

마이크로파로 합성한 주석산화물의 전기화학적 특성

김원태 · 이의경 · 조병원* · 이종기* · 니병기†

충북대학교 화학공학부
361-763 충북 청주시 흥덕구 개신동 12
*KIST 이차전지연구센터
136-791 서울 성북구 하월곡동 39-1
(2008년 7월 8일 접수, 2008년 8월 2일 채택)

Electrochemical Characterization of Tin Oxide Prepared by Microwave Heating

Won-Tae Kim, Eu-Kyung Lee, Byung-Won Cho*, Joong Kee Lee* and Byung-Ki Na†

School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 12 Gaesin-dong, Heungduk-gu, Cheongju 361-763, Korea
*Battery Research Center, KIST, 39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea
(Received 8 July 2008; accepted 2 August 2008)

요 약

마이크로파를 이용하여 주석산화물을 제조한 후에 리튬이온전지의 음극활물질로 사용하였다. 시료들은 마이크로파를 이용하여 가열한 후에 산소분위기에서 300, 500, 700 °C로 3시간 열처리하였다. 마이크로파로 제조한 주석산화물의 전기화학적 특성과 가역용량을 고찰하였다. 500 °C로 가열한 주석산화물이 300 °C와 700 °C로 가열한 시료보다 높은 가역용량을 나타내었다. 마이크로파 가열과 전기로 가열을 비교한 결과 마이크로파 가열이 높은 가역용량을 나타내었다. 마이크로파 가열과 500 °C 가열한 주석산화물의 경우에 초기 방전용량이 1,500 mAh/g으로 나타났다.

Abstract – Tin oxide was prepared by microwave heating for anode material of lithium ion battery. The samples were heated at 300, 500 and 700 °C for 3h under flowing oxygen after microwave heating. The effect of microwave heating on the electrochemical performance of the manufactured tin oxide and the reversible capacity performance were investigated. Tin oxide heated at 500 °C showed higher capacity than those at 300 °C and 700 °C under microwave heating condition. Comparing microwave and furnace heating, microwave heating condition showed higher capacity. The discharge capacity after microwave heating and 500 °C heating showed 1,500 mAh/g.

Key words: SnO, Microwave Heating, Anode Material, Lithium Ion Battery

1. 서 론

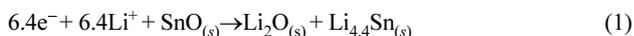
리튬이온 이차전지에서는 흑연을 음극으로 사용하고 있으나, 흑연의 에너지용량은 그리 크지 않으며, 가격이 매우 비싸다. 따라서 최근에는 흑연보다 저장용량이 큰 음극물질을 개발하는 데에 많은 노력을 기울이고 있다. 그러한 음극물질 중에는 카본파이버[1], 카본나노튜브[2], 주석산화물[3], 실리콘산화물[4] 등이 있다.

SnO의 결정구조는 주석, 산소, 그리고 주석 층의 덩어리인 분리된 구조물로 이루어져 있다. 흑연계 소재는 층간 탈/삽입 반응을 통해 리튬 이온이 저장/제거될 수 있는 소재이지만, 주석과 실리콘은 합금화 반응을 통해 리튬을 저장할 수 있는 소재라 할 수 있다. 주석과 실리콘은 흑연계 소재에 비해 리튬과 반응할 수 있는 양이 상당히 큰 특징을 가지고 있다.

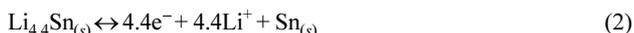
리튬 이온 전지의 충/방전은 2단계로 갖는다. 그 반응식은 다음

과 같다.

초기 충전 단계 반응



충방전 사이클 반응



첫 번째 충전하는 동안 Li 이온과 SnO의 반응은 식 (1)과 같으며 비가역적 반응이다. (1)의 반응에서 주석 산화물은 환원이 되면서 산소와 리튬이 결합하여 Li₂O를 형성한다. 여기에 사용된 리튬은 비가역적으로 반응하므로 결과적으로 전지의 가역용량을 감소시키는 역할을 한다. (2)의 반응에서 리튬 양이온들은 형성된 Li_{4.4}Sn 합금과 주석의 사이에서 가역적인 반응을 하게 된다. 이경우에 리튬과 주석의 합금은 가역반응이 진행되면서 부피가 팽창과 수축을 반복하므로 미세하게 부쉬지는 분말화가 진행되어 전지의 용량감소가 일어나게 된다. 또한 첫 번째 반응에서 반응물로 SnO₂가 사

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

용될 경우 SnO가 사용될 때보다 Li 이온의 소모가 2배 증가하여 용량감소의 원인이 된다. 하지만, 음극에서 Li₂O는 Li 이온이 심하게 삽입되거나 추출될 때 구조가 허물어지는 것을 막아주는 안정성을 제공해 주고 있다. Li₂O가 매트릭스에 골고루 분산되어 있다면 사이클링 수행능력은 증가될 것이다. 또한 P나 Mn을 치환하였을 경우 비가역용량이 약 50% 까지 줄어든다는 보고도 있다 [5].

Li_{4.4}Sn₆은 가역적인 반응을 일으키며 전자를 만들어 전지에서 실제적으로 사용되는 물질이다. 생성된 SnO는 열을 잘 흡수하는 성질이 있기 때문에 분말 상태에서 마이크로파를 조사하게 되면 수 초 내에 급격하게 온도가 올라가는 성질을 가지고 있다. 따라서 마이크로파의 가열방법을 이용하여 SnO에 SiO₂를 혼합한 물질을 제조하는 실험도 보고되고 있다. SnO만으로 전극을 제조할 경우 연속적인 Li의 합금화와 비합금화의 과정이 진행되면서 Li₂Sn₅, LiSn, Li₇Sn₃, Li₅Sn₂, Li₁₃Sn₅, Li₇Sn₂, Li₂₂Sn₃가 연속적으로 생기게 되는데 이를 통한 부피변화로 인하여 큰 응력이 발생하게 된다[6]. 또한 이들 합금들은 이온성이 커서 취성이 크므로[7], 응력에 의하여 활물질이 전극으로부터 떨어져 나가거나 내부구조가 무너지면서 전기적인 접촉이 저하되어 전극특성이 나빠진다[8]. 본 연구에서 사용한 분석 방법은 X-ray 회절분석과 SEM이며, SnO로 음극활물질을 제작한 후 충-방전 테스트를 통하여 전기화학적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

주석산화물을 제조하기 위하여 1,000 ml 비이커에 SnCl₂·2H₂O 4.605 g과 증류수 300 ml를 혼합하여 0.06 M 용액을 만든다[9]. 0.06 M 용액이 들어있는 비이커에 마그네틱 바를 넣어 회전시키는 상태에서 HCl을 피펫을 이용하여 첨가하면서 pH=1.0이 되도록 한다. 그 다음에 NH₄OH를 넣어서 pH=9.5가 되도록 조절한다. 일반 가정에서 사용하는 2.54 GHz의 파장과 640 W의 전력을 가진 전자 레인을 이용하여 가열을 한다. 실험과정을 Fig. 1에 수록하였다.

마이크로파로 가열하여 용액이 완전히 증발한 후에 3분간 더 가열해 준다. 얻어진 생성물은 증류수로 충분히 세척하면서 진공여과 시켜준다. 여과 시킨 생성물을 건조기에서 하루 동안 건조 시킨다. 그리고 산소 분위기에서 300, 500, 700 °C로 약 3시간 정도 열처리를 실시한다.

각각의 방법으로 제조된 물질을 전극으로 한 버튼형 전지를 제작하여 정전류법으로 전기화학적 실험을 수행하였다. 전지 제조는 Dry room에서 이루어 졌으며 극판제작 조성은 음극활물질:도전재:결합제=91:5:4이며, 상대전극은 리튬 금속을 사용하였으며, 전해질은 1M LiPF₆를 사용하였고, 전해액은 EC: EMC:DMC=1:1:1로 혼합하여 사용하였으며, 전극과 전극사이의 분리막은 PP 재질의 celgard 2400을 사용하였다. 초기의 개회로 전압에서 충전을 진행하고, 이후의 충전과 방전은 0~3.0 V 구간에서 반복 실험하였으며, 세 번째 사이클까지는 안정된 리튬의 탈-삽입을 위해 C/10 rate로 이후 사이클에서는 C/3 rate로 하여 충-방전 실험을 하였다.

제조된 전지의 충-방전 특성 즉, 전지의 사이클 특성, 초기 충-방전 용량 그리고 충-방전 효율 등을 조사하기 위하여 Won A Tech의 WBC 3000 충-방전기에 실험용 전지를 연결하여 충-방전 실험을 실시하였다. 충-방전 실험은 정전류법(Galvanostatic method)을 사용하였고, 6시간의 정지시간을 부여하여 전기화학적 평형에 이르게

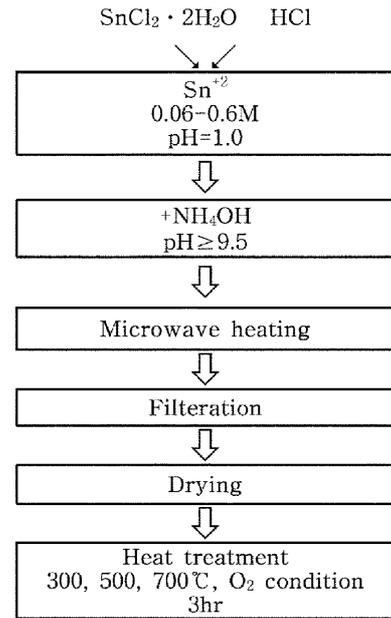


Fig. 1. Experimental procedure for using microwave heating method.

하였다. 이때 C-rate를 C/10으로 3회, C/3으로 35회 이상 실시하여 특성을 알아보았다. C-rate는 용량을 1시간 만에 모두 방출할 때 흐르는 전류로 정의되며, C/10과 C/3이란 각각 10시간, 3시간동안 방전하여야 자가 용량을 다 소진할 수 있도록 전류를 흘려주는 것이다. 실험에 사용한 모든 시료의 용량은 750mAh/g으로 하여 C-rate를 설정하여 실험을 실시하였다. 이러한 충-방전 특성 실험을 통하여 얻은 결과는 시간대 전압의 곡선으로 이는 전지 특성을 나타내는 중요한 요소이며 전지의 용량을 나타내는 mAh/g의 단위로 환산하여 비용량(mAh/g) 대 전압(V)의 그래프로 도시하였다.

리튬 이차 전지에 사용되는 전극 활물질의 경우, 전극 반응이 화학적 확산에 의존하므로 전극의 반응이 반응 속도로 적으로 빠르지 못하므로 정전류 충-방전 시험법을 사용하여서는 충분한 반응의 종료를 기대할 수 없으며, 또한 적은 양의 전류를 인가하므로 얻어지는 충-방전 곡선에 대해서도 전극의 전이 구간 등을 세밀하게 나타낼 수 없는 단점이 있다. 따라서 그 대안으로 CV(Cyclic Voltammetry)가 사용되었다[10, 11].

제조된 전극의 가역성을 판별하고 반응의 종류를 알아보기 위해 CV 특성 실험을 하였다. 특히 전지 반응 시 주석산화물 전극과 전해질 계면에서 일어나는 전해질 분해 반응으로 인한 반응 생성물인 부동태 피막의 형성을 관찰하기 위하여 사용하였으며, 이를 통하여 개량한 주석산화물 전극과 그렇지 않은 전극의 일반적인 반응 특성을 비교하고자 하였다. 이 실험은 전극과 전해액의 계면에 주기적인 전압을 가하여 이때 발생하는 전류를 관찰하는 전기화학 실험의 일종으로 이때 관찰된 전류를 분석함으로써 전극 계면에서 발생하는 전기화학 반응의 열역학적 그리고 반응 속도론적 관계를 조사할 수 있다. WBC 3000에 cell을 연결하여 scan rate를 0.1 mV로 하였고, cut-off voltage를 0.0~2.0 V로 하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

SnCl₂·2H₂O를 증류수에 용해시키면서 HCl(혹은 HNO₃)을 첨가

할 경우에, pH=1에 가까워질수록 용액의 색은 점점 맑아지기 시작한다. 여기에 NH₄OH로 pH≥9.5로 조정하면 용액은 흰색으로 변하게 되며 침전물 생성과 동시 점점 탁해진다. 이렇게 제조된 혼합물에 마이크로파를 가하게 되면 수 초 내에 용액이 끓기 시작하는데 20 분 정도 후에는 용액의 색이 검게 변하고 용매가 약간 남아있게 된다.

마이크로파 조사가 30분쯤 되면 용매가 모두 증발되고 바닥에 생성물이 석출된다. 용매가 전부 증발하고 고체 물질만 남았을 때부터 상당량의 유독한 흰 가스가 방출된다. 석출된 물질의 색은 진한 회색과 부분적으로 흰색을 띠고 있다. 이 생성물은 대부분 큰 덩어리로 존재하며 일부분만 분말형태이다. 덩어리는 표면이 거칠고 매우 딱딱하다.

전극을 만드는 공정에서 검은색의 고체 생성물은 400 mesh 체로 쳐서 모두 분말로 만든다. 버튼형 전지를 제작하는 공정 중에 실험을 통해 만들어진 고체 생성물을 이용하여 음극을 제작하기 위해 전도체와 결합제를 적정 비율로 섞어 교반 후 10 μm의 구리막 위에 약 250 μm 두께로 코팅을 한다. 이것을 건조기에 넣어 약 30~40분 동안 건조시킨다.

이렇게 제작된 음극은 시간이 지나면서 구리막이 청색으로 부식되는 현상이 관찰되었는데, 이것은 산성용액이 산소 존재 시에 산소의 환원전위가 1.23 V로 증가하기 때문에 이 전위값 보다 낮은 구리는 부식이 일어나게 되는 것이다. HCl을 사용했을 경우 충분한 여과 과정을 거치지 않으면, 잔존하는 Cl⁻에 의해 집전체 역할을 하는 구리막에 부식을 초래하게 된다. 산성성분이 잔존하여 구리판이 부식되는 것을 방지하기 위하여 산소분위기에서 열처리를 수행하였다.

HCl의 Cl⁻은 높은 온도에서 열처리 하지 않으면 잘 제거되지 않기 때문에 Cl⁻ 보다 분해가 잘 되는 HNO₃를 사용하여 비교하여 보았다. 그리고 열처리된 충분한 세척과정을 거쳤다. 방법은 역시 마이크로파를 이용하였으며 용매가 모두 증발한 상태에서 약 3분 정도 더 가열을 했을 때 생성물이 붉게 변하는 것을 관찰 할 수 있었다.

또한 HCl을 이용했을 때는 생성물이 대체적으로 검은색을 띄지만 HNO₃를 이용했을 때는 거의 흰색에 가까웠다. 물성도 매우 틀린 것을 알 수 있는데 HCl을 이용했을 때에는 큰 입자를 형성하는 부분이 많으며 매우 딱딱하였다. 큰 입자의 생성 시에는 육안으로 확인할 수 있을 정도로 입자 내에 많은 공극이 존재하였다. 하지만 HNO₃를 이용했을 때는 큰 입자는 없었고 분말 상태로 존재하는 부분이 많고 매우 부드러웠다.

Fig. 2는 마이크로파 가열로 제조된 주석산화물의 X-선 회절 패턴이다. 마이크로파로 가열후 SnO의 구조를 가진 물질을 제조할 수 있었다[12]. 하지만 마이크로파만으로 가열할 경우에 잔존하는 Cl 성분 때문에 구리판이 부식되어서 음극이 손상을 입기 때문에 산소 분위기에서 열처리를 수행하였다. 300, 500, 700 °C로 산소 분위기에서 열처리를 한 XRD 회절 패턴을 살펴보면 SnO가 산화되어서 SnO₂의 구조로 변형이 일어나게 된다는 것을 알 수 있으며, 온도가 증가 될수록 입자의 크기가 커졌다. 열처리된 상태는 더 결정화가 진행된 전형적인 주석산화물의 구조인 cassiterite 형태와 흡사한데 이것은 산소조건에서 Sn²⁺가 Sn⁴⁺로 환원됐음을 알 수 있다 [13]. 입도를 분석한 결과 이때 입자의 크기는 12.7 μm이며, 비표면적은 51.1 m²/g으로 나타났다.

Fig. 3은 마이크로파 가열 방법으로 제조된 주석산화물을 산소 조건에서 각각 300, 500, 700 °C로 3시간 열처리 했을 때의 SEM

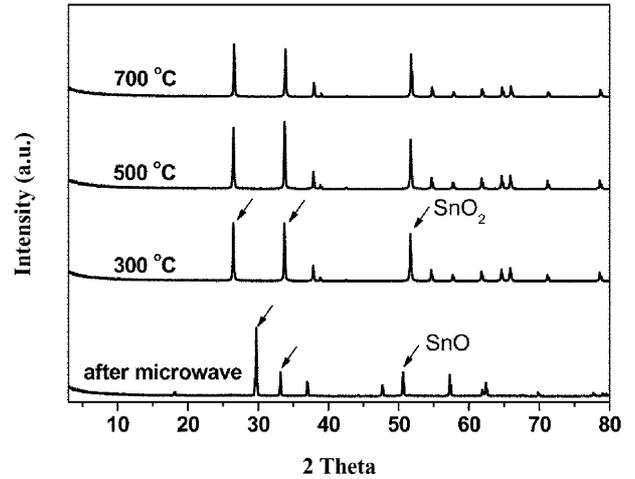


Fig. 2. The XRD patterns of tin oxide prepared by microwave heating method.

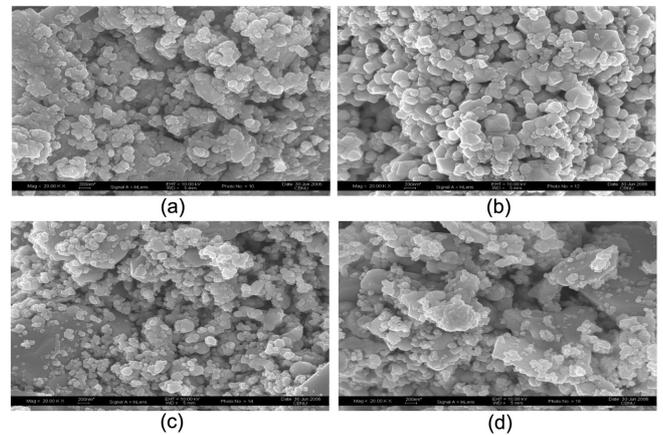


Fig. 3. SEM of Tin oxide subjected to microwave (using HCl) (a) non-thermal process, (b) 300 °C, (c) 500 °C, (d) 700 °C.

사진이며, 온도가 증가할수록 입자크기가 증가하는 것을 알 수 있는데, 이것은 주석산화물이 온도 증가에 의해서 소결이 발생하기 때문으로 판단된다.

HCl로 pH를 조절하고 마이크로파 가열을 하여 제조한 주석산화물을 산소 분위기에서 300, 500, 700 °C로 3시간 동안 열처리한 물질을 전극으로한 버튼형 전지를 제작하여 정전류법으로 전기화학적 실험을 실시하였다. 초기의 개회로 전압에서 충전을 진행하고, 이후의 충전과 방전은 0~3.0 V 구간에서 반복 실험하였으며, 세 번째 사이클까지는 안정된 리튬의 탈-삽입을 위해 C/10 rate로 이후 사이클에서는 C/3 rate로 하여 충방전 실험을 하였다. 이 실험의 결과를 Table 1에 나타내었다. 마이크로파 가열로 제조된 주석산화물의 첫 번째 충-방전 과정에서의 방전용량은 300, 500, 700 °C로 열처리할 경우에 각각 1,250, 1,500, 1,150 mAh/g으로 나타났으며, 두

Table 1. Discharge capacities and capacity decrement for tin oxide-based cells with HCl

Heating temperature	300 °C	500 °C	700 °C
1st discharge capacity(mAh/g)	1,250	1,500	1,150
2nd discharge capacity(mAh/g)	720	900	580
Capacity decrement(%)	57.6	40.0	49.6

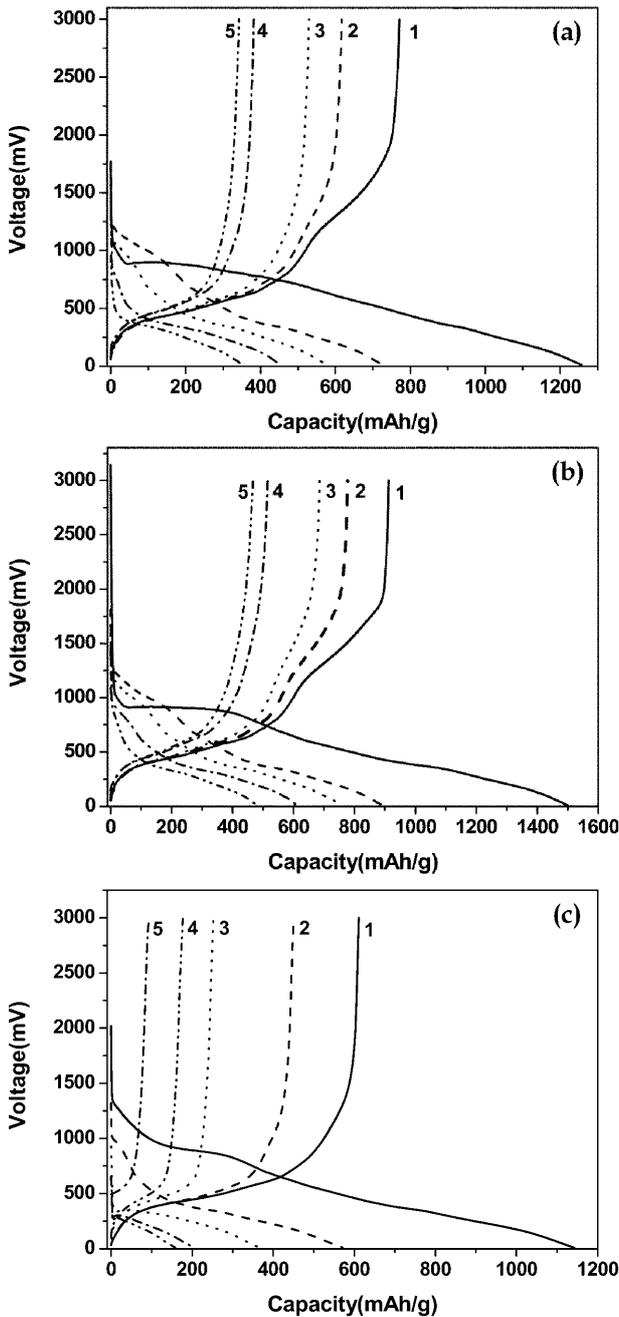


Fig. 4. The potential vs. discharge capacity plot of tin oxide with heat treatment at (a) 300 °C, (b) 500 °C and (c) 700 °C for 3 h under flowing oxygen, after microwave heating.

번째 충·방전 과정 후에 비가역 반응에 의한 용량 감소는 57.6%, 40.0%, 49.6%로 나타났다. 이러한 주석 전극에서 비가역 용량은 주로 주석산화물 안에서 리튬의 비가역적인 산화반응 때문이다.

Fig. 4는 각각의 열처리 온도에 따라 제조된 주석산화물을 다섯 번째 사이클까지의 충·방전 곡선을 측정하여 용량을 비교하였다. 두 번째 이후의 충·방전 과정이 일어날 때 용량은 지속적으로 감소가 일어나는데 이때 마이크로파 가열로 제조한 주석산화물은 22.2% 정도 감소하며, 용량 감소의 이유는 충·방전이 일어나면서 주석산화물의 부피가 팽창과 수축을 반복하여 분말화되기 때문으로 판단된다.

Fig. 5는 산화·환원 과정이 진행되는 동안 각각의 주석산화물 전 화학공학 제46권 제6호 2008년 12월

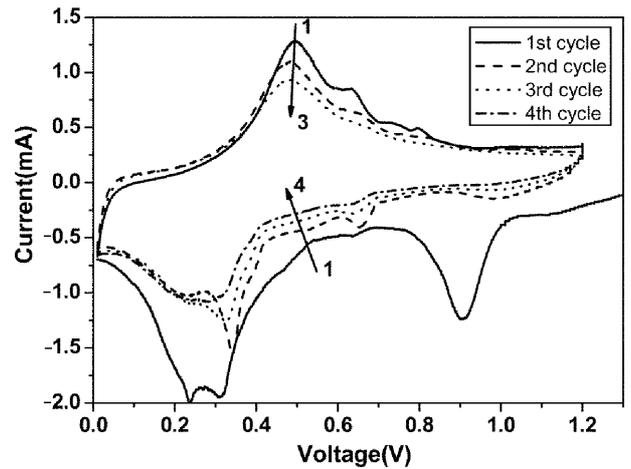


Fig. 5. Cyclic voltammogram of the SnO₂ manufacturing microwave heating with HCl.

극의 전기화학적 특성을 CV로 측정하여 작성한 순환 전류 전위 곡선을 나타내었다. 마이크로파 가열을 한 후 열처리 전의 주석산화물을 전극으로 한 전지의 CV를 측정한 것으로 충전 전압 상한은 1.2 V로 하였다. 여기서 두 가지 반응을 확인할 수 있는데, 첫 번째 환원 반응은 전위가 감소할 때 나타나는 것으로 충전현상으로써 리튬 이온이 활물질로 들어오므로 전지도 들어온다. 두 번째로 산화 반응은 전위가 증가할 때 나타나는 것으로 방전현상으로써 리튬 이온이 활물질에서 빠져나가므로 전지도 빠져나간다. 여기서 나타나는 peak들은 전극의 활물질과 반응하여 생기는데 이 peak를 지나면 전극 주위의 반응물이 결핍되어 전류가 감소하게 된다[14]. 1 M LiPF₆가 들어있는 EC:EMC:DMC(=1:1:1 in v/v) 전해질을 사용하였고 이때 전위 주사 속도는 0.02 mV/sec로 하고 5회 동안 사이클링 시킨 결과로 대략적인 방전용량 및 충·방전 사이클 특성을 예측할 수 있다. 첫 번째 환원 반응 시 약 0.22 V에서 최대 반응이 일어났으며 산화 반응 시 약 0.5 V에서 최대 반응이 있었으며 비가역 용량이 매우 크게 나타났다.

두 번째 사이클부터는 환원 peak이 작아지는 것을 볼 수 있으며 이것은 주석산화물과 리튬과의 합금화 반응으로 생각되어진다. 또한, CV 곡선내의 표면적은 용량과 관련이 있는데 용량이 크다는

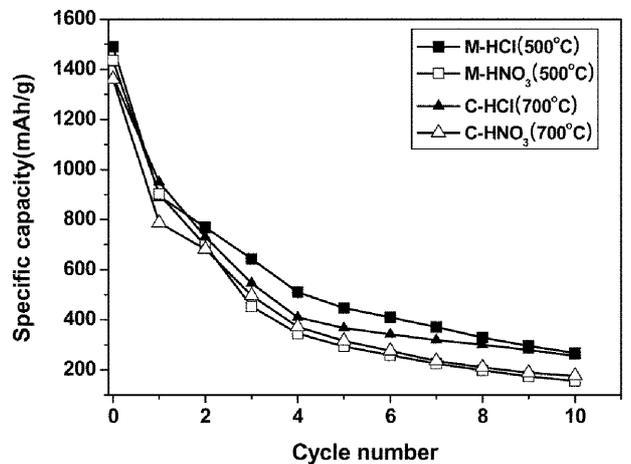


Fig. 6. Cyclic behavior of various tin oxide (M: microwave heating, C: conventional furnace heating).

것을 확인할 수 있다. 그리고 약 0.9V에서 나타난 환원 peak는 SEI(Solid electrolyte interface)로 추정되며 부반응이 적어 안정성이 좀 더 우수하다는 것을 알 수 있었다. 리튬과 주석이 합금을 이루면서 리튬이 삽입할 수 있는 구간은 0.8 V 이하에서 관찰되었다.

Fig. 6은 각각의 조건에서 제조된 전극 중에서 좋은 성향을 보이는 것만 나타낸 것이다. 여기서 M은 마이크로파로 가열한 시료이며, C는 전기로를 사용하여 가열한 시료이다. M-HCl(500 °C)이 초기 방전용량도 가장 크며, 10회 충·방전 후에도 용량이 가장 높았다. 마이크로파 가열로 제조된 주석산화물이 전기로 가열로 제조된 주석산화물보다 전기용량이 더 크게 나타났다. 하지만, 초기 충·방전 후에 발생하는 급격한 용량감소와 사이클이 진행될수록 지속적인 용량감소는 앞으로 연구를 통해 개선되어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구는 현재 상용화되어 널리 쓰이고 있는 리튬 이온 이차 전지용 탄소 음극의 대체 물질 개발을 위해 각각 다른 방법으로 제조된 주석산화물의 전기화학적 특성에 관해 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

마이크로파 가열과 전기로 가열로 제조된 주석산화물을 산소 분위기에서 300, 500, 700 °C로 3시간 동안 열처리를 한 후 전극을 제조하여 전지특성을 실험해 봤을 때 모두 500 °C에서 열처리한 주석산화물의 특성이 가장 좋았다. 하지만 지속적인 용량 감소에 대한 개선이 필요하다.

마이크로파 가열을 하고 500 °C로 3시간 열처리한 음극의 경우 초기 방전용량이 1,500 mAh/g으로 나타났으며, 그 이후에는 지속적으로 용량 감소가 일어나고 있다. 이러한 용량감소를 줄이기 위한 연구를 계속적으로 수행하고 있다.

감 사

이 논문은 한국에너지자원기술기획평가원의 연구비지원에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Tatsumi, K., Zaghbi, K., Sawada, Y., Abe, H. and Ohsaki, T., "Anode Performance of Vapor-Grown Carbon Fibers in Secondary Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(4), 1090-1096(1995).

2. Jayalakshmi, M., Mohan Rao, M., Venugopal, N. and Kim, K. B., "Hydrothermal Synthesis of SnO₂-V₂O₅ Mixed Oxide and Electrochemical Screening of Carbon Nano-tubes (CNT), V₂O₅, V₂O₅-CNT, and SnO₂-V₂O₅-CNT Electrodes for Supercapacitor Applications," *J. Power Sources*, **166**(2), 578-583(2007).
3. Aboulaich, A., Mouyane, M., Robert, F., Lippens, P.-E., Olivier-Fourcade, J., Willmann P. and Jumas, J.-C., "New Sn-based Composites as Anode Materials for Li-ion Batteries," *J. Power Sources*, **174**(2), 1224-1228(2007).
4. Kim, J. H., Sohn, H. J., Kim, H., Jeong, G. and Choi, W., "Enhanced Cycle Performance of SiO-C Composite Anode for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **170**(2), 456-459(2007).
5. Wan, K., Li, S. F. Y., Gao, Z. and Siow, K. S., "Tin-based Oxide Anode for Lithium-ion Batteries with Low Irreversible Capacity," *J. Power Sources*, **75**, 9-12(1998).
6. Dunlap, R. A., Small, D. A., MacNeil, D. D., Obrovac, M. N. and Dahn, J. R., "A Mössbauer Effect Investigation of the Li-Sn System," *J. Alloy Compd.*, **289**, 135-142(1999).
7. Yang, J., Winter, M. and Besenhard, J. O., "Small Particle Size Multiphase Li-alloy Anodes for Lithium-ion Batteries," *Solid State Ionics*, **90**, 281-287(1996).
8. Brousse, T., Retoux, R., Herterich, U. and Schleich, D. M., "Thin-Film Crystalline SnO₂-lithium Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(1), 1-4(1998).
9. Wu, D. S., Han, C. Y., Wang, S. Y., Wu, N. L. and Rusakova, I. A., "Microwave-assisted Solution Synthesis of SnO Nanocrystallites," *Mater. Lett.*, **53**(3), 155-159(2002).
10. Cho, B. W., Kim, D. H., Lee, H. W. and Na, B. K., "Electrochemical Properties of Gel Polymer Electrolyte Based on poly(acrylonitrile)-poly(ethylene glycol diacrylate) Blend," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(6), 1037-1041(2007).
11. Doh, C. H., Jin, B. S., Lim, J. H. and Moon, S. I., "Electrochemical Characteristics of Lithium Transition-Metal Oxide as an Anode Material in a Lithium Secondary Battery," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(5), 749-755(2002).
12. Krishnakumar, T., Pinna, N., Prasanna Kumari, K., Perumal, K. and Jayaprakash, R., "Microwave-assisted Synthesis and Characterization of Tin Oxide Nanoparticles," *Materials Letters*, **62**, 3437-3440(2008).
13. Wakihara, M., "Recent Developments in Lithium Ion Batteries," *Mat. Sci. Eng. R*, **33**(4), 109-134(2001).
14. Lee, M., Byun, D., Jeon, B. J. and Lee, J. K., "A Study on Effect of Heat Treatment on Electrochemical Characteristics of Silicon-coated Graphite," *Korean J. Mater. Res.*, **15**(1), 66-72(2005).