

전기방사를 이용한 석유계 피치가 코팅된 Si/C Fiber의 전기화학적 성능

윤재웅 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1
(2022년 1월 24일 접수, 2022년 2월 24일 수정본 접수, 2022년 2월 28일 채택)

Electrochemical Performances of Petroleum Pitch Coated Si/C Fiber Using Electrospinning

Jae Woong Youn and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 24 January 2022; Received in revised from 24 February 2022; Accepted 28 February 2022)

요 약

본 연구에서는 전기방사를 이용해 제조한 Si/C Fiber 표면에 실리콘과 석유계 피치를 코팅하여 전지의 용량 안정성을 개선하고자 하였다. TEOS와 PAN을 전기방사 Fiber의 전구체로 사용하여 DMF에 용해해 방사하였다. 전기 방사된 Fiber는 탄화, 환원, 피치 코팅 공정의 특성을 분석하여 최적 공정을 조사하였으며, TEOS와 PAN의 비율에 따라 제조한 음극 소재의 성능을 평가하였다. 탄화/환원 공정 후의 TEOS : PAN = 4 : 6 (CR-46)로 제조된 음극 복합 소재는 657 mAh/g의 용량을 보여주었다. 전기화학적 성능을 개선하기 위하여, CR-46 표면에 실리콘과 석유계 피치를 코팅하였다. 피치의 조성을 10 wt%로 고정하였을 때, 실리콘의 함량이 증가할수록 용량은 개선되지만, 안정성은 저하됨을 알 수 있었다. 실리콘의 조성을 10 wt%로 제조한 음극 복합 소재는 982.4 mAh/g의 높은 용량과 86.1%의 용량 안정성을 확인할 수 있었다. 고속 충·방전 특성을 분석하기 위한 율속 테스트에서는 80.2%의 용량비(5C/0.1C)를 나타내었다.

Abstract – In this study, Silicon and petroleum pitch were coated on the surface of Si/C fiber manufactured using electrospinning to improve the electrochemical performances. SiO₂/PAN fiber was prepared by electrospinning with TEOS and PAN at various ratios dissolved in DMF. The characteristics of carbonization, reduction, and pitch coating processes were investigated for the optimal process of the pitch coated Si/C fiber anode composite. Anode composite prepared with TEOS/PAN = 4/6 (CR-46) after carbonization and reduction process has a capacity of 657 mAh/g. To improve capacity and stability, Si powder and PFO pitch were coated at the surface of CR-46. When the pitch composition was fixed at 10 wt%, it was found that the capacity increased as the weight ratio of silicon increased, but the stability decreased. The pitch coated Si/C fiber composite with 10 wt% silicon has high capacity of 982.4 mAh/g and capacity retention of 86.1%. In the test to evaluate rate performance, the rate capability was 80.2% (5C/0.1C).

Key words: PFO Pitch, TEOS, Electrospinning, Fiber, LIB

1. 서 론

최근 전기 자동차와 스마트폰들의 발전으로 전자기기의 휴대성과 에너지 소모량이 급증하면서 배터리의 출력과 용량에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 리튬 이온 전지는 높은 에너지 밀도와 작동 전압으로 인해 휴대용 소형 전자 장치 및 전기 에너지 저장 장치에 널리 사용되고 있다[1]. 그러나 최근 사용자들의 전력 사용량의 증가로 인한 용량과 출력 그리고 안전성이 개선된 전지에 대한 요구

에 따라 고용량, 고출력, 긴 사이클 수명을 가지는 이차전지의 개발 연구의 필요성이 주목받고 있다.

리튬 이온 전지의 음극재로 가장 상용화되어있는 소재는 흑연 등의 탄소계 물질이 주를 이루고 있다. 흑연 소재는 372 mAh/g의 제한적인 이론 용량, 복잡한 고체 전해질 계면 형성은 미래의 에너지 저장 응용 장치 분야에서는 사용하기에 제약이 따른다. 제한적인 용량을 갖는 흑연을 대체하기 위한 소재로 실리콘은 유망한 음극 소재로 관심받고 있다[2]. 기존 흑연의 10배 이상의 전기 용량 (4200 mAh/g)을 보이며 높은 에너지 밀도를 보이는 실리콘은 충·방전시 과도한 부피 팽창·수축이 발생하여 비가역적인 형태 변화가 일어나 과도한 전해질 계면과 형태 구조적 붕괴로 사이클 안정성 저하가 발생한다[3]. 이러한 실리콘의 문제점을 개선하여 상용화를 시키기 위해 실리콘 표면을 사이클 안정성이 우수한 흑연을 표면에

[†]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.

코팅[4]하거나 리튬과의 반응점이 다른 금속을 복합소재로 사용하는 방식[5], 실리콘 자체 형태는 나노 와이어, 나노 입자, 나노튜브[6], 다공체[7] 등의 다양한 실리콘 나노 입자를 활용한 방식에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

실리콘의 문제점을 개선하기 위해 전기 방사법을 이용하여 실리콘을 Fiber 형태로 사용하는 연구가 진행되고 있다. 전기 방사법은 1차원 나노 구조체를 Fiber 형태를 쉽게 제조 가능한 방법으로, 고분자[8,9], 금속 전구체[10,11], 나노 입자 등의 다양한 물질들을 나노 사이즈의 직경을 갖는 기능성 섬유를 제조할 수 있다. 전기 방사는 제조공정이 비교적 간단하며 저가의 장비로도 제조가 가능하여 효율적인 제조 공정 설계가 가능하다[12]. 용량 손실을 최소화하여 전지의 장기간 사용을 위해 탄소를 표면에 코팅해 부피 팽창을 완화하는 연구도 진행되고 있다[13]. 코팅제로는 주로 석유계, 석탄계 피치, 하드 카본 등을 사용하는데, 리튬 이온의 확산 촉진, 실리콘의 부피 팽창 완화 등의 표면 특성을 개선시킬 수 있다고 보고된다[14].

본 연구에서는 전기방사법으로 Si/C Fiber를 제조하고, 음극 소재의 용량 및 안정성을 개선시키기 위하여 피치를 코팅하여 전기화학 특성 분석을 조사하였다. 전기 방사용 실리콘 및 탄소 전구체는 TEOS와 PAN을 사용하고, 석유계 피치로 Si/C Fiber를 코팅하여 음극 복합 소재를 제조하였다. TEOS와 PAN의 비율, 피치 코팅 조성 등을 변화하여 제조된 시료의 물리적 특성을 분석하였다. 1.0M LiPF₆ (EC: DMC: EMC = 1:1:1 vol%) 전해액과 PAA 바인더를 이용하여 전지를 제조한 후, 코팅된 Si/C Fiber 음극 복합 소재의 전기화학 특성 분석을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 연구에서는 음극 소재로 석유계 피치가 코팅된 Si/C Fiber의 전기화학 특성 분석을 조사하기 위해서, TEOS(Tetraethyl Orthosilicate, Sigma Aldrich)와 PAN(Polyacrylonitrile, Sigma Aldrich)를 DMF(Dimethylformamide)에 용해시켜 혼합물을 제조해 혼합물 조성, 석유계 피치(삼성 SDI) 코팅 조성, 전극 물질 조성, 공정 순서에 따라 특성을 조사하였다. 전극 제조 과정에서 증류수와 바인더로

PAA(Polyacrylic Acid, Sigma Aldrich)와 도전제로 Super P를 사용하였다.

2-2. 석유계 피치 코팅 Si/C Fiber 제조 및 물성 분석

전기 방사에 사용할 고분자 혼합물은 최적 전극 조성 실험한 후 TEOS와 PAN의 질량비(4:6, 3:6, 2:6, 4:4, 4:3, 4:2)를 다양하게 하여 DMF에 용해시켜 제조하였다. 전기 방사는 거리 20 cm, 16 kV 조건에서 4 mL/h의 유량 조건에서 제조하였다. 전기 방사 공정 후 탄화(C), 마그네슘 열 환원(R), 피치 코팅 공정(P)을 진행하였는데, 후처리 공정의 순서를 다르게 진행한 음극 소재(CR, RC, CRP, PCR)의 성능을 분석하여 Si/C Fiber 최적 제조 공정을 조사하였다. 탄화 공정은 아르곤 가스 분위기에서 850 °C (5 °C/min)로 6시간 동안 진행하여 제조하였다. 환원 공정은 방사한 Fiber를 마그네슘, 염화나트륨(Si: Mg: NaCl = 1: 1: 10 wt%)과 혼합하여 탄화 공정과 같은 조건에서 진행하였다. 피치 코팅 공정은 10 wt% 피치 조성으로 고정하고 실리콘 비율을 변화시켜 THF 용매에 용해시켰으며, 제조된 용액에 Fiber를 분산시켰다. 24시간 동안 200 rpm으로 교반한 용액은 건조 후 아르곤 가스 분위기에서 950 °C, 2시간 동안 소성하여 복합 소재를 제조하였다. Si/C Fiber의 제조 공정 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 음극 복합 소재의 표면 특성은 SEM을 사용하여, 실리콘과 탄소의 조성 분포는 EDS로, 열적특성은 TGA로, 실리콘, 탄소 결정 구조는 XRD로 분석하였다.

2-3. 리튬이차전지 제조 및 전기화학 특성 분석

제조된 음극 복합 소재의 전기화학 특성을 조사하기 위해 활물질과 바인더, 도전제의 조성을 변화시킨 슬러리를 구리 호일에 코팅하여 전극을 제조하였다. 전극은 Roll press를 이용해 두께의 70%까지 압연 과정 후 진공 건조를 하여 제조하였다. 상대 전극은 Li metal을, 분리막은 Celgard 2400을 사용하여 아르곤 분위기하에서 코인 셀을 제조하여 실험하였다. 1.0 M LiPF₆ (EC: DMC: EMC = 1:1:1 vol%) 전해액을 이용하여 제조된 전지의 전기화학 특성은 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 25 °C에서 테스트하였다. 사이클 테스트는 0~3V 전압범위에서 0.1 C-rate로,율속 테스트는 0.1~5 C-rate를 변화시켜 평가하였다. 임피던스는

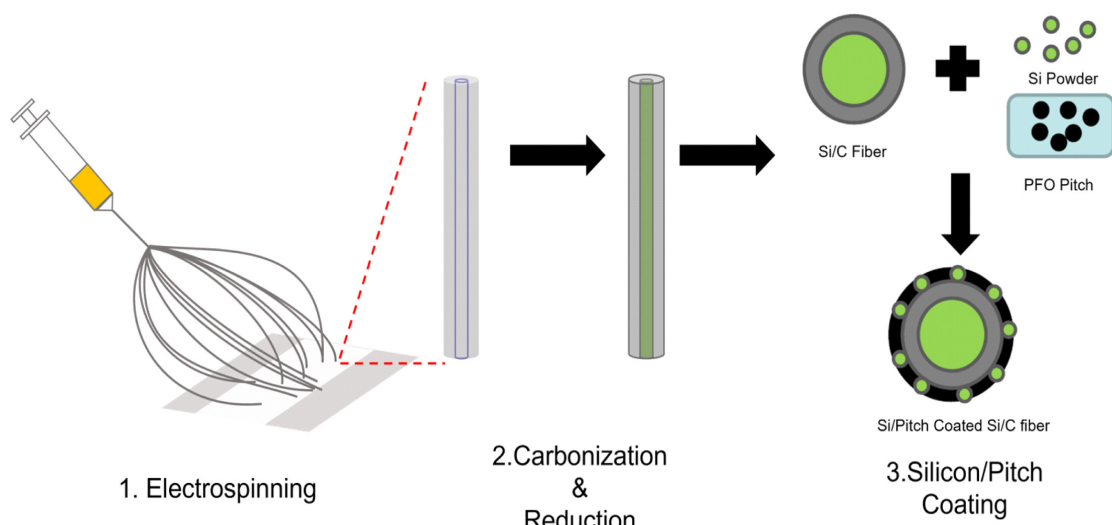


Fig. 1. Schematic diagram for manufacturing process of pitch coated Si/C fiber.

0.1 mV/s의 주사속도로 1000 KHz~ 0.01 Hz범위에서 평가하였으며, ZIVE LAB MP2 (Won A tech)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 피치로 코팅된 Si/C의 물리적 특성

전기방사를 이용해 제조한 Si/C Fiber의 물리적 특성을 분석하기 위해 SEM을 이용해 표면 특성을 확인하였다. Fig. 2에서는 (a)전기 방사한 Fiber, (b)탄화/환원 공정 후 소재, (c)실리콘/피치 코팅된 소재, (d)전극 소재의 표면 특성을 비교 분석하였다. 방사된 Fiber는 일정한 직경의 와이어 형태를 확인할 수 있었으며, 평균 직경을 Table 1에 도시하였다. SiO₂/PAN Fiber는 탄화/열환원 공정을 거친 후 결정 구조가 직선의 Fiber에서 휘어지고 각진 형태를 보였으며, 평균 직경은 감소함을 볼 수 있었다. 또한 코팅 공정을 진행한 후 표면에 Si Powder와 PFO Pitch가 Fiber 표면에 Si/Pitch 복합 형태를 형성하면서 코팅층을 확인할 수 있었다. Fig. 3의 EDS 결과를 분석했을 때, CR-46 Fiber는 Si와 C가 균일하게 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전기 방사로 제조된 Fiber가 일정한 범위의 유속에서 방사된 TEOS와 PAN이 균일하게 분포하는 것으로 생각된다[12].

Fig. 4의 XRD 분석에서 탄소 전구체로 사용된 PAN은 탄화시 온

도에 따라 육각형의 방향족 형태의 결정을 형성한다고 보고되었는데, 본 연구의 탄화 과정에서 850 °C의 열이 가해지면서 CNF, CNT와 같은 피크를 확인할 수 있었다[15]. 복합체는 26.4°, 42.4°, 44.4°, 60.5°에서 Graphite의 주요 피크가 나타났으며 이는 JCPDS Card No.008-0415와 일치하였는데, 기존의 연구에서와 같이 (002), (100), (101), (004), (110)의 결정면을 나타냈다[16]. 또한 28.4°, 47.3°, 56.1°, 69.1°, 76.3°에서 (111), (220), (311), (400), (331)면의 회절이 나타났으며 이는 JCPDS Card JCPDS No. 77-2111와 동일한 실리콘 특성을 나타내고 있다[17]. 탄화/환원 공정을 후 SiC 결정이 관찰되었는데, PAN의 산소가 제거되는 과정에서 실리카와의 결정을 형성하고 산소가 제거되면서 Si/C 결정을 형성하는 것으로 생각되며, 38.2°, 43.8°, 60.5°, 74.4°에서 (111), (200), (220), (311)면 회절을 확인할 수 있었다[18].

제조된 소재의 TGA 분석 결과는 10 °C/min의 승온 온도로 공기 분위기에서 Fig. 5에 나타내었다. 탄소의 열분해 반응으로 인해 500 °C에서 질량 감소가 일어나고, 1000 °C 부근에서 12.5 wt%의 Si의 질량을 확인할 수 있었으며, 10 wt%의 실리콘 피치 코팅 공정 후 약 10%의 Si 증가를 보였다. 이후 반응에서는 실리콘과 산소가 높은 온도에서 산화반응이 일어나 SiO₂가 생성되어 다시 질량이 증가함을 확인할 수 있었다[18].

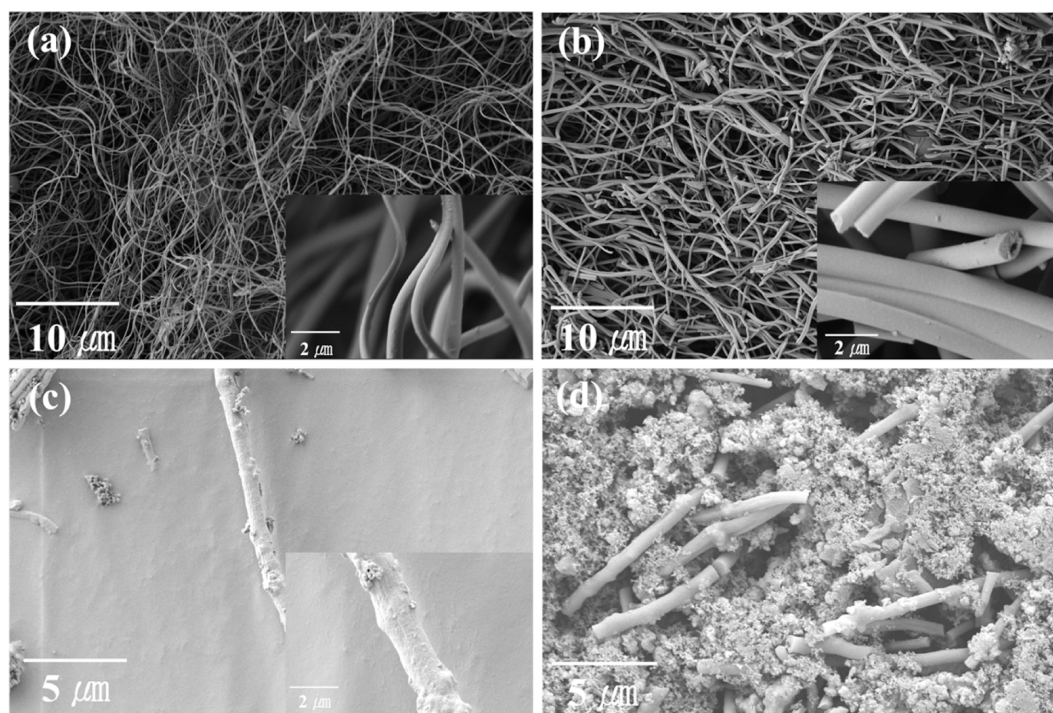


Fig. 2. SEM images of Si/C fiber after (a) electrospinning, (b) carbonization/reduction, (c) Pitch/Silicon coating and (d) anode manufacturing.

Table 1. Spun fiber thickness with different proportion of TEOS/PAN

	DMF	TEOS	PAN	Thickness (nm)	1 st Capacity
CR-46	16	4	6	700-800	-
CR-36	16	3	6	700-750	-
CR-26	16	2	6	600-650	-
CR-44	16	4	4	700-750	-
CR-43	16	4	3	450-500	-
CR-42	16	4	2	-	Not spun

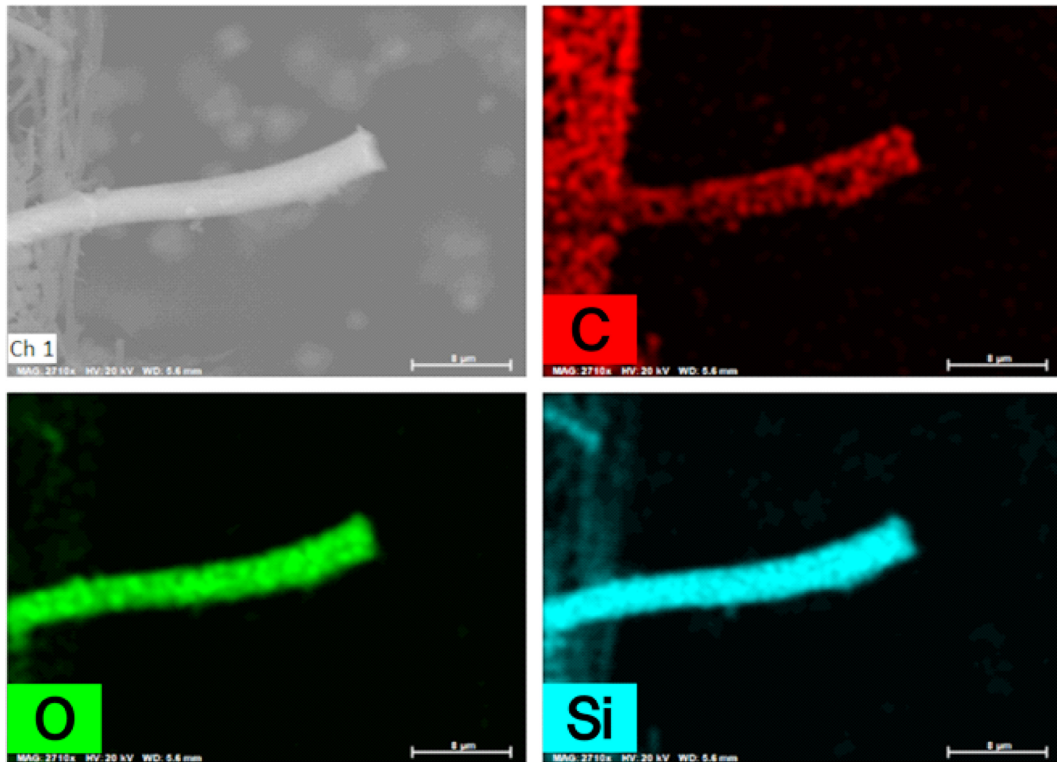


Fig. 3. EDS images of Si/C fiber (CR-46).

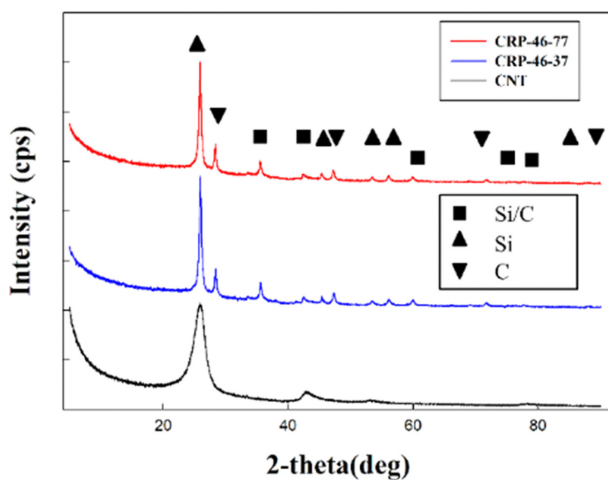


Fig. 4. XRD patterns of pitch coated Si/C fiber.

3-2. 제조된 음극 활물질의 전기화학적 특성

Si/C Fiber 음극 복합 소재의 전기화학적 성능을 전기방사 시 혼합물의 조성, 전극 조성, 후처리 공정 순서, 코팅 조성에 따라 실험하였다. 0.1 C의 율속으로 0~2V 범위의 전압에서 음극 조성의 최적 조건을 분석하고 TEOS와 PAN의 조성에 따른 Fiber의 충·방전 사이클 데이터를 Fig. 6에 제시하였다. 활물질, 바인더, 도전체의 비율을 6:2:2의 중량비로 제조하였을 경우, 657 mAh/g로 8:1:1 (622 mAh/g)보다 높은 용량을 확인할 수 있었다. 6:2:2의 전극 조성을 기준으로 TEOS와 PAN의 조성에 따른 실험에서는 실리콘 전구체인 TEOS가 높을수록 용량은 비례함을 알 수 있었으나, 용량 안정성은 실리콘 증가로 인한 부피 팽창 제어 어려움과 불안정한 전기

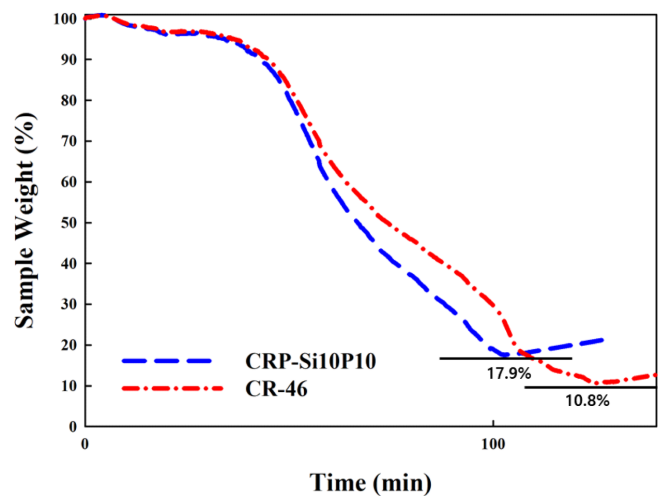


Fig. 5. TGA curve of Si/C fiber (CR-46) and pitch coated Si/C fiber (CRP-Si10P10).

방사로 인해 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. TEOS는 비극성 물질로, Pirzada 등[19]에 따르면 전기 방사 공정에서 높은 비극성 물질 함량은 원활한 방사가 어렵고 직경이 감소하면서 일정 비율 이상에서 Powder의 형태를 보인다고 보고하였다. 본 연구에도 TEOS의 조성이 높아질수록 방사가 불안정해지고 일정 비율 이상에서는 Fiber가 형성되지 않는 유사한 결과를 확인하였다. TEOS/PAN의 비율이 4/6인 경우 657mAh/g의 가장 좋은 성능과 100 사이클 대비 82.4%의 우수산 용량 안정성을 확인할 수 있었다.

최적 조성 조건에서 전기 방사를 진행하고 전기화학적 특성을 조사하기 위해 후처리 공정을 변화시켜 실험하였다. 탄화 및 열환원

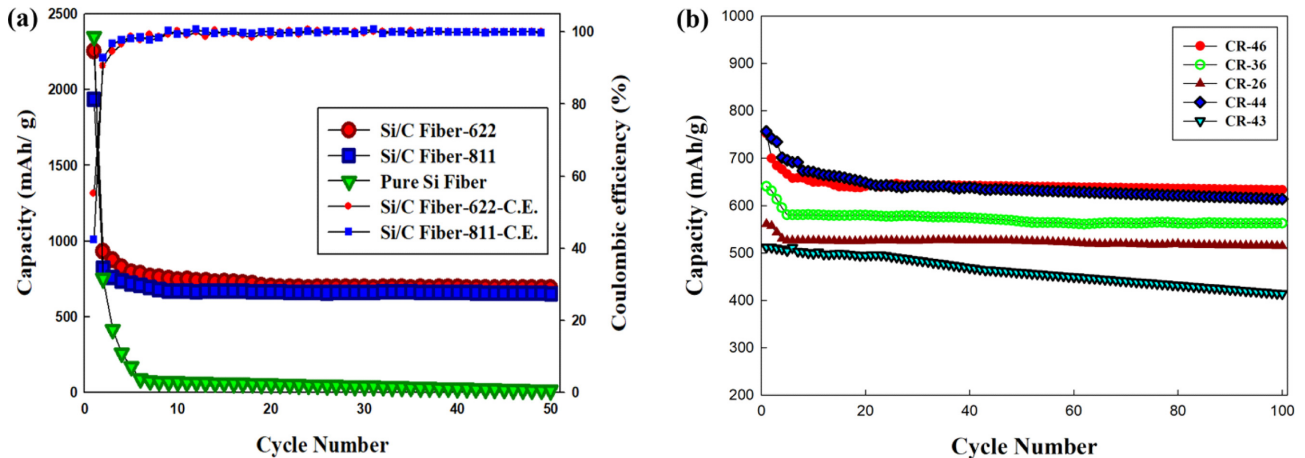


Fig. 6. Cycle performances of anode composites: (a) active material/binder/conductor ratio and (b) TEOS/PAN ratio.

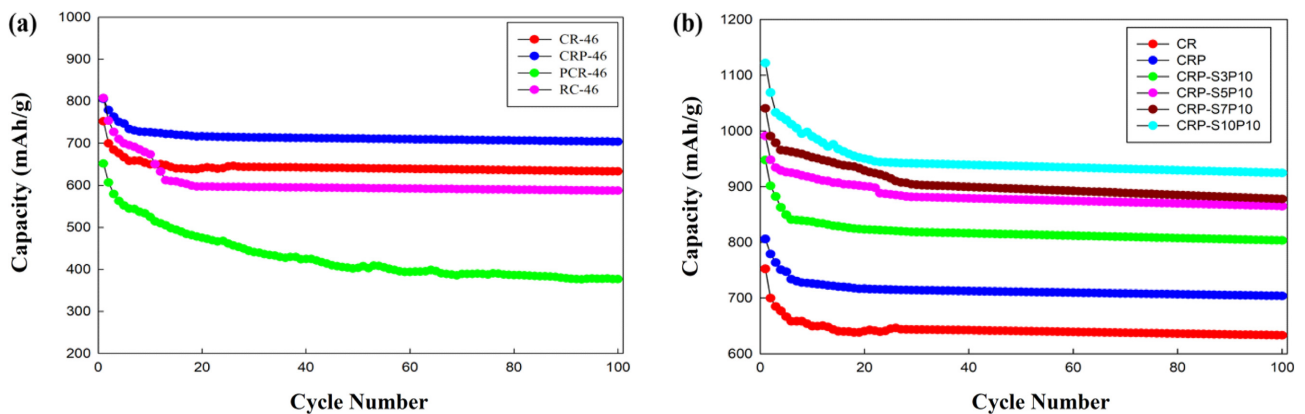


Fig. 7. Cycle performances of anode composites prepared by (a) various processes and (b) Silicon/pitch coating ratio.

공정과 코팅 공정을 포함하는 후처리 공정 순서와 물질 조성에 따라 전기화학적 성능은 Fig. 7에 도시하였다. 열환원 후 탄화 공정을 진행한 RC-46은 Powder 형태의 마그네슘, 염화나트륨의 분산이 섬유질 형태의 Fiber 위에서 충분히 일어나지 못하면서 완전하지 못한 환원 공정 결과를 얻었으며, 초기 808.9 mAh/g의 높은 용량을 보였지만 100 사이클 기준 72.5%의 낮은 안정성을 나타내었다. 피치 코팅 후 탄화, 환원 공정(PCR-46)은 피치 코팅 과정에서 섬유질 형태의 Fiber 표면에 균일하게 코팅이 일어나지 못해 초기 용량 657 mAh/g과 59.5%의 낮은 전기화학적 성능을 확인할 수 있었다. 4:6의 조성에서 탄화 후 환원, 피치 코팅 공정(CR-46, CRP-46)은 756.3mAh/g의 초기 용량과 86%의 용량 안정성을 보였으며, 피치 코팅 처리 후 803.1 mAh/g, 90.4%의 개선된 전기화학적 성능을 나타내었다.

Fig. 7(b)에서는 우수한 성능을 보인 CR-46 음극 복합소재의 용량과 안정성의 개선을 위해 Fiber 표면에 실리콘과 석유계 피치를 코팅한 음극소재의 전기화학적 특성 결과를 도시하였다. 석유계 피치를 코팅한 경우 표면 전하 이동이 용이해지면서 721 mAh/g의 용량과 87.5%의 안정성 특성이 개선됨을 알 수 있었다. 음극소재를 피치로 코팅함으로써 이온 이동과 SEI층 형성이 개선되면서 전기화학적 특성이 향상된다고 보고하였는데, 본 연구와 유사한 결과를 보였다[14]. Si powder가 함께 코팅된 Fiber는 Si 비율에 따라 용량

이 크게 증가하였으나 용량 안정성은 감소함을 확인할 수 있었다. 실리콘이 10 wt% 포함된 음극 소재(CRP-Si10P10)는 실리콘으로 인한 982.4 mAh/g의 높은 용량과 86.1%의 안정성 저하를 확인할 수 있었다[20]. 실리콘 파우더를 이용한 Wang[21] 등의 Si/C nanofiber에 대한 연구 결과와 비교 했을 때, 초기 용량은 낮은 것을 확인할 수 있었으나 피치 코팅으로 인한 안정성 증가로 20 사이클 이후에 더 높은 용량을 확인할 수 있었다.

가장 좋은 성능을 보인 실리콘 10 wt%와 피치가 코팅된 음극 소재에 대해 초기 충·방전 결과에서 1248 mAh/g의 초기 용량과 87.1% 비가역 용량을 보여주었다. 전기화학 반응 및 산화 환원 피크를 분석하기 위해 dQ/dV 결과를 Fig. 8(a)에 도시하였다. dQ/dV 결과 산화 피크는 0.32 V와 0.48V에서 확인하였으며, 0.06V와 0.29V에서 환원 피크를 확인할 수 있었다. 산화피크는 Li_xSi 의 탈합금을 확인하였으며 산화 피크에서는 음극 활물질 Si/C의 비정질화 및 Li_xSi , Li_xC 의 리튬 삽입 반응을 확인할 수 있었다. 음극 복합소재의 임피던스를 1000 KHz~0.01 Hz 범위에서 측정한 결과를 Fig. 8(b)에 제시하였다. 전극과 계면 사이의 전하 전달 저항인 반원 형태의 Rct를 분석한 결과, CR-46은 296 Ω 에서 측정되었다[23]. 피치만을 코팅한 CRP-P10 소재는 571 Ω 으로 Rct 저항이 증가하였다. Oh 등[24]에 따르면 비정질 탄소가 증가하였을 때 Rct 저항이 증가하였는데, 본 연구와 유사한 결과를 확인할 수 있었다. Si

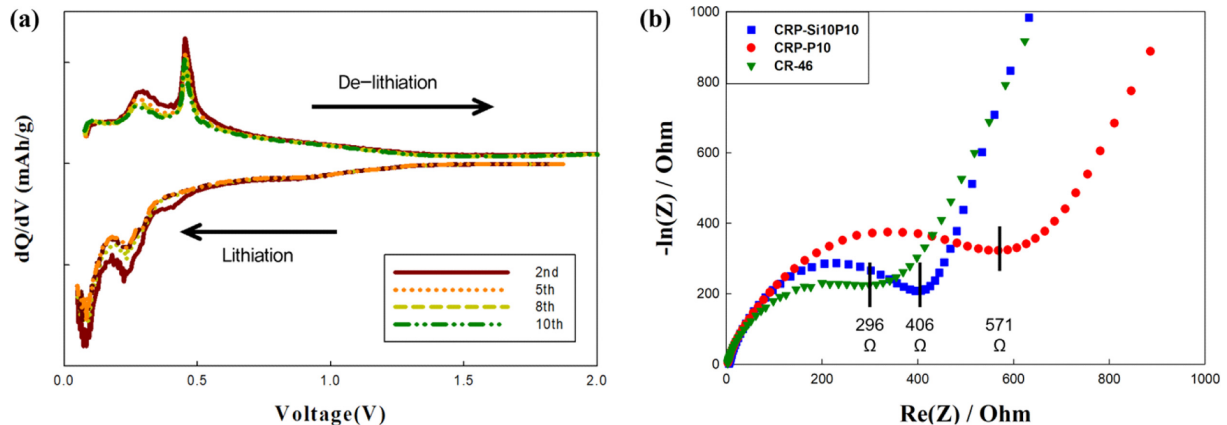


Fig. 8. (a) dQ/dV graph of pitch coated Si/C fiber (CRP-Si10P10) and (b) impedance of Si/C fiber.

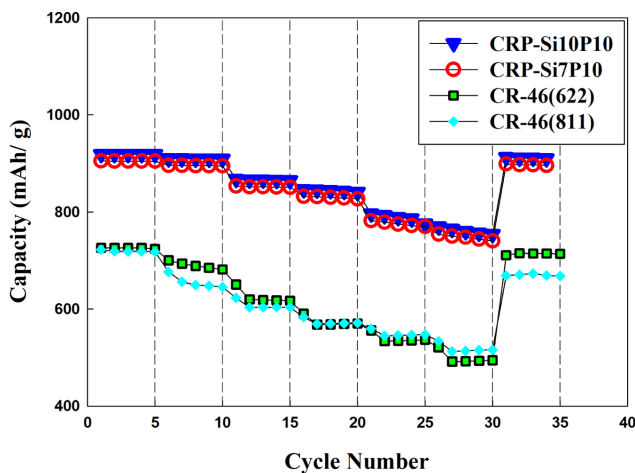


Fig. 9. Rate performances of anode composites with different Silicon/pitch coating ratio.

Powder를 첨가한 CRP-Si10P10 소재에서는 실리콘의 비율이 증가하면서 탄소의 비율은 감소해 406 Ω 로 저항이 감소하는 것을 볼 수 있었다.

고율속 충·방전 율속 테스트 결과를 Fig. 9에 도시하였다. 율속 테스트는 0.1C로 10 사이클 동안 안정화를 진행한 후 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 0.1 C로 5 사이클씩 진행하였으며, 5 C / 0.1 C의 용량 유지율로 율속 성능을 평가하였다. Si/C Fiber 음극 소재(CR-46)와 용량과 안정성이 좋은 Si/Pitch가 코팅된 음극 복합 소재의 율속 특성을 실험하였다. CR-46의 전극 조성을 변화시키면서 실험을 진행하였을 때, 6:2:2 조건에서는 낮은 율속에서 우수한 성능을 보였으며 높은 율속에서는 8:1:1 조건에서 우수한 성능을 확인할 수 있었다. 실리콘과 피치 코팅한 음극 소재(CRP-Si10P10)는 5C에서 756.8 mAh/g의 용량과 5C/0.1C에서 82.9%의 율속 특성을 보였으며, 코팅 되지 않은 CR-46(492.2 mAh/g, 67.8%)에 비해 향상된 전기화학적인 성능을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 실리콘 음극 소재의 단점인 부피 팽창으로 인한 용량 안정성을 개선하기 위하여 전기 방사를 이용한 실리콘/피치가

코팅된 Si/C Fiber 음극 복합 소재를 제조하여 전기화학적 성능을 조사하였다. TEOS와 PAN 전구체의 질량비와 전극 조성에 따른 전지를 제조 하였을 때, TEOS : PAN = 4 : 6(CR-46)의 질량비의 활물질과 6:2:2의 비율로 음극을 제조하였을 경우 657 mAh/g의 용량과 100사이클 후에 82.4%의 용량 안정성을 보여주었다. 용량과 안정성을 개선하기 위해 실리콘과 석유계 피치로 Fiber 표면을 코팅하였으며, 피치를 10 wt%로 고정하고 실리콘의 비율을 10wt%로 코팅한 Fiber(CRP-Si10P10)는 982.4 mAh/g의 높은 용량과 87.5%의 개선된 용량 안정성을 확인하였다. 5C/0.1C의 고율속 테스트에서는 82.9%의 급속 충·방전 용량유지율을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 한국산업기술평가원의 2021년 “석유계 기반 인조흑연 음극재 제조기술 개발”지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Liang, G., Qin, X., Zou, J., Luo, L., Wang, Y., Wu, M., Zhu, H., Chen, G., Kang, F. and Li, B., “Electrosprayed Silicon-embedded Porous Carbon Microspheres as Lithium-ion Battery Anodes with Exceptional Rate Capacities,” *CARBON*, **127**, 424-431(2018).
- Wachtler, M., Besenhard, J. O. and Winter, M., “Tin and Tin-Based Intermetallics as New Anode Materials for Lithium-Ion Cells,” *J. Power Sources*, **94**, 189-193(2001).
- Wu, H., Chan, G., Choi, J. W., Ryu, L., Yao, Y., McDowell, M. T., Lee, S. W., Jackson, A., Yang, Y., Hu, L. and Cui, Y., “Stable Cycling of Double-Walled Silicon Nanotube Battery Anodes Through Solid-Lectrolyte Interphase Control,” *Nat. Nanotechnol.*, **7**(5), 310-315(2012).
- 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).
- Antitomaso, P., Fraisse, B., Stievano, L., Biscaglia, S., Perrot, D. A., Girard, P., Sougrati, M. T. and Monconduit, L., “SnSb Electrodes for Li-Ion Batteries: The Electrochemical Mechanism and

- Capacity Fading Origins Elucidated by Using Operando Techniques," *J. Mater. Chem. A*, **5**, 6546-6555(2017).
6. Huang, L., Wei, H. B., Ke, F. S., Fan, X. Y., Li, J. T. and Sun, S. G., "Electrodeposition and Lithium Storage Performance of Three-Dimensional Porous Reticular Sn-Ni Alloy Electrodes," *Electrochim. Acta*, **54**, 2693-2698(2009).
 7. Reneker, D. H. and Yarin, A. L., "Electrospinning Jets and Polymer Nanofibers," *Polymer*, **49**(10), 2387-2425(2008).
 8. Jung, J. W., Ryu, W. H., Shin, J., Park, K., and Kim, I. D., "Glassy Metal Alloy Nanofiber Anodes Employing Graphene Wrapping Layer: Toward Ultralong-cycle-life Lithium-ion Batteries," *ACS nano*, **9**(7), 6717-6727(2015).
 9. Ahn, M., Hwang, S., Han, S., Choi, M., Byun, D. and Lee, W., "Porous an Hollow Nanofibers for Solid Oxide Fuel Cell Electrodes," *Korean J Chem Eng*, **37**(8), 1371-1378(2020).
 10. Teo, W. E. and Ramakrishna, S., "A Review on Electrospinning Design and Nanofibre Assemblies. Nanotechnology," *Nanotechnology*, **17**(14), R89(2006).
 11. Kim, H.-Y. and Ju, Y.-W., "Influence of Post-heat Treatment on Photocatalytic Activity in Metal-embedded TiO₂ Nanofibers," *Korean J Chem Eng*, **38**(7), 1522-1528(2021).
 12. Dahn, J. R., Zheng, T., Liu, Y. and Xue, J. S., "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials," *Science*, **270**, 590 (1995).
 13. Zhang, X., Qu, H., Ji, W., Zheng, D., Ding, T., Abegglen, C., Qiu, D. and Qu, D., "Fast and Controllable Prelithiation of Hard Carbon Anodes for Lithium-ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**(10), 11589-11599(2020).
 14. Jo, Y. J. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Artificial Graphite Anode Coated with Petroleum Pitch Treated by Solvent," *Korean J Chem Eng*, **57**(1) 5-10(2019).
 15. Rahaman, M. S. A., Ismail, A. F. and Mustafa, A., "A Review of Heat Treatment on Polyacrylonitrile Fiber," *Polym. Degrad. Stab.*, **92**(8), 1421-1432(2007).
 16. 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).
 17. 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).
 18. Zuo, X., Wang, X., Xia, Y., Yin, S., Ji, Q., Yang, Z. and Cheng, Y. J., "Silicon/carbon Lithium-ion Battery Anode with 3D Hierarchical Macro-/mesoporous Silicon Network: Self-templating Synthesis via Magnesiothermic Reduction of Silica/carbon Composite," *J. Power Sources*, **412**, 93-104(2019).
 19. Pirzada, T., Arvidson, S. A., Saquing, C. D., Shah, S. S. and Khan, S. A., "Hybrid Silica-PVA Nanofibers via Sol-gel Electrospinning," *Langmuir*, **28**(13), 5834-5844(2012).
 20. 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**, 592-597(2014).
 21. Wang, Y., Wen, X., Chen, J. and Wang, S., "Foamed Mesoporous Carbon/silicon Composite Nanofiber Anode for Lithium Ion Batteries," *Journal of Power Sources*, **281**, 285-292(2015).
 22. 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).
 23. Lee, J. H., Kim, S. H., Kim, W. and Choi, W. J., "A Research on the Estimation Method for the SOC of the Lithium Batteries Using AC Impedance," *TKPE*, **14**(6), 457-465(2009).
 24. Oh, S. H., Park, S. M., Kang, D. W., Kang, Y. C., and Cho, J. S., "Fibrous Network of Highly Integrated Carbon Nanotubes/MoO₃ Composite Bundles Anchored with MoO₃ Nanoplates for Superior Lithium Ion Battery Anodes," *J Ind Eng Chem*, **83**, 438-448(2020).

Authors

Jae Woong Youn: Master, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; dbstjrcjs26@naver.com

Jong Dae Lee: Professor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; jdlee@chungbuk.ac.kr