

흑연 표면의 PVP와 실리카의 아민 작용기로 결합된 흑연/실리콘/피치 음극 복합소재의 전기화학적 성능

이수현 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2018년 11월 3일 접수, 2018년 11월 27일 수정본 접수, 2018년 12월 6일 채택)

Electrochemical Performance of Graphite/Silicon/Pitch Anode Composites Bonded with Graphite Surface PVP and Silica Amine Function Group

Su Hyeon Lee and Jong Dae Lee[†]

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

(Received 3 November 2018; Received in revised form 27 November 2018; accepted 6 December 2018)

요 약

본 연구에서는 리튬이온전지 음극소재인 흑연의 낮은 이론 용량을 개선하기 위해 흑연/실리콘/피치 음극 복합소재의 전기화학적 특성을 조사하였다. 흑연의 표면에 양친성 물질인 Polyvinylpyrrolidone (PVP)을 코팅한 후 (3-Aminopropyl)triethoxysilane(APTES)로 표면 처리된 실리카를 결합시켜 흑연/실리카를 합성하였으며, 실리카의 질량비에 따라 피치 소재로 코팅한 후 마그네슘 열 환원법을 통하여 실리카를 실리콘으로 환원시켜 흑연/실리콘/피치 복합소재를 제조하였다. 흑연/실리콘/피치 음극소재는 XRD, SEM과 TGA를 통해 물리적 특성을 분석하였으며, 전기화학적 특성은 1.0 M LiPF₆ (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%)의 전해액을 사용하여 충·방전 사이클, 율속, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 통해 조사하였다. 제조된 흑연/실리콘/피치 복합소재의 실리카 비율이 28.5 wt% 일때 537 mAh/g의 높은 초기 방전 용량을 나타내었으며, 30 사이클까지의 사이클 성능은 95%로 매우 우수한 사이클 안정성과 율속 테스트에서 0.1 C/0.2 C 일 때 98% 회복을 나타냄을 확인하였다.

Abstract – In this study, the electrochemical characteristics of Graphite/Silicon/Pitch anode composites were analyzed to improve the low theoretical capacity of graphite as a lithium ion battery. The Graphite/Silica composites were synthesized by bonding silica onto polyvinylpyrrolidone coated graphite. The surface of used silica was treated with (3-Aminopropyl)triethoxysilane(APTES). Graphite/Silicon/Pitch composites were prepared by carbonization of petroleum pitch, the fabrication processes including the magnesiothermic reduction of nano silica to obtain silicon and varying the mass ratio of silica. The Graphite/Silicon/Pitch composites were analysed by XRD, SEM and XRD. Also the electrochemical performances of Graphite/Silicon/Pitch composite as the anode of lithium ion battery were investigated by constant current charge/discharge, rate performance, cyclic voltammetry and electrochemical impedance tests in the electrolyte of LiPF₆ dissolved in organic solvents (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%). The Graphite/Silicon/Pitch anode composite (silica 28.5 in weight) has better capacity (537 mAh/g). The cycle performance has an excellent capacity retention to 30th cycle of 95% and the retention rate capability of 98% in 0.1 C/0.2 C.

Key words: PVP, APTES, Graphite/Silicon/Pitch composite, Anode, Lithium ion battery

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

‡이 논문은 서울과학기술대학교 김래현 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

2. 실 험

화석 연료의 고갈과 지구의 기후 변화는 인류에게 해결해야 할 문제가 되고 있으며, 이를 대체할 신재생 에너지로서 에너지 저장장치인 리튬 이온전지가 주목 받고 있다[1]. 리튬 이온전지는 높은 에너지 밀도와 작동 전압으로 인해 휴대용 소형 전자 장치 및 전기 에너지 저장 장치에 폭 넓게 응용되고 있다. 리튬이온전지의 높은 에너지 밀도는 전극 물질이 단위 질량, 단위 체적당 더 많은 에너지를 제공할 수 있다[2]. 최근 들어 스마트폰 배터리의 높은 용량이 요구되고, 다양한 소형 기기들이 대용량 리튬 이온전지를 사용하면서 음극재의 용량 요구수준 역시 크게 증가하며 이에 대한 관심이 높아지고 있다[3].

리튬 이차전지의 음극소재는 탄소계가 주로 상용화 되었으며, 대부분 천연흑연과 인조흑연을 혼합하여 전지에 적용하고 있다. 인조흑연계 소재는 자동차 및 중대형 전지와 같이 장수명을 요구하는 전지 소재로서 연구되고 있다[4]. 이러한 흑연계 음극소재는 우수한 전기 화학적 성능, 저비용으로 상업적으로 상용되고 있지만, 372 mAh/g의 낮은 이론 용량으로 인해 고용량을 요구하는 시장의 수요를 충족시킬 수 없다[5]. 실리코는 4200 mAh/g의 우수한 이론 용량을 가지고 있으며, 리튬과의 전위차가 낮은 장점이 있다. 하지만 높은 이론 용량에 비해 충·방전 과정에서 약 400%에 달하는 큰 부피 팽창이 발생하여, 전극의 구조적인 파괴와 낮은 수명을 가지게 된다[6]. 실리코의 부피팽창을 완화하는 방법으로는 나노 사이즈의 실리코, 실리코 합금, 다공성 실리코 구조 및 탄소 소재를 기반으로 하는 복합 소재 제조 방법이 있으며[7,8], 이때 탄소 소재 기반의 복합 소재는 낮은 이론 용량을 가지는 흑연계 소재의 단점을 보완시키는 방법이 된다. 흑연은 높은 전자 전도성을 가지는 단일 탄소 층의 중첩된 시트로 이루어져 있으며, 이러한 구조는 실리코 입자에 대한 우수한 분산 매트릭스를 가진다[9]. 그럼에도 실리코를 흑연과 효과적으로 결합시키는 것에 어려움을 겪고 있다. 이에 대한 연구로는 흑연 표면에 계면활성제와 양친매성 고분자 물질을 코팅하여 실리코를 부착시키는 연구[10], 실리코 표면의 성질을 APTES[11], APTMS[12] 등의 물질을 통해 아민기로 처리하여 결합시키는 연구[13], 탄소소재를 이용하여 흑연과 실리코를 복합적으로 코팅하여 결합시키는 연구[14] 등이 진행되고 있다.

본 연구에서는 리튬이차전지 음극소재인 흑연의 낮은 이론 용량을 개선하기 위하여, 실리카 조성에 따라 흑연/실리콘/피치 복합소재를 제조하였다. 소수성을 가지는 흑연과 친수성을 가지는 실리카를 효과적으로 결합시키기 위해 두 가지 성질의 소재와 모두 결합 가능한 양친매성 물질인 Polyvinylpyrrolidone (PVP) 소재를 사용하여 흑연/실리카 복합소재를 제조하였다. 제조된 흑연/실리카 복합소재는 tetrahydrofuran (THF)을 용매로 석유계 피치와 혼합하여 탄소 코팅 되었으며, 마그네슘 열 환원법을 이용하여 실리카를 환원시켜 흑연/실리콘/피치 음극소재를 제조하였다. 흑연 표면에 실리카를 결합하고 피치를 코팅한 후 마그네슘 열 환원 공정을 통해 제조된 흑연/실리콘/피치 복합소재는 XRD, TGA와 SEM 장비를 사용하여 물리적 특성을 분석하였으며, Li metal을 상대전극으로 하고 1.0 M LiPF₆ (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%) 전해액을 사용하여 전지를 제조한 후 충·방전 사이클, 율속, 순환전압전류, 임피던스 테스트 등의 전기화학적 테스트를 통하여 리튬이차전지의 음극소재로서 전기화학적 성능을 조사하였다.

2-1. 흑연/실리카 복합소재 제조

흑연/실리카 복합소재는 소수성과 친수성 물질 모두와 결합 가능한 PVP (Mw:40,000 g/mol, Sigma Aldrich)소재를 사용하여 제조하였다. 흑연/실리카 소재 제조를 위해 증류수를 용매로 하여 3 g의 PVP 소재를 1시간 동안 교반 후, 5 g의 흑연(19~23 μm, MTIKR)를 첨가하여 1시간 추가 교반하였다. 혼합 용액을 필터를 통해 증류수 500 ml를 기준으로 세 번의 수세과정을 거쳐 80 °C 오븐에서 24시간 건조하여 흑연/PVP를 제조하였다. 구형의 실리카의 제조는 스토버법을 이용하여 에탄올 용매와 증류수, NH₃ (28~30%, SAMCHUN chemical)를 촉매제로 하여 30분간 교반하였으며, 혼합 용액에 실리카 전구체인 TEOS를 첨가하여 390~450 nm의 입도를 가지는 구형의 실리카를 제조하였다. 제조된 실리카는 에탄올 용매 하에 APTES (99%, Sigma Aldrich)와 24시간동안 교반하여 아민기로 표면 처리를 하였다. 에탄올에 24시간 동안 교반된 흑연/PVP에 표면 처리된 구형의 실리카를 1:2, 1:3, 1:5의 중량비로 첨가하여 흑연/실리카 복합소재를 합성하였다.

2-2. 석유계 피치로 코팅된 흑연/실리콘 음극소재 제조

석유계 피치로 코팅된 흑연/실리콘 음극소재는 탄소전구체로 석유계 피치를 사용하였으며, 마그네슘 열 환원법을 이용하여 제조하였다. 준비된 흑연/실리카 복합소재와 피치는 실리카의 중량비가 28.5 wt%, 30 wt%, 35 wt%가 되도록 혼합하였으며, THF (99.5%, OCI Company Ltd.) 용매를 사용하여 음극소재를 제조하였다. 100 ml의 THF 용매에 피치를 첨가하여 30분간 ultrasonic cleaner (60 Hz, 100 W, JEIO TECH)로 분산시켰으며, 흑연/실리카를 첨가하여 ultrasonic cleaner로 30분간 처리시킨 후 24시간 동안 교반하였다. 혼합된 용액은 하루 동안 오븐에서 건조시켰으며, 아르곤 가스 분위기 하에 800 °C에서 2시간 열처리하여 흑연/실리카/피치 복합소재를 합성하였다.

실리카를 실리코스로 환원시키는 공정은 마그네슘 열 환원법을 이용하여 진행하였다. 흑연/실리카/피치를 마그네슘(≥99%, Sigma Aldrich)과 1 : 0.8의 질량비로 혼합하여 6시간 동안 650 °C, 아르곤 분위기 하에 열처리 하였다. 환원된 흑연/실리콘/MgO/피치는 MgO를 제거하기 위해 5 M의 HCl (35~37 wt%, Sigma Aldrich)을 용매로 4시간 산처리 후 증류수를 이용하여 pH 7을 기준으로 반복적으로 수세하였다. 수세된 물질을 24시간 동안 80 °C 오븐에서 건조하여 흑연/실리콘/피치 음극소재를 제조하였다. 흑연/실리콘/피치 복합소재 제조에 관한 개념적인 모식도를 Fig. 1에서 보여주고 있으며, Fig. 2에서는 흑연/실리콘/피치 복합소재 제조공정을 나타내고 있다.

2-3. 리튬이차전지 물성 분석 및 전기화학적 특성 분석

제조된 흑연/실리콘/피치 음극소재의 물성 분석은 결정구조를 확인하기 위해 XRD (High resolution x-ray diffraction, Bruker-D-5005)를 사용하였고, 합성된 소재의 함량을 측정하기 위해서 TGA (SDT-2960, TA-Instruments) 분석을 하였다. 또한 흑연/실리콘/피치 음극소재 제조 과정에서 흑연/실리카의 표면형태는 SEM (Scanning Electron Microscope, S-2500C, Hitachi)을 통해 확인하였다. 제조된 흑연/실리콘/피치 음극소재의 전기화학적 성능 분석을 위해 활물질(흑연/실리콘/피치), 도전재(Super P)와 바인더(PVdF)를 80:10:10의 중량

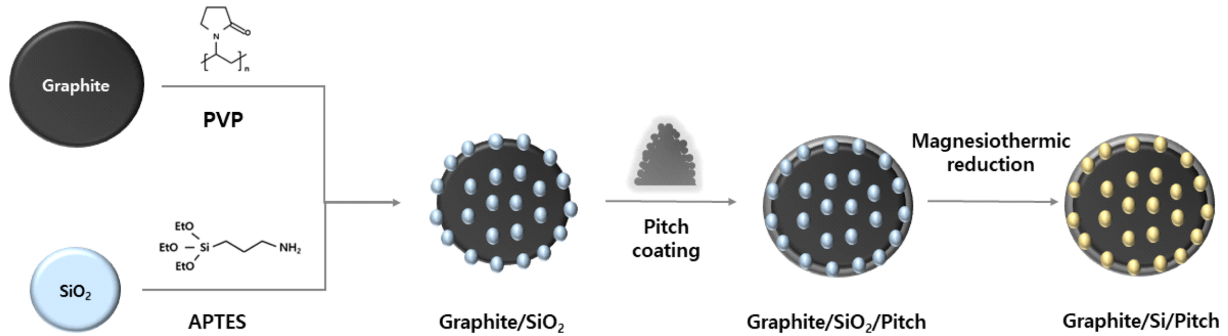


Fig. 1. Schematic diagram of the preparation of Graphite/Silicon/Pitch composites.

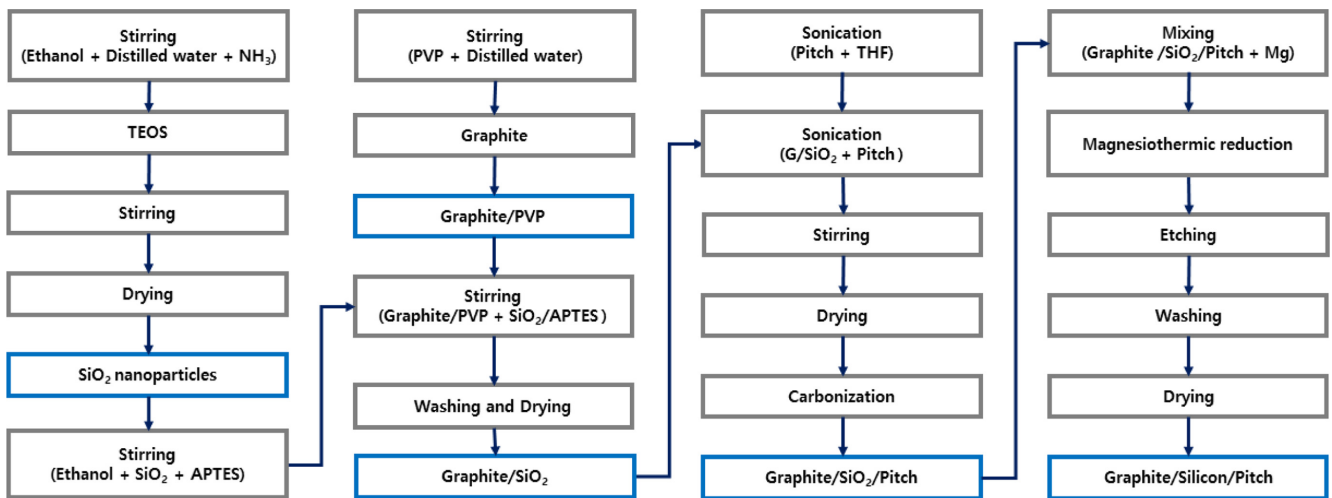


Fig. 2. Manufacturing procedure of Graphite/Silicon/Pitch composites.

비로 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Sigma Aldrich) 용매 하에 슬러리 제조 후 구리 호일에 코팅하였으며, 상대전극으로 Li metal을 이용하여 코인셀을 제조하였다. 제작된 전지는 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 사이클, 율속 테스트 등을 통해 전기화학적 성능을 평가하였다. 또한 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하여 0.1 mV/s scan rate로 순환전압전류 테스트를 수행하였으며, 임피던스는 1000 KHz~0.01 Hz의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 흑연/실리콘/피치 음극소재의 물성 분석

실리콘 전구체로부터 제조된 390~450 nm의 입도를 가지는 실리카를 흑연의 표면에 결합하였으며, 마그네슘 열 환원과정을 통해 실리콘으로 환원시켜 음극소재를 제조하였다. 음극소재에 사용된 피치는 석유계 잔사유를 420 °C에서 3시간 동안 열처리하여 얻어지는 연화점 240 °C의 피치를 이용하였으며, 흑연/실리콘/피치 음극소재는 실리카의 조성을 변수로 제조하였다. 제조된 흑연/실리콘/피치 음극소재 내부에 흑연과 실리콘의 존재를 확인하기 위하여 XRD 분석을 하여 Fig. 3에 도시하였다. 음극 복합소재의 실리카 함량이 28.5 wt%, 30 wt%, 35 wt%일 때 26.4°, 42.8°, 44.4°, 54.4°의 2θ에서 피크가 관찰되었으며, 이는 흑연의 주요 피크로 (002), (100), (101), (004)의 결정구조를 가진다. 또한 실리콘의 주요 피크는 2θ가 28.3°, 47.2°, 56°일 때 나타나며, 이는 (111), (220), (311)의 실리콘

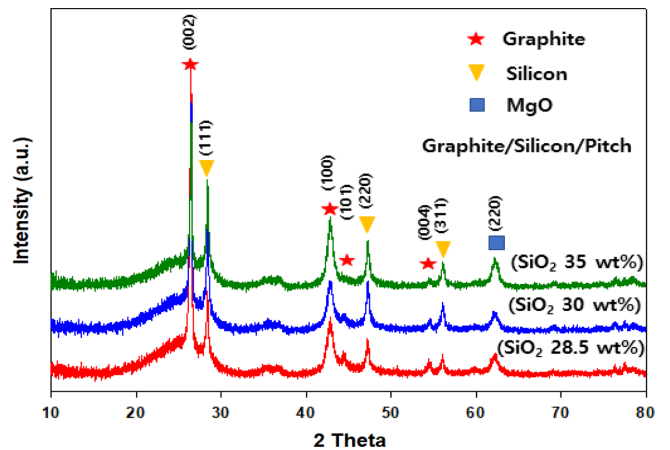


Fig. 3. XRD patterns of Graphite/Silicon/Pitch composites.

특성의 결정구조로 실리콘이 합성되었음을 확인하였다. 실리카의 함량이 증가할수록 실리콘 피크의 크기는 증가하며 흑연 피크는 상대적으로 작아지는 결과를 보였다.

흑연/PVP 표면에 APTES로 표면 처리된 실리카가 결합된 형태를 확인하기 위하여 SEM 이미지를 Fig. 4에 나타내었다. 분석 결과 흑연의 표면에 실리카가 균일하게 붙어 있음을 확인하였다. Choi 등[15]의 연구에서와 같이 흑연 표면에 코팅된 PVP 층의 케톤 작용기가 에탄올과 반응하여 에놀 작용기로 전환되었으며, 전환된 작

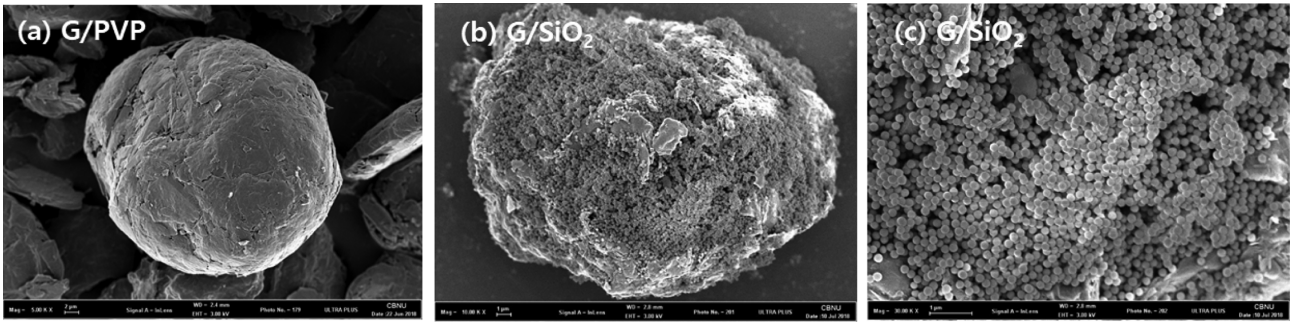


Fig. 4. SEM images of Graphite/Silicon/Pitch composites (a) Graphite/PVP, (b), (c) Graphite/SiO₂.

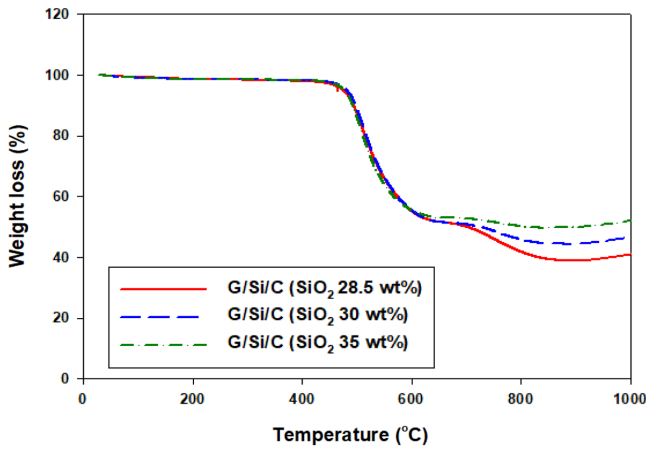


Fig. 5. TGA curves of Graphite/Silicon/Pitch composites.

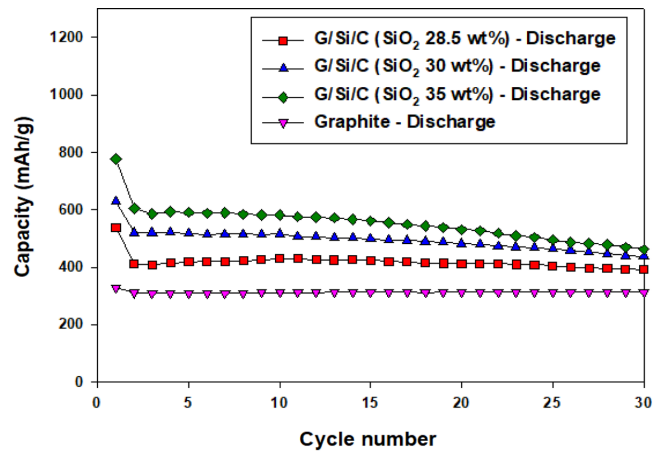


Fig. 6. Cycle performance of Graphite/Silicon/Pitch composites.

용기와 APTES 처리된 실리카의 아민 작용기가 반응하여 흑연 표면에 실리카가 결합된 것으로 생각된다. 실리카의 조성에 따른 음극소재의 실리콘과 잔여 물질의 함량을 조사하기 위해 TGA 분석을 하여 Fig. 5에 나타내었다. TGA 분석은 공기 조건하에 25~1000 °C의 온도 구간에서 5 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 분석 결과 450~800 °C 구간에서 급격한 무게 손실이 관찰되었으며, 이는 음극소재의 열분해 과정 중 흑연과 피치계 탄소로 인해 나타나는 현상으로 생각된다. 또한 800 °C 이후 나타나는 무게 증가는 실리콘과 산소의 산화반응에 의해 나타나는 것으로 생각된다[16]. 실리카 중량비가 28.5 wt%, 30 wt%, 35 wt%인 음극소재의 실리콘과 잔여 물질의 함량은 실리카의 비율이 증가할수록 증가함을 확인하였다. 이때 실리카 중량비보다 높은 함량을 보이는 것은 XRD 분석에서 나타나는 HCl에 의해 완전히 제거되지 못한 MgO 피크로 인한 함량 증가로 생각된다[17].

3-2. 흑연/실리콘/피치 음극소재의 전기화학적 특성

음극 복합소재의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 사이클 충방전 테스트 및 율속 테스트를 진행하였다. 흑연/실리콘/피치 음극소재의 실리카 중량비 28.5 wt%, 30 wt%, 35 wt%에 대한 0.2 C에서의 충방전 특성을 Fig. 6에 제시하였다. 19~23 μm의 입도를 가지는 구형 흑연의 초기 용량은 328 mAh/g를 보이며, 초기 가역용량 73%, 쿨롱 효율 96%와 사이클 안정성은 100%로 높은 안정성을 가지지만 낮은 용량이 나타나는 것을 확인하였다. 실리카 함량이 28.5 wt%, 30 wt%, 35 wt%일 때 흑연/실리콘/피치 음극소재의 초기 방전 용량은 537 mAh/g, 629 mAh/g, 776 mAh/g으로 흑연보다 높은 용량을

나타내었으며, 초기 충방전 가역용량은 74%, 74%, 73%로 흑연과 유사한 경향을 보였다. 복합 음극소재의 사이클 안정성은 30사이클에서 각각 95%, 84%, 76%의 효율을 보였으며, 또한 96% 이상의 쿨롱 효율을 나타내었다. 흑연/실리콘/피치 음극소재 실험 결과 실리카의 비율이 증가할수록 용량이 증가함을 보였으며, 실리카의 중량비가 28.5 wt% 일 때 높은 용량과 안전성을 가지는 것을 확인하였다. THF 용매 하에 흑연과 실리콘, 탄소전구체의 단순 교반에 의해 흑연/실리콘/탄소 복합소재를 제조한 Kim등[7]의 연구와 플라즈마 나노 실리콘을 흑연에 분무 건조하여 흑연/실리콘/탄소 복합소재를 제조한 Chen등[18]의 연구에서 제시된 전기화학적 특성과 비교하였을 때 본 연구의 실리카 중량비 28.5 wt%를 가지는 흑연/실리콘/피치 음극소재의 사이클 안정성이 우수함을 확인하였다.

음극 복합소재의 다양한 C-rate에서의 용량 특성을 나타내기 위하여 Fig. 7에 율속 테스트를 도시하였다. 흑연/실리콘/피치 음극소재의 율속 테스트는 흑연 대비 높은 용량 및 사이클 안정성을 가지는 실리카 중량비 28.5 wt%에 대해 실험하였다. 율속 테스트의 방전은 0.1 C로 진행하였으며, 충전은 C-rate는 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 0.1 C로 변경시키며 실험하였다. 0.1 C에서 477 mAh/g, 0.2 C에서 434 mAh/g, 0.5 C에서 391 mAh/g, 1 C에서 348 mAh/g, 2 C에서 288 mAh/g의 용량을 보였으며, 다시 0.1 C에서 425 mAh/g의 용량을 나타내었다. 또한 0.1 C/0.2 C 일 때 98%의 안정적인 용량 회복을 보였다.

흑연/실리콘/피치 음극소재의 전극 표면 반응을 알아보기 위한 순환 전압 전류 테스트를 Fig. 8에 제시하였다. 순환 전압 전류 테스트는 0.1 mV/s scan rate로 0~2.5 V 구간에서 5 사이클의 실험을

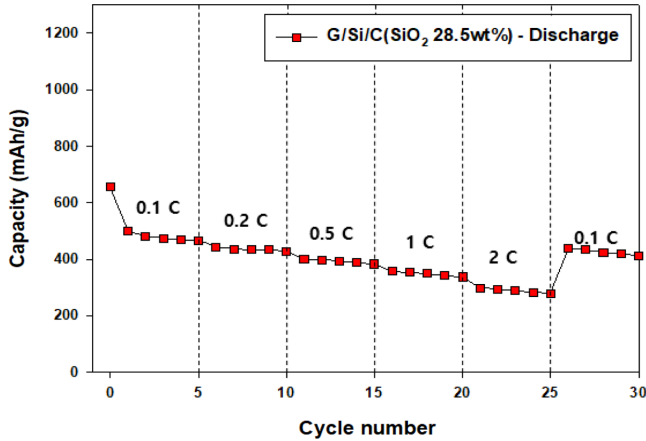


Fig. 7. Rate performance of Graphite/Silicon/Pitch composites.

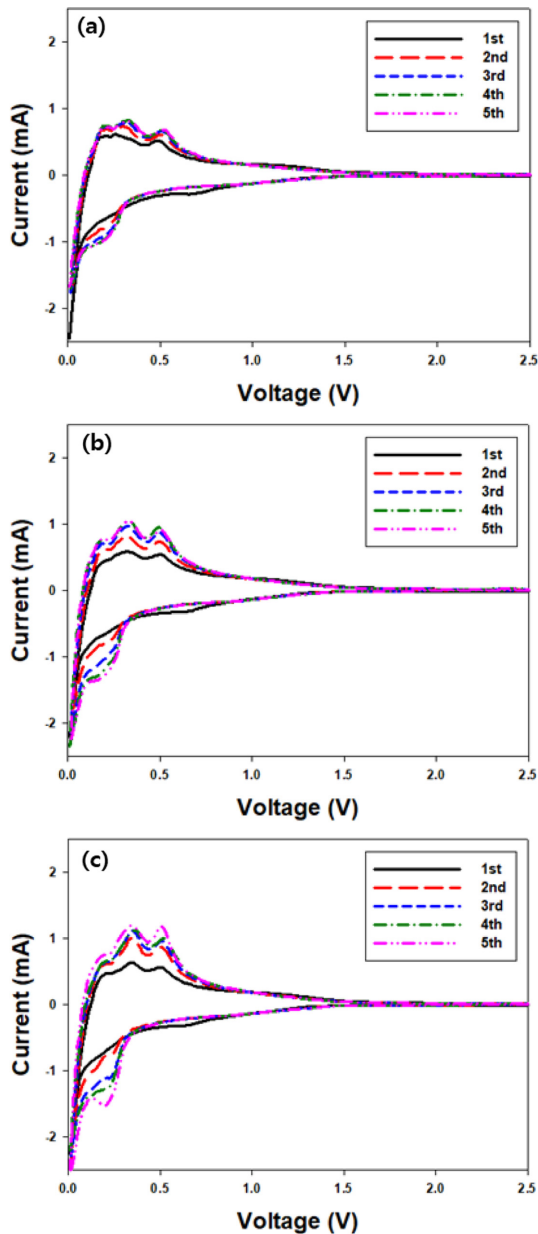


Fig. 8. Cyclic voltammety curves of Graphite/Silicon/Pitch composites (a) 28.5 wt% silica, (b) 30 wt% silica and (c) 35 wt% silica.

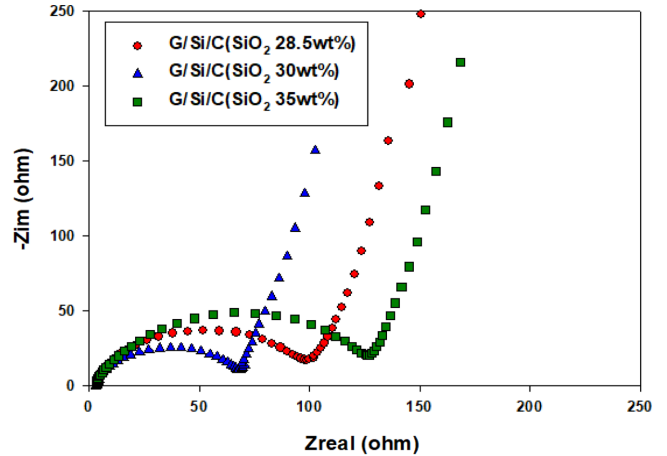


Fig. 9. Nyquist plots of Graphite/Silicon/Pitch composites.

진행하였다. 초기 사이클에서 나타난 0.5~0.8 V 구간의 넓은 피크는 음극소재와 반응된 액체 유기 전해질의 분해로 인한 전극 표면의 SEI 층의 형성에 대한 피크이며, 이후 사이클에서는 관찰되지 않으므로 첫 번째 사이클에서 안정한 SEI층이 형성되었음을 확인하였다. 이는 첫 번째 사이클 이후 흑연/실리콘/피치 복합체에서 리튬이온의 삽입과 추출의 가역성이 개선됨을 보여준다[19]. 리튬의 삽입으로 인한 실리콘의 합금화 피크는 0.1~0.3 V 구간에서 나타나며, 0.1~0.6 V 구간에서는 리튬이온 탈리에 의한 실리콘의 탈합금화 피크가 나타난다. 또한 0.3 V에서 피크는 실리콘의 구조가 결정에서 비정질 구조로 변화되는 것을 보여준다[20]. 흑연/실리콘/피치 음극소재의 저항 특성은 1000 KHz~0.01 Hz의 범위에서 측정되어 Fig. 9에 나타내었다. 고주파 영역의 반원 모양과 저주파 영역의 직선영역이 관찰되어지며, 반원 모양의 고주파 영역은 전하 이동 저항을 나타낸다[21]. 실리카 비율 28.5 wt%, 30 wt%, 35 wt%에서 반원 모양의 저항은 각각 98 ohm, 68 ohm, 125 ohm을 보였다. 일정 함량 이하의 실리카가 첨가될 때 흑연 구조와 피치코팅이 전극구조의 안정성과 복합체의 전도성을 향상시킬 수 있으며, 35 wt% 실리카의 흑연/실리콘/피치 복합소재의 경우 전극의 안정성이 떨어져 높은 저항 특성을 보이는 것으로 생각된다[22].

4. 결 론

본 연구는 흑연 표면에 양친성 물질을 코팅하고 스토버법을 이용하여 제조된 실리카의 표면처리를 통해 흑연/실리카 복합소재를 제조하였다. 제조된 흑연/실리카 복합소재는 석유계 잔사유를 열처리하여 얻어진 피치를 코팅하고 마그네슘 열 환원법을 이용하여 실리카 조성에 따른 흑연/실리콘/피치 복합소재를 제조하였으며, 이에 대한 전기화학적 특성을 조사하였다. 흑연/실리콘/피치 복합소재의 실리카 질량비 28.5 wt%, 30 wt%, 35 wt%에 대한 0.2 C에서의 초기 방전 용량은 537 mAh/g, 629 mAh/g, 776 mAh/g의 높은 용량을 나타내었으며, 사이클 안정성은 30사이클에서 각각 95%, 84%, 76%의 안정적인 효율을 보였다. 또한 실리카 함량 28.5 wt%에서 0.1 C/0.2 C 일 때 98%의 높은 용량 회복을 나타내었다. 제조된 흑연/실리콘/피치 복합 음극소재는 기존의 흑연 음극소재보다 높은 용량을 보였으며, 실리카 함량이 28.5 wt%인 경우 안정성이 매우 높게 나타남을 확인하였다.

감 사

이 논문은 한국산업기술평가원의 2018년“석유계 기반 인조흑연 음극재 제조기술 개발” 지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Oh, J., Jin, D., Kim, K., Song, D., Lee, Y. M. and Ryou, M. H., “Improving the Cycling Performance of Lithium-Ion Battery Si/Graphite Anodes Using a Soluble Polyimide Binder,” *ACS Omega*, **2**(11), 8438-8444(2017).
- Lee, J. K., Smith, K. B., Hayner, C. M. and Kung, H. H., “Silicon Nanoparticles-Graphene Paper Composites for Li Ion Battery Anodes,” *ChemComm*, **46**, 2025-2027(2010).
- Cui, L. F., Yang, Y., Hsu, C. M. and Cui, Y., “Carbon-Silicon Core-Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries,” *Nano Letters*, **9**(9), 3370-3374(2009).
- Han, Y. J., Kim, J., Yeo, J. S., An, J. C., Hong, I. H., Nakabayashi, K., Miyawaki, J., Jung, J. D. and Yoon, S. H., “Coating of Graphite Anode with Coal Tar Pitch as an Effective Precursor for Enhancing the Rate Performance in Li-Ion Batteries: Effects of Composition and Softening Points of Coal Tar Pitch,” *CARBON*, **94**, 432-438(2015).
- 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).
- Zhou, R., Fan, R., Tian, Z., Zhou, Y., Guo, H., Kou, L. and Zhang, D., “Preparation and Characterization of Core-shell Structure Si/C Composite with Multiple Carbon Phases as Anode Materials for Lithium Ion Batteries,” *J. Alloys Compd.*, **658**, 91-97(2016).
- Kim, S. Y., Lee, J., Kim, B. H., Kim, Y. J., Yang, K. S. and Park, M. S., “Facile Synthesis of Carbon-Coated Silicon/Graphite Spherical Composites for High-Performance Lithium-Ion Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 12109-12117(2016).
- 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).
- 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).
- Kim, Y., Qian, Y., Kim, M., Ju, J., Baeck, S. H. and Shim, S. E., “A One-Step Process Employing Various Amphiphiles for an Electrically Insulating Silica Coating on Graphite,” *RSC Adv.*, **7**, 24242-24254(2017).
- Sharma, R. K. and Sharma, S., “Silica Nanosphere-Supported Palladium(II) Furfural Complex as a Highly Efficient and Recyclable Catalyst for Oxidative Amination of Aldehydes,” *Dalton Trans.*, **43**, 1292-1304(2014).
- Lee, J. H., Kim, J. H., Choi, K., Kim, H. G., Park, J. A., Cho, S. H., Hong, S. W., Lee, J. H., Lee, J. H., Lee, S., Lee, S. Y. and Choi, J. W., “Investigation of the Mechanism of Chromium Removal in (3-Aminopropyl)trimethoxysilane Functionalized Mesoporous Silica,” *Scientific Reports*, **8**, 12078(2018).
- Zhang, Z., Chen, S., Hana, Q. and Dinga, M., “Preparation and Retention Mechanism Study of Graphene and Graphene Oxide Bonded Silica Microspheres as Stationary Phases for High Performance Liquid Chromatography,” *J. Chromatogr. A*, **1307**, 135-143(2013).
- Jeong, S., Li, X., Zheng, J., Yan, P., Cao, R., Jung, H. J., Wang, C., Liu, J. and Zhang, J. G., “Hard Carbon Coated Nano-Si/Graphite Composite as a High Performance Anode for Li-Ion Batteries,” *J. Power Sources*, **329**, 323-329(2016).
- Choi, S., Kim, K., Nam, J. and Shim, S. E., “Synthesis of Silica-Coated Graphite by Enolization of Polyvinylpyrrolidone and its Thermal and Electrical Conductivity in Polymer Composites,” *Carbon*, **60**, 254-265(2013).
- Jo, Y. J. and Lee, J. D., “Electrochemical Performance of Graphite/Silicon/Carbon Composites as Anode Materials for Lithium-ion Batteries,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(3), 320-326(2018).
- Entwistle, J., Rennie, A. and Patwardhan, S., “A Review of Magnesiothermic Reduction of Silica to Porous Silicon for Lithium-Ion Battery Applications and Beyond,” *J. Mater. Chem. A*, **6**, 18344-18356(2018).
- Chen, H., Wang, Z., Hou, X., Fu, L., Wang, S., Hu, X., Qin, H., Wu, Y., Ru, Q., Liu, X. and Hu, S., “Mass-Productible 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).
- Li, M., Hou, X., Sha, Y., Wang, J., Hu, S., Liu, X. and Shao, Z., “Facile Spray-Drying/Pyrolysis Synthesis of Core-shell Structure Graphite/Silicon-Porous Carbon Composite as a Superior Anode for Li-Ion Batteries,” *J. Power Sources*, **248**, 721-728(2014).
- 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).
- Li, Z. F., Zhang, H., Liu, Q., Liu, Y., Stanciu, L. and Xie, J., “Novel Pyrolyzed Polyaniline-Grafted Silicon Nanoparticles Encapsulated in Graphene Sheets As Li-Ion Battery Anodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 5996-6002(2014).
- Yang, Y., Wang, Z., Zhou, Y., Guo, H. and Li, X., “Synthesis of Porous Si/graphite/carbon Nanotubes@c Composites as a Practical High-capacity Anode for Lithium-ion Batteries,” *Mater. Lett.*, **199**, 84-87(2017).