., *Nature Materials*, Vol 8, 320-324, April 2009.
30. M. Tabuchi, et al, "Development of Cobalt-free Cathode Materials for Lithium Ion Secondary Batteries", 50th Battery Symposium in Japan(Nov. 30~Dec. 2, Kyoto Japan). http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2009/20090907/20090907.html.
31. K. Amine, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 82(12) (1999) 3347-3354.
32. T. Matsushima, *J. Power Sources* 189(2009) 847-854.
33. B. Deng, H. Nakamura, M. Yoshio, Capacity fading with oxygen loss for manganese spinels upon cycling at elevated temperatures, *J. Power Sources* 180(2008) 864-868.
34. Y. Liu, X. Li, H. Guo, Z. Wang, Q. Hu, W. Peng, Y. Yang, *J. Power Sources* 189(2009) 721-725.
35. T. Doi, M. Inaba, H. Tsuchiya, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources* 180(2008) 539-545.
36. Yu.G. Mateyshina, U. Lafont, N.F. Uvarov, E.M. Kelder, *Russ. J. Electrochem.* 45(5) (2009) 602-605. http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/program/2008_energy_storage.pdf.
37. S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, S. Martinet, *J. Power Sources* 189(2009) 344-352.
38. N.-E. Sung, Y.-K. Sun, S.-K. Kim, M.-S. Jang, *J. Electrochem. Soc.* 155(11) (2008) A845-A850.
39. M.M. Thackeray, *J. Am. Ceram. Soc.* 82(12) (1999) 3347-3354.
40. K.-S. Lee, S.-T. Myung, H. Bang, K. Amine, D.-W. Kim, Y.-K. Sun, *J. Power Sources* 189(2009) 494-498.
41. D.-Q. Liu, X.-Q. Liu, Z.-Z. He, *Mater. Chem. Phys.* 105(2007) 362-366.
42. J. Liu, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* 156(1) (2009) A66-A72.
43. R. Singhal, M.S. Tomar, J.G. Burgo, R.S. Katiyar, *J. Power Sources* 183(2008) 334-338.
44. S. B. Park, H.C. Shin, W.-G. Lee, W.I. Cho, H. Jang, *J. Power Sources* 180(2008) 597-601.
45. S. Lim, J. Cho, *Electrochem. Commun.* 10(2008) 1478-1481.
46. T. Doi, J.-I. Kageura, S. Okada, J.I. Yamaki, *J. Power Sources* 185(2008) 473-479.
47. J. M. Amarilla, K. Petrov, F. Pico, G. Avdeev, J.M. Rojo, R.M. Rojas, *J. Power Sources* 191(2009) 591-600.
48. B. Zhang, G. Chen, Y. Liang, P. Xu, *Solid State Ionics* 180(2009) 398-404.
49. L. Xiao, Y. Zhao, Y. Yang, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *Electrochim. Acta* 54(2008) 545-550.
50. G. Du, Y. NuLi, J. Yang, J. Wang, *Mater. Res. Bull.* 43(2008) 3607-3613.
51. K. Matsumoto, T. Fukutsuka, T. Okumura, Y. Uchimoto, K. Amezawa, M. Inaba, A. Tasaka, *J. Power Sources* 189(2009) 599-601.
52. S.H.Ju, Y.C.Kang, *J. Power Sources* 178(2008) 387-392.
53. H.-L. Zhu, Z.-Y. Chen, S. Ji, V. Linkov, *Solid State Ionics*, 179(2008) 1788-1793.
54. T.J. Patey, R. Buchel, M. Nakayama, P. Novak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11(2009) 3756-3761.
55. A. Manthiram, et al., "Advanced High-Energy Cathode Materials", *Fy 2008 Progress Report for Energy Storage Research and Development*, pp98-100, January 2009 (http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/program/2008_energy_storage.pdf).
56. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144(5) (1997) 1609-1613.
57. R. Dedryvere, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, C. Delmas, D. Gonbeau, *Chem. Mater.* 20(22) (2008) 7164-7170.
58. W. Sigle, R. Amin, K. Weichert, P.A. van Aken, J. Maier, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12(8) (2009)

- A151-A154.
59. Y.-D. Cho, G.T.-K. Fey, H.-M. Kao, J. Power Sources 189(2009) 256-262.
60. S.W. Oh, H.J. Bang, S.-T. Myung, Y.C. Bae, S.-M. Lee, Y.-K. Sun, J. Electrochem. Soc. 155(6) (2008) A414-A420.
61. S.W. Oh, S.-T. Myung, H.J. Bang, C.S. Yoon, K. Amine, Y.-K. Sun, Electrochem. Solid-State Lett. 12(9) (2009) A181-A185.
62. B. Kang and G. Ceder, Nature Vol 458, 12 March 2009, pp. 190-193. doi:10.1038/nature07853.
63. S. Panero, D. Satolli, M. Salomon, B. Scrosati, Electrochem. Commun. 2 (2000)810.
64. P. Reale, S. Panero, B. Scrosati, J. Garche, M. Wohlfahrt-Meherens, M. Wachtler, J. Electrochem. Soc. 151(2004) 12.
65. T. Ohzuku, K. Ariyoshi, S. Yamamoto, Y. Makimura, Chem. Lett. 12(2001) 1270.
66. I. Belharouak, Y.-K. Sun, W. Lu, K. Amine, J. Electrochem. Soc. 154(2007) A1083.
67. S. P-Reale, B. Panero, Scrosati, J. Electrochem. Soc. 152(2005) A1949.
68. G. Armstrong, A.R. Armstrong, P.G. Bruce, P. Reale, B. Scrosati, Adv. Mater. 18(2006) 2597.
69. J. Hassoun, S. Panero, P. Reale, B. Scrosati, Adv. Mater. (2009), doi:10.1002/adma.200900470.
70. A. D. Pasquier, et al, Journal of Power Sources, 186, 505-514, 2009.
71. T. Okumura, T. Fukutsuka, Y. Uchimoto, K. Amezawa, S. Kobayashi, J. Power Sources 189(2009) 471-475.
72. S.B. Park, H.C. Shin, W.-G. Lee, W.I. Cho, H. Jang, J. Power Sources 180(2008) 597-601.