Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 18, No. 4, 2015, 161-171
http://dx.doi.org/10.5229/JKES.2015.18.4.161

pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

Zn_2GeO_4 와 Zn_2SnO_4 나노선의 리튬 및 소듐 이온전지 성능 비교 연구

임영록[1] · 임수아[1] · 박정희[1]* · 조원일[2] · 임상후[3] · 차은희[3]*

[1]고려대학교 소재화학과, [2]한국과학기술연구원 이차전지연구센터, [3]호서대학교 제약공학과

(2015년 8월 28일 접수 : 2015년 11월 25일 채택)

Comparative Cycling Performance of Zn_2GeO_4 and Zn_2SnO_4 Nanowires as Anodes of Lithium- and Sodium Ion Batteries

Young Rok Lim, SooA Lim, Jeunghee Park*, Won Il Cho, Sang Hoo Lim, and Eun Hee Cha*

[1]Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon 339-700, Korea
[2]Center for Energy convergence, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
[3]Dept. of pharmaceutical engineering, Hoseo University, Asan, Chungnam 336-795, Korea

(Received August 28, 2015 : Accepted November 25, 2015)

초 록

수열합성법을 이용하여 Zn_2GeO_4 및 Zn_2SnO_4 나노선을 대량 합성하였고 리튬이온 전지와 소듐 이온전지의 전기화학적 특성을 조사하였다. 리튬이온전지에서 Zn_2GeO_4 나노선은 50 사이클 이후에 1021 mAh/g, Zn_2SnO_4 나노선은 692 mAh/g의 높은 방전용량을 갖는 것을 확인하였고 두 나노선 모두 98%가 넘는 쿨롱 효율을 보였다. 따라서 이들 나노선은 고성능 리튬이온전지의 개발을 위한 음극소재로 기대된다. 또한 소듐이온전지에 대한 관심이 국내는 물론 전 세계적으로 집중이 되고 있어 처음으로 Zn_2GeO_4과 Zn_2SnO_4 나노선에 대한 소듐이온전지를 제작하여 용량을 측정하였다. 측정한 결과 이들 나노선은 50 사이클 이후에 각각 168 mAh/g 과 200 mAh/g의 방전용량을 갖는 것을 확인하였고 두 나노선 모두 97%가 넘는 높은 쿨롱 효율을 보였으며 이에 우리의 첫 시도가 앞으로 많은 연구에 기여할 것으로 예상한다.

Abstract : High-yield zinc germanium oxide (Zn_2GeO_4) and zinc tin oxide (Zn_2SnO_4) nanowires were synthesized using a hydrothermal method. We investigated the electrochemical properties of these Zn_2GeO_4 and Zn_2SnO_4 nanowires as anode materials of lithium ion battery and sodium ion battery. The Zn_2GeO_4 and Zn_2SnO_4 nanowires showed excellent cycling performance of the lithium ion battery, with a maximum capacity of 1021 mAh/g and 692 mAh/g after 50 cycles, respectively, with a high Coulomb efficiency of 98 %. For the first time, we examined the cycling performance of Zn_2GeO_4 and Zn_2SnO_4 nanowires for sodium ion batteries. The maximum capacity is 168 mAh/g and 200 mAh/g after 50 cycles, respectively, with a high Coulomb efficiency of 97%. These nanowires are expected as promising electrode materials for the development of high-performance lithium ion batteries as well as sodium ion batteries.

Keywords : Zinc germanium oxide, Zinc tin oxide, Hydrothermal method, Lithium ion battery, Sodium ion battery

*E-mail: chaeunhee@hoseo.edu, parkjh@korea.ac.kr

1. 서 론

Germanium (Ge) 과 Tin (Sn) 기반 나노소재는 현재 상업적으로 사용되고 있는 graphite (이론용량: 372 mAh/g) 음극 활물질을 대체 할 수 있는 물질로 기대되고 있으며 현재 많은 연구가 진행되고 있다.[1-3] Ge과 Sn이 음극 활물질로 기대되는 이유는 $Li_{4.4}Ge$ 구조일 때 이론용량이 1624 mAh/g이고 $Li_{4.4}Sn$ 구조일 때 이론용량이 993 mAh/g로 graphite의 372 mAh/g보다 높은 충전용량을 갖고 있기 때문이다.[4-7] Ge과 Sn이 Si (이론용량 = 4200 mAh/g)보다는 작은 충전용량을 갖고 있지만, 이들은 상온에서 Si보다 400배 (Ge) 빠른 Li 이온 확산도와 높은 전기 전도도를 갖고 있는 장점이 있다. 그러나 Si과 마찬가지로 충방전시 Li 이온의 삽입/탈리 과정에서 큰 부피팽창 (about 260% for Ge and 358% for Sn)이 일어나게 되고 그로 인해 전지용량과 수명의 감소가 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다.

최근에는 이 문제를 해결하고자 순수한 Ge이나 Sn을 사용하는 것보다는 카본 (C)과 같이 섞거나 화합물을 사용하고 있는데, 결과적으로 수명이 더 길면서 우수한 전지 효율을 얻을 수 있는 것으로 확인되고 있어 다양한 화합물을 개발하고 있는 추세이다. 특히 Zn_2GeO_4 및 Zn_2SnO_4는 용량이 큰 Ge 또는 Sn 주성분 외에 Zn 성분과 O 성분도 리튬과 결합에 참여하여 뛰어난 용량을 보일 것으로 기대하여 많은 관심을 끌고 있다.[8-34] 본 연구에서는 Zn_2GeO_4 및 Zn_2SnO_4 나노선을 합성하고 리튬이온전지를 제작하여 전지 성능을 측정하는 연구를 수행하고자 한다. 두 나노선은 수열합성법 (hydrothermal)을 사용하여 Zn_2MO_4 (M=Ge, Sn) 을 고순도로 대량 합성하였다. 전극 활성 물질이 나노사이즈가 되면 표면적이 증가되어 리튬 이온들이 좀 더 쉽게 삽입과 탈리 반응이 진행될 수 있고, 특히 나노선 형태는 나노선 들 간의 반데르발스 힘으로 서로 연결되어 네트워크를 형성할 수 있어 부피 팽창이 일어나더라도 영향을 최소화 할 수 있어 전지용량과 수명의 감소를 줄일 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

최근 들어 소듐이온전지에 대한 관심이 국내는 물론 전 세계적으로 집중되고 있다. 소듐은 리튬과 비교해서 구하기 매우 쉽고 저렴하여 재료 비용을 낮출 수 있기 때문이다. 현재까지 개발되고 있는 소듐이온전지는 리튬이온전지와 거의 같은 구성을 갖고 있으며, 충방전 중 리튬이온 대신 소듐이온이 양극과 음극 간의 전하를 전달한다. 따라서 리튬이온전지의 구성요소에서 리튬을 소듐으로 치환하게 되면 소듐이온전지를 구성할 수 있게 된다. 소듐이온전지에서 Ge은 최대 소듐 1 개 밖에 수용되지 않으나, Sn은 최대 3.75 개 소듐을 수용할 수 있어 이론용량이 각각 369, 847 mAh/g 알려져 있다. 따라서 지금까지는 Ge 보다는 Sn 에 대해 연구가 주로 되고 있으며, 특히 Sn-C 또는 Sn 합금 복합체가 활발히 연구되고 있다.[35-40] 본 연구에서는 Zn_2GeO_4 및 Zn_2SnO_4 나노선을 이용하여 소듐이온전지를 제작하여 전지 성능을 측정하여 리튬이온전지 성능과의 유사성과 차이점을 비교 연구하고자 한다. 즉 이들이 우수한 성능의 리튬이온전지와 소듐이온전지의 음극 소재로 응용될 수 있는 가능성을 보여주고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시약

Ge 소스로 GeO_2을 사용하였고 Sn 소스로 $SnCl_4{\cdot}4H_2O$를 사용하였으며 Zn 소스로 $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$를 H_2O와 ethylenediamine을 같이 사용하여 실험하였다.

2.2 Zn_2GeO_4 나노선 합성

GeO_2 0.52 g, $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$ 1.1 g, DI water 5 mL, ethylenediamine 10 mL를 비커에 넣고 40분 동안 저어주며 섞어준다. 이 용액을 테플론 용기에 넣어주고 스테인리스 반응기에 넣고 캡을 단단히 봉한 후 180°C에서 24시간 동안 hydrothermal 반응을 시킨다. 반응이 끝난 샘플을 증류수로 씻어준 뒤 진공 건조시켜 수분을 증발시킨 후 수집하였다.[41]

2.3. Zn_2SnO_4 나노선 합성

$SnCl_4{\cdot}5H_2O$ 0.21 g, $ZnCl_2$ 0.26 g, DI water 15 mL, ethylenediamine 15 mL를 비커에 넣고 30분 동안 저어주며 섞어준다. 추가로 NaOH 0.29 g을 넣어주고 30분 동안 더 저어주며 섞어준다. 그 뒤 테플론-스테인리스 반응기에 섞인 용액을 넣어주고 200°C에서 24시간 동안 반응을 시킨다. 반응이 끝난 샘플을 증류수로 씻어준 뒤 진공 건조시켜 수분을 증발시킨 후 수집하였다.[42]

합성된 Zn_2GeO_4와 Zn_2SnO_4 나노선은 300°C 에서 1시간 동안 Ar 분위기에서 열처리를 하였고 Scanning Electron Microscopy (SEM, Hitachi S-4700), high-resolution transmission electron microscopy (TEM, Jeol JEM 2100F and FEI TECNAI G^2 200 kV), Energy-dispersive X-ray fluorescence (EDX), X-ray diffraction (XRD) 등 분석하였다.

2.4. 전극제조 및 전지 제작

전극제조 시 활물질(active material)로는 Zn_2GeO_4

와 Zn_2SnO_4 나노선을 이용하였고, 도전제(conductor)로 Super P, 그리고 결합제는 수용성의 PAA (polyacrylic acid, PAA, 35 wt.% dissolved in water; Aldrich)를 각각 6:2:2의 wt% 비율로 섞어주었다. 위에 제조한 슬러리를 10 μm 두께의 구리 호일 위에 코팅하고 80°C 에서 12시간 건조 후 압연기(rolling press)를 사용하여 압착하여 12시간 vaccum oven에서 건조하였다. 전극의 합제층의 밀도는 약 0.2 g/cm^3 이다.

합성된 나노선의 전기화학적 특성평가를 위하여 코인형의 반쪽전지를 이용하였다. 리튬이온전지의 양극으로 Li 금속을 사용하였고, 분리막은 micro-porous polyethylen을 사용하였으며, 전해질은 1M $LiPF_6$에 EC (에틸렌카보네이트), EMC (에틸메틸카보네이트), DMC (디메틸카보네이트)를 1:1:1 부피비로 용해시킨 용액에 FEC(플루오르에틸렌카보네이트)를 5% 첨가하여 사용하였다.

소듐이온전지의 양극으로 Na 금속을 사용하였고, 분리막으로는 glass fiber를 사용하였으며, 전해질은 EC (에틸렌카보네이트), DEC (디에틸카보네이트), DMC (디메틸카보네이트) 1:1:1 용매에 1M $NaPF_6$를 용해시킨 전해질을 사용하였다. 또한 추가적으로 FEC(플루오르에틸렌카보네이트)를 5% 첨가하여 사용하였다. 전지 제작 후 24시간 후에 특성을 평가하였다. 전지의 측정은 0.01 ~3 V 구간에서 충전-방전하였고 (Maccor 4000), Cyclic voltammetry(CV, Biology SAS) 측정은 0.01~3 V 구간에서 0.1 mV/s의 스캔 속도로 측정하였다. Electrochemical impedance spectroscopy (Solartron Multistat) 측정은 진폭 5 mV에 100 kHz 에서 0.01 Hz까지의 주파수 영역에서 측정하였다.

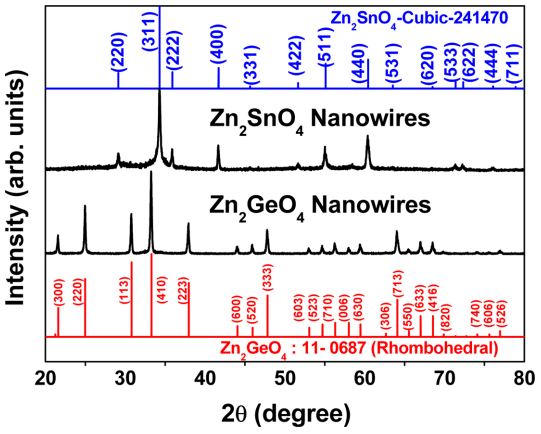

Fig. 1. Full-range XRD pattern of Zn_2GeO_4 and Zn_2SnO_4 nanowires.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1는 수열합성법을 이용하여 합성한 나노선의 XRD 패턴이다. Rhombohedral 상의 Zn_2GeO_4 (JCPDS No. 11-0687; a = 14.23 Å, c = 9.530 Å)와 cubic 상의 Zn_2SnO_4 (JCPDS No. 24-1470; a = 8.657 Å)의 reference 피크와 모두 일치하고 있어 각각 rhombohedral, cubic 상으로 합성하였음을 알 수 있으며, 다른 불순물 상이 없는 순수한 상태임을 확인할 수 있다.

Fig. 2a와 2b는 Zn_2GeO_4 와 Zn_2SnO_4나노선의SEM 이미지이다. Zn_2GeO_4 나노선은 순수하게 나노선으로 이루어져 있으며 길이가 수십 마이크로미터까지 합성이 되었음을 확인할 수 있다. Zn_2SnO_4나노선은 성게 모양으로 형성되었음을 보여주고 있다. Fig. 2c는 Zn_2GeO_4 의 TEM 이미지로 직경은 30~70 nm (평균:

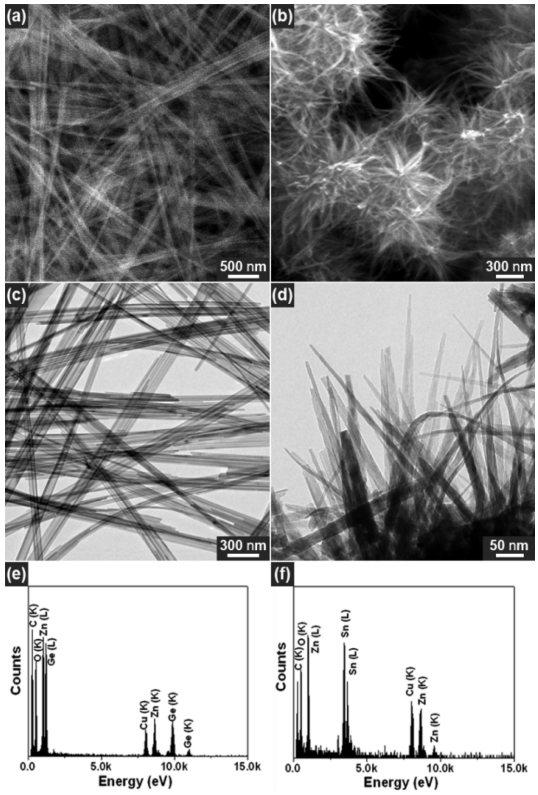

Fig. 2. SEM images showing the general morphology of (a) Zn_2GeO_4 and (b) Zn_2SnO_4 nanowires. TEM images reveal that the (c) Zn_2GeO_4 and (d) Zn_2SnO_4 nanowires have uniform diameter with an avg. diameter of 50 nm and 30 nm, respectively. EDX spectrum shows the composition of each (e) Zn_2GeO_4 and (f) Zn_2SnO_4 nanowires.

Table 1. Summary of half-cell capacities (mAh/g) during cycles at a rate of 0.1C.

No.		Theoretical capacity (mAh/g)		First cycle			50th cycles	
		A	B	discharge	charge	η(%)[c]	discharge	η(%) for 5-50 cycles
Li ion battery	Zn_2GeO_4	1443	641	1909	698	37	1021	98.1
	Zn_2SnO_4	1231	547	1397	826	59	692	98.7
Na ion battery	Zn_2GeO_4	902	100	788	337	43	168	97.7
	Zn_2SnO_4	1004	320	563	178	32	200	98.0

[a] Mechanism A
[b] Mechanism B
[c] Coulombic Efficiency.

Table 2. Summary of the cycling performance of Zn_2GeO_4 and Zn_2SnO_4 NWs as the rate is increased from 0.1 C to 5.0 C.

No.		0.1C	0.5C	1C	2C	5C	0.1C
		5th	25th	35th	45th	55th	65th
Li ion battery	Zn_2GeO_4	910	1004	855	696	470	1064
	Zn_2SnO_4	886	741	721	678	557	669
Na ion battery	Zn_2GeO_4	312	153	122	104	79	191
	Zn_2SnO_4	180	160	157	147	138	173

50 nm)인 매끈한 표면의 나노선 형태를 확인할 수 있다. Fig. 2d는 Zn_2SnO_4의 TEM 이미지로 직경 20~40 nm (평균: 30 nm)인 성게모양의 나노선이 합성된 것을 확인 할 수 있다. Fig. 2e와 2f는 Zn_2GeO_4와 Zn_2SnO_4의 TEM EDX 데이터로 분석결과 TEM Cu grid에서 나온 Cu피크를 제외하고 각각 Zn, Ge 와 Zn, Sn 의 성분을 확인할 수 있다.

합성된 나노선의 리튬이온전지 특성을 알아보기 위하여 정전류법으로 전기화학적 실험으로 진행하였다. 데이터는 Table 1 과 2에 요약되어 있다.

실험데이터 설명에 앞서 Zn_2MO_4 (M = Ge or Sn) 의 예상되는 리튬 충방전 반응을 먼저 고찰해보자. Zn_2MO_4과 Li 이온은 첫 번째 방전과정에서 비가역 반응 $8Li^+ + Zn_2MO_4 + 8e^- \rightarrow 2Zn + M + 4Li_2O$이 일어난 후, 생성된 세 물질 Zn, M, Li_2O 모두 다음과 같은 ①~④ 가역반응에 참여할 수 있다.

① $M + x\ Li^+ + x\ e^- \leftrightarrow Li_xM\ (0 \le x \le 4.4)$,
② $Zn + y\ Li^+ + y\ e^- \leftrightarrow Li_yZn\ (y \le 1)$,
③ $M + 2\ Li_2O \leftrightarrow MO_2 + 4\ Li^+ + 4\ e^-$
④ $Zn + Li_2O \leftrightarrow ZnO + 2\ Li^+ + 2\ e^-$

따라서, M이 최대 4.4 개의 Li (① 번 반응)과 Zn 가 최대 1 개의 Li (② 번 반응) 과 반응하고, ③ 과 ④ 반응에 따라 M과 Zn가 각각 4, 2 개의 Li 과 반응할 수 있다고 가정한다면, Zn_2GeO_4의 이론용량을 다음 식에 따라 계산할 수 있다. 1몰 Zn_2GeO_4 로부터 2 몰의 Zn, 1 몰의 Ge 이 생성되고 각각6몰의 Li, 8.4 몰의 Li 과 반응하므로, 14.4 × 26800 mAh/mol ÷ 267.39 g/mol (Zn_2GeO_4의 분자량) = 1443 mAh/g. 참고문헌 9, 10, 13 에서 이와 같은 반응식을 제시하였다. Zn_2SnO_4의 이론용량은 14.4 × 26800 mAh/mol ÷ 313.49 g/mol (Zn_2SnO_4의 분자량) = 1231 mAh/g 로 계산된다. 참고문헌 15, 16, 19, 23, 25, 28에서도 이 반응식을 사용하였다. 이 반응 메커니즘을 A로 명명하고자 한다.

이에 반하여 Zn_2GeO_4 참고문헌 8, 12에서는 첫 비가역 방전 반응 후 생성된 Zn, Ge 가 ①과 ② 가역반응만 한다고 가정하였다. 또한 $ZnSnO_4$의 참고문헌 14, 17, 18, 20, 21, 24, 26, 29, 31, 34 에서도 이와 같은 메커니즘을 제시하였다. 이때는 Ge이 4.4 Li, 두 개의 Zn가 2Li과 결합하므로 Zn_2GeO_4의 이론용량은 6.4 × 26800 mAh/mol ÷ 267.39 g/mol (Zn_2GeO_4의 분자량) = 641 mAh/g으로 계산된다. Zn_2SnO_4의 이론용량은 6.4 × 26800 mAh/mol ÷ 313.49 g/mol (Zn_2SnO_4의 분자량) = 547 mAh/g 가 된다. 이를 메커니즘 B로 명명하고자 한다. 두 메커니즘 A, B로 예상되는 이론용량을 Table 1에 요약되어 있다. 본 연구에서는 메커니즘 B 의 이론용량으로부터 C-rate 값을 설정하였다. Zn_2GeO_4 의 1C 는640 mA/g, Zn_2SnO_4 의 1C 는 550 mA/g 로 실험하였다.

Fig. 3a는 Zn_2GeO_4의 1, 2, 5, 10, 50 사이클의 충방전 곡선이다. 이때 C-rate은 0.1C (= 64 mA/g) 로 하였고, 충전과 방전을 0.01~3 V 사이에서 반복하였다. Zn_2GeO_4 나노선의 초기 방전과 충전 용량은 각각 1909 과 698 mAh/g으로 약 37%의 쿨롱 효율성을 나

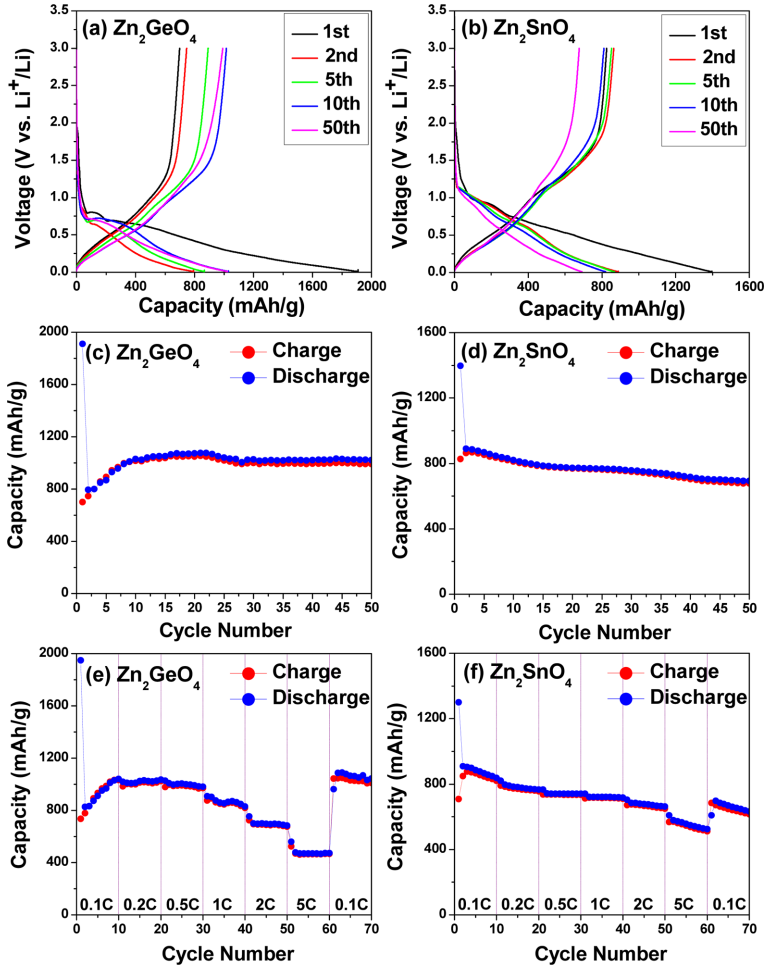

Fig. 3. Charge and discharge voltage profiles of Li ion battery half-cell using (a) Zn_2GeO_4 and (b) Zn_2SnO_4 nanowires for 1, 2, 5, 10, and 50 cycles tested between 0.01 and 3 V, at a rate of 0.1 C. Charge/discharge capacity vs. cycle number for half cells of (c) Zn_2GeO_4 and (d) Zn_2SnO_4 nanowires. Cycling performance of (e) Zn_2GeO_4 and (f) Zn_2SnO_4 nanowires as the rate is increased from 0.1 C to 5.0 C.

타내었다. 이 때 첫 사이클 이후 큰 초기 용량 손실은 Li 양이온이 첫 번째 방전 단계에서 전극 표면에 고체 전해질계면 (solid electrolyte interphase, SEI)의 형성으로 인하여 발생하는 것으로 해석된다. Zn_2GeO_4 나노선의 초기 방전과 충전 용량은 각각 1909 과 698 mAh/g으로 약 37%의 쿨롱 효율성을 나타내었다. 초기 효율은 낮지만 5사이클에서 50 사이클 동안 평균 98.1 %의 높은 쿨롱 효율성을 나타내므로 훌륭한 가역적 충방전의 전기화학적 특성을 보여주었다.

Fig. 3b는 Zn_2SnO_4의 1, 2, 5, 10, 50 사이클의 충방전 곡선이다. 이때 C-rate은 0.1C (=55 mA/g)로 하였고, 충전과 방전을 0.01~3V 사이에서 반복하였다. Zn_2SnO_4 나노선의 초기 방전과 충전 용량은 각각 1397 과 826 mAh/g으로 약 59%의 쿨롱 효율성을 나타내었다. 이 경우에도 첫 사이클 이후 큰 초기 용량 손실은 Li 양이온이 첫 번째 방전 단계에서 전극 표면에 고체 전해질계면 (solid electrolyte interphase, SEI)의 형성으로 인하여 발생하는 것으로 해석된다. 마찬가지로 초기의 효율은 낮지만 5사이클에서 50 사이클 동안 평균 98.7 %의 높은 쿨롱 효율성을 나타냈으며 충방전 동안 훌륭한 높은 가역성의 전기화학적 특성을 보여주었다.

Fig. 3c와 3d는 0.1 C의 C-rate으로 Zn_2GeO_4 나노선과 Zn_2SnO_4 나노선의 50 사이클 충방전 시 충전/방전 용량을 각각 보여주고 있다. Zn_2GeO_4 나노선은 초기 몇 사이클 동안 용량이 증가하는 것을 확인 할 수

있는데 이는 사이클이 진행되면서 나노선이 부피팽창으로 더 작은 나노입자로 나누어지고 더 나아가 무정질 나노 결정으로 바뀜에 따라 리튬 이온이 더 원활하게 삽입과 탈리가 되어 용량이 증가하는 것으로 해석된다. 50 사이클 후에도 Zn_2GeO_4 나노선은 1021 mAh/g로 높고 안정한 가역 용량을 보인다. Zn_2SnO_4 나노선은 역시 50 사이클 후 692 mAh/g로 높고 안정한 가역 용량을 보인다. 각각의 용량 값은 반응 메커니즘 B 로 예상한 값인 641, 541 mAh/g 보다 훨씬 높으므로 반응 메커니즘 A를 따르는 것으로 해석할 수 있다. 이때는 Zn_2GeO_4 및 Zn_2SnO_4 이론 용량은 각각 1443, 1231 mAh/g 이므로 50 사이클 후 용량 값은 이론 용량의 약 71%, 56% 값에 해당된다.

Y. Huang 그룹에서 2013년도에 발표한 N-doped graphene과 함께 합성된 Zn_2GeO_4은 100 사이클 후의 용량이 1044 mAh/g이고,[10] 우리가 합성한 순수한 Zn_2GeO_4은 50 사이클 후의 용량이 1021 mAh/g로 용량이 거의 비슷한 것을 확인 할 수 있다. 또한 Q. Wang 그룹에서 2014년도에 발표한 graphene 으로 감싼 Zn_2SnO_4은 45 사이클 후의 용량이 678 mAh/g이고,[27] 본 연구의 692 mAh/g이 약간 더 높은 것을 확인 할 수 있다. 또한 우리가 합성한 나노선들은 graphene을 포함하지 않아도 graphene을 포함한 것 못지 않게 좋은 용량을 보이는 것을 확인 할 수 있다.

Zn_2GeO_4 나노선과 Zn_2SnO_4 나노선의 고율 방전 특성을 확인하기 위해서 방전 C-rate 을 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C 와 5.0 C까지 높이면서 특성을 확인하였으며 다시 0.1C로 낮추어 회복률을 관찰하였다. Fig. 3e는 Zn_2GeO_4 나노선의 C-rate으로 0.1 C일 때 10사이클 동안 용량이 증가하였고 이는 나노선이 더 작은 나노입자로 쪼개져 리튬 이온이 더 원활하게 삽입과 탈리가 되어 용량이 증가하는 것으로 해석된다. C-rate이 0.2 C에서 1 C일 때 까지는 용량의 감소가 낮은 것을 확인하였다; 1019 830 mAh/g. C-rate를 5.0 C로 증가시키게 되면 방전 용량이 472 mAh/g로 감소한다. 그러나 60 사이클 후 다시 0.1 C의 C-rate일 때 방전 용량은 962 mA h/g로 높은 용량회복률을 보여주었다.

Fig. 3f는 Zn_2SnO_4 나노선의 C-rate으로 0.2 C에서 2 C일 때 까지는 용량의 감소가 낮은 것을 확인하였다; 820 662 mAh/g. C-rate를 5.0 C로 증가시키게 되면 방전 용량이 523 mAh/g 로 감소한다. 그러나 60 사이클 후 다시 0.1 C의 C-rate일 때 방전 용량은 696 mAh/g까지 높은 용량회복률을 보여주었다.

Fig. 4는 리튬이온전지를 제작하여 첫번째 사이클의 충전과 방전 후에 전지를 분해하여 ex situ로 측정한 XRD 데이터이다. Rhombohedral 상의 Zn_2GeO_4

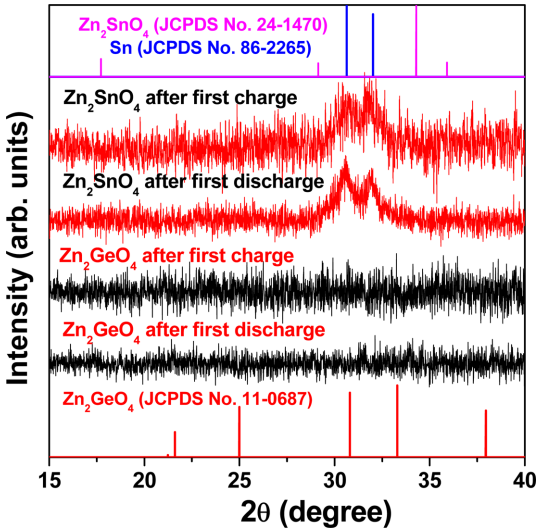

Fig. 4. Ex situ XRD of Zn_2GeO_4 and Zn_2SnO_4 nanowires after first charge and discharge cycle of Li ion battery.

(JCPDS No. 11-0687; a = 14.23 Å, c = 9.530 Å)와 cubic 상의 Zn_2SnO_4 (JCPDS No. 24-1470; a = 8.657 Å), tetragonal 상의 Sn (JCPDS No. 86-2265; a = 5.831 Å, c = 3.181 Å) reference 피크를 같이 도시하였다. Zn_2GeO_4 나노선은 첫 번째 방전 반응에 무정질 상으로 바뀌는 것을 알 수 있다. Zn_2SnO_4 나노선은 환원되어 tetragonal 상의 Sn을 형성하는 것을 확인할 수 있다. 2011년에 L. Lu 그룹 (참고문헌 11)과2013년 Z. Zhao 그룹 (참고문헌 24)이 ex situ XRD 데이터를 발표한 바 있다. 이들은 방전되었을 때 Li과 Zn가 결합한 피크를 확인할 수 있다고 주장하고 있다. 또한 Sn이 Li과 결합한 피크도 보고하고 있으나, 우리는 나노선을 사용하였기 때문인지 이들 피크를 확인 할 수 없었다. 따라서 본 데이터로는 반응 메커니즘을 정확히 제시하는 데는 한계가 있다.

Fig. 5a와 5b는 각각 Zn_2GeO_4 와 Zn_2SnO_4 나노선들의 CV (Cyclic voltammetry) 데이터이다. Fig. 5a는 Zn_2GeO_4 나노선의 측정결과로 첫 사이클에서의 0.6 V 환원 피크는 Zn_2GeO_4가 환원되면서 Zn, Ge과 Li_2O을 생성하며 전극표면에 SEI 층이 형성되는 반응이 일어나는 것으로 해석할 수 있다. 0.02 V환원 피크는 Zn와 Ge이 Li과 결합하여 $ZnLi_x$ 과 $GeLi_x$를 형성 반응에 해당될 것이다. 산화 피크 0.4 V에서는 $GeLi_x$과 $ZnLi_x$ 탈리 반응이 일어나며, 1.4 V 에서는 Zn와 Ge이 산화되어 ZnO와 GeO_2 이 되는 반응이 일어나는 것으로 해석할 수 있다. 2와 3 사이클에서는 반응 메커니즘 A 를 따른다고 가정하면, 0.9 V및 0.8 V 환원 피크에서 ZnO와 GeO_2가 환원되어 Zn, Ge과

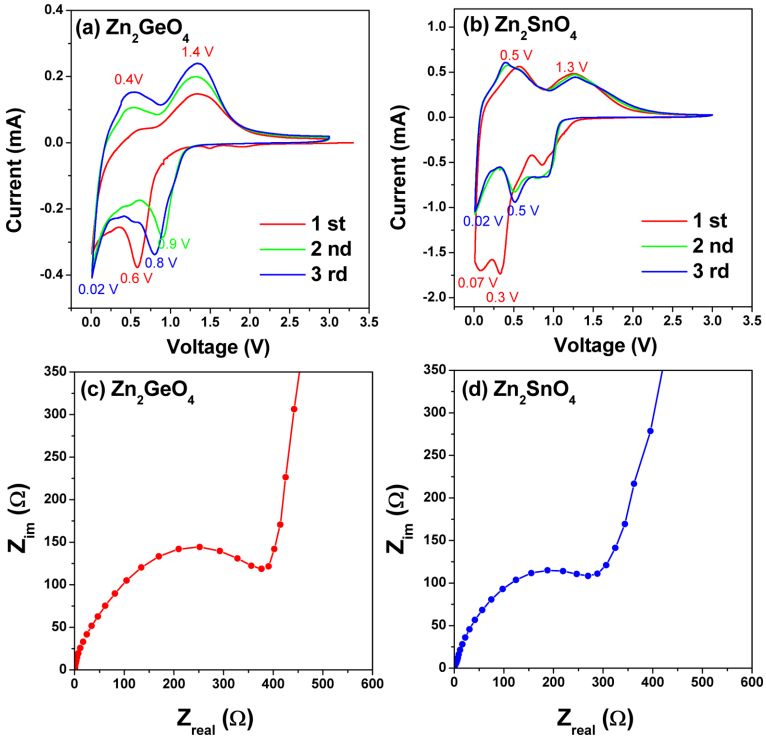

Fig. 5. Cyclic voltammetry curve of (a) Zn_2GeO_4 and (b) Zn_2SnO_4 nanowires. Nyquist plots of (c) Zn_2GeO_4 and (d) Zn_2SnO_4 nanowires.

Li_2O을 형성하는 반응이 일어나며, 0.02 V에서Zn와 Ge이 Li과 결합하여 $ZnLi_x$ 과 $GeLi_x$를 형성하는 반응이 일어나는 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 5b의 CV 커브는 Zn_2SnO_4 나노선의 측정결과로 첫 사이클에서의 0.3 V 환원 피크는 Zn_2SnO_4가 환원되면서 Zn, Sn과 Li_2O을 형성하는 반응에 해당되고, 0.07 V에서는 Zn와 Sn이 Li과 결합하여 $ZnLi_x$과 $SnLi_x$를 형성하는 반응이 일어나는 것으로 설명할 수 있다. 2와 3 사이클에서는 0.5 V 환원피크에서 ZnO와 SnO_2가 환원되어 Zn, Sn과 Li_2O을 형성하는 반응이 일어나고 0.02 V에서는 Zn와 Sn이 Li과 결합하여 $ZnLi_x$ 과 $SnLi_x$를 형성하는 반응이 일어나는 것으로 해석할 수 있다. 산화 피크 0.5 V에서는 $SnLi_x$과 $ZnLi_x$의 탈리 반응이 일어나고, 1.3 V 에서는 Zn와 Sn이 산화되어 ZnO와 SnO_2로 변하는 반응이 일어나는 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 5c와 5d는 Zn_2GeO_4 와 Zn_2SnO_4나노선들의 사이클 전에 측정한 임피던스 데이터이다. 모두 저주파 영역에서 하나의 반원과 고주파 영역에서는 하나의 직선으로 구성되어 있다. 반원 부분은 R_{ct}값으로 활물질과 전해질 경계면 사이의 반응과 관련이 있다. 따라서 반원의 지름은 전하 이동 저항에 해당하고 Z_{real} 축은 SEI에 해당한다. Zn_2GeO_4와 Zn_2SnO_4의 R_{ct}값은 각각 450 Ω과 400 Ω으로 Zn_2SnO_4이 약간 더 작음을 알 수 있다. 초기 용량은 Zn_2SnO_4이 Zn_2GeO_4 보다 큰 것과 일치된다고 할 수 있다.

지금까지 Zn_2GeO_4와 Zn_2SnO_4 나노선을 이용하여 리튬이온전지에 관한 측정을 하였는데 이는 기존에 나온 논문과 비슷하거나 카본을 섞지 않고도 뛰어난 용량과 용량 유지를 보이는 것을 확인하였고 이들 나노선을 이용하여 처음으로 소듐이온전지를 제작하여 측정하였다.

실험데이터 설명에 앞서 Zn_2MO_4 (M = Ge or Sn)의 소듐이온과의 충방전 반응을 고찰해보면 다음과 같다. 첫 번째 방전 과정에서 비가역 반응 $4Na^+ + Zn_2MO_4 + 4e^- \rightarrow 2Zn + M + 2Na_2O$ 이 일어날 것이다. 리튬이온전지 반응처럼 두 메커니즘 A, B 으로 이론용량을 계산할 수 있다. 메커니즘 A는 $Ge + xNa^+ + xe^- \leftrightarrow Na_xGe$ $(0 \le x \le 1)$, $Ge + 2Na_2O \leftrightarrow GeO_2 + 4Na^+ + 4e^-$, $Zn + Na_2O \leftrightarrow ZnO + 2Na^+ + 2e^-$의 가역반응으로 진행된다면 이론용량을 다음 식에 따라 계산할 수 있다; 9×26800 mAh/mol ÷ 267.39 g/mol (Zn_2GeO_4의 분자량) = 902 mAh/g. 이때 Ge 은 Na과 최대 1:1로 결합하고, Sn은 Na과 최대 3.75개 결합하

는 것으로, Zn 는 Na과 결합하지 않는 것으로 가정하였다. 한편으로, 메커니즘 B는 가역반응으로 Ge + $xNa^+ + xe^- \leftrightarrow Na_xGe$ $(0 \le x \le 1)$ 만으로 이루어 진다고 하면 Ge이 1 Na와 결합하면서 다음과 같이 이론용량을 계산할 수 있다; 1 × 26800 mAh/mol ÷ 267.39 g/mol = 100 mAh/g.

Zn_2SnO_4도 마찬가지로 두 메커니즘으로 반응식을 나타내었을 때 메커니즘 A는 $Sn + xNa^+ + xe^- \leftrightarrow Na_xSn$ $(0 \le x \le 3.75)$, $Sn + 2Na_2O \leftrightarrow SnO_2 + 4Na^+ + 4e^-$, $Zn + Na_2O \leftrightarrow ZnO + 2Na^+ + 2e^-$의 반응이 진행된다고 하면 Sn이 3.75 Na 그리고 Sn과 Zn가 SnO_2와 ZnO로 반응하면서 8개의 Na 과 결합할 수 있다고 가정하여 이론용량을 다음 식에 따라 계산할 수 있다; 11.75 × 26800 mAh/mol ÷ 313.49 g/mol (Zn_2SnO_4의 분자량) = 1004 mAh/g. 반면에, 메커니즘 B는 가역반응으로 $Sn + xNa^+ + xe^- \leftrightarrow Na_xSn$ $(0 \le x \le 3.75)$ 반응만 진행이 된다고 하면 Sn이 3.75 Na와 결합하면서 다음과 같이 이론용량을 계산할 수 있다; 3.75 × 26800 mAh/mol ÷ 313.49 g/mol = 321 mAh/g. 지금까지 발표된 연구결과는 대부분 메커니즘 B 로 설명하고 있으므로 본 연구에서는 메커니즘 B의 이론용량으로부터 C rate 값을 설정하였다. Zn_2GeO_4 의 1C 는100 mA/g, Zn_2SnO_4 의 1C 는 320 mA/g로 실험하였다.

Fig. 6a는 Zn_2GeO_4의 1, 2, 5, 10, 50 사이클 당 충방전 곡선이다. 이때 C-rate는 0.1 C 로 하였고, 충

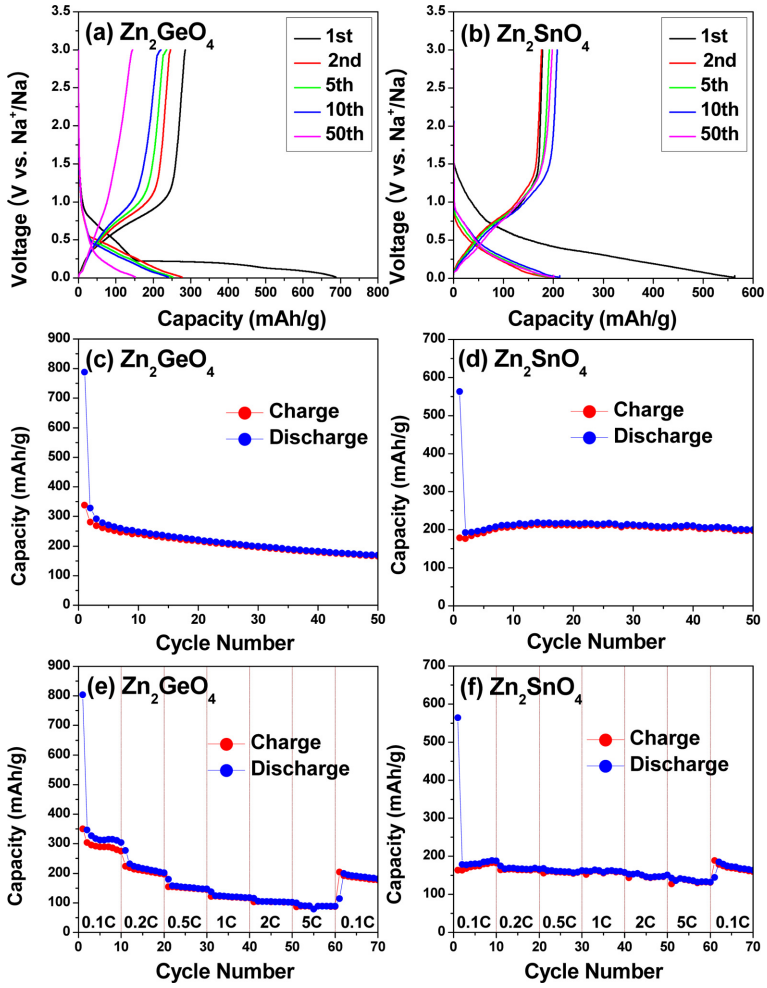

Fig. 6. Charge and discharge voltage profiles of Na ion battery half-cell using (a) Zn_2GeO_4 and (b) Zn_2SnO_4 nanowires for 1, 2, 5, 10, and 50 cycles tested between 0.01 and 3 V, at a rate of 0.1 C. Charge/discharge capacity vs. cycle number for half cells of (c) Zn_2GeO_4 and (d) Zn_2SnO_4 nanowires. Cycling performance of (e) Zn_2GeO_4 and (f) Zn_2SnO_4 nanowires as the rate is increased from 0.1 C to 5.0 C.

전과 방전을 0.01~3 V 사이에서 반복하였다. Zn_2GeO_4 나노선의 초기 방전과 충전 용량은 각각 788 과 337 mAh/g으로 약 43%의 쿨롱 효율성을 나타내었다. 첫 사이클 이후 큰 초기 용량 손실은 Na 이온이 첫 번째 방전 단계에서 전극 표면에 고체 전해질계면(solid electrolyte interphase, SEI)의 형성으로 인하여 발생하는 것으로 해석된다. 첫 사이클에서는 효율이 낮았으나 5 사이클에서 50 사이클 동안 평균 97.7%의 높은 쿨롱 효율성을 나타내며 충방전 동안 안정한 가역성의 전기화학적 특성을 보여주었다.

Fig. 6b는 Zn_2SnO_4의 1, 2, 5, 10, 50 사이클 당 충방전 곡선이다. 이때 C-rate는 0.1 C로 하였고, 충전과 방전을 0.01~3V 사이에서 반복하였다Zn_2SnO_4 나노선의 초기 방전과 충전 용량은 각각 563 과 178 mAh/g으로 약 32%의 쿨롱 효율성을 나타내었다. 이 역시 첫 사이클 이후 큰 초기 용량 손실은 Na 이온이 첫 번째 방전 단계에서 전극 표면에 SEI형성으로 인하여 발생하는 것으로 해석된다. 마찬가지로 5 사이클에서 50 사이클 동안 평균 98.0%의 높은 쿨롱 효율성을 나타내며 충방전 동안 매우 안정한 가역성의 전기화학적 특성을 보여주었다.

Fig. 6c와 6d는 0.1 C의 C-rate로 Zn_2GeO_4와 Zn_2SnO_4 나노선의 50 사이클 충방전 시 충전/방전 용량을 보여주고 있다. Fig. 6c의 Zn_2GeO_4 나노선은 용량이 조금씩 낮아지기는 하나 50 사이클 후에 168 mAh/g의 가역 용량을 보이며 Fig. 6d의 Zn_2SnO_4 나노선은 50 사이클 후의 용량이 200 mAh/g으로 50 사이클 동안 매우 안정한 가역 용량을 보인다. Zn_2GeO_4 용량은 반응 메커니즘 B의 이론용량 (100 mAh/g) 보다 더 크므로 무정질 나노 결정으로 바뀜에 따라 소듐 이온이 더 원활하게 삽입과 탈리가 되어 용량이 높게 나온 것으로 해석할 수 있다. 또는 제시한 메커니즘 A 처럼Na_2O 가 반응에 참여하여 더 많은 Na 이 수용될 수도 있을 것으로 설명할 수도 있다. 그러나 메커니즘 A 의 이론 용량은 실험치 보다 매우 크므로 $Ge + Na_2O \leftrightarrow GeO + 2Na^+ + 2e^-$ 와 같은 가역반응만 참여한다면 이론용량은 3 × 26800 mAh/mol ÷ 267.39 g/mol = 300 mAh/g으로 계산되며 실험값 168 mAh/g 은 이는 이론용량의 56%에 해당된다. 물론 이를 증명하기 의해서는 추가적인 실험이 필요하다. Zn_2SnO_4 용량은 반응 메커니즘 B의 이론용량 (320 mAh/g) 보다도 작아 메커니즘 A 는 기여하지 않을 것으로 판단된다. 메커니즘 B 를 따른다면 실험값 200 mAh/g 은 이론용량의 63% 에 해당된다.

Zn_2GeO_4 나노선과 Zn_2SnO_4 나노선의 고율 방전 특성을 확인하기 위해서 방전 전류율을 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C 와 5.0 C까지 올린 후에 다시 0.1 C 로 변화하면서 확인하였다. Fig. 6e는 Zn_2GeO_4 나노선으로 C-rate이 0.2 C에서 5 C일 때까지는 용량의 감소를 하지만 감소하는 폭이 낮은 것을 확인하였다; 276 → 101 mAh/g. C-rate를 5.0 C로 증가시키게 되면 방전 용량이 88 mAh/g 로 감소한다. 60 사이클 후 다시 0.1 C의 C-rate일 때 방전 용량은 199 mAh/g으로 회복률 61 %을 보여주었다.

Fig. 6f는 Zn_2SnO_4 나노선으로 C-rate이 첫 사이클을 제외하고 0.1 C에서 1 C일 때 까지는 용량의 감소가 매우 낮은 것을 확인하였다; 178→158 mAh/g. C-rate를 5.0 C로 증가시키게 되면 방전 용량이 132 mAh/g 로 감소한다. 그러나 60 사이클 후 다시 0.1 C의 C-rate일 때 방전 용량은 185 mAh/g으로 우수한 회복률 96 %을 보여주었다.

Fig. 7은 소듐이온전지를 제작하여 1사이클의 충전과 방전시킨 후 전지를 분해하여 ex situ로 측정한 XRD 데이터이다. Zn_2GeO_4 나노선은 리튬이온전지와 마찬가지로 무정질 상으로 바뀌는 것을 확인하였다. Zn_2SnO_4 나노선은 tetragonal 상의 Sn으로 분해되는 것을 확인할 수 있고, 분해되지 않은 Zn_2SnO_4 상이 남아 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 소듐이온전지를 제작하여 측정한 CV데이터이다. Fig. 8a는 Zn_2GeO_4나노선으로 첫 사이클 0.5 V의 환원 피크에서 Zn_2GeO_4가 환원되면서 Zn, Ge과 Na_2O로 분해가 되고 전극표면에 SEI 층이 형성되고, 0.02 V에서는 Ge이 Na와 결합하여 GeNa을 형성하는 반응이 일어나는 것으로 해석할 수 있다. 2, 3사이클

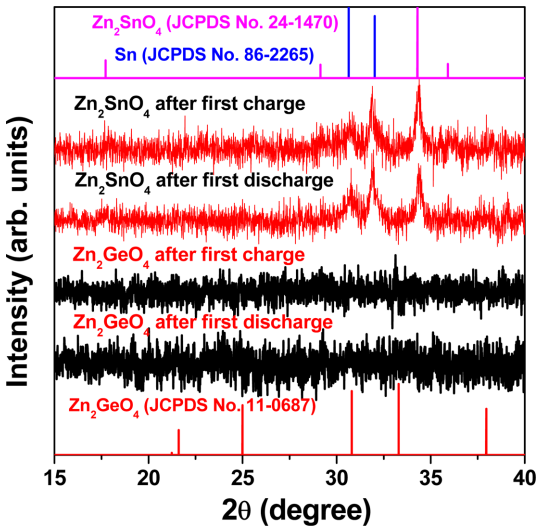

Fig. 7. Ex situ XRD of Zn_2GeO_4 and Zn_2SnO_4 nanowires after first charge and discharge cycle of Na ion battery.

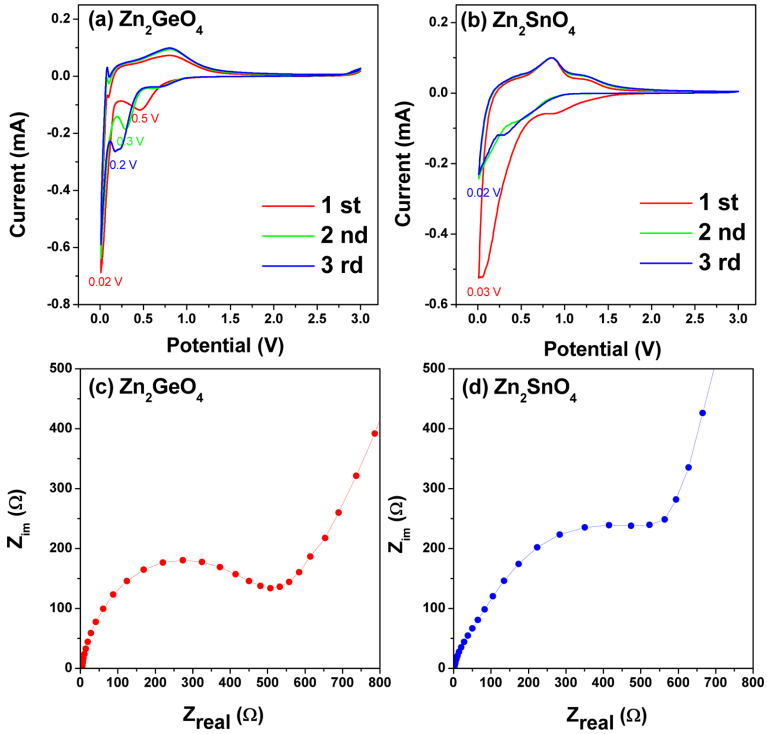

Fig. 8. Cyclic voltammetry curve of Na ion battery for (a) Zn_2GeO_4 and (b) Zn_2SnO_4 nanowires. Nyquist plots of (c) Zn_2GeO_4 and (d) Zn_2SnO_4 nanowires.

환원 피크 0.2 V, 0.3 V에서 앞에서 제시한 것처럼 GeO 와 같은 산화물이 환원되어 Ge과 Na_2O을 형성하는 반응이 일어나고 0.02 V에서 다시 Ge이 Na와 결합하여 GeNa을 형성하는 반응이 일어나는 것으로 설명해 볼 수 있다.

Fig. 8b의 Zn_2SnO_4 나노선 CV에서는 첫 사이클의 넓은 폭의 0.03 V의 환원 피크에서 Zn_2SnO_4가 Zn, Sn과 Na_2O로 분해가 되고 Sn이 Na와 결합하여 $SnNa_x$을 형성하는 반응이 일어나는 것으로 추정할 수 있다. 2, 3사이클에서는 환원 피크 0.02 V 는 $SnNa_x$에서 Na 이온이 탈리 되는 반응에 해당된다고 추론할 수 있다. 따라서 Zn_2SnO_4 에서는 메커니즘 B가 주로 관여하는 것으로 해석된다. 이는 Fig. 6d 데이터 설명과도 일관성이 있는 것으로 판단된다.

Fig. 8c와 8d는 소듐이온전지로 Zn_2GeO_4 와 Zn_2SnO_4나노선의 사이클 전에 측정한 임피던스 데이터이다. 모두 저주파 영역에서 하나의 반원과 고주파 영역에서는 하나의 직선으로 구성되어 있다. 반원 부분은 전하 이동 저항 R_{ct}값으로 활물질과 전해질 경계면 사이의 반응과 관련이 있다. 즉 반원의 지름은 R_{ct}에 해당하고 Z_{real} 축은 SEI에 해당한다. Zn_2GeO_4와 Zn_2SnO_4의 R_{ct}값은 각각 550 Ω과 750 Ω으로 Zn_2GeO_4의R_{ct} 값이 Zn_2SnO_4보다 훨씬 작기 때문에 Na 이온이 더 활발하게 반응하여 용량이 더 크게 측정된 것으로 판단된다. Zn_2GeO_4초기 용량이 Zn_2SnO_4 것 보다 큰 것과 일치된다고 할 수 있다. Zn_2GeO_4 나노선은 Ge대 Na의 1:1 보다 더 많은 Na 이 수용될 수도 메커니즘 A 가 기여하고 있을 것으로 추정되고 이에 대한 확인을 하기 위하여 추가적인 실험을 더할 필요가 있다고 판단된다.

4. 결 론

수열합성법을 이용하여 Zn_2GeO_4와 Zn_2SnO_4 나노선을 합성하였다. 리튬이온전지 음극소재로서의 특성을 연구한 결과 Zn_2GeO_4의 경우 50 사이클 후 1021 mAh/g로 높고 안정한 가역 용량을 보였고 마찬가지로 Zn_2SnO_4은 692 mAh/g로 높고 안정한 가역 용량을 보였으며 각각 98.1과 98.7%의 쿨롱 효율을 보였다. 따라서 우수한 방전용량을 갖는 두 Zn_2GeO_4와 Zn_2SnO_4 나노선은 리튬이온전지의 음극 활물질로 개발될 수 있는 응용성이 기대된다. 또한 소듐이온전지는 저렴한 단가로 인하여 많은 연구가 진행되고 있는데 Zn_2GeO_4과 Zn_2SnO_4 나노선을 처음으로 소듐이

온전지에 적용하여 측정을 하였다. 측정한 결과 이들 나노선은 50 사이클 이후에 각각 168 mAh/g 과 200 mAh/g의 방전용량을 갖는 것을 확인하였고 각각 97.7과 98.0%의 쿨롱 효율을 보였으며 50 사이클까지 용량은 높지 않지만 안정한 충방전 특성을 확인하였다. 하지만 Zn_2GeO_4 나노선은 이론용량보다 높게 측정이 되어서 이를 확인하고자 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다. 결론적으로 본 연구진의 첫 시도가 앞으로 많은 소듐이온전지 연구에 기여하기를 기대한다.

Acknowledgments

This study was supported by center for Photovoltaic Material of Korea university, LINC project (No. 2015-0182) of Hoseo University and the KIST Institutional Program (2E25304).

References

1. R. Z. Hu, H. Liu and J. W. Liu, *Chin. Sci. Bull.* **57**, 4119 (2012).
2. X. L. Wu, Y. G. Guo and L. J. Wan, *Chem. Asian J.* **8**, 1948 (2013).
3. J. D. Ocon, J. K. Lee and J. Lee, *Appl. Chem. Eng.* **25**, 1 (2014).
4. M. R. St. John, A. J. Furgala and A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 246 (1982).
5. J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami and B. Fultz, *J. Electrochem. Soc.***151**, A698 (2004).
6. R. A, Higgns, *J. Power Sources.* **81-82**, 13 (1999).
7. M. Winter and J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta* **45**, 31 (1999).
8. J.K. Feng, M.O. Lai and L. Lu, *Electrochem Commun.* **13**, 287 (2011)
9. R. Yi, J. Feng, D. Lv, M. L. Gordin, S. Chen, D. Choi and D. Wang, *Nano Energy.* **2**, 498 (2013).
10. F. Zou, X. Hu, Y. Sun, W. Luo, F. Xia, L. Qie, Y. Jiang and Y. Huang, *Chem. Eur. J.* **19**, 6027 (2013).
11. W. Li, X. Wang, B. Liu, J. Xu, B. Liang, T. Luo, S. Luo, D. Chen and G. Shen, *Nanoscale.* **5**, 10291 (2013).
12. F. Zou, X. Hu, L. Qie, Y. Jiang, X. Xiong, Y. Qiao and Y. Huang, *Nanoscale.* **6**, 924 (2014).
13. W. Chen, L. Lu, S. Maloney, Y. Yang and W. Wang, Phys. *Chem. Chem. Phys.* **17**, 5109 (2015).
14. A. Rong, X. P. Gao, G. R. Li, T. Y. Yan, H. Y. Zhu, J. Q. Qu and D. Y. Song, *J. Phys. Chem. B.* **110**, 14754 (2006).
15. X. J. Zhu, L. M. Geng, F. Q. Zhang, Y. X. Liu and L. B. Cheng, *J. Power. Sources*. **189**, 828 (2009).
16. X. Hou, Q. Cheng, Y. Bai and W. F. Zhang, *Solid State Ionics.* **181**, 631 (2010).
17. S. M. Becker, M. Scheuermann, V. Sepelàk, A. EichhÖfer, D. Chen, R. MÖnig, A. S. Ulrich, d. H. Hahnab and S. Indris, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19624 (2011).
18. N. Feng, S. Peng, X. Sun, L. Qiao, X. Li, P. Wang, D. Hu and D. He, *Mater Lett.* **76**, 66 (2012).
19. K. Kim, A. Annamalai, S. H. Park, T. H. Kwon, M. W. Pyeon, M. J. Lee, *Electrochim Acta.* **76**, 192 (2012).
20. W. Song, J. Xie, S. Liu, G. Cao, T. Zhu and X. Zhao, *J. Mater. Res.* **28**, 24 (2012).
21. X. Zheng, Y. Li, Y. Xu, Z. Hong and M. Wei, *CrystEng Comm*. **14**, 2112 (2012).
22. Y. Zhao, Y. Huang, Q. Wang, K. Wang, M. Zong, L. Wang, W. Zhang and X. Sun, *RSC Adv.* **3**, 14480 (2013).
23. C. T. Cherian, M. Zheng, M. V. Reddy, B. V. R. Chowdari, and C. H. Sow, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **5**, 6054 (2013).
24. W. Song, J. Xie, W. Hu, S. Liu, G. Cao, T. Zhu and X. Zhao, *J. Power. Sources.* **229**, 6 (2013).
25. H. Huang, Y. Huang, M. Wang, X. Chen, Y. Zhao, K. Wang and H. Wu, *Electrochim Acta.* **147**, 201 (2014).
26. H. Fan, Z. Liu, J. Yang, C. Wei, J. Zhang, L. Wu and We. Zheng, *RSC Adv.* **4**, 49806 (2014).
27. Y. Zhao, Y. Huang, X. Sun, H. Huang, K. Wang, M. Zong and Q. Wang, *Electrochim Acta.* **120**, 128 (2014).
28. K Wang, Y. Huangn, H. Huang, Y. Zhao, X. Qin, X. Sun and Y. Wang, *Ceram Int.* **40**, 8021 (2014).
29. R. Zhang, Y. He and L. Xu, *J. Mater. Chem. A.* **2**, 17979 (2014).
30. K. Wang, Y. Huangn, T. Han, Y. Zhao, H. Huang and L. Xue, *Ceram Int.* **40**, 2359 (2014).
31. T. Jiang, X. Tian, H. Gu, H. Zhu and Y Zhou, *J. Alloys Compd*. **639**, 239 (2015).
32. C. Yan, J. Yang, Q. Xie, Z. Lu, B. Liu, C. Xie, S. Wu, Y Zhang and Y. Guan, *Mater Lett.* **138**, 120 (2015).
33. L. Qin, S. Liang, A. Pan and X. Tan, *Mater Lett.* **141**, 255 (2015).
34. B. -Y. Wang, H. -Y. Wang, Y. -L. Ma, X. -H. Zhao, W. Qi and Q. -C. Jiang, *J. Power. Sources*. **281**, 341 (2015).
35. Z. Li, J. Ding and D. Mitlin, *Acc. Chem. Res.* **48**, 1657 (2015).
36. L. Baggetto, J. K. Keum , J. F. Browning , G. M. Veith, *Electrochem Commu*. **34**, 41 (2013).
37. A. Kohandehghan, K. Cui, M. Kupsta, J. Ding, E. M. Lotfabad, W. P. Kalisvaart and D. Mitlin, *Nano Lett*. **14**, 5873 (2014).
38. Y. Xu , Y. Zhu, Y. Liu and C. Wang, *Adv. Energy Mater*. **3**, 128 (2013).
39. D. -H. Nam, K. -S Hong, S. -J. Lim, T. -H. Kim and H. -S. Kwon, *J. Phys. Chem. C*. **118**, 20086 (2014).
40. J. Liu, Y. Wen, P. A. v. Aken, J. Maier and Y. Yu, *Nano Lett*. **14**, 6387 (2014).
41. Q. Liu, Y. Zhou, J. Kou, X. Chen, Z. Tian, J. Gao, S. Yan and Z. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14385 (2010).
42. Z. Li, Y. Zhou, C. Bao, G. Xue, J. Zhang, J. Liu, T. Yuab and Z. Zou, *Nanoscale.* **4**, 3490 (2012).