

## 석유계 피치를 사용한 실리콘/탄소 음극소재의 전기화학적 특성

이수현 · 이종대<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1  
(2018년 3월 22일 접수, 2018년 4월 25일 수정본 접수, 2018년 5월 8일 채택)

## Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Anode Materials using Petroleum Pitch

Su Hyeon Lee and Jong Dae Lee<sup>†</sup>

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

(Received 22 March 2018; Received in revised form 25 April 2018; accepted 8 May 2018)

### 요 약

본 연구에서는 리튬이온전지 실리콘 음극소재의 사이클 안정성 향상을 위해 실리콘/탄소 음극소재의 전기화학적 특성을 조사하였다. Tetraethyl orthosilicate (TEOS)로부터 스토퍼법 및 마그네슘 열 환원법을 통하여 다공성 실리콘을 제조하고, 제조된 다공성 실리콘과 피치의 질량비에 따라 실리콘/탄소 음극소재를 제조하였다. 실리콘/탄소 음극소재의 물리적 특성은 XRD와 TGA를 통해 분석하였다. 1.0 M LiPF<sub>6</sub> (EC : DEC = 1 : 1 vol%) 전해액에서 실리콘/탄소 음극소재의 충·방전 사이클, 율속, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 통해 전기화학적 특성을 조사하였다. 제조된 실리콘/탄소 음극소재 실리콘 : 탄소 = 5 : 95 일때 453 mAh/g의 향상된 용량을 나타내었으며, 사이클 성능 또한 두 번째 사이클 이후 30 사이클까지 매우 우수한 사이클 안정성을 나타냄을 확인하였다.

**Abstract** – In this study, the electrochemical characteristics of Silicon/Carbon anode materials were analyzed to improve the cycle stability of silicon as an anode materials of lithium ion battery. Porous silicon was prepared from TEOS by the stöber method and the magnesiothermic reduction method. Silicon/Carbon anode materials were synthesized by varying the mass ratio between porous silicon and pitch. Physical properties of the prepared Silicon/Carbon anode materials were analyzed by XRD and TGA. Also the electrochemical performances of Silicon/Carbon anode materials were investigated by constant current charge/discharge, rate performance, cyclic voltammetry and electrochemical impedance tests in the electrolyte of LiPF<sub>6</sub> dissolved in organic solvents (EC : DEC = 1 : 1 vol%). The Silicon/Carbon anode composite (silicon : carbon = 5 : 95 in weight) has better capacity (453 mAh/g) than those of other composition cells. The cycle performance has an excellent capacity retention from 2nd cycle to 30th cycle.

Key words: Pitch, TEOS, Silicon/Carbon composite, Anode, Lithium ion battery

### 1. 서 론

리튬이온전지는 높은 에너지 밀도와 작동 전압으로 인해 휴대용 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 있게 해주며, 이러한 특성을 바탕으로 차세대 운송 수단인 전기 자동차 분야와 전력저장 장치에 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1].

리튬이차전지의 음극소재인 실리콘은 기존의 탄소계 소재보다 높은 4200 mAh/g의 우수한 이론용량을 가지고 있다. 실리콘은 리튬과의 전위차가 낮고 매장량이 풍부하다는 장점을 갖고 있다. 이러한 장점으로 실리콘은 탄소계 소재를 대체할 음극소재로서 각광 받고 있다[2]. 하지만 높은 이론 용량에 비해 리튬이온과 반응시 Lithiation/Delithiation의 과정에서 약 400%에 달하는 큰 부피 팽창이 발생하여 실리콘 입자 파쇄가 일어난다. 실리콘의 구조적 파괴로 인해 고체 전해질 계면(SEI)이 연속적으로 생성되어 충·방전 시 급격한 용량 감소가 발생하는 단점을 가지고 있다. 이러한 실리콘의 단점을 보완하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다[3,4]. 실리콘의 부피 팽창을 완화시키고 더 높은 용량 유지 특성을 얻기 위하여 실리콘 나노 입자 제조, 다공성 실리콘 제조 등의 연구가 진행되고 있

<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.

다. 또한 사이클 안정성 증진을 위해 실리콘 표면에 전도성이 우수한 탄소 층을 코팅시켜 완충제 역할을 하거나, 탄소 전구체인 피치와 고분자 물질들을 사용한 실리콘/탄소 복합소재를 제조하여 실리콘의 부피 팽창을 완화시키는 방법들이 연구 되고 있다[5-7].

실리콘/탄소 복합소재를 core-shell, yolk-shell 구조 및 다공성 구조로 제조하여 실리콘의 부피 팽창을 완충하는 연구도 진행 되고 있다[8,9]. 또한 Park 등[10]의 연구에서는 실리콘/탄소 복합소재의 열처리 온도에 따른 연구를 진행하였으며, Luo 등[11]의 연구에서는 실리콘과 탄소의 조성에 따른 연구 및 바인더와 활물질 비율에 따른 연구를 통해 높은 용량 유지율과 사이클 안정성을 가지는 복합체를 제조하였다. 탄소전구체인 피치 소재는 나프타 개질 공정에서 발생하는 석유계 잔사유를 저온으로 열분해하여 얻어지며, 방향족 화합물의 열 응축, 중합으로 인해 높은 탄소 함량을 가지는 물질로 저가의 탄소 전구체로서 각광 받고 있다[12,13].

본 연구에서는 리튬이차전지 음극소재인 실리콘의 안정성을 개선하기 위하여, 실리콘 전구체인 TEOS로부터 나노 실리카를 합성하고 마그네슘 열 환원법을 이용하여 다공성 실리콘을 제조하였다. 제조된 실리콘과 탄소 전구체로서 저가의 석유계 잔사유를 열처리하여 얻어진 피치를 혼합하여 tetrahydrofuran (THF) 용매 하에 다공성 실리콘/탄소 음극소재를 제조하였다. 제조된 다공성 실리콘/탄소 복합소재의 물리적 특성은 XRD와 TGA 장비를 사용하여 분석하였으며, 또한 1.0 M LiPF<sub>6</sub> (EC : DEC = 1 : 1 vol%) 전해액에서 PVdF 바인더를 사용하여 전지를 제조한 후 충·방전 사이클, 율속, 순환전압전류, 임피던스 테스트 등의 전기화학적 테스트를 하여 리튬이차전지의 음극소재로서 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 나노 실리카 제조

구형의 나노 실리카 제조는 전구체인 Tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%, Sigma Aldrich)를 사용하여 스토퍼에 의해 보고된 스토퍼법을 이용하여 용매, 온도, NH<sub>3</sub>/TEOS 비율을 변수로 하여 최적의 방법을 통해 제조하였다[14,15]. 구형의 나노 실리카 제조를 위해 에탄올 용매에 증류수와 NH<sub>3</sub> (28~30%, SAMCHUN chemical)를 첨가하여 60 °C에서 30분 동안 교반하였다. 교반 후, 혼합 용액에 TEOS를 한 방울씩 첨가하여 6시간 추가 교반을 실시하고 80 °C 오븐에서 24시간 건조하여 구형의 실리카를 제조하였다. 교반 속도,

교반 온도, NH<sub>3</sub>/TEOS 비율을 조절하여 300~500 nm로 크기가 제어된 구형의 나노 실리카를 제조하였다[15].

### 2-2. 다공성 실리콘 제조

다공성 실리콘의 제조는 크기가 300~500 nm로 제어된 구형의 실리카와 마그네슘(≥99%, Sigma Aldrich)을 1 : 2의 몰 비율로 혼합하여 700 °C, 6시간 동안 300 cc 아르곤 가스 분위기 하에서 소성 하였다. 이는 마그네슘 열 환원법을 이용하여 다공성 실리콘을 합성하는 방법[16]으로 실리카는 환원되어 실리콘이 합성되며, 이때 마그네슘은 산화되어 MgO가 된다. 소성 후 HCl (35~37 wt%, Sigma Aldrich)을 이용하여 8시간 산처리를 통해 불순물인 MgO와 SiO<sub>2</sub>를 제거하고, 산처리된 용액을 필터를 통해 증류수로 반복적으로 수세하여 pH 7을 맞추고 80 °C 오븐에서 24시간 건조하여 다공성 실리콘을 제조하였다. 제조된 실리콘은 정밀 표준망체를 사용하여 25 μm 이하로 입도조절 하여 실험을 진행하였다.

### 2-3. 실리콘/탄소 음극소재 제조

탄소전구체로서 석유계 잔사유 열처리를 통해 얻어지는 피치를 사용하여 다공성 실리콘/탄소 음극소재를 제조하였다. 준비된 다공성 실리콘과 피치를 5 : 95, 10 : 90, 15 : 85의 중량비로 혼합하여 2 g 당 100 ml의 THF (99.5%, OCI Company Ltd.) 용매를 기준으로 음극소재를 제조하였다. THF 용매에 피치를 첨가하여 30분간 ultrasonic cleaner (60 Hz, 100 W, JEIO TECH) 처리하였으며, 다공성 실리콘을 첨가하여 추가적으로 30분간 ultrasonic cleaner 처리시킨 후 70 °C에서 24시간 교반하여 충분히 분산하였다. 혼합된 용액을 80 °C 오븐에서 용매를 증발 시킨 후 건조된 고체를 800 °C에서 300 cc 아르곤 가스 분위기 하에 2시간 동안 소성하여 다공성 실리콘/탄소 복합재료를 합성하였다. Fig. 1에서는 실리콘/탄소 복합소재 제조에 관한 개념적인 모식도를 나타내고 있으며, Fig. 2에서는 실리콘/탄소 복합소재 제조공정을 보여주고 있다.

### 2-4. 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

제조된 실리콘/탄소 음극소재의 전기화학적 특성 분석을 위하여 Li metal을 상대전극으로 하여 코인셀을 제조하였다. 전극 제조는 활물질(Si/C), 도전재(Super P), 바인더(PVdF)를 85 : 10 : 5의 중량비로 실험하였다. 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Sigma Aldrich)로 점도 조절을 통해 슬러리 제조 후 구리 호일에 캐스팅하여 전극을

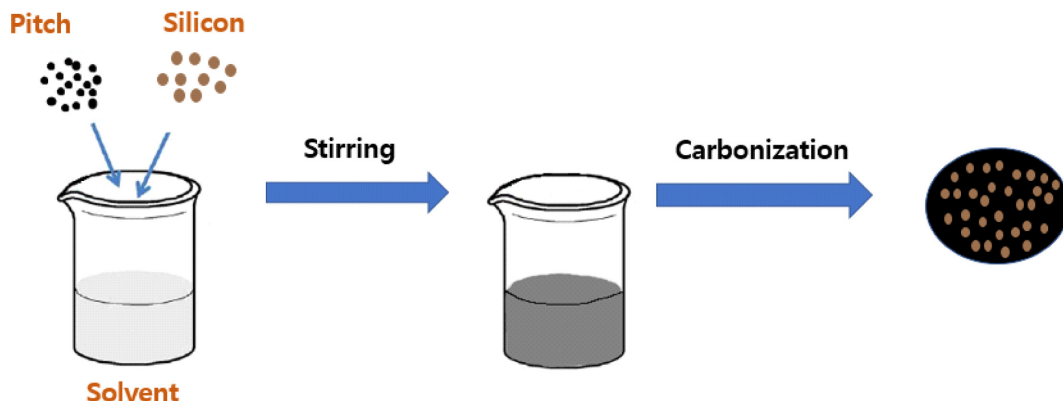


Fig. 1. Schematic diagram of the preparation of Silicon/Carbon composites.

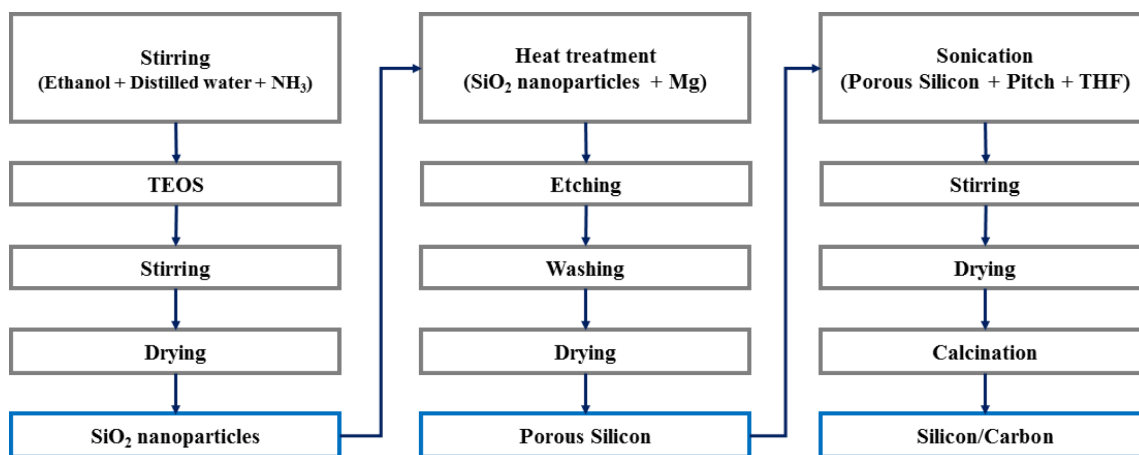


Fig. 2. Manufacturing procedure of Silicon/Carbon composites.

제조하였다. 제조된 실리콘/탄소 음극소재의 물성 분석은 XRD (High resolution x-ray diffraction, Bruker-D-5005)로 다공성 실리콘/탄소의 결정 구조를 확인하였으며, 실리콘 및 탄소 함량을 측정하기 위해서 TGA (SDT-2960, TA-Instruments)를 사용하였다. 제작된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 사이클, 율속 테스트를 진행하였다. ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하여 구동전압을 0~2.5 V로 하고 0.1 mV/sec의 scan rate에서 순환전압전류 테스트를 진행하였으며, 1000 KHz~0.01 Hz의 범위에서 임피던스 측정을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 실리콘/탄소 음극소재의 물성 분석

실리콘 전구체로부터 제조된 실리카는 비표면적  $10.7 \text{ m}^2/\text{g}$ , 평균 기공 크기  $11.5 \text{ nm}$ 를 가지며, 마그네슘 열 환원 시 생성된 MgO를 산처리 과정을 통해 제거하면 비표면적이 증가하게 된다. 이때 제조된 다공성 실리콘의 비표면적은 실리카에 비해 증가된  $37.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 가지며, 평균 기공 크기  $16.9 \text{ nm}$ 의 메조기공을 가진다. 음극소재의 탄소전구체는 저가의 석유계 잔사유를  $420^\circ\text{C}$ 에서 3시간 열처리를 통해 얻어지는 연화점  $240^\circ\text{C}$ 의 피치를 이용하였으며, 실리콘/탄소 음극소재는 실리콘과 피치의 조성을 변수로 제조하였다. 제조된 음극소재의 결정구조와 시료에 함유된 실리콘과 탄소의 존재를 확인하기 위하여 XRD 분석을 하여 Fig. 3에 도시하였다. 실리콘/탄소 음극소재의 실리콘 함량 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%에서 2-Theta가  $20\sim 30^\circ$ 인 범위에서 탄소에 의한 피크가 관찰되었으며, 이는 피치가 무정형의 탄소에 합성되었음을 나타낸다. 실리콘의 주요 피크로 2-Theta가  $28^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 69^\circ, 76^\circ$ 에서 피크가 관찰되었으며, 이는 (111), (220), (311), (400), (331)의 결정구조를 나타낸다. 실리콘의 함량이 증가할수록 실리콘 피크의 크기는 증가하며 탄소 피크는 상대적으로 완만한 무정형 피크를 나타내었다.

실리콘/탄소 음극소재의 각 조성에서 실리콘 함량을 조사하기 위해  $25\sim 1000^\circ\text{C}$ 의 온도 구간에서 공기 분위기하에 측정된 TGA 분석을 Fig. 4에 나타내었다. TGA 분석 결과  $550\sim 650^\circ\text{C}$  구간에서 급격한 무게 손실이 관찰되었으며, 이는 실리콘/탄소 음극소재의 피치계 탄소가 열 분해되어 나타나는 현상으로 생각된다. 실리콘

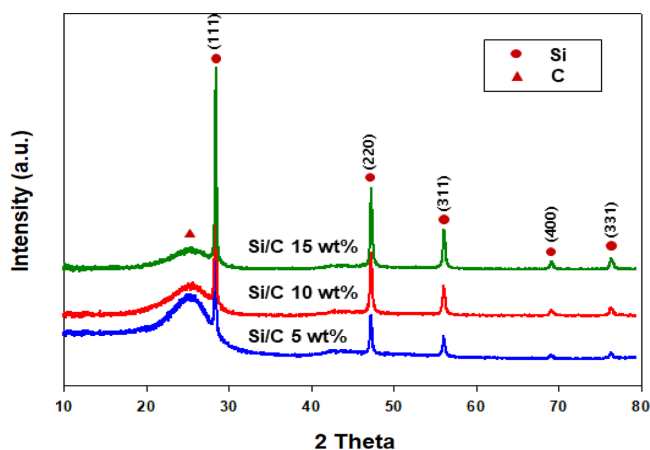


Fig. 3. XRD patterns of Silicon/Carbon composites.

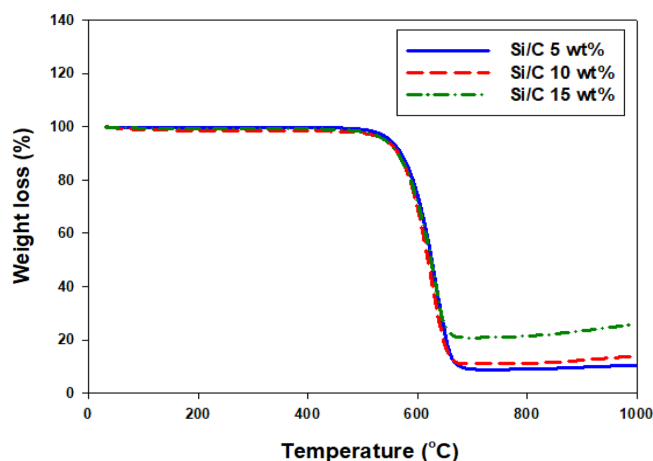


Fig. 4. TGA curves of Silicon/Carbon composites.

중량 비가 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%인 음극소재의 탄소 함량은 91.09%, 88.96%, 79.15%를 보였으며, 실리콘/탄소 음극소재 제조 시에 첨가된 피치의 조성고 유사한 값을 나타내었다. 이때 미량의 탄소 함량 감소는 음극소재 제조 시  $800^\circ\text{C}$  소성 공정에서 피치소재의 분해로 인한 현상으로 생각되며,  $800^\circ\text{C}$  이후 곡선 증가는 잔여

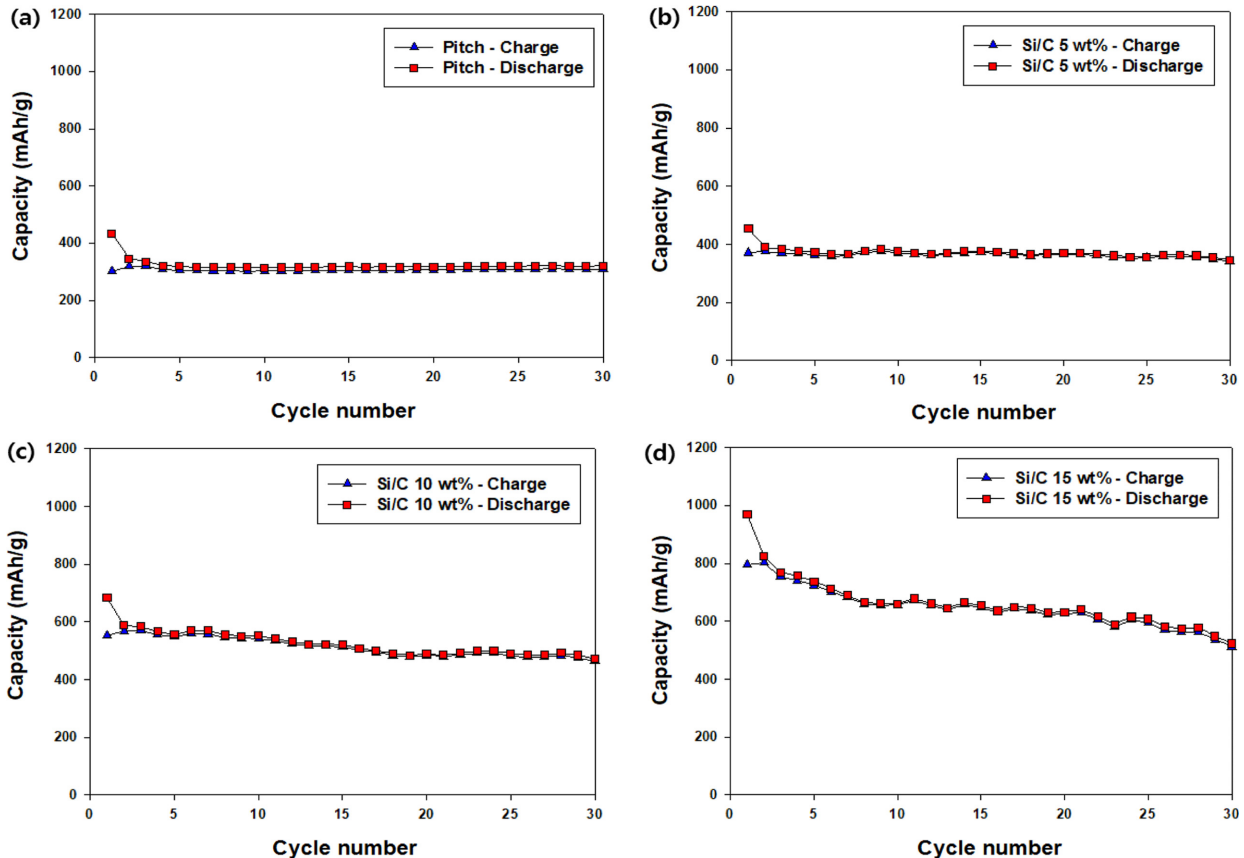


Fig. 5. Cycle performance of Silicon/Carbon composites (a) pitch, (b) 5 wt% silicon, (c) 10 wt% silicon and (d) 15 wt% silicon.

실리콘과 산소의 산화반응을 통해  $\text{SiO}_x$ 가 형성되며 나타나는 무게 증가로 생각된다.

### 3-2. 실리콘/탄소 음극소재의 전기화학적 특성

실리콘/탄소 음극소재의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 사이클 충·방전 테스트를 진행하였다. 실리콘/탄소 음극소재의 실리콘 비율 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%에 따른 충·방전 특성이 Fig. 5에서 제시되었다. 탄소 전구체로 쓰인 연화점  $240^\circ\text{C}$ 의 피치를 사용한 음극물질의 초기 용량은  $434 \text{ mAh/g}$ 이며, 사이클 안정성은 92%로 높은 안정성을 가지는 소재이다. 실리콘 함량이 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%일 때 실리콘/탄소 음극소재는 초기용량  $453 \text{ mAh/g}$ ,  $682 \text{ mAh/g}$ ,  $969 \text{ mAh/g}$ 을 보이며, 초기 충·방전 가역용량은 82%, 81%, 82%로 우수한 경향이 나타났다. 리튬이온전지의 충·방전 시험은 첫 사이클에서 SEI 층의 형성으로 두 번째 사이클부터 안정된 충·방전 용량을 가지므로 2 사이클부터 30 사이클까지를 기준으로 사이클 안정성을 나타내었다. 실리콘/탄소 음극소재의 사이클 안정성은 실리콘 비율 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%에서 각각 83%, 80%, 64%의 효율을 보였다. 실험 결과 실리콘 비율이 15 wt%인 경우 사이클 안정성이 급격히 떨어짐을 보였으며, 실리콘 비율이 10 wt% 이하의 경우 사이클 안정성이 80% 이상으로 유지됨을 확인하였다. 다른 연구에서 제시된 실리콘/탄소 복합소재의 조성에 따른 실험 결과에서도 본 연구의 결과와 유사하게 실리콘 조성이 감소할수록 사이클 안정성이 개선되었으며, 실리콘 함량이 14.6 wt%인 경우 매우 불안정한 사이클 안정성 결과를 보여주었다[17]. 따라서 실리콘 조성

이 15 wt%인 경우 부피 팽창으로 인한 실리콘 입자의 파쇄를 탄소 층이 완충시켜주지 못하여 사이클 안정성이 떨어지는 것으로 보인다.

실리콘/탄소 음극소재 제조 시, 마그네슘 열 환원 공정에서 실리콘 분침 현상으로 인한 입자의 크기를 제어하기 위해  $25 \mu\text{m}$  이하로 실리콘을 입도조절 하여 복합소재를 합성하였다. 실리콘/탄소 복합소재의 충·방전 특성 및 율속 테스트는 실리콘을 입도 조절하지 않은 경우 사이클 안정성이 유지되었던 실리콘 함량 5 wt%와 10 wt%에 대해 실험하였다. 입도조절 후, 실리콘/탄소 음극소재의 충·방전 특성 분석을 위한 사이클 안정성 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실리콘 비율 5 wt%와 10 wt% 음극소재의 사이클 테스트는 초기 용량  $674$ ,  $751 \text{ mAh/g}$ , 초기 충·방전 가역용량 80, 78%, 사이클 안정성 90%, 82%를 나타내었다. 입도조절 하지 않은 음극소재와 비교하여 초기 용량은 약  $100\sim 200 \text{ mAh/g}$ 이 증가하였으며, 사이클 안정성 또한 상당히 증가함을 보였다. Yao 등[18]의 연구에서는 균일한 실리콘 입자의 분포가 높은 초기 용량을 가지게 해주며, Yoon 등[19]의 연구에 따르면 실리콘의 입자 사이즈가 작을수록 체적 변화에 따른 기계적 응력이 감소하여 사이클 안정성이 증가한다고 보고되었다. 이는 실리콘 입자를  $25 \mu\text{m}$  이하로 크기 조절하는 것이 초기 용량과 사이클 안정성에 영향을 준다고 생각된다.

Fig. 7에서는 다양한 C-rate에서의 용량 특성을 나타내고 있으며, 율속 테스트에서 방전은 0.1 C로 진행하였고 충전 시 C-rate는 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C로 변화시키며 실험하였다. 이때 실리콘/탄소 음극소재의 실리콘은 입도조절된 것을 사용하였다. 실리콘 중량비가 5 wt%인 경우 0.1 C에서  $516 \text{ mAh/g}$ , 0.2 C에서  $473 \text{ mAh/g}$ ,

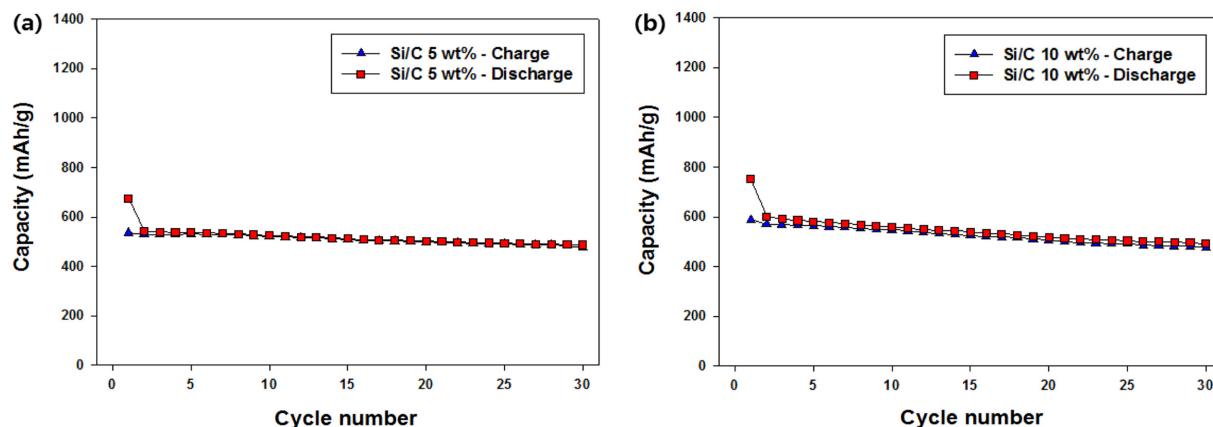


Fig. 6. Cycle performance of Silicon/Carbon composites after sieving ( $\text{Si} < 25 \mu\text{m}$ ): (a) 5 wt% silicon and (b) 10 wt% silicon.

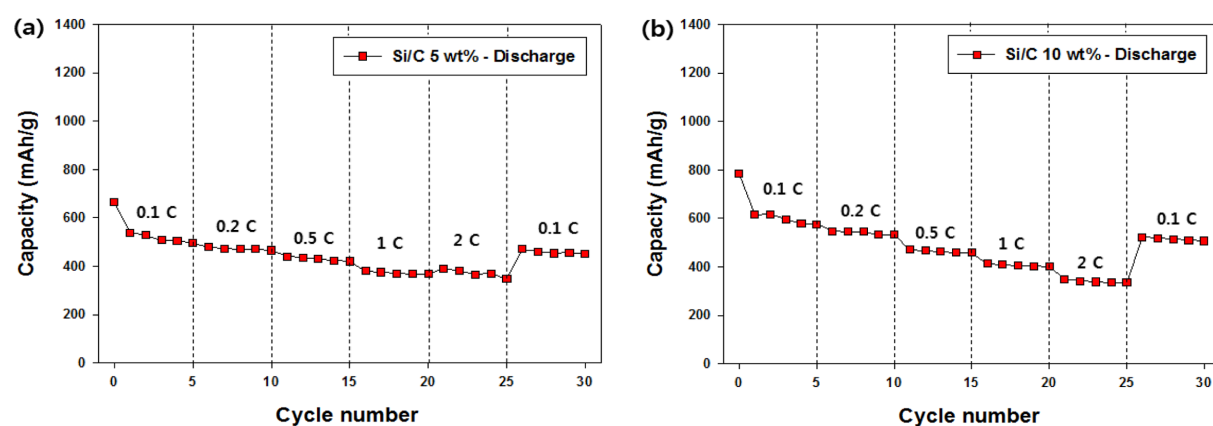


Fig. 7. Rate performance of Silicon/Carbon composites after sieving ( $\text{Si} < 25 \mu\text{m}$ ): (a) 5 wt% silicon and (b) 10 wt% silicon.

0.5 C에서 430 mAh/g, 1 C에서 373 mAh/g, 2 C에서 371 mAh/g의 용량을 나타내었으며, 다시 0.1 C에서 459 mAh/g의 용량을 나타내었으며 2 C/0.1 C는 81%로 용량이 회복됨을 보였다. 실리콘 중량비 10 wt%인 경우 0.1 C에서 597 mAh/g, 0.2 C에서 541 mAh/g, 0.5 C에서 464 mAh/g, 1 C에서 407 mAh/g, 2 C에서 340 mAh/g의 용량을 보였으며, 다시 0.1 C에서 514 mAh/g의 용량을 나타내었으며 2 C/0.1 C는 66%로 실리콘 중량비 5 wt%에 비해 용량 회복이 감소되었다. 따라서 실리콘의 함량이 증가할수록 속도 특성이 저하된 것

으로 보인다.

실리콘/탄소 음극소재의 순환 전압 전류 시험 구동전압은 0~2.5 V이며 0.1 mV/sec의 scan rate로 5 사이클의 실험을 진행하여 리튬의 삽입과 탈리에 의한 특성을 Fig. 8에 제시하였다. 첫 번째 사이클에서 나타난 0.5~1.0 V 구간의 피크는 두 번째 사이클 이후에는 나타나지 않았다. 이는 전해액이 음극소재와 반응하여 전해액 분해로 인한 SEI 층 형성과 관련되며, 이후 사이클부터는 안정적인 SEI 층 형성으로 인해 리튬이온의 삽입과 탈리가 균일하게 일어나므로 피

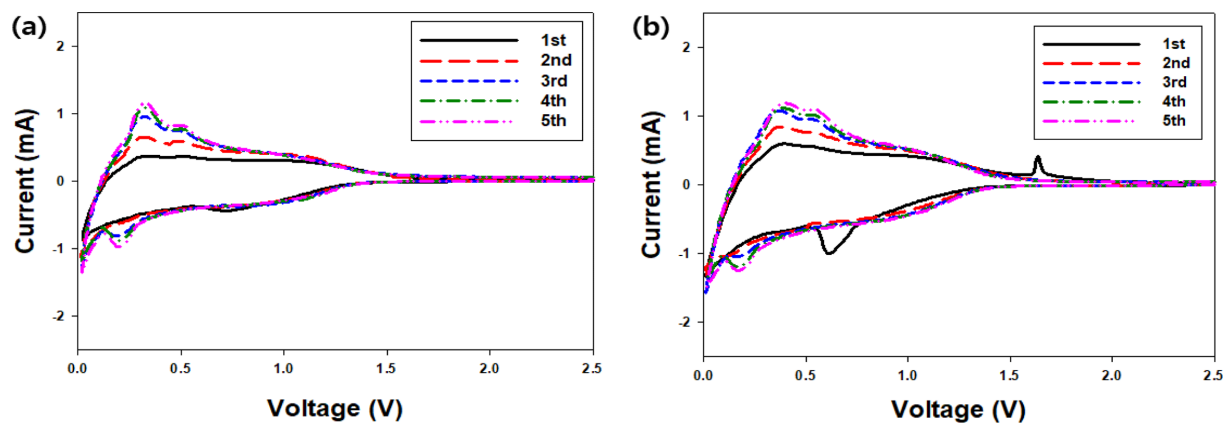


Fig. 8. Cycle voltammetric curves of Silicon/Carbon composites (a) 5 wt% silicon and (b) 10 wt% silicon.



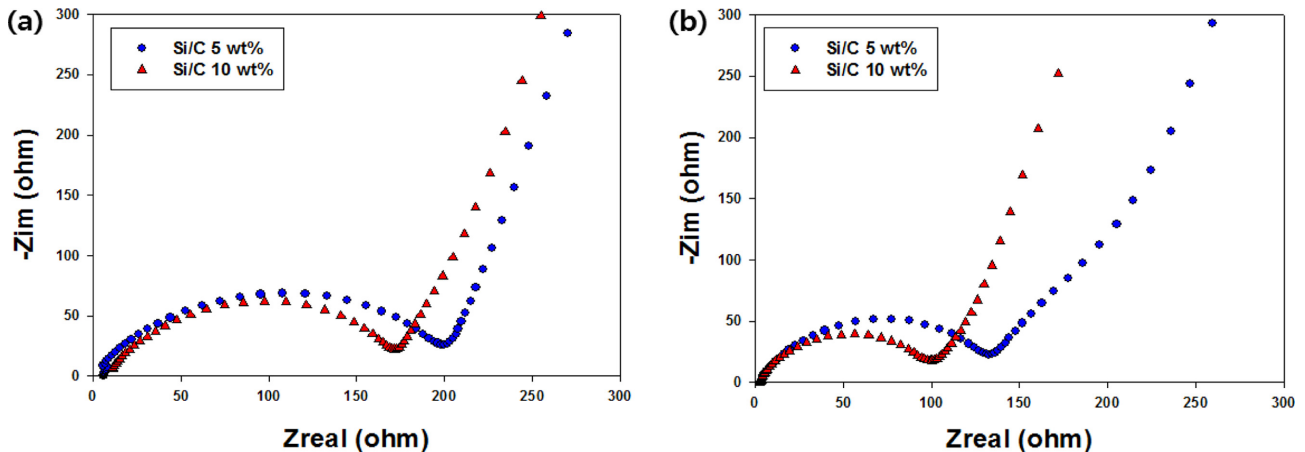


Fig. 9. Nyquist plots of Silicon/Carbon composites (a) non sieving silicon and (b) after sieving silicon ( $\text{Si} < 25 \mu\text{m}$ ).

크가 나타나지 않는 것으로 생각된다[20]. 곡선의 0.2~0.3 V 구간에서는 리튬이온 삽입으로 인한 환원 피크가 나타나며, 0.3~0.7 V 구간에서는 리튬이온 탈리에 의한 산화 피크를 확인하였다. 실리콘의 비율이 증가할수록 산화환원 각각의 피크 간의 간격이 넓어짐을 보이며, 이는 실리콘이 부피 팽창하여 SEI 층의 추가적인 전해질 분해로부터 생기는 비가역용량 손실에 의해 나타나는 현상으로 생각된다[21]. 1000 KHz~0.01 Hz의 범위에서 측정된 실리콘/탄소 음극소재의 저항 특성을 Fig. 9에 나타내었다. 실리콘 비율 5 wt%, 10 wt%에서 실리콘을 입도조절 하지 않은 경우의 저항은 각각 200 ohm, 168 ohm 입도조절 후 저항은 각각 131 ohm, 98 ohm을 보였다. 실리콘/탄소 음극소재의 저항은 실리콘 비율이 커짐에 따라 감소하며, 실리콘을 입도 조절하였을 경우 더 감소하는 경향을 보인다.

#### 4. 결 론

본 연구는 스토버법을 이용하여, 300~500 nm의 실리카를 합성하고 마그네슘 열 환원법을 통해 다공성 실리콘을 제조하였다. 제조된 실리콘과 석유계 잔사유를 열처리하여 얻어진 피치를 이용하여 실리콘 조성에 따른 이차전지용 실리콘/탄소 음극소재의 전기화학 특성 특성을 조사하였다. 실리콘 비율이 5, 10, 15 wt%인 실리콘/탄소 복합소재의 초기 방전 용량은 각각 453, 682, 969 mAh/g로 높은 용량을 보였으며, 초기 가역용량은 80% 이상을 나타냄을 알 수 있었다. 실리콘 중량이 5 wt%일 때 사이클 안정성은 91%로 우수한 성능을 보였으며, 실리콘의 함량이 15 wt%인 경우 안정성이 급격히 감소하였다. 제조된 복합소재의 실리콘 함량이 적어질수록 용량은 감소하지만 사이클 안정성은 증가하는 경향을 보였으며, 따라서 실리콘이 10 wt% 이하 사용되었을 경우 탄소 층이 실리콘의 부피 팽창을 억제하여 실리콘 음극소재의 안정성을 개선할 수 있음을 확인하였다.

#### 감 사

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

#### References

- Kobayashi, N., Inden, Y. and Endo, M., “Silicon/soft-Carbon Nanohybrid Material with low Expansion for high Capacity and long Cycle Life Lithium-Ion Battery,” *J. Power Sources*, **326**, 235-241(2016).
- 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. 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).
- Kim, H., Seo, M., Park, M. H. and Cho, J., “A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2146-2149(2010).
- Sohn, M., Kim, D. S., Park, H. I., Kim, J. H. and Kim, H., “Porous Silicon-Carbon Composite Materials Engineered by Simultaneous Alkaline Etching for High-Capacity Lithium Storage Anodes,” *Electrochim. Acta*, **196**, 197-205(2016).
- Jung, M. Z., 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).
- 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).
- Ma, Y., Tang, H., Zhang, Y., Li, Z., Zhang, X. and Tang, Z., “Facile Synthesis of Si-C Nanocomposites with Yolk-Shell Structure as an Anode for Lithium-Ion Batteries,” *J. Alloys Compd.*, **704**, 599-606(2017).
- Park, J. B., Lee, K. H., Jeon, Y. J., Lim, S. H. and Lee, S. M., “Si/C Composite Lithium-Ion Battery Anodes Synthesized using Silicon Nanoparticles from Porous Silicon,” *Electrochim. Acta*, **133**, 73-81(2014).

11. Luo, Z., Fan, D., Liu, X., Mao, H., Yao, C. and Deng, Z., "High Performance Silicon Carbon Composite Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **189**, 16-21(2009).
12. Kim, B. H., Kim, J. H., Kim, J. G., Im, J. S., Lee, C. W. and Kim, S., "Controlling the Electrochemical Properties of an Anode Prepared from Pitch-Based Soft Carbon for Li-Ion Batteries," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **45**, 99-104(2017).
13. Kim, B. H., Kim, J. H., Kim, J. G., Bae, M. J., Im, J. S., Lee, C. W. and Kim, S., "Electrochemical and Structural Properties of Lithium Battery Anode Materials by Using a Molecular Weight Controlled Pitch Derived from Petroleum Residue," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **41**, 1-9(2016).
14. Stober, W., Fink, A. and Bohn, E., "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62-69(1968).
15. 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).
16. Wang, M. S., Fan, L. Z., Huang, M., Li, J. and Qu, X., "Conversion of Diatomite to Porous Si/C Composites as Promising Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *J. Power Sources*, **219**, 29-35(2012).
17. 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).
18. Yao, Y., McDowell, M. T., Ryu, I., Wu, H., Liu, N., Hu, L., Nix, W. D. and Cui, Y., "Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life," *Nano Lett.*, **11**, 2949-2954(2011).
19. Yoon, T., Nguyen, C. C., Seo, D. M. and Lucht, B. L., "Capacity Fading Mechanisms of Silicon Nanoparticle Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **162**(12), A2325-A2330(2015).
20. Liang, K., Yang, H., Guo, W., Du, J., Tian, L. and Wen, X., "Facile Preparation of Nanoscale Silicon as an Anode Material for Lithium ion Batteries by a Mild Temperature Metathesis Route," *J. Alloys Compd.*, **735**, 441-444(2018).
21. Wu, J. J. and Bennett, W. R., "Fundamental Investigation of Si Anode in Li-Ion Cells," *Energytech*, 1-5(2012).