

## 리튬/공기 이차전지용 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 나노복합체

박창성 · 박용준\*

경기대학교 신소재공학과

(2014년 3월 28일 접수 : 2014년 3월 31일 채택)

## Carbon Sphere/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Nanocomposite for Li/air Batteries

Chang Sung Park and Yong Joon Park\*

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University,  
Suwon, Gyeonggi-do 443-760, Republic of Korea

(Received March 28, 2014 : Accepted March 31, 2014)

### 초 록

본 논문에서는 리튬/공기 이차전지의 공기전극에 사용될 수 있는 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체의 합성과 전기화학적 특성에 대해 보고하고 있다. 산화물 촉매 중 하나인  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 부족한 전도성을 보완하기 위해 카본미소구체와 복합화를 시도하였고 그 결과 카본미소구체 표면에 수 nm 크기의  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 균일하게 분산시켜 복합화 할 수 있었다. 이와 같이 미세하게 분산된 산화물 촉매와 카본과의 결합은 촉매의 비표면적을 넓히고 카본과 촉매와의 접촉면을 넓혀 전도성을 높임으로서 높은 촉매 활성을 기대할 수 있다. 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체를 이용하여 만든 전극은 카본미소구체를 사용한 전극에 비해 낮은 과전압과 상대적으로 안정한 사이클 특성을 관찰할 수 있었다.

**Abstract :** In this article, we report the fabrication and characterization of carbon sphere/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite for Li/air batteries.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles are dispersed homogeneously on the surface of carbon spheres in an attempt to enhance the low conductivity of oxide catalyst ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). The carbon sphere/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite could offer wide surface area of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and increased carbon/catalyst contact area, which lead to enhanced catalytic activity. The electrode employing carbon sphere/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite presented relatively low overpotential and stable cyclic performance compared with the electrode employing carbon sphere.

**Keywords :** Lithium air battery, Air electrode, Catalyst, Composite

### 1. 서 론

오늘날 리튬이차전지는 휴대용 전자기기로부터 HEV, PHEV와 같은 이동수단이 이르기까지 광범위한 분야에 에너지원으로 사용되고 있다. 그러나 현재 리튬 이차전지가 가지고 있는 단위무게 또는 단위 부피당 에너지는 여러 응용분야에서 요구되는 양을 충분히 만족시키지 못하고 있는 실정이다. 이를 해결하기 위해

서 수십년간 많은 연구자들이 양극, 음극, 전해질에 대한 다양한 연구를 수행해 왔으며 우수한 결과를 제시해 왔다. 하지만 리튬이차전지의 경우 용량이 활물질의 양에 의해 결정될 수 밖에 없기 때문에 여러 수효치가 원하는 수준의 에너지를 공급하기에는 한계점에 다다르고 있는 상황이다. 이에 기존의 리튬 이차전지와는 다른, 새로운 전기화학적인 충방전 시스템을 가진 이차전지에 대한 연구가 최근 들어 활발히 진행되고 있다. 리튬/공기 이차전지는 그 중 하나로서 양극물질 대신 공기중의 산소를 활물질로 사용하기 때문에

\*E-mail: yjpark2006@kyonggi.ac.kr

그만큼 단위무게당 에너지를 많이 얻을 수 있다.<sup>1-6)</sup> 리튬/공기 이차전지는 이론적으로는 음극에 사용되는 리튬 금속이 모두 산소와 반응하여  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 와 같은 산화물을 형성할 때까지 용량을 얻을 수 있지만, 실제로는 반응과정에서 생성되는 고상의 반응물들이 공기전극의 표면을 덮어 전해질, 산소와의 반응을 막게 되면 방전과정이 멈추게 된다. 충전은 이들 고상의 반응생성물을 분해해야 하는 과정인데 공기전극의 촉매 특성에 좌우되며 얼마나 반응생성물을 효율적으로 분해할 수 있는가에 따라 리튬/공기 이차전지의 과전압과 사이클 특성이 결정된다.<sup>7-12)</sup> 따라서 방전용량, 과전압, 사이클 특성과 같은 이차전지의 중요 물성은 공기전극에 많은 영향을 받게 되고 우수한 공기전극을 개발하는 것이 리튬/공기 이차전지의 전기화학적 특성을 향상시키는 핵심 포인트라고 할 수 있다.

본 연구에서는 리튬/공기 이차전지의 공기극에 사용될 수 있는 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체를 제조하여 그 전기화학적 특성을 고찰하였다. 공기전극은 일반적으로 반응생성물이 생성되는 반응사이트(site)로 작용하는 카본과 반응을 활성화 시키는 촉매, 바인더로 구성되어 있다. 지금까지 촉매 물질로는 Pt,  $\text{RuO}_2$ 와 같은 귀금속 계열 물질들과  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 와 같은 산화물들이 사용되어 왔다.<sup>13-20)</sup> 본 연구에서는 새롭게 철계 산화물인  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 새로운 촉매 물질로 도입하여 그 가능성을 타진하였다. 또한 이를 카본미소구체와 복합화하여 촉매의 비표면적을 넓히고 부족한 전기전도성을 보완하여 반응활성을 높이고자 하였다. 이전에 많이 연구되어 온 촉매들 중 귀금속 계열 촉매는 촉매로서의 활성은 우수하나 가격이 너무 비싸고 충전과정에서 반응생성물뿐 아니라 전해질까지 분해시키는 문제가 있다고 알려져 왔다.<sup>15-16)</sup>  $\text{MnO}_2$ 는 우수한 촉매 활성을 가지고 있으나 환원이 잘 되어 카본과 복합화 시키기에는 어려움이 있다.<sup>17-18)</sup>  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 는 높은 촉매 활성과 함께 카본과의 복합화에도 유리하나 인체에 유해하며 산화물 중 고가라는 문제점이 있다.<sup>19-23)</sup>  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 는 낮은 가격에 합성하기도 편리하며 본 실험에서 보여주는 바와 같이 카본과 쉽게 복합화를 시킬 수 있어 산화물의 부족한 전기전도성을 보완하기 용이하다. 본 연구에서는 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체의 합성 과정과 리튬/공기 이차전지의 공기전극으로서의 전기화학적 특성을 고찰하여 그 가능성을 타진하였다.

## 2. 실험방법

우선 카본미소구체의 제조를 위해 D-glucose(3 g)를 D.I water(60 mL)에 분산시킨 후 수열합성법을 이용해  $180^\circ\text{C}$ 에서 13시간동안 반응시키고 이를 24시간동안

건조시켰다. 이렇게 합성된 카본미소구체와 iron nitrate(Aldrich)를 사용하여 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체를 제조하였다. 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체 합성방법으로는 카본미소구체(1 g)를 D.I water에 분산시킨 후 ultra sonic을 통해 카본미소구체의 표면이 전하를 띄게 만들어 준 후 iron nitrate를 넣고 분산을 시켜주었다. 카본미소구체 표면에 Fe ion들이 고르게 분산되어 있는 상태로 aging을 실시하고 tube furnace에서  $350^\circ\text{C}$ 로 산소분위기에서 열처리를 하여 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체를 얻을 수 있었다. ICP분석을 통해 합성된 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체에서 카본과  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 비율이 74:26 이라는 것을 확인할 수 있었다. 제조된 나노복합체는 XRD(Rigaku X-ray diffractometer), field-emission scanning electron microscopy (SEM, JEOL-JSM 6500F), transmission electron microscopy(TEM, JEOL-JEM 2100F)등을 통해 분석 하였다.

공기극의 제조시 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체와 전도성 카본(ketjen black), 바인더(polyvinylidene difluoride PVDF, Aldrich)는 각각 72:18:10의 wt%비율로 제조하였고 이렇게 제조한 슬러리를 nickel mesh에 코팅하여  $80^\circ\text{C}$ 로 12시간동안 건조하였다. 제조된 전극의 무게는  $\sim 1$  mg 이었다. 합성된 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체 전극의 전기화학적 특성을 측정하기 위해 Swagelok cell을 사용하였고 음극으로는 Li metal, 분리막으로는 glass filter(Whatman), 전해질은 유기계 전해질인 1 M LiTFSi in tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME)를 사용하였다. Ar 분위기의 glove box에서 셀을 조립한 후 WonAtech (WBCS 3000) charge/discharge system에서  $\text{O}_2(99.9\%)$ 를 흘려주며 전기화학적 특성분석을 실시하였다. 충방전이 이루어진 후 극판에 형성된 반응형성물을 관찰하기 위해 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR, FTIR-400, JASCO) 분석을 실시하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

Figure 1은 본 연구에서 제조한 카본미소구체와 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체의 SEM 및 TEM 이미지이다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 제조된 카본미소구체는 구형의 비교적 균일한 형상을 가지고 있었으며 지름은 약 200 nm 정도로 관찰되었다. 표면은 비교적 깨끗하며 매끈한 것으로 보인다. 반면 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체의 경우에는 카본미소구체의 표면에 미세한 나노입자가 부착되어 있는 것을 관찰할 수 있었다 (Fig. 1(b)). TEM 이미지에서도 특별한 이물질이 없는 매끈한 표면을 가지고 있는 카본미소구체에 반해

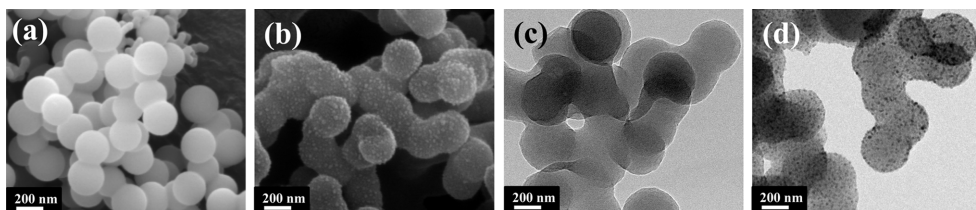


Fig. 1. (a) SEM image of the carbon sphere; (b) SEM image of the carbon sphere/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite; (c) TEM image of the carbon sphere; (d) TEM image of the carbon sphere/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite.

(Fig. 1(c)) 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체의 경우에는 수 nm 크기의 미세한 입자가 카본미소구체 표면에 균일하게 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있었다 (Fig. 1(d)). 이와 같은 형상관찰을 통해 본 실험에서 목표한 바와 같이  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노입자가 카본미소구체 표면에 균일하게 부착되어 복합화 되었음을 확인할 수 있었다. 미세하게 분산된 촉매 나노입자는 높은 비표면적을 갖게 되어 반응에 참여하는 반응면적을 넓어지게 함으로서 촉매가 가지는 반응 활성을 높일 수 있으며 카본표면에 복합화 시킴으로서 산화물 촉매의 부족한 전기전도성도 보완할 수 있을 것으로 기대된다.<sup>8,12,19)</sup>

Figure 2는 카본미소구체,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  분말, 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체의 XRD 분석결과를 보여주고 있다. 카본 미소구체는  $2\theta = 23.5^\circ$  부근에서 전형적인 카본에 관련된 피크(peak)가 관찰되고 있다. 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체의 경우에는 카본에 관련된 넓은 피크(peak)와 함께 결정질 피크(peak)들이 관찰되는데 이는 약간의 이물질 peak(\*로 표시)를 제외하고는 모두  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  분말 피크(peak)들과 일치한다. 따라서 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체의 표면은 결정질로 이루어진  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

제조된 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체의 리튬 공기 이차전지로서의 촉매 활성을 분석하기 위해 전극을 제조하여 전기화학적 특성을 관찰하였다. Fig. 3은 카본미소구체로만 제조된 전극과 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체로 제조된 전극의 초기 방전-충전 곡선을 비교한 것이다. 이때 사용된 전압의 범위는 2.35~4.35 V 였으며 전류밀도(current density)로는  $400 \text{ mA g}^{-1}$ 를 인가하였다. 본 논문에서 표기되는 공기전극의 용량은 공기전극 전체의 무게(카본미소구체+바인더 또는 나노복합체+바인더)로 표기하였다. 초기 방전 용량면에서는 카본미소구체와 나노복합체의 차이가 크지 않았으며 모두  $9000 \text{ mAh g}_{\text{electrode}}^{-1}$  부근의 용량을 나타내었다.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 촉매 활성으로 인해 방전용량이 높아지는 것도 기대되었으나 카본미소구체의 가벼운 무게로 인해 무게당 용량면에서는 큰 차이를 얻을 수 없었다. 반면 충전과정에서의 과전압과 용량은 많은 차이가 관찰되었다. 카본미소구체로 이루어진 전극의 경우에는 충전용량이 방

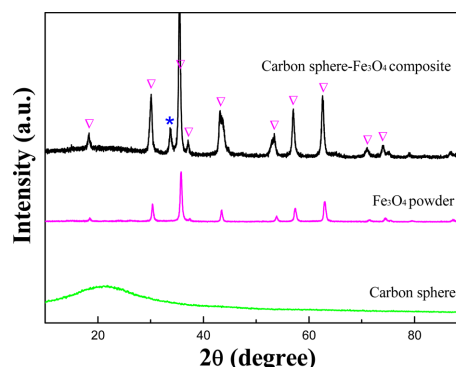


Fig. 2 XRD patterns of carbon spheres,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  powder, and carbon-sphere/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite.

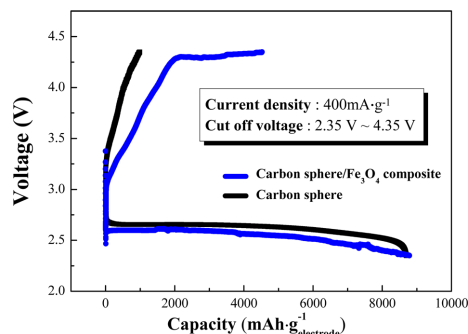


Fig. 3. Initial discharge/charge profiles of the air electrodes employing plain carbon sphere, and carbon-sphere/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite. The voltage range was 4.35~2.35 V and the current density was  $400 \text{ mA g}^{-1}$ .

전용량의 ~15% 정도에 지나지 않았으나 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체를 사용한 경우에는 방전용량의 ~50% 이상의 충전용량을 얻을 수 있었다. 또한 충전시 전압이 카본미소구체만을 사용한 경우에 비해 복합체를 사용한 쪽이 상대적으로 낮았는데 이는 충전 과전압의 감소를 의미한다고 할 수 있다. 충전시 과전압은 방전시 생성된  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 와 같은 반응 생성물을 분해하는데 추가로 소모되는 에너지이므로 이를 감소시켰다는 것은 그만큼 효율적으로 반응생성물을 분해한다는 것을

의미한다.<sup>1,8)</sup> Fig. 4는 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체를 포함한 공기전극의 초기 충방전시 XRD pattern을 보여주고 있다. 방전과정에서는  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 가 생성되는 것이 확인되며 충전과정에서는 이것이 다시 사라지는 것을 관찰할 수 있었다. 이를 통해 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체를 포함한 공기전극이 성공적으로  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 의 생성과 분해를 수행하고 있음을 확인할 수 있다.

Figure 5(a)는 순수한 카본미소구체를 포함한 전극과 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체를 포함한 전극의 사이클 특성을 비교한 것이다. 이때 방전용량은 깊은 방전을 막기 위해서  $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{electrode}}^{-1}$ 으로 제한하였다. 이와 같이 방전용량을 제한하는 방식은 리튬공기 이차전지 전극의 사이클 특성을 향상시키는데 효과적으로 사용되고 있다.<sup>1,12,13,24)</sup> 충전시에는 높은 전압하에서의 전해질 분해를 막기 위해 cut-off 전압을 4.35 V까지로 제한하는 대신 반응생성물을 최대한 분해시키기 위해 전류밀도가  $2 \text{ mA} \cdot \text{g}_{\text{electrode}}^{-1}$ 에 도달할 때까지 4.35 V로 유지시켰다. Fig. 5(a)에서 관찰할 수 있는 바와 같이 카본미소구체만으로 이루어진 전극은 제한된 용량( $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{electrode}}^{-1}$ )을 12 사이클 정도만

유지시킬 수 있었다. 반면 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체를 포함한 전극의 경우 56 사이클까지 지정된 용량을 유지하였다. 이는 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체가 순수한 카본미소구체만을 사용한 경우 보다 훨씬 효율적으로 반응생성물을 분해시킨 것으로 판단되며 이를 통해 사이클 특성을 향상시킬 수 있음을 보여준다. Fig. 5(b)는 순수한 카본미소구체 전극의 사이클 과정에서 전압곡선 변화를 나타내고 있다. 사이클이 진행됨에 따라 방전전압의 감소와 충전전압의 증가가 일어나고 있으며 13사이클의 방전곡선은 이미 제한된 용량까지 도달하지 못하는 모습이였다. Fig. 5(c)에서 보여주고 있는 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체를 포함한 전극의 경우 초기에 형성된 과전압이 카본미소구체 전극에 비해 매우 낮기 때문에 수십 사이클 이후에 형성되는 충전곡선도 카본미소구체를 사용한 전극의 초기 충전곡선과 유사한 평균 전압값을 가지고 있었다. 하지만 사이클이 진행되는 동안 충전곡선의 상승과 방전곡선의 하강은 동일하게 보여주고 있다. 이와 같은 전압곡선의 변화는 충방전 과정에서 전극에 축적되는 반응생성물에 의한 것으로 판단된다. 특히 이상적인 반응생성물인  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 의 경우 충전과정에서 비교적 잘 분해가 되나 원치 않은 기생반응(parasitic reaction)에 의해 생성된 반응생성물들은 충전과정에서 상대적으로 분해되기 어렵기 때문에 전극에 축적되고 이것이 과전압 증가와 사이클 감소를 야기시키는 것으로 보고되어 있다.<sup>25-27)</sup> 대표적인 기생반응으로는 카본과  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 의 계면반응에 의해 생성되는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 전해질의 분해과정에서 생성되는 유기반응생물(organic reaction products) 등이 알려져 있다.<sup>25-26)</sup> 충방전 과정에서 전극에 축적되는 반응생성물을 분석하기 위해 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체를 포함한 전극의 FTIR 분석을 실시하였다. 분석된 전극은 최초 방전 및 충전 이후, 사이클이 끝난 이후(Fig. 5(a)의 60회 충전 이후 용량의 급격한 감소가 일어난 상태)에 셀로부터 분해된 후 측정되었다. Fig. 6(a)에서와 같이

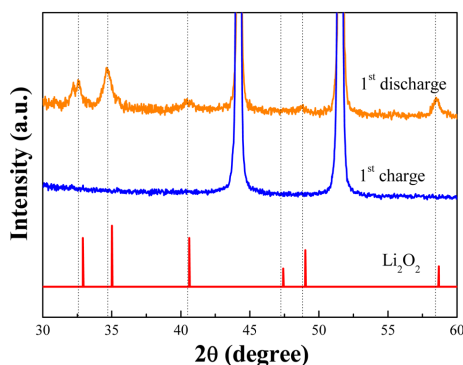


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the 1st discharged and 1st charged air electrodes employing carbon-sphere/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite.

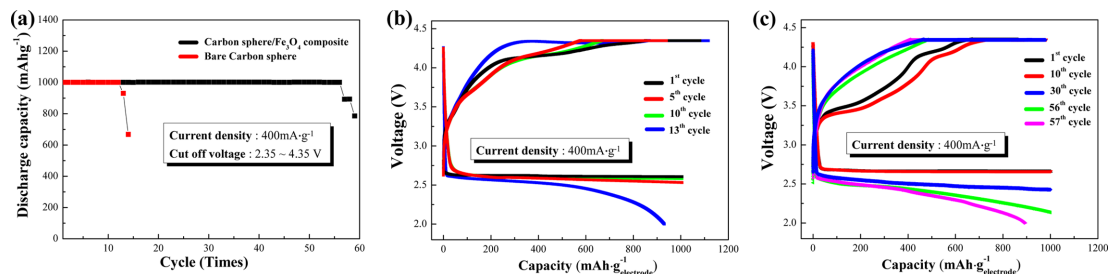


Fig. 5. (a) Cyclic performance of the air electrodes employing plain carbon sphere, and carbon-sphere/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite; (b) Discharge/charge profile of the air electrode employing plain carbon sphere; (c) Discharge/charge profile of the air electrode employing carbon-sphere/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite.

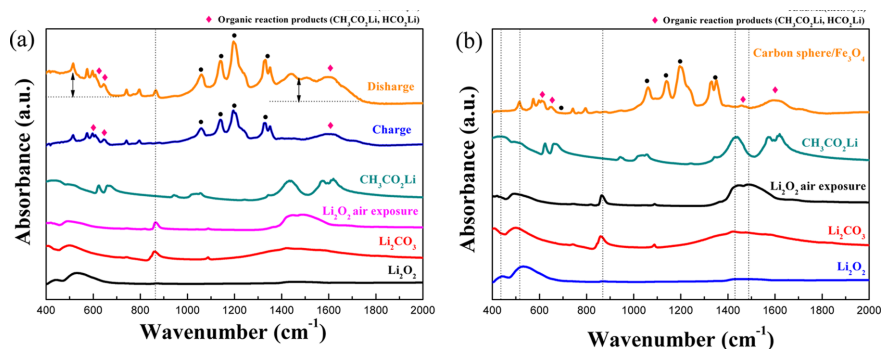


Fig. 6. FTIR spectra of the electrodes employing carbon-sphere/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite collected (a) after initial discharge and initial charge; (b) after 59 cycles (charged state)

초기 방전이 이루어지게 되면  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 에 관련된 peak의 크기가 상당히 증가한 것을 관찰할 수 있었다. 이와 동시에 전해질의 분해로부터 형성되는 것으로 알려진  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$  등과 같은 유기반응생성물(organic reaction products)과 관련된 peak(붉은 ◆로 표기)들도 일부 관찰되었다. 충전이 진행되면  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 에 관련된 peak의 강도는 뚜렷하게 감소하였다. 이는 초기에 이루어지는  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 의 가역적인 분해반응을 다시 한번 확인시켜 준다. 그러나 일부 유기물과 관련된 peak들은 일부 강도의 감소가 일어났으나 여전히 잔류하고 있는 것으로 확인된다. Fig. 6b는 사이클 이후에 측정된 전극의 FTIR 분석 결과를 보여주고 있다. 주로 관찰되는 peak들은 유기반응생성물(organic reaction products)에 관련된 것으로 전극에 주로 축적되는 물질들은 가역적으로 분해가 가능한  $\text{Li}_2\text{O}_2$  보다는 분해가 어려운 기생반응(parasitic reaction)에 의한 유기반응생성물(organic reaction products)들임을 알 수 있었다. 카본과 전해질의 계면반응에 의해 생성되는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 도 충방전 과정에서 생성되어 축적될 수 있을 것으로 예상되었으나 공기중에 노출된  $\text{Li}_2\text{O}_2$  peak과 매우 유사하기 때문에 정확한 분석은 어려운 점이 있었다. 이와 같은 잔류된 반응생성물들은 전극표면을 덮어 과전압의 증가와 용량감소를 가져와 리튬 공기 이차전지의 부족한 사이클 특성의 원인이 되는 것으로 판단된다. 리튬 공기 이차전지의 상용화를 위해서는 이 부분에 대한 연구가 좀더 진행되어야 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 리튬/공기 이차전지의 공기극에 사용하기 위해  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 산화물 촉매로 사용하여 카본과 복합화 시킨 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체를 제조하였다. 제조된 복합체는 구형의 카본미소구체 표면에 균

일하게 분산되어 형성되어 있는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노입자를 보여주고 있으며 XRD를 통해  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  결정상이 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다. 제조된 카본미소구체/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노복합체를 사용하여 제조된 극판은 카본미소구체만을 사용한 극판에 비해 우수한 가역성, 낮은 과전압, 상대적으로 안정적인 사이클 특성을 관찰할 수 있었다. 충방전이 끝난 극판의 FTIR분석을 통해  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 가 가역적으로 생성, 분해됨을 확인하였으나 충방전이 진행됨에 따라 잔류되는 반응생성물에 의해 사이클 라이프가 제한됨을 관찰할 수 있었다.

#### Acknowledgment

이 연구는 2012년도 경기대학교 연구년 수혜로 연구되었음

#### References

1. A. Kraytsberg and Y. E. Eli, *J. Power Sources* **196**, 886(2011)
2. R. Black, B. Adams, and L. F. Nazar, *Adv. Energy Mater.* **2**, 801(2012)
3. P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, and J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* **11**, 19(2012)
4. R. R. Mitchell, B. M. Callant, G. V. Thompson, and Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* **4**, 2952(2011)
5. A. Zahoor, M. Christy, Y. J. Hwang, and K. S. Nahm, *J. Electrochem. Sci. Technol.* **3**, 14(2012)
6. H. D. Lim, K. Y. Park, H. Song, E. Y. Jang, H. Gwon, J. Kim, Y. H. Kim, M. D. Lima, R. V. Robles, X. Lepro, R. H. Baughman, and K. S. Kang, *Adv. Mater.* **9**, 1348(2013)
7. T. H. Yoon and Y. J. Park, *J. Power Sources* **244**, 344(2013)
8. J. S. Lee, S. T. Kim, R. Cao, N. S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, and J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **1**, 34(2011)

9. H. G. Jung, J. Hassoun, J. B. Park, Y. K. Sun, and B. Scrosati, *Nature Chemistry*, **4**, 579(2012)
10. W. H. Ryu, T. H. Yoon, S. H. Song, S. Jeon, Y. J. Park, and I. D. Kim, *Nano Lett.* **13**, 4190(2013)
11. C. S. Park, K. S. Kim, and Y. J. Park, *J. Power Sources*, **244**, 72(2013)
12. D. S. Kim and Y. J. Park, *J. Alloys Compd.* **575**, 319(2013)
13. C. S. Park, J. H. Kim, and Y. J. Park, *J. Electroceram.* **31**, 224(2013)
14. H. D. Lim, H. L. Song, H. J. Gwon, K. Y. Park, J. S. Kim, Y. J. Bae, H. S. Kim, S. K. Jung, T. W. Kim, Y. H. Kim, X. Lepro, R. O. Robles, R. H. Baughman, and K. S. Kang, *Energy Environ Sci.* **6**, 3570(2013)
15. D. Su, H. S. Kim, W. S. Kim, and G. Wang, *J. Power Sources*, **244**, 488(2013)
16. C. Zhan, J. Lu, A. Jeremy Kropf, T. Wu, A. N. Jansen, Y. K. Sun, X. Qiu, and K. Amine, *Nature Communications*, **4**, 2383(2013)
17. K. N. Jung, A. Riaz, S. B. Lee, T. H. Lim, S. J. Park, R. H. Song, S. E. Yoon, K. H. Shin, and J. W. Lee, *J. Power Sources*, **244**, 328(2013)
18. H. D. Lim, H. J. Gwon, H. G. Kim, S. W. Kim, T. H. Yoon, J. W. Choi, S. M. Oh, and K. S. Kang, *Electrochimica Acta*, **90**, 63(2013)
19. K. S. Kim and Y. J. Park, *Solid State Ionics*, **225**, 513(2012)
20. K. S. Lee, S. T. Myung, H. J. Bang, K. Amine, D. W. Kim, and Y. K. Sun, *J. Power Sources*, **189**, 494(2009)
21. Y. M. Kang, S. M. Lee, M. S. Sung, G. J. Jeong, J. S. Kim, and S. S. Kim, *Electrochimica Acta*, **52**, 450(2006)
22. N. Venugopal, D. J. Lee, Y. J. Lee, and Y. K. Sun, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 13464(2013)
23. A. Débart, A. J. Paterson, J. Bao, and P. G. Bruce, *Angew. Chem.* **47**, 4521(2008)
24. B. D. McCloskey, A. Speidel, R. Scheffler, D. C. Miller, V. Viswanathan, J. S. Hummelshøj, J. K. Nørskov and B. M. Gallant, R. R. Mitchell, D. G. Kwabi, J. Zhou, L. Zuin, C. V. Thompson, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 20800(2012).
25. M. O. Thotiyl, S. A. Freunberger, Z. Peng, Y. Chen, Z. Liu and P. G. Bruce, *Nature Mater.* **12**, 1050(2013).