

# 헥사메틸렌테트라민 농도에 따른 수산화니켈 입자의 특성 분석 및 의사커패시터 응용

김동연<sup>a</sup> · 정영민<sup>b</sup> · 백성호<sup>b,\*</sup> · 손인준<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>경북대학교 신소재공학부, <sup>b</sup>대구경북과학기술원 스마트섬유융합연구소

## The Effects of Hexamethylenetetramine Concentration on the Structural and Electrochemical Performances of Ni(OH)<sub>2</sub> Powder for Pseudocapacitor Applications

Dong Yeon Kim<sup>a</sup>, Young-Min Jeong<sup>b</sup>, Seong-Ho Baek<sup>b,\*</sup> and Injoon Son<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, 41566, Republic of Korea

<sup>b</sup>Smart Textile Convergence Research Group, DGIST, Daegu 42988, Republic of Korea

(Received June 7, 2019; Accepted June 23, 2019)

**Abstract** Ni hydroxides (Ni(OH)<sub>2</sub>) are synthesized on Ni foam by varying the hexamethylenetetramine (HMT) concentration using an electrodeposition process for pseudocapacitor (PC) applications. In addition, the effects of HMT concentration on the Ni(OH)<sub>2</sub> structure and the electrochemical properties of the PCs are investigated. HMT is the source of amine-based OH<sup>-</sup> in the solution; thus, the growth rate and morphological structure of Ni(OH)<sub>2</sub> are influenced by HMT concentration. When Ni(OH)<sub>2</sub> is electrodeposited at a constant voltage mode of -0.85 V vs. Ag/AgCl, the cathodic current and the number of nucleations are significantly reduced with increasing concentration of HMT from 0 to 10 mM. Therefore, Ni(OH)<sub>2</sub> is sparsely formed on the Ni foam with increasing HMT concentration, showing a layered double-hydroxide structure. However, loosely packed Ni(OH)<sub>2</sub> grains that are spread on Ni foam maintain a much greater surface area for reaction and result in the effective utilization of the electrode material due to the steric hindrance effect. It is suggested that the Ni(OH)<sub>2</sub> electrodes with HMT concentration of 7.5 mM have the maximum specific capacitance (1023 F/g), which is attributed to the facile electrolyte penetration and fast proton exchange via optimized surface areas.

**Keywords:** Pseudocapacitor, Nickel hydroxide, Electrodeposition, Hexamethylenetetramine, Cathodic current

### 1. 서 론

전 세계적으로 자동차 시장의 급속한 성장과 스마트폰과 같은 휴대용 전자기기의 발전이 일어나면서 용도에 맞는 다양한 에너지 저장 장치(electric energy storage device)가 대두되고 있다. 이 중, 리튬 이차전지는 고용량 에너지 저장 시스템을 대표하는 저장 장치인 한편, 슈퍼커패시터는 충방전이 50만회 이상으로 반영구적인 수명을 지니는 동시에 가지고 있던 전하를 빠르게 방전하는 고출력이 요

구되는 장치에 널리 사용되고 있다[1]. 또한, 슈퍼커패시터는 동작원리에 따라 대표적으로 전기이중층 커패시터(Electric Double Layer Capacitor, EDLC)와 의사 커패시터(Pseudocapacitor, PC) 두 분류로 크게 나눌 수 있다. 전기이중층 커패시터는 전극 표면에 전해질 이온이 충전 시에는 전해액 계면에 전하를 전기이중층 형태로 축적하고, 방전 시에는 흡착되었던 이온이 전해질로 빠져나가는 시스템이다[2]. 전기이중층 커패시터는 리튬 이차전지에 비해 높은 출력 밀도를 가지지만 전극 표면의 전기이중층에만

- 김동연: 학생, 정영민: 전임연구원, 백성호: 책임연구원, 손인준: 교수

\*Corresponding Authors: Injoon Son, TEL: +82-53-950-5563, FAX: +82-53-950-6559, E-mail: ijson@knu.ac.kr

Seong-Ho Baek, TEL: +82-53-785-3620, FAX: +82-53-785-3439, E-mail: icaruce@dgist.ac.kr

전하가 축적되기 때문에 용량이 작은 한계가 있다. 이를 보완하기 위해 전극활물질과 전해액 상호간의 산화환원 반응을 통해 전하를 축적하는 의사커패시터에 대한 수요가 급증하고 있다[3]. 의사커패시터는 산화환원반응으로 표면에서의 이온 흡탈착 뿐만 아니라 내부에서의 양이온의 삽입/탈리에 의해 전하가 저장되므로 전기이중층 커패시터보다 높은 에너지밀도를 가질 수 있다. 의사커패시터는 이론적 비정전용량(Capacitance)이 높고 열화학적으로 안정한 RuO<sub>2</sub>, NiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, CuO와 같이 금속 산화물을 사용한다[4-6]. 최근에는 값싸고, 풍부하며, 친환경적인 금속 이온을 이용한 금속산화물이 연구분야로 채택되고 있다[7]. 슈퍼커패시터는 재료 뿐만 아니라 제작공정에서도 특성이 천차만별이기 때문에 커패시터 용도에 맞는 방법으로 전극을 제조하여야 한다. 현재 슈퍼커패시터는 수열법(Hydrothermal), 기상화학증착법(Chemical vapor deposition), 졸겔법(Sol-gel), 공침법(coprecipitation), 전착법(Electrodeposition) 등 다양한 방법으로 제작하여 연구되고 있다[8-12]. 본 연구에서는 값싸고, 간단하고 전극 제작이 쉬운 전착법을 이용하여 실험하였다. 또한 전착법은 이중층상 수산화물(Layer double Hydroxide, LDH)의 성장인자를 제어하는 것이 가능하므로 시간에 따른 금속수산화물의 성장 거동에 관한 연구가 진행되어오고 있다[13]. 금속수산화물에서 금속은 높은 이론 용량과 빠른 산화환원 반응을 통해 높은 전기전도성 가지는 니켈(Ni)을 채택하여 수산화니켈(Ni(OH)<sub>2</sub>)을 니켈 폼(Ni foam) 위에 생성시켰다[14, 15]. 특히 수산화니켈의 3D 미세 구조는 전해질 이온의 이동을 원활하게 할 수 있는 높은 비표면적과 활성 site를 가진다[16, 17]. 또한 아민계 탄소 전구체인 헥사메틸렌테트라민(Hexamethylenetetramine, 이하 HMT)은 금속산화물의 나노 구조, 결정 크기, 형태에 영향을 주는 인자로 작용하는 것으로 보고되었다[18]. HMT는 높은 비정전용량 확보에 유리한 나노 다공성 구조를 가지며, 수산화기(OH<sup>-</sup>) 발생을 촉진하는 촉매 반응물로서 중합체를 형성하고 구조를 변화시키는 특성을 가진다[19, 20]. 따라서, 본 연구에서는 변수 제어가 가능한 전착법을 이용하여 수산화니켈을 형성하였으며, HMT 농도 변화에 따른 수산화니켈의 성장 거동 및 속도에 미치는 영향과 수산화니켈을 이용한 의사커패시터의 전기화학적 특성 분석을 통해 최적화된 구조와 합성 조건을 도출하고자 한다.

## 2. 실험방법

높은 전기전도성과 다공성을 갖는 니켈 폼을 전극으로 사용하였다. 전극 소재인 니켈 폼을 먼저 아세톤(acetone), 이소-프로필알코올(iso-propyl alcohol)로 각각 10분씩 초

음파세척기로 전처리 하였고, 탈이온수(DI water)로 10분 세척하였다. 0.2 M의 Nickel(II) nitrate hexa-hydrate (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)을 넣고 DI water를 50 mL로 고정시켜 니켈 전구체 용액을 만들었다. 음이온 첨가제가 금속 수산화물에 미치는 특성을 연구하기 위해 HMT는 0 mM에서부터 3 mM, 7.5 mM, 10 mM순으로 증가시키면서 미세조직의 성장 거동을 관찰하였다. 전착 시키기 전 용액의 이온을 활성화시키기 위해 30분간 85°C에서 400 rpm으로 교반(stirring)시킨 후에 3전극 시스템을 이용하여 -0.85 V 정전압모드로 3분 동안 전착하였다. 작동 전극(working electrode)으로는 Ni(OH)<sub>2</sub>, 상대 전극(counter electrode)은 Pt, 기준 전극(reference electrode)은 Ag/AgCl을 사용하였다. 전착 후에 다시 DI water로 세척하고 상온에서 건조하여 셀(cell)을 제작하였다.

전자주사현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi S-4800)으로 HMT 농도에 따른 Ni(OH)<sub>2</sub> 나노 시트의 크기 및 모양을 비교 분석하였다. 전위차계(Potentiostat, VersaSTAT3)의 정전압 모드를 이용해 HMT의 농도별 시간에 따른 전류의 변화를 측정했으며, 순환전압전류법(cyclic voltammetry)은 각각 20, 40, 60, 80 mV 주사 속도(scan rate)로 측정하였다. 정전류 충방전법(galvanostatic charge discharge)으로 각각 1, 2, 5, 10 A g<sup>-1</sup> 전류를 주입하면서 방전 시간(discharge time)을 측정하여 비정전용량을 계산하였다. pH측정기(Thermo scientific, ORION A211)로 전구체 용액의 pH를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 HMT 0 mM부터 3, 7.5, 10 mM를 각각 첨가하여 니켈 폼 위에 성장한 수산화니켈의 FE-SEM 이미지를 나타내었다. HMT 0mM은 그림과 같이 Ni foam 표면에 형성된 Ni(OH)<sub>2</sub> 나노 시트는 크기가 작으며, 이미 성장된 Ni(OH)<sub>2</sub> 시트 위에 연속적으로 과성장하면서 임계 두께 초과에 따른 응력 차이로 크랙이 발생하였다. 이를 핵 형성과 성장 측면에서 보면, Ni(OH)<sub>2</sub> 핵이 표면에 전착되어 성장하는 과정에서 핵 성장 반경이 작고 크기도 작기 때문에 그 주변의 다른 Ni(OH)<sub>2</sub> 시트와 응집되어 자란 것으로 간주된다. HMT 3 mM은 HMT 0 mM와 비교하였을 때, 니켈 폼 표면에 Ni(OH)<sub>2</sub> 시트가 더 크게 성장했으며, 과성장으로 인한 크랙 현상은 나타나지 않았다. 그러나 여전히 Ni(OH)<sub>2</sub> 성장된 것 위에 나노 시트가 일부 과성장된 것을 표면에서 관찰 할 수 있었다. HMT 7.5 mM은 Ni(OH)<sub>2</sub>의 시트 크기가 이전보다 더 커졌으며, 두께도 증가하였다. 무엇보다 과성장 없이 나노시트(nanosheet) 형태로 상호간에 적절한 간격을 유지하며 니켈 폼 표면에

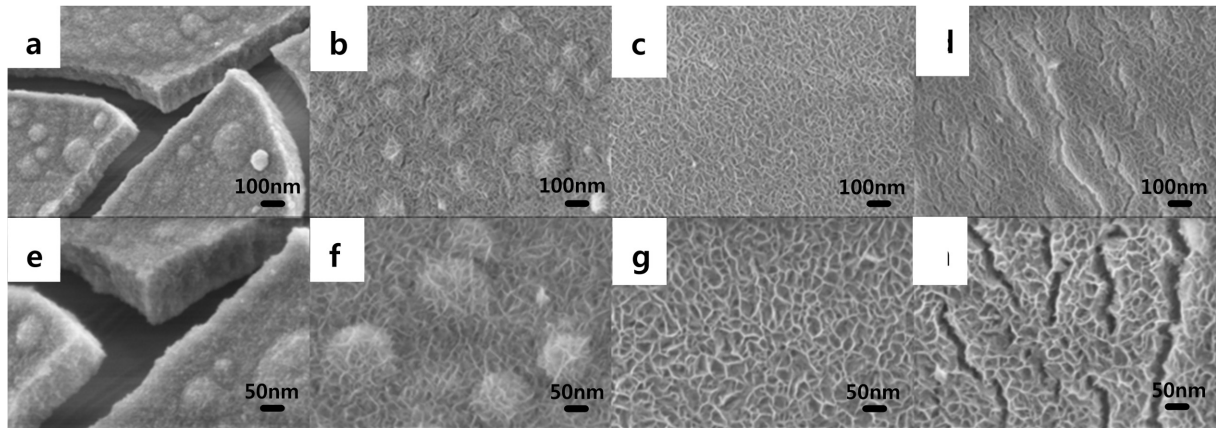


Fig. 1. FE-SEM images of Ni(OH)<sub>2</sub> grown on Ni foam with the HMT concentration of (a,e) 0 mM, (b,f) 3 mM, (c,g) 7.5 mM, (d,h) 10 mM.

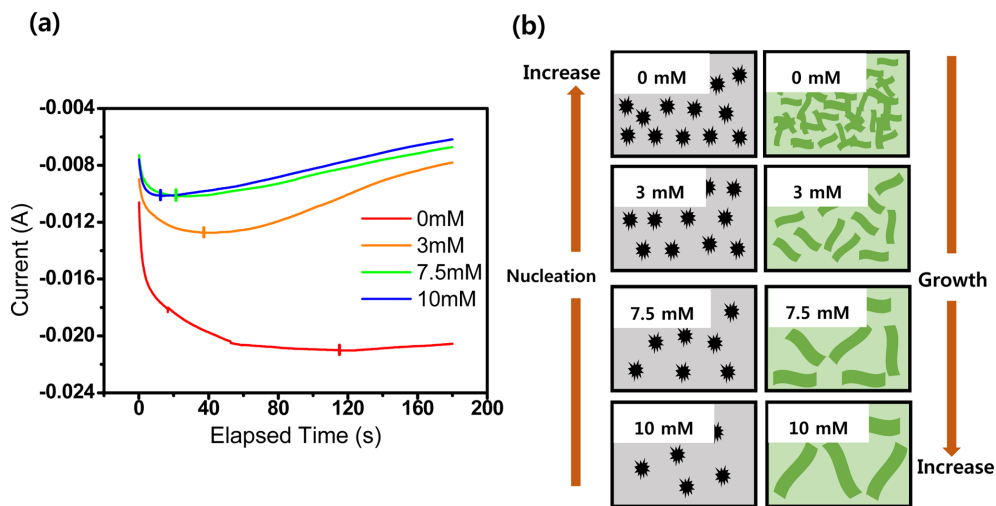


Fig. 2. (a) Time vs current curves of Ni(OH)<sub>2</sub> deposited on Ni foam with the HMT concentration of 0, 3, 7.5, and 10mM samples under constant voltage mode of -0.85V (b) Illustrations of the relationship between nuclei creation and grain growth mode according to HMT concentration.

균일하게 성장된 것을 관찰 할 수 있었다. 반면에, HMT 10 mM은 핵 생성 site가 감소하고, 핵 성장 반경이 너무 커서 시트의 간격이 더 넓어지면서 벌어지는 것을 관찰 할 수 있으며 큰 간격차로 인한 빈 공간(void)이 형성되는 것을 확인할 수 있다[21]. 따라서, HMT 7.5 mM의 Ni(OH)<sub>2</sub> 나노 시트가 적절한 간격을 가지고 성장한 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 2(a)는 니켈 전구체와 HMT 혼합액을 사용하여 3전극 구조로 -0.85 V 정전압 모드 전착 시, 시간과 전류의 상관관계를 나타내었다. 일반적으로 핵 형성과 성장(즉, 이온의 확산 거리) 거동에선 시간에 따라 니켈 폼 표면에 Ni(OH)<sub>2</sub>가 성장하면 더 이상 반응 할 수 있는 표면적이 점점 줄어들기 때문에 환원전류(cathodic current)는 감소된다[15, 22-24]. 그러나 HMT를 첨가하지 않는 경우, 시간이 경과해도 전류가 감소하지 않고 계속 -20 mA/cm<sup>2</sup>를

유지하였으며, 전류 값도 HMT를 첨가한 샘플에 비해 높게 나타났다. 이는 Ni foam 표면에 Ni(OH)<sub>2</sub> 한 층이 성장된 이후에도 layer by layer 형태로 Ni(OH)<sub>2</sub>이 연속적으로 성장이 진행되므로 전류가 감소하지 않는 것으로 판단된다. 즉, HMT를 첨가하지 않는 경우, 니켈 폼 상부에 과성장 일어나는 것을 확인하였다. 이와 달리 HMT를 첨가할수록 환원 전류가 점차 감소하는 것을 확인할 수 있는데, HMT 3 mM은 38.2 sec에서 -12.74 mA/cm<sup>2</sup>로 최댓값으로 나타났고, 이후 전류는 점점 작아졌다. HMT 7.5 mM은 23 sec에서 -10.18 mA/cm<sup>2</sup>가 최댓값이었으며, HMT 3 mM보다 전류가 감소하기 시작하는 지점이 빨라졌다. 이는 HMT 3 mM보다 핵 형성 시간이 짧고, 핵 성장 시간이 긴 것을 나타낸다. HMT 10 mM은 12.5 sec에서 -10.14 mA/cm<sup>2</sup>로 최댓값을 나타냈으며, HMT 7.5 mM보다 핵성장 시간이 빨라졌다. 그림 2(a)와 같이 핵 형성과 성장의

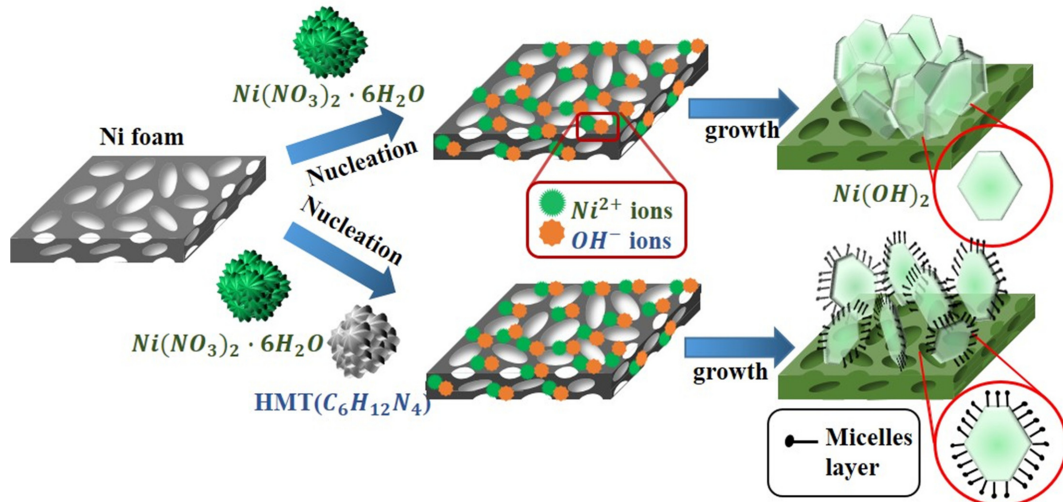
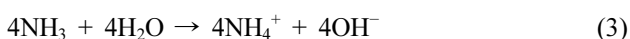
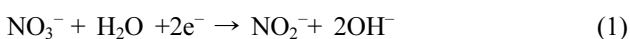


Fig. 3. Schematic illustrations. The role of HMT on the morphology of the synthesized Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheet.

경계를 점으로 나타내었으며, 핵 성장 모드로 전환되면서 전류값은 줄어들기 때문에 전류가 작아지는 기울기를 핵 성장 속도로 보았을 때, HMT 10 mM이 가장 빨랐으며, 그 다음은 HMT 7.5 mM, 3 mM, 0 mM 순으로 나타났다. Fig. 2(b)는 HMT 농도에 따른 핵 형성과 핵 성장 변화를 모식도로 나타내었다. 즉, 전착법을 이용한 Ni(OH)<sub>2</sub> 성장 시, HMT 농도가 낮을수록 핵 형성 수가 많아지고 빠른 성장속도로 인해 조밀한 구조를 보이지만, HMT 농도를 증가할수록 환원전류 감소로 인해 핵 형성이 감소하는 대신 Ni(OH)<sub>2</sub>가 나노시트 형태로 성장 가능한 반경은 커지는 것으로 간주된다.

Fig. 3은 HMT가 Ni(OH)<sub>2</sub> 성장에 미치는 효과를 모식도로 나타내었다. HMT 0 mM에서의 Ni(OH)<sub>2</sub> 성장 화학 반응식은 식(1)에서 생성된 2개의 OH<sup>-</sup>와 1개의 Ni<sup>2+</sup> 이온이 결합하여 Ni(OH)<sub>2</sub>를 형성한다. 그러나 HMT를 추가하면 식(2)와 같이 암모니아와 포름알데히드로의 가수분해가 먼저 일어나고, 식(3)에서 나타낸 것과 같이 암모니아의 화학적 분리가 일어나 암모늄 이온과 4개의 OH<sup>-</sup> 이온이 생성된다[25].



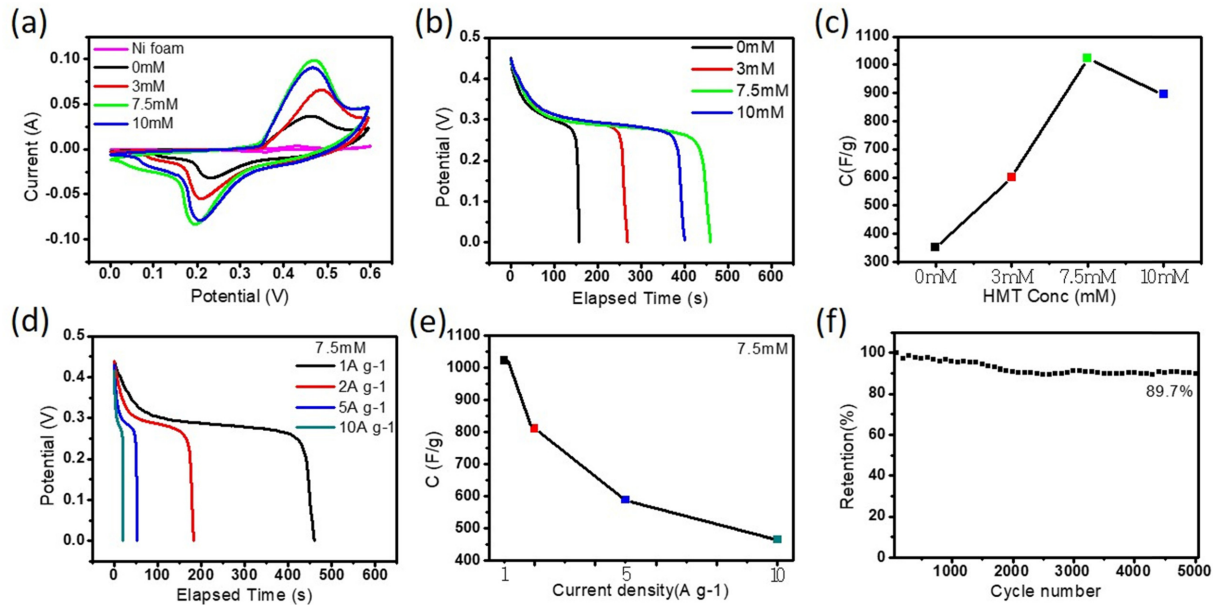
또한 HMT는 OH<sup>-</sup> 농도 증가뿐만 아니라 계면활성제 (surfactant)로써 중요한 역할을 한다. Fig. 3에서 나타낸 것과 같이 Ni(OH)<sub>2</sub> 주변에 micelle layers를 생성시켜 입체장애효과(steric hindrance effect)를 만드는데, 입체장애효과란 일정한 부피를 차지하는 원자단이 반응속도를 감소시

키는 효과를 일컫는다[20]. HMT가 증가하면 OH<sup>-</sup>가 더 많이 생성되므로 용액의 pH는 높아지고 환원전류가 감소한다. 반면, 표면에 Ni(OH)<sub>2</sub> 핵의 성장 반경이 커지므로 핵 생성 site는 감소하지만 입체장애효과로 인해 적절한 간격을 가지고 성장하므로 나노 시트 크기가 커져 전기화학적으로 비정전용량이 더 커지는 조건이 만들어진다.

Fig. 4(a)는 HMT 농도에 따라 순환전압전류법(cyclic voltammetry)으로 나타내었다. 주사속도 20 mV로 동일한 조건으로 측정하였을 때, HMT 0 mM에서 3 mM, HMT 7.5 mM로 갈수록 Ni(OH)<sub>2</sub>의 산화환원 peak이 뚜렷해지면서 전압-전류 곡선의 면적(Q, 전하량)도 넓어졌다. HMT 7.5 mM를 첨가하였을 때 가장 큰 면적을 갖는 것을 확인하였다. 또한, Ni(OH)<sub>2</sub>이 성장되지 않은 니켈 폼의 경우 용량을 갖지 않는 것을 확인할 수 있다. Fig. 4(b)는 HMT 농도에 따라 정전류 충방전법(galvanostatic charge discharge)으로 방전 시간을 나타내었다. 1 A g<sup>-1</sup>로 동일하게 측정하였을 때, 방전 시간은 HMT 7.5 mM에서 460.5 sec로 가장 길게 나왔으며, HMT 10 mM은 400 sec, HMT 3 mM은 269.5 sec, HMT 0 mM은 158 sec로 가장 낮게 측정되었다. Fig. 4(c)은 방전 시간으로 비정전용량을 식 (4)와 같이 계산하였다.

$$C = \frac{I(A) \cdot t(\text{sec})}{V} = F/g$$

HMT 0 mM이 351.111 F/g로 최소값을 가지며, 7.5 mM에서 1023.333 F/g으로 가장 큰 비정전용량을 갖는 것을 확인하였다. HMT 10 mM에선 894.444 F/g으로 HMT 7.5 mM에 비해 128.889 F/g이 줄어들었다. 이는 HMT를 더 추가 할수록 핵 성장 반경이 더 넓어지기 때문에 표면에



**Fig. 4.** (a) Cyclic-voltammety and (b) Galvanostatic discharge curves of Ni(OH)<sub>2</sub> electrode with the concentration of HMT 0, 3, 7.5, and 10 mM samples. (c) Specific capacitance variation of Ni(OH)<sub>2</sub> electrode with the concentration of HMT 0, 3, 7.5, and 10 mM samples. (d) Galvanostatic discharge curves, (e) Specific capacitance, and (f) Capacitance retention of Ni(OH)<sub>2</sub> electrode with the concentration of HMT 7.5 mM sample under different current densities.

시트 사이의 간격이 발생하고 넓은 공극이 발생하여 비표면적 감소 및 이온의 이동이 비효율적으로 이루어졌기 때문으로 간주된다. 결과적으로, 비정전용량은 HMT 7.5 mM에서 가장 크게 나왔으며, 방전 시간도 HMT 7.5 mM이 가장 길게 측정되었다. Fig. 4(d)는 HMT 7.5 mM의 방전 시간을 낮은 전류밀도에서 높은 순으로 변화시키면서 측정하였다. 1 A g<sup>-1</sup>은 460 sec, 2 A g<sup>-1</sup>은 182.5 sec, 5 A g<sup>-1</sup>은 53 sec, 10 A g<sup>-1</sup>은 20.93 sec로 각각 감소하였다. 빠른 방전 속도에 의해 방전 시간도 비례하여 감소하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 4(e)는 Fig. 4(d)에서 측정한 HMT 7.5 mM의 방전 시간으로 비정전용량을 계산한 값이다. 1 A g<sup>-1</sup>에서 1023.333 F/g, 2 A g<sup>-1</sup>에서 811.112 F/g, 5 A g<sup>-1</sup>에서 588.89 F/g, 10 A g<sup>-1</sup>에서 465.56 F/g으로 줄었다. Fig. 4(f)는 HMT 7.5 mM의 long cycle 방전 시간을 측정하였다. 10 A g<sup>-1</sup>로 5000 cycle까지 측정하였을 때, retention(%)은 89.7%로 우수한 특성을 유지하는 것을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 3전극시스템을 이용하여 니켈 폼 위에 수산화니켈을 전착시켰다. 전착법은 성장 인자를 제어하는 것이 가능하여 변수인 시간을 제어함으로써 핵 형성, 성장 시간을 세밀하게 조절하여 성장메커니즘 측면에서 HMT 농도변화가 Ni(OH)<sub>2</sub> 반응속도 및 전기화학적 거동에 미치는 영향을 연구하는데 매우 효과적인 것을 확인하

였다. 전착법을 통해 표면의 morphology와 deposition rate를 조절 할 수 있었고, HMT 농도 변화에 빠른 영향을 비교하였을 때, HMT는 pH완충제, 환원제 역할 뿐만 아니라 입체 장애 효과를 통해 Ni(OH)<sub>2</sub> 주변에 외벽을 생성하여 핵 생성 site를 감소시키고, 성장 반경을 넓혀 일정한 배열을 가지며 성장하도록 도와주는 역할을 하는 것을 확인하였다. 비정전용량은 HMT 7.5 mM에서 1023 F·g<sup>-1</sup>으로 가장 큰 값을 갖는 것을 확인하였고, 전기화학특성 평가를 통해 HMT 농도 7.5 mM에서 전자와 이온의 교환이 가장 최적화된 구조임을 확인하였다. 하지만, HMT를 더 추가할수록 핵 성장 반경이 더 넓어졌으며, 척력에 따른 넓은 공극이 발생한 것으로 미루어 볼때 비표면적과 비정전용량이 감소된 것으로 간주된다. 따라서, 전착법을 이용하여 HMT를 첨가한 수산화니켈 제작 및 의사커패시터에 응용하기 위해서는 활물질과 전해액의 접촉면적, 전하와 이온의 이동 거리가 최적화된 구조를 설계하는 것이 바람직하다.

#### 감사의 글

This work was financially supported by a DGIST basic research program (19-NT-02) and funded by the National Research Foundation of Korea government (NRF) (NRF-2017R1D1A1B03030792).

## References

- [1] H. B. Li, M. H. Yu, F. X. Wang, P. Liu, Y. Liang, J. Xiao, C. X. Wang, Y. X. Tong and G. W. Yang: *Nat. Commun.*, **4** (2013) 1894.
- [2] H. Wang, H. S. Casalongue, Y. Liang and H. Dai: *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 7472.
- [3] H. Chen, J. Jiang, L. Zhang, H. Wan, T. Qi and D. Xia: *Nanoscale*, **5** (2013) 8879.
- [4] C. Hou, X.-Y. Lang, Z. Wen, Y.-F. Zhu, M. Zhao, J.-C. Li, W.-T. Zheng, J.-S. Lian and Q. Jiang: *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 23412.
- [5] H. Jiang, T. Zhao, C. Li and J. Ma: *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 3818.
- [6] S. E. Moosavifard, M. F. El-Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner and M. F. Mousavi: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 4851.
- [7] M. Huang, F. Li, F. Dong, Y. X. Zhang and L. L. Zhang: *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 21380.
- [8] V. Subramanian, H. Zhu and B. Wei: *J. Power Sources*, **159** (2006) 361.
- [9] K. Jurewicz, S. Delpeux, V. Bertagna, F. Béguin and E. Frackowiak: *Chem. Phys. Lett.*, **347** (2001) 36.
- [10] T.-Y. Wei, C.-H. Chen, H.-C. Chien, S.-Y. Lu and C.-C. Hu: *Adv. Mater.*, **22** (2010) 347.
- [11] A. Pendashteh, M. F. Mousavi and M. S. Rahmanifar: *Electrochim. Acta*, **88** (2013) 347.
- [12] W. Chen, C. Xia and H. N. Alshareef: *ACS Nano*, **8** (2014) 9531.
- [13] R. Oriňáková, A. Turoňová, D. Kladeková, M. Gálová and R. M. Smith: *J. Appl. Electrochem.*, **36** (2006) 957.
- [14] L. Feng, Y. Zhu, H. Ding and C. Ni: *J. Power Sources*, **267** (2014) 430.
- [15] G.-W. Yang, C.-L. Xu and H.-L. Li: *Chem. Commun.*, **48** (2008) 6537.
- [16] G.-R. Fu, Z.-A. Hu, L.-J. Xie, X.-Q. Jin, Y.-L. Xie, Y.-X. Wang, Z.-Y. Zhang, Y.-Y. Yang and H.-Y. Wu: *Int. J. Electrochem. Sci.*, **4** (2009) 1052.
- [17] S. Kim, K. Park and K.-I. Jung: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **23** (2016) 311.
- [18] T. Priyadarshini, B. Saravanakumar, G. Ravi, A. Sakunthala and R. Yuvakkumar: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **18** (2018) 4093.
- [19] J. Xu, T. Chen, X. Wang, B. Xue and Y.-X. Li: *Catal. Sci. Technol.*, **4** (2014) 2126.
- [20] V. Strano, R. G. Urso, M. Scuderi, K. O. Iwu, F. Simone, E. Ciliberto, C. Spinella and S. Mirabella: *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 28189.
- [21] X. Gao, X. Li and W. Yu: *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 1155.
- [22] D. Grujicic and B. Pesic: *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 2901.
- [23] J. Kelber, S. Rudenja and C. Bjelkevig: *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 3086.
- [24] Y. F. Yuan, X. H. Xia, J. B. Wu, J. L. Yang, Y. B. Chen and S. Y. Guo: *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 2627.
- [25] R. Parize, J. Garnier, O. Chaix-Pluchery, C. Verrier, E. Appert and V. Consonni: *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016) 5242.