

하이브리드 커패시터의 열안정성 개선을 위한 LiFePO_4 복합양극 소재에 관한 연구

권태순* · 박지현* · 강석원***,† · 정락교* · 한상진***

*한국철도기술연구원

16105 경기도 의왕시 철도박물관로 176

**과학기술연합대학원대학교

34113 대전광역시 유성구 가정로 217

***비나텍주식회사

54853 전라북도 전주시 덕진구 운암로 15

(2016년 10월 20일 접수, 2016년 12월 30일 수정본 접수, 2017년 1월 9일 채택)

Study on LiFePO_4 Composite Cathode Materials to Enhance Thermal Stability of Hybrid Capacitor

Tae-Soon Kwon*, Ji-Hyun Park*, Seok-Won Kang***,†, Rag-Gyo Jeong* and Sang-Jin Han***

*Korea Railroad Research Institute, 176, Cheoldobangmulgwan-ro, Uiwang-si, Gyeonggi, 16105, Korea

**University of Science & Technology, 217, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34113, Korea

***VINA Technology Co., Ltd., 15, Unam-ro, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk, 54853, Korea

(Received 20 October 2016; Received in revised form 30 December 2016; accepted 9 January 2017)

요 약

고온에서 Mn 이온 용출에 의한 성능저하를 보이는 스피넬 결정구조의 LiMn_2O_4 양극 하이브리드 커패시터의 대안으로 열안정성이 높은 올리빈 결정구조의 LiFePO_4 기반 복합양극 소재의 적용가능성을 연구하였다. LiFePO_4 /활성탄 셀을 이용한 1.0~2.3 V의 충·방전을 통한 수명평가에서 상온(25 °C) 및 고온(60 °C) 조건 모두에서 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 음극(활성탄)의 저전압화에 따른 열화로 인한 용량저하 현상이 나타났다. 이의 해결을 위해 50:50 중량비율로 $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$, $\text{LiFePO}_4/\text{Activated carbon}$ 및 $\text{LiFePO}_4/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 복합양극을 제조하여 모노셀 충·방전 실험을 수행한 결과, 층상구조의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 를 사용한 전극이 안정적인 전압거동을 보였다. 또한, 2.3 V 및 80 °C에서 1,000시간 부하를 통한 고온 안정성 실험에서도 $\text{LiFePO}_4/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 복합양극이 상용 LiMn_2O_4 양극에 비해 약 2배 가량 높은 방전용량 유지율을 보였다.

Abstract – The application of composite cathode materials including LiFePO_4 (lithium iron phosphate) of olivine crystal structure, which has high thermal stability, were investigated as alternatives for hybrid battery-capacitors with a LiMn_2O_4 (spinel crystal structure) cathode, which exhibits decreased performance at high temperatures due to Mn-dissolution. However, these composite cathode materials have been shown to have a reduction in capacity by conducting life cycle experiments in which a LiFePO_4 /activated carbon cell was charged and discharged between 1.0 V and 2.3 V at two temperatures, 25 °C and 60 °C, which caused a degradation of the anode due to the lowered voltage in the anode. To avoid the degradation of the anode, composite cathodes of $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (50:50 wt%), $\text{LiFePO}_4/\text{activated carbon}$ (50:50 wt%) and $\text{LiFePO}_4/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (50:50 wt%) were prepared and the life cycle experiments were conducted on these cells. The composite cathode including $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ of layered crystal structure showed stable voltage behavior. The discharge capacity retention ratio of $\text{LiFePO}_4/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ was about twice as high as that of a $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cell at thermal stability experiment for a duration of 1,000 hours charged at 2.3 V and a temperature of 80 °C.

Key words: LiFePO_4 , Composite cathode, Hybrid capacitor, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, Thermal stability

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: swkang@krri.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

최근 들어 탄소배출량 규제 강화에 따라 CO₂ 배출량 중 약 20%의 비중을 차지하고 있는 교통분야에서 CO₂ 감축을 위해 전기구동차량의 연구개발 및 상용화가 지속적으로 확대되고 있다. 여기에 기존 대중교통수단을 대체하기 위해 전기자동차 외에 PRT (Personal rapid transit), GRT (Group rapid transit), 무가선타트 등이 전기구동신교통시스템으로 개발 또한 진행 중에 있다. 이런 전기구동차량의 성공적인 개발을 위해서는 경제성을 동반한 고성능 에너지저장 및 충전기술이 필요하나 기존의 이차전지는 성능, 가격, 사이즈, 일 충전 운행거리에 대한 제약으로 인해 산업 활성화에 많은 어려움이 있는 실정이다. 이에 자동차 제조사 및 관련 연구기관에서는 저비용, 고성능 및 고효율의 에너지저장-충전기술을 경쟁적으로 개발하고 있다. 전기구동차량용 에너지저장매체로 납축전지 및 리튬이온전지가 널리 상업화되어 사용 중이나, 높은 에너지밀도에 반해 낮은 출력특성과 1000회 정도의 충방전 제한으로 인해 2, 3년 사용 후 교체가 필요한 단점을 보이고 있다[1]. 이에 이차전지에 비해 높은 출력 및 충방전 횟수를 가진 커패시터가 대안으로 부각되고 있다. 현재 많이 사용되고 있는 전기이중층 커패시터(Electric Double Layer Capacitor, EDLC)는 활성탄과 같은 넓은 비표면적을 가진 전극 표면에서 전기이중층 전하의 흡·탈착을 이용하여 높은 출력 및 안정적인 충·방전 특성을 보이고 있다[2,3]. 그러나 EDLC의 에너지밀도가 약 5~10 Wh/L로 낮아 수송시스템에 적용을 위해서는 많은 수의 직렬 셀이 필요하여 이로 인해 에너지저장장치가 차지하는 공간의 크기가 커져 소형 교통수단 적용에는 한계가 있다. 이에 전기이중층 커패시터의 고효율 특성과 리튬이온전지의 높은 에너지밀도를 모두 구현 가능한 하이브리드 커패시터(Hybrid capacitor)가 차세대 에너지저장매체로서 높은 관심을 받고 있다[4-6]. 출력 및 에너지밀도 향상을 위해 여러 기술들이 적용되고 있으며, 그 중 양극을 리튬 2차전지용 산화물로 대체하는 방법이 많이 연구되고 있다[7-10]. 산화물계 양극소재 중 저렴한 가격 및 고효율 장점을 가진 LiMn₂O₄가 가장 많이 사용되고 있으나, 고온에서 Mn 이온의 용출로 인해 충·방전이 계속될수록 용량 및 수명이 저하되는 문제점이 있다[11]. 따라서 LiMn₂O₄의 대체물질에 관한 연구가 활발히 진행 중이며, 올리빈(olivine) 결정구조의 LiFePO₄가 열 및 화학적으로 안정하고 저가의 Fe 사용으로 경제적이면서도 약 170 mAh/g의 높은 방전용량을 가져 효율적인 대안이 될 수 있다[12]. 그러나 LiFePO₄의 평균전위가 스피넬(spinel) 결정구조의 LiMn₂O₄에 비해 낮아 음극(활성탄)의 저전압화로 전해질의 부반응(환원)이 발생할 가능성이 있다. 이에 본 연구에서는 높은 열안정성을 가진 올리빈 결정구조의 LiFePO₄를 기반으로 다른 구조(스피넬 및 층상형)의 양극소재(LiMn₂O₄, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 및 활성탄)와 간단한 물리적 혼합방식으로 복합양극소재를 제조하여 적용가능성을 살펴보았다.

2. 실험

양극 소재의 구조에 따른 영향을 보기 위해 스피넬(spinel) 구조의 LiMn₂O₄(>99%, Sigma-Aldrich), 올리빈(olivine) 구조의 LiFePO₄(>97%, Sigma-Aldrich) 및 층상구조의 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂[13]을 사용하였다. 양극전극 제조를 위해 결합제는 PVdF (Polyvinylidene fluoride) 13 wt% 농도의 NMP (N-Methylpyrrolidone, 99%, Sigma-Aldrich)를 도전

재로는 Super-P (Carbon black, Alfa Aesar)를 분산재로는 NMP를 사용하였다. 양극전극은 활물질과 탄소계 도전재 및 결합제의 비율을 92:4:4의 비율(wt%)로 혼합하여 슬러리를 만든 후, 집전체인 알루미늄 메쉬(두께 20 μm)에 도포 및 건조 후 프레스(Rohtec, MP-200, Korea)로 압착시켜 120 °C에서 16시간 진공건조한 후 60 μm 두께로 압착시켜 전극을 제조하였다.

각 소재의 전압특성을 확인하기 위해 기준전극을 Li로 하여 파우치형의 half cell을 구성하였으며, 1 M 농도의 LiPF₆ (lithium hexafluorophosphate, battery grade, Sigma-Aldrich) 및 TEABF₄ (tetraethylammonium tetrafluoroborate, 99%, Sigma-Aldrich) 혼합염을 사용한 PC (Propylene carbonate, 99.7%, Sigma-Aldrich) 전해액을 사용하여 1 mA 전류조건으로 충·방전(Maccor series 4000, USA)을 수행하였다. 양극소재별 충·방전에 따른 수명평가를 위해 음극을 활성탄으로 하여 파우치 타입의 full cell을 구성하였으며 전해질은 half cell과 동일한 전해액(PC/LiPF₆+TEABF₄)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 리튬산화물 양극소재의 특성분석

적용할 양극이 음극(활성탄)과 전압거동이 적절하게 조합되어야 하기 때문에 이를 살펴보기 위해 LiMn₂O₄, LiFePO₄ 및 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 각각을 대상으로 리튬이차전지용으로 half cell을 제조하여 방전곡선을 평가하였다. 그 결과 Fig. 1과 같이 스피넬 구조의 양극소재인 LiMn₂O₄는 약 4 V(vs Li/Li⁺), 층상형의 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂는 약 3.8 V(vs Li/Li⁺) 그리고 올리빈 구조의 LiFePO₄는 약 3.4 V(vs Li/Li⁺)의 평균 방전전압이 측정되었다. LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂는 LiMn₂O₄와 비슷한 수준의 방전전압을 보여 유사한 특성을 보일 것으로 예상되나 LiFePO₄는 LiMn₂O₄ 대비 방전전압이 약 0.6 V 낮아 음극(활성탄)의 전압영역이 기존 1.7~1.8 V(vs Li/Li⁺)보다 낮아져 전해질의 부반응(환원)으로 인한 전극열화 현상이 우려된다.

이에 LiFePO₄ 양극 적용에 따른 음극 저전압화의 영향을 확인하기 위해 음극을 활성탄, 기준전극을 Li로 하여 LiFePO₄를 대상으로 0~4 V 영역에서 3전극 실험을 수행하였다. 그 결과, Fig. 2에서 full cell이 약 1.0~2.3 V의 구간에서 전압이 선형으로 증가하는 커패시터 거동을 보임을 확인하였다. 그러나 Fig. 2에서 약 0.7 mAh 이상으로

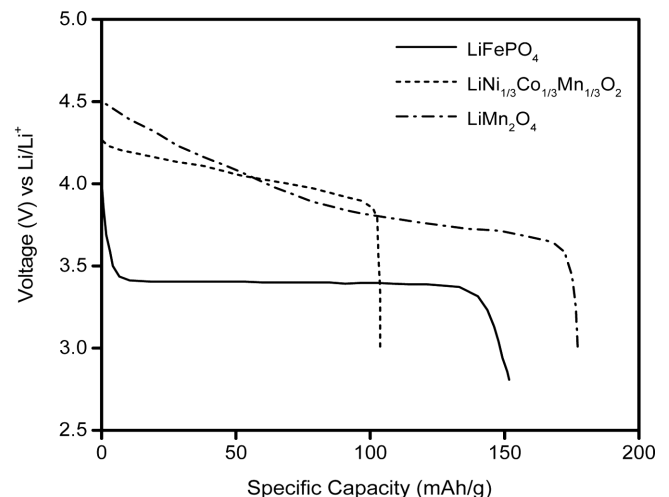


Fig. 1. Discharge curve of cathode materials.

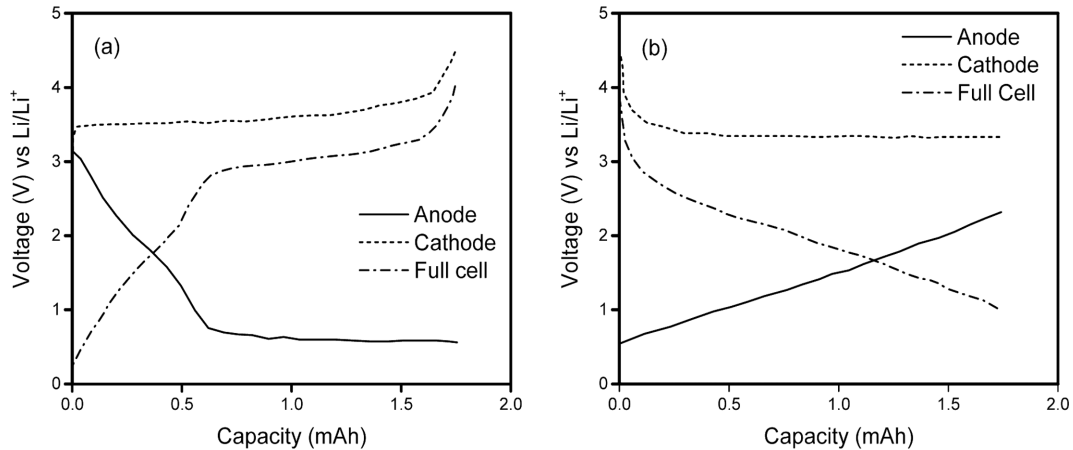


Fig. 2. 3-electrode test results of LiFePO₄ at charging (a) and discharging (b).

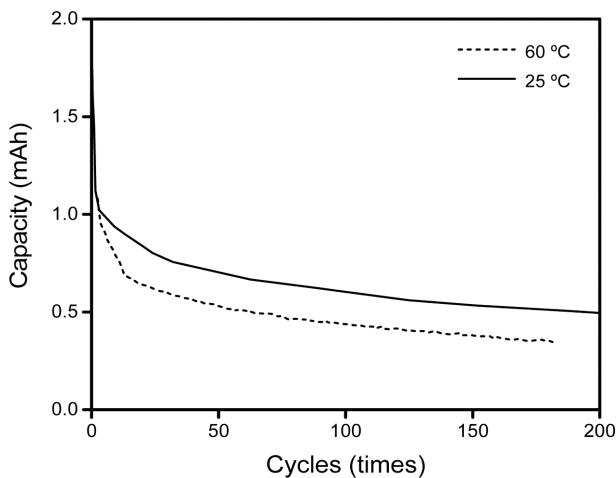


Fig. 3. Cyclic performance of LiFePO₄ cell at 25 °C and 60 °C.

충전 시, 음극 전압이 0.6~0.7 V (vs. Li/Li⁺)의 방전전압으로 급속히 낮아짐을 확인하였다. 이는 음극의 열화거동으로 인한 full cell의 용량저하로 사료된다.

LiFePO₄ 양극소재의 충·방전 반복에 따른 영향을 보기 위해 상온(25 °C) 및 고온(60 °C)에서 모노셀을 이용하여 충·방전(1.0~2.3 V) 실험을 수행하였다. 그 결과 상온(25 °C)과 고온(60 °C) 모두에서

충·방전이 진행에 따라 용량이 빠르게 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 고온(60 °C)에서 용량감소가 보다 빠르게 진행되었다(Fig. 3).

충·방전을 통한 수명평가에서 관측된 용량감소의 원인을 확인하기 위해 60 °C 조건에서 150회 이상의 충·방전으로 용량이 감소한 셀을 해체하여 LiFePO₄를 회수하고 이를 이용하여 리튬이차전지용 코인 half cell을 제작하여 상온수명 및 출력특성평가를 수행하였다. 그 결과 Fig. 4와 같이 140 mAhg⁻¹ 수준의 초기 방전용량을 유지하고 있었고 충·방전 전위특성 역시 수명평가 전 LiFePO₄와 유사한 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해서 볼 때 상온(25 °C) 및 고온(60 °C)에서 모노셀을 이용한 충·방전에서의 용량감소는 음극(활성탄)의 저전압화에 따른 열화로 판단된다.

3-2. 복합양극 소재의 적용

올리빈 결정구조의 LiFePO₄ 사용에 따른 음극(활성탄)의 저전압화 문제를 해결하고자 복합소재의 사용을 고려하였으며, 대상으로 올리빈 결정구조보다 전압특성이 높은 LiMn₂O₄(스피넬) 및 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(층상)과 기존 EDLC에 사용되는 활성탄을 선정하였다. 각 복합전극은 중량비로 LiFePO₄ 대비 50:50 혼합조건으로 제작하였으며 모노셀에서 1.0~2.3 V 전압조건으로 커패시터 특성을 확인하였다. 먼저 스피넬 결정구조의 LiMn₂O₄를 복합소재로 활용한 경우, Fig. 5와 같이 초기에는 올리빈 결정구조의 전압거동을 보이나 충·방전이 진

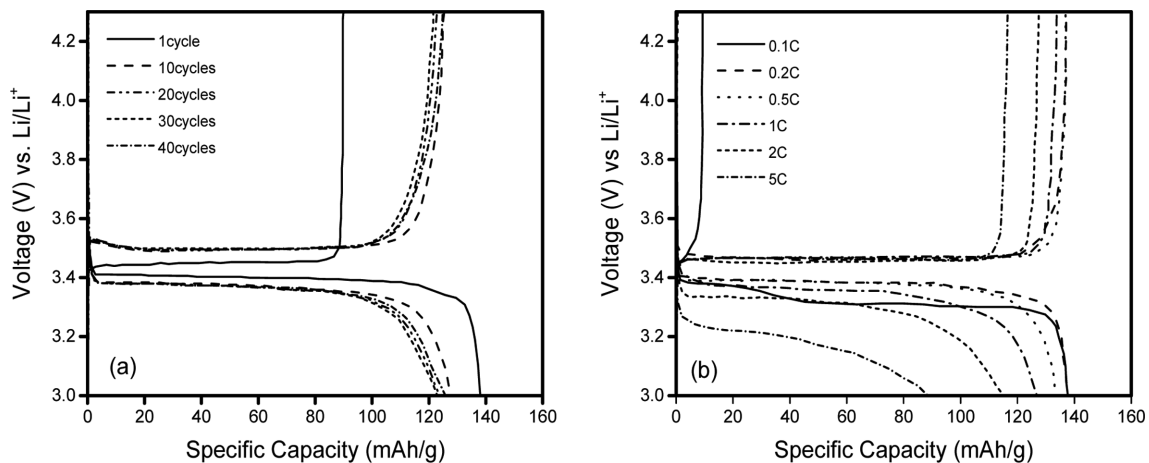


Fig. 4. Voltage profiles (a) and rate capacity curves (b) of LiFePO₄ after charging/discharging of over 150 cycles.

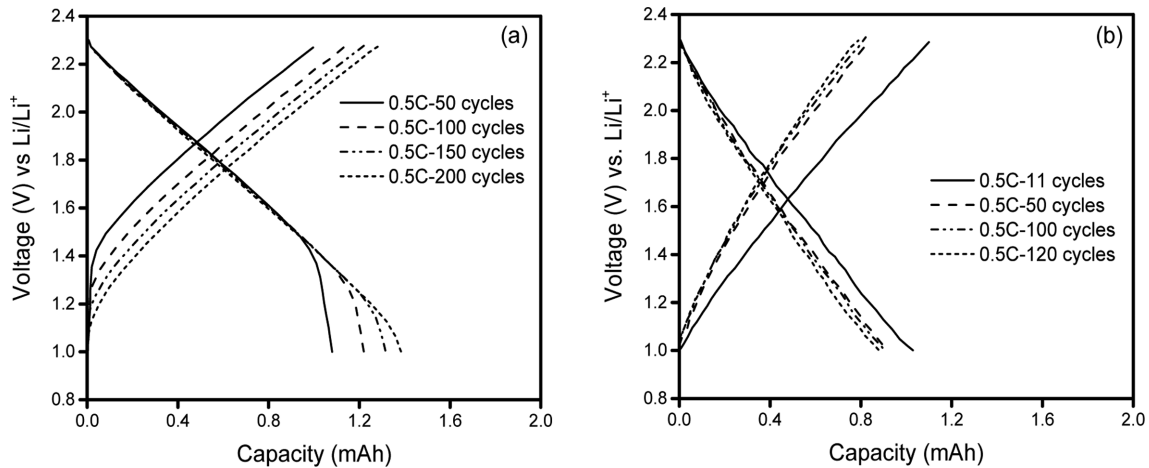


Fig. 5. Voltage profiles of full cell using composite (a) $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$, (b) $\text{LiFePO}_4/\text{activated carbon}$ cathode at the room temperature (25°C).

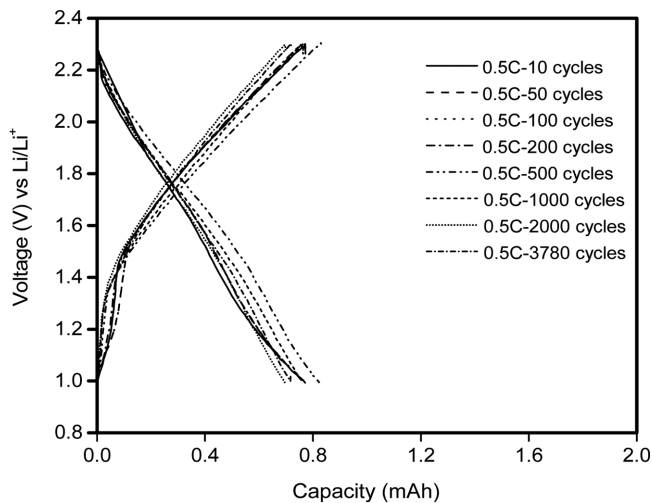


Fig. 6. Voltage profiles of full cell using composite ($\text{LiFePO}_4/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) cathode at the room temperature (25°C).

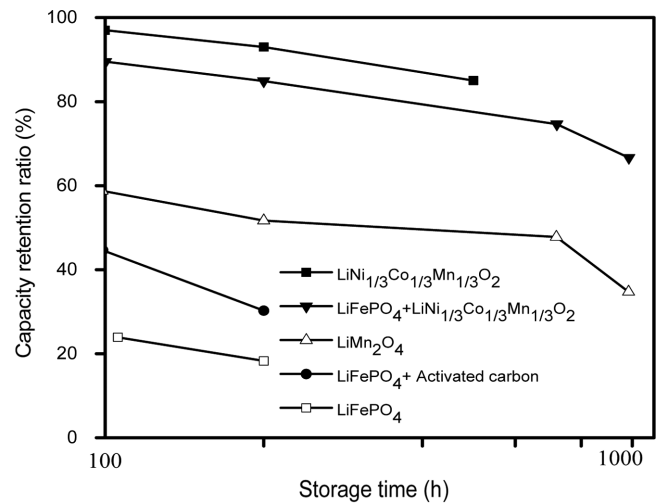


Fig. 7. Capacity retention ratio after up to 1,000 h storage at 80°C and 2.3 V.

행됨에 따라 스피넬 결정구조에 의한 전압거동으로 변경되는 것을 확인할 수 있었다. 활성탄을 사용한 복합양극의 경우, $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 복합양극에 비해 보다 선형적인 안정적인 커패시터 거동을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 활성탄을 양극의 일부로 사용함에 따라 $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 복합양극에 비해 낮은 용량을 보였다. 층상 결정구조의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 를 사용한 복합양극을 사용한 실험에서는 Fig. 6처럼 $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 복합양극에 비해 전반적으로 안정적인 전압거동을 보임을 확인하였다. 충·방전에 따른 수명평가에서도 약 3,500회 이상의 충·방전에도 초기용량의 85% 이상을 유지하는 것으로 나타나 기존 LiFePO_4 단독 양극조건에 비해 성능이 향상되었다. 따라서 층상구조의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 를 LiFePO_4 에 혼합하여 사용함으로써 음극(활성탄)의 저전압화에 따른 커패시터 용량저하 해결이 가능한 것으로 판단된다.

LiMn_2O_4 양극의 낮은 열안정성으로 인한 용량저하가 복합양극에서도 나타나는지를 확인하기 위해 안정적인 커패시터 거동을 보인 $\text{LiFePO}_4/\text{Activated carbon}$ 및 $\text{LiFePO}_4/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 복합전극을 대상으로 모노셀을 제작 후, 상온에서 2.3 V 충·방전 후 재충전 상태에서 전압을 지속적으로 인가하며 80°C 의 고온에서

1,000시간까지 방치 한 뒤 상온조건에서 방전되는 용량을 측정하였다. 복합소재 양극의 고온 안정성 개선 정도를 확인하기 위해 LiFePO_4 및 LiMn_2O_4 단독양극을 비교대상으로 동일조건에서 실험을 수행하였다. 먼저 Fig. 7과 같이 200시간까지 고온(80°C)방치 후 측정결과에서 LiFePO_4 단독양극(200시간 후 유지율 18%) 및 $\text{LiFePO}_4/\text{Activated carbon}$ (200시간 후 유지율 30%) 복합양극 모두 LiMn_2O_4 단독양극(200시간 후 유지율 52%)보다 낮은 30% 이하의 유지율을 보여 고온에 취약한 단점을 보였다. $\text{LiFePO}_4/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 복합양극은 1,000시간 이후 유지율이 약 67%로 LiMn_2O_4 단독양극(1,000시간 후 유지율 35%) 대비 높은 회복율을 보여 올리빈 및 층상 결정구조의 복합양극($\text{LiFePO}_4/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)을 적용하여 LiMn_2O_4 양극 커패시터의 낮은 열안정성을 상당부분 개선 가능함을 확인하였다.

4. 결 론

LiMn_2O_4 의 낮은 열안정성을 해결을 위해 올리빈 결정구조인 LiFePO_4 기반 복합양극의 주요특성을 연구하였다. $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$

이용한 half cell 실험에서 LiMn_2O_4 보다 낮은 약 3.4 V (vs Li/Li^+)의 평균 방전전압을 보여 LiFePO_4 단독양극 조건에서 음극(활성탄)의 저전압화로 인한 열화현상이 예상되었으며, LiFePO_4 양극의 3전극 실험과 모노셀($\text{LiFePO}_4/\text{activated carbon}$)을 이용한 상온(25 °C) 및 고온(60 °C) 충·방전실험에서 음극 열화거동(0.6~0.7 V (vs Li/Li^+) 구간)과 용량저하 현상이 나타났다. 음극의 저전압화 현상 해결을 위해 LiFePO_4 에 50:50 비율로 스피넬 결정구조의 LiMn_2O_4 , 층상 결정구조의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 및 활성탄을 혼합하여 복합양극을 제조하여 모노셀에서 충·방전을 진행하였다. 그 결과 층상구조의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 를 사용한 복합전극이 보다 안정적인 전압거동을 보임을 확인할 수 있었으며, 2.3 V 및 80 °C에서 1,000시간 부하방치 후 측정된 방전용량 유지율에서 올리빈·층상구조 복합양극($\text{LiFePO}_4/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)이 LiMn_2O_4 (약 35% 유지율) 대비 약 2배 높은 약 67%의 방전용량 유지율을 보여 LiFePO_4 기반 복합소재로 LiMn_2O_4 를 대체하여 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 논문은 한국철도기술연구원 주요사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Yu, G., Xie, X., Pan, L., Bao, Z. and Cui, Y., "Hybrid Nanostructured Materials for High-performance Electrochemical Capacitors," *Nano Energy*, **2**(2), 213-234(2013).
2. Lee, S. W., Park, D. K., Lee, J. K., Ju, J. B. and Sohn, T. W., "Discharge Capacitance of Electric Double Layer Capacitor with Electrodes Made of Carbon Nanotubes Directly Deposited on SUS304 Plates," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(3), 371-375(2001).
3. Sharma, P. and Bhatti, T.S., "A Review on Electrochemical Double-layer Capacitors," *Energy Conv. Manag.*, **51**, 2901-2912(2010).
4. Ko, H. S., Choi, J. E. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Hybrid Capacitor using Core-shell Structure of MCMB/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Composite," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(1), 52-57(2014).
5. Choi, J. E., Bae, G. Y., Yang, J. M. and Lee, J. D., "The Electrochemical Characteristics of Hybrid Capacitor Prepared by Chemical Activation of NaOH," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(3), 308-312(2013).
6. Yao, Y., McDowell, M. T., Ryu, I., Wu, H., Liu, N., Hu, L., Nix, W. D. and Cui, Y., "Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-ion Battery Anodes with Long Cycle Life," *Nano Lett.*, **11**(7), 2949-2954(2011).
7. Wang, Y. G., Lou, J. Y., Wu, W., Wang, C. X. and Wang, Y. Y., "Hybrid Aqueous Energy Storage Cells using Activated Carbon and Lithium-ion Intercalated Compounds:III. Capacity Fading Mechanism of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ at Different pH Electrolyte Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A228(2007).
8. Karthikeyan, K., Aravindan, V., Lee, S. B., Jang, I. C., Lim, H. H., Park, G. J., Yoshio, M. and Lee, Y. S., "A Novel Asymmetric Hybrid Supercapacitor Based on $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and Activated Carbon Electrodes," *J. Alloy. Compd.*, **504**(1), 224-227(2010).
9. Cericola, D., Novk, P., Wokaun, A. and Ktz, R., "Hybridization of Electrochemical Capacitors and Rechargeable Batteries: An Experimental Analysis of the Different Possible Approaches Utilizing Activated Carbon, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiMn_2O_4 ," *J. Power Sources*, **196**(23), 10305-10313(2011).
10. Jiang, J., Tan, G., Peng, S., Qian, D., Liu, J., Luo, D. and Liu, Y., "Electrochemical Performance of Carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a Cathode Material for Asymmetric Hybrid Capacitors," *Electrochim. Acta*, **107**, 59-65(2013).
11. Aravindan, V., Sundaramurthy, J., Kumar, P. S., Lee, Y. S., Ramakrishna S. and Madhavi, S., "Electrospun Nanofibers: A Prospective Electroactive Material for Constructing High Performance Li-ion Batteries," *Chem. Commun.*, **51**, 2225-2234(2015).
12. Kim, S., Kim, S., Kim, J., Kim, U., Hwang, H. and Cho, W., "Synthesis and Electrochemical Properties of LiFePO_4 by Citrate Process," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **22**(5), 728-734(2011).
13. Wang, J., Yao, X., Zhou, X. and Liu, Z., "Synthesis and Electrochemical Properties of Layered Lithium Transition Metal Oxides," *J. Mater. Chem.*, **21**, 2544-2549(2011).