

첨가제 없이 제작된 나노구조 코발트 산화물 리튬이온 배터리 전극의 전기 화학적 특성

김주윤, 박병남^a

홍익대학교 신소재공학과

Electrochemical Properties of Additive-Free Nanostructured Cobalt Oxide (CoO) Lithium Ion Battery Electrode

Juyun Kim and Byoungnam Park^a

Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, Seoul 04066, Korea

(Received March 26, 2018; Revised April 16, 2018; Accepted April 17, 2018)

Abstract: Transition metal oxide materials have attracted widespread attention as Li-ion battery electrode materials owing to their high theoretical capacity and good Li storage capability, in addition to various nanostructured materials. Here, we fabricated a CoO Li-ion battery in which Co nanoparticles (NPs) are deposited into a current collector through electrophoretic deposition (EPD) without binding and conductive agents, enabling us to focus on the intrinsic electrochemical properties of CoO during the conversion reaction. Through optimized Co NP synthesis and electrophoretic deposition (EPD), CoO Li-ion battery with 630 mAh/g was fabricated with high cycle stability, which can potentially be used as a test platform for a fundamental understanding of conversion reaction.

Keywords: Cobalt oxide, Nanoparticle, Electrophoretic deposition, Lithium-ion battery, Anode

1. 서 론

전기자동차 및 ESS (energy storage system)의 사용 환경 개선을 위해 배터리 전극의 전기화학적 성질 및 충/방전에 따르는 사이클 안정성에 대한 근본적 연구가 날로 확장되어 가고 있다 [1-4]. 전기자동차 배터리로 각광을 받고 있는 리튬 이온 배터리의 음극의 경우 흑연의 낮은 이론용량(372 mAh/g)을 개선하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다 [5-7]. 기존의 리튬 금속 전극을 음극으로 사용할 때 높은 이론 용량(3,860 mAh/g)의 장점이 있지만 리튬의 강한 반응성으로 전해질과의 반응

을 통해 충/방전마다 새로운 passivation film이 형성되어 리튬 음극이 소모되거나 표면에서 dendrite가 형성되어 리튬이 전해질로 떨어져 나와 양극과의 접촉이 일어나 배터리 성능 및 안정성 확보에 있어서 다양한 문제들이 보고되어 왔다 [8-10].

금속 리튬 및 흑연을 사용한 리튬이온 배터리의 음극 전극으로서의 한계를 극복하기 위해 실리콘을 포함하는 다양한 나노 구조의 혼합물로 이루어진 전극을 만들기 위한 다양한 시도들이 이루어져 왔다. 예를 들어 실리콘의 SiLi₄ 합금 형성을 통한 높은 이론 용량(4,200 mAh/g)은 많은 다양한 연구를 이끌어 왔지만 충/방전 시 400%에 달하는 부피 팽창은 사이클 안정성 확보에 큰 장애물이 되었다. 최근 black phosphorus의 경우 흑연과 유사한 구조를 통해 전기전도성이 뛰어나고 Li₃P 형성을 통한 높은 이론용량(2,596 mAh/g)을 바탕으로 새로운 음극대체재로 언급되고 있다. 이 역시

a. Corresponding author; metalpbn@gmail.com

Copyright ©2018 KIEEME. All rights reserved.
 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.

합금 형성 과정의 큰 부피 팽창이 일어나 사이클 안정성의 문제가 보고되고, 고온 고압에서의 합성을 통해 형성되어 재료의 비용이 높다는 문제를 가지고 있다 [11].

위에서 제기된 문제점들을 극복하는 데 있어서 전이금속 산화물 전극은 훌륭한 대안이 될 수 있다. 전이금속 산화물은 흑연에 비해 높은 이론적 용량(600~1,000 mAh/g)을 가지며 실리콘과 비교하여 현저히 낮은 부피 팽창률은 차세대 음극소재로서 다양한 연구를 이끌어 왔다 [1,3,4]. 또한 전이금속 산화물배터리의 전환반응을 이해하기 위한 다양한 연구가 진행되었다 [12,13]. 전환반응은 전이금속 산화물과 Li의 반응으로 인해 Li_2O 가 생성, 분해되는 반응을 말하며 전이금속 산화물 전극의 고속 충/방전 및 사이클 안정성을 결정하는 중요한 반응 메커니즘으로 결론지어져 왔다 [12,13].

전이금속을 통한 전환반응에서 Li_2O 상의 생성은 나노미터 크기의 전이금속의 생성을 수반하며 형성된 나노미터 크기의 전이금속을 통한 촉매 효과로 인해 Li_2O 상의 분해가 일어나며 사이클 안정성이 유지된다고 알려져 있다 [14]. 특히 Li_2O 상의 생성은 리튬이온 배터리의 충/방전 과정에서 사이클 안정성을 떨어뜨리는 것으로 나타난다. 전이금속 산화물의 경우 Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , CoO , NiO , FeO 등의 많은 물질들 중에서 CoO 와 Co_3O_4 는 전환반응을 통해 높은 용량과 안정적인 사이클 성능을 가지고 있다. 코발트 산화물인 CoO (715 mAh/g)와 Co_3O_4 (890 mAh/g) 중에서도 특히 Co_3O_4 에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. Co_3O_4 는 8개의 Li와 반응하여 CoO 보다 높은 이론용량을 나타내고 Co^{3+} 와 Co^{2+} 이온으로 이루어져 있음에도 사이클 안정성이 뛰어나 전이금속에 의한 전환반응의 특성을 잘 나타내어 전이금속 산화물에서 일어나는 전환반응에 대해 이해하기 위한 좋은 물질이다 [12,14,15].

코발트 산화물 배터리에 있어 활물질의 체적 변화에 의한 분쇄나 전이금속과 Li_2O 사이에 결합은 사이클 안정성의 중요 요소이다. 이를 개선하기 위해 나노 구조로 이루어진 코발트 산화물에 대한 연구는 현재 진행 중이다. 코발트 산화물의 배터리 전극으로서의 전기화학적 성질을 체계적으로 이해하기 위하여 본 실험에서는 일련의 산화반응을 통한 Co_3O_4 생성의 이전 단계인 CoO 전극의 성질을 확인하기 위해 전기영동 증착법을 사용하였다. 전기영동 증착법은 콜로이드 용액 안의 표면에 전하를 띤 입자들이 강한 전기장에 의해 기판에 끌려가며 증착되는 방법으로 증착 시간이 짧고, 조밀한 막을 형성하며, 다양한 형태의 기판에서도 사용될 수 있다는 장점을 가져 세라믹 후막, 센서, 초전도

체, 이차 전지 등 넓은 분야에서 사용되고 있다 [16]. 전기영동 증착을 이용한 배터리 전극 연구는 도전재와 결합재를 사용하는 슬러리 방식과 달리 첨가제를 사용하지 않아 활물질의 전기화학적 반응의 결과가 그대로 용량 및 사이클 안정성으로 나타난다. 이러한 이점을 통해 활물질에 대한 보다 근본적인 전기화학적인 연구가 가능하다. 또한 첨가제 사용으로 인해 발생하는 첨가제/활물질 계면의 효과를 배제함으로써 활물질의 고유한 성질을 추출할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 콜로이드 코발트 나노 입자의 전기영동 증착을 이용하여 코발트 필름 형성 후 산화를 통해 CoO NPs로 이루어진 배터리 전극을 제작하였다. 첨가제가 사용되지 않는 CoO NPs 전극의 전기화학적 분석을 통해 CoO NPs 전극이 가지는 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 ϵ -Co NPs 합성

ϵ -Co NPs 합성은 그림 1과 같이 진행하였다. 3구 플라스크에 trioctylphosphine oxide (Sigma Aldrich, 90%) 0.1 g과 oleic acid (Sigma Aldrich, 90%) 0.12 mL와 1, 2-dichlorobenzene (Sigma Aldrich, 99%) 12 mL를 혼합하고, 80°C 에서 N_2 분위기로 퍼징 하여 준비한다 [17]. 준비된 용액을 180°C 까지 가열하고 1, 2-dichlorobenzene 4 mL에 cobalt carbonyl (Sigma Aldrich, $\geq 90\%$) 0.52 g을 혼합한 용액을 빠르게 주입한다. 10분 동안 반응을 진행한 후 수조에 얼음물을 담아 식혀 준다. 반응이 완료된 용액은 에탄올을 첨가해 원심분리기를 이용하여 미반응물을 제거한다. 총 2번 에탄올을 이용해 세척한 후 최종 용매를 헥산으로 분산하여 ϵ -Co NPs 용액을 준비한다.

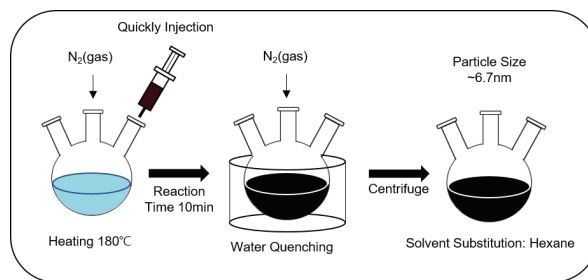


Fig. 1. Schematic diagram of the ϵ -Co NPs synthesis method.

2.2 전기영동 증착을 이용한 필름 형성

전기영동 증착방법을 이용하여 ϵ -Co NPs 필름을 증착하였다 [18]. 그림 2(a)와 같이 두 개의 스테인리스 스틸 판을 2 mm 간격으로 분리한 후 (-)극에 Cu 전극을 부착하여 준비한다. ϵ -Co NPs 용액을 비커에 담은 후 준비된 스테인리스 스틸 판을 담가 500 V에서 증착을 진행한다. 증착량은 용액의 농도와 증착 시간에 따라 증가하며 1분 동안 진행하여 지름 15 mm Cu 전극에 1.0 mg이 증착되었다. Cu 전극 위에 ϵ -Co NPs 필름을 증착한 후 노에서 200°C까지 5°C/min의 속도로 가열하고 200°C에서 10분간 유지하여 CoO NPs를 형성하였다. 그림 3(a)와 (b)는 각각 구리 호일 위에 증착된 Co NPs와 산화된 CoO NPs의 SEM (scanning electron microscope) 이미지를 보여 준다. 그림 3(a)를 통해 전기영동 증착법으로 증착된 ϵ -Co NPs이 서로 조밀하게 밀착되어 있으며 나노입자로 이루어져 있음이 확인된다. 또한 그림 3(b)를 통해 상변화에 따른 부피 변화 후에도 CoO NPs이 조밀하게 밀착되어 필름을 형성하는 것을 보여 준다.

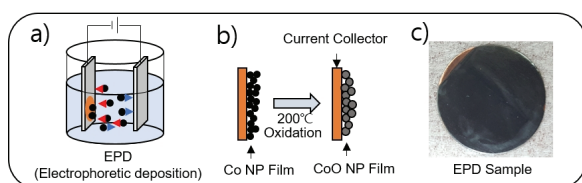


Fig. 2. Formation of a CoO NP film. Schematics for (a) electrophoretic deposition and (b) Co oxidation. Co NP film on the current collector is shown in (c).

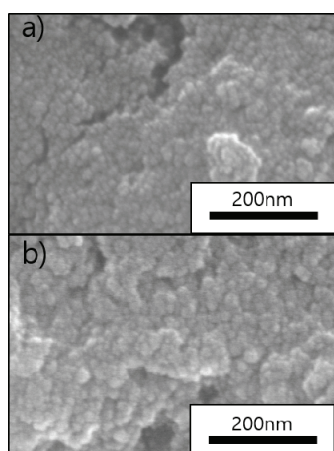


Fig. 3. SEM image of electrode deposited by electrophoretic deposition (a) ϵ -Co NPs and (b) CoO NPs.

2.3 특성 분석

상변화의 경우 합성된 ϵ -Co NPs 용액을 유리 기판에 떨어뜨려 코팅된 필름을 이용하여 진행되었다. 위와 같은 조건으로 산화되기 전과 후의 필름을 사용하여 XRD (X-ray diffraction)를 이용해 분석하였다. XRD는 Rigaku의 Ultima 4모델을 이용하여 Cu $K_{\alpha 1}$ (1.5405 Å)에서 측정되었다.

전기화학적 특성을 분석하기 위해 coin cell (CR2032)를 이용하여 배터리를 제작하였다. 배터리 제작은 Ar 가스로 충전된 글러브 박스 안에서 진행되었고 음극에 Li 금속을 사용하고 양극에 전기영동 증착으로 제작된 CoO NPs 전극을 배치하는 반쪽 전기 방식을 사용하였다. 전해질은 lithium hexafluorophosphate (LiPF_6)가 1 M 농도로 ethylene carbonate (EC)와 ethylmethyl carbonate (EMC)가 50:50 vol%로 혼합된 용매에 녹아 있는 용액을 사용하였고 polyethene 재질의 분리막을 사용하였다. CoO NPs 배터리는 0.1~3.0 V (vs Li/Li+)의 전압 범위에서 0.1 C-rate로 충/방전이 진행되었다. 순환 전압 전류(cyclic voltammetry)는 0.0~3.0 V (vs Li/Li+)에서 0.5 mV/s의 주사 속도로 측정이 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ϵ -Co NPs의 상변화와 결정립 크기분석

ϵ -Co상과 CoO상을 확인하기 위해 유리 기판 위에 합성된 용액을 대기 분위기에서 drop casting 하여 필름을 형성시키고 200°C에서 5°C/min로 가열하여 10분간 산화시키기 전과 후의 상을 XRD 자료를 통해 비교하였다. 그림 4(a)는 ϵ -Co상을 나타내며, 그림 4(b)는 CoO상을 나타낸다. 식 (1) (scherrer equation)을 이용하여 계산된 ϵ -Co상의 평균 결정립의 크기는 6.7 nm로 측정되며 CoO상은 4.0 nm로 측정되었다. XRD 자료를 통한 결정립 크기 감소는 구형의 입자를 가지는 단결정의 ϵ -Co NPs의 표면에서 일어나는 산화를 통해 CoO상이 다결정으로 변화되며 일어난다고 보인다. 구형의 ϵ -Co NPs에서 형성된 CoO의 다결정상이 구형이라고 가정하여 구의 부피($4/3\pi r^3$)를 이용하여 계산하였다. ϵ -Co NPs의 부피는 CoO에 비해 4~5배 큰 것으로 계산되며, 이를 통해 단결정의 구형 ϵ -Co NPs이 4~5개의 CoO상으로 산화되어 다결정으로 변한 것으로 나타난다 [18].

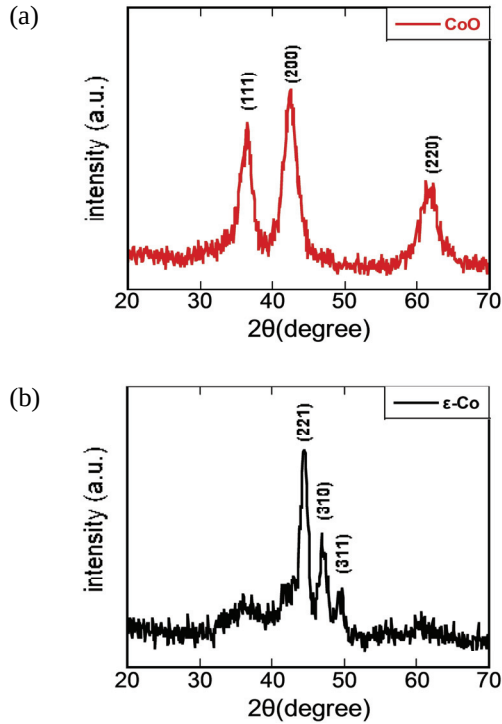


Fig. 4. XRD data for (a) ϵ -Co phase and (b) CoO phase.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \text{ (scherrer equation)} \quad (1)$$

식에서 τ 는 단결정 NPs의 크기이며, K 는 0.9의 무차원 상수, λ 는 X-선 파장, β 는 FWHM (full width at half maximum), θ 는 bragg angle을 나타낸다.

3.2 전기화학적 특성 변화

전기영동 증착법으로 만들어진 CoO NPs의 리튬이온 배터리의 충/방전 과정에 의한 전환반응을 확인하기 위하여 순환 전압 전류법을 이용하여 그림 5에 나타내었다.

첫 번째 방전 과정에서 0.44 V, 0.86 V에서 peak이 나타나며 0.86 V에서의 peak는 CoO상과 Li^+ 의 반응의 시작에 해당되며 CoO상의 결정구조 안으로 Li^+ 가 침입하는 것을 보여 준다. 0.44 V peak의 증가는 SEI (solid electrolyte interphase)층의 형성 과정에 의해 나타난다고 알려져 있다 [19,20]. 두 번째 방전 과정에서는 0.61 V, 1.30 V에서 peak이 나타나며, 일반적으로 1.30 V에서 나타나는 peak이 CoO상과 Li^+ 의 전환반응으로 인한 Li_2O 의 형성으로 알려진다 [19]. 사이클이 진행될수록 0.61 V, 1.30 V의 peak이 0.73 V에서 하나로 합쳐지며, 4번째 사이클 이후 양호한 가역성을

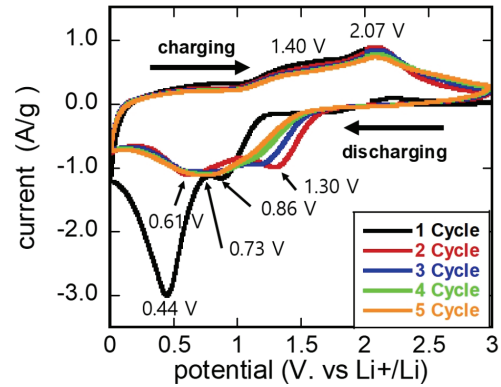


Fig. 5. Cyclic voltammetry of CoO NPs battery.

보이는 것이 확인된다. 충전 과정에서는 1.40 V와 2.07 V에서 peak을 나타내며 식 (2)와 같이 전환반응으로 생성된 Li_2O 가 분해되어 CoO가 다시 형성됨을 나타낸다 [12,13,21].



그림 6(a)는 CoO NPs 필름으로 이루어진 리튬이온 배터리의 용량과 안정성을 확인하기 위해 진행하였고 0.1~3.0 V (vs Li/Li^+)의 전압범위에서 0.1 C-rate로 충/방전 조건에서 측정이 진행되었다. CoO 배터리의 이론 용량의 경우 CoO와 Li의 1:2 반응에서의 계산을 통해 715 mAh/g로 계산된다. 첫 방전에서 900 mAh/g에 달하는 용량은 SEI층 형성 등 비가역적인 반응에 의해 증가되는 것으로 알려져 있다 [19,20]. 전기영동 증착방식을 사용한 CoO NPs 배터리의 경우 50사이클 충/방전을 하는 동안 용량이 630 mAh/g을 유지하며 첫 사이클을 제외한 충/방전의 평균 효율이 99.4%에 이른다.

Li^+ 에 의한 intercalation과 전환반응을 확인하기 위해 충/방전 곡선을 그림 6(b)에 나타내었다. 1.78 V에서 시작한 OCV (open circuit voltage)는 1.26 V까지 급격하게 감소하며 이는 CoO NPs에 리튬이온이 intercalation되는 구간을 나타내며 약 19 mAh/g을 나타낸다. 이후 0.88~1.26 V에서 전압이 감소하며 220 mAh/g의 용량을 나타내며 0.88 V에서 전압이 유지되며 약 410 mAh/g의 용량을 보이며 0.1 V까지 250 mAh/g을 나타낸다. 첫 방전은 901 mAh/g에 이론 용량을 뛰어넘는 용량을 나타내며 이는 SEI층의 형성에서 기인하며 이후 257 mAh/g의 해당하는 용량 감소가 일어난다 [19,20]. 충/방전 곡선을 통해 사이클 횟수가 증가할수록 방전 과정 중의 1.5~2.5 V의 구간에서 intercalation에 의한 용량이 증가하는 것을 그림 6(c)에 나타내었

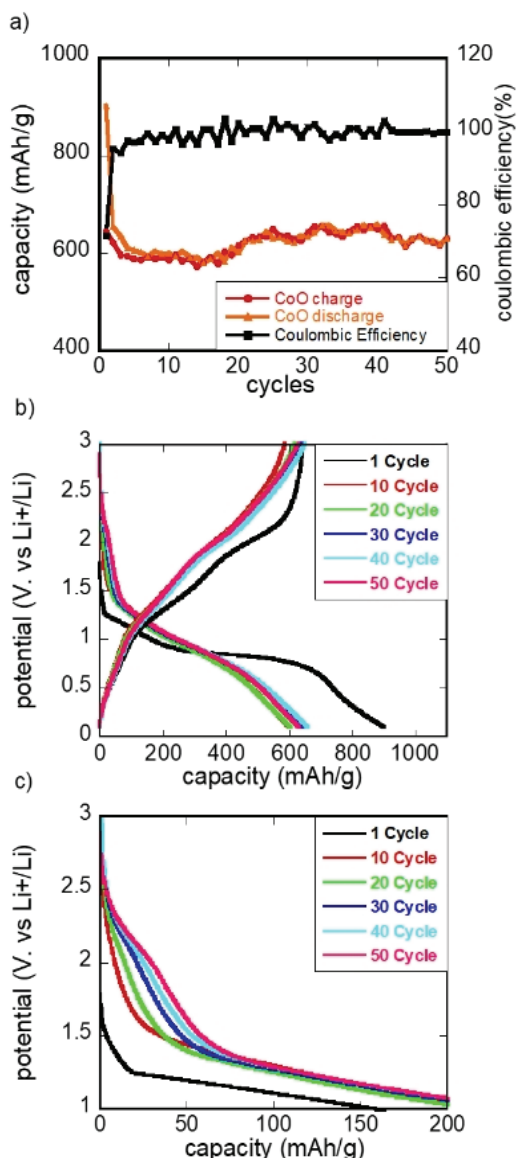


Fig. 6. (a) Cycle performance at 0.1 C-rate of CoO NPs battery, (b) charge/discharge curve according to cycle at 0.1 C-rate of CoO NPs battery, and (c) discharge curve according to cycle of intercalation at 0.1 C-rate of CoO NPs battery.

다. 10 사이클에서는 26 mAh/g을 나타내며 점점 증가하여 50 사이클에서 58 mAh/g의 용량을 나타낸다. 이는 사이클이 진행되며 일어나는 전환반응에 의한 CoO의 구조 파괴로 인해 용량이 증가된다고 알려져 있다 [19]. 전기영동 증착을 통해 제작된 배터리의 사이클 횟수 증가에 의해 intercalation에 의한 용량이 증가됨이 확인되었다. 충/방전 곡선의 기울기를 통해 첫 방전 이후 순환 전압 전류 곡선에 나타난 바와 같이 방전 과

정의 0.6~1.4 V에서 전환반응이 나타남을 확인하였다.

기존에 정량화된 방법인 슬러리 방법을 사용하는 CoO의 경우 300 mAh/g 정도의 용량을 나타내는 논문이 보고된다 [22]. 또한 배터리 성능을 높이기 위해 흑연을 다공성 도전재로 치환하거나 나노 튜브 등의 나노구조를 사용하여 이론 용량 이상의 성능을 가지는 내용이 보고되고 있다 [23-25]. 이는 활물질의 구조나 다른 메커니즘에 의한 영향만이 아니라 도전재로 사용되는 흑연이나 그래핀(graphene)에서 일어나는 intercalation 반응과 표면적 증가로 인한 영향이 포함된다. 또한 다공성 탄소 입자를 이용하여 제작된 CoO 배터리에 대한 논문에서 초기에는 703 mAh/g의 이론에 근접한 용량을 보이지만 사이클 안정성이 떨어져 30사이클 후에는 77%의 용량만 나타난다는 연구도 진행되어 있다 [26]. 기존에 보고된 결합재 없이 그래핀이 첨가되어 들어간 CoO 배터리의 경우 도전재인 그래핀이 들어감에도 불구하고 600 mAh/g의 용량을 나타낸다 [27,28]. 본 실험에서는 전기영동 증착방법으로 제작한 CoO NPs 배터리를 통해 첨가제 없이도 630 mAh/g에 달하는 용량과 50사이클에서 평균 충/방전 효율이 99.4%로 안정한 것이 확인되었다. 이는 전기영동 증착에 과정 중 강한 전기장에 의해 ϵ -Co NPs 콜로이드가 끌려가며 필름이 형성되어 Cu foil과 ϵ -Co NPs의 강한 결합과 ϵ -Co NPs 간의 강한 결합의 형성에 의한 효과라고 예상된다. 우리는 사이클이 진행되는 충/방전 과정에서 이력을 확인하여 전기영동 증착방식을 통해 제작된 CoO NPs 배터리가 전환반응을 통해 안정적으로 작동하는 것을 확인하였다. 전기영동 증착을 통한 CoO NPs 배터리를 이용하여 슬러리 방법에서 형성되는 도전재, 결합재, 활물질 간 수많은 다른 물질 간의 계면에서의 효과를 고려하지 않고, CoO NPs만으로 이루어진 코발트 산화물 배터리의 전환반응을 포함하는 전기화학적 반응에 대해 확인하였다.

4. 결론

ϵ -Co NPs 용액을 합성하여 전극을 증착하고 산화를 통해 CoO NPs로 이루어진 전극을 형성하였다. 증착 과정에서 전기영동 증착법을 통해 기존에 알려진 슬러리 증착 방법에서 사용되는 도전재나 결합재 등의 첨가제의 사용 없이 배터리를 구성하여 전기화학적 특성을 분석하였다. 전기화학적 특성 분석을 통해 첨가제의 사용 없이도 CoO NPs 배터리가 630 mAh/g에서 평균 99.4%의 안정성을 보이는 것이 확인되었다. 첨가제 없이도 안정적인 반응을 보이는 이유는 전기영동

증착방법으로 인한 전극, 활물질 간의 강한 결합을 통해 CoO NPs 전극이 형성되었기 때문에 나타난다. 또한 충/방전 과정 중의 전환반응으로 인한 구조 파괴로 인해 사이클 횟수가 증가할수록 intercalation에 의한 용량이 증가하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 도전재, 결합재 등 첨가제로 인해 형성되는 수많은 계면에 의한 영향을 제외한 순수한 CoO NPs 배터리의 전기화학적 특성으로 확인된다. 이를 통해 첨가제 없이 형성된 전이금속 산화물 배터리의 전환반응을 포함하는 전기화학적 특성을 연구할 수 있는 플랫폼을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구과제(No.2015R1A6A1A03031833)와 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구과제(No.2016R1D1A1B03933262)의 성과입니다. 또한 이 논문은 2018학년도 홍익대학교 학술연구진흥비에 의하여 지원되었습니다.

REFERENCES

- [1] M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, **451**, 652 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1038/451652a>]
- [2] K. Kang, Y. S. Meng, J. Br  ger, C. P. Grey, and G. Ceder, *Science*, **311**, 977 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1122152>]
- [3] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3243 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C1EE01598B>]
- [4] P. Poizot and F. Dolhem, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2003 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C0EE00731E>]
- [5] Y. Chen, Z. Lu, L. Zhou, Y. W. Mai, and H. Huang, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7898 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C2EE22085G>]
- [6] N. A. Kaskhedikar and J. Maier, *Adv. Mater.*, **21**, 2664 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200901079>]
- [7] Y. S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, and J. Maier, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1873 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200601152>]
- [8] S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **161**, 1385 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.040>]
- [9] Y. Chen, Z. Lu, L. Zhou, Y. W. Mai, and H. Huang, *Nanoscale*, **4**, 6800 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C2NR31557B>]
- [10] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, and T. Miyasaka, *Science*, **276**, 1395 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.276.5317.1395>]
- [11] L. Q. Sun, M. J. Li, K. Sun, S. H. Yu, R. S. Wang, and H. M. Xie, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 14772 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp302265n>]
- [12] A. Ponrouch, P. L. Taberna, P. Simon, and M. R. Palacin, *Electrochim. Acta*, **61**, 13 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.029>]
- [13] F. Wang, R. Robert, N. A. Chernova, N. Pereira, F. Omenya, F. Badway, X. Hua, M. Ruotolo, R. Zhang, L. Wu, V. Volkov, D. Su, B. Key, M. S. Whittingham, C. P. Grey, G. G. Amatucci, Y. Zhu, and J. Graetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18828 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja206268a>]
- [14] Y. M. Kang, M. S. Song, J. H. Kim, H. S. Kim, M. S. Park, J. Y. Lee, H. K. Liu, and S. X. Dou, *Electrochim. Acta*, **50**, 3667 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.012>]
- [15] J. Wang, N. Yang, H. Tang, Z. Dong, Q. Jin, M. Yang, D. Kisailus, H. Zhao, Z. Tang, and D. Wang, *Angew. Chem.*, **125**, 6545 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201301622>]
- [16] L. Besra and M. Liu, *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 1 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>]
- [17] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, and A. P. Alivisatos, *Science*, **291**, 2115 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1058495>]
- [18] D. H. Ha, L. M. Moreau, S. Honrao, R. G. Hennig, and R. D. Robinson, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 14303 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp402939e>]
- [19] M. V. Reddy, G. Prithvi, K. P. Loh, and B.V.R. Chowdari, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 680 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/am4047552>]
- [20] P. Verma, P. Maire, and P. Nov  k, *Electrochim. Acta*, **55**, 6332 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>]
- [21] F. Cheng, J. Liang, Z. Tao, and J. Chen, *Adv. Mat.*, **23**, 1695 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201003587>]
- [22] G. X. Wang, Y. Chen, K. Konstantinov, M. Lindsay, H. K. Liu, and S. X. Dou, *J. Power Sources*, **109**, 142 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00052-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00052-6)]
- [23] X. W. Lou, D. Deng, J. Y. Lee, J. Feng, and L. A. Archer, *Adv. Mat.*, **20**, 258 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200702412>]
- [24] Y. Li, B. Tan, and Y. Wu, *Nano lett.*, **8**, 265 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0725906>]
- [25] G. Zhou, D. W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z. S. Wu, L. Wen, G. Q. Lu, and H. M. Cheng, *Chem. Mater.*, **22**, 5306 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm101532x>]
- [26] H. J. Liu, S. H. Bo, W. J. Cui, F. Li, C. X. Wang, and Y. Y. Xia, *Electrochim. Acta*, **53**, 6497 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.030>]
- [27] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. M. Tarascon, *Nature*, **407**, 496 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1038/35035045>]
- [28] X. L. Huang, R. Z. Wang, D. Xu, Z. L. Wang, H. G. Wang, J. J. Xu, Z. Wu, Q. C. Liu, Y. Zhang, and X. B. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 4345 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201203777>]