

## 실리콘-탄소-그래핀 복합체 제조 및 리튬이온 이차전지 응용

김 선 경<sup>1)</sup> · 김 찬 미<sup>1)</sup> · 장 한 권<sup>1),2)</sup> · 장 희 동<sup>1),2),\*</sup>

<sup>1)</sup>한국지질자원연구원 자원활용연구센터

<sup>2)</sup>과학기술연합대학원대학교 나노재료공학전공

(2019년 10월 16일 투고, 2018년 12월 03일 수정, 2018년 12월 03일 게재확정)

## Preparation of Silicon-Carbon-Graphene Composites and their Application to Lithium Ion Secondary Battery

SunKyung Kim<sup>1)</sup> · ChanMi Kim<sup>1)</sup> · Hankwon Chang<sup>1),2)</sup> · Hee Dong Jang<sup>1),2),\*</sup>

<sup>1)</sup>*Resources Utilization Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources*

<sup>2)</sup>*Department of Nanomaterials Science and Engineering, University of Science & Technology*

(Received 16 Oct 2019; Revised 03 Dec 2019; Accepted 03 Dec 2019)

### Abstract

Recently, high electrochemical performance anode materials for lithium ion secondary batteries are of interest. Here, we present silicon-carbon-graphene (Si-C-GR) composites for high performance anode materials of lithium ion secondary battery (LIB). Aerosol process and heat-treatment were employed to prepare the Si-C-GR composites using a colloidal mixture of silicon, glucose, and graphene oxide precursor. The effects of the size of the silicon particles in Si-C-GR composites on the material properties including the morphology and crystal structure were investigated. Silicon particles ranged from 50 nm to 1  $\mu$ m in average diameter were employed while concentration of silicon, graphene oxide and glucose was fixed in the aerosol precursor. Morphology of as-fabricated Si-C-GR composites was generally the shape of a crumpled paper ball and the Si particles were well wrapped in carbon and graphene. The size range of composites was about from 2.2 to 2.9  $\mu$ m. The composites including silicon particles larger than 200 nm in size exhibited higher performance as LIB anodes such as capacity and coulombic efficiency than silicon particles less than 100 nm, which were about 1500 mAh/g at 100 cycles in capacity and 99% in coulombic efficiency, respectively.

**Keywords:** aerosol process, lithium ion secondary battery, anode materials, silicon-carbon-graphene composites

---

\* Corresponding author.

Tel :+82-42-868-3612

E-mail : [hjang@kigam.re.kr](mailto:hjang@kigam.re.kr)

## 1. 서론

소형 이차전지로서 납축전지(Lead-acid), 니켈 카드뮴 전지(Ni-Cd), 니켈 금속수소전지(Ni-MH)가 많이 사용되어 왔고, 휴대용 무선 전자 제품들의 개발이 증가하고 있는 현재의 추세로 볼 때, 이들 제품의 소형화 및 개량화를 위해 에너지 밀도가 높은 이차전지의 필요성이 커지고 있다. 다양한 이차전지 중 리튬이온 이차전지는 에너지 저장분야에서 상대적으로 높은 에너지 밀도와 출력을 나타내며 우수한 사이클 수명 및 전력으로 인해 높은 관심을 받고 있다(Tarascon et al., 2001).

초기의 리튬이온 이차전지는 음극재로 리튬 금속을 사용하였으나 반복적인 충·방전 동안 리튬금속의 수지상(덴드라이트)이 석출되면서 전지내부의 안정성 문제와 비가역성의 문제가 빈번하게 발생되어 상용화하기 어려웠다(Selis et al., 2018). 따라서 그 이후에 음극재로 흑연이 많이 사용되었는데 이것은 372 mAh/g의 낮은 이론적 용량을 나타내기 때문에 더 우수한 용량을 갖는 대체 음극재료에 관한 연구가 필요하였다(Zhang et al., 2015). 그 중 실리콘은 4200 mAh/g의 높은 이론적 용량과 낮은 방전 전위 및 무독성의 성질을 띄어 이차전지 시장에서 중요한 역할을 할 것으로 기대되었다(Ashuri et al., 2016).

하지만 높은 이론적 용량에도 불구하고 리튬이온 이차전지의 음극재로 실리콘을 사용할 경우 충·방전이 진행되는 동안에 전극 내에서의 리튬이온의 삽입 및 탈리 과정에서 약 400%의 부피 팽창이 일어나기 때문에 활물질의 파쇄(pulverization)가 일어나게 된다(Xiao et al. 2010). 이때 부가적으로 형성되는 새로운 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interphase, SEI)막이나 전기적으로 단락된 부분들로 인해 저항이 증가하여 급격한 용량감소가 발생하고 전기전도도가 낮아져 전극 수명 특성이 저하되는 문제점으로 상용화하는데 어려움이 발생하였다(Oumellal et al., 2011; Beaulieu et al., 2001). 이러한 문제점 해결을 위해 여러 연구자들이 실리콘 나노입자(Szczeczek et al., 2011; Kasavajjula et al., 2007)와 실리콘 나노와이어(Chan et al., 2010; Cui et al., 2009), 실리콘 나노튜브(Park et al., 2009), 실리콘 중공체(Yao et al., 2011), 실리콘 다공체(Bao et al., 2007) 등 다양한 나노 크기의 실리콘 입자를 이용한

연구를 활발히 진행하고 있다. 그러나 나노 크기의 실리콘 입자 제조는 비싼 비용과 번거로운 공정을 동반하고, 불안정한 고체 전해질 계면에 의해 여전히 전지 성능을 저하시키는 것으로 보여져 실리콘 입자표면과 전해액이 직접적으로 접촉되지 않고, 큰 부피 팽창을 수용할 수 있는 실리콘과 탄소계 물질을 복합화하여 리튬이온 이차전지 음극소재로 적용하는 방법이 대두되고 있다.

리튬이온 이차전지의 성능을 향상시키기 위해 실리콘-탄소계 복합체에 이용되는 탄소 물질은 대표적으로 그래핀, 탄소나노튜브, 활성탄 등으로 전기전도성과 열전도성이 뛰어나 에너지 저장 소재로 주목 받고 있는 물질들이다(Kang et al., 2013; Yen et al., 2014). 이런 탄소계 물질을 실리콘과 혼합할 경우 실리콘의 큰 부피변화를 완충하는데 도움이 되며, 이로 인해 이전연구들에서 실리콘-탄소계 복합체는 향상된 전기화학적 성능을 보였다. 그 예로 Kim 등은 액상반응으로 실리콘 나노입자에 탄소와 그래핀을 복합화하여 전해액에 실리콘이 직접적으로 노출되는 것을 막고 탄소물질들이 전기전도성을 높이는데 기여한 결과로 높은 용량 값과 100 사이클 이후에도 안정성 있는 쿨롱 효율 값을 나타내었다(Kim et al., 2019). 그러나 액상반응의 경우 실험 batch별로 생성물의 균일도가 낮아 합성된 복합체의 입자크기나 조성비율이 다르다는 단점이 있다. 이는 리튬이온 이차전지 특성평가의 결과에서도 동일한 재현성을 나타내는데 영향을 미친다. 또한 Fang 등은 수열반응으로 스펀지 형상을 가진 실리콘-탄소 나노튜브-그래핀 복합체를 제조하여 리튬이온 이차전지에 응용하였다. 그 결과 3차원 구조의 스펀지와 같은 형상은 부피팽창을 보완하는데 도움을 주어 높은 용량을 나타냈고, 100 사이클 이상에서도 1000 mAh/g을 유지하였다(Fang et al., 2018). 수열반응 경우 24시간 이상의 장시간이 걸리고 실험 과정이 번거롭다는 단점이 있다. 따라서 쉽고 간단한 공정을 이용하며 우수한 용량에서 유지율을 높일 수 있는 리튬이온 이차전지 음극재용 복합체를 개발하는 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 다양한 사이즈를 갖는 실리콘으로부터 이중 탄소코팅층을 포함하는 실리콘-탄소-그래핀 복합체를 제조하는 실험을 하였고, 리튬이온 이

차전지 음극재로 적용하여 특성 평가를 수행하였다. 제조된 복합체에 탄소 주입은 실리콘 입자 사이와 표면에서 실리콘의 큰 부피변화를 수용할 수 있었으며, 그래핀 시트내에서 적층을 방지하여 저항을 낮추어서 이차전지 특성을 높일 것으로 기대하였다 (Kim et al., 2018). 실리콘-탄소-그래핀 복합체를 제조하기 위하여 실리콘, 글루코즈 및 그래핀 산화물을 혼합하여 에어로졸 분무 건조 및 열처리 공정에 의해 복합체를 제조하였다. 다양한 크기의 실리콘을 이용한 이유는 특성평가 중-방전시 복합체 내에서 실리콘의 입크기자에 따라 전기화학 특성에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 복합체의 형상과 결정상을 확인하기 위해 FE-SEM, XRD, Raman 분석을 하였고, 리튬이온 이차전지의 음극재로 적용하여 전기화학 특성평가를 수행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료

실리콘-탄소-그래핀 복합체 분말제조를 위해 평균 입자크기가 50 nm, 100 nm, 200 nm, 1  $\mu\text{m}$  정도인 4종의 실리콘 분말을 사용하였다. 50 nm, 100 nm 실리콘의 경우 상용 실리콘 분말로 Alfa aesar (98%), Sigma Aldrich (98%)에서 구매하여 각각 사용하였으며, 1  $\mu\text{m}$  이상의 실리콘은 솔라셀 웨이퍼 절단공정에서 발생한 실리콘 입자(99%)를 이용하였다. 200 nm 실리콘의 경우 1  $\mu\text{m}$  이상의 실리콘을 비즈 밀을 사용하여 분쇄 및 분산을 통해 준비하였다. 실리콘 원료물질들의 형상을 FE-SEM 분석을 통해 관찰해본 결과 50 nm와 100 nm의 실리콘은 구형을 나타내었다(Fig. 1. (a-b)). 1  $\mu\text{m}$  이상의 실리콘의 경우 다각형의 형상이었으며 크기분포도 불균일한 입자크기를

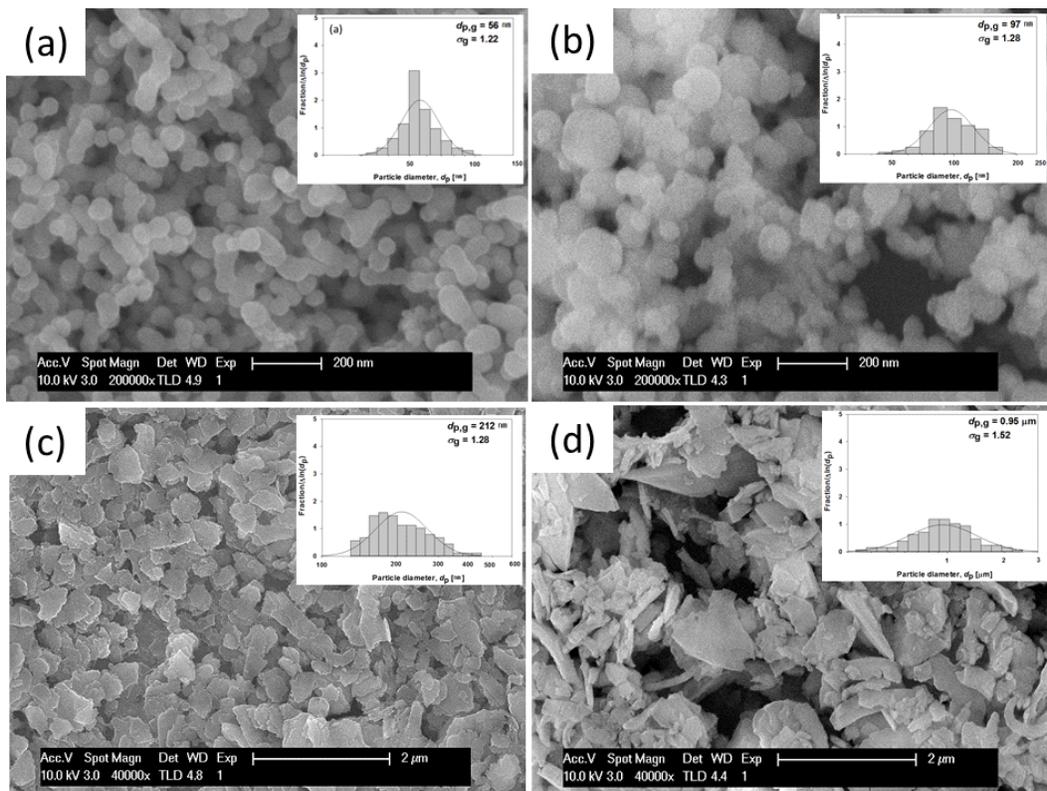


Figure 1. FE-SEM images of the Si particles with different sizes of (a) 50 nm, (b) 100 nm, (c) 200 nm and (d) 1  $\mu\text{m}$ .

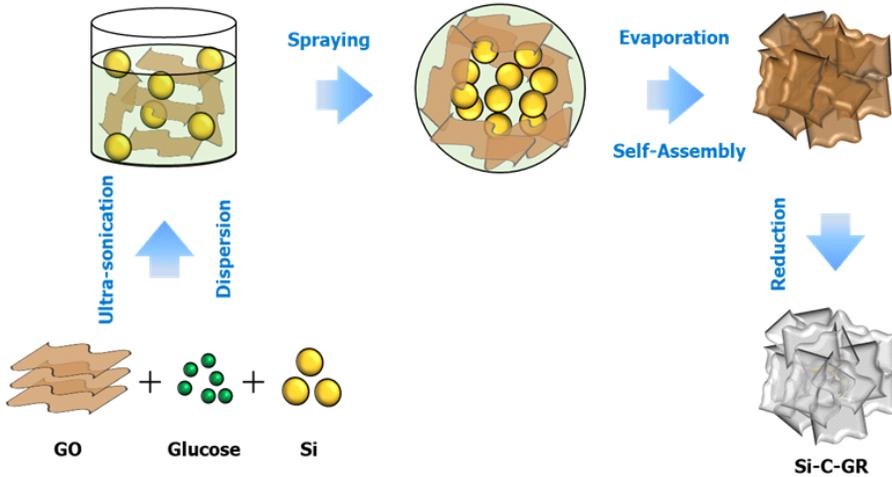


Figure 2. Schematic illustration of the formation Si-C-GR composites via aerosol process and post heat treatment.

나타내고 있었다(Fig. 1. (d)). 이러한 1  $\mu\text{m}$  이상의 실리콘을 분쇄와 분산을 통하여 준비된 입자는 다각형의 형상이었으며 약 200 nm의 대체로 균일한 입자가 생성되었다(Fig. 1. (c)). 또한, 복합체 제조를 위해 사용된 그래핀 산화물(GO)는 Modified Hummers 방법 (Cote et al., 2009)에 따라 준비하였다. 복합체의 탄소원으로 사용하기 위해 글루코스를 사용하였다.

### 2.2. 실리콘-탄소-그래핀 (Si-C-GR) 복합체 제조

다양한 크기의 실리콘으로부터 탄소 이중층을 포함하는 실리콘-탄소-그래핀 복합체를 제조하기 위하여 실리콘, 탄소원료의 글루코즈, 그래핀 산화물의 전구체를 이용하여 에어로졸 공정으로 실험하였다. 이때 실리콘 농도 0.3 wt%, 탄소원료인 글루코즈 농도 0.2 wt%, 그래핀 산화물 농도 0.2 wt%로 고정하고, 변수로 실리콘의 크기 50 nm, 100 nm, 200 nm, 1  $\mu\text{m}$  이상으로 하였다. 에어로졸 공정의 반응기 온도는 200  $^{\circ}\text{C}$ 이며 이송가스는 Ar으로 10 L/min의 유량으로 주입되었다. Fig. 1에는 실리콘-탄소-그래핀 복합체를 제조하기 위한 공정을 나타내었다. 에어로졸 공정은 3차원 형상의 복합체를 제조할 때 한번의 연속공정으로 쉽고 빠르게 대량생산이 가능한 장점을 갖고 있다(Jang et al., 2013). 그래핀 산화물에서 그래핀으로 환원, 글루코즈에서 탄소를 탄화시키기 위하여 제조된 실리콘-글루코즈-그래핀 산화물 복합

체를 Ar 가스 주입 하에서 800  $^{\circ}\text{C}$ , 1시간 열처리하였다.

### 2.3. 분석

본 연구에서 제조한 실리콘-탄소-그래핀 복합체의 형상을 관찰하기 위해 Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM; Sirion, FEI)을 이용하였으며, X-ray Diffractometer (XRD; RTP 300 RC, Rigaku)와 Raman Spectroscopy (Raman; Dimension P1, Lamda solution Inc.)를 이용하여 복합체 내의 실리콘과 탄소의 결정상을 확인하였다. 실리콘-탄소-그래핀 복합체로 구성된 리튬이온 이차전지 특성평가를 위해 CR2032 타입 코인셀을 이용하여 충방전 시험(Galvanostatic charge/discharge measurement, TOSCAT3000, Toyo)을 수행하였다. 코인셀의 기준전극은 리튬금속으로 하였고, 코팅조건은 전극물질 : 활물질 : 바인더(Solvay) = 80 : 10 : 10 (wt%)이다. 측정범위는 0.001 ~ 2.0 V (V vs Li/Li<sup>+</sup>), 전류밀도는 0.2 A/g으로 고정하였다. 전해질은 1.0 M LiPF<sub>6</sub> in ethylene carbonate (EC) : dimethyl carbonate (DMC) = 1 : 1 (vol%)을 이용하였고 분리막은 microporous glass-fiber membrane (Whatman)을 사용하였다.

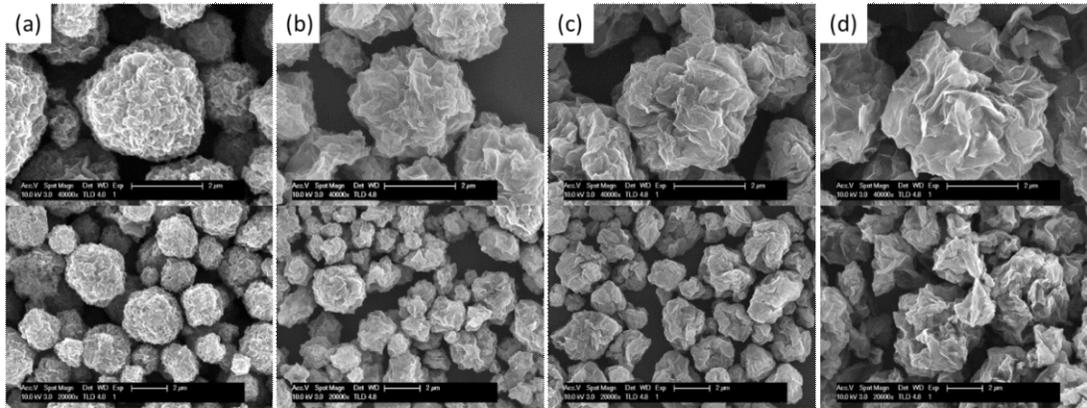


Figure 3. FE-SEM images of the Si-C-GR composites prepared at different Si sizes of (a) 50 nm, (b) 100 nm, (c) 200 nm and (d) 1  $\mu$ m (@ Si: 0.3 wt%, Glucose: 0.2 wt%, GO: 0.2 wt%).

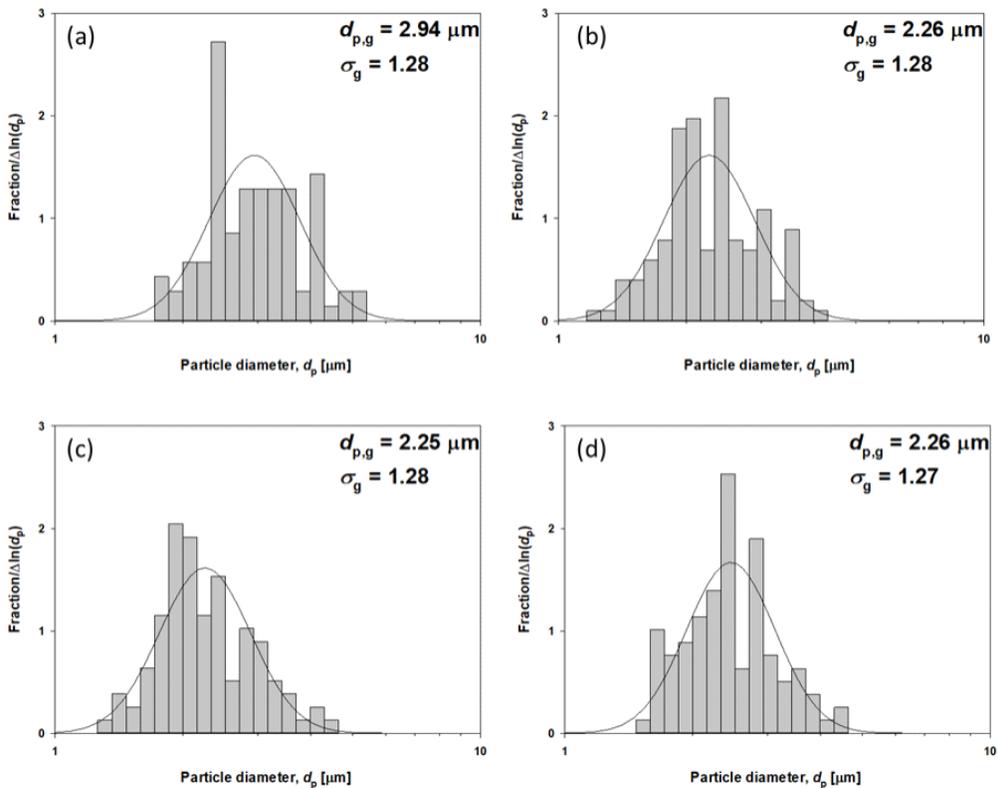


Figure 4. Particle size distributions of the Si-C-GR composites prepared at different Si sizes of (a) 50 nm, (b) 100 nm, (c) 200 nm and (d) 1  $\mu$ m (@ Si: 0.3 wt%, Glucose: 0.2 wt%, GO: 0.2 wt%).

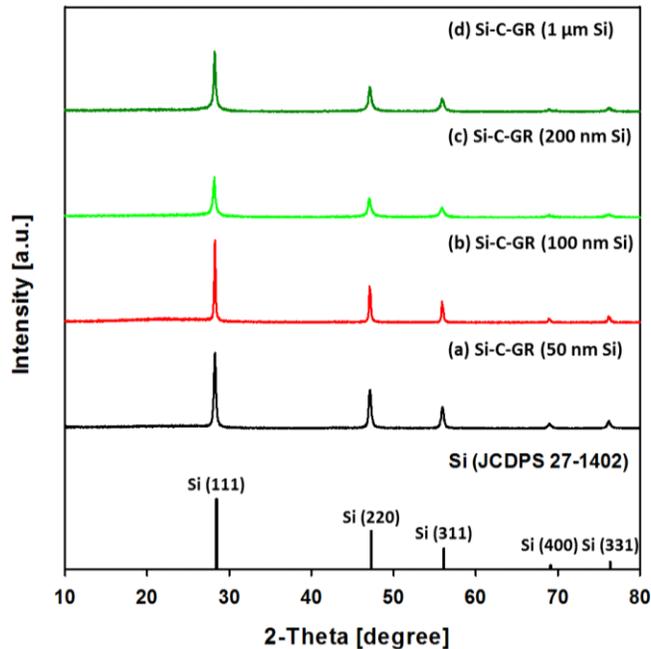


Figure 5. XRD of the Si-C-GR composites prepared at different Si sizes of (a) 50 nm, (b) 100 nm, (c) 200 nm and (d) 1  $\mu\text{m}$  (@ Si: 0.3 wt%, Glucose: 0.2 wt%, GO: 0.2 wt%).

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 에어로졸 공정과 열처리를 적용하여 제조한 실리콘-탄소-그래핀 복합체의 FE-SEM 분석 결과를 나타내었다. 다양한 실리콘 입자크기의 모든 조건에서 대체로 구형이었으며 그래핀이 실리콘과 탄소를 완전히 감싼 형상이었다. 실리콘의 입자크기가 작아질수록 내부가 실리콘과 탄소가 조밀하게 짝 찬 구형을 나타내고 있었다. 이러한 결과는 복합체 내의 실리콘의 입자크기가 작아질수록 에어로졸 공정에서 한 개의 액적 내부에 분포될 수 있는 실리콘의 수가 많아 짝 찬 구형을 띄고 있는 것으로 판단되었다. 실리콘-탄소-그래핀 복합체의 크기는 원료물질인 실리콘의 입자크기와 관계없이 대체로 1에서 5  $\mu\text{m}$  분포도를 나타냈다.

실리콘 입자 크기에 따라 제조된 실리콘-탄소-그래핀 복합체는 FE-SEM 분석결과로부터 대표적인 입자 200개를 선정하여 측정한 입자의 평균크기와 분포도를 Fig. 4에 나타내었다. 실리콘-탄소-그래핀 복합체의 평균입자크기는 약 2.9에서 2.2  $\mu\text{m}$ 로 큰

변화를 나타내지 않았다. 이 결과로부터 원료물질인 실리콘 입자크기는 복합체의 크기에는 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 복합체의 표준편차도 대부분 1.27 또는 1.28을 나타내고 있으므로 제조된 입자의 사이즈가 비교적 균일하다는 것을 보여주었다.

Fig. 5는 실리콘 입자 크기에 따라 제조된 실리콘-탄소-그래핀 복합체의 XRD 분석결과를 보여준다. 약 28°에서 실리콘의 결정상 피크가 강하게 나타나지만 그래핀과 탄소의 경우 실리콘 결정상은 확인되지 않았다. 대체로 그래핀의 결정상은 약 25° 부근에서 넓게 나타나고 있지만 실리콘-탄소-그래핀 복합체 내의 탄소와 그래핀의 경우 실리콘에 비해 상대적으로 결정상이 낮아 보이지 않는 것으로 판단되었다(Fu et al., 2013). 50 nm와 100 nm의 상용 실리콘을 이용한 복합체의 경우 실리콘 슬러지를 이용한 복합체보다 실리콘 결정상이 강한 것을 확인할 수 있었다.

실리콘 입자 크기에 따라 제조된 실리콘-탄소-그래핀 복합체의 Raman 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다.

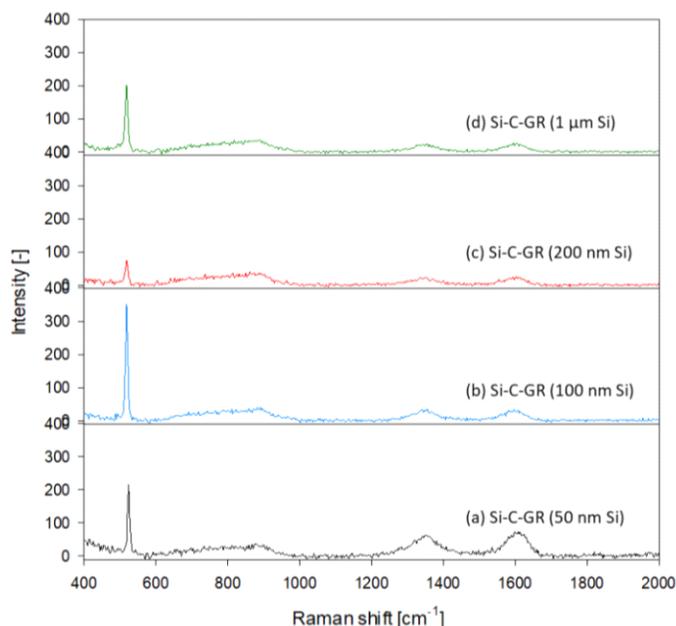


Figure 6. Raman of the Si-C-GR composites prepared at different Si sizes of (a) 50 nm, (b) 100 nm, (c) 200 nm and (d) 1  $\mu\text{m}$  (@ Si: 0.3 wt%, Glucose: 0.2 wt%, GO: 0.2 wt%).

실리콘에 해당하는 피크가 약  $520\text{ cm}^{-1}$ 에 나타났으며, 탄소와 그래핀에 해당하는 D와 G 피크는 약  $1350\text{ cm}^{-1}$ 과  $1600\text{ cm}^{-1}$ 에 각각 나타나는 것을 확인하였다. D 피크는 탄소와 그래핀의 결함(defect)을 나타내는 피크이고, G 피크는 탄소의  $\text{sp}^2$  이중결합을 나타내는 피크이다(Wang et al., 2016). XRD로부터 확인할 수 없었던 탄소와 그래핀의 존재는 Raman을 통해서 확인할 수 있었다.

Fig. 7에는 실리콘 입자 크기에 따라 제조된 실리콘-탄소-그래핀 복합체를 리튬이온 이차전지의 음극재로 응용하기 위한 전기화학 특성평가 결과를 나타내었다. 50 nm, 100 nm, 200 nm, 1  $\mu\text{m}$  실리콘 입자를 이용한 실리콘-탄소-그래핀 복합체의 초기 정전 용량은 각각 약 1050, 800, 800, 950 mAh/g으로 100 nm 크기의 순수한 실리콘만을 이용한 초기 용량보다는 낮은 값을 나타내었다. 한편, 순수한 실리콘 입자만을 사용한 경우에는 초기 값이 2800 mAh/g으로 높았으나 충방전이 진행될수록 용량 값이 20 사이클 이후에는 500 mAh/g으로 급속도로 떨어지는 결과가 나타났다. 이는 실리콘 입자만을 사용시 고

체 상태에서의 높은 충전(packing) 밀도를 나타내 전해질의 이동을 저해시키고, 충·방전 시 실리콘의 큰 부피변화를 수용할 수 없어 낮은 사이클 안정성을 나타내었다고 판단되었다(Wang et al., 2015).

이와 달리 본 연구에서 제조한 복합체는 충·방전 100 사이클 시험시 50 nm, 100 nm, 200 nm, 1  $\mu\text{m}$  실리콘 입자를 이용한 실리콘-탄소-그래핀 복합체 순으로 각각 932, 930, 1532, 1546 mAh/g의 용량을 나타내 순수한 실리콘보다 우수한 용량을 나타내고 있다(Fig. 7 (a)). 복합체에 포함된 실리콘 입자를 탄소 및 그래핀으로 감싼 구조가 충·방전시 복합체내의 실리콘의 입자크기 변화에 따른 부피변화를 잘 수용하여 복합체의 정전용량을 비교적 잘 유지하였다고 판단되었다(Lee et al., 2017; Cai et al., 2017). 특히 실리콘 표면을 탄소가 이중으로 코팅되어있어 전기전도성을 향상시켰고, 실리콘의 파쇄를 막아주어 불안정한 고체 전해질 피막(solid electrolyte layer)층이 다량으로 형성되는 것을 막고 견고한 전극 구조를 유지하여 전기화학 특성을 향상시켰다고 판단되었다(Wang et al., 2016).

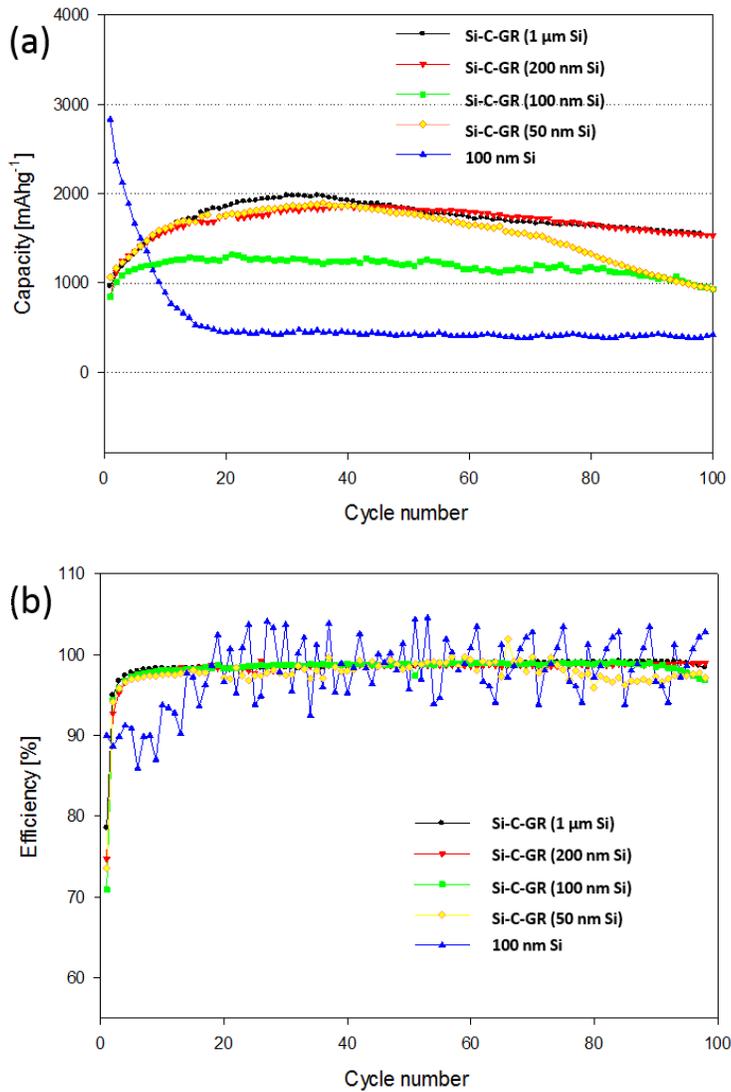


Figure 7. (a) Cycle performance of Si-C-GR composite electrodes for the 100 cycles and (b) coulombic efficiency of Si-C-GR composite electrodes at different Si sizes in the composites.

충방전이 100 사이클 진행되는 동안 복합체들의 전기화학 특성을 살펴보면 실리콘 입자크기가 200 nm 이상이 포함된 복합체로 제조한 전극의 경우가 1500 mAh/g 이상으로 유지 되었음을 알 수 있었고 입자크기가 100 nm 이하의 실리콘이 함유된 복합체는 1000 mAh/g 이하의 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 기존의 연구들에서 입자

크기 100 nm 및 1 μm 인 실리콘 입자들을 이용하여 제조한 실리콘-그래핀 복합체들의 이차전지 특성평가들의 결과와 비슷한 결과를 나타내었다(Luo et al., 2012; Kim et al., 2018). 일정한 실리콘 무게농도에서 제조된 복합체 내의 실리콘 사이즈가 100 nm 이하인 입자들의 수농도가 200 nm 이상의 입자들에 비해 많아 충방전 진행시 전체 입자 표면에

생성되는 고체 전해질 피막(solid electrolyte layer)의 양이 상대적으로 많아 입자 표면의 저항이 증가하여 전하의 이동이 감소하면서 정전용량이 낮은 결과가 나타났다고 판단되었다. 제조된 실리콘-탄소-그래핀 복합체의 쿨롱 효율을 분석한 결과에서는 모든 조건에서 100 사이클 동안 약 95% 이상을 유지하였으나 100 nm 이하의 실리콘 입자를 함유한 복합체는 100 사이클에서 쿨롱효율이 다소 감소하는 경향을 보이는 반면 입자크기 200 nm 이상의 실리콘을 함유한 복합체는 99% 이상의 우수한 사이클링 성능 및 안정성을 지속적으로 나타내는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 7 (b)).

#### 4. 결론

고용량 리튬이온 이차전지 음극재료의 활용을 위해 다양한 크기의 실리콘(50 nm, 100 nm, 200 nm, 1  $\mu$ m)과 글루코즈, 그래핀 산화물이 혼합된 콜로이드 용액으로부터 에어로졸 공정 및 열처리를 이용하여 실리콘-탄소-그래핀 복합체를 제조하였다. 실리콘-탄소-그래핀 복합체는 실리콘 입자의 크기 변화에도 대체로 평균입자크기가 2.2~2.9  $\mu$ m의 크기를 갖는 구겨진 공모양이었으며, 그래핀과 탄소가 실리콘을 완전히 감싼 형상이었다. XRD 및 Raman 분석을 통해 복합체에 존재하는 실리콘, 탄소 및 그래핀을 확인하였다. 제조된 실리콘-탄소-그래핀 복합체는 복합체 내에서 탄소와 그래핀이 탄소의 이중코팅으로 충·방전이 진행되는 동안 실리콘의 부피팽창을 수용하고 전해질의 직접적인 접촉을 효율적으로 방지하여 우수한 사이클링 성능 및 안정성을 나타내었다. 입자크기가 다른 실리콘을 사용하여 제조한 실리콘-탄소-그래핀 복합체를 이용하여 리튬이온 이차전지 음극재료로서 활용 가능성을 조사한 결과 실리콘 입자크기가 200 nm 이상인 경우에 제조된 복합체가 100 nm 이하의 실리콘을 사용한 복합체와 순수한 실리콘보다 더 높은 사이클링 성능과 안정성을 보여주었으며, 100 사이클에서 1500 mAh/g 이상의 용량과 99%의 쿨롱 효율을 나타내었다. 이로부터 200 nm~1  $\mu$ m 범위의 입자크기를 갖는 실리콘 입자들을 사용한 실리콘-탄소-그래핀 복합체들이 우수한 전기화학특성을 나타내는 것을 알 수 있었으며

고용량 리튬이온 이차전지의 음극재료로서 큰 활용이 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원의 기본연구사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### Reference

- Ashuri, M., He, Q., and Shaw, L.L. (2016). Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter, *Nanoscale*, 8, 74-103.
- Bao, Z.H., Weatherspoon, M.R., Shian, S., Cai, Y., Graham, P.D., Allan, S.M., Ahmad, G., Dickerson, M.B., Church, B.C., Kang, Z., Abernathy III, H.W., Summers, C.J., Liu, M., and Sandhage, K.H. (2007). Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas, *Nature*, 446, 172-175.
- Beaulieu, L.Y., Eberman, K.W., Turner, R.L., Krause, L.J., and Dahn, J.R., (2001). Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys, *Electrochemical Solid State Letters*, 4, A137-A140.
- Cai, H., Han, K., Jiang, H., Wang, J., and Liu, H. (2017). Self-standing silicon-carbon nanotube/graphene by a scalable in situ approach from low-cost Al-Si alloy powder for lithium ion batteries, *Journal of Physics and Chemistry Solid*, 109, 9-17.
- Chan, C.K., Patel, R.N., O'Connell, M.J., Korgel, B.A., and Cui, Y. (2010). Solution grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes, *ACS Nano*, 4, 1443-1450.
- Cote, L. J., Silva, R. C., and Huang, J. (2009). Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 11027-11032.
- Cui, L.F., Yang, Y., Hsu, C. M., and Cui, Y. (2009).

- Carbon-silicon core-shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries, *Nano Letters*, 9, 3370-3374.
- Fang, M., Wang, Z., Chen, X., and Guan, S. (2018). Sponge-like reduced graphene oxide/silicon/carbon nanotube composites for lithium ion batteries, *Applied Surface Science*, 436, 345-353.
- Fu, C., Zhao, G., Zhang, H., and Li, S. (2013). Evaluation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 6269-6280.
- Jang, H.D., Kim, S.K., Chang, H., Choi, J.W., Luo, J., and Huang, J. (2013). One-Step Synthesis of Pt-Nanoparticles-Laden Graphene Crumples by Aerosol Spray Pyrolysis and Evaluation of Their Electrocatalytic Activity, *Aerosol Science and Technology*, 47, 93-98.
- Kang, K.Y., Shin, D.O., Lee, Y.G., and Kim K.M. (2013). Lithium Battery Anode Properties of Ball-Milled Graphite-Silicon Composites, *Korean Chemical Engineering Research*, 51, 411-417.
- Kasavajjula, U., Wang, C., and Appleby, A.J. (2007). Nano-and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *Journal of Power Sources*, 163, 1003-1039.
- Kim, M.K., Shin, W.H., and Jeong, H.M. (2019). Protective carbon-coated silicon nanoparticles with graphene buffer layers for high performance anodes in lithium-ion batteries, *Applied Surface Science*, 467-468, 926-931.
- Kim, C.M., Kim, S.K., Chang, H., Kim, D.S., and Jang, H.D. (2018). Synthesis of Si-CNT-C Composites and Their Application to Lithium Ion Battery, *Korean Chemical Engineering Research*, 56, 42-48.
- Kim, S.K., Chang, H., Kim, C.M., Yoo, H., Kim, H., and Jang, H.D. (2018). Fabrication of ternary silicon-carbon nanotubes-graphene composites by Co-assembly in evaporating droplets for enhanced electrochemical energy storage, *Journal of Alloys and Compounds*, 751, 43-48.
- Lee, B., Liu, T., Kim, S.K., Chang, H., Eom, K., Xie, L., Chen, S., Jang, H.D., and Lee, S.W. (2017)., and Submicron silicon encapsulated with graphene and carbon as a scalable anode for lithium-ion batteries, *Carbon*, 119, 438-445.
- Luo, J. Zhao, X. Wu, J., Jang, H.D., Kung, H.H., and Huang, J. (2012.). Crumpled Graphene- Encapsulated Si Nanoparticles for Lithium Ion Battery Anodes, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 1824-1829.
- Oumellal, Y., Delpuech, N., Mazouzi, D., Dupre, N., Gaubicher, J., Moreau, P., Soudan, P., Lestriez, B., and Guyomard, D. (2011). The Failure Mechanism of Nano-sized Si-based Negative Electrodes for Lithium ion Batteries, *Journal of Material Chemistry*, 21, 6201-6208.
- Park, M.H., Kim, M.G., Joo, J., Kim, K., Kim, J., Ahn, S., Cui, Y., and Cho, J. (2009). Silicon nanotube battery anodes, *Nano Letters*, 9, 3844-3847.
- Selis L.A., and Seminario, J.M. (2018). Dendrite formation in silicon anodes of lithium-ion batteries, *RSC Advances*, 8, 5255-5267.
- Szczecz, J.R., and Jin, S. (2011). Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes, *Energy and Environmental Science*, 4, 56-72.
- Tarascon, J.M., Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 414, 359-367.
- Wang, X., Li, G., Hassan, F.M., Li, M., Feng, K., Xiao, X., and Chen, Z. (2015). Building sponge-like robust architectures of CNT-graphene-Si composites with enhanced rate and cycling performance for lithium-ion batteries, *Journal of Material Chemistry A*, 3, 3962-3967.
- Wang, J., Liu, D.H., Wang, Y.Y., Hou, B.H., Zhang, J.P., Wang, R.S., and Wu, X.L. (2016). Dual-carbon Enhanced Silicon-based Composite as Superior Anode Material for Lithium ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 307, 738-745.
- Xiao, J., Xu, W., Wang, D., Choi, D., Wang, W., Li, X., Graff, G.L., and Zhang, J.G. (2010). Stabilization of Silicon Anode for Li-ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 157, A1047-A105.

- Yao, Y., McDowell, M.T., Ryu, I., Wu, H., Liu, N.A., Hu, L.B., Nix, W.D., and Cui, Y. (2011). Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life, *Nano Letters*, 11, 2949-2954.
- Yen, J.P., Chang, C.C., Lin, Y.R., Shen, S.T., and Hong, J.L. (2014). Sputtered Copper Coating on Silicon/graphite Composite Anode for Lithium ion Batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 598, 184-190.
- Zhang, F., Yang, X., Xie, Y., Yi, N., Huang, Y., and Chen, Y. (2015). Pyrolytic carbon-coated Si nanoparticles on elastic graphene framework as anode materials for high-performance lithium-ion batteries, *Carbon*, 82, 161-167.