

이차전지 음극활물질 Si/PC/CNF/PC 복합 소재의 전기화학적 특성

전도만** · 나병기*[†] · 이영우[†]

충남대학교 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
*충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
**(주)EG

32710 충청남도 금산군 추부면 서대산로 459
(2018년 9월 28일 접수, 2018년 10월 18일 수정본 접수, 2018년 10월 22일 채택)

Electrochemical Characteristics of Si/PC/CNF/PC Composite for Anode Material of Lithium ion Battery

Do-Man Jeon**, Byung-Ki Na*[†] and Young-Woo Rhee[†]

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

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

**EG CORPORATION, 459, Seodaesan-ro, Chubu-myeon, Geumsan-gun, Chungcheongnam-do, 32710, Korea
(Received 28 September 2018; Received in revised form 18 October 2018; accepted 22 October 2018)

요 약

Si를 리튬이온전지 음극활물질로 사용하기 위해 입도를 0.5 μm 보다 작은 크기로 제어하였고 표면에 탄소를 약 10 nm 두께로 코팅하였다. 그 위에 탄소섬유를 50~150 wt% 양으로 성장시키고 다시 한 번 탄소코팅을 진행하였다. 이렇게 만들어진 Si 합성물질은 전기전도성을 높이기 위한 공정으로 이중 금속을 혼합하였으며 수명 특성을 개선하기 위해 흑연과 복합화하였다. 실험 변수에 따른 재료들의 물리화학적 특성을 XRD, SEM 및 TEM을 사용하여 측정하였고 코인 셀을 제조하여 전기화학적 특성을 평가하였다. Si/PC (Pyrolytic Carbon)/CNF (Carbon Nano Fiber)보다 Si/PC/CNF/PC가 전체적으로 Si 함량이 줄어 방전용량은 상대적으로 낮게 나타났지만 전지평가에서 중요한 수명특성에서는 좋은 결과를 보여주었다. 0.2 C rate에서 1512 mA h g⁻¹의 초기 방전 용량과 78%의 초기 효율을 나타내었고 10 사이클에서 94%의 용량 보존율을 보여주었다.

Abstract – In order to use Si as an anode material for lithium-ion battery, the particle size was controlled to less than 0.5 μm and carbon was coated on the surface with the thickness less than 10 nm. The carbon fiber was grown on the Si surface with 50~150 wt%, and the carbon coating was carried out once again. The Si composite material was mixed with dissimilar metals to increase the conductivity, and graphite was mixed to improve cyclic life characteristics. The physical and electrochemical characteristics of composite materials were measured with XRD, SEM, TEM and coin cell. The discharge capacity of Si/PC/CNF/PC was lower than that of Si/PC (Pyrolytic Carbon)/CNF (Carbon Nano Fiber). However, the cyclic life of Si/PC/CNF/PC was higher. Initial discharge capacity of 1512 mA h g⁻¹ at 0.2 C rate and initial efficiency of 78% were shown. It also showed a capacity retention of 94% in 10 cycles.

Key words: Secondary battery, Anode material, Silicon, Graphite, Blending

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr, ywrhee@cnu.ac.kr

‡이 논문은 충남대학교 이용택 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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.

1. 서 론

이차전지 산업은 모바일 기기에 사용되는 소형 전지를 중심으로 성장해왔다. 장소에 상관없이 스마트폰으로 업무를 하고 엔터테인먼트를 즐기는 최근 트렌드에 대응하기 위해서는 에너지 저장 기술력 향상이 요구되기 때문에 소형 전지는 앞으로도 성장이 지속될 것으로 예상된다. 하지만 전방 산업이 성숙해짐에 따라 성장의 속도는 둔화되었고 화석연료의 고갈과 환경오염으로 인한 세계적인 이슈에 의해 이차전지 산업의 성장 동력은 전기자동차, ESS (Energy Storage System)에 사용되는 중대형 전지로 이동하였다. 기존 소형 전지에는 주로 인조흑연이나 천연흑연과 같은 음극활물질들이 안정적으로 사용되고 있지만 이론 용량이 372 mA h g⁻¹로 낮은 단점이 있다[1].

HEV (Hybrid Electric Vehicle)와 PHEV (Plug in Hybrid Electric Vehicle) 등 EV (Electric Vehicle) 시장이 확대되고 있으며 이에 따라 리튬이온전지에 대한 수요가 비약적으로 증가할 것으로 예상된다. 일본 NEDO (New Energy Development Organization)에 따르면 리튬이온전지의 한계 에너지밀도는 최대 250 Wh kg⁻¹이 될 것으로 예상되며 보통 전기자동차가 대략적으로 배터리의 에너지밀도 1 Wh kg⁻¹당 1 km를 주행한다고 가정하면 최대 250 km를 주행할 수 있다고 추정된다. 하지만 내연기관의 성능은 1회 연료 충전 시 최소 500 km 이상을 주행할 수 있는 수준을 의미하므로 전기자동차에 적용하기 위한 배터리는 기존 리튬이온전지의 에너지밀도를 능가하는 고용량의 전지가 개발되어야 하는 상황이다. 현재 사용하는 탄소나 흑연 음극활물질은 용량이 낮아 전체적인 전지의 부피가 너무 커지는 문제점이 있기 때문에 이를 해결하기 위해서는 반드시 500 mA h g⁻¹ 이상의 고용량 음극활물질 개발이 필요하다[2].

일본은 고용량의 고가 음극활물질 시장의 대부분을 점유하고 있는 상황이고 중국은 저용량의 저가 시장에 진입하여 시장 점유율을 높여가고 있기 때문에 국내 업체의 생존을 위해서는 저가이면서 고용량의 음극활물질의 개발 및 양산 판매가 절실한 실정이다. 디지털 융합기기의 시장 진입에 기인하여 훨씬 큰 용량을 지닌 전지를 사용할 필요성이 대두되면서 음극활물질로 흑연보다 이론용량이 10

배 이상 높은 Si나 Sn계의 금속을 사용하여 금속/흑연 복합계 음극활물질이 개발되고 있다[3].

본 연구에서는 탄소복합 Si 음극활물질을 개발하여 용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 방안에 대한 실험을 수행하였다.

2. 실험방법

2-1. 공정 모식도

Fig. 1은 Si 음극활물질의 부피팽창을 제어하기 위한 개발전략을 단계별 공정으로 나타낸 것이다. 1단계에서 Si를 0.5 μm보다 작은 크기로 미립화하기 위해 건식 방법을 이용하여 Si의 입도를 제어하였다. 2단계에서는 미립화된 Si의 접착력을 증가시키기 위해 탄화수소계 가스를 이용하여 Si 입자 표면을 탄소코팅 하였다. 3단계에서는 탄소나노섬유를 성장시켜 완충작용 및 전기전도 역할을 하는 네트워크를 형성하였다[4].

수명특성의 개선을 위해 4단계에서 비표면적을 줄이고 5단계에서 전기전도도 향상을 위한 방법으로 이중금속을 혼합하였다. 탄소나노섬유가 성장한 Si 입자들을 열분해 탄소코팅으로 균일하게 분산시켜 표면처리하게 되면 입자간의 전기전도성 향상으로 더 높은 충전과 방전 유지율을 보여주게 된다[5]. 1단계부터 5단계 공정까지는 Si의 부피팽창을 제어하기 위한 직접적인 개발 공정 단계이고 마지막 6단계는 수명특성 향상 및 음극용량 확보를 위한 탄소계와의 복합화를 통한 상용화단계이다. 본 연구에서는 Si/PC/CNF 시료를 출발 물질로 사용하였다.

2-2. 실험 장치

Si를 합성하기 위하여 가스와의 고른 접촉이 가능한 로터리킬른 형태로 반응기를 제작하였다. 길이는 1500 mm이고 반응구간 직경은 216 mm, 입구와 출구 직경은 100 mm이다. 반응기 내부에 조절판을 설치하여 입자와 가스의 접촉 면적을 넓게 유도하였다[6].

반응기 전체의 부피는 40 L이고 배치당 장입되는 시료의 양은 500 g으로 설정하였다. 장입되는 양이 적으면 가스와 시료의 반응이 일관적으로 진행되지 않고 시료의 양이 많으면 입자의 최소유동

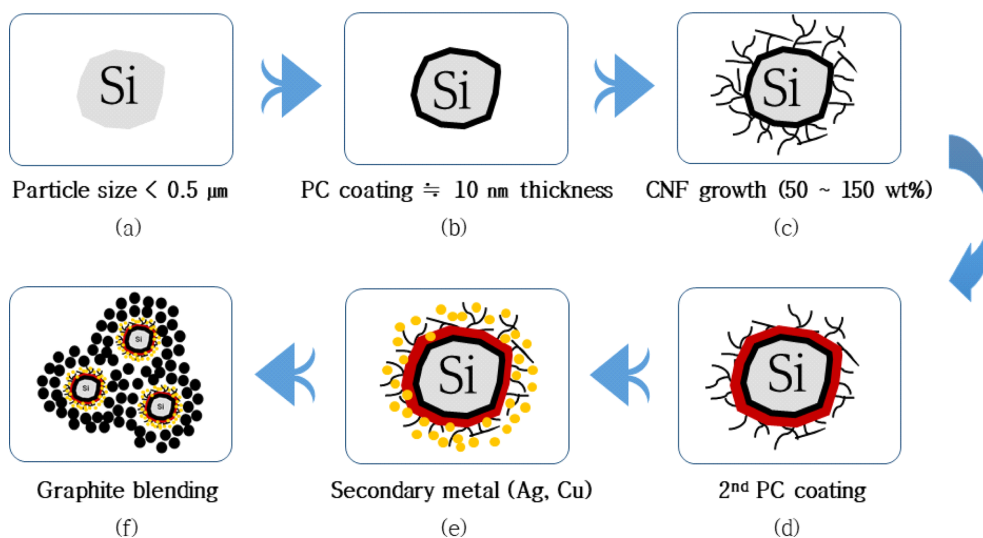


Fig. 1. Development strategy for volume expansion control of Si: (a) pulverization and distribution, (b) PC coating, (c) CNF growth, (d) 2nd PC coating, (e) secondary metal blending, (f) graphite blending.

회속도에 따른 반응기 입구와 출구에 비산으로 인해 시료의 막힘 현상으로 반응기의 폭발에 대한 위험성이 크다. 따라서 적절한 양이 요구되어지고 그에 따른 가스의 유량도 설정이 되어야 한다[7].

실시간으로 막힘 현상 점검을 위해 반응기에 압력계를 설치하여 위험에 대한 대비를 하였다. 반응 온도를 고려하여 반응기는 1000 °C 까지 가열이 되도록 설계하였다. 열전대를 반응기 상, 중, 하에 설치하여 반응 온도가 시료에 고르게 전달 되도록 하였고 반응기 자체의 재질은 온도에 강하고 시료에 대한 반응성이 적은 스테인레스 스틸로 제작하였다[8].

Si와 흑연을 혼합하여 Si 입자 표면에 흑연 층이 코팅되어 복합체를 형성하게 되면 비가역 용량이 커지는 것을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 흑연 층의 존재에 의해 Si의 부피팽창이 억제되어 높은 용량과 우수한 성능을 나타내게 할 수 있는 장점이 있다[9].

2-3. 분석

Si/PC/CNF/PC에 나노급의 이종 금속 Cu를 첨가한 것과 Si/PC/CNF와 흑연이 혼합된 형상을 SEM (Scanning Electron Microscopy) (FEI Quanta 400) 분석을 통해 Fig. 2에 나타내었다. 20~30 nm의 Cu 입자들이 골고루 분포 되었고 합성된 입자에 흑연이 완전히 혼

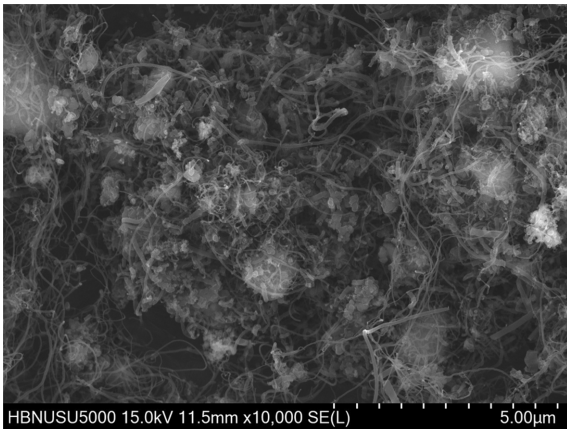


Fig. 2. Mixture of Cu metals SEM image.

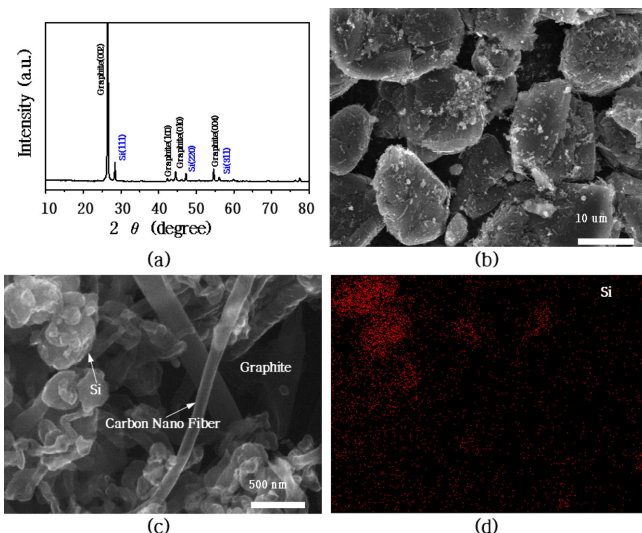


Fig. 3. Analysis of (Si/PC/CNF + graphite): (a)XRD pattern, (b)SEM image, (c)TEM image, (d)TEM mapping.

합되어 복합체가 형성된 것을 확인 하였다.

Fig. 3에는 Si/PC/CNF 합성 물질에 흑연을 혼합한 복합체 시료의 XRD (X-Ray Diffraction) (BRUKER D8 ADVANCE)와 TEM (Transmission Electron Microscope) (JEOL ARM-200F) 분석을 나타낸 것이다. Si 합성물과 흑연의 피크를 모두 확인하였고 흑연과 탄소섬유, Si이 적절하게 혼합되어 있는 것을 볼 수 있다.

2-4. 전극 제조 및 전지 조립

Si/PC/CNF/PC 및 Si/PC/CNF/PC 시료에 나노이종금속을 혼합한 활물질의 전기화학적 특성을 측정하기 위하여 도전재로는 활물질의 전도성을 향상시키기 위한 Super-P, 바인더는 2 wt% PAA-CMC를 사용하였다. 활물질 : 도전재 : 바인더 = 50 : 35 : 15 wt% 비율로 조성하였고 유발기를 이용하여 혼합하였다. 점도는 소량의 NMP를 첨가하면서 조절하였다. 집전체로 사용되는 구리호일에 150 μm의 닥터블레이드를 이용하여 도포하였고 80 °C 건조기에서 2 h 동안 건조하였다. 전극 두께를 압착하여 충전율을 1.44 mg cm⁻²로 맞추고 진공건조기에서 120 °C로 24 h 동안 건조하였다.

전지 조립은 리튬 금속의 발화 위험성을 고려하여 Ar 분위기의 글러브 박스에서 진행하였다. 상대 전극으로는 리튬 금속(99.9%)을 사용하였고 분리막으로는 PE (Polyethylene) (W-scope COD 20A)를 사용하였다. 전해질로는 1 M의 LiPF₆ (Lithium Hexafluorophosphate) 염이 용해된 EC (Ethylene Carbonate), EMC (Ethyl Methyl Carbonate)가 3 : 7의 부피비로 구성되어 있는 혼합액에 10 wt% FEC (Fluoroethylene Carbonate)를 첨가한 것을 사용하였고 전지 조립은 코인 타입의 CR2032를 사용하였다.

조립한 코인셀은 충방전기(PNE Solution PESC050.1)를 사용하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 전압범위 0.01~1.5 V에서 정전류 및 정전압으로 0.2 C (680 mA g⁻¹) 충전하고 정전류로 0.2 C 방전시켰다.

((Si/PC/CNF/PC + Cu 0.9 wt%) + 흑연) 복합 음극활물질의 전기화학적 특성을 측정하기 위해서는 활물질 : 도전재 : 바인더 = 75 : 10 : 15 wt% 비율로 조성하였고 유발기를 이용하여 혼합하였다. 전극 두께를 압착하여 충전율을 2.5 mg cm⁻²로 맞추고 정전류 및 정전압으로 0.2 C (95 mA g⁻¹) 충전하고 정전류로 0.2 C 방전시켰다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탄소코팅의 영향

Si 입자 표면에 CNF를 성장시키게 되면 비표면적이 증가하기 때문에 탄소코팅 공정을 통해 감소시키는 실험을 진행하였다. Table 1은 Si/PC/CNF 시료와의 특성을 비교하여 나타내었다. Si/PC/CNF/PC 시료의 초기 방전 용량은 1512 mA h g⁻¹으로 Si/PC/CNF 시료의 초기 방전 용량 2112 mA h g⁻¹ 값보다는 낮게 나왔지만 초기 쿨롱 효율 및 용량 유지율은 훨씬 좋은 값을 나타내었다. 초기에는 비가역 용량이 약 400 mA h g⁻¹로 다소 높은 값을 보였지만 안정화가 되면서 두 번째 사이클부터는 90% 이상의 높은 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 꾸준히 유지하게 된다. 탄소 섬유가 성장한 시료에 대하여 표면을 개질함으로써 시료들의 고른 배열을 유도하였고 비표면적을 감소시켜 비가역 용량을 개선했기 때문이다[10].

3-2. 이종 금속 혼합의 영향

탄소코팅까지 완료한 시료는 전극에 대한 수명특성을 더 개선하

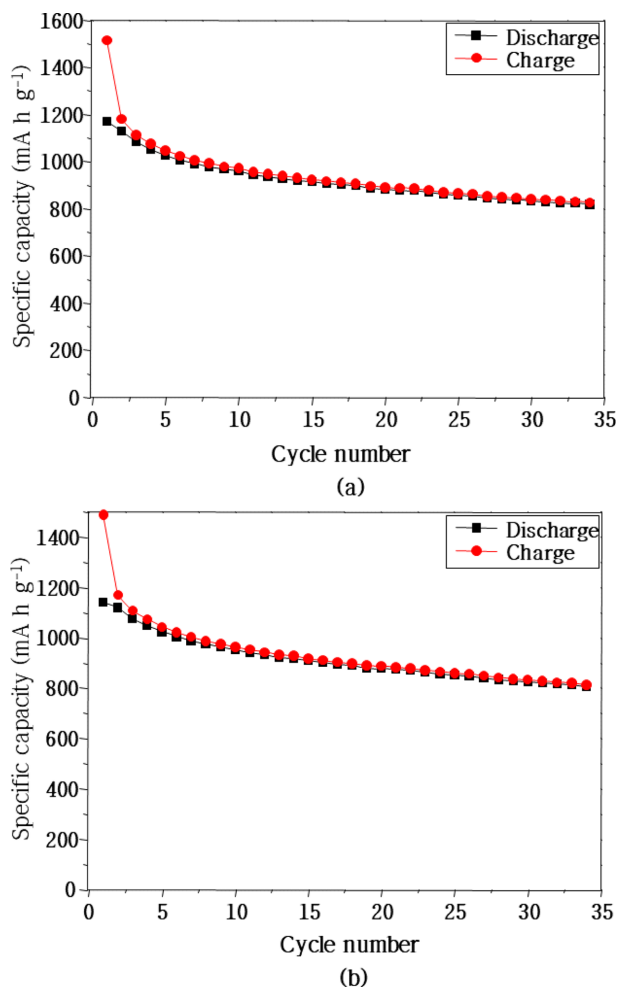


Fig. 4. Charge and discharge voltage profile of anode active material: (a) Si/PC/CNF/PC + Ag, (b) Si/PC/CNF/PC + Cu.

기 위해 Ag, Cu 등의 이종금속을 첨가하였다. Fig. 4는 탄소코팅을 한 시료를 나노 크기의 이종 금속 Ag 및 Cu와 혼합하여 수명 특성을 분석하여 나타내었다. Si/PC/CNF/PC/Ag의 초기 방전 용량은 1171.61 mA h g⁻¹이고 초기 효율은 77.4%를 나타내었다. 10 사이클 이후의 방전 용량은 818.25 mA h g⁻¹으로 초기 값보다 비가역 용량이 353.36 mA h g⁻¹ 낮게 나왔다. 하지만 10 사이클 이후의 효율은 99%를 나타내는 것으로 보아 사이클이 진행됨에 따라 전기전도성의 증가에 따른 비가역 용량이 거의 사라졌음을 알 수 있었다[11]. Si/PC/CNF/PC/Cu 초기 방전 용량은 1141.65 mA h g⁻¹이고 초기 효율은 76.7%를 나타내었다. 35 사이클 이후의 방전 용량은 805.73 mA h g⁻¹으로 초기 값보다 비가역 용량이 335.92 mA h g⁻¹ 낮게 나왔다. 하지만 35 사이클 이후의 효율은 99%를 나타내는 것으로 보아 사이클이 진행됨에 따라 비가역 용량이 거의 사라졌음을

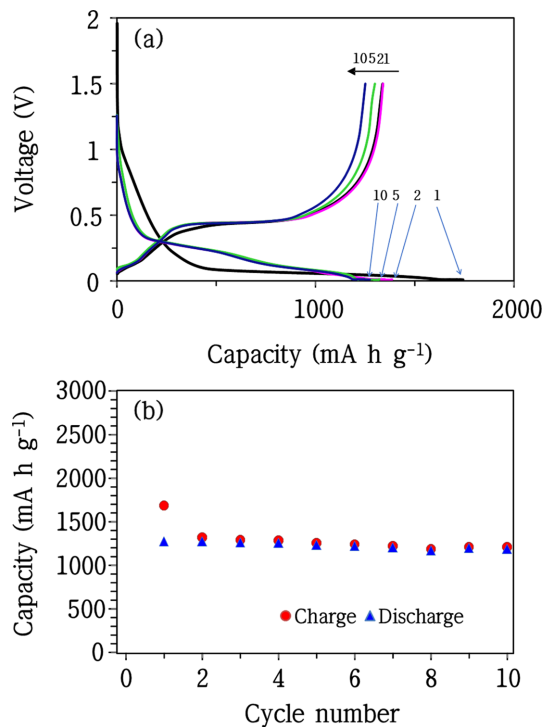


Fig. 5. Charging and discharging of Si/PC/CNF/PC + Cu anode material: (a) profile, (b) capacity.

알 수 있었다. Ag와 Cu를 각각 혼합하였을 때 어느 한 물질이 특별하게 더 나은 결과를 보이진 않아 사업화에 따른 원가 절감을 고려하여 최종적으로 Cu를 선택하였다.

Fig. 5는 Si/PC/CNF/PC 시료에 Cu를 0.9 wt% 첨가한 음극활물질의 충전과 방전 전압 곡선을 나타낸 것이고 Table 1은 Si/PC/CNF/PC + Cu 0.9 wt% 시료에 대해서 Si/PC/CNF/PC와 Si/PC/CNF의 음극활물질 특성을 비교하여 나타낸 것이다. Si/PC/CNF/PC + Cu 0.9 wt%의 초기 방전 용량은 1339 mA h g⁻¹이고 초기 쿨롱 효율은 76.9%이다. 하지만 사이클을 10회 진행 했을 때에는 93%의 용량 유지율을 나타내어 비가역 용량이 많이 감소된 것을 알 수 있었다. Si/PC/CNF/PC + Cu 0.9 wt%와 Si/PC/CNF/PC의 초기 방전 용량과 용량 유지율은 거의 비슷한 값을 보였고 Si/PC/CNF보다는 용량 유지율에서 훨씬 좋은 값을 나타내었다.

3-3. 흑연 혼합의 영향

사이클 특성을 확보하기 위하여 탄소계 재료를 혼합하였다. 이때 탄소계 재료의 종류는 천연 흑연 및 인조 흑연을 사용하였다. Si계와 복합화하는 흑연계 음극재의 배합비가 기존에는 3~7 wt%를 첨가하지만 방전용량을 확보하면서 사이클 수명을 증가시키기 위해서 Si계 음극재를 15 wt%까지 증가시켰다. BET (Brunauer, Emmett,

Table 1. Comparison of Si/PC/CNF/PC + Cu 0.9 wt%, Si/PC/CNF/PC and Si/PC/CNF characteristics

	Si/PC/CNF/PC+Cu 0.9 wt%	Si/PC/CNF/PC	Si/PC/CNF
Initial charge capacity (mA h g ⁻¹)	1741	1939	2731
Initial discharge capacity (mA h g ⁻¹)	1339	1512	2112
Initial coulombic efficiency (%)	77	78	77
Cycle life 10 th (%)	93	94	86

Table 2. Charge and discharge comparison of Si/PC/CNF + graphite anode material

	Si composite content 3 wt%	Si composite content 7 wt%	Si composite content 10 wt%	Si composite content 15 wt%
Initial charge capacity (mA h g^{-1})	576	677	685	758
Initial discharge capacity (mA h g^{-1})	483	560	587	644
Initial coulombic efficiency (%)	83	82	85	84

Teller)를 측정 한 결과 Si/PC/CNF는 $53.25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고 Si/PC/CNF + 흑연은 $6.10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 으로 나타났다. 비표면적의 감소로 초기 효율 및 사이클 특성의 향상을 기대 할 수 있다[12]. 수명 특성이 좋은 흑연과 용량이 높은 Si를 서로 결합시키므로 Li 이온 전도성을 향상시켜 고용량 및 고수명의 음극활물질을 제조할 수 있다[13].

3-3-1. (Si/PC/CNF + 흑연) 음극활물질의 특성 평가

Table 2는 Si 합성 물질의 함량 변화에 따른 음극활물질에 대한 충전과 방전 용량을 비교하여 나타내었다. Si 합성물질과 흑연의 혼합에서는 혼합비율에 따라 방전용량 및 효율이 전혀 다르게 측정 되었다. Si 합성 물질의 함량이 3 wt% 일 때 방전용량은 483 mA h g^{-1} ,

7 wt% 일 때 방전용량은 560 mA h g^{-1} , 10 wt% 일 때 방전용량은 587 mA h g^{-1} , 15 wt% 일 때 방전용량은 644 mA h g^{-1} 을 각각 나타내었다. 함량이 증가함에 따라 초기 충전 및 방전 용량이 증가하였고 초기 쿨롱 효율 또한 증가하는 패턴을 보여주고 있다[14,15]. 흑연과의 전체 함량 중에 Si이 차지하는 비중이 비례적으로 증가하기 때문이다[16].

3-3-2. ((Si/PC/CNF/PC + Cu 0.9 wt%) + 흑연) 복합 음극활물질의 특성 평가

Fig. 6은 15 wt% (Si/PC/CNF/PC + Cu 0.9 wt%) + 85 wt% 흑연 복합 음극활물질의 수명 특성을 나타낸 것이고 Table 3은 15 wt% (Si/PC/CNF/PC + Cu 0.9 wt%) + 85 wt% 흑연과 15 wt% (Si/PC/CNF) + 85 wt% 흑연의 음극 특성을 비교하여 나타낸 것이다. 50 사이클 까지 진행되는 동안 낮은 비가역 용량으로 안정적인 방전용량을 유지하는 결과를 보여주었다. 15 wt% (Si/PC/CNF/PC + Cu 0.9 wt%) + 85 wt% 흑연의 초기 방전 용량 564 mA h g^{-1} 으로 15 wt% (Si/PC/CNF) + 85 wt% 흑연의 초기 방전 용량 685 mA h g^{-1} 보다는 낮지만 사이클을 50회 진행 했을 때 15 wt% (Si/PC/CNF/PC + Cu 0.9 wt%) + 85 wt% 흑연 시료의 용량 유지율이 91%를 나타내어 15 wt% (Si/PC/CNF) + 85 wt% 흑연의 용량 유지율 81%보다 훨씬 좋은 값을 나타내었다. 비표면적을 줄이고 이중금속을 혼합하였더니 수명 특성이 개선되었다.

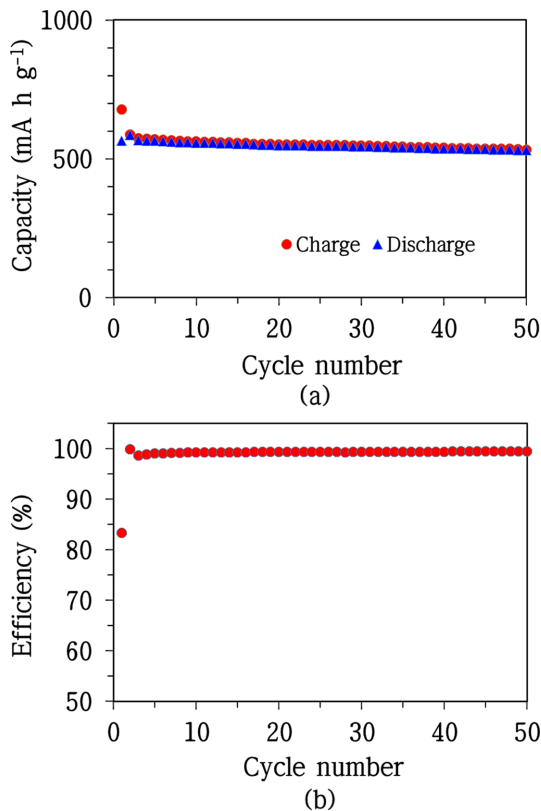


Fig. 6. Cycle life characteristics of 15 wt% (Si/PC/CNF/PC + Cu 0.9 wt%) + 85 wt% (graphite) anode material: (a) capacity, (b) efficiency.

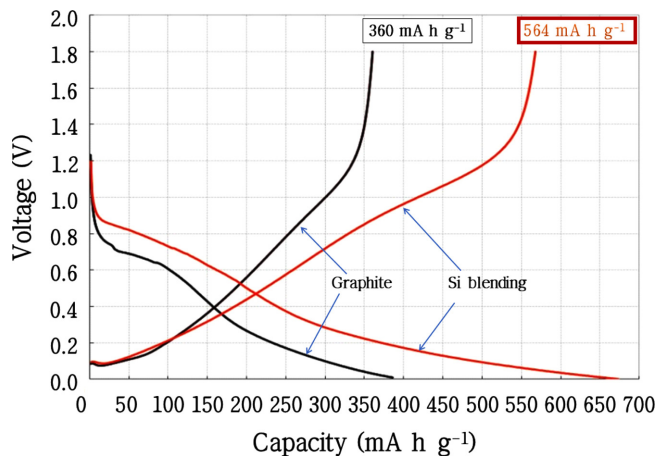


Fig. 7. Comparison of the initial discharge capacity between the graphite and the developed composite.

Table 3. Characteristics comparison between 15 wt% (Si/PC/CNF/PC + Cu 0.9 wt%) + 85 wt% graphite and 15 wt% (Si/PC/CNF) + 85 wt% graphite

	15 wt% (Si/PC/CNF/PC + Cu 0.9 wt%) + 85 wt% graphite	15 wt% (Si/PC/CNF) + 85 wt% graphite
Initial charge capacity (mA h g^{-1})	677	834
Initial discharge capacity (mA h g^{-1})	564	685
Initial coulombic efficiency (%)	83	82
Cycle life 50 th (%)	91	81

Fig. 7은 최종적으로 개발한 복합체와 기존에 사용되고 있는 흑연을 직접적으로 비교하여 나타내었다. 흑연의 방전 용량은 360 mA h g^{-1} 이고 복합체의 방전용량은 564 mA h g^{-1} 으로 약 200 mA h g^{-1} 높게 나타났지만 용량유지율을 높이기 위한 수명 특성 개선은 향후 1000 사이클에서 80% 이상으로 더 개선할 여지가 있다[17-19].

4. 결 론

탄소코팅으로 비표면적을 제어하였고 이종금속과 흑연 혼합을 통한 복합화 음극재료를 제조하여 대용량 신규 Si계 복합화 음극 소재로 수명 특성을 확보하였다. Si/PC/CNF/PC 시료의 초기 방전 용량은 1512 mA h g^{-1} 으로 Si/PC/CNF 시료의 초기 방전 용량 2112 mA h g^{-1} 값보다는 낮게 나왔다. Si/PC/CNF보다 Si/PC/CNF/PC 음극활물질의 방전 용량이 적게 나온 것은 입자 전체 함량 중에 Si이 차지하는 비중이 줄어서 초기 방전 용량은 낮지만 초기 쿨롱 효율 및 용량 유지율은 94%로 상용품보다도 3% 이상 높게 나왔다. 흑연과의 복합화를 통해 기존 제품보다 용량(564 mA h g^{-1})은 훨씬 높게 유지하면서 용량 유지율 측면에서도 비슷한 특성을 나타내어 수명 특성에 대한 개선이 효과적으로 더 진행 된다면 미래의 전지 소재로 사용하기에 충분할 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의 소재부품기술개발사업(벤처형전문소재 기술개발사업)의 일환으로 수행하였음(10049609, 10Ah 탑재 1500 mA h g^{-1} 급 비탄소계 리튬이온전지 음극소재 개발).

References

- Ko, H. S., Choi, J. E. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Lithium Ion Battery Anode Materials of Graphite/SiO₂," *Appl. Chem. Eng.*, **25**(6), 592-597(2014).
- Yu, J., Zhan, H. H., Wang, Y. H., Zhang, Z. L., Chen, H., Li, H., Zhong, Z. Y., and Su, F. B., "Graphite Microspheres Decorated with Si Particles Derived from Waste Solid of Organosilane Industry as High Capacity Anodes for Li-ion Batteries," *J. Power Sources*, **228**, 112-119(2013).
- Zhu, X. Y., Chen, H., Wang, Y. H., Xia, L. H., Tan, Q. Q., Li, H., Zhong, Z. Y., Su, F. B. and Zhao, X. S., "Growth of Silicon/carbon Microrods on Graphite Microspheres as Improved Anodes for Lithium-ion Batteries," *J. Mater. Chem.*, **1**(14), 4483-4489 (2013).
- Jang, S. M., Miyawaki, J., Tsuji, M., Mochida, I. and Yoon, S. H., "The Preparation of a Novel Si-CNF Composite as an Effective Anodic Material for Lithium-ion Batteries," *Carbon*, **47**(15), 3383-3391(2009).
- Yinjie, C., Qingwei, Q., Richard, D. S. and Jianyu, L., "Effect of Particle Size and Surface Treatment on Si/Graphene Nanocomposite Lithium-Ion Battery Anodes," *Electrochim. Acta*, **251**, 690-698(2017).
- Yamauchi, Y., Hino, T., Ohzeki, K., Kubota, Y. and Deyama, S., "Gas Desorption Behavior of Graphite Anodes Used for Lithium Ion Secondary Batteries," *Carbon*, **43**(6), 1334-1336(2005).
- Li, S. Q., Chi, Y., Li, R. D., Yan, J. H. and Cen, K. F., "Axial Transport and Residence Time of MSW in Rotary Kilns: Part II. Theoretical and Optimal Analyses," *Powder Technol.*, **126**(3), 228-240(2002).
- Lee, H. K. and Choi, S. M., "Lifter Design for Enhanced Heat Transfer in a Rotary Kiln Reactor," *J. Mech. Sci. Technol.*, **27**(10), 3191-3197(2013).
- Yoshio, M., Tsumura, T. and Dimov, N., "Silicon/graphite Composites as an Anode Material for Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **163**(1), 215-218(2006).
- Ryu, J. H., Oh, E. Y. and Oh, S. M., "Charge/discharge Capacity of Nature Graphite Anode According to the Charge/discharge Rate in Lithium Secondary Batteries," *J. Korean Electrochem. Soc.*, **7**(1), 32-37(2004).
- Dimov, N., Kugino, S. and Yoshio, M., "Mixed Silicon-graphite Composites as Anode Material for Lithium Ion Batteries: Influence of Preparation Conditions on the Properties of the Material," *J. Power Sources*, **136**(1), 108-114(2004).
- Larcher, D., Mudalige, C., George, A. E., Porter, V., Gharghoury, M. and Dahn, J. R., "Si-containing Disordered Carbons Prepared by Pyrolysis of Pitch/polysilane Blends: Effect of Oxygen and Sulfur," *Solid State Ionics*, **122**(1-4), 71-83(1999).
- Hanai, K., Liu, Y., Imanishi, N., Hirano, A., Matsumura, M., Ichikawa, T. and Takeda, Y., "Electrochemical Studies of the Si-based Composites with Large Capacity and Good Cycling Stability as Anode Materials for Rechargeable Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **146**(1-2), 156-160(2005).
- Farooq, U., Choi, J. H., Pervez, S. A., Yaqub, A., Kim, D. H., Lee, Y. J., Saleem, M. and Doh, C. H., "Effect of Binder and Composition Ratio on Electrochemical Performance of Silicon/graphite Composite Battery Electrode," *Mater. Lett.*, **136**, 254-257 (2014).
- Yim, T. E., Choi, S. J., Jo, Y. N., Kim, T. H., Kim, K. J., Jeong, G. J. and Kim, Y. J., "Effect of Binder Properties on Electrochemical Performance for Silicon-graphite Anode: Method and Application of Binder Screening," *Electrochim. Acta*, **136**, 112-120(2014).
- Kim, J. H., Sohn, H. J., Kim, H. S., Jeong, G. J. and Choi, W. N., "Enhanced Cycle Performance of SiO-C Composite Anode for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **170**(2), 456-459(2007).
- Liua, Y., Hanai, K., Yang, J., Imanishi, N., Hirano, A. and Takeda, Y., "Morphology-stable Silicon-based Composite for Li-intercalation," *Solid State Ionics*, **168**(1-2), 61-68(2004).
- Naji, A., Willmann, P. and Billaud, D., "Electrochemical Intercalation of Lithium into Graphite: Influence of the Solvent Composition and of the Nature of the Lithium Salt," *Carbon*, **36**(9), 1347-1352(1998).
- Ko, M. S., Chae, S. J., Ma, J. Y., Kim, N. H., Lee, H. W., Cui, Y. and Cho, J. P., "Scalable Synthesis of Silicon-nanolayer-embedded Graphite for High-energy Lithium-ion Batteries," *Nature Energy*, **1**, 16113(2016).