

## CNT를 첨가한 Silicon/Carbon 음극소재의 전기화학적 특성

정민지 · 박지용 · 이종대<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1  
(2015년 7월 7일 접수, 2015년 9월 12일 수정본 접수, 2015년 9월 17일 채택)

## Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Composites with CNT for Anode Material

Min zy Jung, Ji Yong Park and Jong Dae Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungbuk national Univ., 1, Chungde-a-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea  
(Received 7 July 2015; Received in revised form 12 September 2015; accepted 17 September 2015)

### 요 약

실리콘의 부피팽창과 낮은 전기전도도를 개선하기 위하여 Silicon/Carbon/CNT 복합체를 제조하였다. Silicon/Carbon/CNT 합성물은 SBA-15를 합성한 후, 마그네슘 열 환원 반응으로 Silicon/MgO를 제조하여 Phenolic resin과 CNT를 첨가하여 탄화하는 과정을 통해 합성하였다. 제조된 Silicon/Carbon/CNT 합성물은 XRD, SEM, BET, EDS를 통해 특성을 분석하였다. 본 연구에서는 충방전, 사이클, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 통해 CNT 첨가량에 따른 전기화학적 효과를 조사하였다. LiPF<sub>6</sub> (EC:DMC:EMC=1 : 1 : 1 vol%) 전해액에서 Silicon/Carbon/CNT 음극활물질을 사용하여 제조한 코인셀은 CNT 함량이 7 wt% 일 때 1,718 mAh/g으로 높은 용량을 나타내었다. 코인셀의 사이클 성능은 CNT 첨가량이 증가할수록 개선되었다. 11 wt%의 CNT를 첨가한 Silicon/Carbon/CNT 음극은 두 번째 사이클 이후 83%의 높은 용량 보존율을 나타냄을 알 수 있었다.

**Abstract** – Silicon/Carbon/CNT composites as anode materials for lithium-ion batteries were synthesized to overcome the large volume change during lithium alloying-de alloying process and low electrical conductivity. Silicon/Carbon/CNT composites were prepared by the fabrication processes including the synthesis of SBA-15, magnesiothermic reduction of SBA-15 to obtain Si/MgO by ball milling, carbonization of phenolic resin with CNT and HCl etching. The prepared Silicon/Carbon/CNT composites were analysed by XRD, SEM, BET and EDS. In this study, the electrochemical effect of CNT content to improve the capacity and cycle performance was investigated by charge/discharge, cycle, cyclic voltammetry and impedance tests. The coin cell using Silicon/Carbon/CNT composite (Si:CNT=93:7 in weight) in the electrolyte of LiPF<sub>6</sub> dissolved in organic solvents (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%) has better capacity (1718 mAh/g) than those of other composition coin cells. The cycle performance of coin cell was improved as CNT content was increased. It is found that the coin cell (Si:CNT=89:11 in weight) has best capacity retention (83%) after 2nd cycle.

**Key words:** Silicon/Carbon/CNT, Anode material, Carbon nanotube, Magnesiothermic reduction, Lithium ion battery

### 1. 서 론

휴대용 전자기기 및 전기 자동차 시장의 성장에 따라 이를 전원으로 사용하는 에너지 저장장치에 대한 관심이 높아지고 있다[1]. 리튬이차전지는 다른 이차전지에 비해 작동 전압 및 에너지 밀도가 높을 뿐 아니라 오래 사용할 수 있어 기기의 다양화와 복잡화에 따른 복잡한 요구조건을 충족시킬 수 있는 우수한 특성을 지니고 있다. 이러한

고성능 전지 특성에 기인하여 플러그인 하이브리드 자동차 및 전기 자동차, 그리고 산업용 공구, 로봇의 전원 같은 대용량 에너지 저장 장치로서 중요성을 더해가고 있다[2].

리튬이차전지의 음극소재인 실리콘은 친환경적이고 4200 mAh/g의 우수한 용량을 가지며 지구상에 풍부하게 존재하기 때문에 탄소계 음극 소재를 대체할 고용량 리튬이차전지 음극소재로 각광 받고 있다[3]. 하지만 Silicon 하나 당 4.4개의 리튬 이온이 반응하여 Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub> 합금을 형성함으로써 400%에 달하는 큰 부피팽창이 발생하게 되어 실리콘 입자의 파괴와 전극과의 분리가 일어나 급격한 용량의 감소가 발생하는 단점이 있다[4]. 따라서 실리콘 음극의 부피팽창을 완화시키고 더 나은 용량 유지 특성을 얻기 위하여 실리콘 입자를 나노 크기로 제작하거나, Polyacrylic Acid와 같은 수계형 바인더를 이용

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하는 것이 Wen 등[5]과 Yim 등[6]에 의해 연구되었다. 실리콘의 부피팽창을 억제하는 방법으로 용량이 높으면서 우수한 사이클 특성을 가지는 실리콘-탄소 복합체를 제조하는 방법이 연구되고 있다. 실리콘 표면에 비활성을 띄는 탄소층 코팅시 완충제 역할을 하게 되어 실리콘의 부피팽창을 억제하는 것뿐만 아니라 전기 전도도가 높은 탄소가 전기 성능을 향상시킨다[7]. Liu 등[8]의 연구에서는 Pitch, PVC, Sucrose 등의 여러 종류 탄소 전구체를 탄화시키는 방법을 사용하여 실리콘과 복합체를 제조한 후 탄소 전구체별 전기 성능을 비교하였다. 탄소 소재로 탄소나노튜브를 사용하여 실리콘-탄소나노튜브 복합소재를 제조할 경우 탄소나노튜브가 실리콘 부피팽창의 완충작용을 하여 전극 수명 특성을 향상시킨다는 것이 Cetinkaya 등[9]의 연구에 의해 보고되었다.

본 연구에서는 마그네슘 열 환원법을 이용하여 Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15)로부터 기공을 갖는 Silicon을 합성한 후 Silicon의 부피팽창 완화를 위해 폐놀 레진을 탄소전구체로 하여 카본코팅을 하고 전기전도도가 높은 CNT를 다양한 비율로 첨가하여 복합체를 합성하였다. 합성된 Silicon/Carbon/CNT의 물리적 특성을 분석하기 위하여 XRD, FE-SEM, TGA, BET, EDS 등을 측정하였고, 충방전, 사이클, 용속, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 통해 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. SBA-15 제조

12M HCl 94g에 Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (P123, Sigma Aldrich) 16 g이 완전 용해할 때까지 교반시킨 후 용액을 증류수에 담아서 상온에서 24시간 교반한다. 그 다음 Tetraethyl orthosilicate (TEOS, Sigma Adrich)를 용액에 고르게 분산하여 100 °C에서 24시간 가열한다. 가열 후 에탄올과 증류수를 이용하여 필터링하여 70 °C 오븐에서 50분 동안 건조한 다음 550 °C, Air 분위기 하에서 5시간 소성하여 SBA-15를 제조한다.

### 2-2. Silicon/Carbon/CNT 제조

제조된 SBA-15를 Mg (Sigma Aldrich)와 1 : 2의 몰 비율로 물리적 혼합하여 650 °C, Ar 가스 분위기 하에서 5시간 소성한다. 소성 후 얻은 Silicon/MgO의 5배 중량 Phenol resin (KANGNAM CHEMICAL)을 아세톤에 용해한 후 Silicon/MgO의 3 wt%, 7 wt%, 11 wt% 중량비의 CNT (purity 90%, diameter ~20 nm, Applied Carbon Nano Technology)를 각각 첨가하여 겔상태로 만든 후 800 °C에서 Ar 가스 분위기 하

에서 7시간 소성하여 Silicon/MgO/Carbon/CNT 복합체를 제조한다. 소성 후 1 mol/L의 HCl로 산처리 한 후 에탄올과 증류수를 이용하여 필터링하여 70 °C 오븐에서 12시간 건조하여 Silicon/Carbon/CNT를 제조한다.

Fig. 1에서 Silicon/Carbon/CNT의 개념도를 나타내었다.

### 2-3. 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

전기 화학적 특성 분석을 위한 전극 제조는 활물질(Silicon/Carbon/CNT) : 도전재(Super-P) : 바인더(PVDF)를 6 : 2 : 2의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였으며 NMP (1-methyl-2-pyrrolidone, Sigma Aldrich)로 점도를 조절하여 슬러리 제조 후에 구리 호일에 코팅하여 전극을 제조하였다. Silicon/Carbon/CNT 합성물의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 Li metal을 상대전극으로 하여 코인 타입의 half cell을 제조하였다. 제조된 Silicon/Carbon/CNT 합성물의 입자형상 관찰과 물질 조성 분석을 위해 SEM (Scanning Electron Microscope, S-2500C, Hitachi)과 EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, AURIGA) 분석을 하였다. XRD (X-ray dif fraction, Bruker-D-5005) 분석으로 결정 구조를 확인하였고, 합성물의 비표면적 및 기공크기 등을 BET를 통해 측정 하였으며 TGA (SDT-2960, TA-Instruments)를 통하여 합성 물질의 탄소 함량을 알아보았다. 제작된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 충·방전 시험을 하였다. 충·방전 테스트의 cut-off voltage는 0.01 V~1.5 V로 하고 다양한 C-rate에서 용속 테스트를 진행하였다. 순환 전압 전류 테스트는 구동 전압을 0~2.5 V로 하고 0.1 mV/s scan rate에서 측정하였으며 100 KHz~0.01 Hz의 범위에서 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하여 임피던스 시험을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Silicon/Carbon/CNT 합성물 물성 분석

SBA-15, Silicon, Silicon/Carbon/CNT의 XRD 패턴을 Fig. 2에서 나타내었다. Fig. 2(a)의 SBA-15는 23° 부근에서 넓은 피크를 나타내어 무정형의 SiO<sub>2</sub> 특성을 가지고 있는 것을 나타내었다. Silicon의 XRD 분석 결과를 살펴보면 2θ=28.4°, 47.3°, 56.1°, 69.1°, 76.4°, 88.1°에서 주요 피크가 나타났고, 각각의 피크는 (111), (220), (311), (400), (331)의 결정면을 나타냈다. Su 등[10]의 연구에서 보고한 탄화된 폐놀 레진의 피크는 본 연구에서 매우 넓게 나타났으며 카본 구조가 무정형이라는 것을 알 수 있었다.

SBA-15는 온도, HCl농도에 따라 길이와 비표면적에 영향을 받게

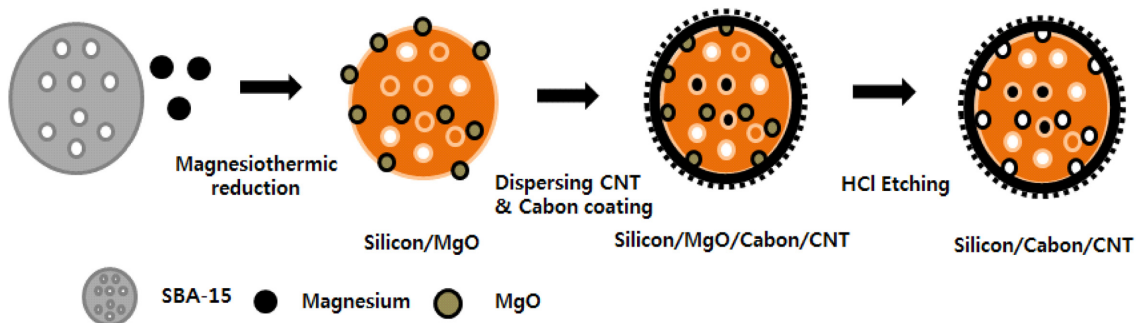


Fig. 1. Schematic diagram of the synthesis process for Silicon/Carbon/CNT anode.

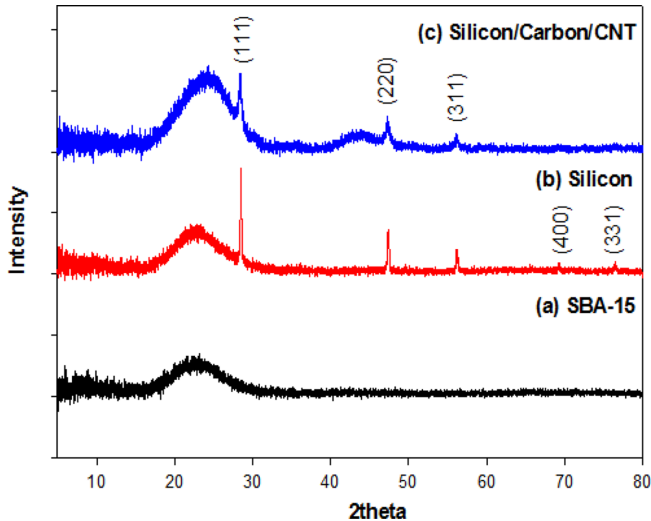


Fig. 2. XRD patterns of SBA-15, Silicon and Silicon/Carbon/CNT (11 wt%) composite.

되는데 본 연구에서는 최적의 조건을 찾는 실험을 선행하여 SBA-15를 합성하였다. Zhao 등[11]과 Wang 등[12]의 연구에서 다양한 조건에서의 SBA-15를 합성하는 연구를 하였다. Fig. 3(a)의 SBA-15는 기둥 모양의 결정 구조들이 서로 뭉쳐있는 형상을 나타내고 있으며, 입자크기는 대략 1  $\mu\text{m}$  임을 확인 할 수 있었다. Fig. 3(b)의 Silicon은 SBA-15의 마그네슘 열 환원을 통해 제조하였으며 SBA-15와 유사한 모양의 결정 구조를 갖고 있었다. Fig. 3(c)의 CNT는 nanotube들이 얹혀 있음을 확인하였고, Silicon/Carbon/CNT 합성물은 Fig. 3(d)에서 보듯이 표면에 탄소와 CNT가 응집하여 있는 것을 알 수 있었다.

합성물 단면을 통하여 CNT 첨가량에 따른 Silicon/Carbon/CNT 합성물의 기공 특성을 Fig. 4에서 도시하였다. 7 wt%를 첨가하였을 때 기공이 균일하지 않게 형성되는 것을 확인하였고, SBA-15, Silicon과 Silicon/Carbon/CNT 합성물의 비표면적을 BET를 통해 측정하였다. 각 물질의 질소 흡·탈착 등온선을 Fig. 5에서 도시하였으며 Table 1에서 보듯이 SBA-15와 Silicon, Silicon/Carbon/CNT 합성물의 비표면적은 각각 853  $\text{m}^2/\text{g}$ , 197  $\text{m}^2/\text{g}$ , 316  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 측정되었고, 기공 크기는 Silicon/Carbon/CNT 합성물에서 Silicon과 비교했을 때 21.70 nm로 감소한 것으로 보아 내부 기공에 탄소가 코팅됨을 확인하였다.

Silicon/Carbon/CNT 복합물의 물질 조성을 알아보기 위해 EDS

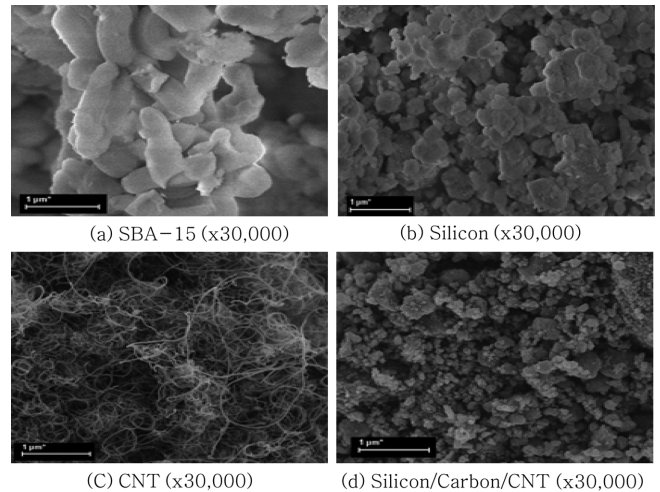


Fig. 3. FE-SEM images of (a) SBA-15 (x30,000), (b) Silicon (x30,000), (c) CNT (x30,000) and (d) Silicon/Carbon/CNT (11 wt%) composite (x30,000).

측정한 것을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 Silicon/carbon/CNT 합성물의 EDS mapping 분석 결과 탄소와 실리콘이 고르게 분포되어 합성되었고, 실리콘 표면에  $\text{SiO}_2$ 가 생성되어 산소분포가 나타나는 것을 확인하였다. 또한 Silicon/Carbon/CNT의 구성 원소와 입자 깊이에 따른

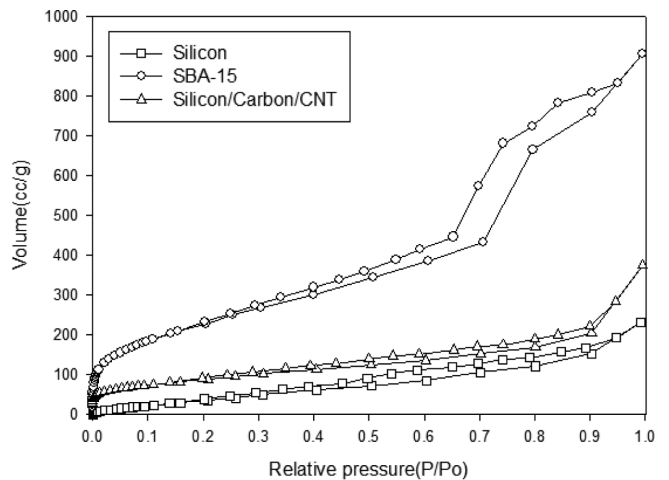


Fig. 5. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of SBA-15, silicon and Silicon/Carbon/CNT (11 wt%) composites.

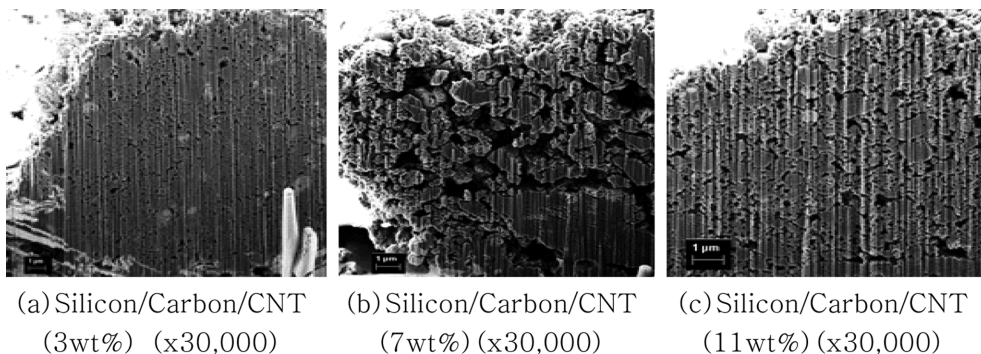


Fig. 4. Cross section images of (a) Silicon/Carbon/CNT (3 wt%), (b) Silicon/Carbon/CNT (7 wt%) and (c) Silicon/Carbon/CNT (11 wt%) composites.

Table 1. Specific surface area and average pore size

	SBA-15	Silicon	Silicon/Carbon/CNT (11 wt%)
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	853	197	316
Average pore size (nm)	65.42	38.18	21.70

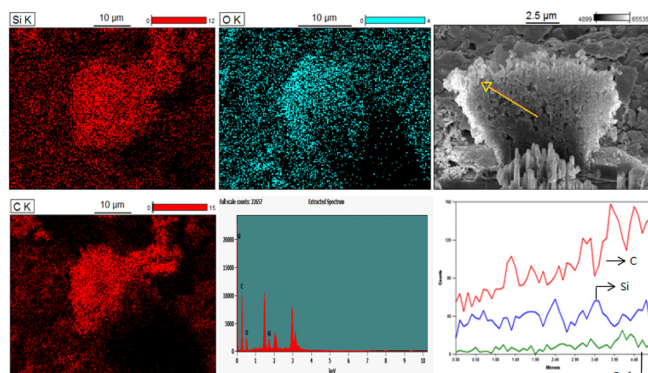


Fig. 6. EDS mapping image and EDS spectra of Silicon/Carbon/CNT (11 wt%).

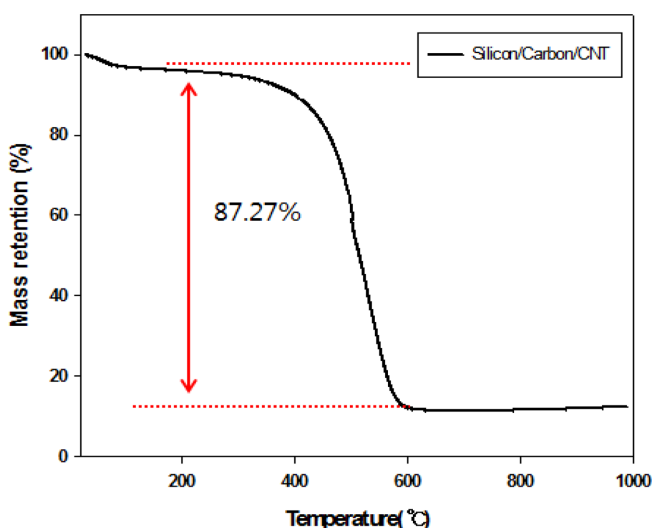


Fig. 7. TGA curve of Silicon/Carbon/CNT(11%) composite under air atmosphere.

원소함량을 알아보기 위해 EDS line scan 실험을 실시하여 표면에 Carbon과 CNT가 코팅되어 탄소 함량이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. Silicon/Carbon/CNT 합성물에서의 카본 함량을 알아보기 위하여 Air 분위기에서 5 °C~1000 °C까지 가열하면서 TGA를 측정하였다. Silicon/Carbon/CNT 합성물에서의 카본 물질 함량은 대략 83%이며, TGA 분석결과 대략 400~600 °C까지 82.27%의 무게 변화가 일어났다. 이를 통해 합성 시 넣은 탄소 물질의 함량과 비슷한 값이 나온 것을 Fig. 7에서 확인하였다.

### 3-2. Silicon/Carbon/CNT 합성물 전기화학적 특성

음극 소재로 사용한 Silicon/Carbon/CNT 합성물은 CNT의 함량을 3 wt%, 7 wt%, 11 wt%로 각각 첨가하였으며, 그에 따른 충·방전 특성을 분석하여 Table 2와 Fig. 8에 나타내었다. Silicon/Carbon/CNT

Table 2. Specific capacity of Silicon/Carbon/CNT composites

Weight fraction of CNT	3 wt%	7 wt%	11 wt%
1st cycle capacity (mAh/g)	1,440	1,718	1,326
2nd cycle capacity (mAh/g)	720	679	599
50th cycle capacity (mAh/g)	524	517	498
2nd cycle ~50th cycle capacity retention (%)	72.8	76.0	83.1

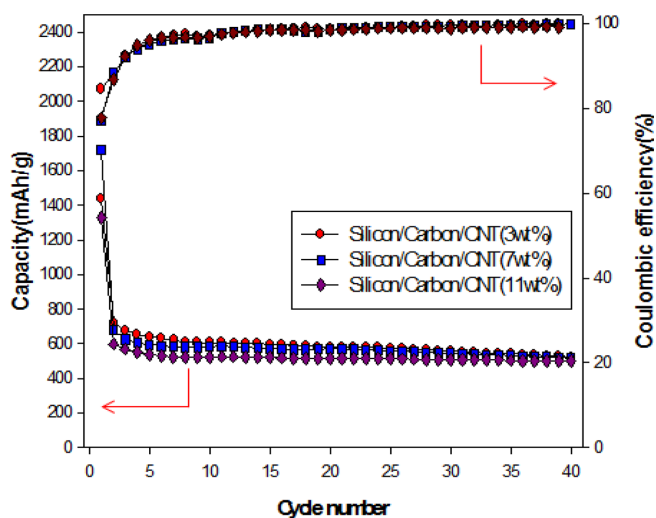


Fig. 8. Cycle performances of Silicon/Carbon/CNT composites.

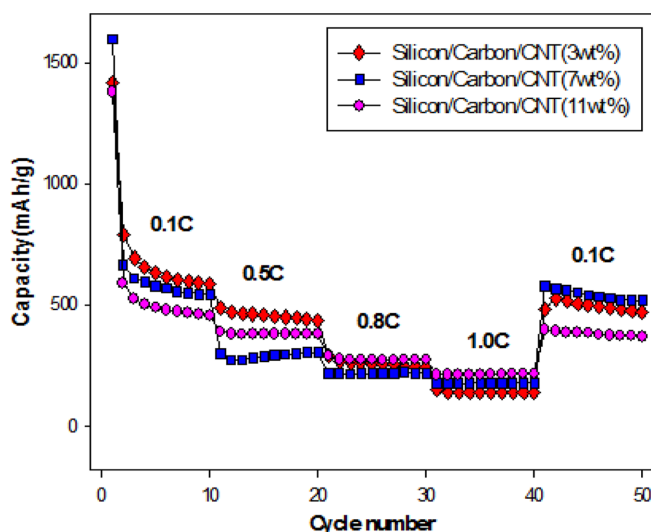


Fig. 9. Rate performances of Silicon/Carbon/CNT composites.

(3 wt%)에서의 충·방전 용량은 첫 번째 사이클에서 1,440 mAh/g의 용량을 나타내었으며 두 번째 사이클 이후 720 mAh/g으로 감소하여 50 사이클 까지 72.8%의 용량유지율을 나타냈다. Silicon/Carbon/CNT (7 wt%)에서의 충·방전 용량은 첫 번째 사이클에서 1,718 mAh/g로 가장 높은 용량을 나타내었으나 두 번째 사이클에서 679 mAh/g로 용량이 급격하게 감소하는 결과를 나타내었다. Silicon/Carbon/CNT (11 wt%)에서의 충·방전 용량은 첫 번째 사이클에서는 1,326 mAh/g으로 가장 낮은 용량을 나타냈지만 두 번째 사이클 이후 83%의 가장 높은 용량유지율을 가져 안정적인 사이클 특성을 보였다. 이는 앞에서 언급한 Fig. 4에서 7 wt%일 경우 상대적으로 많은 기공이 형



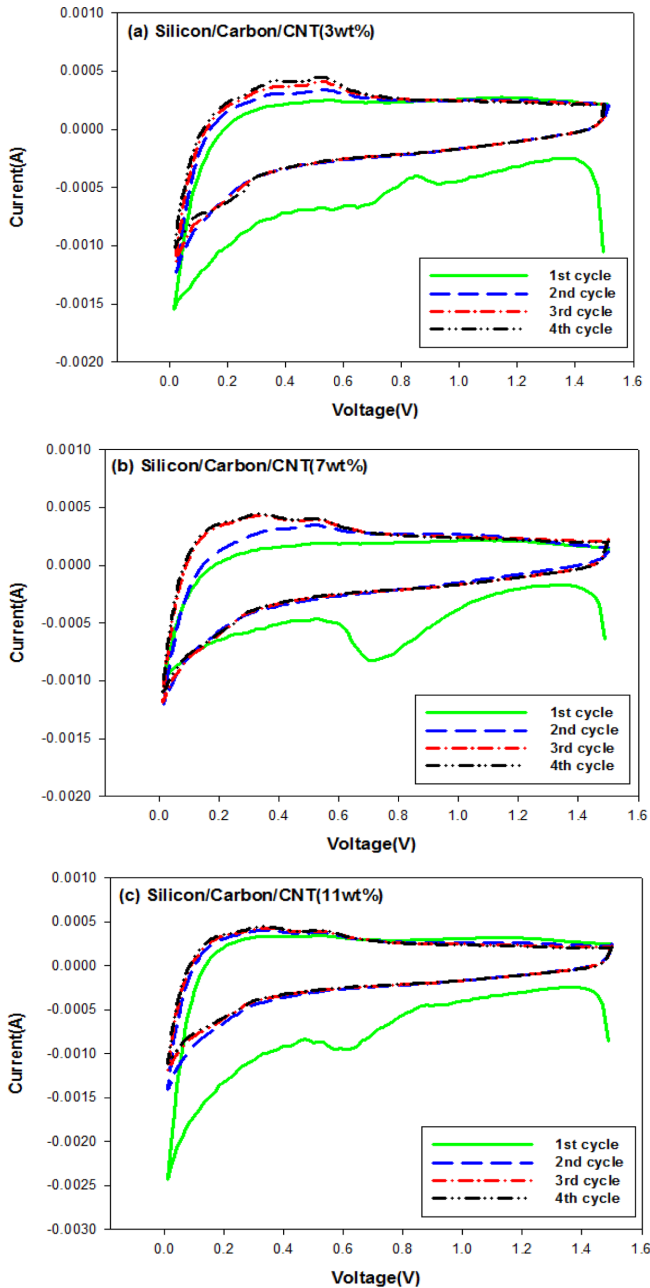


Fig. 10. Cyclic voltammograms of Silicon/Carbon/CNT composites.

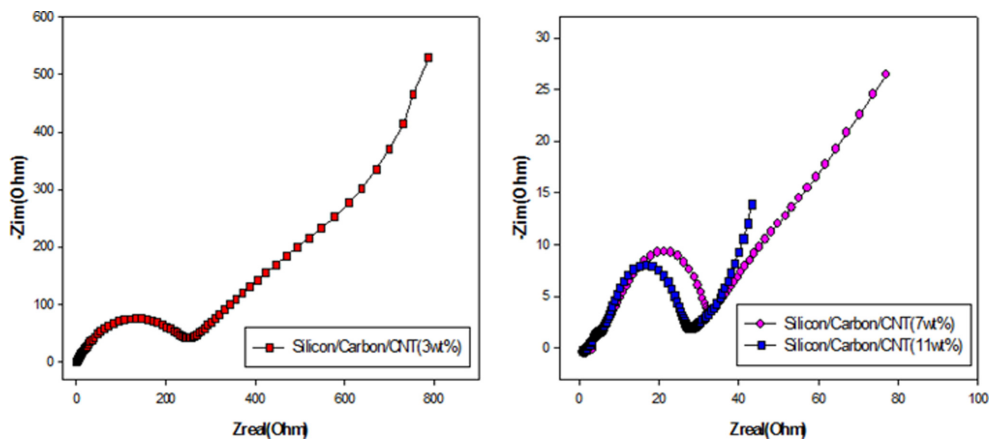


Fig. 11. Impedance of Silicon/Carbon/CNT composites.

성되어 초기 가역용량이 높게 나타나며, 11 wt%일 때 CNT에 의해 균일한 합성물의 기공형성으로 인하여 우수한 사이클 안정성을 보인다. 또한 Lee등[13]의 연구에서는 CNT를 첨가하지 않았을 때 Silicon/Carbon 복합체의 사이클 안정성이 69%인 것으로 보고되었고, 본 논문에서는 CNT 첨가를 통하여 Lee등의 결과 보다 사이클 안정성이 개선되었으며, 가장 우수한 경우 82%의 사이클 안정성을 나타내었다.

CNT 함량에 따른 율속 특성 시험을 하여 다양한 C-rate에서의 용량 특성 및 사이클 특성을 알아보았다. Fig. 9에서 나타내듯이 율속이 증가함에 따라서 용량이 감소하는 경향을 보였으며 0.1C에서의 두 번째 사이클 이후의 사이클 안정성은 세 합성물 모두 70%이상을 나타내었다. 0.5C에서는 Silicon/Carbon/CNT (7 wt%)와 Silicon/Carbon/CNT (11 wt%)의 효율이 Silicon/Carbon/CNT (3 wt%)보다 우수한 형태를 보였다. 0.8C와 1C에서는 Silicon/Carbon/CNT (11 wt%)의 용량이 가장 높게 유지되었고 90%이상의 사이클 안정성을 나타내었다. 용량 회복율을 알아보기 위해 추가적으로 실시한 0.1C에서의 사이클 안정성은 세 합성물 모두 80% 이상으로 안정적인 형태를 보여주었다.

전극 표면 반응을 알아보기 위해 0.1 mV/s의 Scan rate로 순환 전압 전류 실험을 실시하였다. Fig. 10에 나타내듯이 Silicon/Carbon/CNT (3 wt%, 7 wt%, 11 wt%) 모두 0.4 V, 0.6 V 부근에서 산화 피크가 형성되었음을 확인하였으며 이는  $\text{Li}_x\text{Si}$ 상에서 리튬이온이 탈리되었기 때문이다. CNT 첨가량이 증가할수록 산화 피크가 넓게 형성되었으며 이는 전자전도성이 높은 CNT가 리튬이온의 탈착을 빠르게 하여 산화 피크에 영향을 미치는 것으로 보여진다[9]. 첫 번째 사이클에서 0.6~0.8 V 사이에 나타난 피크는 SEI 층 형성으로 인한 환원피크이고, 리튬이온 삽입으로 인한 환원피크는 0.2 V 부근에서 나타나는 것으로 확인되었다[14].

Fig. 11은 Silicon/Carbon/CNT 합성물의 CNT 첨가량에 따른 저항 특성을 보여주는 임피던스 측정 결과이다. CNT첨가량이 가장 높은 Silicon/Carbon/CNT (11 wt%)에서 저항이 27.9 ohm으로 가장 작게 나타났고, Silicon/Carbon/CNT (3 wt%), Silicon/Carbon/CNT (7 wt%)에서 각각 250 ohm, 32.7 ohm의 저항을 나타내었다. CNT 첨가량이 증가할수록 전기화학적 전도성이 증가하여 저항이 확연히 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 SBA-15의 마그네슘 열 환원 반응으로 38.18 nm의 메조기공이 형성된 실리콘을 제조한 후 페놀 레진과 3 wt%, 7 wt%, 11 wt%의 CNT와 합성하여 Silicon/Carbon/CNT 복합체를 제조하였다. 제조된 합성물을 음극재로 하여 리튬이차전지를 제조하고 전기화학적 특성을 분석한 결과, CNT의 첨가량 중 11 wt%에서 두 번째 사이클 이후 83%의 가장 우수한 용량 유지율을 보였다. 임피던스 분석 결과 CNT 함량이 증가 할수록 250 ohm에서 27.9 ohm까지 전극의 Rct값이 급격하게 감소하는 것으로 보아 CNT가 전기전도도를 높이고 전극의 파괴를 방지하여 사이클 안정성을 향상시키는 것을 확인하였다.

## 감 사

본 연구는 연구개발특구진흥재단의 2015년 “이차전지용 탄소계 음극재 제품화 사업”지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

1. Ko, H. S., Choi, J. E. and Lee, J. D., “Electrochemical Characteristics of Hybrid Capacitor using Core-shell Structure of MCMB/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Composite,” *Korean Chemical Engineering Research*, **52**, 52-57 (2014).
2. Jeon, B. J., Kang, S. W. and Lee, J. K., “Electrochemical Characteristics of Silicon Coated Graphite Prepared by Gas Suspension Spray Method for Anode Material of Lithium Secondary Batteries,” *The Korean Journal of Chemical Engineering*, **23**, 854-859(2006).
3. Pan, L. I., Wang, H., Gao, D., Chen, S., Tan, L. and Li, L., “Facile Synthesis of Yolk-Shell Structured Si-C Nanocomposites as Anode for Lithium-ion Batteries,” *The Royal Society of Chemistry*, **50**, 5878-5880(2014).
4. Zhou, X. Y., Tang, J. J., Yang, J., Xie, J. and Ma, L. L., “Silicon @carbon Hollow Core-shell Heterostructures Novel Anode Materials for Lithium Ion Batteries,” *Electrochimica Acta*, **87**, 663-668 (2013).
5. Wen, Z., Lu, G., Mao, S., Kim, H., Cui, S., Yu, K., Huang, X., Hurley, P. T., Mao, O. and Chen, J., “Silicon Nanotube Anode for Lithium-ion Batteries,” *Electrochemistry Communications*, **29**, 67-70 (2013).
6. Yim, T., Choi, S. J., Jo, Y. N., Kim, T. H., Kim, K. J., Jeong, G. and Kim, Y. J., “Effect of Binder Properties on Electrochemical Performance for Silicon-graphite Anode : Method and Application of Binder Screening,” *Electrochimica Acta*, **136**, 112-120(2014).
7. Li, H., Lu, C. and Zhang, B., “A Straight Approach Towards Si@C/Graphene Nanocomposite and Its Superior Lithium Storage Performance,” *Electrochimica Acta*, **120**, 96-101(2014).
8. Liu, Y., Wen, Z. Y., Wang, X. Y., Hirano, A., Imanishi, N. and Takeda, Y., “Electrochemical Behaviors of Si/C Composite Sythesized from F-containing Precursors,” *Journal of Power Sources*, **189**, 733-737 (2009).
9. Cetinkaya, T., Guler, M. O. and Akbulut, H., “Enhancing Electrochemical Performance of Silicon Anodes by Dispersing MWCNTs Using Planetary Ball Milling,” *Microelectronic Engineering*, **108**, 169-176(2013).
10. Su, M., Wang, Z., Guo, H., Li, X., Huang, S. and Gan, L., “Silicon, Flake Graphite and Phenolic Resin-Pyrolyzed Carbon Based Si/C Composites as Anode Material for Lithium-ion Batteries,” *Advanced Power Technology*, **24**, 921-925(2013).
11. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D., “Triblock Copolymer Synthesis of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores,” *American Association for the Advancement of Science*, **279**, 548 (1998).
12. Wang, Y., Zhang, F., Wang, Y., Ren, J., Li, C., Liu, X., Guo, Y., Guo, Y. and Lu, G., “Synthesis of Length Controllable Mesoporous SBA-15 Rods,” *Materials Chemistry and Physics*, **115**, 649-655 (2009).
13. Park, J. Y., Jung, M. Z. and Lee, J. D., “Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Composites for Anode Material of Lithium Ion Battery,” *Applied Chemistry Engineering*, **26**, 80-85(2015).
14. Li, H. H., Wang, J. W., Wu, X. L., Sun, H. Z., Yang, F. M., Wang, K., Zhang, L. L., Fan, C. Y. and Zhang, J.-P., “A Novel Approach to Prepare Si/C Nanocomposites with Yolk-shell Structures for Lithium Ion Batteries,” *The Royal Society of Chemistry*, **4**, 36218-36225(2014).