

## 고상법을 사용한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 합성공정 중 카본블랙 추가를 통한 입자뭉침 억제

김두리 · 강상준 · 홍민영 · 류지현\*

한국산업기술대학교 지식기반기술 · 에너지대학원

(2016년 3월 18일 접수 : 2016년 3월 18일 채택)

## Reduction of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Powder Agglomeration by the Addition of Carbon Black during Solid-state Synthesis

Duri Kim, Sang June Kang, Min Young Hong, and Ji Heon Ryu\*

Graduate School of Knowledge-Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University, 237 Sangidaehak-ro,  
Siheung-si, Gyeonggi-do, 429-793, Korea

(Received March 18, 2016 : Accepted March 18, 2016)

### 초 록

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 우수한 사이클 특성과 구조적 안정성을 지니고 있으며 급속충전 및 고출력 특성을 지닌 리튬이온 이차전지용 음극 활물질이다. 고상법을 통한  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 합성 중에 발생하는 입자간의 뭉침을 억제하기 위하여, 원료인  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 에 카본블랙을 소량 첨가하여 합성을 진행하였다. 원재료 대비하여 카본블랙을 각각 0, 0.5, 1.0, 및 3.0 질량%로 추가하여 고상법으로  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하였으며, 얻어진 각 분말의 탭밀도와 분급속도를 비교하였다. 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 입자의 뭉침이 감소하여 탭밀도가 감소하였으며, 카본블랙을 1.0 질량% 사용한 경우에 가장 빠르게 분급이 진행되었다. 또한, 카본블랙의 사용량에 무관하게 전기화학적 속도특성에서는 차이가 발생하지 않았기 때문에 1.0 질량%의 카본블랙의 추가를 통하여 성능의 손실 없이 분말의 제조속도를 높일 수 있다.

**Abstract :**  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  is prepared through a solid-state reaction between anatase  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  for the negative electrode active materials in quick-charging lithium-ion batteries. The small amount of carbon black (0, 0.5, 1.0, and 3.0 wt%) is added for the reduction of powder agglomeration during heat-treatment. As the amount of the added carbon black increases, the tap density of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powder gradually decreases. Furthermore, the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powder prepared with 1.0 wt% of carbon black shows the highest sieved fraction at the powder classification by 325 mesh standard sieve. The  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powders with various contents of carbon black are almost same at the rate capability for the negative electrode materials in lithium-ion batteries.

**Keywords :** powder agglomeration, carbon black, solid-state synthesis, lithium-ion batteries

### 1. 서 론

휴대용 전원기기에 사용되어 오던 리튬이온 이차전

지의 응용범위가 전기 자동차(electric vehicle, EV) 및 전력저장용 에너지 저장장치(energy storage system, ESS) 등으로 확대되면서 전지의 수명 및 급속충전 등에 대한 요구도 높아지고 있다. 이러한 배경에서, 175 mAh/g의 이론용량을 가지고 있는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

\*E-mail: ryujh@kpu.ac.kr

는 우수한 사이클 특성과 구조 안정성을 지니고 있을 뿐만 아니라 급속충전이 가능하여 주목받는 새로운 음극 활물질의 후보군 중 하나이다.<sup>1,2)</sup>  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 급속충전 및 고출력 특성이 가능하기 위하여 나노크기 또는 서브 마이크로 크기의 입자가 주로 사용되고 있으며, 이를 합성하기 위하여 가장 경제적인 고상법이 널리 사용되어 오고 있다.<sup>3-9)</sup> 이러한 고상법을 통한  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  분말의 합성 과정 중에서는 작은 크기의 입자들이 서로 뭉쳐진 큰 응집체를 형성하게 되는데, 이러한 응집체들은 이후의 큰입자를 거르기 위하여 체를 사용하는 분급과정에서 이를 통과하지 못하여 제조과정에서 수율을 감소시킬 뿐만 아니라 체의 구멍을 가로막게 되어 분급속도를 저하시키게 되어 활물질 분말의 생성속도를 저하시키게 된다.<sup>10)</sup> 기존의  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 대한 연구는 이의 속도를 더욱 높이기 위하여 급속이온을 치환하거나 탄소계 재료를 코팅하는 등에 대한 연구는 널리 진행되어 왔으나, 이러한 재료의 제조공정을 개선하고, 제조공정의 변화가 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대한 연구는 진행된 바가 많지 않다.<sup>11-20)</sup>

본 연구에서는 이와 같이 열처리 과정에서 형성되는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  활물질 입자간의 뭉침을 억제하여 분급속도를 개선시키기 위하여 카본블랙을 사용하였다. 카본블랙은 밀도가 작고 입자크기도 작아서 소량의 사용만으로도 입자간의 접촉을 효과적으로 억제시킬 수 있다. 또한, 열처리 과정 중에서 산화되어 기체로 모두 제거되기 때문에 불순물도 생성되지 않을 뿐 아니라 생성된 기체가 외부로 빠져 나가면서  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  입자간의 뭉침을 더욱 억제하는 역할을 할 수 있다.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조하기 위한 원료인  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 혼합과정에 함량별로 카본블랙을 첨가하면서 생성되는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  입자의 탭밀도 및 분급속도를 확인하였으며, 이와 같이 제조된 활물질의 전기화학적 특성을 함께 비교하여 이러한 방법이 실제 공정에서 활용될 수 있는 조건을 확인하고자 하였다.

## 2. 실험

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하기 위하여  $\text{TiO}_2$  (anatase, JUNSEI)와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (New Well)를 사용하였으며, 입자뭉침을 억제하기 위한 카본블랙으로는 Ketjen black을 사용하였다. 합성은 30 g 스케일로 진행하였으며, 각각의 시료에 0, 0.5, 1.0, 및 3.0 중량%의 카본블랙을 추가하여 합성하였다. 각 시료를 정량한 후에 가정용 믹서(Tefal Kitchen Machine)를 사용하여 3분간 혼합한 후에 전기로에서 열처리하였다. 열처리는 850°C의 공기 중에서 6시간 동안 진행하였으며 승온

및 강온속도는 분당 5도로 고정하여 진행하였다.

탭밀도는 합성된 시료를 메스실린더에 담은 후에, 탭밀도 측정기를 이용하여 1000회의 두드림 후에 부피를 측정하는 방식을 통하여 얻었다. 또한 합성된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  분말 30 g을 표준체(325 mesh)를 사용하여 30분 동안 체를 통과시킨 후에, 통과한 시료의 무게를 측정하여 분급된 분율을 계산하였다.

그리고, 이와 같이 얻어진 시료의 전기화학적 특성을 측정하기 위하여 합성된 시료인  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  활물질과 도전체인 덴카블랙(denka black), 바인더인 PVdF (polyvinylidene fluoride, KF1300)를 각각 8 : 1 : 1의 질량 비로 혼합한 후 NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone) 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이를 집전체인 알루미늄 포일에 코팅한 후, 120°C에서 20분 동안 건조시킨 후 롤프레스를 이용하여 압착하였다. 이를 직경 11 mm의 크기의 원형으로 전극을 펀칭한 후에 120°C의 진공 오븐에서 8시간 이상 건조시킨 후에 사용하였다. 전기화학 테스트를 위하여 2032 형태의 코인셀(coin cell, Hoshen Co. Japan)을 이용하여 반쪽전지를 제작 하였다. 상대전극으로는 리튬 포일(Li foil)을 사용하였다. 전해액으로는 EC (ethylene carbonate)와 EMC (ethylmethyl carbonate)가 각각 3:7의 부피비로 혼합되어있는 용매에 1.3 M의 lithium hexafluoro phosphate ( $\text{LiPF}_6$ )가 녹아있는 용액을 사용하였다. 분리막으로는 다공성 폴리에틸렌 필름을 사용하였으며, 모든 전지는 아르곤 가스가 채워진 글러브 박스(VAC Co.) 내에서 제조되었다.

제작된 반쪽전지는 실온(25°C)에서 전류의 크기를 바꾸어 가며 충방전을 진행하여 속도특성을 측정하였다. 전압범위는 1.0~2.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 영역에서 진행하였으며, 전류의 크기는 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 5 C, 10 C, 20 C, 0.1 C를 사용하여 각각 3 사이클 씩 충방전을 진행하였다. (1 C = 175 mA/g)

## 3. 결과 및 고찰

고상법을 사용하여  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  분말을 합성하였으며, 흰색의 분말이 합성되었다. 동일한 양의  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 원재료를 사용하였으나 카본블랙을 사용하게 되는 경우에는 얻어지는 시료의 부피가 크게 나타났다. 이를 정확히 비교하기 위하여 합성 시에 사용한 카본블랙의 함량에 따라 합성된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  분말의 탭밀도를 측정하였으며 이의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 탭밀도는 입자의 응집이 발생하게 되면 외부의 진동에도 입자간의 틈새가 좁혀지지 않기 때문에 그 밀도가 높아지지 않고 낮은 값을 유지하는 경향이 있다. 본 실험의 결과에서 1000회의 두드림 이후의 탭밀도에서는

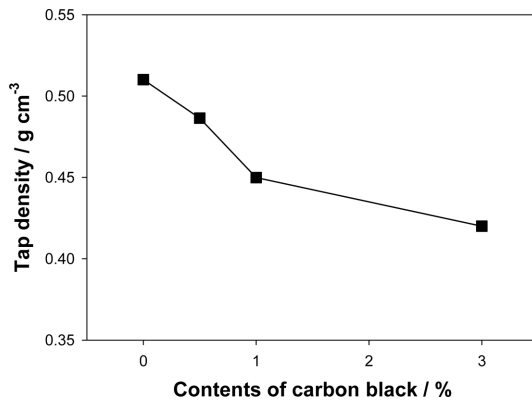


Fig. 1. Tapping density of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powder through solid-state synthesis with varied contents of carbon black.

카본블랙의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 카본블랙의 투입이  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  입자들 사이의 응집을 방해하기 때문으로 예상할 수 있다. 입도가 작고 비표면적이 큰 카본블랙의 종류인 Ketjen black이 사용되었기 때문에 소량의 사용에도 이러한 응집에 대한 억제 효과가 크게 나타날 수 있다.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 이론적으로  $3.5 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도를 지니고 있으나, 서브마이크로 크기의 작은 입자들로 제조되었으며 이러한 입자들이 서로 뭉쳐지고 연결되면서 많은 기공을 포함하는 구조를 이루고 있기 때문에 탭밀도는 이보다 매우 작게 나타나게 된다. 카본블랙을 사용하지 않는 경우에는 약  $0.51 \text{ g/cm}^3$ 의 탭밀도를 지니고 있으며, 카본블랙을 3%까지 증가시키게 되면  $0.42 \text{ g/cm}^3$ 까지 계속해서 감소하고 있다. 이는 입자 사이의 접촉을 방해하여 입자 간의 뭉침이 억제되었으며 동시에 카본블랙이 산화되면서 생성되는 가스가 기공을 형성시키는 역할을 수행하기 때문으로 예상할 수 있다. 이러한 탭밀도의 감소는 전극의 구성 시에 에너지 밀도를 높이기 위한 고밀도 전극의 제조 시에는 다소 불리할 수 있으나 큰 입자나 응집체의 형성을 제한하기 때문에 제조 공정 상에서 많은 시간을 소요시키는 분급 공정에서 체를 통과하는 속도가 빨라질 수 있음을 기대할 수 있다.

따라서, 카본블랙의 함량을 바꾸어 가면 제조한  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  분말을 각각 30 g씩 준비한 후에 이를 325 mesh 규격인 직경 12인치의 표준체에 통과시키면서 통과되는 비율을 파악하고 이를 Fig. 2에 나타내었다. 카본블랙을 사용하지 않은  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  시료는 30분 동안 약 79.7% 정도 통과가 되었으며, 0.5%의 카본블랙을 사용하는 경우에는 일부 개선되었으나 큰 차이는 나타나지 않았다. 하지만 1.0%를 사용한 시료에서는 85.4%가 같은 시간에 통과 되면서 더욱 우수한

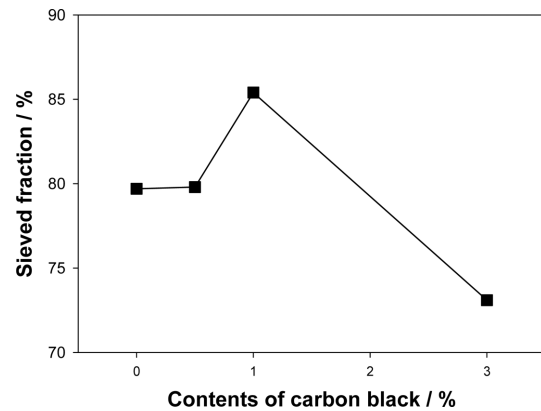


Fig. 2. Sieved fraction for 30 min by the standard 325 mesh sieve of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powder through solid-state synthesis with varied contents of carbon black.

분급속도를 나타내었다. 그러나 카본블랙이 더욱 많아진 3.0%의 시료의 경우에는 오히려 73.1%로 감소하여 오히려 카본블랙을 사용하지 않은 시료보다도 분급속도가 느려지는 특성을 나타내었다. 이러한 이유는 카본블랙의 함량이 증가함에 따라  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  분말의 탭밀도가 크게 감소하게 되면서 동일한 면적으로 구성된 체의 면에 접촉하는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  분말의 양이 감소하기 때문인 것으로 예상할 수 있다. 동일한 30 g을 표준체 위에 올려 두더라도, 탭밀도가 낮은 시료의 경우에는 쌓여지는 부피가 크기 때문에 동일한 면적의 체 위에는 더욱 높은 곳까지 분말이 쌓여지게 되므로, 동일한 면적의 체를 통과하는 데에는 오히려 더욱 긴 시간이 필요하게 되는 것이다. 즉 입자의 응집이 억제됨에 따라 탭밀도가 감소하고, 큰 입자 또는 뭉친 입자가 감소하기 때문에 체를 통과하는 속도는 증가하게 되지만 입자가 쌓여진 부피도 증가하기 때문에 동일한 면적의 체를 통과하는 효율이 감소하게 된다. 따라서 고상법을 이용하여 분말을 합성하고 표준체를 이용하여 분급하여 최종 제품을 생산하는 제조공정에 있어서 약 1.0%의 카본블랙의 사용이 가장 효율적인 것으로 나타났다.

입자의 응집상태를 확인하기 위하여 각각의 시료에 대하여 FE-SEM을 측정하였으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. 이를 보면 카본블랙의 함량에 상관없이 입자의 크기는 수백 나노미터 부근으로 큰 차이를 나타내지 않으나, 입자들 사이가 넓어지고 입자간의 응집이 점차 완화됨을 알 수 있다. 이를 통하여 앞에서의 탭밀도의 감소와 체를 통과하는 속도의 증가에 대한 원인이 1차입자의 크기 보다는 입자간의 응집정도의 차이에 기인함으로 볼 수 있을 것이다.

그리고 이와 같이 다른 조건에서 제조된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

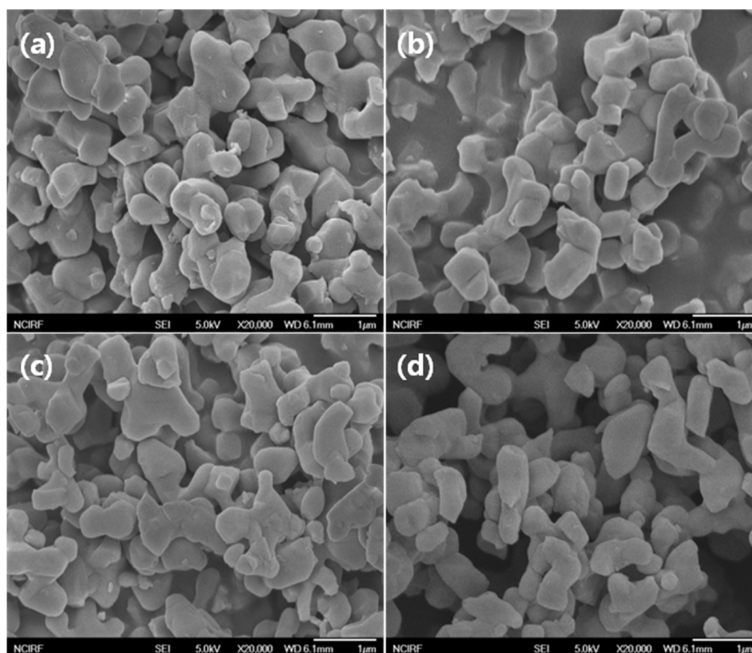


Fig. 3. FE-SEM images of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powder through solid-state synthesis with varied contents of carbon black; (a) 0 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1.0 wt% and (d) 3.0 wt%.

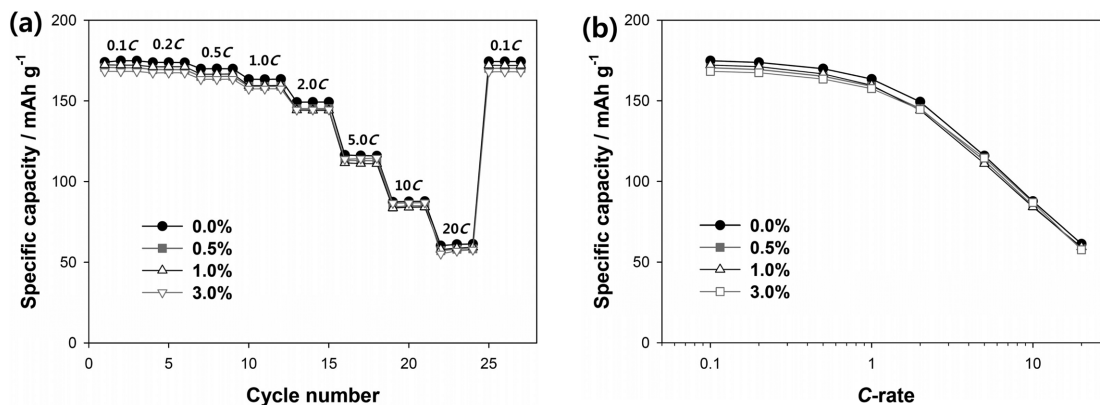


Fig. 4. (a) Cycle with various charge/discharge current density, and (b) rate capability of the negative electrode prepared by the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powders through solid-state synthesis with varied contents of carbon black.

분말은 리튬이온 이차전지용 음극 활물질로 사용하기 위한 것이므로, 이러한 제조조건의 변화가 전기화학적 특성에 어떠한 영향을 주고 있는지에 대하여 확인하였다. Fig. 4에는 충전 및 방전전류를 각각 0.1C(17.5 mA/g)에서 20C(3,500 mA/g)까지 증가시키면서 대전류의 충전 및 방전조건 하에서 이의 속도특성 결과를 도시하였다. 이 결과를 보면 카본블랙의 함량에 상관없이 거의 동일한 속도특성을 나타내고 있다. 이는 동일한 크기와 종류의  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 사용하였을 뿐만 아니라, 앞

서 Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 카본블랙의 첨가가 1차입자의 크기를 변화시키지 않기 때문에 그 속도특성에서는 차이가 거의 나타나지 않는 것으로 판단할 수 있다.<sup>21,22</sup> 이의 전기화학적 특성을 좀 더 상세히 파악하기 위하여, 투입한 카본블랙의 함량에 따라 0.1C의 전류를 사용한 3번째 사이클에서의 전압곡선(voltage profile) 및 용량차분곡선(differential capacity plot)을 Fig. 5에 나타내었다. 전압곡선을 보면 거의 겹쳐질 정도로 유사한 형태를 지니고 있으나, 카본블랙

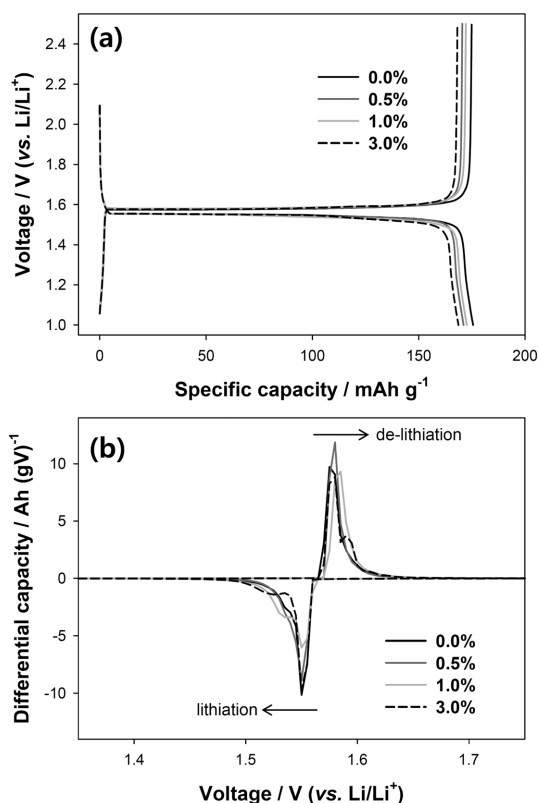


Fig. 5. (a) Voltage profiles and (b) differential capacity plots at the 3rd cycle (0.1C current) of the negative electrode prepared by the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powders through solid-state synthesis with varied contents of carbon black.

이 사용된 경우에는 1~5 mAh/g 정도의 작은 차이지만 용량이 감소함을 알 수 있다. 특히 3.0%의 과량을 사용하는 경우에는 용량의 감소가 상대적으로 크게 나타났으며, 이는 카본블랙의 함량이 증가하는 경우에는 원료인  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{TiO}_2$ 와의 접촉을 방해하면서 입자의 뭉침을 억제하는 동시에, 최종 산물인  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  상의 생성도 일부 방해할 수 있음이 예상되었다.

그리고, 카본블랙으로 영향으로  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 탭밀도가 낮아짐으로 인하여 입자 사이의 접촉이 감소하면서 전극 내부에서 전자전달 경로가 불리해질 가능성이 있으며, 또한 전자전달경로의 역할을 하는 도전재와 직접 접촉하지 못하는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  입자의 수가 증가할 수 있기 때문에 전기화학 반응의 과전압이 증가될 우려가 있다. Fig. 5(b)의 용량차분곡선을 보면 대부분의 용량은 1.56~1.54 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 영역에서 리튬이 삽입(lithiation)되는 것으로 나타났지만, 카본블랙의 함량이 높아져 탭밀도가 낮아진 시료의 경우에는 1.54 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 보다 낮은 전위에서 반응하는 부분이 조

금씩 증가하는 것으로 나타나고 있다. 또한, 리튬의 탈리(delithiation)가 발생하는 과정에서도 이와 유사한 거동이 나타나고 있다. 따라서 탭밀도가 과도하게 감소하는 것은 전극의 성능에는 불리한 면이 있을 수 있으나, 본 연구에서 사용된 수준에서는 과전압의 차이도 작고 대부분의 활물질은 거의 동일한 전압에서 반응이 진행되고 있어 앞서 Fig. 4에 나타난 바와 같이 속도특성에는 차이가 나타나지 않는다.

따라서 고상법을 이용하여  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  분말의 합성공정에 있어서, 동일한 공정으로 제조되는 환경에서 카본블랙을 1.0 질량% 정도의 소량을 추가함으로써 거의 동등한 전기화학적 성능을 유지하면서도 분말합성 공정에서의 분급시간이 개선되어 생산공정 상에서 큰 장점을 지닐 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

$\text{TiO}_2$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 사용하여 고상법으로  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조하는 공정에서, 열처리 중에 수백 나노미터 크기를 지닌 입자간의 뭉침이 발생하게 되므로 제조된 입자의 분급속도가 느려지게 되어 공정성에 제약을 지니게 된다. 합성과정 중에 카본블랙을 소량 첨가함으로써 입자 간의 접촉을 억제하여 뭉침을 완화함으로써 분급속도를 향상시켰다.

i) 카본블랙의 사용량을 각각 0, 0.5, 1, 3%로 증가 시킴에 따라 입자간의 뭉침이 억제되어 합성된 분말의 탭밀도가 점차 낮아지게 되었다.

ii) 표준체를 사용하여 거대 입자를 제거하는 분급공정에 있어서 1%의 카본블랙을 추가한 시료의 경우에서 동일한 시간 내에 가장 많은 양의  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  입자의 분급이 이루어졌다.

iii) 카본블랙의 함량에 따라 제조된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  분말을 사용하여 제조한 전극의 전기화학적 속도특성은 동등하게 나타났으며, 이를 통하여 성능의 손실이 거의 없이 분말을 효율적으로 제조할 수 있음을 확인하였다.

#### Acknowledgments

본 연구는 산업통상자원부의 산업원천기술개발사업(과제번호. 10035302) 및 기술료사업(과제번호. 10048910) 지원을 받아 수행하였습니다.

#### References

1. K. M. Colbow, J. R. Dahn, and R. R. Haering, 'Structure and electrochemistry of the spinel oxides  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ' *J. Power Sources*, **26**, 397 (1989).

2. K. Zaghib, M. Armand, and M. Gauthier, 'Electrochemistry of Anodes in Solid-State Li-Ion Polymer Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3135 (1998).
3. Y. Li, G. L. Pan, J. W. Liu, and X. P. Gao, 'Preparation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanorods as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A495 (2009).
4. J. Lim, E. Choi, V. Mathew, D. Kim, D. Ahn, J. Gim, S. Kang, and J. Kim, 'Enhanced High-Rate Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanoparticles for Rechargeable Li-Ion Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A275 (2011).
5. J. Kim and J. Cho, 'Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanowires for High-Rate Li-Ion Intercalation Electrode' *Electrochem. Solid State Lett.*, **10**, A81 (2007).
6. J. Huang and Z. Jiang, 'The Synthesis of Hollow Spherical  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by Macroemulsion Method and its Application in Li-Ion Batteries' *Electrochem. Solid State Lett.*, **11**, A116 (2008).
7. M.-H. Oh, H.-J. Kim, Y.-J. Kim, W.-K. Son, K.-J. Lim, and S.-G. Park, 'Electrochemical Study of Nanoparticle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as Negative Electrode Material for Lithium Secondary Battery' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **9**, 1 (2006).
8. S.-W. Han, J. H. Ryu, J. Jeong, and D.-H. Yoon, 'Solid-state synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  for high power lithium ion battery applications' *J. Alloys Compd.*, **570**, 144 (2013).
9. C.-H. Hong, A. Noviyanto, J. H. Ryu, J. Kim, and D.-H. Yoon, 'Effects of the starting materials and mechanochemical activation on the properties of solid-state reacted  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  for lithium ion batteries' *Ceram. Int.*, **38**, 301 (2012).
10. K. Liu, 'Some factors affecting sieving performance and efficiency' *Powder Technol.*, **193**, 208 (2009).
11. B. Tian, H. Xiang, L. Zhang, Z. Li, and H. Wang, 'Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries' *Electrochim. Acta*, **55**, 5453 (2010).
12. J. Wolfenstine and J. L. Allen, 'Electrical conductivity and charge compensation in Ta doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ' *J. Power Sources*, **180**, 582 (2008).
13. T. Yia, J. Shu, Y. Zhu, X. Zhu, R. Zhu, and A. Zhou, 'Advanced electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{12}$  as a reversible anode material down to 0 V' *J. Power Sources*, **195**, 285 (2010).
14. H. Zhao, Y. Li, Z. Zhu, J. Lin, Z. Tian, and R. Wang, 'Structural and electrochemical characteristics of  $\text{Li}_{4-x}\text{Al}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode material for lithium-ion batteries' *Electrochim. Acta*, **53**, 7079 (2008).
15. H.-I. Kim, J.-J. Yang, H.-J. Kim, T. Osaka, and S.-G. Park, 'Electrochemical Behavior of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /CNT Composite for Energy Storage' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **13**, 235 (2010).
16. S.-A. Kim, W.-R. Cho, K.-H. Jeong, B.-W. Cho, and B.-K. Na, 'Electrochemical Characteristics of Cr Added  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Prepared by Sol-gel Method' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **14**, 27 (2011).
17. G. Zhu, C. Wang, and Y. Xia, 'A Comprehensive Study of Effects of Carbon Coating on  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anode Material for Lithium-Ion Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A102 (2011).
18. J. Gao, J. Ying, C. Jiang, and C. Wan, 'High-density spherical  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C anode material with good rate capability for lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **166**, 255 (2007).
19. H. Jung, J. Kim, B. Scrosati, and Y. Sun, 'Micron-sized, carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as high power anode material for advanced lithium batteries' *J. Power Sources*, **196**, 7763 (2011).
20. N. Takami, K. Hoshina, and H. Inagaki, 'Lithium Diffusion in  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  Particles during Insertion and Extraction' *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A725 (2011).
21. W. Cho, J. H. Song, M.-S. Park, J.-H. Kim, J.-S. Kim, and Y.-J. Kim, 'Reaction Behavior of  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anode Material as Depth of Discharge' *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **1**, 85 (2010).
22. J. H. Ryu, 'Polarization Behavior of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Negative Electrode for Lithium-ion Batteries' *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **2**, 136 (2011).