J. Korean Powder Metall. Inst., Vol. 23, No. 2, 170-176, 2016
DOI: 10.4150/KPMI.2016.23.2.170

Review Paper

원자층 증착법을 적용한 리튬 이온 전지 연구 동향

김동하 · 최병준*
서울과학기술대학교 신소재공학과

Recent Progress on the Application of Atomic Layer Deposition for Lithium Ion Batteries

Dong Ha Kim and Byung Joon Choi*
Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea
(Received April 8, 2016; Revised April 14, 2016; Accepted April 18, 2016)

Abstract Lithium-ion batteries (LIBs) are rapidly improving in capacity and life cycle characteristics to meet the requirements of a wide range of applications, such as portable electronics, electric vehicles, and micro- or nanoelectromechanical systems. Recently, atomic layer deposition (ALD), one of the vapor deposition methods, has been explored to expand the capability of LIBs by producing near-atomically flat and uniform coatings on the shell of nanostructured electrodes and membranes for conventional LIBs. In this paper, we introduce various ALD coatings on the anode, cathode, and separator materials to protect them and improve their electrochemical and thermomechanical stability. In addition, we discuss the effects of ALD coatings on the three-dimensional structuring and conduction layer through activation of electrochemical reactions and facilitation of fluent charge collection.

Keywords: Lithium-ion battery, Atomic layer deposition, Functionalization, Protecting layer, Nanostructuring

1. 서 론

리튬 이온 전지(Lithium-ion battery; 이하 LIB)는 재충전이 가능하고 휴대가 용이하며 출력이 높아, 전기자동차, 휴대용 전자 기기, 초소형 기전 소자 등을 구동 시키기 위한 고효율의 에너지 저장 및 공급 소자로 널리 쓰이고 있다. 응용 기기의 휴대성과 편의성을 증진 시키기 위해서, 보다 높은 전하 저장 능력과 높은 출력, 짧은 충전 시간과 긴 수명을 갖는 LIB가 요구되고 있다. 특히, 고효율의 특성을 갖는 LIB를 제조하기 위해 전극으로 사용되는 물질의 나노 구조화를 통한 빠른 Li 이온 전달과 접촉 면적 증가에 따른 Li 이온 저장 능력 향상을 꾀하고 있다[1-3]. 반면, 장수명의 특성 개선을 위해서는 전극 물질의 나노 구조화에 의한 반응 활성화를 안정 시킬 수 있는 보호막의 형성이 필요하다. 궁극적으로는 액체 전해질을 고체 전해질로 대체하고 크기를 소형화 시킨 고체 미세 전지(all-solid-state micro-battery)가 이러한 고효율, 장수명 특성을 동시에 추구할 수 있는 궁극적인 LIB 형태인 것으로 알려져 있다[1, 2, 4].

한편 원자층 증착법(atomic layer deposition; 이하 ALD)은 Å 단위에서의 두께 조절이 가능하고 단차 피복성이 높아 복잡한 형상에서도 균일한 박막을 성장시킬 수 있는 박막 형성 기술이다. 이미 10 여 년 전부터 반도체 산업에서 DRAM과 같은 메모리의 축전기, 트랜지스터 게이트용 산화막, 금속 전극의 성장을 위한 시드층 형성을 위해 ALD 기술이 쓰이고 있으며, 소자의 초소형화 및 미세화, 고집적화를 위해서 ALD 기술의 적용 영역이 더욱 확대 되고 있다[5]. 최근에는 반도체 산업의 영역을 넘어서 에너지 분야에서도 ALD 기술을 사용하는 연구가 활발하게 진행되고 있다[6, 7].

LIB 연구 분야에서도 점차 ALD 기술을 접목하고자 하는 연구가 꾸준히 발표 되고 있다. 본 연구에서는 Knoops

*Corresponding Author: Byung Joon Choi, **TEL:** +82-2-970-6641, **FAX:** +82-2-973-6657, **E-mail:** bjchoi@seoultech.ac.kr

등에 의해 2012년 발표된 리뷰 논문의 구분 형식을 차용해 ALD 기술이 적용된 LIB 연구의 최신 동향을 정리해 보고자 한다[1]. 이에 따라 2.1장에서는 ALD 기술의 에너지 분야 적용 연구에 대한 개괄적인 소개와 LIB 구조 및 동작 원리에 대한 간단한 설명을 했다. 2.2장에서는 액체 전해질을 사용하는 전통적인 방식의 LIB에서 양극(anode)과 음극(cathode) 및 전해질 분리막(separator)에 대한 ALD 기술 적용 연구를 기술했고, 3장에서는 LIB 분야에서의 ALD 기술 연구에 대한 전망과 결론에 대해 기술했다.

2. ALD 기술의 LIB 분야 적용 연구

ALD 기술을 에너지 및 LIB 영역에 응용하고자 하는 시도는 2000년대 중반부터 꾸준히 증가해 왔다. 특히 나노미터 크기의 물질 제어는 에너지 생성을 위한 화학적 반응성을 높일 수 있어서 에너지 효율을 높이기 위한 방법으로 많이 쓰이기 시작했고, ALD 기술은 이러한 나노 물질의 표면을 코팅하거나 표면에 이종(heterogenous) 물질을 형성하는 데 있어서 매우 효율적인 방법으로 제안 되었다. 높은 종횡비(high aspect ratio) 또는 표면적비를 갖는 나노와이어, 나노튜브, 나노다공체와 같은 나노 물질이나, 고온 공정에 약한 폴리머나 바이오 물질과 같은 소프트 물질 등에 ALD 기술을 이용해 나노 두께의 박막을 균일하게 입히는 것이 가능하기 때문이다[6, 8, 9]. LIB 연구 분야에서도 전극 물질의 나노 구조화가 이루어졌고 나노 전극 물질의 표면 반응성과 안정성을 조절하기 위해 ALD 기술을 이용한 다양한 물질의 코팅에 대한 연구가 이루어졌다.

2.1. LIB 구조 및 원리

먼저 그림 1에는 전통적인 액상 전해질 방식의 LIB 구조를 나타냈다[1]. LIB의 구조를 크게 나누면 음극(anode), 양극(cathode), 전해질(electrolyte), 분리막(separator)으로 나눌 수 있다. 이들은 전지 내에서 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환하고, 전기적 에너지를 화학적으로 저장하는 역할을 하고 있다.

음극은 보통 graphite 분말, carbon nanotube (CNT)와 같은 재료가 많이 쓰인다. 음극은 충전 시 양극에서 제공된 Li 이온을 저장하여 전기적 에너지를 화학적 에너지로 저장하는 역할을 하고 있다. 따라서 음극은 Li 이온의 출입에 의한 부피 변화율이 작아야 하며 Li 이온과 가역적으로 결합하여 화학적으로 에너지를 저장할 수 있어야 한다. 양극은 충전 시 음극에 Li 이온을 제공하는 역할을 하며, 방전 시 음극에서 방출 된 Li 이온과 가역적으로 다시 결합하여 보관하는 역할을 한다. 양극 물질에는 보통 Li 이온을 음극에 쉽게 제공하기 위해 전이금속이 포함된다. Li 이온 제공 시 전자를 방출하며 부분적으로 산화 된다. 분리막은 양극과 음극 사이에 존재하며 두 전극 사이의 전기전도는 막으며, Li 이온교환은 할 수 있도록 다공성 고분자 막(Porous membrane)으로 제작된다.

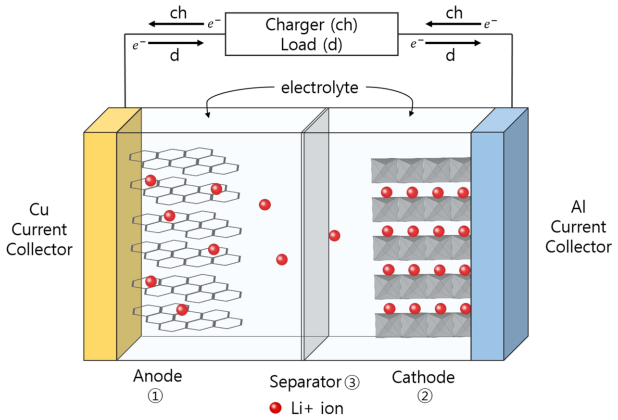

Fig. 1. Model of conventional lithium ion battery.

LIB의 성능을 높이기 위해서는 몇 가지 특성변화가 필요하다[1]. 첫째, Li 이온과 전자의 확산 거리를 낮추어 반응속도를 높여야 한다. 전극과 집전체(current collector)의 두께를 얇게 하는 방식을 예로 들 수 있다. 둘째, 전극의 부피변화율을 줄이고, 부피변화 시 발생하는 균열을 방지해야 한다. 균열이 발생하면 전극이 파괴되어 유실되고, 이에 따라 용량이 감소하기 때문이다. 셋째, 전극의 이온 저장성을 높여야 한다. Li 이온의 저장성을 높이기 위해서는 전해질과 전극의 접촉면적을 넓혀 반응 면적을 증가 시켜야 한다. 그러나 반응 면적이 증대 되면 전극표면에 고체 전해질 상(Solid electrolyte interphase, SEI)이 지나치게 형성되어 초기 용량이 감소되는 경향을 나타내기도 한다.

2.2. ALD 기술의 LIB 적용 사례

LIB 성능을 향상하기 위해 ALD 기술을 적용한 연구 결과를 표 1에 나타냈다. 일반적인 LIB 구조에 따라 음극, 양극, 전해질 분리막으로 나누었고, ALD 코팅막의 기능에 따라 보호막, 전도성막, 전극, 나노 구조화 등으로 분류했고, 각각의 경우에 사용된 물질과 해당하는 연구의 대표적인 참고 문헌을 나타냈다.

LIB에서는 활성 전극 물질(active electrode materials)의 수명을 향상시키기 위하여 보호막(protect layer)를 입히는 방법이 시도 되었다. 기존에는 보호막을 sol-gel법과 같은 습식공정으로 증착하였다[10]. 그러나 sol-gel법은 분말 상(phase)과 같이 복잡한 표면에는 균일하게 증착이 안되며, 두께조절 또한 어려워 배터리의 성능이 오히려 저하되는

Table 1. Classification of ALD-grown materials on conventional LIB

Anode	Protect layer	Al_2O_3	[12], [19], [20]
		TiO_2	[11], [21], [22], [23], [24], [25]
	Conduction layer	TiN	[13], [26]
	Electrode	MnO	[27]
		SnO_2	[28], [29]
	3-D structure	TiO_2	[11], [30]
Cathode	Protect layer	Al_2O_3	[31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39], [40]
		TiO_2	[41]
		ZnO	[40]
		ZrO_2	[40], [42], [43]
	Electrode	Li_2S	[44]
		MnO_2	[27]
		$LiFePO_4$	[15]
Separator	Support layer	TiO_2	[16]
		Al_2O_3	[17]

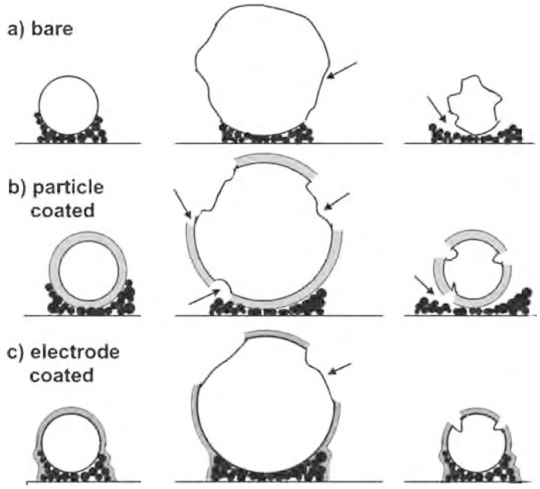

Fig. 2. Schematic representation of the effects of volume expansion upon a) bare particles, b) an ALD coated nano-MoO_3 particle and c) a particle from an ALD coated porous electrode. Reproduced with permission[21], Copyright 2010, John Wiley and Sons.

현상이 나타났다. 그러나 기체 전구체(precursor)를 이용하는 ALD 기술은 전극의 표면 구조에 상관없이 물질을 균일하게 증착 시킬 수 있어 이 문제들을 해결해주었다[3]. 또한 ALD의 cycle 수 조절을 통해 정밀한 두께 조절이 가능하여 전극의 보호막 역할은 하면서 이온출입에 영향을 미치지 않는 층을 형성 할 수 있다. 이를 이용하여 나노 구조 틀 위에 박막을 입힌 뒤 열을 가해 틀을 제거 하여 입체 구조물 전극을 만드는 연구도 진행되었다[11]. 입체 구조물로 전극을 만든 경우 표면적이 증대되고, 구조적으로 Li 이온을 저장할 수도 있어 용량이 향상되었다.

2.2.1. 음극(anode) 물질

전술한 바와 같이 음극재로는 graphite과 같은 탄소 계열의 물질이 많이 쓰이고 있지만 Li 저장 용량을 증가시키기 위해서는 반응성이 높은 전이금속 산화물 계열의 전극 물질도 고려 되고 있다[1]. 하지만 비탄소 계열 음극재의 문제는 동작 시 열과 Li 이온 출입에 의한 부피 변화에 취약하다는 점이다. 이 문제를 완화 시키기 위해 음극재를 ALD 기술을 이용해 균일하게 코팅하는 연구가 이루어 졌다. 먼저 그림 2는 MoO_3 전극 위에 Al_2O_3를 코팅한 모식도이다[12]. 그림 2과 같은 열화 현상은 Li 이온의 출입에 의한 전극의 부피 변화 때문에 일어난다. 전극의 부피 변화 과정에서 발생하는 부하를 이기지 못하고 전극이 파손되기 때문이다. 그림 3의 그래프를 보면 Al_2O_3와 같은 보호막을 형성 시켜주면, 코팅된 보호막이 분말 전극의 접착력을 향상시켜주고, 부피 변화를 완화시켜 주어 수명이 증대되는 현상을 확인 할 수 있다. 이 논문은 코팅의 효과를 비교하기 위해 크게 두 가지 방법으로 코팅하였다. 코팅한 분말을 전극으로 사용하는 방법과, 분말로 전극을 형성한 후 코팅하는 방법으로 나누어서 실험을 하였다. 실험결과, 코팅한 분말을 전극으로 사용한 경우, 분말간의 접착력이 기존보다 낮아져 더욱 낮은 수명을 가지게 되는 현상을 확인하였다.

두께를 매우 얇은 단위에서 조절이 가능한 ALD 기술들을 이용하여 음극을 입체 구조로 만드는 시도들도 이루어지고 있다. 그림 4의 경우 ALD를 이용하여 입체 구조물을 형성하였다[11]. Diphenylalanine과 chloroform으로 펩타이드 나노 구조 틀을 만들고 그 위에 TiO_2를 형성한 후 하소를 통해 틀을 날리는 과정으로 TiO_2 나노 리본구조물이 형성하였다. 배터리 특성을 측정한 결과, 이온의 이동에도 안정적이고, 전기적으로도 매우 안정한 전극이 형성됨을 확인하였다. 위와 같은 연구들을 통해 균일하고 두께 조절이 용이한 ALD 공정을 이용하여 재료의 표면 반응뿐만 아니라 나노 구조적으로 효율과 수명을 증대시키는 방안들이 연구되고 있다.

ALD 박막 코팅은 전도성 층 형성에도 쓰였다[13]. 대표적으로 분말 리튬 산화 티타늄(Lithium titanate spinel, LTS) 음극은 기존의 graphite 음극 보다 더욱 높은 포텐셜 준위를 가졌으며, 전해질과의 반응도 적다는 장점을 가지고 있다[13]. 그러나 LTS는 분말간의 전기전도성이 낮다는 단점을 가지고 있다. 이를 극복하기 위해 표면에 TiN를 증착하여 전기전도성을 높이고 배터리의 출력이 높아지는 결과를 얻었다[13].

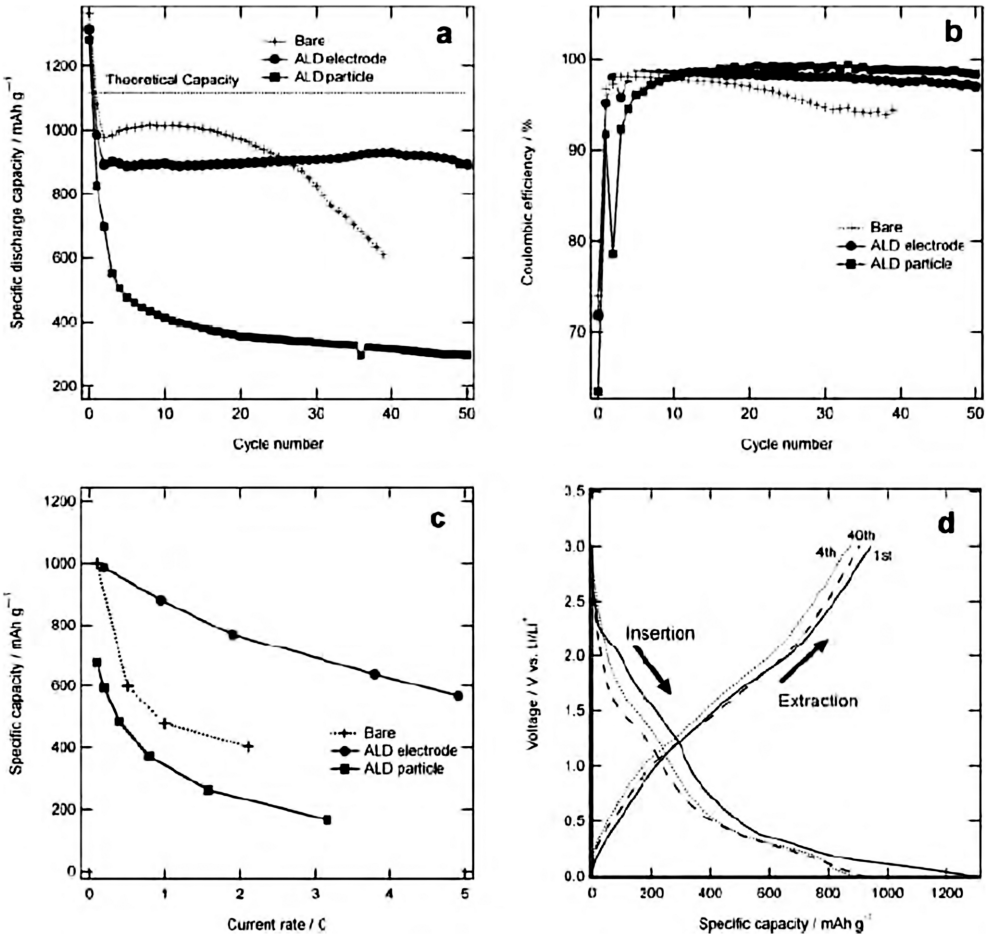

Fig. 3. Comparison between bare, 4-cycle ALD coated MoO_3 nanoparticles and 4-cycle ALD coated electrodes in a composition of 70:10:20 (MoO3:AB:PVDF) for a) cycling stability at C/2 (following two cycles at C/10), b) Coulombic efficiency, c) rate capability and d) voltage profile for ALD coated electrode of $nMoO_3$. Reproduced with permission [21], Copyright 2010, John Wiley and Sons.

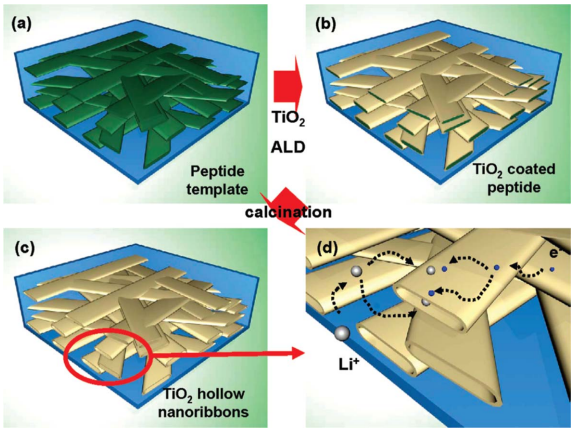

Fig. 4. Schematic illustration of a) the 3-d peptide template, b) atomic layer deposited TiO_2 on the peptide template, c) 3-d network structure of TiO_2 hollow nanoribbons, and d) the Li ions and electrons transport in the TiO_2 nano network electrode. Reproduced with permission [20], Copyright 2009, American Chemical Society.

2.1.2. 양극(cathode) 물질

전술한 바와 같이 양극은 Li 기반의 재료들이 많다. 충전 시 전극의 격자 내에서 Li 이온이 빠져 나와 음극에 저장되어 전기적 에너지를 화학적 에너지로 저장한다. 이 과정에서 양극은 열화가 일어나며 충/방전 횟수에 따라 용량, 출력과 같은 배터리 특성이 저하된다. 양극에서 열화의 주된 원인은 높은 전압에서 전극이 전해질과 반응하여 성분이 변질되거나, 전극이 전해질에 용해 또는 특정 성분이 용출되는 현상 때문이다[1]. 따라서 양극의 보호막은 Li 이온 교환반응은 유지하면서, 전극과 전해질 간의 화학반응을 막아주는 역할을 해야 한다.

한 예로 $Li[Li_{0.20}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$의 음극에 Al_2O_3를 증착하여 보호막을 입힌 사례가 있다[14]. 층상구조를 가진 $Li[Li_xM_{1-x}]O_2$의 양극은 $LiCoO_2$에 비해 가격이 싸고 높은 용량을 가지고 있지만, 처음 충방전 cycle에서의 비가역적 용량 손실(Irreversible capacity loss, ICL)이 상당히 크고 수명이 작다는 단점을 가지고 있었다. 그림 5를 보면 ALD로 표면에 보호막을 입힌 경우, 초기 출력은 감소하지만 충방전 cycle에 따른 수명은 증가한 것을 확인할 수 있다. 그러나 20cycle ALD를 시행한 경우 두께가 지나치

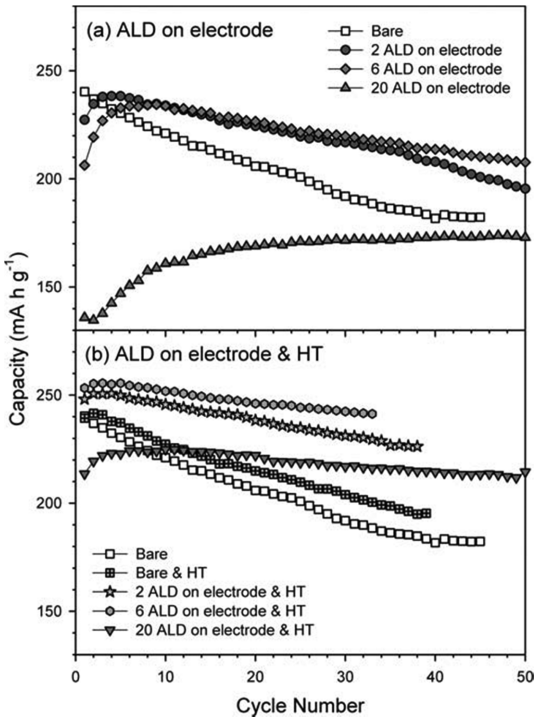

Fig. 5. Cycle performance of Al_2O_3 ALD $Li[Li_{0.20}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ electrodes prepared a) by ALD on the electrode and b) by ALD on the electrode followed by heat treatment. Results from the bare and heat-treated bare electrodes are also shown for a comparison. HT refers to heat treated. Reproduced with permission [23], Copyright 2011, The Electrochemical Society.

게 두꺼워 보호막이 Li 이온의 거동을 방해하여 출력이 감소하였다. 특히 300°C에서 상압 분위기에서 세 시간 열처리를 한 경우 용량이 증가한 것을 볼 수 있다. 열처리를 함으로 써 Li 이온이 보호막으로 확산해 들어간다. Li 이온이 확산해 들어간 보호막은, 기존의 보호막 보다 Li 이온이 쉽게 이동하게 되어 배터리의 용량이 증대된 것을 확인 할 수 있다.

양극에서 ALD로 전극을 쌓아 올리는 연구도 진행되고 있다. ALD의 자기 제한적(self-limited) 반응은 전극을 복잡한 모양의 표면에 균일하게 증착하는 데 유리하다. $LiMPO_4$계열의 전극 중 $LiFePO_4$는 뛰어난 양극 특성을 나타내었다[15]. 그림 6과 같이 CNT 위에 $LiFePO_4$를 ALD를 이용하여 증착 하였는데 균일한 $LiFePO_4$의 구조를 통해 빠른 Li 이온의 출입과 결정 내의 이온확산속도가 증가하여 출력이 증대되었다. 그리고 전극인 $LiFePO_4$와 집전체 역할을 하는 CNT간의 원활한 전자이동이 일어나는 등 여러 전극에서 필요한 반응들이 일어났다.

2.2. 분리막(separator) 코팅

LIB에서 전해질 내 분리막의 특성도 중요하다. 분리막은 전해질에서 양극과 음극 사이에 전류의 흐름은 방지하고 Li 이온의 이동성은 높아야 하기 때문에 보통 다공성 고분자 필름을 사용한다. 한 예로 다공성 고분자 필름으로

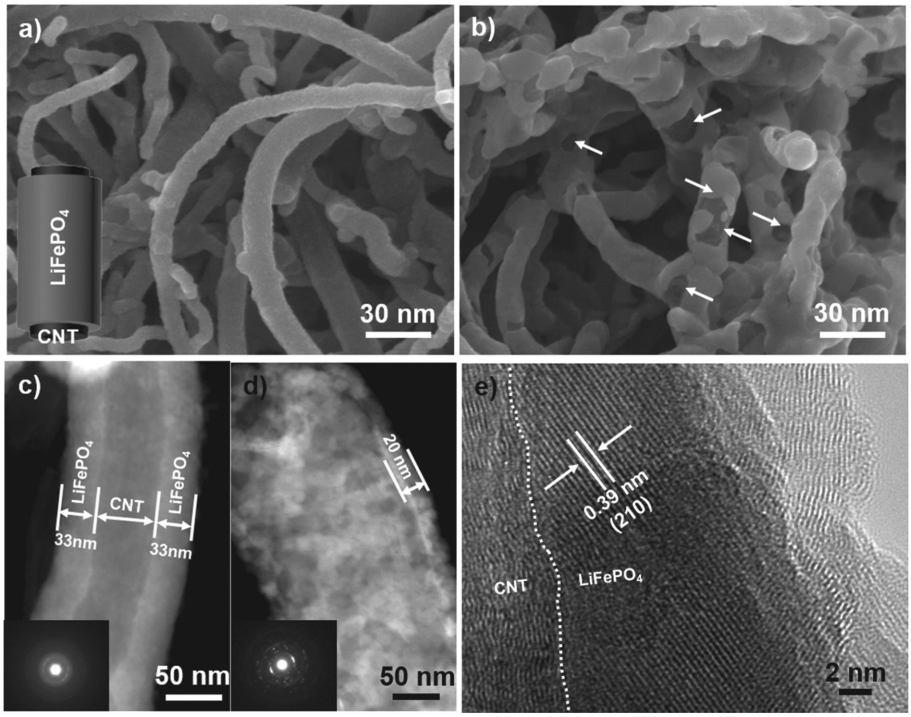

Fig. 6. SEM images of: a) as-deposited $LiFePO_4$/CNTs and b) annealed $LiFePO_4$/CNTs; scanning transmission electron microscopy (STEM) images of: c) as-deposited $LiFePO_4$/CNTs and d) annealed $LiFePO_4$/CNTs (the insets in (c) and (d) are their corresponding selected area electron diffraction (SAED) patterns); e) high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of the annealed $LiFePO_4$/CNTs. Reproduced with permission [24], Copyright 2014, John Wiley and Sons.

는 다공성 폴리프로필렌(porous polypropylene, PP) 위에 보조막(support layer)를 입힌 실험이 있다[16]. 논문에서는 PP막에 TiO_2를 입혀 전기화학적 특성 변화를 관찰하였는데, 전지의 안전성에 직결되는 열수축률도 낮아지고 표면의 습윤성도 높아졌다. 또한 ALD로 매우 얇게 보조막을 입혀 다공성 막의 구멍의 크기에는 영향을 거의 미치지 않았다. 이와 유사하게, 다공성 Propylene carbonate(PC)와 ethylene carbonate(EC) 표면에 Al_2O_3 박막을 입힌 경우도 열수축률이 감소하고, 분리막 위에 Al_2O_3가 두껍게 증착될수록 전해질 액적이 넓게 퍼지는 것을 통해 분리막과 전해질 간의 습윤성이 높아진 것을 볼 수 있다[17].

3. LIB 적용을 위한 ALD 기술 전망 및 결론

본 연구에서는 ALD 기술을 액체 전해질을 사용하는 LIB에 적용해 LIB의 안정성과 효율을 증대시킨 여러 연구 결과에 대해 소개했다. ALD 기술은 나노 구조화된 전극 물질의 표면을 균일하게 코팅함으로써, 전기화학 반응에 의한 LIB의 열화 문제를 막거나, 열에 의한 부피 팽창 수축에 따른 기계적 파괴를 완화 시키는 데 주로 적용 되었다. 하지만, 현재까지 적용된 ALD 기술은 반도체 공정을 위해 개발된 ALD 공정 기술의 일부가 제한적으로 적용된 데 불과하다. LIB 적용을 위해서는 활성 전극으로 사용되는 Li, Mn, Mo, Co 계열의 다성분계 산화물, 또는 황화물 ALD 공정을 위한 전구체가 개발되어야 할 필요가 있고[18], 또한 나노 구조화된 물질을 균일하게 코팅해야 하기 때문에 ALD 장비 구조 및 기구에 대한 고안도 필요하다. 그리고 3차원 구조의 고체 전지를 개발하기 위해서는 이온 전도체인 고체 전해질 물질, 이온의 확산을 막는 확산 방지막, 집전체 등 다양한 물질에 대한 ALD 공정 기술이 개발되어야 할 것이다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

[1] H. C. M. Knoops, M. E. Donders, M. C. M. van de Sanden, P. H. L. Notten and W. M. M. Kessels: J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., **30** (2012) 010801.
[2] O. Nilsen, V. Miikkulainen, K. B. Gandrud, E. Østreng and A. Ruud: Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci., **211** (2014) 357.
[3] X. Wang and G. Yushin: Energy Environ. Sci., **8** (2015) 1889.
[4] P. H. L. Notten, F. Roozeboom, R. A. H. Niessen and L. Baggetto: Adv. Mater., **19** (2007) 4564.
[5] J. H. Park, J. Seo, S. Park, S. S. Shin, Y. C. Kim, N. J. Jeon, H.-W. Shin, T. K. Ahn, J. H Noh, S. C. Yoon, C. S. Hwang and S. I. Seok: Adv. Electron. Mater., **27** (2015) 4013.
[6] C. Marichy, M. Bechelany and N. Pinna: Adv. Mater., **24** (2012) 1017.
[7] A. M. Schwartzberg and D. Olynick: Adv. Mater., **27** (2015) 5778.
[8] S. M. George: Chem. Rev., **110** (2010) 111.
[9] H. Kim, H.-B.-R. Lee and W.-J. Maeng: Thin Solid Films, **517** (2009) 2563.
[10] L. Fu, H. Liu, C. Li, Y. Wu, E. Rahm, R. Holze and H. Wu: Prog. Mater. Sci., **50** (2005) 881.
[11] S. W. Kim, T. H. Han, J. Kim, H. Gwon, H. S. Moon, S. W. Kang, S. O. Kim and K. Kang: ACS Nano, **3** (2009) 1085.
[12] L. A. Riley, A. S. Cavanagh, S. M. George, Y. S. Jung, Y. Yan, S. H. Lee and A. C. Dillon: ChemPhysChem, **11** (2010) 2124.
[13] M. Q. Snyder, S. A. Trebukhova, B. Ravdel, M. C. Wheeler, J. DiCarlo, C. P. Tripp and W. J. DeSisto: J. Power Sources, **165** (2007) 379.
[14] Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, Y. Yan, S. M. George and A. Manthiram: J. Electrochem. Soc., **158** (2011) A1298.
[15] J. Liu, M. N. Banis, Q. Sun, A. Lushington, R. Li, T. K. Sham and X. Sun, Adv. Mater., **26** (2014) 6472.
[16] H. Chen, Q. Lin, Q. Xu, Y. Yang, Z. Shao and Y. Wang: J. Memb. Sci., **458** (2014) 217.
[17] Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, L. Gedvilas, N. E. Widjonarko, I. D. Scott, S.-H. Lee, G.-H. Kim, S. M. George and A. C. Dillon: Adv. Energy Mater., **2** (2012) 1022.
[18] N. P. Dasgupta, X. Meng, J. W. Elam and A. B. F. Martinson: Acc. Chem. Res., **48** (2015) 341.
[19] E. Kang, Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, G. H. Kim, S. M. George, A. C. Dillon, J. K. Kim and J. Lee: Adv. Funct. Mater., **21** (2011) 2430.
[20] D. Ahn and R. Raj: J. Power Sources, **195** (2010) 3900.
[21] M.-L. Lee, C.-Y. Su, Y.-H. Lin, S.-C. Liao, J.-M. Chen, T.-P. Perng, J.-W. Yeh and H. C. Shih: J. Power Sources, **244** (2013) 410.
[22] J. Luo, X. Xia, Y. Luo, C. Guan, J. Liu, X. Qi, C. F. Ng, T. Yu, H. Zhang and H. J. Fan: Adv. Energy Mater., **3** (2013) 737.
[23] K. Gerasopoulos, X. Chen, J. Culver, C. Wang and R. Ghodssi: Chem. Commun. (Camb), **46** (2010) 7349.
[24] E. Memarzadeh Lotfabad, P. Kalisvaart, K. Cui, A. Kohandehghan, M. Kupsta, B. Olsen and D. Mitlin: Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 13646 (2013).
[25] C. Ban, M. Xie, X. Sun, J. J. Travis, G. Wang, H. Sun, A. C. Dillon, J. Lian and S. M. George: Nanotechnology, **24** (2013) 424002.

[26] A. Kohandehghan, P. Kalisvaart, K. Cui, M. Kupsta, E. Memarzadeh and D. Mitlin: J. Mater. Chem. A, **1** (2013) 12850.
[27] F. Mattelaer, P. M. Vereecken, J. Dendooven and C. Detavernier: Chem. Mater., **27** (2015) 3628.
[28] V. Aravindan, K. B. Jinesh, R. R. Prabhakar, V. S. Kale and S. Madhavi: Nano Energy, **2** (2013) 720.
[29] X. Li, X. Meng, J. Liu, D. Geng, Y. Zhang, M. N. Banis, Y. Li, J. Yang, R. Li, X. Sun, M. Cai and M. W. Verbrugge: Adv. Funct. Mater., **22** (2012) 1647.
[30] C. Guan, X. Wang, Q. Zhang, Z. Fan, H. Zhang and H. J. Fan: Nano Lett., **14** (2014) 4852.
[31] Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, L. A. Riley, S. H. Kang, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George and S. H. Lee: Adv. Mater., **22** (2010) 2172.
[32] Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George and S.-H. Lee: J. Electrochem. Soc., **157** (2010) A75.
[33] J. W. Kim, J. J. Travis, E. Hu, K. W. Nam, S. C. Kim, C. S. Kang, J. H. Woo, X. Q. Yang, S. M. George, K. H. Oh, S. J. Cho and S. H. Lee: J. Power Sources, **254** (2014) 190.
[34] D. Guan and Y. Wang: Ionics (Kiel), **19** (2012) 1.
[35] D. Guan, J. A. Jeevarajan and Y. Wang: Nanoscale, **3** (2011) 1465.
[36] X. Xiao, D. Ahn, Z. Liu, J.-H. Kim and P. Lu: Electrochem. Commun., **32** (2013) 31.
[37] I. D. Scott, Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, Y. Yan, A. C. Dillon, S. M. George and S. H. Lee: Nano Lett., **11** (2011) 414.
[38] J.-T. Lee, F.-M. Wang, C.-S. Cheng, C.-C. Li and C.-H. Lin: Electrochim. Acta, **55** (2010) 4002.
[39] L. A. Riley, S. Van Atta, A. S. Cavanagh, Y. Yan, S. M. George, P. Liu, A. C. Dillon and S. H. Lee: J. Power Sources, **196** (2011) 3317.
[40] J. Zhao and Y. Wang: J. Solid State Electrochem., **17** (2012) 1049.
[41] S. Tian, A. Xing, H. Tang, Z. Bao and G. Wu: J. Mater. Chem. A, **2** (2014) 2896.
[42] J. Zhao, G. Qu, J. C. Flake and Y. Wang: Chem. Commun., **48** (2012) 8108.
[43] J. Zhao and Y. Wang: Nano Energy, **2** (2013) 882.
[44] X. Meng, D. J. Comstock, T. T. Fister and J. W. Elam: ACS Nano, **8** (2014) 10963.