

TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체의 전기화학적 합성 및 리튬 이온 전지 음극 소재로의 응용

신나현 · 김용태[†] · 최진섭[†]

인하대학교, 화학공학과
(2020년 7월 30일 접수, 2020년 8월 20일 수정, 2020년 8월 21일 채택)

Electrochemical Synthesis of TiO₂ Microcones/CNT Composites as Anode Material for Lithium Ion Batteries

Nahyun Shin, Yong-Tae Kim[†], and Jinsub Choi[†]

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea
(Received July 30, 2020; Revised August 20, 2020; Accepted August 21, 2020)

초 록

본 연구는 리튬이온 이차전지의 음극재로서 TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체를 제조하여 배터리의 성능을 측정하였다. 양극산화법을 통해 리튬이온이 저장될 수 있는 넓은 표면적의 나노조각으로 구성된 TiO₂ 마이크로콘 구조를 제조하였다. 이어서 polarization과 전기 영동법을 통해 CNT를 증착하였다. TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체 전극은 전기전도도와 리튬이온 전도도가 향상되어 순수한 TiO₂ 마이크로콘 전극 대비 더 높은 용량과 사이클 안정성을 보였다. 또한 TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체는 최대 20 C의 높은 전류밀도에서도 우수한 수명특성과 속도유지율을 보였다.

Abstract

The performance of TiO₂ microcones/CNT composites as an anode material for lithium ion batteries was investigated. TiO₂ microcones/CNT composites were prepared by the polarization followed by electrophoretic deposition approaches on anodic TiO₂ microcones, which were composed of individual nanofragments resulting in a large surface area where lithium ion can be stored. Compared to pristine TiO₂ microcones, TiO₂ microcones/CNT composite electrodes showed higher areal capacity with a stable cyclability due to an enhanced electrical and lithium ion conductivity. Furthermore, TiO₂ microcones/CNT composite electrodes exhibited good cycle life characteristics and excellent rate retention under a high current density of up to 20 C.

Keywords: TiO₂ microcones, CNT, Anodization, Electrophoretic deposition, Lithium ion batteries

1. 서 론

화석연료의 고갈 및 환경오염의 가속화 문제가 대두됨에 따라 지속 가능한 에너지원과 전기화학적 에너지 저장 연구에 대한 관심이 높아지고 있다. 반복적인 리튬 이온의 이동을 통해 충·방전이 가능한 리튬 이온 이차 전지는 Ni-Cd 또는 납축전지 등의 기존 전지 대비 높은 에너지 밀도로 인해 다양한 소형 전자기기 이외에도 전기자동차(EV), 에너지 저장 시스템(ESS) 등 대형 전력원으로 사용 범위가 점차 확대되고 있다. 리튬 이온 전지의 에너지 밀도는 매년 약 5 Wh kg⁻¹씩 증가하여 현재 약 160 Wh kg⁻¹ 수준에 이르렀으나 전기자동차 등 고에

너지 밀도(500~700 Wh kg⁻¹)를 요구하는 분야에 쓰이기 위해서는 새로운 전극소재의 개발이 필요한 실정이다[1].

현재 상용화 된 리튬 이온 전지의 음극소재인 흑연은 층상구조에 intercalation 메커니즘을 통해 리튬 이온을 저장하며, 리튬 이온의 삽입 및 탈리 과정 동안 결정구조의 변화가 작아 지속적이고 반복적인 산화환원 반응을 가능하게 함으로써 리튬 이온 전지가 높은 수명 특성을 가질 수 있는 기반을 제공한다. 하지만 흑연은 이론 용량이 372 mAh g⁻¹으로 낮을 뿐 아니라 고속 충전 시 표면에 리튬 이온이 석출돼 배터리 전체의 성능과 안정성을 낮추기 때문에 EV 등의 분야로 응용에 제한이 있다[2-4]. 따라서 흑연계 재료 이외에도 실리콘이나 주석 등의 금속성 소재는 물론 금속산화물 소재에 관한 음극 특성 연구가 최근 주목을 받고 있다. 특히 TiO₂는 친환경적 전극 소재일 뿐 아니라, 높은 방전 전압(1.5~1.7 V vs. Li/Li⁺)을 갖고 있어 셀 전압은 낮지만, 전해질의 분해가 일어나지 않고 빠른 충·방전 시 표면에 리튬 삽입과 탈리에 따른 부피변화가 작고 dendrite 구조가 형성되지 않기 때문에 안정성이 높고, 사이클 경과에 따른 높은 용량 유지율 및

[†] Corresponding Author: Inha University,
Department of Chemistry and Chemical Engineering, Incheon 22212, Korea
Tel: Y.-T. Kim: +82-32-860-8910; J. Choi: +82-32-860-7476
e-mail: Y.-T. Kim: yongtaekim@inha.ac.kr; J. Choi: jinsub@inha.ac.kr

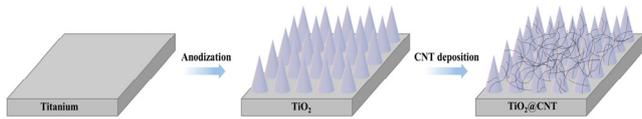


Figure 1. Schematic diagram of the procedure for the production of TiO₂ microcones/CNT composites

낮은 자가방전을 등의 특징을 갖고 있어 기존 음극 소재에 대한 대체 소재로 사용될 수 있다[5-6].

TiO₂ 나노 구조체는 템플릿을 사용하는 화학적 합성법, 염기 수용액을 사용하는 알칼리 수열 합성법, 타이타늄 금속의 양극산화에 의한 전기화학적 합성법 등이 있다. 이 중에서도, 전기화학적 합성법은 양극산화 조건에 따라 나노 튜브 등 다양한 구조 및 크기를 갖는 TiO₂를 간단하게 제작할 수 있을 뿐 아니라 타이타늄 기판을 집전체로 사용하여 binder-free 전극으로 사용할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 본 연구진에서는 선행 연구를 통해 마이크로콘 구조를 갖는 TiO₂를 양극 산화를 통해 제조할 수 있음을 보고하였다. 제조된 마이크로콘 구조의 TiO₂는 아나타제 결정성을 갖고 있으며, 각각의 나노 조각들이 여러 겹 층층이 쌓여 있는 구조를 갖고 있어 표면적이 매우 넓고, 리튬 이온의 이동이 용이하기 때문에 양극산화를 통해 제조된 나노 튜브 구조의 TiO₂ 대비 3배 이상의 높은 용량을 갖는 것을 확인하였다[7].

TiO₂와 탄소 계열 재료의 복합재료 전극에 대한 연구는 TiO₂ 자체가 갖고 있는 낮은 전기전도도(10^{-12} S cm⁻¹)의 향상 효과를 기대할 수 있고, 리튬 이차 전지의 사이클 특성과 고속 충·방전 특성의 향상에 기여할 수 있다는 점 때문에 활발히 연구되고 있다. 다양한 탄소 재료 중 carbon nanotube (CNT)는 우수한 전기전도성 및 전기화학적 안정성, 열전도성으로 인해 에너지 저장 장치 개발을 위한 소재로 주목받고 있다[8-9]. Liu 등은 Water-assisted hydrolysis 방법을 이용하여 CNT 네트워크에 아나타제 결정성을 갖는 TiO₂ 나노 입자가 결합된 형태의 복합체를 제조하였다[10]. 복합체 내의 CNT는 전기전도도 및 리튬 이온의 확산 속도를 증가하는데 기여하였고, 그 결과 0.1 A g⁻¹의 전류속도에서 185 mAh g⁻¹의 용량을 가지며, 특히 10 A g⁻¹ (60 C)의 높은 전류 속도에서도 92 mAh g⁻¹의 용량을 나타내는 것을 확인하였다.

이에 본 연구에서는 양극산화로 제조된 TiO₂ 마이크로콘 구조 위에 전기 영동법을 통해 CNT를 증착하여 TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체를 제조하였으며, 복합체의 형상과 결정상 등을 확인하기 위해 SEM, XRD, Raman 분석을 하였고, 리튬 이온 전지의 음극재로 적용하여 전기화학적 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체 제조 방법

Figure 1은 타이타늄 기판으로부터 양극산화를 통해 TiO₂ 마이크로콘 구조를 제조 후 전기 영동 방법을 거쳐 TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체를 제조하는 공정의 개요도를 보여준다. 양극산화를 통한 TiO₂ 마이크로콘 구조를 만들기 위해 타이타늄 포일(0.127 mm, 99.7%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 포일 표면의 불순물을 제거하기 위해 초음파 세척기를 통해 아세톤, 에틸알코올, 증류수에서 각각 10 min간 세척을 한 뒤 건조하였다. 양극산화는 2전극 시스템을 사용하여 진행하였으며, 타이타늄 포일을 작업전극으로 백금 망상 상대전극으로 사용하였다. Power supply (N8761A, Agilent Technologies)을 이용하여 60 V 정전압 조건에서 60 min 동안 200 rpm의 속도로 교반 시키며

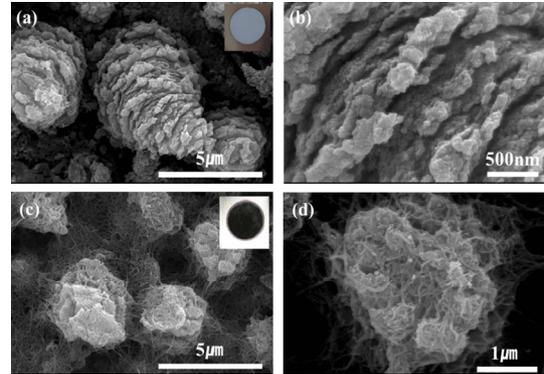


Figure 2. SEM images of (a) pristine TiO₂ microcones, (b) enlarged view of (a), (c) TiO₂ microcones/CNT composites, (d) enlarged view of (c). Insets are photograph images of pristine TiO₂ microcones and TiO₂ microcones/CNT composites.

양극산화를 진행하였다. 이 때 사용된 전해질은 1 M H₃PO₄ 수용액에 0.5 wt%의 HF를 첨가하여 사용하였다.

타이타늄 기판의 양극산화에 의해 만들어진 TiO₂ 마이크로콘 구조의 표면 전도성을 향상시키기 위하여 0.5 M Na₂SO₄ 수용액에서 10 min 동안 교반 없이 -1.4 V (vs. Ag/AgCl)의 일정한 전압을 인가하여 polarization을 진행하였다. 이어서 CNT 0.05 g을 100 mL의 증류수에 넣고 초음파 분산기를 통해 90 min 동안 CNT를 증류수에 분산시킨 후 준비된 TiO₂ 마이크로콘 위에 power supply (Keithley 2400)을 이용하여 60 V의 정전압으로 10 min 동안 전기 영동법을 통해 증착하였다. 제조된 TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체는 Field emission scanning electron microscope (FE-SEM, S-4300SE, Hitachi)을 통해 표면 구조 및 크기를 관찰하였고, X-ray diffraction (XRD, D/max-RB, Rigaku)과 Raman spectra (HORIBA, LabRAM Revolution)을 통해 결정성 및 표면 분석을 진행하였다.

2.2. 전기화학적 성능 평가

전기화학적 성능을 평가하기 위하여 TiO₂ 마이크로콘 및 TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체를 음극 활물질로 사용하여 코인 타입의 CR2032 셀을 이용한 전지를 제조하였다. 모든 과정은 리튬 금속과 공기 중 수분과의 반응으로 인한 발화 위험성을 고려하여 아르곤 가스로 채워진 비활성 분위기의 글러브 박스 내에서 진행하였다. 상대전극으로는 리튬 금속을 사용하였으며 glass fiber (GF/B, Whatman)을 분리막으로 사용하였다. 전해질로는 1 M LiPF₆ 염이 용해된 EC (ethylene carbonate)와 DEC (diethyl carbonate)가 각각 1 : 1의 부피비로 구성되어 있는 혼합액을 사용하였다. Cyclic voltammetry (CV)는 potentiostat/galvanostat (PGSTAT302N, AutoLab) 장치를 사용하여 0.01~3 V의 범위에서 0.1 mV s⁻¹의 주사 속도로 측정하였다. 또한 CV와 동일한 전압 범위에서 배터리 사이클 시스템(WBCS3000, WonATech)을 사용하여 정전류를 인가함으로써 전극의 충·방전 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 양극산화법을 사용하여 제조한 TiO₂와 전기 영동법을 이용해 CNT를 증착한 TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체의 SEM 이미지를 각각 보여준다. 양극산화를 통해 제조된 TiO₂의 경우 약 5 μm 크기의 큰 모양의 구조체가 기판에 수직으로 형성된 것을 확인할 수 있

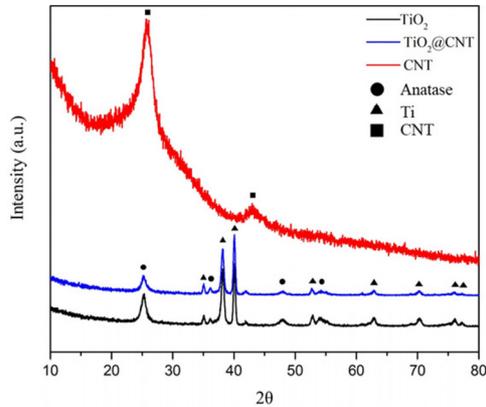


Figure 3. XRD patterns of pristine TiO₂ microcones (black line), TiO₂ microcones/CNT composites (blue line), and pure CNT (red line).

다[Figure 2(a)]. 또한 TiO₂ 마이크로콘 구조체는 각각의 작은 나노 조각이 겹겹이 쌓여서 이루어져 있는 것을 확인할 수 있는데[Figure 2(b)], 이는 넓은 표면적을 제공하여 리튬 이온 전지의 충·방전 과정에서 더 많은 리튬 이온을 저장할 수 있는 공간을 제공하여 높은 용량을 나타내게 된다. Figure 2(c)에 보이는 것과 같이, polarization과 전기영동법을 통해 CNT가 전체적으로 균일하게 증착된 것을 확인할 수 있으며, 각각의 TiO₂ 마이크로콘 구조 전체에 CNT가 균일한 네트워크 구조를 형성하고 있음을 알 수 있다[Figure 2(d)]. 또한 CNT 증착 후, 샘플 표면의 색이 밝은 회색에서 검은색으로 변하는 것을 통해 CNT가 표면에 전체적으로 균일하게 증착되었음을 확인할 수 있다[inset of Figure 2(a),(c)].

Figure 3은 TiO₂ 마이크로콘, TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체 및 CNT의 XRD 분석 결과를 보여준다. TiO₂ 마이크로콘의 XRD 피크는 TiO₂ 아나타제(JCPDS no. 01-71-1166) 및 기판으로부터 기인한 타이타늄 피크와 일치한다. 이는 일반적으로 양극산화를 통해서 비정질의 산화막이 형성되는 것과 달리, 높은 인가 전압 하에서 localized dielectric breakdown 및 joule heating effect에 의해 유발된 기계적 응력으로 인해 결정화가 이루어졌기 때문이다[11]. CNT 증착 후에도, TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체의 XRD 피크는 TiO₂ 마이크로콘 피크와 일치하는데, 이는 CNT 증착에 따른 결정성의 변화가 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 또한 CNT의 피크가 마이크로콘/CNT 복합체에서 발견되지 않는데, 이는 CNT의 (002) 피크가 아나타제 TiO₂의 (101) 피크와 겹치기 때문이다[12].

Figure 4는 탄소 존재를 확인하기 위한 CNT와 TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체의 Raman spectroscopy 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 확인할 수 있듯이, CNT가 포함된 물질의 경우 공통적으로 1343과 1576 cm⁻¹에 피크가 나타나는데, 이는 6각형 구조의 탄소원자들이 서로 마주보는 원자와 반대 방향으로 진동하는 A_{1g} 진동모드에 의한 D-band와 격자 내 인접한 탄소 원자들이 서로 반대방향으로 진동하는 E_{2g} 모드로 흑연계 물질에서 공통으로 나타나는 G-band로 각각 정의할 수 있다[13]. 대칭성 때문에 완벽한 격자구조에서는 D-band 라만 산란이 관찰되지 않으므로 그래핀의 결함 유무를 확인할 수 있다. TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체의 I_D/I_G 값은 약 1.424로 CNT(1.073)보다 큰 값을 갖는데 이는 CNT와 TiO₂가 접촉하고 있는 표면에 결함을 형성하는 강한 원자가 존재한다는 것을 의미한다.

리튬 이온 전지의 음극재로서 TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체의 전기화학적 성능을 TiO₂ 마이크로콘 구조와 비교 평가하였다. Figure 5는

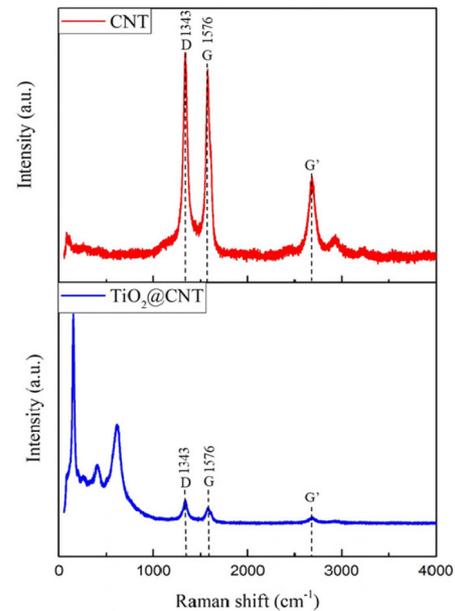


Figure 4. Raman spectra of pure CNT and TiO₂ microcones/CNT composites.

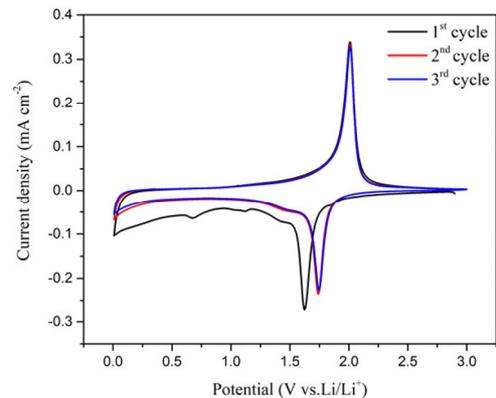


Figure 5. Cyclic voltammetry curves of TiO₂ microcones/CNT composites at a scan rate of 0.1 mV s⁻¹ in the range of 0.01~3 V.

TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체의 CV 곡선으로 0.01~3V 범위에서 0.1 mV s⁻¹ 스캔속도로 초기 3사이클을 측정하였다. 첫 번째 사이클에서는 0.6, 1.2 그리고 1.73 V에서 환원 피크가 나타나며, 산화 피크는 2.0 V에서 나타난다. 0.6와 1.2 V 피크는 첫 번째 사이클에서만 나타나는데 이는 전해질의 환원에 의한 비가역성 및 solid electrolyte interface (SEI) 형성에 의해 생기는 피크이다. 두 번째와 세 번째 사이클에서는 1.73 V에서 환원 피크가 나타나며 2.0 V에서 산화 피크가 나타나는데 이는 아나타제 결정구조의 TiO₂에 리튬이온의 삽입과 탈리에 의해 나타나는 피크이다[14-16]. 두 번째와 세 번째 CV 곡선은 거의 일치하는데 이로부터 TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체가 높은 안정성과 가역성을 갖고 있다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 첫 번째 사이클에 비해 두 번째 사이클의 경우 환원 전류값이 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 리튬이온의 삽입과 탈리 반응의 비가역성 때문이며, 첫 방전 용량 대비 두 번째 방전 용량이 크게 감소하는 원인이 된다.

Figure 6(a)에 TiO₂ 마이크로콘 및 TiO₂ 마이크로콘/CNT 복합체의 충·방전 곡선을 용량(mAh cm⁻²)과 전압(V)의 그래프로 나타냈다. 그

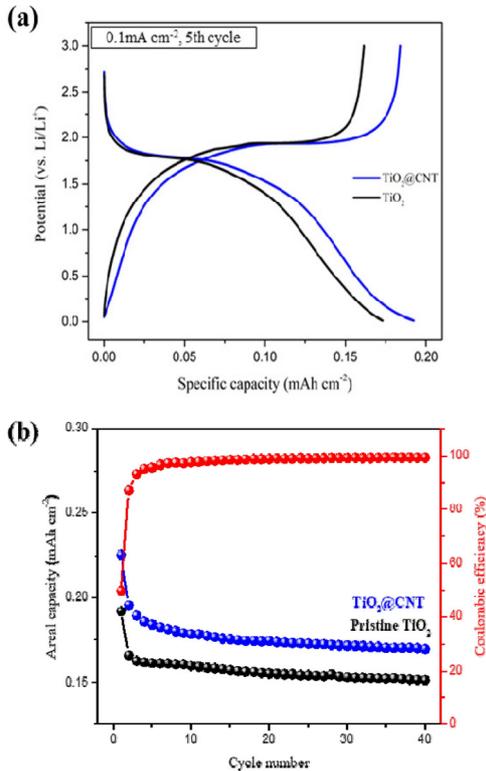


Figure 6. (a) Charge-discharge profiles and (b) cycling performance of TiO_2 microcones and TiO_2 microcones/CNT composites.

래프를 보면 1.78 V 부근에서 방전 plateau가 보이고 1.95 V 부근에서 충전 plateau가 관찰되는데 이는 CV 곡선과 일치하는 결과를 보여준다. 두 전극이 비슷한 충·방전 곡선을 갖고 있는 것으로 보아 CNT가 TiO_2 에 전기화학적 반응으로 영향을 주지 않은 것을 확인할 수 있다 [17]. TiO_2 마이크로콘/CNT 복합체의 방전용량은 $0.193 \text{ mAh cm}^{-2}$ 으로 순수한 TiO_2 마이크로콘 구조($0.162 \text{ mAh cm}^{-2}$)와 비교하였을 때 더 높은 용량 특성을 나타냈다. Figure 6(b)는 TiO_2 마이크로콘/CNT 복합체의 사이클 특성을 보여주고 있다. 두 전극 모두 초기의 비가역 용량이 발현된 이후에는 매우 안정적인 사이클 특성을 보여주지만, 5번째 용량과 40번째 사이클 방전용량을 비교하였을 때, TiO_2 마이크로콘/CNT 복합체 전극이 76.0%, 순수한 TiO_2 마이크로콘 전극 71.9%로, TiO_2 마이크로콘/CNT 복합체 전극이 보다 더 높은 용량 및 좋은 용량 유지율을 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한 coulombic efficiency는 88%에서 점점 증가하여 20번째 사이클 이후로는 99% 이상의 값을 유지했다. 이 결과는 CNT가 전극의 전체적인 용량 및 안정성을 향상시키는데 도움을 주어 높은 coulombic efficiency를 갖는 안정적인 사이클을 가능하게 한다는 것을 의미한다.

Figure 7은 각각의 c-rate에 따른 수명 특성을 나타낸 것으로, 전류 속도를 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 15, 20 C로 변경시킨 다음 용량보존율을 확인하기 위하여 처음 속도인 0.1 C로 다시 측정된 실험 결과이다. 초기의 10 사이클은 전지의 안정화를 위해 0.1 C로, 그 이후에는 10 사이클 간격으로 속도를 증가시켰다. 실험 결과 TiO_2 마이크로콘/CNT 복합체 전극은 매우 높은 충·방전 속도에서도 뛰어난 수명 특성을 갖는 것을 알 수 있으며, 초기속도인 0.1C로 돌아왔을 때 방전용량이 $0.149 \text{ mAh cm}^{-2}$ 으로 초기 방전용량 대비 98.7%로 회복되었다.

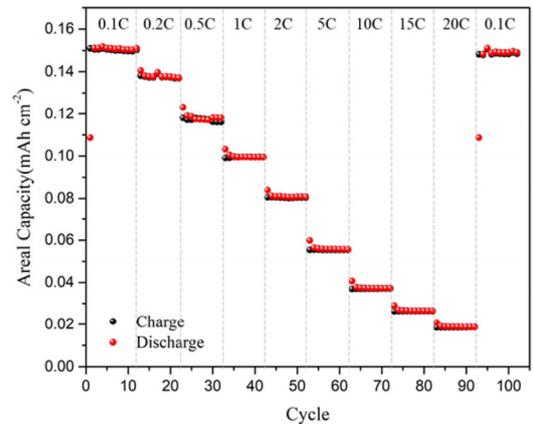


Figure 7. Rate capability of TiO_2 microcones/CNT composites at different rates.

4. 결 론

본 연구에서는 양극산화를 통해 제조된 TiO_2 마이크로콘 구조 위에 전기 영동법을 통해 CNT를 증착하여 TiO_2 마이크로콘/CNT 복합체를 제조하여 리튬 이온 이차 전지의 음극 재료로서 전기화학적 성능을 순수한 TiO_2 마이크로콘 구조와 비교 평가하였다. 제조된 복합체의 SEM 분석을 통해 CNT가 TiO_2 마이크로콘 위에 균일하게 네트워크 구조를 갖고 전기 영동법을 통해 증착되었음을 확인하였다. 또한 XRD와 Raman 분석을 통해 아나타제 결정 구조를 갖는 TiO_2 와 CNT가 단단히 결합하였음을 확인하였다. 제조된 전극을 리튬 이온 전지의 음극으로 사용하였을 때, TiO_2 마이크로콘/CNT 복합체 전극이 CNT를 통한 전자 전도도 및 리튬 이온 전도도의 향상을 통해 순수한 TiO_2 마이크로콘 전극 대비 더 높은 방전용량 및 뛰어난 사이클 안정성을 갖는 것을 관찰하였으며, 우수한 고율 특성을 갖는 것을 확인하였다.

감 사

이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2020R111A1A101064020).

References

- C.-X. Zu and H. Li, Thermodynamic analysis on energy densities of batteries, *J. Energy Environ. Sci.*, **4**, 2614-2624 (2011).
- R. R. Chianelli, Microscopic studies of transition metal chalcogenides, *J. Cryst. Growth*, **34**, 239-244 (1976).
- T. D. Tran, J. H. Feikert, X. Song, and K. Kinoshita, Commercial carbonaceous materials as lithium intercalation anodes, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3297-3302 (1995).
- M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novák, Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.*, **10**, 725-763 (1998).
- G. F. Ortiz, I. Hanzu, T. Djenizian, P. Lavela, J. L. Tirado, and P. Knauth, Alternative li-Ion battery electrode based on self-organized titania nanotubes, *Chem. Mater.*, **21**, 63-67 (2009).
- G.-N. Zhu, Y.-G. Wang, and Y.-Y. Xia, Ti-based compounds as anode materials for li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6652-6667 (2012).

7. O. Rhee, G. Lee, and J. Choi, Highly ordered TiO₂ microcones with high rate performance for enhanced lithium-ion storage, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 14558-14563 (2016).
8. J.-P. Yen, C.-C. Chang, Y.-R. Lin, S.-T. Shen, and J.-L. Hong, Sputtered copper coating on silicon/graphite composite anode for lithium ion batteries, *J. Alloy. Compd.*, **598**, 184-190 (2014).
9. M. L. Terranova, S. Orlanducci, E. Tamburri, V. Guglielmotti, and M. Rossi, Si/C hybrid nanostructures for Li-ion anodes: An overview, *J. Power Sources*, **246**, 167-177 (2014).
10. J. Liu, H. Feng, J. Jiang, D. Qian, J. Li, S. Peng, and Y. Liu, Anatase-TiO₂/CNTs nanocomposite as a superior high-rate anode material for lithium-ion batteries, *J. Alloy. Compd.*, **603**, 144-148 (2014).
11. Z. Su, L. Zhang, F. Jiang, and M. Hong, Formation of crystalline TiO₂ by anodic oxidation of titanium, *Prog. Nat. Sci.*, **23**, 294-301 (2013)
12. A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpeux, F. Béguin, and S. Bonnamy, Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂ nanocomposites, *Carbon*, **42**, 1147-1151 (2004).
13. A. C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.*, **143**, 47-57 (2007).
14. P. Kubiak, T. Fröschl, N. Hüsing, U. Hörmann, U. Kaiser, R. Schiller, C.K. Weiss, K. Landfester, and M. Wohlfahrt-Mehrens, TiO₂ anatase nanoparticle networks: Synthesis, structure, and electrochemical performance, *Small*, **7**, 1690-1696 (2011).
15. Y. X. Wang, J. Xie, G. S. Cao, T. J. Zhu, and X. B. Zhao, Electrochemical performance of TiO₂/carbon nanotubes nanocomposite prepared by an *in situ* route for li-ion batteries, *J. Mater. Res.*, **27**, 417-423 (2012).
16. P. Zhang, J. Qiu, Z. Zheng, G. Liu, M. Ling, W. Martens, H. Wang, H. Zhao, and S. Zhang, Free-standing and bendable carbon nanotubes/TiO₂ nanofibres composite electrodes for flexible lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, **104**, 41-47 (2013).
17. X. Li, M. Qu, Y. Huai, and Z. Yu, Preparation and electrochemical performance of Li₄Ti₅O₁₂/carbon/carbon nano-tubes for lithium ion battery, *Electrochim. Acta*, **55**, 2978-2982 (2010).

Authors

Nahyun Shin; B.Sc., Graduate Student, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea; 22201547 @inha.edu

Yong-Tae Kim; Ph.D., Post Doc., Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea; yongtaekim@inha.ac.kr

Jinsub Choi; Ph.D., Prof., Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea; jinsub@inha.ac.kr