

## Sn이 첨가된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 음극활물질의 전기화학적 특성

정충훈 · 김선아 · 조병원<sup>†</sup> · 나병기\*

충북대학교 화학공학과, <sup>†</sup>KIST 이차전지센터

(2010년 10월 20일 접수:2011년 1월 5일 채택)

## Electrochemical Characteristics of Sn Added $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an Anode Material

Choong-Hoon Jeong, Sun-Ah Kim, Byung-Won Cho<sup>†</sup>, and Byung-Ki Na\*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

<sup>†</sup>Battery Research Center, KIST, Sungbuk-ku, Seoul 136-791, Korea

(Received October 20, 2010 : Accepted January 5, 2011)

### 초 록

리튬이온이차전지용 음극활물질  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$  화합물을 high energy ball milling (HEBM)법을 사용하여 제조하였다.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에  $\text{SnO}_2$ 의 첨가량을 달리하여 혼합 제조 후, 열처리를 통하여 합성하였다. 본 연구는 Sn의 첨가물에 따른  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 성능의 변화를 살펴보고자 하였다. 제조된 시료들의 물리적 특성을 조사하기 위해 XRD, SEM, PSA 등의 분석장비를 사용하였다. 충/방전 시험기를 사용하여 1.0~3.0 V 전압범위에서 제조된 활물질의 충/방전 특성을 알아보았다. 열처리 온도에 따라 합성한  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 의 구조적 특성과 전기화학적 성능을 볼 때, 합성 열처리 온도는 800°C가 필요함을 확인하였으며, 합성물질 크기의 분포는 0.2~0.6  $\mu\text{m}$ 임을 확인하였다. 충/방전 실험을 50 cycle 동안 상온에서 진행하였으며, Sn 첨가조건에 따른 가장 우수한 성능을 나타낸 초기용량은 168 mAh/g으로 측정 되었으며, 1.55 V(Li/Li<sup>+</sup>) 영역에서 평탄전압을 나타내었다.

**Abstract :**  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$  was manufactured by high energy ball milling (HEBM) and used as an anode material for lithium ion battery. Various amount of  $\text{SnO}_2$  was added to  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and heated at different temperatures. The purpose of this research was to see the effect of  $\text{SnO}_2$  addition into  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Manufactured samples were analyzed by TGA, XRD, SEM, PSA. Battery cycler was used to test the charge/discharge properties of active materials. Heat treatment temperature of 800°C was needed to make a stable structure of  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$  and the particle size distribution was 0.2~0.6  $\mu\text{m}$ . Charge/discharge process was repeated for 50 cycles at room temperature. The initial capacity was 168 mAh/g and the voltage plateau was observed at 1.55 V(Li/Li<sup>+</sup>).

**Keywords :** Lithium ion battery, Lithium titanium oxide, Tin oxide,  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$

### 1. 서 론

최근 전기, 전자 및 정보통신 분야의 급속한 발전으로 인하여 캠코더, 휴대폰, 노트북 컴퓨터 등 전자기기와 같

이 고성능화, 경량화, 다기능화를 실현한 소형 휴대기기의 수요가 폭발적으로 증가하고 있다. 이에 따라 리튬 이온 이차전지는 점차 고용량화, 고출력화, 소형화가 되면서 다양한 휴대용 장비의 전원으로써 급속하게 인기를 얻어오고 있다.<sup>1-4)</sup>

리튬 이온이차전지는 용량이 크고 에너지밀도가 높은

\*E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

우수한 전지 특성 때문에 국내외적으로 활발한 연구개발이 진행되어 현재 이차전지에 대한 연구개발은 크게 양극(cathode) 및 음극(anode)재료, 전해질(electrolyte), 분리막(membrane)에 관한 연구로 나눌 수 있다. 리튬 이온이차전지의 양극재료로는 주로  $\text{LiMnO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  등의 리튬전이금속 산화물을 사용하고 있으며, 음극재료로는 리튬금속과 탄소계통의 재료가 주로 사용되고, 산화물 계통과 Li 합금 등도 활발히 개발되고 있다.<sup>5,6)</sup>

현재 음극재료로 사용되고 있는 탄소계 음극 활물질은 구조적으로 리튬이온이 탄소 층 사이로 가역적인 삽입과 탈리가 일어나는 반응 메커니즘을 갖고 있기 때문에 우수한 사이클 특성과 안정성을 갖는다. 그러나 Li 금속의 무게 당 에너지 밀도(3.9A h/g)에 비하여 다소 떨어지기 때문에 용량에 대한 제한이 뒤 따르며, 열분해 공정에 따라 매우 다양한 형태의 결정구조를 갖게 되면서, 그 종류에 따라 리튬 삽입이 상당히 달라지므로 다양한 용량과 가역특성을 나타낸다. 또한, 탄소계 후연의 경우에 첫 번째 충/방전시 낮은 전압에서 비가역 반응으로 작용하는 SEI (Solid Electrolyte Interface)가 생기게 되고, 충전 과정 중에 음극에서 생성되는  $\text{LiC}_6$ 의 높은 반응성의 원인으로 하는 안정성에 대한 문제점 등이 발생하게 된다.<sup>7-10)</sup>

최근 리튬 이온이차전지의 음극재료에 대한 연구로 탄소계 물질을 대체할 수 있는 새로운 음극재료가 요구되어 왔다. 1996년 일본 후지사에 의해 주석 산화물로 대표되는 산화물계 음극이 처음 발표되었으며, 충/방전 용량이 탄소계 물질에 비해 두 배정도 크며 전압 특성 또한 기존의 대체 물질로 연구되던 재료들에 비해 비교적 우수하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 하지만, 주석 산화물계 음극은 사이클 특성이 우수하나 초기 사이클에서 비가역적인  $\text{Li}_2\text{O}$ 형성으로 초기 비가역 용량이 40~60%나 된다. 또한  $\text{SnO}$ 나  $\text{SnO}_2$ 와 같은 주석 산화물재료는 초기 비가역 용량이 크고, 충/방전시 구조적 불안정에 의한 사이클 수명에 문제를 초래한다.<sup>11-13)</sup>

이러한 탄소계/주석 산화물계 음극 재료의 단점을 보완하기 위해 대체 음극 재료로서 구조적으로 안정한 스피넬 구조의  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 대한 연구가 진행되고 있다. Titanium계 음극재료인  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 출발물질과 비교하여 결정격자의 변화를 나타내지 않는 zero-strain 물질로 알려져 있다. 이론용량은 175 mAh/g이며, 전압은 1.55 V(Li/Li<sup>+</sup>)로서 매우 평탄한 potential plateau를 나타낸다. 또한, 충/방전에 따른 체적의 변화가 매우 적은 특성으로 수명 특성이 우수한 전극재료이다.<sup>14-15)</sup>

본 연구에서는 첨가물(Sn)에 따른  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  음극재료의 특성의 변화를 관찰하고, 이론용량이 782 mAh/g으로 알려진  $\text{SnO}_2$ 와  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하여 용량의 개선을 목적으로 실험을 진행하였다.

## 2. 실험

$\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ )을 합성하기 위해 전구체로서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $\text{SnO}_2$ 를 사용하였으며, 첨가되는  $\text{SnO}_2$ 의 몰비를 0, 5, 10, 15, 20 mol%로 변화시켜서 시료를 합성하였으며, Fig. 1과 같은 실험순서를 기준으로 하여 실험을 진행하였다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 평균 입자크기는 1  $\mu\text{m}$ 이었으며,  $\text{TiO}_2$ 는 300 nm이었고,  $\text{SnO}_2$ 는 800 nm이었다.

3가지 전구체를 화학양론적인 양에 근거하여 준비한 후, 볼과 시료의 비율은 질량비로 5 : 1로 하였으며, 회전수를 300 rpm으로 18시간 동안 볼밀로 분쇄하며 균일하게 섞어주었다. 이때, 볼과 시료의 분산성을 부여하기 위해 분산제로서 에탄올을 첨가하였다. 볼 밀링한 시료를 온도에 따른 물질의 무게 변화와 적합한 합성온도를 알아보기 위하여, TGA (Thermogravimetric Analyzer, TA Instruments)를 이용하여 분석하였다. 이때의 실험조건은  $\text{SnO}_2$ 의 몰비에 따른 5가지 시료를 공기 분위기에서 기체 흐름속도를 110 cc/min으로 하고, 10°C/min의 승온 속도로 하여 가열하였다.

이후, 공기 분위기에서 5°C/min의 승온 속도로 전기로에서 12시간 열처리를 하였으며, 열처리 온도를 700, 800°C로 변화시켜 주었다. 열처리를 마친 시료에서 균일한 입자를 얻기 위해 볼타르로 분쇄한 후 체로 입자를 분리하였다.

위 과정에서 얻은 시료의 온도에 따른 결정의 형상 및 합성 정도를 알아보기 위해 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscopy, LEO 1530FE)을 이용하여 표면분석을 하였으며, 입자 평균사이즈와 구형도를 측정하기 위해 PSA (Particle Size Analyzer, FPIA-3000)를 사용하였다. 또한 합성물질의 구조분석을 하기 위해 XRD (X-ray Diffraction, Bruker D-5005)를 측정하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위한 음극제조를 위하여, 활물질로  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 를 87%, 활물질의 전도성을 향상시키기 위한 도전제로 AB (Acetylene Black) 8%, PVDF (Polyvinylidene Fluoride) [in NMP (1-methyl-2-

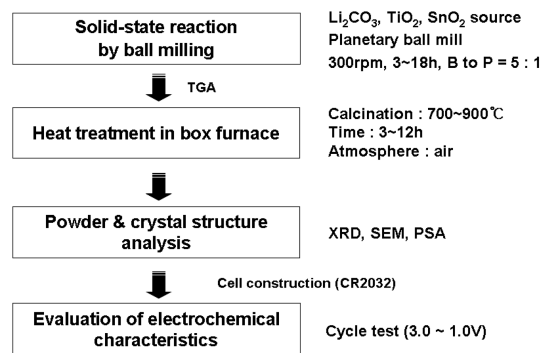


Fig. 1. Manufacture of coin cell with  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ .

pyrrolidone)]를 결합제로 5% 사용하였다. 또한 점도를 조절하기 위해 소량의 NMP가 첨가 되었다. 즉, 활물질, 도전재와 결합제를 각각 87:8:5 (wt.%)로 혼합시킨 후, 소량의 NMP와 함께 고속 교반기에서 30분 동안 5000 rpm의 속도로 혼합 시켰다. 이 과정에서 얻어진 슬러리를 집전체의 역할을 하는 Cu-foil 위에 250  $\mu\text{m}$ 의 Dr. Blade를 이용하여 필름형태로 도포하였다.

필름형태의 음극 활물질을 100°C 건조기에서 3시간 건조 후에 에너지 밀도를 높이기 위해서 120°C로 열간 압연을 하여 전극 두께가 50~80  $\mu\text{m}$ 가 되도록 압착하였다. 압착된 전극은 100°C 진공건조기에서 하루 동안 건조하였다. 건조 과정이 끝난 전극은 천공기를 사용하여 직경 16 mm의 원형으로 만들었다.

상대전극으로는 Li-metal을 사용하였으며, 리튬과 공기 중 수분과의 반응으로 인한 발화 위험성을 고려하여, argon 기체가 채워진 glove box에서 coin-type의 CR2032로 전지 조립을 행하였다. 분리막으로 PP (Polypropylene) 분리막을 사용하였고, 전해질로는 1 M LiPF<sub>6</sub> 염이 용해된 EC (Ethyl Carbonate), EMC (Ethyl Methyl Carbonate), DMC (Dimethyl Carbonate)가 1:1:1 (volumetric ratio)로 구성되어 있는 혼합액을 사용하였다.

제작된 전지의 충방전 특성인 전지의 사이클 특성, 초기 충방전용량 그리고 충방전 효율 등을 조사하기 위하여 충방전 테스트 장비 (Maccor series 4000)에 실험용 전지를 연결하여 실험을 수행하였다. 충방전 실험은 정전류법 (Galvanostatic Method)을 사용하였고, 초기에 12시간의 정지시간을 부가하여 전기 화학적 평형에 이르게 하였다. 이후 cut-off voltage는 1.0~3.0 V로 하였고, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 이론용량 175 mAh/g을 기준으로 하여 C-rate를 설정하여 실험을 실시하였다. 이 값은 이론용량이며, 실제로 전지를 구성하였을 경우 이보다 작은 값을 갖는다.

### 3. 실험결과 및 고찰

혼합물질의 온도에 따른 무게 변화와 적합한 합성온도

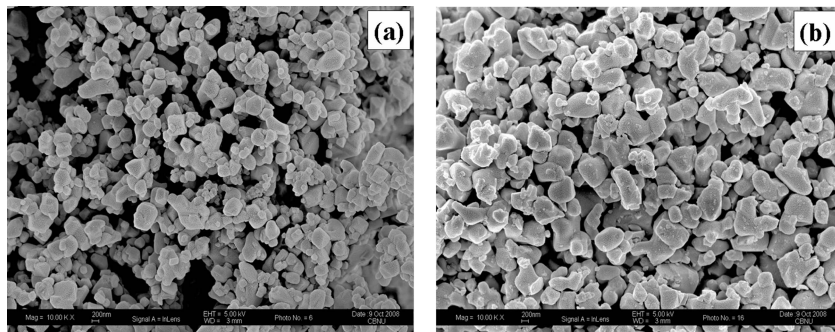


Fig. 3. SEM images of Li<sub>4</sub>Sn<sub>0.15</sub>Ti<sub>4.85</sub>O<sub>12</sub> composite material after heat treatment at (a) 700°C and (b) 800°C ( $\times 10$  K).

를 알아보기 위하여 측정된 TGA 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 5가지 시료 모두 700°C 영역 이후에서는 무게 변화 반응이 완결되는 결과를 나타내었으므로, 합성온도를 700, 800°C로 정하였다. Sn의 함량이 증가될수록 상대적으로 높은 온도 영역에서 무게 변화 반응이 종결되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3의 SEM 사진을 비교해 볼 때, 합성정도와 결정형상은 800°C에서 열처리한 것이 시료의 크기가 가장 균일하였으며, 각각의 온도조건에서의 시료 크기의 분포 범위는 대략 0.2~0.6  $\mu\text{m}$ 정도이다. 열처리 온도별 시료의 입자 모양을 비교해 보면, 700°C에 비해서 800°C에서 입자가 커졌음을 알 수 있으며, 이는 온도가 높을수록 입자 사이에 응집이 일어나기 때문으로 해석할 수 있다.

Sn이 15 mol% 포함된 Li<sub>4</sub>Sn<sub>0.15</sub>Ti<sub>4.85</sub>O<sub>12</sub>의 입도분포와 구형도를 나타낸 PSA 결과인 Fig. 4에 의하면 합성온도가 증가 될수록 입도의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 시료의 구형도 (circularity)는 약 0.95의 값을 나타낸 것으로 보아 구형에 가깝다는 것을 알 수 있다.

합성온도에 따른 시료의 구조적인 변화에 대해 알아

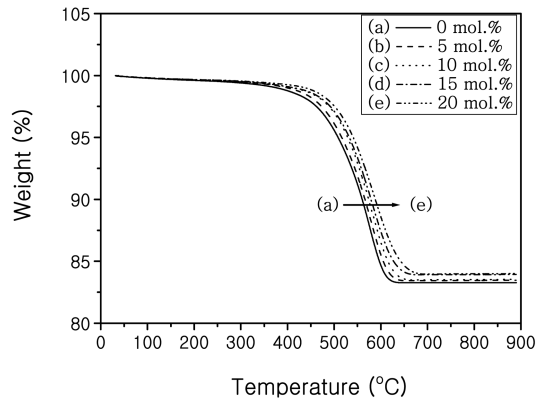


Fig. 2. TGA curves of Li<sub>4</sub>Sn<sub>x</sub>Ti<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> composite materials with different content of SnO<sub>2</sub>.

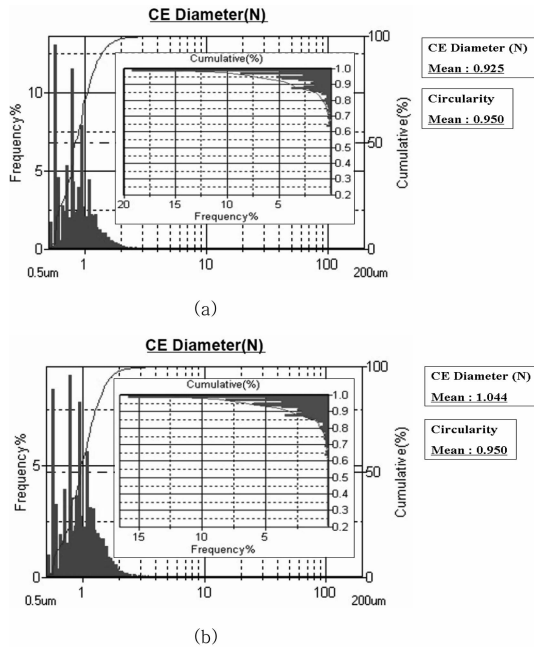


Fig. 4. PSA results of  $\text{Li}_4\text{Sn}_{0.15}\text{Ti}_{4.85}\text{O}_{12}$  composite material after heat treatment at (a)  $700^\circ\text{C}$  and (b)  $800^\circ\text{C}$ .

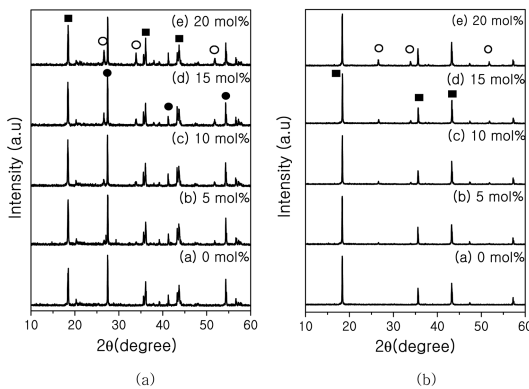


Fig. 5. XRD patterns of  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$  composite materials with different content of  $\text{SnO}_2$  at (a)  $700^\circ\text{C}$  and (b)  $800^\circ\text{C}$ ; LTO (■), Rutile  $\text{TiO}_2$  (●),  $\text{SnO}_2$  (○).

보기 위해  $0.6^\circ/\text{min}$ 의 주사속도로  $2\theta = 3\text{--}80^\circ$  범위에서 XRD (X-ray diffraction)를 측정하였다. Fig. 5에서는 열처리 온도를  $700^\circ\text{C}$ 와  $800^\circ\text{C}$ 로 달리한  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 의 peak pattern을 보여주고 있다. 이를 통해서  $700^\circ\text{C}$  이하 영역에서 열처리가 이루어질 경우, 정상적인 합성이 이루어지지 않아  $\text{TiO}_2$ 가 잔존하게 된다. 즉, 전극으로서의 충분한 역할을 할 수 없게 됨을 의미한다. 실험조건으로 설정한  $800^\circ\text{C}$ 이상의 높은 온도와 12시간 동안의 열처리 결과에서는  $\text{TiO}_2$ 의 peak이 발견되지 않았으므로, 전극은

로서의 역할을 수행할 수 있음을 알 수 있었다. 고온에서 열처리 된  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 의 XRD peak는  $2\theta$ 값이  $18.4^\circ$ ,  $35.6^\circ$ ,  $43.3^\circ$ 에서 나타났다. Sn의 첨가량을 0, 5, 10, 15, 20 mol%로 점점 증가시켜 실험을 수행하였으며, Sn이 첨가됨에 따라  $26.6^\circ$ ,  $33.9^\circ$ ,  $51.79^\circ$ ,  $57.2^\circ$ 의 XRD peak가 나타났다. 하지만 첨가되는 Sn의 양이 전체적인 양에 비해 미량으로 첨가되기 때문에 Sn첨가에 따른 XRD peak는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 거의 일치하였다.

각각의 합성 온도에 따라 제조된  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 전극을 정전류법(Galvanostatic method)으로 전기화학적 실험을 실시하였다. 정전류법은 실제 전지를 구성하였을 때, 전지 활물질의 성능을 가장 정확하게 평가할 수 있고 리튬 이차 전지의 경우에서 사용되는 재료의 반응 특성에 따른 결과를 나타낸다. 이때, 첫 번째부터 세 번째 cycle까지는 C/10으로 하고, 네 번째 cycle부터는 1 C로 충/방전 실험을 실시하였다. Fig. 6(a)에는  $700^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 진행한 전극의 방전용량 그래프가 나타나 있다. C/10에서의 초기 3 cycle까지는 거의 비슷한 방전용량을 보여주지만, 1 C

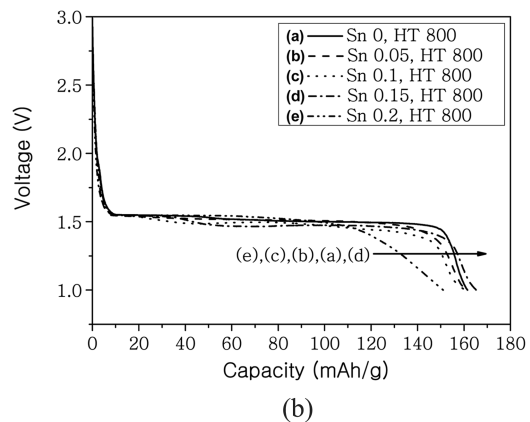
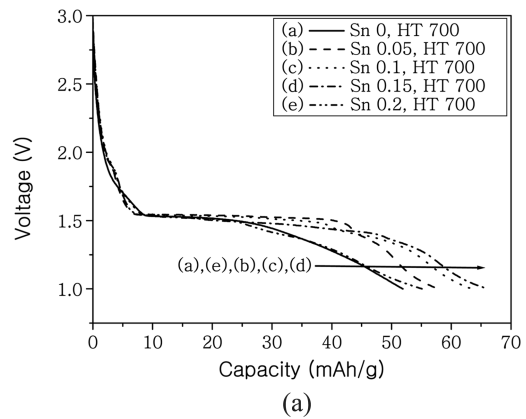


Fig. 6. Discharge curves of  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$  of 1st cycle at C/10 after heat treatment at (a)  $700^\circ\text{C}$  and (b)  $800^\circ\text{C}$ .

에서의 5 cycle부터는 방전용량의 감소가 일어났음을 보여주고 있다. C-rate는 용량을 1시간 만에 모두 방출할 때 흐르는 전류로 정의되며, C/10란 10시간동안 방전하여 자기 용량을 다 소진하는 전류값을 인가하였을 때를 말한다. 또한 약 1.5 V영역대에서 일정한 방전 전압을 보이고 있다. 하지만 Fig. 5(a) XRD 결과값에 비추어 볼 때, 700°C에서 열처리를 진행한 전극에는 미반응  $\text{TiO}_2$  peak가 남아 있으므로 참고문헌에서의 이론용량 175 mAh/g에 못 미치는 67 mAh/g 낮은 용량을 나타내고 있다. Fig. 6(b)에서는 800°C에서 열처리를 진행한 전극의 방전용량을 나타내고 있다. Fig. 6(a)와 비교해 볼 때, 용량에 있어 168 mAh/g으로 많은 향상을 보이고 있는데, 이는 열처리 합성에 있어  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 을 형성 했다고 볼 수 있다. 또한 Fig. 6(a)와 6(b)의 공통적인 사항은 첨가한  $\text{SnO}_2$ 의 양이 15 mol.wt%인 전극에서 가장 우수한 용량을 나타낸 것을 관찰할 수 있다. Jeong<sup>등</sup><sup>1)</sup>에 비하여 본 연구에서는 782 mAh/g의 이론용량을 갖는  $\text{SnO}_2$ 를 첨가함으로써 용량을 개선하였으나 순수한  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 175 mAh/g

에는 못 미치는 결과를 낳았다. 이러한 결과의 차이는 향후 여러 실험 변수들을 최적화하여 극복할 예정이다.

Fig. 7(a)와 7(b)에서는 각각의 온도별 700°C, 800°C에서 합성한  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 물질의 사이클 특성을 나타내고 있다. 충전과 방전은 1.0~3.0 V 구간에서 반복 실험하였으며, 1~3 cycle에서는 안정된 리튬이온의 삽입·탈리를 위해 C/10 rate로, 이후 cycle에서는 1 C로 하여 사이클 특성 실험을 진행하였다. 합성온도별 가장 우수한 전극의 사이클 특성을 살펴보면 1 C에서 30 cycle이 진행되는 동안 700°C 합성전극은 45 mAh/g을 유지하였고, 800°C 합성전극은 125 mAh/g을 유지하면서 사이클 특성 실험을 진행하였다. Sn을 첨가하였지만, 용량의 개선이 이루어지지 못한 이유를 살펴보면 다음과 같다. 첫째로, Sn의 첨가가 이물질로 작용하여 LTO의 구조적 안정성을 낮춘 것으로 예상할 수 있다. 둘째로, Sn이 LTO에 도핑 물질로 작용하여 전기적인 저항을 줄일수 있을 것으로 예상하였지만, 실제로는 그렇지 못하였다고 판단된다. LTO의 용량 증가와 전기적 전도성을 증가시키기 위한 도핑 실험에 대한 추가적인 실험이 진행중이다.

#### 4. 결 론

본 논문은 리튬 이온이차전지용 고용량 음극활물질의 개발을 위해  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  전극의 이론용량인 175 mAh/g의 한계를 극복하기 위해 고용량의 주석 산화물계  $\text{SnO}_2$ 를 첨가하여  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 의 전극을 제조하여 실험을 진행하였다. 그러나 실험결과로 본래 연구목적에 못 미치는 용량을 나타내었다. Jeong<sup>등</sup><sup>1)</sup>의 연구결과와 동일한 부분은 온도별 실험조건 중 700°C보다는 800°C에서 우수한 전극으로서의 특성을 보여주고 있다는 점이다. 즉,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전극을 제조함에 있어서 실험변수의 폭을 줄였다는 점에서 의미있는 연구결과라 볼 수 있다.

$\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 전극의 cycle이 진행되면서 나타나는 현상인 Li-Sn alloy는 큰 부피 팽창으로 인하여 전극 붕괴현상을 가져와서 결국은 용량손실을 가져오게 되는데, 이러한 문제를 보완하기 위해서 cycle 안정성이 우수한 물질을 혼합하여 전극을 제조한다면 고용량  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  전극의 개발을 할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 지금까지의 특성비교를 통해 본 연구의  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$  물질이 전극 재료로서 우수한 성능을 발휘하기 위해서는 본질적으로 전구체의 종류, 크기 및 혼합비율, 열처리 온도조건 등의 개선이 필요하다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 기관고유사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

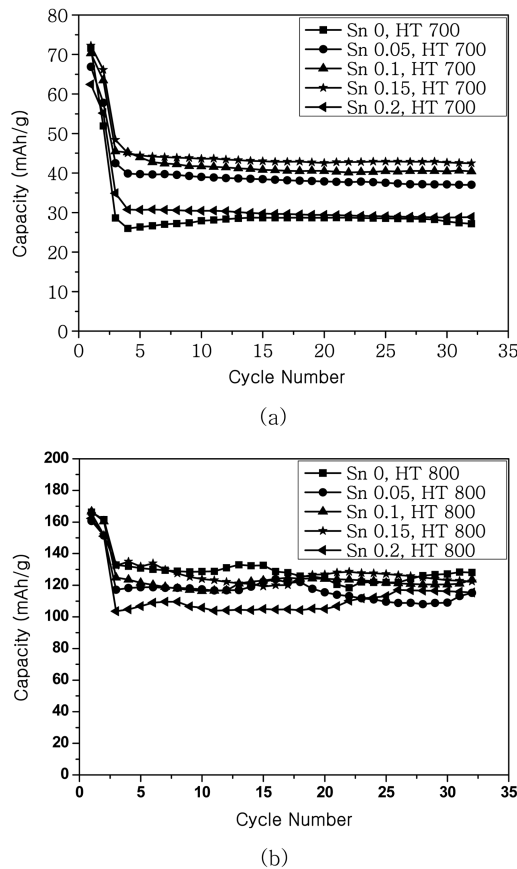


Fig. 7. Cycle performance of  $\text{Li}_4\text{Sn}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$  composite material after calcination at (a)700°C and (b)800°C.

## 참고문헌

1. C. H. Jeong, E. K. Lee, J. M. Bang, B. H. Lee, B. W. Cho, and B. K. Na, "Effect of  $Al^{3+}$  Dopant on the Electrochemical Characteristics of Spinel-type  $Li_4Ti_5O_{12}$ " *Creat Technology*, **14(3)**, 171 (2008).
2. A. G. Ritchie, "Recent developments and future prospects for Lithium Rechargeable Batteries" *J. Power Sources*, **96(1)**, 1 (2001).
3. G. Dixon, R. S. Morris, and S. Dallek, "Non-flammable polyphosphonate electrolytes" *J. Power Sources*, **138**, 274 (2004).
4. X. M. Wang, E. Yasukawa, and S. Kasuya, "Nonflammable Trimethyl Phosphate Solvent-Containing Electrolytes for Lithium-ion Batteries" *J. Electrochem. Soc.*, **148(10)**, A1058 (2001).
5. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, and D. D. L. Chung, "Lattice Vibrations in Graphite and Intercalation Compounds of Graphite" *Mater. Sci. and Eng.*, **31**, 141 (1997).
6. R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi, and O. Yamamoto, "Carbon as Negative Electrodes in Lithium Secondary Cells" *J. Power Sources*, **26**, 535 (1989).
7. M. Y. Song and M. Shon, "Variation of the Electrochemical Properties of  $LiMnO_4$  with the Calcining Temperature" *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39(6)**, 523 (2002).
8. Z. X. Shu, R. S. McMillan, and J. J. Murray, "Electrochemical Intercalation of Lithium into Graphite" *J. Electrochem. Soc.*, **140(4)**, 922 (1993).
9. J. S. Kim, W. Y. Yoon, and K. S. Yoo, "Enhancement of cell Performance for an Carbon Anode in Li-ion Battery" *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38(8)**, 755 (2001).
10. E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tow, and A. Melman, "Improved Graphite Anode for Lithium-ion Batteries" *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L4 (1996).
11. W. Liu, X. Huang, Z. Wang, H. Li, and L. Chen, "Studies of stannic Oxide as an Anode Material for Lithium-ion Batteries" *J. Electrochem. Soc.*, **1**, 145 (1999).
12. I. A. Courtney and J. R. Dahn, "Electrochemical and in Situ X-ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites" *J. Electrochem. Soc.*, **6**, 144 (1997).
13. H. Huang, E. M. Kelder, L. Chen, and J. Schoonman, "Electrochemical Characteristics of  $Sn_{1-x}Si_xO_2$  as Anode for Lithium-ion Batteries" *J. Power Sources*, **81-82**, 362 (1999).
14. M. Masatoshi, U. Satoshi, Y. Eriko, K. Keiji, and I. Shinji, "Development of long life Lithium-ion Battery for Power Storage" *J. Power Sources*, **101**, 53 (2001).
15. N. Kiyoshi, N. Ryosuke, M. Tomoko, and M. Hiroshi, "Preparation of particulate  $Li_4Ti_5O_{12}$  having Excellent Characteristics as an Electrode Active Material for Power Storage Cells" *J. Power Sources*, **117**, 131 (2003).