

실리콘과 CNT를 사용한 리튬 이온 전지용 고용량 음극복합소재의 전기화학적 특성

이태현 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2022년 1월 25일 접수, 2022년 3월 4일 수정본 접수, 2022년 3월 23일 채택)

Electrochemical Characteristics of High Capacity Anode Composites Using Silicon and CNT for Lithium Ion Batteries

Tae Heon Lee and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea

(Received 25 January 2022; Received in revised from 4 March 2022; Accepted 23 March 2022)

요 약

본 연구에서는 용량 및 장기 안정성을 개선하기 위하여 나노 실리콘 시트와 CNT를 정전기적 결합을 통해 피치가 코팅된 나노 실리콘 시트/CNT 복합체를 합성하였다. NaCl의 결정면에 스토버 법을 통해 제조된 나노 실리카 시트를 마그네슘 열 환원법을 사용하여 나노 실리콘 시트로 환원하였다. 산 처리를 통해 음으로 도전된 CNT와 APTES 표면 처리를 통한 양으로 도전된 나노 실리콘 시트를 결합하여 나노 실리콘 시트/CNT 복합소재를 합성하였으며, 석유계 피치를 코팅하기 위하여 THF를 용매로 사용하였다. 제조된 음극복합소재의 물리적 특성은 FE-SEM, XRD, EDS를 통하여 분석하였고, LiPF₆ (EC:DMC:EMC = 1:1:1 vol%)를 전해액으로 사용하여 전지를 제조하였으며, 전기화학적 특성을 충·방전 사이클, 용속, differential capacity, EIS 테스트를 통해 조사하였다. 높은 조성의 실리콘과 전도성이 좋은 CNT를 사용할 경우 고용량 및 안정성이 우수한 음극소재를 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 피치가 코팅된 나노 실리콘 시트/CNT 음극복합소재는 초기 방전 용량이 2344.9 mAh/g을 보였으며, 50 사이클 이후 용량 유지율이 81%로 피치가 코팅되지 않은 복합소재에 비해 개선된 전기화학적 성능을 확인할 수 있었다.

Abstract – In this study, to improve capacity and cycle stability, the pitch coated nano silicon sheets/CNT composites were prepared through electrostatic bonding of nano silicon sheets and CNT. Silica sheets were synthesized by hydrolyzing TEOS on the crystal planes of NaCl, and then nano silicon sheets were prepared by using magnesiothermic reduction method. To fabricate the nano silicon sheets/CNT composites, the negatively charged CNT after the acid treatment was used to assemble the positively charged nano silicon sheets modified with APTES. THF as a solvent was used in the coating process of PFO pitch. The physical properties of the prepared anode composites were analysed by FE-SEM, XRD and EDS. The electrochemical performances of the synthesized anode composites were performed by current charge/discharge, rate performances, differential capacity and EIS tests in the electrolyte LiPF₆ dissolve solvent (EC:DMC:EMC = 1:1:1 vol%). It was found that the anode material with high capacity and stability could be synthesized when high composition of silicon and conductivity of CNT were used. The pitch coated nano silicon sheets/CNT anode composites showed initial discharge capacity of 2344.9 mAh/g and the capacity retention ratio of 81% after 50 cycles. The electrochemical property of pitch coated anode material was more improved than that of the nano silicon sheets/CNT composites.

Key words: Silicon sheets, CNT, Pitch, Anode, Lithium ion battery

1. 서 론

리튬이차전지는 높은 에너지 밀도와 넓은 작동 전압, 긴 장기 안정성이라는 장점으로 휴대용 전자기기, 전기자동차 등 넓은 범위에 사용되고 있다[1]. 하지만 현재 상용화되어있는 흑연계 음극 소재는 372 mAh/g의 낮은 이론 용량으로 고성능 리튬이차전지의 수

[†]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.

요를 충족시킬 수 없다. 리튬이차전지의 음극 소재인 실리콘은 4200 mAh/g의 높은 이론 용량과 리튬 이온과의 전위차가 낮은 장점이 있어 기존 흑연계 소재를 대체할 고성능 리튬이차전지 음극 소재로 각광을 받고 있다[2]. 그러나 실리콘계 음극 소재는 리튬 삽입-탈리 중 최대 400%의 큰 부피 팽창과 낮은 전기전도도로 인해 전극 분쇄, 용량 감소 및 낮은 속도 특성을 갖는 단점이 있다[3]. 이러한 단점을 개선하기 위해 나노 실리콘 사용 및 실리콘/탄소 복합소재 등 많은 연구가 진행되고 있다[4,5].

실리콘 음극의 전기화학적 성능을 향상시키기 위해 많은 연구들이 진행되었다. 실리콘을 2차원의 시트 형태로 사용할 경우 높은 비표면적과 응력 완화 메커니즘을 보일 뿐 아니라[6], 리튬이온 삽입-탈리 과정에서 가역적인 결정/비정질 상 변형을 보이는 장점이 있다고 보고되었다[7]. 또한, 이온과 전자 전달을 향상시키며 전극과 전해질 사이의 접촉 면적을 넓힐 수 있으며[8], 짧은 리튬 이온 확산 경로로 인해 전하의 전달이 개선된다는 연구가 진행되고 있다[9]. 실리콘의 큰 부피 팽창과 낮은 전기 전도도의 단점을 개선하기 위하여, 실리콘을 CNT나 그래핀과 같은 탄소 기반 나노물질과 복합체를 형성하는 연구가 진행되고 있다[10-12]. Thierry 등[13]의 연구에 따르면 CNT에 실리콘을 부착할 경우 향상된 장기 안정성을 보였으며, Wu 등[14]의 연구에 따르면 그래핀/실리콘/CNF 복합체의 경우 실리콘 입자가 전극에서 박리되는 것을 방지하며 향상된 전극의 구조적 안정성 나타낸다고 보고하였다.

본 연구에서는 리튬이차전지 음극 소재의 전기화학적 성능을 개선하기 위하여, 높은 실리콘 시트 조성과 전도성이 우수한 CNT를 사용하여 피치로 코팅된 나노 실리콘 시트/CNT 음극복합소재를 합성하고 전기화학적 특성을 조사하였다. NaCl의 결정면에 실리카를 합성하고 마그네슘 열 환원 방법을 통해 나노 실리콘 시트를 제조하였으며, 나노 실리콘 시트와 CNT의 표면처리를 통한 정전기적 인력으로 나노 실리콘 시트/CNT 복합소재를 합성하였다. 음극 소재의 안정성 및 고속 충·방전 특성을 개선하고자 제조된 복합소재에 석유계 피치를 코팅하였으며, XRD, SEM, EDS를 사용하여 물리적 특성을 분석하였다. PAA 바인더를 사용하여 전극을 제조하였고, 1.0 M LiPF₆ (EC:EMC:DMC=1:1:1 vol%)를 사용해 전지를 제조하였다. 음극복합소재의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 충·방전 사이클, 율속, differential capacity, 임피던스 테스트를 수행하였다.

2. 실험

피치가 코팅된 나노 실리콘 시트/CNT의 합성 공정의 개념도를 Fig. 1에 나타내었다. 나노 실리카 시트를 제조하기 위해 20 mL의 에탄올과 4 mL의 증류수에 1 g의 NaCl과 0.1 mL의 NH₃(28~30%, Samchun chemical)를 첨가하여 교반시키고, 0.2 mL의 TEOS (Tetraethyl orthosilicate, 99%, Sigma Aldrich)와 20 mL의 에탄올을 넣고 교반하였다. 두 가지 용액을 천천히 떨어뜨려 교반하고, 60 °C에서 건조하여 재결정된 NaCl 표면에 가수 분해된 TEOS를 코팅하였다. 제조된 분말은 500 °C에서 2시간 동안 열처리하고 수세하여 나노 실리카 시트를 제조하였다. 나노 실리카 시트를 환원하기 위하여 Mg 분말(99%, Sigma Aldrich)와 나노 실리카 시트, NaCl을 1:1:10 중량비로 혼합한 후, Ar 분위기 하에서 650 °C에서 열처리하였고 2 M 농도의 HCl(35~37 wt%, Samchun chemical)로 에칭하여 나노 실리콘 시트를 제조하였다.

본 연구에서는 나노 실리콘 시트와 CNT를 결합하기 위해 나노 실리콘 시트 표면을 양(+)로 도전시키고 CNT 표면을 음(-)으로 도전시켜 정전기적 결합을 통해 결합하였다. 나노 실리콘 시트 표면을 양으로 도전시키기 위하여 200 mL의 에탄올에 0.3 g의 나노 실리콘 시트와 2 mL의 APTES (3-Aminopropyltriethoxysilane, 99%, Sigma Aldrich)를 첨가하여 5시간 동안 교반하였다. 그리고 음으로 도전된 CNT를 제조하기 위해 HNO₃ (60%, Samchun chemical)와 H₂SO₄ (95%, Samchun chemical)를 1:3 농도비로 혼합된 용액에 첨가하여 2시간 동안 교반하고 수세를 수행하였다[15]. 나노 실리콘 시트/CNT 중량비를 70:30, 50:50, 30:70으로 변화시키면서 음으로 도전된 CNT를 증류수에 분산시킨 뒤, 양으로 도전된 나노 실리콘 시트 용액을 dropwise하여 24시간 교반한 후, 동결건조하여 나노 실리콘 시트/CNT 복합소재를 제조하였다. 제조된 나노 실리콘 시트/CNT 소재에 피치를 코팅하기 위하여 THF (99.5%, OCI company Ltd.) 용매에 0.1, 0.2 g의 석유계 피치(KRICT, SP 250 °C)를 넣고 10분간 분산 및 용해하였다. 피치가 분산된 THF에 나노 실리콘 시트/CNT 0.9, 0.8 g을 첨가하고 분산한 뒤 200 rpm으로 교반하고 80 °C에서 THF를 증발시켰다. 제조된 소재는 Ar 분위기 하에서 500 °C, 1000 °C에서 두 단계로 열처리 하여 피치가 코팅된 복합소재를 제조하였다. 단일 온도에서 열처리 하여 제조된 탄소에 비해 두 단계 열처리로 제조된 탄소가 탄화 수율이 높을 뿐 아니라, 전기화학적

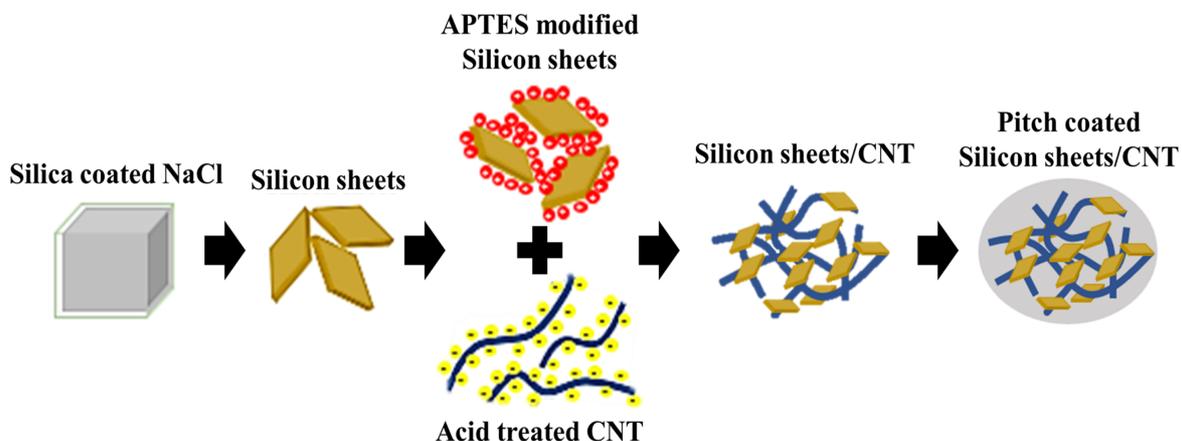


Fig. 1. Schematic diagram of synthesis processes of the pitch coated nano silicon sheets/CNT composite.

성능이 개선된다고 보고하였다[16]. Park 등은[17] 구형의 실리콘/CNT/피치 음극소재를 spray dryer로 혼합하여 제조하였는데, 본 연구에서는 구형이 아닌 나노 실리콘 시트를 Stober 법으로 제조하여 CNT와 정전기적 결합을 통해 복합소재를 제조하고, 간단한 교반 공정을 거쳐 석유계 피치를 코팅해 음극소재를 제조하였다.

제조된 음극복합소재의 전기화학적 특성은 Li-metal 상대 전극을 사용하여 반쪽전지를 제조하여 조사하였다. 전극은 제조된 활물질과 PAA (Polyacrylic acid, 35 wt%, Sigma Aldrich) 바인더를 9:1 중량비와 증류수를 용매로 사용하여 구리 호일에 코팅하였다. 전극은 80 °C 오븐에서 건조하여, 압연과정 후 120 °C 진공 오븐에서 건조하였다. 음극복합소재의 물리적 특성은 XRD (Bruker-D-5005)로 결정구조를, SEM (LEO-1530, Carl Zeiss)으로 표면 특성을, EDS (NS7, Bruker)로 음극복합소재의 조성을 분석하였다. 제조된 전지의 전기화학적 특성을 분석하기 위한 충·방전 사이클, 율속 테스트, differential capacity는 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 사용하였으며, 임피던스 특성은 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하여 실험하였다. 충·방전 사이클 테스트는 0.2 C로, 율속 테스트는 0.2~3 C범위에서 실험하였으며, 임피던스 테스트는 1000 KHz~0.01 Hz에서 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 음극복합소재의 결정구조를 확인하기 위해 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 피치가 코팅된 나노 실리콘 시트/CNT 복합소재에서 실리콘의 주요 피크(JCPDS Card No. 27-1402)인 28°, 47°, 56°를 확인하였으며, 이는 각각 (111), (220), (311) 결정면을 나타내었다[18]. 또한, 26°와 44°에서 약한 피크를 확인할 수 있는데, 각각 (002)와 (100), (101) 결정면을 나타내는 CNT 주요 피크(JCPDS Card No. 75-1621)로 확인하였다. 탄화 과정을 거친 피치는 Lee와 Lee의 연구[19]에서 보고한 바와 같이 넓은 피크를 보이며 무정형의 형태를 나타내었다.

제조된 음극 활물질의 입자 형상 및 표면의 형태를 확인하기 위한 SEM 사진을 Fig. 3에 도시하였다. CNT의 구조는 Fig. 3(a)에서 볼 수 있는데 매우 얇고 긴 형태의 구조로 되어 있는 것을 확인하였

으며, 약 1 μm 사이즈 및 50 nm 두께를 갖는 얇고 넓은 형태의 나노 실리콘 시트는 Fig. 3(b), (c)에서 확인할 수 있었다. Fig. 3(d)에는 나노 실리콘 시트/CNT 복합소재에 대해서 나타내었는데, 얇고 넓은 나노 실리콘 시트 표면에 CNT가 부착된 것을 알 수 있었다. CNT는 높은 기계적 강도와 유연성을 통해 실리콘의 부피 팽창을 억제할 수 있을 뿐 아니라, 높은 전도성을 통해 실리콘으로 이온의 전달을 원활히 할 수 있다는 연구 결과가 보고되고 있다[20]. Fig. 3(e)에서는 피치가 첨가됨으로써 나노 실리콘 시트/CNT 복합소재의 특성이 구형의 형태를 보이는 것을 확인하였다. 탄소로 코팅된 구형의 음극소재는 쿨롱 효율의 증가 및 안정성 증가 등의 장점을 갖는다고 연구 보고가 있고 본 연구의 결과와 유사한 결과를 보인다[21]. 제조된 음극복합소재의 원소 분포와 구조를 조사하기 위한 EDS 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 탄소 원자는 전체적으로 균일하게 분산되어 있음을 확인하였으며, 나노 실리콘 시트가 하나의 얇은 층으로 이루어져 있는 것을 확인하였다. 또한 나노 실리콘 시트 표면에 탄소 원자가 고르게 분산되어 있음을 볼 수 있는데, 이로부터 실리콘 시트 표면에 CNT가 균일하게 부착되어 있음을 확인하였다.

음극복합소재의 장기안정성을 평가하기 위하여 충·방전 테스트를 진행하였다. 나노 실리콘 시트의 조성이 30, 50, 70 wt%인 나노 실리콘 시트/CNT와 70 wt%의 높은 나노 실리콘 시트 조성을 갖는 나노 실리콘 시트/CNT 음극소재를 석유계 피치 10, 20 wt%로 코팅한 음극복합소재의 충·방전 테스트 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 나노 실리콘 시트의 조성이 30, 50, 70 wt%인 나노 실리콘 시트/CNT 복합소재의 첫 번째 사이클의 방전 용량은 각각 914.7, 1842.6, 2787.5 mAh/g으로 실리콘의 조성이 증가할수록 높아지는 경향을 보였으며, 5 사이클의 에이징 과정을 거친 후 50 사이클 이후 용량 유지율은 각각 80, 77, 59%를 보였다. Lee와 Lee의 연구[22]에 따르면 silicon sheets/graphite 복합소재에 피치를 코팅하여 실리콘의 부피팽창을 억제하였는데, 이를 통해 장기 충·방전 특성이 향상된다고 보고하였다. 위와 같은 연구 결과를 적용하기 위하여 본 논문에서는 70 wt%의 높은 실리콘 조성을 갖는 복합소재에 10, 20 wt%의 석유계 피치를 첨가하여 제조된 피치가 코팅된 음극복합소재의 전기화학적 특성은 첫 번째 용량에서 2344.9, 2151.2 mAh/g을 보였으며, 용량 유지율은 81, 86%로 피치가 코팅되지 않은 소재의 용량 유지율 59%에 비해 매우 향상된 장기 충·방전 특성을 확인하였다.

나노 실리콘 시트의 조성 및 석유계 피치의 조성에 따른 음극복합소재의 율속 특성 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실험은 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 3 C로 변화시킨 후 다시 0.2 C로 변화하여 용량 유지율을 확인하였다. 3 C에서 고속 충·방전 용량은 나노 실리콘 시트의 조성이 50, 70 wt%인 나노 실리콘 시트/CNT 복합소재에서 각각 409.2, 346.1 mAh/g으로 나타났으며, 3 C/0.2 C는 44, 30%의 결과를 보였다. 0.2 C로 다시 변화하였을 때 용량 유지율은 91, 74%로 확인하였으며, 고속 충·방전 성능 또한 나노 실리콘 시트의 조성이 낮을수록 우수한 것으로 나타났다. 이와 같이 70 wt% 실리콘의 높은 조성에 대한 고속 충·방전 특성을 개선하기 위해서, 10 wt%의 피치가 코팅된 나노 실리콘 시트/CNT 음극복합소재를 제조하고 고속 충·방전 성능을 실험하였을 때, 3 C에서 521 mAh/g의 개선된 성능을 나타내었으며, 3 C/0.2 C는 43%, 0.2 C로 변화시킨 용량 회복률은 81%로 피치가 첨가됨으로써 음극복합소재의 고속 충·방전 성능 또한 향상된 결과를 보였다.

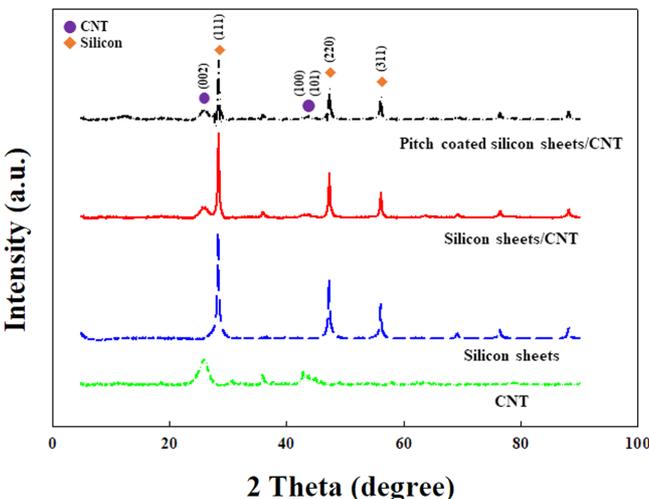


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the prepared pitch coated silicon sheets/CNT composite.

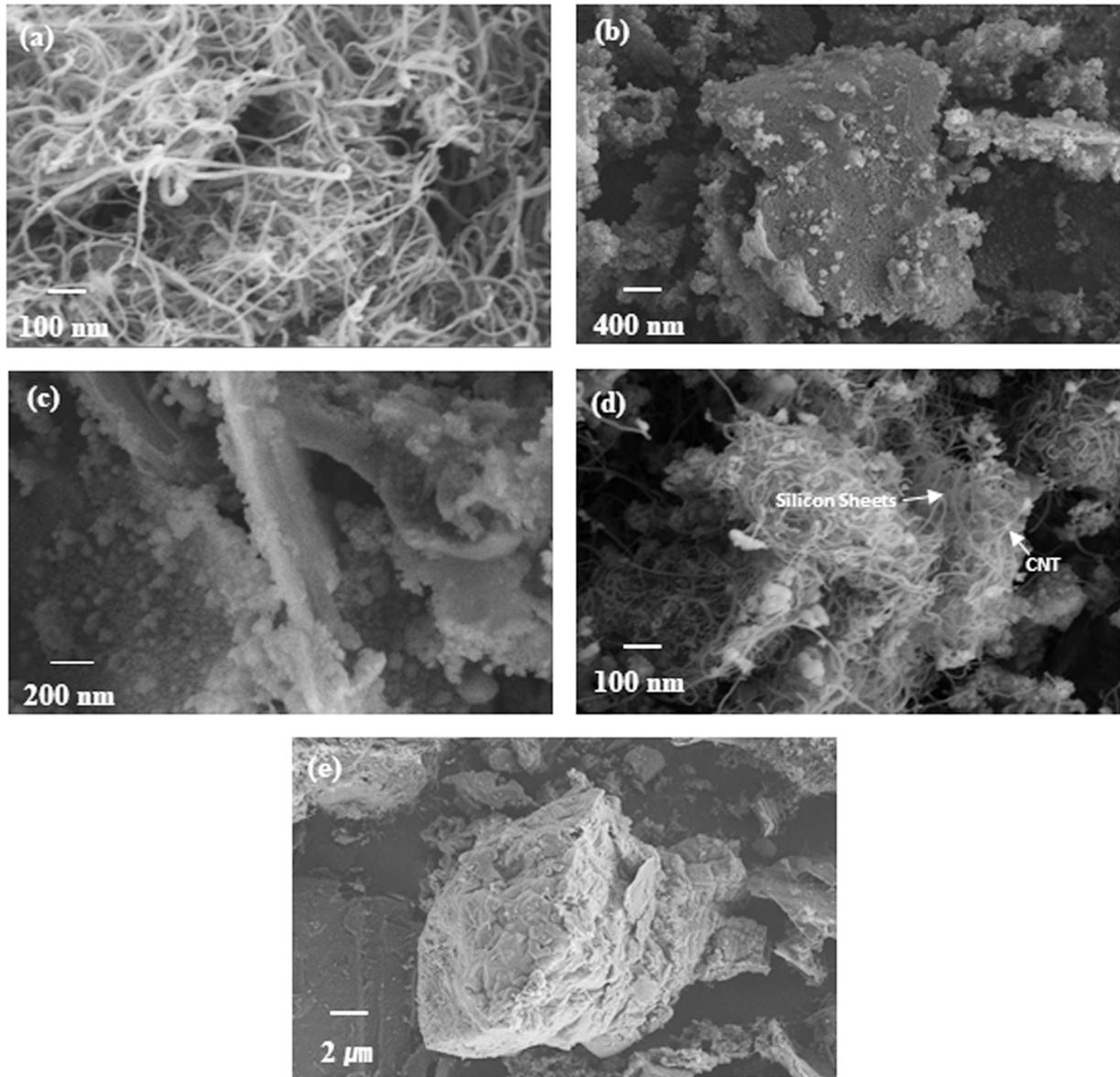


Fig. 3. SEM images of (a) CNT, (b), (c) nano silicon sheets, (d) nano silicon sheets/CNT and (e) pitch coated nano silicon sheets/CNT.

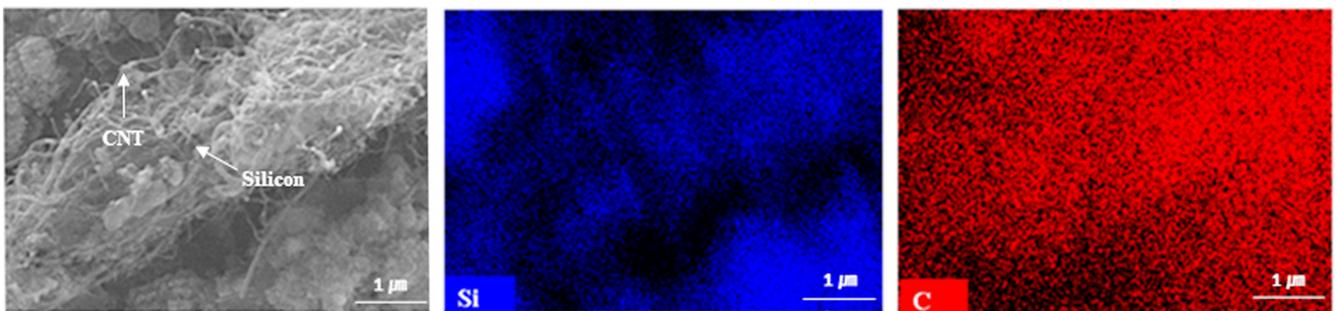


Fig. 4. EDS images of the silicon sheets/CNT composite.

피치가 코팅된 나노 실리콘 시트/CNT의 differential capacity 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 0.05~1.5 V 구간에서 5 사이클 동안 실험하였으며, 첫 번째 사이클의 0.5~0.8 V에서 넓은 피크를 볼 수 있는데 이는 SEI층이 형성되는 피크이다. Li 등의 연구[23]에 따

르면 안정된 SEI층의 형성은 리튬 이온의 삽입-탈리의 가역성이 개선되어 초기 효율이 높아진다고 보고되고 있다. 두 번째 사이클 이후로 0.1~0.3V 구간과 0.1~0.6V에서 피크를 확인할 수 있었는데 이는 각각 리튬의 삽입으로 인한 합금화 피크와 탈리로 인한 탈

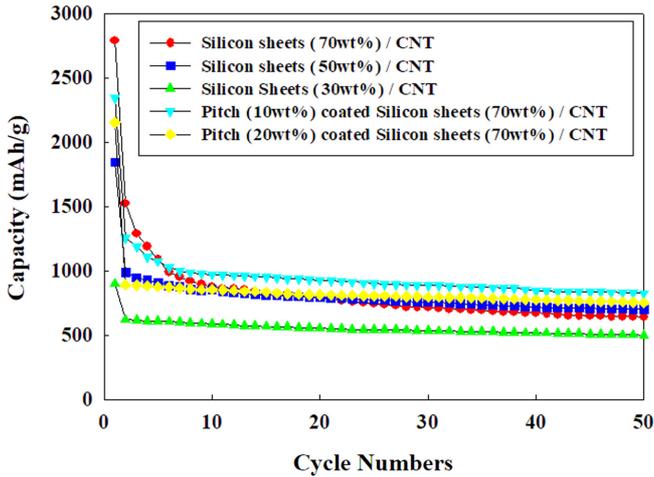


Fig. 5. Cycle performances of the nano silicon sheets/CNT and pitch coated anode composites.

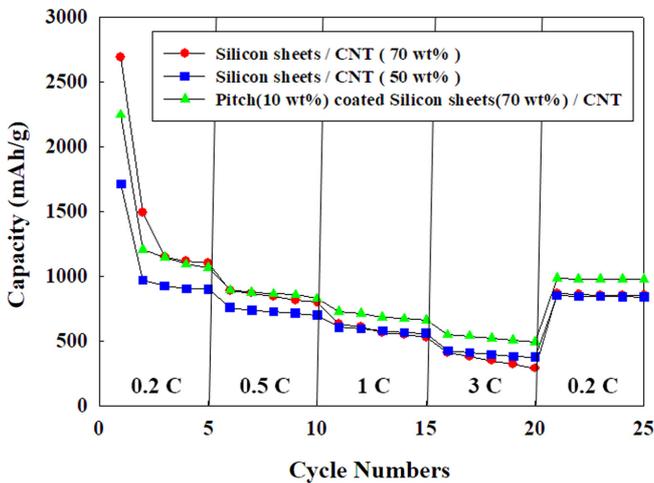


Fig. 6. C-rate performances of the nano silicon sheets/CNT and pitch (10 wt%) coated anode composites.

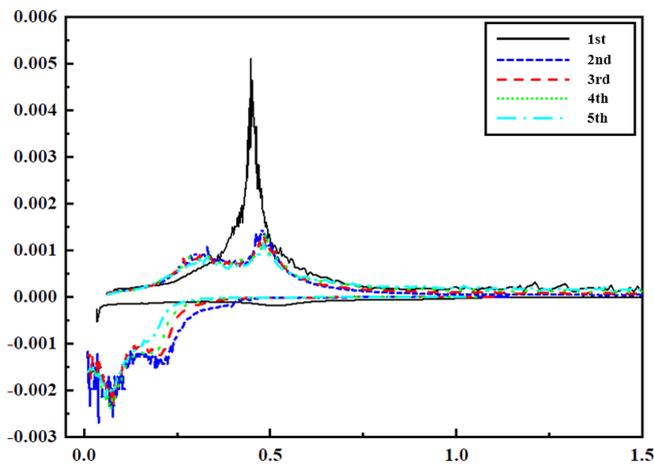


Fig. 7. dQ/dV plots of the pitch (10 wt%) coated nano silicon sheets/CNT composites.

금화 피크로 확인하였다. 또한 0.3 V에서 피크가 발생하는데, 이는 실리콘의 구조가 비정질 구조로 변화하는 것으로 보고되고 있다

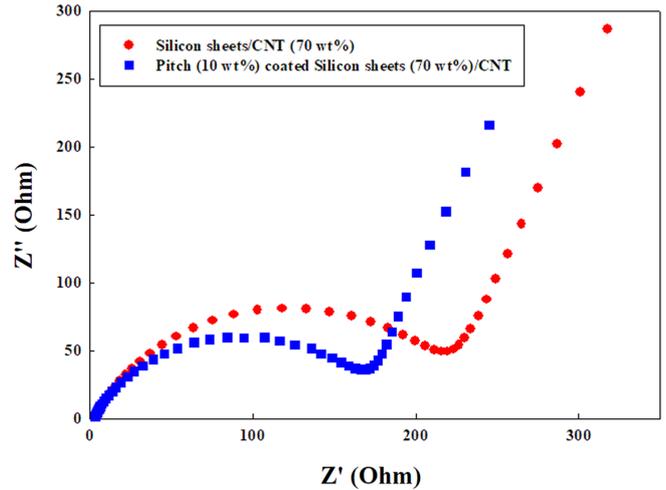


Fig. 8. Nyquist plots of the nano silicon sheets/CNT anode composites.

[18]. 제조된 음극복합소재의 저항을 측정된 Nyquist plots를 Fig. 8에 나타내었다. Nyquist 곡선의 반원 모양은 고주파 영역이며 직선 모양은 저주파 영역으로 나뉘지는데, 반원의 크기에 따라 전극과 전해질의 계면에서 발생하는 저항 R_{ct} 를 확인하였다. 실리콘 시트의 조성이 70 wt%인 나노 실리콘 시트/CNT 복합소재와 피치가 첨가된 나노 실리콘 시트/CNT의 R_{ct} 값은 각각 218, 178 ohm으로 피치가 첨가된 음극복합소재가 전하 전달 저항이 개선되는 결과를 보였다[24].

4. 결 론

본 연구에서는 NaCl을 주형으로 이용하여 나노 실리콘 시트를 제조하고, 표면 처리를 통해 나노 실리콘 시트/CNT의 복합소재를 합성하였다. 제조된 나노 실리콘 시트/CNT 복합소재에 석유계 피치를 코팅해 피치가 코팅된 나노 실리콘 시트/CNT 음극복합소재를 합성하여 용량과 장기 안정성이 개선된 음극복합소재의 전기화학적 특성을 조사하였다. 실리콘의 조성을 변수로 제조된 나노 실리콘 시트/CNT 복합소재로부터 실리콘의 조성이 증가 할수록 용량은 증가하였으나 사이클 안정성은 감소하는 것을 알 수 있었다. 피치가 코팅된 나노 실리콘 시트/CNT 음극복합소재의 전기화학적 테스트 결과 초기 용량은 2344.9 mAh/g으로 높은 용량을 보였으며, 50 사이클 이후 용량 유지율은 81%로 피치가 코팅됨으로써 매우 향상된 결과를 보였다. 또한 고속 충·방전 실험 결과 3 C/0.2 C는 43%로 용량 유지율과 함께 개선된 것을 확인하였다.

References

1. Wang, Z. Y., Wang, W. T., Xiao, W. and Lou, X. W., "Amorphous $\text{CoSnO}_3@C$ Nanoboxes with Superior Lithium Storage Capability," *Energy Environ. Sci.*, **6**, 87-91(2013).
2. Bao, Q., Huang, Y. H., Lan, C. K., Chen, B. H. and Duh, J. G., "Scalable Upcycling Silicon from Waste Slicing Sludge for High-performance Lithium-ion Battery Anodes," *Electrochim. Acta*, **173**, 82-90(2015).
3. Kim, N., Park, H., Yoon, N. and Lee, J. K., "Zeolite-templated

- Mesoporous Silicon Particles for Advanced Lithium-ion Battery Anodes," *ACS Nano*, **12**, 3853-3864(2018).
4. Yang, Y., Wang, Z., Yan, G., Guo, H., Wang, J., Li, X., Zhou, Y. and Zhou, R., "Pitch Carbon and LiF co-modified Si-based Anode Material for Lithium Ion Batteries," *Ceram. Int.*, **43**, 8590-8595 (2017).
 5. Lee, J. H. and Moon, J. H., "Spherical Graphene and Si Nanoparticle Composite Particles for High-performance Lithium Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(12), 3195-3199(2017).
 6. Liu, J. and Liu, X. W., "Two-Dimensional Nanoarchitectures for Lithium Storage," *Adv. Mater.*, **24**, 4097-4111(2012).
 7. Park, J. M., Cho, J. H., Ha, J. H., Kim, H. S., Kim, S. W. Lee, J., Chung, K. Y., Cho, B. W. and Choi, H. J., "Reversible Crystalline-amorphous Phase Transformation in Si Nanosheets with Lithi/delithiation," *Nanotechnology*, **28**, 255401-255408(2017).
 8. Dou, F., Shi, L., Chen, G. and Zhang, D., "Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Electrochem. Energy Reviews*, **2**, 149-198(2019).
 9. Chen, S., Chen, Z., Xu, X., Cao, C., Xia, M and Luo, Y., "Scalable 2D Mesoporous Silicon Nanosheets for High-Performance Lithium-Ion Battery Anode," *Small*, **14**(12), 1703361(2018).
 10. Su, M. R., Wan, H. F., Liu, Y. J., Xiao, W., Dou, A. C., Wang, Z. X. and Guo, H. J., "Multi Layered Carbon Coated Si-based Composite as Anode for Lithium-ion Batteries," *Powder Technol.*, **323**, 294-300(2018).
 11. Mu, T. S., Zuo, p. J., Lou, S. F., Pan, Q. R., Li, Q., Du, C. Y., Gao, Y. Z., Cheng, X. Q., Ma, Y. L. and Yin, G. P., "A Two-dimensional Nitrogen-rich Carbon/silicon Composite as High Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries," *Chem. Eng. J.*, **341**, 37-46(2018).
 12. Li, Z. H., Li, Z. P., Zhong, W. H., Li, C. F., Li, L. Q. and Zhang, H. Y., "Facile Synthesis of Ultrasmall Si Particles Embedded in Carbon Framework Using Si-carbon Integration Strategy with Superior Lithium Ion Storage Performance," *Chem. Eng. J.*, **319**, 1-8(2017).
 13. Martin, C., Crosnier, O., Retoux, R., Bélanger, D., Schleich, D. M. and Brousse, T., "Chemical Coupling of Carbon Nanotubes and Silicon Nanoparticles for Improved Negative Electrode Performance in Lithium-ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3524-3530(2011).
 14. Chen, Y. L., Hu, Y., Shen, Z., Chen, R. Z., He, X., Zhang, X. W., Zhang, Y. and Wu, K. S., "Sandwich Structure of Graphene-protected Silicon/carbon Nanofibers for Lithium-ion Battery Anodes," *Electrochim. Acta*, **210**, 53-60(2016).
 15. Correa-Duarte, M. A., Kosiorek, A., Kandulski, W., Giersig, M. and Liz-Marzán, L. M., "Layer-by-layer Assembly of Multiwall Carbon Nanotubes on Spherical Colloids," *Chem. Mater.*, **17**, 3268-3272(2005).
 16. Han, U. J., Hwang, J. U., Kim, K. S., Kim, J. H., Lee, J. D. and Im, J. S., "Optimization of the Preparation Condition for Pitch Based Anode to Enhance the Electrochemical Properties of LIBs," *J. Ind. Eng. Chem.*, **73**, 241-247(2019).
 17. Park, G. D., Choi, J. H., Jung, D. S., Park, J. S. and Kang, Y. C., "Three-dimensional Porous Pitch-derived Carbon Coated Si Nanoparticles-CNT Composite Microsphere with Superior Electrochemical Performance for Lithium Ion Batteries," *J. Alloys Compd.*, **821**, 153224(2020).
 18. Lai, J., Guo, H., Wang, Z., Li, X., Zhang, X., Wu, F. and Yue, P., "Preparation and Characterization of Flake Graphite/Silicon/Carbon Spherical Composite as Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *J. Alloys Compd.*, **530**, 30-35(2012).
 19. Lee, S. H. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Anode Materials using Petroleum Pitch," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(4), 561-567(2018).
 20. Casas, C. and Li, W., "A Review of Application of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anode Material," *J. Power Sources*, **208**, 74-85(2012).
 21. Yoshio, M., Wang, H. and Fukuda, K., "Spherical Carbon-Coated Natural Graphite as a Lithium-Ion Battery-Anode Material," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4203-4206(2003).
 22. Lee, T. H. and Lee, J. D., "Electrochemical Performance of Pitch Coated Nano Silicon Sheets/graphite Composite as Anode Material," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(4), 487-482(2021).
 23. Li, M., Hou, X., Fu, L., Wang, S., Hu, X., Qin, H., Wu, Y., Ru, Q., Liu, X. and Hu, S., "Mass-Producible Method for Preparation of a Carbon-Coated Graphite@Plasma Nano-Silicon@Carbon Composite with Enhanced performance as Lithium ion Battery Anode," *Electrochim. Acta*, **249**, 113-121(2017).
 24. Xie, J., Tong, L., Su, L., Xu, Y., Wang, L. and Wang, Y., "Core-shell Yolk-shell Si@C@Void@C Nanohybrids as Advanced Lithium Ion Battery Anodes with Good Electronic Conductivity and Corrosion Resistance," *J. Power Sources*, **342**, 529(2017).

Authors

Tae Heon Lee: Master, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; leeth815@naver.com
Jong Dae Lee: Professor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; jdlee@chungbuk.ac.kr