

리튬이온배터리 음극활물질 Silicon/Carbon 복합소재의 전기화학적 특성

박지용 · 정민지 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과

(2014년 10월 29일 접수, 2014년 11월 19일 심사, 2014년 11월 20일 채택)

Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Composites for Anode Materials of Lithium Ion Batteries

Ji Yong Park, Min Zy Jung, and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk national Univ., 410 Sungbong-ro, Heungduk-gu Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea
(Received October 29, 2014; Revised November 19, 2014; Accepted November 20, 2014)

초 록

본 연구에서는 리튬이온배터리의 음극활물질인 실리콘/탄소 복합소재를 제조하여 전기화학적 특성을 확인하였다. 실리콘/탄소 합성물은 마그네슘의 열 환원 반응을 통해 SBA-15 (Santa Barbara Amorphous material No. 15)를 제조한 후 페놀 수지의 탄화 과정을 통해 합성하였다. 실리콘/탄소를 음극으로 제조하여 충방전, 사이클, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 통해 분석하였다. 실리콘에 코팅된 탄소는 전기 전도도를 향상시켜 Rct값을 235 ohm (silicon)에서 30 ohm (실리콘/탄소)으로 낮추었고 리튬의 탈·삽입 시에 발생하는 실리콘의 팽창을 억제하여 전극을 안정화시키는 효과를 보여주었다. 실리콘/탄소 전극을 사용한 리튬이온배터리는 1,348 mAh/g의 용량을 나타내었고 50사이클 동안 76%의 안정성을 보여주었다.

Abstract

Silicon/carbon composites as anode materials for lithium-ion batteries were examined to find the cycle performance and capacity. Silicon/carbon composites were prepared by a two-step method, including the magnesiothermic reduction of SBA-15 (Santa Barbara Amorphous material No. 15) and carbonization of phenol resin. The electrochemical behaviors of lithium ion batteries were characterized by charge/discharge, cycle, cyclic voltammetry and impedance tests. The improved electrochemical performance attributed to the fact that silicon/carbon composites suppress the volume expansion of the silicon particles and enhance the conductivity of silicon/carbon composites (30 ohm) compared to that of using the pure silicon (235 ohm). The anode electrode of silicon/carbon composites showed the high capacity approaching 1,348 mAh/g and the capacity retention ratio of 76% after 50 cycles.

Keywords: Silicon/carbon, Anode material, SBA-15, magnesiothermic reduction, Lithium ion battery

1. 서 론

IT (Information Technology) 기술이 발달함에 따라 이동통신 단말기, 노트북 PC, PDA, MP3, PMP 등의 휴대용 전지 기기 및 통신 기기의 발달로 인해 소형화, 경량화 및 고성능화에 대한 기술 개발의 필요성이 요구되고 있다. 이러한 휴대용 정보 통신 기기의 높아지는 수요로 인해 소형화, 경량화 및 고밀도 고출력 에너지 저장 장치가 연구되어지고 있고 대표적인 해결방안으로 에너지 저장장치인 슈퍼 커패시터, 이차전지 등 효율적 에너지 저장이 가능한 전지 개발에 많은 연구

가 진행되고 있다. 그중 리튬이온배터리는 3-4 V의 전지 전압, 상대적으로 높은 에너지 밀도 그리고 매우 넓은 사용 온도 범위를 갖고 있어 HEV, PHEV 그리고 EV까지 다양한 응용분야로 그 적용범위가 점차 확대되고 있다.

리튬이온배터리의 음극소재로 각광받고 있는 소재 중의 하나로서 Silicon은 4,200 mAh/g의 이론용량을 가지고 있는 음극물질로서 매우 높은 용량을 가지고 있으며 리튬과의 전위차가 낮고 매장량이 풍부하다는 장점을 갖고 있다[1,2]. 그러나 Silicon은 높은 이론 용량에 비해 리튬 이온과의 alloying/de-alloying 시 400%에 달하는 큰 부피팽창으로 Silicon 입자의 분해 및 이에 따른 Li 이온의 저장 공간이 손실되어 충·방전 지속 시에 용량 저하가 빠르게 발생하는 단점을 갖고 있다[3,4]. 이러한 Silicon의 단점을 보완하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있고 그중에는 Silicon 입자를 나노화하여 Li 확산 거리를 단축시켜 충·방전 시 빠른 alloying/de-alloying을 유도해 부피 팽창을 억제하는 것이다. 이 방법으로 Silicon nano tube, Silicon nano wire 등을

[†] Corresponding Author: Chungbuk national Univ.,
Department of Chemical Engineering, 410 Sungbong-ro, Heungduk-gu Cheongju,
Chungbuk 361-763, Korea
Tel: +82-43-261-2375 e-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

사용하는 연구가 Hanai 등과 Zhang 등[5,6]에 의해 연구되었고 Nano silicon particle를 만드는 간단한 방법으로는 High Energy Mechanical Milling (HEMM)가 있다[7]. Silicon의 부피팽창을 억제하는 방법으로 전도성이 뛰어나고 비활성을 띠는 탄소층을 Silicon 표면에 코팅하는 방법이 있다. 탄소가 Silicon의 표면에 코팅 시 완충제 역할을 하게 되어 실리콘의 부피팽창을 억제해 전지의 사이클 성능을 향상시킨다[8, 9]. 다른 방법으로는 다공성 Silicon을 제조하여 전해액과 전극의 접촉 면적을 증가시켜 Li 이온 확산이 빠르게 진행되도록 하는 방법이 Mark 등[11,12]에 의해 연구되었다. 다공성 실리콘 파우더를 얻기 위한 방법으로는 마그네슘 열 환원법이 있는데, 이러한 마그네슘 열 환원법은 SiO₂와 Mg를 반응시켜 MgO와 Silicon으로 환원되는 방식으로, 생성된 Si/MgO를 HCl 산 처리를 하게 되면 다공성 Silicon을 얻게 된다[13,14]. 생성된 다공성 Silicon은 무정형으로서 결정형 Silicon에 비해 열적 안정성과 유연성이 뛰어나다. 무정형 특성을 지닌 Silicon을 사용하였을 때 결정형 Silicon을 사용한 전극 보다 사이클 특성이 크게 증가하는 것을 Jan 등[15]의 연구 결과에서 보고되었다.

본 연구에서는 리튬이차전지의 음극소재로서 고용량인 Silicon의 부피 팽창 문제를 해결하기 위하여, 기공을 갖는 무정형 Silicon을 합성한 후 Phenol resin의 탄화 과정을 거쳐 Silicon 입자 표면에 탄소층을 갖는 다양한 조성 비율에 따른 Silicon/carbon 복합물을 합성하였다. 합성된 Silicon/carbon의 물리적 특성을 분석하기 위하여 XRD, FE-SEM, TGA, BET 등을 측정하였다. 또한 coin 타입의 half cell을 제조하여 충·방전 테스트, 사이클 테스트, 율속 테스트, 순환전압전류테스트, 임피던스 테스트 등의 전기화학적 테스트를 실시하여 리튬이차전지의 음극소재로서의 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1. SBA-15 제조

Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (P123, Sigma Aldrich) 16 g을 12 M HCl 94 g에 용해한 후 상온에서 24 h 교반하였다. 그 다음 26.4 g TEOS (Sigma Adrich)를 용액에 고르게 분산하여 교반시켜 주었다. 그리고 맨틀기를 사용하여 100 °C에서 24 h 가열하였다. 가열 후 에탄올을 이용하여 필터링하여 100 °C 오븐에서 50 min 동안 건조한 다음 550 °C, 공기 분위기 하에서 5 h 소성하였다[10].

2.2. Silicon 제조

제조한 SBA-15와 Mg (Sigma Aldrich)를 1 : 2의 몰 비율로 혼합하여 650 °C에서 아르곤 가스 분위기 하에서 5 h 소성하였다. 소성 후 1 mol/L의 HCl로 산 처리한 후 에탄올을 이용하여 필터링하여 100 °C 오븐에서 12 h 건조하였다. 건조된 Silicon과 Phenol resin (KANGNAM CHEMICAL)의 중량비를 1 : 3, 1 : 5, 1 : 7로 하여 Phenol resin을 아세톤에 용해한 후 Silicon을 첨가해 100 °C 오븐에서 건조하였다. 그 후 800 °C에서 아르곤 가스 분위기 하에서 7 h 소성하여 최종적으로 Silicon/carbon 합성물을 제조하였다.

2.3. 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

Silicon/carbon 합성물의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 Li metal을 상대전극으로 하여 coin 타입의 half cell을 제조하였다. 전극은 활물질(Silicon/carbon), 도전재(Super P)와 바인더(PVDF)를 4 : 4 : 2의 중량비로 하여 NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone, Sigma Aldrich)로 점

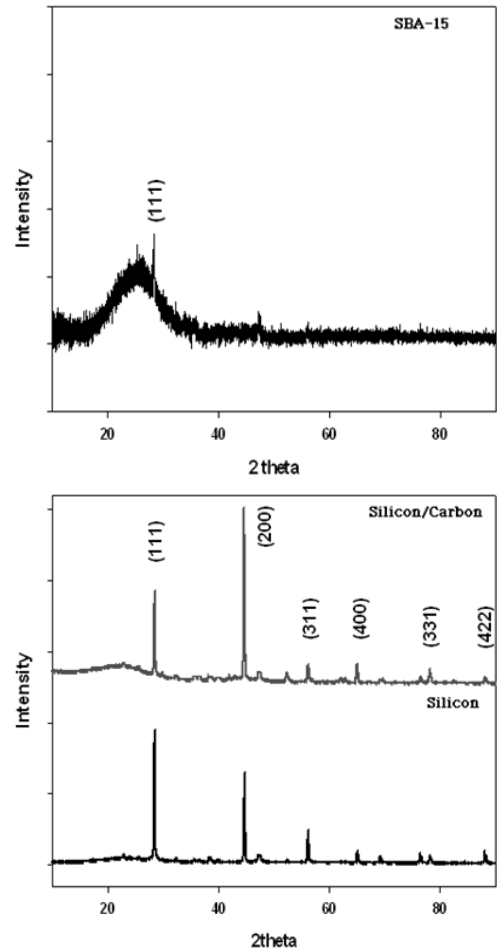


Figure 1. XRD patterns of SBA-15, Silicon and Silicon/carbon composites (1 : 5).

도를 조절하면서 슬러리를 제조한 후 구리 호일에 코팅해 제조하였다. 제조된 Silicon/Carbon 합성물을 SEM (Scanning Electron Microscope, S-2500C, Hitachi)을 통해 입자형상을 분석하고, 결정구조의 분석을 위해 XRD (X-ray diffraction, Bruker-D-5005) 분석을 실시하였다. 또한, 합성물질의 비표면적 및 기공크기 등을 측정하기 위하여 BET를 통해 결과를 해석하고 합성 물질의 함량을 확인하기 위하여 TGA (SDT-2960, TA-Instruments)를 측정하였다. 제작된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 충·방전 시험을 진행하였다. 충·방전 테스트의 cut-off 전압은 0.01 V~2.5 V로 하고 율속 특성을 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 C의 다양한 C-rate에서 테스트를 진행하였다. 순환 전압 전류 테스트 전기화학 실험을 위해 구동전압을 0~2.5 V로 하고 0.5, 1, 1.5, 2 mV/sec의 scan rate를 가하여 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하여 측정하였다. 임피던스 시험은 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하였으며, 100 KHz~0.01 Hz의 범위에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Silicon/carbon 합성물 물성 분석

SBA-15, Silicon, Silicon/carbon의 XRD 패턴을 Figure 1에 나타내었다. Figure 1의 SBA-15는 23° 부근에서 넓은 피크를 갖으며 무정형

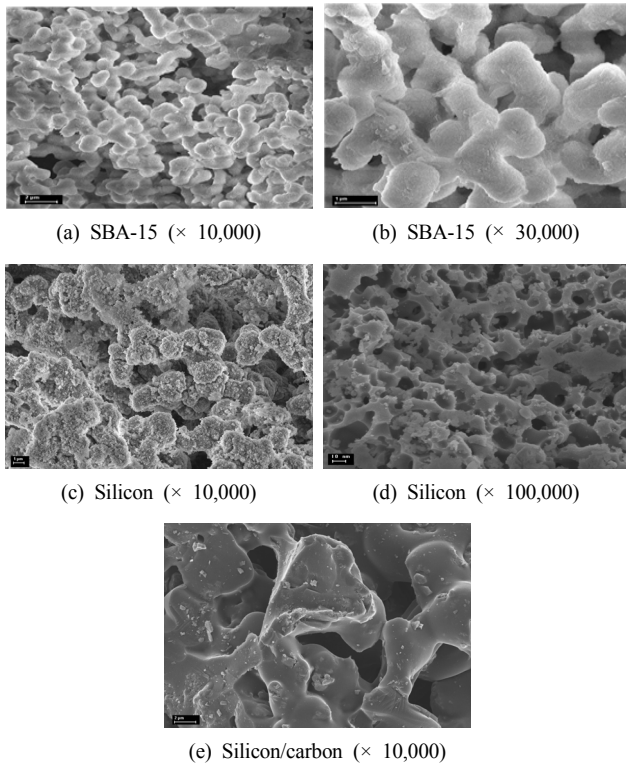


Figure 2. FE-SEM images of (a) SBA-15 ($\times 10,000$), (b) SBA-15 ($\times 30,000$), (c) Silicon ($\times 10,000$), (d) Silicon ($\times 100,000$), (e) Silicon/carbon composites (1 : 5, $\times 10,000$).

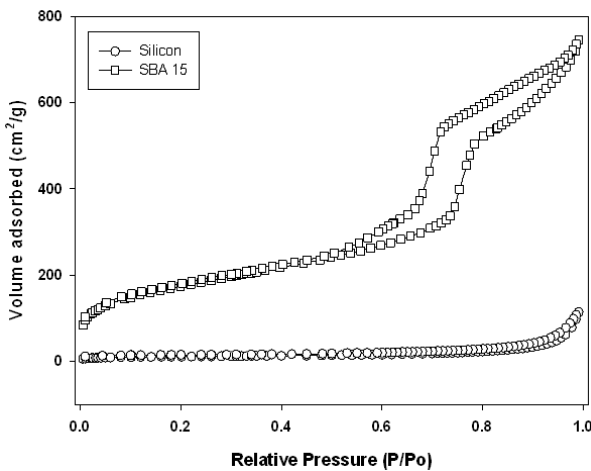


Figure 3. Nitrogen adsorption/desorption isotherm of SBA-15 and Silicon.

의 SiO_2 특성을 갖고 있다는 것을 나타내었다. SBA-15의 마그네슘 열 환원에 의해 제조된 Silicon의 XRD 분석 결과를 Figure 1에서 보면 Silicon의 주요 피크는 $2\theta = 28.4, 47.3, 56.1, 69.1, 76.4, 88.1^\circ$ 에서 나타났다. 또한 각각의 피크는 (111), (220), (311), (400), (331), (442)의 결정면을 나타냈다. Figure 1의 Silicon/carbon 합성물의 XRD 분석 결과는 Silicon의 분석 결과와 비슷한 경향을 나타내고 있으며, 카본과 일치하는 피크는 나타나지 않았기 때문에 열분해 과정에서 카본의 결정구조가 형성되지 않은 것으로 볼 수 있으며, 2θ 부근에서 생성된 넓은 피크는 카본 구조가 무정형이라는 것을 알 수 있었다[15]. Figure

Table 1. Surface Area and Average Pore Size of SBA-15, Silicon and Silicon/Carbon (1 : 5)

	SBA-15	Silicon	Silicon/carbon (1 : 5)
Surface area (m^2/g)	608	40	323
Average pore size (nm)	7	17	10

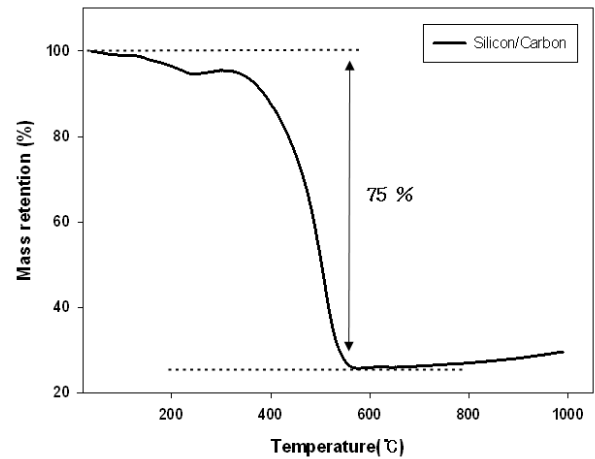


Figure 4. TGA curve of Silicon/carbon composites (1 : 5) under air atmosphere.

2(a), (b)의 SBA-15는 삼각기둥 모양의 결정 구조를 갖고 있으며, 입자크기는 대략 $1\ \mu\text{m}$ 임을 확인할 수 있었다. SBA-15의 마그네슘 열 환원으로 인해 생성된 Silicon은 Figure 2(c)에서 보듯이 SBA-15와 비슷한 삼각기둥 모양의 결정 구조를 갖고 있었다. Figure 2(c)의 Silicon의 표면을 확대하여 보면 기공 구조를 갖는 것을 Figure 2(d)에서 확인할 수 있었다. Figure 2(e)의 Silicon/carbon 합성물은 SBA-15와 Silicon과 비슷한 모양의 결정 구조를 갖고 있으나, Figure 2(d)의 기공 구조를 갖고 있는 Silicon의 표면이 카본 물질로 코팅되어있는 형태를 나타내고 있는 것을 확인할 수 있었다. BET를 통해 SBA-15, Silicon과 Silicon/carbon 합성물의 비표면적을 측정된 결과 각각 $608, 40, 323\ \text{m}^2/\text{g}$ 이 나왔고, SBA-15와 Silicon의 기공 분포를 확인하였으며 Figure 3와 Table 1에서 보듯이 SBA-15와 Silicon의 기공 크기는 각각 7, 17 nm로 두 물질에 메조기공이 형성됨을 확인할 수 있었다. Silicon/carbon 합성물에서의 카본 함량을 알아보기 위하여 공기 분위기에서 $5^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 까지 가열하면서 TGA를 측정하였다. Silicon : Phenol resin의 합성 비율이 1 : 5일 때 Phenol resin의 함량은 대략 80%이며, TGA 분석결과 대략 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 까지 무게 변화가 75% 일어났으며 이를 통하여 합성 시 넣은 Phenol resin의 함량과 거의 비슷한 값이 나온 것을 Figure 4에서 확인할 수 있었다.

3.2. Silicon/carbon 합성물 전기화학적 특성

리튬이차전지의 성능을 평가하기 위해 전기화학적 분석기법으로 충·방전 시험을 사용하여 측정하였다. 전극 소재인 Silicon/carbon 합성물은 제조 시에 Silicon과 Phenol resin의 합성 비율을 1 : 3, 1 : 5와 1 : 7과 같이 다양하게 설정하였으며 그에 따른 특성을 분석하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보듯이 1 : 3에서의 충·방전 용

Table 2. Specific Capacity of Silicon/Carbon Composites

Silicon : Phenol resin	1 : 3	1 : 5	1 : 7
1st cycle capacity (mAh/g)	316	1,348	414
2nd cycle capacity (mAh/g)	133	1,334	180
50th cycle capacity (mAh/g)	201	932	208
After 2nd cycle capacity retention (%)	42	98	43
After 50th cycle capacity retention (%)	63	69	50

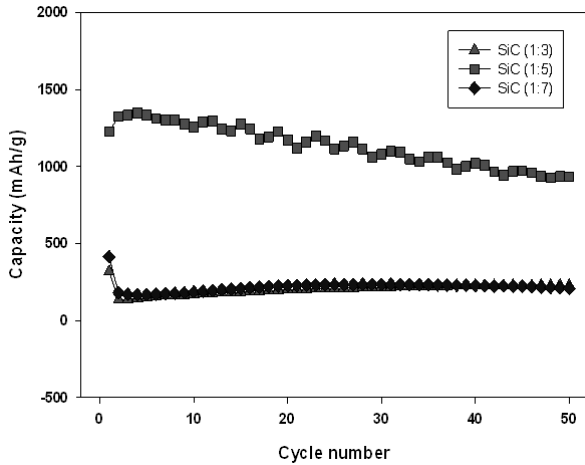


Figure 5. Cycle performances of Silicon/carbon composites.

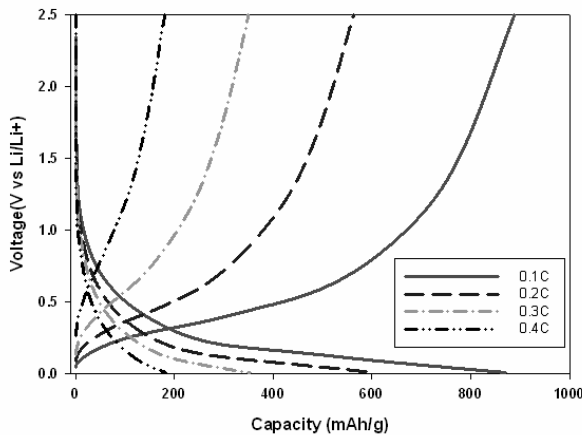


Figure 6. Charge/discharge test of Silicon/carbon composites (1 : 5) at different C-rates.

량은 첫 번째 사이클에서는 316 mAh/g의 낮은 용량을 나타내었으며 두 번째 사이클 이후 133 mAh/g으로 감소하여 42% 낮은 용량 보존율을 나타내었다. 1 : 5에서의 충·방전 용량은 첫 번째 사이클에서 1,348 mAh/g의 높은 용량을 나타내었으며 두 번째 사이클에도 1,334 mAh/g의 높은 용량을 유지하여 용량 보존율 역시 98%로 안정적인 특성을 나타내었다. 1 : 7에서의 충·방전 용량은 1 : 3과 비슷하게 첫 번째 사이클에서는 414 mAh/g의 낮은 용량을 나타내었고 두 번째 사이클에서 180 mAh/g로 용량이 급격하게 감소하는 결과를 나타냈다. Figure 5의 사이클 비교 그래프에서 나타나듯이 50번째 사이클 이후

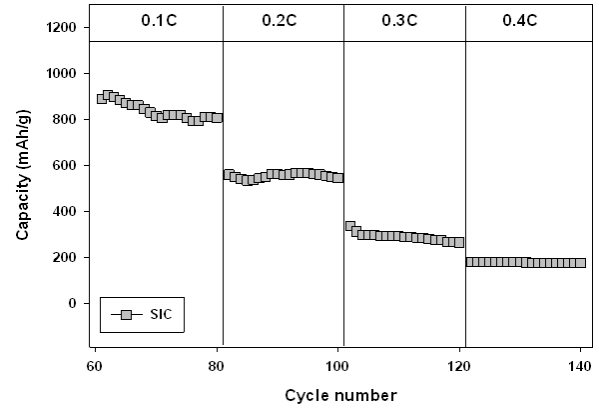


Figure 7. Rate performance of Silicon/carbon (1 : 5) composites.

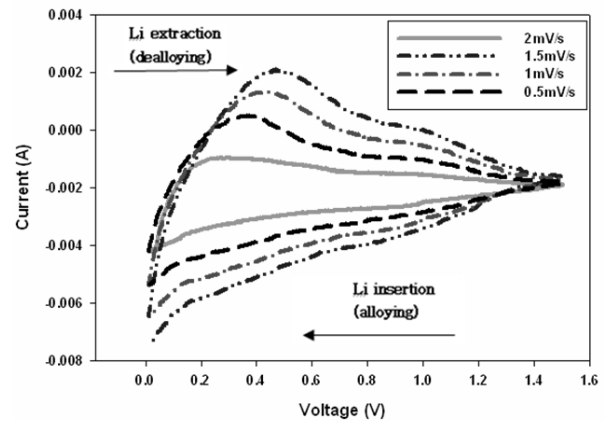


Figure 8. Cyclic voltammogram of Silicon/carbon composites (1 : 5).

에도 1 : 3과 1 : 7가 각각 63, 50%의 낮은 용량 보존율을 갖는 반면에 비하여 1 : 5의 비율에서는 76%의 가장 안정적인 사이클 특성을 나타내었다. 이는 메조기공을 갖는 Silicon/carbon 합성물의 합성이 1 : 5의 합성비율에서 실리콘 입자 및 실리콘 전극 표면에서의 부피팽창 작용에 대한 완충 역할을 가장 효과적으로 하기 때문이다. 카본 코팅은 리튬이온이 합금/비 합금화하는 과정에서 실리콘 입자의 부피 팽창을 안정화하는 것에 큰 역할을 하였다[16,17]. 또한 실리콘 표면을 카본으로 코팅함으로써 전극물질들과 집전체 사이의 전기전도도가 향상되어 빠른 리튬이온의 합금/비 합금화를 초래하여 높은 용량과 안정적인 사이클 특성을 나타냈다. Silicon/carbon 합성물을 전극소재로 사용하여 제조된 리튬이차전지의 경우 Silicon과 Phenol resin의 비율이 1 : 5에서 가장 우수한 용량과 사이클 안정성을 나타내었기에 다양한 C-rate에서의 용량 특성 및 사이클 특성을 알아보려고 가속 특성 시험을 실시하였다. Figure 6에서 나타내듯이 50번째 사이클 이후의 0.1 C에서 932 mAh/g, 0.2 C에서 570 mAh/g, 0.3 C에서 350 mAh/g, 0.4 C에서 190 mAh/g의 용량을 나타내었다. 용속이 증가함에 따라서 용량은 비교적 감소하는 경향을 보였으나 Figure 7에서 각각의 용속에서 사이클 안정성은 80% 이상으로 안정적인 형태를 보여주었다. 이는 기공 구조의 Silicon/carbon 합성물의 충·방전 과정에서 발생하는 부피 팽창의 버퍼링 역할을 하였기 때문이며, Silicon에 Carbon을 합성함으로써 합성물의 전기전도도가 향상되었기 때문이다[18]. Figure 8은 Silicon/carbon 셀의 순환 전압 전류 시험 결과이며 0.5, 1, 1.5, 2 mV/s의 다양한 Scan rate로 특성을 분석하였다, Figure 8을 보면 0.4

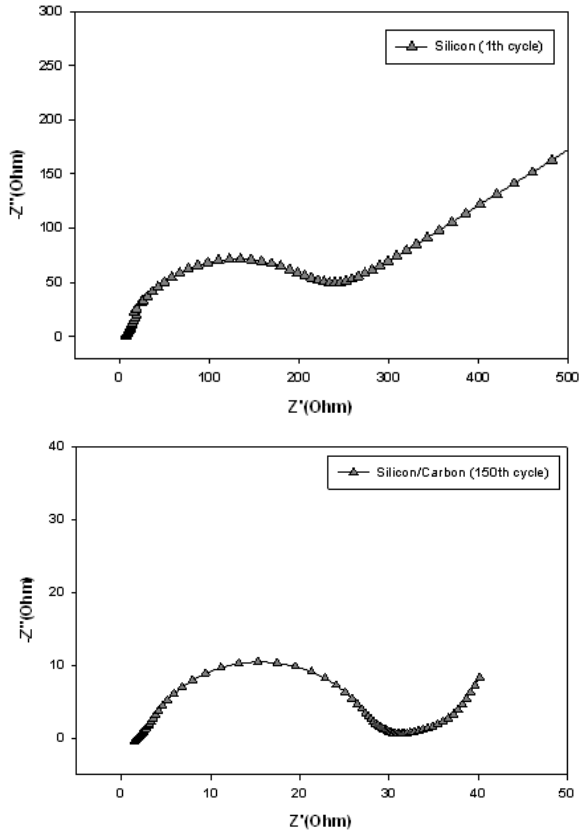


Figure 9. Impedance of Silicon and Silicon/carbon composites (1 : 5).

V에서 산화 피크가 넓게 형성되었음을 확인하였으며 이는 대부분의 Silicon이 무정형의 Li_xSi 상으로 변하기 때문이다[19]. 또한 Scan rate가 빨라짐에 따라 피크의 위치는 오른쪽으로 조금씩 이동하는 경향을 보였다. Zhang[6] 등의 연구 결과에서도 Silicon의 상변이로 인해서 0.4 V~0.6 V 부근에서 넓게 형성된 산화 피크가 관찰되었으며, 또한 전극표면에서 SEI층의 형성으로 인한 환원 피크가 0.5 V~0.7 V에서 나타난다고 보고하였다. 본 연구의 순환전압전류 테스트는 100 사이클 이후에 측정하였기 때문에 SEI층 형성으로 인한 환원피크는 나타나지 않았으며, 이와 비슷하게 Tao[10]의 연구 결과에서도 첫 번째 사이클 이후에 환원 피크는 관찰되지 않았다. Figure 9는 Silicon/carbon 합성물의 향상된 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 시행한 임피던스 측정 결과이다. R_s 는 리튬이온의 전해질에서의 전달 저항이며, R_{ct} 는 전극과 전해질의 계면에서 생기는 저항을 나타낸다. Figure 9(a), (b)를 비교해 보면 Figure 9 (b)의 반원 크기가 확연히 작은 것을 확인할 수 있다. Figure 9에서 Silicon 전극 셀의 R_s 와 R_{ct} 값은 각각 0.9, 235 ohm으로 측정되었으며 Silicon에 Phenol resin을 합성한 후 R_s 와 R_{ct} 값은 각각 0.7, 30 ohm 값으로 확연히 감소한 것을 알 수 있었으며 이는 Silicon에 Phenol resin을 합성함으로써 구조적 안정성, 전기화학적 전도성 증가와 그로 인한 리튬의 확산 속도 또한 증가하였기 때문에 나타난 결과이며[17], Zhou[12]의 연구결과에서는 Silicon 입자에 Graphite를 첨가하였을 때의 R_s 및 R_{ct} 값을 측정하였으며, Silicon 보다 Silicon에 전도성이 좋은 Graphite를 첨가하였을 때 확연히 낮은 저항값이 측정된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 마그네슘 열 환원법을 이용하여 기공 사이즈가 17 nm인 메조 기공을 갖는 무정형 실리콘을 제조한 후 Phenol resin과 합성하여 고비표면적의 메조기공을 갖는 Silicon/carbon 합성물을 제조하였다. Silicon과 Phenol resin의 다양한 합성 비율 중 1 : 5의 비율에서 총 · 방전 용량 1,348 mAh/g 및 사이클 용량 보존율 76%로 가장 우수한 전기화학적 특성을 보였다. 순환 전압 전류 시험은 0.5, 1, 1.5, 2 mV/s의 다양한 scan rate로 특성을 분석하였으며 Silicon의 상변이로 인하여 0.4 V에서 산화 피크가 넓게 형성되었음을 확인하였다. 임피던스 분석 결과 메조기공이 발달된 Silicon/carbon 합성물을 전극소재로 사용하였을 경우, 탄소가 Silicon에 코팅되어 부피팽창 억제 및 전기전도도를 향상시켜 Silicon 전극의 R_{ct} 값(235 ohm)에 비해 Silicon/carbon의 R_{ct} 값은 30 ohm으로 확연히 낮은 저항 값을 보였다.

References

1. Y. Hwa, C. M. Park, and H. J. Sohn, Modified SiO as a high performance anode for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **222**, 129-134 (2013).
2. J. Wang, H. Zhao, J. He, C. Wang, and J. Wang, Nano-sized SiO_x/C composite anode for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **196**, 4811-4815 (2011).
3. Y. Yang, W. J. Peng, H. J. Guo, Z. X. Wang, X. H. Li, Y. Y. Zhou, and Y. J. Liu, Effects of modification on performance of natural graphite coated by SiO₂ for anode of lithium ion batteries, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **17**, 1339-1342 (2007).
4. T. Zhang, J. Gao, H. P. Zhang, L. C. Yang, Y. P. Wu, and H. Q. Wu, Preparation and electrochemical properties of core-shell Si/SiO nanocomposite as anode material for lithium ion batteries, *Electrochem. commun.*, **9**, 886-890 (2007).
5. S. H. Moon, W. J. Jin, and T. R. Kim, Performance of Graphite Electrode Modified with Carbon Nanofibers for Lithium Ion Secondary Battery, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**(4), 594-602 (2005).
6. M. Zhang, X. Hou, J. Wang, M. Li, and X. Liu, Interweaved Si@C/CNTs&CNFs composites as anode materials for Li-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, **13** (2013).
7. Y. Hwa, W.-S. Kim, B.-C. Yu, J.-H. Kim, S.-H. Hong, and H.-J. Sohn, Facile synthesis of Si nanoparticles using magnesium silicide reduction and its carbon composite as a high-performance anode for Li ion batteries, *J. Power Sources*, **252**, 144-149 (2014).
8. G. X. Wang, J. H. Ahn, J. Yao, S. Bewlay, and H. K. Liu, Nanostructured Si-C composite anodes for lithium-ion batteries, *Electrochem. commun.*, **6**, 689-692 (2004).
9. C. Du, M. Chen, L. Wang, and G. Yin, Covalently-functionalizing synthesis of Si@C core-shell nanocomposites as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.*, **21**, 15692 (2011).
10. H. C. Tao, L. Z. Fan, and X. Qu, Facile synthesis of ordered Si@C nanorods as anode materials for Li ion batteries, *Electrochim. Acta*, **71**, 194-200 (2012).
11. T. Madhuri, I. Mark, L. S. Steven, S. W. Michael, and L. B. Sibani, Gold-coated porous silicon films as anodes of lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **205**, 426-432 (2012).
12. X. Y. Zhou, J. J. Tang, J. Yang, J. Xie, and L. L. Ma, Silicon@carbon hollow core-shell heterostructures novel anode ma-

- terials for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, **87**, 663-668 (2013).
13. I. Hong, B. Scrosati, and F. Croce, Mesoporous, Si/C composite anode for Li battery obtained by 'magnesium-thermal' reduction process, *Solid State Ionics*, **232**, 24-28 (2013).
 14. M. Guo, X. Zou, H. Ren, F. Muhammad, C. Huang, S. Qiu, and G. Zhu, Fabrication of high surface area mesoporous silicon via magnesiothermic reduction for drug delivery, *Microporous Mesoporous Mater.*, **142**(1), 194-201 (2011).
 15. J. Kaspar, M. Graczyk-Zajac, S. Lauterbach, H. Kleebe, and R. Riedel, Silicon oxycarbide/nano-silicon composite anodes for Li-ion batteries: Considerable influence of nano-crystalline vs. nano-amorphous silicon embedment on the electrochemical properties, *J. Power Sources*, **269**, 164-172 (2014).
 16. M. Su, Z. Wang, H. Guo, X. Li, and W. Xiao, Enhanced cycling performance of Si/C composite prepared by spray-drying as anode for Li-ion batteries, *Powder Technol.*, **249**, 105-109 (2013).
 17. M. S. Wang and L. Z. Fan, Silicon/carbon nanocomposite pyrolyzed from phenolic resin as anode materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **244**, 570-574 (2013).
 18. M. S. Wang, L. Z. Fan, M. Huang, J. Li, and X. Qu, Conversion of diatomite to porous Si/C composites as promising anode materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **219**, 29-35 (2012).
 19. S. Wang, Y. Matsumura, and T. Maeda, A model of the interactions between disordered carbon and lithium, *Synthetic Met.*, **71**, 1759-1760 (1995).