

열처리 온도에 따른 TiO₂ 나노튜브의 리튬이차전지 음전극 특성

최민규 · 강근영 · 이영기 · 김광만[†]

한국전자통신연구원 융합부품소재부문 전력제어소자팀
305-700 대전광역시 유성구 가정로 218
(2011년 5월 24일 접수, 2011년 6월 20일 채택)

Effect of Annealing Temperature on the Anode Properties of TiO₂ Nanotubes for Rechargeable Lithium Batteries

Min Gyu Choi, Kun Young Kang, Young-Gi Lee and Kwang Man Kim[†]

Research Team of Power Control Devices, Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI),
218 Gajung-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-700, Korea
(Received 24 May 2011; accepted 20 June 2011)

요 약

루타일(rutile) TiO₂ 분말의 알칼리 수열합성과 300~500 °C 열처리를 통해 TiO₂ 나노튜브를 제조하고, 이를 리튬이차전지의 음극 활물질로 채택하여 그 물성과 전기화학적 특성을 조사하였다. 수열반응 직후의 정제과정에서 불순물인 미세분진을 완전히 제거하여 제조된 TiO₂ 나노튜브는 고비표면적과 확연한 나노튜브 결정상을 보였다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 등방적으로 분산된 나노튜브들이 서로 응집되어 비표면적의 감소를 초래하였다. 300 °C 열처리한 TiO₂ 나노튜브가 250 mAh g⁻¹의 가장 높은 초기 방전용량을 나타내었으며, 사이클과 고율 특성은 400 °C 열처리한 시료가 가장 우수한 성능을 보였다.

Abstract – TiO₂ nanotubes are prepared from rutile particles via an alkaline hydrothermal synthesis and the consequent heat treatment at 300~500 °C. The physical and electrochemical properties of the TiO₂ nanotubes are characterized for use as an anode material of rechargeable lithium battery. In particular, the microscale dusts as an impurity component occurred in the purification step after the hydrothermal reaction are completely removed to yield TiO₂ nanotube with a higher specific surface area and more obvious crystalline phases. As the annealing temperature increases, the specific surface area is slightly decreased due to some aggregation between the isotropically dispersed nanotubes. Highest initial discharge capacity of 250 mAh g⁻¹ is achieved for the TiO₂ nanotube annealed at 300 °C, whereas the 400 °C TiO₂ nanotube shows the superior cycle performance and high-rate capability.

Key words: Titanium Oxide Nanotubes, Annealing Temperature, Anode Properties, Lithium Secondary Battery

1. 서 론

리튬이온전지의 음전극 활물질로서 이미 상용화되어 있는 흑연계 재료 이외에 실리콘이나 주석 등의 금속성 소재는 물론 금속산화물 소재에 관한 음전극 특성 연구도 최근 관심을 받고 있다. 그 중에서도 특히 티타늄 산화물(예를 들어 TiO₂)계 소재는 나노구조체로 합성되면서 고용량, 낮은 자가방전율, 화학적 안정성, 환경친화성, 저가격 등의 장점[1]이 실현 가능한 것으로 알려졌다. 특히 TiO₂ 나노튜브를 리튬이온전지의 음극 활물질로 사용하면 305 mAh g⁻¹의 높은 초기 방전용량[2]을 얻을 수 있는데, 이는 TiO₂의 리튬 삽입반응인 $x\text{Li}^+ + \text{TiO}_2 + x\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{TiO}_2$ 에서 $x=0.91$ 에 해당하는 용량이다. 또한 리튬삽입형 전극활물질로서 TiO₂ 나노튜브의 최대 성능은 Bruce

그룹[3,4]에서 보고한, 15 M NaOH 수용액으로 수열합성된 TiO₂(B) 상 나노튜브의 초기 방전용량 328 mAh g⁻¹($x=0.98$ 에 해당)이었으며, 이 외에도 사이클 특성 및 고율 충방전 특성 등의 향상을 위한 연구가 계속되고 있다. 그 중에서도 최근 10 M NaOH 수용액에 의한 알칼리 수열합성과 300 °C 열처리를 통해 합성된 아나타제(anatase) TiO₂ 나노튜브가 그 등방적 분산상태로 인하여 10 C-rate 충방전 100 회 후에도 150 mAh g⁻¹의 용량이 유지되는 우수한 사이클 및 고율 특성[5]이 보고되었다. 이러한 TiO₂ 나노튜브의 음전극 특성에 관한 상세한 연구동향은 최근의 총설[6]을 참고할 수 있다.

한편 수열합성으로 제조되는 TiO₂ 나노튜브의 물성과 전기화학적 특성은 일반적으로 초기 반응물 농도, 수열합성 조건, 열처리 조건 등에 따라 다르게 나타난다. 초기 반응물 농도와 수열합성 조건은 알칼리 수용액 반응물 내에서 나노튜브 형상의 titanate가 만들어지는 메커니즘과 연관되며, 열처리 조건은 TiO₂ 나노튜브의 형성시 튜브

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kwangm@etri.re.kr

의 길이, 직경 및 종횡비(aspect ratio)와 같은 치수 형성에 큰 영향을 미친다. 또한 TiO_2 의 결정상, 즉 아나타제[3,4,7,8], 루타일(rutile) [2,9-11], 또는 그 혼합계[5,12,13]를 TiO_2 나노튜브가 형성되는 출발 재료로 보통 사용되고 있다. 본 연구에서는 참고문헌[5]에서 행한 조건과 유사하게 루타일 TiO_2 입자의 수열반응에 의해 나노튜브 형상의 titanate를 합성하고, 이를 각각 300, 400, 500 °C로 열처리하여 제조한 TiO_2 나노튜브의 물성과 전기화학적 특성을 조사하여 리튬이차 전지 음전극 활물질로서의 가능성을 조사한다. 단 여기에서 유의할 부분은 수열반응 과정상 참고문헌[5]와는 달리 수열합성 직후의 세척, 원심분리 및 여과 과정에서 발생하는 미세분진을 완전히 제외한 시료를 제조하는 점이다. 이로 인해 최종시료인 TiO_2 나노튜브의 형상 및 특성이 더욱 정확하게 재현될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험

출발재료인 루타일 TiO_2 입자는 입경이 200~500 nm, 비표면적 $1.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 겉보기 밀도가 3.9 g cm^{-3} 인 상용분말(Junsei)을 사용하였다. TiO_2 나노튜브의 제조방법은 참고문헌[5]의 방법과 유사하게 Fig. 1에 도식적으로 나타내었는데, 크게 알칼리 수열반응(150 °C, 48 h), 이온교환 및 열처리 과정으로 구분할 수 있다. 본 과정에서 특히 중요한 점은 참고문헌[5]의 방법과는 달리, 수열반응 직후에 1 M HCl 수용액에 의한 세척, 원심분리 및 여과의 과정을 pH=7에 도달할 때까지 보통 3~5회 반복하였는데, 각 원심분리 후 액상의 제거, 각 여과 단계시 발생하는 침전물 이외 미세분진을 완전히 제거한 titanate hydrate 분말을 얻고 이를 각각 300, 400, 500 °C로 열처리하여 TiO_2 나노튜브 시료를 얻은 점이다. 얻어진 TiO_2 나노튜브 시료에 대해 전자주사 현미경(Jeol JSM-7000F)으로 모폴로지 관찰을 하였으며, Cu target과 누적검출기가 장착된 X선 회절기(X'pert Pro, Philips, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)를 이용하여 결정성을 조사하였다. 또한 표면적 측정장치(Accusorb 2100E, Micromeritics)를 이용하여 각 시료 분말

에 대해 77 K에서의 질소 흡착 등온선을 구하여 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 표면적을 계산하였다.

또한 TiO_2 나노튜브 분말을 활물질(80 wt.%)로 하고 도전제인 카본블랙(carbon black, Super P, Timcal)(10 wt.%)과 고분자 결합제인 poly(vinylidene fluoride)(Aldrich)(10 wt.%)를 비수계 용매인 *N*-methyl-2-pyrrolidone(Aldrich)과 혼합하고 200 rpm으로 2 h 동안 교반하여 점성 슬러리를 얻었다. 이어서 doctor blade를 이용하여 두께가 15 mm인 동박(copper foil) 집전체 위에 슬러리를 도포하고 100 °C, 1 h의 조건으로 건조하고, double-roll press로 상온에서 1 Ton cm^{-1} 의 선압으로 압착한 후 두께가 70~75 mm(동박을 포함한 두께)인 음전극판을 얻었다. 또한 비교를 위하여 루타일 TiO_2 및 수열반응 후 얻은 titanate hydrate에 대한 음전극판도 상기의 방법으로 함께 제작되었다. 리튬 반전지의 제작은, [음전극판(직경 1.7 cm)의 원형으로 재단]||polyethylene 격리막(2.5 cm×2.5 cm)||리튬금속 포일(2.0 cm×2.0 cm)의 차례로 중첩하고, 이를 알루미늄 파우치에 넣고 전해액(ethylene carbonate와 dimethyl carbonate의 1:1 w/w 용액에 1 M LiPF_6 가 해리된 비수계 용액)을 주입한 후 진공밀봉하여 이루어졌다. 이러한 리튬 반전지의 제작은 이슬점이 -40 °C 이하로 조절되는 초저습실에서 이루어졌다.

제작된 TiO_2 나노튜브 음전극에 대한 충방전 특성을 조사하는데 사용된 전류량은, 실용적 방전용량 250 mAh g^{-1} ($x=0.75$ 에 해당)을 1 C-rate에 기준하도록 설정하였다. 용량 및 사이클 특성 시험은 충방전기(Toscat-3000, Toyo Systems)를 사용하여 실시하였는데, 1.0-3.0 V의 전압범위에서 0.2 C-rate의 지속 충방전을 90 사이클까지 실시하였다. 또한 고율 특성 시험은 초기 첫째 및 둘째 사이클은 0.2 C-rate, 그 이후에는 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 C-rate로 각 10 사이클씩 단계별 전류속도 변화를 주었으며, 다시 0.2 C-rate로 복원하여 10 사이클 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

알칼리 수열반응에 의해 나노튜브 형상으로 만들어지는 메카니즘 [1]에 의하면, 알칼리 조건 하에서 TiO_2 (아나타제, 루타일 또는 무정형)의 변환과정에서 관찰되는 중간체인 단일층 및 다층 titanate 나노시트가 나노튜브형 모폴로지 형성에 중요한 역할을 하며, 하나의 표면층이 나노시트의 양면에서 H^+ 또는 Na^+ 이온농도가 불균형적인 비대칭적 화학환경 때문에 과잉 표면에너지가 발생하여 bending이 일어나고, 나노시트로부터 나노튜브화될 때 격자 포텐셜의 주기적 성질에 의해 나노시트의 구부러짐이 안정화될 수 있다. 이렇게 알칼리 수열반응에 의해 형성된 titanate 나노튜브(Fig. 2b 참조)는 대략 10 nm 이하의 직경을 갖는 나노튜브가 복잡하게 얽혀 있고 부분적으로 완전히 이온교환되지 못한 불순물들이 분포하고 있음을 볼 수 있다. 그리고 이어지는 열처리를 통해서 이러한 불순물들이 제거되어 나노튜브의 등방적 분포가 확실히 드러나고(Fig. 2c의 300 °C 열처리 경우), 이 때 각 나노튜브는 참고문헌[5]의 경우와 거의 유사하게 직경 5~10 nm, 벽수(number of walls) 2-4개로 구성되어 있을 것으로 사료된다. 또한 Fig. 2d와 2e의 이미지로는 정확히 확인하기는 어렵지만, 열처리 온도가 증가할수록 titanate 내에 있는 수화물 성분이 더욱 많이 제거되거나 나노튜브간의 응집이 일어남에 따라 나노튜브의 직경과 길이는 더욱 짧아질 것이다. 이것은 간접적으로 BET 비표면적의 변화를 통해 확인할 수 있는데, 초기 루타일 TiO_2 입자

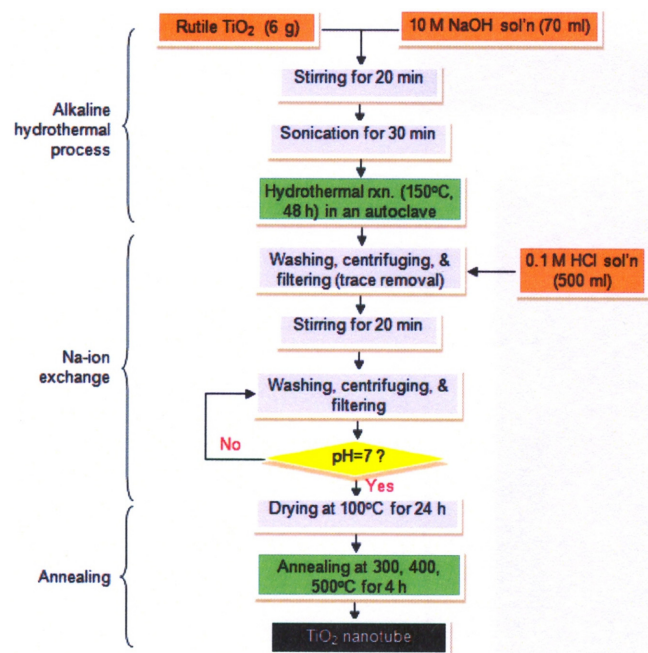


Fig. 1. Synthesis procedure of TiO_2 nanotubes via a hydrothermal reaction and an annealing process at 300~500 °C.

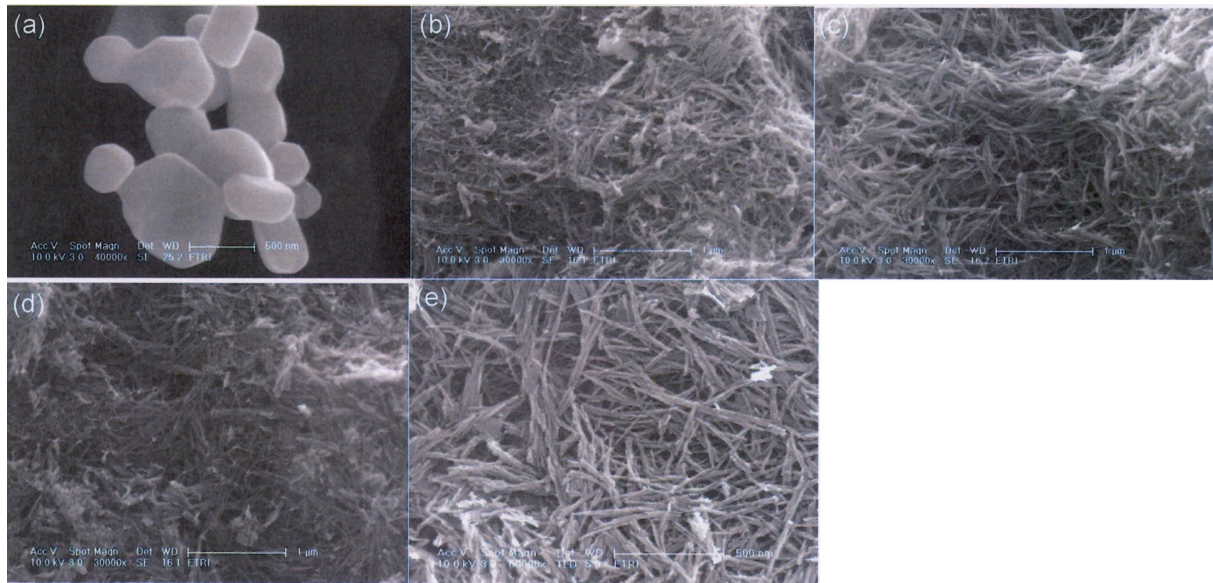


Fig. 2. Scanning electron microscopic images of (a) rutile TiO₂ particle, (b) titanate hydrate prepared by the hydrothermal reaction, and TiO₂ nanotubes obtained after annealing at (c) 300, (d) 400, and (e) 500 °C.

가 1.8 m² g⁻¹의 낮은 비표면적을 가지는데 반해, 나노튜브 형상으로 변환되는 수열반응 직후에는 235 m² g⁻¹, 300 °C 열처리 후에는 약간 더 높은 250 m² g⁻¹, 열처리 온도의 증가에 따라서는 220 m² g⁻¹ (500 °C 열처리의 경우) 정도로 다시 감소하는 경향을 보인다. 즉 루타일 입자가 나노튜브화되면서 비표면적이 급격히 증가한 후 열처리를 통해 비표면적이 더욱 향상되며, 또한 열처리 온도가 증가할수록 나노튜브간 응집 및 나노튜브의 치수 감소(nanowire 형태로 발전)로 인해 비표면적이 약간씩 감소하는 경향을 보이는 것이다.

또한 수열반응과 열처리를 통해 얻어진 TiO₂ 나노튜브들의 결정성은 Fig. 3와 같은 X선 회절 패턴을 통해 분석할 수 있다. 우선 수열반응 및 열처리 후 얻은 titanate와 TiO₂ 나노튜브들은 각 결정면 peak들이 확연히 나타나는 점에서, 매우 미약한 결정면 peak들이 나타났던 경우[5]보다 불순물이 제거되었음을 알 수 있다. 이것은 수열합성 직후의 정제과정에서 미세분진을 철저히 제거한 때문이다. 그리고 결정성의 분석결과, titanate 나노튜브는 monoclinic H₂Ti₄O₉·H₂O 상[14]을 갖는다(2θ=10, 24, 28, 48°에서 각각 (001), (110), (211),

(020) 결정면에 해당). 또한 열처리 후 시료는 일반적인 TiO₂ 나노튜브와 매우 유사한 결정성[15], 즉 2θ=24.4, 48, 38.5, 48.2, 61.5° 부근에서 각각 (101), (200), (004), (200), (213) 결정면 peak들이 나타나고 있다. 한편 TiO₂(B) 상의 결정성은 상기 peak 이외에 2θ=15와 57°에서 나타나는 peak로 확인될 수 있는데[4], Fig. 3에서는 전혀 그 peak들을 발견할 수 없으므로, TiO₂(B) 상이 trace로 출현하였던 경우[5]와 달리 본 시료에서는 TiO₂(B) 상이 없는 TiO₂ 나노튜브가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

본 연구에서 얻은 TiO₂ 나노튜브의 초기 충방전 특성(Fig. 4 참조)을 보면, 열처리 온도 300 °C일 때 1.75 V에서 평탄성을 보이면서 초기 방전용량 250 mAh g⁻¹의 최대치를 나타내고, 열처리 온도의 증가에 따라 방전용량이 감소한다. 이 값은 Li_xTiO₂에 대해 리튬삽입지수 x=0.75에 해당하며, 미세분진을 처리하지 않은 저순도 시료의 220 mAh g⁻¹[5]보다 약간 큰 값이다. 반면에 열처리 온도가 증가할수록 방전시에는 1.75 V, 충전시에는 2.0 V에서 평탄성이 나타나는데, 이것은 TiO₂ 나노튜브 내의 리튬성분이 적은 (Li-poor) 아나타제 결정

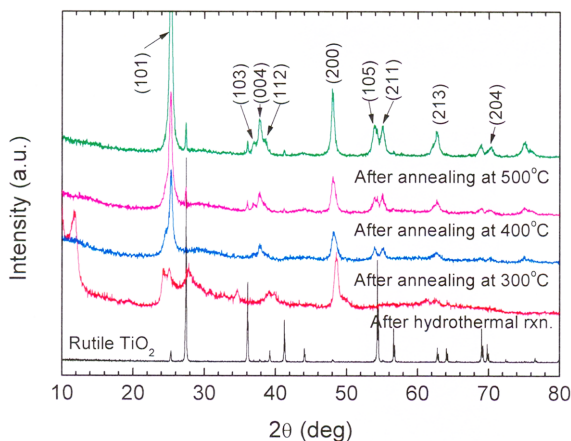


Fig. 3. X-ray diffractograms of rutile TiO₂ powder, the titanate hydrate, and TiO₂ nanotubes prepared at different annealing temperatures.

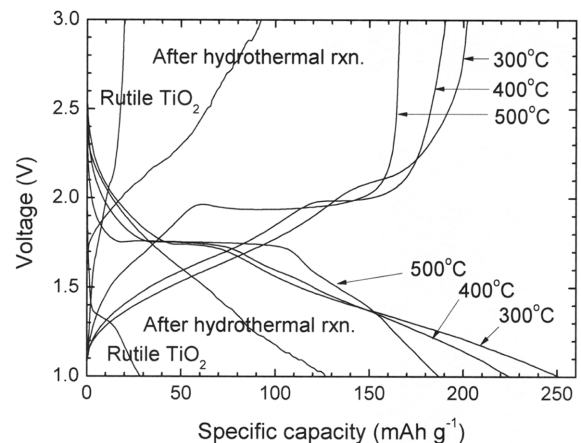


Fig. 4. Initial charge-discharge profiles at 0.2 C-rate for the anodes adopting the TiO₂ nanotubes by a hydrothermal reaction and consequent annealing at different temperatures.

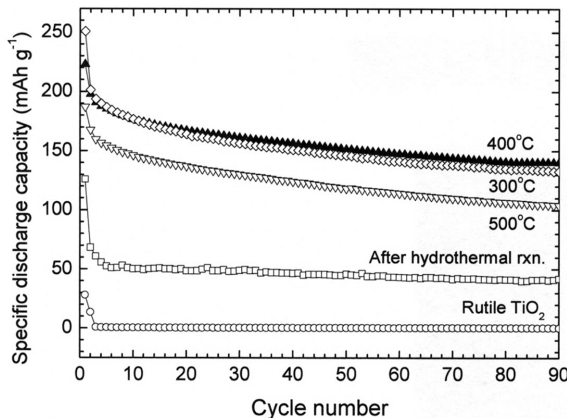


Fig. 5. Cycle performance of TiO_2 nanotube anodes at 0.2 C-rate.

상의 분율과 밀접하게 관련되며[16], 평탄성이 클수록 전기용량은 감소하는 경향과 일치한다. 반면에 300 °C 열처리한 TiO_2 나노튜브와 같이 평탄성이 적게 나타나면 리튬성분이 풍부한 titanate 상과 관련되어[16] 용량 증가가 나타나는 현상과 일치한다. 이렇게 거의 평탄성 없이 단조감소하는 고용량 방전곡선을 나타내는 경우는 현재까지 무정형 TiO_2 [17], 나노결정형 아나타제[18], 나노조립형 아나타제[19], 메조기공 구형 아나타제[20], 자가조립형 TiO_2 나노구조체[21] 등에서 보고되었다.

한편 0.2 C-rate 충방전시의 사이클 특성 결과를 보면(Fig. 5 참조), 루타일 TiO_2 를 제외하고, 모든 시료가 초기에는 용량감소가 20~60 mAh g^{-1} 정도 나타나지만 3번째 사이클 이후로는 용량감소가 현저히 줄어들거나 거의 없이 매우 안정된 사이클 특성을 보이고 있다. 특히 수열반응 후의 titanate 나노튜브는 리튬과의 전기화학적 활성점이 그다지 크지 않아 낮은 용량($\sim 50 \text{ mAh g}^{-1}$)을 보이지만, 그 가역성은 가장 우수하게 나타났다. 그리고 열처리 온도상 400 °C 시료가 300 °C 시료보다 더욱 안정된 사이클 특성을 보이는데, 이것은 미세분진을 제거하지 않은 경우[5]보다 우수한 사이클 특성이다. 즉 미세분진 미제거 시료에서는 400 °C 열처리한 경우가 300 °C 경우보다 낮은 사이클 특성을 보이는데 반하여, 미세분진을 제거한 시료에서는 400 °C 열처리한 경우가 가장 안정한 사이클 특성을 보인다. 또한 전류속도를 0.2 C-rate에서 20 C-rate까지 변화시켜 충방전한 결과(Fig. 6 참조)를 보면, 400 °C 열처리한 경우가 가장 우수한 고율특성을 보

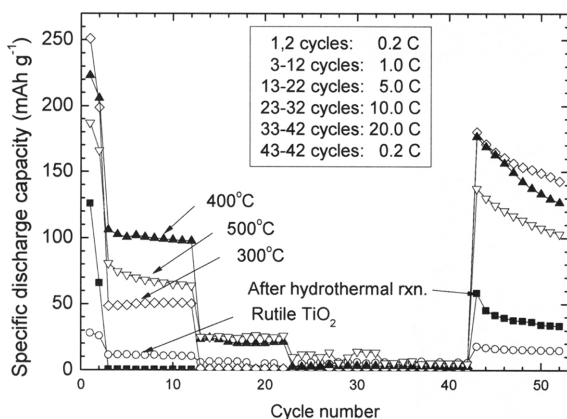


Fig. 6. Rate-capability test results for the TiO_2 nanotube anodes at various C-rates.

이며, 특히 20 C-rate 충방전 후 0.2 C-rate로 다시 저속 충방전한 경우에도 180 mAh g^{-1} 까지 방전용량이 회복되는 특성을 보인다. 따라서 리튬 이차전지 음전극 활물질로서는 미세분진을 제거하고 400 °C 열처리한 TiO_2 나노튜브가 가장 적합함을 알 수 있으며, 이것은 고 비표면적을 갖는 나노튜브들이 등방적으로 분산되어 있고 높은 열처리 온도에 의한 튜브간 응집이 생기기 전의 최적 모폴로지를 유지하고 있기 때문이다.

4. 결 론

이상에서, 루타일 TiO_2 입자의 알칼리 수열반응과 열처리를 통한 TiO_2 나노튜브를 제조하고 그 물성과 전기화학적 특성을 조사하여 리튬이차전지 음전극 활물질로서의 적합성을 알아보았다. 이전의 제조법과 유사하게 진행하되 미세 불순물을 제거하고 합성하였기 때문에 TiO_2 나노튜브의 결정성이 확연하게 나타났고 리튬삽입성 활성점의 증가로 인해 초기 방전용량의 향상이 가능하였다. 또한 400 °C 열처리한 경우가 가장 안정적인 리튬이온 삽입/탈리에 대한 가역성과 고율특성을 나타내어 리튬이차전지 음전극 활물질로 사용하기에 가장 적합함을 알 수 있었다.

감 사

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

참고문헌

1. Bavykin, D. V., Friedrich J. M. and Walsh, F. C., "Protonated Titanates and TiO_2 Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications," *Adv. Mater.*, **18**(21), 2807-2824(2006).
2. Gao, X. P., Lan, Y., Zhu, H. Y., Liu, J. W., Ge, Y. P., Wu, F. and Song, D. Y., "Electrochemical Performance of Anatase Nanotubes Converted from Protonated Titanate Hydrate Nanotubes," *Electrochim. Solid-State Lett.*, **8**(1), A26-A29(2005).
3. Armstrong, A. R., Armstrong, G., Canales, J. and Bruce, P. G., " TiO_2 -B Nanowires," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**(17), 2286-2288 (2004).
4. Armstrong, A. R., Armstrong, G., Canales, J. and Bruce, P. G., "Nanotubes with the TiO_2 -B Structure," *Chem. Commun.*, (19), 2454-2456(2005).
5. Choi, M. G., Lee, Y.-G., Song, S.-W. and Kim, K. M., "Lithium-ion Battery Anode Properties of TiO_2 Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Synthesis of Mixed (Anatase and Rutile) Particles," *Electrochim. Acta*, **55**(20), 5975-5983(2010).
6. Choi, M. G., Lee, Y.-G. and Kim, K. M., "Anode Properties of TiO_2 Nanotube for Lithium-ion Batteries," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(3), 283-291(2010).
7. Li, J., Tang, Z. and Zhang, Z., "Preparation and Novel Lithium Intercalation Properties of Titanium Oxide Nanotubes," *Electrochim. Solid-State Lett.*, **8**(6), A316-A319(2005).
8. Xu, J., Jia, C., Cao, B. and Zhang, F., "Electrochemical Properties of Anatase TiO_2 Nanotubes as an Anode Material for Lithium-ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **52**(28), 8044-8047(2007).

9. Zhou, Y., Cao, L., Zhang, F., He, B. and Li, H., "Lithium Insertion into TiO₂ Nanotube Prepared by the Hydrothermal Process," *J. Electrochem. Soc.*, **150**(9), A1246-A1249(2003).
10. Kim, J. and Cho, J., "Rate Characteristics of Anatase TiO₂ Nanotubes and Nanorods for Lithium Battery Anode Materials at Room Temperature," *J. Electrochem. Soc.*, **154**(6), A542-A546(2007).
11. Zhang, H., Li, G. R., An, L. P., Yan, T. Y., Gao, X. P. and Zhu, H. Y., "Electrochemical Lithium Storage of Titanate and Titania Nanotubes and Nanorods," *J. Phys. Chem. C*, **111**(16), 6143-6148 (2007).
12. Wang, Q., Wen, Z. and Li, J., "Solvent-Controlled Synthesis and Electrochemical Lithium Storage of One-Dimensional TiO₂ Nanoparticles," *Inorg. Chem.*, **45**(17), 6944-6949(2006).
13. Wang, Y., Wu, M. and Zhang, W.F., "Preparation and Electrochemical Characterization of TiO₂ Nanowires as an Electrode Material for Lithium-ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **53**(27), 7863-7868(2008).
14. Nakahira, A., Kato, W., Tamai, M., Isshiki, T., Nishio, K. and Aritani, H., "Synthesis of Nanotube from a Layered H₂Ti₄O₉H₂O in a Hydrothermal Treatment Using Various Titania Sources," *J. Mater. Sci.*, **39**(13), 4239-4245(2004).
15. Bavykin, D. V., Parmon, V. N., Lapkin, A. A. and Walsh, F. C., "The Effect of Hydrothermal Condition on the Mesoporous Structure of TiO₂ Nanotubes," *J. Mater. Chem.*, **14**(22), 3370-3377 (2004).
16. Wagemaker, M., van Well, A. A., Kearsly, G. J. and Mulder, F. M., "The Life and Times of Lithium in Anatase TiO₂," *Solid State Ionics*, **175**(1-4), 191-193(2004).
17. Furukawa, H., Hibino, M. and Honma, I., "Electrochemical Properties of Nanostructured Amorphous, Sol-Gel Synthesized TiO₂/Acetylene Black Composite Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(4), A527-A531(2004).
18. Gao, X., Zhu, H., Pan, G., Ye, S., Lan, Y., Wu, F. and Song, D., "Preparation and Electrochemical Characterization of Anatase Nanorods for Lithium-Inserting Electrode Material," *J. Phys. Chem. B*, **108**(9), 2868-2972(2004).
19. Sudant, G., Baudrin, E., Larcher, D. and Tarascon, J.-M., "Electrochemical Lithium Reactivity with Nanotextured Anatase-Type TiO₂," *J. Mater. Chem.*, **15**(15), 1263-1269(2005).
20. Guo, Y.-G., Hu, Y.-S. and Maier, J., "Synthesis of Hierarchically Mesoporous Anatase Spheres and Their Application in Lithium Batteries," *Chem. Commun.*, (26), 2783-2785(2006).
21. Wang, D., Choi, D., Li, J., Yang, Z., Nie, Z., Kou, R., Hu, D., Wang, C., Saraf, L. V., Zhang, J., Aksay, I. A. and Liu, J., "Self-Assembled TiO₂-Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-ion Insertion," *ACS Nano*, **3**(4), 907-914(2009).