

## 아연-이온 배터리의 에너지 저장 성능 향상을 위한 망간산화물이 코팅된 흑연시트의 제조

이영근<sup>1</sup> · 안건형<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>경남과학기술대학교 에너지공학과, <sup>2</sup>경남과학기술대학교 미래융복합기술연구소

### Synthesis of Manganese Oxide Coated Graphite Sheet for Zinc-Ion Batteries with Improved Energy Storage Performance

Young-Geun Lee<sup>1</sup> and Geon-Hyoung An<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology,  
Jinju 52849, Republic of Korea

<sup>2</sup>Future Convergence Technology Research Institute, Gyeongnam National University of Science and Technology,  
Jinju 52849, Republic of Korea

(Received January 10, 2021 : Revised January 14, 2021 : Accepted January 15, 2021)

**Abstract** Zinc-ion Batteries (ZIBs) are recently being considered as energy storage devices due to their high specific capacity and high safety, and the abundance of zinc sources. Especially, ZIBs can overcome the drawbacks of conventional lithium ion batteries (LIBs), such as cost and safety issues. However, in spite of their advantages, the cathode materials under development are required to improve performance of ZIBs, because the capacity and cycling stability of ZIBs are mainly influenced by the cathode materials. To design optimized cathode materials for high performance ZIBs, a novel manganese oxide (MnO<sub>2</sub>) coated graphite sheet is suggested herein with improved zinc-ion diffusion capability thanks to the uniformly decorated MnO<sub>2</sub> on the graphite sheet surface. Especially, to optimize MnO<sub>2</sub> on the graphite sheet surface, amounts of precursors are regulated. The optimized MnO<sub>2</sub> coated graphite sheet shows a superior zinc-ion diffusion ability and good electrochemical performance, including high specific capacity of 330.8 mAh g<sup>-1</sup> at current density of 0.1 A g<sup>-1</sup>, high-rate performance with 109.4 mAh g<sup>-1</sup> at a current density of 2.0 A g<sup>-1</sup>, and remarkable cycling stability (82.2 % after 200 cycles at a current density of 1.0 A g<sup>-1</sup>). The excellent electrochemical performance is due to the uniformly decorated MnO<sub>2</sub> on the graphite sheet surface, which leads to excellent zinc-ion diffusion ability. Thus, our study can provide a promising strategy for high performance next-generation ZIBs in the near future.

**Key words** zinc-ion batteries, cathode material, manganese oxide, graphite sheet.

## 1. 서 론

최근 스마트폰, 스마트안경 및 스마트워치와 같은 웨어러블 전자기기의 발전에 따라 전기화학 에너지 저장 소자의 용량 향상과 함께 안정성 향상에 대한 중요성이 증가되고 있다.<sup>1-3)</sup> 다양한 에너지 저장소자 중 아연-이온 전지는 슈퍼커패시터 대비 높은 에너지 밀도를 갖으며, 리

튬-이온 전지와 비교하여 높은 안정성을 보여 웨어러블 전자기용 차세대 에너지 저장 소자로 각광받고 있다.<sup>4,5)</sup> 아연-이온 전지는 주로 아연 음극, 수계 전해질 및 산화물 양극으로 구성이 되어있다. 특히, 음극으로 사용되는 아연 금속은 비교적 높은 이론 용량(823 mAh g<sup>-1</sup>, Zn/Zn<sup>2+</sup>)을 보유하고 있으며, 리튬과 비교하여 가격이 저렴한 동시에 공기 중에서 안정하며 물에 대한 낮은 반응

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : ghan@gntech.ac.kr (G.-H. An, Gyeongnam Nat'l Univ. Sci. Technol.)

© Materials Research Society of Korea, 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.

성을 장점으로 갖고 있다.<sup>6-8)</sup> 또한, 아연이 물에 대한 높은 저항성을 갖고 있기 때문에 아연-이온 전지는 수계 전해질을 활용할 수 있어 유기 전해질에 비해 높은 안정성, 저비용 및 친환경적인 특성을 갖고 있다. 따라서, 이러한 아연-이온 전지의 장점들은 웨어러블 전자기용 차세대 에너지 저장 소자로 적합하다.<sup>9-11)</sup>

하지만, 이러한 장점에도 불구하고 아연-이온 전지의 용량 향상 및 수명 향상은 양극 소재에 의해 주로 좌우되므로 이에 대한 개발 및 연구가 여전히 요구되어지고 있다. 최근 몇 년 동안  $VS_2$ ,  $V_2O_5$  및  $VO_2$ 와 같이 높은 용량을 갖는 바나듐 기반 소재를 아연-이온 전지에 양극 소재로 적용 및 연구되고 있다.<sup>12-14)</sup> 그러나, 바나듐 기반 소재들은 높은 비용, 낮은 안정성 및 독성과 같은 문제점들이 있어 아연-이온 전지용 새로운 양극 소재에 대한 연구가 요구되고 있다.<sup>15)</sup> 망간산화물의 경우 저렴한 비용, 준수한 이론 용량, 망간의 다중 원자가 상태 및 높은 작동 전압과 같은 매력적인 장점을 보이므로 아연-이온 전지 양극 소재로 적합하다.<sup>15)</sup> 또한, 망간산화물의 다양한 원자 구조( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -) 중에서  $\alpha$ -망간산화물은 상대적으로 많은 양의 아연-이온을 수용하여 높은 용량을 나타내는 것이 특징이다.<sup>16)</sup> 그럼에도 불구하고, 바인더와 금속 집전체의 사용으로 인해 발생하는 급격한 용량 저하 및 낮은 사이클링 안정성은 해결해야 할 문제로 남아있다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 문제점을 보완하기 위해서 집전체인 흑연시트 위에 망간산화물을 직접 코팅함으로써 아연-이온 전지의 전기화학적 성능을 향상시키는 연구를 진행하였다. 흑연시트에 망간산화물을 직접 코팅하기 위하여 표면 활성화법 및 선택적 전구체 코팅법을 이용하였으며, 망간산화물 코팅된 흑연시트를 성공적으로 제조하였다. 특히, 망간산화물을 흑연시트 앞면에 선택적으로 코팅하기 위하여 potassium permanganate를 전구체로 이용하였으며, 선택적 전구체 코팅시 흑연의 앞면을 용액 표면위에 띄어 진행하였고, 전구체 양을 체계적으로 조절하여 망간산화물 코팅된 흑연시트를 최적화하였다. 따라서, 제조된 샘플들은 아연-이온 전지의 양극으로 평가되었고, 에너지 저장 성능 및 전기화학적 안정성을 규명하였다.

## 2. 실험 방법

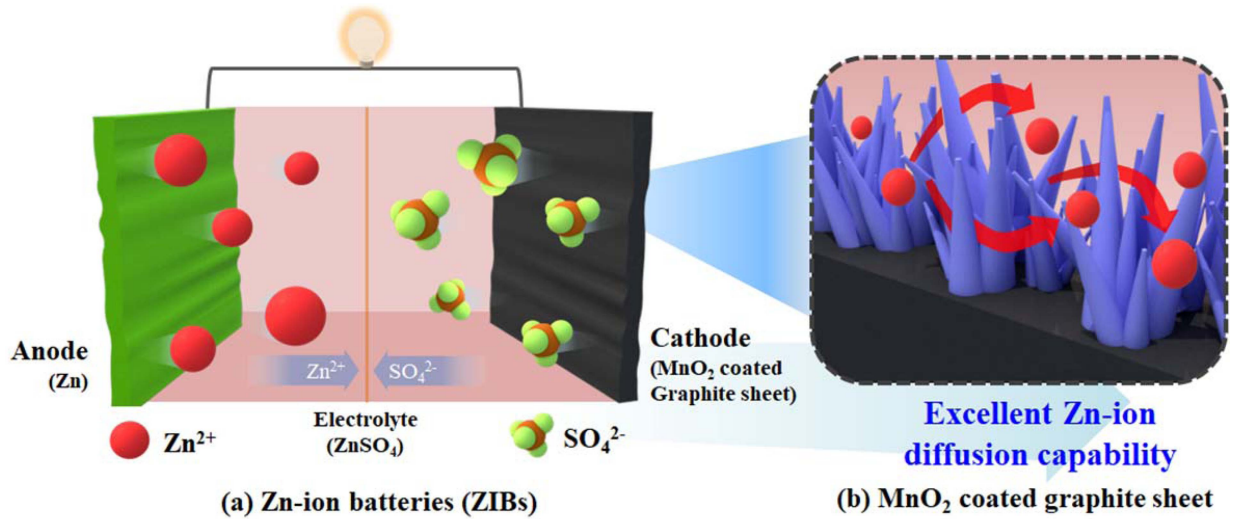
망간산화물 코팅된 흑연시트를 아연-이온 전지의 양극 소재로 사용하기 위하여 표면 활성화법 및 선택적 전구체 코팅법을 이용하여 다음과 같이 제조하였다. 먼저, 흑연시트의 표면 활성화를 위하여 흑연시트를 1시간동안 염산(HCl, Aldrich)에서 교반 시킨 후 증류수로 세척하였

다. 그 후 선택적 전구체 코팅법을 진행하기 위하여 전구체인 potassium permanganate ( $KMnO_4$ , Aldrich)을 증류수 대비 10 wt%, 20 wt% 및 30 wt%로 시간 동안 교반 시켰다. 그 후 활성화된 흑연시트를 준비된 용액 표면위에 띄어 80°C로 10분 동안 망간산화물 코팅을 진행하였다. 따라서, 본 논문에서는  $KMnO_4$  전구체를 10 wt%, 20 wt% 및 30 wt%로 조절한 망간산화물 코팅된 흑연시트를 MCG-10, MCG-20 및 MCG-30으로 각각 언급될 것이다. 전계 방사형 주사전자 현미경(field emission scanning microscopy, FESEM, the Core-Facility Center of Gyeongsang National University)을 이용하여 모든 샘플의 형태 및 구조 분석을 진행하였다. 또한, 공기 분위기하에서 200 °C에서 900°C까지 분당 10 °C로 승온하면서 진행한 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA, the Core-Facility Center of Gyeongsang National University)을 통하여 샘플들의 내용물을 분석하였다. 추가적으로 샘플들의 결정구조 및 화학적 결합상태를 규명하기 위해서 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD) 및 X-선 광전자 주사법(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS)을 각각 활용하였다.

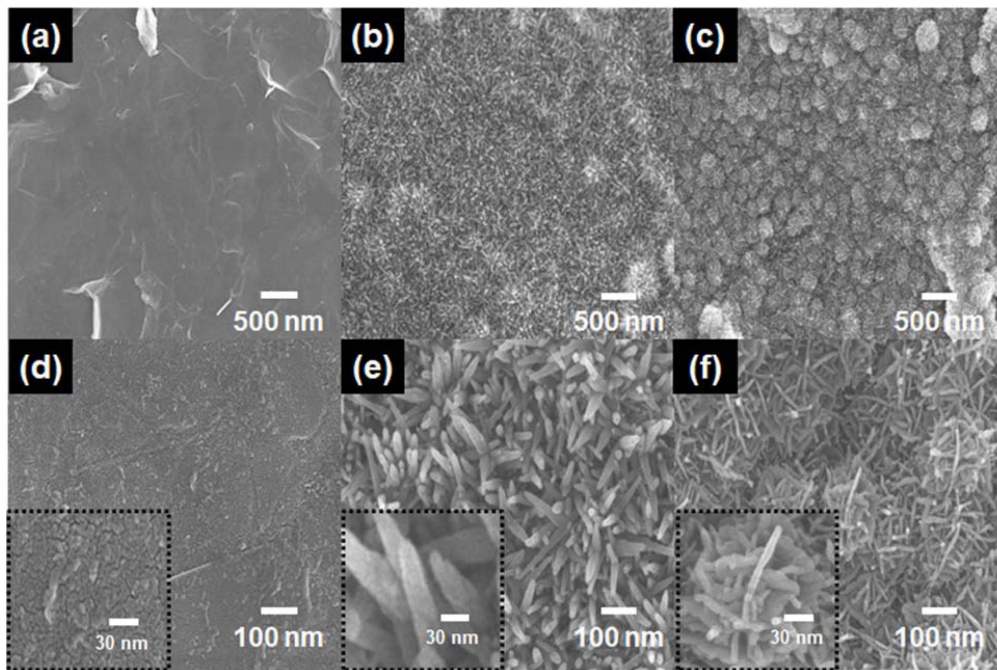
제조된 망간산화물 코팅된 흑연시트들의 전기화학적 거동 및 ZIB의 에너지 저장 성능을 분석하기 위하여 코인셀(CR2043, MTI)을 제조하였다. 음극으로는 아연 금속을 사용하였고, 전해질로는 2 M 황산아연( $ZnSO_4$ )을 사용하였고, 양극으로는 제조된 망간산화물이 코팅된 흑연시트를 직접 이용하였다.  $10^{-2}$ 에서  $10^5$  Hz의 주파수 범위에서 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 수행하여 제작된 아연-이온 전지의 전기화학적 저항을 분석하였다. 제조된 ZIB의 에너지 저장 성능 평가는 1.0-1.9 V의 전압범위 및 0.1-2.0 A  $g^{-1}$ 의 전류밀도 범위에서 충·방전 실험(charging-discharging test)을 통해 진행하였다. 또한, 저 전류 및 고 전류에서의 수명 안정성 평가를 진행하기 위하여 0.1 A  $g^{-1}$  및 1.0 A  $g^{-1}$ 의 전류밀도로 각각 100 및 200회 충·방전 평가를 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 아연-이온 전지의 모식도를 나타내며, 아연 금속 음극, 황산아연 전해질 및 망간산화물 코팅된 흑연시트 양극으로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있다. Fig. 1(b)는 망간산화물 코팅된 흑연시트의 구조를 나타내며, 망간산화물이 흑연시트 표면위에 균일한 침상 형태로 성장할 수 있음을 보여준다.<sup>17)</sup> 흑연시트 표면에 균일하게 성장한 침상 망간산화물은 아연-이온 전지 충·방전시 우수한 아연-이온 확산 능력을 보여줄 수 있다. 따



**Fig. 1.** Schematic representation showing (a) the construction of Zn-ion batteries (ZIBs), including metallic zinc (Zn) as anode, manganese oxide (MnO<sub>2</sub>) coated graphite sheet as cathode, and ZnSO<sub>4</sub> solution as electrolyte and (b) MnO<sub>2</sub> coated graphite sheet with a high zinc-ion diffusion capability.



**Fig. 2.** FESEM images of (a, d) MCG-10, (b, e) MCG-20, and (c, f) MCG-30.

라서, 향상된 아연-이온 확산 능력은 아연-이온 전지의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.

제조된 샘플의 형상을 확인하기 위해 전계 방사형 주사전자 현미경 분석을 진행하였고, Fig. 2는 각각 저 배율 [Fig. 2(a)-(c)] 및 고 배율 [Fig. 2(d)-(f)]의 MCG-10, MCG-20 및 MCG-30의 전계 방사형 주사전자 현미경 이미지를 나타낸다. 선택적 전구체 코팅법을 진행하는 동안 KMnO<sub>4</sub> 전구체의 양이 증가할수록 흑연시트 표면에 망

간산화물의 코팅량이 증가하는 것을 저 배율 이미지인 Fig. 2(a)-(c)를 통해 확인할 수 있다. 특히, 전구체 양에 따른 망간산화물의 크기와 형태의 차이는 고 배율 이미지인 Fig. 2(d)-(f)를 통해 확인할 수 있으며, MCG-10의 경우 [Fig. 2(d)] 흑연시트 표면 위에 작은 입자 형태의 망간산화물이 드물게 코팅된 것을 확인할 수 있고, 이는 KMnO<sub>4</sub> 전구체 양이 선택적 전구체 코팅법 동안 적었기 때문으로 판단된다. 또한, MCG-30의 경우 [Fig. 2(f)]

침상의 망간산화물이 흑연시트 표면위에서 응집된 형태로 성장한 것을 확인할 수 있으며, 이는 선택적 전구체 코팅법 동안 전구체 양이 과잉되었기 때문으로 판단된다. 반대로, MCG-20의 경우[Fig. 2(e)] 침상의 망간산화물이 흑연시트 표면위에 113-138 nm의 크기로 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있으며, 이로 인해 MCG-20의  $\text{KMnO}_4$  전구체 양인 20 wt%가 최적화된 양임을 알 수 있다. 따라서, 흑연시트 표면에 균일하게 코팅된 침상의 망간산화물은 아연-이온 확산 능력을 향상시켜 아연-이온 전지의 전기화학적 특성을 향상시킬 것으로 판단된다.

Fig. 3(a)는 MCG-10, MCG-20 및 MCG-30의 내용물을 분석하기 위해 200-900 °C에서 실시한 열 중량 분석 결과를 나타낸다. 일반적으로 흑연시트의 경우 100%의 열 중량 손실을 나타내는 반면, MCG-10, MCG-20 그리고 MCG-30은 각각 1.2%, 4.7% 및 6.8%의 중량을 갖는 것을 확인할 수 있으며 이는 각 샘플에 함유된 망간산화물의 양을 의미한다. Fig. 4(b)는 모든 샘플의 X-

선 회절 분석 결과를 나타내며, 모든 샘플은 26.5°와 54.6°에서 피크를 보이는데, 이는 각각 흑연의 (002)면과 (004)면에 대한 회절 피크를 의미한다.<sup>18-20</sup> 하지만, X-선 회절 분석에서 망간산화물을 확인할 수 없는데, 이는 망간산화물의 양이 10% 미만이기 때문이다.<sup>21</sup> 따라서, MCG-20 표면의 화학적 결합 상태를 분석하기 위하여 X-선 광전자 주사법 분석을 추가적으로 실시하였으며, C 1s line (284.5 eV)을 이용하여 모든 피크들의 결합 에너지를 보정하였다. Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 654.5 eV 및 642.7 eV에서 Mn 2p 광전자에 대한 피크들을 확인하였고, 이는 11.8 eV의 일반적인 스핀에너지 분리와 일치한다.<sup>21</sup> 또한, Fig. 4(b)를 통해 O 1s 광전자에 대한 피크들을 532.6 eV, 531.5 eV 및 530.2 eV에서 확인할 수 있으며, 이는 각각 H-OH, Mn-OH 및 Mn-O-Mn 결합을 의미한다.<sup>22</sup> 따라서, 열 중량 분석, X-선 회절 분석 및 X-선 광전자 주사법 분석을 통하여 흑연시트 표면에 망간산화물이 성공적으로 성장하였음을 확인하였다.

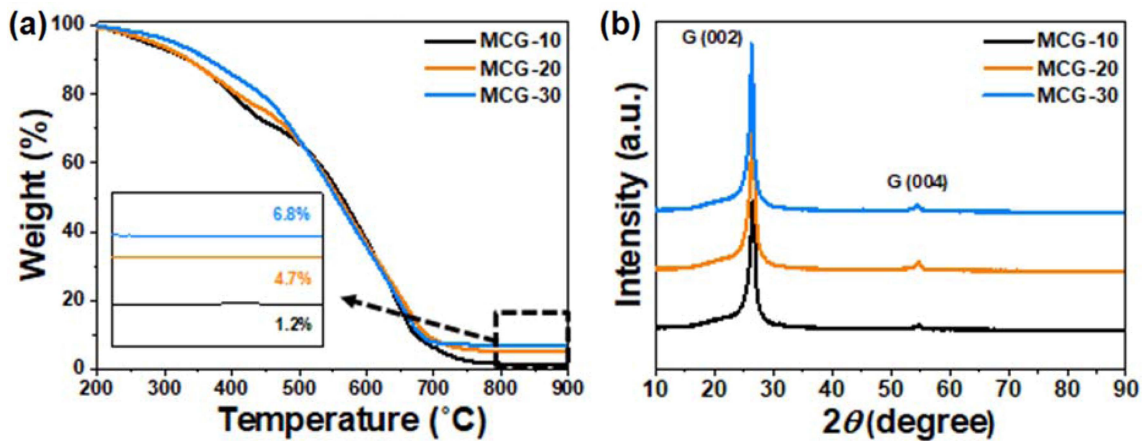


Fig. 3. (a) TGA curves and (b) XRD data of MCG-10, MCG-20, and MCG-30.

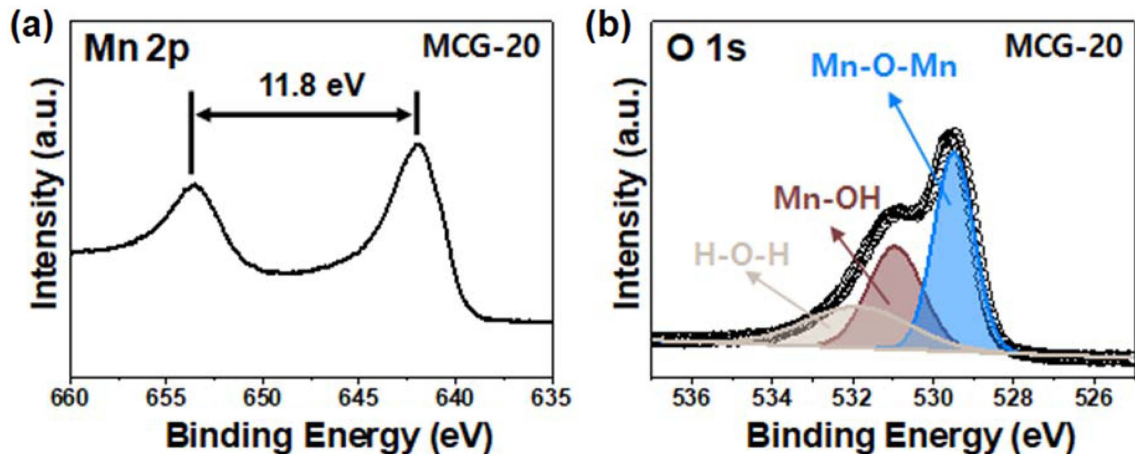


Fig. 4. XPS data of MCG-20 for (a) manganese and (b) oxide, respectively.

Fig. 5는 아연 이온 전지의 양극설계에 따른 전기화학적 분석 결과이다. Fig. 5(a)는 MCG-10, MCG-20 및 MCG-30의 전기화학적 임피던스 분광법을  $10^{-2}$ - $10^5$  Hz의 주파수 범위와 함께 5 mV 교류 진폭으로 측정하여 확보한 나이퀴스트 선도이다. Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 측정된 나이퀴스트 선도에서 전하이동 저항(charge transfer resistance)과 와버그 저항(Warburg impedance)을 확인할 수 있으며, 이는 각각 전극 내에서 전극 사이 계면에서의 전하이동과 아연 이온의 확산에 영향을 받는다.<sup>22)</sup> 모든 샘플의 경우 반원 구간의 크기가 비슷함을 나타내고 이는 비슷한 전하이동 저항을 나타낸다. 그러나, 와버그 저항을 의미하는 직선 구간의 경우 MCG-20이 기울기가 가장 큰 직선을 보이는데, 이는 흑연시트 표면 위에 침상의 망간산화물이 균일하게 코팅되어 아연-이온 확산 능력을 효과적으로 향상시켰기 때문으로 판단된다. 더욱이 와버그 저항 계수( $\sigma_w$ ) 및 아연-이온 확산 계수(D)을 다음과 같은 방정식을 이용하여 계산하였다.<sup>23)</sup>

$$Z_{\text{real}} = R_e + R_{\text{ct}} + \sigma_w \omega^{-1/2} \quad (1)$$

$$D = R^2 T^2 / 2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_w^2 \quad (2)$$

이 식에서  $R_e$ 는 전체 전극 저항, D는 아연-이온 확산

계수, R은 가스 상수, T는 온도, F는 패러데이 상수( $F = 96,485 \text{ C mol}^{-1}$ ), C는 아연-이온의 몰 농도를 의미한다. Fig. 5b는 MCG-10, MCG-20 및 MCG-30의 와버그 저항 계수를 나타내며 이는 각각 13.3, 10.5 및 15.7  $\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ 로 확인되었다. 또한, MCG-10, MCG-20 및 MCG-30의 아연-이온 확산 계수는 각각 1.9, 3.1,  $1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 로 계산된 것을 Fig. 5c를 통해 확인할 수 있다. MCG-20의 우수한 와버그 저항 계수와 아연-이온 확산 계수는 침상의 망간산화물이 흑연시트 표면 위에 균일하게 코팅되었기 때문이며, 이는 아연-이온 전지의 에너지 저장 성능을 향상시킬 수 있다.

Fig. 6(a)-(d)는 MCG-10, MCG-20 및 MCG-30의 아연-이온 전지 에너지 저장 성능 평가 결과를 나타낸다. Fig. 6(a)는 0.1-2.0  $\text{A g}^{-1}$ 의 전류밀도 범위에서 계산된 MCG-10, MCG-20 및 MCG-30의 방전 용량을 나타냈으며, 0.1  $\text{A g}^{-1}$  전류밀도에서 각각 207.2  $\text{mAh g}^{-1}$ , 330.8  $\text{mAh g}^{-1}$  및 299.2  $\text{mAh g}^{-1}$ 의 방전 용량을 보인다. 또한, 2.0  $\text{A g}^{-1}$  전류밀도에서 각각 21.6  $\text{mAh g}^{-1}$ , 109.4  $\text{mAh g}^{-1}$  및 25.3  $\text{mAh g}^{-1}$ 의 방전 용량을 나타냈다. 특히, Fig. 6(b)에서 볼 수 있듯이 MCG-10은 다른 샘플들과 비교하여 0.1  $\text{A g}^{-1}$  전류밀도에서 훌륭한 방전용량 유지율을 보이는데 이는 침상의 망간산화물이 흑연시트 표면 위에 균

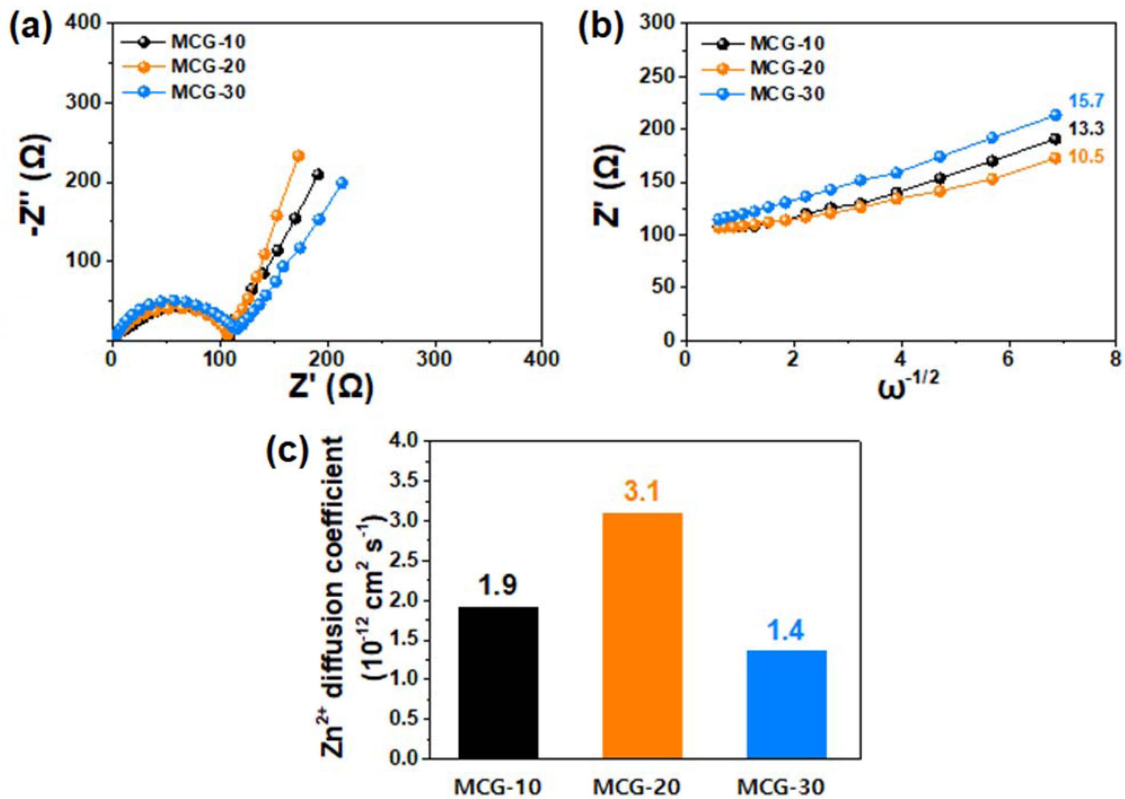
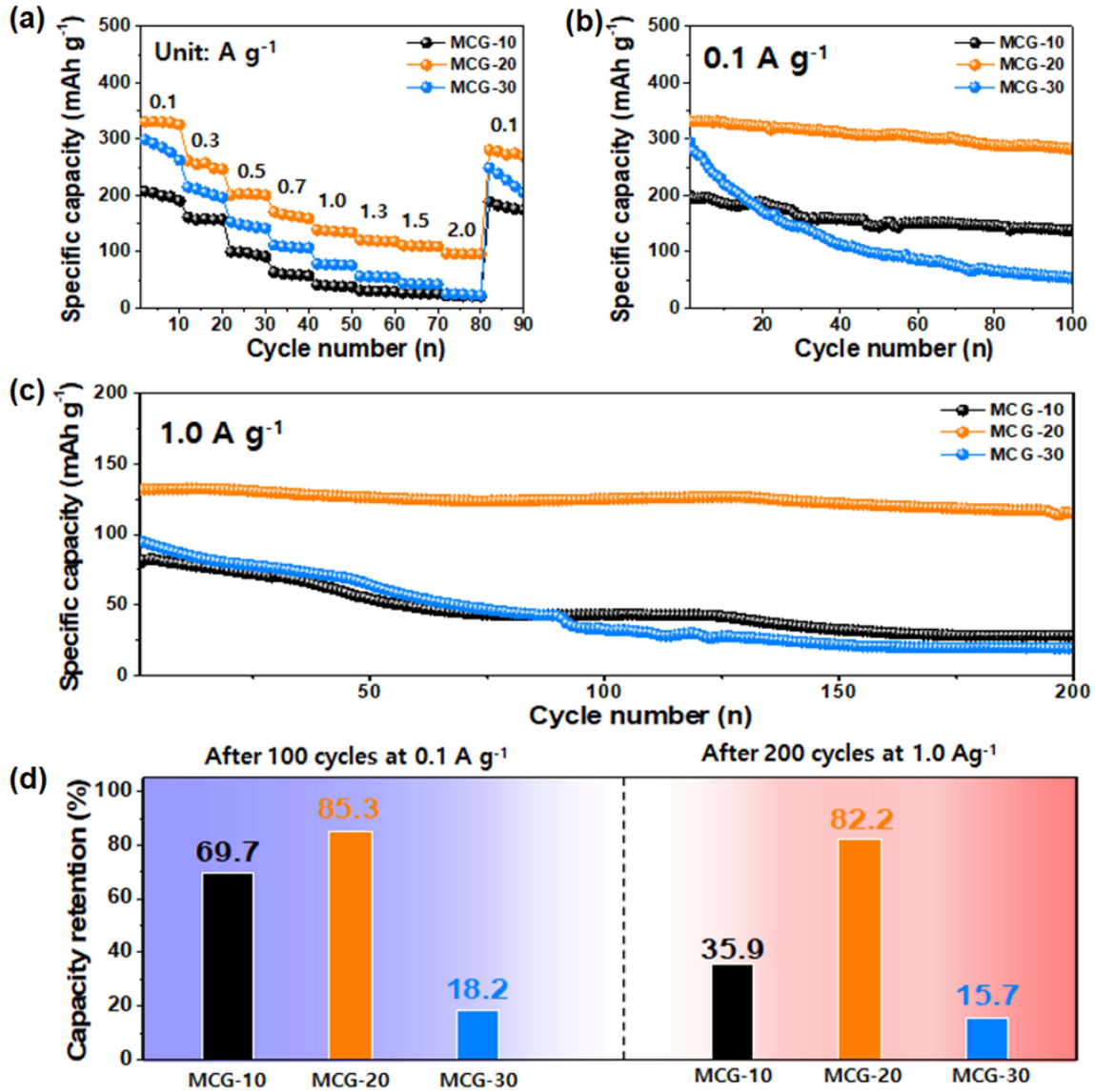


Fig. 5. Electrochemical kinetic analyses of MCG-10, MCG-20, and MCG-30: (a) Nyquist plots; (b) the relationship between  $Z_{\text{real}}$  and  $\omega^{-1/2}$ ; and (c) the zinc-ion diffusion coefficient.



**Fig. 6** (a) Rate performance of MCG-10, MCG-20, and MCG-30, (b) Cycling stability of MCG-10, MCG-20, and MCG-30 at current density of 0.1 A g<sup>-1</sup>, (c) High-rate performance of MCG-10, MCG-20, and MCG-30 at current density of 1.0 A g<sup>-1</sup>, and (d) Capacity retention of MCG-10, MCG-20, and MCG-30 at the current density of 0.1 A g<sup>-1</sup> up to 100 cycles and the current density of 1.0 A g<sup>-1</sup> up to 200 cycles, respectively.

일하게 코팅되었기 때문이다. Fig. 6(c)는 실제 산업에서 요구하는 중요한 특성인 고 전류 밀도에서 긴 사이클 안정성 특성을 보여준다 MCG-10, MCG-20 및 MCG-30의 1.0 A g<sup>-1</sup>의 전류밀도에서 200회 충·방전 후의 유지율은 각각 35.9%, 82.2% 및 15.7%로 관찰되었다. 특히, MCG-20의 경우 가장 우수한 유지율을 보이는데, 이는 최적화된 침상의 망간산화물이 흑연시트 표면에 균일하게 코팅되어 아연-이온 확산 능력을 효율적으로 향상하였기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 아연-이온 전지의 양극 설계에 따른 전기화학적 에너지 저장 성능을 분석하기 위하여 선택적 전구체 코팅법을 도입하였고 망간산화물이 균일하게 코팅된 흑연시트를 성공적으로 제조하였다. 특히, KMnO<sub>4</sub> 전구체 양을 조절하여 흑연시트 표면 위에 망간산화물을 최적화하는 연구를 진행하였다. 최적화된 MCG-20은 MCG-10 및 MCG-30과 비교하여, 우수한 와버그 저항 계수와 아연-이온 확산 계수 특성을 보이며, 0.1 A g<sup>-1</sup>의 전류밀도에서 330.8 mAh g<sup>-1</sup>의 방전 용량과 2.0 A g<sup>-1</sup>의

전류밀도에서 109.4 mAh g<sup>-1</sup>의 방전 용량으로 가장 우수한 특성을 나타냈다. 특히, 0.1 A g<sup>-1</sup>부터 전류밀도 하에서 100 사이클 동안 85.3%의 향상된 방전용량 유지율을 나타냈다. 또한, 1.0 A g<sup>-1</sup>의 전류밀도에서 200회의 충·방전 평가 이후에도 82.2%의 방전 용량 유지율을 나타내어 우수한 전기화학적 안정성 특성을 보였다. 이렇게 전기화학적 에너지 저장 성능 및 사이클 안정성이 향상된 이유는 선택적 전구체 코팅법 과정에서 전구체 양을 최적화하여 흑연시트 표면 위에 망간산화물 균일하게 코팅하였고, 이는 아연-이온 확산 능력을 효율적으로 향상시켰기 때문으로 판단된다. 따라서, 제조된 망간산화물 코팅된 흑연시트는 아연-이온 전지의 양극 재료로 유망할 것으로 여겨진다.

## Acknowledgement

This work was supported by the research invigoration program of 2020 Gyeongnam National University of Science and Technology.

## References

1. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, **7**, 845 (2008).
2. S. C. Sekhar, G. Nagaraju and J. S. Yu, *Nano Energy*, **36**, 58 (2017).
3. C. Kang, R. Baskaran, J. Hwang, B.-C. Ku and W. Choi, *Carbon*, **68**, 493 (2014).
4. G.-H. An, J. Hong, S. Pak, Y. Cho, S. Lee, B. Hou, S. N. Cha, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1902981 (2020).
5. G.-H. An, *Korean J. Mater. Res.*, **29**, 505 (2019).
6. Y.-G. Lee and G.-H. An, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 41342 (2020).
7. Y.-G. Lee and G.-H. An, *Korean J. Mater. Res.*, **30**, 458 (2020).
8. G.-H. An, *Curr. Appl. Phys.*, **20**, 605 (2020).
9. F. Wang, O. Borodin, T. Gao, X. Fan, W. Sun, F. Han, A. Faraone, J. A. Dura, K. Xu and C. Wang, *Nat. Mater.*, **17**, 543 (2018).
10. F. Wan and Z. Niu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **58**, 16358 (2019).
11. F. Wan, Y. Zhang, L. Zhang, D. Liu, C. Wang, L. Song, Z. Niu and J. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **58**, 7062 (2019).
12. F. Ming, H. Liang, Y. Lei, S. Kandambeth, M. Eddaoudi and H. N. Alshareef, *ACS Energy Lett.*, **3**, 2602 (2018).
13. J. Ding, Z. Du, B. Li, L. Wang, S. Wang, Y. Gong and S. Yang, *Adv. Mater.*, **31**, 1904369 (2019).
14. P. Hu, M. Yan, T. Zhu, X. Wang, X. Wei, J. Li, L. Zhou, Z. Li, L. Chen and L. Mai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 42717 (2017).
15. Y. Li, S. Wang, J. R. Salvador, J. Wu, B. Liu, W. Yang, J. Yang, W. Zhang, J. Liu and J. Yang, *Chem. Mater.*, **31**, 2036 (2019).
16. M. H. Alfaruqi, J. Gim, S. Kim, J. Song, J. Jo, S. Kim, V. Mathew and J. Kim, *J. Power Sources*, **288**, 320 (2015).
17. G.-H. An, J. I. Sohn and H.-J. Ahn, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 2049 (2016).
18. Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, *J. Alloys Compd.*, **751**, 62 (2018).
19. Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **28**, 182 (2018).
20. Y.-G. Lee and H.-J. Ahn, *Appl. Surf. Sci.*, **487**, 389 (2019).
21. X. Sun, P. Liu, Y. Gu, T. E. Rufford and X. S. Zhao, *RSC Adv.*, **6**, 441717 (2016).
22. J. Wang, J.-G. Wang, H. Liu, C. Wei and F. Kang, *J. Mater. Chem.*, **7**, 13727 (2019).
23. G.-H. An, Y.-G. Lee and H.-J. Ahn, *J. Alloys Compd.*, **764**, 416 (2018).

## <저자소개>

### 이영근

경남과학기술대학교 에너지공학과 연구원

### 안건형

경남과학기술대학교 에너지공학과 전임 교수