

리튬이차전지용 SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂의 합성 및 전기화학적 특성

양아름, 나병기*

충북대학교 화학공학과
362-763 충북 청주시 서원구 충대로 1

(2015년 월 일 접수; 2015년 월 일 수정본 접수; 2015년 월 일 채택)

Manufacturing and Electrochemical Characteristics
of SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ for Lithium Ion Battery

A-Reum Yang, and Byung-Ki Na*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University
1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungbuk 362-763, Korea

(Received for review 월, 2015; Revision received 월, 2015; Accepted 월, 2015)

요 약

리튬이차전지에서 전지의 용량을 증가시키기 위하여 음극의 전기화학적 용량을 증가시키는 것이 중요하다. 음극활물질 중에서 SnO₂와 Li₄Ti₅O₁₂는 흑연을 대체하기 위한 물질로 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ 혼합물을 고상법으로 합성하였으며, SnO₂를 Li₄Ti₅O₁₂에 혼합하여 전기화학적 용량을 증가시키는 실험을 수행하였다. SnO₂가 혼합될 경우에 Li₄Ti₅O₁₂의 용량보다 큰 전기화학적 용량을 갖는 물질을 합성할 수 있었다. 하지만 SnO₂의 특성으로 인하여 사이클이 진행됨에 따라서 용량이 감소하는 현상이 관찰되었다.

주제어 : 리튬이차전지, 음극활물질, SnO₂, Li₄Ti₅O₁₂, 전기화학적 특성

Abstract : In order to increase the capacity of the lithium ion battery, the capacity of the anode should be increased. SnO₂ and Li₄Ti₅O₁₂ were studied to replace the graphite as the anode materials. In this study, SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ composite materials were synthesized by solid-state method. The study reported here attempts to enhance the electrochemical capacity of Li₄Ti₅O₁₂ through the incorporation of SnO₂. Sn-based Li ion storage materials are loaded on Li₄Ti₅O₁₂ surface. The SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ composite material has higher capacity than Li₄Ti₅O₁₂, but the cycling capacity was decreased due to SnO₂.

Keywords : Lithium secondary battery, Anode material, SnO₂, Li₄Ti₅O₁₂, Electrochemical properties

1. 서 론

최근 Li₄Ti₅O₁₂를 이용한 리튬이차전지 음극활물질 연구가 활발히 진행되고 있다. Li₄Ti₅O₁₂는 스피넬 구조이기 때문에 구조적으로 매우 안정하여 리튬이온의 삽입/탈리 반응하는 동안에 부피변화가 거의 없다[1]. 리튬이온의 이동성 또한 아주 우수하기 때문에 Li₄Ti₅O₁₂는 안전하며 수명특성이 좋다.

리튬이온 삽입 반응은 1.55 V vs. Li/Li⁺에서 일어나며 리튬이온의 삽입/탈리 반응은 매우 가역적이다. 또한 리튬이 1.55 V에서 삽입반응이 일어나기 때문에 전극 표면에서 일어나는

전해질의 분해를 방지할 수 있다[2].

하지만 Li₄Ti₅O₁₂는 전기전도도(10⁻⁹ Scm⁻¹)가 좋지 않아 율속 특성이 나쁘다는 단점이 있다[3]. 이러한 단점을 해결하기 위한 방법으로 입자의 크기를 줄이는 방법이 있다. 입자의 크기를 줄이면 확산되는 거리가 줄어들 수 있고 반응할 수 있는 표면적이 늘어날 수 있기 때문에 리튬의 삽입반응을 향상시킬 수 있다[4].

또 다른 방법으로는 표면을 다양한 물질로 코팅하는 방법이 있다. Ruthenium을 사용할 경우 용량이 늘어날 뿐 아니라 특히 높은 C rate에서도 매우 안정적으로 충/방전을 한다[5].

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr <http://cleantech.or.kr/ct/>

doi: 10.7464/ksct.2015.21.4.265 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

탄소 물질을 사용하면 수명특성은 좋아지지만 높은 C rate에서는 특성이 좋지 못하다[3]. Sn은 이론용량이 959 mAh/g이며, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 175 mAh/g보다 크기 때문에 그 영향으로 용량이 늘어나는 것을 확인할 수 있다[6].

Sn은 흑연과 비교했을 때 두 배 이상으로 리튬이온을 저장할 수 있기 때문에 요즘 주목받는 음극이다. 때문에 Sn을 기반으로 한 다양한 형태의 물질들이 연구되고 있다[1,6]. Sn은 중량이나 부피 어느 것으로 따져도 높은 용량을 나타내며 리튬 이온의 삽입 전위가 낮기 때문에 아주 바람직한 음극 물질이라고 할 수 있다. 하지만 Sn은 리튬이온이 삽입/탈리할 때 큰 부피변화가 있다. 이러한 부피변화는 결국 물질을 기계적으로 파괴시켜 수명 특성을 저하하는 요인이 된다[7].

본 실험에서는 고상법을 이용하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 SnO_2 의 합성물을 제조하였다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 SnO_2 를 첨가함으로써 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 반응을 증가시키고자 하였다. 또한 SnO_2 를 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 표면에 분포함으로써 지지체 역할을 하는 것뿐 아니라 리튬이온이 삽입/탈리할 때 전기화학적으로 좀 더 활발하도록 하였다. 따라서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{SnO}_2$ 합성물은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 관련해서 가역적인 용량을 증가시킬 수 있고, SnO_2 와 관련해서는 수명특성을 향상시킬 수 있다.

2. 실험방법

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전구체는 TiO_2 (anatase, Aldrich), Li_2CO_3 (Aldrich)를 사용하였고 SnO_2 의 전구체로 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Junsei)를 사용하였으며 이들을 분산시키기 위해 에탄올(99%, OCI company)을 사용하였다. 합성물은 고상법을 이용하여 제조하였다.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전구체인 TiO_2 , Li_2CO_3 와 SnO_2 의 전구체인 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 에탄올에 넣고 30분간 교반시켜 충분히 분산시킨다. 들어간 물질의 양은 SnO_2 와 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 몰비로 1:1, 1:2, 1:3이 될 수 있도록 조절하여 넣어주었다. 교반이 끝나면 초음파 분산기를 이용해서 1시간 동안 분산시킨다. 그 후 1시간 동안 볼 밀링 해준 후 건조시킨다.

건조된 물질의 열처리를 위하여 전기로(box furnace)를 사용하였으며, 승온 속도는 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 $800\text{ }^\circ\text{C}$, $850\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 열처리를 하였다. 열처리 후 분쇄와 체거름을 통해서 최종적으로 활물질을 제조하였다.

제조된 활물질의 결정구조는 X선 회절분석(X-ray diffraction, Bruker-D-5005)을 이용하여 분석하였다. 주사범위(scan range)는 $20\text{--}80^\circ$ (2θ), step은 0.02° , 주사간격(step time)은 2초의 조건으로 분석하였다. 열처리 조건을 알아보기 위해 온도에 따른 물질의 무게변화를 측정하는 열중량 분석(thermogravimetric analyzer, TA-Instruments SDT-2960)을 실시하였다. air분위기에서 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 온도를 높이며 분석하였다. 합성한 물질의 입자 크기와 표면 상태 및 구조를 관찰하기 위하여 주사현미경(scanning electron microscope, Hitachi S-2500C)분석과 투과전자현미경(transmission electron microscope)분석을 실시하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위하여 얻어진 최종 활물질로

슬러리를 제조하였다. Super-P carbon black을 도전제로 사용하였고, PVdF (Polyvinylidene Fluoride)를 NMP (N-methylpyrrolidinone)에 녹여 바인더로 사용하였다. 또한 점도조절을 위해 적정량의 NMP를 첨가하였다. 10%의 PVdF를 사용하였으며 슬러리의 비율은 80:10:10으로 하였다.

전지는 CR2032 형태의 coin-cell로 half cell을 제조하였으며, 상대 전극으로는 리튬 금속을 Cu mesh에 접합시킨 것을 사용하였다. 전해질은 1.15 M의 LiPF_6 염이 용해된 EC:EMC (3:7 v/v)를 사용하였다.

Half cell의 사이클 특성, 초기 충·방전 용량 그리고 충·방전 효율 등을 측정하기 위해 Maccor사의 Series 4000 (Korea Thermo-tech Co., LTD)를 이용하여 전압 범위는 0.01~2.0 V에서 충전과 방전을 반복하여 수행하였다. 충·방전 특성 실험을 통하여 얻은 결과는 비용량(mAh/g)과 전압(V)의 그래프로 나타내었다. 전지를 완전히 방전시킨 후 $10^6\text{--}0.01\text{ Hz}$ 의 주파수 범위 내에서 임피던스를 측정하였다.

3. 실험 결과

고상법으로 물질의 양을 달리하여 합성한 $\text{SnO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 합성물질의 TGA 그래프를 Figure 1에 나타내었다. SnO_2 와 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 몰비를 1:1, 1:2, 1:3으로 변화시키면서 측정하였으며, 세 개의 시료 모두에서 비슷한 무게변화가 있었다. 세 물질 모두 약 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 무게변화가 나타났으며 약 10% 정도 무게변화가 있었다[6]. 이러한 무게 감소는 시료에 함유된 수분 및 용매가 증발되면서 발생한다.

약 $350\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ 사이에서 무게변화가 한 번 더 일어난다. 이 부분은 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로부터 SnO_2 가 형성되는 구간이다. SnO_2 가 형성되는 동안 생성되는 물이나 Cl_2 가 날아가면서 무게감소가 일어난 것이다[8]. 마지막으로 $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ 사이에서 무게변화가 일어난다. 이 부분에서는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 형성 및 스피넬 구조의 결정이 이루어지는 구간이다[6].

따라서 $800\text{ }^\circ\text{C}$, $850\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 로 각각 열처리를 하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

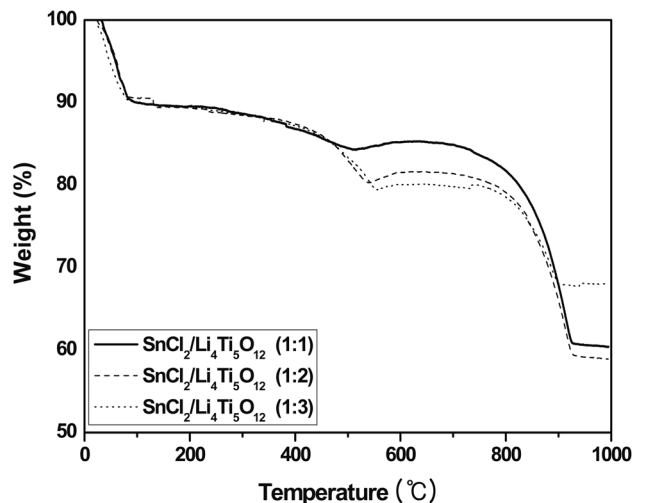


Figure 1. TGA curves of $\text{SnO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite.

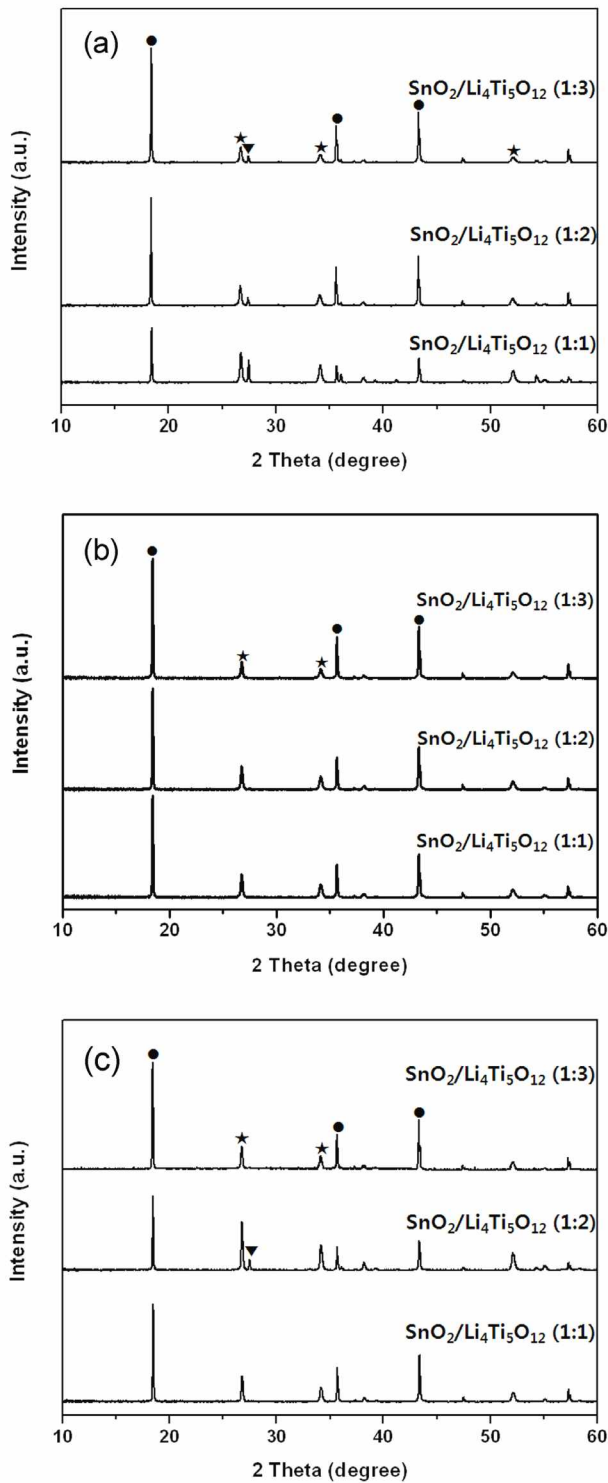


Figure 2. XRD pattern of SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ with heat treatment at (a) 800 °C, (b) 850 °C, and (c) 900 °C (★:SnO₂, ▼:Rutile TiO₂, ●:Li₄Ti₅O₁₂).

의 결정들의 차이를 확인하고자 하였으며 물질의 XRD 그래프를 Figure 2에 나타내었다. 열처리 전 Li₄Ti₅O₁₂의 전구체 물질인 Li₂CO₃, 아나타제 TiO₂ 피크만이 관찰이 되었으며 SnCl₂의 피크는 관찰되지 않았다. 이는 SnCl₂의 상이 무정형이기 때문에 관측이 되지 않았다고 할 수 있다[9]. 열처리 후에는

JCPDS 041-1445와 일치하는 정방정계의 SnO₂를 확인할 수 있었고, JCPDS 49-0207과 일치하는 스피넬구조의 Li₄Ti₅O₁₂를 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 800 °C와 900 °C에서는 미량의 루타일 TiO₂ 피크(2θ = 27.4°)도 관찰되었다.

800 °C, 850 °C에서 열처리를 할 경우 합성된 물질의 색은 백색이었다. 하지만 900 °C에서 열처리를 한 물질의 경우 밝은 파란색이었다. 이는 합성된 Li₄Ti₅O₁₂에 리튬이 부족해서 나타나는 특성이다[10]. 열처리 시에 리튬소스가 손실되어 실제 실험에서는 이론양보다 약간 더 넣어준다. 그럼에도 불구하고 900 °C에서 열처리를 했을 때 밝은 파란색으로 변하였다.

Li₄Ti₅O₁₂의 격자 상수 a는 8.359 Å로 입방정계 구조를 하고 있다. Ohzuku의 논문[11]에 따르면 Li/Ti의 비율이 4/5일 때 구조는 정방정계(a = 8.367 Å)이다. Li의 논문[12]에서는 a가 8.368이었고, Colbow의 논문[13]에서 a는 8.367이었다. 본 실험에서 구한 값이 조금 작지만 매우 비슷한 수치를 나타내었다. SnO₂의 격자상수는 a = 4.738, b = 4.738, c = 3.187로 정방정계 구조를 하고 있다. 루타일 TiO₂의 격자상수는 a = 4.593, b = 4.593, c = 2.958로 정방정계 구조임을 알 수 있다. 900 °C에서 열처리 한 시료의 SnO₂ 피크가 가장 크지만 Li₄Ti₅O₁₂가 제대로 합성되지 않았다. 따라서 전기화학적 데이터는 Li₄Ti₅O₁₂와 SnO₂ 모두 잘 합성된 850 °C의 시료로 실험하였다.

SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ 물질의 표면을 관찰하기 위해 SEM 분석을 실시하였으며 Figure 3에 수록하였다. Figure 3(a)는 전구체들을 열처리하기 전의 사진이며, Figure 3(b)는 시료를 열처리 후의 사진이다. SnO₂와 Li₄Ti₅O₁₂의 몰비 변화에 따라 SEM 분석 결과가 크게 다르지 않으므로 850 °C에서 열처리한 시료만 나타내었다.

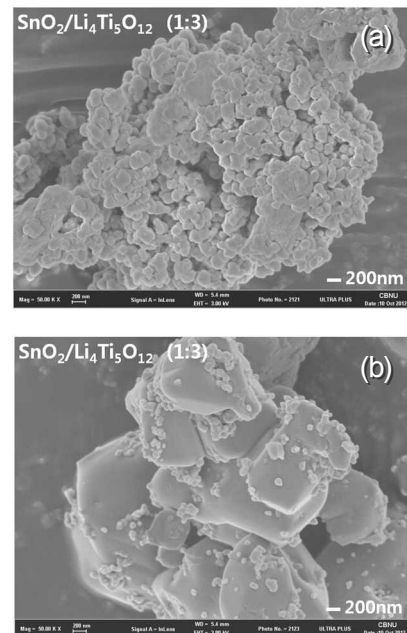


Figure 3. SEM images of SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ (mole ratio = 1:3), (a) before heat treatment and (b) after heat treatment at 850 °C.

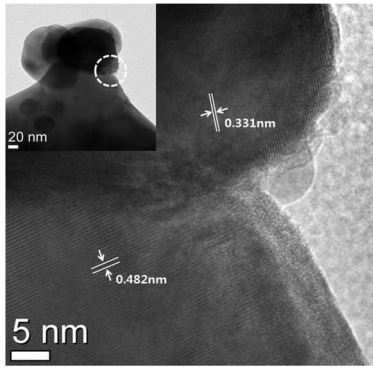


Figure 4. TEM images of SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂.

열처리 전 사진을 보면 알갱이들이 뭉쳐 있는 것을 알 수 있으며, Li₄Ti₅O₁₂와 SnO₂의 전구체의 모습이다. 열처리 후 약 1 μm의 큰 입자에 약 100 nm의 작은 입자가 붙어있는 형상을 하고 있는 것을 확인할 수 있다. 여기서 큰 입자는 Li₄Ti₅O₁₂이고 작은 입자는 SnO₂로, 형성된 Li₄Ti₅O₁₂에 SnO₂가 붙어있는 것이라 판단된다. SnO₂와 Li₄Ti₅O₁₂의 몰 비를 1:1, 1:2, 1:3으로 변화시켜도 입자의 크기가 변하는 경향은 비슷하였으므로, 여기에 1:1과 1:2의 사진은 수록하지 않았다.

SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ 물질의 관찰을 좀 더 세밀하게 하기 위해 TEM분석을 실시하였으며 Figure 4에 수록하였다. HR-TEM을 사용하면 격자간격까지 분석할 수 있으며 격자간격을 측정하면 물질의 종류를 분석할 수 있다. TEM분석 결과 큰 입자의 격자간격은 0.482 nm, 작은 입자의 격자간격은 0.331 nm임을 확인할 수 있었다. Li₄Ti₅O₁₂의 격자간격은 0.48 nm[14], SnO₂의 격자간격은 0.33 nm[15]로 이론값과 비교했을 때 큰 입자가 Li₄Ti₅O₁₂이고 작은 입자가 SnO₂라 할 수 있다. 또한 EDX분석 결과를 Figure 5 및 Table 1에 나타내었는데 이를 통해서도 작은 입자 부근에서는 Sn의 비율이 높고 큰 입자 부근에서는 Ti비율이 높은 것을 알 수 있다. 따라서 시료는 Li₄Ti₅O₁₂에 SnO₂가 붙어있는 형상을 하고 있다고 할 수 있다.

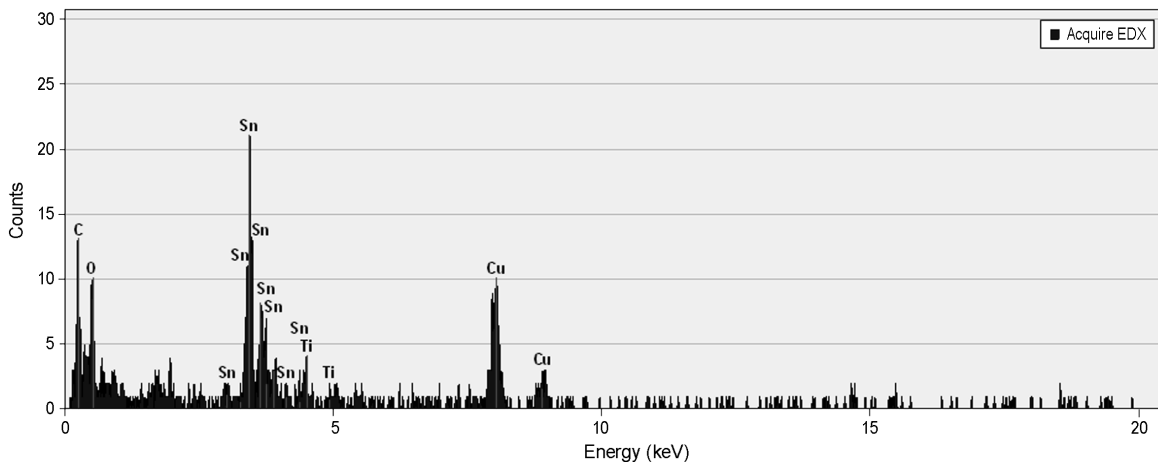


Figure 5. EDX of SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ for SnO₂ particle.

Table 1. Summary of EDX of SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ for SnO₂ particle

Element	Wight (%)	Atomic (%)
O	24.74	69.46
Ti	3.68	3.45
Sn	71.58	27.09
Total	100.00	100.00

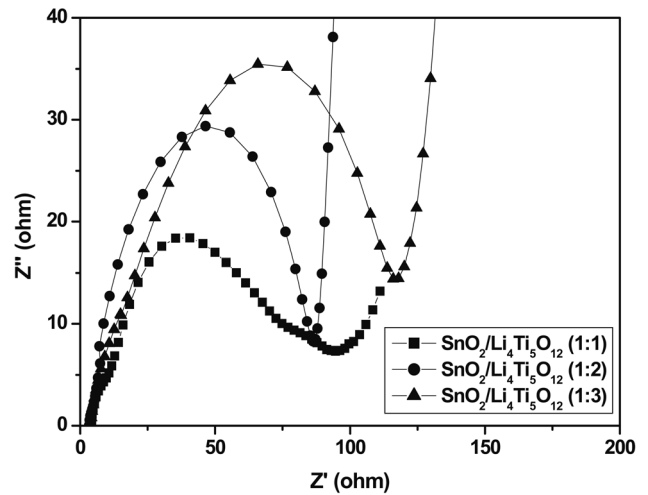


Figure 6. Nyquist plots for the impedance spectra of SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ after discharge.

Figure 6에 SnCl₂/Li₄Ti₅O₁₂의 AC 임피던스 분석 결과를 나타내었다. 합성한 물질은 음극이지만 반쪽 셀로 제작하였으므로 임피던스 측정은 셀을 완전 방전상태에서 측정하였다. 각각의 곡선은 높은 주파수와 중간 주파수에서 반원이 관측되었고 낮은 주파수에서는 비스듬한 직선을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 가장 높은 주파수에서 나오는 임피던스는 R_s로 전해질에 의한 영향이 가장 크다. 하지만 SnCl₂/Li₄Ti₅O₁₂에서는 이것으로 인한 반원을 찾아보기는 힘들다.

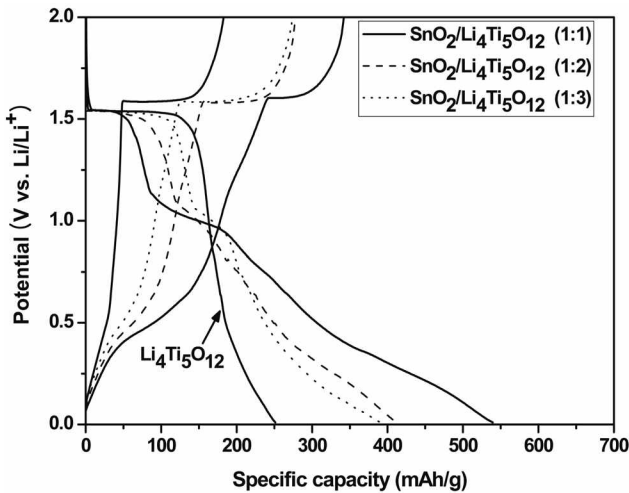
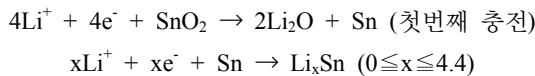


Figure 7. Charge-discharge curve of the first cycle of SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ and pure Li₄Ti₅O₁₂.

반원은 전기화학적 반응에 의한 저항과 전극의 double layer capacity에 의한 것이다. 그래프에서 SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ (1:1)의 저항이 가장 작고, Li₄Ti₅O₁₂의 몰 비가 증가함에 따라 저항이 커지는 것을 확인할 수 있다. Li₄Ti₅O₁₂의 양이 증가함에 따라 저항이 커지는 이유는 Li₄Ti₅O₁₂의 전기전도도가 좋지 못하기 때문이다. 저주파수에서 나오는 비스듬한 직선은 Warburg 임피던스로 리튬이온의 확산 때문인 것으로 알려져 있다[2].

Figure 7에 0.01~2.0 V에서 충·방전한 Li₄Ti₅O₁₂ 및 SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂의 용량 대 전압 그래프를 나타내었다. 반쪽 셀로 제작하였으므로 방전상태는 리튬이 삽입되는 반응이다. 방전곡선에서 평탄구간은 0.8~1.0 V에서 나타나는데 이는 SnO₂에 기인한 것이다. 주석기반의 물질의 충·방전 반응 메커니즘은 다음과 같다[16,17].



주석기반 물질이 처음 방전할 때 Li₂O를 형성하며, 0.8~1.0 V의 평탄구간은 이 때문에 나타나는 것이다[1]. 또한 Li₂O를 형성하면서 비가역적 용량이 발생한다. 하지만 이 후 사이클부터는 형성하지 않기 때문에 비가역용량은 초기 사이클에서만 존재하며, 생성된 Li₂O는 Sn의 부피변화를 완화시켜주는 완충매트릭스로 작용한다. 방전곡선과 충전곡선 각각 0.6 V, 1.52 V에서 평탄구간이 나타나는데 이는 스피넬 Li₄Ti₅O₁₂의 특성으로 Ti⁴⁺/Ti³⁺로 바뀌면서 나타나는 현상이다[6]. 두 물질이 혼합되어 있는 상태이기 때문에 시료의 충·방전 곡선에서 각각의 특징에 의한 평탄구간이 모두 나타났다.

초기 방전용량은 SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂의 비율이 1:1, 1:2, 1:3일 경우에 각각 539 mAh/g, 412 mAh/g, 390 mAh/g으로 기존 Li₄Ti₅O₁₂의 용량보다 훨씬 높다. 세 시료를 비교했을 때 Li₄Ti₅O₁₂의 양이 늘어날수록 용량이 줄어들었다. 이는 SnO₂의 몰 비가 줄어들어 리튬 저장 공간이 줄어들었기 때문이다.

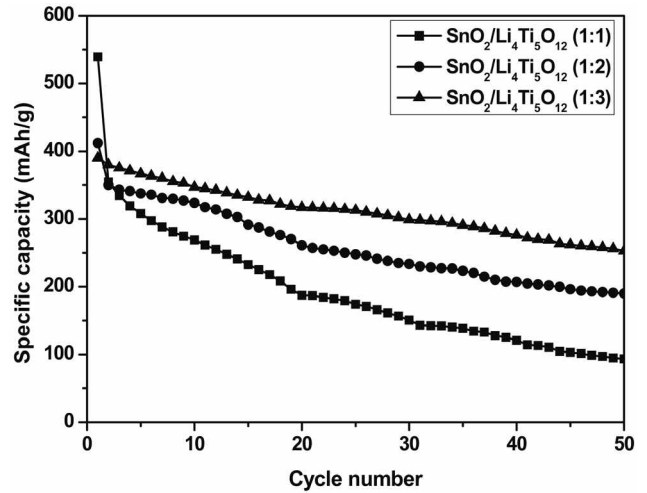


Figure 8. Cycle performance of SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂.

합성한 시료를 가지고 0.01~2.0 V에서 0.1 C로 50번 충·방전 하여 얻은 수명특성 결과를 Figure 8에 나타내었다. 초기 용량은 SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ (1:1)이 가장 높았지만 그 후 유지가 되지 않고 용량이 급속도로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Li₄Ti₅O₁₂의 몰비가 증가할수록 수명특성이 개선되었다. 각각 용량유지율이 17.2%, 46.1%, 64.8%로 SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ (1:1)의 경우 용량유지가 거의 되지 않는 것을 알 수 있다. Li₄Ti₅O₁₂는 스피넬구조로 리튬이 삽입 및 탈리할 때 부피변화가 거의 없어 수명특성이 매우 뛰어난 물질이며, 이러한 Li₄Ti₅O₁₂가 더 첨가됨에 따라 혼합물의 수명특성은 더욱 개선되었다.

4. 결론

본 연구는 고상법을 이용하여 SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂의 화합물을 만들어 SnO₂의 수명특성 및 Li₄Ti₅O₁₂의 낮은 용량을 개선하고자 하였다. 물질을 합성할 때 열처리 온도에 따라 Li₄Ti₅O₁₂ 결정이 잘 형성되지 않음을 XRD를 통해 알 수 있었으며 가장 적절한 열처리 온도는 850 °C임을 알 수 있었다. SEM분석으로 큰 입자에 작은 입자가 붙어있는 모양이라는 것을 확인할 수 있었는데 TEM분석으로 각 입자의 격자간격을 구해본 결과 큰 입자인 Li₄Ti₅O₁₂에 작은 입자인 SnO₂가 고루 분포하고 있는 것을 확인하였다.

초기용량은 SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ (1:1)인 시료가 가장 높았지만 용량유지율 면에서는 SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ (1:3)인 시료가 가장 좋았다. SnO₂는 용량이 높기 때문에 Li₄Ti₅O₁₂의 낮은 용량을 보완할 수 있었으며, Li₄Ti₅O₁₂는 수명특성이 뛰어나기 때문에 SnO₂의 수명특성을 향상시킬 수 있었다. 따라서 만들어진 SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ (1:3)은 전체적으로 수명특성이 좋고 용량이 향상된 물질이라 할 수 있다.

감사

본 논문은 2013년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원과, 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의 산

업기술혁신사업(과제번호, 10049609, 10 Ah 탑재 1,500 mAh/g 급 비탄소계 리튬이온전지 음극소재 개발)의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Hao, Y., Lai, Q., Chen, Y., Lu, J., and Ji, X., "In Situ Deposition Method Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - SnO_2 Composite Materials for Lithium Ion Batteries," *J. Alloy. Compd.*, **162**, 404-409 (2008).
- Huang, J., and Jiang, Z., "The Preparation and Characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Carbon Nano-tubes for Lithium Ion Battery," *Electrochim. Acta*, **53**, 7756-7759 (2008).
- Yin, Y., Li, S., Fan, Z., Ding, X., and Yang, S., "Synthesis of Novel Anode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C with PAN as Carbon Source and its Electrochemical Performance," *Mater. Chem. Phys.*, **130**, 186-190 (2011).
- Li, X., Qu, M., Hual, Y., and Yu, Z., "Preparation and Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Carbon/Carbon Nano-tubes for Lithium Ion Battery," *Electrochim. Acta*, **55**, 2978-2982 (2010).
- Jhan, Y., Lin, C., and Duh, J., "Preparation and Characterization of Ruthenium Doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material for the Enhancement of Rate Capability and Cyclic Stability," *Mater. Lett.*, **65**, 2502-2505 (2011).
- Sivashanmugam, A., Gopukumar, S., Thirunakaran, F., Nithya, C., and Prema, S., "Novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Sn Nano-composites as Anode Material for Lithium Ion Batteries," *Mater. Res. Bull.*, **46**, 492-500 (2011).
- Zhang, H., Song, H., Chen, X., Zhou, J., and Zhang, H., "Preparation and Electrochemical Performance of SnO_2 @Carbon Nanotube Core-shell Structure Composites as Anode Material for Lithium-ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **59**, 160-167 (2012).
- Zhao, Y., Dong, G., Duan, L., Qiao, J., Zhang, D., Wang, L., and Qui, Y., "Impact of Sn Precursors on Solution-processed Amorphous Zinc-tin Oxide Films and their Transistors," *RSC Adv.*, **2**, 5307-5313 (2012).
- Lassali, T., Boodts, J., and Bulhões, L., "Effect of Sn-precursor on the Morphology and Composition of $\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{O}_2$ Oxide Films Prepared by Sol-gel Process," *J. Non-cryst. Solids*, **273**, 129-134 (2000).
- Yuan, T., Cai, R., Wang, K., Ran, R., Liu, S., and Shao, Z., "Combustion Synthesis of High-performance $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for Secondary Li-ion Battery," *Ceram. Int.*, **35**, 1757-1768 (2009).
- Ohzuku, T., Ueda, A., and Yamamoto, N., "Zero-strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431-1435 (1995).
- Shen, C., Zhang, X., Zhou, Y., and Li, H., "Preparation and Characterization of Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by Sol-gel Method," *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 437-441 (2002).
- Colbow, K. M., Dahn, J. R., and Haering, R. R., "Structure and Electrochemistry of the Spinel Oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$," *J. Power Sources*, **26**, 397-402 (1989).
- Shen, L., Yuan, C., Luo, H., Zhang, X., Xu, K., and Xia, Y., "Facile Synthesis of Hierarchically Porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Microspheres for High Rate Lithium Ion Batteries," *J. Mater. Chem.*, **20**, 6998-7004 (2012).
- Zhao, Y., Li, J., Wu, C., and Guan, L., "A General Strategy for Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles Attached on Carbon Nanomaterials," *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 71-75 (2011).
- Courtney, I. A., and Dahn, J. R., "Electrochemical and In-situ X-ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin oxide composites," *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2045-2052 (1997).
- Courtney, I. A., and Dahn, J. R., "Key Factors Controlling the Reversibility of the Reaction of Lithium with SnO_2 and Sn_2BPO_6 Glass," *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2943-2948 (1997).