

^7Li MAS NMR studies of $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and LiFePO_4 materials

Doug Young Han*, Nam Sin Park[†], Sang Hyuk Lee, Hak Man Lee and Chang Sam Kim

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-713, Korea

*Korea Basic Science Institute, Seoul 136-791, Korea

(Received November 15, 2010)

(Revised January 6, 2011)

(Accepted January 7, 2011)

Abstract ^7Li Magic Angle Spinning (MAS) NMR spectroscopy has been used to study the lithium local environments in $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and LiFePO_4 materials. The purpose of this study was to know the structure of the solid electrolyte interphase (SEI) in lithium ion cells composed of LiFePO_4 as cathode material. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and LiFePO_4 were prepared by a solid-state reaction. The ^7Li MAS NMR experiments were carried out at variable temperatures in order to observe the local structure changes at the temperatures in $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ system. The ^7Li MAS NMR spectra of in $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ indicate that the lithium local environments in $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ were not changed in the temperature range between 27°C and 97°C . Through this work, we confirmed that the small amount of $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, less than 5.0 wt% in LiFePO_4 could be clearly measured by the ^7Li MAS NMR spectroscopy at high spinning rate over than 11 kHz.

Key words $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, ^7Li MAS NMR, Solid electrolyte interphase, Lithium ion cells, LiFePO_4

LiFePO_4 와 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 ^7Li MAS NMR 특성 연구

한덕영*, 박남신[†], 이상혁, 이학만, 김창삼

한국과학기술연구원, 서울, 136-713

*한국기초과학지원연구원, 서울, 136-791

(2010년 11월 15일 접수)

(2011년 1월 6일 심사완료)

(2011년 1월 7일 게재확정)

요약 ^7Li Magic Angle Spinning(MAS) NMR Spectroscopy를 활용하여 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 와 LiFePO_4 물질에서 ^7Li 핵의 NMR 특성 및 화합물 분자내의 국부적 구조 연구를 수행하였다. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 와 LiFePO_4 물질 연구는 리튬이온전지에서 고체-전해질 경계상(SEI, solid-electrolyte interphase) 물질 연구를 위한 것이다. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 와 LiFePO_4 분말은 고상합성법으로 제조하였다. ^7Li MAS NMR 실험은 27°C 에서 97°C 의 영역에서 변온 실험을 수행하였으며 이는 주변 온도 변화 환경에서 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 물질 내의 Li 핵의 구조 변화를 관찰하기 위한 것이다. ^7Li MAS NMR 측정 결과 시료 온도가 27°C 에서 97°C 의 온도 분포 영역에서는 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 물질 내부의 Li 핵은 구조적으로 변화하지 않는 것이 확인되었다. 금번 실험을 통하여 LiFePO_4 분말에 5.0 wt% 이내로 포함되어있는 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 물질의 ^7Li MAS NMR 신호를 측정할 수 있는 측정 조건을 알았다.

1. 서론

최근 휴대용 전자기기들의 폭발적인 성능개선에 따른 대용량 전지의 급속한 수요확대, 그리고 친환경 자동차 연구분야에서 내연기관과 이차전지가 함께 사용되는 Hybrid 자동차 연구가 활성화 되면서 고출력의 이차전지 필요성이 급격히 요구되고 있다. 대용량 이차전지로서 1991년에

Sony에 의해서 상용화된 층상구조를 갖는 LiCoO_2 양극활물질을 적용한 리튬이온 이온전지가 큰 시장을 형성하고 있으나, Co물질의 고온 불안정성 및 높은 가격 문제점 때문에 새로운 양극활물질의 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. 이러한 상황에서 고출력이 요구되는 Hybrid 자동차용 리튬이온전지 연구로서 LiFePO_4 양극활물질의 연구가 큰 진전을 보이고 있다[3, 4].

올리빈 구조를 가지는 LiFePO_4 는 전자전도성이 10^{-9}S/cm 로 낮고, 결정 내에서 리튬이온이 [010] 한 방향으로만 이동하기 때문에 리튬이온의 이동 속도도 느리다고 알려져 있다. 그런데 리튬이온의 이동도는 활물질 표면

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-958-5486

Fax: +82-2-958-5479

E-mail: nspark2010@kist.re.kr

에 비정질 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 를 형성시키면 높아질 수 있다고 알려졌다으며, 그 결과 이차전지의 율특성과 수명이 크게 향상된다고 보고되었다[5]. 리튬이온이 이동하기 쉬워지는 이유는, 비정질 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 가 LiFePO_4 표면에서 리튬이온의 저장 창고 역할을 하면서 리튬이온의 출입구인 [010] 방향에 리튬이온을 원활하게 공급해 주기 때문이라 생각되고 있다. 또한 이 양극활물질은 온도 변화에 따라서 전기화학적 특성이 영향 받는데 이러한 변화는 활물질 결정의 팽창 수축의 영향도 있겠으나 그 보다는 활물질 표면층 또는 충방전 과정에서 생성된 SEI의 변화에 더 민감하게 영향 받았으리라 생각된다. 본 연구에서는 LiFePO_4 와 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 온도 변화에 따른 국부적 구조 전이 현상을 알아보기 위하여 ^7Li NMR 특성 연구를 수행하였다. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 온도를 상온에서 100°C 까지 변화시키면서 이때 국부적으로 변화되는 물질 내부의 ^7Li 의 구조변화 특성을 분석하였다. 이차전지의 전극반응에서 전극활물질 내부의 국소적 저항증가는 비정상적인 국부적 온도 상승을 유발하여 전지 수명을 급격히 저하 시키는 문제점을 가지고 있다. 또한 이러한 전극활물질의 국부적 온도 상승의 문제점은 이차전지의 안전성을 저하시키기 때문에 이를 억제하기 위한 많은 연구가 수행되고 있다. 따라서 NMR을 이용하여 온도변화에 따른 활물질과 표면 생성물의 구조분석이 가능하다면 향후 이차전지의 수명과 안전성 향상에 크게 기여할 것으로 예상된다.

^7Li MAS NMR 실험을 수행하기 위해서는 먼저 ^7Li 핵에 대한 각종 전기적, 자기적 성질에 대한 자료 조사가 필요하다[7-9]. ^7Li 은 핵 스핀 양자번호가 $3/2$ 로서 사중극 특성을 가지고 있어서 서로의 상호작용에 의하여 NMR 신호가 매우 넓게 분포하여 형성되고, 이것에 의해서 리튬 화합물의 구조 해석을 어렵게 할 수 있는 특성을 가지고 있다. 그리고, 리튬 화합물 중에 특히 LiFePO_4 또는 LiMnPO_4 등과 같은 올리빈 구조를 가지는 리튬이온 이차전지용 양극활물질들은 리튬원자 주변에 Fe, Mn 등과 같은 상자성 물질들이 존재하기 때문에 ^7Li 핵의 핵 자기 공명을 방해하는 문제점을 가지고 있다[10-12]. 따라서 이와 같은 LiFePO_4 또는 LiMnPO_4 물질에서 ^7Li 핵의 NMR 실험을 수행하기 위해서는 핵 자기 공명에 필요한 최적 조건을 찾아내야 한다.

2. 실험방법

고상법으로 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 가 LiFePO_4 표면을 코팅하고 있는 분말 합성은, 출발 물질들의 양을 조절하여 $\text{LiFe}_{0.9}\text{P}_{0.95}\text{O}_{4-\delta}$ 조성식을 갖도록 하면 식 (1)과 같이 0.9 mole의 LiFePO_4 와 0.025 mole $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 가 생성되면서 만들 수 있다[6].



본 실험에서는 상기 (1)식에서와 같이 합성한 LiFePO_4 와 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 혼합분말(이하, $\text{LiFe}_{0.9}\text{P}_{0.95}\text{O}_{4-\delta}$) 외에 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 를 5 wt%와 10 wt% 첨가한 혼합물을 제조하여 ^7Li MAS NMR 측정 실험을 수행하였다. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 합성은 Li_2CO_3 (Aldrich, 99.30%)와 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Aldrich, 99.27%) 분말을 ball mill로 24시간 동안 습식 혼합 후 건조하여, 전기로를 사용하여 공기중에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 400°C 에서 10시간 열처리하여 합성하였다. $\text{LiFe}_{0.9}\text{P}_{0.95}\text{O}_{4-\delta}$ 분말은, 0.5 mole의 Li_2CO_3 (Aldrich, 99.30%)와 0.9 mole의 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.3%) 그리고, 0.95 mole의 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 혼합하여 24시간 동안 ball mill로 습식 교반한 후에 전기로를 사용하여 Ar 분위기에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 350°C 에서 10시간 하소한 후에 다시 600°C 에서 10시간 열처리하여 합성하였다[13-15].

합성한 분말은 XRD(Model: MiniFlexII, Rigaku)를 사용하여 결정구조를 확인하였다. ^7Li MAS NMR 실험은 Varian사의 400 MHz Solid-state NMR Spectroscopy를 사용하였으며, probe는 4 mm 직경을 갖는 rotor sleeve를 사용하였다. 측정에 사용된 분말의 시료량은 시편당 약 60 mg 정도이었다. 전체적인 실험 순서는 다음과 같다. 고상법으로 제작된 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 분말을 사용하여 먼저 ^7Li MAS NMR 실험을 수행하였다. 실험을 수행하기 전에 먼저 기존 reference 시료로서 LiCl 을 사용하여 $\pi/2(90^\circ)$ pulse 설정 실험을 수행하여 $1 \mu\text{s}$ 의 조건을 얻었으며, 이를 통하여 ^7Li MAS NMR 기준조건을 설정하였다. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 분말에 대한 ^7Li MAS NMR 측정조건으로 pulse delay는 10 sec, $\pi/2$ pulse는 $1 \mu\text{s}$ 그리고, MAS speed는 5 kHz에서 15 kHz로 가변 회전시키며 최적의 회전 속도 조건을 분석하였다. 그리고 100 wt% $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 시편을 12 kHz로 회전시킨 상태에서 상온에서 97°C 까지 변화시키며 ^7Li MAS NMR 실험을 수행하였다. 그리고 $\text{LiFe}_{0.9}\text{P}_{0.95}\text{O}_{4-\delta}$ 분말에 상기와 같이 제작된 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 를 5 wt%와 10 wt% 첨가한 혼합분말에 대해서 순차적으로 최적의 ^7Li NMR 조건을 찾아보았다. 그리고 최적화된 조건에서 $\text{LiFe}_{0.9}\text{P}_{0.95}\text{O}_{4-\delta}$ 의 ^7Li NMR 분석을 수행하였다[16, 17].

3. 결과 및 고찰

올리빈 구조를 가지는 LiFePO_4 의 결정구조는 사방정계이며 공간군은 pmnb이다. 산소가 만드는 육방조밀 구조의 팔면체자리 50%를 Li와 Fe이 차지하고, 사면체자리의 1/8을 P가 차지한다. 리튬이온은 c축 방향으로 모서리를 공유하는 팔면체의 선형사슬로 되어 있으며

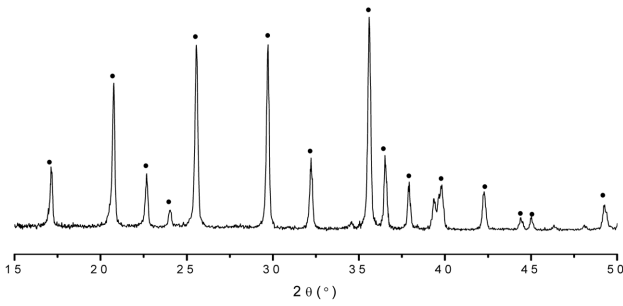


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the LiFe_{0.9}P_{0.95}O_{4-δ} (solid circles; LiFePO₄).

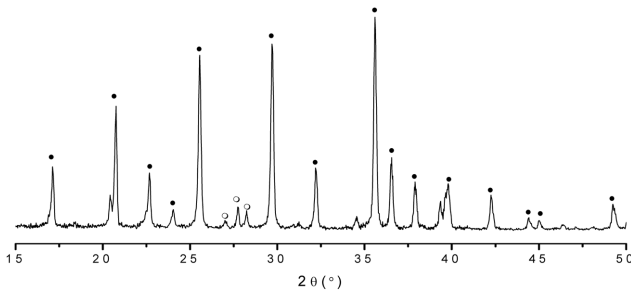


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the LiFe_{0.9}P_{0.95}O_{4-δ} with 10 wt% Li₄P₂O₇ (solid circles; LiFePO₄, open circles; Li₄P₂O₇).

FeO₆ 팔면체는 꼭지점을 공유하는 zigzag면을 이루고 있다. 그리고 각 Li 이온은 두 개의 Fe이온과 두 개의 PO₄ 사면체와 모서리를 공유한다. Fig. 1은 LiFe_{0.9}P_{0.95}O_{4-δ} 분말의 XRD패턴으로 LiFePO₄ peak만 나타나고 Li₄P₂O₇의 XRD peak가 관찰되지 않았다. 이는 LiFe_{0.9}P_{0.95}O₄에

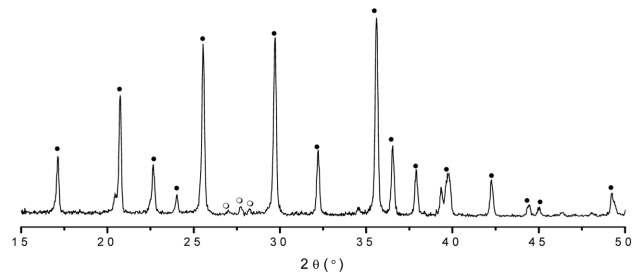


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the LiFe_{0.9}P_{0.95}O_{4-δ} with 5 wt% Li₄P₂O₇.

포함된 Li₄P₂O₇의 함량이 미량으로서, 측정에 사용된 XRD 장비의 측정 영역을 벗어나 있는 것으로 추정되었다. 그러나 LiFe_{0.9}P_{0.95}O_{4-δ}에 각각 10 wt%, 5 wt%의 Li₄P₂O₇이 포함된 시편의 경우는 Fig. 2와 Fig. 3에서 보여지는 바와 같이 2θ 값이 25°와 30° 사이에 3개의 XRD peak가 나타나, Li₄P₂O₇가 LiFePO₄에 포함되어있는 것을 확인할 수 있었다.

MAS(magic angle spinning) 속도를 변화시키면서 얻어낸 Li₄P₂O₇의 ⁷Li MAS NMR 신호들을 Fig. 4에 나타내었다. 모든 조건에서 Li₄P₂O₇ 시편의 ⁷Li MAS NMR 신호의 주 peak가 매우 선명하게 측정되었으나 5 kHz, 7 kHz, 9 kHz의 낮은 MAS 속도에서는 많은 spinning sideband가 형성되어 ⁷Li NMR 신호 해석에 어려움이 예상되었다. 그러나 MAS 속도가 11 kHz 이상에서부터는 비교적 적은 수의 spinning sideband가 형성되어 주변분자환경의 미세한 차이를 식별할 수 있는 수준의 신호를 얻을 수 있었다. Fig. 5는 Li₄P₂O₇ 시편의 온도를

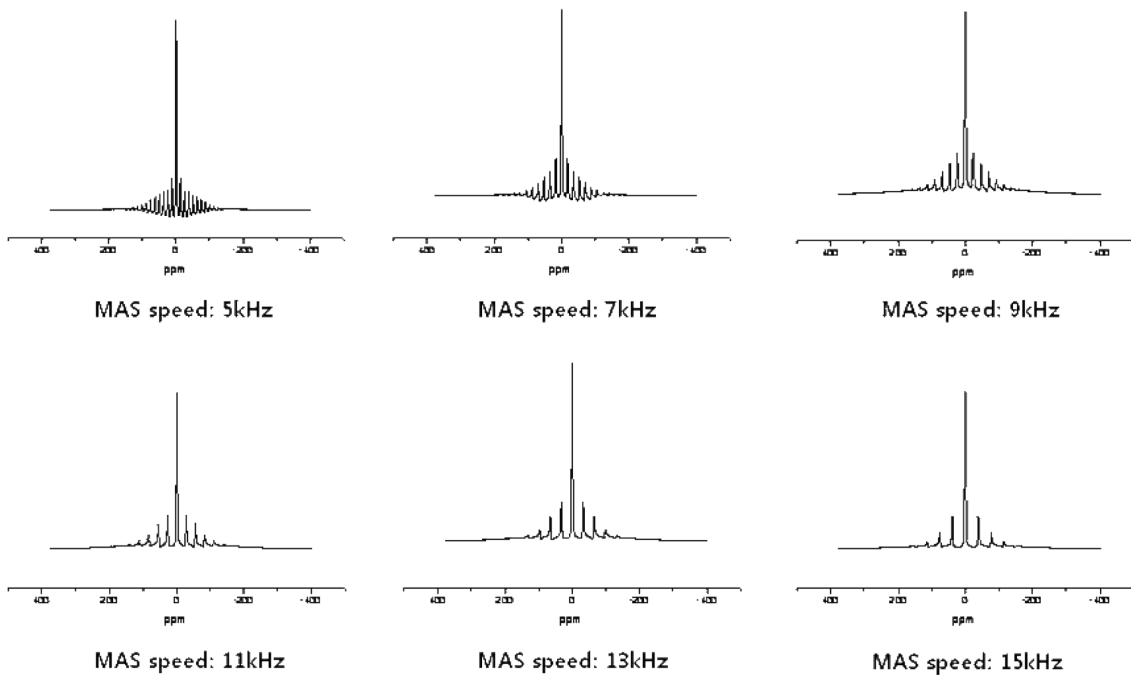


Fig. 4. The ⁷Li MAS NMR spectra of Li₄P₂O₇ at various magic angle spinning.

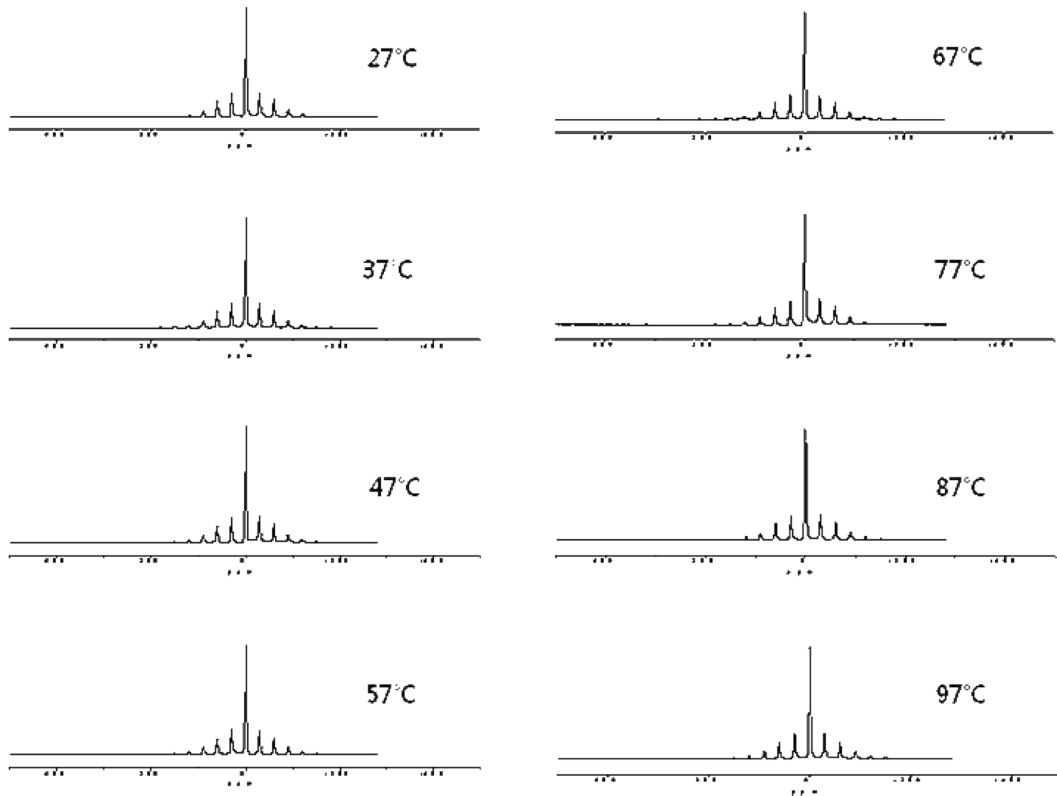


Fig. 5. The ${}^7\text{Li}$ MAS NMR spectra of $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ at various temperatures.

27°C에서 97°C까지 10°C 간격으로 승온 시키면서 ${}^7\text{Li}$ MAS NMR 측정을 수행한 결과를 보여주고 있다. 이때의 spin 속도는 12 kHz이었다. 신호 해석결과, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 시편의 ${}^7\text{Li}$ MAS NMR 신호의 주 peak는 전혀 변화가

일어나지 않은 것을 알았다. 이 결과에서 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 시편의 경우 주변 온도가 27°C에서 97°C까지 변화하는 조건에서는 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 시편 내부의 분자구조 변화가 전혀 일어나지 않아 매우 안정적인 화합물 상태를 유지하는 것을

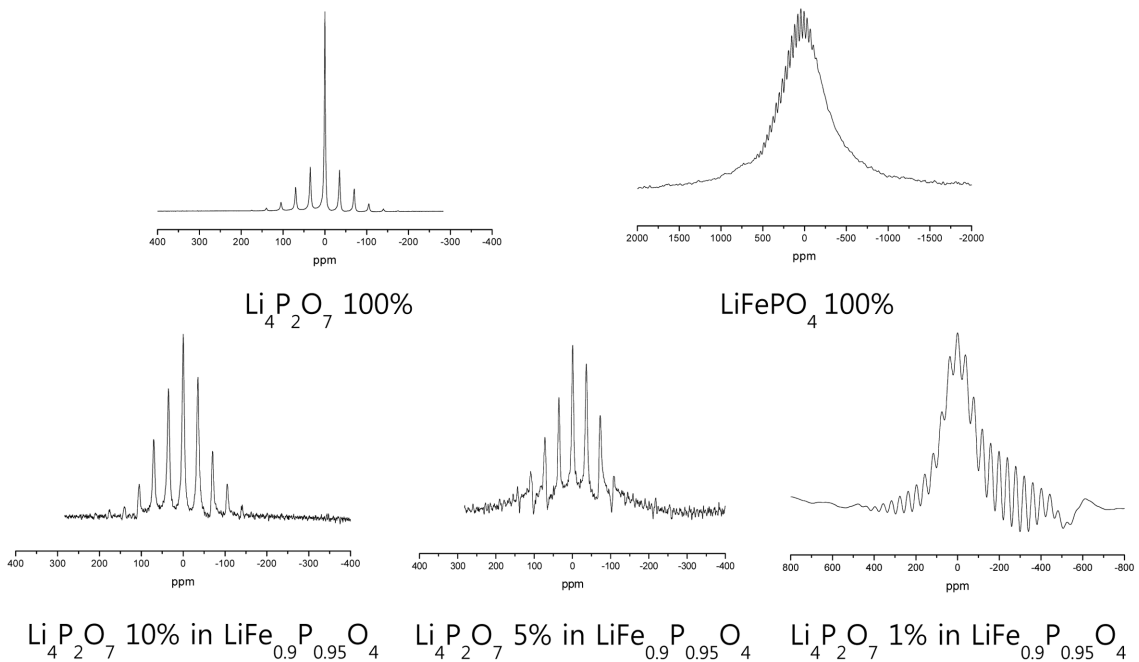


Fig. 6. The ${}^7\text{Li}$ MAS NMR spectra of $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0.9}\text{P}_{0.95}\text{O}_{4-\delta}$ and their mixtures.

확인할 수 있었다. 리튬이온전지의 동작 중에는 내부의 전극 및 전해질 그리고 분리막 및 SEI(solid-electrolyte interphase) 안에서 국부적인 저항 증가에 의해서 순간적으로 온도가 상승하여 때때로 폭발을 일으키는 현상이 발생되므로 이러한 현상을 억제시킬 수 있는 대책을 수립하여 폭발에 대한 안전성을 확보해야 한다. 따라서 전지내부에 형성된 물질들의 열적 안정성 확보가 재료선정에 있어서 하나의 중요한 인자가 되고 있으며, NMR이 이러한 물질의 온도 안정성을 분석하는 좋은 방법임을 알 수 있다.

Fig. 6은 LiFePO_4 와 $\text{LiFe}_{0.9}\text{P}_{0.95}\text{O}_{4-\delta}$ 그리고 5 wt%와 10 wt%의 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 가 포함된 분말의 spin 속도 12 kHz에서의 ^7Li MAS NMR 결과이다. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 ^7Li MAS NMR 신호가 명확하게 나오는 조건에서 LiFePO_4 의 ^7Li MAS NMR 신호를 얻으려 했으나, 나온 신호 폭이 약 1500 ppm 정도로 매우 넓어서 신호해석이 어려웠다. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 가 10 wt% 첨가된 분말에서는 spinning sideband가 있었으나 뚜렷하게 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 ^7Li MAS NMR 신호가 나왔다. 또한 5 wt%의 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 가 함유된 시료에서도 spinning sideband peak가 커지기는 하였으나 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 ^7Li MAS NMR 신호를 확인할 수 있었다. 한편, $\text{LiFe}_{0.9}\text{P}_{0.95}\text{O}_{4-\delta}$ 의 ^7Li MAS NMR은 LiFePO_4 와는 뚜렷하게 다른 신호를 보여주고 있었다. 그러나 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 에 의한 peak와 sideband를 확실하게 분리되지 않아 주 peak가 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 에 의한 peak인지 확실하지는 않았다. $\text{LiFe}_{0.9}\text{P}_{0.95}\text{O}_{4-\delta}$ 에 포함된 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 는 결정화되지 않고 비정질 상태로 LiFePO_4 표면을 수nm 두께로 얇게 덮고 있기 때문에[5], peak가 분리되지 않은 것으로도 생각되었다. 한가지 확실한 것은, XRD에서는 $\text{LiFe}_{0.9}\text{P}_{0.95}\text{O}_{4-\delta}$ 와 LiFePO_4 를 전혀 구별할 수 없었으나, NMR에서는 두 물질간의 차이를 확실하게 분석할 수 있었으며, 그 원인이 미량의 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 에 의한 것임을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 향후 미량의 제2물질을 함유했거나 코팅되어 있는 양극활물질과 음극활물질 및 그 표면의 SEI 연구에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

XRD에서는 확인할 수 없을 만큼의 미량의 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 가 포함된 LiFePO_4 분말에서 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 가 포함되었다는 것을 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 ^7Li MAS NMR 분석으로 확인할 수 있는 방법을 제시하였다. LiFePO_4 에 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 가 포함된 양이 5 wt% 이상인 경우는 뚜렷한 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 에 의한 ^7Li MAS NMR peak가 나왔으며, 이보다 적은 양이면서 비정질 상태인 경우도 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 ^7Li MAS NMR로 추정되는 peak가 관찰되었다. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 ^7Li MAS NMR 피크는

MAS 속도가 빨라짐에 따라서 spinning sideband와 구별이 쉽게 되었으며, 11 kHz 이상이면 뚜렷하게 구별할 수 있었다. 온도를 27°C에서 97°C로 변화시키면서 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 ^7Li MAS NMR을 분석한 결과 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 는 이 온도 구간에서 구조적으로 매우 안정한 것을 알았다.

참 고 문 헌

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy and J.B. Goodenough, "Phosphor-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries", *J. Electrochem. Soc.* 144(4) (1997) 1188.
- [2] M. Stanley Whittingham, "Lithium batteries and cathode materials", *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271.
- [3] A. Yamada, M. Hosoya, S. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K. Liu and Y. Nishi, "Olivine-type cathodes Achievements and problems", *Journal of Power Sources* 119-121 (2003) 232.
- [4] Clare P. Grey and Licolas Dupre, "NMR studies of cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries", *Chem. Rev.* 104 (2004) 4493.
- [5] B. Kang and G. Ceder, "Battery materials for ultrafast charging and discharging", *Nature* 458 (2009) 190.
- [6] K. Zaghib, J.B. Goodenough, A. Mauger and C. Julien, "Unsupported claims of ultrafast charging of LiFePO_4 Li-ion batteries", *Journal of Power Sources* 194 (2009) 1021.
- [7] D. Arcon, A. Zorko, R. Dominko and Z. Jaglicic, "A comparative study of magnetic properties of LiFePO_4 and LiMnPO_4 ", *J. Phys: Condens. Matter* 16 (2004) 5531.
- [8] Y.J. Lee, F. Wang and C.P. Grey, " ^6Li and ^7Li MAS NMR studies of lithium manganate cathode", *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 12601.
- [9] M.C. Tucker, M.M. Doeff, T.J. Richardson, R. Finones, J.A. Reimer and E.J. Carins, "Hyperfine fields at the Li site in LiFePO_4 -type olivine materials for lithium rechargeable batteries: A ^7Li MAS NMR and SQUID study", *Electrochemical and Solid-State Letters* 5 (2002) A95.
- [10] B.M. Meyer, N. Leifer, S. Sakamoto, S.G. Greenbaum and C.P. Grey, "High field multinuclear NMR investigation in lithium rechargeable batteries", *Electrochemical and Solid-State Letters* 8(3) (2005) A145.
- [11] C.P. Grey and S.G. Greenbaum, "Nuclear magnetic resonance studies of lithium-ion battery materials", *MRS Bulletin/August* (2002) 613.
- [12] Y. Wang, X. Guo, S. Greenbaum, J. Liu and K. Amine, "Solid electrolyte interphase formation on lithium-ion electrodes", *Electrochemical and Solid-State Letters* 4(6) (2006) A68.
- [13] C.V. Ramana, A. Ait-Salah, S. Utsunomiya, A. Mauger, F. Gendron and C.M. Julien, "Novel lithium iron pyrophosphate ($\text{LiFe}_{1.5}\text{P}_2\text{O}_7$) as a positive electrode for Li-ion batteries", *Chem. Mater.* 19 (2007) 5319.
- [14] C.M. Doherty, R.A. Caruso, B.M. Smarsly, P. Adelhelm and C.J. Drummond, "Hierarchically porous monolithic LiFePO_4 /carbon composite electrode materi-

- als for high power lithium ion batteries”, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5300.
- [15] G.R. Gardiner and M.S. Islam, “Anti-site defects and ion migration in the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ mixed-metal cathode materials”, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1242.
- [16] S. Hamelet, P. Gibot, M. Casas-Cabanas, D. Bonnin, C.P. Grey, J. Cabana, J. Leiriche, J.R. Carvajal, M. Courty, S. Levasseur, P. Carlach, M.V. Thournout, J. Tarascon and C. Masquelier, “The effects of moderate thermal treatments under air on LiFePO_4 -based nano powders”, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 3979.
- [17] L.J.M. Davis, I. Heinmaa and G.R. Goward, “Study of lithium dynamics in monoclinic $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ using ^6Li VT and 2D exchange MAS NMR spectroscopy”, *Chem. Mater.* 22 (2010) 769.