

그래핀에 담지된 Fe₃O₄와 CuO 나노입자의 리튬이차전지 음극성능

정재훈 · 정동원 · 한상욱 · 김광현 · 오은석*

울산대학교 생명화학공학과

(2011년 11월 8일 접수 : 2011년 11월 28일 채택)

Performance of Nanosized Fe₃O₄ and CuO Supported on Graphene as Anode Materials for Lithium Ion Batteries

Jae-Hun Jeong, Dong-Won Jung, Sang-Wook Han, Kwang-Hyun Kim, and Eun-Suok Oh*

School of Chemical Engineering & Bioengineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received November 8, 2011 : Accepted November 28, 2011)

초 록

본 연구에서는 에틸렌글리콜을 사용한 polyol reduction 방법으로 나노크기의 Fe₃O₄와 CuO가 각각 그래핀에 분산된 Fe₃O₄/graphene, CuO/graphene 복합체를 합성하였으며, 이를 리튬이차전지의 음극활물질로 사용한 전극의 성능을 평가하였다. 합성된 복합체의 물리적 특성은 SEM, XRD, TGA 등으로 분석하였으며, 반쪽전지를 제조하여 충/방전, cyclic voltammetry, 교류 임피던스 등의 전기화학적 특성평가를 수행하였다. 그래핀 표면에 분산된 금속산화물 나노입자들에 의한 용량증가 및 전기적 네트워크 향상 등의 효과로 Fe₃O₄/graphene 및 CuO/graphene 복합체의 전극성능이 그래핀 전극보다 우수하였다. 복합체의 경우 30회 충/방전 후에도 600 mAh/g 용량을 유지하였다.

Abstract : In this study, Fe₃O₄/graphene and CuO/graphene composites were synthesized by the polyol reduction method using ethylene glycol, and their performances as the anodes of lithium ion batteries were evaluated. The physical characteristics of the synthesized composites were analyzed by SEM, XRD, and TGA. In addition, their electrochemical properties were examined by the electrochemical analysis techniques such as charge/discharge performance, cyclic voltammetry, and AC impedance spectroscopy. The cells composed of Fe₃O₄/graphene and CuO/graphene composites showed better performance than the graphene electrode, due to the dispersion of nanosized Fe₃O₄ or CuO on the surface of graphene and the formation of good electrical network in the electrode. Their composites kept the reversible capacity more than 600 mAh/g even after the charging/discharging of 30 cycles.

Keywords : Lithium ion battery, Anode material, Graphene, Fe₃O₄, CuO

1. 서 론

고성능 휴대용 전자장비와 전기자동차 등의 발전으로 기존의 리튬이차전지보다 용량, 안정성, 수명 등이 획기

적으로 개선된 이차전지가 필요하게 되었다. 현재, 리튬 이차전지의 음극활물질로 안정성, 수명, 가격 등에서 경쟁력이 있는 흑연소재가 주로 사용되고 있지만 용량 증가 측면에서 한계에 직면하고 있다. 특히, 전기자동차와 에너지저장용 전지 등에 요구되는 고용량 전지를 개발하기 위해서는 높은 이론 용량의 새로운 음극활물

*E-mail: esoh1@ulsan.ac.kr

질 개발이 절실히 요구되고 있다.

새로운 고용량 음극활물질로 다양한 금속 산화물이 각광받고 있다.^{1,3)} 특히, Fe_3O_4 와 CuO 는 간단한 합성방법과 높은 이론 용량 (Fe_3O_4 : 928 mAh/g, CuO : 674 mAh/g) 등의 장점 때문에 많은 연구가 되고 있다.^{4,9)} 그러나 충/방전 과정에서 전극의 부피팽창 및 수축으로 전극 내부에 균열이 발생하여 초기의 높은 용량은 급격히 손실되고 사이클 효율도 감소되는 단점이 있다.^{10,11)} 이러한 문제점을 해결하기 위해 나노크기(Nano size)로 미세화된 금속산화물 또는 이들 미세입자가 전기화학적으로 안정한 지지체에 고르게 분산된 복합체를 사용하고 있다.^{4,12)} 금속산화물 나노입자의 지지체로는 주로 탄소 동소체인 탄소나노튜브, 그래핀, 탄소블랙 등이 사용되고 있으며, 최근 그래핀에 대한 관심이 커지면서 이를 음극활물질로 사용한 연구사례가 많이 보고되고 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 그래핀은 탄소원자의 sp^2 결합으로 이루어진 원자두께의 탄소시트이기 때문에 전기 전도도가 우수하고 2600 m^2/g 이상의 비표면적을 가지고 있다.^{16,17)} 또한 그래핀 사이의 공간은 충/방전 과정에서 발생하는 전극의 부피팽창/수축에 대해 완충작용을 하기 때문에 전지의 사이클 효율이 향상된다고 보고된 바가 있다.^{4,18,19)} CuO 또는 Fe_3O_4 나노입자가 분산된 graphene 복합체를 리튬이차전지의 음극활물질로 사용한 최근의 연구결과에서, 이들 복합체는 우수한 용량특성을 나타내며 고용량 음극활물질로써 가능성을 보였다.^{4-6,13,17)}

탄소계 담지체에 금속입자가 분산된 음극활물질을 제조하기 위해 에탄올,¹³⁾ 에틸렌글리콜,^{4,16)} N,N-dimethylformamide (DMF)²⁰⁾ 등의 다양한 환원제와 금속화합물 전구체를 사용하고 있다. 금속입자의 크기와 분산도는 담지체, 금속전구체, 환원제, 합성온도 및 시간, 용액의 pH 등에 따라 크게 영향을 받는다. 특히 고용량 음극활물질에서 금속입자가 크고 분산도가 낮을 경우, 리튬이온/전자의 전도도가 감소하고 전지의 비가역적 용량손실이 증가하여 전지용량 및 사이클 특성이 감소되는 문제점을 야기할 수 있다. 본 연구에서는 에틸렌글리콜을 사용한 polyol reduction방법을 이용하여 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ 과 $\text{CuO}/\text{graphene}$ 복합체를 간단한 합성법으로 제조하였다. Polyol reduction시, 온도, pH, 담지체 등이 동일한 합성조건에서 그래핀에 분산되는 Fe_3O_4 와 CuO 입자의 크기와 분산도 등을 비교하였다. 그리고 이들 복합체를 리튬이차전지의 음극활물질로 사용하여 전극특성을 조사하였다.

2. 실험

4 M H_2SO_4 와 4 HNO_3 의 1:1 (vol%) 혼합액에 그래핀 (Angstrom materials, N002-PDR)을 넣고 4시간 동안 교

반한 다음, 증류수와 에탄올로 세척하여 80°C에서 진공 건조하였다. 산처리된 소량의 그래핀을 에틸렌글리콜에 분산시키고, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 용해된 에틸렌글리콜을 첨가한 후, 1시간 동안 초음파 분산 처리 한 다음 열교반기로 교반하면서 190°C까지 가열하였다. 그리고 1 M NaOH 용액을 사용하여 pH 10-11로 조정 한 다음, 3시간 동안 교반하면서 polyol reduction을 수행하였다. 합성된 금속산화물/그래핀 복합체는 증류수와 에탄올을 사용하여 세척한 다음 80°C에서 건조하였다. 복합체 내에는 금속산화물과 금속 입자들이 혼재한 상태이기 때문에 350°C의 공기분위기에서 5시간 동안 열처리를 실시하여 균일한 산화물이 되도록 하였다. 이상의 방법으로 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ 과 $\text{CuO}/\text{graphene}$ 복합체들을 제조하였다.

XRD(Rigaku, RAD-3C)를 이용하여 합성된 복합체에서 금속산화물의 결정구조를 분석하였으며, 입자의 크기 및 분포형태는 FE-SEM(Carl Zeiss, Supra 40)으로 조사하였다. 또한 복합체 중 금속산화물의 중량비는 TGA (TA instrument, Q50)를 통해서 확인하였다.

복합체의 전기화학적 특성은 코인타입의 반쪽전지 (CR2016 type)를 제조하여 평가하였다. 전극은 90 wt%의 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ (또는 $\text{CuO}/\text{graphene}$)과 10 wt%의 poly-vinylidene fluoride (PVDF, Solef 5130, Belgium) 바인더를 혼합한 슬러리를 만든 다음 구리박 위에 doctor blade 코팅하여 제조하였다. 코팅된 전극은 130°C에서 30분 동안 건조한 후, 80°C에서 12시간 동안 진공 건조하였다. 반쪽전지는 Ar 분위기의 글러브박스에서 상대전극(counter electrode)으로 리튬금속, 전해질은 ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, dimethyl carbonate의 1:1:1 (vol%) 혼합용액에 녹인 1 M LiPF_6 (Panaxetec Co.)을 사용하여 조립하였다. 성능비교를 위하여 위와 동일한 방법으로 복합체 대신 그래핀을 활물질로 사용한 전지를 제조하였다. 충/방전 테스트 장비(PNE solution, BCP50. 1-32)를 사용하여 0.005 V~3.0 V의 cut-off voltage, 50 mA/g 전류 조건에서 코인형 반쪽전지의 충/방전 특성을 평가하였다. 활물질의 전기화학적 특성을 평가하기 위해서, 전극의 산화/환원 반응은 cyclic voltammetry (CV, Biologis, VSP)를 사용하여 0.5 mV/s의 주사속도에서, 복합저항은 교류임피던스 측정장치(Biologis, VSP)를 사용하여 0.01 Hz-100 kHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그래핀, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ 과 $\text{CuO}/\text{graphene}$ 복합체의 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 그래핀 표면의 주름 구조형상과 그래핀들 간의 무질서한 적층구조가 Fig. 1(a)-

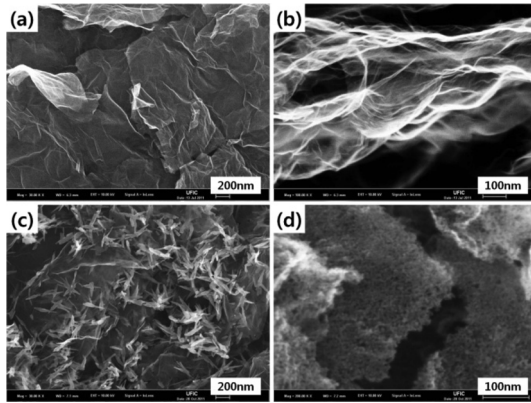


Fig. 1. SEM images of (a) surface of graphene, (b) cross-section of graphene, (c) CuO/graphene and (d) Fe₃O₄/graphene.

(b)에 관찰된다. CuO/graphene 복합체 (Fig. 1(c))에서 CuO는 길이 250 nm, 직경 31 nm인 침상이 그래핀 표면에 고르게 분산된 것이 확인된다. 반면, Fe₃O₄/graphene 복합체 (Fig. 1(d))는 그래핀 표면을 약 3 nm의 Fe₃O₄ 입자가 대부분 싸고 있기 때문에 그래핀의 형상을 거의 볼 수 없었다. 이와 같이 에틸렌글리콜을 사용한 polyol reduction 방법에서 CuO와 Fe₃O₄는 그래핀 표면에 다른 형태의 결정립으로 담지되는 것이 관찰된다. 이는 에틸렌글리콜 용액 중에 존재하는 금속이온의 산화수 및 금속의 환원속도에 영향을 주는 용액의 산성도 (pH) 차이에 의한 것으로 판단된다.

Fe₃O₄/graphene과 CuO/graphene 복합체의 결정구조를 확인하기 위해 XRD를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 두 복합체 모두, $2\theta = 20^\circ$ 부근에서 그래핀의 확장된 (002) 결정면이 나타났으며 복합체로 합성되면서 (002) 면간거리(d-spacing)가 작아진 것으로 나타났다. 이는 나노입자와 그래핀의 추가적인 환원에

의한 그래핀의 재적층(restacking)에 의한 것으로 판단된다. CuO/graphene의 경우, $2\theta = 32.0^\circ, 35.6^\circ, 38.8^\circ$ 등에서 저심단사정(End-centered monoclinic, space group = C2/c) CuO의 (110), (002), (111) 회절피크가 확인되었고, Fe₃O₄/graphene의 경우 $2\theta = 30.0^\circ, 35.3^\circ, 43.1^\circ, 53.0^\circ$ 에서 면심입방정(Face-centered cubic, space group = Fd $\bar{3}$ m) Fe₃O₄의 (220), (311), (400), (422) 결정면을 확인할 수 있었다. 또한 SEM에서 관찰된 것처럼 Fe₃O₄의 입자 크기가 CuO보다 작고 낮은 결정화도 때문에 XRD 회절피크의 강도가 낮게 나타났다. 이는 결정의 크기가 클수록 결정화도가 높기 때문에 특정한 결정면에서 반사되는 X-선이 많아져서 최대강도 반가폭(FWHM)이 작은 높은 강도의 회절피크로 나타나기 때문이다.

Fig. 2(b)에 보인 것과 같이 TGA로 측정된 복합체내 금속산화물, 즉 Fe₃O₄와 CuO의 중량비는 각각 52 wt% 및 27 wt%로 확인되었다. 그래핀의 이론용량을 744 mAh/g^{3,16}로 가정 한 후, 금속산화물 함량을 고려하여 CuO/graphene과 Fe₃O₄/graphene의 이론용량을 계산한 결과, 각각 712 mAh/g와 840 mAh/g임을 알 수 있다. 하지만 그래핀에서 리튬이온은 층간삽입과 표면 또는 결함부분 흡착 등의 다양한 방법으로 저장되기 때문에 sheet의 크기 및 층수, 배열방법, 표면작용기, 전극제조 방법 등에 따라 그 용량이 다르게 구현될 수 있다.^{3,19)}

전기화학적 특성평가에 앞서 전극의 전기적 저항을 알아보기 위해 면저항을 측정 한 결과, 그래핀, CuO/graphene, Fe₃O₄/graphene 전극에서 각각 3.28, 1.51, 0.88 m/sq의 면저항을 나타내었다. 그래핀보다 복합체로 제조했을 때 전기전도도가 향상되었으며, SEM 사진에 나타난 것처럼 입자크기가 작고 그래핀 표면에 고르게 분산된 Fe₃O₄/graphene이 CuO/graphene보다 우수한 전기전도도를 나타냈다. 이는 XRD결과에서 고찰한 것처럼, 합성과정에서 일부의 그래핀산화물이 합성과정에서 추가로 환원되어 그래핀의 결정성이 향상되고, 그래핀

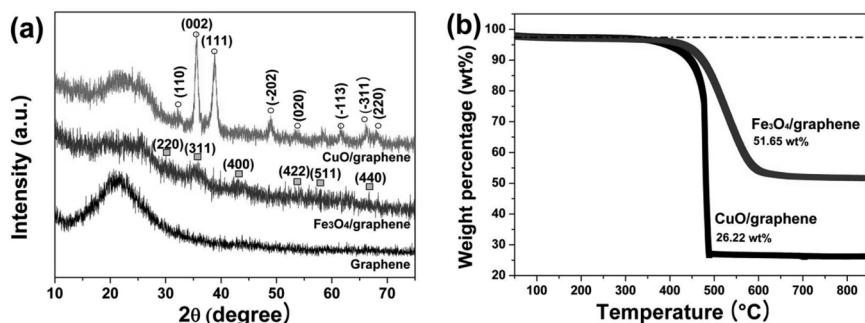


Fig. 2. (a) XRD patterns of graphene, CuO/graphene, and Fe₃O₄/graphene and (b) TGA analysis results of CuO/graphene and Fe₃O₄/graphene composites.

표면에 나노입자가 분산되어 그래핀의 restacking이 발생했기 때문에 판단된다. 따라서 CuO보다 더 작은 Fe₃O₄ 입자는 더 좁은 그래핀의 restacking을 유도했고, 이러한 특성 때문에 Fe₃O₄/graphene 전극이 CuO/graphene보다 우수한 전기전도도로 나타내는 것으로 생각된다.

두 복합체의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 반복 전지를 제조한 다음 충/방전 성능, CV, 교류 임피던스를 측정하였다. 전기화학적 산화/환원 반응 특성을 알아보기 위해 3회의 CV를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 모든 셀에서 그래핀 층간에 리튬이온의 삽입과 탈리에 의해서 0 V 환원피크와 0.2 V 산화피크가 나타난다. CuO/graphene (Fig. 3(b))은 1차 환원과정의 0.75 V와 1.25 V에서, 산화과정의 1.5 V와 2.5 V에서 피크가 관찰된다. 이는 환원과정에서 구리산화물이 리튬이온 및 전자와 반응하여 구리금속으로 환원되고 Li₂O를 생성하는 전환반응기구 (conversion reaction mechanism)을 나타낸다.^{8,9)} 그리고 산화과정에서 구리금속은 다시 산화물로 산화되고 리튬이온과 전자를 방출하게 된다. 한편, Fe₃O₄/graphene (Fig. 3(c))의 경우, 0.7 V에서 환원 피크는 Fe₃O₄가 Fe₀로 되면서 Li₂O를 형성하는 반응에 해당되며,^{17,18)} 1.67 V 와 1.89 V에서 관찰되는 산화피크는 앞서 언급한 반응의 가역과정을 나타낸다. 두 복합체의 순환 전류전압 곡선에서 2차 사이클의 산화/환원 피크는 1차에 비해 오른쪽으로 이동한 것이 관찰되는데, 이는 1차 사이클 이후 전극에서 금속산화물 입자들의 전환 반응 속도 때문에 발생하는 분극저항 (polarization resistance)으로 판단된다.⁶⁾ 이러한 현상은 전환반응기구를

따르는 금속산화물 음극활물질에서 일반적으로 관찰되며, 리튬이차전지의 에너지 효율을 감소시키는 한 요인이 된다. 각 전극의 전지 전압과 1, 2차 충/방전 사이클곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 모든 셀에서 1차 방전의 0.7 V에서 평탄구간이 있으며 2차 방전에서는 평탄구간이 없어 지거나 짧게 나타난다. 이는 전해질피막(Solid electrolyte interface, SEI) 형성에 의한 비가역 환원반응을 제외하고는, 복합체전극 모두 CV에서 나온 산화/환원 피크와 일치 하는 구간에서 평탄구간이 관찰되고 있다. 이렇게 SEI 형성에 의한 비가역적 용량손실은 1, 2차 방전에서 용량차이로 나타난다.

전극성능평가를 위해 50 mA/g (Fe₃O₄/graphene 0.06C,

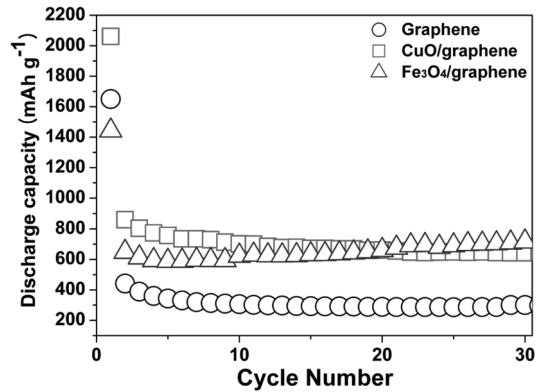


Fig. 5. Cycle performances of graphene, CuO/graphene, and Fe₃O₄/graphene.

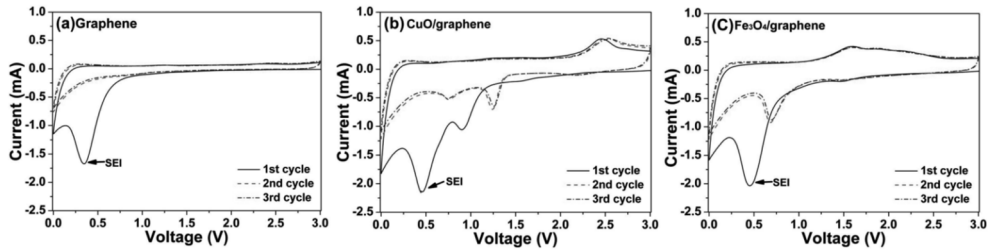


Fig. 3. Cyclic voltammograms of (a) graphene, (b) CuO/graphene and (c) Fe₃O₄/graphene electrodes.

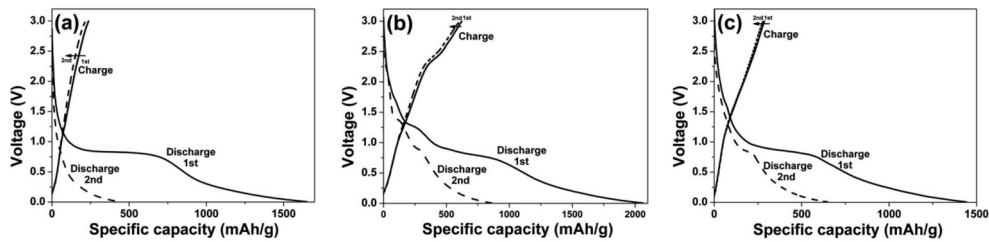


Fig. 4. Voltage versus capacities of (a) graphene, (b) CuO/graphene and (c) Fe₃O₄/graphene electrodes.

CuO/graphene 0.07C)의 일정전류로 충/방전 특성 평가를 수행하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그래핀, CuO/graphene, Fe₃O₄/graphene을 음극활물질로 사용한 반쪽전지에서 비가역적인 초기용량은 각각 1650, 2061, 1442 mAh/g을 보였다. 초기의 높은 용량은 그래핀의 독특한 구조에 의한 과량의 리튬이온 수용 때문에 나타난 특성으로 보여지며, 이후의 반응에서 SEI 형성에 따른 비가역과 분극저항 등의 증가에 의해서 급격하게 감소된다. 그리고 이후의 충/방전 과정 동안, 전극 표면이 안정화되고 리튬이온과 전자의 이동이 원활하게 됨으로써 전지의 용량은 일정하게 지속된다. 순수 그래핀 전극은 충/방전이 반복됨에 따라 전지용량은 계속 감소하는 결과를 보이는데, 이는 그래핀의 높은 비표면적 때문에 전극표면에서 안정한 SEI가 형성되지 못하기 때문으로 판단된다. 충/방전이 반복됨에 따라 전극은 부피팽창과 수축이 되풀이 되면서 새로운 SEI 막이 생성되며, 이 과정에서 전지의 비가역적인 용량 손실은 계속 발생된다.^{4,16)} 그래핀 전극에 비하여 Fe₃O₄/graphene 활물질을 이용한 전극의 경우, 10회 충/방전 이후부터 용량이 증가하는 현상을 보이는데, 이는 Fe₃O₄ 복합체를 실험한 다른 연구 결과에서도 확인된다.^{21,22)} 충/방전 초기의 전극에서 Fe₃O₄/Fe/Li₂O 매트릭스(matrix)가 형성되면서 비가역적인 리튬손실이 발생하고 전기 및 이온 전도성이 감소하기 때문에 전지 용량이 감소한다.^{17,20)} 하지만 충/방전 과정이 반복되면 전극표면이 안정화되면서 전기적 네트워크가 향상되고 리튬과 전자의 이동도가 높아지기 때문에 전지의 용량이 증가하는 현상이 나타나게 된다.^{6,7)} CuO/graphene도 그래핀 때문에 높은 비가역 용량을 보였지만 두 번째 충/방전부터 전극표면의 안정화로 사이클 특성이 좋아지면서 일정한 가역용량을 보였다. 이상의 결과에서 알 수 있듯이 그래핀 보다 금속산화

물을 함유한 그래핀 복합체가 우수한 사이클 특성과 높은 방전용량을 나타냈다. 이는 금속산화물에 의한 용량 증가뿐만 아니라 그래핀 표면에 나노입자들에 의한 전하 이동저항 (charge transfer resistance, R_{ct}) 감소에 의한 영향이 클 것으로 판단된다. 이에 대한 영향을 살펴보기 임피던스 저항을 측정된 결과, Fig. 6에 보여진 바와 같이 복합체 전극이 그래핀 전극에 비해 낮은 R_{ct}를 나타내었다. 이는 복합체 전극의 계면에서 전하의 이동도가 향상된 것을 의미하는 것으로, 그래핀 표면에 CuO나 Fe₃O₄와 같은 나노입자들이 분산됨에 따라 전기적 네트워크가 발달되면서 전하의 이동성이 향상된 것으로 판단된다. 또한 CuO 보다 더 작은 크기의 Fe₃O₄입자가 그래핀 표면에 균일하게 분산됨으로써 Fe₃O₄/graphene 전극이 CuO/graphene 보다 더 우수한 R_{ct}를 보이며 높은 전지성능을 나타냈다.

4. 결 론

높은 비표면적으로 인한 비가역 특성 때문에 리튬 이차전지의 음극활물질로 사용하기 어려웠던 그래핀 소재에 간단한 방법으로 Fe₃O₄, 또는 CuO 나노입자를 분산시켜 음극소재로서의 활용 가능성을 조사하였다. 동일한 polyol reduction 합성조건에서 Fe₃O₄는 직경 3 nm의 구형입자로, CuO는 길이 250 nm와 직경 31 nm인 침상형입자로 그래핀 표면에 분산된 복합체가 합성되었다. 그래핀 표면 위에 분산된 Fe₃O₄ 및 CuO 나노입자들은 전극 내에서 전기적 네트워크를 발달시켜 전기 전도도 및 전하이동 특성을 향상시킬 수 있었으며, 또한 그래핀의 비가역 특성을 감소시킬 수 있었다. 이러한 결과로, 30 사이클의 충/방전 후에도 Fe₃O₄/graphene와 CuO/graphene 복합체 전극은 각각 그래핀 전극보다 높은 716과 643 mAh/g의 가역용량을 유지하였다. 향후 Fe₃O₄/graphene 및 CuO/graphene 복합체 합성에 대해서 보다 면밀한 연구를 진행하여 최적의 고용량 음극활물질을 제시하고자 한다.

참고문헌

1. J. H. Jeong, D. W. Jung, B. S. Kong, J. K. Lee, and E. S. Oh, 'Nano-sized Co and Sn-Co alloy/graphite composites for application to lithium ion batteries', *J. Ceram. Processing Research*, **12**, 105 (2011).
2. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J.-M. Tarascon, 'Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries', *Nature*, **407**, 496 (2000).
3. H. Wang, L. F. Cui, Y. Yang, H. S. Casalongue, H. T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui, and H. Dai, 'Mn₂O₄-Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium

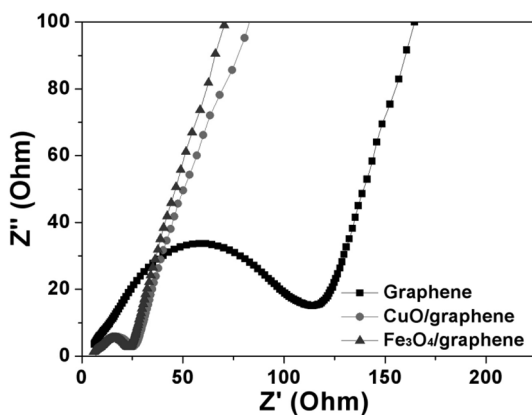


Fig. 6. EIS spectra of graphene, CuO/graphene, and Fe₃O₄/graphene electrodes.

- ion Batteries', *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13978 (2010)
- G. Wang, T. Liu, X. Xie, Z. Ren, J. Bai, and H. Wang, 'Structure and electrochemical performance of Fe₃O₄/graphene nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries', *Mater. Chem. Phys.*, **128**, 336 (2011).
 - L. Ji, Z. Tan, T. R. Kuykendall, S. Aloni, S. Xun, E. Lin, V. Battaglia, and Y. Zhang, 'Fe₃O₄ nanoparticle-integrated graphene sheets for high-performance half and full lithium ion cells', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 7170 (2011).
 - J. Z. Wang, C. Zhong, D. Wexler, N. H. Idris, Z. X. Wang, L. Q. Chen, and H. K. Liu, 'Graphene-Encapsulated Fe₃O₄ Nanoparticles with 3D Laminated Structure as Superior Anode in Lithium Ion Batteries', *Chem. Eur. J.*, **17**, 661 (2011).
 - L. B. Chen, N. Lu, C. M. Xu, H. C. Yu, and T. H. Wang, 'Electrochemical performance of polycrystalline CuO nanowires as anode material for Li ion batteries', *Electrochim. Acta*, **54**, 4198 (2009).
 - J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado, and M. Sánchez, 'Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells', *Thin Solid Films*, **474**, 133 (2005).
 - S. Q. Wang, J. Y. Zhang, and C. H. Chen, 'Dandelion-like hollow microspheres of CuO as anode material for lithium-ion batteries', *Scripta Materialia*, **57**, 337 (2007).
 - D. Chen, G. Ji, Y. Ma, J. Y. Lee, and J. Lu, 'Graphene-Encapsulated Hollow Fe₃O₄ Nanoparticle Aggregates As a High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 3078 (2011).
 - X. H. Huang, C. B. Wang, S. Y. Zhang, and F. Zhou, 'CuO/C microspheres as anode materials for lithium ion batteries', *Electrochim. Acta*, **56**, 6752 (2011).
 - X. Y. Xue, C. H. Ma, C. X. Cui, and L. L. Xing, 'High lithium storage performance of Fe₂O₃/graphene nanocomposites as lithium-ion battery anodes', *Solid State Sciences*, **13**, 1526 (2011).
 - B. Wang, X. L. Wu, C. Y. Shu, Y. G. Guo, and C. R. Wang, 'Synthesis of CuO/graphene nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries', *J. Mater. Chem.*, **20**, 10661 (2010).
 - J. Yao, X. Shen, B. Wang, H. Liu, and G. Wang, 'In situ chemical synthesis of SnO₂-graphene nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries', *Electrochem. Commun.*, **11**, 1849 (2009).
 - Y. S. He, D. W. Bai, X. Yang, J. Chen, X. Z. Liao, and Z. F. Ma, 'A Co(OH)₂-graphene nanosheets composite as a high performance anode material for rechargeable lithium batteries', *Electrochem. Commun.*, **12**, 570 (2010).
 - P. Lian, X. Zhu, H. Xiang, Z. Li, W. Yang, and H. Wang, 'Enhanced cycling performance of Fe₃O₄-graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries', *Electrochim. Acta*, **56**, 834 (2010).
 - J. Zhou, L. Ma, H. Song, B. Wu, and X. Chen, 'Durable high-rate performance of CuO hollow nanoparticles/graphene-nanosheet composite anode material for lithium-ion batteries', *Electrochem. Commun.*, doi:10.1016/j.elecom.2011.08.011.
 - G. Zhou, D. W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z. S. Wu, L. Wen, G. Q. Lu, and H. M. Cheng, 'Graphene-Wrapped Fe₃O₄ Anode Material with Improved Reversible Capacity and Cyclic Stability for Lithium Ion Batteries', *Chem. Mater.*, **22**, 5306 (2010).
 - X. Zhu, Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, and R. S. Ruoff, 'Nanostructured Reduced Graphene Oxide/Fe₂O₃ Composite As a High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries', *ACS Nano*, **5**, 3333 (2011).
 - Y. J. Mai, X. L. Wang, J. Y. Xiang, Y. Q. Qiao, D. Zhang, C. D. Gu, and J. P. Tu, 'CuO/graphene composite as anode materials for lithium-ion batteries', *Electrochim. Acta*, **56**, 2306 (2011).
 - C. Ban, Z. Wu, D. T. Gillaspie, L. Chen, Y. Yan, J. L. Blackburn, and A. C. Dillon, 'Nanostructured Fe₃O₄/SWNT Electrode: Binder-Free and High-Rate Li-Ion Anode', *Adv. Mater.*, **22**, E145 (2010).
 - P. L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, and J. M. Tarascon, 'High rate capabilities Fe₃O₄-based Cu nano-architecture electrodes lithium-ion battery application' *Nat. Mater.*, **5**, 567 (2006).