

## 피치가 코팅된 Nano Silicon Sheets/Graphite 음극복합소재의 전기화학적 특성

이태현 · 이종대<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1  
(2021년 5월 3일 접수, 2021년 6월 21일 수정본 접수, 2021년 7월 14일 채택)

### Electrochemical Performance of Pitch coated Nano Silicon Sheets / Graphite Composite as Anode Material

Tae Heon Lee and Jong Dae Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea  
(Received 3 May 2021; Received in revised from 21 June 2021; Accepted 14 July 2021)

#### 요 약

본 연구에서는 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 음극복합소재의 전기화학적 특성을 조사하였다. NaCl을 주형으로 하여 스토버 법 및 마그네슘 열 환원법을 통해 실리콘 시트를 제조하고, 양친성 물질인 SDBS로 흑연과 결합시켜 실리콘 시트/흑연을 합성하였다. THF를 용매로 석유계 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 음극복합소재를 제조하였고, 음극복합소재의 물리적 특성은 XRD, SEM, EDS와 TGA를 통해 분석하였다. 전기화학적 특성은 LiPF<sub>6</sub> (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%)의 전해액을 사용해 전지를 제조하여, 충·방전 사이클, 율속, 순환전압전류, 전기화학적 임피던스 테스트를 통해 조사하였다. 실리콘 조성이 증가함에 따라 방전 용량이 증가하였고, 장기 안정성은 감소하는 경향을 보였다. 30 wt% 실리콘 조성을 갖는 실리콘 시트/흑연 복합소재에 피치를 코팅한 음극복합소재는 1228.8 mAh/g의 높은 초기 방전 용량을 보였으며, 50사이클 이후 용량 유지율은 77%로 실리콘 시트/흑연 복합소재에 비해 안정성이 개선됨을 알 수 있었다.

**Abstract** – In this study, the electrochemical properties of pitch coated silicon sheets/graphite anode materials were investigated. Using NaCl as a template, silicon sheets were prepared through the stöber method and the magnesiothermic reduction method. In order to synthesize the anode composite, the silicon sheets and graphite were combined with SDBS. The pitch coated silicon sheets/graphite was synthesized using THF as a solvent for the anode material composite. The physical properties of the prepared anode composites were analysed by XRD, SEM, EDS and TGA. The electrochemical performances of the prepared anode composites were performed by the current charge/discharge, rate performance, cyclic voltammetry and EIS tests in the electrolyte LiPF<sub>6</sub> dissolved solvents (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%). As the silicon composition of silicon sheets/graphite composite material increased, the discharge capacity also increased, but the cycle stability tended to decrease. The anode material of pitch coated silicon sheets/graphite composite (silicon sheets:graphite=3:7 weight ratio) showed the initial discharge capacity of 1228.8 mAh/g and the capacity retention ratio of 77% after 50 cycles. From these results, it was found that the cycle stability of pitch coated silicon sheets/graphite was improved.

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

#### 1. 서 론

리튬 이차 전지는 높은 에너지 밀도와 작동 전압으로 인해 스마트폰, 태블릿 PC 등 휴대용 장치, 전기자동차, 에너지 저장 장치 등

넓은 활용 범위를 가지고 있다. 리튬 이차 전지에서 사이클 안정성과 에너지 밀도는 중요한 요소이며, 이러한 특성들은 전극 활물질에 의하여 개선될 수 있다[1]. 리튬 이차 전지의 음극소재인 실리콘은 기존 탄소계 소재보다 높은 4200 mAh/g의 이론 용량과 리튬 이온과의 전위차가 낮다는 장점을 가지고 있으며, 이러한 장점으로 기존 탄소계 소재를 대체할 음극소재로 각광을 받고 있다[2]. 실리콘은 리튬이온의 삽·탈리 반응에서 최대 400%의 큰 부피 팽창이 발생하는 단점이 있으며, 이러한 부피팽창으로 인해 입자에 균열이 발생하여 표면에 불규칙적인 SEI층이 형성 된다. 이와 같은 현상은 불균일한

<sup>†</sup>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.

전기화학적 반응을 일으켜 용량 손실을 초래하는데, 이러한 실리콘의 단점을 보완하기 위하여 실리콘 입자의 미세화, 실리콘/탄소 복합체 제조 등의 다양한 연구가 진행되고 있다[3,4].

최근 리튬 이차 전지용 음극 소재로 2차원 구조를 사용하는 것이 높은 비표면적과 좋은 응력 완화 메커니즘과 같은 장점을 갖는 것으로 보고되었다[5]. Park 등[6]의 연구에 따르면 CVD법으로 제조된 실리콘 나노시트는 리튬이온 삽탈리 과정에서 가역적인 결정/비정질 상 변형을 보였으며, 사이클 안정성 향상에 영향을 끼치는 결과를 보고하였다. Dou 등[7]의 연구에 따르면 실리콘 시트는 이온과 전하의 전달을 향상시켜 전극과 전해질 사이의 접촉 면적을 넓힐 수 있다고 나타냈으며, Chen 등[8]의 연구에서 짧은 리튬이온 확산 경로로 인해 전하의 전달이 개선된다고 보고하였다. 하지만 실리콘의 단점인 큰 부피 팽창과 낮은 전기 전도도를 개선하기 위해 실리콘 시트/탄소 소재 연구가 활발히 진행되고 있다[9].

본 연구에서는 리튬 이차 전지 음극소재인 실리콘의 안정성과를 개선하기 위하여, 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 복합소재를 제조하여 전기화학적 특성을 조사하였다. 2차원 실리콘 시트는 결정 구조를 갖는 NaCl과 TEOS를 사용해 실리카 시트를 합성하고, 마그네슘 열 환원법을 이용하여 제조하였다. 제조된 실리콘 시트와 인조흑연을 결합시키기 위하여 sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS)를 사용하였으며, 제조된 실리콘 시트/인조흑연과 석유계 피치를 혼합하여 tetrahydrofuran (THF) 용매 하에서 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 음극복합소재를 제조하였다. 음극복합소재의 물리적 특성은 SEM, EDS, XRD와 TGA를 사용하여 분석하였고, Super P 도전제와 PVDF 바인더를 사용하여 전극을 제조하였으며, 전해액은 1.0 M LiPF<sub>6</sub> (EC:EMC:DMC=1:1:1 vol%)를 이용하여 반쪽전지를 제조하였다. 제조된 전지는 충·방전 사이클, 속속, 순환 전압전류, 임피던스 테스트 등의 전기화학적 특성을 실험하여 리튬 이차 전지 음극소재로서의 성능을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

본 연구에서는 실리콘 시트의 조성에 따른 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 복합소재를 제조하여 전기화학적 성능을 조사하였다. 실리카 시트의 제조를 위해 NaCl (99.5%, Junsei), TEOS (Sigma Aldrich) 그리고 ammonium hydroxide (28~30%, Samchun chemical)를 사용하였으며, 이를 환원시키기 위하여 magnesium powder (99%, Sigma Aldrich)와 HCl (35~37 wt%, Samchun chemical)을 사용해 실리콘 시트를 제조하였다. 실리콘 시트와 흑연을 합성하기 위하여 분쇄 흑연(powder < 20 μm, Sigma Aldrich)과 양친성 물질인 SDBS (Sigma Aldrich)를 사용하였으며, 실리콘 시트와 흑연의

분산 및 혼합을 위하여 초음파 세척기(60 Hz, 100 W, JEIO TECH)를 사용하였고, Hot plate stirrer (60 Hz, Daihan science)를 이용하여 교반하였다. 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 복합소재를 만들기 위하여 THF (99.5%, OCI Company Ltd.) 용매를 사용하여 석유계 피치를 코팅하였다. 전극 제조를 위한 바인더는 PVDF (Polyvinylidene fluoride, Posco Chemical), 용매는 NMP (1-methyl-2-pyrrolidone, Sigma Aldrich)를 사용하였다.

### 2-2. 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 복합소재 제조

피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연의 합성 공정을 Fig. 1에 나타내었다. 실리카 시트를 제조하기 위해 열적으로 안정한 1 g의 NaCl과 0.1 mL의 ammonium hydroxide를 20 mL의 에탄올과 4 mL의 증류수에 첨가한 후 완전히 교반시켰다. 또한, NaCl 표면에 실리카 시트를 형성하기 위하여 0.2 mL의 TEOS를 20 mL의 에탄올에 넣고 용액을 제조하였다. 두 가지 용액을 천천히 혼합하여 12시간동안 교반한 후, 용액을 60 °C에서 건조 과정을 거쳐 재결정된 NaCl 표면에 가수분해된 TEOS를 형성하였다. 제조된 분말은 500 °C에서 열처리 후 증류수에 세척하여 실리카 시트를 합성하고, 마그네슘 열 환원법을 통해 실리콘 시트를 제조하였다. 마그네슘 파우더와 실리카 시트를 1 : 1 중량비로 혼합한 뒤, 아르곤 분위기 하에서 650 °C에서 6시간동안 열처리를 진행하였고, 생성된 분말은 2 M 농도의 HCl로 에칭하고 증류수로 세척하여 실리콘 시트를 제조하였다.

실리콘/흑연 복합소재를 제조하기 위하여 양친매성 물질을 사용하였는데, Lee 와 Lee에 따르면[10], 소수성을 가지는 흑연과 친수성을 가지는 실리카를 결합하기 위하여 PVP를 사용하였다. 본 연구에서는, 실리콘 표면에 APTES 처리 과정 없이 양친매성 물질인 SDBS를 사용하여 실리콘과 흑연을 결합시킨다. 양친매성 물질인 SDBS와 실리콘 시트를 넣고 20분간 분산시킨 뒤 실리콘 시트/흑연 중량비를 30/70, 15/85, 5/95로 변화 시키면서 24시간 교반하였다. 혼합된 용액을 필터링 해준 뒤 60 °C에서 건조과정을 거쳐 실리콘 시트/흑연 복합소재를 제조하였다. 제조된 실리콘 시트/흑연 소재에 피치를 코팅하기 위하여 THF에 0.1 g의 250 °C의 연화점을 갖는 석유계 피치를 넣고 10분간 분산 및 용해시켰다. 피치가 분산된 용액에 실리콘 시트/흑연을 0.9 g 첨가한 후 30분간 분산하고, 24시간동안 200 rpm으로 교반한 후 80 °C에서 건조시켰다. 제조된 소재는 아르곤 분위기 하에서 500 °C에서 1시간, 1000 °C에서 1시간 30분 동안 두 단계 열처리 과정을 통해 소성하여 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 복합소재를 제조하였는데, Han 등의 연구 결과[11]에 따르면 두 단계 열처리 한 피치는 한 단계 열처리로 제조된 피치에 비해서 탄화 수율이 높을 뿐만 아니라, 저비점 물질의 휘발로 인해 전기화학적 성능이 개선된다고 보고하였다.

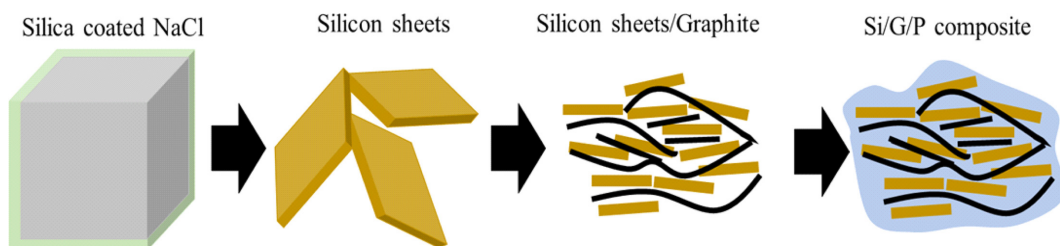


Fig. 1. Schematic diagram of synthesis processes of pitch coated silicon sheets/graphite composite.

### 2-3. 음극 활물질의 전기화학적 특성 분석

제조된 음극복합소재의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 Li-metal을 상대전극으로 하여 반쪽전지를 제조하였다. 전극은 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 활물질, Super P 도전제와 PVDF 바인더를 8 : 1 : 1 중량비로, 용매는 NMP를 사용하여 점도가 조절된 슬러리를 제조한 후 구리호일에 코팅하였다. 전극은 80 °C 오븐에서 12시간 건조하였으며, 압연 과정을 거친 후 120 °C 진공오븐에서 2시간동안 건조하였다. 음극복합소재의 결정구조 분석을 위해 XRD (Bruker-D-5005), 입자 표면 형상 확인을 위해 SEM (LEO-1530, Carl Zeiss), 음극복합소재의 조성을 분석하기 위하여 EDS (NS7, Bruker) 및 TGA(SDT 2960, TA Instruments)를 사용하였다.

제조된 전지의 전기화학적 특성을 분석하기 위해 충-방전 사이클, 율속 테스트는 WBCS 3000 Battery Cyler (Won A Tech)를 사용하였으며, 순환 전압 전류 테스트와 임피던스 특성은 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)을 사용하여 조사하였다. 율속 테스트는 0.2 ~ 2 C 범위에서 전류량을 변화시켜 실험하였으며, 순환 전압 전류 테스트는 구동전압을 0 ~ 3 V로, 0.1 mV/s의 scan rate 조건으로 실험하였고, 임피던스 시험은 1000 KHz ~ 0.01 Hz에서 테스트하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 음극복합소재의 물리적 특성

제조된 음극복합소재의 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 피치가

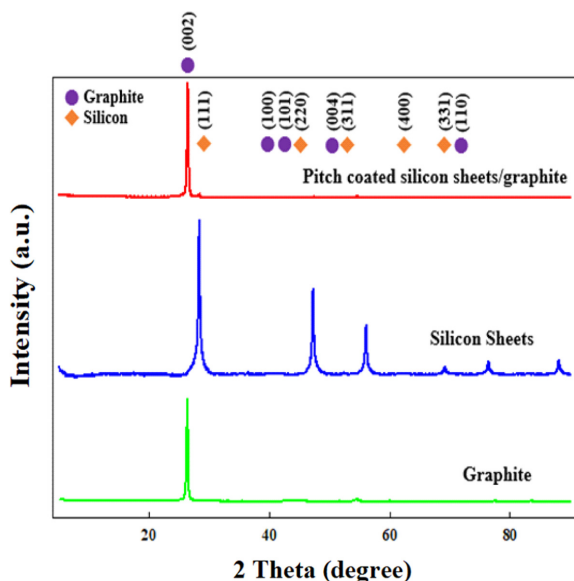


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of prepared pitch coated silicon sheets/graphite composite.

코팅된 실리콘 시트/흑연 복합소재에서 흑연의 주요 피크(JDPDS Card No. 008-0415)인 26.4°, 42.4°, 44.4°, 54.5°, 77.5°가 나타났으며 또한 실리콘의 주요 피크 (JDPDS Card No. 77-2111)인 28.4°, 47.3°, 56.1°, 69.1°, 76.3°을 확인 할 수 있었다. 이는 각각 흑연의 (002), (100), (101), (004), (110)의 결정면과 실리콘의 (111), (311), (400), (331) 결정면을 나타내고 있다[12].

제조된 음극복합소재의 입자 형상을 확인하기 위한 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 실리콘 시트는 얇고 넓은 형태의 구조를 가지고 있는 것을 확인하였으며, 실리콘 시트/흑연 형태를 보이는 Fig. 3(b)에서는 15 μm가량의 분쇄 흑연 표면에 얇은 막이 부착되어 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 실리콘 시트와 판상 구조의 흑연이 서로 결합되어 있음을 확인 할 수 있었다. Fig. 3(c)에서는 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 복합소재의 SEM 사진을 나타내었는데, 피치 첨가로 인해 실리콘 시트/흑연 소재가 구형의 형태를 갖는 것을 확인하였다. Yoshio 등의 연구에 따르면, 탄소가 코팅된 구형의 음극소재는 코팅되지 않은 음극소재에 비해 쿨롱 효율의 증가와 안정성 증가 등의 장점을 갖는다고 보고되었다[13]. 음극복합소재의 조성과 구조적 특성을 확인하기 위해 EDS의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 탄소와 산소 원자는 전체적으로 균일하게 분산되어 있음을 확인하였으며, 흑연과 실리콘이 하나의 얇은 층으로 이루어져 실리콘 시트/흑연 복합소재가 잘 합성되었음을 확인하였다. 또한, EDS 분석 결과 산소 원자를 확인할 수 있었는데, 이는 실리콘 에칭과정 중 SiO<sub>x</sub>는 완전히 제거되지 않았으며[14], 제거되지 않은 SiO<sub>x</sub>는 전기화학적 특성 평가시 긍정적인 효과를 미친다고 보고되고 있다[15].

음극복합소재의 열적 특성을 분석하기 위한 TGA 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 공기 조건하에 25~950 °C 온도 구간에서 10 °C/min의 승온 속도의 조건으로 분석하였다. 분석 결과 650~850 °C 구간에서 실리콘 시트의 조성이 5, 15, 30 wt%인 실리콘 시트/흑연 음극복합소재는 각각 92, 81 및 60 wt%의 질량손실이, 30 wt%의 실리콘 시트를 갖는 실리콘 시트/흑연 복합소재에 10 wt%의 석유계 피치를 첨가한 복합소재는 69 wt%의 질량 손실이 나타났는데, 이는 흑연과 피치계 탄소가 열분해 되어 나타나는 현상이라고 보고되었다[16]. 이후 850 °C 이상에서 무게가 증가하는 현상을 보였는데, 이는 고온에서의 실리콘 산화반응으로 SiO<sub>2</sub>나 SiO가 생성된 것으로 생각되며, 실리콘의 조성이 커질수록 TGA에서 보이는 음극소재의 실리콘 조성 또한 증가하는 것으로 확인되었다.

### 3-2. 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 음극복합소재의 전기화학적 특성

제조된 음극복합소재의 전기화학적 성능을 평가하기 위하여 사이클 테스트를 진행하였다. 실리콘 시트의 조성이 5, 15, 30 wt%인

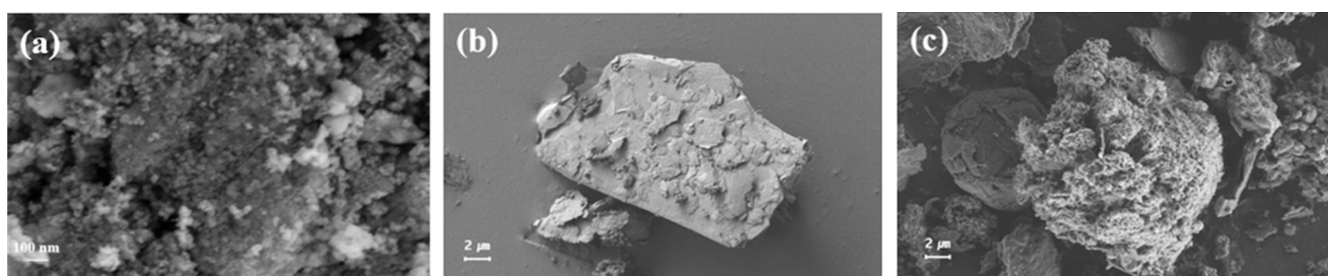


Fig. 3. SEM images of (a) silicon sheets, (b) silicon sheets/graphite and (c) pitch coated silicon sheets/graphite.

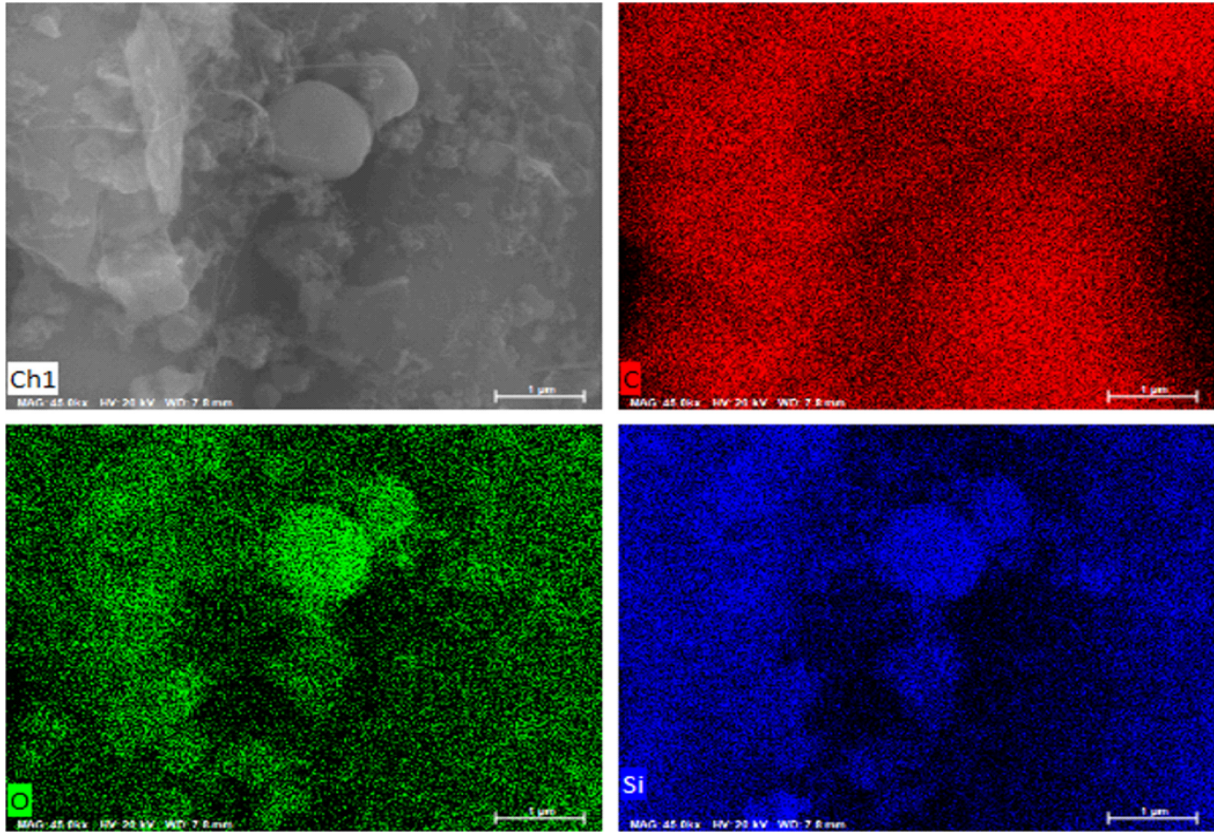


Fig. 4. EDS images of pitch coated silicon sheets/graphite composite.

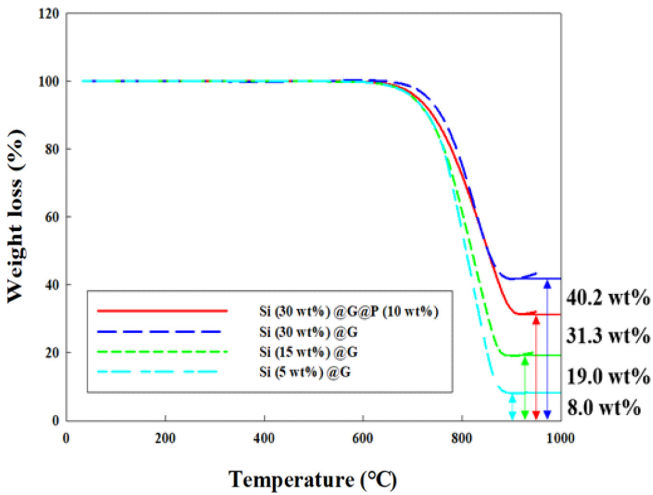


Fig. 5. TGA curves of pitch coated Silicon sheets/graphite composites.

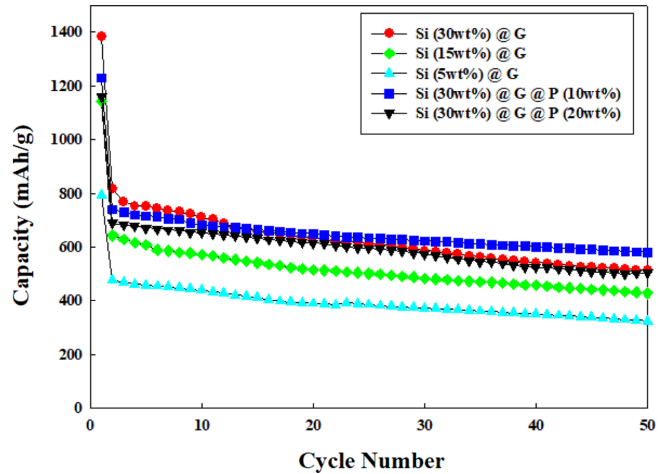


Fig. 6. Cycle performances of pitch coated silicon sheets/graphite anode composites.

실리콘 시트/흑연 음극복합소재와, 30 wt%의 실리콘 시트를 갖는 실리콘 시트/흑연 복합소재에 10, 20 wt%의 석유계 피치를 첨가한 음극복합소재의 사이클 테스트 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실리콘 시트의 조성이 5 wt%인 경우 방전 용량은 첫 번째 사이클에서 794.5 mAh/g의 용량을, 50사이클 이후 68%의 용량 유지율을 나타내었다. 15 wt%와 30 wt%의 경우, 각각 첫 번째 사이클에서 1143.5 mAh/g, 1383.2 mAh/g의 방전 용량을 보였으며, 50 사이클 이후 67%, 63%의 용량 유지율을 나타내었다. Lee와 Lee의 연구 [17]에 따르면 graphite/silicon 소재에 석유계 피치를 코팅함으로써

실리콘의 부피팽창을 억제하여 사이클 안정성을 향상시켰다고 보고하였으며, Jo와 Lee의[18] 연구에서 흑연 표면에 석유계 피치를 코팅하여 균일한 SEI층 형성의 역할을 하여 음극재의 초기 효율, 사이클 안정성 및 용량 증가를 나타내었다. 10, 20 wt%의 석유계 피치로 코팅된 실리콘 시트/흑연 음극복합소재의 첫 번째 용량은 각각 1228.8, 1158.2 mAh/g으로 실리콘 시트의 조성이 30 wt%인 복합소재에 비해 다소 낮은 용량을 보이지만, 50 사이클 이후 각각 77, 73%의 우수한 사이클 안정성을 나타내었다.

실리콘 시트의 조성과 피치 코팅에 따른 율속 특성 실험 결과를

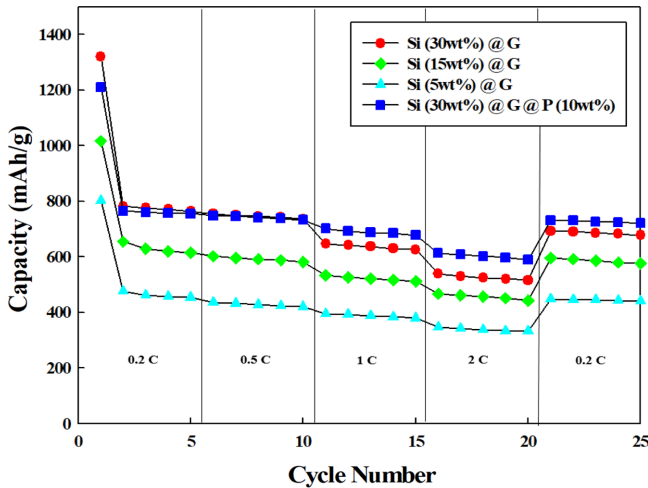


Fig. 7. C-rate performances of pitch coated silicon sheets/graphite composites.

Fig. 7에 나타내었다. 실험 조건은 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C로 변화시킨 후 0.2 C로 다시 변화하여 용량 유지율을 확인하였다. 2 C에서 율속 실험 결과는 실리콘 시트의 조성이 5, 15, 30 wt%에서 각각 338, 455, 525 mAh/g로 나타났으며, 2 C/0.2 C는 73.1, 72.2, 67.9%를 보여주었다. 0.2 C로 변화 시킨 용량 회복률은 94, 91, 88%로 실리콘 시트의 조성이 낮을수록 우수한 것으로 나타났다. 같은 조건으로 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 음극복합소재의 율속 특성을 실험 하였을 때, 2 C에서 602 mAh/g으로 나타났으며, 2 C/0.2 C는 79.2%로 피치가 코팅되지 않은 음극복합소재에 비해 우수한 속도 특성을 갖고 있는 것을 확인하였다. 또한, 0.2 C에서 용량 회복률을 96%로 나타남을 확인하였다.

Fig. 8은 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연의 순환 전압 전류 실험 결과를 나타내었다. 0.1 mV/s scan rate로 0 ~ 2.5 V 구간에서 5사이클의 조건으로 진행하였다. 첫 번째 사이클에서 0.5 ~ 0.8 V의 넓은 피크는 SEI층 형성을 확인 할 수 있는데 Li 등의 연구[19]에 따르면 리튬 삽-탈리의 가역성이 개선된다고 보고되고 있다. 0.1 ~ 0.3 V 구간에는 리튬의 삽입으로 인한 실리콘의 합금화 피크가 나

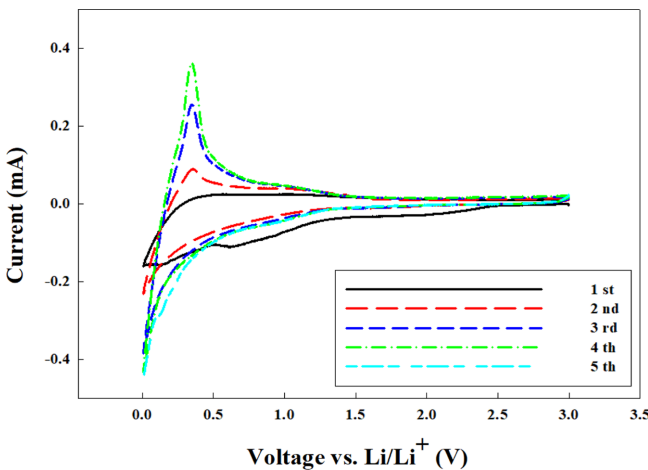


Fig. 8. Cyclic voltammograms of pitch coated silicon sheets/graphite composites.

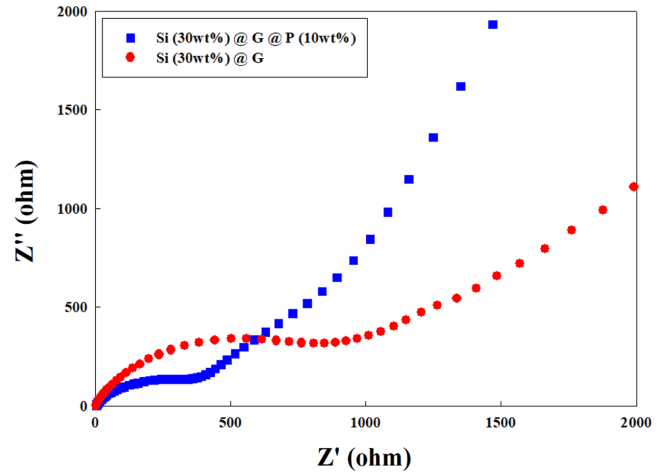


Fig. 9. Nyquist plots of pitch coated silicon sheets/graphite composites.

타났으며, 0.1 ~ 0.6 V 범위에서는 탈리에 의한 실리콘의 탈 합금화 피크가 나타났다. 또, 0.3 V에서 피크가 나타나는데 이는 실리콘의 구조가 비정질 구조로 변화되는 것으로 확인하였다[12]. 제조된 음극복합소재의 전기화학적 임피던스 실험 결과를 Fig. 9에 나타내었는데, EIS의 실험 결과는 고주파 영역의 반원 모양과 저주파 영역의 직선영역으로 나뉘지는데, 실리콘 시트의 조성이 30 wt%인 실리콘 시트/흑연 복합소재의 저항은 900 ohm을 보였으며, 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 음극복합소재의 경우 450 ohm의 저항을 보이며, 피치가 코팅된 음극 복합 소재가 전하 전달 저항이 개선되는 것으로 생각된다[20].

#### 4. 결 론

본 연구는 NaCl을 template로 이용하여, 실리카 시트를 합성하고, 마그네슘 열 환원법을 통해 2차원 형태의 실리콘을 제조하여, 양친성 물질을 이용해 실리콘 시트/흑연 복합소재를 합성하였다. 제조된 실리콘 시트/흑연 복합소재에 PFO 피치를 코팅해 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 음극복합소재를 합성하여 전기화학적 특성을 조사하였다. 실리콘 시트/흑연 복합소재의 실리콘 조성이 증가할수록 방전 용량은 증가함을 알 수 있었고, 실리콘 시트의 조성이 30 wt% 일 때 1383 mAh/g의 초기 방전 용량을 보이는 것을 확인하였다. 또한, 30 wt%의 실리콘 조성에서 10 wt% 피치가 코팅된 실리콘 시트/흑연 음극복합소재의 초기 방전 용량은 1229 mAh/g으로 유사한 용량을 보였으며, 50사이클 이후 용량 유지율은 77%로, 2 C/0.2 C에서 용량 유지율은 79%로 피치가 코팅되지 않은 실리콘 시트/흑연 음극복합소재에 비해 전기화학적 특성이 개선됨을 확인하였다.

#### 감 사

이 논문은 한국산업기술평가원의 2020년 “석유계 기반 인조흑연 음극재 제조기술 개발”지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

- Kim, J. S., Pflueging, W., Kohler, R., Seifert, H. J., Kim, T. Y., Byun, D. J., Jung, H. G., Choi, W. C. and Lee, J. K., "Three-dimensional Silicon/Carbon Core-shell Electrode as An Anode Material for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **279**, 13-20(2015).
- 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).
- 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).
- 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).
- Liu, J. and Liu, X. W., "Two-Dimensional Nanoarchitectures for Lithium Storage," *Adv. Mater.*, **24**, 4097-4111(2012).
- 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).
- 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).
- 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).
- Suresh, S., Wu, Z. P., Batrolucci, S. F., Basu, S., Mukherjee, R., Gupta, T., Hundekar, P., Shi, Y., Lu, T. M. and Koratkar, N., "Protecting Silicon Film Anode in Lithium-Ion batteries Using as Atomically Thin Graphene Drape," *ACS Nano*, **11**, 5051-5061 (2017).
- Lee, S. H. and Lee, J. D., "Electrochemical Performance of Graphite/Silicon/Pitch Anode Composites Bonded with Graphite Surface PVP and Silica Amine Function Group," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(1), 118-123(2019).
- 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).
- 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).
- 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).
- Kim, W. S., Hwa, Y., Shin, J. H., Ynag, M., Sohn, H. J. and Hong, S. H., "Scalable Synthesis of Silicon Nanosheets from Sand as an Anode for Li-ion Batteries," *Nanoscale*, **6**, 4297-4302 (2014).
- Meng, X., Huo, H., Cui, Z., Guo, X. and Dong, S., "Influences of Oxygen Content on the Electrochemical Performance of a-SiO<sub>x</sub> Thin-film Anodes," *Electrochim. Acta*, **283**, 183-189(2018).
- Jung, M., Park, J. Y. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Composites with CNT for Anode Material," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(1) 16-21(2016).
- Lee, S. H. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Graphite/Silicon/Pitch Anode Composites for Lithium Ion Batteries using Silica-Coated Graphite," *Korean Chem. Eng. Res.*, **85**(1), 142-149(2020).
- Jo, Y. J. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Artificial Graphite Anode Coated with Petroleum Pitch treated by Solvent," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(1), 5-10(2019).
- Li, M., Hou, X., Fu, L., Wang, S., Hu, X., Qin, H., Wu, Y., Ru, Q., Liu, X. and Hu, S., "Mass-Produced 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).
- 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).