

리튬이차전지 음극재로서 Graphite/SiO₂ 합성물의 전기화학적 특성

고형신^{*,**} · 최정은^{*} · 이종대^{**,†}

^{*}포스코 ESM, ^{**}충북대학교 화학공학과
(2014년 8월 14일 접수, 2014년 9월 12일 심사, 2014년 9월 16일 채택)

Electrochemical Characteristics of Lithium Ion Battery Anode Materials of Graphite/SiO₂

Hyoung Shin Ko^{*,**}, Jeong Eun Choi^{*}, and Jong Dae Lee^{**,†}

^{*}POSCO ESM, Gyeongbuk 730-853, Korea

^{**}Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea
(Received August 14, 2014; Revised September 12, 2014; Accepted September 16, 2014)

초 록

본 연구에서는 리튬이차전지의 음극활물질로 graphite의 전기화학적 특성을 향상시키기 위하여 졸-겔 법에 의한 graphite/SiO₂ 복합소재를 제조하였다. 제조된 graphite/SiO₂ 합성물은 XRD, FE-SEM과 EDX를 사용하여 분석하였다. SiO₂에 의해 표면 개질된 graphite는 SEI 층을 안정화시키는데 장점을 보여 주었다. Graphite/SiO₂ 전극을 작업 전극으로, 리튬 메탈을 상대전극으로 하여 리튬이차전지의 전기화학 특성을 조사하였다. LiPF₆ 염과 EC/DMC 용매를 전해질로 사용하여 제조한 코인 셀의 전기화학적 거동은 충방전, 사이클, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 진행하여 평가하였다. Graphite/SiO₂ 전극을 사용한 리튬이차전지는 graphite 전극을 사용한 전지보다 우수한 특성을 보여주었으며, 0.1 C rate에서 465 mAh/g의 용량을 보여주었다. 또한 개질된 graphite 전극은 0.8 C rate에서 99%의 용량 보존율을 보여주었다.

Abstract

The graphite/SiO₂ composites as anode materials for lithium-ion batteries were prepared by sol-gel method to improve the graphite's electrochemical characteristics. The prepared graphite/SiO₂ composites were analysed by XRD, FE-SEM and EDX. The graphite surface modified by silicon dioxide showed several advantages to stabilize SEI layer. The electrochemical characteristics were investigated for lithium ion battery using graphite/SiO₂ as the working electrode and Li metal as the counter electrode. Electrochemical behaviors using organic electrolytes (LiPF₆, EC/DMC) were characterized by charge/discharge, cycle, cyclic voltammetry and impedance tests. The lithium ion battery using graphite/SiO₂ electrodes had better capacity than that of using graphite electrodes and was able to deliver a discharge capacity with 475 mAh/g at a rate of 0.1 C. Also, the capacity retention ratio of the modified graphite reaches 99% at a rate of 0.8 C.

Keywords: Lithium ion battery, Anode material, Graphite, Silicon Oxide, Surface modification

1. 서 론

IT 기술이 눈부시게 발달함에 따라 다양한 휴대형정보통신 기기의 확산이 이뤄짐으로써, 21세기는 시간과 장소에 구애 받지 않고 고품질의 정보서비스가 가능한 '유비쿼터스 사회'로 발전되고 있다. 이러한 유비쿼터스 사회로의 발전 기반에는 1990년대 초에 상용화된 리튬이차전지가 매우 중요한 위치를 차지하고 있다. 또한, 에너지 문제와 환경 문제 해결 방안의 하나로써 성능이 우수한 에너지 저장장치인 슈퍼 커패시터, 이차전지 등 효율적으로 에너지 저장이 가능한 전지의 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 리튬이차전지는 다른 이차전

지에 비해 작동 전압 및 에너지 밀도가 높을 뿐만 아니라 오래 사용할 수 있어 기기의 다양화와 복합화에 따른 복잡한 요구조건을 충족시킬 수 있는 우수한 특성을 지니고 있다. 최근 기존의 리튬이차전지 기술을 더욱 발전시켜 전기자동차 등 친환경 수송시스템뿐만 아니라, 전력저장, 의료, 국방 등으로 그 응용 분야를 확대하기 위한 노력이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다[1-3].

상용 리튬 이차전지의 음극은 흑연계이며, 층상구조를 가지는 흑연의 경우 뛰어난 사이클 특성을 보이고, 리튬이온이 흑연 내로 삽입될 때의 전위가 리튬의 평형전위에 근접하기 때문에 출력 전압이 리튬 금속을 사용할 때와 별다른 차이가 없다. 그러나 통상적으로 알려진 이론적인 용량은 372 mAh/g으로 리튬금속이 갖는 이론 용량에 견주어 볼 때 용량이 작고 고율 충전 시 안전성 문제가 발생한다[4-6]. 또한 초기 사이클 이후에 생기는 불균일한 SEI (Solid electrolyte interface)로 인하여 리튬이온이 전해액에서 graphite로 확산하는 것을 방해하여 상당한 비가역 용량 손실이 발생하게 되며, 결국은 graphite 전극의 부

† Corresponding Author: Chungbuk National University,
Department of Chemical Engineering, 410 Sungbong-ro, Heungduk-gu
Cheong-ju, Chungbuk 361-763, Korea
Tel: +82-43-261-2375 e-mail: jdllee@chungbuk.ac.kr

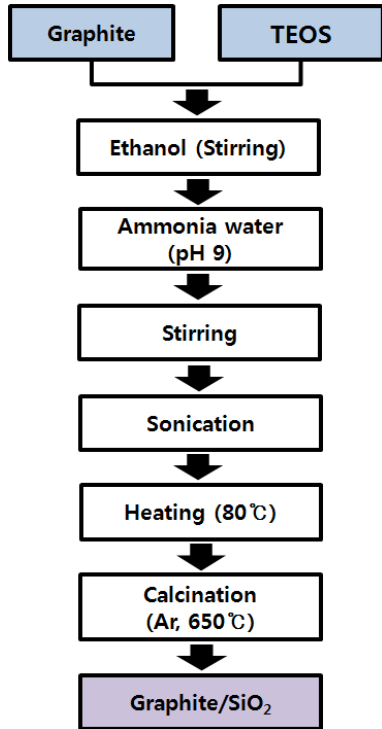


Figure 1. Synthesis procedures of Graphite/SiO₂.

과 및 이로 인한 사이클 불안정성 등을 초래하게 된다. 그렇기에 graphite의 표면 안정성 향상을 위한 연구가 진행 중이며 Zhao 등[7]은 graphite 표면에 탄소층으로 개질하여 첫 번째 충전 전 이후 SEI 층의 지속적인 형성을 제한하였고 Guo 등[8]과 Lee 등[9]의 연구에서는 각각 polyacrylonitrile과 Li₄Ti₅O₁₂를 graphite 표면에 합성하여 사이클 안정성 향상을 도모하였다. 또한, Jan 등[24]은 무정형과 결정형 Silicon 합성물을 비교 연구하여 결정형 Silicon에 비해 열적 안정성과 유연성이 뛰어난 무정형 Silicon을 사용하였을 때 사이클 특성이 크게 증가하는 것을 나타내었다.

본 연구에서는 graphite의 표면 안정성을 향상시키기 위하여 graphite에 무정형의 SiO₂를 코팅하여 표면 개질을 하였으며, 이로 인하여 안정적이며 균일한 SEI 형성을 도모하였다. 또한 제조한 graphite/SiO₂ 합성물의 물리적 특성을 분석하기 위하여 XRD, FE-SEM, EDAX 등을 측정하였으며 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 충전 전 테스트, 사이클 테스트, 율속 테스트, 순환전압전류 테스트, 임피던스 테스트 등을 실시하였다.

현재 상업화되어 대량 생산되고 있는 안료의 제조 공정에서는 우수한 분산성과 높은 분산 안정성을 가지는 안료를 제조하기 위하여 양이온 활성제 또는 아민 계열 활성제를 과량 사용함으로써 합성된 안료의 수세 처리 과정에서 고농도의 폐수가 발생하므로 심각한 환경적 문제가 되고 있다[5-8]. 따라서, 본 연구에서는 계면활성제를 첨가하지 않고 안료 분산성이 매우 우수한 고기능성 황색 안료인 diarylide계 디아조 화합물을 합성하고자 하였다. 합성 공정의 핵심 요인인 커플링의 합성 온도, 커플러에 결합하는 분산 전구체의 종류, 결정화 온도 및 pH 조건들을 체계적으로 변화시키면서 시료들을 합성하였고, 이들의 입도 분포, 분산성 및 분산 안정성을 측정하여 합성 공정 조건과 시료 특성 간의 상호 관계를 비교 검토하였다.

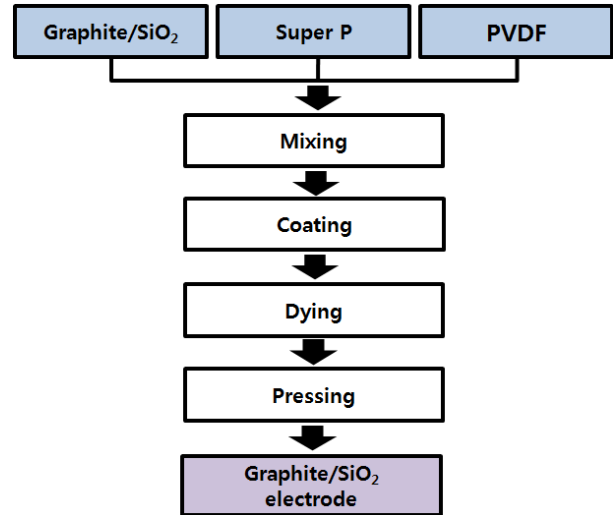


Figure 2. Manufacturing procedures of anode electrode.

2. 실험

2.1 실리콘 산화물로 개질한 인조흑연 활물질 제조

리튬이차전지 음극활물질 graphite/SiO₂ 합성물을 합성하기 위하여 graphite (powder < 20 μm, Sigma aldrich)와 실리콘 산화물의 전구체인 TEOS (tetraethyl orthosilicate, Sigma aldrich)를 사용하였다. Graphite와 TEOS를 95 : 5의 중량비로 하여 적정량의 에탄올과 함께 상온에서 12 h 교반한 후 암모니아 수(ammonia solution, Sigma aldrich)를 첨가하여 pH 9로 조절하였다. 마그네틱바를 이용하여 12 h 정도 교반 후 좀 더 균일한 혼합을 위하여 소니케이션을 1 h 동안 진행하였다. 그 후에 105 °C의 오븐에서 용매를 건조한 후 소성기에서 650 °C에서 5 °C/min의 승온 속도로 3 h 동안 열처리하였다. 소성 시에 아르곤 가스 유량은 100 cc/min로 설정하여 graphite/SiO₂를 최종적으로 합성하였으며 제조 과정은 Figure 1에 나타내었다.

2.2 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

제조한 합성물질을 사용하여 Figure 2와 같은 공정으로 리튬이차전지의 음극인 graphite/SiO₂ 전극을 제조하였다. 음극은 활물질 : 도전제 : 바인더를 85 : 10 : 5의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였으며 활물질로 graphite/SiO₂ 합성물, 도전제로 Super-P (Sigma aldrich)를 사용하였고, 바인더로는 PVDF (polyvinylidene fluoride, POSCO ESM)를 사용하여 NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone, Sigma aldrich)로 점도를 조절하면서 슬러리를 제조한 후 집전체인 구리 호일에 250 μm 두께로 코팅하였다. 그 후에 100 °C 오븐에서 12 h 건조 후 Hot press를 사용하여 140 °C에서 4000 psi 압력으로 일정한 두께를 갖도록 압착하였다. 제조한 합성 물질의 전기화학적 특성을 측정하기 위해 산소와 수분을 제거한 아르곤 박스에서 코인 셀을 제작하였으며 상대 전극은 Li metal, 분리막은 PP (polypropylene, Wellcos), 전해질은 1M의 LiPF₆ 염과 1 : 1의 부피비로 혼합된 EC (ethyl methyl carbonate)와 DMC (dimethyl carbonate) 용매로 구성된 전해액을 사용하였다. 제조한 graphite/SiO₂ 합성물의 입자 형상 관찰과 물질 조성 분석을 위해 FE-SEM과 EDX 분석을 실시하였으며, 결정성 분석을 위해 XRD (X-ray diffraction) 분석을 실시하였다. 제조한 graphite/SiO₂ 합성물의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 제작한 리튬이차전지 코

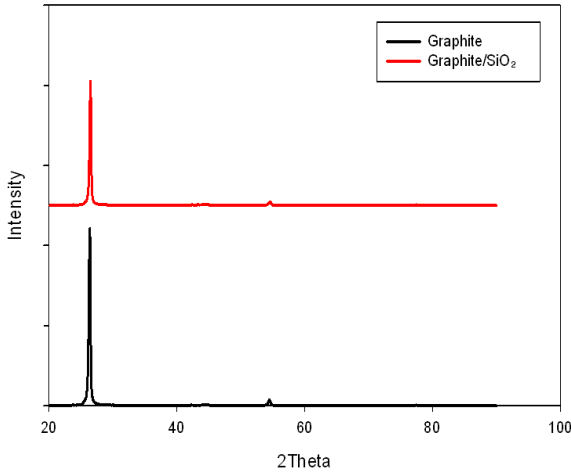
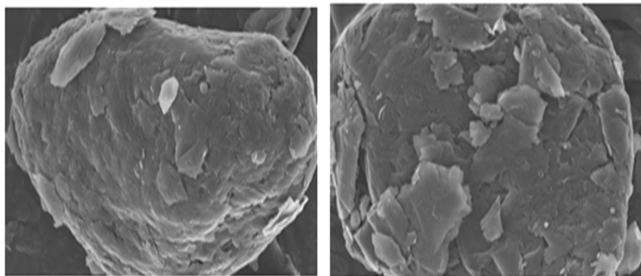


Figure 3. XRD patterns of graphite and modified graphite.



(a) graphite ($\times 20,000$)

(b) Graphite/SiO₂ ($\times 20,000$)

Figure 4. FE-SEM image of (a) graphite and (b) modified graphite.

인 셀을 WBCS 3000 (Won A Tech)를 이용하여 충·방전 및 사이클 특성 실험을 진행하였다. 작동 전압은 0.1~2.5V의 범위로 설정하였으며 이론용량 370 mAh/g을 기준으로 하여 각 0.5, 0.8, 1, 2 C를 계산하여 충·방전 시험을 진행하였다. 순환 전압 전류 테스트 전기화학 실험을 위해 구동전압을 0.1~2.5 V로 하고 0.5, 1, 1.5, 2 mV/sec의 scan rate를 가하여 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech.)를 이용하여 측정하였다. 순환전압전류 시험을 통해 전극과 전해질의 계면에 주기적인 전압을 가하여 이때 발생하는 전류 변화를 관찰하여 전지 내에서 발생하는 반응을 예측하였다. 임피던스 시험은 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech.)를 사용하였으며, 100 KHz~0.01 Hz의 범위에서 실시하였다. R_s 는 리튬이온의 전해질에서의 전달 저항이며, R_{ct} 는 전극과 전해질의 계면에서 생기는 저항을 나타낸다. 임피던스 시험을 통해서 전극의 계면저항 및 전해질의 저항을 관찰하였다.

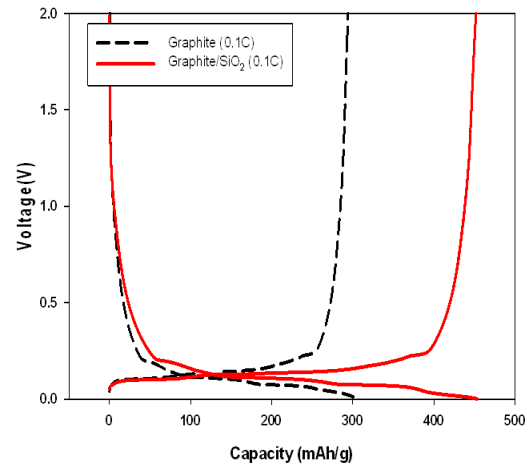
3. 결과 및 고찰

3.1 Graphite/SiO₂ 합성물의 물리적 특성

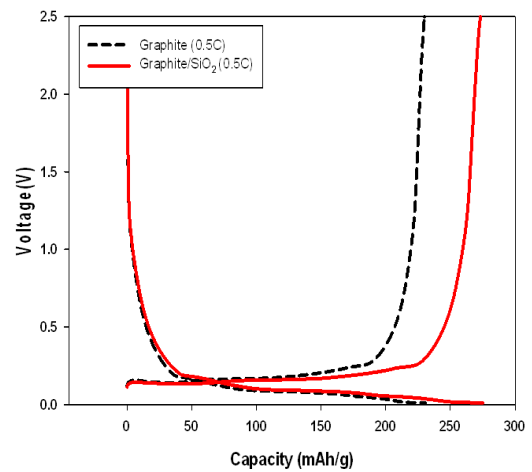
Figure 3은 graphite와 graphite/SiO₂ 합성물의 XRD 분석 결과이다. graphite와 graphite/SiO₂ 합성물 모두 26.42°와 54.51°에서 (002)와 (004)면의 회절이 나타났으며 이는 JCPDS Card No. 008-0415와 일치하는 Graphite 값이다[10-14]. 반면에 graphite/SiO₂ 합성물의 XRD 분석 결과에서는 실리콘 산화물 피크는 관찰되지 않았으며 이는 실리콘 산화물이 무정형의 구조이기 때문에 결정 형상을 분석하는 XRD 결과에서 관찰되지 않았다. Figure 4의 graphite와 graphite/SiO₂ 합성물의

Table 1. EDX Analysis of Graphite/SiO₂ Composites

Graphite/SiO ₂	wt%
C	99.62
Si	0.38



(a) 0.1 C



(b) 0.5 C

Figure 5. Charge/discharge curves of graphite at different current rate.

FE-SEM 사진을 통해서 10 μ m의 크기를 갖는 graphite 입자를 확인하였다. Graphite/SiO₂ 합성물의 FE-SEM은 graphite와 비슷한 형상을 나타내었으며, 이는 무정형 실리콘 산화물의 함량이 적은 만큼 FE-SEM 결과에서도 뚜렷한 차이점을 관찰할 수 없는 것으로 나타났다[15-17]. 합성물의 원소 함량을 나타내는 Table 1의 EDX 실험 결과에서 graphite/SiO₂ 합성물은 탄소 99.62 wt%, 실리콘이 0.38 wt%의 함량으로 존재하는 것을 확인하였으며 이는 graphite/SiO₂ 합성물 제조 시 graphite에 5 wt%의 실리콘 산화물 전구체를 첨가한 것과 비슷한 결과임을 나타내었다.

3.2 Graphite/SiO₂ 합성물 단위 셀 제조 및 전기화학적 특성

음극재로 graphite와 graphite/SiO₂ 합성물을 사용하여 제조한 리튬 이차전지 단위 셀의 충방전 그래프를 비교하여 Figure 5에 나타내었

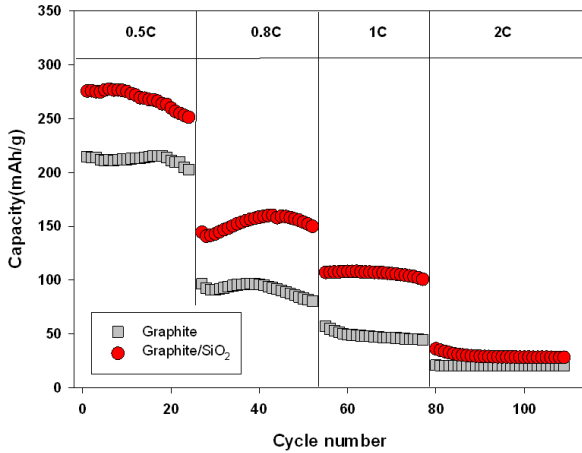
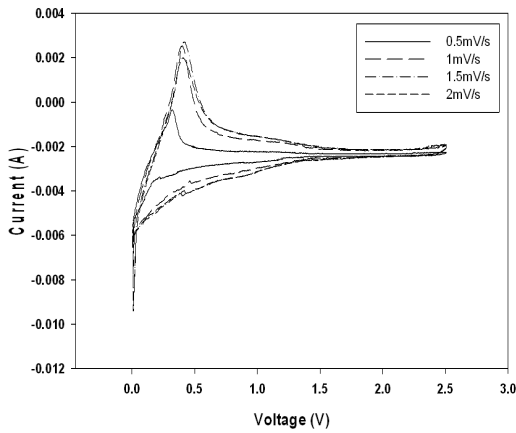
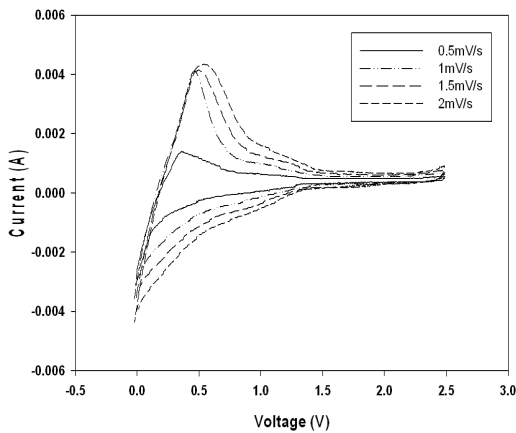


Figure 6. Cycle performances at different current rate.



(a) Graphite



(b) Graphite/SiO₂

Figure 7. Cyclic voltammogram of (a) graphite and (b) modified graphite.

으며 Figure 5(a)의 0.1 C 결과에서 graphite와 graphite/SiO₂ 합성물은 각각 302 mAh/g와 465 mAh/g의 용량을 나타내었다. Figure 5(b)의 0.5 C 결과에서 graphite와 graphite/SiO₂ 합성물은 각각 234 mAh/g와 275 mAh/g의 용량을 나타내었다. 0.1 C와 0.5 C에서 음극재로 graphite/SiO₂ 합성물을 사용한 단위 셀에서 용량이 높은 결과 값을 나타냈

으며, 이는 graphite 표면에 SiO₂ 합성물이 형성한 core-shell 구조로 인해 비표면적이 증가하였기 때문이며 또한 충방전 과정에서 아래와 같은 SiO₂의 합금화 반응으로 인하여 용량이 향상된 결과로 생각되어진다[18].

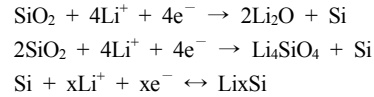


Figure 6은 graphite와 graphite/SiO₂ 합성물을 사용하여 제조한 리튬이차전지 단위 셀의 0.5, 0.8, 1, 2C-rate에서의 사이클 실험 결과이다. 음극재로 graphite를 사용하여 전지를 제조한 경우 0.5, 0.8, 1, 2 C-rate에서 각각 20 사이클이 진행되는 동안 0.5, 2 C-rate에서 95% 이상의 용량 보존율을 보여주었다. 이에 반해 graphite/SiO₂ 합성물을 음극재로 사용한 경우 0.5, 0.8, 1, 2 C-rate에서 graphite의 전지보다 높은 용량을 유지하면서 0.8 C-rate에서 99% 이상의 높은 사이클 안정도를 나타내었다. 속속이 증가함에 따라 용량은 감소하는 경향을 보였지만 2 C-rate를 제외하고 사이클 안정성은 90% 이상으로 대체적으로 안정적인 결과를 나타내었다. 이는 graphite 입자 표면에 SiO₂를 표면 개질함으로써 SEI 층이 균일하게 생성되었기 때문에 사이클 안정성이 향상된 결과이며, Yu 등[17]의 연구결과에서도 LiCoO₂의 표면을 실리콘 산화물로 개질함으로써 비표면적 증가 및 전지 저항이 감소함에 따라 용량 및 사이클 특성이 향상된 비슷한 결과를 보고한 바 있다.

순환 전압 전류 시험은 전극표면 또는 전극 표면 근방에서 어떠한 반응이 일어나고 있는가를 직접적으로 파악할 수 있는 방법으로 Figure 7은 graphite와 graphite/SiO₂ 합성물을 사용하여 제조한 리튬이차전지 단위 셀의 다양한 scan rate 0.5, 1, 1.5, 2 mV/s에서의 순환 전압 전류 결과를 나타내고 있다. Figure 7(a)와 Figure 7(b)의 그래프 모두 0.6 V에서 산화 피크가 관찰되며 실리콘 산화물의 함량이 적기 때문에 순환 전압 전류 곡선은 비슷한 양상을 보이는 것을 관찰할 수 있었다. Wang 등[19]과 Jian 등[20]의 연구결과에서 본 연구와 일치하는 graphite의 산화 피크를 나타내고 있음을 확인할 수 있었으며, 본 연구와 비슷하게 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄의 표면에 SiO₂를 코팅한 Fan 등[21]의 순환전압전류곡선 결과에서 사이클이 진행함에 따라 표면 개질 후의 피크는 다소 감소하는 경향을 나타내고 있으며 이는 표면 개질 후 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄의 전기화학적 안정성이 향상되었기 때문이라고 보고하고 있다.

Figure 8의 (a)와 (b)는 graphite와 graphite/SiO₂ 합성물을 사용하여 제조한 리튬이차전지 단위 셀의 저항 특성을 보여주는 임피던스 실험 결과이다. graphite와 graphite/SiO₂ 합성물의 용액저항 R_s 값과 반원의 크기로 나타나는 전하전달저항 R_{ct} 값을 비교하였을 때 graphite/SiO₂ 합성물의 반원의 크기가 graphite보다 상대적으로 작은 것을 확인할 수 있었으며, 이는 균일하게 생성된 SEI 층으로 인하여 전기전도도가 향상되어 사이클 안정성이 향상되었기 때문이다[17,22-23]. 또한 Arumugam[15]의 표면 개질과 관련된 연구 결과에서도 활물질 표면에 균일한 보호막이 형성되었기 때문에 전해액과 활물질간의 반응이 억제되어 상대적으로 낮은 저항 값이 관찰된다고 보고하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬이차전지의 음극재로 사용되는 graphite의 표면 안정성을 향상시키기 위하여 졸-겔법을 이용하여 graphite에 실리콘 산화물을 코팅하여 표면 개질을 하였다. Graphite 표면에 안정적인이고

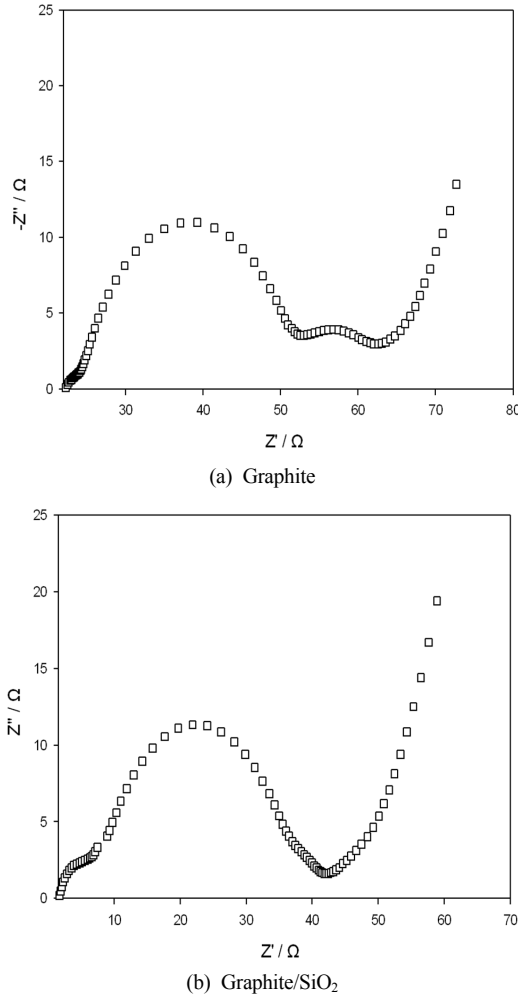


Figure 8. Nyquist plots of (a) graphite and (b) modified graphite.

균일한 실리콘 산화물 보호막이 형성된 graphite/SiO₂ 합성물을 제조하고, 물리적 특성을 분석하였으며, 이를 음극소재로 사용하여 리튬이차전지 코인 셀을 제조하고 graphite/SiO₂ 음극소재의 전기화학적 특성을 조사하였다. 다양한 용속 0.1, 0.5, 1, 2 C rate의 충방전 결과에서 graphite/SiO₂ 합성물의 용량은 graphite에 비하여 우수한 결과를 나타내었으며, 사이클 용량 보존율은 0.8 C rate에서 99% 이상의 높은 사이클 안정성을 갖는 결과를 얻었다. 임피던스 테스트 결과 graphite/SiO₂ 합성물은 graphite에 비하여 낮은 전하전달저항 값을 나타내었으며 이는 graphite 표면에 균일한 보호막이 형성되어 전해액과 graphite 간의 반응이 억제되어 안정성이 향상되었기 때문이다.

감 사

이 논문은 2013년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

References

1. C. H. Doh, B. S. Jin, J. H. Lim, and S. I. Moon, Electrochemical Characteristics of Lithium Transition-Metal Oxide as an Anode

- Material in a Lithium Secondary Battery, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 749-755 (2002).
2. B. Xu, D. Qian, Z. Wang, and Y. S. Meng, Recent progress in advanced materials for lithium ion batteries, *Mater. Sci. Eng.*, **73**, 51-65 (2012).
3. W. J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **196**, 13-24 (2011).
4. B. Fuchsichler, C. Stangl, H. Krenc, F. Uhlig, and S. Koller, High capacity graphite-silicon composite anode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **196**, 2889-2892 (2011).
5. L. J. Fu, K. Endo, K. Sekine, T. Takamura, Y. P. Wua, and H. Q. Wu, Studies on capacity fading mechanism of graphite anode for Li-ion battery, *J. Power Sources*, **162**, 663-666 (2006).
6. B. Li, M. Xu, B. Li, Y. Liu, L. Yanga, W. Li, and S. Hu, Properties of solid electrolyte interphase formed by prop-1-ene-1,3-sultone on graphite anode of Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **105**, 1-6 (2013).
7. H. Zhao, J. Ren., X. He, J. Li, C. Jiang, and C. Wan, Purification and carbon-film-coating of natural graphite as anode materials for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **52**, 6006-6011 (2007).
8. K. Guo, Q. Pan, and S. Fang, Poly(acrylonitrile) encapsulated graphite as anode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **111**, 350-356 (2002).
9. M. L. Lee, Y. H. Li, S. C. Liao, J. M. Chen, J. W. Yeh, and H. C. Shih, Li₄Ti₅O₁₂-coated graphite anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **112**, 529-534 (2013).
10. L. Yao, X. Hou, S. Hu, X. Tang, X. Liu, and Q. Ru, An excellent performance anode of ZnFe₂O₄/flake graphite composite for lithium ion battery, *J. Alloy. Compd*, **585**, 398-403 (2014).
11. H. J. Guo, X. H. Li, J. Xie, Z. X. Wang, W. J. Peng, and Q. M. Sun, Effects of Ni substitution on the properties of Co₃O₄/graphite composites as anode of lithium ion batteries, *Energ. Convers. Manage.*, **51**, 247-252 (2010).
12. J. Zhang, H. Cao, X. Tang, W. Fan, G. Peng, and M. Qu, Graphite/graphene oxide composite as high capacity and binder-free anode material for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **241**, 619-626 (2013).
13. L. Z. Bai, D. L. Zhao, T. M. Zhang, W. G. Xie, and J. M. Zhang, A comparative study of electrochemical performance of graphene sheets, expanded graphite and natural graphite as anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **107**, 555-561 (2013).
14. M. Su, Z. Wang, H. Guo, X. Li, S. Huang, W. Xiao, and L. Gan, Enhancement of the Cycle ability of a Si/Graphite@Graphene composite as anode for Lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **116**, 230-236 (2014).
15. D. Arumugam and G. Paruthimal Kalaigan, Synthesis and electrochemical characterizations of Nano-SiO₂-coated LiMn₂O₄ cathode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Electroanal. Chem.*, **624**, 197-204 (2008).
16. Q. Sun, B. Zhang, and Z. W. Fu, Lithium electrochemistry of SiO₂ thin film electrode for lithium-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 3774-3779 (2008).
17. Y. Yu, J. L. Shui, Y. Jin, and C. H. Chen, Electrochemical performance of nano-SiO₂ modified LiCoO₂ thin films fabricated by electrostatic spray deposition (ESD), *Electrochim. Acta*, **51**, 3292-3296 (2006).
18. Y. Yao, J. Zhang, L. Xue, T. Huang, and A. Yu, Carbon-coated

- SiO₂ nano-particles as anode material for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **196**, 10240-10243 (2011).
19. H. Y. Wang and F. M. Wang, Electrochemical investigation of an artificial solid electrolyte interface for improving the cycle-ability of lithium ion batteries using an atomic layer deposition on a graphite electrode, *J. Power Sources*, **233**, 1-5 (2013).
 20. Z. Jian, H. Liu, J. Kuang, Y. He, L. Shi, and H. Xiao, Natural flake graphite modified by mild oxidation and carbon coating treatment as anode material for lithium ion batteries, *Procedia Engineering*, **27**, 55-62 (2012).
 21. Y. Fan, J. Wang, Z. Tang, W. He, and J. Zhang, Effects of the nano-structured SiO₂ coating on the performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials for high-voltage Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **52**, 3870-3875 (2007).
 22. Y. Yao, J. Zhang, L. Xue, T. Huang, and A. Yu, Improving the cycling stability of LiCoO₂ at 4.5 V through surface modification by Fe₂O₃ coating, *J. Power Sources*, **196**, 10240-10243 (2011).
 23. H. Y. Wang and F. M. Wang, Electrochemical investigation of an artificial solid electrolyte interface for improving the cycle-ability of lithium ion batteries using an atomic layer deposition on a graphite electrode, *J. Power Sources*, **233**, 1-5 (2013).