

## 주석-니켈 나노입자 복합체의 리튬 이차전지 음전극 특성

김광만<sup>†</sup> · 강근영 · 최민규 · 이영기

한국전자통신연구원 융합부품소재부문 전력제어소자팀  
305-700 대전광역시 유성구 가정로 218  
(2011년 1월 25일 접수, 2011년 4월 18일 채택)

## Anode Properties of Sn-Ni Nanoparticle Composites for Rechargeable Lithium Batteries

Kwang Man Kim<sup>†</sup>, Kun-Young Kang, Min Gyu Choi and Young-Gi Lee

Research Team of Power Control Devices, Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI),  
218 Gajung-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-700, Korea  
(Received 25 January 2011; accepted 18 April 2011)

### 요 약

주석과 니켈 나노입자를 함량별로 혼합하여 습식법으로 리튬 이차전지용 복합체 음전극을 제조하고 그 물성과 전기 화학적 특성을 조사하였다. 이 음전극은 초기 방전시 최대  $700 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 우수한 방전용량을 나타내었지만 사이클 특성은 심각한 열화를 보였다. 이것은 나노입자간 단순혼합만으로는 전극판의 기공성과 Ni 성분이 충방전에 따르는 Sn 성분의 팽창/수축에 대한 기계적 완충제 역할이 충분하지 않았기 때문이며, 차후 이를 보완하는 나노구조체 Sn-Ni 음전극의 설계와 시험이 필요하다.

**Abstract** – Nanocomposite anodes for rechargeable lithium battery are prepared by mixing tin and nickel nanoparticles via wet method and their electrochemical properties are examined. The Sn-Ni nanocomposite anode shows a maximum discharge capacity of  $700 \text{ mAh g}^{-1}$  at the first cycle but very poor cycle performance. This means that the electrode porosity and the Ni component formed by the simple mixing of nanoparticles no longer play the role of buffering the volume expansion/contraction of Sn component during charge-discharge. To solve the cycle performance problem, a novel nanostructured Sn-Ni anode should be designed and tested.

Key words: Tin-nickel Composite, Anode Properties, Lithium Secondary Battery

### 1. 서 론

리튬 이차전지용 음전극 소재에 관한 연구가 기존의 흑연계 재료 이외의 소재에 대해서도 활발히 이루어지고 있다. 그 중에서도 특히 주석(tin, Sn)은 이론용량이  $1,000 \text{ mAh g}^{-1}$ 을 넘는 고용량 소재로서 전기화학적 반응을 통해 리튬과 합금/탈합금(alloying/dealloying) 작용을 하는 활성 물질로 알려져 있으며, 니켈(nickel, Ni)은 상대적으로 Sn보다 덜 활성적이어서 Sn의 주위에 분포되어 합금/탈합금 반응 시 일어나는 부피의 팽창/수축을 완화시키는 역할을 한다. 리튬 2차 전지의 음전극 재료로서 Sn 및 Sn 기준 금속 결합체(Sn-based intermetallics)와 복합체에 대한 기초조사[1]가 행해진 이래로 전해석출법에 의한 Sn-Ni 합금의 제조[2], 구조분석, 음전극 제조 및 전극 특성화 연구가 본격적으로 전개되어 현재까지 가장 우수한 전극 특성을 보이고 있다. Sn-Ni 합금을 전해석출법에 의해 박막으로 성장시켜 리튬 2차전지용 음전극 특성을 조사한 결과[3],  $\text{Sn}_{62}\text{Ni}_{38}$  성분의 경우가 70 사이클에서  $650 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 높은 방전용량을 나타내

었다. 또한 구조분석을 통해 이 성분 내에서  $\text{Sn}_4\text{Ni}_3$ 가 가장 중요한 상(phase)로 고려되어 리튬과의 가역반응성, 고용량과 장수명에 특히 기여함을 발견하였고, 기타 조성의 Sn-Ni 합금은 준안정상(metastable phase) 때문에 전극 열화를 초래할 수 있음이 보고[4,5]되었다. 이러한 전해석출 Sn-Ni 합금은 합성방법에 따라 그 모폴로지 및 상이 크게 의존하며, 최적화를 통해 양극재  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 에 대해 전지 제작 후 특성 측정 결과, 최대 방전용량이  $550 \text{ mAh g}^{-1}$ 인 재료를 얻을 수 있었다[6].

마이크로미터 크기의 Sn 및 Ni 입자를 적정비로 혼합하여 볼밀링(ball milling)을 통해 기계적 합금화를 시도하여 얻은 Sn-Ni 합금을 음극재로 적용하여 최고 방전용량  $327 \text{ mAh g}^{-1}$ 을 얻었다[7]. 그러나 이 결과는 전해석출법으로 얻은 경우에 비해 매우 적은 용량이다. 아르곤(Ar) 분위기로 고속 볼밀링하여 나노결정성  $\text{Sn}_4\text{Ni}_3$ 를 얻어 실험한 결과, 사이클 경과시에도 용량의 감소 없이 리튬원자가 Sn 원자의 grain boundary에서 가역적으로 반응함을 알 수 있었다[8]. 이  $\text{Sn}_4\text{Ni}_3$ 를 음전극으로 적용한 리튬 만전지에서 약  $250 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 가역용량을 얻었으며[9], 이  $\text{Sn}_4\text{Ni}_3$  합금과 Cu를 도금한 복합체 전극은 쿨롱효율 99%의 사이클 안정성을 보였다[10]. 또한 화학적 합금

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: kwang@etri.re.kr

법으로서  $\text{SnCl}_2$ 와  $\text{NiCl}_2$ 의 수화물을 혼합하여 무정형 Sn-Ni 합금이나 결정성  $\text{Sn}_2\text{Ni}_3$  합금을 얻을 수 있으며[11], 이 재료를 음전극에 적용하면 300~800 mAh  $\text{g}^{-1}$ 의 용량과 사이클 안정성을 얻을 수 있었다. 최근에는 nanotemplate를 이용하여 3차원으로 질서화된 마크로 기공성 Sn-Ni 합금을 제조하여 최대 방전용량 600 mAh  $\text{g}^{-1}$ 이 얻어짐이 보고되기도 하였다[12,13].

상기의 전해석출 Sn-Ni 합금은 주로 두께 50 mm 이하의 박막형으로 얻어지며, 두께가 그 이상으로 증가하면 전극의 치수안정성이 매우 낮아지는 점 때문에 전극판 크기에 한계가 있다. 따라서 슬러리(slurry)를 만들어 균일하게 코팅하는 습식법과 같이, 거시적으로 치수안정성이 보장되는 나노입자 처리법을 적용할 필요가 있다. 한편 기계적 합금법은 볼밀에 의한 고속교반시 Sn과 Ni 입자의 합금화가 이루어지면서 금속성분의 연성으로 인하여 볼밀 용기 및 볼에 합금성분이 고착되어 다량의 재료손실 및 볼밀 용기의 손상이 발생할 수 있다. 이 때문에 stainless steel 재질의 볼과 볼밀 용기를 사용할 수는 있으나 재료손실 및 용기 손상을 보완하는데 한계가 있으며 또한 제조된 합금입자의 균일성도 보장하기 어려운 경우도 있다.

본 연구에서는 이상과 같은 합금화가 아니라 Sn과 Ni 나노입자가 혼합되어 그 균일성을 유지하면서 각각의 활성 및 비활성(부피의 팽창/수축에 대한 완충 역할)을 발현하는 체계로서 Sn-Ni 나노입자 복합체를 제조하는 습식법을 선택한다. 즉 Sn과 Ni의 나노입자를 사용하여, 각 성분의 함량을 변화시켜 혼합하여 나노복합체 음전극을 제조하고 각 전극의 모폴로지, 결정성 및 전기화학적 특성을 조사하여, 리튬 2차전지의 음극재료로서의 가능성을 알아본다.

## 2. 실험

상업적으로 판매되는 Sn 나노입자(NP-T80, NTbase Co., 겔보기 밀도 0.33  $\text{g cm}^{-3}$ , 탭밀도 0.47  $\text{g cm}^{-3}$ , 비표면적 13~15  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , 평균입경 80 nm)와 Ni 나노입자(NP-N100, NTbase Co., 겔보기 밀도 0.46  $\text{g cm}^{-3}$ , 탭밀도 0.64  $\text{g cm}^{-3}$ , 비표면적 10~15  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , 평균입경 100 nm)를 사용하여 나노복합체 음전극을 제조하였다. 활성 성분인 Sn 나노입자 함량을 기준으로 0, 20, 40, 50, 60, 80, 100 wt.%로 변화시켜가며 Sn과 Ni 나노입자를 혼합한 시료를 준비하였다. 각 시료 및 이에 따른 음전극판은 차례대로 Ni, S2N8, S4N6, S5N5, S6N4, S8N2, Sn으로 명명하였다. 습식법으로 음전극판을 제조하기 위한 방법은 다음과 같다. 우선 슬러리를 만들기 위해 도전재는 카본블랙(Super P, Timcal Graphite & Carbon), 결합재는 poly(vinylidene fluoride) 분말용액(KF#9130, Kureha), 용매는 N-methyl-2-pyrrolidone(Aldrich)을 사용하였으며, Sn-Ni 나노입자:도전재:결합재=85:7:8(중량 기준)의 비율로 혼합한 후 용매를 적당량 첨가하고 mechanical stirrer(최대 교반속도 1,300 rpm)로 균일분산 슬러리가 조성될 때까지 교반하였다. 깨끗한 유리판 위에 두께 10 mm의 동박(Cu foil)을 평평하게 설치하고 그 위에 슬러리를 붓고 doctor blade(gap 350 mm)로 펼친 후 이를 100 °C 오븐에 넣어 건조하여 80~120 mm(동박 두께 포함) 두께의 음전극판을 얻었다. 얻어진 음전극판의 표면 모폴로지를 전자주사현미경(Jeol, JSM 5610)으로 관찰하였으며, 전극 내 입자들의 결정성은 X선 회절기(X'Pert Pro, Philips)로 조사하였다.

음전극판을 2×2  $\text{cm}^2$  크기로 재단한 후 Ni tab으로 초음파 용접하였다. 또한 Ni tab이 부착된 Ni mesh(2×2  $\text{cm}^2$ ) 위에 금속리튬 포일

을 겹친 대전극을 준비하고 filter paper를 격리막으로 사용하여 음전극판을 겹쳐 설치한 후 파우치에 넣고 전해액을 주입한 후 진공밀봉하여 리튬 만전지를 제작하였다. 이 때의 전해액은 1 M  $\text{LiPF}_6$ 가 용해되어 있는 ethylene carbonate(EC)/diethyl carbonate(DEC)/dimethyl carbonate(DMC)이 동일중량 혼합된 3성분 유기용매를 사용하였다. 제작된 리튬 만전지의 개방회로 전압은 대략 ~3 V 내외로 측정되었다. 전극 활물질의 산화환원 거동을 조사하기 위해 우선 제작된 만전지에 대해 0~2 V의 범위에서 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry) 시험을 실시하였는데, 이 때의 스캔속도는 약 0.05  $\text{mV s}^{-1}$ 이었다. 또한 만전지에 대해 음전극 내 활물질 함량 기준으로 대략 0.01 C-rate에 해당하는 전류를 일정하게 인가하여 2.5~0.005 V 범위에서 방전 및 충전 실험을 실시하였다. 이 때의 전류값은 활물질 Sn의 이론용량을 1,000 mAh  $\text{g}^{-1}$ 로 고려한 데 기준한 것이다.

## 3. 결과 및 고찰

Sn-Ni 나노복합체 음전극의 표면 모폴로지를 Fig. 1에 나타내었다. 도전재와 결합재가 포함된 전극체 표면은 활물질 입자간 연결체 및 응집체 사이에 많은 기공이 확보되어 있는 것으로 관찰되며, 이를 통해 리튬이온의 수송경로(transport path)가 확보되고 또한 부분적으로 Sn의 리튬 합금화에 의한 부피 팽창에 대한 완충 역할도 가능할 것

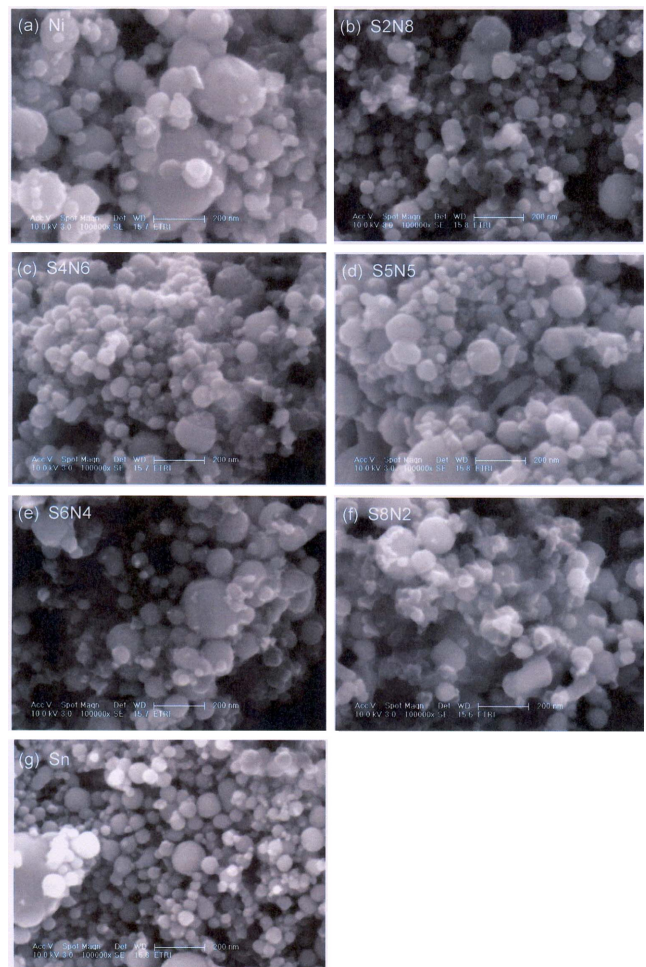


Fig. 1. Surface images of Sn-Ni nanocomposite electrodes ( $\times 100,000$ ): (a) Ni, (b) S2N8, (c) S4N6, (d) S5N5, (e) S6N4, (f) S8N2, and (g) Sn.

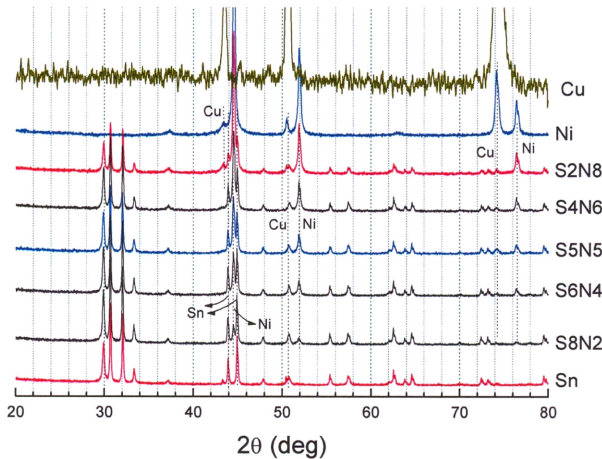


Fig. 2. X-ray diffractograms of Sn-Ni nanocomposite electrodes. The X-ray diffractogram of copper foil as a current collector is also shown.

으로 생각된다. 그리고 입자간 결합상태는 입경 100 nm 정도의 Ni 입자와 80 nm의 Sn 입자간 균일 연결성이 돋보이고 있어 비활성적 Ni의 완충 역할이 기대되며, 또한 도전체가 고른 분산상태를 보이고 있어서 전도성 향상에 기여할 것이라 생각된다. 한편 Sn 함량의 증가에 따른 기공도 분포는 그다지 큰 차이가 없는 것으로 관찰되지만, 작은 입자간 응집체가 부분적으로 분포되어 있는 것으로 보아 전기 화학적 활성에 약간 악영향을 줄 수도 있으리라 예견된다.

또한 X선 회절시험에 의한 결정성을 보면(Fig. 2 참조), 집전체인 Cu 성분이 부분적으로 검출되는 점을 제외하고는 각 함량에 따른 Sn과 Ni의 피크가 고르게 반영되어 있는 것을 알 수 있다. 즉 Sn-Ni 혼합시료 모두 Sn과 Ni의 피크가 골고루 관찰되고 있으며, 여타 새롭게 생성된 피크가 나타나지 않은 것으로 보아 두 금속성분의 합금 형태는 생성되지 않고 물리적으로 혼합된 상태임을 알 수 있어 극히 단순한 Sn-Ni 혼합복합체 전극판이 조성된 것으로 생각할 수 있다. 그리고 집전체인 Cu 성분의 검출은 Sn-Ni 슬러리의 점도 및 doctor blade의 gap 조절을 통해 개선해야 할 문제점으로서, 음전극판 표면에 Cu 성분이 노출되지 않도록 균일하게 Cu 표면이 덮인 음전극을 제조하여야 한다.

한편 Sn-Ni 음전극의 전기화학적 산화환원 거동을 알아보기 위해 매우 느린 스캔속도( $0.05 \text{ mV s}^{-1}$ )로 0-2 V 범위에서 전압 변화에 따른 전류응답을 측정 한 사이클릭 볼타메트리 시험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Ni 음전극의 경우 첫 사이클에서만 0.4 V에서 큰 환원 피크를 보이고 두 번째 사이클부터는 일정한 가역성을 가지고 약 1.6 V에서 산화 피크가 나타나는 형태로 산화환원이 진행되지만, 그 용량은 다른 Sn-Ni 복합체에 비해 매우 적다. 이에 비해 Sn 성분이 소량 첨가되어 있는 S2N8, S4N6 음전극은 초기에 0.7 V와 0.2 V에서 환원 피크를 보이고 이어서 1.5 V에서 큰 산화 피크를 보인다. 그러나 두 번째 사이클부터는 산화 피크가 작게 진행되다가 그 후에는 매우 쇠퇴하고 대신 가역적 산화환원의 경향을 나타낸다. 가역적 산화환원에서는 0.35 V와 0.6 V에서의 환원 피크와 0.7 V와 약 0.8 V에서의 산화 피크가 서로 대칭을 이루면서 나타난다. 그러나 그 전기 용량은 초기에 비해서 매우 낮은 값이다.

한편 S5N5 음전극은 매우 복잡하고 불안정한 형태의 사이클릭 볼타모그램을 보이는데, 이것은 주로 반전지 제작시의 불균일성에 기

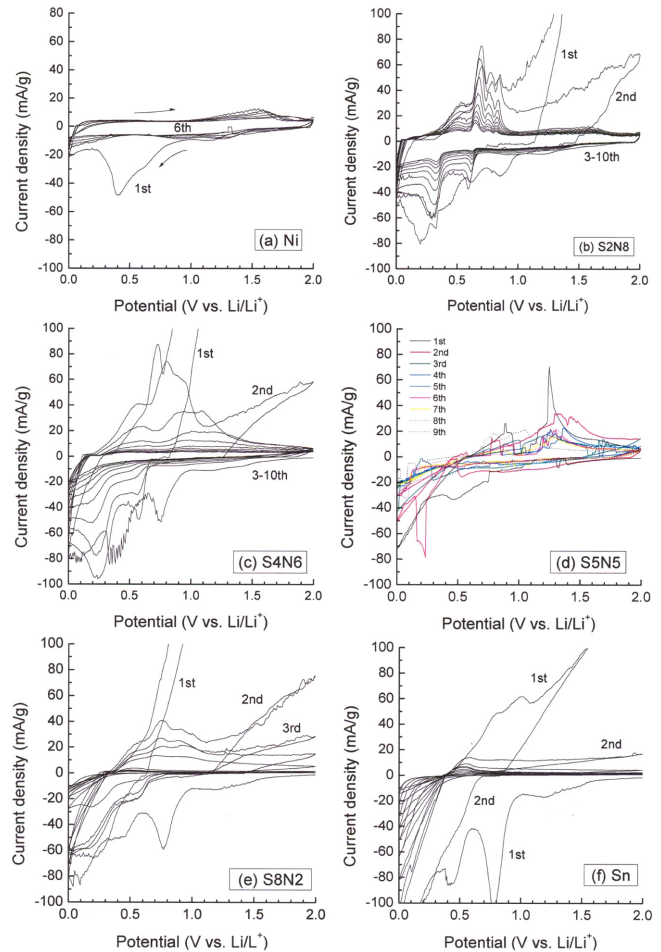


Fig. 3. Cyclic voltammograms of Sn-Ni nanocomposite electrodes: (a) Ni, (b) S2N8, (c) S4N6, (d) S5N5, (e) S8N2, and (f) Sn.

인하는 바 크다. 그러나 대체적인 경향의 파악은 가능한데, 사이클 경과에 따라 저전위 환원시 리튬 plating되는 정도가 점점 작아지고 안정화되고 있으며, 산화시 대략 1.3 V에서의 산화 피크가 점차 감소한다. 그러나 이러한 산화환원에 수반하는 전기용량은 다른 Sn-Ni 복합체 전극에 비해 매우 낮은 값을 인지하여야 한다. 이 점은 리튬 반전지 특성에서도 확인할 수 있다. 기타 Sn의 함량이 높은 S6N4 (Fig. 3에는 포함하지 않았음), S8N2 음전극의 경우에는 사이클 경과에 따르는 산화 피크의 감소 경향이 S2N8나 S4N6 음전극과 유사하게 나타나지만, 그 전기용량은 상대적으로 낮다. 이 점은 반전지 특성의 경우와 반대되는 현상으로서 이에 대한 해석에는 더욱 자세한 실험적 증거가 필요하다. 그리고 Sn 전극의 경우에는 초기 환원시 대략 0.4 V와 0.8 V에서 환원 피크가 나타나는데, 반전지의 방전 특성(이후의 Fig. 4 참조)과 비교할 때 이들은 각각  $\text{LiSn}$ 과  $\text{Li}_2\text{Sn}_3$ 의 형성에 대응된다고 할 수 있다. 또한 초기 산화시 큰 산화 피크의 출현 이후 사이클 경과에 따라 lithium plating current가 감소하는 경향을 보이나 산화에 따른 용량 변화는 거의 없다. 따라서 사이클 특성의 열화가 심각하게 진행됨을 알 수 있다.

Sn만으로 구성된 음전극판에 대한 초기 방전곡선은 Fig. 4(a)와 같다. 즉 Sn의 초기 리튬화(lithiation) 과정에서 약 1.56 V에서 Sn의 첫 번째 전이가 나타나고 약 1.0 V에서 평탄영역, 약 0.75-0.65 V 범위의 전이영역, 그 이하에서 급격한 리튬화 모드가 나타난다. 또한 약 1.0 V



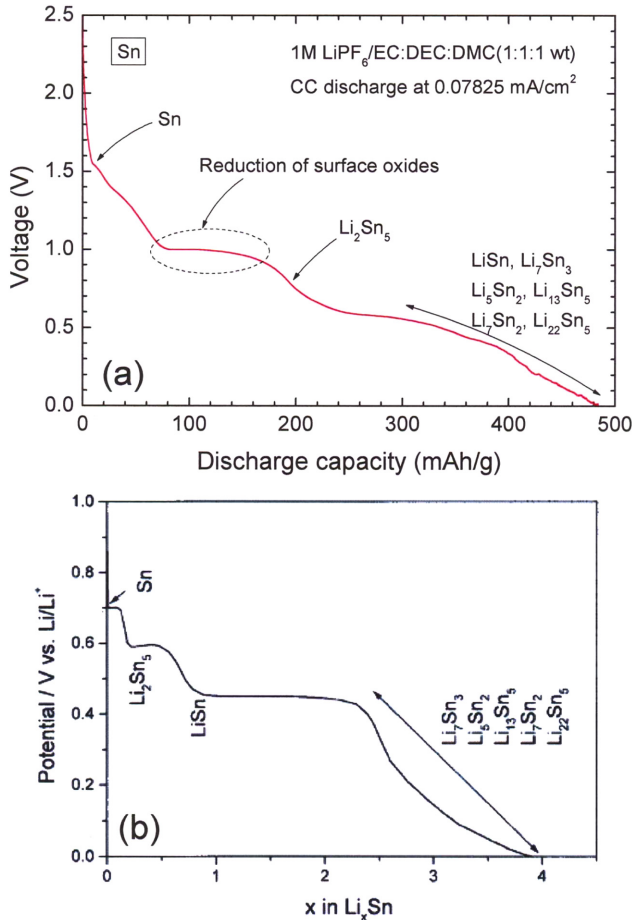


Fig. 4. Initial discharge profiles of Sn electrode: (a) in the present study and (b) in the Ref.[1] using  $\text{LiClO}_4$  as a lithium salt.

근처의 평탄영역은 Sn과 리튬간 합금반응이 아니라 Sn 표면에 있는 산화물들의 표면환원 과정에 의한 것[14]이다. 그리고 1.5 V에서 나타나는 전이점에 관해서는 아직 그 해석이 명확하지 않은데, Sn 금속상태가 그대로 유지되다가 이 전위부터 표면환원의 영향을 받기 시작하는 것으로 고려할 수 있으나 그 자세한 메커니즘은 아직 불분명하다. 이 방전곡선의 해석상, Sn의 리튬화 과정에 대해 25 °C에서의 평탄전위[15]를 정리한 방전곡선[1](리튬염으로서 Fig. 4(b)에서는  $\text{LiClO}_4$ 를 본 연구에서는  $\text{LiPF}_6$ 를 사용함)을 참조하면, 0.75~0.65 V 범위가  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ 의 생성에 해당되고 그 이하는 Li-rich phase로서 전위 강하에 따라 차례대로  $\text{LiSn}$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  등의 리튬화된 형태가 나타날 수 있다고 한다.

이어서 Sn-Ni 복합 음전극의 첫 번째 방전곡선(Fig. 5 참조)을 보면, Sn 함량이 많은 S6N4와 S8N2 음전극의 방전용량이 최대 약 700 mAh  $\text{g}^{-1}$ 로서 특별히 증가하는 것으로 나타났다. 이렇게 Sn 금속 자체보다 방전용량이 크게 증가한 것은, Sn 금속 단독으로는 최대 리튬화된 상태인  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 과 같이 300% 이상 체적이 팽창하는데 따르는 열화가 심각한데 반하여 상대적으로 비활성인 Ni 성분이 부분적으로 함유된 경우에는 이 Ni 성분들이 활물질 사이에서 완충작용을 하여 Sn의 리튬화를 어느정도 유지시켜 줄 수 있기 때문이라 생각된다. 또한 이 시료들의 방전곡선이 거의 모두 Sn 자체와 동일한 전위에서 평탄영역과 전이점을 나타내는 것으로 보아 시료 내 Sn 금속에로의 리튬화 과정이 동일한 형태로 일어남을 알 수 있다. 그러나 상대적

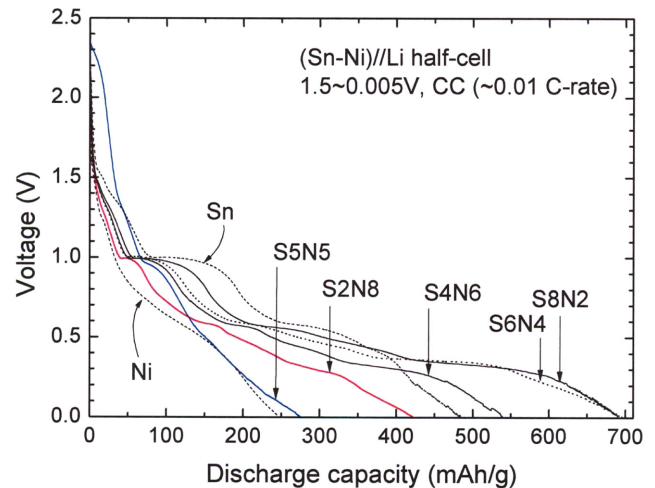


Fig. 5. Initial discharge profiles of Sn-Ni nanocomposite electrodes in the present study.

으로 Sn 함량이 낮은 음전극은 작은 방전용량을 보이며, S5N5 시료는 Ni 단독인 경우와 같이 가장 낮은 방전용량을 보인다. 이것은 상기의 사이클릭 볼타메트리 결과에서와 같이 방전지 제작시의 불균일성이나 다른 불명확한 메커니즘에 의한 것이라 생각되며 앞으로의 더욱 심화된 고찰이 기대된다.

그러나 이상과 같은 초기 방전곡선을 보이는 (Sn-Ni)/Li 방전지의 사이클 특성은 초기 방전용량의 50% 이상이 비가역용량으로 제시되는 등 매우 낮은 수준으로 나타났다(Figure로 제시하지 않았음). 초기 방전시 Sn과 합금화된 리튬 성분이 충전시 탈합금화되어 리튬전극으로 환원되는 양이 매우 적게 나타나거나 거의 나타나지 않는 점으로 보아, 탈합금화 반응이 구조적인 문제로 인해 일어나기 어렵거나 일어나더라도 리튬전극으로 환원되지 않고 비가역 성분으로 적체되기 때문에 사이클 특성에 악영향을 주는 것으로 생각할 수 있다. 결과적으로 10 사이클 후 방전지를 해체하여 전극판 상태를 관찰한 결과(Fig. 6 참조), 충방전시 Sn 성분의 체적 팽창/수축에 따른 기계적 변형에 의해 음전극의 굴곡, 변형 및 박리가 심각한 것으로 드러

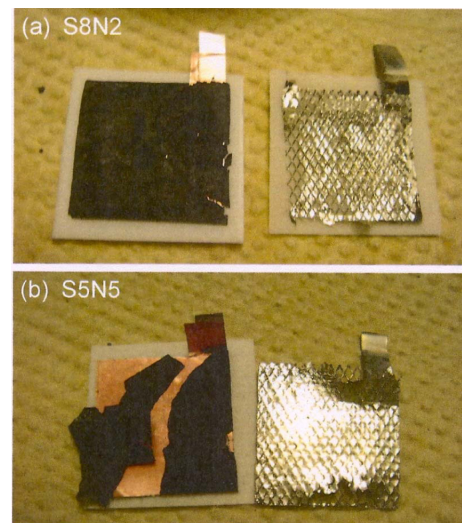


Fig. 6. Disintegrated images after 10 cycles of charge-discharge for the test half-cells adopting the electrodes of (a) S8N2 and (b) S5N5.

났다. 이것은 Ni 성분과 극판 표면 및 내부의 기공성이 기계적 변형에 대한 완충제 역할을 거의 할 수 없었기 때문이다. 따라서 본 연구와 같이 단순히 나노입자간 혼합에 의해 음전극을 구성하는 것만으로는 충방전에 따른 안정적인 극판의 유지가 불가능하며, 특히 사이클 특성의 보안을 위해 Sn 성분의 체적 팽창/수축에 대해 충분한 내성을 가지는 나노구조체 설계를 통한 개선이 필요하리라 생각된다.

#### 4. 결 론

이상에서, Sn과 Ni 나노입자를 물리적으로 단순혼합한 리튬 이차 전지용 음전극 특성을 조사하였다. 이 음전극은 초기 방전시 최대  $700 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 우수한 방전용량을 나타내었지만, 나노입자간 단순 혼합만으로는 전극판의 기공성과 Ni 성분이 충방전에 따르는 Sn 성분의 팽창/수축에 대한 기계적 완충제 역할이 충분하지 않아 사이클 특성의 심각한 열화가 나타났다. 차후 Sn 성분의 팽창/수축에 따른 완충제 역할을 하는 다양한 나노구조체 음전극 설계 및 시험이 진행되어 사이클 특성 및 고출력 특성이 보완되어야 할 것이다. 이를 위해서는 리튬이온전지용 나노구조체 전극재 설계와 시험에 관한 최근의 총설논문[16-22]을 참조할 수 있다.

#### 감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 나노기반 정보에너지 사업본부 - 신기술융합형 성장동력사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(2011K000641).

#### 참고문헌

- Winter, M. and Besenhard, J. O., "Electrochemical Lithiation of Tin and Tin-Based Intermetallics and Composites," *Electrochim. Acta*, **45**, 31-50(1999).
- Crosnier, O., Brousse, T., Devaux, X., Fragnaud, P. and Schleich, D.M., "New Anode Systems for Lithium Ion Cells," *J. Power Sources*, **94**, 169-174(2001).
- Mukaibo, H., Sumi, T., Yokoshima, T., Momma, T. and Osaka, T., "Electrodeposited Sn-Ni Alloy Film as a High Capacity Anode Material for Lithium-ion Secondary Batteries," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A218-A220(2003).
- Mukaibo, H., Momma, T., Mohamedi, M. and Osaka, T., "Structural and Morphological Modifications of a Nanosized 62 Atom Percent Sn-Ni Thin Film Anode during Reaction with Lithium," *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A560-A565(2005).
- Mukaibo, H., Momma, T. and Osaka, T., "Changes of Electrodeposited Sn-Ni Alloy Thin Film for Lithium ion Battery Anodes during Charge discharge Cycling," *J. Power Sources*, **146**, 457-463(2005).
- Hassoun, J., Panero, S. and Scrosati, B., "Electrodeposited Ni-Sn Intermetallic Electrodes for Advanced Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **160**, 1336-1341(2006).
- Ehrlich, G. M., Durand, C., Chen, X., Hugener, T. A., Spiess, F. and Suib, S. L., "Metallic Negative Electrode Materials for Rechargeable Nonaqueous Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 886-891(2000).
- Lee, H. Y., Jang, S. W., Lee, S. M., Lee, S. J. and Baik, H. K., "Lithium Storage Properties of Nanocrystalline  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  Alloys Prepared by Mechanical Alloying," *J. Power Sources*, **112**, 8-12(2002).
- Amadei, I., Panero, S., Scrosati, B., Cocco, G. and Schiffini, L., "The  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  Intermetallic as a Novel Electrode in Lithium Cells," *J. Power Sources*, **143**, 227-230(2005).
- Cheng, X.-Q. and Shi, P.-F., "Electroless Cu-Plated  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  Alloy Used as Anode Material for Lithium Ion Battery," *J. Alloys Compounds*, **391**, 241-244(2005).
- Dong, Q. F., Wu, C. Z., Jin, M. G., Huang, Z. C., Zheng, M. S., You, J. K. and Lin, Z. G., "Preparation and Performance of Nickel-Tin Alloys Used as Anodes for Lithium-ion Battery," *Solid State Ionics*, **167**, 49-54(2004).
- Nishikawa, K., Dokko, K., Kinoshita, K., Woo, S.-W. and Kanamura, K., "Three-Dimensionally Ordered Macroporous Ni-Sn Anode for Lithium Batteries," *J. Power Sources*, **189**, 726-729(2009).
- Woo, S.-W., Okada, N., Kotobuki, M., Sasajima, K., Munakata, H., Kajihara, K. and Kanamura, K., "Highly patterned cylindrical Ni-Sn Alloys with 3-Dimensionally Ordered Macroporous Structure as Anodes for Lithium Batteries," *Electrochim. Acta*, **55**, 8030-8035(2010).
- Sivashanmugam, A., Kumar, T. P., Renganathan, N. G., Gopukumar, S., Wohlfahrt-Mehrens, M. and Garche, J., "Electrochemical Behavior of Sn/ $\text{SnO}_2$  Mixtures for Use as Anode in Lithium Rechargeable Batteries," *J. Power Sources*, **144**, 197-203(2005).
- Wang, J., Raistrick, I. D. and Huggins, R. A., "Behavior of Some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent-Based Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 457-460(1986).
- Whittingham, M. S., "Inorganic Nanomaterials for Batteries," *Dalton Trans.*, 5424-5431(2008).
- Bruce, P. G., Scrosati, B. and Tarascon, J.-M., "Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2930-2946(2008).
- Kim, M. G. and Cho, J., "Reversible and high-Capacity Nanostructured Electrode Materials for Li-ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1497-1514(2009).
- Deng, D., Kim, M. G., Lee, J. Y. and Cho, J., "Green energy Storage Materials: Nanostructured  $\text{TiO}_2$  and Sn-Based Anodes for Lithium-ion Batteries," *Energy Environ. Sci.*, **2**, 818-837(2009).
- Scrosati, B. and Garche, J., "Lithium Batteries: Status, Prospects and Future," *J. Power Sources*, **195**, 2419-2430(2010).
- Zhang, W., "A Review of the Electrochemical Performance of Alloy Anodes for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **196**, 13-24(2011).
- Liu, R., Duay, J. and Lee, S. B., "Heterogeneous Nanostructured Electrode Materials for Electrochemical Energy Storage," *Chem. Commun.*, **47**, 1384-1404(2011).