Synthesis and Li Electroactivity of MnS/Carbon Nanotube Composites

Gwang-Hee Lee, Kyung-Mi Min, and Dong-Wan Kim[†]

Department of Energy Systems Research, Ajou University, Suwon 443-749, Korea

(Received September 5, 2013; Revised November 2, 2013; Accepted November 11, 2013)

MnS / 카본나노튜브 복합체의 합성과 리튬 전기화학적 거동

이광희 · 민경미 · 김동완[†]

아주대학교 에너지시스템학과

(2013년 9월 5일 접수 ; 2013년 11월 2일 수정 ; 2013년 11월 11일 채택)

ABSTRACT

A simple synthetic process is demonstrated for the preparation of MnS/carbon nanotube (CNT) composites for Li ion battery electrodes. CNTs were initially treated using a strong acid solution to generate carboxylate ions ($-\text{COO}^-$) on their surfaces. The MnS/CNT composites were synthesized by a polyvinyl-pyrrolidone-assisted hydrothermal method in the presence of as-functionalized CNTs. The phase and morphology of the MnS/CNT composites and pure MnS microspheres were characterized using X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy. Furthermore, the Li electroactivity levels of the MnS/CNT composites and MnS microspheres were investigated using cyclic voltammetry and galvanostatic cycling. The MnS/CNT composite electrodes showed higher specific capacities exceeding 365 mA h g^{-1} at a C/10 current rate and enhanced cyclic performance compared to pure MnS microspheres.

Key words: MnS microspheres, Functionalized CNT, Hydrothermal process, Li ion battery

1. 서 론

현재 스마트폰, 스마트패드 등의 소형 모바일 기기는 급격한 발달을 이루고 있지만 구동전원인 리튬이온 이차전지가 여전히 소형 기기의 부피와 무게의 많은 부분을 차지하고 있다. 이에 따라서 리튬이온 이차전지는 초소형 및 초경량화와 더불어 고성능화된 특성을 요구하고 있다. 현재 상용화된 graphite계 음극소재는 무게를 가볍게 할 수 있으나 낮은 용량 (graphite 이론용량: 372 mA h g^{-1})의 한계로 인하여 이를 대체하기 위한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다. 따라서 고용량 특성 구현이 가능한 산화물을 중심으로 한 전이금속 화합물에 대한 상당한 연구가 진행되고 있으며, 이들의 향상된 전기화학적 특성을 보고하는 사례들이 급격히 증가하고 있다.¹⁻³⁾

최근에는 FeS, FeS₂, CoS₂, NiS₂ 등의 전이금속 황화물이 고용량 특성의 음극소재로 주목 받고 있다.⁴⁻⁸⁾ 음극소재로서, 전이금속 황화물의 리튬이온 반응은 전이금속 산화물과 유사한 전환반응으로 인하여, 높은 이론용량을 갖

는다($\text{MS} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S} + \text{M}$, M: 전이금속). 하지만, 전이금속 황화물은 전이금속 산화물과 마찬가지로 충·방전 시에 전환반응을 하면서 큰 부피 변화가 초래되며, 도전체의 접촉을 약화시켜 전자의 흐름을 방해하기 때문에 충·방전 사이클 특성의 저해 요소가 된다. 또한 방전반응 시에 나타나는 Li₂S는 매우 낮은 전기 전도성을 갖고 있기 때문에 전이금속들이 충전 시에 본래의 형태인 전이금속 황화물 형태로 완벽하게 돌아오지 못한다. 따라서 충·방전 사이클 횟수가 증가함에 따라서 급격한 용량의 감소와 함께 낮은 충·방전 효율을 보인다. 이러한 낮은 전기 전도성과 사이클 특성 저하를 보완하기 위한 몇 가지 시도들이 있다. 나노분말, 나노로드, 나노선과 같은 나노구조체 합성은 전이금속 산화물 및 황화물계 음극소재의 물성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다.^{1,9,10)} 또한 고전도성 확보를 위해 카본 코팅을 하거나 다공성 카본 또는 카본 나노튜브 (CNT), graphene 등과 복합체를 형성시키는 연구도 진행되고 있다.^{2,7,11)}

본 연구에서는 전이금속 황화물 중에서 리튬이온 이차전지의 음극소재로 많은 보고가 되어있지 않은 MnS를 다루었다. 우선적으로, MnS microspheres (MnS MSs)를 수열합성법을 이용, 매우 균일한 분말을 합성하였으며, 더

[†]Corresponding author : Dong-Wan Kim
E-mail : dwkim@ajou.ac.kr
Tel : +82-31-219-2468 Fax : +82-31-219-3248

불어 MnS의 낮은 전기 전도성을 고려하여 CNT와의 복합체를 형성하였다. 결과적으로 합성된 MnS/CNT 복합체는 hollow sphere의 형태를 갖는다. 합성된 MnS MSs와 MnS/CNT hollow spheres (MnS/CNT HSs)들은 순환전압 전류 (CV, cyclic voltammetry) 테스트를 통하여 리튬이온과의 전기화학 반응 분석과 정전류 테스트를 통하여 충·방전 사이클 및 용량 특성 평가를 진행하였다. 또한 electrochemical impedance spectroscopic (EIS) 특성을 통하여 전하 이동 반응을 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. MnS microspheres의 합성

120 mL의 증류수에 3 mmol의 $\text{MnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, > 98.0%), 12 mmol의 L-cysteine ($\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, Alfa Aesar, 98+%)과 1.8 g의 polyvinyl-pyrrolidone (PVP, Sigma-Aldrich)을 용해시켰다. 준비된 용액은 300 mL 용량의 수열합성 반응기에 옮겨서 180°C에서 8시간동안 교반하면서 반응시켰다. 반응 종료 후 반응기 내에 냉각수를 흘려주어 용액을 빠르게 냉각시켰다. 냉각된 용액은 원심분리기를 이용하여 무수에탄올에 의해 3회 정도 세척한 후에, 60°C의 오븐에서, 12시간동안 진공 분위기 건조를 시행하였다.

2.2. MnS/CNT hollow spheres의 합성

H_2SO_4 와 HNO_3 을 3 : 1의 비율로 섞은 용액에 2 g의 다층벽 카본나노튜브 (Multi-Walled Carbon Nanotubes, Hanwha Nanotech Co., Ltd., Korea)를 넣고 30분동안 교반시켜 표면개질을 하였다. CNT 용액은 여과한 후에 무수에탄올로 세척하였다. 표면개질 된 CNT 0.04 g을 120 ml의 증류수에 넣고 1시간 동안 초음파 처리하여 분산시켰다. 그 후, MnS/CNT hollow spheres는 MnS MSs의 합성과 동일한 단계로 합성하였다.

2.3. 특성 평가

합성된 분말들은 X-선 회절 (XRD; Model: D/max-2500, Rigaku, Japan)을 통하여 결정구조를 분석하였으며, 투과전자현미경 (TEM; Model: JEM-3000F, JEOL, Japan)과 전계방출 주사전자현미경 (FE-SEM, Field emission scanning electron microscopy, JSM-6700F, JEOL, Tokyo, Japan)을 이용하여 형상 또는 결정상을 확인하였다. 열중량분석기 (TGA, Thermogravimetric analysis, DTG-60H, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 통하여 CNT의 정량 분석을 실시하였다. 전기화학적 특성 평가는 합성된 분말들의 리튬 전기화학 반응성을 알아보기 위해 반쪽 전지를 이용하여 전기화학 특성 평가를 수행하였다. 측정 시 사용된 전극의 제작은 결합제 (PVDF)와 도전재 (Super-P)가 각각 70 : 15 : 15

의 비율로 혼합된 분말을 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP; Sigma-Aldrich, 95%)에 분산시켜 슬러리로 만든 후, 구리 호일에 고르게 도포하고 건조하였다. 또한, 리튬 금속을 음극으로 사용하고 제조된 전극을 양극으로 적용하여 Ar 분위기의 글로브 박스 안에서 전지를 조립하였다. 조립된 전지들은 0.01 V ~ 3 V까지의 작동 전압 하에서 순환전압 전류 및 정전류 방식의 측정을 진행하였다. 또한 전기화학 시험 분석기 (Ivium-n-Stat, Ivium Technologies, Eindhoven, Netherlands)를 사용하여 10 mV의 교류전압을 인가하여 100 kHz부터 10 mHz까지의 주파수 범위에서 EIS 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 합성된 MnS MSs와 MnS/CNT HSs의 결정상을 파악하기 위하여, XRD 패턴을 분석하였다. Fig. 1의 XRD 패턴에서 보는 것과 같이, 합성된 분말들은 각각 γ -MnS [JCPDS No. 40-1289]의 결정 패턴과 대부분 일치하는 것을 확인 할 수 있었으며, 약간의 α -MnS를 포함하고 있음을 확인하였다.

합성된 MnS MSs의 형태를 파악하기 위하여 FE-SEM으로 관찰을 실시하였다 (Fig. 2(a)와 (b)). 약 1 μm 정도의 직경을 갖고 있는 매우 균일한 구형체를 이루고 있으며 표면 위에는 직경이 약 100 nm 정도의 균일한 형태를 갖는 나노로드들이 수직 배열되어 있다. 이들의 미세 구조를 관찰하기 위하여 TEM 분석을 실시하였다. Fig. 2(c)의 저배율 TEM 이미지에서 보는 것과 같이, MnS MSs는 매우 균일한 크기와 형태를 갖고 있으며 구형체의 표

Fig. 1. XRD patterns of (a) MnS/CNT HSs and (b) MnS MSs.

Fig. 2. Morphological analysis of MnS MSs using FE-SEM and TEM: (a) Low-magnification FE-SEM image, (b) high-magnification FE-SEM image, (c) Low-magnification TEM image, and (d) HR TEM image. The insets in (c) shows corresponding SAED patterns.

면 위에서 나노로드들이 Fig. 2(a)와 (b)에서와 같이 수직 배열되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이들의 selected area electron diffraction (SAED) 패턴을 분석한 결과, XRD 패턴의 분석과 일치하며 γ -MnS의 (100), (200)과 (300) 면들의 면간 거리와 잘 일치함을 알 수 있다 (Fig. 2(c) inset). 더욱 정밀한 분석을 위하여 고분해능 TEM (HR-TEM)으로 나노로드 부분을 관찰하였다 (Fig. 2(d)). 나노로드 부분은 Fig. 2(c)의 화살표 부위를 따른다. 나노로드의 면간 거리를 측정한 결과 0.32 nm로 (002) 면과 일치하는 것을 확인할 수 있으며 c-axis 방향을 따라 성장하는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 3은 MnS/CNT HSs의 FE-SEM 이미지와 TGA 그래프이다. Fig 3(a)의 저배율 FE-SEM 이미지를 보면 직경이 5 μm 이하의 균일한 구형체를 이루고 있으며 내부가 비어있는 구형체임을 관찰할 수 있다. Fig. 3(b)는 MnS/CNT HSs의 고배율 FE-SEM 이미지이다. MnS/CNT HSs의 내부에도 나노입자와 CNT 다발이 존재하고 있으며 외부는 매우 균일하게 나노로드들이 일정한 방향으로 배열되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 MnS/CNT HSs의 나노로드 사이에는 CNT가 위치하고 있음을 확인할 수 있다 (Fig. 3(c)). 결과적으로 MnS/CNT HSs는 hollow 구형체이며 겹질 부분에서 나노로드와 CNT가 매우 균일하고 고밀도로 배열된 구조체이다. 이러한 hollow 구조체의 형성은 PVP의 역할이 매우 중요하다.^{12,13)} PVP는 친수성과 소수성을 모두 포함하고 있는 고분자이며 액상 기반의 합

Fig. 3. Characterization of MnS/CNT HSs: (a,b) Low- and (c) high-magnification FE-SEM images, and (d) TGA curves of MnS/CNT HSs and MnS MSs.

성에서 다양한 형태의 구조체를 형성할 수 있다. 다양한 형태의 구조체 형성이 가능한 이유는 PVP가 steric stabilizer 또는 capping agent의 역할을 하여 불균일 응집을 제어하기 때문이다. 또한 soft template의 역할을 하기 때문에 hollow 구조체를 형성하는 것이 가능하다. 본 실험에서 합성된 MnS/CNT HSs의 경우에는 용액 속에서 PVP가 spherical micelle로 자기 조립하여 Mn nuclei를 spherical micelle의 표면에 흡착하여 hollow 구조체를 형성했을 것으로 추측할 수 있다. PVP를 이용한 MnS MSs와 MnS/CNT HSs의 각 단계별 구조형성 과정을 Fig. 4에 나타내었다. MnS MSs의 경우 같은 양의 PVP로 같은 조건에서 합성되었지만 FE-SEM 이미지만으로 hollow 구조체임을 확인할 수 없었다. 하지만 MnS/CNT HSs의 경우에 CNT가 첨가되면서 MnS/CNT HSs의 표면에 균열이 많은 것을 Fig. 3(a)에서 확인할 수 있으며 hollow 구조체임을 쉽게 확인할 수 있다. MnS/CNT HSs에서 CNT는 산에 의하여 표면개질이 되어 카르복실기가 형성되고 음전하를 띄게 된다. 따라서 많은 양의 Mn^{4+} 이온을 흡착할 수 있을 뿐만 아니라 망간 화합물을 단분산된 형태로 형성시킬 수 있다. 이는 CNT 또는 MnS가 각각 응집체를 이루는 것을 막아주어 고른 분포를 할 수 있게 도와준다.¹⁴⁾ 따라서 PVP와 표면개질된 CNT가 상호 작용하여 MnS/CNT HSs의 겹질에 위치한 나노로드 사이에서 CNT 네트워크를 형성하게 한 것으로 판단된다. Fig. 3(d)는 합성된 MnS/CNT HSs 분말에서 CNT의 정량을 위한 TGA 그래프이다. 대기 분위기에서의 온도에 따른 무게 감량을 분석한 결과, MnS/CNT

Fig. 4. Schematic illustration of the synthesis steps forming MnS MSs and MnS/CNT HSs.

Fig. 5. Cyclic voltammeteries of (a) MnS MSs and (b) MnS/CNT HSs electrodes.

HSs의 무게 함량은 MnS MSs의 무게 함량에 비교하여 10 wt%가 더 크다. 이를 통하여 MnS/CNT HSs가 10 wt%의 CNT를 포함하고 있다는 것을 알 수 있다.

합성된 MnS MSs와 MnS/CNT HSs 전극의 리튬 전기 화학반응성을 평가하기 위해 순환전압법 (cyclic voltammetry, CV) 분석을 진행하였다(Fig. 5). 분석된 CV 그래프는 0.1 mV s^{-1} 의 주사속도로 0.01~3 V의 전압 범위에서 10 사이클 반복하여 측정하였다. CV 그래프에 나타난 것처럼, MnS MSs와 MnS/CNT HSs 전극을 비교하면 산화·환원 peak의 위치는 유사하다. 하지만 MnS/CNT HSs 전극이 MnS MSs 전극보다 peak가 크고, 첫 번째 사이클의 산화 peak는 더욱 명확하게 나타난다. MnS/CNT HSs 전극의 경우에는, 첫 번째 사이클을 진행하는 동안 0.18과 1.46 V에서 리튬이온이 삽입되는 환원 peak가 나타났다. 그 중 0.18 V에서 나타난 큰 환원 peak는 고체전해질계면 (solid electrolyte interface, SEI) 층이 형성되면서 나타나는 현상이다. 1.46 V 부근에서 나타나는 환원 peak는 γ -MnS 결정 격자에 Li^+ 가 삽입되어 Li_xMnS 를 형성하는 것이다. 산화

peak의 경우에는, 1.40, 1.88와 2.35 V의 세 개의 peak들이 나타난다. 두 번째 사이클 후에는, 이들 산화 peak 중에서 1.40 V 부근의 산화 peak를 제외하고 모두 사라진다. 또한 1 V 이하의 환원 peak의 경우에는, SEI 층에 의한 환원 peak가 사라지고 0.23과 0.56 V의 두 개의 환원 peak가 나타난다. 이러한 CV 측정 결과는 이전에 보고된 경향과 유사한 형태임을 확인하였다.¹⁵⁾

앞서 언급한 것처럼, 전이금속 황화물들의 경우 리튬이온과의 전환반응 메커니즘을 통해 용량 특성을 나타낼 수 있다. 일반적으로 MnS의 경우에는 리튬이온과의 충·방전 반응 간에 발생하는 반응은 아래의 식과 같이 나타낼 수 있으며 이를 바탕으로 계산된 이론용량을 통해 정전류 측정 방식에서 주입하는 전류 밀도를 계산할 수 있다.

Fig. 6는 MnS/CNT HSs와 MnS MSs 전극의 전압-비용량에 따른 정전류 곡선을 나타낸 것이다. 0.01~3 V 사이

Fig. 6. Discharge-charge curves of (a) MnS MSs and (b) MnS/CNT HSs electrodes.

Fig. 7. (a) Comparison of the charge (open circle) and discharge (closed circle) capacities and (b) Nyquist plots collected at the 1st and 2nd charged state of MnS MSs and MnS/CNT HSs electrodes.

의 작동 전압 구간에서 $C/10$ 의 전류 밀도로 (61.6 mA g^{-1} , 이론용량 = 616 mA h g^{-1}) 측정하였다. 첫 번째 방전 곡선을 보면, MnS/CNT HSs와 MnS MSs 전극에서 약 0.6 V에서 곡선이 평탄해진다. 이러한, 초기 비가역적인 용량 발생은 충·방전 사이클 진행간 형성되는 SEI 층의 형성과 관련된다. 이 후 두 전극은 같은 경향을 보이면서 충·방전을 함을 그래프를 통해 알 수 있다.

Fig. 7(a)는 MnS/CNT HSs와 MnS MSs 전극의 충·방전 용량/사이클 그래프를 나타낸 것이다. MnS/CNT HSs 전극이 MnS MSs 전극보다 10 사이클 동안 사이클 용량 특성이 비교적 우위에 있는 것을 확인할 수 있다. MnS/CNT HSs 전극의 경우에는 첫 번째 방전 용량이 1205 mA h g^{-1} 을 나타냈다. 첫 번째 방전 용량과 충전 용량 사이에서 큰 비가역적인 용량의 차이를 확인할 수 있었으며, 이 후, 충·방전의 사이클이 진행되면서 용량의 감소가 점진적으로 발생했다. 열 번째 사이클의 방전 용량은 365 mA h g^{-1} 이다. CV와 사이클 측정의 결과에서 보는 것과 같이 MnS/CNT

HSs 전극은 MnS MSs 전극 보다 전기화학적 특성이 향상된 것을 확인할 수 있다. 이는 고전도성의 CNT의 첨가에 의한 것으로 추측할 수 있다. 이를 명확하게 하기 위하여 EIS 측정을 실시하였다. Fig. 7(b)에서 보여주는 Nyquist plot은 반쪽 전지를 이용하여 첫 번째와 두 번째 완전 방전 후의 결과이다. MnS/CNT HSs 전극의 첫 번째와 두 번째 방전 후에 나타나는 고주파 영역에서의 반원의 직경은 MnS MSs 전극의 반원의 직경보다 작다. 이 결과로, 고전도성의 CNT의 첨가로 인하여 전극의 전기 전도성이 향상되었음을 보여주고 있으며 MnS/CNT HSs 전극의 향상된 전기화학적 특성을 보여줄 수 있다. 이상의 결과로 볼때, MnS/CNT HSs는 MnS MSs에 비하여 초기 용량이 증가하였으나, 사이클 및 용량 특성이 크게 개선되지 않은 결과를 보이고 있다. 이는 추후에 낮은 전기 전도성을 갖는 MnS의 이온 전도성을 향상시키기 위한 CNT 첨가 비율의 최적화, MnS 입자의 크기를 줄이거나 carbon coating 방법등이 추가로 고려되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 논문에서는 PVP를 이용한 수열합성법에 의하여 MnS MSs를 합성하였다. 같은 방법으로, 표면개질된 CNT를 첨가하여 MnS/CNT HSs를 합성하였다. 이는 MnS 낮은 전기 전도성을 향상시켜, 향상된 전기화학적 특성을 구현하기 위한 것이다. 합성된 MnS MSs는 직경이 1 μm 를 갖는 매우 균일한 구형체이다. 균일한 구형체의 표면에는 나노로드들이 수직 배열되어 있다. MnS/CNT HSs는 합성시에 표면개질된 CNT 카르복실기의 음전하와 PVP의 상호 작용에 의하여 hollow 구조체가 형성되었다. MnS/CNT HSs는 나노로드들이 일정한 방향으로 균일하게 배열된 나노로드들이 겹칠을 이루고 있으며 나노로드 사이에는 CNT가 네트워크를 이루고 있다. 이를 이용하여 제조된 전극은 C/10의 전류 밀도에서 측정된 리튬이온과의 전기화학적 특성 평가 결과, 10 사이클의 충·방전 후 약 365 mA h g^{-1} 의 가역적인 용량 특성을 보였다. MnS MSs 전극과 비교하면 향상된 결과를 보여준다. 이는 고전도성의 CNT와 복합체를 이루고 있기 때문이다.

Acknowledgment

이 논문은 2013년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 중견핵심사업으로 수행된 연구임(2012R1A2A2A01045382).

REFERENCES

1. B. Huang, K. Tai, and S. J. Dillon, "Structural Evolution of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanowires during Lithiation and Delithiation," *J. Power Sources*, **245** 308-14 (2014).
2. A. K. Rai, J. Gim, L. T. Anh, and J. Kim, "Partially Reduced Co_3O_4 /Graphene Nanocomposite as an Anode Material for Secondary Lithium Ion Battery," *Electrochim. Acta*, **100** 63-71 (2013).
3. W. Liu, Y. Sun, C. Feng, C. Jin, and F. Xiao, "Ni/amorphous CuO Core-Shell Nanocapsules with Enhanced Electrochemical Performances," *J. Power Sources*, **245** 256-261 (2014).
4. J. M. Yan, H. Z. Huang, J. Zhang, Z. J. Liu, and Y. Yang, "A Study of Novel Anode Material CoS_2 for Lithium Ion Battery," *J. Power Sources*, **146** 246-69 (2005).
5. C. Dong, X. Zheng, B. Huang, and M. Lu, "Enhanced Electrochemical Performance of FeS Coated by Ag as Anode for Lithium-Ion Batteries," *Appl. Surf. Sci.*, **265** 114-19 (2013).
6. D. Zhang, X. L. Wang, Y. J. Mai, X. H. Xia, C. D. Gu, and J. P. Tu, "Enhanced Electrochemical Performance of FeS_2 Synthesized by Hydrothermal Method for Lithium Ion Batteries," *J. Appl. Electrochem.*, **42** 263-69 (2012).
7. W. Luo, Y. Xie, C. Wu, and F. Zheng, "Spherical CoS_2 @Carbon Core-Shell Nanoparticles: One-Pot Synthesis and Li Storage Property," *Nanotechnology*, **19** [7] 075602 (2008).
8. D. Zhang, G. Wu, J. Xiang, J. Jin, Y. Cai, and G. Li, "Synthesis and Electrochemical Performance of Bud-Like FeS_2 Microspheres as Anode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *Mater. Sci. Eng. B*, **178** [8] 483-88 (2013).
9. Y.-D. Ko, J.-G. Kang, J.-G. Park, S. Lee, and D.-W. Kim, "Self-supported SnO_2 Nanowire Electrodes for High-Power Lithium-Ion Batteries," *Nanotechnology*, **20** [45] 455701 (2009).
10. Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix, and Y. Cui, "Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anode with Long Cycle Life," *Nano Lett.*, **11** [7] 2949-54 (2011).
11. J. Park, G.-P. Kim, H. N. Umh, I. Nam, S. Park, Y. Kim, and J. Yi, " Co_3O_4 Nanoparticles Embedded in Ordered Mesoporous Carbon with Enhanced Performance as an Anode Material for Li-Ion Batteries," *J. Nanopart. Res.*, **15** 1943 (2013).
12. C. Xu, D. Nie, H. Chen, G. Zhao, and Y. Liu, "Fabrication of Cobalt Hollow Microspheres Via a PVP-Assisted Solvothermal Process," *Mater. Lett.*, **110** 87-90 (2013).
13. Q. Xia, X. Chen, K. Zhao, and J. Liu, "Synthesis and Characterizations of Polycrystalline Walnut-Like CdS Nanoparticle by Solvothermal Method with PVP as Stabilizer," *Mater. Chem. Phys.*, **111** 98-105 (2013).
14. Y. -H. Jin, K.-M. Min, S.-D. Seo, H.-W. Shim, and D.-W. Kim, "Enhanced Li Storage Capacity in 3-Nm-diameter SnO_2 Nanocrystals Firmly Anchored on Multiwalled Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. C*, **115** 22062-67 (2011).
15. Y. Liu, Y. Qiao, W.-X. Zhang, Z. Li, X.-L. Hu, L.-X. Yuan, and Y.-H. Huang, "Coral-Like $\alpha\text{-MnS}$ Composites with N-Doped Carbon as Anode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries," *J. Mater. Chem.*, **22** 24026 (2012).