



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

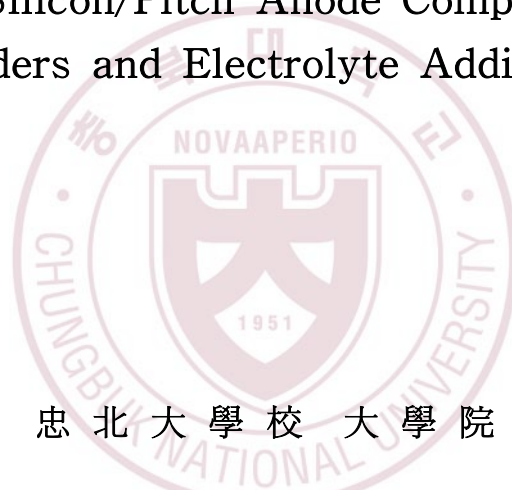
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士學位論文

바인더와 전해액 첨가제에 따른 흑연/실리콘/피치  
음극 복합소재의 전기화학적 특성

Electrochemical Performance of  
Graphite/Silicon/Pitch Anode Composites with  
Binders and Electrolyte Additives



忠北大學校 大學院

化學工學專攻

李 修 賢

2019 年 8 月

工學碩士學位論文

바인더와 전해액 첨가제에 따른 흑연/실리콘/피치  
음극 복합소재의 전기화학적 특성

Electrochemical Performance of  
Graphite/Silicon/Pitch Anode Composites with  
Binders and Electrolyte Additives

指導教授 李 種 大

化學工學專攻

李 修 賢

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함.

2019 年 8月

本 論文을 李修賢의 工學碩士學位 論文으로 認定함.

審 查 委 員 長      羅 炳 伎 ①

審 查 委 員      李 種 大 ①

審 查 委 員      文 鐘 浩 ①

忠 北 大 學 校 大 學 院

2019 年 8 月

# 차 례

Abstract .....	v
List of tables .....	vii
List of figures .....	viii
I. 서 론 .....	1
II. 이론적 배경 .....	4
2.1. 리튬이차전지의 원리 및 특성 .....	4
2.2. 리튬이차전지의 음극소재 .....	10
2.2.1. 탄소계 음극활물질 .....	13
2.2.2. 합금계 음극활물질 .....	17
2.2.3. 피치계 탄소 전구체 .....	21
2.3. 바인더 .....	23
2.4. 전해액과 첨가제 .....	26
2.4.1. 전해액 .....	26
2.4.2. 첨가제 .....	29
2.5. 양친매성물질 .....	31

Ⅲ. 실험	32
3.1. Graphite/PVP 제조	32
3.2. Graphite/SiO <sub>2</sub> 제조	32
3.3. Graphite/SiO <sub>2</sub> /Pitch 복합소재 제조	33
3.4. Graphite/Silicon/Pitch 음극 복합소재 제조	33
3.5. 리튬 이차전지 전극 및 셀 제조	34
3.6. 활물질의 물성 특성 분석	35
3.5.1. FE-SEM	35
3.5.2. XRD	35
3.5.3. TGA	35
3.7. 리튬 이차전지 전기화학적 특성 분석	36
3.7.1. 충·방전 시험 및 사이클 특성 분석	36
3.7.2. 율속 시험 특성 분석	37
3.7.3. 순환 전압 전류 시험 특성 분석	37
3.7.4. 임피던스 시험 특성 분석	37

IV. 결과 및 고찰 .....	42
4.1. Graphite/Silicon/Pitch 복합소재의 물성 분석 .....	42
4.1.1. SEM 특성 분석 .....	42
4.1.2. XRD 분석 특성 .....	44
4.1.3. TGA 분석 특성 .....	44
4.2. Graphite/Silicon/Pitch 복합소재의 전기화학적 특성 .....	47
4.2.1. 충·방전 및 사이클 시험 특성 분석 .....	47
4.2.2. 율속 시험 특성 분석 .....	50
4.2.3. 순환전압전류 시험 특성 분석 .....	52
4.2.4. 임피던스 시험 특성 분석 .....	54
4.3. 바인더 및 첨가제에 따른 G/Si/C 소재의 전기화학적 특성 .....	56
4.3.1. 충·방전 및 사이클 시험 특성 분석 .....	56
4.3.2. 율속 시험 특성 분석 .....	62
4.3.3. 순환전압전류 시험 특성 분석 .....	64
4.3.4. 임피던스 시험 특성 분석 .....	66
V. 결 론 .....	68
참고문헌 .....	70

# Electrochemical Performance of Graphite/Silicon/Pitch Anode Composites with Binders and Electrolyte Additives.

*Lee, Su Hyeon*

*Department of Chemical Engineering  
Graduate School, Chungbuk National University  
Cheongju, Korea  
Supervised by Professor Lee, Jong Dae*

## Abstract

In this study, Graphite/Silicon/Pitch composites were synthesized to improve the low theoretical capacity of artificial graphite as a anode material for lithium ion battery. The Graphite/Silicon/Pitch composites were manufactured by magnesiothermic reduction and petroleum pitch coating after growing silica species-hemispheres of island structure on graphite surface using amphiphiles. The Graphite/Silicon/Pitch composites were analysed by SEM, XRD and TGA. The effects of binder and electrolyte additives on the electrochemical performance of the prepared composites were investigated. A coin type half cell was prepared using various binders (PVDF, CMC, PAA) and electrolytes (EC : DMC, EC : DMC : EMC, EC : DMC + VC, EC : DMC : EMC + VC). Also the electrochemical performances of Graphite/Silicon/Pitch composite were investigated by constant current charge/discharge, rate performance, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The prepared anode materials showed high



cycle stability at a graphite/silica/pitch ratio(1:4:8 wt%). The half cell manufactured using PAA binder and EC: DMC: EMC electrolyte had a high initial capacity(719 mAh/g), excellent cycle stability(99%) and the rate stability at 2 C/0.1 C(69%).

## List of tables

Table 1. Characteristic comparison of anode materials .....	12
Table 2. Ionic conductance of various organic solvents dissolve .....	28
Table 3. Specific capacity of Graphite/Silicon/Pitch composites .....	49
Table 4. Specific capacity of Graphite/Silicon/Pitch composites according to o binders. ....	59
Table 5. Specific capacity of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives. ....	61

## List of figures

Figure 1. Comparison of the different battery technologies in terms of volumetric and gravimetric energy density .....	7
Figure 2. The use of lithium ion battery .....	8
Figure 3. Charge-discharge mechanism of lithium ion battery .....	9
Figure 4. Crystal structure of graphite .....	15
Figure 5. Classification of carbon materials according to their structural characteristics .....	16
Figure 6. Irreversible capacity occurrence of silicon electrode by their large volume expansion .....	19
Figure 7. Silicon particles with different internal architectures: (a) solid and hollow particles, (b) solid core - shell structures, (c) hollow core - shell structures, and (d) yolk - shell structures .....	20
Figure 8. Pyrolyzed fuel oil synthesis process as raw material of petroleum pitch .....	22
Figure 9. Polymer architectures for binders in Si-based anodes .....	25
Figure 10. The molecular formula of electrolyte additives .....	30
Figure 11. Mechanism of PVP-silica coating of Graphite/Silicon/Pitch composites .....	38

Figure 12. Schematic diagram of the preparation process of Graphite/Silicon/Pitch composites .....	39
Figure 13. Manufacturing procedure of Graphite/Silicon/Pitch composites .....	40
Figure 14. Manufacturing procedure of electrode and coin cell .....	41
Figure 15. SEM images of Graphite/Silicon/Pitch composites (a) Graphite, (b) Graphite/PVP, (c), (d) Graphite/SiO <sub>2</sub> .....	43
Figure 16. XRD patterns of Graphite/Silicon/Pitch composites .....	45
Figure 17. TGA curve of Graphite/Silicon/Pitch composites .....	46
Figure 18. Cycle performances of Graphite/Silicon/Pitch composites .....	48
Figure 19. Rate performances of Graphite/Silicon/Pitch (G : SiO <sub>2</sub> : Pitch = 1 : 4 : 8) composites .....	51
Figure 20. Cyclic voltammograms of Graphite/Silicon/Pitch composites ..	53
Figure 21. Impedance of Graphite/Silicon/Pitch composites .....	55
Figure 22. Cycle performances of Graphite/Silicon/Pitch composites according to binders .....	58
Figure 23. Cycle performances of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives .....	60
Figure 24. Rate performances of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives .....	63

Figure 25. Cyclic voltammograms of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives .....	65
Figure 26. Impedance of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives .....	67

## I . 서 론

인류가 재생 불가능한 에너지에 의존함에 따라 환경, 기후와 인체 건강에 대한 우려가 커지며 청정에너지에 대한 연구 및 개발이 증가였고 이를 광범위하게 활용하기 위한 고효율 에너지 저장 장치에 대한 연구를 필요로 하고 있다. 리튬 이온 전지는 높은 에너지 밀도와 안정된 성능으로 휴대용 전자 장치의 주요 에너지 저장 장치로 사용되어 왔으며, 차세대 운송 수단인 HEV(Hybrid Electric Vehicle)나 EV(Electric Vehicle)등의 중대형 전지에 적용되었다. 이에 따라 고용량 소재에 대한 수요가 증가하며 보다 높은 에너지 및 전력 밀도를 가지는 전극 소재에 대한 연구가 진행되고 있다[1].

리튬 이차 전지로 현재 상용화 되어있는 흑연계 음극 소재는 구조적 안정성과 저가의 비용을 장점으로 가지며, 제조된 인조 흑연과 자연에서 얻어지는 천연 흑연을 혼합하여 주로 사용되고 있다. 하지만 372 mAh/g의 낮은 이론 용량으로 고용량을 필요로 하는 현대의 수요를 충족시키지 못하고 있다[2]. 고용량 음극소재인 실리콘계 음극소재는 리튬과 반응 시 4200 mAh/g의 높은 이론 용량을 가지며 낮은 작동 전압과 풍부한 매장량을 가지고 있다. 그러나 충/방전 과정 중에 약 400%의 부피 팽창으로 인한 전극 손상과 고체 전해질 계면(SEI)이 무너지고 재생성 됨에 따라 두꺼운 SEI층이 형성되어 전기화학적 반응성이 낮아져 높은 비가역용량과 낮은 사이클 안정성을 나타내게 된다[3].

흑연의 낮은 이론 용량과 실리콘의 낮은 사이클 안정성을 보완하기 위하여 흑연과 실리콘을 혼합하는 연구들이 진행되고 있다. 흑연과 실리콘은 단순 교반으로 결합이 불가능하며 이러한 두 소재를 결합시키기 위한 연구로 실리

콘 또는 실리콘 전구체인 실리카를 APTES와 APTMS로 표면처리하여 결합시키는 연구[4, 5]와 양친매성 물질인 Polyvinylpyrrolidone(PVP), Polyethyleneglycol (PEG), Polyethyleneimine (PEI), Sodium dodecyl sulfate (SDS) 등을 사용하여 흑연에 코팅시켜 실리콘 전구체인 실리카 소재가 결합될 수 있는 매개체를 제공함으로써 흑연 표면에 균일하게 코팅시키는 연구들이 보고되었다[6, 7]. 실리콘의 부피팽창을 완화시키기 위하여 나노 사이즈 입자의 실리콘을 사용하여 체적당 부피 팽창율을 줄여 균열 없이 변형을 수용할 수 있는 소재에 대한 연구들이 진행되고 있다[8]. 또 다른 방법으로는 우수한 전도성을 가지는 탄소 소재를 코팅하여 실리콘의 부피 팽창을 억제시킴으로써 전지의 특성을 향상시키는 연구가 보고되었다[9, 10]. 전극 제조과정에서 사용되는 바인더 중 실리콘에 적합한 바인더로 수계바인더인 carboxymethyl cellulose(CMC)와 poly(acrylic acid)(PAA) 등이 있으며, 이러한 바인더는 활물질과의 내부 작용기 간의 강한 화학결합에 의해 부피 팽창을 완화하여 음극소재의 사이클 안정성을 높이는 효과를 나타내었다[11, 12]. 전해액 첨가제인 VC, VEC, FEC, SA, LiBOB 등을 사용하여 전해액 분해 반응을 감소시키고 낮은 저항을 가지는 안정적인 SEI 층을 형성시켜 실리콘 소재의 비가역 용량 감소시키기 연구가 이루어지고 있다[13, 14].

본 연구에서는 리튬이차전지 음극소재로 상용된 인조흑연의 낮은 이론 용량을 개선하기 위하여 고용량 실리콘 소재를 사용하여 흑연/실리콘/피치(Graphite/Silicon/Pitch, G/Si/C) 복합소재를 제조하였다. 흑연/실리카(Graphite/SiO<sub>2</sub>) 소재는 양친매성 물질과 스토버 법을 사용하였으며, 양친매성 물질이 코팅된 구형의 인조흑연 표면에 전구체인 TEOS를 통해 반구형의 실

리카를 성장시켜 합성하였다. 탄소전구체는 420 °C에서 3시간 개질한 석유계 피치를 사용하여 THF 용매 하에 혼합시켜 흑연/실리카/피치(Graphite/SiO<sub>2</sub>/Pitch) 복합소재를 제조하였다. 제조된 Graphite/SiO<sub>2</sub>/Pitch 복합소재는 마그네슘 열 환원법을 이용하여 실리카를 실리콘으로 환원시켜 HCl 산처리를 통해 Graphite/Silicon/Pitch 복합소재를 제조하였다. 제조된 Graphite/Silicon/Pitch 복합소재는 피치 코팅 구성에 따른 전지 성능 개선을 조사하였으며, 유기 바인더인 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)와 수계 바인더인 CMC와 PAA에 따른 전극제조와 전해액 첨가제에 따른 전지의 성능을 조사하였다. Graphite/Silicon/Pitch 복합소재의 물리적 특성을 분석하기 위하여 SEM, XRD, TGA 등의 장비를 사용하였으며, Li metal을 상대 전극으로 전지를 제조하여 충·방전 사이클, 율속, 순환전압전류, 임피던스 등의 전기화학적 테스트를 실시하여 리튬이차전지의 음극소재로서의 특성을 조사하였다.



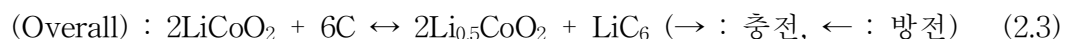
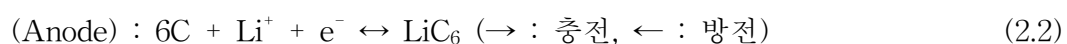
## II. 이론적 배경

### 2.1. 리튬 이차전지의 원리 및 특성

전지는 전기화학반응인 산화 · 환원 반응을 통해 전극 물질의 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 시스템이다. 전지에 대한 최초의 기록은 1800년에 볼타(Volta)에 의해 발견된 서로 다른 금속 간에 전위차로 일어나는 전류 발생 현상을 통해 만들어진 동전 모양의 볼타전지이다. 이러한 볼타전지의 발견 이후 다양한 전지들이 개발되고 상용화 되었다. 전지는 일정 수명기간 동안 한번 사용가능한 일차전지(primary battery)와 충 · 방전 과정을 통해 반영구적 사용이 가능한 이차전지(secondary battery)로 나뉜다. 최초로 상용화된 일차전지는 1865년 프랑스의 르클랑셰(Le Clanche)가 고안한 망간전지이며, 이후 공기/아연전지(1.4 V), 산화은전지(1.5 V) 등의 다양한 일차전지의 개발이 이루어졌다. 최초의 이차전지는 1859년 프랑스의 플랑떼(Plante)에 의해 고안된 납축전지이며, 이후 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지, 리튬이온 전지가 개발되고 상용화되었다. 이차전지의 중량 및 체적당 에너지 밀도를 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 리튬 이차전지의 에너지밀도는 납축전지의 5배, 니켈-수소 전지의 3배로 우수한 특성을 보인다. 리튬 이차전지는 소형 전자기기 및 휴대용 IT를 중심으로 발전되었으며, HEV, PHEV 및 EV 전지 등의 중대형 전지의 에너지 저장시스템으로서 기술 개발이 진행되고 있다. 이러한 이차전지의 적용 분야의 발전과정을 Fig. 2에 나타내었다.

리튬이차전지는 산화전극과 환원전극의 활물질이 분리막에 의해 분리되어

있으며, 이온 전달의 매개체인 전해질에 담겨져 있는 형태이다. 전극에서 전기 화학적 산화·환원반응이 일어날 때 전해질을 통하여 이온이 이동하며, 동시에 도선을 통해 두 전극 사이에서 전자의 이동이 일어난다. 전지의 음극은 산화 전극이라 불리며 방전 (discharge) 동안 전극물질이 전자를 내놓는 전기화학적 산화반응 (oxidation,  $A \rightarrow A^+ + e^-$ )이 일어난다. 이때 전자는 외부회로를 통해 양극으로 전달된다. 양극은 환원전극 (cathode)이라 불리며 전지의 방전 동안 외부회로를 통해 음극으로부터 전달된 전자에 의해 전극 물질의 환원반응 (reduction,  $B^+ + e^- \rightarrow B$ )이 일어난다[15]. 방전이란 전지가 갖고 있는 화학 에너지를 전기에너지로 변환시키는 과정을 의미하며, 전해질은 두 전극 사이에서 이온을 전달하는 이온 전도체 (ionic conductor)로서 전자에 대한 전도성은 없으며 단지 이온 전도성만을 나타낸다. 리튬이차전지는 전체적으로 폐회로 (closed circuit)를 구성하며, 이에 대한 메커니즘을 Fig. 3에 나타내었으며, 이에 대한 반응식은 다음과 같이 나타내었다.



전지는 일차전지와 이차전지로 분류된다. 일차전지는 전극에서의 산화 · 환원 반응이 비가역적이며, 이차전지는 전극 내에서 산화 · 환원 반응이 반복적으로 일어나 다시 사용이 가능한 가역적 전지이다. 따라서 이차전지는 일차전지와 달리 충전하여 여러 번 사용할 수 있는 장점을 가진다. 이차전지는

산화반응 뿐만 아니라 환원반응 또한 일어나게 되어 방전 시 산화전극의 역할을 하던 전극은 충전 시 환원 전극으로 전환된다. 따라서 전극의 정의는 방전 동안의 산화전극을 음극, 환원전극을 양극이라 한다.

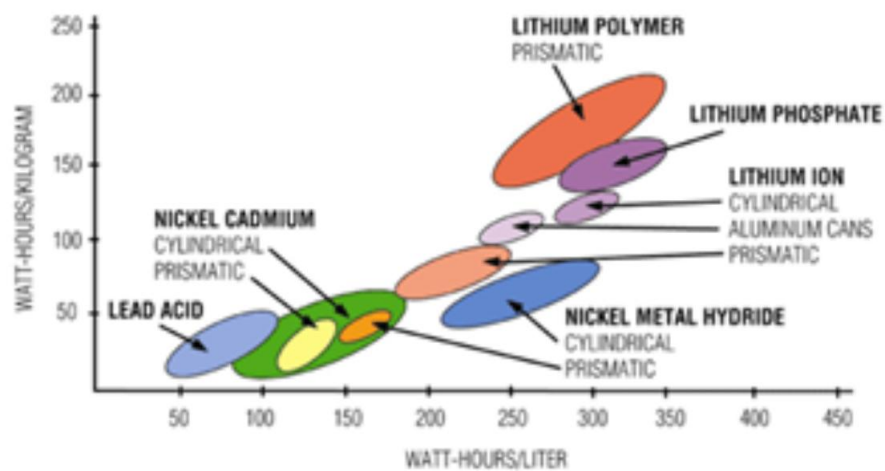


Figure 1. Comparison of the different battery technologies in terms of volumetric and gravimetric energy density.

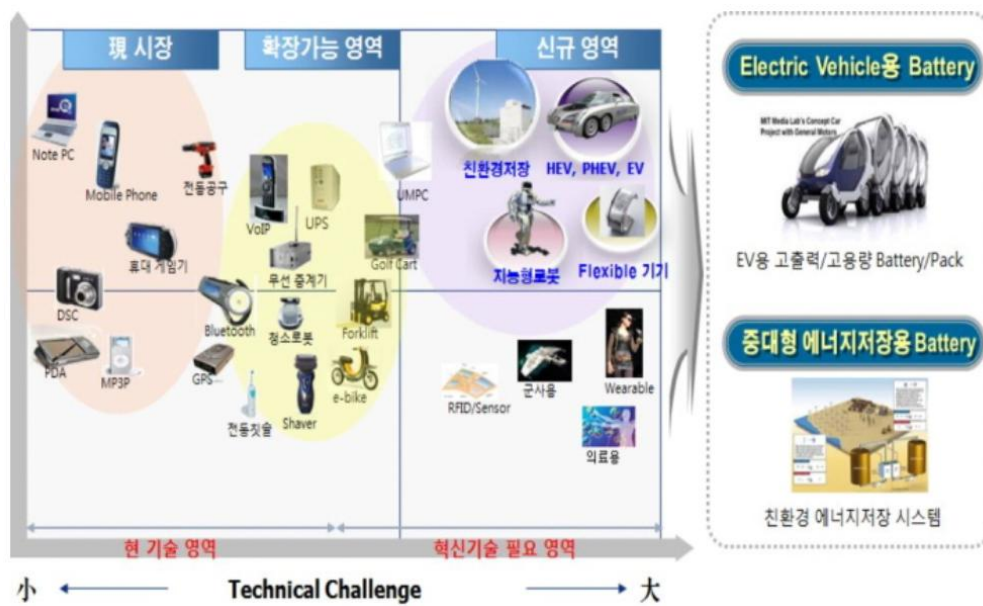


Figure 2. The use of lithium ion battery.

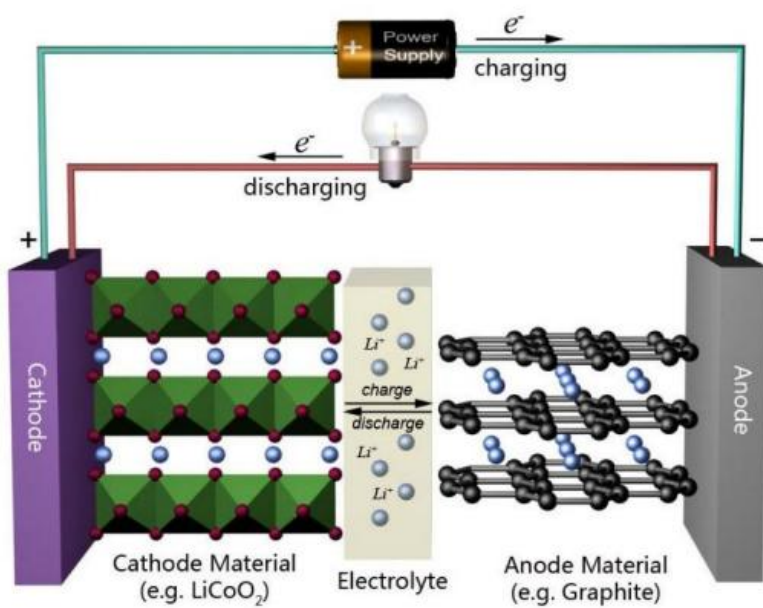


Figure 3. Charge-discharge mechanism of lithium ion battery.

## 2.2. 리튬이차전지의 음극소재

리튬 이차전지는 두 개의 서로 다른 전극의 전위차에 의해 발생하는 기전력을 바탕으로 산화·환원 반응을 통하여 화학에너지를 전기에너지로 또는 전지 에너지를 화학 에너지로 변화 시키는 장치이며, 4개의 핵심 요소인 양극(Cathode), 음극(Anode), 분리막(separator), 전해질(electrolyte)로 구성되어 있다. 양극은 전지의 방전(discharge) 동안 외부회로를 통해 음극으로부터 전자를 받아 환원되는 전극이며, 음극은 전지의 방전 동안 산화되어 전자를 방출하는 전극이다. 두 전극 간의 전기적 단락을 방지하는 역할의 분리막이 있으며, 두 전극 사이의 산화·환원 반응 동안 이온 전달의 매개체 역할을 하는 전해액이 있다.

리튬 이차전지의 초기 음극재료는 표준 전극 전위가 낮고 높은 이론 용량을 가지는 리튬 금속이 많이 사용되었다. 리튬 금속은 충·방전이 반복됨에 따라 이온화에 의해 용해 또는 석출되어 수지상결정(dendrite)의 형태로 성장되고 분리막이 손상되어 내부 단락을 초래하여 전지의 안전성에 영향을 미치게 된다. 또한 리튬 금속은 수분에 취약하여 노출 시에 격렬한 발열 반응을 일으키게 때문에 취급에 세심한 관리 및 비용이 발생하게 되고 이것은 양산 공정에서 많은 제약을 가져온다.

리튬 금속의 문제를 해결하기 위하여 음극재료를 흑연 등의 탄소소재와 금속 또는 금속화합물로 대체하여 리튬이온과의 반응성을 알아보는 연구들이 진행되었다[16]. 이러한 음극활물질에 대한 특성을 Table 1에 나타내었다. 리튬 이차전지의 기본적인 성능은 음극재료에 의해 영향을 받으며, 이에 대한 용량,

출력 및 수명 특성을 극대화시키기 위하여 음극활물질이 갖추어야 할 요구조건은 아래와 같다.

- (1) 높은 리튬이온 저장량
- (2) 우수한 사이클 특성
- (3) 낮은 충·방전 전위
- (4) 우수한 전극 가공성
- (5) 높은 전도성 (전자 전도성 및 이온의 확산성)
- (6) 전해질과의 상용성
- (7) 적절한 가격



Table 1. Characteristic comparison of anode materials[16].

Materials	Li	C	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Si	Sn	Sb	Al	Mg	Bi
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.53	2.25	3.5	2.33	7.29	6.7	2.7	1.3	9.78
Lithiated phase	Li	LiC <sub>6</sub>	Li <sub>7</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Li <sub>4.4</sub> Si	Li <sub>4.4</sub> Sn	Li <sub>3</sub> Sb	LiAl	Li <sub>3</sub> Mg	Li <sub>3</sub> Bi
Theoretical specific capacity (mAh/g)	3862	372	175	4200	994	660	993	3350	385
Volume change (%)	100	12	1	420	260	200	96	100	215
Potential vs. Li (~V)	0	0.05	1.6	0.4	0.6	0.9	0.3	0.1	0.8

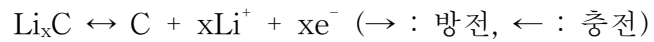
### 2.2.1 탄소계 음극활물질

탄소계 음극재료는 리튬이온이 내부로 삽입되어 안정한 상태로 존재하기 때문에 리튬금속 전극에서 야기되는 안정성 문제를 해결할 수 있다. 또한 리튬이온과의 전기화학적 전위가 리튬 금속에 매우 근접하며, 리튬이온의 삽입 · 탈리과정 동안 결정구조의 변화가 작아 반복적인 산화 · 환원 동안 우수한 수명 특성을 보인다.

일반적으로 탄소계 음극활물질은 결정성에 따라 흑연(graphite)계와 비흑연(non-graphite)계로 구분되어 지며, 흑연은 현재 리튬이차전지 음극소재로 상용화된 소재이다. 흑연 결정(graphite crystal)은 c축 방향과 수직한 면인 기저면(basal plane)과 c축 방향과 평행한 모서리면(edge plane)을 가지는 이방성 특성을 보인다. 이에 대한 흑연 구조를 Fig. 4에 나타내었다. 흑연은 자연에서 얻을 수 있는 천연흑연(natural graphite)과 석탄계 및 석유계 피치 등을 2500℃ 이상에서 탄화시켜 얻어지는 인조흑연이 있다. 열처리에 따라서 흑연화되는 이흑연화성 탄소는 원자들의 배열이 층상구조 형성이 용이하도록 되어있으며 열처리 온도가 증가함에 따라 흑연구조로 바뀌기 용이해지며, 소프트 카본(soft carbon)이라고 불린다. 2500℃ 이상에서도 흑연구조로 바뀌지 않는 탄소는 난흑연화성 탄소이며 하드 카본(hard carbon)이라고도 불린다. 소프트 카본과 하드 카본은 비흑연계 탄소이며 결정성에 따른 탄소의 종류와 구조를 Fig. 5에 나타내었다.

흑연의 전기화학 반응은 충전반응 동안 탄소소재는 환원반응이 진행되어 리튬이온이 탄소소재 내로 삽입되어  $\text{Li}_x\text{C}$ 의 화합물을 형성하며 방전반응 동안

탄소소재에서는 산화반응이 일어나 탄소재로부터 리튬이온이 탈리된다. 리튬이온 이차전지에 사용하는 탄소소재 음극에서 반응은 다음과 같다.



흑연에서의 리튬이온 삽입반응은 흑연의 모서리 면을 통해서 일어나며 기저면에서는 구조적 결함이 있는 부분에서 일어난다. 대부분의 리튬이온 삽입반응은 0.25 V 이하의 전위에서 일어나며, 단계적인 리튬 삽입과정인 스테이징(staging) 현상을 통해 리튬이온이 최대로 많이 삽입된  $\text{LiC}_6$  상태에서는 리튬이온층과 흑연층이 교대로 배열된 상태가 된다. 이때 무게당 용량은 372 mAh/g이며 이는 흑연의 이론용량에 해당된다[17].

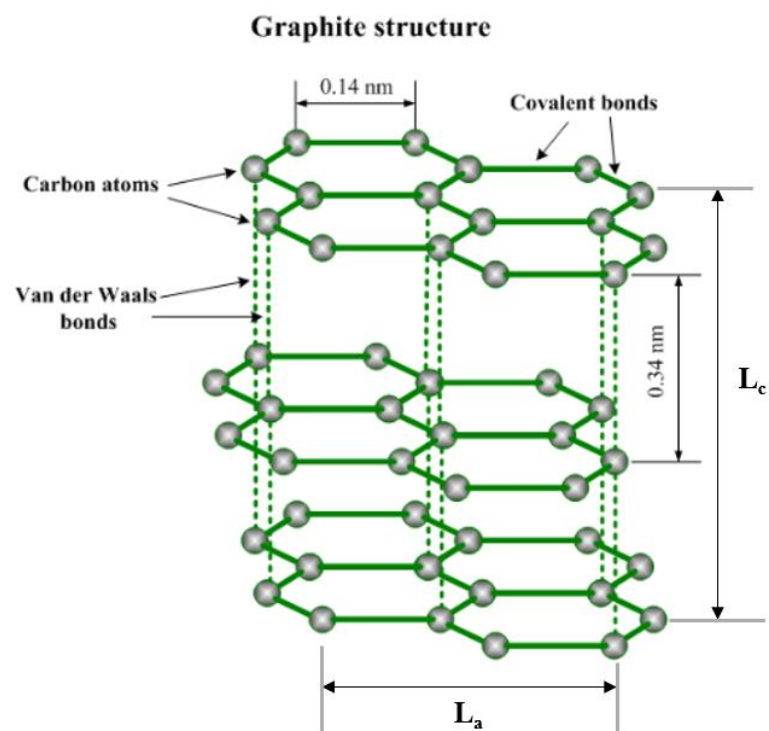


Figure 4. Crystal structure of graphite.

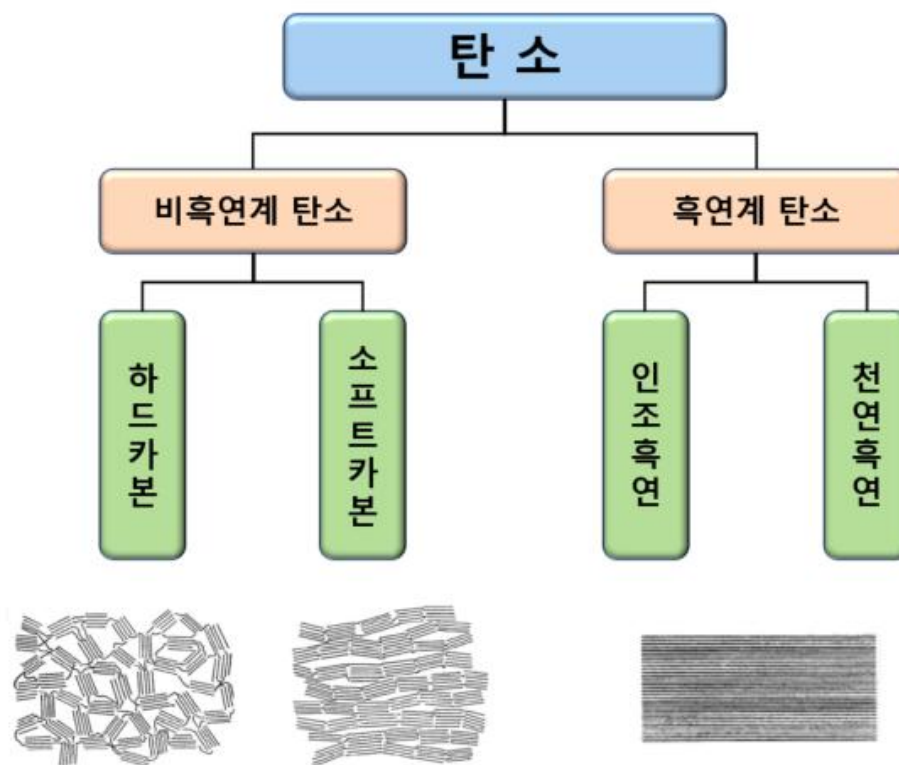


Figure 5. Classification of carbon materials according to their structural characteristics.

## 2.2.2. 합금계 음극활물질

리튬이차전지가 적용되고 있는 휴대용 기기의 경량화, 소형화에 따라 긴 작동시간을 만족시키기 위해 에너지 밀도를 향상 시켜야하며, 중대형 장비에 적용하기 위해서는 고용량의 물질을 필요로 하게 되었다. 현재까지 상용화된 어 온 흑연은 사이클 특성이 우수하지만 낮은 이론 용량으로 인해 고용량 에너지원의 요구를 만족시키기에는 부족하다. 이러한 용량적인 문제를 해결하기 위해 리튬과 반응하여 합금화 반응을 일으키며 이론적으로 높은 용량을 보유하는 금속으로 Si, In, Pb, Ga, Ge, Sn, Al, Bi, Sb 등에 대한 연구들이 진행되었다. 이 금속소재들은 리튬과의 반응에 의해 충전과정에서 전자와 리튬이온을 받아 전기적으로 합금화(alloying)가 일어나며, 방전과정에서는 합금 속에 있는 리튬이온이 빠져나오면서 탈 합금화(dealloying)가 일어난다. 금속원소를 이용한 점극의 충 · 방전 반응은 다음과 같으며, 이는 가역적인 반응을 나타낸다[18].



최근 합금계 음극소재로 연구되고 있는 실리콘 소재는 이론적으로 4200 mAh/g의 높은 용량을 가지며 낮은 작동 전압(0.4 V vs Li/Li<sup>+</sup>)과 풍부한 매장량을 가진다는 장점이 있다. 하지만 실리콘은 하나의 실리콘 원자가 4.4개의 리튬과 반응할 수 있기 때문에 부피팽창은 필수적으로 일어나게 되며 약 400 배에 이르는 부피팽창이 일어나게 된다. 금속과 리튬과의 합금화에 의한 리튬-금속간 결합은 취성이 약한 이온결합의 성질은 보이기 때문에 부피팽창에 의해 응력이 발생하게 되면 쉽게 깨지게 되어 전극 물질이 파괴되고 일부 합금

입자가 분리되게 된다. 또한 반복적인 충 · 방전 과정에서 SEI층의 분해와 재형성이 일어나 두꺼운 SEI층을 가져 전기화학적 반응성을 감소시키게 된다. 이러한 부피팽창으로 인한 현상을 Fig. 6에 나타내었으며, 이는 전지의 사이클 수명을 감소시키는 원인이 된다[19]. 이에 따라 실리콘 소재의 부피팽창은 완화시키기 위한 연구들이 진행되고 있다. 리튬과 금속간의 활성 시점을 이용한 금속간의 다상 합성물이 있으며, 우수한 이온 전도도와 부피팽창 완화작용을 가지는 탄소소재 기반 복합 재료가 있다[20, 21]. 탄소소재와의 구조적 합성 모형에 따른 구조를 Fig. 7에 나타내었다. 또한 실리콘 소재의 부피 팽창을 수용할 수 있는 다공성 구조물과 입자 크기 조절을 통한 부피팽창 완충 방안이 제시되고 있다[8, 22].

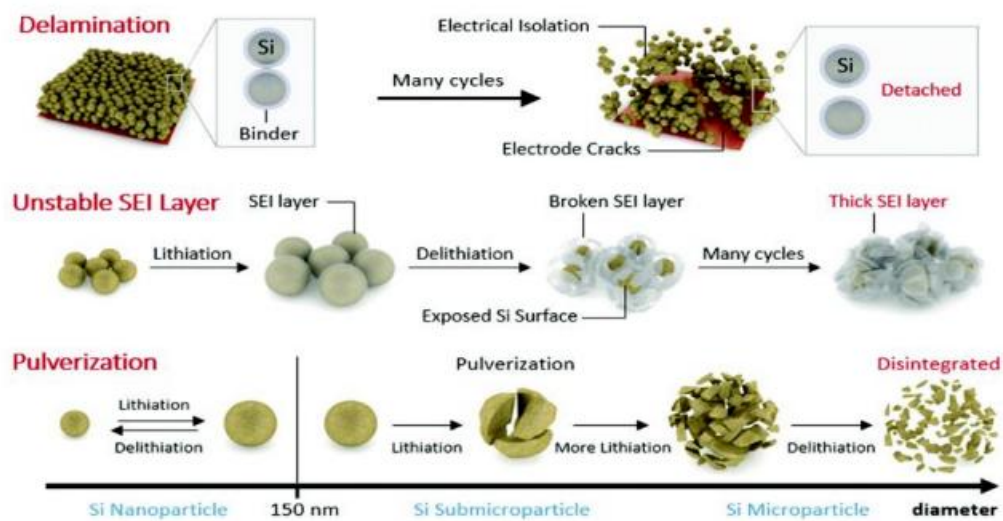


Figure 6. Irreversible capacity occurrence of silicon electrode by their large volume expansion.



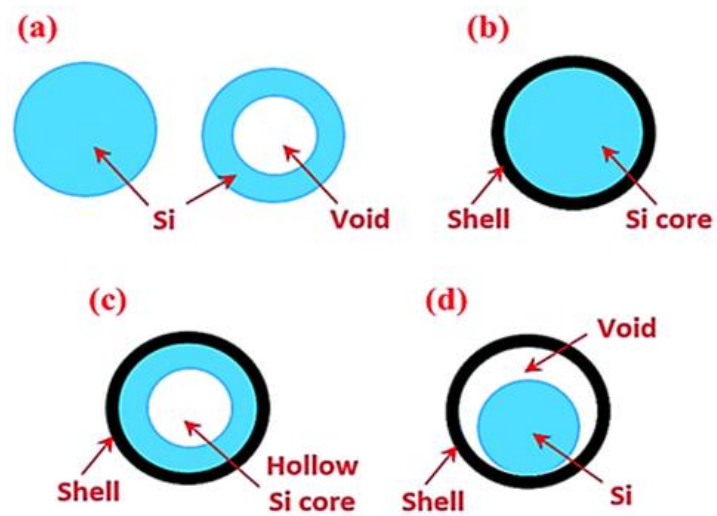


Figure 7. Silicon particles with different internal architectures: (a) solid and hollow particles, (b) solid core - shell structures, (c) hollow core - shell structures, and (d) yolk - shell structures[21].

### 2.2.3. 피치계 탄소 전구체

피치(pitch)는 석유 또는 석탄을 정제하고 남은 잔류 물질로 제조된 물질로 응축된 벤젠고리가 알킬사슬을 가지고 있거나 알킬사슬에 의해 분리되어 있는 수많은 유기화합물의 복잡한 혼합물이며, 100 정도에서부터 수천까지 넓은 범위의 분자량 분포를 가진다. 결정체와 같이 용융점이 명확하게 나타나지 않고 잠시 연화되었다가 용융되는 성질을 가지고 있어 연화점을 용융점 대신에 사용한다.

피치는 원료에 의해 목재 혹은 석탄의 건류 과정에서 생기는 액상물질(타르), oil sand, oil shell 등에서 얻어지는 물질을 열처리 하여 얻어지는 석탄계 피치와 원유의 감압 잔사유, 유동성 점착 분해 잔사유, 나프타 개질 공정에서 생기는 에틸렌타르의 열처리를 통해 얻어지는 석유계 피치로 분류되어 진다. Fig. 8에 나프타 개질 공정을 통해 얻어지는 석유계 피치의 원료인 PFO 원료유 제조 공정을 나타내었다. 또한 피치는 흑연화도가 뛰어나고 탄성, 전기적, 열적 성질이 우수한 이방성 피치와 열분해 시 방향족 화합물이 무작위로 배열되는 등방성 피치가 있다[23].

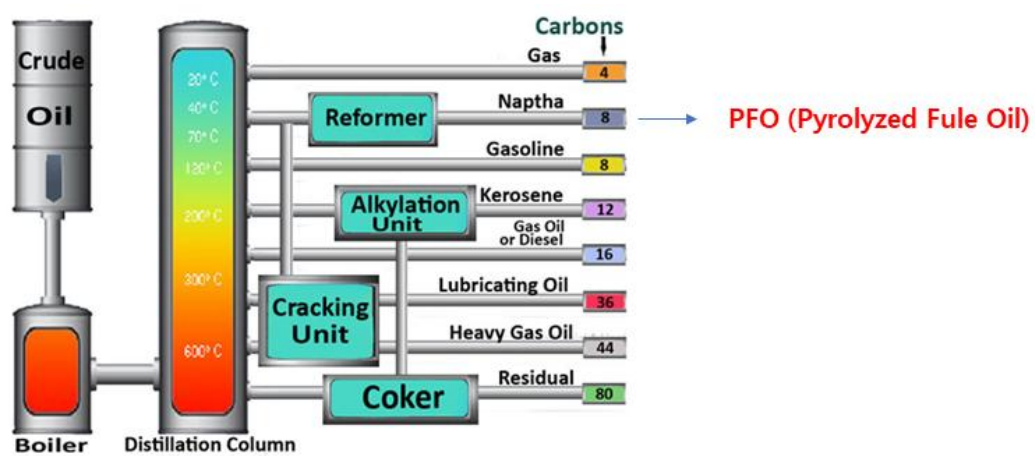


Figure 8. Pyrolyzed fuel oil synthesis process as raw material of petroleum pitch.

### 2.3. 바인더 (Binder)

리튬이차전지 음극소재로서 실리콘 소재에 대한 관심도가 높아짐에 따라 고분자 소재인 바인더의 역할이 중요해지고 있다. 바인더는 전지의 충·방전 과정에 의해 일어나는 전극 활물질과 도전재 사이의 결합 약화와 접촉 저항 증가를 기계적으로 안정화시키는데 매우 중요한 역할을 하며 전극 활물질이 집전체(current collector)와 잘 붙어 있도록 도와준다. 리튬이차전지용 전극 바인더의 중요한 특성은 결합성이며, 전극제조 시 건조과정의 고온에서 결합력이 유지되는 내열성과 전해질에 있어서 극성이 큰 카보네이트계 유기용매에 용해되지 않으며 반복되는 충·방전과정에서 활물질의 팽창과 수축에 대한 완충작용을 통해 결합력을 유지할 수 있어야 한다. 또한 음극에서는 리튬의 전위에 대한 내환원성이 요구되며, 양극물질인 금속산화물의 과충전으로 인한 활성산소에 대한 내산화성이 요구된다.

바인더용 고분자로는 PVDF계, 접착성이 우수한 SBR(styrene butadiene rubber)/CMC(carboxy methyl cellulose)계, 실리콘과 강한 상호작용과 활물질의 부피변화에도 안정적인 PAA(polyacrylic acid), 화학적 안정성과 내열성이 우수한 PTFE계, 폴리올리핀계, 폴리이미드, 폴리우레탄계, 폴리에스테르계 등이 있다. 폴리이미드, 폴리우레탄계 등의 축합반응으로 얻어지는 고분자는 접착성, 내열성이 우수하지만 고분자 내의 이미드 결합과 에스테르 결합이 위의 요구 조건과 적합하지 않아 사용되지 않으며, 열경화성 수지는 경화 시간이 길어 공정상 사용되지 않는다. 가장 일반적으로 사용되는 유계 바인더인 PVDF는 전극 활물질 입자 및 도전재에 대한 분산성과 결합력이 우수할 뿐만

아니라 유기용매에 대한 내산화성과 전기화학적 산화/환원 안정성이 우수한 반면 상온에서 10 wt% 이상의 용해도를 보이는 용매는 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)와 N,N-dimethyl acetamide(DMAc)로 제한되어 환경문제를 겪으며, 가격경쟁력 확보를 위해 수계바인더로 대체하려는 연구가 진행 중이다. 수계바인더인 CMC/SBR, PAA는 PVDF 대비 결합력이 우수하며, 용매로 물을 사용하기 때문에 친환경적이다. 수계바인더는 바인더 내의  $-COOH$ ,  $-NH_2$  그리고  $-OH$ 기가 활물질과의 강한 화학결합으로 인해 충·방전과정시 전지의 안정성 향상에 도움이 된다[24]. 실리콘 음극소재에 주로 사용되는 바인더들의 고분자 구성을 Fig. 9에 나타내었다.




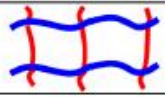
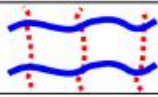
Polymer chemistry	Linear-type		Branched-type	Crosslinking	Self-healing
	Homopolymer	Copolymer			
					
	Identical unit	Two or more different monomer units	Formed by the replacement of a substituent	3D crosslinked structure based on chemical covalent bond	3D crosslinked structure based on hydrogen bond
<b>Binders</b>	PVDF, CMC, PVA, PAA, PAA-Na	SBR, alginate, P(AA-co-VA)	$\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CDp)	PAA-CMC, PVA-PAA, c-PAA	
<b>Function</b>	No/weak interaction between a binder and Si	Weak interaction between a binder and Si	Strong interaction between a binder and Si	Covalent bond between a binder and Si	Recovering binder-Si or binder-binder interaction

Figure 9. Polymer architectures for binders in Si-based anodes.

## 2.4. 전해액과 첨가제

### 2.4.1. 전해액 (Electrolyte)

전해액(electrolyte)은 리튬이차전지의 핵심요소 중 하나이며, 전지의 충·방전시 전지 내부의 리튬이온의 이동 매개체 역할을 한다. 일반적으로 구성성분은 리튬염(lithium salt)과 고순도의 유기 용매류로 구성되어 있으며, 유기용매의 순도는 전해액 분해와 관련되어 중요한 역할을 한다. 유기 용매 및 리튬염의 종류는 많지만 리튬이차전지에 적용될 수 있는 재료는 한정적이며 기본적으로 다음과 같은 특성을 충족시켜야 한다.

- (1) 이온전도도가 높아야 한다.
- (2) 내산화성 및 내환원성이 우수해야 한다.
- (3) 전극에 대한 열적, 화학적, 전기화학적 안정성이 높아야 한다.
- (4) 사용가능한 온도 범위가 넓어야 한다.
- (5) 안전성이 우수해야 한다.
- (6) 가격이 저렴해야 한다.

전해액은 수계 및 비수계 전해액으로 구분되어진다. 리튬이차전지용 전해질은 유기 용매로서 수계 전해액에 비해 유전율 상수(dielectric constant)가 상당히 낮지만 전기화학적 전위창이 물보다 넓어 고전지 전압화가 가능하므로 작동전압이 높은 리튬이차전지에 더 적합하다. 일반적으로 전해질이 높은 이

온전도 특성을 나타내기 위해서는 유전율 상수가 높고 점도가 낮은 유기 용매가 적합하지만 유전율 상수가 높을수록 극성이 높아 점도가 증가하는 경향을 보인다. 이에 따라 고 유전율의 용매와 저점도의 용매를 혼합한 유기 전해질을 사용하는 것이 일반적이다. Ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC)와 같은 환형 카보네이트(cyclic carbonate)는 높은 유전율을 갖는 반면 높은 점성을 보이며, dimethylcarbonate(DMC), diethylcarbonate(DEC)와 같은 선형 카보네이트(linear carbonate)는 유전율과 점도가 낮은 특성을 보이므로 고유전 특성을 보이는 환형 카보네이트와 저점도 특성을 보이는 선형 카보네이트의 혼합 용매를 사용하게 된다[25]. Table 2는 단독 유기 용매 또는 혼합 용매에  $\text{LiPF}_6$ 를 1 M 농도 용해시켜 제조한 액체 전해액의 상온에서의 이온전도도를 나타내었으며, 단독 유기 용매 보다 혼합 용매가 더 높은 이온전도도를 보임을 확인할 수 있다.



Table 2. Ionic conductance of various organic solvents dissolve.

Organic solvent	Ionic conductance (mS/cm at 25°C)
EC	7.2
PC	5.8
DMC	7.1
EMC	4.6
DEC	3.1
EC/DMC ( 50 / 50 vol% )	11.6
EC/EMC ( 50 / 50 vol% )	9.4
EC/DEC ( 50 / 50 vol% )	8.2
PC/DMC ( 50 / 50 vol% )	11.0
PC/EMC ( 50 / 50 vol% )	8.8
PC/DEC ( 50 / 50 vol% )	7.4

#### 2.4.2. 첨가제 (Additive)

음극에서는 충·방전시에 전해액의 분해에 의한 SEI층 형성이 이루어진다. SEI층은 리튬이온을 선택적으로 통과시키는 역할을 하며 부가적인 전해액의 반응을 억제하는 요소이다. 실리콘 음극소재의 경우 SEI층은 리튬이온이 삽입되는 충전과정 동안 큰 부피변화로 인해 안정화가 어렵다는 점이 있다. 이러한 SEI층을 안정적으로 형성하고 체적 변화에 견디기 위해 여러 가지 첨가제를 이용한 전지의 성능 향상이 연구되고 있다. 현재 음극에서의 전해액 분해반응에 의한 SEI층의 형성을 안정적으로 개선할 수 있는 첨가제로는 Vinylene carbonate(VC), Fluoro ethylene carbonate(FEC), Vinyl ethylene carbonate(VEC) 그리고 Lithium difluorooxalatoborate (LiBOB) 등이 대표적으로 전지에 적용된다. 대표적인 첨가제에 대한 구조를 Fig. 10에 나타내었다. 이러한 첨가제는 전기화학적 안정성 개선, 열적 안정성, 부가적인 SEI층 형성 억제 및 활물질의 균열 발생 억제 등 전지의 성능을 향상시키기 위해 연구되고 있다[26].

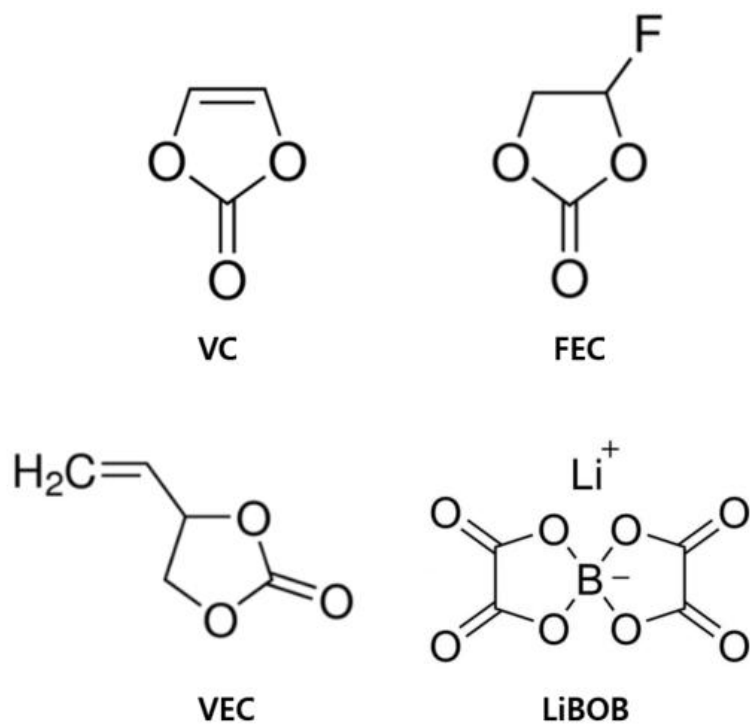


Figure 10. The molecular formula of electrolyte additives.

## 2.5. 양친매성 물질

양친매성 물질은 소수성 성질과 친수성 성질을 모두 가지며 서로 상반되는 성질의 물질을 결합시키는 매개체로 사용될 수 있다. 양친매성 물질로는 polyvinylpyrrolidone(PVP), octylphenyl 9.5 ethoxylate (Triton X-100), lignin, polyethyleneglycol (PEG), polyethyleneimine (PEI), sodium dodecyl sulfate (SDS) 등이 있으며, 이 물질들은 케톤 작용기 또는 하이드록시기를 가지고 있다. 특히 PVP 양친매성 물질의 경우 하이드록시기( $\text{OH}^-$ )를 포함하는 용매 하에 PVP 소재가 가지고 있는 케톤 작용기의 이중 결합이 이동하여 엔올 작용기로 변환되는 케토-엔올 상호변이성(Keto - enol tautomerism)이 일어난다. 이러한 상호 변이성은 친수성 물질이 결합 가능한 환경을 제공하게 된다[27].

### III. 실험

#### 3.1. Graphite/PVP 제조

Artificial graphite(19~23  $\mu\text{m}$ , MTIKR) 표면에 양친매성 물질인 polyvinylpyrrolidone(PVP, Mw:40,000 g/mol, Sigma Aldrich) 소재를 코팅하여 실리카가 결합될 수 있는 환경을 제공하였다. Graphite/PVP 소재 제조를 위해 증류수를 용매로 하여 3 g의 PVP 소재를 1시간 동안 상온에서 500 rpm으로 교반한 후, 5 g의 흑연을 첨가하여 3시간 동안 격렬하게 교반하였다. 혼합 용액을 필터를 통해 증류수를 이용하여 세 번의 수세과정을 거쳐 80  $^{\circ}\text{C}$  오븐에서 24시간 건조하여 Graphite/PVP를 제조하였다.

#### 3.2. Graphite/SiO<sub>2</sub> 제조

표면 개질된 graphite에 반구형의 실리카를 성장시키기 위하여 스토퍼 방법을 이용하였다. 제조된 Graphite/PVP는 에탄올 용매 하에 1시간 동안 60  $^{\circ}\text{C}$  조건에서 교반하여 케토-엔올 상호변이성을 통해 PVP 층의 케톤 작용기를 에놀 작용기로 활성화하였다. 증류수와  $\text{NH}_3$ (28~30%, SAMCHUN chemical)를 촉매제로 첨가하여 30분 동안 교반한 후 실리카 전구체인 tetraethyl orthosilicate(TEOS, 98%, Sigma Aldrich)를 첨가하여 48시간 동안 교반하였다. 교반된 용매는 24시간 동안 80  $^{\circ}\text{C}$  오븐에서 건조하여 Graphite/SiO<sub>2</sub> 복합소재를 제조

하였다. 제조된 Graphite/SiO<sub>2</sub> 복합소재의 반구형 실리카 성장과정에 대한 모식도를 Fig. 11에 나타내고 있다.

### 3.3. Graphite/SiO<sub>2</sub>/Pitch 복합소재 제조

탄소전구체는 석유계 잔사유를 420 °C에서 3시간 개질하여 얻어진 석유계 피치를 사용하였으며, 용매는 Tetrahydrofuran(THF) 사용하여 음극소재를 제조하였다. 석유계 피치는 THF 용매 100 ml/g 기준으로 첨가하여 30분간 초음파 분산 처리 후 Graphite/SiO<sub>2</sub>를 혼합하여 초음파 분산 처리하여 24시간 동안 70 °C에서 교반하여 충분히 분산하였다. 혼합된 용액은 용매를 증발시키기 위해 80 °C 오븐 건조하였으며, 얻어진 고체를 아르곤 분위기 하에 800 °C에서 2시간 동안 소성하여 Graphite/SiO<sub>2</sub>/Pitch 복합소재를 합성하였다. 준비된 Graphite/SiO<sub>2</sub> 복합소재는 Graphite : SiO<sub>2</sub> : Pitch를 1 : 4 : 6, 1 : 4 : 7, 1 : 4 : 8로 중량비에 따라 피치 코팅 비율을 변화시켜 제조하였다.

### 3.4. Graphite/Silicon/Pitch 음극 복합소재 제조

복합소재의 실리카를 실리콘으로 환원시키는 공정은 마그네슘 열 환원법을 이용하여 진행하였다. Graphite/SiO<sub>2</sub>/Pitch 복합소재와 마그네슘(≥99%, Sigma Aldrich)을 1:2의 몰 비율로 혼합하여 아르곤 분위기 하에 650 °C, 6시간 동안 소성 하였다. 얻어진 고체는 5 M의 HCl을 이용하여 4시간 동안 교반 후 필터를 통해 반복적으로 수세하여 pH 7을 맞춘 후 80 °C 오븐에서 24시간 건

조하여 Graphite/Silicon/Pitch 음극 복합소재를 제조하였다. Graphite/Silicon/Pitch 음극 복합소재의 제조 모식도와 공정을 Fig. 12와 Fig. 13에서 보여주고 있다.

### 3.5. 리튬 이차전지 전극 및 셀 제조

이차전지 음극활물질의 전극 제조는 활물질로 Graphite/Silicon/Pitch 음극 복합소재, 도전재로는 Super-P(Sigma Aldrich)를 사용하였고 바인더로 PVDF(Polyvinylidene fluoride, POSCO ESM)를 첨가하여 80 : 10 : 10의 중량 비로 슬러리를 제조한 후 175  $\mu\text{m}$  두께로 구리 호일에 코팅하였다. 코팅된 전극은 120 $^{\circ}\text{C}$  진공 오븐에서 2시간 건조한 후 Roll press를 사용하여 압착하였다. 제조된 전극의 전기 화학적 특성을 분석하기 위해 아르곤 가스가 충전된 글로브 박스 내부에서 Li metal을 상대전극으로 하여 코인 타입의 half cell을 제조하였다. 전해액은 1M  $\text{LiPF}_6$  EC(Ethylene carbonate) : DMC(Dimethyl carbonate) : EMC(Ethylmethyl carbonate) = 1 : 1 : 1 을 사용하였다. 추가적으로 바인더 및 전해액 첨가제에 따른 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 Graphite/Silicon/Pitch 음극 복합소재를 활물질로 하여 수계 바인더인 CMC (Carboxymethyl Cellulose)와 PAA(Poly(acrylic acid))를 사용하여 전극을 제조하였다. 전해액으로는  $\text{LiPF}_6$  EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 이외에  $\text{LiPF}_6$  EC : DMC = 1 : 1,  $\text{LiPF}_6$  EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 + VC(Vinylene Carbonate) 5 wt%와  $\text{LiPF}_6$  EC : DMC = 1 : 1 + VC 5 wt%를 사용하여 전지를 제조하였다. 전극 제조와 전지 조립 방법은 Fig. 14에 나타내었다.

### 3.6. 활물질의 물성 특성 분석

#### 3.6.1. FE-SEM

합성된 입자의 흑연 표면의 실리카 코팅 상태와 입도를 관찰하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope, S-2500C, Hitachi) 분석을 실시하였다. SEM은 일부의 표면만 보는 것이기 때문에 물질 전체가 일부의 표면형태라고 판단할 수는 없다. 분석 범위는 시료 전체로 하였으며, 제조된 시료의 표면 형태와 이차전지 음극소재로서 중요한 특성을 가지는 입경을 확인하였다.

#### 3.6.2. XRD

결정구조의 분석을 위해 XRD(X-ray diffraction, Bruker-D-5005) 분석을 실시하였다. Scan range는  $2\theta=10\sim80^\circ$ , step은  $0.02^\circ$ , step time은 2초의 조건으로 하였으며 가속 전압은 40kV, 전류는 100mA로 진행하였다. XRD 결과 분석을 통하여 합성물의 결정화도 및 실리콘의 합성 여부를 확인하였다.

#### 3.6.2. TGA

합성 물질의 열분해에 따른 탄소 함량을 확인하기 위하여 TGA(SDT-2960, TA-Instruments)를 측정하였다. Air 분위기하에서 승온 속도  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $5\sim1000^\circ\text{C}$ 까지 측정하였고 결과를 통해 합성 물질의 함량 및 소성 온도를 확인하였다.



### 3.7. 리튬이차전지 전기화학적 특성 분석

#### 3.7.1. 충·방전 및 사이클 특성 분석(Charge-discharge test)

제작된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 WBCS 3000 Battery Cycler(Won A Tech)를 이용하여 충·방전 시험을 진행하였다. 셀 조립 후 최소 24시간의 전해액 함침 시간을 주어 전기화학적 평형에 이르게 한 다음, 정전류법을 이용해 충·방전 테스트를 진행하였다. 이 때, 정전류법은 실제 전지를 구성하였을 때, 전지 활물질의 성능을 가장 정확하게 평가할 수 있는 방법으로 리튬이차전지의 경우에서 사용되는 재료의 반응 특성에 따른 결과를 나타낼 수 있다. 충·방전 테스트의 cut-off voltage는 0.01V~1.5V로 하였으며 실리콘의 이론용량인 4,200 mAh/g을 기준으로 C-rate를 설정하여 시험을 실시하였다.

### 3.7.2. 율속 시험 특성 분석(Rate performance test)

제작된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 WBCS 3000 Battery Cycler(Won A Tech)를 이용하여 율속 시험을 진행하였다. 율속 특성을 평가하기 위하여 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1C, 2 C, 0.1 C의 다양한 C-rate에서 각각 5 사이클씩 테스트를 진행하였다.

### 3.7.3. 순환전압전류 시험 특성 분석(Cyclic voltammetry test)

순환 전압 전류 테스트 전기화학 실험을 위해 구동전압을 0~2.5 V로 하고 0.1 mV/sec의 scan rate를 가하여 5 사이클 동안 전류변화를 측정하였다. 순환전압전류 시험을 통해 전극과 전해액의 계면에 주기적인 전압을 가하여 이때 발생하는 전류 변화를 관찰하여 전지 내에서 발생하는 반응을 예측하였다.

### 3.7.4. 임피던스 시험 특성 분석(Impedance test)

임피던스 시험은 ZIVE LAB MP2(Won A Tech)를 사용하였으며, 100 KHz~0.01 Hz의 범위에서 실시하였다.  $R_s$ 는 리튬이온의 전해질에서의 전달 저항이며,  $R_{ct}$ 는 전극과 전해질의 계면에서 생기는 저항을 나타낸다. 임피던스 시험을 통해서 전극의 계면저항 및 전해질의 저항을 관찰하였다.

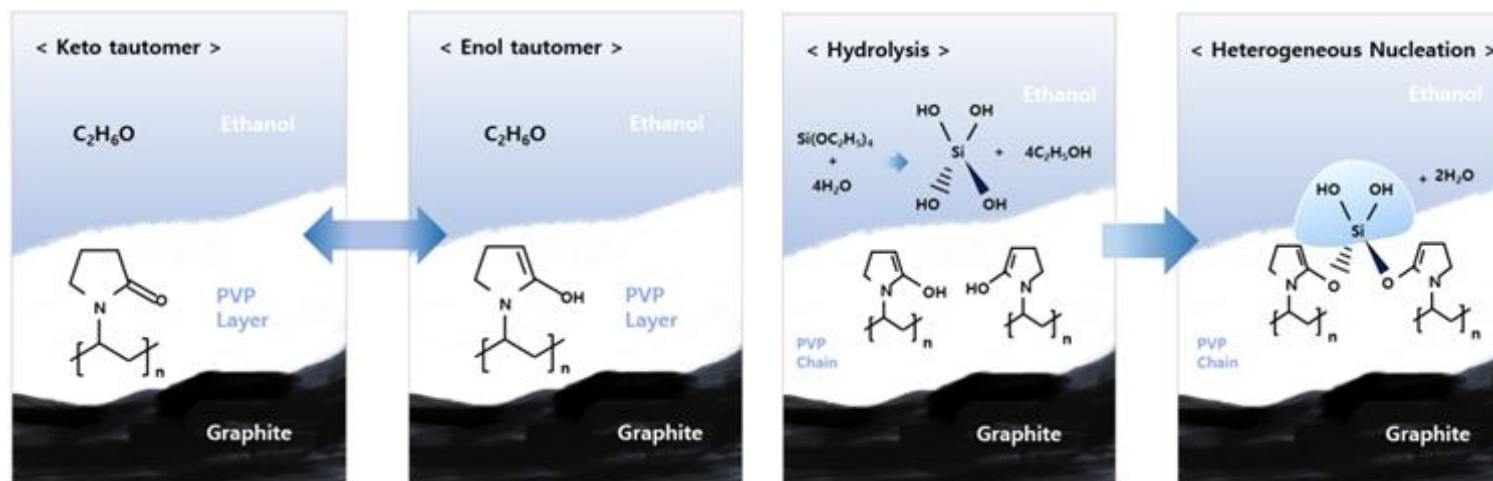


Figure 11. Mechanism of PVP-silica coating of Graphite/Silicon/Pitch composites.

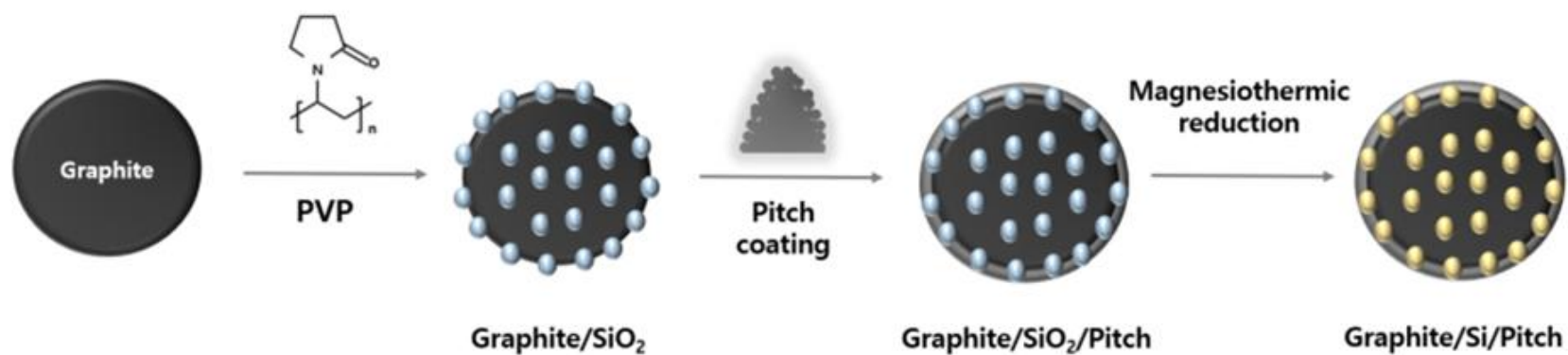


Figure 12. Schematic diagram of the preparation process of Graphite/Silicon/Pitch composites.

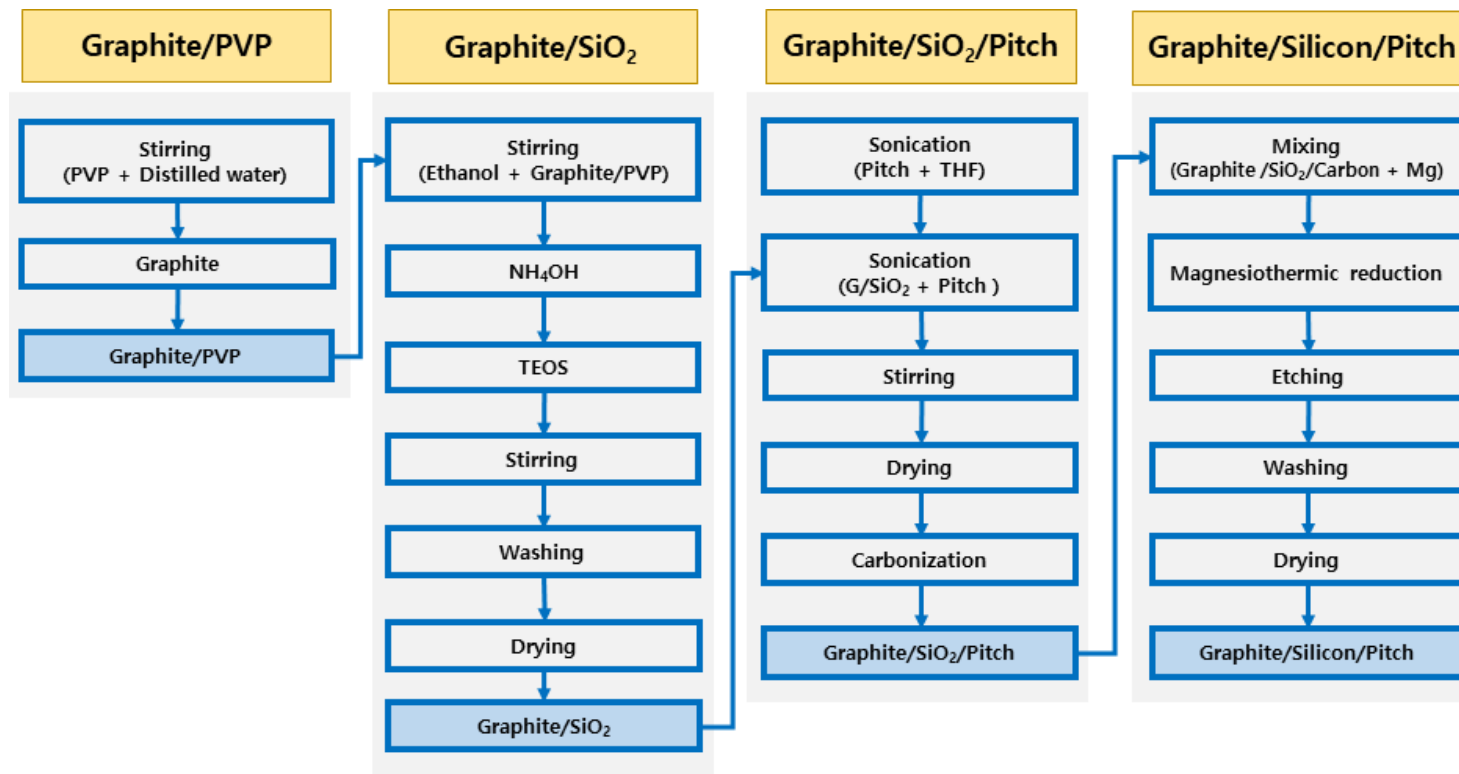


Figure 13. Manufacturing procedure of Graphite/Silicon/Pitch composites.

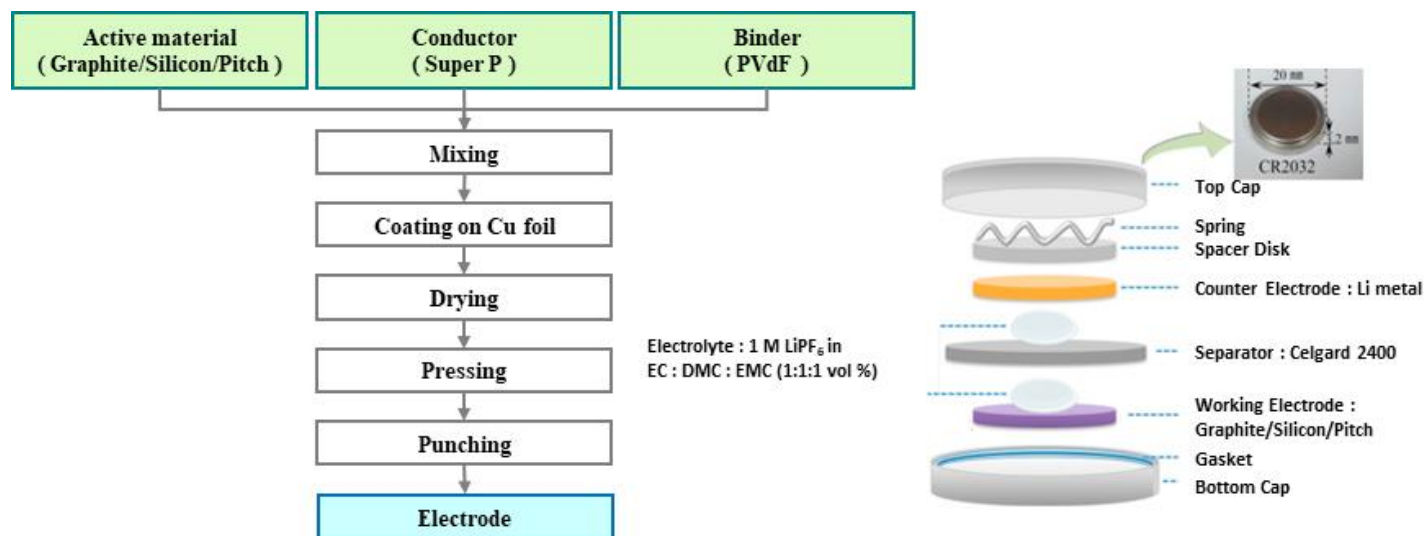


Figure 14. Manufacturing procedure of electrode and coin cell.

## IV. 결과 및 고찰

### 4.1. Graphite/Silicon/Pitch 복합소재의 물성 분석

#### 4.1.1. FE-SEM 특성 분석

양친성 물질인 PVP소재로 코팅된 흑연의 표면에 성장된 반구형의 실리카 입자를 탄소전구체인 석유계 피치로 코팅하여 마그네슘 열 환원과정을 통해 실리콘으로 환원 시켰으며, 피치 코팅 비율을 변수로 Graphite/Silicon/Pitch 복합소재를 제조하였다. Graphite/PVP 표면에 성장된 실리카의 형태와 표면특성을 확인하기 위하여 SEM 분석 이미지를 Fig. 15에 나타내었다. Fig. 15의 (c)와 (d)에서 양친매성 물질이 코팅된 흑연의 표면에 반구형의 실리카가 균일하게 성장되었음을 확인하였다. 이는 Fig. 11에 제시된 모식도와 Choi등[27]의 연구에서와 같이 흑연 표면에 코팅된 PVP 층의 하이드록시기(-OH) 작용기와 실리콘 전구체인 TEOS의 가수분해 반응으로 형성되는 -OH 작용기간의 반응으로 흑연 표면에 실리카 입자의 불균일한 핵이 형성되어 반구형의 형태로 성장된 것으로 생각된다.

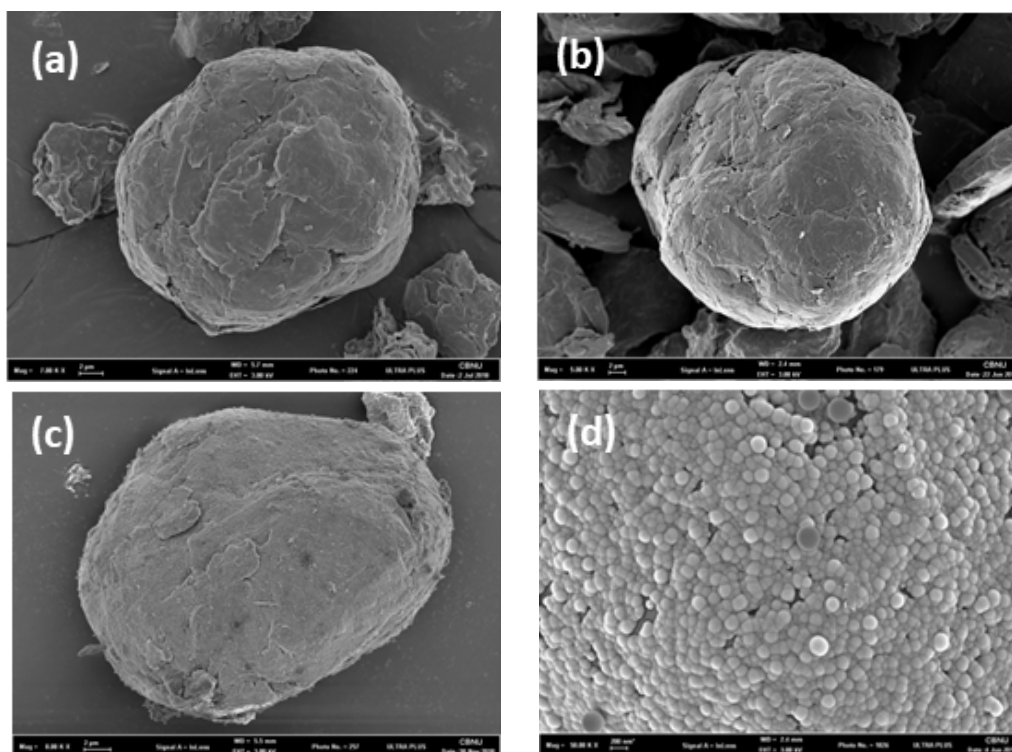


Figure 15. SEM images of Graphite/Silicon/Pitch composites

(a) Graphite, (b) Graphite/PVP, (c), (d) Graphite/SiO<sub>2</sub>.



#### 4.1.2. XRD 분석 특성

Graphite : SiO<sub>2</sub> : Pitch가 1 : 4 : 6, 1 : 4 : 7, 1 : 4 : 8의 피치코팅 조성으로 제조된 Graphite/Silicon/Pitch 음극소재의 흑연과 실리콘의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 하여 Fig. 16에 도시하였다. 음극소재의 흑연소재는 26.4°, 42.8°, 44.4°, 54.4°에서 2 $\theta$ 의 주요 피크가 관찰되었으며, 이는 (002), (100), (101), (004)의 결정구조를 가진다. 또한 2 $\theta$ 가 28.3°, 47.2°, 56°일 때 실리콘의 주요 피크를 나타내며, (111), (220), (311)의 결정구조로 실리카가 실리콘으로 환원되었음을 확인하였다. 이는 JCPDS Card NO. 와 일치하는 Graphite와 Silicon 값을 보였다[28]. 피치 코팅 함량이 증가할수록 실리콘 피크와 흑연 피크가 감소하는 경향을 보였다.

#### 4.1.3. TGA 분석 특성

실리콘의 함량을 조사하기 위해 피치 코팅의 조성에 따른 음극소재를 TGA 분석을 하여 Fig. 17에 나타내었다. TGA 분석은 5 °C/min의 승온 속도로 25~1000 °C의 온도 구간에서 공기 분위기하에 측정되었다. 흑연과 피치계 탄소의 열분해 과정에 의해 450~600 °C 구간에서 급격한 무게 손실이 나타나며, 실리콘과 산소의 산화반응에 의해 800 °C 이후 무게가 증가되는 것이 관찰되었다. Graphite/Silicon/Pitch 복합소재를 Graphite : SiO<sub>2</sub> : Pitch가 1 : 4 : 6, 1 : 4 : 7, 1 : 4 : 8의 피치코팅 조성일 때 탄소 함량은 47.9, 52.5, 56.6 wt%로 피치코팅 조성이 증가할수록 탄소 함량이 증가됨을 확인하였다.

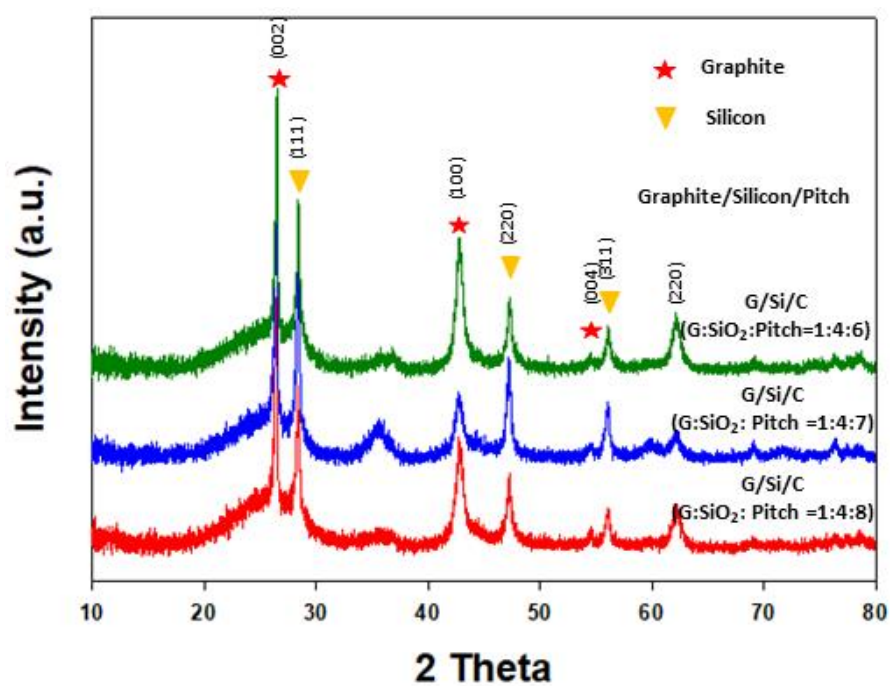


Figure 16. XRD patterns of Graphite/Silicon/Pitch composites.

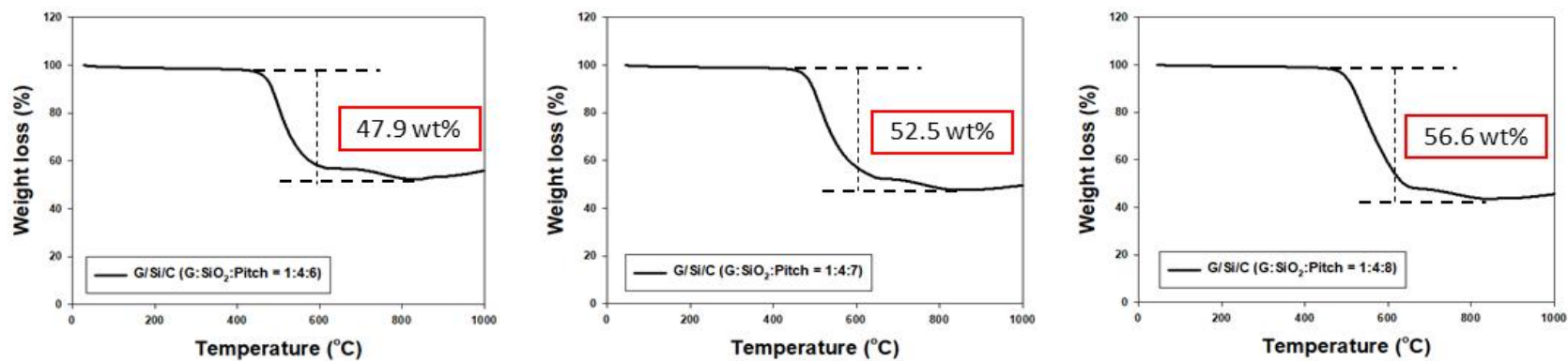


Figure 17. TGA curve of Graphite/Silicon/Pitch composites.

## 4.2. Graphite/Silicon/Pitch 복합소재의 전기화학적 특성

### 4.2.1. 충·방전 및 사이클 특성 분석(Charge-discharge test)

Graphite/Silicon/Pitch 음극 복합소재의 흑연과 실리카 함량을 고정 시킨 후 피치 코팅 비율을 변수로 제조된 음극소재의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 사이클 충·방전 테스트를 진행하였다. Graphite : SiO<sub>2</sub> : Pitch가 1 : 4 : 6, 1 : 4 : 7, 1 : 4 : 8의 피치코팅 조성으로 제조된 Graphite/Silicon/Pitch 음극소재의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 0.1 C에서의 사이클 충·방전 테스트 특성을 Fig. 18과 Table 3에 제시하였다. 피치 코팅비율이 1 : 4 : 6, 1 : 4 : 7, 1 : 4 : 8 일 때 음극소재의 초기 용량은 650, 567, 441 mAh/g을 나타내었으며, 초기 충·방전 가역용량은 71, 73, 74%을 보였다. 복합 음극소재의 사이클 안정성은 30사이클에서 각각 88, 90, 97%의 효율을 보였다. 피치 코팅 비율에 따른 Graphite/Silicon/Pitch 음극소재 실험 결과 피치 코팅비율이 1 : 4 : 8인 경우 초기 효율이 74% 이상을 보였으며, 사이클 안정성이 97% 이상을 보임을 확인하였다. Luo등[29]의 연구에 따르면 흑연과 피치소재를 포함하는 실리콘/탄소 복합소재에서 실리콘과 피치의 함량에 따른 실험 결과 피치의 함량이 실리콘 함량의 2배 일 때 가장 높은 초기 효율을 보였으며, 이 결과는 본 연구에서의 경향성과 유사함을 보인다.

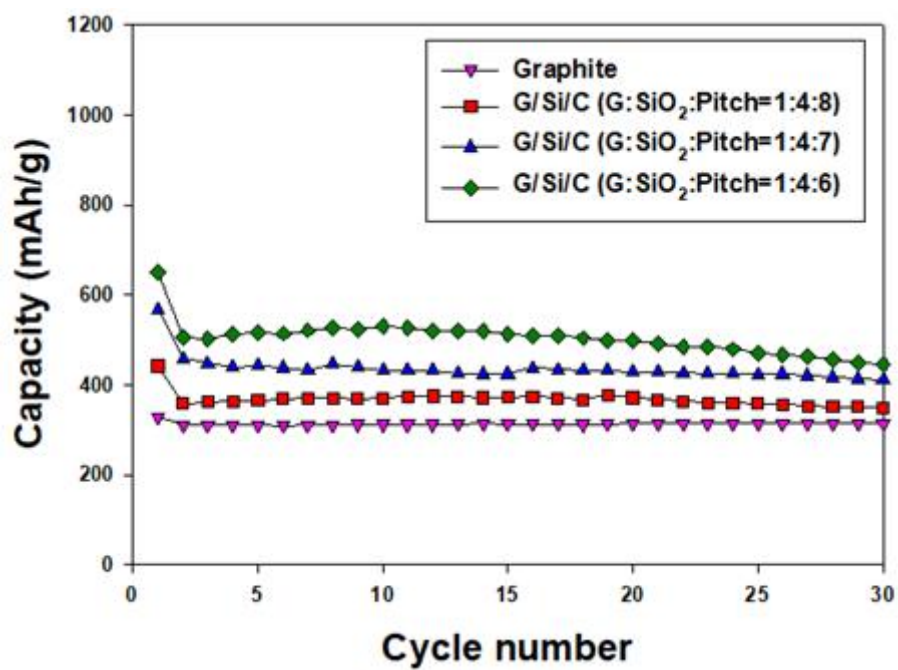


Figure 18. Cycle performances of Graphite/Silicon/Pitch composites.

Table 3. Specific capacity of Graphite/Silicon/Pitch composites.

	1st cycle capacity (mAh/g)	2nd cycle capacity (mAh/g)	30th cycle capacity (mAh/g)	Initial reversible capacity retention(%)	2 <sup>nd</sup> to 30 <sup>th</sup> cycle capacity retention(%)
Graphite	328	311	314	73	100
G/Si/C (G : SiO <sub>2</sub> : Pitch = 1 : 4 : 6 )	650	506	445	71	88
G/Si/C (G : SiO <sub>2</sub> : Pitch = 1 : 4 : 7 )	567	457	411	73	90
G/Si/C (G : SiO <sub>2</sub> : Pitch = 1 : 4 : 8 )	441	358	348	74	97

#### 4.2.2. 율속 시험 특성 분석 (Rate performance test)

음극 복합소재의 다양한 C-rate에서의 용량 특성을 나타내기 위하여 Fig. 19에 율속 테스트를 도시하였다. 율속 테스트는 Graphite/Silicon/Pitch 복합소재 중 사이클 안정성이 가장 높았던 Graphite : SiO<sub>2</sub> : Pitch = 1 : 4 : 8인 음극소재에 대해 진행하였다. 율속 테스트는 C-rate를 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 0.1 C로 변경시키며 실험하였다. 0.1 C에서 484 mAh/g, 0.2 C에서 462 mAh/g, 0.5 C에서 438 mAh/g, 1 C에서 411 mAh/g, 2 C에서 370 mAh/g의 용량을 보였으며, 다시 0.1 C에서 401 mAh/g의 용량을 나타내었다. 0.2 C에서 76%의 용량유지율을 보였으며, 0.1 C/0.1 C 일 때 83%의 우수한 용량 회복을 보였다.

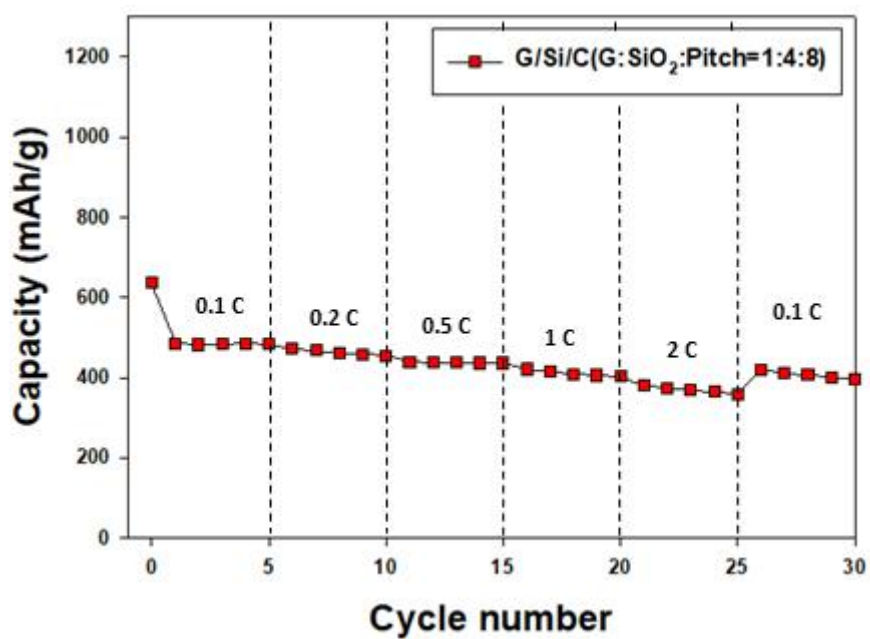


Figure 19. Rate performances of Graphite/Silicon/Pitch (G : SiO<sub>2</sub> : Pitch = 1 : 4 : 8) composites.



#### 4.2.3. 순환전압전류 시험 특성 분석 (Cyclic voltammetry test)

Graphite/Silicon/Pitch 음극소재의 전극 표면 반응을 알아보기 위한 순환 전압 전류 테스트를 Fig. 20에 제시하였다. 순환 전압 전류 테스트는 0.1 mV/s scan rate로 0~2.5 V 구간에서 5 사이클의 실험을 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 Graphite/Silicon/Pitch 복합체에서 리튬이온의 삽입과 추출의 가역성이 개선됨을 보여준다. 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[30].

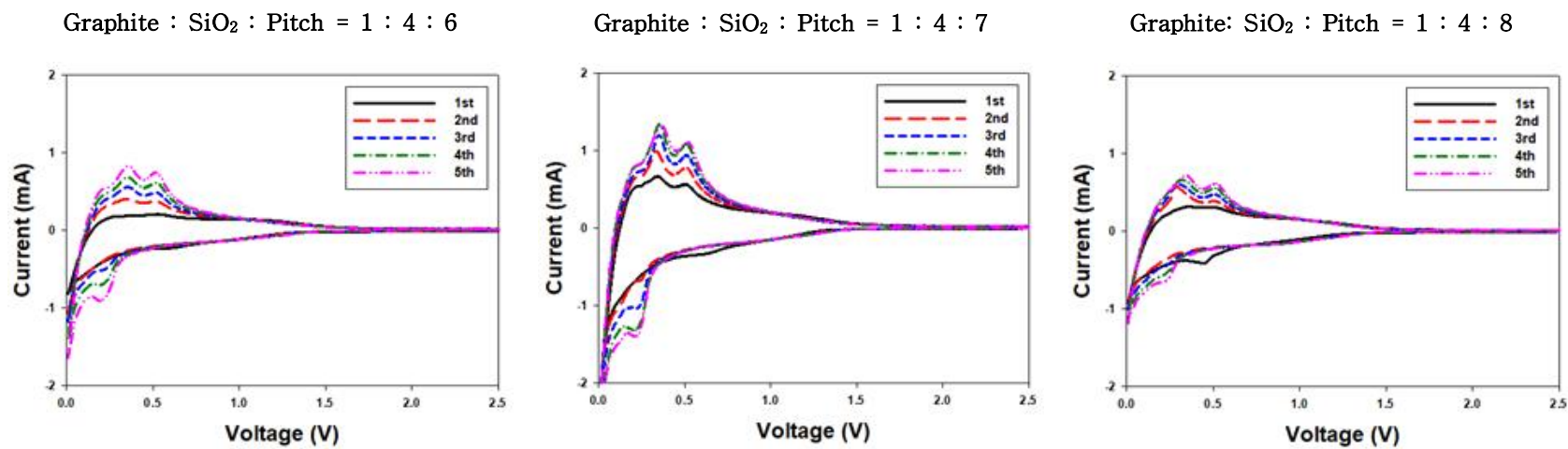


Figure 20. Cyclic voltammograms of Graphite/Silicon/Pitch composites.

#### 4.2.4. 임피던스 시험 특성 분석(Impedance test)

Graphite/Silicon/Pitch 음극소재의 저항 특성은 100 KHz~0.01 Hz의 범위에  
서 측정되어 Fig. 21에 나타내었다. 고주파 영역의 반원 모양과 저주파 영역의  
직선영역이 관찰되어지며, 반원 모양의 고주파 영역은 전하 이동 저항을 나타  
낸다. 피치 코팅비율이 1 : 4 : 6, 1 : 4 : 7, 1 : 4 : 8 일 때 반원 모양의 저항  
은 각각 294 ohm, 88 ohm, 193 ohm을 보였다. 일정 함량 이하의 실리카가 첨  
가될 때 흑연 구조와 피치코팅이 전극구조의 안정성과 복합재의 전도성을 향  
상시킬 수 있으며, Graphite : SiO<sub>2</sub> : Pitch = 1 : 4 : 6 비율의 Graphite/  
Silicon/Pitch 복합소재의 경우 전극의 안정성이 떨어져 높은 저항 특성을 보  
이는 것으로 생각된다[31].

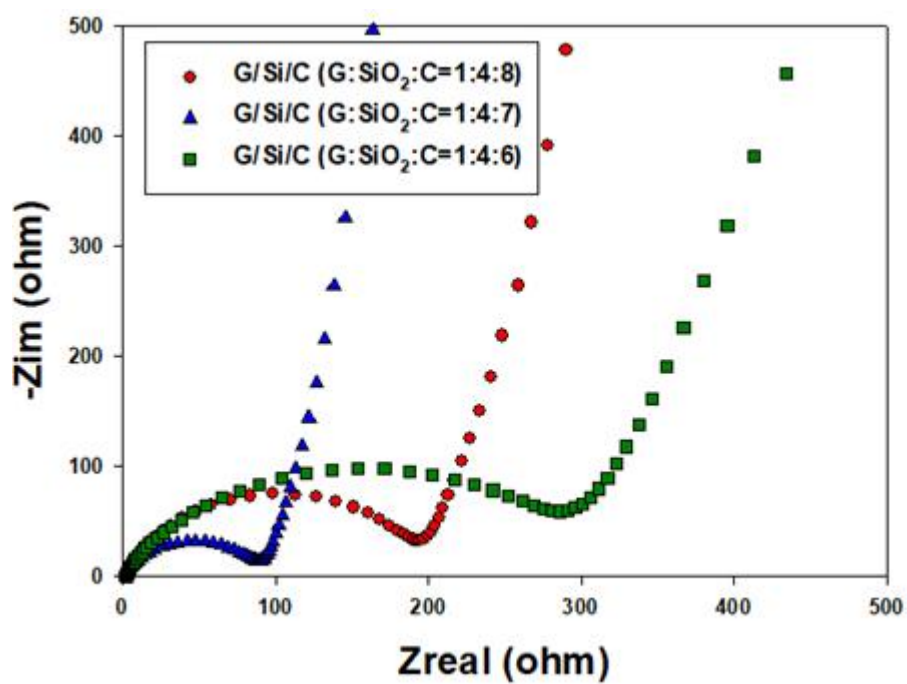


Figure 21. Impedance of Graphite/Silicon/Pitch composites.

### 4.3. 바인더 및 첨가제에 따른 G/Si/C 소재의 전기화학적 특성

#### 4.3.1. 충·방전 및 사이클 특성 분석(Charge-discharge test)

Graphite/Silicon/Pitch가 Graphite : SiO<sub>2</sub> : Pitch = 1 : 4 : 8으로 제조된 음극 복합소재의 PVDF, CMC, PAA 바인더에 따른 전기화학적 성능을 평가하기 위해 0.1 C에서의 사이클 충·방전 테스트를 진행하여 Fig. 22와 Table 4에 제시하였다. 유계 바인더 PVDF와 수계 바인더 CMC, PAA에 대한 음극소재의 초기 용량은 441, 710, 719 mAh/g을 나타내었으며, 초기 충·방전 가역용량은 74, 81, 78%을 나타내었다. 복합 음극소재의 사이클 안정성은 30사이클에서 각각 97, 95, 99%의 효율을 보였다. 바인더의 종류에 따른 Graphite/Silicon/Pitch 음극소재 실험 결과 PAA 바인더를 사용할 경우 사이클 안정성이 가장 높으며, 이는 PAA 수계 바인더의 선형 고분자 사슬이 수소 결합과 카르복시 작용기(-COOH)가 망상 중합체를 형성하며 부분적으로 가교결합 되어 Graphite/Silicon/Pitch 복합소재 전극의 부피팽창을 완화시켜 높은 안정성을 보이는 것이라 생각된다[24].

Graphite/Silicon/Pitch가 Graphite : SiO<sub>2</sub> : Pitch = 1 : 4 : 8으로 제조된 음극 복합소재를 PAA 바인더로 전극을 제조하여 전해액에 따른 전기화학적 성능을 평가하기 위해 0.1 C에서의 사이클 충·방전 테스트를 진행하여 Fig. 23과 Table 5에 제시하였다. 1.0 M LiPF<sub>6</sub>의 전해질에 대해 EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 vol%, EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 vol% + VC 5 wt%, EC : DMC = 1 : 1 vol%와 EC : DMC = 1 : 1 vol% + VC 5 wt% 전해액의 초기 용량

은 719, 757, 586, 598 mAh/g을 나타내었으며, 초기 충·방전 가역용량은 78, 77, 70, 68%를 나타내었다. 복합 음극소재의 사이클 안정성은 30사이클에서 각각 99, 88, 82, 96%의 효율을 보였으며, 쿨롱효율은 각각 97, 98, 97, 98%를 나타내었다. 전해액의 종류에 따른 Graphite/Silicon/Pitch 음극소재 실험 결과 EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 vol% 전해액을 사용할 경우 용량과 안전성이 가장 높으며, 첨가제인 VC를 이용한 전해액은 VC의 분해반응이 용매보다 빠르기 때문에 부반응이 억제되어 저항이 낮고 안정적인 SEI 층을 형성하므로 EC : DMC = 1 : 1 vol% 전해액보다 높은 사이클 안정성을 보이는 것으로 생각된다[26].

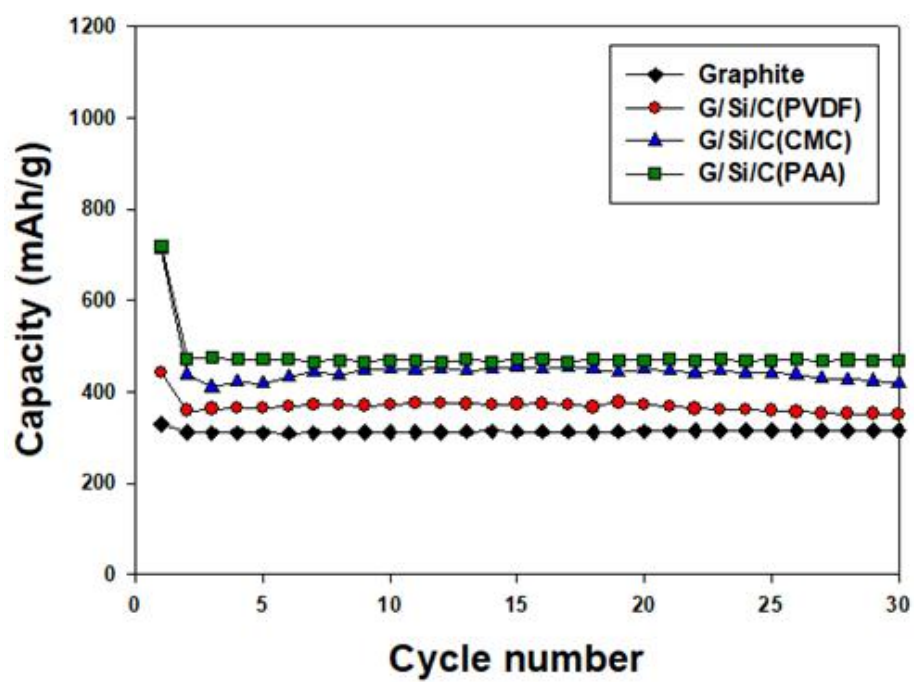


Figure 22. Cycle performances of Graphite/Silicon/Pitch composites according to binders.

Table 4. Specific capacity of Graphite/Silicon/Pitch composites according to binders.

<b>G/Si/C (G : SiO<sub>2</sub> : Pitch = 1 : 4 : 8)</b>	<b>1st cycle capacity (mAh/g)</b>	<b>2nd cycle capacity (mAh/g)</b>	<b>30th cycle capacity (mAh/g)</b>	<b>Initial reversible capacity retention(%)</b>	<b>2<sup>nd</sup> to 30<sup>th</sup> cycle capacity retention(%)</b>
<b>Graphite</b>	<b>328</b>	<b>311</b>	<b>314</b>	<b>73</b>	<b>100</b>
<b>G/Si/C (PVDF)</b>	<b>441</b>	<b>358</b>	<b>348</b>	<b>74</b>	<b>97</b>
<b>G/Si/C (CMC)</b>	<b>710</b>	<b>437</b>	<b>415</b>	<b>81</b>	<b>95</b>
<b>G/Si/C (PAA)</b>	<b>719</b>	<b>473</b>	<b>468</b>	<b>78</b>	<b>99</b>



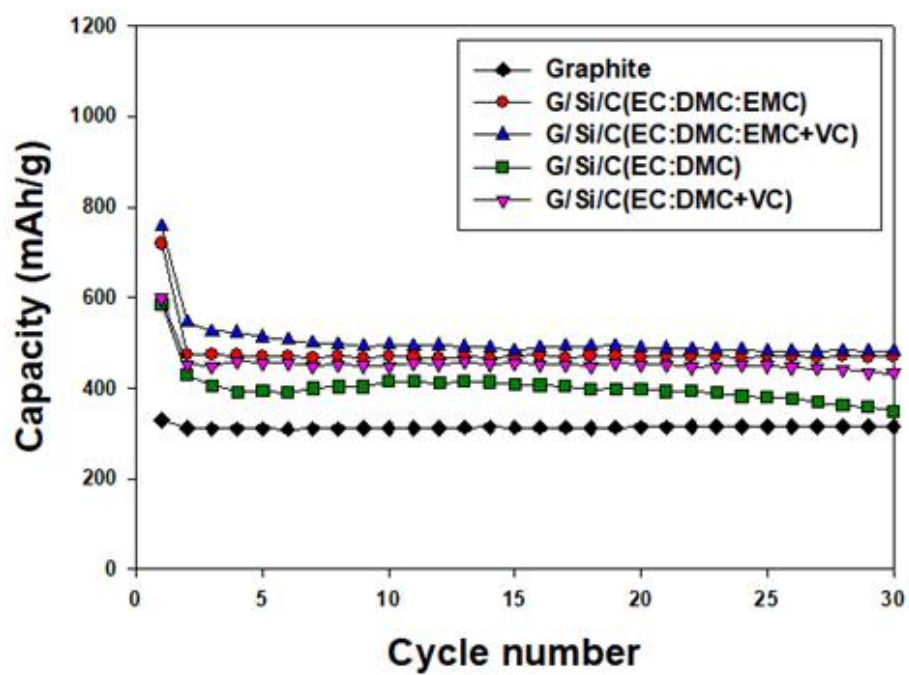


Figure 23. Cycle performances of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives.

Table 5. Specific capacity of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives.

<b>G/Si/C (PAA binder) (G : SiO<sub>2</sub> : Pitch = 1 : 4 : 8)</b>	<b>1st cycle capacity (mAh/g)</b>	<b>2nd cycle capacity (mAh/g)</b>	<b>30th cycle capacity (mAh/g)</b>	<b>Initial reversible capacity retention(%)</b>	<b>2<sup>nd</sup> to 30<sup>th</sup> cycle capacity retention(%)</b>
<b>Graphite</b>	<b>328</b>	<b>311</b>	<b>314</b>	<b>73</b>	<b>100</b>
<b>G/Si/C (EC:DMC:EMC)</b>	<b>719</b>	<b>473</b>	<b>468</b>	<b>78</b>	<b>99</b>
<b>G/Si/C (EC:DMC:EMC + VC)</b>	<b>757</b>	<b>544</b>	<b>481</b>	<b>77</b>	<b>88</b>
<b>G/Si/C (EC:DMC)</b>	<b>586</b>	<b>428</b>	<b>349</b>	<b>70</b>	<b>82</b>
<b>G/Si/C (EC:DMC + VC)</b>	<b>598</b>	<b>452</b>	<b>432</b>	<b>68</b>	<b>96</b>

#### 4.3.2. 율속 시험 특성 분석 (Rate performance test)

Graphite/Silicon/Pitch 음극 복합소재의 다양한 C-rate에서의 용량 특성을 나타내기 위하여 Fig. 24에 율속 테스트를 도시하였다. 율속 테스트는 Graphite/Silicon/Pitch 복합소재 중 용량과 사이클 안정성에서 우수한 특성을 보인 조성비가 1 : 4 : 8일 때 PAA 바인더와 EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 vol% 전해액을 사용한 음극소재에 대해 실험하였다. 율속 테스트는 CC/CV 조건으로 C-rate를 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 0.1 C로 변경시키며 실험하였다. 0.1 C에서 603 mAh/g, 0.2 C에서 581 mAh/g, 0.5 C에서 558 mAh/g, 1 C에서 508 mAh/g, 2 C에서 417 mAh/g의 용량을 보였으며, 다시 0.1 C에서 503 mAh/g의 용량을 나타내었다. 또한 0.1 C/0.1 C 일 때 83%의 안정적인 용량 회복을 보였다.

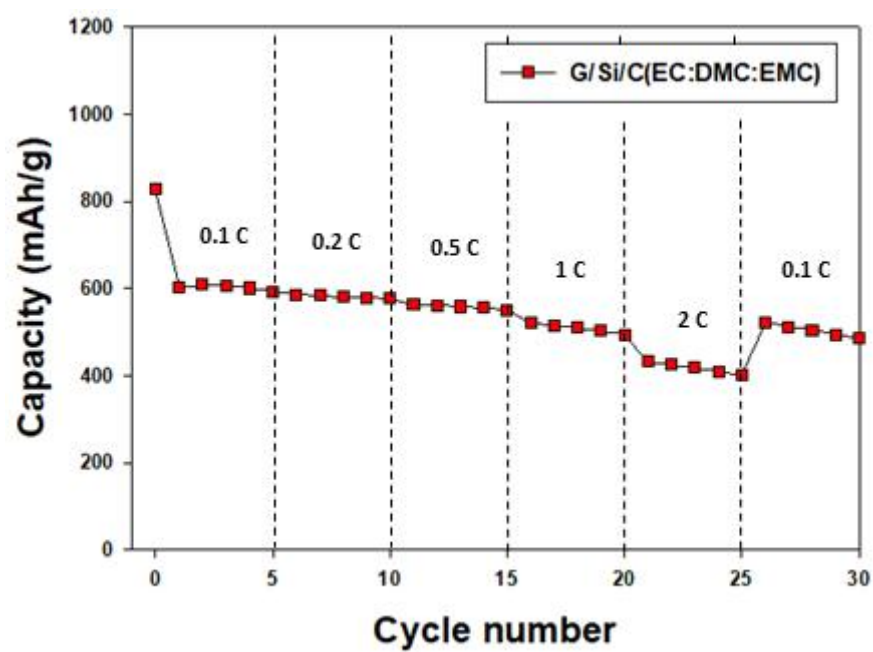


Figure 24. Rate performances of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives.

#### 4.3.3. 순환전압전류 시험 특성 분석 (Cyclic voltammetry test)

Graphite/Silicon/Pitch 음극소재의 전해액과 첨가제에 따른 전극 표면 반응을 알아보기 위한 순환 전압 전류 테스트를 Fig. 25에 제시하였다. 순환 전압 전류 테스트는 0.1 mV/s scan rate로 0~2.5 V 구간에서 5 사이클의 실험을 진행하였다. 초기 사이클에서 나타난 0.5~0.8 V 구간의 넓은 피크는 전해액 분해 반응에 의한 전극 표면의 SEI 층의 형성에 대한 피크로 VC 첨가제가 함유된 전해액의 경우 작은 피크를 보임을 확인하였다. 또한 리튬의 삽입으로 인한 0.1~0.3 V 구간의 실리콘의 합금화 피크와 리튬이온 탈리에 의한 0.1~0.6 V 구간의 실리콘의 탈합금화 피크간의 간격을 통해 VC가 첨가 되었을 경우 안정성이 높음을 확인할 수 있다[26].

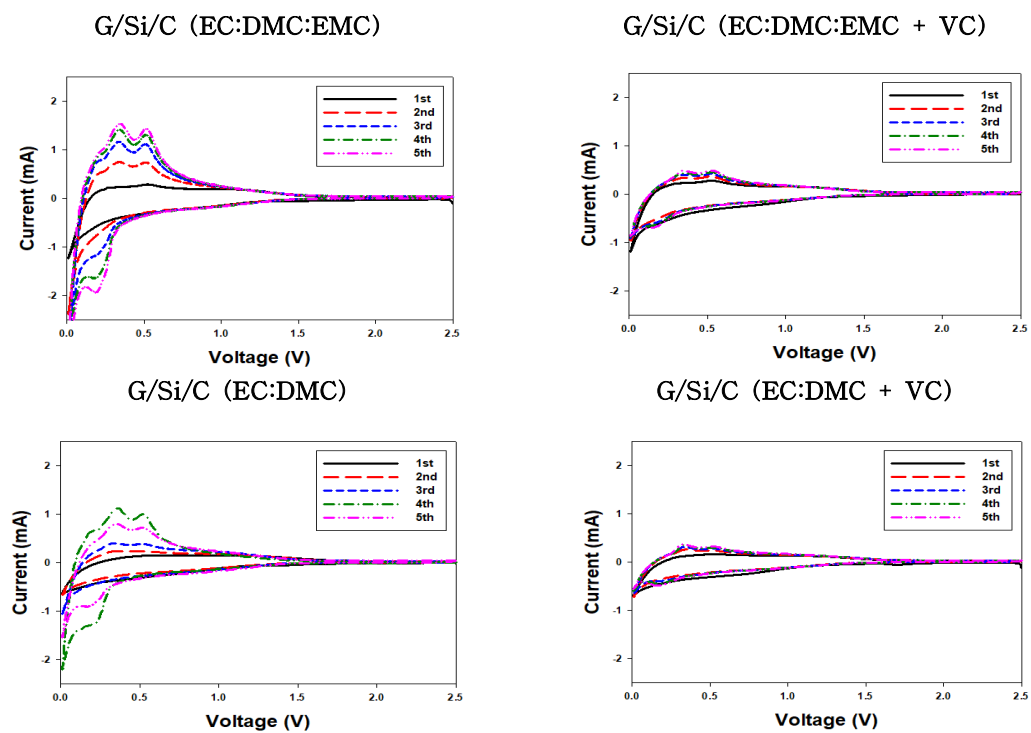


Figure 25. Cyclic voltammograms of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives.

#### 4.3.4. 임피던스 시험 특성 분석(Impedance test)

Graphite/Silicon/Pitch 음극소재의 저항 특성은 1000 KHz~0.01 Hz의 범위에서 측정되어 Fig. 26에 나타내었다. 1.0 M LiPF<sub>6</sub>의 전해질에 대해 EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 vol%, EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 vol% + VC 5 wt%, EC : DMC = 1 : 1 vol%와 EC : DMC = 1 : 1 vol% + VC 5 wt% 전해액에서 반원 모양의 저항은 각각 340 ohm, 50 ohm, 404 ohm, 177 ohm을 보였다. 전해액 첨가제인 VC가 첨가된 경우 안정한 SEI층의 형성으로 인해 낮은 저항 특성을 보였으며, Fig. 26서의 충·방전 및 사이클 특성 분석의 각 전해액 용량과 동일한 경향의 저항 특성을 보였다.

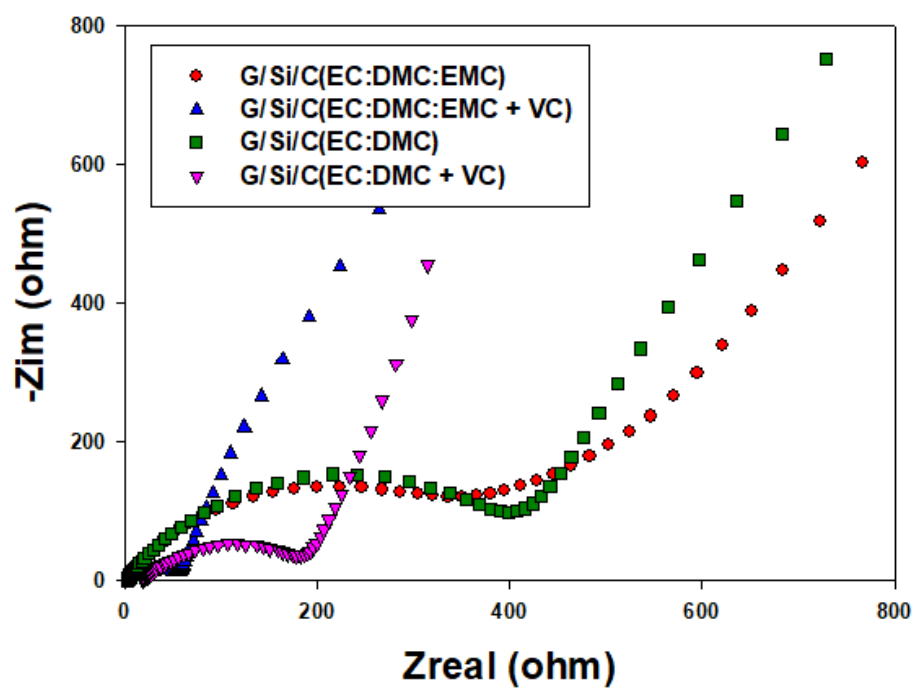


Figure 26. Impedance of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives.



## V. 결 론

본 연구는 흑연의 낮은 이론 용량을 증진시키기 위해 피치 코팅 함량을 변수로 실험을 진행하였다. 흑연 표면을 PVP를 이용한 표면처리를 통해 실리카를 성장시켰으며, 석유계 피치로 탄소 코팅한 후 마그네슘 열 환원 과정을 거쳐 Graphite/Silicon/Pitch 복합소재를 제조하였다. 또한 전극 제조 시 다양한 바인더와 전해액을 사용하여 전기화학적 특성을 분석하였다.

1. 피치 코팅 함량을 변수로 제조된 Graphite/Silicon/Pitch 복합소재로부터 피치 코팅함량이 증가 할수록 용량은 감소하나 사이클 안정성이 향상됨을 알 수 있었다. Graphite : SiO<sub>2</sub> : Pitch의 피치 코팅 조성이 1 : 4 : 8 일 때 전기화학적 특성은 초기 용량 441 mAh/g 으로 흑연 보다 높은 용량을 보였으며, 다른 코팅 조성과 비교하여 30 사이클에서 97%의 우수한 안정성을 보임을 확인하였다. 또한 율속 실험 시 0.1 C/0.1 C 일 때 83%의 우수한 용량 회복을 보였다.

2. 유기계 바인더인 PVDF와 수계바인더인 CMC와 PAA를 사용하여 Graphite/Silicon/Pitch 복합소재의 바인더에 따른 특성을 확인하였다. 기존의 바인더인 유기계 바인더인 PVDF를 사용한 것과 비교하였을 때 수계바인더 사용 시 가역용량이 향상되었으며, PAA 바인더를 이용하여 전극을 제조한 결과 초기 용량 719 mAh/g과 30 사이클에서 99%에 달하는 높은 사이클 안정성을 나타내었다.

3. 전해액 및 첨가제를 이용한 용량 및 사이클 개선 실험 특성으로는 EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 vol% 전해액을 사용할 경우 초기비가역 용량과 안전성 면에서 우수한 성능을 보임을 확인하였으며, 첨가제인 VC를 사용하였을 때 사이클 용량 증가와 순환 전압 전류 테스트에서 안정적인 SEI층 형성을 통해 안정성이 개선되는 결과를 나타내었다.

## VI. 참고문헌

1. S. H. Lee and J. D. Lee, “Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Anode Materials using Petroleum Pitch”, *Korean Chem. Eng. Res*, **56**(4), 561–567 (2018).
2. Y. J. Jo and J. D. Lee, “Electrochemical Characteristics of Artificial Graphite Anode Coated with Petroleum Pitch treated by Solvent”, *Korean Chem. Eng. Res*, **57**(1), 5–10 (2019).
3. P. Li, J. Y. Hwang and Y. K. Sun, “ANano/Microstructured Silicon - Graphite Composite Anode for High-Energy-Density Li-Ion Battery”, *ACS Nano*, **13**(2), 2624–2633 (2019).
4. G. Zhao, L. Zhang, Y. Meng, N. Zhang and K. Sun, “Decoration of graphene with silicon nanoparticles by covalent immobilization for use as anodes in high stability lithium ion batteries”, *Journal of Power Sources*, **240**, 212–218 (2013).
5. S. H. Lee and J. D. Lee, “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).

6. S. Choi, Y. Kim, J. H. Yun, I. Kim and S. E. Shim, "PVP-assisted synthesis of dense silica-coated graphite with electrically insulating property", *Materials Letters*, **90**, 87–89 (2013).
7. Y. Kim, Y. Qian, M. Kim, J. Ju, S. H. Baeck and S. E. Shim, "A one-step process employing various amphiphiles for an electrically insulating silica coating on graphite", *RSC Adv.*, **7**, 24242–24254 (2017).
8. H. Kim, M. Seo, M. H. Park and J. Cho, "A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2146–2149 (2010).
9. S. Y. Kim, J. Lee, B. H. Kim, Y. J. Kim, K. S. Yang and M. S. Park, "Facile Synthesis of Carbon-Coated Silicon/Graphite Spherical Composites for High-Performance Lithium-Ion Batteries", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 12109–12117 (2016).
10. J. Li, J. Wang, J. Yang, X. Ma and S. Lu, "Scalable synthesis of a novel structured graphite/silicon/pyrolyzedcarbon composite as anode material for high-performance lithium-ion batteries", *J. Alloys Compd.*, **688**, 1072–1079 (2016).
11. M. T. Jeena, T. Bok, S. H. Kim, S. Park, J. Y. Kim, S. Park and J. H. Ryu, "A Siloxane-Incorporated Copolymer as an In Situ Cross-Linkable Binder for High Performance Silicon Anodes in Li-Ion Batteries", *Nanoscale*, **8**, 9245–9253 (2016).

12. A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov and G. Yushin, "Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2(11)**, 3004–3010 (2010).
  
13. W. Wang and S. Yang, "Enhanced Overall Electrochemical Performance of Silicon/Carbon Anode for Lithium-Ion Batteries Using Fluoroethylene Carbonate as an Electrolyte Additive", *J. Alloys Compd*, **695**, 3249–3255 (2017).
  
14. S. Dalavi, P. Guduru and B. L. Lucht, "Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes", *J. Electrochem. Soc.* , **159(5)**, A642–646 (2012).
  
15. C. Casas and W. Li, "A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material", *Journal of Power Sources*, **208**, 74–85 (2012).
  
16. W. J. Zhang, "A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, **196**, 13–24 (2011).
  
17. C. Wang, H. Zhao, J. Wang, J. Wang and P. Lv, "Electrochemical performance of modified artificial graphite as anode material for lithium ion batteries", *Ionics*, **19**, 221–226 (2013)

18. C. Liang, M. Gao, H. Pan, Y. Liu and M. Yan, "Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries", *J. Alloys Compd*, **575**, 264-256 (2013).
19. J. Entwistle, A. Rennie and S. Patwardhan, "A review of magnesiothermic reduction of silica to porous silicon for lithium-ion battery applications and beyond", *J. Mater. Che. A*, **6**, 18344-18356 (2018).
20. M. K. Kim, A. Y. Kim, J. Y. Woo, J. C. Lim, B. J. Jeon and J. K. Lee, "Employment of SnO<sub>2</sub>:F@Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>/Ni nanoclusters composites as an anode material for lithium-ion batteries", *J. Alloys Compd*, **680**, 744-751 (2016).
21. M. Ashuri, Q. He and L. L. Shaw, "Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter", *Nanoscale*, **8**, 74-103 (2016).
22. L. Huang, H. B. Wei, F. S. Ke, X. Y. Fan, J. T. Li and S. G. Sun, "Electrodeposition and lithium storage performance of three-dimensional porous reticular Sn - Ni alloy electrodes", *Electrochimica Acta.*, **54**, 2693-2698 (2009).
23. J. G. Kim, J. H. Kim, B. J. Song, C. W. Lee and J. S. Im, "Synthesis and its characterization of pitch from pyrolyzed fuel oil (PFO)", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **36**, 293-297 (2016).

24. S. Komaba, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui and K. Konno, "Study on Polymer Binders for High-Capacity SiO Negative Electrode of Li-Ion Batterie", *J. Phys. Chem. C*, **115**, 13487–13495 (2011).
25. G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J. M. Tarascona and S. Laruelle, "Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries", *Journal of Power Sources*, **178**, 409–421 (2008).
26. A. Rezkita, M. Sauer, A. Foelske, H. Kronberger and A. Trifonova, "The effect of electrolyte additives on electrochemical performance of silicon/mesoporous carbon (Si/MC) for anode materials for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, **247**, 600–609 (2017).
27. S. Choi, K. Kim, J. Nam and S. E. Shim, "Synthesis of silica-coated graphite by enolization of polyvinylpyrrolidone and its thermal and electrical conductivity in polymer composites", *CARBON*, **60**, 254–265 (2013).
28. X. Chen, Y. Huang, J. Chen, X. Zhang, C. Li and H. Huang, "Preparation of graphene supported porous Si@C ternary composites and their electrochemical performance as high capacity anode materials for Li-ion batteries", *Ceramics International*, **41**, 8533–8540 (2015).

29. Z. Luo, D. Fan, X. Liu, H. Mao, C. Yao, and Z. Deng, "High Performance Silicon Carbon Composite Anode Materials for Lithium Ion Batteries", *J. Power Sources*, **189**, 16 - 21 (2009).
30. J. Lai, H. Guo, Z. Wang, X. Li, X. Zhang, F. Wu and P. Yue, "Preparation and Characterization of Flake Graphite/Silicon/Carbon Spherical Composite as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", *J. Alloys Compd.*, **530**, 30-35 (2012).
31. Y. Yang, Z. Wang, Y. Zhou, H. Guo and X. Li, "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)