

## KCl을 사용한 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 계 양극활물질의 잔류리튬 저감 및 전기화학특성 개선

유기원<sup>1</sup> · 신미라<sup>1</sup> · 신태명<sup>2</sup> · 홍대환<sup>3</sup> · 김홍경<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>한국교통대학교 나노화학소재공학과,

<sup>2</sup>한국교통대학교 항공기계설계학과,

<sup>3</sup>한국교통대학교 신소재공학과

(2016년 10월 21일 접수 : 2016년 12월 8일 채택)

## Improved Electrochemical Performance and Minimized Residual Li on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Active Material Using KCl

Gi-Won Yoo<sup>1</sup>, Mi-Ra Shin<sup>1</sup>, Tae-Myung Shin<sup>2</sup>, Tae-Wan Hong<sup>3</sup>, and Hong-kyeong Kim<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Nano-Polymer Science & Engineering, Korea National University  
of Transportation Chungju, Chungbuk 380-702, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Aeronautical and Mechanical Design, Korea National University  
of Transportation Chungju, Chungbuk 380-702, Republic of Korea

<sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, Korea National University  
of Transportation Chungju, Chungbuk 380-702, Republic of Korea

(Received October 21, 2016 : Accepted December 8, 2016)

### 초 록

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 의 전구체 물질에 KCl을 첨가함으로써, 리튬카보네이트( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )와 리튬수산화물(LiOH)의 양을 감소시켰을 때 전기화학특성에 어떤 영향을 주는지에 대한 연구를 진행하였다. KCl을 1 질량 %로 전구체에 첨가하여 800°C에서 열처리 한 샘플의 경우, 첨가하지 않은 재료와 대비하여 잔류하는 리튬카보네이트( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )는 8,464 ppm에서 1,639 ppm으로 리튬수산화물(LiOH)은 8,088 ppm에서 6,287 ppm으로 크게 감소하였다. XRD 분석결과 KCl의 첨가는 모상 구조에 영향을 주지 않았으며, 층상구조 결정성이 약간 개선되는 효과가 확인되었다. 또한, 전하전달 저항( $R_{ct}$ )은 255 Ω에서 KCl 첨가 시 99 Ω로 감소하였다. 초기 방전 용량은 171.04 mAh/g에서 182.73 mAh/g으로 증가하였으며 사이클 특성도 개선되었다. 특히, AFM 분석을 통하여 표면적이 50% 감소하는 것을 확인하였는데, 이는 잔류리튬의 산화반응으로 인한 열 때문일 것으로 해석되고, 전해질과의 부반응을 억제할 수 있는 장점이 있었다. 잔류리튬 제거를 위해 KCl을 첨가한 연구는, 아직까지 발표된 바가 없으며,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 계 양극활물질의 전기화학특성을 개선하는데 매우 효과적임을 본 연구를 통해 확인할 수 있었다.

**Abstract :** Using a precursor of  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  as a starting material, a surface-modified cathode material was obtained by coating with KCl, where the added KCl reduces residual Li compounds such as  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and LiOH, on the surface. The resulting electrochemical properties were investigated. The amounts of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and LiOH decreased from 8,464 ppm to 1,639 ppm and from 8,088 ppm to 6,287 ppm, respectively, with 1 wt% KCl added  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  that had

\*E-mail: kim0226@ut.ac.kr

been calcined at 800°C. X-ray diffraction results revealed that 1 wt% of KCl added  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  did not affect the parent structure but enhanced the development of hexagonal crystallites. Additionally, the charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) decreased dramatically from 225  $\Omega$  to 99  $\Omega$ , and the discharge capacity increased to 182.73 mAh/g. Using atomic force microscopy, we observed that the surface area decreased by half because of the exothermic heat released by the Li residues. The reduced surface area protects the cathode material from reacting with the electrolyte and hinders the development of a solid electrolyte interphase (SEI) film on the surface of the oxide particles. Finally, we found that the introduction of KCl into  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  is a very effective method of enhancing the electrochemical properties of this active material by reducing the residual Li. To the best of our knowledge, this report is the first to demonstrate this phenomenon.

**Keywords :** Cathode,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ , KCl, Residual lithium, Lithium-ion batteries

## 1. 서 론

리튬이온전지(LIBs)는 휴대용 전원기기에 사용되어 오다가 응용범위가 전기 자동차(electric vehicle, EV) 및 전력저장용 에너지 저장장치(energy storage system, ESS) 등으로 확대되면서 전지의 용량 및 부반응 억제 등에 대한 요구도 높아지고 있다.<sup>1-7)</sup>

현재 리튬이차전지용 양극으로 많이 사용되고 있는  $\text{LiCoO}_2$  와 비교하여 Ni 과량  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  은 높은 용량, 낮은 가격, 환경적으로 적은 독성으로 인하여 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>8-9)</sup> 그러나,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 은  $\text{LiOH}$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  같은 잔류리튬을 포함하고 있어, 4V 이상에서 산화반응 시  $\text{Li}_2\text{O}$ 와  $\text{CO}_2$  가스를 방출하여 초기 쿨롬효율과 사이클 특성이 저하되는 것으로 알려져 있다.<sup>10-11)</sup>

기존의  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 에 대한 연구는 전해질과의 부반응을 억제하여 사이클 특성을 개선하는 연구가 널리 진행되어 왔으나, 잔류리튬 제거를 위한 제조공정을 개선하고, 제조공정의 변화가 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대한 연구는 진행된 바가 많지 않다.<sup>12-15)</sup>

본 연구에서는 이와 같이 열처리 과정에서 잔류리튬을 최소화하기 위하여 KCl 원료를 사용하였다. KCl 은 잔류리튬과 반응성이 커서 소량의 사용만으로도 잔류리튬을 분해할 수 있을 열처리 과정 중에서 산화되어 기체로 기거되기 때문에 불순물도 생성되지 않을 것으로 기대할 수 있다.  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 를 제조하기 위한 원료(전구체)인  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 의 리튬염 혼합과정에 1 질량 %로의 KCl을 첨가하여 열처리를 진행하였으며, 이와 같이 제조된 활물질의 전기화학적 특성을 함께 비교하여 이러한 방법이 실제 공정에서 활용될 수 있는 조건을 확인하고자 하였다.

## 2. 실험

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 를 합성하기 위하여  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}$

$\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  (Ecopro) 전구체와  $\text{LiOH}$  (Aldrich) 를 사용하였으며, 잔류리튬을 제거하기 위해 KCl (Aldrich) 을 사용하였다. 합성은 20g 스케일로 진행하였으며, 전구체와 리튬염은 1:1 몰비로 혼합한 후 1 질량%의 KCl을 추가하여 합성하였다. 마노유발을 사용하여 2시간 혼합한 후에 전기로에서 열처리하였다. 열처리는 800°C의 공기 중에서 10시간 동안 진행하였으며 승온속도는 분당 5도로 고정하여 진행하였으며, 냉각 시는 자연냉각을 하였다.

소성 후 잔류리튬의 정확한 양을 결정하기 위하여, 에코프로에서 구비하고 있는 전위차 측정기(Auto Titrator)를 사용하여 ppm 단위로 측정하였다. 합성된 물질의 결정 구조와 결정성은 X-선 회절분석(X-Ray Diffraction, Siemens D-5000)을 통해 확인 하였고, SEM을 통하여 표면의 변화를 관찰 하였다. 표면적의 변화를 살펴보기 위하여 AFM (Atomic Force Microscope) 분석을 실시하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위해, 유발을 이용하여 양극활물질(Active material), 도전재(Super-P(MMM Carbon Co.)), 바인더(Binder(Polyvinyl difluoride (Aldrich)))를 80 wt% : 10 wt% : 10 wt% 로 NMP(N-Methyl-Pyrrolidone)용매를 사용하여 균일한 양극 슬러리를 제조하였다. 균일하게 제조된 양극 슬러리를 15  $\mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 호일 표면에 닥터 블레이드(Dr.blade)를 이용하여 25  $\mu\text{m}$ 두께로 코팅을 하고, 120°C에서 24시간 진공건조 하였다. 음극으로는 Li Metal을 사용하였고, 전해액은 1.0 M  $\text{LiPF}_6$ 가 함유된 Ethylene carbonate/Diethyl carbonate[EC/DEC, (30 wt% : 70 wt%)]을 사용하였다. Cell은 2032 유형의 Coin cell로 아르곤 기체로 채워진 진공 글러브 박스 안에서 전지 제조 공정에 따라 조립을 하였다. Cut Off 전압은 3.0~4.3 V까지 충/방전기(PNE Solution, PEPC0501)를 이용하여 용량 및 사이클을 측정하였다. Impedance는 Solartron사의 frequency response analyzer (Solartron1260 inconjunction

**Table 1. Titration results of residual lithium for bare and 1 wt% KCl coated LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>**

	Bare LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	1 wt% KCl coated LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>
LiOH(ppm)	8,088	6,287
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (ppm)	8,464	1,639

**Table 2. Lattice parameters for bare and 1 wt% KCl coated LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>**

	a	c	V <sup>3</sup>	(003)/(004)	R-factor
Bare	2.8638	14.1718	100.659	1.8276	0.4187
KCl 1 wt%	2.8611	14.7672	100.4331	1.7633	0.3865

with a Solatron 1287 electrochemical interface)을 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

공침법을 사용하여 제조한 Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> 전구체와 LiOH를 화학양론비로 혼합한 후 1 질량%의 KCl을 추가하여 열처리를 진행하였다. KCl을 첨가하지 않은 분말은 동일한 조건으로 열처리하여, 에코프로(주)에서 산 적정법을 이용한 자동 전위차 측정기로 정량적으로 측정하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 잔류리튬의 제거 과정은 밑에 두 가지 식으로 추론할 수 있는데, KCl이 잔류리튬 화합물의 결합을 제거하여, 리튬이 층간 구조로 삽입할 수 있도록 하는 역할을 할 것으로 예상할 수 있지만, 이에 대한 논리는 추후에 ICP 등의 분석을 통해 화학적, 구조적으로 입증하는 연구가 필요하다고 생각된다. 잔류리튬 적정 결과를 통해 (1~2) 반응이 발생하였으며, 특히 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 잔존량은 KCl을 첨가하지 않은 것에 1/4로 줄어드는 현저한 효과가 있는 것으로 확인되었다. 이를 통해 KCl을 첨가한 분말은 층방전 용량이 증가하고, 표면에 K<sub>2</sub>O 또는 KOH가 잔존할 것으로 예측된다.

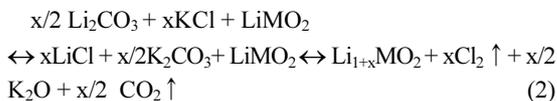
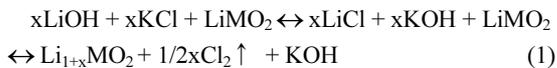
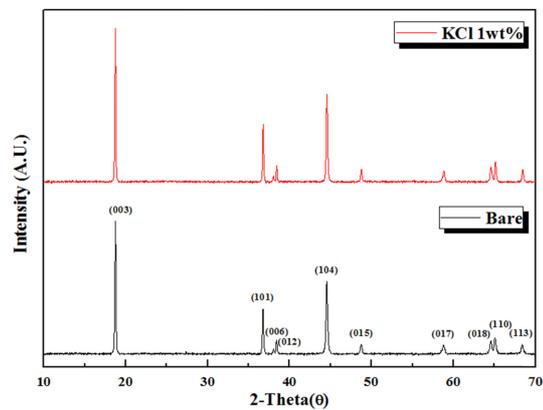


Fig. 1은 LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (순수물질)과 KCl을 첨가하여 800°C에서 하소한 양극활물질의 X-선 회절 분석결과를 보여주고 있다. 또한, 열처리 후 Cl 이온이 잔존하게 되면 X-선 회절분석에서 불순물상이 관찰되겠지만, 본 실험에서는 불순물상이 존재하지 않음을 확인하여 Cl 이온이 Cl<sub>2</sub>로 대부분 열처리 시 제거될 것이라 예상하였다. 그렇지만, Cl 이온이 양극 활

**Fig. 1. XRD patterns of the bare and 1 wt% KCl coated LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>.**

물질 표면에 존재하는지에 대한 결과는 이온-크로마토그래피 측정을 통하여 추후에 연구를 진행할 예정이다. α-NaFeO<sub>2</sub>(R-3m) 구조를 바탕으로 분석한 결과 균일한 상으로 합성 되었음을 확인하였다. K<sub>2</sub>O 또는 KOH는 검출이 안되었는데, 이는 XRD의 검출한계를 벗어날 정도로 소량이 존재하는 것으로 해석되었다. Table 2는 X-선 회절분석 결과를 통해 나타낸 격자상수 값이다. K는 Li에 비하여 이온반경이 크고 산소 층과의 결합력이 약하므로 c축은 증가하고 a축은 약간 감소하였다. (I<sub>(006)</sub>+I<sub>(102)</sub>)/I<sub>(101)</sub>의 강도 비로 계산되는 R-factor를 통해 육방정계 결정성을 비교할 수 있는데, KCl을 첨가하면 약간의 결정성이 향상되는 것으로 분석되었다. 이는 부가적인 KCl의 산화반응이 층상구조 결정성의 향상에 기여한다는 것으로 확인할 수 있다.

Fig. 2는 LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (순수물질)과 KCl을 첨가한 양극활물질의 미세구조를 주사현미경을 이용하여 관찰한 결과이다. KCl을 첨가하지 않을 경우에는 표면이 불방울이 번진 것 같은 불규칙한 형상을 나타내었고, KCl을 첨가하였을 때는 표면이 부드럽게 이어져 있는 1차입자의 형상이 관찰되었다. 이는 KCl의 첨가로 인한 산화반응을 통해 표면의 잔류리튬이

제거되는 반응이 나타났으며, 이 반응을 통해 표면이 부드럽게 처리된 1차입자가 형성되었다는 것으로 유추할 수 있다. 이를 더욱 자세히 살펴보기 위해 AFM 분석을 시행하였으며 이의 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

KCl 첨가 시 소재의 표면 거칠기가 약 절반으로 감소하였는데, 이는 표면적의 감소로 해석될 수 있다. 골이 깊고 불규칙한 형상에서 KCl의 부가적인 산화반응으로 굴곡이 매워진 형태로 변형이 되어서 표면적이 감소하게 된다. 표면적인 감소하게 되면 양극 활물질과 전해질의 반응면적이 작아지므로, 충·방전 시 부 반응이 억제되어 개선된 사이클 특성을 나타낼 수 있다고 보고되고 있으며, 본 연구에서 미세구조 분석을 통해 개선된 전기화학특성이 거의 개선되지 않을 것으로 봤을 때, 상온에서는 표면적이 감소함에 따라 전기화학 특성 개선에 영향을 주지는 않지만, 고온에서는 전기화학 특성 개선이 개선 될 것이라 예상된다.<sup>1-2)</sup>

Fig. 4은  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (순수물질)과 KCl을

첨가한 양극소재의 초기 충·방전 특성과 사이클 특성 결과이다. 초기 방전 용량이 순수물질에 KCl을 첨가했을 때 171.04 mAh/g에서 182.73 mAh/g으로 증가하였다. 이는 식 (1-2)로 예측된 것과 같이 잔류리튬 화합물에서 리튬이 격자구조상으로 이동하여 방전용량의 증가에 영향을 준 것으로 해석될 수 있다. 30회 사이클 효율은 93.8%에서 94.4%로 약 0.6% 소폭으로 증가하였다. 전기화학특성 결과를 종합하여 볼 때, KCl을 첨가할 경우 사이클 특성의 개선보다는 초기용량이 10% 증가하는 효과가 더 큰 것으로 확인할 수 있었다. 또한, 잔존하는 KOH 및  $\text{K}_2\text{O}$ 는 전기화학 특성이 감소하지 않고 개선 됐다는 것을 봤을 때, 전기화학적 성능에 악영향을 미치지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 임피던스 분석을 통해 순수물질과  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (순수물질)과 KCl을 첨가한 양극

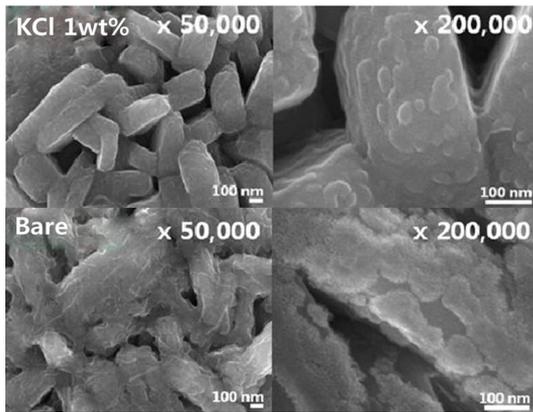


Fig. 2. SEM images of the bare and 1 wt% KCl coated  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ .

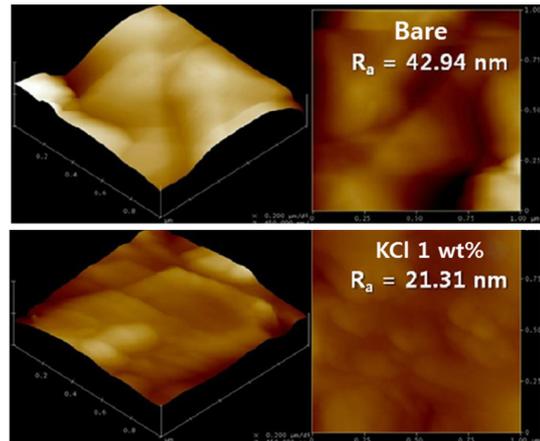


Fig. 3. AFM images of the bare and 1 wt% KCl coated  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ .

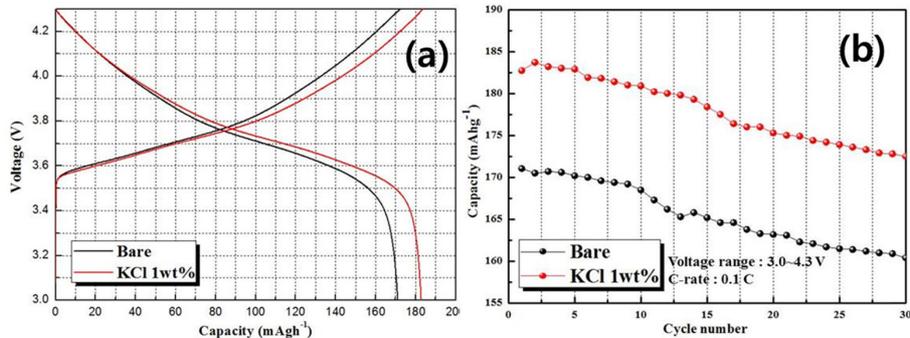


Fig. 4. (a) Initial charge & discharge curves and (b) cycle performance of bare and 1 wt% KCl coated  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  electrodes at a current density of 17 mA/g in a voltage range from 3.0 to 4.3 V.

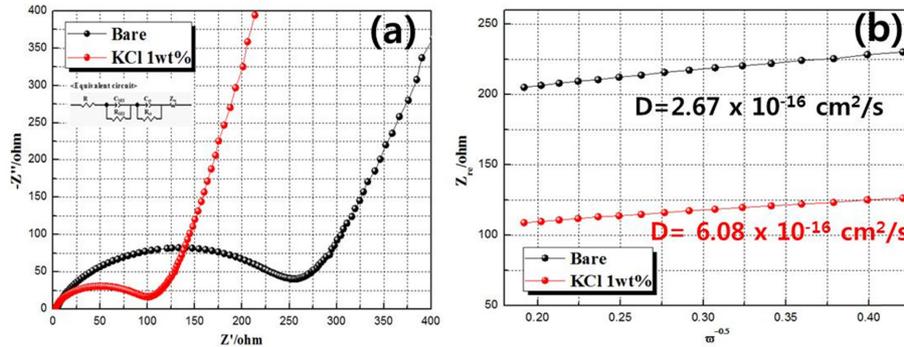


Fig. 5. (a) Nyquist plots and (b) Li diffusion coefficient of bare and 1 wt% KCl coated  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  electrodes.

소재의 전극 저항특성을 비교한 결과이다.  $R_{ct}$ 는 전극과 전해액 간의 전자 전하이동 저항을 나타낸다. 양극소재의 전하전달 저항( $R_{ct}$ )이  $255\ \Omega$ 에서 KCl 첨가 시  $99\ \Omega$ 로 감소하였다. 이는 표면의 잔류리튬 화합물을 KCl이 제거하여, 계면에서 리튬의 삽입/탈리 반응을 활성화 시키는 역할을 하고 있으며, 저항의 감소로 인해 출력 특성의 개선효과도 존재한다.<sup>16-17)</sup> 임피던스 측정 결과를 바탕으로 (3-4)식을 사용하여 Li의 확산 계수를 측정하였다. 순수양극소재는  $2.67 \times 10^{-16}\ \text{cm}^2/\text{s}$ 였으며, KCl을 첨가한 양극소재는  $6.08 \times 10^{-16}\ \text{cm}^2/\text{s}$ 로 약 2.2배 증가하였다. 이는 XRD 분석결과 KCl 첨가 시 층상 결정구조의 발달이 리튬이온의 이동에 도움이 된 것으로 해석할 수 있다.

$$Z_{re} = R_{ct} + R_s + \sigma\omega^{-0.5} \quad (3)$$

$$D_{Li} = 0.5 \left( \frac{RT}{AF^2\sigma_w C} \right)^2 \quad (4)$$

D = 확산계수, R = 기체상수, T = 절대온도, F = 패러데이 상수, A = 전극면적, C = 리튬이온의 몰농도 (moles  $\text{cm}^{-3}$ ).

#### 4. 결 론

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 의 전구체 물질에 KCl을 첨가함으로써, 리튬카보네이트( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )와 리튬수산화물(LiOH)의 양을 감소시켜 전기화학특성에 어떤 영향을 주는지에 대한 연구를 진행하였다. KCl을 1 질량 %로 전구체에 첨가하여  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리 한 샘플의 경우, 첨가하지 않은 재료와 대비하여 잔류하는 리튬카보네이트( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )는 8,464 ppm에서 1,639 ppm으로 리튬수산화물(LiOH)은 8,088 ppm에서 6,287 ppm으로 크

게 감소하였다. XRD 분석결과 KCl의 첨가는 모상구조에 영향을 주지 않았으며, 층상구조 결정성이 약간 개선되는 효과를 확인되었다. 또한, 전하전달 저항( $R_{ct}$ )은  $255\ \Omega$ 에서 KCl 첨가 시  $99\ \Omega$ 로 감소하였다. 초기 방전 용량은 171.04 mAh/g에서 182.73 mAh/g으로 증가하였으며 사이클 특성도 개선되었다. 특히, AFM 분석을 통하여 표면적이 50% 감소하는 것을 확인하였는데, 이는 잔류리튬의 산화반응으로 인한 열 때문일 것으로 해석되고, 전해질과의 부반응을 억제할 수 있는 장점이 있었다. 잔류리튬 제거를 위해 KCl을 첨가한 연구는, 아직까지 발표된 바가 없으며,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 계 양극활물질의 전기화학특성을 개선하는데 매우 효과적임을 본 연구를 통해 확인할 수 있었다.

i) KCl을 첨가하지 않은 재료와 대비하여 1 질량 % 첨가 시, 잔류하는 리튬카보네이트( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )는 8,464 ppm에서 1,639 ppm으로 리튬수산화물(LiOH)은 8,088 ppm에서 6,287 ppm으로 크게 감소하였다.

ii) 초기 방전 용량이 KCl을 첨가했을 때 171.04 mAh/g에서 182.73mAh/g으로 크게 증가하였다. 이는 잔류리튬 화합물이 분해가 되면서 리튬이 층상구조 화합물에 고용된 것으로 해석할 수 있다.

iii) 순수양극소재의 리튬확산계수는  $2.67 \times 10^{-16}\ \text{cm}^2/\text{s}$ 였으며, KCl을 1 질량 % 첨가 시  $6.08 \times 10^{-16}\ \text{cm}^2/\text{s}$ 로 약 2.2배 증가하였다. 또한, 전하전달 저항( $R_{ct}$ )이  $255\ \Omega$ 에서  $99\ \Omega$ 로 감소하였다. 이는 KCl을 첨가할 경우 셀의 저항을 낮추어 출력특성이 크게 향상된 효과를 기대할 수 있다.

#### Acknowledgments

본 연구는 에너지기술평가원(2015년)의 지원을 받아 수행하였습니다.

### References

1. G. K. Yoo, H.J. Jeon and J.T.Son, *J. Korean Electrochem. Soc.*, 16, 59-64 (2013).
2. S.B. Yang, G.W. Yoo, B.C. Jang and J.T.Son, *J. Korean Electrochem. Soc.*, 17, 149-155 (2014).
3. J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*. 414, 359 (2001).
4. K. Zaghib, M. Armand and M. Gauthier, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3135 (1998).
5. Y. Li, G.L. Pan, J.W. Liu and X.P. Gao, *J. Electrochem. Soc.*, 156, A495 (2009).
6. J. Lim, E. Choi, V. Mathew, D. Kim, D. Ahn, J. Gim, S. Kang and J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, 158, A275 (2011).
7. J. Kim and J. Cho, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10, A81 (2007).
8. J. Huang and Z. Jiang, *Electrochem. Solid State Lett.*, 11, A116 (2008).
9. L. Liu, K. Sun, N. Zhang, T. Yang, *J. Solid State Electrochem.* 13, 1381 (2009).
10. Z. Zhu, H. Yan, D. Zhang, W. Li, Q. Lu, *J. Power Sources*. 224, 13 (2013).
11. S.-W. Han, J.H. Ryu, J. Jeong, and D.-H. Yoon, *J. Alloys Compd.*, 570, 144 (2013).
12. J. Jang, H. Yoon, *Small*. 1, 1195 (2005).
13. S.M. Shang, X.M. Yang, X.M. Tao, *Polymer*. 50, 2815 (2009).
14. X.M. Yang, Z.X. Zhu, T.Y. Dai, Y. Lu, *Macromolecular Rapid Communications*. 26, 1736 (2005).
15. G.X. Wang, L. Yang, Y.Chen, J.Z. Wang, S. Bewlay, H.K. Liu, *Electrochimica Acta*. 50, 4649 (2005).
16. C. S. Kang, C. Kim and J. T. Son, "Synthesis of LiFePo<sub>4</sub> nano-fibers for cathode materials by electrospinning process", *J. KIEEME*, 13, s304 (2012).
17. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, second ed., John Wiley&Sons, New York, 2001.