

습식 분급으로 입도 조절된 서브 마이크론 크기의 Si 음극활물질의 전기화학적 특성 분석

서진성 · 김현수 · 나병기[†]

충북대학교 화학공학과

28644 충북 청주시 서원구 충대로 1

(2022년 1월 28일 접수, 2022년 7월 7일 수정본 접수, 2022년 10월 17일 채택)

Electrochemical Properties of Sub-micron Size Si Anode Materials Distributed by Wet Sedimentation Method

Jin-Seong Seo, Hyun-Su Kim and Byung-Ki Na[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
1 Chungdae-ro, Seowon-Ku, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea

(Received 28 January 2022; Received in revised from 7 July 2022; Accepted 17 October 2022)

요 약

본 연구에서는 습식 분급을 통하여 Si 다결정의 입자 크기를 조절을 하였으며, 입자 크기에 따른 Si 음극활물질의 용량 및 수명 특성 변화를 관찰하였다. 진동밀로 분쇄한 Si 입자를 습식법으로 분급한 시료의 입도를 분석한 결과 Si의 불균일한 입자 분포가 균일하게 조절이 되었다. Si를 24시간 분급한 시료의 d_{50} 이 0.50 μm 로 감소하였다. 전기화학적 특성 분석 결과, 입자 크기의 감소로 인하여 전극 내의 저항을 나타내는 R_{ct} 값이 현저하게 줄어들었다. 분급하지 않은 Si 시료는 첫 사이클에서 2,869 mAh/g의 방전용량을 나타내었고, 100 사이클 후에는 85.7 mAh/g으로 방전용량이 감소하였다. Si를 24시간 분급한 시료의 경우에 초기에는 3,394 mAh/g의 용량을 보였으며, 100사이클 후에는 1,726 mAh/g의 용량을 유지하였다. 결과적으로 Si 입자의 크기가 감소할수록 방전용량이 증가하였으며, 사이클 수명도 증가하였다.

Abstract – In this study, the particle size of Si polycrystals was controlled through wet-sedimentation method, and changes in the capacity and cyclic characteristics of the Si anode material according to the particle size were observed. After wet-sedimentation of Si particles pulverized by a vibration mill, the non-uniform particle distribution of Si was uniformly controlled. The d_{50} of a sample in which Si was sedimented for 24 hours decreased to 0.50 μm . As a result of the electrochemical characteristic analysis, the R_{ct} value representing the resistance in the electrode was significantly reduced due to the decrease in particle size. The unclassified Si sample exhibited a discharge capacity of 2,869 mAh/g in the first cycle, and decreased to 85.7 mAh/g after 100 cycles. The sample in which Si was classified for 24 hours showed a capacity of 3,394 mAh/g initially, and maintained a capacity of 1,726 mAh/g after 100 cycles. As the size of the Si particles decreased, the discharge capacity increased and the cycle life was also increased.

Key words: Silicon nano particle, Anode material, Wet sedimentation, Particle size, Lithium ion battery

1. 서 론

Si 음극활물질은 4,200 mAh/g의 이론용량을 가지고 있어서, 차세대 리튬이차전지용 음극활물질로 주목을 받고 있다. 하지만, 충방전 과정에서의 급격한 용량감소는 아직 해결하지 못한 과제로서

이를 해결하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1]. 급격한 용량감소의 원인으로 리튬이온이 Si 활물질로 삽입과 탈리하는 과정에서 부피팽창 그리고 불안정한 solid electrolyte interface(SEI)층의 형성이 주된 원인이다[2]. 이러한 문제를 해결하기 위해, Nanowire, nanorod, nanotube 그리고 nanosheet와 같은 다양한 나노구조 물질을 Si와 복합화시키는 연구가 진행되고 있으며, 이러한 구조들은 Si 음극활물질의 전기전도도를 향상시키고 부피팽창에 대한 완충작용을 함으로써, 전기화학적 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[3-5]. 실리콘의 성능을 향상시킬 수 있는 다른 방법으로는 탄소를 피복하는 방법이 있다[6]. 탄소는 실리콘 표면을 완전

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nabk@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.

히 감싸 안정적인 SEI층이 형성되는 것을 도와주는 것으로 알려져 있으며, 부피팽창을 하더라도 탄소가 완충작용을 하여 수명특성을 향상시킬 수 있다. SEI층은 실리콘의 표면에 도포되어서 추가적인 전해질의 분해를 억제하는 작용을 한다. 탄소의 높은 전기전도도는 실리콘의 낮은 전기전도도를 보완해주는 역할을 하여, 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다[7]. 실리콘의 크기를 줄이는 방법은 실리콘의 성능을 향상시킬 수 있는 방법의 하나다[8,9]. 습식분급의 장점으로는 물을 매체로 사용하므로 재료비가 저렴하며, 스케일업을 쉽게 할 수가 있다[10]. 본 연구는 입자 크기가 클수록, 빠르게 침전이 되는 원리를 적용한 습식 분급을 통해 입도분포가 불균일한 Si 음극활물질 입자를 균일하게 입도 분포 조절하였으며, 동시에 입자 크기를 제어하였다. 분급 시간에 따른 Si 음극활물질은 각각 Si_0h, Si_6h, Si_12h, Si_24h로 명명하였다. 각 시료의 물리화학적 특성을 분석하기 위해서 XRD, FE-SEM, PSD를 사용하였으며, 전기화학적 특성은 CV, EIS, 사이클 테스트를 통해 측정하였다.

2. 실험방법

2-1. 습식 분급을 통한 Si 음극활물질의 입도 조절

입도를 조절하기 위한 실리콘은 반도체 공정의 스크랩 실리콘을 분쇄한 것으로, (주)EG사에서 진동밀로 분쇄한 Si를 사용하여 실험을 진행하였다. 먼저, 비커에 Si 20 g을 넣고 2시간 동안 400 rpm으로 교반하였다. 그리고 Si 입자의 분산을 도와주기 위해서 초음파 분산을 30분 동안 진행하였다. 그 후, 30 cm 높이의 매스실린더에 실리콘을 옮겨 넣어준 후 비커 입구를 파라필름으로 밀봉하였으며, 6시간, 12시간 그리고 24시간 동안 Si를 분급하였다. 입자의 크기가 작을수록 침전 속도가 낮으므로 시간에 따라서 입자의 크기를 분급할 수 있다. 일정한 분급 시간이 지난 후, 비커 아래에 침전된 Si와 분리하기 위해서 위에 있는 증류수에 부유하는 Si 입자들만 따로 따라내었다.

분류된 Si는 80 °C 오븐에서 하루 동안 건조 시켜 주었다. 건조된 Si 분말을 유발기에 넣고 분쇄 후 325 메쉬의 체망을 이용하여 Si 분말을 걸러주었다.

2-2. 배터리 조립 및 전기화학적 분석

전기화학적 특성을 측정하기 위한 음극 제조를 위하여, 활물질을 60 wt%, 활물질의 전도성을 향상시키기 위한 도전제로 super-P를 20 wt%, 바인더 20 wt%를 사용하였다. 바인더는 PAA 35 wt% (Mw=100,000) 그리고 SBR 50 wt%를 6 : 1 wt%로 섞어서 사용하였다. 또한 점도를 조절하기 위해 증류수를 첨가하였다. 슬러리를 구리 호일 위에 60 μm의 닥터블레이드를 이용하여 필름 형태로 도포하였다. 필름형태의 음극활물질을 상온에서 24시간 건조 후, 에너지 밀도를 높이기 위해서 전극 두께가 30~40 μm가 되도록 압착하였다. 압착된 전극은 다시 120 °C 진공건조기에서 12시간 동안 건조하였다. 전지 조립은 리튬 금속과 공기 중 수분과의 반응으로 인한 발화 위험성을 고려하여, 아르곤 기체가 채워진 글러브 박스에서 진행되었다. 전지는 코인 타입의 CR2032로 제작을 하였으며, 상대 전극으로는 리튬 금속(99.9%)을 사용하였다. 분리막으로는 PE (poly-ethylene, W-scope COD 20A) 분리막을 사용하였고, 전해질로는 1 M LiPF₆ 염이 용해된 ethylene carbonate (EC), ethylmethyl carbonate (EMC)가 3 : 7의 부피비로 구성된 혼합액에 10

wt% fluoroethylene carbonate (FEC)가 첨가된 전해질을 사용하였다. 충방전 실험은 WBS3000L(원아테크) 배터리 테스터를 사용하였고 0.01~1.5 V 사이에서 충방전 실험을 하였다. Cyclic voltammetry (CV)와 electric impedance spectrometer (EIS) 실험은 ZIVE MP-1(원아테크) 테스터를 사용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구는 습식 분급을 통해 불균일한 입도 분포의 Si 파우더를 일정한 입도 분포를 갖는 서브 마이크론 크기의 Si 음극활물질 얻고자 하였다. 입도 분포를 갖는 입자들을 물에 섞어 놓으면, 입자의 크기에 따라서 침전 속도가 차이가 있다. 침전 시간을 변화시키면서 침전되지 않고 물에 분산되어 있는 입자를 회수하면, 입자 크기로 분급이 가능하다. Fig. 1은 분급 시간에 따른 Si 음극활물질의 x-ray diffraction (XRD) 분석 결과이다. 28.5°, 47.4°, 56.2°, 69.2°, 76.4°에서 발생한 피크들은 모두 Si를 나타내며, 각각 (111), (220), (311), (440) 그리고 (331)면을 나타낸다[11]. 분급 시간이 길어질수록, XRD 피크의 강도가 약해지는 경향이 나타나는데, 이는 Si 결정의 크기가 작아졌음을 의미하며, 분급 시간이 길어질수록 결정 크기가 작은 Si가 침전되었다는 것을 의미한다. Si의 결정 크기를 계산하고자 Scherrer's equation (1)을 적용하였으며, (111)면에서의 결정 크기를 계산하였다[12].

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

는 Si의 결정 크기이고 K는 피크모양함수로 일반적으로 0.9의 값을 가지는 것으로 알려져 있다. λ는 X-선의 파장(0.15406 nm)이고, β는 피크의 중간 높이에서의 폭을 나타내고, θ는 X-선의 입사각을 나타낸다. 위의 조건으로 분급시간에 따른 Si의 결정 크기를 계산하면 60, 51, 36 그리고 20 nm로 각각 계산되었다. 분급시간이 증가함에 따라 결정 크기가 점점 감소하였으며, 특히 12시간 이상 분급을 하였을 경우에, 결정 크기가 급격하게 감소하였다. 결정 크기가 작을수록, 리튬이온 확산거리가 짧아지고, 저항이 감소하기 때문에 전기화학적 특성이 향상될 수 있다[13]. 분급 시간에 따른 Si 음극활물

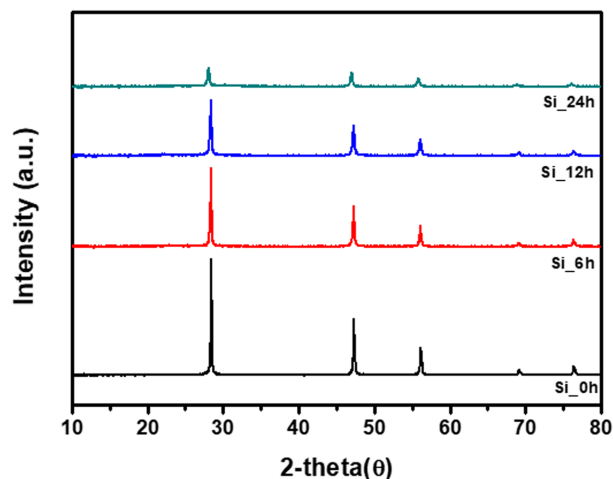


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Si particles according to sedimentation time (a) Si_0h, (b) Si_6h, (c) Si_12h, and (d) Si_24 h.

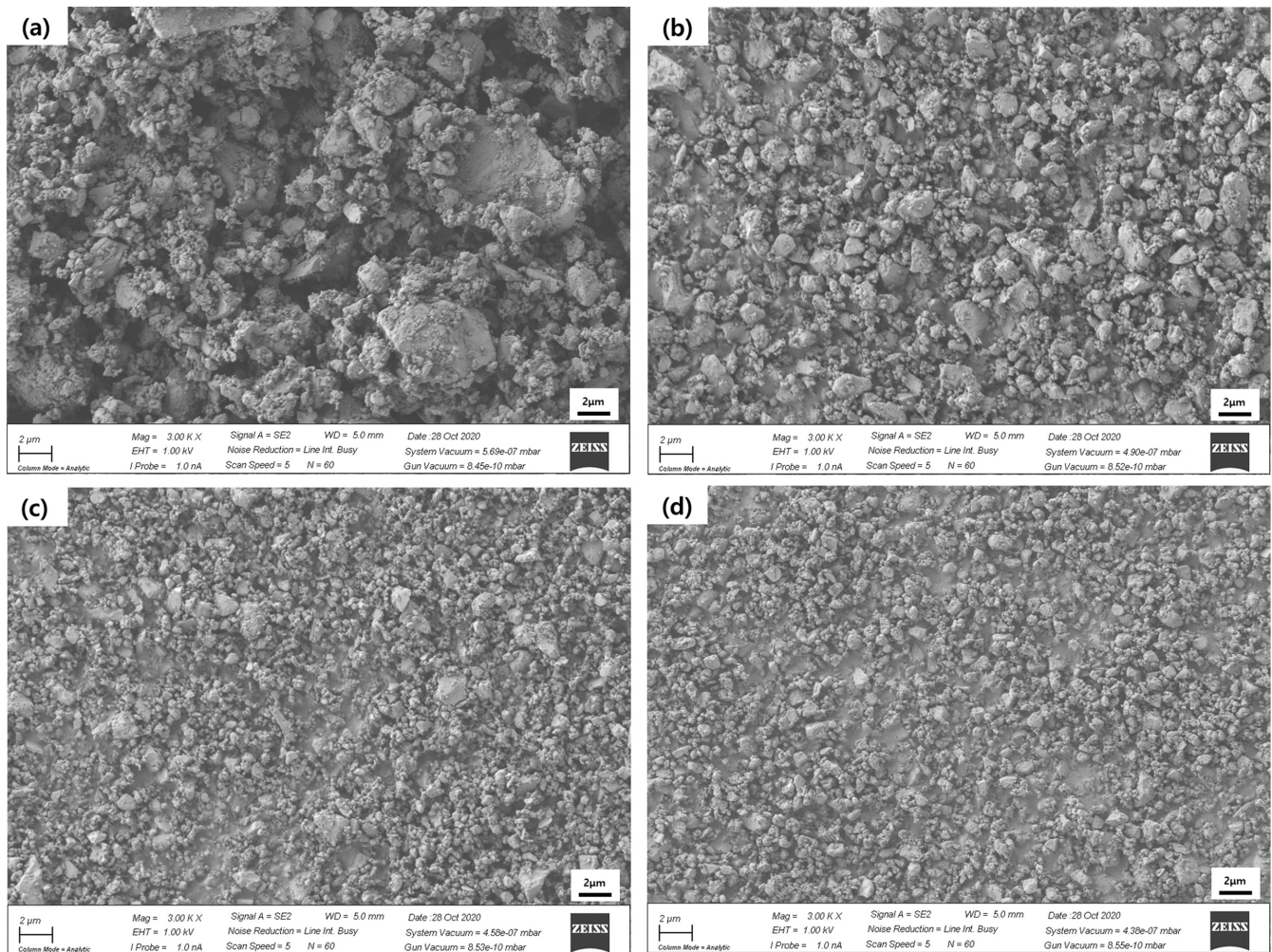


Fig. 2. FE-SEM images of Si particles according to sedimentation time of (a) Si_0 h, (b) Si_6 h (c) Si_12 h, and (d) Si_24 h.

질의 표면 특성과 입자 형태를 분석하기 위해서 field emission scanning electron microscope (FE-SEM) 분석을 실시하였으며, Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)~(d)는 분급을 실시하지 않은 Si, 6, 12 그리고 24시간 분급 후 Si의 FE-SEM 분석 결과이다. Fig. 2(a)에서 알 수 있듯이, 분급을 실시하지 않은 Si는 매우 불균일한 입도분포를 보이며, 10 μm 이상의 거대 입자들이 존재하였다. Fig. 2(b)와 (c)는 습식 분급 6시간 및 12시간 후 Si의 FE-SEM 분석 결과이며, 습식 분급을 통해 Si 입자 크기가 줄어들었다. 분급 시간이 지남에 따라 Si 입자 크기가 점차 작아졌으며, 최종적으로 Fig. 2(d)에 나타난 것처럼 분급 시간이 24시간이 지난 후 Si는 매우 균일하며 작은 입자 크기를 보여 주었다. 습식 분급을 통해 불균일한 입자 크기를 갖는 Si를 균일한 입자 크기로 조절할 수 있었다. 분급 시간에 따른 Si 입자 크기 분포를 알아보기 위해서 particle size distribution (PSD) 분석을 실시하였으며, 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 습식 분급 공정을 거치지 않은 Si는 매우 불균일한 입도 분포를 보여주고 있으며, 10 μm 의 거대한 입자 크기를 가지는 Si가 분포하고 있었다. 반면, 분급된 Si 입자들은 균일한 입도 분포를 가지며, 6, 12, 24시간 분급을 실시한 Si의 d_{50} 은 각각 1.16, 0.8 및 0.5 μm 의 입도 분포를 가지는 것을 확인하였다. Si 음극활물질은 충방전 과정에서 부피팽창에 의해 균열이 발생하여 깨지게 된다. 깨진 Si 조각들은 전기화학적으로 비활성

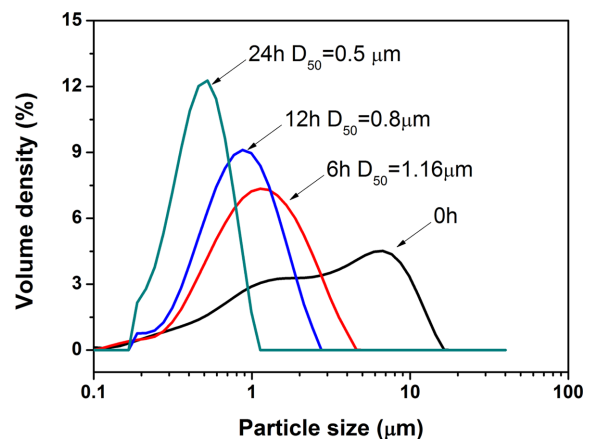


Fig. 3. Particle size distribution of Si particles according to various sedimentation time after vibration milling.

화 상태가 되며, 용량감소가 급격하게 발생한다[14]. 이러한 현상은 입자 크기가 클수록 급격하게 나타난다[15]. 즉, 분급을 통한 입자 크기를 감소시키면, Si 음극활물질의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

분급 시간에 따른 Si 음극활물질들의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 cyclic voltammetry (CV) 분석을 실시하였으며, 그 결과를

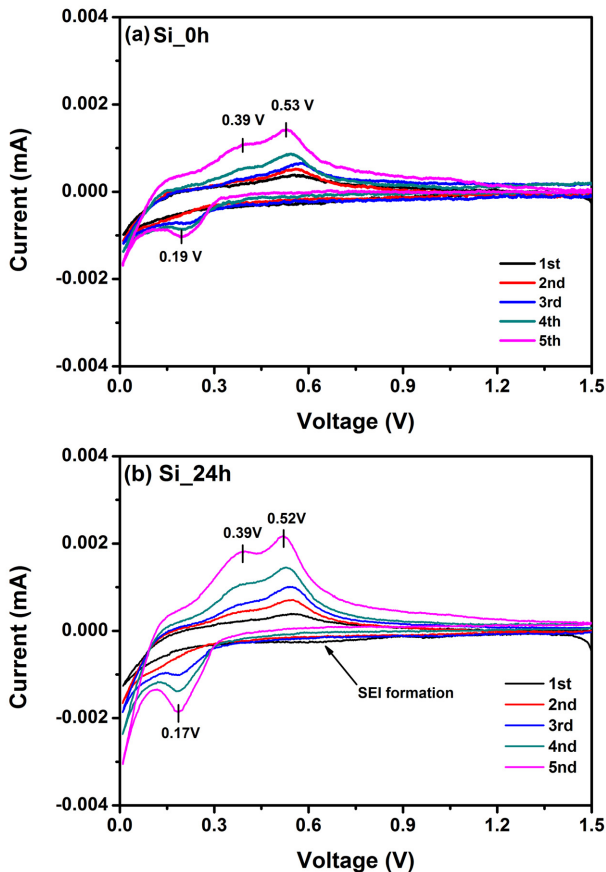


Fig. 4. Cyclic voltammograms of classified Si samples of (a) Si_0 h and (b) Si_24 h at the scan-rate of 0.2 mV/s.

Fig. 4에 나타내었다. CV 분석은 Si_0h, Si_24h 두 샘플을 0.01 V ~1.5 V 범위에서 0.2 mV/s scan-rate로 실시하였다. 첫 번째 CV 사이클에서 0.3~0.8 V 범위에서 발생한 넓은 피크는 2번째 사이클부터 사라졌다. 이는 첫 번째 사이클에서 Si 표면에 solid electrolyte interphase (SEI)층이 형성된 것을 의미한다[16]. 세 번째 사이클부터 0.2 V 아래에서 발생하는 환원피크는 2개로 증가한다. 1~2번째 사이클에서는 결정성 Si의 충전 과정만이 진행되며, 3번째 사이클에서 발생하는 2개의 환원피크는 무정형의 Si의 충전 과정으로 알려져 있다[17]. CV곡선은 충방전 과정이 지날수록 산화, 환원피크가 증가하는 경향을 보인다. 이는 Si가 활성화되는 과정에서 발생하는 현상으로 알려져 있다[18]. 또한, Si_24h의 피크 전류값이 Si_0h 보다 크게 측정되었다. 이는 Si의 충전과 방전의 반응속도가 빠르다는 것을 의미하며, 분급을 통한 입자 크기의 감소가 전기화학적 특성을 향상시켰음을 알 수 있다[19].

각 시료들의 저항 값을 측정하고자 electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 5(a)에 나타내었다. EIS 분석은 사이클 테스트가 끝난 후, 0.01~10000 Hz 범위에서 실시하였다. 임피던스 등가회로는 Z-MAN 프로그램을 사용하여 구현하였으며 Fig. 5(b)에 나타내었다. 임피던스는 고주파, 중주파 영역에서 R_s (Solution resistance), R_{SEI} (SEI resistance) 그리고 R_{CT} (Charge-transfer resistance)로 이루어져 있다[20]. 이 영역에서 나타나는 반원은 R_{SEI} , R_{CT} , Q_{SEI} 그리고 Q_{DL} 에 의한 결과이며, Q_{SEI} , Q_{DL} 는 각각 SEI 층과 전기 이중층에서의 커패시턴스를

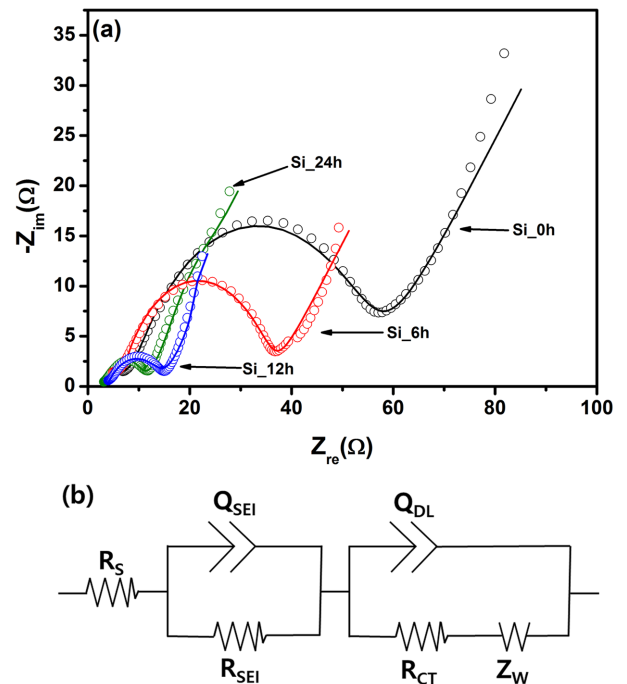


Fig. 5. (a) Nyquist plots of Si anodes after cycle performance test with the frequency from 1 to 100 KHz and (b) the equivalent circuit model.

Table 1. The values of R_s , R_{se} and R_{ct} of Si anode materials with different sedimentation time

	R_s (Ω)	R_{se} (Ω)	R_{ct} (Ω)
Si_0 h	4.2	5.1	47.1
Si_6 h	4.1	3.2	29.5
Si_12 h	3.7	2.9	11.2
Si_24 h	2.9	2.7	8.5

의미한다[21]. 저주파 영역에서 나타나는 직선은 Warburg 확산 저항(W)을 나타낸다. 등가회로 시뮬레이션을 통해 얻어진 저항 값들은 Table 1에 정리하였다. 등가회로 시뮬레이션을 통해 각 샘플의 전하 전달저항은 47.1, 29.5, 11.2 그리고 8.5 Ω으로 계산되었다. 분급 시간이 길어질수록, 전하전달저항이 줄어드는 것을 알 수가 있다. 입자 크기가 작아지면, Si의 표면과 전해질과의 접촉 면적이 증가하기 때문이다[22]. 그리고 작은 입자 크기는 리튬이온 확산 거리를 줄일 수 있기 때문에 Si 음극활물질 내부로의 확산 저항을 낮출 수 있고, 용량특성을 향상시킬 수 있다[23]. 반면, 입자크기가 큰 샘플들은 충방전 과정 동안 균열이 발생하여 전기화학적으로 비활성화되는 면적이 넓어지기 때문에, 전하전달저항이 증가하게 된다[24].

분급 시간에 따른 Si 음극활물질들의 배터리 테스트 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6은 분급시간에 따른 Si 음극활물질들의 사이클 테스트 결과로 충방전 전압범위는 0.01~1.5 V에서 실시하였으며, 0.2 C-rate로 100 사이클 동안 충방전하였다. 분급을 실시하지 않은 Si_0h 샘플은 첫 번째 사이클에서 2,869 mAh/g이고 100번째 사이클에서 85.7 mAh/g으로 측정되었다. Si_6h 샘플은 첫 번째 사이클에서 3,140 mAh/g, 100 번째 사이클에서 430 mAh/g의 용량이 측정되었다. Si_12h 샘플은 첫 번째 사이클에서 2,810 mAh/g 100번째 사이클에서 1,461 mAh/g, Si_24h 샘플은 1번째 사이클에서

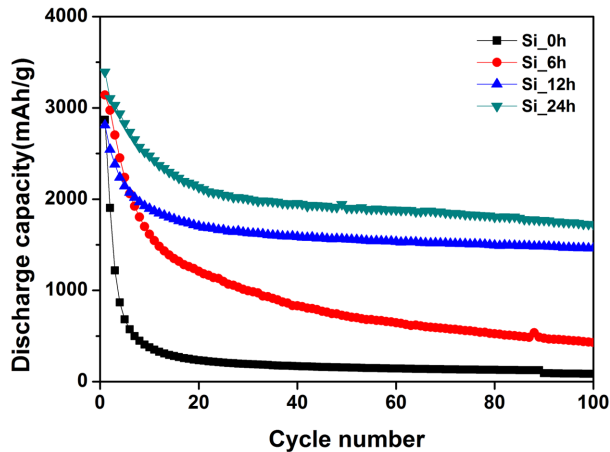


Fig. 6. Cyclic performance of various sized Si anode materials at 0.2 C-rate during 100 cycles.

3,394 mAh/g 그리고 100번째 사이클에서 1,726 mAh/g의 방전용량을 유지하였다. 입자 크기가 작아지고 균일해지면 방전용량의 유지율이 증가하였다. 이는 부피팽창에 의한 충격이 완화되어, 충방전과정에서 발생하는 Si 음극활물질 균열이 현저하게 줄어들었기 때문이다. 첫 번째 사이클에서의 Si의 쿨롱효율은 70%(Si_0h), 85%(Si_6h), 83%(Si_12h) 81%(Si_24h)이다. 분급시간이 짧을수록,

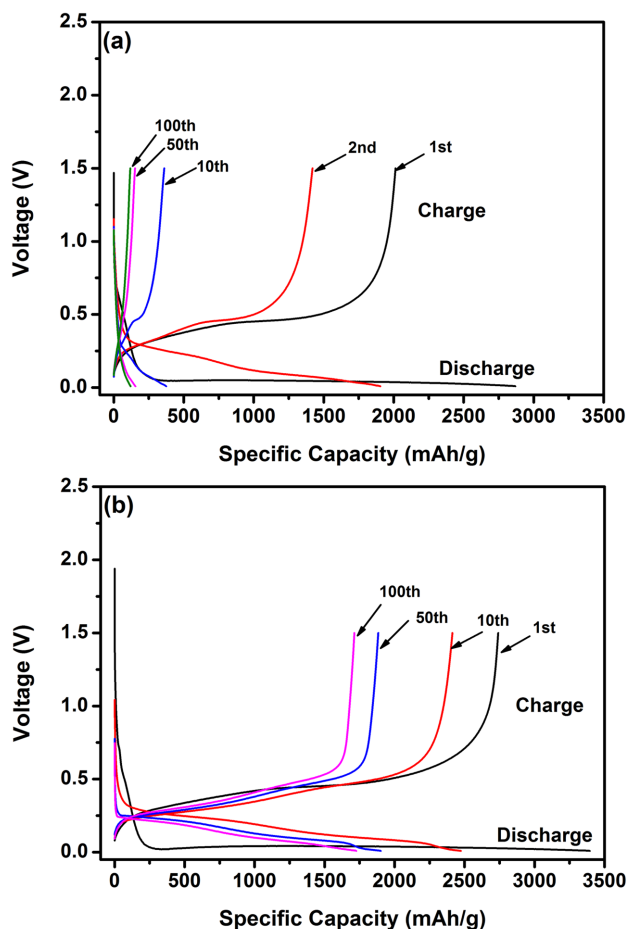


Fig. 7. Charge-discharge profiles Si anodes of (a) Si_0h and (b) Si_24 h at 1, 2, 50 and 100 cycles.

쿨롱효율은 증가하는 경향을 보였다. 입자가 작을수록 표면적이 넓어지며, 전해질과 접촉면적이 넓어지기 때문에, SEI층 형성이 증가하기 때문이다[25]. 부피팽창에 의한 결함은 0.1~0.5 μm 의 크기 범위에서 억제된다고 보고되었다[26-28]. 분급을 실시한 샘플들 중, 0.5 μm 보다 작은 입자 크기를 가지는 Si의 비율이 높은 Si_24h 샘플의 전기화학적 특성이 우수함을 알 수 있다. Fig. 7(a), (b)은 Si_0h 그리고 Si_24h 시료의 전압에 따른 충방전 곡선을 나타내었다. 충방전 곡선은 1, 10, 50, 100사이클에서의 데이터를 나타내었다. 침전시간이 증가할수록 입자의 크기가 작아지면서 100사이클에서의 방전용량 유지가 증가한 것을 알 수 있다.

본 연구를 통하여 진동밀로 분쇄된 Si 입자를 습식 분급을 통하여 입자 크기가 작고 균일한 입도분포를 갖도록 조절할 수 있었다 분급 시간을 증가시키면 입자의 크기가 작아지면서 사이클 수명이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 입자의 크기가 작으면 충방전과정에서 발생하는 입자의 수축과 팽창에 의한 응력을 감소시켜서 전극의 수명 특성이 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 진동밀로 분쇄된 Si 입자를 균일한 입도분포와 작은 입자 크기를 갖도록 조절하는 방법을 살펴보았다. 물을 이용하여 입자의 크기에 따라서 침전 속도가 변화하는 간편한 습식 분급을 실시하였으며, 분급 시간에 따른 Si 음극활물질의 입도분포 및 전기화학적 특성을 분석하였다. 분급 시간이 길어짐에 따라, 입도분포는 균일하게 조절이 되었으며, 입자 크기 또한 작아지는 경향을 보였다. Scherrer's equation으로 계산된 Si 결정의 크기는 59 nm (Si_0h)에서 20 nm(Si_24h)로 현저하게 감소하였다. PSD 분석 결과 d_{50} 의 입자 크기가 0.50 μm (Si_24h)으로 감소하였다. 임피던스 측정 결과 전하전달저항이 47.1 Ω (Si_0h)에서 8.5 Ω (Si_24h)으로 감소하였다. 사이클 테스트 결과, Si_0h의 초기용량은 2,869 mAh/g 이었으며, 100사이클 후 85.7 mAh/g의 용량을 유지하였고 Si_24h 샘플의 초기용량은 3,394 mAh/g이었으며, 100 사이클 후 1,726 mAh/g의 용량을 유지하였다. 습식 분급을 통해 불균일한 입도분포를 가지는 Si를 균일한 입도분포를 가지게 하였다. 이 결과, 입자크기가 현저하게 작아졌으며, Si 결정의 크기가 줄어들었다. 이를 통해 리튬이온의 이동경로가 줄어들게 되었으며, 전기화학적 특성이 향상되었다.

감 사

이 논문은 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업의 연구결과입니다.

References

1. Ma, D., Cao, Z. and Hu, A., "Si-based Anode Materials for Li-ion Batteries : A Mini Review," *Nano-Micro Lett.*, **6**, 347-358 (2014).
2. Li, P., Kim, H., Myung, S. T. and Sun, Y. K., "Diverting Exploration of Silicon Anode into Practical Way: A Review Focused on Silicon-Graphite Composite for Lithium Ion Batteries,"

- Energy Storage Mater.*, **35**, 550-576(2021).
3. Choi, S., Bok, T., Ryu, J., Lee, J. I., Cho, J. and Park, S., "Revisit of Metallothermic Redcution for Macroporous Si: Compromise between Capacity and Volume Expansion for Practical Li-ion Battery," *Nano Energy*, **12**, 161-168(2015).
 4. Park, M. H., Kim, M. G., Joo, J., Kim, K., Kim, J., Ahn, S., Cui, Y. and Cho, J., "Silicon Nanotube Battery Anodes," *Nano Lett.*, **9**, 3844-3847(2009).
 5. Kim, W. S., Hwa, Y., Shin, J. H., Yang, 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).
 6. 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).
 7. Guo, S., Hu, X., Hou, Y. and Wen, Z., "Tunale Synthesis of Yolk-Shell Porous Silicon@Carbon for Optimizing Si/C-Based Anode of Lithium-Ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 42084-42092(2017).
 8. Cen, Y., Qin, Q., Sisson, R. D. and Liang, J., "Effect of Particle Size and Surface Treatment on Si/Graphene Nanocomposite Lithium-Ion Battery Anodes," *Electrochim. Acta*, **251**, 690-698 (2017).
 9. Teki, R., Datta, M., Krishnan, K., Parker, R., T. C., Lu, T. M., Kumta, P. N. and Koratkar, N., "Nanostructured Silicon Anodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries," *Small*, **5**(20), 2236-2242(2009).
 10. Chelgani, S. C., Parian, M., Parapari, P. S., Ghorbani, Y. and Rosenkranz, J., "A Comparative Study on the Effects of Dry and Wet Grinding on Mineral Flotation Separation—a Review," *J. Mat. Res. Tech.*, **8**(5), 5004-5011(2019).
 11. Hui, X., Zhao, R., Zhang, P., Li, C., Wang, C. and Yin, L., "Low-Temperature Reduction Strategy Synthesized Si/Ti₃C₂ MXene Composite Anodes for High-Performance Li-Ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1901065(2019).
 12. Maroni, F., Gabrielli, S., Palmieri, A., Marcantoni, E., Croce, F. and Nobili, F., "High Cycling Stability of Anodes for Lithium-ion Batteries Based on Fe₃O₄ Nanoparticles and Poly(acrylic acid) Binder," *J. Power Sources*, **332**, 79-87(2016).
 13. Xu, Y., Yuan, T., Bian, Z., Yang, J. and Zheng, S., "Tuning Particle and Phase Formation of Sn/Carbon Nanofibers Composites towards Stable Lithium-Ion Storage," *J. Power Sources*, **453**, 227467(2020).
 14. Jin, Y., Zhu, B., Lu, Z., Liu, N. and Zhu, J., "Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium-Ion Battery," *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1700715(2017).
 15. Cao, W., Han, K., Chen, M., Ye, H. and Sang, S., "Particle Size Optimization Enabled High Initial Coulombic Efficiency and Cycling Stability of Micro-Sized Porous Si Anode via Alsi Alloy Powder Etching," *Electrochim. Acta*, **320**, 134613(2019).
 16. Tian, H., Tan, X., Xin, F., Wang, C. and Han, W., "Micron-sized Nano-porous Si/C Anodes for Lithium Ion Batteries," *Nano Energy*, **11**, 490-499(2015).
 17. Wu, J., Qin, X., Zhang, H., He, Y. B., Li, B., Ke, L., Lv, W., Du, H., Yang, Q. H. and Kang, F., "Multilayered Silicon Embedded Porous Carbon/Graphene Hybrid Film as a High Performance Anode," *Carbon*, **84**, 434-443(2015).
 18. Liu, J., Kopold, P., van Aken, P. A., Maier, J. and Yu, Y., "Energy Storage Materials from Nature through Nanotechnology: A Sustainable Route from Reed Plants to a Silicon Anode for Lithium-ion Batteries," *Angew. Chem.*, **127**, 9768-9772(2015).
 19. Ikonen, T., Nissinen, T., Pohjalainen, E., Sorsa, O., Kallio, T. and Lehto, V.-P., "Electrochemically Anodized Porous Silicon: Towards Simple and Affordable Anode Material for Li-Ion Batteries," *Sci. Rep.*, **7**, 7880(2017).
 20. Pan, Q., Zuo, P., Lou, S., Mu, T., Du, C., Cheng, X., Ma, Y., Gao, Y. and Yin, G., "Micro-sized Spherical Silicon@Carbon@Graphene Prepared by Spray Drying as Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *J. Alloys Compd.*, **723**, 434-440(2017).
 21. Xu, S. D., Zhuang, Q. C., Wang, J., Xu, Y. Q. and Zhu, Y. B., "New Insight into Vinylethylene Carbonate as a Film Forming Additive to Ethylene Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries," *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 8058-8076(2013).
 22. Cen, Y. J., Qin, Q. W., Sisson, R. D. and Liang, J., "Effect of Particle Size and Surface Treatment on Si/Graphene Nanocomposite Lithium-Ion Battery Anodes," *Electrochim. Acta*, **251**, 690-698 (2017).
 23. Xing, Z., Ju, X., H. and Qian, Y., "One-step Hydrothermal Synthesis of ZnFe₂O₄ Nano-Octahedrons as a High Capacity Anode Material for Li-Ion Batteries," *Nano Res.*, **5**(7), 477-485(2012).
 24. Liu, X. H., Zhong, L., Huang, S., Mao, S. X., Zhu, T. and Huang, J. Y., "Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles during Lithiation," *ACS Nano*, **6**(2), 1522-1531(2012).
 25. Xu, Q., Li, J. Y., Yin, Y. X., Kong, Y. M., Guo, Y. G. and Wan, L. J., "Nano/Micro-Structured Si/C Anodes with High Initial Coulombic Efficiency in Li-Ion Batteries," *Chem. Asian J.*, **11**, 1205-1209(2016).
 26. Liu, B., Lu, H., Chu, G., Luo, F., Zheng, J., Chen, S. and Li, H., "Size Effect of Si Particles on the Electrochemical Performances of Si/C Composite Anodes," *Chin. Phys. B*, **27**, 088201(2018).
 27. Ryu, I., Choi, J. W., Cui, Y. and Nix, W. D., "Size-dependent Fracture of Si Nanowire Battety Anodes," *J. Mech. Phys. Solids*, **59**, 1717-1730(2011).
 28. Cho, Y. H., Booh, S. W., Cho, E., Lee, H. and Shin, J., "Theoretical Prediction of Fracture Conditions for Delithiation in Silicon Anode of Lithium Ion Battery," *APL Mater.*, **5**, 106101(2017).

Authors

Jin-Seong Seo: Doctor's course, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 28644, Korea; sjs3624@naver.com
Hyun-Su Kim: Master's course, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 28644, Korea; hyunsu4683@nate.com
Byung-Ki Na: Professor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 28644, Korea; nabk@chungbuk.ac.kr