

실리콘 절삭 슬러지를 이용한 TiO₂ 코팅 나노 실리콘 입자의 제조

서동혁 · 임현민 · 나호윤 · 김원진 · 김룬나 · 김우병*

단국대학교 에너지공학과

Fabrication of TiO₂ Coated Si Nano Particle using Silicon Sawing Sludge

Dong Hyeok Seo, Hyeon Min Yim, Ho Yoon Na, Won Jin Kim,
Ryun Na Kim and Woo-Byoung Kim*

Department of Energy Engineering, Dankook University, Cheonan 16890, Republic of Korea

(Received October 5, 2021; Accepted October 8, 2021)

Abstract Here, we report the development of a new and low-cost core-shell structure for lithium-ion battery anodes using silicon waste sludge and the Ti-ion complex. X-ray diffraction (XRD) confirmed the raw waste silicon sludge powder to be pure silicon without other metal impurities and the particle size distribution is measured to be from 200 nm to 3 μm by dynamic light scattering (DLS). As a result of pulverization by a planetary mill, the size of the single crystal according to the Scherrer formula is calculated to be 12.1 nm, but the average particle size of the agglomerate is measured to be 123.6 nm. A Si/TiO₂ core-shell structure is formed using simple Ti complex ions, and the ratio of TiO₂ peaks increased with an increase in the amount of Ti ions. Transmission electron microscopy (TEM) observations revealed that TiO₂ coating on Si nanoparticles results in a Si-TiO₂ core-shell structure. This result is expected to improve the stability and cycle of lithium-ion batteries as anodes.

Keywords: Si NPs, Recycling, Si/TiO₂, Core/Shell

1. 서 론

리튬 이온 전지(LIB, Lithium ion battery)는 전기 자동차 및 전자소자의 핵심 에너지원으로 높은 상용화 가능성을 지속적으로 나타내고 있다. 그러나 리튬 이온 전지의 음극에 범용적으로 사용되고 있는 흑연(graphite)은 낮은 이론용량 372 mAh/g과 충·방전 시 발생하는 리튬 이온의 소비의 한계를 갖고 있다[1-3]. 이런 문제를 해결하기 위한 방법으로는 높은 충·방전 용량을 갖는 소재로 음극을 대체하는 연구가 진행중이며 많은 소재 중 실리콘(Si) 및 실리콘계 산화물을 중심으로 연구가 진행되고 있다[4]. 실리콘은 Li₂₂Si₅의 높은 이론용량 4,200 mAh/g과 낮은 Li-uptake 퍼텐셜(<0.4 V vs Li/Li⁺)로 인해 주목받고 있다[5]. 그러나 높은 이론용량에도 불구하고 충전 시 발생하는 최대 280%의 큰 부피 변화로 인해 음극의 구조적 안정성이

낮아지며 결과적으로 충·방전 사이클 특성의 문제를 갖게 된다[6, 7]. 예를 들어 부피팽창으로 인해 전극 내 크랙(crack)을 형성하여 초기 용량을 달성하지 못하거나 불안정한 전해질 내 고체 중간층(SEI, Solid electrolyte interphase)의 형성을 촉진시켜 리튬 이온 전지의 성능을 저하 및 사이클 특성의 감소를 초래하고 있다[8].

실리콘을 이용한 음극의 문제점을 해결하기 위해 poly vinylidene fluoride(PVDF), carboxymethyl cellulose(CVC), polyacrylic acid(PAA) 등의 바인더를 이용해 부피팽창을 최소화하려는 연구를 진행하고 있으나 아직까지는 명확한 사이클 특성의 개선효과를 달성하지 못하고 있다[9]. 다른 해결방법으로는 실리콘 나노 입자의 크기를 미세화하여 표면의 크랙 발생을 최소화하는 방법이 있다[10]. X.H. Liu 등은 실리콘 나노 입자의 크기에 따른 크랙 발생을 보고하였으며 150 nm 이하에서 크랙 및 파쇄가 최소화된다

- 서동혁·임현민·나호윤·김원진·김룬나: 학생, 김우병: 교수

*Corresponding Author: Woo-Byoung Kim, TEL: +82-41-550-3681, FAX: +82-41-559-7914, E-mail: woo7838@dankook.ac.kr

고 보고하였다[11]. 예를 들어 곡선형 표면에 생기는 인장 응력인 후프 응력(hoop tension)으로 실리콘 표면에 형성된 Li-Si 합금과 내부의 순수 실리콘(pristine Si)의 두 결정상 계면(two-phase boundary)에서 형성된 응력에 의해 파쇄(fracture)까지 진행된다고 보고하였다[12]. 그러나 입도 크기만으로는 전해질 내 고체 중간층의 형성을 억제할 수 없으며 이를 해결하기 위한 방법으로 산화물을 실리콘 표면에 형성하여 전해질 내 고체 중간층 형성을 최소화하는 방법이 주목받고 있다[13]. 가장 대표적인 산화물로는 낮은 가격, 높은 파괴인성(high fracture toughness), 큰 비표면적 및 구조적 안정성을 갖는 TiO_2 가 있으며 특히 열처리 분위기에 따라 전도성이 매우 높은 Black TiO_x 의 형성이 용이하며 전도성 향상이 용이하며, 충·방전 시 4% 이하의 낮은 부피팽창을 갖고 있어 다양한 연구들이 진행되고 있다[14, 15]. 현재까지의 연구는 안정적인 산화물 층을 형성하기 위해 원자층 증착법(ALD, Atomic layer deposition)을 이용하여 산화물을 형성한 후 리튬 이온 전지의 개선된 사이클 특성이 보고되기도 하였다[16]. 그러나 분말의 경우 원자층 증착법 공정을 통해 셸(shell) 층을 형성하는 것에 있어 제한적 공정 및 대량생산의 어려움과 높은 공정 단가를 야기하게 된다. 본 연구실에서는 저가의 공정을 이용한 안정적인 TiO_2 셸 층을 형성한 결과를 보고한바 있다[17]. 이는 간단한 이산화 공정을 통해 용액 중 표면 층을 형성하는 것으로 분말상 코팅에 용이하며 대량생산에 유리한 장점을 갖고 있어 리튬 이온 전지의 음극으로 적용할 경우 높은 가격경쟁력을 나타낼 것으로 판단된다. TiO_2 이외에 실리콘의 경우도 고가의 전구체를 이용한 제조가 아니라 저가의 실리콘 잉곳 절삭 슬러지(sawing sludge)를 이용하여 TiO_2 코팅된 실리콘의 저온 대량 생산 방법에 대해 연구하였다.

본 연구에서는 리튬 이온 전지 음극의 용량 및 사이클 특성 향상을 위한 Si- TiO_2 코어/셸 구조를 저가의 간단한 공정을 통해 제조하는 연구를 수행하였다. 저가 제조를 위해 실리콘 슬러지의 입자 미세화를 최적화하였으며, 용액 내 이산화 공정을 이용하여 TiO_2 층을 실리콘 표면에 형성하였으며, 결정구조, 입도분포 및 미세구조에 대해 연구하였다.

2. 실험과정

2.1 실리콘 나노 입자 제조 방법

본 연구에서는 실리콘 시드(seed)를 생산하는 공정에서 발생한 슬러지 분말을 일반 건조와 유발 공정 후 실험을 진행하였다. 슬러지 분말의 입자의 나노화와 균일화에 있어서 볼밀(ball milling, Daihan)과 유성밀(planetary mill,

Fritsch)을 진행하였다. 볼밀 공정은 슬러지 분말 4 g과 지르코니아 볼(Zirconia Ball) 200 g을 혼합하여 질량 비 1:50로 300 RPM, 24시간 진행하였다. 유성밀 공정은 슬러지 분말 12 g과 지르코니아 볼 100 g을 혼합하여 질량 비 3:25로 600 RPM, 12시간 진행하였다. 분쇄 처리가 끝난 각각의 분말들은 유발과 체(sieve)를 통해서 응집체를 제거하였다.

2.2 졸-겔 법을 이용한 Si/ TiO_2 분말 제조 방법

Ti ion을 이용한 TiO_2 코팅은 본 연구실에서 선행되었던 연구를 따랐다. H_2O_2 (DAEJUNG, 30%), NH_4OH (DAEJUNG) 각각 33.310 ml, 8.329 ml 혼합 용매에 TiH_2 (ACROS) 전구체 0.416 g를 첨가하여 Ti ion용액을 제조하였다. 적정 시간 동안 교반 하여 Ti ion 용액을 균일하게 만든 후 80°C 온도에서 수산화기(hydroxy group, -OH group) 성분을 제거하여 Ti ion 졸 용액을 제조하였다. TiO_2 코팅 층 형성의 유무와 Ti ion양에 따른 TiO_2 코팅양을 비교하기 위해 Si: TiO_2 질량 비 2:1, 1:1, 1:2 분말을 제조하였다. Ti ion 졸 용액에 유성밀 공정 후 실리콘 분말을 첨가한 후 믹서(Mixer, Kakuhunter)를 이용하여 5분 동안 혼합과 탈기(degassing)를 함께 진행하였다. Ti ion 졸과 실리콘 분말 혼합액은 450°C에서 1시간 30분 일반 건조 열처리를 진행하였다.

2.3 분말 특성 분석

슬러지 분말의 불순물 검출을 위해 X-선 회절 분석(XRD, X-Ray Diffractometer, 40 KV, 40 mA, scan speed: 4.0°/min, 2 θ :20-80°)를 측정하였다. 또한 슬러지 분말을 구성하는 입자의 크기와 입자 간의 응집 상태를 파악하기 위해서 동적 광산란 분석(DLS, Dynamic light scattering)과 주사전자현미경 분석(SEM, Scanning electron microscope)을 측정하였다. 분쇄 공정 후 실리콘 분말도 X-선 회절분석과 주사전자현미경 분석을 이용하여 분쇄 공정을 통한 분말 특성 변화를 확인하였다. Ti ion을 통한 실리콘 표면에 TiO_2 코팅 층 형성은 X-선 회절 분석과, 투과전자현미경 분석(TEM, Transmission electron microscopy)을 통하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 슬러지 실리콘 분말, 볼밀한 실리콘 분말, 유성밀한 실리콘 분말의 X-선 회절 분석 패턴(XRD)을 나타낸 것이다. 그림 1(a)의 X-선 회절 분석 결과 슬러지 분말의 경우 28.4°, 47.3°, 56.1°, 69.1°, 76.3°에서 회절 피크를 확인할 수 있다. 이는 실리콘 분말의 X-선 회절 피크

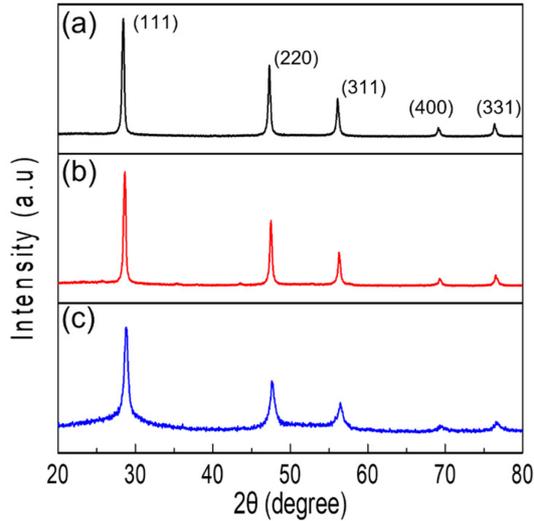


Fig. 1. XRD patterns of (a) Si sludge powder, (b) Ball milled Si powder and (c) Planetary milled Si powder.

(JCPDS 27-1402)에 해당하며 실리콘 결정면인 (111), (220), (311), (400), (331)과 일치하는 것을 알 수 있다[18]. 따라서 슬러지 분말의 경우 순수 실리콘 이외 Cu, Ni, SiC, C 등 실리콘 sawing 공정 중 혼입될 수 있는 다른 금속 불순물이 존재하지 않음을 알 수 있다. 입도에 따른 실리콘 부피 팽창 특성을 확인하기 위해 저에너지의 밀링(볼밀)과 고에너지의 밀링(유성밀)을 이용해 입자 미세화를 진행하였고 그 결과를 그림 1(b)와 (c)에 나타냈다. 그림 1(b)와 1(c)는 볼밀한 분말, 유성밀한 분말의 X-선 회절 분석 패턴을 나타낸다. 그림 1(b)와 1(c)의 2θ 값이 그림 1(a)의 슬러지 실리콘 분말 피크와 동일한 것으로 보아 미세화 공정 중 불순물 혼입이 없음을 알 수 있다. 그러나 공정에 따라 주 피크인 (111)면의 반가폭(FWHM, full width at half maximum)의 변화를 확인할 수 있으며, 이는 입도 미세화로 인한 변화를 의미한다[19]. 입도 변화를 확인하기

위해 아래의 Scherrer 공식으로 결정의 크기를 계산하였다 [20].

$$L = \frac{0.9 \cdot \lambda}{(FWHM) \cdot \cos \theta}$$

L은 평균 결정 크기, λ는 Cu target으로부터 나오는 X-선 파장으로 0.15406 nm, θ는 main peak인 (111)면의 산란 각인 14.4°, FWHM는 반가폭이다. 슬러지 분말, 볼밀한 분말, 유성밀한 분말의 반가폭은 각각 0.3563°, 0.3670°, 0.7084°이다. 각각의 샘플의 평균 결정 크기는 약 24.0 nm, 23.3 nm, 12.1 nm로 계산되었다. 따라서 볼밀을 진행한 경우 슬러지 실리콘 분말의 입자 크기와 비교했을 때 변화가 크지 않고 유성밀을 진행한 경우 절반에 가깝게 결정 크기가 줄어들었음을 알 수 있다[21]. 하지만 Scherrer 공식은 최대 200 nm의 결정자 크기에만 유효하기 때문에 평균 입도 및 분포를 분석하였다[22].

그림 2는 X-선 회절 분석에서 계산한 평균 입도 및 분포를 확인하기 위한 동적 광산란 분석(DLS) 결과를 나타낸 그래프이다. 그림 2는 각각 (a)는 실리콘 슬러지 분말, (b)는 볼밀한 분말, (c)는 유성밀한 분말의 결과를 나타냈다. 그림 2(a) 그래프에서 입자의 크기는 sawing 공정으로 인해 최소 약 201.0 nm, 최대 약 33.7 μm으로 나노 크기와 마이크로 크기의 넓은 입도 분포와 불균일한 입도 분포를 갖는 것을 확인할 수 있다. 이 불균일한 입자는 이차전지 음극에 활용하기 위해 미세화가 요구되며 이를 위해 분쇄한 결과를 그림 2(b)와 (c)에 나타냈다. 그림 2(b)에서 확인할 수 있듯이, 저에너지의 볼밀은 나노 크기의 입자 제조에는 부적합하지만, 일부 마이크로 크기의 입자가 미세화 되는 것을 알 수 있다. 나노 크기의 입자는 증가하였지만, 이는 기존에 있던 마이크로 크기의 입자들이 줄어들면서 나노 크기의 입자들이 늘어난 것으로 판단된다. 반면 고에너지 유성밀의 경우 123.6 nm의 평균 입도를 나타내

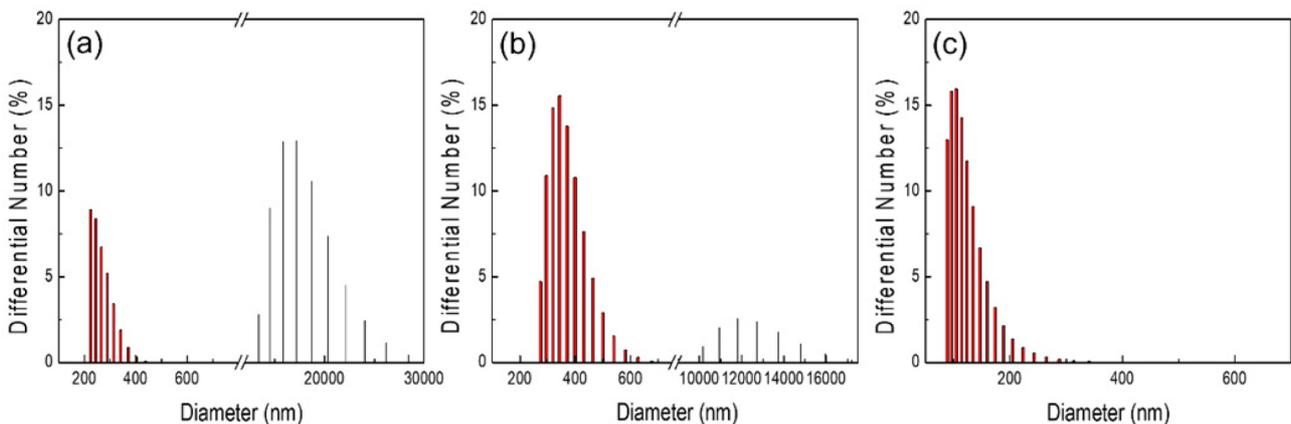


Fig. 2. DLS graphs for (a) Si sludge powder, (b) Ball milled Si powder and (c) Planetary milled Si powder.

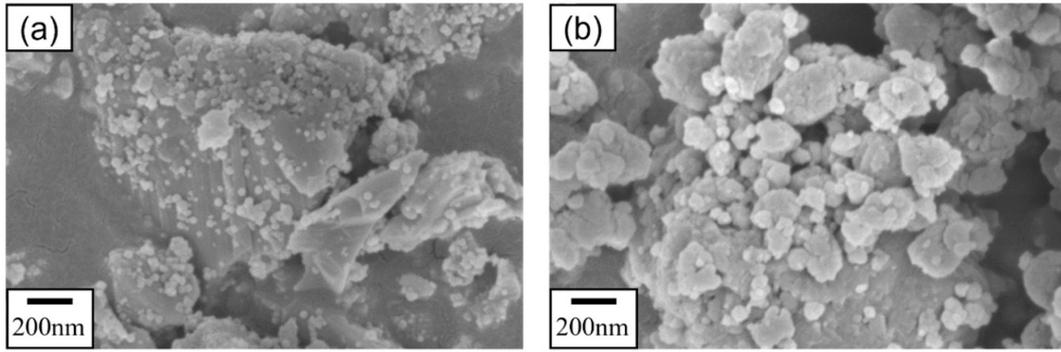


Fig. 3. SEM images of sludge powder (a) Pristine and (b) Planetary milled.

었다. 유성밀한 분말의 결과인 그림 2(c)를 그림 2(a)와 (b) 그래프와 비교해 보면 마이크론 입자들이 파쇄되어 나노 입자를 형성한 것을 확인할 수 있다. 따라서 저에너지 분쇄법인 볼밀 공정보다 고에너지 분쇄법인 유성밀 공정이 입자의 미세화 및 균일한 입자 형성에 효과적인 공정을 확인할 수 있다. 하지만 X-선 회절 분석에서 계산한 유성밀한 분말의 평균 입도에 비해 동적 광산란 분석의 평균 입도가 상대적으로 크게 형성된 것을 알 수 있다. 이는 분쇄 시간이 증가하면서 평균 입도가 감소하였으나 비표면적 증가로 나노 입자간 반데르발스 인력이 증가하여 입자간 응집으로 평균 입도가 증가하는 현상이 발생한 것으로 판단된다[23]. 이상의 결과에 대한 입도 분포 및 형상을 확인하기 위해 주사전자현미경을 통해 미세 구조를 관찰하였다.

그림 3은 분쇄 공정 유무에 따른 실리콘 분말의 주사전자현미경 분석 결과를 나타낸다. 그림 3(a)는 실리콘 잉곳의 sawing 후 배출된 실리콘 슬러지 분말, 그림 3(b)는 유성밀한 분말을 나타낸다. 그림 3(a)에서 실리콘 입자가 100 nm-수십 μm 사이즈의 불균일한 입도와 다양한 형상을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 불균일한 실리콘의 입도 및 형상은 부피팽창으로 인한 전극 내 크랙(crack) 및 표면 피막 형성의 결과 이차전지 성능의 저하를 초래하게 된다[24]. 반면, 그림 3(b)에서 상대적으로 미세하며 (50-100 nm) 균일한 구형의 형상을 갖는 유성밀한 실리콘 분말은 이차전지에 보다 적합할 것으로 예상된다. 그러나 앞서 DLS에서 예상했듯이, 부분적으로 형성된 나노 입자의 반데르발스 인력으로 인한 응집체는 전지 성능의 저하를 초래하여 분산을 위한 추가 공정이 요구되며 이는 표면 처리 공정을 통해 제어가 가능할 것으로 판단된다[25-27].

그림 4는 Si/TiO₂ 분말 제조에 있어서 Ti ion 양의 증가에 따른 X-선 회절 분석의 그래프를 나타냈다. 그림 4(a)와 (b)와 (c)는 Si:TiO₂ 질량비 2:1, 1:1, 1:2로 제조되었다. 이를 통해서 Anatase 상 TiO₂ 피크(2 θ : 25.3°, 38.6°, 53.9°,

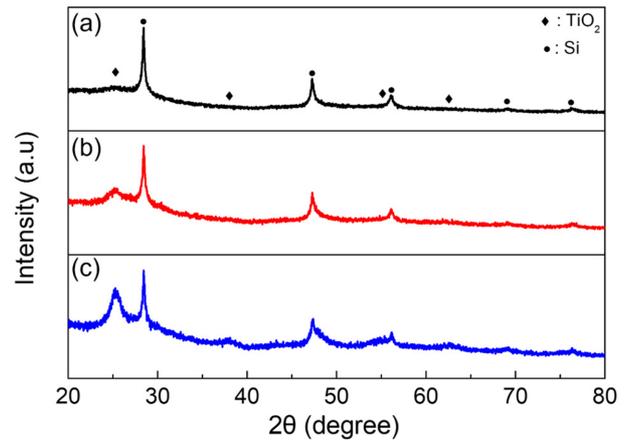


Fig. 4. XRD patterns of Si/TiO₂ powder Si:TiO₂ wt% (a) 2:1, (b) 1:1 and (c) 1:2.

55.1°, 62.7°)를 확인하였으며 이는 JCPDS(21-1272)의 Anatase 상 TiO₂의 (101), (112), (105), (211), (204) 결정면과 일치함을 알 수 있다[28]. 또한 TiO₂의 양이 증가함에 따라 그림 4(a), (b), (c)의 25.3°에서 피크의 강도가 증가하는 것을 통해 TiO₂의 양이 증가함을 확인할 수 있다. 이를 통해 Ti ion을 이용한 표면 처리 공정을 통해 실리콘 표면에 TiO₂ 형성되었을 것으로 판단된다. 실리콘 표면에 형성된 TiO₂ 층은 투과전자 현미경을 통해 분석을 진행하였으며 이는 그림 5에 나타냈다. 본 연구실은 Ti complex ion을 이용해 TiO₂ 층 표면형성은 원자층(~1.5 nm) 레벨의 표면형성을 보고한바 있다. 따라서 본 실험을 통해 실리콘 표면에 TiO₂ 층이 형성되었을 것으로 예상하고 있다. 특히, Ti ion을 이용한 코팅 방법은 열처리 조건에 따라 TiO₂와 TiO_x를 선택적으로 제조할 수 있으며 원자층 증착법 등 다른 산화물 층 제조 방법보다 저렴하고 대량 생산에 적합하다는 장점을 갖고 있다. 또한 형성한 표면층은 산소 분위기 450°C 열처리로 Anatase 상 TiO₂ 형성이 용이하여 균일한 결정상을 표면에 형성이 가능하다[28]. 그림 5는 실리콘 표면에 형성된 TiO₂의 투과전자현미경 측정 이미

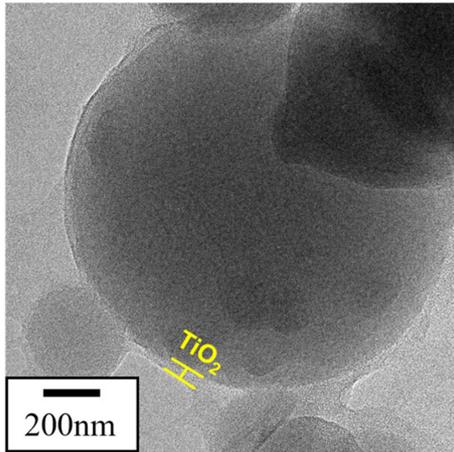


Fig. 5. TEM image of Si/TiO₂ powder 2:1 wt%.

지이다. 투과전자현미경을 통해서 유성밀한 실리콘 분말은 100 nm 이하의 구형 입자가 되었음을 확인하였고, 액상공정을 통해 형성된 TiO₂는 구형의 실리콘 표면에 형성되어 코어/셸(Core/Shell) 구조를 나타냄을 확인할 수 있다. 실리콘 입자의 크기가 주사전자현미경 및 동적 광산란 분석의 결과와 같이 150 nm보다 작으며 이로 인해 부피 팽창으로 인한 크랙 및 전극 구조변화 최소화가 가능하며 실리콘 표면의 산화물 층으로 인해 전해질 내 고체 중간층 형성을 최소화할 수 있을 것으로 예상된다[29]. 따라서 제조한 Si/TiO₂ 분말은 기존의 실리콘보다 리튬 이온 전지에서 음극으로서 활용에 있어 안정적인 사이클 성능을 가질 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐 실리콘 슬러지를 재활용하여 실리콘 나노 입자를 제조한 후 이차전지 음극으로 응용하기 위해 실리콘 표면에 TiO₂ 층을 형성하였다. X-선 회절 분석을 통해 sawing 공정 중 불순물 혼입이 없는 순수한 실리콘 입을 확인했으며 Scherrer 공식을 통해 고에너지 유성밀 공정이 저에너지 볼밀 공정보다 입자 미세화에 유리함을 확인하였다. 동적 광산란 분석을 통해서 볼밀 공정에서는 마이크론 크기의 입자가 미세화 되었으나 리튬 이온 전지의 부피팽창이 최소화되는 150 nm 이하의 입자형성은 고에너지 유성밀을 통해 가능함을 확인했다. 유성밀한 실리콘 분말의 주사전자현미경 이미지를 통하여 50-100 nm의 실리콘 나노 입자가 입자간 인력으로 인해 응집체를 형성함을 확인하였다. 또한, 리튬 이온 전지 음극으로 응용을 위해 Si/TiO₂ 코어-셸 구조를 저가 및 단순 공정을 통해 제조하였다. X-선 회절 및 투과전자 현미경 분석을 통해 산소 분위기 열처리로 Anatase 상 TiO₂가 형성되었으며, 이

온양에 따라 TiO₂ 양이 증가함을 알 수 있으며 균일한 TiO₂가 실리콘 표면에 형성됨을 확인하였다. 이상의 결과를 통해 제조한 Si/TiO₂ 코어-셸은 리튬 이온전지 음극으로 응용이 가능할 것으로 판단되며 이는 추가 실험을 통해 진행할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 충남녹색환경지원센터 연구개발사업(No. 21-03-50-52-17)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

- [1] Y. S. Na, H. Yoo, T. H. Kim, J. Choi, W. I. Lee, S. Choi and D. W. Park: *Thin Solid Films*, **587** (2015) 14.
- [2] M. Ko, S. Chae, J. Ma, N. Kim, H. W. Lee, Y. Cui and J. Cho: *Nat. Energy*, **1** (2016) 1.
- [3] S. Chae, S. H. Choi, N. Kim, J. Sung and J. Cho: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59** (2020) 110.
- [4] J. Lee, J. Koo, B. Jang and S. Kim: *J. Power Sources*, **329** (2016) 79.
- [5] Z. Guo, Y. Chen, N. L. Lu: *Multifunctional Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, John Wiley & Sons (2018).
- [6] J. Entwistle, A. Rennie and S. Patwardhan: *J. Mater. Chem. A*, **6** (2018) 18344.
- [7] S. Choi, D. S. Jung and J. W. Choi: *Nano Lett.*, **14** (2014) 7120.
- [8] R. Kumar, A. Tokranov, B. W. Sheldon, X. Xiao, Z. Huang, C. Li, and T. Mueller: *ACS Energy Lett.*, **1** (2016) 689.
- [9] Y. Yang, S. Wu, Y. Zhang, C. Liu, X. Wei, D. Luo and Z. Lin: *Chem. Eng. J.*, **406** (2021) 126807.
- [10] W. R. Liu, Z. Z. Guo, W. S. Young, D. T. Shieh, H. C. Wu, M. H. Yang, and N. L. Wu: *J. Power Sources*, **140** (2005) 139.
- [11] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu and J. Y. Huang: *ACS Nano*, **6** (2012)1522.
- [12] Y. Li, K. Yan, H. W. Lee, Z. Lu, N. Liu and Y. Cui: *Nat. Energy*, **1** (2016) 1.
- [13] K. W. Schroder, A. G. Dylla, S. J. Harris, L. J. Webb and K. J. Stevenson: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6** (2014) 21510.
- [14] Z. W. Zhou, L. Pan, Y. T. Liu, X. D. Zhu and X. M. Xie: **54** (2018) 4790.
- [15] J. J. Bae and J. T. Son: *J. Nanosci. and Nanotechnol.*, **19** (2019) 1520.
- [16] D. H. Kim and B. J. Choi: *Korean Powder Metall. Inst.*, **23** (2016) 170.
- [17] J. Lee, J. Hwang, H. Park, T. Sekino and W. B. Kim: *Appl. Surf. Sci.*, **540** (2021) 148399.

- [18] M. W. Shao, Y. Y. Shan, N. B. Wong and S. T. Lee: *Adv. Funct. Mater.*, **15** (2005) 1478.
- [19] S. B. Qadri, J. P. Yang, E. F. Skelton and B. R. Ratna: *Appl. Surf. Sci.*, **70** (1997) 1020.
- [20] A. Monshi, M. R. Foroughi and M. R. Monshi: *WJNSE*, **2** (2012) 154.
- [21] J. Reedijk and K. Poepelmeier: *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, Elsevier Ltd., (2013) 1.
- [22] M. A. R. Miranda and J. M. Sasaki: *Acta Crystallogr. A*, **74** (2018) 54.
- [23] S. D. Kim, C. J. Kim and H. S. Yoon: *J. Korea Org. Resour.*, **18** (2009) 24.
- [24] M. S. Shin, T. M. Lee and S. M. Lee: *J. Korean Electrochem. Soc.*, **22** (2019) 112.
- [25] J. J. Park, S. M. Hong, E. K. Park, K. Y. Kim, M. K. Lee, C. K. Rhee, J. K. Lee and Y. S. Kwon: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **19** (2012) 32.
- [26] H. Kim, M. Seo, M. H. Park and J. Cho: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49** (2010) 2146.
- [27] S. Yoon and J. H. Lee: *Ceramist*, **21** (2018) 283.
- [28] M. Catauro, E. Tranquillo, G. Dal Poggetto, M. Pasquali, A. Dell'Era and S. Vecchio Cipriotti: *Materials*, **11** (2018) 2364.
- [29] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu and J. Y. Huang: *ACS Nano*, **6** (2012) 1522.