전기방사법을 통한 주석산화물 나노튜브의 합성 및 리튬이차전지 음극으로의 응용

이영인 · 좌용호*

한양대학교 융합화학공학과

Synthesis of SnO₂ Nanotubes Via Electrospinning Process and Their Application to Lithium Ion Battery Anodes

Young-In Lee and Yong-Ho Choa*

Department of Fusion Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received June 12, 2012; Revised July 20, 2012; Accepted August 1, 2012)

Abstract SnO₂ nanotubes were successfully synthesized using an electrospinning technique followed by calcination in air. The nanotubes were the single phase nature of SnO₂ and consisted of approximately 14 nm nanocrystals. SEM and TEM characterizations demonstrated that uniform hollow fibers with an average outer diameter of around 124 nm and wall thickness of around 25 nm were successfully obtained. As anode materials for lithium ion batteries, the SnO₂ nanotubes exhibited excellent cyclability and reversible capacity of 580 mAhg⁻¹ up to 25 cycles at 100 mA g⁻¹ as compared to SnO₂ nanoparticles with a capacity of ~200 mAhg⁻¹. Such excellent performance of the SnO₂ nanotube was related to the one-dimensional hollow structure which acted as a buffer zone during the volume contraction and expansion of Sn.

Keywords: Tin oxide, Nanotube, Electrospinnig, Anode, Lithium ion secondary battery

1. 서 론

리튬이온 이차전지(Lithium ion secondary battery, LIB)는 인체와 환경에 해로운 물질을 포함하지 않고 메모리 효과에 의한 용량의 감소현상도 없으며, Ni/Cd 전지, Ni-MH 전지보다 에너지밀도가 높기 때문에, 휴대전화, 노트북, 디지털 카메라 등의 모바일 기기의 전원으로 지속적으로 사용되어 왔다[1]. 최근에는 LIB가 세계적 환경문제에 대응하여 전기자동차, 하이브리드 자동차의 대형전원으로 각광을 받고 있지만, 이를 실현하기 위해서는 출력 전압을 높이거나 방전 용량을 증가시켜 에너지밀도를 더욱 향상시켜야만 한다. LIB의 출력 전압 및 방전 용량은 전극재료, 전해질, 분리막, 패키징 공정 등과 같은 다양한 변수에 의해 좌우되나, 특히 양극과 음극의 전극 재료의 성능에 크게 의존한다. 현재 상용되고 있는 리튬이온 이차전지는

리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)계의 양극과 탄소계의 음극이 주로 사용되고 있지만, 출력전압이 낮고, 기본적으로 낮은 이론용량(Graphite: 372 mAh/g)을 가지고 있기 때문에, 더욱 높은 출력 전압을 갖는 양극 소재와 이론 용량이 높은 음극 소재 개발의 필요성이 대두되고 있다.

탄소계 전극의 충·방전 용량 한계를 극복하기 위한 음극 소재로 주석산화물(SnO₂)을 이용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[2-5]. SnO₂는 높은 이론 용량(790 mAh/g)을 갖으며, 대기 중에서 안정한 산화물이기 때문에 금속 재료에 비해 합성 및 LIB로의 응용이 용이하다는 장점을 가지고 있다. SnO₂가 LIB의 음극으로 사용되면 최초 리튬과 반응하여 리튬 활성체인 주석과 비활성체인 리튬산화물(Li₂O)을 형성하고, 형성된 주석이 리튬과 합금/탈합금 반응을 통해 충방전이 가역적으로 진행된다[5]. 하지만, 리튬의 합금/탈합금 반응에 수반되는 약

*Corresponding Author : Yong-Ho Choa, TEL: +82-31-400-5650, FAX: +82-31-418-6490, E-mail: choa15@hanyang.ac.kr

250%의 큰 부피 변화에 의해 발생하는 기계적 응력이 입자들 사이에서 점진적인 균열을 발생시킨다[6, 7]. 이러한 균열은 심지어 Sn 입자들 간의 접촉을 잃게 하고 파쇄를 일으켜 사이클 특성을 크게 저하시키며, 때로는 전극과 집전체사이의 단락을 야기하기도 한다. 최근 부피 변화에 의한 문제점을 보완하기 위해 주석을 나노화하여 음극재로 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[2-5]. 특히 구조적으로 응력을 완화시킬 수 있는 1차원 구조의 나노물질과 내부의 공간을 통해 부피변화를 흡수할 수 있는 중공 구조의 장점을 동시에 갖는 나노튜브에 대한 관심이 증가하고 있다.

현재 SnO₂ 나노튜브를 합성하기 위해 주로 사용되고 있는 방법은 양극산화 알루미늄 템플레이트(template)를 사용하여 전해도금 및 졸겔법을 통해 템플레이트의 벽만을 선택적으로 도금한 후, 템플레이트를 제거하여 나노튜브를 합성하는 방법과 폴리머 및 금속 나노와이어를 템플레이트로 사용하여, 표면에 다양한 방법으로 SnO₂를 코팅한 후, 템플레이트를 제거하여 중공구조를 형성하는 방법이다[8-11]. 하지만 이와 같은 템플레이트 기반의 합성방법은 공정이 복잡하고, 연속적인 공정이 불가능해 대량 생산이 어려우며, 또한 일부 고가의 공정을 필요로 한다는 단점이 있다. 따라서 기존의 공정을 대체하여 SnO₂ 나노튜브를 합성할 수 있는 새로운 방법이 필요하다. 정전기(electrostatic force)력에 의해 낮은 점도의 폴리머/금속 전구체 용액을 섬유형태로 방사하여 나노섬유를 제조하는 전기 방사법은 중형비가 매우 큰 1차원 나노소재의 합성이 가능하고, 공정비용이 저렴하며, 연속 공정이 가능해 높은 수율을 기대할 수 있는 합성법으로 최근 태양전지, 가스센서, 광촉매, 바이오 등 많은 분야에서 연구가 진행되고 있다[12-14]. 최근 Xi 등은 전기방사법을 이용하여 SnO₂ 나노튜브를 합성하여 LIB의 음극재료로서의 가능성을 확인하였다[15]. 하지만, 중공구조가 형성되는 메커니즘과 중공 구조가 LIB의 충·방전 특성에 미치는 영향에 대한 고찰이 미비하다.

본 연구에서는 LIB의 음극재로서 SnO₂가 갖는 단점인 부피 팽창에 의한 사이클 안정성의 저하 문제를 해결하기 위해 중공 구조의 SnO₂ 나노섬유를 단일 노즐 전기방사법과 열처리 공정을 이용하여 간단하게 합성하였다. 제조된 SnO₂ 나노튜브의 결정구조와 형상 및 미세구조를 체계적으로 분석하였으며, 열처리 후, 중공구조가 형성되는 메커니즘에 대해 고찰하였다. 더 나아가 SnO₂ 나노튜브의 LIB의 음극재료로서의 응용 가능성을 확인하기 위해, SnO₂ 나노튜브를 음전극으로 적용한 LIB의 전기화학적 특성을 분석하고, SnO₂ 나노입자를 이용한 LIB와 충·방전 성능 비교를 실시하였다. 마지막으로 충·방전 후의 SnO₂ 나노

튜브의 결정구조 및 형상을 확인함으로써 충·방전 사이클 안정성이 향상되는 이유에 대해 기술하였다.

2. 실험방법

SnO₂ 나노 섬유를 제조하기 위한 전구체 용액과 고분자 용액은 2.06 g의 tin(IV) chloride n-hydrate(SnCl₄ · nH₂O, 99.9%, High Purity Chemical)와 1 g의 poly vinylpyrrolidone (PVP, Mw: 1,300,000, Aldrich)을 각각 3 g의 무수 에탄올(absolute Ethanol, Aldrich)과 9 g의 Dimethyl formamide (DMF, Junsei Chemical)에 용해하여 준비하였다. 제조된 두 용액을 자력교반기에서 1시간 동안 혼합하여 전기방사를 위한 균일하게 혼합된 용액을 제조하였다. 제조된 용액의 전기방사는 용액 공급부(실린지, 실린지 펌프, 노즐, 니들), 전압 인가부(파워 서플라이, 니들 어댑터) 및 포집부(드럼 컬렉터)로 구성된 전기방사 장치를 이용하여 실시하였다. 먼저 SnO₂ 전구체와 PVP가 함유되어 있는 용액을 실린지(syringe)에 주입한 후, 실린지 펌프(syringe pump)를 이용하여 노즐을 통해 30 gauge(내경: 0.14 mm)의 니들(needle)이 결합되어 있는 니들 어댑터(needle adopter)로 공급하였다. 전기방사에 필요한 전압을 니들 어댑터(needle adopter)에 고전압 발생장치(high power supply)를 연결하여 인가하였고, 방사되는 나노섬유를 포집하기 위해 니들(needle)에서 일정거리 떨어진 곳에 드럼 컬렉터(drum collector)를 위치시켰다. 전기방사는 16 kV의 전압, 10 cm의 노즐의 끝(tip)과 포집부(collector) 거리, 0.3 mL/h의 공급유량(flow rate)의 조건으로 실시하였고, 전기방사가 실시되는 챔버(chamber)는 50°C의 온도와 10%의 습도로 유지하였다. 전기방사된 SnCl₄/PVP 나노 섬유의 형상 및 직경은 전계 방출 주사 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi S-4800)을 이용하여 관찰하였다.

나노섬유 내의 PVP 및 유기물의 분해 및 SnO₂의 결정화 거동을 확인하기 위해, SnCl₄/PVP의 열 중량 분석(thermo gravimetric analysis, TGA, TA SDTQ-600)을 상온에서 800°C 까지 분당 10°C의 승온 속도를 유지하며 실시하였다. 열 질량 분석결과를 기반으로 SnCl₄/PVP 나노섬유를 분당 3°C의 승온 속도로 600°C에서 3시간 동안 열처리하여 나노섬유 내의 PVP 및 유기물을 제거하였고, SnO₂의 결정화를 유도하였다. 열처리를 통해 합성된 나노섬유의 결정구조는 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku D/MAX-2500)를 이용하여 분석하였고, 형상, 직경 및 미세구조 특성은 FE-SEM과 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM, JEOL JEM-2100F)으로 관찰하였다.

합성된 SnO_2 나노섬유의 리튬이온 이차전지 음극재료로서의 전기화학적 특성을 평가하기 위해, SnO_2 나노섬유와 도전재(Super P) 및 결합제(Polyvinylidene fluoride, PVDF)를 85:7.5:7.5의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 준비된 슬러리를 구리 포일에 균일하게 도포하고, 롤 프레스를 이용하여 300 kg/cm^2 의 압력으로 압착한 후, 진공 분위기에서 100°C 로 12 시간 동안 건조하였다. 기준 및 상대전극은 리튬 포일을 사용하였고, 1 M LiPF_6 와 ethylene carbonate(EC)-dimethyl carbonate(DMC)을 1:1의 부피비로 혼합된 전해질을 사용하여 코인-셀(coin-cell, type: CR 2032)을 제조하였다. 제작된 전지의 충·방전 실험은 충·방전 테스터기(WBCS 3000, Wonatech)를 이용하여 100 mA/g 의 전류 밀도로 $0.005 \sim 1.5 \text{ V}$ 의 전위영역에서 테스트하였다. 전지 특성을 비교하기 위해 상용 SnO_2 나노입자(average particle size: 60 nm , 99.5%, MK NANO)를 이용하여 상기와 같은 공정으로 코인-셀을 제작하고 전기화학적 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 전기방사를 통해 합성된 PVP/ SnCl_2 나노섬유의 형상 및 직경 분포를 보여준다. 합성된 나노섬유는 매끄러운 표면과 비드가 존재하지 않는 균일한 형상을 가지고 있었다. 또한 약 100 이상의 중형비와 142 nm 의 평균 직경을 갖는 것으로 확인되었다. 전기 방사법으로 제조된 PVP/ SnCl_2 나노섬유에서 PVP 및 기타 유기물을 제거하고, SnO_2 의 결정화를 위한 최적의 열처리 조건을 결정하기 위해 열중량 분석을 실시하였다. 그림 2는 PVP/ SnCl_2 나노섬유를 대기 중에서 5°C/min 로 800°C 까지 승온하면서 무게 감소를 측정된 열중량 분석 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이, 온도 증가에 의한 중량 감소는 $200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 범위에서 대부분 발생되었다. 상온에서 200°C 까지 발생하는 중량 감소는 용매 및 기타 휘발성 불순물의 휘발에

Fig. 2. Thermogravimetric analysis of as-spun PVP/ SnCl_2 nanofibers.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of electrospun nanofibers after heat treatment to different temperatures: (A) as-prepared, (B) 200°C , (C) 300°C , (D) 400°C , (E) 500°C , (F) 600°C , (G) 700°C and (H) 800°C .

의한 것으로 사료되며, 그 이후부터 약 320°C 까지 발생하는 중량 감소는 PVP의 곁사슬(side chain)의 분해와 SnO_2 를 형성하기 위해 사용된 전구체의 염이 분해되어 발생하는 것으로 해석할 수 있다[16]. 또한 PVP의 주사슬(main chain)의 분해는 320°C 이후부터 시작되어 500°C 부근에서 완료되는 것으로 사료된다. TGA 분석을 통해

Fig. 1. (A) FE-SEM images of electrospun PVP/ SnCl_2 nanofibers and (B) histogram of the nanofiber size distribution calculated from FE-SEM images of 200 nanofibers.

PVP 및 기타 유기물의 제거는 약 500°C 부근에서 종결되는 것을 확인함으로써 500°C 이상의 열처리 시 잔존 유기물이 없는 SnO₂ 나노섬유의 합성이 가능함을 확인하였다.

PVP/SnCl₂ 나노섬유와 이를 대기 중에서 열처리한 나노섬유의 결정구조 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 열처리 전의 PVP/SnCl₂ 나노섬유의 경우, 회절피크가 관찰되지 않았기 때문에 비정질 상태임을 알 수 있었다. SnO₂의 결정화는 300°C의 온도에서 시작되는 것으로 확인되었으며, 열처리 온도가 증가할수록 결정성이 향상되는 것을 관찰할 수 있었다. 관찰된 회절피크는 루타일(rutile)의 SnO₂로 확인되었으며, 제2상은 관찰되지 않았다. 합성된 나노섬유의 평균 결정립 크기를 (110) 피크의 반가폭을 통해 Scherrer 식을 이용하여 계산한 결과[17], SnO₂ 나노섬유의 결정립 크기는 열처리 온도가 높아질수록 증가하는 것으로 관찰되었다(400°C: 8 nm, 600°C: 14 nm, 800°C: 25 nm). TG 및 XRD 분석 결과를 통해, 나노섬유 내에 PVP가 완전히 제거되고, 미세한 크기의 결정립을 갖는 600°C로 열처리 온도를 결정하였다.

그림 4는 PVP/SnCl₂ 나노섬유를 600°C에서 3시간 동안 열처리하여 얻은 SnO₂ 나노섬유의 FE-SEM 이미지 및 직경분포 히스토그램이다. SnO₂ 나노섬유는 열처리 이후에도 중형비가 매우 큰 섬유 구조의 형상을 유지하고 있었으며, 열처리 전의 매끈한 표면과는 달리 약 10 nm의 결정립으로 구성된 거친 표면을 가지고 있었다. SnO₂ 나노

섬유의 평균 직경은 약 124 nm로 확인되었다. 특히, 그림 4(C)에서 보여주듯이, 합성된 SnO₂ 나노섬유는 약 25 nm의 벽 두께를 갖는 중공 구조로 확인되었다. 전기방사된 나노섬유의 중공 구조의 형성은 다음과 같이 해석할 수 있다. 우선 전기방사 공정은 나노섬유를 합성하기 위해 방사용액과 포집기 사이에 전장(electric field)을 인가하며, 전장이 용액의 표면장력보다 커지게 되면 정전기력을 가진 액체는 전장에 의해 형성된 반발력에 의해 얇은 섬유형태로 방사된다. 이 때, 급격한 용매의 증발과 함께 SnO₂의 전구체가 나노섬유의 표면으로 확산되어, PVP는 내부에 존재하고 SnO₂의 전구체는 외부에 존재하는 상 분리 현상이 발생하게 된다. 이러한 상 분리 현상은 합성하고자 하는 물질의 전구체 및 고분자의 종류, 그리고 고분자와 전구체의 비율에 큰 영향을 받는 것으로 보고되고 있다[18, 19]. 이와 같이 상 분리된 나노섬유는 열처리에 의해 내부의 고분자는 제거되고, 외부의 전구체는 결정화되어 최종적으로 중공 구조를 나타내게 된다. 그림 5(A)의 TEM 이미지와 Sn의 Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS, 그림 5(A) 삽입그림) 분석 결과에서 보여주듯이, PVP/SnCl₂ 나노섬유는 내부가 비어 있지 않지만, Sn이 나노섬유의 중심보다 표면 부근에서 많이 관찰되기 때문에 전기방사 과정에서 상분리가 일어났다는 것을 확인할 수 있으며, 열처리를 통해 SnO₂ 나노튜브(그림 5(B))로 변환된 것을 보여주는 TEM 이미지가 중공 구조 형성 메커니

Fig. 4. (A-C) FE-SEM images of electrospun nanofibers after heat treatment to 600°C and (D) histogram of the nanofiber size distribution.

Fig. 5. (A) TEM image and EELS spectrum for Sn of electrospun PVP/SnCl₂ nanofibers and (B) TEM image, (C) HR-TEM image, and (D) SAED pattern of SnO₂ nanotubes thermal treated at 600°C.

증을 설명하는데 뒷받침이 된다. 그림 5(C)와 (D)에서 보여주는 고배율 TEM 이미지와 링 형태의 SAED 패턴을 통해, 합성된 SnO₂ 나노섬유가 우수한 결정성을 가지고 있으며, 약 10~20 nm의 결정립으로 구성된 다결정임을 확인하였다.

전기방사법으로 합성한 SnO₂ 나노튜브의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 코인-셀을 제조하여 전지의 충·방전 성능을 측정하였다. SnO₂ 나노튜브 전극의 충·방전 반응 메커니즘을 고찰하기 위해, 1, 2차 충·방전 사이클 곡선을 그림 6(A)에 나타내었다. 1차 방전에서 관찰되는 0.8 V의 평탄구간은 SnO₂ 내의 산소와 리튬이 만나 리튬산화물(Li₂O)이 형성되는 비가역적인 전기화학적 평형반응에 의해 나타나는 것이며, 1차 및 2차 충·방전에서 동시에 관찰되는 0~0.4 V의 평탄구간은 SnO₂ 내의 Sn과 Li이 반응하여 Sn-Li 합금을 형성하는 반응에 기인하는 것이다. 그림 6(A)에서 보여주듯이, 2차 충·방전에서는 1차 충·방전 시 비가역적으로 생성된 Li₂O의 영향으로 방전

용량이 약 40% 정도로 감소된 것을 관찰할 수 있으며, 이후의 사이클에서도 유사한 방전용량을 나타내어 비가역적으로 생성된 Li₂O는 더 이상 반응에 참여하지 않고, 주석과 리튬이 합금/탈합금 되면서 충·방전이 가역적으로 진행되는 것을 알 수 있다[그림 6(B)].

그림 7(A)는 전기방사법으로 합성한 SnO₂ 나노튜브와 상용 SnO₂ 나노분말을 이용해 제작한 코인-셀의 2~25 사이클에서의 방전용량을 나타낸 그래프이다. SnO₂ 나노튜브의 초기 방전 용량이 SnO₂ 나노입자에 비해 큰 값을 나타내는 이유는 중공 구조와 미세한 결정립으로 인해 SnO₂ 나노튜브가 상대적으로 큰 비표면적을 가지고 있기 때문이다. SnO₂ 나노튜브를 이용한 경우의 방전용량은 전체 사이클에서 SnO₂ 나노입자를 사용한 경우에 비해 우수한 것을 관찰할 수 있다. 더욱이 SnO₂ 나노입자의 경우 사이클이 증가할수록 방전용량의 감소가 명확하게 관찰되지만, SnO₂ 나노튜브의 경우에는 안정된 사이클 특성을 보이고 있다. 나노 전극 재료는 전해질과의 접촉 면적의 증가와

Fig. 6. Discharge/charge curves of SnO₂ nanotube electrode after (A) 1 and 2 cycling, and (B) 2~15 cycling at a rate of 0.25C between 5 mV~1.5 V.

Fig. 7. (A) Plots of discharge capacity versus cycle number of the electrospun SnO₂ nanotubes and commercial SnO₂ nanoparticles and (B) XRD patterns of SnO₂ nanotube electrode after (a) 0, (b) 1, (c) 2, and (d) 30 cycling.

리튬이온의 빠른 확산을 통해 개선된 전지 용량과 사이클 안정성을 보여준다. 하지만 SnO₂와 같이 리튬과 합금/탈합금을 반응을 통해 리튬을 저장하는 물질들은 합금/탈합금 과정에서 부피 변화가 심각하게 일어나기 때문에 지속적인 충·방전 과정에서 대다수 입자들이 전기적으로 고립되어 사이클 안정성이 급속도로 감소한다는 약점이 있다. 그림 7(A)에서 보여주듯이, 나노 입자를 이용한 전극의 사이클 특성 그래프는 부피 변화에 의한 사이클 안정성의 문제점을 명확하게 보여준다. 반면에 SnO₂ 나노튜브의 경우, 일차원 구조이면서 약 25 nm의 얇은 벽과 내부에 존재하는 공간으로 인해 충·방전 시 발생하는 부피 변화를 효과적으로 흡수하였기 때문에 우수한 사이클 안정성을 갖는 것으로 해석할 수 있다. 그림 7(B)는 SnO₂ 나노튜브를 이용해 제작한 음극의 각 1, 2, 30 번째 충·방전 후, XRD 분석결과를 보여준다. SnO₂가 충·방전에 의해 Sn으로 상변화 된 것을 관찰되었기 때문에 첫 사이클 이후에는 금속 Sn 만이 전기화학적 반응에 참여한다고 사료된다. 더욱이 그림 7(B)의 삽입 그림에서 보여주는 TEM 이미지를 통해, 30 사이클의 충·방전 이후에 형성된 Sn은 중공구조를 유지하는 것을 관찰하였고, 따라서 SnO₂ 나노튜브가 갖는 우수한 사이클 안정성은 중공 구조에 기인한 것으로 확인되었다.

4. 결 론

전기방사법을 이용하여 PVP/SnCl₂ 나노섬유를 합성하였고, 이를 600°C에서 열처리하여 약 124 nm의 직경과 25 nm의 벽 두께 그리고 수 백 이상의 중공비를 갖는 SnO₂ 나노튜브를 성공적으로 합성하였다. 합성된 1차원 나노구조체는 전기방사 시 발생하는 PVP와 금속전구체의 상 분리 현상에 의해 중공 구조를 갖는 것으로 확인되었으며, 전기화학적 특성 평가를 통해 1차원 중공구조를 LIB의 음극재료로 이용하였을 경우, 나노입자를 이용한 경우와 비교하여 LIB의 충·방전 특성이 향상된다는 것을 확인하였다. 이러한 1차원 중공구조는 30사이클의 충·방전 이후에도 유지되었으며 이를 통해 충·방전 특성의 개선은 음극재료의 형상 및 구조에 의존한다는 것을 입증하였다.

참고문헌

- [1] A. Yoshino: Angew. Chem. Int. Ed., **43** (2012) 5798.
- [2] H. Kim and J. Cho: J. Mater. Chem., **18** (2008) 771.
- [3] S. Han, B. Jang, T. Kim, S. M. Oh and T. Hyeon: Adv. Mater., **15** (2005) 1845.
- [4] M.-S. Park, G.-X. Wang, Y.-M. Kang, D. Wexler, S.-X. Dou and H.-K. Liu: Angew. Chem. Int. Ed., **119** (2007) 764.

- [5] I. A. Courtney and J. R. Dahn: J. Electrochem. Soc., **144** (1997) 2045.
- [6] D. G. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn and T. Kang: J. Power Sources, **104** (2002) 221.
- [7] J.-H. Ahn, G. X. Wang, J. Yao, H. K. Liu and S. X. Dou: J. Power Sources, **119** (2003) 45.
- [8] Y. Wang, J. Y. Lee and H. C. Zeng: Chem. Mater., **17** (2005) 3899.
- [9] W.-S. Kim, B.-S. Lee, D.-H. Kim, H.-C. Kim, W.-R. Yu and S.-H. Hong: Nanotechnology, **21** (2010) 245605.
- [10] M. Lai, J.-H. Lim, S. Mubeen, Y. Rheem, A. Mulchandani, M. A. Deshusses and N. V. Myung: Nanotechnology, **20** (2009) 185602.
- [11] W. J. Lee, M.-H. Park, Y. Wang, J. Y. Leed and J. Cho: Chem. Commun., **46** (2010) 622.
- [12] Y. Dai, W. Liu, E. Formo, Y. Sunc, and Y. Xia: Polym. Adv. Technol., **22** (2011) 326.
- [13] A. Greiner and J. H. Wendorff: Angew. Chem. Int. Ed., **46** (2007) 5670.
- [14] D. Li and Y. Xia: Adv. Mater., **16** (2004) 1151.
- [15] L. Li, X. Yin, S. Liu, Y. Wang, L. Chen and T. Wang: Electrochem. Commun., **12** (2010) 1383.
- [16] S. J. Azhari and M. A. Diab: Polym. Degrad. Stab., **60** (1998) 253.
- [17] B. D. Cullity: Elements of X-Ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley Pub. Co., Canada (1978).
- [18] W.-S. Chen, D.-A. Huang, H.-C. Chen, T.-Y. Shie, C.-H. Hsieh, J.-D. Liao and C. Kuo: Cryst. Growth Des., **9** (2009) 4071.
- [19] C. Eid, D. Luneau, V. Salles, R. Asmar, Y. Monteil, A. Khoury and A. Brioude, J. Phys. Chem. C, **115** (2011) 17643.