Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 26, No. 3, 2023, 35-41
https://doi.org/10.5229/JKES.2023.26.3.35

Research Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

탄소나노튜브 도전재 적용을 통한 리튬이온 이차전지용 고용량 SiO_x 음극의 사이클 성능개선

전향선[1] · 류지헌[2]*

[1]한국공학대학교 생명화학공학과
[2]한국공학대학교 융합기술에너지대학원

(2023년 5월 7일 접수 : 2023년 5월 23일 수정 : 2023년 5월 27일 채택)

Improved Cycle Performance of High-Capacity SiO_x Negative Electrodes with Carbon Nanotube Conducting Agents for Lithium-Ion Batteries

Hyang Sun Jeon[1] and Ji Heon Ryu[2]*

[1]*Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Tech University of Korea, Siheung-si, Korea*
[2]*Graduate School of Convergence Technology and Energy, Tech University of Korea, Siheung-si, Korea*

(Received May 7, 2023 : Revised May 23, 2023 : Accepted May 27, 2023)

초 록

리튬이온 이차전지용 음극 활물질인 탄소가 코팅된 실리콘 일산화물(carbon-coated silicon monoxide, c-SiO_x)은 용량이 높지만, 충방전 중의 부피변화로 인해 사이클 수명이 제한된다. 특히, 활물질의 큰 부피 변화는 전극의 구조를 변형시켜 전자의 전달경로가 쉽게 손상될 수 있다. 전극에서 전자전달 경로를 형성하는 도전재인 카본블랙 중 일부를 선형의 형태를 지니는 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)로 대체하여 활물질의 부피변화로 인한 전극의 손상을 완화하여 성능을 개선하고자 한다. 전극 내의 전체 도전재의 함량을 10 중량%로 고정하고, 탄소나노튜브의 상대적인 함량을 0, 2, 5, 10, 25 중량%로 카본블랙의 일부를 대체하여 전극을 제조하고 전기화학적 성능을 평가하였다. 전극 내의 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 사이클 수명과 속도특성이 모두 향상된다. 부피 변화가 큰 c-SiO_x 음극에 소량의 CNT를 도전재로 적용하는 것으로 전지의 전기화학적 성능을 크게 향상시킬 수 있다. 또한 CNT를 잘 분산시키게 되면 더 적은 양을 사용하면서도 동등한 성능을 구현할 수 있다.

Abstract : The carbon-coated silicon monoxide (c-SiO_x), which is a negative electrode active material for lithium-ion batteries (LIBs), has a limited cycle performance due to severe volume changes during cycles, despite its high specific capacity. In particular, the significant volume change of the active material can deform the electrode structure and easily damage the electron transfer pathway. To improve performance and mitigate electrode damage caused by volume changes, we replaced parts of the carbon black conducting agent with carbon nanotubes (CNTs) having a linear shape. The content of the entire conductive material in the electrode was fixed at 10% by mass, and the relative content of CNTs ranged from 0% to 25% by mass to prepare electrodes and evaluate electrochemical performance. As the CNT content in the electrode increased, both cycle life and rate capability improved. Even a small amount of CNT can sig-

*E-mail: ryujh@tukorea.ac.kr

nificantly improve the electrochemical performance of a c-SiO_x negative electrode with large volume changes. Furthermore, dispersing CNTs effectively can lead to achieving the equivalent performance with a reduced quantity of CNTs.

Keywords : Carbon-coated silicon monoxide, Carbon nanotube, Conducting agent, Cycle performance, Lithium-ion batteries

1. 서 론

리튬이온 이차전지(lithium-ion batteries, LIBs)는 높은 에너지 밀도와 안정적인 사이클 수명으로 인해 휴대용 장치, 전기 자동차(electric vehicle, EV) 및 전력저장용 대용량 에너지 저장 시스템(energy storage system, ESS) 등 다양한 시장에서 폭 넓게 활용되어 오고 있다.[1,2] 그러나 사용자 들은 더욱 높은 에너지 밀도를 가지는 에너지 저장장치를 요구하게 되었으며, 이에 리튬이온 전지의 에너지 밀도를 높이기 위한 노력이 지속되어 왔다. 이러한 고에너지 밀도의 전지의 구현을 위한 여러가지 방법 중에서 기존 탄소계 음극의 이론용량을 크게 넘어서는 실리콘계 음극 활물질에 대한 가능성이 주목받게 되었다. 실리콘 자체는 이론용량이 3,572 $mAh \cdot g^{-1}$로 매우 높아 기존 흑연소재의 9배 이상의 높은 값을 지니고 있지만 충전과 방전이 진행될 때 급격한 부피변화를 거치게 되어 전지의 수명을 급격히 감소시키게 되는 문제를 지니고 있다.[3-5] 이를 극복하기 위하여 다양한 전략이 시도되어 왔으며, 그 중에서도 상업적으로 크게 주목받는 형태 중의 하나가 탄소가 코팅된 실리콘 산화물(carbon-coated silicon monoxide, c-SiO_x)이다. 수명특성이 기존 대비하여 크게 향상되었지만, 여전히 단독으로 사용하기에 충분한 성능에는 도달하지 못하고 있어 추가적인 전략이 필수적이다.[6-8]

본 연구에서는 고용량의 c-SiO_x 음극에 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 도전재로 도입함으로 활물질의 충방전 중 부피변화에도 활물질까지 연결되는 전자전달 경로가 손쉽게 손상되는 것을 억제하고자 하였다.[9-12] 통상적으로 상용 전지에서 도전재는 주로 0차원의 나노입자 형태인 카본블랙을 사용하고 있어서 활물질의 큰 부피변화에는 연결이 쉽게 끊어질 수 있지만, 탄소나노튜브는 1차원 구조의 긴 실의 형태이기 때문에 이를 이차전지용 전극의 도전재로 사용하게 되면 전자전달 경로를 더욱 잘 발달시킬 수 있으며, 활물질을 잘 감싸고 있어 충방전 중의 부피변화에도 활물질에서 잘 떨어져 나가지 않아서 활물질이 전달전달 경로에서 이탈되는 것을 완화할 수 있다.[9,10] 그러나 탄소나노튜브의 경우에는 전극 내 분산이 쉽지 않기 때문에 본 연구에서는 탄소나노튜브가 물에 분산되어 있는 묽은 분산액(0.25% CNT)을 적용하였다. 제조된 전극 슬러리가 코팅될 수 있는 수준의 점도를 구현하기 위해서는 일정수준 이상의 고형분이 필요하기 때문에 도전재의 일부만을 탄소나노튜브로 대체할 수 있었다.

2. 실 험

음극 활물질은 탄소가 코팅된 실리콘 산화물(carbon-coated silicon monoxide, c-SiO_x)을 사용하여 전극을 제조하였다. 그리고 바인더로는 CMC (carboxymethyl cellulose, MTI Corp.)를 사용하였으며, 도전재로는 카본블랙(Super-P)과 탄소나노튜브(0.25% CNT 분산액, Gratube사)를 함께 사용하였다. 또한 본 연구에서의 모든 전극은 활물질:도전재:바인더의 비율이 모두 8:1:1의 동일한 무게비가 되도록 진행하였다. 전체 전극 중 10%의 무게에 해당하는 도전재는 카본블랙과 탄소나노튜브의 무게비율이 각각 100:0 (0% CNT), 98:2 (2% CNT), 95:5 (5% CNT), 90:10 (10% CNT), 75:25 (25% CNT)가 되도록 제조하였다. 믹싱은 Thinky사의 ARE-310 믹서를 사용하였다. 기본 믹싱 시에는 활물질, 도전재, 바인더에 용매인 증류수를 모두 동시에 투입하여 전극 슬러리로 제조한 후, baker blade를 이용하여 18 μm 두께인 구리 호일 위에 균일하게 코팅하였다. 믹싱 시 투입순서에 따른 특성을 비교하기 위하여 기본 믹싱 이외에도 5% CNT 조성에 대하여 두 가지 믹싱조건을 추가하여 전극을 제조하였다. 먼저 A 믹싱은 활물질, 도전재, 증류수를 먼저 투입하여 1차로 선믹싱한 후 바인더 용액을 투입하여 슬러리를 제조하는 방법이다. 두번째 B믹싱은 활물질과 CNT 분산액, 그리고 증류수를 투입하여 선믹싱을 진행하고 이후에 카본블랙과 바인더 용액을 동시에 투입하여 슬러리를 제조하는 방법이다. 이와 같이 제조된 슬러리를 코팅된 전극을 85 도 오븐에 15 분간 건조를 진행한 뒤, 롤프레스를 진행하여 압착하였다. 제조한 전극에서 활물질 기준으로 무게로딩은 3±0.2 $mg \cdot cm^{-2}$으로 설정하였다. 제조된 전극은 전극저항측정기(Hioki RM2610)를 사용하여 전극층의 비저항인 composite volume resistivity를 측정하여 비교하였다.

코인셀 조립을 위해 전극은 직경이 11 mm인 원형

으로 펀칭한 후 120 도의 진공상태에서 8 시간 건조한 뒤 아르곤 가스 분위기인 글러브박스에 투입하였고, 이를 2032 코인셀을 사용하여 반쪽전지로 조립하였다. 반대 전극은 16 mm의 직경의 리튬금속을 사용하였으며, 분리막은 Celgard사의 다공성 polypropylene (C2400)필름을 사용하였다. 전해액은 EC (ethylene carbonate)와 EMC (ethylmethyl carbonate)가 3:7 부피비로 혼합된 용매에 $LiPF_6$염을 녹여서 1 M 농도로 제조하여 사용하였으며, 2% VC (vinylene carbonate)를 전해액 첨가제로 사용하였다.

제조된 전지는 25 도의 항온챔버에 설치된 전용 지그에 고정하고 12 시간 동안 안정화시킨 후 원아테크사의 WBCS3000Le 장비를 사용하여 정전류 충방전 사이클 실험, 속도특성 평가 및 GITT (galvanostatic intermittent titration technique) 등의 전기화학 평가를 수행하였다. 1500 $mA \cdot g^{-1}$의 전류를 1 C로 정하였다. 충방전 평가를 수행할 때에는 0.1 C의 전류로 1 사이클의 충방전을 진행한 뒤에 0.2 C의 전류로 이후 사이클을 진행하였다. 충전은 CC (constant current)/CV (constant voltage) 방식으로 0.005 V (*vs*. Li/Li^+)까지 정전류로 충전한 후에 0.005 V (*vs*. Li/Li^+)의 일정한 전압을 유지한 상태에서 0.005 C의 전류 (threshold current)에 도달할 때까지 충전을 진행하였고, 방전은 CC (constant current) 방식으로 1.5 V (*vs*. Li/Li^+)까지 진행하는 과정을 반복하여 수행하였다. 속도특성 실험의 경우는 정전류 충방전과 마찬가지로 0.1C의 전류로 CC/CV 충전을 진행하고, 0.1 C 전류로 방전한 후에, 이후에는 0.2 C의 전류로 0.005 V (*vs*. Li/Li^+)에서 0.005 C까지 CC/CV 충전하고, 방전전류는 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4 C 전류를 증가시켜 가면서 각각 3 사이클을 진행하였고, 그 이후에는 0.1 C의 방전전류 3 사이클 진행하여 회복되는 정도도 확인하였다. GITT (galvanostatic intermittent titration technique) 실험은 10 분간 0.1 C의 전류를 인가하고, 30 분간 전류를 중단하여 안정하게 하는 과정을 연속적으로 반복하면서 충방전을 진행하면서 수행하였다. 이 때 얻어지는 CCV (closed circuit voltage)와 QOCV (quasi-open circuit voltage) 값의 차이를 통하여, 각 전극의 충방전 중 분극(polarization)의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

활물질로 사용된 c-SiO_x와 도전재로 사용된 카본블랙인 Super-P와 CNT의 주사전자 현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 활물질로 사용된 c-SiO_x는 수 마이크로 미터 크기의 비정형의 형태를 가지고 있었다. 이에 비하여 카본블랙과 CNT는 나노크기의 매우 작은 입자를 지니고 있었으며, 카본블랙은 점형태의 입자로 구성되었으며, CNT는 분산액을 건조한 후 측정한 것으로 긴 실의 형태로 구성되어 있다. 그리고 이 활물질과 도전재를 사용하여 제조한 전극의 주사전자 현미경 사진을 Fig. 2에 나타내었다. CNT의 함량이 높지 않기 때문에 10 중량% 이상이 사용된 전극에서만

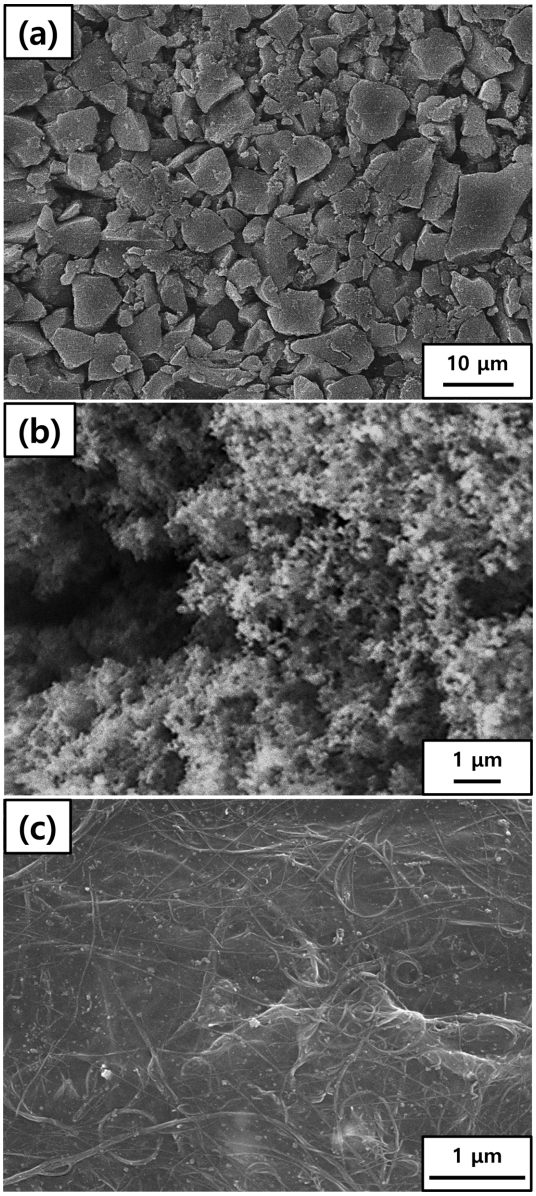

Fig. 1. SEM images of (a) carbon-coated silicon monoxide powders, (b) carbon black (Super-P), and (c) carbon nanotube.

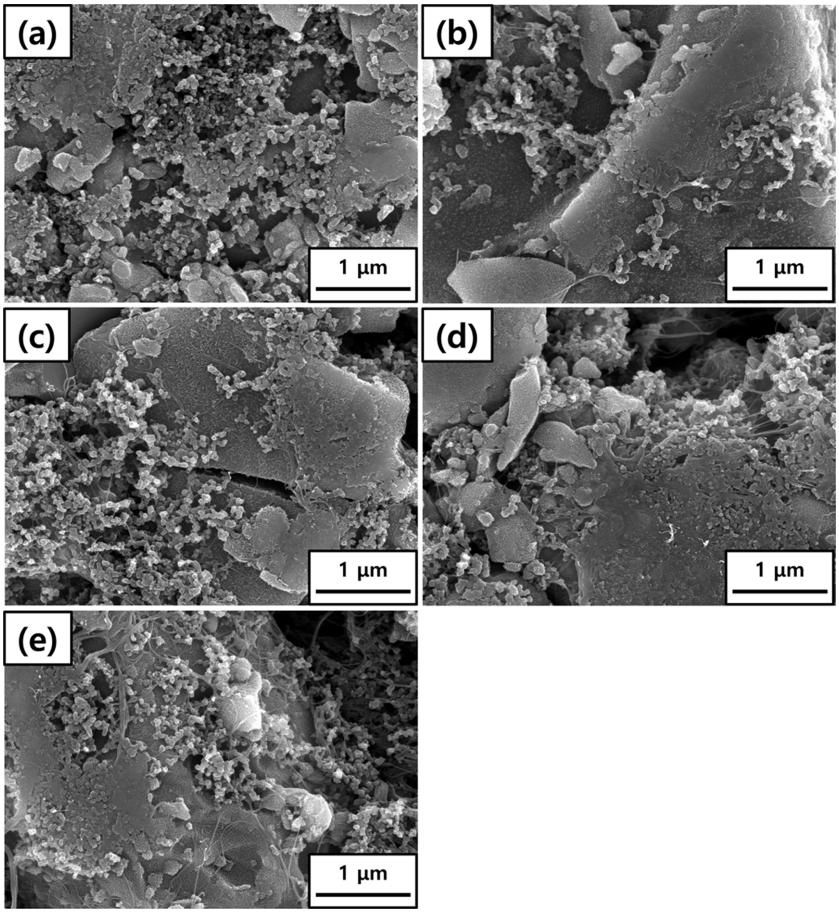

Fig. 2. SEM images (50,000 times) of c-SiO_x electrode with carbon nanotube replacing parts of carbon black; (a) c-SiO_x electrode with carbon black without CNT, (b) 2% CNT, (c) 5% CNT, (d) 10% CNT, and (e) 25% CNT.

CNT쉽게 관찰이 되었으며, 카본블랙 입자와 섞여진 상태로 활물질 입자를 둘러싸는 형태를 취하고 있다. 이 전극들에 대하여 전극저항 측정기로 전극저항을 측정하여 전극층의 비저항 값을 Fig. 3에 나타내었다. 카본블랙과 CNT 함량의 합은 전극에서 10 중량%로 동일하게 구성되었으며, CNT의 함량을 2, 5, 10, 및 25%로 증가시킴에 따라 전극층의 비저항이 각각 205, 168, 142, 및 58 mΩ·cm로 감소하였으며, 이는 CNT가 많아질 수록 전극의 전달경로를 발달시키는데 도움이 되고 있음으로 판단할 수 있다. 그러나, CNT가 사용되지 않은 전극의 비저항의 경우 115 mΩ·cm이었으며, CNT 함량이 10% 이내인 경우보다 오히려 우수한 수치를 나타냈었다. 이는 CNT 분산액에 포함되어 있는 소량의 분산제 등 첨가제 성분이 전자의 전달을 방해하는 것으로 예상하고 있다. CNT의 함량이 작은 경우는 CNT에 의한 전자전달의 개선정도가 크

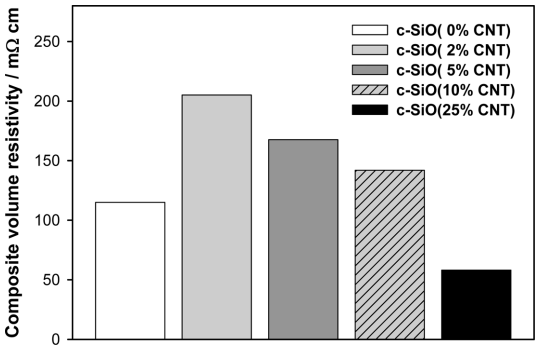

Fig. 3. Composite volume resistivity of c-SiO_x electrode with carbon nanotube replacing parts of carbon black.

지 않아서 오히려 비저항이 증가하지만, CNT의 함량이 충분히 증가하면 분산제의 함량이 함께 늘어나더라도 CNT로 인한 전자전달 경로의 발달로 인한 향상이 그 이상이 되기 때문인 것으로 예상하였다.

이 전극들을 사용하여 Li/c-SiO_x 반쪽전지를 제조하고 이에 대하여 CC/CV 방법을 사용하여 충방전 실험을 진행하였다. 첫 사이클의 충방전에서는 CNT 함량에 큰 영향없이 대략 2,250 mAh·g^{-1} 정도의 충전용량(lithiation capacity)과 1,670 mAh·g^{-1} 정도의 방전용량(delithiation capacity)을 나타내었다. 첫 사이클에서 쿨롱효율의 경우 CNT의 함량이 0, 2, 5, 10, 및 25 중량% 순으로 증가함에 따라 각각 75.5, 75.0, 74.8, 74.6, 및 72.7%로 순차적으로 감소하는 경향을 나타내어 상대적으로 큰 비표면적을 지니는 CNT의 투입이 부반응을 증가시키는 것으로 파악되었다. Fig. 4(a)에 도시된 3번째 사이클에 대한 전압곡선의 결과를 살펴보며, 전형적인 c-SiO_x의 충방전 형태를 지니고 있으며, 0.4 V (*vs*. Li/Li^+)에서 평탄부가 잘 나타나지 않는 것으로 보아 충전(lithiation)과정에서 $Li_{15}Si_4$ 상까지는 형성되지 않는 것으로 예상되었다. 이에 대한 사이클 성능평가의 결과를 Fig. 4(b)에 나타내었다. CNT가 사용되지 않은 전극의 경우 초기부터 빠르게 용량퇴화가 발생하여 10 사이클에서 이미 초기용량의 절반 정도까지의 용량수준에 도달하였다. CNT의 함량이 증가하는 경우 이에 따라 사이클 성능이 크게 향상되었으며, CNT 함량이 도전재 중 10%와 25%의 경우에는 큰 차이는 나타나지 않았으나, 40 사이클에서 잔존용량이 10% CNT (전체 전극 중 1 중량%)의 경우는 67%이며, 25% CNT (전체 전극 중 2.5 중량%)의 경우 76%의 잔존용량으로 실리콘계 전극을 단독으로 사용한 전극에서 총 도전재의 함량을 10 중량%로 제한된 조건하에서는 상당히 우수한 성능을 나타내었다. 이와 같이 CNT 도전재를 총 전극무게 대비 1~2.5 중량%을 적용함으로도 사이클 성능의 큰 향상을 가져왔으며, 이는 부피변화가 큰 합금계 음극의 제조 시에 매우 효과적인 전략이라 할 수 있을 것이다.

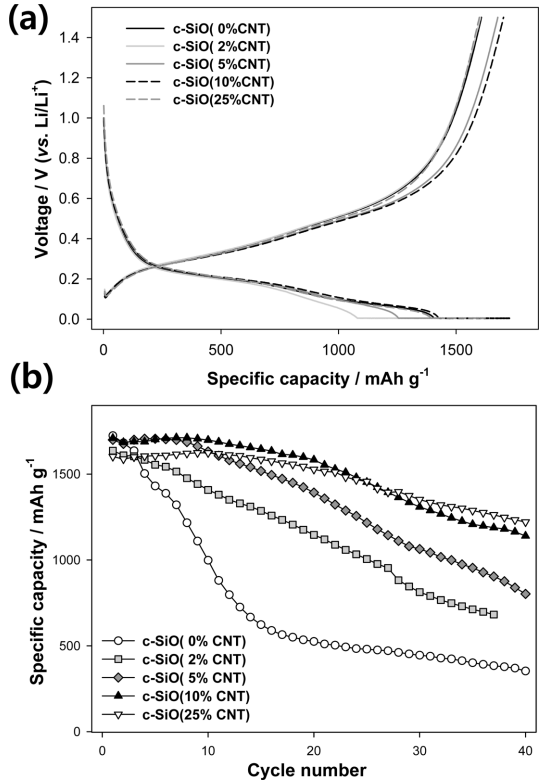

Fig. 4. (a) The galvanostatic charge/discharge voltage profiles at 3rd cycle and (b) cycle performances of Li/c-SiO_x half cells according to the amount of carbon nanotube.

GITT 실험을 통해 CNT 함량 별 전극의 분극이 어떻게 변화하는 지 확인하고자 하였다.[13,14] Fig. 5에

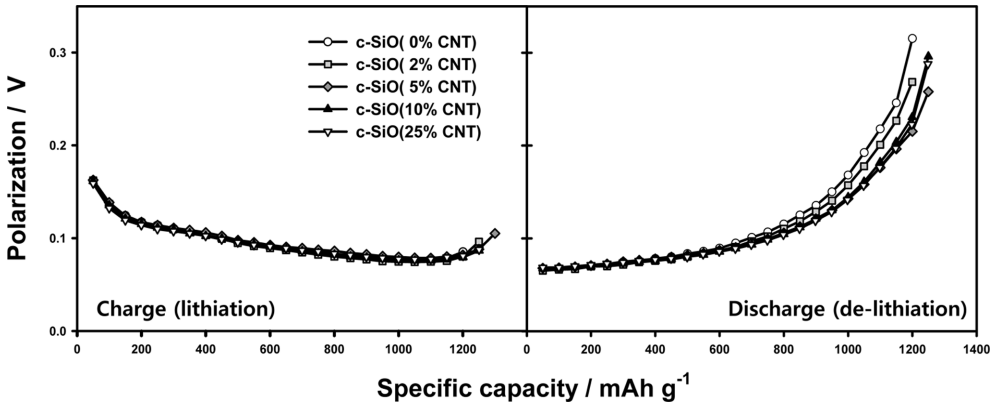

Fig. 5. Polarization curve of Li/c-SiO_x half cells according to the amount of carbon nanotube obtained by GITT.

도시한 분극의 변화를 보면 충전과정(lithiation)에서의 분극은 큰 차이가 없이 동일하게 나타나고 있다. 0.1 C의 전류로 충전이 진행됨에 따라 c-SiO_x전극의 분극은 약 0.14에서 0.08 V까지 천천히 감소하며, 충전 말단에서 다시 분극이 0.10 V까지 소폭 증가하는 양상으로 나타났다. 이 c-SiO_x 전극의 경우 충전과정에서 리튬화(lithiation)가 진행되면서 Si와 Li이 합금상을 형성하면서 활물질의 전자전도도가 향상될 뿐만 아니라 부피가 증가하기 때문에 전극 내 입자 간의 접촉이 향상되기 때문에 분극이 점차 감소하는 거동을 나타내며 이 경우에는 전극의 전도도가 매우 높아진 상태이므로 CNT 함량에 따른 큰 분극의 감소는 충전과정에서 나타나지 않았다. 반면에 방전과정(delithiation)에서는 이와 반대로 부피가 다시 감소하여 입자 들 사이에 접촉이 약해지면서 분극이 상대적으로 빠르게 증가하게 된다.[14,15] 그러나, 발생하는 급격한 분극의 증가는 CNT를 함유한 전극에서는 완화되었다. 이와 같이 CNT 도전재는 방전과정에서 분극의 감소를 가져오기 때문에 속도특성에서도 장점을 가질 것이다. 이에 충전전류는 0.2 C 전류에 CC/CV로 고정한 상태에서 방전전류를 0.2 C (300 mA·g^{-1})에서 4 C (6000 mA·g^{-1})까지 증가시키면서 각 전류당 3 사이클을 진행하였으며 이 결과를 Fig. 6에 나타내었다. CNT를 사용하지 않은 전극보다 CNT의 함량이 증가할 수록 성능이 전반적으로 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 전류가 매우 큰 경우에는 성능이 CNT 함량에 따라 정확히 일치하지 않으나, 방전전류가 2 C (3000 mA·g^{-1})인 경우를 보면 CNT가 사용되지 않은 전극은 38%만 용량이 구현되지만, CNT 투입량이 2, 5, 10, 25%순으로 증가함에 따라 63, 70, 82, 84% 순서로 용량이 증가하였다. 그리고, 이를 다시 0.1 C의 전류로 방전하게 되면 속도특성 평가 중에 전극의 퇴화 정도를 비교해 볼 수 있는데, 쉽게 예상할 수 있듯이 CNT의 함량이 높을수록 전극의 퇴화가 완화되었다.

CNT는 분산이 잘 되지 않는 성질이 있어서 이를 도전재로 사용함에 있어서 많은 어려움을 가지고 있다. 이에 전극제조 시 믹싱공정에서 CNT 분산액의 투입시기를 조정함으로써 이를 개선할 수 있는지 검토하였다.[16,17] 기존 믹싱공정은 모든 원재료를 동시에 투입하여 진행하였지만, 바인더 용액은 나중에 투입하는 A믹싱방법과 카본블랙과 바인더용액을 나중에 투입하는 B믹싱방법으로 제조된 전극의 특성을 비교하였다. 각 믹싱방법에서 믹싱을 진행한 총 시간은 동일하게 적용하였다. Fig. 7에 각 전극들의 사이클 성능을 비교하였다. 기존 믹싱방법으로 사용된 5%의 CNT가 적용된 전극(5% CNT_ST)에 비하여 변경된 믹싱방법의 경우가 보다 향상된 성능을 나타내었으며, 도

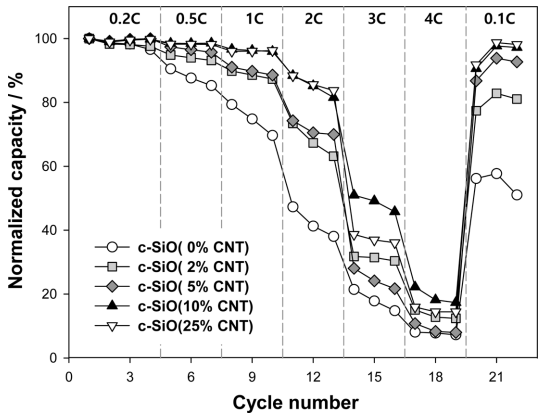

Fig. 6. Rate capabilities of Li/c-SiO_x half cells according to the amount of carbon nanotube.

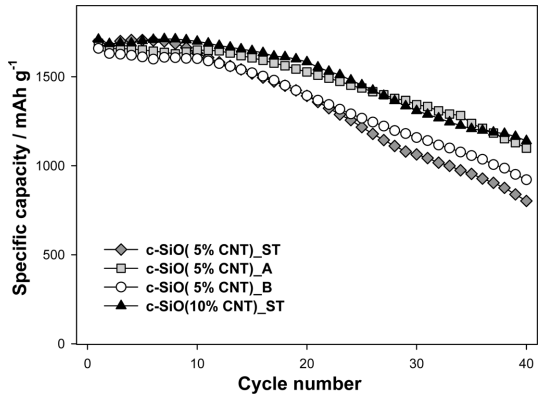

Fig. 7. Cycle performances of Li/c-SiO_x half cells according to the mixing sequence of carbon nanotube.

전재와 활물질을 먼저 혼합하고 바인더는 나중에 투입한 A믹싱방법(5% CNT_A)에서 가장 우수한 사이클 성능을 나타내었으며, 이는 기존믹싱 방법을 사용하여 제조한 10% CNT 적용전극(10% CNT_ST)과 동등한 수준을 나타내었다.

이에, 충방전 중 부피변화가 큰 c-SiO_x와 같은 전극의 제조에는 CNT 도전재를 소량만 사용하는 경우에도 사이클 및 속도특성 등의 전기화학적 성능향상에 매우 효과적임을 확인하였다. 그리고, CNT 도전재는 믹싱방법에 따라 성능을 더욱 개선할 수 있으므로 이에 대한 최적조건에 대하여 추가적인 연구가 필요할 것이다.

4. 결 론

리튬이온 이차전지용 고용량 c-SiO_x 음극은 부피변

화로 인한 전자전달 채널의 손실이 성능저하를 가져오기 때문에 카본블랙 도전재 중 일부를 CNT로 대체하여 이의 전기화학적 성능을 향상시켰다.

전체 도전재 중에서 CNT의 비율을 0 내지 25 중량% 범위에서 함량의 증가함에 따라 전지의 사이클 성능 및 속도특성이 모두 향상되었다. CNT를 사용하지 않은 전극은 40번째 사이클에서 용량유지율이 약 40% 수준이었으나, 도전재의 25%를 CNT로 대체함에 따라 76%까지 향상되었다. 속도특성에서도 CNT가 사용되지 않은 전극의 경우 2 C 전류에서 38%의 용량이 나타났으나, 도전재 중 CNT 함량이 10%와 25%인 경우에 각각 82% 및 84%의 우수한 특성을 나타내었다.

전체 전극무게 대비 CNT를 1 중량%만 적용해도 성능이 크게 개선되었으며, 믹싱조건을 최적화하여 CNT의 분산성을 높일 수 있으면 더욱 적은 양의 CNT의 사용으로도 성능향상이 가능할 것이다.

Acknowledgments

이 연구는 2023년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(20015536, 소재부품기술개발사업 및 20016103, 이차전지 소재부품 시험평가센터 구축사업).

References

1. J. M. Tarason and M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **414**, 359-367 (2001).
2. T.-H. Kim, J.-S. Park, S. K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, and H.-K. Song, The current move of lithium ion batteries towards the next phase, *Adv. Energy Mater.*, **2(7)**, 860-872 (2012).
3. C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, and H.-J, Sohn, Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 3115-3141 (2010).
4. X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, and Y.-J. Cheng, Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review, *Nano Energy*, **31**, 113-143 (2017).
5. M. N. Obrovac and V. L. Chevrier, Alloy negative electrodes for Li-ion batteries, *Chem. Rev.*, **114(23)**, 11444-11502 (2014).
6. T. Chen, J. Wu, Q. Zhang, and X. Su, Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **363**, 126-144 (2017).
7. H. Kim, T. H. Kim, and J. H. Ryu, Improvement of cycle performance of graphite-silicon monoxide mixture negative electrode in lithium-ion batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **22(4)**, 155-163 (2019).
8. N.-S. Choi, S.-Y. Ha, Y. Lee, J. Y. Jang, M.-H. Jeong, W. C. Shin, and M. Ue, Recent progress on polymeric binders for silicon anodes in lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **6(2)**, 35-49 (2015).
9. C. de las Casas and W. Li, A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material, *J. Power Sources*, **208**, 74-85 (2012).
10. T. Kim, Y. H. Mo, K. S. Nahm, and S. M. Oh, Carbon nanotubes (CNTs) as a buffer layer in silicon/CNTs composite electrodes for lithium secondary batteries, *J. Power Sources*, **162(2)**, 1275-1281 (2006).
11. H. Xue, Y. Cheng, Q. Gu, Z. Wang, Y. Shen, D. Yin, L. Wang, and G. Huang, An SiO_x anode strengthened by the self-catalytic growth of carbon nanotubes, *Nanoscale*, **13**, 3808-3816 (2021).
12. M.-S. Shin, C.-K. Choi, M.-S. Park, and S.-M. Lee, Spherical silicon/CNT/carbon composite wrapped with graphene as an anode material for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **13(1)**, 159-166 (2022).
13. J. Kim, S. Park, S. Hwang, and W.-S. Yoon, Principles and applications of galvanostatic intermittent titration technique for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **13(1)**, 19-31 (2022).
14. J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung, and S. M. Oh, Failure modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A306 (2004).
15. M. N. Obrovac and L. Christensen, Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A93 (2004).
16. S. Lee, N. Go, J. H. Ryu, and J. Mun, Multidimensional conducting agents for a high-energy-density anode with SiO for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **10(2)**, 244-249 (2019).
17. J. Jung, J. Jang, O. B. Chae, T. Yoon, J. H. Ryu, and S. M. Oh, Reinforcement of an electrically conductive network with ethanol as a dispersing agent in the slurry preparation step, *J. Power Sources*, **287**, 359-362 (2015).