



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](#)

실리콘-다중벽탄소나노튜브 나노복합체의 열플라즈마 합성 및 리튬이온 배터리 음극재로써 전기화학적 특성

지도교수 최 수 석

홍 승 현

이 논문을 에너지화학공학전공 석사학위 논문으로 제출함

2020 년 11 월

홍승현의 에너지화학공학전공 석사학위 논문을 인준함

심사위원장 ----- 목 영 선 ----- (인)

위 원 ----- 최 수 석 ----- (인)

위 원 ----- 우 승 민 ----- (인)

제주대학교 대학원

2020 년 11 월

Thermal plasma synthesis of Si-MWCNT nano
composite and its electrochemical performance
as an anode for lithium-ion batteries

Seung-Hyun Hong

(Supervised by professor Sooseok Choi)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for
the degree of Master of Engineering

2020. 11. 30.

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Young Sun Mok, Prof. of Chemical &
Biological Engineering

Sooseok Choi, Prof. of Nuclear & Energy Engineering

Seungmin Woo, Prof. of Nuclear & Energy Engineering

Date

Department of Nuclear & Energy Engineering
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

초 록	5
I. 서론	6
1. 리튬이온배터리	6
2. 음극재로써의 silicon	9
3. Multi-wall carbon nanotube (MWCNT)	11
4. 플라즈마 (Plasma)	11
5. 열 플라즈마를 이용한 Si-MWCNT 나노 복합체 합성	13
II. 실험 방법	15
1. 열플라즈마를 이용한 Si-MWCNT 나노 복합체 합성	15
2. 합성된 Si-MWCNT 나노 복합체 분석	19
3. 합성된 Si-MWCNT를 활물질로 한 전극 및 coin cell 제작	19
4. Si-MWCNT 나노 복합체를 음극재로 한 coin cell의 전기화학 적 특성 평가	20
III. 실험 결과	21
1. Si-MWCNT 나노 복합체 합성 실험 결과	21
1) XRD 분석 결과 및 열역학적 평형 계산 결과	21
2) FE-SEM 및 FE-TEM 분석 결과	24
2. 제작한 coin cell 전기화학적 특성 평가	30
1) Cyclic voltammetry 분석 결과	30
2) Charge discharge test 결과	32

IV. 결론	39
참 고 문 헌	41

표 목 차

[표 1] 리튬이온배터리 4대 구성요소	7
[표 2] 음극재로써의 graphite 및 silicon	10
[표 3] MWCNT 특성	11
[표 4] 저온 플라즈마와 열 플라즈마의 특성	12
[표 5] Si-MWCNT 나노 복합체 합성 실험 조건	18
[표 6] 각 실험별 discharge capacity 및 용량 감소폭	38

그림 목 차

[그림 1] 리튬이온배터리 원리	7
[그림 2] 삼중 열 플라즈마를 이용한 Si-MWCNT 나노 복합체 합성 메커니즘	14
[그림 3] 삼중 열 플라즈마를 이용한 Si-MWCNT 나노 복합체 합성 시스템 (Run 1~4)	17
[그림 4] 삼중 열 플라즈마를 이용한 Si-MWCNT 나노 복합체 합성 시스템 (Run 5)	17
[그림 5] 각 실험별 XRD patterns	22
[그림 6] silicon과 carbon의 열역학적 평형 계산.	23
[그림 7] 각 실험별 FE-SEM 이미지 (a) Run 1. (b) Run 2, (c) Run 3	26
[그림 8] 각 실험별 FE-SEM 이미지 (d) Run 4. (e) Run 5	27
[그림 9] 각 실험별 FE-TEM 이미지 (a) Run 1. (b) Run 2, (c) Run 3	28
[그림 10] 각 실험별 FE-TEM 이미지 (d) Run 4. (eb) Run 5	29
[그림 11] 중량 비율에 따른 Cyclic voltammetry 결과 (a) Si : MWCNT, 2 : 1, (b) Si : MWCNT, 2 : 1	31
[그림 12] silicon만을 음극재로 한 coin cell의 charge discharge 결과	34
[그림 13] silicon만을 음극재로 한 coin cell의 charge discharge 결과[3]	34
[그림 14] Run 1, 2의 charge discharge test 결과	35
[그림 15] Run 3, 4의 charge discharge test 결과	36
[그림 16] Run 5의 charge discharge test 결과	37

초 록

기존 리튬이온배터리의 음극재인 graphite를 대체할 수 있는 물질 중 하나인 silicon은 높은 이론용량을 가지고 있지만 리튬이온과의 반응시 발생하는 부피 팽창으로 인해 매우 짧은 수명을 가지고 있다. 이에 이 실험에선 silicon의 부피 팽창을 줄이기 위해 약 18 kW의 삼중 열 플라즈마 시스템을 이용하여 Si-MWCNT 나노 복합체를 합성하였으며 또 coin cell로 제작하여 전기화학적 특성을 분석하였다. 실험의 주요 변수는 원료 물질인 silicon과 MWCNT의 중량 비율 및 원료 물질들의 투입 위치로 silicon과 MWCNT를 혼합하여 투입하거나 분리하여 열 플라즈마 불꽃 내에 투입하였으며 원료 물질들의 중량 비율을 각각 2 : 1, 1 : 2로 나누어 투입하여 실험 조건을 다양화하였다. 이 실험을 통해 MWCNT 투입 지점의 온도가 실리콘의 효율적인 기화와 MWCNT의 승화에 큰 영향을 미치기 때문에 Si-MWCNT 형성에 MWCNT의 투입 위치가 주요한 영향을 미친것을 확인하였다. 또한 분리하여 투입한 실험에서 silicon 나노 입자 크기가 낮은 것을 보였으며 이 또한 silicon의 효율적인 기화와 관련 있는 것으로 보았다. 합성된 나노 복합체를 음극재로 하여 제작한 coin cell의 charge discharge 실험에서 사이클이 진행함에 따라 원료 물질을 분리하여 투입한 실험에서 Silicon만을 음극재로 사용한 coin cell보다 낮은 용량 감소폭을 보였다.

Keywords: Synthesis, Thermal plasma, Silicon, MWCNT, nanocomposite, Silicon carbide

I. 서론

1. 리튬이온배터리

리튬이온배터리는 에너지 밀도가 매우 높은 반면 비교적 가볍고 넓은 온도 범위에서 동작 및 메모리 효과가 없다는 장점이 있어 1991년 일본 Sony 사에서 상용화가 된 이후 여러 전기기기에서 폭넓게 쓰이고 있다[1,2]. 리튬이온배터리는 크게 4대 구성요소로 구분할 수 있는데 방전시 전자를 받아 양극 활물질이 환원되는 전극인 양극재(cathode), 양극재와 반대로 방전시 산화반응을 하며 도선에 전자를 방출하는 전극인 음극재(anode), 양극과 음극의 전기적 단락을 방지하기 위한 분리막(separator), 리튬이온이 양극과 음극 사이를 원활하게 이동하기 위한 전해질(electrolyte)로 구분할 수 있다. 4대 구성요소 중 특히 양극재와 음극재는 배터리의 용량과 전압을 결정하기 때문에 배터리의 성능을 결정하는 매우 중요한 요소이다.

먼저 현재 상용중인 리튬이온배터리를 살펴보면 양극재는 리튬과 산소로 이루어져 있는 리튬 산화물의 형태로 존재하며 리튬의 포함도와 음극재와의 전위차에 따라 용량과 전압이 결정된다. 또한 음극재는 종류에 따른 전위차가 작는데 비해 양극재는 차이가 커 배터리 전압을 결정하는 중대한 역할을 한다. 음극재는 일반적으로 음극재가 가져야 할 조건인 구조적 안정성, 낮은 화학 반응성, 비용 등을 갖춘 graphite를 사용하고 있다. 분리막은 수 nm 크기의 작은 기공이 뚫린 합성수지 (polyethylene PE, polypropylene, PP)를 사용하며 양극재와 음극재의 물리적 접촉을 막아주며 작은 기공을 통해 이온의 이동만을 허락하는 역할을 한다. 전해액은 염, 용매, 첨가제로 구성되어 있으며 ethylene carbonate (EC), diethylene carbonate (DEC) 등의 유기 용매와 LiPF_6 와 같은 리튬 염을 용해하여 사용한다.

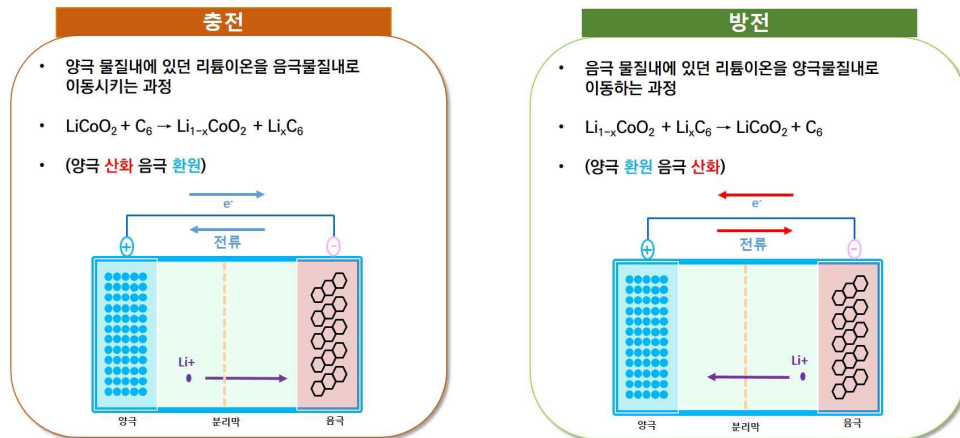


그림 1. 리튬이온 배터리 원리

표 1. 리튬이온배터리 4대 구성요소

구성요소	역할
양극 (Cathode)	전자를 받아 양극 활물질이 환원되는 전극 (Li[NiCoMn], LiCoO ₂ 등)
음극 (Anode)	산화반응을 하며 도선에 전자를 방출하는 전극 (graphite)
분리막 (Separator)	양극, 음극 전기적 단락 방지를 위한 격리막
전해질 (Electrolyte)	양극, 음극의 화학반응이 원활하도록 이온 이동이 일어나는 매체

최근 들어 휴대용 전자기기나 전기차 시장이 급격한 발달로 인해 고성능, 고용량의 배터리 개발 필요성이 대두되고 있으며 많은 연구들이 진행되고 있다. 현재 상용화된 리튬이온배터리의 양극재는 주로 리튬코발트산화물이나 리튬코발트망간 등 리튬을 포함하는 물질과 산화물의 비율을 조절하는 방법으로 최적화된 성능을 위해 연구 및 개발하여 사용하고 있지만 음극재는 리튬이온배터리가 발명된 이후부터 계속 graphite을 사용하고 있다.

음극재로 graphite를 초기부터 지금까지 사용하는 이유는 무엇보다 graphite의 안정성 때문이다. graphite은 탄소 여섯 개로 이루어진 고리가 연결되어 층을 이룬 모양으로 매우 안정한 구조를 있어 리튬이온의 결합 및 분리로부터 구조적인 변화가 적어 다른 물질에 비해 긴 수명을 가진다. 하지만 이론적인 용량이 약 372 mAh/g의 소용량으로 이를 대체 한다면 리튬 이온 배터리 용량의 획기적인 증가를 얻을 수 있을 것으로 보여 많은 대체 물질들이 현재 연구되고 있다.

2. 음극재로써의 silicon

Graphite을 대체할 물질로 많은 연구가 이루어지는 물질 중 하나인 silicon은 원자 하나당 4.4개의 리튬이온과 결합하기 때문에 graphite에 비해 약 열한 배가량 큰 4200 mAh/g의 이론용량을 가지고 있다. 하지만 silicon은 리튬이온과의 결합 및 분리 반응 시 부피팽창이 발생하고 silicon 입자내부에 균열이 발생하기 때문에, 결국 전극과 박리되어 매우 낮은 수명을 보이는 결과를 나타낸다 [3]. 이러한 문제를 극복하기 위한 선행 연구들이 많이 이루어지고 있는데 크게 두 가지 방법으로 구분할 수 있다. 첫 번째는 silicon 입자의 직경을 수 나노미터로 줄여 부피 변화에 대응하는 방법이다. 또 한 이 방법은 전극과 silicon의 리튬 확산거리가 짧고 표면적이 넓어 고 효율의 전기 화학적 성능을 나타낼 수 있다[4]. silicon 구조에 따라 nanoparticles[5,6], nanowires[7,8], nanotubes[9], 그리고 hollow nanostructures[10,11]으로 구분된 많은 선행 연구가 있으며 모두 높은 효율에 전기 화학적 성능을 나타내었다.

두 번째 방법으론 silicon-metal alloys[12,13], silicon-based thin film[14,15], carbon-silicon composite[16-19]와 같은 silicon을 기반으로 한 복합체를 합성하는 것이다. silicon과 구조적으로 합성되는 물질은 기본적으로 전기전도도가 커야 하며 구조적 안정성이 뛰어나 silicon의 부피 변화를 보완 할 수 있는 물질들이 쓰인다. 특히 탄소는 구하기가 쉽고 높은 전기 전도도와 구조적 안정성으로 널리 연구 되고 있는데 carbon-silicon 복합체를 합성하기 위한 방법으로 주로 milling[20], pyrolysis[21], 그리고 chemical vapor deposition(CVD)[22]이 쓰인다. 다만 이 방법들은 전, 후처리를 위한 여러 단계 과정을 거치기 때문에 많은 시간이 요구된다.

표 2. 음극재로써의 graphite 및 silicon

Graphite		Silicon	
Density (g/cm ³)	2.25	Density (g/cm ³)	2.3
Lithiated phase	LiC ₆	Lithiated phase	Li _{4.4} Si
Theoretical specific capacity (mAh/g)	372	Theoretical specific capacity (mAh/g)	4200
Potential versus Li (V)	0.05	Potential versus Li (V)	0.4

3. Multi-wall carbon nanotube (MWCNT)

Silicon과 합성할 물질인 carbon nanotube (CNT)는 graphite sheet이 둥글게 말려 있는 구조로 nanotube의 벽의 개수가 하나이면 Single-wall carbon nanotube (SWCNT), 하나 이상이면 Multi-wall carbon nanotube (MWCNT)로 구분할 수 있다. 탄소 원자들 사이에 형성된 sp^2 결합으로 인해 낮은 밀도, 매우 강한 인장 강도 및 탄성률, 높은 열전도율 그리고 높은 전기전도도를 가지며[23] SWCNT의 특성이 MWCNT보다 뛰어나다고 알려져 있으나 SWCNT의 비용이 MWCNT에 비해 매우 높기 때문에 SWCNT는 그 자체로 합성을 하려는 연구가 활발하며 다른 물질과 합성 재료로 쓰이는 연구들에선 MWCNT를 많이 쓰고 있다.

표 3. MWCNT 특성

MWCNT Properties	
Density (g/cm^3)	2.6
tensile strength (GPa)	150
Electrical conductivity (S/m)	$10^5 - 10^7$
Sublimation Point (K)	4300

4. 플라즈마 (Plasma)

플라즈마란 제 4의 물질 상태로 기체 상태를 지나 그 속의 기체 분자들끼리 충돌하여 이온화가 일어나 다수의 양이온과 전자들로 나누어진 상태를 말한다. 기체분자나 원자가 이온화 될 때 양이온과 전자는 반드시 쌍으로 발생하므로 플라즈마 안의 양이온의 수와 전자의 수는 거의 같아 전체적으로 전기적인 준중성(quasi-neutral) 상태를 유지하며 전기력에 의해 한 덩어리인 것처럼 집단적인 행동(Collective behavior)을 보인다[24,25]. 플라즈마는 산업적으로 저온(비평형) 플라즈마와 열 플라즈마로 나뉘며 그 중 열 플라즈마(Thermal plasma)는 주로 아크 방전에 의해 발생시킨 전자, 이온, 중성입자로 구성된 기체로 구성입자가 약 10,000K과 매우 빠른 속도를 갖는 고속의 제트 불꽃형태를 이루고 있다. 이렇게 고온, 고속, 다량의 활성입자를 갖는 열플라즈마의 특성을 이용하여, 효율적이고 다양한 열원으로 사용되어, 여러 산업분야에서 이용되고 있다. 열플라즈마의 대표적인 발생 법으로는 직류 방전을 발생하는 DC 열 플라즈마장치와 고주파 자장에 의한 고주파 열 플라즈마가 주로 이용되고 있다[26].

표 4. 저온 플라즈마와 열 플라즈마의 특성

	저온 플라즈마	열 플라즈마
주 용도	반도체 제조, 형광등 제조 등	소각, 금속 절단 난분해성 기체 처리 등
주 역할	물리적 및 화학적 반응	고온의 열원
입자간 온도	$T_{\text{중성입자}} < T_{\text{이온}} \ll T_{\text{전자}}$	$T_{\text{중성입자}} = T_{\text{이온}} = T_{\text{전자}}$

5. 열 플라즈마를 이용한 Si-MWCNT 나노 복합체 합성

열 플라즈마를 이용한 Si-MWCNT 나노 복합체 합성 방법은 앞서 언급한 방법들과 달리 매우 짧은 반응 시간(수 millisecond 이하)과 전처리 후처리 공정이 필요 없는 one-step 과정으로 공정이 매우 단순하다는 장점이 있다. 이 공정은 약 10,000 K의 고온과 퀘칭 가스에 의한 급격한 온도 구배를 가진 열 플라즈마의 성질을 이용한다[27,28]. 기존 열 플라즈마 토치 하나를 이용한 실험에선 10,000K의 고온을 이용함에도 불구하고 높은 고온으로 인해 높아진 열 플라즈마 불꽃의 점성으로 인해 원료 물질이 플라즈마 불꽃 내부까지 침투가 어려워 효율적인 원료 투입이 어려웠다. 이 연구에선 효율적인 원료 투입을 위해 열 플라즈마 토치 하나가 아닌 세 개의 토치를 각각 120도로 배열한 삼중 열 플라즈마 시스템을 이용하였다.

그림 1에서처럼 silicon과 MWCNT를 원료 물질로 열 플라즈마 내부에 투입시 고온의 열에 의해 silicon은 완전히 기화하게 되고 비교적 열에 강해 구조적 변화가 적은 MWCNT 표면 위에 빠르게 응축, 결합하여 합성되며 이 나노 복합체를 음극재로 한 리튬이온 배터리의 충방전시 MWCNT의 강한 인장강도를 이용하여 silicon의 부피 팽창을 보완할 수 있다.

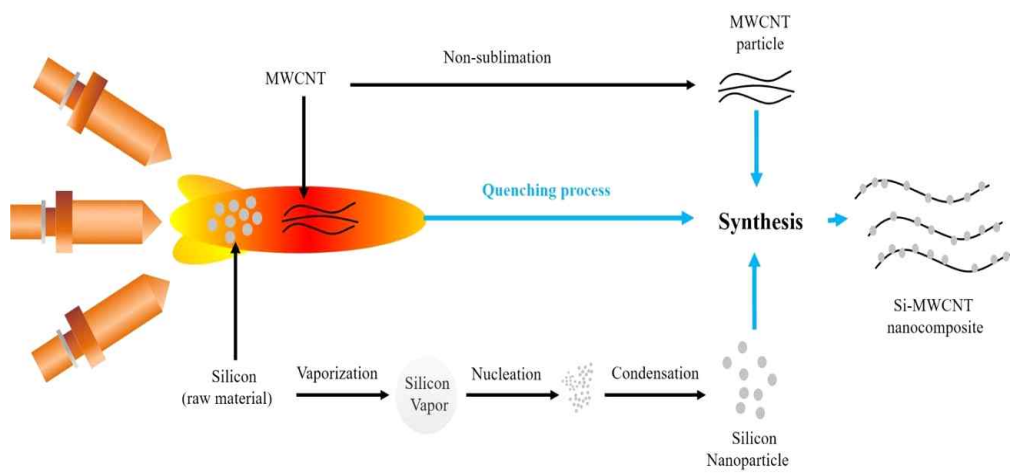


그림 2. 삼중 열 플라즈마를 이용한 Si-MWCNT 나노 복합체 합성

II. 실험 방법

1. 열플라즈마를 이용한 Si-MWCNT 나노 복합체 합성

그림 3, 4는 삼중 열플라즈마 시스템 (Plasnix Co., Ltd, Korea)을 나타낸 도식이다. 이 시스템은 세 개의 torch, 각각 토치에 전원을 공급하는 세 개의 power supplies, 두 개의 powder feeder, 여덟 개의 리액터, 냉각 시스템으로 구성되어 있다. 원료 물질은 Silicon (-325 mesh, 99%, Aldrich, USA)와 MWCNT (5~20 nm dia., ~10 μ m length, ~90 wt.%, Carbon Nano-material Technology, Korea) 분말을 이용하였으며 원료 투입 위치에 따라 (1) silicon과 MWCNT를 섞어 열 플라즈마 토치 상부(Feeder 1)로 투입하는 방식, (2) silicon은 토치 상부(Feeder 1)로, MWCNT는 Reactor 1번 측면(Feeder 2)으로 투입하는 방식, (3) silicon은 토치 상부(Feeder 1)로, MWCNT는 Reactor 2번 내부(Feeder 2)에서 counter flow를 이용하여 투입하는 방식 이렇게 총 3가지로 구분하였다. 원료물질 투입은 powder feeder와 carrier gas를 이용하였으며 feeding rate는 powder feeder의 vibrating stroke와 frequency를 이용하여 조절하였다. 각 실험의 따른 조건은 표 5에 정리하였다. 모든 실험은 대기압에서 수행하였으며 전류가 100 A에서 고정된 각각의 세 토치의 출력 합은 17.6~19.9 kW이었다. 플라즈마를 발생시키기 위한 방전기체로는 토치 당 아르곤 4 L/min, 질소 6 L/min을 혼합하여 사용하였다.

Run 1,2의 투입되는 원료 물질의 질량 비율은 각각 2:1, 1:2 (Si : MWCNT)이며 고르게 혼합하여 토치 상부 (Feeder 1)로 Ar 5 L/min carrier gas를 이용하여 투입하였다. Run 3,4의 원료 물질의 질량 비율 또한 각각 2:1, 1:2 (Si : MWCNT)이며 silicon은 토치 상부로(Feeder 1), MWCNT는 1번 reactor 측면으로 Ar 5 L/min carrier gas를 이용하여 투입하여 고온의 열 플라즈마 불꽃에 직접적인 접촉에 의한 MWCNT의 구조 손상을 방지하였다. Run 5는

MWCNT 원활한 투입의 어려움이 있어 원료 물질의 중량비율보다 투입위치에 따른 특성을 보기 위해 원료 물질의 질량 비율을 1 : 1 로 하여 silicon은 토치 상부로(Feeder 1), MWCNT는 열 플라즈마 불꽃의 빠른 속도에 대응하기 위해 기존 실험보다 속도가 빠른 Ar 14 L/min의 carrier gas를 이용하여 counter flow 형태로 투입하였다.

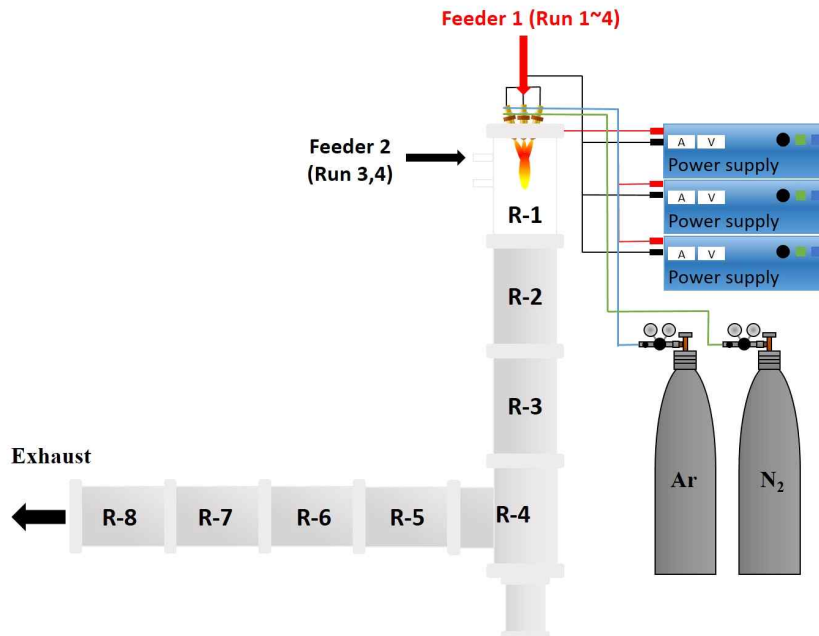


그림 3. 삼중 열 플라즈마를 이용한 Si-MWCNT 나노 복합체 합성 시스템 (Run 1~4)

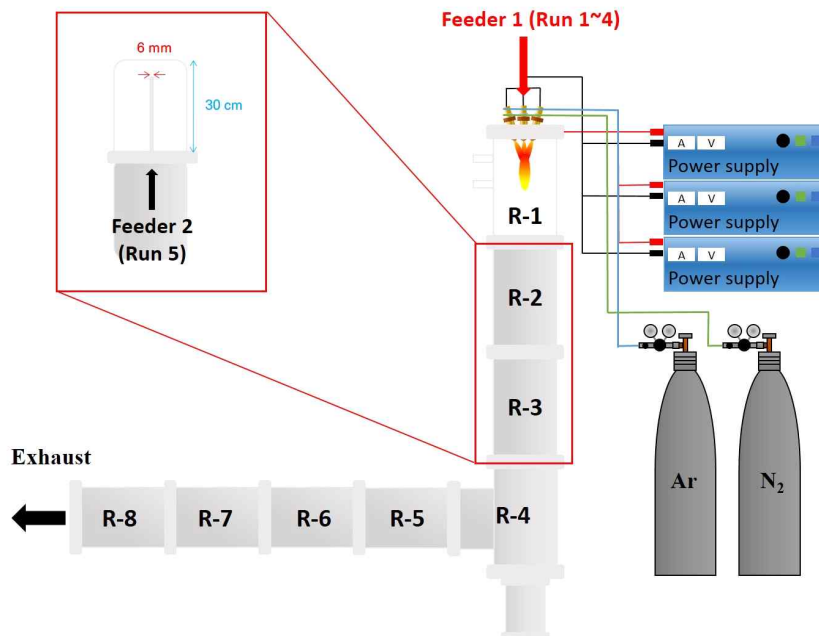


그림 4. 삼중 열 플라즈마를 이용한 Si-MWCNT 나노 복합체 합성 시스템 (Run 5)

표 5. Si-MWCNT 나노 복합체 합성 실험 조건

Experimental No.	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5
Input power (kW)	19.9	18.6	17.6	17.6	18
Plasma forming Gas (L/min)	N ₂ 6, Ar 4 (mixed, each torch)				
Carrier gas (L/min)	Ar 5				Si : Ar 5 MWCNT : Ar 14
Mass ratio of injected powder (Si : MWCNT)	2 : 1	1 : 2	2 : 1	1 : 2	1 : 1
Injection position	Between torches (mixed, Feeder 1)	Between torches (mixed, Feeder 1)	Si: Between torches (Feeder 1) MWCNT: Reactor 1 (Feeder 2)	Si: Between torches (Feeder 1) MWCNT: Reactor 1 (Feeder 2)	Si: Between torches (Feeder 1) MWCNT: Reactor 2 (counter flow, Feeder 2)
Feeding rate (g/min)	0.31	0.50	Si : 0.34 MWCNT :0.17	Si : 0.15 MWCNT : 0.30	Si : 0.209 MWCNT :0.209

2. 합성된 Si-MWCNT 나노 복합체 분석

합성된 물질의 결정 구조를 분석하기 위해 X-ray diffraction (XRD, Empyrean, PANalytical) 장비를 이용하였고 CuK α ($\lambda=1.5406$ Å) X선을 사용하였다. 또한 Si-MWCNT 나노 복합체의 구조적 형태를 관찰하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, MIRA3, TESCAN), 가속 전압 15 kV를 이용하였으며 향상된 관찰 결과를 얻기 위해 전처리 작업으로 platinum coater (Q150R S, Quorum, UK)를 이용하여 나노 복합체를 코팅하였다. 나노 복합체의 구조적 형태 뿐만 아니라 나노구조를 분석하기 위해 Field Emission Transmission Electron Microscope (FE-TEM, JEM-2100F, JEOL), 가속 전압 200 kV를 이용하였다.

3. 합성된 Si-MWCNT를 활물질로 한 전극 및 coin cell 제작

합성된 Si-MWCNT 나노 복합체를 활물질로한 전극을 만들기 위해 도전제 Carbon Black (Super P), 바인더는 carboxymethyl cellulose (CMC)를 사용하였고 활물질, 도전제, 바인더 각각 60%, 20%, 20% 질량비로 D.I water와 섞어 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리는 닥터 블레이드를 이용하여 Cu foil에 25 μ m 두께로 균일하게 도포한 뒤, 110 $^{\circ}$ C 10시간동안 진공오븐에서 건조하였다. 건조된 Cu 전극을 직경 12 mm의 원형으로 자른 후 Ar 분위기의 Glove box에서 상대 전극은 리튬 foil, 전해질은 1M LiPF₆ (EC:DEC:DMC, 1:1:1 in volume)를 사용하여 CR2032 type의 coin cell로 조립하였다.

4. Si-MWCNT 나노 복합체를 음극재로 한 coin cell의 전기화학적 특성 평가

조립한 coin cell의 충방전시 일어나는 반응 메커니즘을 분석하기 위해 관심 있는 반응이 일어나는 작업전극에 전압을 일정 속도로 주사하고 이에 따른 전류의 변화를 측정하는 방법인 Cyclic Voltammetry 분석법을 이용하였다. 0 ~ 1.5V 범위에서 0.01 mV/s의 주사속도로 측정하였으며 측정 장비는 Autolab사의 PGSTAT128N을 이용하였다. 또한 charge discharge cycle에 따른 용량 변화를 알아보기 위해 Newware 사의 BTS-4000 장비를 이용하여 전압 범위 0 ~ 1.5 V, 입력 전류 100 mA/g 조건으로 충방전 테스트를 수행하였다.

Ⅲ. 실험 결과

1. Si-MWCNT 나노 복합체 합성 실험 결과

1) XRD 분석 결과 및 열역학적 평형 계산 결과

그림 5는 각 실험별 XRD pattern을 나타낸 것이다. 모든 실험에서 silicon과 MWCNT 및 Silicon carbide의 결정구조를 볼 수 있었으며 원료 물질이 투입된 위치에 상관없이 silicon 및 MWCNT 각각의 피크가 질량 비율에 비례하여 높게 나타났다. 또한 원료 물질이 혼합되어 토치 상부로 투입된 Run 1, 2의 경우, silicon carbide의 peak가 비교적 높게 나타났으며 특히 MWCNT의 질량 비율이 높은 Run 2에서의 peak가 두드러지게 높았다. Run 1과 2에서 유독 silicon carbide peak가 높게 나오는 이유에 대해 알아보기 위해 HSC chemistry software (Outotec Research Oy, Finland)를 이용하여 silicon과 carbon의 몰 비율은 1:1로 한 열역학적 평형 계산을 수행하였다. 열 플라즈마의 내부 온도는 10,000K 이상이고 불꽃에서 멀어질수록 켈칭가스에 의해 급격한 온도구배를 가지기 때문에 그림 6에서 5,000K 이하에서 carbon이 silicon과 반응하여 SiC_2 기체를 형성하고 SiC 기체는 3,200~7,000K 범위에서 조금 형성되는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 SiC 의 형성은 MWCNT의 표면의 승화된 carbon이 silicon과 결합하여 형성되었다고 볼 수 있으며 Run 1, 2에서 두드러지게 나타난 것은 MWCNT가 토치 상부에서 불꽃 내부로 직접적으로 투입되어 고온에 의한 MWCNT의 열 손상으로 때문으로 보았다.

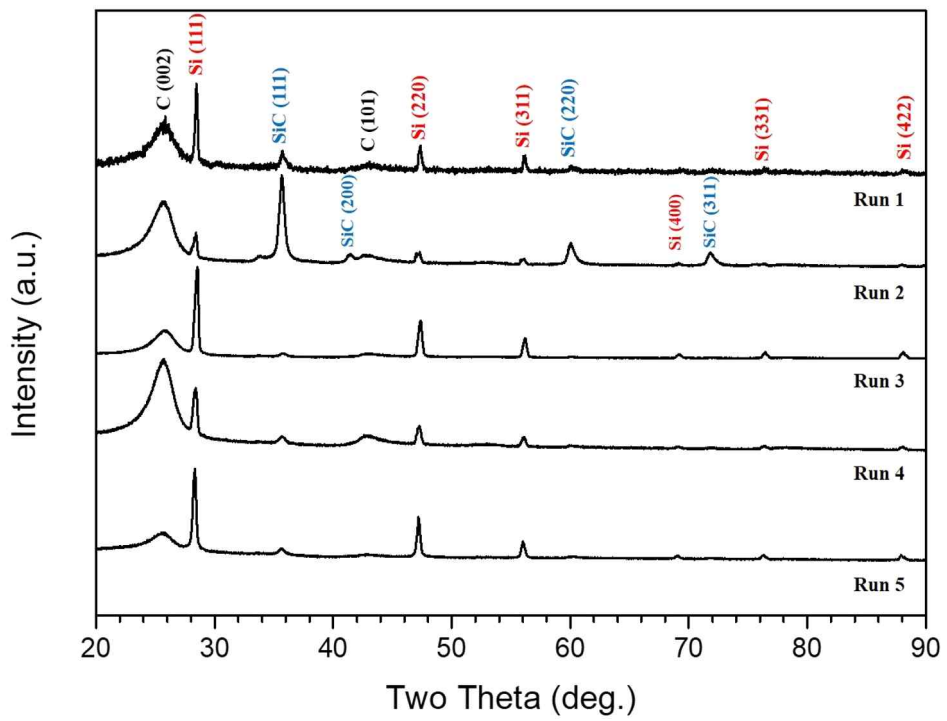


그림 5. 각 실험별 XRD patterns

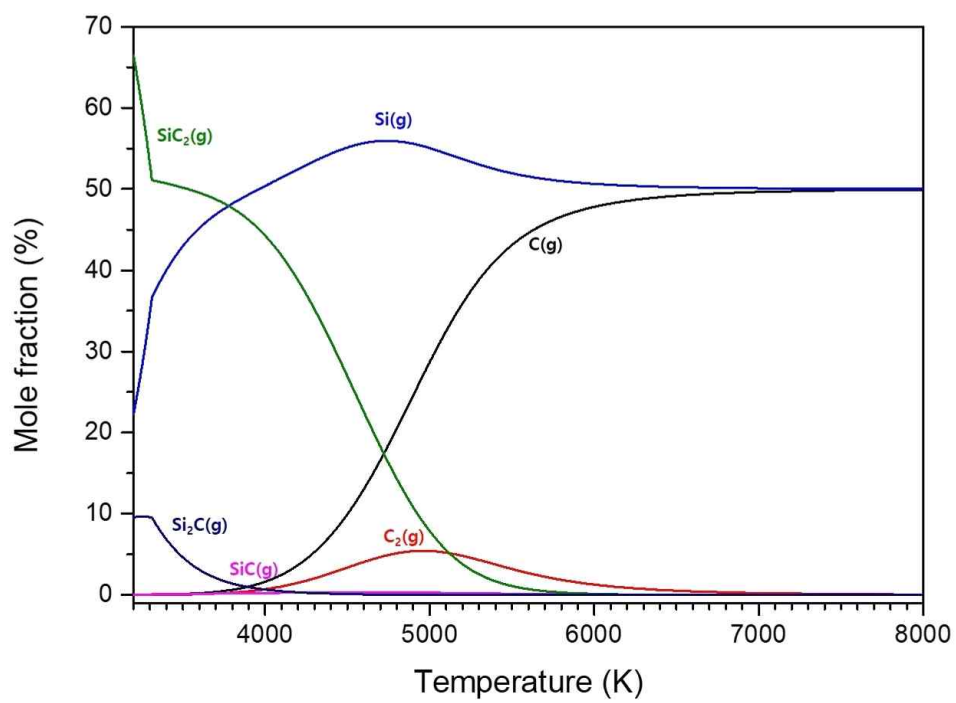


그림 6. silicon과 carbon의 열역학적 평형 계산

2) FE-SEM 및 FE-TEM 분석 결과

합성된 나노 복합체의 실험 별 FE-SEM 이미지는 그림 7, 8에 나타내었다. (a), (b), (c), (d), (e)는 각각 Run 1, Run 2, Run 3, Run 4, Run 5를 나타낸 이미지이다. 모든 실험에서 MWCNT 표면에 부착된 silicon 나노 입자의 직경은 평균 20 nm 이하였으며 MWCNT의 표면에 부착되지 않은 silicon 입자의 평균 크기는 Run 1~5 순으로 각각 79 nm, 88 nm, 54 nm, 65 nm 그리고 49 nm 이었다. 원료를 혼합하여 투입한 Run 1, Run 2 에선 다른 실험과 비교하여 비교적 큰 silicon 입자가 MWCNT 표면에 부착된 것을 확인할 수 있었고 Run 3, 4, 5에 비해 불균일한 silicon 입자가 많이 관찰 되었다.

그림 9, 10은 각 실험별 FE-TEM 이미지와 SAED pattern을 나타낸 것이다. 먼저 원료 물질이 혼합되어 토치 상부로 투입된 Run 1, 2에 경우 구조가 변형된 MWCNT와 silicon nanowire가 많이 보였다. MWCNT의 구조 변형은 앞서 말한 열 플라즈마 불꽃에 의한 열 손상인 것으로 보이며 silicon nanowire의 경우 완전히 기화되지 못한 silicon 입자가 빠른 쿨링 가스에 의해 발생된 drag force로 인해 형성된 것을 선행 연구에서 알 수 있었다[29]. Run 3, 4, 5 에선 silicon이 따로 토치 상부로 투입되어 완전 기화하여 silicon nanowire가 관찰되진 않았지만 HR-TEM 이미지와 SAED pattern에서 silicon carbide에 해당하는 lattice fringe가 나타난 것을 보아 투입 위치에 따른 MWCNT의 표면 손상은 완전히 피할 순 없다는 것을 알 수 있다. 또한 Run 3, 4에서 MWCNT 표면에 부착된 silicon 나노 입자가 비교적 많이 보여 측면으로 MWCNT를 투입하는 방식이 MWCNT의 열 손상을 줄이면서 원하는 형태의 Si-MWCNT 나노 복합체를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

원료물질이 혼합되어 토치 상부로 투입된 Run 1, 2에서 MWCNT 표면에 silicon 나노 입자가 붙지 못한 이유는 크게 두 가지로 생각할 수 있다. 첫 번째는 열 손상으로 인한 MWCNT의 구조 변화이다. 선행 연구에서 계산된 삼중 DC 열 플라즈마 시스템에서 세 개의 플라즈마 토치에서 형성된 불꽃이 합쳐지는 구간의 온도는 약 5,500K이다[30]. CNT의 승화점이 약 4,300K 인 것을 고려했을 때 토치 상부로 투입되어 직접적인 고온에 노출된 MWCNT는

carbon gas로 승화하여 silicon gas와 결합, 응축하여 silicon carbide 나노 입자로 형성된 것으로 여겨진다. 이는 앞선 XRD 결과에서 MWCNT의 질량 비율이 높은 Run 2에서 silicon carbide의 peak가 더 높은 것 또한 설명된다. 이 결과로 MWCNT의 구조적 손상을 피하고 원하는 형태에 Si-MWCNT 나노 복합체는 얻기 위해선 고온의 열 플라즈마 불꽃과 직접적인 노출을 피해 투입되어야 한다는 것을 알 수 있다.

두 번째는 silicon과 MWCNT의 매우 큰 밀도 차이이다. silicon과 MWCNT의 밀도는 각각 2.33 g/cm^3 1.3 g/cm^3 으로 이 실험에선 진동을 이용하여 Feeding 속도를 조절하는 Feeder를 사용하였는데 큰 밀도 차이에 의해 밀도가 낮은 MWCNT가 먼저 투입되는 현상이 발생하여 균일한 silicon과 MWCNT의 투입이 어려웠다. 또한 원료 물질들의 밀도 차만큼 큰 부피 차이로 인해 동시에 토치상부로 투입되는 MWCNT의 부피비가 매우 커 열 플라즈마 불꽃 내에서 silicon의 완전한 기화를 방해하는 원인이 되었고 표면만 기화되거나 불완전히 기화된 silicon 입자들은 퀘칭 가스에 빠른 속도로 인해 momentum을 가짐과 동시에 응축되어 그림 7(a)에서 나타난 silicon nano wire를 형성하는 요인으로 작용했다.

Run 1, 2와 달리 MWCNT가 silicon과 분리되어 투입된 Run 3, 4, 5 실험은 FE-SEM 및 FE-TEM 이미지에서 MWCNT의 구조적 손상이 비교적 적게 관찰되었고 silicon nanowire도 보이지 않았다. 이는 MWCNT가 따로 투입되었기 때문에 silicon의 완전한 기화가 가능하였다고 생각되며 XRD 결과에서 보이는 낮은 silicon carbide peak도 승화되는 MWCNT가 적은 것이 원인이라 알 수 있다.

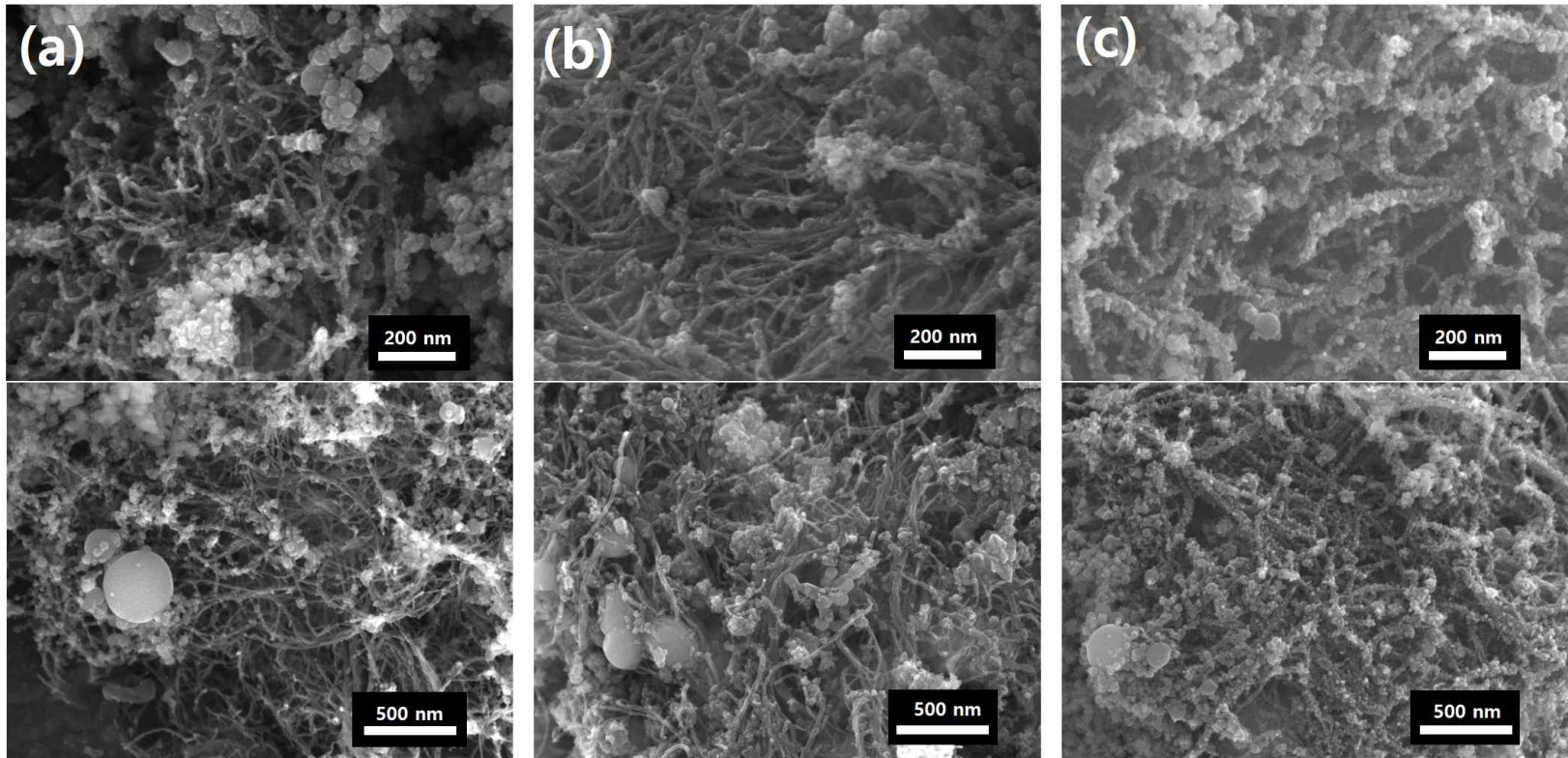


그림 7. 각 실험별 FE-SEM 이미지 (a) Run 1, (b) Run 2, (c) Run 3,

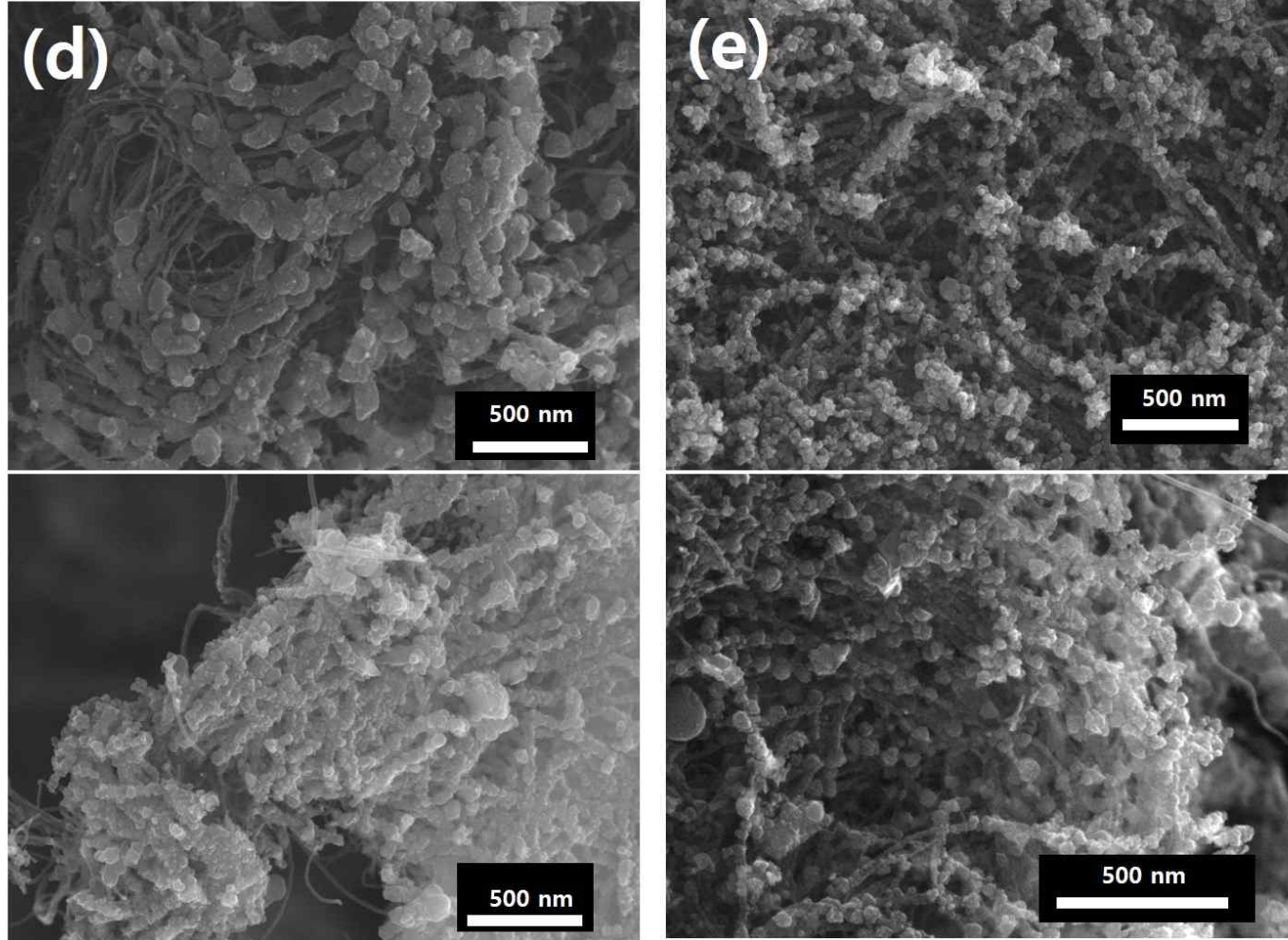


그림 8. 각 실험별 FE-SEM 이미지 (d) Run 4, (e) Run 5.

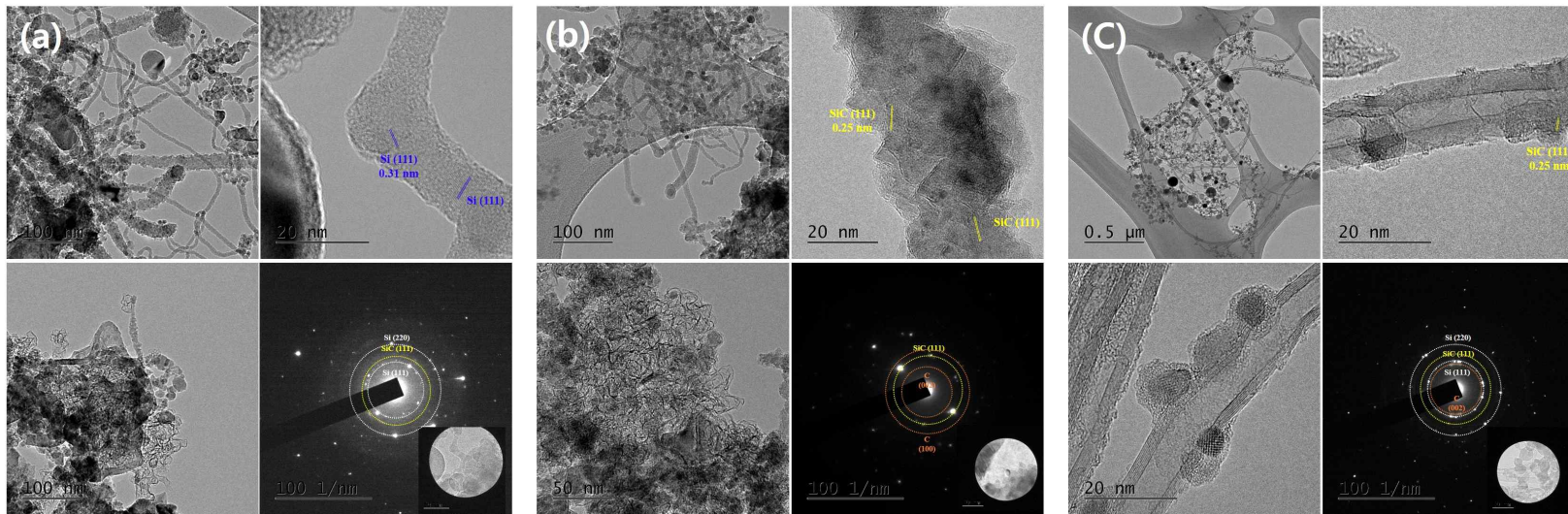


그림 9. 각 실험별 FE-TEM 이미지 (a) Run 1, (b) Run 2, (c) Run 3.

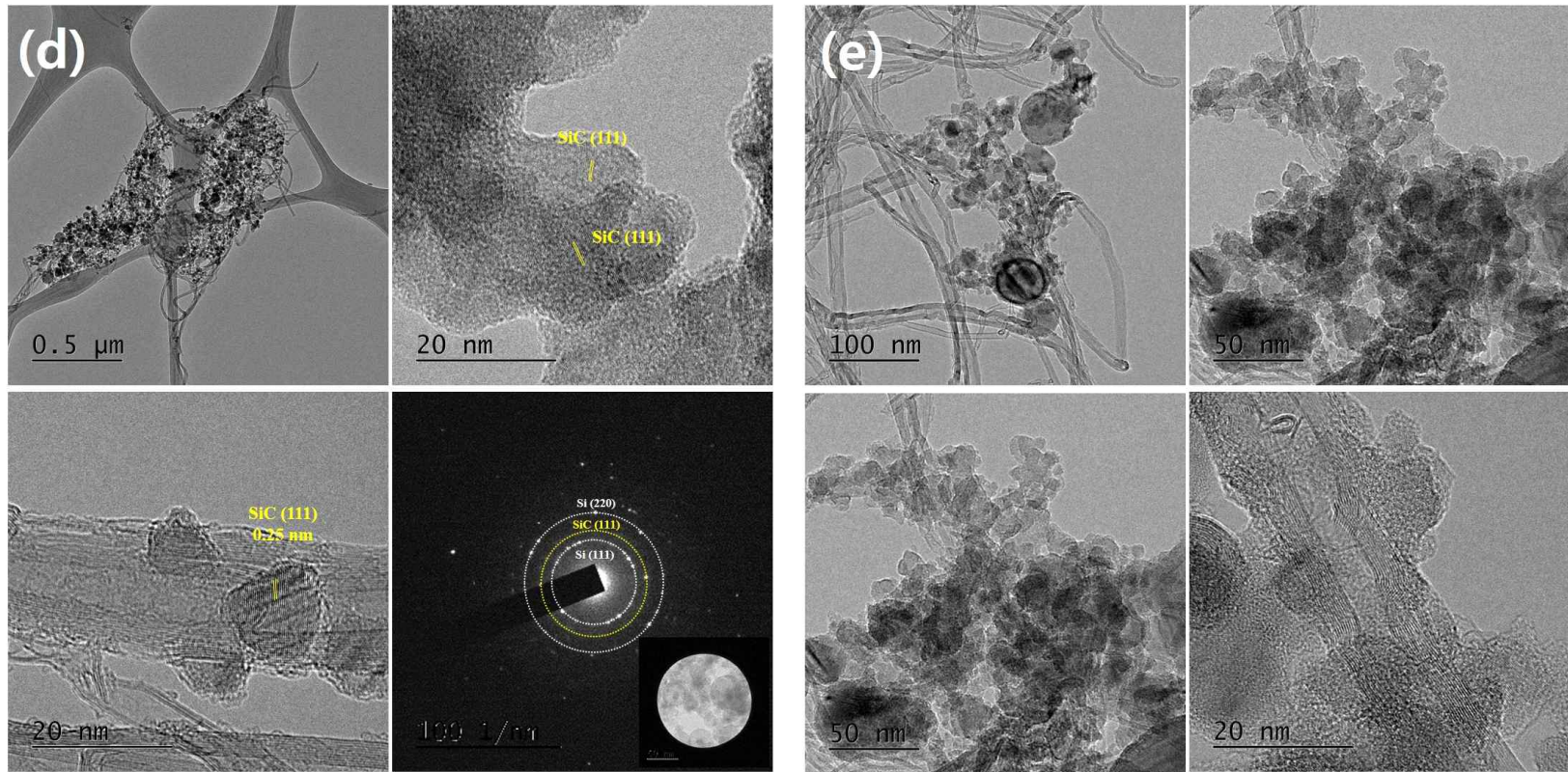


그림 10. 각 실험별 FE-TEM 이미지 (d) Run 4, (e) Run 5.

2. 제작한 Coin cell 전기화학적 특성 평가

1) Cyclic voltammetry 분석 결과

그림 11는 순환 전압 전류법 (Cyclic Voltammetry, CV)을 이용한 결과를 나타낸 도식이다. 각 실험 Run 1~5의 Cyclic voltammetry 결과에서 원료 투입 위치에 따른 결과에 비해 원료 물질의 중량 비율에 따른 결과에서 두드러지는 특징을 보여 원료 물질의 중량 비율에 따른 결과를 도식에 나타내었다.

그림 11 (a), (b) 모두 lithiation 과정 (cathodic part)에서 amorphous silicon이 Li_xSi 으로 합금화 되는 과정에서 생기는 peak (약 0.2V, 0.3V)가 나타났다. de-lithiation 과정 (anodic part)에선 흑연의 층상구조에 리튬이 탈리 되는 peak (약 0.1V), Li_xSi 이 탈리되어 Si으로 변화하는 peak(약 0.35V), amorphous silicon이 탈리되는 과정에서 생긴 peak(약 0.55V)가 나타났으며 cycle이 반복될수록 서로 가역적인 반응이 보임을 알 수 있었다. 다만 (a), (b)에서 각 peak의 크기가 (b)에서 더 큰 것을 알 수 있는데 이는 MWNCT가 활물질 입자간 또는 Cu foil에 전도도를 증가시켜 MWCNT의 비율이 높은 (b)에서 큰 peak를 나타난 것으로 보고 있다.

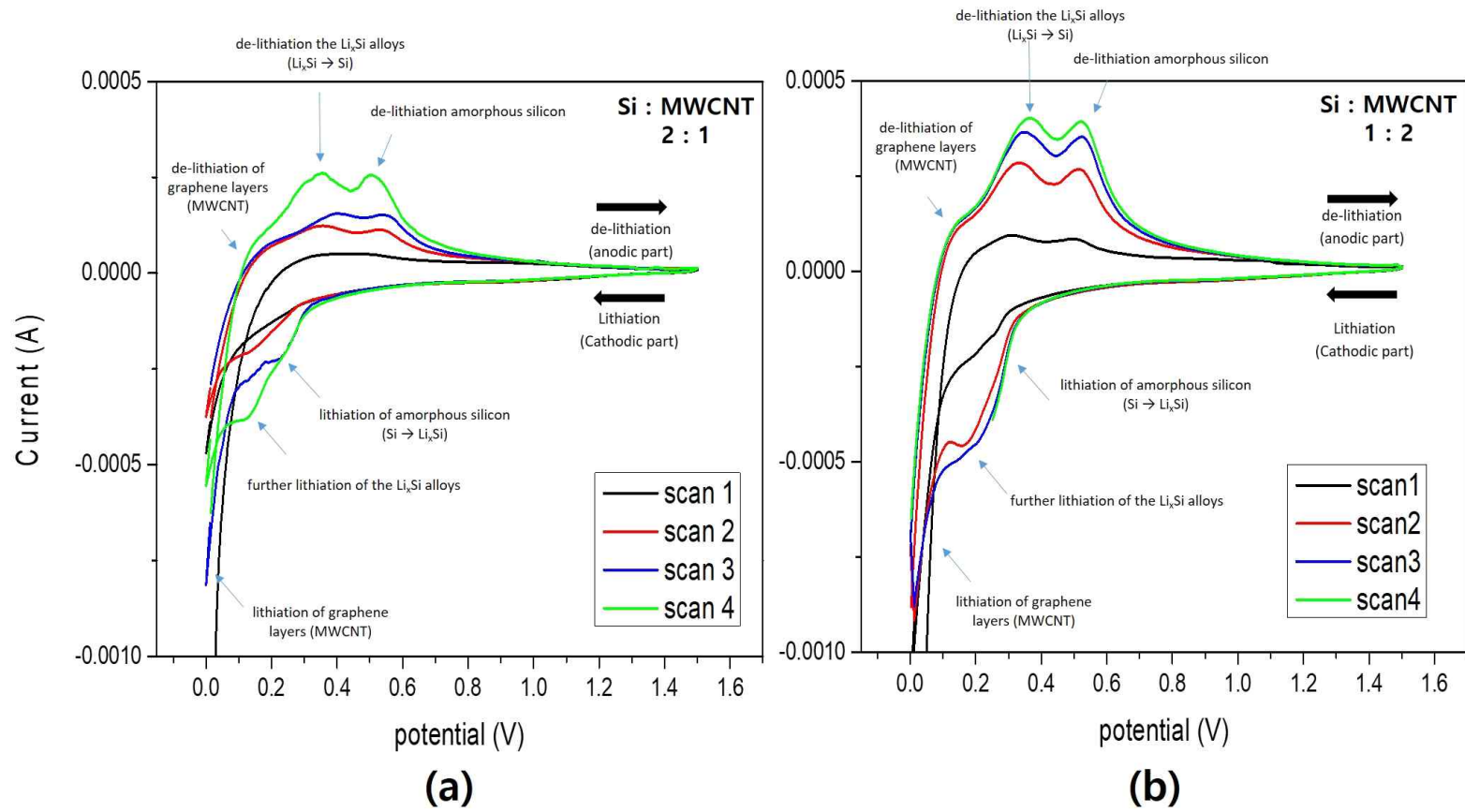


그림 11. 중량 비율에 따른 Cyclic voltammetry 결과 (a) Si : MWCNT, 2 : 1, (b) Si : MWCNT, 2 : 1

2) Charge discharge test 결과

실험 결과와 비교하기 위해 먼저 원료물질인 silicon만을 활물질로 한 음극재를 제작하였다. 음극재는 앞선 실험들과 같이 도전재 Carbon Black (Super P), 바인더는 carboxymethyl cellulose (CMC)를 사용하였고 silicon, 도전재, 바인더 각각 60%, 20%, 20% 질량비로 하였다. silicon만을 음극재를 한 coin cell의 charge discharge test 결과는 그림 12에 나타냈으며 초기 discharge capacity는 이론 값과 조금 낮은 3,369 mah/g을 보였으며 5 cycle만에 1.46 mah/g으로 급격히 줄어드는 모습을 보였다. 이는 앞서 말한 silicon의 부피 팽창으로 인한 구조적 균열 및 전극과의 박리 현상으로 인함이며 그림 13에서 나타낸 도식에서 보듯이 다른 선행 연구에서도 비슷하게 급격히 감소하는 양상을 보였다 [31].

각 실험 별 charge discharge 결과는 그림 14, 15, 16에 나타내었고 초기 discharge capacity, 50 cycle 이후 discharge capacity, 용량 감소폭은 표 5에 나타내었다. 여기서 용량 감소폭은 각 실험별 용량의 감소폭을 일정 기준에 맞추어 비교하기 위해 10 cycle 이후 discharge capacity에서 50 cycle 이후 discharge capacity의 값을 뺀 후 10 cycle 이후 discharge capacity로 나눈 값을 나타내었다. Run 1의 초기 discharge capacity는 1428.13 mAh/g 으로 가장 크며 50 cycle 이후 172.81 mAh/g로 줄어들어 0.75의 가장 큰 용량감소폭을 보였다. Run 1과 원료 물질의 투입 위치는 같지만 MWCNT의 중량 비율이 더 높은 Run 2에선 669.15 mAh/g의 초기 discharge capacity를 보였으며 50 cycle 이후 177.72 mAh/g로 줄어들어 0.06의 용량감소폭을 보였는데 Run 1, 2와 달리 원료 물질을 따로 투입한 Run 3에선 1195.11 mAh/g의 초기 discharge capacity를 보였으며 50 cycle 이후 328.05 mAh/g로 줄어들어 0.43의 용량 감소폭을 보였으며 Run 4는 각각 1062.86 mAh/g 353.37 mAh/g 0.35로 가장 작은 감소폭을 보였다. 마지막으로 Run 5 각각 1233.36 mAh/g, 368.63 mAh/g, 0.38의 감소폭을 보였다. 투입되는 silicon의 중량 비율이 높은 Run 1, Run 3 에서 초기 discharge capacity가 비교적 높게 나타났고 이는 늘

어난 중량비 만큼 음극재의 silicon의 구성성분이 늘어나서라고 여겨진다. 또한 Run 1에서 용량감소폭이 크게 나타났는데 이는 MWCNT 손상으로 인해 silicon 입자가 MWCNT와 결합하기 어려웠고 초기 높은 방전용량은 단순히 silicon의 비율이 늘어나 silicon의 방전용량이 부분적으로 나타났다고 여겨진다. Run 2에서 나타난 낮은 초기 방전용량과 용량 감소율은 앞서 XRD 데이터에서 나타난 silicon carbide가 주로 형성된 것과 관련이 있다고 여겨지며 silicon carbide는 리튬이온과 결합이 어렵기 때문에 silicon carbide 형성에 관여한 원료물질들이 제외된 나머지 소량의 silicon과 MWCNT만이 리튬이온과 반응하여 낮은 방전용량을 나타냄을 알 수 있다. MWCNT의 손상을 최소화한 3,4번 실험에서 0.43, 0.35의 비교적 낮은 용량 감소율을 보였으며 둘을 비교해 run 4에서 보다 낮은 용량 감소율이 나온것은 원료물질의 중량 비율에 따름도 있겠지만 run 3에 실리콘의 비율이 높아 초기 방전용량이 높아진 만큼 감소폭도 컸다고 생각한다. Run 5의 실험 결과에선 MWCNT를 역으로 투입하는 방식에 따른 증가된 퀘칭효과에 의해 실리콘의 입자크기를 작게 만든 것이 높은 초기 방전용량과 높은 50사이클 이후 방전용량에 어느 정도 작용을 하였다고 생각하였으며 이로 인해 원료 물질의 중량 비율이 1 : 1만으로도 낮은 용량감소폭을 얻을 수 있었다.

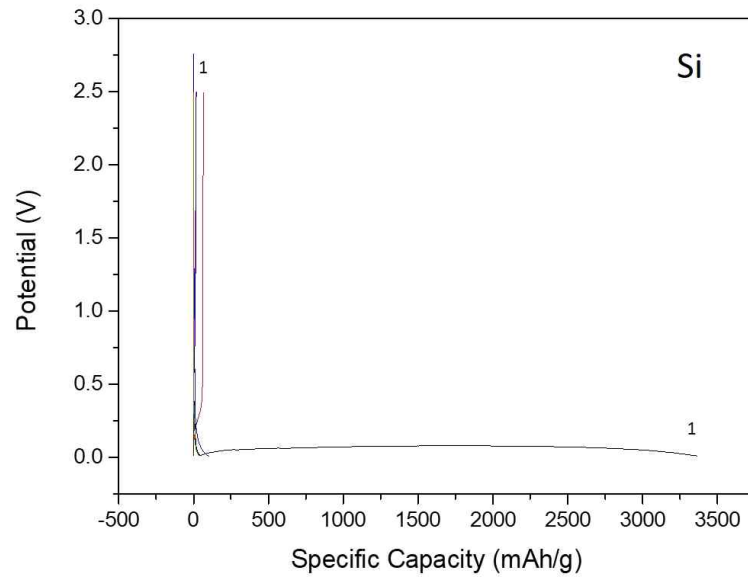


그림 12. silicon만을 음극재로 한 coin cell의 charge discharge 결과

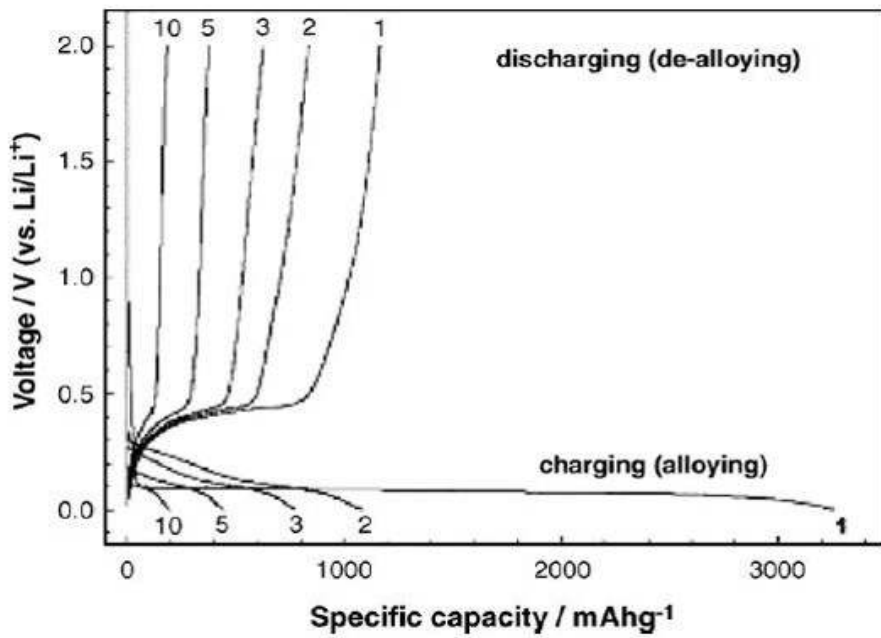


그림 13. silicon만을 음극재로 한 coin cell의 charge discharge 결과[31]

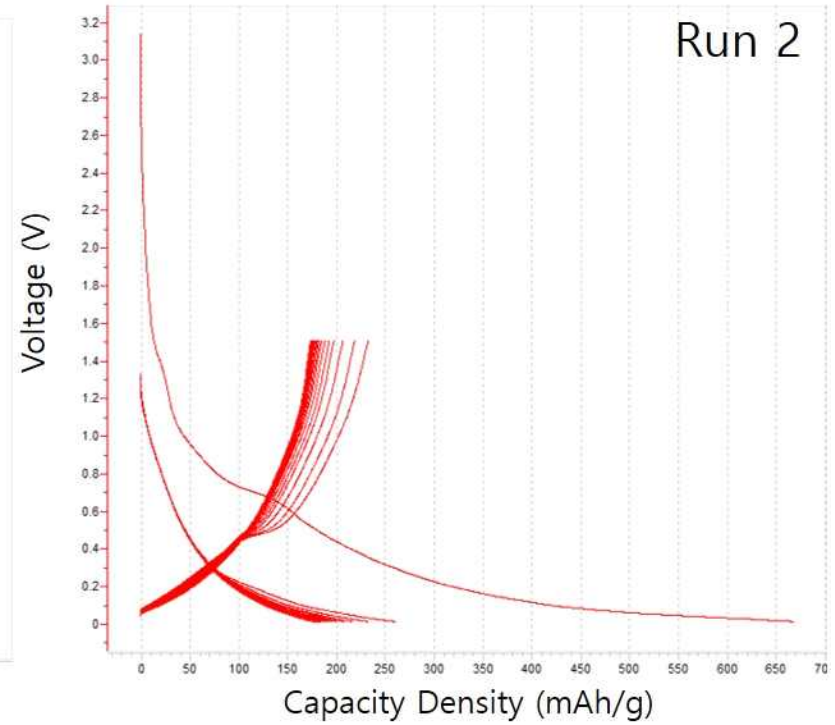
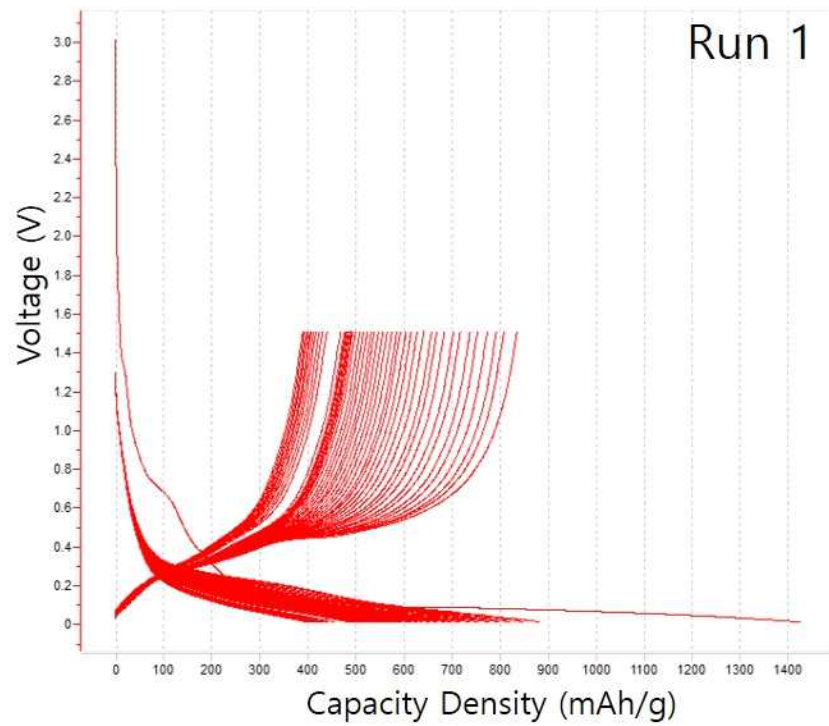


그림 14. Run 1, 2의 charge discharge test 결과

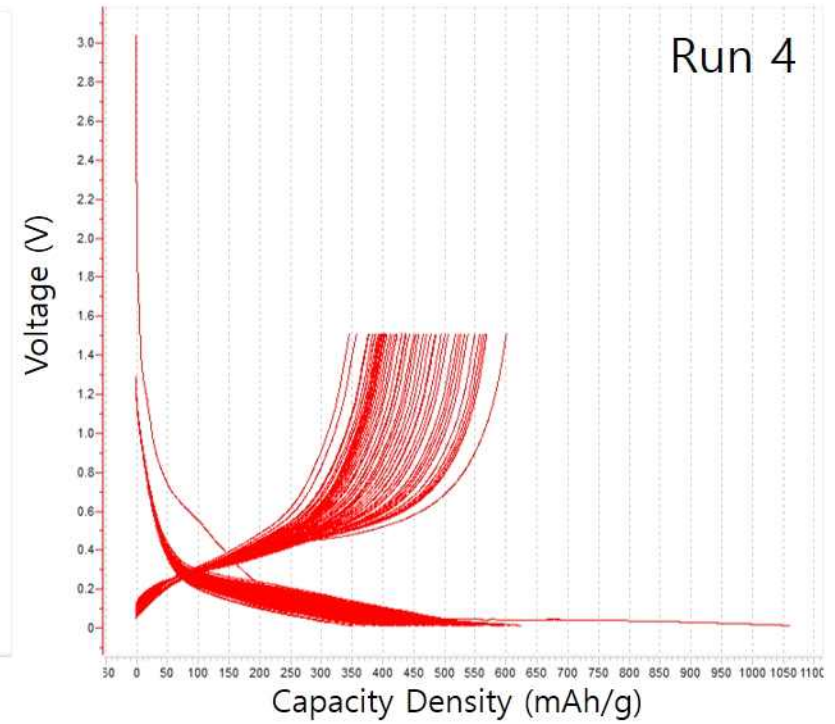
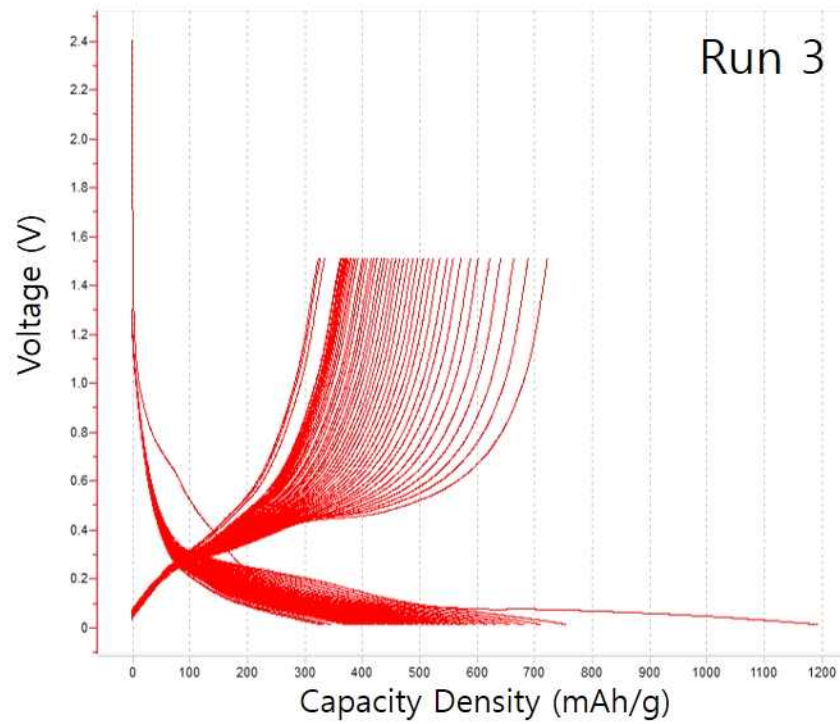


그림 15. Run 3, 4의 charge discharge test 결과

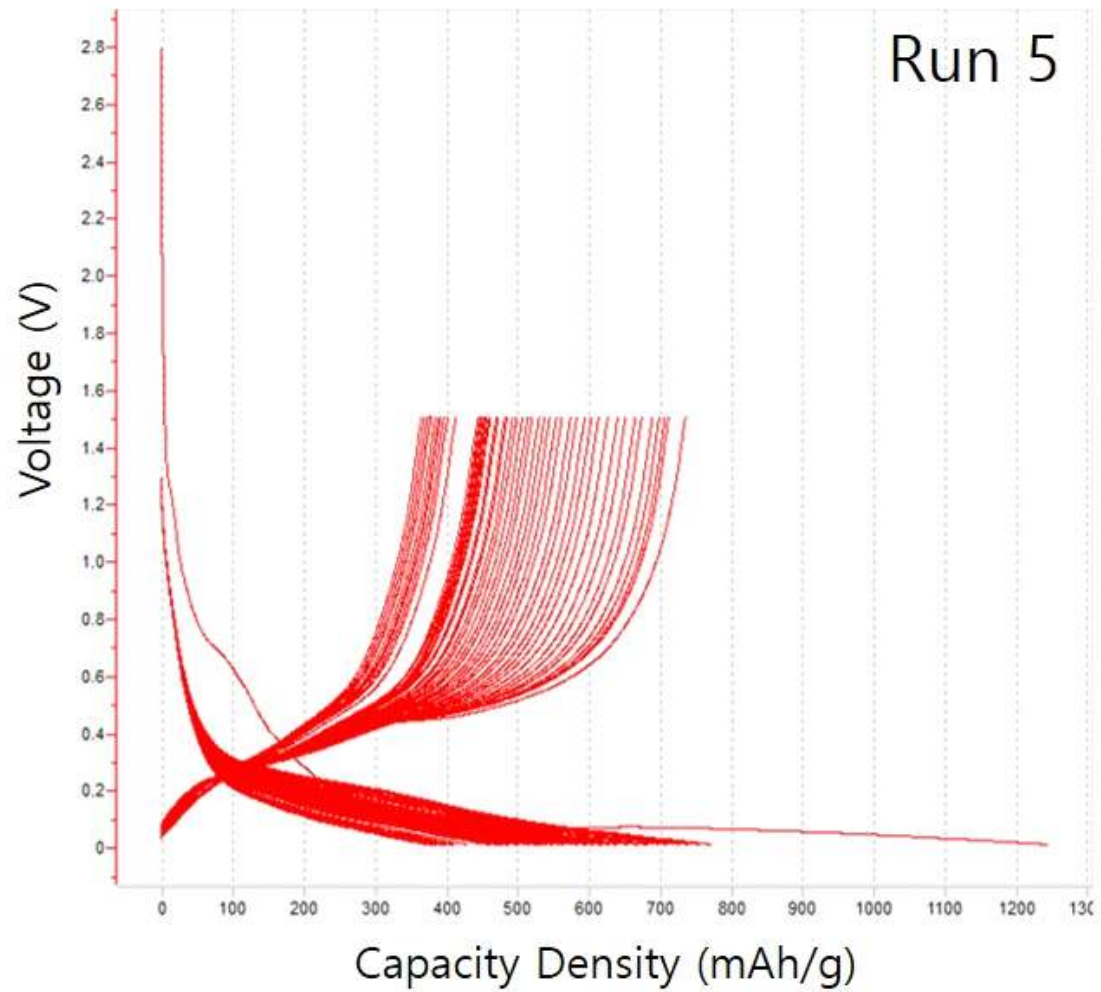


그림 16. Run 5의 charge discharge test 결과

표 6. 각 실험별 discharge capacity 및 용량감소폭

	초기 Discharge Capacity (mAh/g)	50 cycle 이후 Discharge Capacity (mAh/g)	용량 감소폭 ¹⁾
Run 1	1428.13	172.81	0.75
Run 2	669.15	177.72	0.06
Run 3	1195.11	328.05	0.43
Run 4	1062.86	353.37	0.35
Run 5	1233.36	368.63	0.38

1) 용량 감소폭 : $\frac{10\text{사이클이후 방전 용량} - 50\text{사이클이후 방전 용량}}{10\text{사이클이후 방전 용량}}$

IV. 결론

이번 연구를 통해 silicon과 MWCNT의 중량 비율별 열 플라즈마 합성 실험 및 전기화학적 특성 평가를 수행하였다. 열 플라즈마 합성 실험은 (1) silicon과 MWCNT를 혼합하여 토치 상부로 투입하거나, (2) silicon은 토치 상부로, MWCNT는 reactor 1번 측면으로 투입하거나, (3) silicon은 토치 상부로, MWCNT는 reactor 2번 내부에서 counter flow 방식으로 투입하는 총 세 가지 방법으로 나누어서 수행하였다.

각각의 원료 물질들을 혼합하여 토치 상부로 동시 투입한 Run 1, 2에서 silicon nano wire와 구조적 손상을 보인 MWCNT가 관찰되었으며 silicon nano wire는 silicon의 완전한 기화를 위한 열전달이 MWCNT로 인해 충분하지 못하여 부분 기화된 상태에서 플라즈마 방전 기체에 빠른 속도로 인해 생기며 MWCNT의 구조적 손상은 MWCNT가 고온의 열 플라즈마 불꽃에 직접적인 접촉으로 인함으로 생각되었다. 이에 원료물질이 혼합되어 투입되고 MWCNT의 중량 비율이 높은 Run 2에서 높은 silicon carbide의 peak가 관찰되었다.

Run 3, 4에서 silicon nano wire는 관찰되지 않았지만 소량의 MWCNT 구조적 손상을 보였으며 원하는 형태에 Si-MWCNT 나노 복합체의 모습을 볼 수 있었다. 마지막 실험인 Run 5에선 silicon nano wire와 MWCNT의 구조적 손상을 볼 수 없었지만 FE-SEM과 달리 FE-TEM에선 원하는 형태에 Si-MWCNT 나노 복합체의 모습을 찾기 어려웠다.

각 실험 별 합성물을 가지고 CR2032 type의 coin cell을 제작 후 순환 전류 전압법(cyclic voltammetry, CV)과 charge discharge test를 수행하였다. CV 측정에선 원료 물질 투입 위치에 따른 결과보다 원료 물질들의 중량 비율에 따라 두드러진 특성을 보였으며 모두 lithiation 과정에서 amorphous silicon이 Li_xSi 으로 합금화 되는 과정에서 생기는 peak와 de-lithiation 과정에서 흑연의 층상구조에 리튬이 탈리 되는 peak, Li_xSi 이 탈리 되어 Si으로 변화하는 peak,

amorphous silicon이 탈리되는 과정에서 생긴 peak가 나타났으며 cycle이 반복될수록 서로 가역적인 반응이 보임을 알 수 있었다. MWCNT의 peak들의 크기가 더 큰 것을 알 수 있었다. 이는 MWCNT가 활물질 입자간 또는 Cu foil에 전도도를 증가시켜 상대적으로 큰 peak들을 나타낸 것으로 보고 있다. charge discharge test에선 silicon의 중량 비율이 높은 coin cell에서 상대적으로 높은 초기 discharge capacity를 보였으며 MWCNT의 비율이 높고 원료 투입 위치를 다르게 한 Run 4에서 가장 낮은 용량 감소폭을 보였다. 이 결과는 silicon만을 음극재로 한 coin cell의 확인한 용량 감소와 비교하였을 때 MWCNT에 의한 silicon의 부피팽창을 억제한 것으로 여겨진다.

참 고 문 헌

- [1] Nishi, Y., Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *Journal of Power Sources*, 100, 101-106. (2001).
- [2] Scrosati, B., Garche, J., Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of power sources*, 195, 2419-2430. (2010).
- [3] Kasavajjula, U., Wang, C., Appleby, A. J., Nano-and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of power sources*, 163, 1003-1039. (2007)
- [4] Szczech, J. R., Jin, S., Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes. *Energy & Environmental Science*, 4, 56-72, (2011).
- [5] McDowell, M. T., Lee, S. W., Ryu, I., Wu, H., Nix, W. D., Choi, J. W., Cui, Y., Novel size and surface oxide effects in silicon nanowires as lithium battery anodes. *Nano Letters*, 11, 4018-4025, (2011).
- [6] Li, H., Huang, X., Chen, L., Wu, Z., Liang, Y., A high capacity nano Si composite anode material for lithium rechargeable batteries. *Electrochemical and solid-state letters*, 2, 547-549, (1999).
- [7] Chan, C. K., Patel, R. N., O'connell, M. J., Korgel, B. A., Cui, Y., Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes. *ACS nano*, 4, 1443-1450, (2010).
- [8] Chan, C. K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X. F., Huggins, R. A., Cui, Y., High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature nanotechnology*, 3, 31, (2008).
- [9] Park, M. H., Kim, M. G., Joo, J., Kim, K., Kim, J., Ahn, S., Cho, J., Silicon nanotube battery anodes. *Nano letters*, 9, 3844-3847, (2009).
- [10] Yao, Y., McDowell, M. T., Ryu, I., Wu, H., Liu, N., Hu, L., Cui, Y., Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes

- with long cycle life. *Nano letters*, 11(7), 2949–2954, (2011).
- [11] Ma, H., Cheng, F., Chen, J. Y., Zhao, J. Z., Li, C. S., Tao, Z. L., Liang, J., Nest like silicon nanospheres for high capacity lithium storage. *Advanced Materials*, 19, 4067–4070, (2007).
- [12] Wolfenstine, J., CaSi₂ as an anode for lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, 124, 241–245, (2003).
- [13] Lee, H. Y., Lee, S. M., Graphite - FeSi alloy composites as anode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of power sources*, 112(2), 649–654, (2002).
- [14] Takamura, T., Ohara, S., Uehara, M., Suzuki, J., Sekine, K., A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life. *Journal of Power Sources*, 129, 96–100, (2004).
- [15] Uehara, M., Suzuki, J., Tamura, K., Sekine, K., Takamura, T., Thick vacuum deposited silicon films suitable for the anode of Li-ion battery. *Journal of power sources*, 146(1-2), 441–444, (2005).
- [16] Cui, L. F., Yang, Y., Hsu, C. M., Cui, Y., Carbon– silicon core– shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries. *Nano letters*, 9, 3370–3374, (2009).
- [17] Dimov, N., Kugino, S., Yoshio, M., Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations. *Electrochimica Acta*, 48(11), 1579–1587, (2003).
- [18] Yoshio, M., Wang, H., Fukuda, K., Umeno, T., Dimov, N., Ogumi, Z., Carbon-coated Si as a lithium-ion battery anode material. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(12), A1598–A1603, (2002).
- [19] Shu, J., Li, H., Yang, R., Shi, Y., & Huang, X., Cage-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 8(1), 51–54, (2006).
- [20] Cetinkaya, T., M. O. Guler, and H. Akbulut., Enhancing electrochemical performance of silicon anodes by dispersing MWCNTs using planetary ball

- milling. *Microelectronic engineering* 108 169–176, (2013)
- [21] Wen, Z. S., Yang, J., Wang, B. F., Wang, K., & Liu, Y., High capacity silicon/carbon composite anode materials for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 5(2), 165–168, (2003).
- [22] Wolf, H., Pajkic, Z., Gerdes, T., Willert-Porada, M., Carbon - fiber - silicon-nanocomposites for lithium-ion battery anodes by microwave plasma chemical vapor deposition. *Journal of Power Sources*, 190(1), 157–161, (2009)
- [23] Yu, M. F., Lourie, O., Dyer, M. J., Moloni, K., Kelly, T. F., Ruoff, R. S., Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453), 637–640, (2000).
- [24] Lieberman, Michael A., and Alan J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons, 2005.
- [25] Luo, Q. Z., N. D'angelo, and R. L. Merlino. "Shock formation in a negative ion plasma." *Physics of Plasmas* 5(8), 2868–2870, (1998)
- [26] Boulos, Maher I. "Thermal plasma processing." *IEEE transactions on Plasma Science* 19(6), 1078–1089, (1991)
- [27] Seo, J. H., & Hong, B. G., Thermal plasma synthesis of nano-sized powders. *Nuclear engineering and technology*, 44(1), 9–20, (2012).
- [28] Pfender, E., Thermal plasma technology: Where do we stand and where are we going?. *Plasma chemistry and plasma processing*, 19(1), 1–31, (1999).
- [29] Choi, Sooseok, Hyunjun Lee, and Dong-Wha Park., Synthesis of silicon nanoparticles and nanowires by a nontransferred arc plasma system. *Journal of Nanomaterials* 2016 (2016).
- [30] T. Kim, Y. H. Lee, M. Kim, J. Oh and S. Choi, "Thermal Flow Characteristics of the Triple Plasma Torch System for Nanoparticle Synthesis," in *IEEE Transactions on Plasma Science*, 47(7), 3366–3373, (2019)
- [31] Ryu, J. H., et al. "Solid-State NMR and Electrochemical Dilatometry Study

on Li⁺ Uptake/Extraction Mechanism in SiO₂ Electrode'Electrochem."
Solid-State Lett 7, A306, (2004)