

전기방사를 이용한 리튬 이차전지용 양극활물질 Li[Fe_{0.9}Mn_{0.1}]PO₄ 나노 섬유의 합성 및 전기화학적 특성

김청 · 강충수 · 손종태*

한국교통대학교 나노고분자공학과

(2012년 3월 23일 접수 : 2012년 5월 23일 채택)

Synthesis and Electrochemical Properties of Li[Fe_{0.9}Mn_{0.1}]PO₄ Nanofibers as Cathode Material for Lithium Ion Battery by Electrospinning Method

Cheong Kim, Chung-Soo Kang and Jong-Tae Son*

Department of Nano Polymer Science & Engineering, Korea National University of Transportation,
Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(Received March 23, 2012 : Accepted May 23, 2012)

초 록

올리빈 구조를 가지는 LiFePO₄ 양극활물질은 낮은 가격과 높은 안정성으로 인해 리튬 이차전지 시장에서 큰 관심을 받고 있다. 그러나 낮은 이온 전도도와 작동전압 때문에 상업적으로 이용되기엔 사용분야의 응용에 제한이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 철 양이온을 망간 양이온과 같은 전이금속으로 치환함으로써 작동전압을 높이는 연구가 시행되고 있다. 또한 미세구조의 나노화를 통해 리튬 이온의 확산거리를 짧게 만들어 줌으로써 이온 전도도를 높여주는 연구도 진행 중이다. 그래서 이번 연구에서는 이온의 확산거리를 짧게 만들어 주기 위해 표면적을 넓힐 수 있는 전기방사를 이용해 물질을 합성하였고, 이를 확인하기 위하여 시차주사현미경 관측을 통해 균일한 나노 섬유의 형성을 확인하였다. 또한 결정구조를 관찰하기 위해 X-선 회절 분석을 하였는데, 다른 상의 관찰 없이 단일상의 결정구조를 얻음을 확인하였다. 전기화학적 성능 확인 방법으로는 충방전 테스트기를 이용하여 초기 충방전 곡선을 분석하였고, 계면저항 및 리튬 양이온의 확산을 알아보기 위해 임피던스 측정을 실행하였다.

Abstract : LiFePO₄ is an attractive cathode material due to its low cost, good cyclability and safety. But it has low ionic conductivity and working voltage impose a limitation on its application for commercial products. In order to solve these problems, the iron(Fe²⁺) site in LiFePO₄ can be substituted with other transition metal ions such as Mn²⁺ in pursuance of increase the working voltage. Also, reducing the size of electrode materials to nanometer scale can improve the power density because of a larger electrode-electrolyte contact area and shorter diffusion lengths for Li ions in crystals. Therefore, we chose electrospinning as a general method to prepare Li[Fe_{0.9}Mn_{0.1}]PO₄ to increase the surface area. Also, there have been very a few reports on the synthesis of cathode materials by electrospinning method for Lithium ion batteries. The morphology and nanostructure of the obtained Li[Fe_{0.9}Mn_{0.1}]PO₄ nanofibers were characterized using scanning electron microscopy(SEM). X-ray diffraction(XRD) measurements were also carried

*E-mail: jt1234@ut.ac.kr

out in order to determine the structure of $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ nanofibers. Electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ were investigated with charge/discharge measurements, electrochemical impedance spectroscopy measurements(EIS).

Keywords : Lithium ion battery, $\text{Li}[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{PO}_4$, Electrospinning, Nano fiber, Cathode material

1. 서 론

Goodenough가 개발한¹⁾ 올리빈의 구조를 지니고 있는 LiFePO_4 는 상용화된 LiCoO_2 에 비교해 높은 열적 안정성, 낮은 가격과 뛰어난 수명을 가지고 있는 친환경적인 소재로 HEV(hybrid electric vehicle), EV(electric vehicle), 태양광 및 풍력 발전 등 신재생 에너지용 전력 저장장치와 같은 고안정성과 낮은 원료 값을 추구하는 중대형 시장에서의 이용이 기대되고 있다.²⁻⁴⁾

다른 양극활물질들에 비해 비교적 높은 이론용량(170 mAh/g)을 가지고 있지만, 낮은 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 산화·환원 전위 값으로 인해 낮은 작동 전압을 가지고 있고, 물질 자체가 낮은 이온 전도도를 가지고 있어 에너지 밀도가 낮아 상업적으로 사용되기엔 응용분야에 제한이 있다.⁵⁻⁷⁾ 위의 문제를 해결하기 위해 학계에서는 탄소의 코팅, 다른 전이금속의 도핑 및 미세구조의 나노화 등의 개선책을 내놓았으며, 또한 다른 전이금속을 이용한 올리빈계 양극활물질 LiMPO_4 (M = Mn, Co etc.)에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다.^{8-11,17,18)}

올리빈계 양극활물질 LiMPO_4 (M = Mn, Co etc.)은 사방정계 결정구조를 가지며, pnma 공간군에 속해 있다. LiMPO_4 (M = Mn, Co etc.)의 물질들에 관한 선행 연구들이 보고된 바가 있는데 코발트($2^{+}/3^{+}$ 작동전압 : 4.9V) 및 니켈($2^{+}/3^{+}$ 작동전압 : 5.1V) 등이 M 자리에 위치한 경우의 올리빈계 양극활물질의 경우, 높은 작동전압으로 인해 현재 상용화 되고 있는 전해액을 분해 시킨다는 큰 단점을 가지고 있다.¹²⁾ 또한 치환 될 전이 금속 이온의 이온반경이 철의 이온반경과 차이가 나지 않아야 구조적인 문제를 야기하지 않을 것이라고 판단 되는데, 기존 연구에서는 철과 이온반경이 비슷하고, 전해액 분해를 시키지 않는 범위 내에서 작동전압이 높은 금속인 망간으로 치환하여 양극활물질 $\text{Li}[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{PO}_4$ 를 합성하는 연구가 시행되고 있다.^{9,13)} 기존 $\text{Li}[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{PO}_4$ 의 연구에서 망간의 비율이 50% 이상을 넘지 않도록 합성 하는 것이 좋은 전기화학적 성능을 보인다고 보고하고 있는데, 이는 망간이 늘어남에 따라 Jahn-Teller distortion 효과에 의한 전기화학적 성능의 저하를 최소화 하기 위함이다. 또한 망간의 비율이 늘어날수록 상분리 현상이 일어날 확률이 높아지게 되고, 이는 계면 간 확산 거

리를 증가시켜 리튬 양이온의 확산에 어려움을 준다는 기존의 보고를 참고하여 고용체 형성을 하기 위해 망간의 비율을 최소화 하는 것이 바람직하다고 알려져 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 작동전압의 증가를 위해 망간을 치환 해도 철과 망간은 두 이온 모두 낮은 이온 전도도를 가지고 있다는 단점이 있기 때문에, 이를 개선하기 위해선 미세구조의 나노화가 매우 중요한 요소이다.

따라서 본 연구에서는 나노 섬유 형성을 위해 전기방사를 택하였다. 전기방사를 택한 이유는 전기방사 제조 메커니즘이 다른 방법들에 비해 간편하고, 비교적 쉽게 나노 섬유를 얻을 수 있기 때문이다. 전기방사는 원래 고분자에서 상용화 되고 있는 방법으로, 용액에 고전압을 가하면 표면장력에 의해 모세관 끝에서 방울(droplet)이 형성되고, 전압이 증가함에 따라 전하가 유체 표면에 유도되어 방울이 흐트러지게 한 뒤, 흐트러진 방울에 표면장력 이상의 전압을 걸어주어 단일 분출물이 분사되도록 하고 전기장 내에서 유체의 불안정성이 증대 되도록 하여 고분자 용액의 굽힘(bending)과 갈라짐(splitting)등이 발생하게 유도함으로써 나노화 되면서 집적판상에 섬유가 형성되는 원리이다.¹⁶⁻¹⁷⁾

본래 유기물의 나노 섬유 형성에 이용되는 방법으로, 무기물에 대한 전기방사의 선행연구가 많이 실시 되지 않은 상태이다. 리튬 이차전지용 음극 쪽의 물질은 선행연구가 어느 정도 시행되고 있으나¹⁸⁻¹⁹⁾, 양극활물질의 같은 경우에는 보고된 선행연구가 거의 없다. 따라서, 우리는 이번 연구를 통해 올리빈계 물질을 전기방사를 이용하여 얻음으로서 미세구조의 나노 섬유상 형성을 통해 이온 전도도를 높이고, 동시에 철을 일정량 망간으로 치환함으로써, 전기화학적 특성 향상에 초점을 맞추었다.

2. 실험방법

본 실험에서는 졸·겔법을 이용하여 전구체를 만든 후 전기방사를 통해 리튬 이차전지의 양극활물질 $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ 나노 섬유를 제조하였다. 원료물질은 LiNO_3 (Sigma-Aldrich, 99.5%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.5%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.5%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Sigma-Aldrich, 99.5%)를 사용하였고, 킬레이트 및 점도 조절을 위해

Table 1. Technical information of $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ electrode

Al 두께	코팅 두께	건조후 두께	압착률	압착후 두께	양극 밀도
15 μm	250 μm	47.33 μm	36%	30.5 μm	2.5998 mg/cm^3

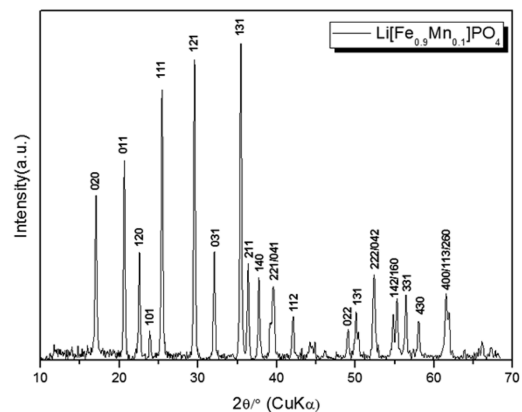
polyvinyl pyrrolidone(PVP)을 사용하였다. 원료물질을 화학양론적으로 측정하여 증류수/메탄올/질산이 일정한 비율로 혼합된 복합 용매에 용해시켜 수용액을 제조하였다. 제조된 수용액은 200~500 rpm으로 24시간 동안 교반하였고, 0.1~1.5 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 부근의 점도를 가지도록 조절하였다. 점성을 가지는 제조된 수용액을 전기방사용 모세주사관(Capillary)에 주입했다. 컬렉터(어댑터)로는 스테인리스(stainless) 합금을 사용하였으며, 적용전압은 15~28 kV의 범위로 하여 모세주사관에 인가하였다. 방사를 통해 얻은 나노 섬유를 12시간 동안 100°C로 건조한 뒤, 질소분위기에서 750°C로 10시간 동안 열처리를 시행하였다. 제조된 분말의 결정구조와 결정정확인을 위해 X-선 회절분석(X-Ray diffraction, Siemens D-5000)을 통해 확인하였다. 또한, 나노 섬유의 직경 및 형태는 시차주사현미경(scanning electron microscope, Quanta 400)을 사용하여 확인하였다.

전기화학적 특성 측정을 위한 전극을 제조하기 위하여 양극활물질 0.08 g의 시료와 도전제 역할을 하는 0.01 g의 super P black(MMM carbon Co.), 결합제 역할을 하는 poly vinyl difluoride(Aldrich)를 8:1:1의 중량 비(wt%)로 혼합하여 용매인 N,N-methyl-2-pyrrolidone 1 ml에 섞어 슬러리를 제조하였다. 준비된 슬러리를 마노 유발을 이용하여 균일하게 혼합한 후에 15 μm 두께를 가지는 알루미늄 호일 위에 닥터 블레이드(Dr. blade)를 이용하여 코팅을 하고 130°C에서 4시간 동안 건조하였다. 자세한 극판 상태에 관한 정보는 Table 1.에 표시하였다. 건조된 양극 극판을 프레스기를 이용하여 압착한 후 12시간 동안 130°C에서 건조했다. 셀 제작을 위해 음극으로는 리튬 금속을 사용하였으며, polypropylene을 분리막으로 사용하였다. 전해액은 ethylene carbonate/dimethyl carbonate (EC/DEC) 용매에 1M의 LiPF_6 가 용해 되어 있는 것을 사용하였다. 전기화학적 특성 측정을 위한 셀을 제조하였고 이는 아르곤 기체가 채워진 진공 글러브 박스 안에서 전지 제조 공정에 따라 제조하였다. 제조된 코인셀은 전기화학적 특성을 측정하기 위해 실온(25°C)에서 저항특성을 측정하고, 2.0~4.5 V까지 충방전기(WonAtech, IBC-3000)를 이용하여 용량이 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

전기방사로 합성된 $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ 의 X-선 회절 분석결과를 Fig 1.에 나타내었다. X-선 회절분석결과에서는 불순물상의 피크는 나타나지 않았으며, 올리빈 구조인 사방정계 구조를 띄며 공간군 pnmb 를 보였다. 격자 구조내의 변화를 알아 보기 위하여 격자 상수 값을 구하였고, 이는 Table 2.에 나타내었다. 각 축은 $a = 6.0203 \text{ \AA} (\pm 0.0004)$, $b = 10.3477 \text{ \AA} (\pm 0.0008)$, $c = 4.6979 \text{ \AA} (\pm 0.0007)$ 의 값을 나타내었으며, 격자 내부피 $V = 292.66 \text{ \AA}^3 (\pm 0.03)$ 를 나타냈다. 이전에 보고된 올리빈^[1]과 비교해 보았을 때, 각 축의 값과 격자 내부피가 증가 했음을 알 수 있었다. 이는 철의 원자반지름(0.75 Å)보다 망간의 원자반지름(0.81 Å)이 더 크기 때문에 각각의 축의 길이와 격자 내부피를 증가 시킨 것으로 판단된다.

Fig 2.는 $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ 의 열처리 후의 미세 구조를 나타낸 시차주사현미경 사진이다. 이를 통해 미세구조는 매우 균일하게 형성된 나노 섬유들이 매우 고르게 분포되어 있음을 확인하였다. 열처리를 통해 얻어진 나노 섬유는 100~600 nm의 직경을 가지는 것으로 보인다. 나노 섬유들이 끊어진 모습을 종종 보이기도 하는데, 이는 열처리 과정 중 에서 킬레이트제

**Fig. 1. XRD patterns of $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ nano-fibers.****Table 2. Lattice parameter of $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ nano-fibers**

Material	Crystal parameter			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$	6.0203 (± 0.0004)	10.3477 (± 0.0008)	4.6979 (± 0.0007)	292.66 (± 0.03)

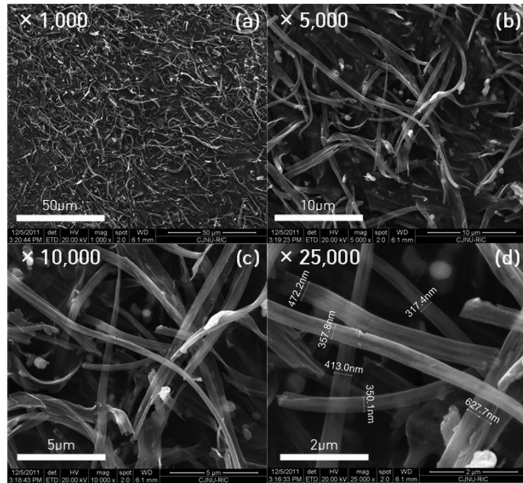


Fig. 2. SEM image of $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ nano-fibers. ; (a) $\times 1,000$, (b) $\times 5,000$, (c) $\times 10,000$, (d) $\times 25,000$.

(chelating agent) 및 점도 조절용으로 사용한 고분자가 고온에서 탄화됨으로 인해 미세구조를 형성하던 부분에서 빠져나감으로 인해 발생한 것으로 추측된다. 시차주사현미경 관측을 통해 미세구조가 나노 섬유상 형태로 형성됨을 확인하면서 이는 리튬 양이온의 확산거리가 감소함에 따라서, 좀 더 쉽게 리튬 양이온의 삽입과 탈리가 이루어져 이온 전도도 향상을 통한 전기화학적 성능의 개선이 기대된다.

전기방사를 이용해 만들어진 $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ 나노 섬유 양극활물질의 초기 충방전은 2.0~4.5 V 까지 0.05 C로 측정되었고, 해당 그래프는 Fig 3.에 나타내었다. 그래프에서는 두개의 평탄면이 나타났는데 3.5 V 에서 나타나는 평탄면은 철 양이온의 2^+ 에서 3^+ 로의 전이이며, 4.1 V에서 나타나는 평탄면은 망간 양이온의 2^+ 에서 3^+ 로의 전이를 나타낸다. 올리빈 구조의 순

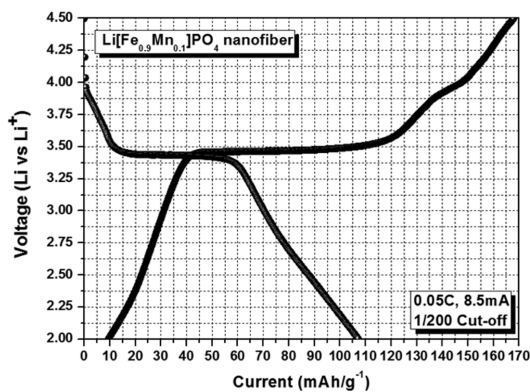


Fig. 3. Initial charge-discharge curve of $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ nano-fibers.

수한 LiFePO_4 의 작동전압은 3.4 V 에서 나타나야 하는데 그래프에서 보이는 것과 같이 철 $2^+/3^+$ 이온의 평탄면이 3.5 V로 증가했고, 망간 $2^+/3^+$ 이온의 평탄면은 3.9 V로 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 올리빈 구조인 LiFePO_4 의 철이 위치한 4c site에 망간이 치환되어 고용체를 이룸으로써 망간 양이온의 작동전압의 감소와 동시에 철 양이온의 작동전압이 증가한 것으로 보인다. 그래프에서는 충전 시에는 168 mAh/g의 용량을, 방전 시에는 107 mAh/g의 용량을 나타내었다. 이는 기존에 보고 되었던 탄소코팅이 되지 않은 LiFePO_4 의 용량 80 mAh/g(2.0~4.5 V, 0.05 C)³⁾에 비해 방전 용량이 증가함을 보인다. 이와 같은 결과값은 미세 구조가 나노 섬유로 형성됨에 의한 것으로 보이는데, 미세구조가 나노 섬유로 형성됨으로써 다른 방법으로 합성된 물질들에 비해 미세구조가 작아지면 표면적이 증가하게 되고, 표면적이 증가함에 따라 이온 전도도가 향상되어 방전 용량이 증가한 것으로 추측된다. 이는 이전에 보고된 바 없는 이례적인 결과이며, 순수한 올리빈계 물질을 전기방사법을 통해 얻음으로써 더 좋은 전기화학적 특성을 얻을 수 있다는 것을 알려주는 바이다. 용량의 증가는 보였지만, 이는 이론 방전 용량(170 mAh/g)의 57%에 그치는 쿨롱 효율을 나타낸다. 이것 역시 앞서 말한 기존의 물질들에 비해 높은 비표면적을 가지게 되기 때문에 표면에서 부반응이 일어난 것으로 판단된다. 또 다른 이유로는 전기 전도도의 문제로 보이는데, 이는 탄소코팅을 통한 추가적인 연구를 통한 개선이 필요할 것으로 보인다.

계면 간의 저항특성을 알아보기 위해서 실험한 저항 분석 그래프는 Fig 4.에 나타내었다. 그래프의 처음에 나타나는 반원형태의 그래프는 양극물질과 전해액 계면 사이에 관계된 저항특성을 나타내는 것이며, 반원의 뒤를 이어 나타나는 직선형태의 그래프는 바

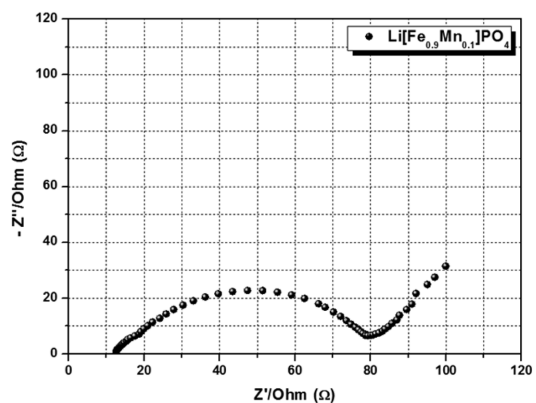


Fig. 4. Nyquist plot of $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ nano-fibers.

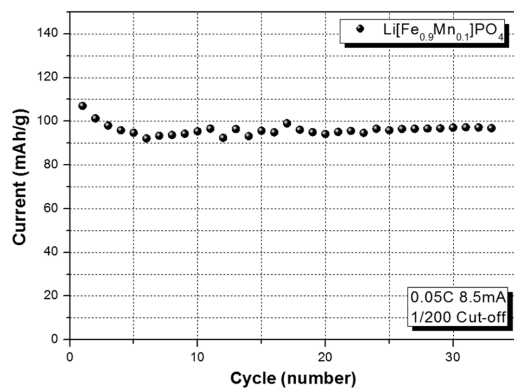


Fig. 5. Cycle retention of $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ nano-fibers.

버그 저항(Warburg impedance) 특성으로 리튬 양이온의 확산을 나타내는 것이다. 전기방사를 통해 얻어진 올리빈 구조의 $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ 양극활물질은 기존에 보고된 LiFePO_4 이 가지는 계면 사이의 저항 값인 $100\ \Omega$ (10 mHz~100 kHz)보다¹⁰⁾ 전해액 계면 사이 저항특성이 더 작은 수치인 $80\ \Omega$ (10 mHz~100 kHz)를 나타내어 계면간의 저항이 감소함을 확인할 수 있었다. 이 또한 앞에서 말했던 것과 같이 사이즈의 나노화에 의한 것으로 보이는데, 일반적으로 나노 물질은 저항이 높아지지만, 리튬 이차전지의 양극활물질에서는 접촉면적의 증가로 인해 계면간의 저항이 작게 나타났다. 계면 측정 이후에 관측되는 리튬 양이온의 확산 또한 무리 없이 진행되는 것을 확인하였다.

Fig 5에 보이는 그래프는 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 조건은 충방전그래프에 나타난 조건과 동일하게 진행되었으며, 30사이클까지 측정하였다. 그래프를 초기엔 방전 특성이 떨어지는 것으로 보이나, 5번째 이후 더 이상의 용량 감소가 나타나지 않았으며, 초기 용량 대비 30사이클 이후 용량은 88%의 보존율을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기방사법을 이용해 100~600 nm의 직경을 가지는 $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ 나노 섬유 양극활물질의 합성을 하고, 이를 이용해 만들어진 셀을 통해 미세구조의 관찰 및 전기화학적 실험을 시행하였다. 제조된 $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ 나노 섬유 양극활물질이 기존에 보고된 올리빈계 양극활물질에 비하여 향상된 방전 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 철 양이온을 망간 양이온으로 치환함으로 인해 작동전압이 3.4 V에서 3.5 V로 증가함을 알 수 있었다. 또한 방전 용량이 기존에 보고 되었던 탄소코팅이 되지 않은 LiFePO_4 의

용량 80 mAh/g(2.0~4.5 V, 0.05 C) 에 비해 방전 용량이 27 mAh/g(2.0~4.5 V, 0.05 C) 만큼 증가함을 보이는 것으로 나타났다. 전기방사로 합성된 양극활물질이 리튬 양이온의 확산거리를 감소 시켜줌으로써 전기화학적 특성을 향상 시킨 것을 확인할 수 있었다. 충전용량의 57%에 미치는 방전용량의 쿨롱 효율은 비표면적의 증가로 인한 것으로 보이며, 추가적으로 탄소코팅을 시행하는 연구가 필요할 것으로 보인다. 계면 저항은 표면적이 넓어진 나노 섬유로 미세구조를 형성함으로써 감소하는 것이 확인 되었고, 리튬 양이온의 확산에도 문제가 없는 것으로 확인되었다. 또한 사이클 특성에 있어서도 눈에 띄는 용량의 감소 없이 30사이클 후 88%의 용량 보존율을 보였다. 연구 결과는 이전에 보고된 적이 없는 새로운 결과이며, 이는 앞으로 올리빈계 양극활물질의 다양한 분야의 응용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 기본 연구과제 (2012-0003715) 및 지역혁신인력양성사업 (2011-005529) 의 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다.

참고문헌

1. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, 'Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries', *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
2. S. B. Lee, S. H. Cho, S. I. Park, W. J. Lee, and Y. S. Lee, 'Synthesis and Electrochemical Properties of LiFePO_4 Cathode Material obtained by Electrospinning Method', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **11**, 268 (2008).
3. Eiji Hosono, Yonggang Wang, Noriyuki Kida, Masaya Enomoto, Norimichi Kojima, Masashi Okubo, Hirofumi Matsuda, Yoshiyasu Saito, Tetsuichi Kudo, Itaru Honma, and Haoshen Zhou, 'Synthesis of Triaxial LiFePO_4 Nanowire with a VGCF Core Column and a Carbon Shell through the Electrospinning Method', *Appl. Mater.*, **2**, 212, (2010).
4. Chunwen Sun, Shreyas Rajasekhara, J. B. Goodenough, and Feng Zhou, 'Monodisperse Porous LiFePO_4 Microspheres for a High Power Li-Ion Battery Cathode', *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2132, (2011).
5. Yi-Chun Chena, Jin-Ming Chen, Chia-Haw Hsub, Jey-Jau Lee, Tsung-Chi Lin, Jien-Wei Yeha, Han. Shiha, 'Electrochemical and structural studies of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ as a cathode material for lithium ion batteries', *J. Power Sources*, **195**, 6867, (2010).
6. Christopher M. Burba, Roger Frech, 'Local structure in

- the Li-ion battery cathode material $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ for $0 < x \leq 1$ and $y = 0.0, 0.5$ and 1.0 ', *J. Power Sources*, **172**, 870, (2007).
7. Huihua Yi, Chenglin Hu, Haisheng Fang, Bin Yang, Yaochun Yao, Wenhui Ma, Yongnian Dai, 'Optimized electrochemical performance of $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$ for lithium ion batteries', *Electrochimica Acta*, **56**, 4052, (2011).
 8. J. Wolfenstine, J. Allen, ' $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ redox potential in LiNiPO_4 ', *J. Power Sources*, **142**, 389, (2005).
 9. Yi-Chun Chen, Jin-Ming Chen, Chia-Haw Hsu, Jyh-Fu Lee, Jien-Wei Yeh, Han C. Shih, 'In-situ synchrotron X-ray absorption studies of $\text{LiMn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$ as a cathode material for lithium ion batteries', *Solid State Ionics*, **180**, 1215, (2009).
 10. Jing Su, Bing-QingWei, Jie-PengRong, Wen-YanYin, Zhi-XiaYe, Xian-QingTian, Ling Ren, Min-Hua Cao, Chang-WenHu, 'A general solution-chemistry route to the synthesis LiMPO_4 (M = Mn, Fe, and Co) nanocrystals with [010] orientation for lithium ion batteries', *J. Solid State Chemistry*, **184**, 2909, (2011).
 11. Jiajun Chen, Jianming Bai, Haiyan Chen, and Jason Graet, 'In Situ Hydrothermal Synthesis of LiFePO_4 Studied by Synchrotron X-ray Diffraction', *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 1874, (2009).
 12. Natalia N. Bramnik, Kristian Nikolowski, Carsten Baetz, Kirill G. Bramnik, and Helmut Ehrenberg, 'Phase Transitions Occurring upon Lithium Insertion-Extraction of LiCoPO_4 ', *Chem. Mater.*, **19**, 909, (2007).
 13. Tsuyoshi Honma, Kenta Nagamine, Takayuki Komatsu, 'Fabrication of olivine-type $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ crystals via the glass-ceramic route and their lithium ion battery performance', *Ceramics International*, **36**, 1141, (2010).
 14. Daiwon Choi, Donghai Wang, In-Tae Bae, Jie Xiao, Zimin Nie, Wei Wang, Vilayanur V. Viswanathan, Yun Jung Lee, Ji-Guang Zhang, Gordon L. Graff, Zhenguo Yang, and Jun Liu, 'LiMnPO₄ Nanoplate Grown via Solid-State Reaction in Molten Hydrocarbon for Li-Ion Battery Cathode', *Nano Lett.*, **10**, 2799, (2010).
 15. Ursula Dettlaff-Weglikowska, Norio Sato, Jun Yoshida, and Siegmund Roth, 'Preparation and electrochemical characterization of LiMnPO_4 /single-walled carbon nanotube composites as cathode material for Li-ion battery', *Phys. Status Solidi B*, **246**, 2482, (2009).
 16. Ju-Young Park and In-Hwa Lee, 'Effect of solvents on the structure of Electrospun PVP fiber', *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 484, (2008).
 17. J. A. Gu, J. A. Ko, I. S. Kim, H. C. Kim, H. Y. Kim, and M. S. Khil, 'Effect of solvents on morphological and Mechanical properties of electrospun poly(vinyl acetate) nonwoven', *Textile science and Engineering*, **47**, (2010).
 18. T. H. Hwang, Y. M. Lee, B. S. Kong, J. S. Seo, and J. W. Choi, 'Electrospun CoreShell Fibers for Robust Silicon Nanoparticle-Based Lithium Ion Battery Anodes', *Nano Lett.*, **12**, 802, (2012).
 19. Rainer Ostermann, Dan Li, Yadong Yin, Jesse T. McCann, and You nan Xia, ' V_2O_5 Nanorods on TiO_2 Nanofibers: A New Class of Hierarchical Nanostructures Enabled by Electrospinning and Calcination', *Nano Lett.*, **6**, 1297, (2006).
 20. Benjamin H. Meekins and Prashant V. Kamat, 'Got TiO_2 Nanotubes? Lithium Ion Intercalation Can Boost Their Photoelectrochemical Performance', *American Chemical Society*, **3**, 3437, (2009).