

Silicon/Carbon 음극소재 제조 및 바인더와 첨가제에 따른 전기화학적 특성

박지용 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2017년 12월 23일 접수, 2018년 1월 16일 수정본 접수, 2018년 1월 22일 채택)

Synthesis and Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Anode Composite with Binders and Additives

Ji Yong Park and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk national University, 1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 28644, Korea

(Received 23 December 2017; Received in revised form 16 January 2018; accepted 22 January 2018)

요 약

본 연구에서는 리튬이차전지 음극활물질인 Silicon/Carbon (Si/C) 복합소재를 제조하여 바인더 및 첨가제가 전지성능에 미치는 영향을 조사하였다. Si/C 합성물은 마그네슘의 열 환원 반응을 통해 SBA-15 (Santa Barbara Amorphous material No. 15)를 제조한 후 페놀 수지의 탄화 과정을 통해 합성하였다. Si/C 음극소재는 충·방전, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 통해 전기화학적 성능을 분석하였다. PAA 바인더를 이용한 Si/C 전지의 용량은 1,899 mAh/g으로 다른 바인더를 사용한 합성물보다 우수하였으며, 40 사이클 동안 92%에 달하는 높은 용량 보존율을 나타내었다. 또한, VC 첨가제를 사용한 전지의 경우 3,049 mAh/g의 높은 초기용량을 나타내며, 실리콘 표면에 보호막을 형성해 초기 비가역용량을 감소시켜줄 수 있었다.

Abstract – Silicon/Carbon (Si/C) composite as anode materials for lithium-ion batteries was synthesized to find the effect of binders and an electrolyte additive. Si/C composites were prepared by two step method, including magnesiothermic reduction of SBA-15 (Santa Barbara Amorphous material No. 15) and carbonization of phenol resin. The electrochemical performances of Si/C composites were investigated by charge/discharge, cyclic voltammetry and impedance tests. The anode electrode of Si/C composite with PAA binder appeared better capacity (1,899 mAh/g) and the capacity retention ratio (92%) than that of other composition coin cells during 40 cycles. Then, Vinylene carbonate (VC) was tested as an electrolyte additive. The influence of this additive on the behavior of Si/C anodes was very positive (3,049 mAh/g), since the VC additive is formed passivation films on Si/C surfaces and suppresses irreversible changes.

Key words: Silicon, Binder, Additive, Anode material, Lithium ion battery

1. 서 론

IT (Information Technology) 기술 및 전기 자동차 배터리 시장의 성장에 따라 에너지원으로 사용되는 핵심부품인 리튬이차전지 산업의 기술적 발전이 절실히 요구되고 있다. 리튬이차전지는 3-4 V의 전지 전압 및 상대적으로 높은 에너지 밀도 그리고 매우 넓은 사용 온도 범위를 갖고 있어 전 세계적으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 장점으로 노트북, 휴대폰 등 각종 휴대용기기 뿐만 아니라

HEV (Hybrid Electric Vehicle), PHEV (Plug in Hybrid Electric Vehicle) 그리고 EV (Electric Vehicle)까지 다양한 응용분야로 그 적용범위가 점차 확대되고 있으며 에너지 저장장치로서 중요성을 더해가고 있다[1].

리튬이차전지의 음극소재로서 가장 높은 이론적 용량(4,200 mAh/g)을 지니고 있는 실리콘은 리튬과의 전위차가 낮고 친환경적이며 풍부한 매장량을 가지고 있다는 장점이 있다. 하지만 실리콘은 리튬이차전지 내에서 리튬이온이 삽입되고 탈리되는 과정에서 부피가 급격하게 팽창하여 실리콘 입자의 분해 및 이에 따른 리튬이온의 저장 공간이 손실되어 급격한 용량 감소가 발생하는 단점이 있다[2].

이러한 실리콘의 단점을 보완하기 위하여 다공성 실리콘, 할로우

[†]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.

실리콘 등의 연구가 진행되고 있으며[3-6], 내부에 기공을 보유한 실리콘은 부피팽창 시 버퍼 층을 보유함으로써 부피팽창으로 인한 전극의 크래킹 현상을 막기 위한 전극소재로 연구되고 있다. 또한 Tian 등[7]과 Wang 등[8]에 의해 상대적으로 부피팽창이 작은 나노 실리콘 합성 연구 등이 보고되었다. 실리콘의 부피팽창을 억제하는 다른 방법으로는 실리콘 표면에 비활성을 띄며 전도성이 우수한 탄소 층 코팅[9], 우수한 전도성과 탄성력을 가지고 있는 Carbon Nanofiber (CNF)[10], Carbon Nanotube (CNT)[11] 첨가 연구가 보고되었다. 또한, 최근에는 바인더가 리튬화 반응에 있어 많은 영향을 주어 실리콘전극의 용량 및 사이클 안정성 향상에 도움이 된다고 연구되고 있다[12]. 실리콘에 적합한 바인더로는 Carboxymethyl cellulose (CMC), Polyacrylic acid (PAA) 그리고 Polyvinyl alcohol (PVA) 등의 수계바인더가 있으며 이러한 수계바인더는 활물질을 감싸며 안정적인 Solid Electrolyte Interphase (SEI)를 형성해 비가역 용량을 감소시켜준다고 Yim 등[13]에 의해 보고되었다. 전극의 표면을 보호하는 보호막을 형성하여 비가역 용량을 감소시키는 방법으로는 전해질 첨가제 도입하는 방법이 있다. 현재 흑연 전극에 사용되는 전해질 첨가제는 많은 연구가 되었으나, 실리콘 전극에 영향을 미치는 전해질 첨가제 연구는 최근 연구되고 있다. 전해질 첨가제로는 Vinylene carbonate (VC)[14], Fluoroethylene carbonate (FEC)[15] 그리고 Succinic anhydride (SA)[16] 등이 연구되었고, 활물질 표면에서 전극의 포텐셜 변화를 막아 비가역 SEI층이 형성되는 것을 억제시켜주며 전극의 기계적 강도, 사이클 안정성 등의 효과를 나타낸다.

본 연구에서는 마그네슘 열 환원법을 이용하여 Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15)로부터 기공을 갖는 실리콘을 합성한 후 페놀 수지의 탄화 과정을 거쳐 실리콘 입자 표면에 탄소 층을 갖는 Si/C 복합물을 합성하였다. 합성된 Si/C의 물리적 특성을 분석하기 위하여 XRD, FE-SEM, TGA, BET 등을 측정하였으며, 바인더 및 첨가제에 따라 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하여 충·방전, 사이클, 율속, 순환전압전류, 임피던스 등의 전기화학적 테스트를 실시하여 리튬이차전지의 음극소재로서의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. SBA-15 제조

SBA-15를 제조하기 위하여 Poly (ethylene glycol)-block-poly (propylene glycol)-block-poly (ethylene glycol) (P123, Sigma Aldrich) 16, 12M HCl 94 g과 575 g 증류수를 상온에서 24시간 교반 한다. TEOS (Sigma Aldrich) 26.4 g을 용액에 고르게 첨가 후 60 °C에서 24시간 교반시켜준다. 그 후 냉각기를 설치한 뒤 100 °C에서 24시간 동안 가열한다. 가열 후 에탄올을 이용해 필터링한 다음 70 °C 오븐에서 건조한다. 건조된 고체를 550 °C, 공기 분위기 하에서 5 °C/min의 승온 속도로 5시간 소성해주어 SBA-15를 제조한다.

2-2. Silicon/Carbon 제조

SBA-15와 Mg (Sigma Aldrich)를 1:2의 몰 비율로 혼합해 650 °C, 아르곤 가스 분위기 하에서 소성한 후 4M HCl로 산 처리 한 다음 증류수로 수세하여 건조한다. 제조된 Mesoporous Silicon에 페놀 수지(KANGNAM CHEMICAL)를 1:5의 중량 비로 아세톤에 용해

한다. 생성된 겔을 800 °C, 아르곤 가스 분위기 하에서 7시간 소성하여 Si/C 합성물을 제조한다.

2-3. 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

Si/C 합성물의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 리튬메탈을 상대전극으로 하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 전극은 활물질은 Si/C를 사용하였으며, 도전재로는 Super P를 사용하였다. 바인더는 유기계바인더인 PVdF (Polyvinylidene fluoride)에 NMP (N-methyl pyrrolidone)로 점도를 조절하며 사용하였으며, 수계바인더로는 CMC (Carboxy Methyl Cellulose)와 PAA에 증류수로 점도를 조절해 전극을 제조하였다. 전해액으로는 LiPF₆ (EC/DMC/EMC=1:1:1) 이외에 LiPF₆ (EC/DMC=1:1)과 LiPF₆ (EC/DMC=1:1)+VC 3wt%를 사용해 전지의 특성을 조사하였다. 제조된 Si/C 합성물을 SEM (Scanning Electron Microscope, S-2500C, Hitachi)을 통해 입자형상을 분석하고, 결정구조의 분석을 위해 XRD (X-ray diffraction, Bruker-D-5005) 분석을 실시하였다. 또한, 합성물질의 비표면적 및 기공크기 등을 측정하기 위하여 BET를 통해 결과를 해석하고 합성물질의 함량을 확인하기 위하여 TGA (SDT-2960, TA-Instruments)를 측정하였다. 제작된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 충·방전 시험을 진행하였다. 충·방전 테스트의 cut-off 전압은 0.01~1.5 V로 하고 율속 특성을 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 5 C, 0.1 C의 다양한 C-rate에서 테스트를 진행하였다. 순환 전압 전류 테스트 전기화학 실험을 위해 구동전압을 0.01~1.5 V로 하고 1mV/sec의 scan rate를 가하여 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하여 측정하였다. 임피던스 시험은 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하였으며, 100 kHz~0.01 Hz의 범위에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Si/C 합성물 물성 분석

SBA-15, Mesoporous silicon, Si/C의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a) SBA-15는 무정형 특성을 나타내며 19°~27° 부근에서 넓은 피크를 보여준다. Fig. 1(b)는 마그네슘 열 환원을 이용해 제조된 Mesoporous silicon의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 실리콘의

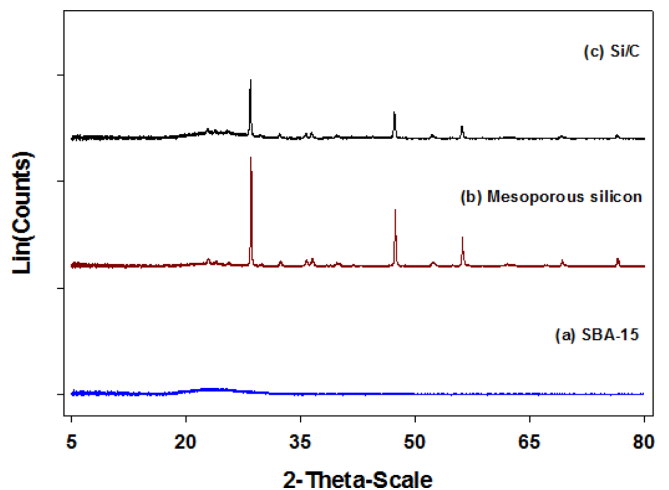
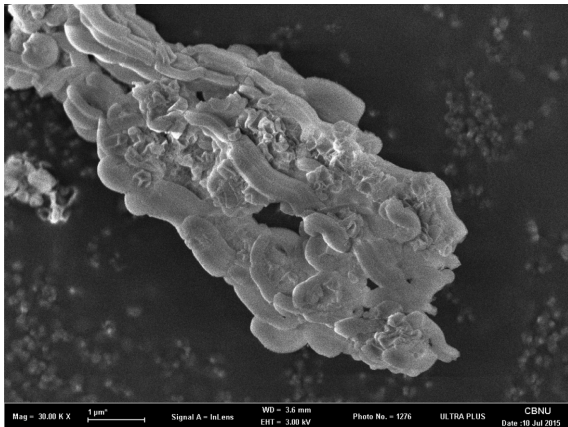
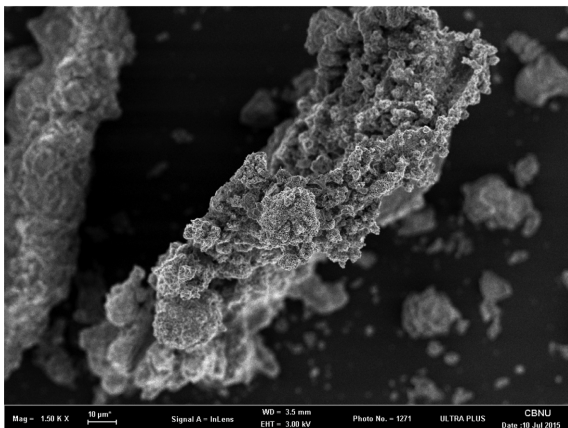


Fig. 1. XRD patterns of (a) SBA-15, (b) Mesoporous silicon and (c) Si/C.

주요 피크인 $2\theta=28.4^\circ, 47.3^\circ, 56.1^\circ, 69.1^\circ, 76.4^\circ$ 이 뚜렷하게 나타나며, 이는 기존의 연구결과에서 제시된 것과 같이 실리콘이 합성됨을 보여준다[11,17]. Fig. 1(c)의 Si/C 합성물에서는 카본 코팅으로 인해 피크의 크기가 작아지긴 했지만 주요피크가 나타나며 Si/C 합성물이 최종적으로 합성된 것을 보여준다. SBA-15, Mesoporus silicon과 Si/C의 형상을 SEM을 통해 확인하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)의 SBA-15는 $1\mu\text{m}$ 길이와 200nm 직경의 동근 원통모양의 결정 구조로 합성되었음을 알 수 있었고, Wang 등[18]의 연구에서도 유사한 결과를 보여주고 있다. Mesoporus silicon은 표면에



(a) SBA-15



(b) Mesoporus silicon



(c) Si/C

Fig. 2. FE-SEM images of (a) SBA-15, (b) Mesoporus silicon, (c) Si/C.

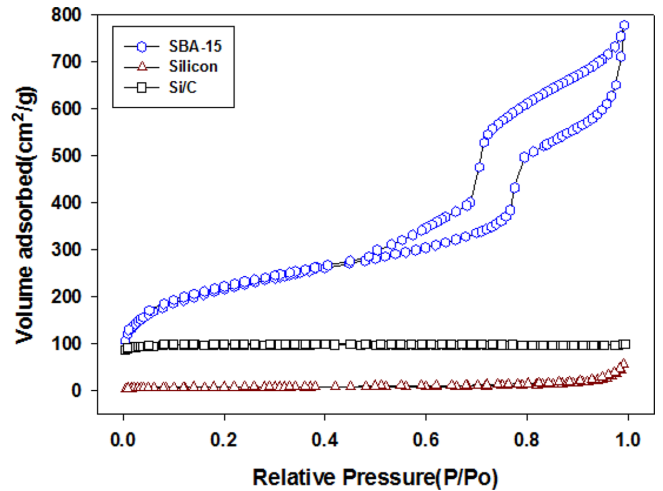


Fig. 3. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of SBA-15, Silicon and Si/C.

Table 1. Specific surface area and average pore size of SBA-15, Silicon and Si/C

	Surface Area (m^2/g)	Pore size (nm)
SBA-15	778.6	6.2
Silicon	197.2	12.2
Silicon/carbon	395.5	2.7

미세한 기공이 형성된 것을 확인하였으며 Fig. 2(b)에 나타내었다. Fig. 2(c)는 페놀 수지를 Mesoporus silicon의 표면에 탄화시켜 코팅한 형상으로 매끄러운 표면을 확인하였다. BET 분석을 통해 SBA-15, Mesoporus silicon 그리고 Si/C의 비표면적과 기공형성 측정하였고 측정 결과를 Fig. 3에 나타냈다. SBA-15, 실리콘과 Si/C 합성물의 비표면적을 측정한 결과 각각 $778.6\text{ m}^2/\text{g}$, $197.2\text{ m}^2/\text{g}$, $395.5\text{ m}^2/\text{g}$ 로 SBA-15, Si/C와 실리콘 순서로 비표면적이 감소하였으며, 이는 Wu 등[4]의 BET분석 결과와 같은 경향을 보인다. 합성물의 기공 분포를 확인한 결과 Fig. 5와 Table 1에서 보듯이 SBA-15, Mesoporus silicon과 Si/C의 기공 크기는 각각 6.2 nm , 12.2 nm 와 2.7 nm 를 갖고 있으며 전극으로 사용된 최종합성물인 Si/C는 메조기공이 형성 되어있는 것을 확인할 수 있었다. Mesoporus silicon에서 Si/C로 합성하며 기공사이즈가 12.2 nm 에서 2.7 nm 로 줄어드는 것으로 보아 탄소가 내부기공까지 코팅된 것을 알 수 있다. 다음으로 TGA 분석을 통해 실리콘과 페놀 수지의 비율을 1:5로 하여 합성한 Si/C 합성물에서의 카본 함량을 조사하였다. 탄화온도를 $5^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 까지 가열하면서 TGA를 측정한 결과, 대략 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 까지 무게 변화가 70.45% 일어났으며 합성 시 첨가한 실리콘과 페놀 수지의 비율을 감안했을 때 적절히 합성된 것을 Fig. 4에서 확인할 수 있다.

3-2. Si/C 합성물 전기화학적 특성

리튬이차전지의 성능을 평가하기 위해 전기화학적 분석기법으로 충·방전 시험을 사용하여 측정하였다. 바인더 특성을 조사하기 위하여 합성한 Si/C 합성물에 전해액을 LiPF_6 (EC:DMC:EMC=1:1:1)으로 고정하고 바인더를 PVdF, CMC 그리고 PAA로 변화시켜 그에 따른 충·방전 특성을 분석하였다. 각 합성물의 충·방전 테스트 결과 PVdF 바인더를 사용하였을 때 첫 번째 사이클 용량은 $1,277\text{ mAh/g}$ 을

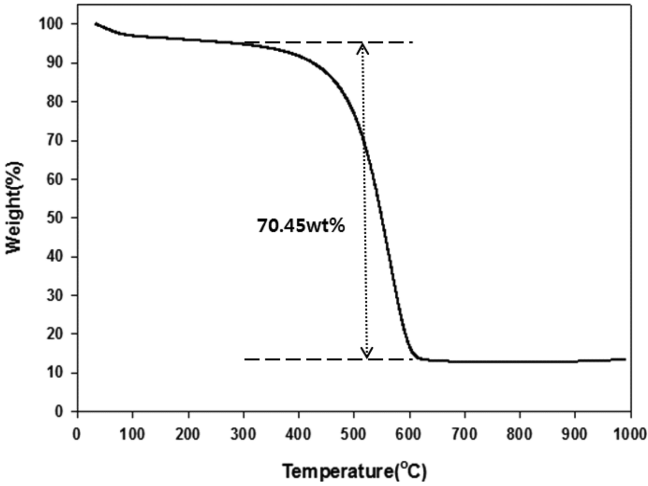


Fig. 4. TGA curve of Si/C composite under air atmosphere.

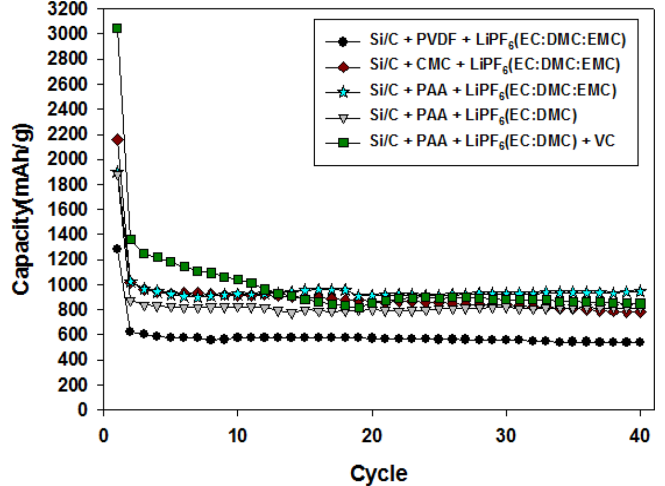


Fig. 5. Cycle performances of Si/C composites.

나타내었고 CMC 바인더와 PAA 바인더를 사용한 전지에서는 각각 2,159 mAh/g과 1,899 mAh/g을 나타내었다. 그 중 PAA 바인더를 사용하여 전지를 제조하였을 때 두 번째 사이클에서는 1,019 mAh/g을 나타내며 40번째 사이클 까지 92%의 가장 높은 사이클 효율을 나타내었다. 이는 Komaba 등[12]의 바인더 실험결과에서와 같이 PAA 바인더가 PVdF, CMC 바인더 보다 우수한 결과를 보이며, Yim 등[13]에 의해 보고된바와 같이 실리콘에 적합한 수계바인더의 특성으로 바인더 내 -COOH, -NH₂ 그리고 O-H가 활물질과의 강한 화학결합으로 인해 고탄력, 고결착성을 나타내며 향상된 가역 용량과 사이클 효율을 나타내는 것으로 보인다. 다음으로 전해액 및 첨가제의 특성을 조사하기 위해 앞서 가장 성능이 우수했던 PAA 바인더를 고정하고 전해액을 LiPF₆(EC:DMC=1:1)과 LiPF₆(EC:DMC=1:1) + VC 3 wt%로 변화시켜 충·방전 특성을 분석하였다. 충·방전 테스트 결과 LiPF₆(EC:DMC=1:1)을 사용했을 때 첫 번째 용량은 1,879 mAh/g으로 LiPF₆(EC:DMC:EMC=1:1:1)과 비슷하였으나 두 번째 용량은 875 mAh/g으로 비가역용량이 증가함을 보였다. 하지만 LiPF₆(EC:DMC=1:1) + VC 3 wt%를 사용하였을 때 첫 번째 용량이 3,049 mAh/g, 두 번째 용량이 1,358 mAh/g으로 초기 가역용량이 크게 증가하는 결과를 나타내었다. 이러한 현상은 첨가제를 사용하지 않았을 때 전해질과 활물질이 바로 만나게 되면서 활물질이 전자를 받아 환원 작용을 하며 포텐셜 변화를 일으켜 비가역 SEI층을 만들게 되는데 첨가제를 사용하게 되면 활물질을 보호하는 첨가제 막이 형성되며 활물질의 포텐셜 변화를 막아주어 가역용량이 향상되게 된다[19]. 전해질, 바인더 그리고 첨가제에 따라 충·방전 특성을 비교 분석한 데이터를 Table 2와 Fig. 5에 나타내었다. 앞서 가장 우수한 용량 유지력을 지닌 PAA를 사용하여 제조한 Si/C 전극을 다양한 C-rate에서의 용량 특성 및 사이클 특성을

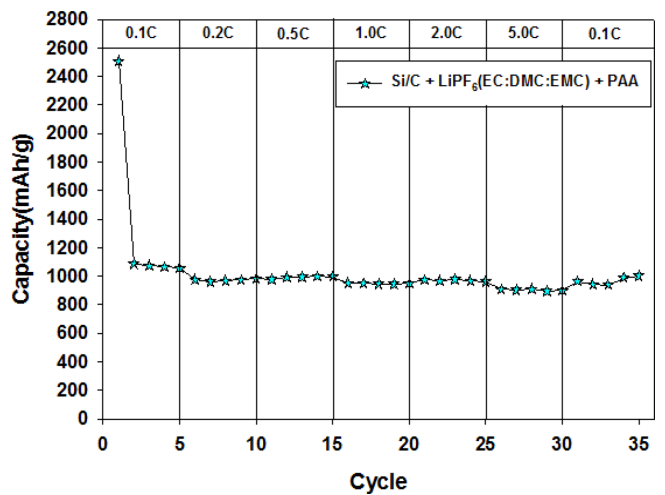


Fig. 6. Rate performances of Si/C composite.

알아보고자 율속 특성 시험을 실시하였다. Fig. 6에서 나타내듯이 C-rate는 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C와 5 C로 변화시킨 다음 용량 유지력을 확인하기 위해 0.1C를 다시 측정하였다. 측정결과 각 C-rate에서 95%이상의 효율을 나타내었으며, 0.1C-rate (1,056.8 mAh/g) 대비 5C-rate (908.8 mAh/g)에서 85%이상의 용량 유지력을 나타내었다. 이는 메조기공과 Carbon에 의한 부피팽창완화와 전기 전도도를 향상시키고, PAA 바인더의 우수한 탄성력과 고결착성에 의한 결과로 생각되어진다. 바인더 및 첨가제 변화에 따라 제조한 셀의 순환 전압 전류 시험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 전압범위는 0.1~1.5 V로 하였으며 Scan rate는 1 mV/s로 고정하여 5 사이클 동안의 특성을 분석하였다. 바인더 PVdF를 사용한 그래프의 첫 번째

Table 2. Specific capacity of Si/C composites

Electrolyte	Binder	Additive	1 st capacity (mAh/g)	2 nd capacity (mAh/g)	40 th capacity (mAh/g)	Initial irreversible efficiency(%)	2 nd ~40 th efficiency (%)
EC:DMC:EMC	PVDF	-	1277	621	539	48.0	86
EC:DMC:EMC	CMC	-	2159	1016	778	47.0	76
EC:DMC:EMC	PAA	-	1899	1019	944	53.6	92
EC:DMC	PAA	-	1879	875	816	46.5	92
EC:DMC	PAA	VC	3049	1358	841	44.5	62

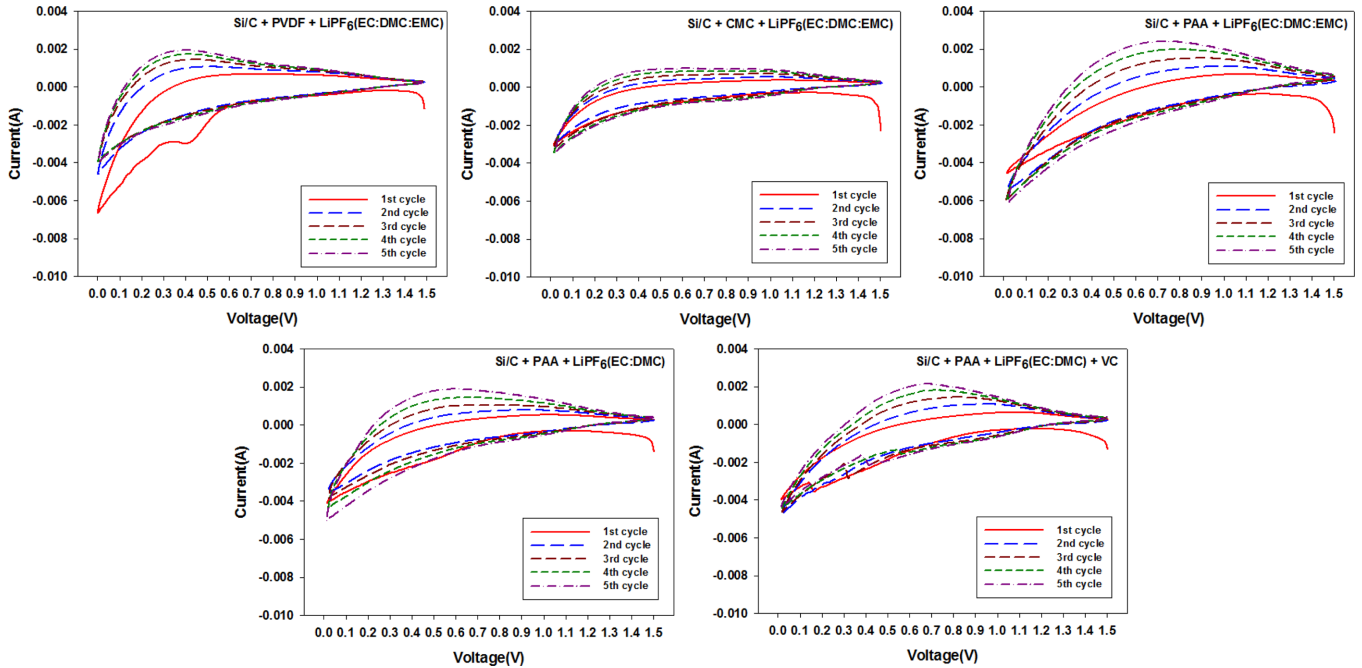


Fig. 7. Cyclic voltammograms of Si/C composites.

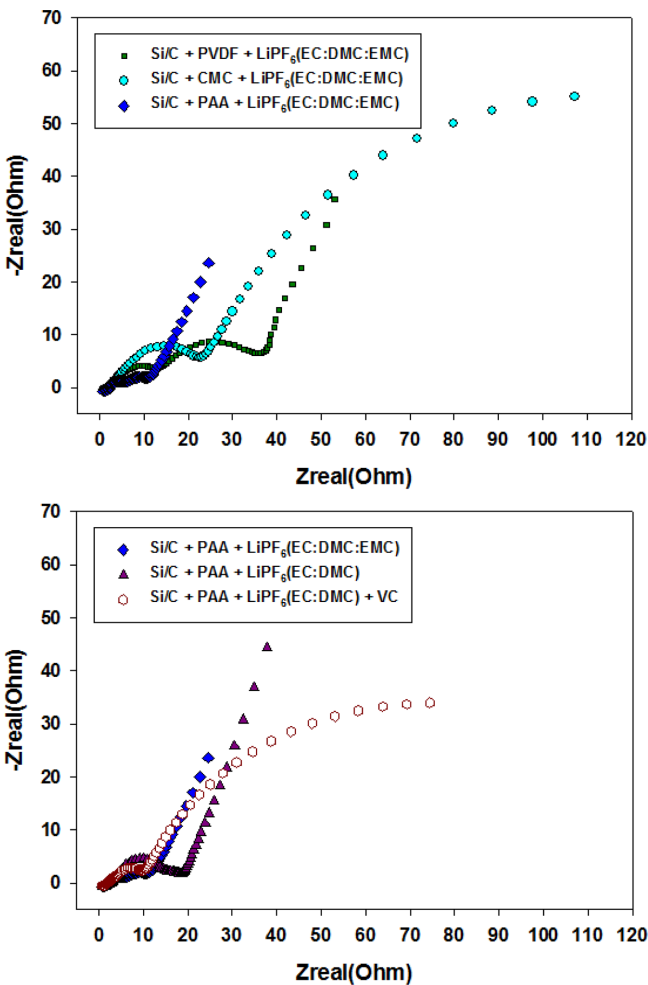


Fig. 8. Nyquist plots of Si/C composites.

사이클을 보면 방전부분의 0.4~0.6 V에서 SEI층이 형성되며 피크가 급격히 커졌고 두 번째 사이클부터는 리튬이온의 탈삽입이 고르게 일어나며 완만한 그래프가 나타났다. 또한 0.2 V 부근에서 완만한 산화피크가 형성되는데 이는 LiSi 에서 리튬이 탈리되며 상변이로 인한 결과이다[20]. 바인더를 수계바인더인 CMC와 PAA를 사용하였을 때 CMC 바인더의 경우 그래프에서 SEI층이 매우 작게 형성되는 것을 나타내었고, PAA를 사용하였을 경우 SEI층을 형성하는 피크가 거의 나타나지 않았다. 다음으로 전해액과 첨가제를 변화시켰을 때 LiPF_6 (EC:DMC=1:1)을 사용하였을 경우 LiPF_6 (EC:DMC:EMC=1:1:1)을 사용하였을 때와 그래프에서 크게 다른 점은 없었으나 0.01 V 부근의 리튬이온의 삽입 피크와 0.3~0.4 V 부근의 탈리 피크가 작게 나타나는 것으로 보아 전해액의 이온전도성에서 전지에 영향을 미쳐 가역용량이 낮아진 것으로 보인다. 이에 VC 전해액 첨가제를 추가하여 LiPF_6 (EC:DMC=1:1) + VC 3 wt%을 이용해 순환전압전류 테스트 결과, SEI층이 거의 발달하지 않았으며, 0.01~0.3 V 부근의 리튬 삽입 피크에서 지속적으로 피크가 발생하는 것으로 보아 활물질 표면에서 보호막 역할을 하는 첨가제의 영향으로 초기 가역용량에 긍정적 영향을 미치는 것으로 보인다 [21]. 바인더 및 첨가제에 따라 향상된 저항 특성을 분석하기 위하여 시행한 임피던스 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 바인더에 따라 임피던스 테스트 비교결과 PVdF를 사용하였을 때 약 40 ohm의 저항특성을 나타내었으며, 수계바인더인 CMC와 PAA를 사용하였을 때 저항값이 각각 23 ohm, 11 ohm의 특성을 보이며 저항이 작아졌으며, 전해액 LiPF_6 (EC:DMC=1:1)을 사용하였을 때 저항값이 20 ohm을 나타내고 첨가제를 넣은 LiPF_6 (EC:DMC=1:1) + VC 3 wt%을 이용한 전지에서는 저항값이 10 ohm을 나타내며 상대적으로 가장 우수한 저항특성을 보였다. 이는 SEI층의 안정적인 형성으로 리튬이온과 전자의 이동이 원활하게 이루어져 저항값이 감소하는 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 실리콘의 용량 및 사이클 성능을 향상시켜주는 첨가제 및 바인더를 조사하기 위하여 SBA-15로부터 메조기공을 갖는 실리콘을 합성하고 전도성이 뛰어난 탄소를 코팅해 메조포러스 Si/C 합성물을 제조하였다. 바인더에 따른 특성을 알아보기 위하여 유기계 바인더인 PVdF와 수계바인더인 CMC와 PAA를 사용하였고, 수계바인더를 사용하였을 때 가역용량이 향상되었으며, PAA 바인더를 이용해 제조한 결과 충·방전 용량 1,899 mAh/g과 두 번째 사이클부터 92%에 달하는 높은 사이클 성능을 나타내었다. 전해액 및 첨가제 특성으로는 LiPF₆ (EC:DMC=1:1)을 사용하였을 때 사이클 성능은 두 번째 사이클부터 92%로 유지하였으나 이온전도율이 낮아지며 충·방전 용량 또한 875 mAh/g로 감소하였다. 하지만 첨가제 VC를 넣은 LiPF₆ (EC:DMC=1:1) + VC 3 wt%를 사용하였을 때 비가역 SEI층 형성을 막아주는 보호막이 형성되어 충·방전 용량 3,049 mAh/g으로 초기 가역용량이 크게 증가하는 결과를 나타내었다.

References

- Zhang, W. J., "A Review of the Electrochemical Performance of Alloy Anodes for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **196**, 13-24(2011).
- Hwa, Y., Kim, W. S., Yu, B. C., Kim, J. H., Hong, S. H. and Sohn, H. J., "Facile Synthesis of Si Nanoparticles Using Magnesium Silicide Reduction and Its Carbon Composite as a High-performance Anode for Li Ion Batteries," *J. Power Sources*, **252**, 144-149(2014).
- Rahmat, N., Abdullah, A. Z. and Mohamed, A. R., "A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications Towards Biorefinery Production," *Am. J. Appl. Sci.*, **7**, 1579-1586(2010).
- Wu, L., Zhou, H., Yang, J., Zhou, X., Ren, Y., Nie, Y. and Chen, S., "Carbon Coated Mesoporous Si Anode Prepared by a Partial Magnesiothermic Reduction for Lithium-ion Batteries," *J. Alloys Compd.*, **716**, 204-209(2017).
- Wang, H., Wu, P., Shi, H., Tang, W., Tang, Y., Zhou, Y., She, P. and Lu, T., "Hollow Porous Silicon Oxide Nanobelts for High-performance Lithium Storage," *J. Power Sources*, **274**, 951-956 (2015).
- Lee, H. Y. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Porous Silicon/Carbon Composite Anode Using Spherical Nano Silica," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(4), 459-464(2016).
- Tian, H., Tan, X., Xin, F., W, C. and Han, W., "Micro-sized Nanoporous Si/C Anodes for Lithium ion Batteries," *Nano Energy*, **11**, 490-499(2015).
- Wang, J., Zhao, H., He, J., Wang, C. and Wang, J., "Nano-sized SiO₂/C Composite Anode for Lithium ion Batteries," *J. Power Sources*, **196**, 4811-4815(2011).
- Park, J. Y., Jung, M. Z. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Composites for Anode Material of Lithium Ion Battery," *Appl Chem Eng.*, **26**, 80-85(2015).
- Zhang, M., Hou, X., Wang, J., Li, M., Hu, S., Shao, Z. and Liu, X., "Interweaved Si@C/CNTs&CNFs Composites as Anode Materials for Li-ion Batteries," *J. Alloys Compd.*, **588**, 206-211(2014).
- Park, J. Y., Jung, M. Z. and Lee, J. D., "Synthesis and Electrochemical Characteristics of Mesoporous Silicon/Carbon/CNF Composite Anode," *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 543-548(2015).
- Komaba, S., Shimomura, K., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Yui, H. and Konno, K., "Study on Polymer Binders for High-Capacity SiO Negative Electrode of Li-Ion Batteries," *J. Phys. Chem. C*, **115**, 13487-13495(2011).
- 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).
- Chen, L., Wang, K., Xie, X. and Xie, J., "Effect of Vinylene Carbonate (VC) as Electrolyte Additive on Electrochemical Performance of Si Film Anode for Lithium ion Batteries," *J. Power Sources*, **174**, 538-543(2007).
- Choi, N. S., Yew, K. H., Lee, K. Y., Sung, M., Kim, H. and Kim, S. S., "Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on Interfacial Properties of Silicon Thin-film Electrode," *J. Power Sources*, **161**, 1254-1259(2006).
- Han, G. B., Ryou, M. H., Cho, K. Y., Lee, Y. M. and Park, J. K., "Effect of Succinic Anhydride as an Electrolyte Additive on Electrochemical Characteristics of Silicon Thin-film Electrode," *J. Power Sources*, **195**, 3709-3714(2010).
- Yue, L., Zhang, W., Yang, J. and Zhang, L., "Designing Si/porous-C Composite with Buffering Voids as High Capacity Anode for Lithium-ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **125**, 206-217(2014).
- 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," *Mater. Chem. Phys.*, **115**, 649-655(2009).
- Madec, L., Petibon, R., Tasaki, K., Xia, J., Sun, J.-P., Hilla, I. G. and Dahn, J. R., "Mechanism of Action of Ethylene Sulfite and Vinylene Carbonate Electrolyte Additives in LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/graphite Pouch Cells: Electrochemical, GC-MS and XPS Analysis," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 27062-27076(2015).
- Wu, X., Wang, Z., Chen, L. and Huang, X., "Ag-enhanced SEI Formation on Si Particles for Lithium Batteries," *Electrochem. Commun.*, **5**, 935-939(2003).
- Aurbach, D., Gamolsky, K., Markovsky, B., Gofer, Y., Schmidt, M. and Heider, U., "On the Use of Vinylene Carbonate (VC) as an Additive to Electrolyte Solutions for Li-ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **47**, 1423-1439(2002).