




다양한 직경의 속이 빈 탄소구체의 제조 및 리튬 저장 특성

신슬기, 조혁래, 정용재, 구상모, 오종민, 신원호 

광운대학교 전자재료공학과

Synthesis of Hollow Carbon Spheres with Various Diameters and Their Lithium Storage Properties

Seulgi Shin, Hyeokrae Cho, Yong-Jae Jung, Sang-Mo Koo, Jong-Min Oh, and Weon Ho Shin

Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

(Received October 22, 2022; Revised October 28, 2022; Accepted October 28, 2022)

Abstract: The carbonaceous materials have attracted much attention for utilization of anode materials for lithium-ion batteries. Among them, hollow carbon spheres have great advantages (high specific capacity and good rate capability) to replace currently used graphite anode materials, due to their unique features such as high surface areas, high electrical conductivities, and outstanding chemical and thermal stability. Herein, we have synthesized various sizes of hollow carbon spheres by a facile hard-template method and investigated the anode properties for lithium-ion batteries. The obtained hollow carbon spheres have uniform diameters of 350 ~ 600 nm by varying the template condition, and they do not have any cracks after the optimization of the process. Increasing the diameter of hollow carbon spheres decreases their specific capacities, since the larger hollow carbon spheres have more useless spaces inside that could have a disadvantage for lithium storage. The hollow carbon spheres have outstanding rate and cyclic performance, which is originated from the high surface area and high electrical properties of the hollow carbon spheres. Therefore, hollow carbon spheres with smaller diameters are expected to have higher specific capacities, and the noble channel structures through various doping approaches can give the great possibility of high lithium storage properties.

Keywords: Hollow carbon spheres, Lithium storage, Lithium-ion batteries, Anodes, Hydrothermal synthesis

1. 서론

최근 기후변화 문제를 해결하고자 탄소 중립 정책이 전세계적으로 이슈가 되고 있으며, 이에 따라 전기자동차 (electronic vehicle, EV) 및 에너지 저장 장치(energy

storage system, ESS)를 중심으로 관련 시장이 꾸준히 성장하고 있다. 이에 따라 대표적인 에너지 저장 장치로써 리튬 이온 전지(lithium ion batteries, LIB)는 많은 관심을 받고 있으며, LIB의 에너지 밀도 및 출력 밀도, 안전성, 신뢰성을 향상시키기 위한 연구가 지속되고 있다 [1-3].

LIB는 양극, 음극, 분리막, 전해질로 이뤄져 있으며, 현재 상용화된 음극재로는 흑연(graphite)이 있다. 흑연의 안정성과 우수한 출력 특성으로 인하여 가장 흔히 사용되고 있지만, EV 및 ESS 관련 시장에서 요구되는 용량에는 미치지 못하는 372 mAh/g의 이론적 용량의 한계를 가지고 있다 [4]. 이와 같은 단점을 개선하기 위해 Si, Sn, 금속

✉ Weon Ho Shin; weonho@kw.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. 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.

산화물 등과 같은 높은 용량의 물질이 개발되고 있으나, 부피 팽창, 불안정한 사이클링 특성 등의 단점으로 인하여 상용화에 어려움을 겪고 있다 [5-7]. 따라서, 현재까지 많은 연구가 탄소나노튜브, 그래핀, 메조포러스 탄소, 다공성 탄소 구조체, 속이 빈 탄소 구조체 및 이의 복합체 등의 새로운 탄소 구조를 바탕으로 높은 안정성 및 활성을 갖는 음극재를 개발하고자 하는 연구가 지속되고 있다. 이 중 속이 빈 형태의 탄소 구조체는 비표면적이 넓고 확산 거리가 짧아서 리튬의 이동을 원활하게 하여 전기화학적 특성을 증가시킬 수 있기 때문에 많은 관심을 갖고 있다 [8]. 하지만 속이 빈 탄소나노구조체의 형태, 제조 방법, 도핑 등에 대한 연구들이 지속되고 있으며, 나노구조체의 근본적인 물성인 크기에 따른 특성은 연구된 바가 없는 것으로 보인다 [9-13].

따라서, 본 연구에서는 속이 빈 탄소구체(hollow carbon sphere, HCS)를 직경을 변경시키면서 LIB 음극 특성을 고찰하고자 한다. Hard template 합성 방법을 활용하여 별도의 화학첨가제 없이 polymethylmethacrylate (PMMA) template를 제작하였으며, 라디칼 중합(radical polymerization) 반응 시간에 따라 다양한 직径의 PMMA template을 제작하였다 [14-17]. 이후 수열 합성 공정을 통해 PMMA 외부에 탄소 물질을 합성하고, 탄화 과정을 통해 탄소 구조를 형성하고 PMMA를 제거함으로써 HCS를 합성하였다 [18-20]. 제조된 HCS는 SEM, XRD를 사용하여 미세구조를 분석하였으며, 충방전기를 이용하여 전기화학적 성능 평가를 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1 PMMA template 제조

정량화된 메탄올 250 ml와 DI water 100 ml를 등근 플라스크에 투입한다. 억제제(inhibitor)를 이용하여 methylmethacrylate(MMA) 10.6 ml 내에 용해되어 있는 중합 억제제를 제거한다. 억제제가 제거된 MMA를 전체 용량 대비 3.3 wt%의 양을 위 플라스크에 첨가한다. 이후, 100~200 rpm으로 질소 분위기에서 76°C에 도달할 때까지 교반시키고, 고분자 라디칼 중합을 진행하기 위해 중합 개시제인 potassium persulfate (KPS)를 플라스크에 추가 첨가한다. 각각 30분, 60분, 90분, 120분 추가 교반을 진행한 후, 혼합물을 원심분리기에서 세척을 진행하여 불순물을 제거한다. 3번의 세척 후, 침전물을 건조해 PMMA template를 얻는다.

2.2 수열합성을 통한 hollow carbon nanospheres(HCS) 제조

Resorcinol과 formaldehyde를 DI water에 분산시킨다. 앞서 제조된 PMMA emulsion을 혼합물에 첨가한다. 혼합물을 테프론 타입의 수용반응용기(Teflon autoclave)에 담아 85°C에서 24시간 수열 합성을 진행한다. 이후, 800°C의 질소 flow 퍼니스에서 1시간 동안 탄화 과정을 진행하여 HCS를 얻는다. 상기의 PMMA 합성 조건에 따라 HCS의 크기가 변화하게 되며, 각각의 분말은 HCS-30, HCS-60, HCS-90, HCS-120로 표기하였다.

2.3 리튬이온배터리 제조 및 물성, 전기화학적 특성 분석

전극은 활물질(HCS), 도전재(Super P)와 바인더(PVDF)를 80:10:10의 중량비로 점도를 조절하기 위해 NMP (N-Methyl-2-pyrroliond) 소량이 첨가되었다. 슬러리를 제조한 후 집전체인 구리 호일에 코팅 후 80°C에서 24시간 진공오븐에서 건조했다. 전극의 활물질 로딩 무게는 $1 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$ 이다. 건조된 전극을 지름 14 mm의 원형 펀칭을 이용하여 펀칭한 후 120°C에서 2시간 진공 건조하였다. 이후 아르곤 기체가 채워진 글러브 박스에서 전지 조립을 진행하였다.

제조된 전극의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 Li metal을 상대전극으로 사용하여 코인셀(CR2032)을 제조하였다. 분리막은 PP 분리막(poly-propylene, Celgard 2400)을 사용하였고, 전해액으로 1 M LiPF₆ 염이 용해된 ethylene carbonate (EC)와 diethyl carbonate (DEC)가 1:1의 부피비로 구성되어 있는 혼합액에 10 wt% fluoroethylene carbonate (FEC)를 첨가제로 사용하였다.

제조된 분말의 결정구조를 확인하기 위해 X-ray diffraction(XRD, Bruker)을 측정하였으며, 입자 표면 형태 및 형상을 scanning electron microscopy(SEM, Jeol)를 통해 확인하였다. 제조된 전지는 안정화 이후 25°C에서 충/방전기(WBCS3000, Won A Tech)를 사용하여 진행하였다. 충/방전은 0.01~3 V 범위에서 정전류 조건으로 0.1~1 A/g의 전류밀도로 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 중합 반응을 이용하여 질소 분위기에서 각각

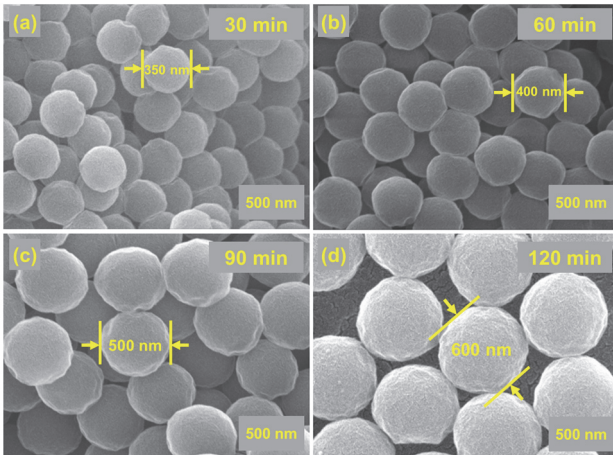


Fig. 1. SEM images of PMMA template in terms of polymerization time. (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, and (d) 120 min.

30, 60, 90, 120분 합성을 진행한 PMMA template의 SEM 이미지이다. 합성시간이 증가함에 따라 단량체들의 라디칼 중합 반응률이 높아지기 때문에 구체의 반경이 증가한다 [21]. 본 연구에서는 메탄올과 물을 용매로 PMMA 중합 반응을 진행하였으며, 별도의 첨가제없이 중합시간을 제어함으로써 PMMA 구체의 직경과 균일도를 조절할 수 있다. 합성시간이 30분, 60분, 90분, 120분 증가함에 따라 PMMA의 크기는 350 nm, 400 nm, 500 nm, 600 nm으로 증가하는 것을 확인할 수 있다.

이렇게 형성된 PMMA 외부에 resorcinol과 formaldehyde로 구성된 탄소 전구체층(resorcinol-formaldehyde, RF)을 수열 합성을 통해 형성하였고 탄화를 통해 최종적인 HCS가 제조되었다. 그림 2는 PMMA에 RF층을 형성한 샘플을 다른 승온 속도(6.6°C/min, 3.3°C/min)를 통해 800°C에서 1시간 동안 탄화한 후의 SEM 이미지이다. 빠른 승온 속도로 탄화를 진행하였을 경우 일부 탄소 구체들이 불균일하게 부서진 것을 확인할 수 있다. 탄화과정 중 PMMA의 분해가 동시에 일어나게 되는데, 분해된 PMMA는 기체 상태로 탄소층을 빠져나가야 한다 [22]. 하지만 승온 속도가 빠른 경우, 형성된 기체상이 탄소층을 빠져나가지 못하고 HCS 내부의 압력을 증가시켜 파괴가 일어난 것으로 해석할 수 있다. 반면에 승온 속도가 느린 경우 PMMA의 분해도 서서히 진행되어 HCS의 형태가 완전한 구형태를 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 이처럼 탄화과정 시 승온 시간이 탄소 구체 표면의 균일도에 큰 영향을 미치게 된다는 것을 알 수 있었으며, 이후 제조된 샘플은 승온 시간이 3.3°C/min으로 고정하였다.

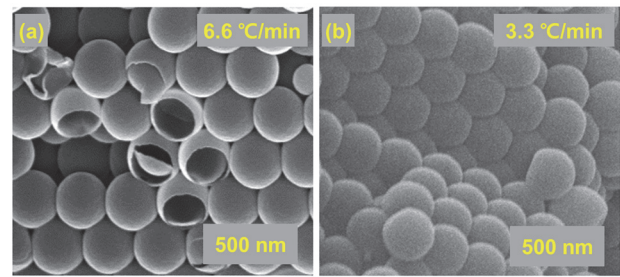


Fig. 2. SEM images of HCS via heating rate. (a) 6.6°C/min and (b) 3.3°C/min.

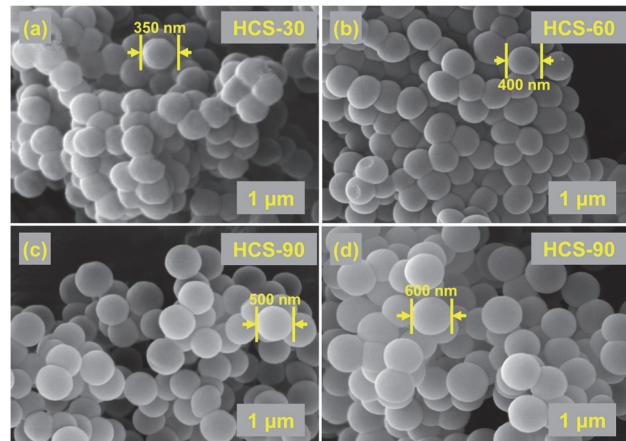


Fig. 3. SEM images of (a) HCS-30, (b) HCS-60, (c) HCS-90, and (d) HCS-120.

그림 3은 제조된 HCS의 SEM 이미지이다. Template으로 활용된 PMMA의 크기와 유사한 크기의 HCS가 생성되어 있음을 확인할 수 있으며, 이는 두께가 얇은 shell이 균일하게 형성되어 있다는 것을 입증한다. 모든 HCS들은 균일한 크기 분포를 보이고 있으며, 완전한 구형의 입자가 형성되어 본 실험 조건에 의해 원하는 크기로 HCS를 합성할 수 있음을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서 제조하고자 한 HCS는 성공적으로 합성이 되었으며, HCS의 크기를 350 nm~600 nm으로 제어할 수 있었다.

그림 4는 HCS 크기에 따른 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. 모든 샘플이 약한 피크를 보이는 것으로 보아 합성된 HCS는 비정질 구조를 갖고 있음을 알 수 있다. $2\theta = 22^\circ$, 43° 의 넓은 피크를 모든 샘플에서 확인할 수 있었다. 22° 부근에서 관측된 넓은 영역의 피크는 흑연의 (002) 결정면에 해당하는 회절피크이다. 또, 43° 부근에 나타난 약하고 넓은 회절 피크는 흑연의 (101) 결정면에 대한 피크이다. 이는 전형적인 비정질 탄소(JCPDS # 75-1621)의 피크와 잘 일치하며 불순물이 없이 비정질의 HCS가 잘 합성되었

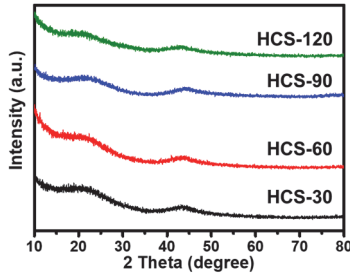


Fig. 4. XRD patterns of HCS-30 (black line), HCS-60 (red line), HCS-90 (blue line), HCS-120 (green line).

음을 알 수 있다. (002) 결정면의 면간 거리는 0.401 nm로 일반적인 흑연의 0.335 nm보다 큰 것으로 확인되며, 이러한 큰 면간거리는 Li⁺ 등과 같은 작은 이온들을 가역적으로 저장할 수 있을 것이라고 기대할 수 있다 [23,24].

수열 합성으로 제조된 탄소 구체의 크기에 따른 첫번째 사이클에서의 충/방전 용량을 비교하기 위한 Galvanostatic charge-discharge curve (GCD) 그래프를 그림 5에 도시하였다. 충/방전 plateau가 1 V 이하로 나타나는 것을 보아 탄소계 물질이 잘 합성되었으며, LIB의 음극 물질로 적합하다는 것을 알 수 있다. 0.1 A/g 전류밀도의 첫 사이클에서 HCS-30, HCS-60, HCS-90, HCS-120은 각각 751.1, 747.8, 712, 644.5 mAh/g의 초기 방전용량을 나타낸다 (그림 5(a)). 이는 HCS의 직경이 작아질수록 용량이 증가하는 것을 보여주며, 이는 HCS의 표면 근처에 존재하는 탄소만이 충방전 과정에서 활성을 보이며 내부를 구성하고 있는 탄소들은 전기화학적 활성을 갖지 못하기 때문이라고 추측된다. XRD 결과로부터 흑연보다 넓은 (002) 결정면을 갖는 것으로 보여지나 HCS는 흑연과 달리 비정질 구조를 갖고 있으므로 리튬이 내부까지 침투하기에 어려운 것으로 판단된다. 이러한 현상은 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)의 직경에 따른 리튬 저장 특성에 대한 이론적 연구에서 설명할 수 있는데, 직경이 커질수록 내부에 불필요한 공간들이 존재하여 직경이 작은 CNT가 리튬을 충전하는데 더 유리하다는 결과와 유사점을 갖는다 [25]. 이를 개선하기 위해 탄소 층 내부에 인위적인 공극을 형성하도록 질소 등을 도핑하여 리튬 이동에 대한 경로를 확보하여 내부의 탄소도 리튬 저장에 기여해 리튬 저장 특성을 향상시킬 수 있다 [26]. 초기 사이클에서의 낮은 쿨롱 효율(충전용량/방전용량)은 전해질의 분해에 의한 전극 표면의 solid electrolyte interphase(SEI) 층의 형성 때문이다. 그림 5b는 0.2 A/g의 전류밀도로 변경한 후의 GCD 그래프이다. 이 때의 방전용량은 HCS-30, HCS-60, HCS-90, HCS-120의 경우 각각 282.3, 267.3, 245.3,

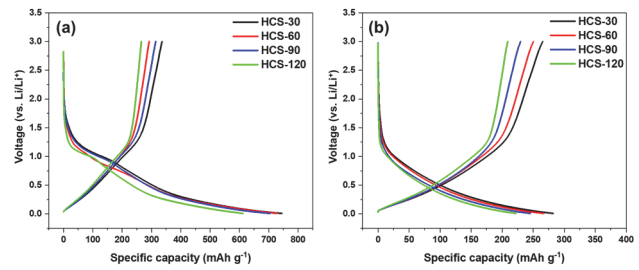


Fig. 5. Galvanostatic charge-discharge curves (a) at a current density of 0.1 A/g (the first cycle) and (b) at a current density of 0.2 A/g.

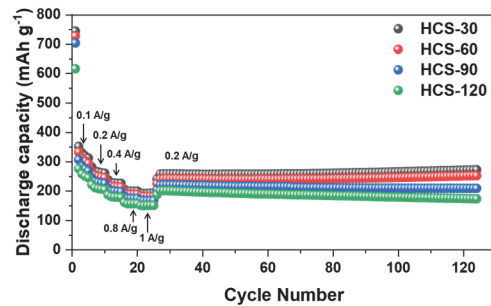


Fig. 6. Rate performance of HCS-30, HCS-60, HCS-90, and HCS-120 at 0.1~1 A/g current densities.

222.2 mAh/g의 방전용량을 나타낸다. HCS의 크기에 따른 경향은 동일하게 유지되고 있으며, 첫 사이클 이외에는 높은 쿨롱 효율을 보여주는 것을 확인할 수 있다.

그림 6은 HCS-30, HCS-60, HCS-90, HCS-120 샘플들에 대해 0.1 A/g~1 A/g으로 전류밀도를 변화시키면서 충/방전을 진행한 결과이다. 전체적으로는 상기에서 기술한 바와 같이 직경이 작은 HCS가 모든 전류밀도에서 더 높은 충방전용량을 보이고 있다. 모든 샘플은 상당히 우수한 율속 특성을 보이는 것으로 나타나고, 0.1 A/g에서 1 A/g으로 전류를 10배 증가시켰음에도 용량의 변화는 150 mAh/g 이하로 상당히 우수한 특성을 보인다. 이는 HCS의 높은 전도도에 의해 전하전달이 원활하게 일어나기 때문으로 판단된다. 또한, 1 A/g의 높은 전류밀도에서 0.2 A/g의 낮은 전류밀도로 회귀하였을 때, 모든 탄소 구체는 높은 용량 회복성과 안정적인 수명특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 율속 특성 이후 0.2 A/g으로 100회 반복수명 특성을 이어서 평가하였다. 흥미로운 점은 크기가 작은 HCS의 경우(HCS-30, HCS-60) 0.2 A/g으로 충/방전을 진행하였을 때 용량 유지가 안정적으로 되며 소폭으로 용량이 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 HCS의 비정질 특성으로 인해 사이클이 진행되면서 HCS 표면에서 내부로 리튬

이 점점 저장할 수 있게 되며, 리튬이 저장되는 사이트의 증가를 야기한다고 해석할 수 있다 [27]. 반면에 크기가 큰 HCS의 경우(HCS-90, HCS-120) 용량 감소가 일부 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 큰 직경으로 인해 전하전달이 원활하지 않기 때문에 리튬 활성 사이트가 감소하기 때문으로 판단된다. 따라서, 상기와 같은 가역적인 충/방전 거동은 탄소계 음극재의 구조적 안정성과 속이 비어있는 HCS의 구조적 장점에 기인한 것으로 판단된다 [5].

4. 결론

본 연구는 PMMA를 이용한 hard template 방법으로 별도의 첨가제없이 HCS 구조를 수열합성법을 통해 구현하였다. PMMA의 중합 시간의 제어를 통해 PMMA의 크기를 제어할 수 있었고, 수열합성 및 탄화를 통해 속이 빈 형태의 HCS를 제조할 수 있었다. 제조된 HCS는 PMMA의 직경과 거의 유사한 것을 확인하였고, 따라서 350~600 nm 범위에서 균일한 크기의 HCS가 형성된 것을 확인하였다. 직경이 증가함에 따라 LIB 음극 용량은 저하되었으며, 이는 내부의 탄소층이 전기화학 반응에 참여하지 못하고 표면 근처에서만 충/방전 반응이 일어나기 때문인 것으로 판단되었다. 충방전 율속 특성 및 장기 안정성은 상당히 우수하며, 이는 HCS의 높은 전기전도성 및 표면 특성에 기인한다. 결론적으로 HCS는 직경이 작은 형태로 합성하는 것이 높은 용량을 구현하기에 적합하며, 더 높은 용량을 위해서는 내부의 공간을 리튬저장에 활용해야 하며 도핑을 통해 구체 내부까지 리튬이 이동할 수 있는 채널을 형성해야 할 것으로 보인다.

ORCID

Weon Ho Shin

<https://orcid.org/0000-0003-0487-5480>

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 한국산업기술진흥원(Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT)) 산업혁신인재성장지원사업(P0012451), 한국산업기술평가관리원(Korea Evaluation Institute of Industrial Technology (KEIT)) 소재부품기술개발사업(RS-2022-00154720) 및 과학기술정보통신부 한국연구재단(NRF-2022R1A2C1010617)의 지원을 받아 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] J. Hong, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **24**, 77 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.5229/JKES.2021.24.4.77>]
- [2] T. Wang, K. Tseng, J. Zhao, and Z. Wei, *Appl. Energ.*, **134**, 229 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.013>]
- [3] S. Shahid and M. Agelin-Chaab, *Thermal Science and Engineering Progress*, **5**, 351 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.01.003>]
- [4] N. H. Choi and J. D. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**, 326 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.9713/kcer.2021.59.3.326>]
- [5] M. V. Reddy, G. Subba Rao, and B.V.R. Chowdari, *Chem. Rev.*, **113**, 5364 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr3001884>]
- [6] Z. Yang, J. Shen, and L. A. Archer, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11092 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C1JM10902B>]
- [7] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. R. Palacin, *Adv. Mater.*, **22**, E170 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201000717>]
- [8] K.L.A. Cao, Y. Kitamoto, F. Iskandar, and T. Ogi, *Adv. Powder Technol.*, **32**, 2064 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.04.012>]
- [9] V. Etacheri, C. Wang, M. J. O'Connell, C. K. Chan, and V. G. Pol, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 9861 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA01360G>]
- [10] W. Yuan, J. Liu, W. Yi, L. Liang, Y. Zhu, and X. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, **573**, 232 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.126>]
- [11] J. Zang, J. Ye, H. Qian, Y. Lin, X. Zhang, M. Zheng, and Q. Dong, *Electrochim. Acta*, **260**, 783 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.037>]
- [12] D. Wang, R. A. Caruso, and F. Caruso, *Chem. Mater.*, **13**, 364 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm001184j>]
- [13] Y. Yang, S. Jin, Z. Zhang, Z. Du, H. Liu, J. Yang, H. Xu, and H. Ji, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **9**, 14180 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14840>]
- [14] X. Fang, S. Liu, J. Zang, C. Xu, M.-S. Zheng, Q.-F. Dong, D. Sun, and N. Zheng, *Nanoscale*, **5**, 6908 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3NR01723K>]
- [15] R. Liu, S. M. Mahurin, C. Li, R. R. Unocic, J. C. Idrobo, H. Gao, S. J. Pennycook, and S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 6799 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201102070>]
- [16] S. Ikeda, K. Tachi, Y. H. Ng, Y. Ikoma, T. Sakata, H. Mori, T. Harada, and M. Matsumura, *Chem. Mater.*, **19**, 4335 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm0702969>]
- [17] R. J. White, K. Tauer, M. Antonietti, and M.-M. Titirici, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17360 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja107697s>]
- [18] X. Yang, Y. Li, P. Zhang, L. Sun, X. Ren, and H. Mi, *Carbon*, **157**, 70 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.008>]
- [19] X. Fang, J. Zang, X. Wang, M.-S. Zheng, and N. Zheng, *J.*

- Mater. Chem. A*, **2**, 6191 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3TA14881E>]
- [20] F. Holtstiege, T. Koç, T. Hundehage, V. Siozios, M. Winter, and T. Placke, *ACS Applied Energy Materials*, **1**, 4321 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00945>]
- [21] S. W. Prescott, *Macromolecules*, **36**, 9608 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma034845h>]
- [22] J. Zhang, X. Zhong, H. Chen, Y. Gao, and H. Li, *Electrochim. Acta*, **148**, 203 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.023>]
- [23] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H.-s. Zhou, T. Kudo, and I. Honma, *Nano Lett.*, **8**, 2277 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl800957b>]
- [24] Y. Sun, J. Tang, K. Zhang, J. Yuan, J. Li, D.-M. Zhu, K. Ozawa, and L.-C. Qin, *Nanoscale*, **9**, 2585 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C6NR07650E>]
- [25] R. Yu, T. Suzuki, Y. Ito, N. Djourellov, K. Kondo, and V. Shantarovich, *Chem. Phys. Lett.*, **406**, 101 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.02.099>]
- [26] W. H. Shin, H. M. Jeong, B. G. Kim, J. K. Kang, and J. W. Choi, *Nano Lett.*, **12**, 2283 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl3000908>]
- [27] J. Ye, J. Zang, Z. Tian, M. Zheng, and Q. Dong, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 13223 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA04592H>]