

## 실리콘-탄소나노튜브-탄소 복합체 제조 및 리튬이온전지 응용

김찬미\*\*\* · 김선경\* · 장한권\*\*\* · 길대섭\* · 장희동\*\*\*†

\*한국지질자원연구원 자원활용연구센터  
34132 대전광역시 유성구 과학로 124

\*\*과학기술연합대학원대학교 나노재료공학전공  
34113 대전광역시 유성구 가정로 217

(2017년 9월 15일 접수, 2017년 12월 2일 수정본 접수, 2018년 1월 3일 채택)

## Synthesis of Si-CNT-C Composites and Their Application to Lithium Ion Battery

Chan Mi Kim\*\*\*, Sun Kyung Kim\*, Hankwon Chang\*\*\*, Dae sup Kil\* and Hee Dong Jang\*\*\*†

\*Resources Utilization Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,  
124, Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34132, Korea

\*\*Department of Nanomaterials Science and Engineering, University of Science & Technology,  
217, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34113, Korea

(Received 15 September 2017; Receive in revised form 2 December 2017; accepted 3 January 2018)

### 요 약

리튬이온전지의 음극재로 높은 이론적인 용량과 낮은 방전 전위 및 무독성을 가진 실리콘이 높은 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 리튬이온전지의 고효율 음극재로 활용을 위한 실리콘-탄소나노튜브-탄소(Si-CNT-C) 복합체를 제조하였다. 복합체 제조를 위해서는 에어로졸 자기조립과 후 열처리 공정을 사용하였다. 제조된 Si-CNT-C 복합체는 구형이었으며 평균 입자크기는 2.72  $\mu\text{m}$ 이었다. 복합체의 크기는 실리콘 및 탄소나노튜브의 농도가 증가할수록 커지는 것을 확인하였다. Si-CNT-C 복합체는 탄소나노튜브와 글루코스에서 탄화된 탄소가 실리콘 입자들을 중심으로 표면에 부착된 형태이었다. 제조된 Si-CNT-C 복합체는 전기화학 분석을 통해 순수한 실리콘보다 우수한 사이클 성능을 보여주고 있음을 확인하였다.

**Abstract** – Silicon has attracted extensive attention due to its high theoretical capacity, low discharge potential and non-toxicity as anode material for lithium ion batteries. In this study, Si-CNT-C composites were fabricated for use as a high-efficiency anode material in a lithium ion battery. Aerosol self-assembly and post-heat treatment processes were employed to fabricate the composites. The morphology of the Si-CNT-C composites was spherical and an average particle size was 2.72  $\mu\text{m}$ . The size of the composite increased as concentration of Si and CNT increased in the precursor solution. In the Si-CNT-C composites, CNT and C carbonized from glucose were attached to the surface of Si particles. Electrochemical measurement showed that the cycle performance of Si-CNT-C composites was better than that of silicon particles.

Key words: Si-CNT-C composite, Aerosol self-assembly, Post-heat treatment, Anode material, Lithium ion battery

### 1. 서 론

최근 휴대폰, 노트북, 보조배터리 등과 같은 휴대용 전자기기가 상용화되면서 고효율 및 고용량의 에너지 저장 장치의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 또한 화석 연료의 고갈과 이산화탄소 발생 저감을 위해 전기에너지 및 신재생 에너지를 저장할 수 있는 에너지

저장 분야에 대한 관심이 모아지고 있다. 이러한 경제적, 환경적 문제를 해결하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 그 중에서 리튬이온전지가 주목받고 있다[1-4].

리튬이온전지는 상대적으로 높은 에너지 밀도, 우수한 사이클 수명 및 전력 성능으로 인해 에너지 저장 분야에서 높은 관심을 받고 있다[1,2,5]. 상용화된 흑연 기반의 리튬이온전지의 음극은 372 mAh/g의 제한된 용량을 나타내기 때문에 높은 용량을 갖는 대체 음극 재료가 필요하다. 따라서 4200 mAh/g의 높은 이론적인 용량과 낮은 방전 전위 및 무독성을 가진 실리콘이 중요한 역할을 할 것으로 기대된다[6-10].

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hdjang@kigam.re.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.

그러나 실리콘을 리튬이온전지의 음극재로 사용할 경우 충·방전이 진행되는 동안 리튬 이온의 삽입과 탈리 과정에서 약 400%의 부피 팽창이 일어나며 전해질의 분해 반응에 의해 실리콘 표면에 연속적으로 불안정한 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interface; SEI)이 형성되는 단점이 있다[5,11,12]. 이는 전극에 균열이 발생해 전지의 수명 특성을 급격하게 떨어뜨리고 용량 손실로 이어져 상용화하는데 어려움이 있다[13]. 이러한 실리콘의 단점을 보완하기 위해 많은 연구들이 진행되고 있으며, 그 중에서도 실리콘과 탄소계 물질을 혼합하여 복합체로 제조하는 방법이 떠오르고 있다.

리튬이온전지의 성능을 향상시키기 위해 실리콘에 주로 활성화탄(Activated carbon; AC), 그래핀(Graphene; GR), 탄소나노튜브(Carbon nanotubes; MWCNTs) 등 탄소계 물질을 첨가하여 복합체로 제조하는 방법이 있다[14]. 그 중 우수한 전기화학적 안정성과 열전도성 및 전기전도성이 뛰어난 탄소나노튜브가 에너지 저장 장치의 개발을 위한 소재로 주목받고 있다[15-17]. 많은 탄소나노튜브 기반의 복합체는 향상된 전기화학적 성능을 보였다[18-21]. 또한 탄소나노튜브는 합성 조건이나 공정 변화에 따른 구조 제어에 따라 80~640 mAh/g 까지 용량을 높일 수 있다고 보고되었다[22,23].

최근 전지의 특성을 높이기 위해 리튬이온전지의 음극 활물질로 실리콘과 탄소의 복합체를 제조한 연구들이 보고되었다[24,25]. Kim 등[24]은 화학 증기 증착법(Cheical Vapor Deposition; CVD)을 이용하여 탄소나노튜브의 그물망에 실리콘 나노입자를 삽입한 형태의 복합체를 제조하였다. 복합체 내에 탄소나노튜브는 전기전도성을 높이는데 기여하였고 그 결과 전류속도 0.1 C에서 850 mAh/g의 용량을 가지며, 140 사이클 후에도 95.5%의 용량유지율을 보였다. 그러나 상용화된 실리콘 나노입자의 가격이 비싸고 화학 증기 증착법이 고비용 공정이라는 단점이 있다. Wang 등[25]은 천연 규조토의 마그네슘 환원 공정으로 얻어진 실리콘을 흑연과 글루코스와 함께 복합체를 제조한 연구를 발표하였다. 제조된 복합체는 전기화학 특성평가를 통해 실리콘과 흑연 혹은 실리콘과 글루코스의 단일 탄소 복합체보다 개선된 전지의 특성을 나타내었다. 그러나 복합체는 실리콘과 탄소계 물질의 결합으로 유지율을 높이는 데에 도움이 됐으나 전류밀도 100 mA/g에서 938 mAh/g의 다소 낮은 용량을 보이고 있는 단점이 있으며, 규조토의 환원 공정 시간이 22시간 이상으로 오래 걸린다는 문제점이 있다. 따라서 산업 부산물로 발생하는 실리콘 자원을 활용하여 제조 비용을 절감할 수 있는 연구가 기대되며, 우수한 용량에서 유지율을 높일 수 있는 음극재용 복합체를 개

발하는 연구가 필요하다.

이에 본 연구에서는 태양전지 및 반도체 모듈용 실리콘 웨이퍼 제조 공정상 발생하는 실리콘 슬러지로부터 회수된 실리콘, 탄소나노튜브 및 글루코스가 혼합된 콜로이드 용액으로부터 에어로졸 자기조립(Aerosol self-assembly)과 후 열처리 공정을 이용하여 Si-CNT-C 복합체를 제조하였다. 복합체의 형상과 결정상을 확인하기 위해 SEM, XRD, Raman 분석을 하였고, 리튬이온전지의 음극재로 적용하여 전기화학 특성평가를 수행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. Si-CNT-C 복합체 제조법

실험에 사용된 실리콘은 미활용 유용자원인 실리콘 슬러지로부터 산 처리 및 초음파 처리를 거친 후 원심분리 공정을 거쳐 회수하였으며 입자의 직경은 약 1  $\mu\text{m}$ 이다 [26,27]. 또한 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT; 95% purity, NANOLAB)는 물에 대한 분산성을 증가시키기 위해 산 처리를 수행하였다. MWCNT 1 g을 50 mL의  $\text{HNO}_3$ 와 150 mL의  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (99.5%) 혼합용액에 분산시킨 후 70  $^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 동안 교반하였다. 이후 5%의 HCl 용액으로 세척 후 상온에서 건조하였으며 얻어진 MWCNT의 직경은 약 20 nm이고 길이는 약 10  $\mu\text{m}$ 이다[28]. 수용성 탄소전구체로는 글루코스(D-(+) Glucose, Sigma Aldrich)를 이용하였다. 실리콘, 탄소나노튜브 및 글루코스를 각각 0.4 wt% : 0.2 wt% : 0.4 wt%로 혼합하여 기준출발용액으로 제조하였다. 이 때 탄소나노튜브 농도를 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.4 wt%로, 실리콘 농도를 0.2 wt%, 0.4 wt%, 0.8 wt%로 각각 변수로 설정하였다. 제조된 콜로이드 용액은 에어로졸 자기조립 공정으로 Si-CNT-Glucose 복합체를 제조하였는데, 이 때 반응기 온도는 200  $^\circ\text{C}$ 이며 이송가스는 Ar으로 10 L/min의 유량으로 주입되었다. 제조된 Si-CNT-Glucose 복합체는 글루코스의 탄화를 위하여, Muffle furnace를 이용해 Ar (1 L/min) 분위기에서 800  $^\circ\text{C}$  (20  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 열처리 과정을 거쳐 Si-CNT-C 복합체를 제조하였다. 실리콘, 탄소나노튜브 및 글루코스가 혼합된 콜로이드 용액으로부터 에어로졸 자기조립과 후 열처리 공정을 거쳐 Si-CNT-C 복합체를 제조하는 공정의 개요도를 Fig. 1에 나타내었다.

### 2-2. 분석

본 연구에서는 주사전자현미경(FE-SEM; Sirion, FEI)을 이용하여

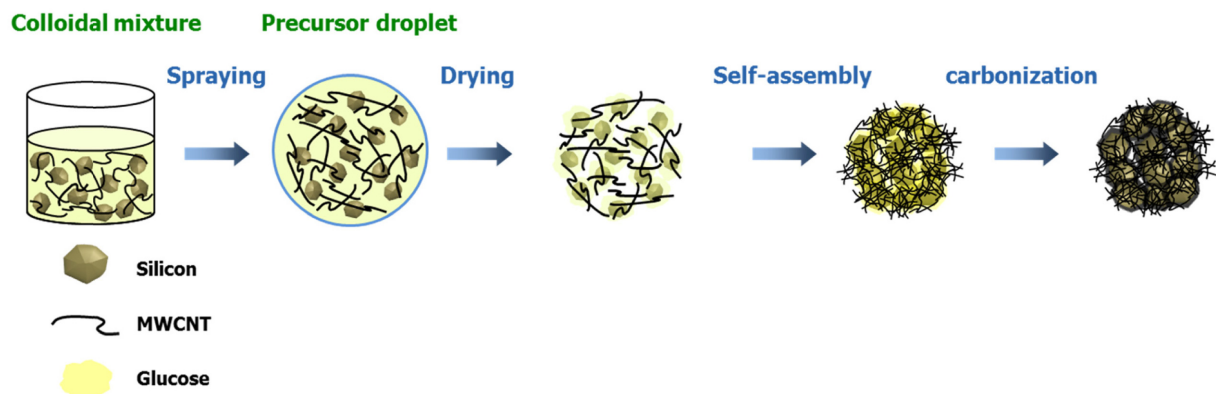


Fig. 1. Schematic illustration of the fabrication of the Si-CNT-C composites from colloidal mixture of Si, MWCNT and Glucose via aerosol self-assembly and post-heat treatment.

제조된 복합체의 형상을 관찰하였고, 실리콘과 탄소의 결정상 및 유무를 확인하기 위해 X선 회절장치(XRD; SmartLab, Rigaku)와 Raman spectra (Raman; Dimension P1, Lamda Solution Inc.)를 이용하였다. Si-CNT-C 복합체는 리튬이온전지 음극소재로서의 전기화학특성 및 전지 성능을 평가하기 위하여 0.001~2.0 V (V versus Li/Li+) 및 전류 밀도 200 mA/g 조건에서 충·방전 시험(Galvanostatic charge/discharge measurement, TOSCAT3000, Toyo)을 수행하였다. 리튬 금속을 기준전극으로 한 CR2032-type 코인 셀을 이용하였고, 코팅조건은 Electrode Material : Carbon Black : Binder (Solvay) = 80:10:10 (wt%)이었다. Electrolyte는 1.0 M LiPF<sub>6</sub> in ethylene carbonate (EC) : dimethyl carbonate (DMC) = 1:1 (v%)이며, separator는 microporous glass-fiber membrane (Whatman)을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Si-CNT-C 복합체 제조

Fig. 2는 실리콘 농도 변화에 따라 제조된 Si-CNT-C 복합체의 FE-SEM 분석결과에서 대표적인 입자 200개를 각각 선정하여 입자의

직경을 측정하고 후 평균값을 계산하여 입도분포도를 나타낸 것이다. 실리콘의 농도가 0.2 wt%, 0.4 wt%, 0.8 wt%로 증가할수록 Si-CNT-C 복합체의 입자크기는 2.1  $\mu\text{m}$ , 2.66  $\mu\text{m}$ , 3.28  $\mu\text{m}$ 로 증가하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 3은 실리콘 농도 변화에 따라 제조된 Si-CNT-C 복합체의 FE-SEM 분석결과이다. 복합체의 형상은 구형이었으며, 실리콘의 농도가 증가할수록 복합체의 크기가 커지는 것을 확인하였다. 이로부터 에어로졸 자기조립 시 분무되는 액적이 증발하면서 모세관 현상에 따라 응집과 함께 자기조립이 일어나 복합체 형성 시 전구체의 농도에 따라 복합체의 크기 제어가 가능하였다 [29]. 또한 확대한 사진을 보면 실리콘 표면엔 탄소나노튜브가 부착되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 열처리를 통해 탄화된 글루코스는 실리콘과 탄소나노튜브 사이에 코팅되었다고 판단된다[25].

Fig. 4는 탄소나노튜브 농도에 따라 제조된 Si-CNT-C 복합체의 입도분포도를 나타낸 것이다. 탄소나노튜브의 농도가 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.4 wt%로 증가할수록 2.6  $\mu\text{m}$ , 2.66  $\mu\text{m}$ , 2.94  $\mu\text{m}$ 로 복합체의 입자 크기가 증가하는 것을 확인하였다. Fig. 5는 탄소나노튜브 농도에 따라 제조된 복합체의 FE-SEM 분석결과로 복합체의 형상은 구형이었으며 탄소나노튜브의 농도에 따른 복합체의 크기는 크게 달라

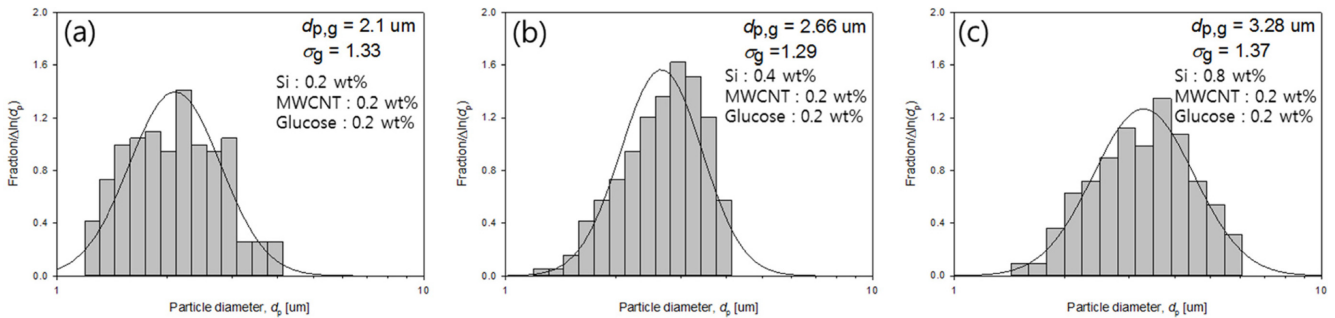


Fig. 2. Particle size distribution diagram of the Si-CNT-C composites with respect to concentrations of Si (a), (b), (c).

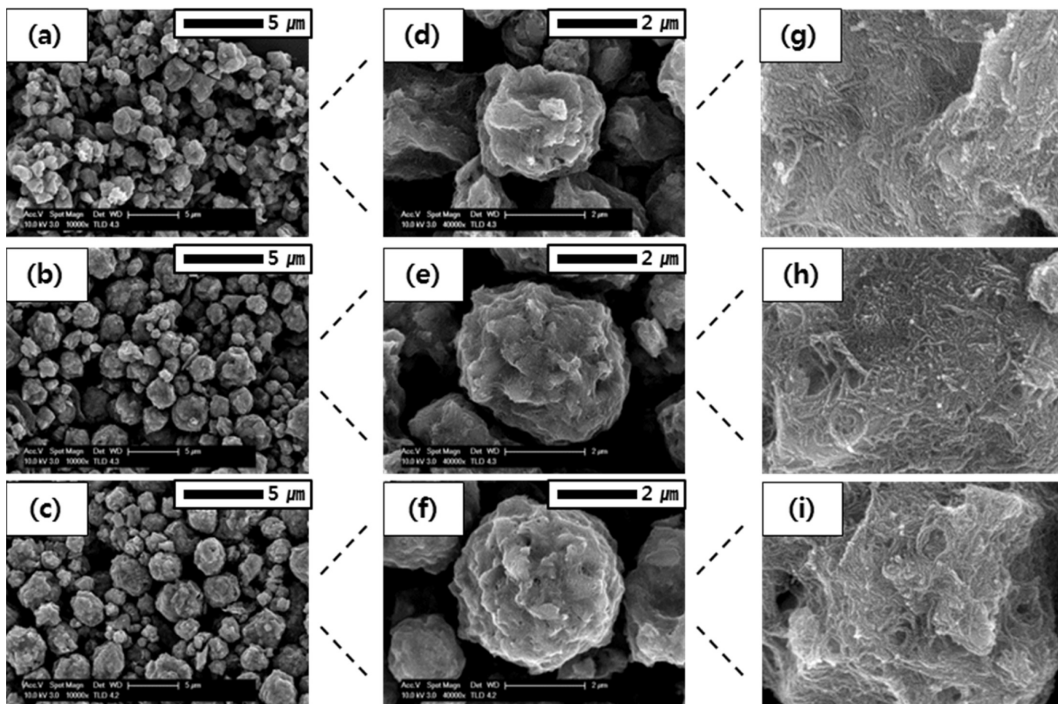


Fig. 3. FE-SEM images of the Si-CNT-C composites prepared at different Si concentrations of (a,d,g) 0.2, (b,e,h) 0.4, (c,f,i) 0.8 wt% (@ MWCNT : 0.2 wt%, Glucose : 0.2 wt%).

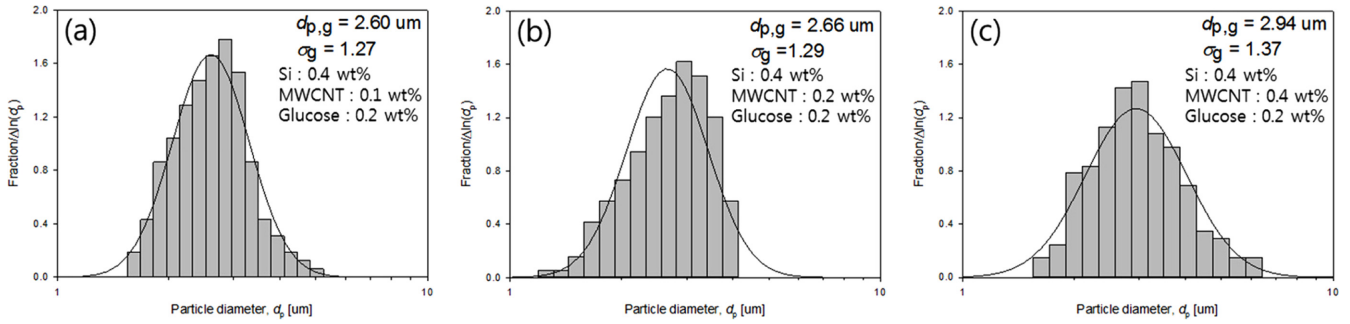


Fig. 4. Particle size distribution diagram of the Si-CNT-C composites with respect to concentrations of MWCNT (a), (b), (c).

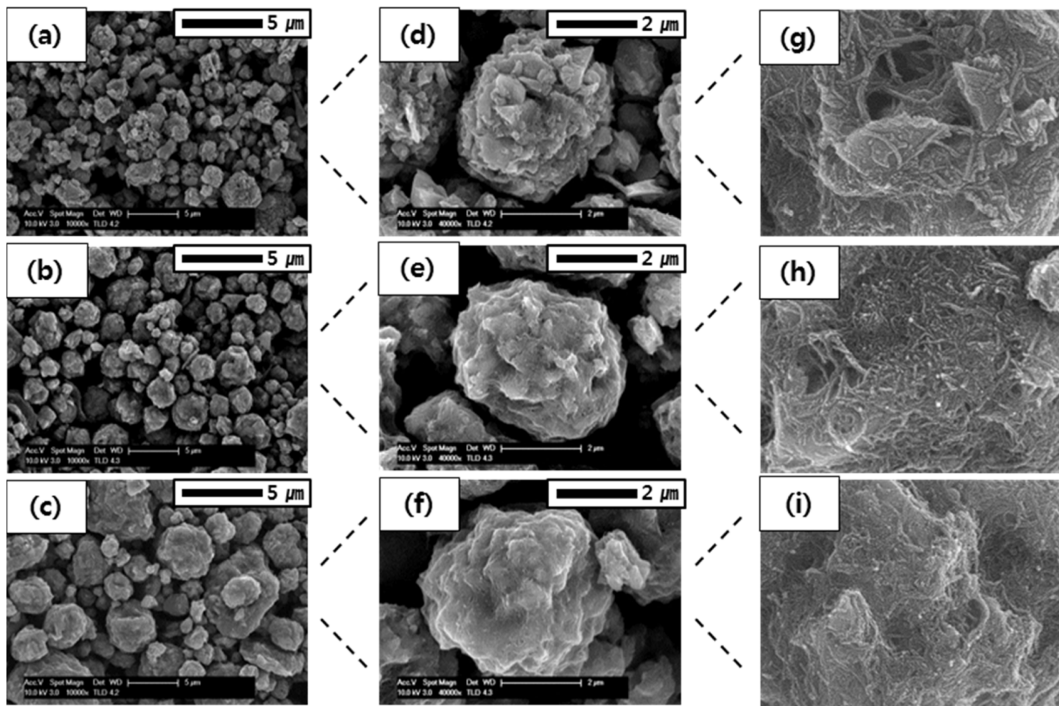


Fig. 5. FE-SEM images of the Si-CNT-C composites prepared at different MWCNT concentrations of (a,d,g) 0.1, (b,e,h) 0.2, (c,f,i) 0.4 wt% (@ Si : 0.4 wt%, Glucose : 0.2 wt%).

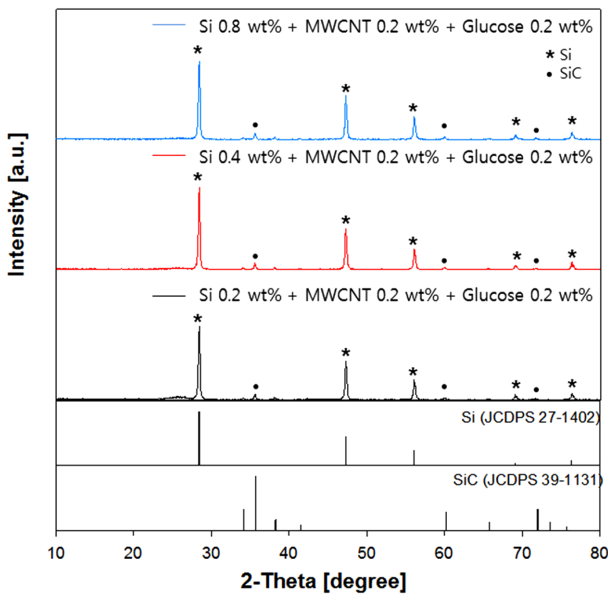


Fig. 6. XRD patterns of the Si-CNT-C composites with respect to concentrations of Si.

지지 않는 것을 확인하였다.

Fig. 6은 실리콘 농도변화에 따라 제조된 Si-CNT-C 복합체의 XRD 분석 결과이다. 가장 높게 나타난 피크는 실리콘의 결정상이며, 2-Theta 값이 26도 부근에서 넓게 나타나는 피크는 탄소의 결정상이다. 실리콘 농도가 0.2 wt% 보다 높은 경우 실리콘 피크만 나타났으며, 0.2 wt% 이하에서는 탄소 피크가 관찰되었고 탄소나노튜브의 농도에 따른 피크의 변화는 크게 나타나지 않았다. 또한 복합체 내에는 실리콘 카바이드의 피크가 존재하는데, 이는 복합체에 사용되는 실리콘이 실리콘 슬러지로부터 금속불순물을 제거하고 실리콘카바이드와 분리하는 과정에서 실리콘 카바이드가 2% 정도의 미량으로 존재하는 것을 확인할 수 있다.

제조된 Si-CNT-C 복합체의 Raman 분석결과를 Fig. 7에 나타내었다. 실리콘의 피크가 520  $\text{cm}^{-1}$ 와 890  $\text{cm}^{-1}$ 에서 넓게 나타났으며, 탄소를 나타내는 D와 G 피크가 각각 1350  $\text{cm}^{-1}$ , 1600  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 것을 확인하였다. 여기서 D 피크는 탄소의 결합 및 불순물과 관련하여 나타나는 피크이고, G 피크는 탄소의  $\text{sp}^2$  결합과 관련된 피크이다[25]. Fig. 7(a)는 실리콘 농도에 따라 제조된 복합체의 분석결과로 실리콘의 농도가 증가할수록 실리콘에 해당하는 피크가 점

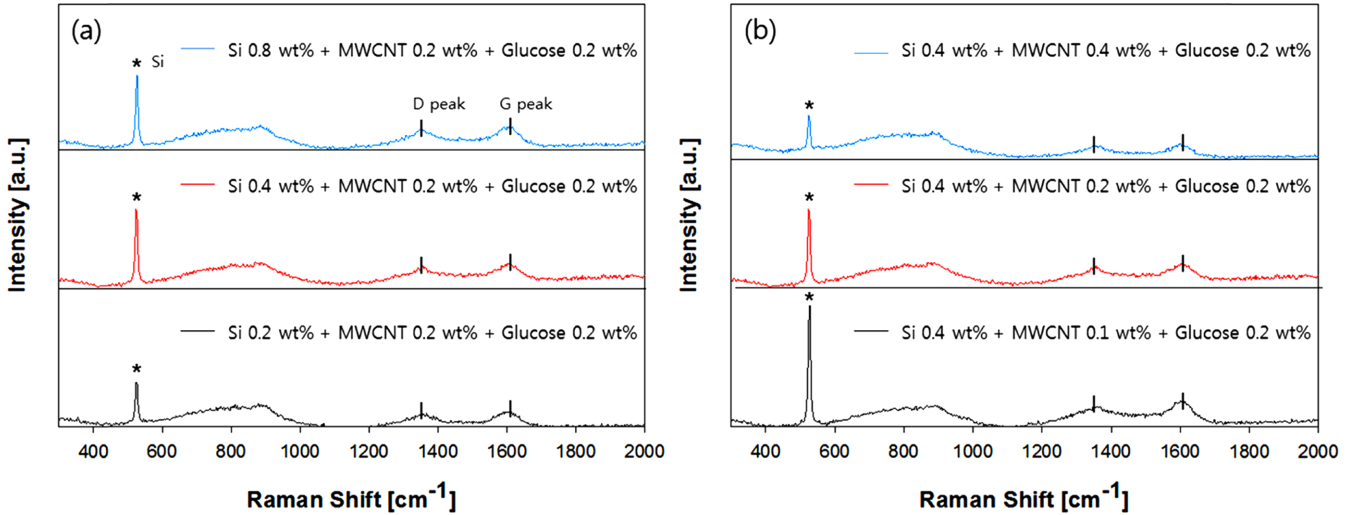


Fig. 7. Raman spectra of the Si-CNT-C composites with respect to concentrations of Si (a) and MWCNT (b).

점 강하게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 복합체 내에 실리콘의 양이 증가하였기 때문이다. Fig 7(b)는 탄소나노튜브의 농도에 따른 복합체의 분석결과로 탄소나노튜브의 농도가 증가할수록 실리콘 피크와 비교하여 D 피크와 G 피크가 커지는 것을 알 수 있다. 이는 복합체 내에 존재하는 탄소의 양이 증가하였기 때문이다.

3-2. Si-CNT-C 복합체의 전기 화학 특성 평가

Fig. 8은 실리콘의 농도에 따라 제조된 Si-CNT-C 복합체의 리튬이온전지 음극재로 응용하기 위한 전기화학적 특성 초기테스트 결과이다. Fig. 8(a)는 충·방전 시험을 통한 전지의 수명 특성을 분석한 결과이다. Si-CNT-C 복합체의 특성평가 결과, 실리콘의 농도가 0.2 wt%, 0.4 wt%, 0.8 wt%일 때 초기 용량은 각각 2170 mAh/g, 2355 mAh/g, 2303 mAh/g를 보였다. 그러나 20 사이클까지 진행된 결과, 실리콘 농도 0.2 wt%와 0.8 wt%일 때는 각각 1089 mAh/g, 1157 mAh/g로 떨어지지만 실리콘 농도 0.4 wt%일 때는 1950 mAh/g으로 높은 유지율을 보였다. 또한 Fig. 8(b)의 쿨롱효율 분석 결과를 통해 실리콘 농도 0.4 wt%일 때 가장 안정적인 사이클 성능을

보이고 있음을 확인하였다. Si-CNT-C복합체의 전기화학적 특성평가 결과를 통해 실리콘의 농도가 0.2 wt%에서 0.4 wt%로 증가할수록 성능이 향상된 것을 확인할 수 있다. 그러나 실리콘 농도 0.8 wt%에서는 탄소코팅의 효과가 저감되어 충·방전이 진행되는 동안 SEI 층이 계속 형성되어 전기화학적 성능을 저하하는 결과를 초래하였다고 판단되었다. 따라서 본 연구에서는 복합체 내에 탄소나노튜브와 글루코스의 농도가 0.2 wt%로 동일한 경우 실리콘 농도 0.4 wt%가 전기화학적 성능을 높이기 위한 최적조건임을 확인하였다. 또한 이상과 같이 얻어진 복합체의 충·방전 용량은 상용화된 흑연 음극재의 용량(372 mAh/g)보다 더 높은 용량을 나타내고 있다.

Fig. 9는 실리콘 농도에 따른 전기화학적 초기테스트를 통해 가장 좋은 결과를 보여주었던 실리콘 농도 0.4 wt%에서 탄소나노튜브 농도에 따라 제조된 Si-CNT-C 복합체의 전기화학적 특성 평가 결과이다. Fig. 9(a)는 탄소나노튜브 농도에 따라 제조된 Si-CNT-C 복합체의 충·방전 시험을 통한 전지 수명 특성을 분석한 결과이다. 전기화학적 특성평가 결과, 초기 15 사이클까지 용량이 증가하는 것을 확인할 수 있는데 이는 전해질과 전극의 안정화 단계이다. 실

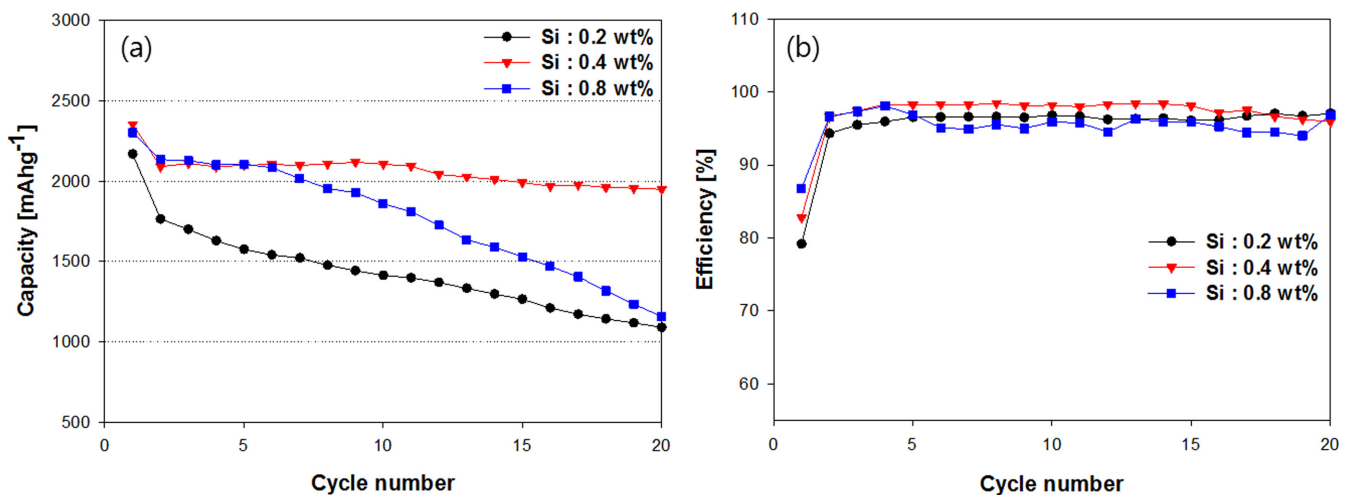


Fig. 8. Electrochemical characteristics of (a) cycling performances and (b) coulombic efficiencies of the Si-CNT-C composites with respect to concentrations of Si (@ MWCNT : 0.2 wt%, Glucose : 0.2 wt%).

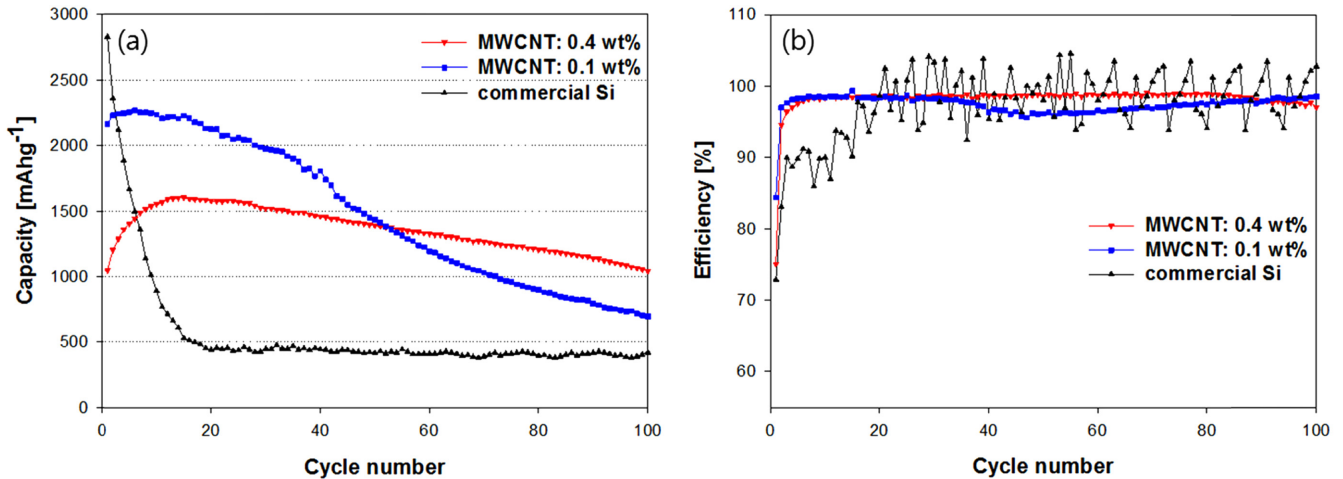


Fig. 9. Electrochemical characteristics of (a) cycling performances and (b) coulombic efficiencies of the Si-CNT-C composites with respect to concentrations of MWCNT (@ Si : 0.4 wt%, Glucose : 0.2 wt%).

리튬 입자의 특성평가 결과는 초기 용량이 2800 mAh/g 으로 높지만 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 감소되어 15 사이클 이후에는 530 mAh/g 이하의 용량을 나타냈다. 이는 충·방전 시 실리콘의 큰 부피변화를 수용하지 못해서 생긴 전극의 불안정함이 사이클 안정성을 떨어뜨린 결과로 보인다. 반면에 Si-CNT-C 복합체는 탄소나노튜브의 농도가 0.1 wt%, 0.4 wt%일 때 초기 용량이 각각 2167 mAh/g, 1047 mAh/g으로 순수한 실리콘보다 초기 용량은 낮지만, 100 사이클에서 각각 695 mAh/g, 1042 mAh/g의 높은 충방전 용량을 나타내었다. 이러한 결과는 실리콘이 탄소나노튜브와 글루코스로 코팅되어 전해액의 직접적인 접촉을 막고 불안정한 고체 전해질 계면층의 생성을 방지하며 충·방전 시 발생하는 실리콘의 큰 부피변화를 수용할 수 있기 때문이다[25]. Fig. 9(b)는 100 사이클 까지 실리콘 입자와 Si-CNT-C 복합체의 쿨롱효율을 나타낸 결과이다. Si-CNT-C 복합체는 100 사이클동안 쿨롱효율이 95% 이상을 유지하였다. 특히 복합체 내에 탄소나노튜브의 농도가 높은 경우 더 안정적인 사이클 성능을 보여주고 있는데, 이는 탄소나노튜브가 복합체 내에 전기전도도를 제공하고 실리콘의 큰 부피변화를 완충시켜 주었기 때문이다[6]. 또한 글루코스는 탄화되면 실리콘의 표면을 탄소로 코팅하여 실리콘과 탄소나노튜브 사이의 공간을 채움으로써 복합체 표면에 SEI층이 두껍게 생성되는 것을 방지하여 전기화학적 성능이 크게 저하되지 않았음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 에어로졸 자기조립 공정과 후 열처리 공정을 이용하여 Si-CNT-C 복합체를 제조하였다. Si-CNT-C 복합체의 형상은 구형이었으며, 실리콘 표면에는 탄소나노튜브와 글루코스로부터 생성된 탄소가 감싼 형태이었다. 복합체 내에 실리콘은 탄소나노튜브와 탄소의 이중코팅으로 충·방전이 진행되는 동안 실리콘의 훼손을 막아주어 불안정한 SEI층의 형성을 막고 견고한 전극 구조를 유지했으며, 전기전도성을 높여주어 전기화학 특성을 향상시켰다. 그 결과 실리콘의 농도가 0.2 wt%, 탄소나노튜브의 농도가 0.4 wt% 일 때 100 사이클에서 1042 mAh/g의 충·방전 용량을 나타냈으며 가장 안정적인 사이클 성능을 보였다. 이는 복합체 내에서 탄소나

노튜브가 전기전도도를 제공하고 실리콘의 큰 부피팽창을 수용하는 역할을 하여 안정적인 사이클 성능을 유지한 것으로 판단되었다.

#### 감 사

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다 (R2-05\_2016002220002).

#### Reference

- Armand, M. and Tarascon, J. M., "Building Better Batteries," *Nature*, **451**, 652-657(2008).
- Wu, H. and Cui, Y., "Designing Nanostructured Si Anodes for High Energy Lithium Ion Batteries," *Nano Today*, **7**, 414-429 (2012).
- Bruce, P. G., Scrosati, B. and Tarascon, J. M., "Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries," *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **47**, 2930-2946(2008).
- Guo, Y. G., Hu, J. S. and Wan, L. J., "Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices," *Adv. Mater.*, **20**, 2878-2887(2008).
- Xue, L., Xu, G., Li, Y., Li, S., Fu, K., Shi, Q. and Zhang, X., "Carbon-coated Si Nanoparticles Dispersed in Carbon Nanotube Networks as Anode Material for Lithium-ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 21-25(2012).
- Xu, Y., Liu, Q., Zhu, Y., Liu, Y., Langrock, A., Zachariah, M. R. and Wang, C., "Uniform Nano-Sn/C Composite Anodes for Lithium ion Batteries," *Nano Lett.*, **13**, 470-474(2013).
- Goodenough, J. B. and Park, K. S., "The Li-ion Rechargeable Battery: a Perspective," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1167-1176(2013).
- Li, H. and Zhou, H., "Enhancing the Performances of Li-ion Batteries by Carbon-coating: Present and Future," *Chem. Commun.*, **48**, 1201-1217(2012).
- Esmanski, A. and Ozin, G. A., "Silicon Inverse-Opal-Based Macroporous Materials as Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1999-2010(2009).

10. Kohandehghan, A., Kalisvaart, P., Kupsta, M., Zahiri, B., Amirkhiz, B. S., Li, Z., Mermarzadeh, E. L., Bendersky, L. A., and Mitlin, D., "Magnesium and Magnesium-silicide Coated Silicon Nanowire Composite Anodes for Lithium-ion Batteries;" *J. Mater. Chem. A*, **1**, 1600-1612(2013).
11. Xiao, J., Xu, W., Wang, D., Choi, D., Wang, W., Li, X., Graff, G. L. and Zhang, J. G., "Stabilization of Silicon Anode for Li-ion Batteries;" *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1047-A1051(2010).
12. Oumellal, Y., Delpuech, N., Mazouzi, D., Dupre, N., Gaubicher, J., Moreau, P., Soudan, P., Lestriez, B. and Guyomard, D., "The Failure Mechanism of Nano-sized Si-based Negative Electrodes for Lithium ion Batteries;" *J. Mater. Chem.*, **21**, 6201-6208(2011).
13. Beaulieu, L. Y., Eberman, K. W., Turner, R. L., Krause, L. J. and Dahn, J. R., "Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys;" *Electrochem. Solid State Lett.*, **4**, A137-A140(2001).
14. Kang, K. Y., Shin, D. O., Lee, Y. G. and Kim K. M., "Lithium Battery Anode Properties of Ball-Milled Graphite-Silicon Composites;" *Korean Chem. Eng. Res*, **51**(4), 411-417(2013).
15. Yen, J. P., Chang, C. C., Lin, Y. R., Shen, S. T. and Hong, J. L., "Sputtered Copper Coating on Silicon/graphite Composite Anode for Lithium ion Batteries;" *J. Alloy. Compd.*, **598**, 184-190(2014).
16. Wu, J., Zhu, Z., Zhang, H., Fu, H., Li, H., Wang, A., Zhang, H. and Hu, Z., "A Novel Nano-structured Interpenetrating Phase Composite of Silicon/graphite-tin for Lithium-ion Rechargeable Batteries Anode Materials;" *J. Alloy. Compd.*, **596**, 86-91(2014).
17. Terranova, M. L., Orlanducci, S., Tamburri, E., Guglielmotti, V. and Rossi, M., "Si/C Hybrid Nanostructures for Li-ion Anodes: An Overview;" *J. Power Sources*, **246**, 167-177(2014).
18. Lee, D. H., Seo, S. D., Lee, G. H., Hong, H. S. and Kim, D. W., "One-pot Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe/MWCNT Nanocomposites Via Electrical Wire Pulse for Li ion Battery Electrodes;" *J. Alloy. Compd.*, **606**, 204-207(2014).
19. Wang, J., Wang, J. Z., Sun, Z. Q., Gao, X. W., Zhong, C., Chou, S. L. and Liu, H. K., "A Germanium/single-walled Carbon Nanotube Composite Paper as a Free-standing Anode for Lithium-ion Batteries;" *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4613-4618(2014).
20. Zhai, C., Du, N., Zhang, H., Yu, J., Wu, P., Xiao, C. and Yang, D., "Assembling CoSn<sub>3</sub> Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes with Enhanced Lithium Storage Properties;" *Nanoscale*, **3**, 1798-1801(2011).
21. Zhai, C., Du, N., Zhang, H., Yu, J. and Yang, D., "Multiwalled Carbon Nanotubes Anchored with SnS<sub>2</sub> Nanosheets as High-performance Anode Materials of Lithium-ion Batteries;" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 4067-4074(2011).
22. Frackowiak, E., Gautier, S., Gaucher, H., Bonnamy, S. and Beguin, F., "Electrochemical Storage of Lithium in Multiwalled Carbon Nanotubes;" *Carbon*, **37**, 61-69(1999).
23. Claye, A. S., Fischer, J. E., Huffman, C. B., Rinzler, A. G. and Smalley, R. E., "Solid-State Electrochemistry of the Li Single Wall Carbon Nanotube System;" *J. Electrochem. Soc.*, **147**(8), 2845-2852(2000).
24. Kim, B. G., Shin, W. H., Lim, S. Y., Kong, B. S. and Choi, J. W., "A Carbon Nanotubes-Silicon Nanoparticles Network for High Performance Lithium Rechargeable Battery Anodes;" *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **3**, 116-122(2012).
25. Wang, J., Liu, D. H., Wang, Y. Y., Hou, B. H., Zhang, J. P., Wang, R. S. and Wu, X. L., "Dual-carbon Enhanced Silicon-based Composite as Superior Anode Material for Lithium ion Batteries;" *J. Power Sources*, **307**, 738-745(2016).
26. Oh, J. M., Kim, H., Chang, H., Lee, B. K., Jang, H. D. and Lim, J. W., "Preparation of 6N Grade Silicon Ingot by Combined Purification Processes from Waste Silicon Cutting Sludge;" *Int. J. Mater. Res.*, **106**, 937-942(2015).
27. Jang, H. D., Kim, H., Kil, D. S. and Chang, H., "A Novel Recovery of Silicon Nanoparticles from a Waste Silicon Sludge;" *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 2334-2338(2013).
28. Byon, H. R., Lee, S. W., Chen, S., Hammond, P. T. and Shao-Horn, Y., "Thin Films of Carbon Nanotubes and Chemically Reduced Graphenes for Electrochemical Micro-capacitors;" *Carbon*, **49**, 457-467(2011).
29. Jang, H. D., Kim, H., Chang, H., Kim, J., Roh, K. M., Choi, J. H., Cho, B. G., Park, E., Kim, H., Luo, J. and Huang, J., "Aerosol-assisted Extraction of Silicon Nanoparticles from Wafer Slicing Waste for Lithium ion Batteries;" *Sci Rep*, **5**, 9431/1-5(2015).