

# 리튬이차전지용 Hollow Silicon/Carbon 음극소재의 전기화학적 성능

정민지 · 이종대<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
(2016년 6월 11일 접수, 2016년 6월 22일 심사, 2016년 6월 26일 채택)

## Electrochemical Performance of Hollow Silicon/Carbon Anode Materials for Lithium Ion Battery

Min Ji Jung and Jong Dae Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdearo, Seowongu Cheongju, Chungbuk 28644, Korea  
(Received June 11, 2016; Revised June 22, 2016; Accepted June 26, 2016)

### 초 록

이차전지 음극소재인 실리콘의 부피팽창을 개선하기 위하여 hollow silicon/carbon (H-Si/C) 복합체의 특성을 조사하였다. Stöber법을 통해 합성한 SiO<sub>2</sub>에 NaBH<sub>4</sub>를 첨가해 hollow 형태의 SiO<sub>2</sub> (H-SiO<sub>2</sub>)를 제조한 후, 마그네슘 열 환원 반응과 phenolic 수지(resin)를 첨가한 후 탄화과정을 거쳐서 H-Si/C 복합체를 합성하였다. 제조된 H-Si/C 합성물은 XRD, SEM, BET, EDX, TGA를 통해 특성을 분석하였다. 음극소재의 용량과 사이클 안정성을 향상시키기 위해서, NaBH<sub>4</sub> 첨가량에 따라 합성된 H-Si/C 복합체의 전기화학적 특성을 충방전, 사이클, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 통해 조사하였다. H-Si/C 음극활물질과 LiPF<sub>6</sub> (EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 vol%) 전해액을 사용하여 제조한 코인셀은 SiO<sub>2</sub> : NaBH<sub>4</sub> = 1 : 1일 때 1459 mAh/g의 향상된 용량을 나타내었으며, 사이클 성능 또한 두 번째 사이클 이후 40 번째 사이클까지 매우 우수한 안정성을 나타냄을 확인하였다.

### Abstract

Hollow silicon/carbon (H-Si/C) composites as anode materials for lithium ion batteries were investigated to overcome the large volume expansion. H-Si/C composites were prepared as follows; hollow SiO<sub>2</sub> (H-SiO<sub>2</sub>) was prepared by adding NaBH<sub>4</sub> to SiO<sub>2</sub> synthesized using stöber method followed by magnesiothermic reduction and carbonization of phenolic resin. The H-Si/C composites were analyzed by XRD, SEM, BET and EDX. To improve the capacity and cycle performance, the electrochemical characteristics of H-Si/C composites synthesized with various NaBH<sub>4</sub> contents were investigated by charge/discharge, cycle, cyclic voltammetry and impedance tests. The coin cell using H-Si/C composite (SiO<sub>2</sub> : NaBH<sub>4</sub> = 1 : 1 in weight) in the electrolyte of LiPF<sub>6</sub> dissolved in organic solvents (EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 vol%) has better capacity (1459 mAh/g) than those of other composition coin cells. It is found that the coin cell (SiO<sub>2</sub> : NaBH<sub>4</sub> = 1 : 1 in weight) has an excellent capacity retention from 2nd cycle to 40th cycle.

**Keywords:** stöber method, hollow SiO<sub>2</sub>, NaBH<sub>4</sub> etching, Mg reduction, lithium ion battery

## 1. 서 론

이동성 IT 기기 산업 발달과 온실가스 배출 감소를 위한 하이브리드 자동차 및 전기자동차 시장의 발달에 따라 핵심 부품인 에너지 저장 장치에 대한 개발 필요성이 증대되고 있다. 휴대폰, 노트북 등 소형기기의 전원으로 주로 사용되는 리튬이차전지는 다른 전지에 비해 작동 전압 및 에너지 밀도가 높다는 장점이 있다. 이러한 전지 특성을

바탕으로 소형기기를 넘어 중대형인 하이브리드 자동차(HEV), 전기자동차(EV) 등의 동력원으로까지 적용하기 위한 연구개발 및 상용화 사업이 전 세계적으로 매우 활발히 진행되고 있다[1,2].

리튬이차전지의 음극소재 중 실리콘이나 주석과 같은 비탄소계 음극활물질은 탄소계 물질 보다 높은 이론 용량을 나타내 차세대 음극소재로 주목받고 있다. 그중 실리콘은 원자 한 개당 4.4개의 리튬이온이 반응하여 Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub> 합금을 형성함으로써 4200 mAh/g의 우수한 용량을 가지며 지구상에 풍부하게 존재하기 때문에 고용량 리튬이차전지 음극소재로 각광 받고 있다[3,4]. 하지만 충·방전 과정을 거치면서 400%에 달하는 큰 부피팽창이 발생하게 되어 실리콘 입자의 파괴, 전극과의 분리, 과도한 solid-electrolyte interphase (SEI)층 형성이 일어나 사이클 안정성이 감소하는 단점이 있다[5,6]. 이러한 실리콘의 단점을 보완하기 위해 hollow 구조를 가지는 실리콘을 합성하는 연구가

<sup>†</sup> Corresponding Author: Chungbuk National University,  
Department of Chemical Engineering, 1 Chungdearo, Seowongu Cheongju,  
Chungbuk 28644, Korea  
Tel: +82-43-261-2375 e-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

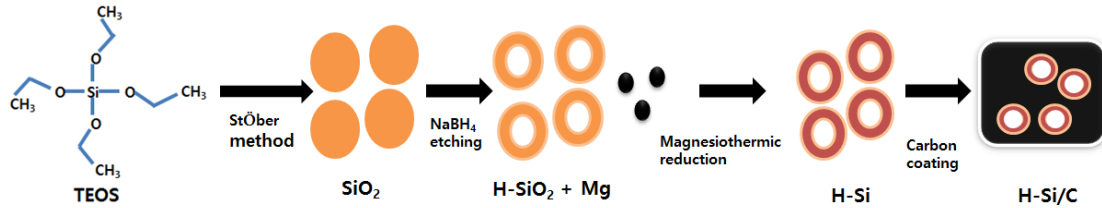


Figure 1. Schematic diagram of the synthesis process for H-Si/C composites.

진행되고 있고, hollow 구조의 실리카를 마그네슘 열 환원하여 제조할 수 있다. Sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) etching을 통한 hollow 실리카 제조의 경우 공정 과정이 간단하고 균일한 크기로 합성이 가능하다는 장점이 있다. Zhang 등[7]의 연구에서는 아래와 같은 반응식 (1)에서 생성된  $\text{NaBO}_2$ 가 silicate를 silica 표면에 재성장 시켜 Hollow 구조가 형성되는 과정을 보고하였다.



Hollow 구조를 가지는  $\text{SiO}_2$ 의 다른 합성 방법으로는 구형 폴리스티렌(polystyrene sphere)을 원형(template)으로 이용하는 방법과 자발적인 변형(spontaneous self-transformation)반응을 이용하는 방법이 Du 등[8]과 Teng 등[9]에 의해 연구되었다. 또한 실리컨의 부피팽창을 더 효과적으로 완화시키기 위해 전기전도성이 높은 탄소를 코팅하여 전지의 특성을 향상시키는 연구가 보고되었다[10-12]. Chen 등[13]의 연구에서는 탄소 코팅과 그래핀의 유연한 구조를 통해 실리컨의 전극 특성을 개선하였다.

본 연구에서는 Stöber법을 통해 약 300 nm의 크기를 가지는  $\text{SiO}_2$ 를 합성한 후  $\text{NaBH}_4$ 를 다양한 비율로 첨가하여 hollow  $\text{SiO}_2$  (H- $\text{SiO}_2$ )를 제조하였다. 제조한 H- $\text{SiO}_2$ 를 마그네슘 열 환원법을 통해 hollow silicon (H-Si)으로 합성한 후 전기전도도 향상과 부피팽창 완화를 위해 페놀 레진을 탄소전극체로 하는 탄소를 코팅하여 hollow silicon/carbon (H-Si/C) 복합체를 합성하였다. 합성된 음극 소재의 물리적 특성을 분석하기 위해 XRD, FE-SEM, EDX, BET 등을 측정하였고, 충방전, 사이클, 율속, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 통해 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. Hollow $\text{SiO}_2$ 제조

구형의  $\text{SiO}_2$ 를 합성하기 위해 Stöber법을 이용하였다. 증류수, 에탄올, 암모니아수(ammonia solution, SAMCHUN)가 혼합된 용액에 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Sigma Aldrich)를 첨가하여 6시간 교반 후 원심분리를 통해  $\text{SiO}_2$ 를 합성하였다. 이때 물비는  $\text{TEOS} : \text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1.000 : 2.357 : 19.821 : 77.518$ 의 비율로 첨가하였다. 제조된  $\text{SiO}_2$ 를 2.91%의 polyvinyl pyrrolidone (PVP, K40, Sigma Aldrich) 용액에 분산시킨 후  $\text{SiO}_2$ 의 0.5, 0.75, 1, 2배 중량의  $\text{NaBH}_4$  (SAMCHUN)를 첨가하여 51 °C에서 6 h 교반 후 원심분리하여 H- $\text{SiO}_2$ 를 제조하였다.

### 2.2. Hollow Silicon/Carbon 제조

제조된 H- $\text{SiO}_2$ 를 Mg (Sigma Aldrich)와 1 : 2의 몰 비율로 물리적 혼합하여 650 °C, Ar 가스 분위기 하에서 5 h 소성하였다. 소성 후 1

M의 HCl로 산처리 한 후 증류수를 이용하여 필터링하여 H-Si을 제조하였다. 건조된 H-Si의 5배 중량 phenol resin (KANGNAM CHEMICAL)을 아세톤에 용해한 후 H-Si을 첨가하여 80 °C에서 용매가 날아갈 때까지 교반하였다. 70 °C 오븐에서 12 h 건조 후, 800 °C, Ar 가스 분위기 하에서 탄화하여 H-Si/C을 합성하였으며 제조과정은 Figure 1에 나타내었다.

### 2.3. 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

이차전지 음극활물질 H-Si/C의 전극 제조는 활물질로 H-Si/C 복합체, 도전재로는 Super-P (Sigma Aldrich)를 사용하였고 바인더로 PVDF (Polyvinylidene fluoride, POSCO ESM)를 첨가하여 6 : 2 : 2의 중량비로 슬러리를 제조한 후 구리 호일에 코팅하였다. 전기화학적 특성 분석을 하기 위해 리튬메탈을 상대전극으로 하여 코인 타입의 half cell을 제조하였다. 코인 전지는 아르곤 박스에서 제작하였으며, 전해질은 1M  $\text{LiPF}_6$  in EC (ethylene carbonate) : EMC (ethylmethyl carbonate) : DMC (dimethyl carbonate) = 1 : 1 : 1 (Panax etec)을 사용하였다. 제조된 H-Si/C 합성물의 입자 표면 관찰과 물질 조성 분석을 위해 FE-SEM과 EDX 분석을 하였고, TGA를 통하여 합성 물질의 탄소 함량을 알아보았다. XRD (X-ray diffraction)를 통해 결정 구조를 확인하였고, 합성물의 비표면적 및 기공크기를 BET를 통해 측정하였다. H-Si/C 음극 활물질의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 제조한 코인 셀을 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 충·방전 시험을 하였다. 작동 전압은 0.01 V~1.5 V로 설정하고 다양한 C-rate에서 율속 테스트를 실시하였다. ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하여 순환 전압 전류 테스트와 임피던스 시험을 하였다. 순환 전압 전류 테스트의 구동 전압을 0~1.5 V로 하고 0.1 mV/s scan rate에서 측정하였으며 100 KHz~0.01 Hz의 범위에서 임피던스 테스트를 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Hollow Silicon/Carbon 합성물 물성 분석

제조된 H- $\text{SiO}_2$ , H-Si, H-Si/C의 XRD 패턴을 Figure 2에서 나타내었다. H- $\text{SiO}_2$ 의 경우 23° 부근에서 넓은 피크를 나타내어 무정형의 실리카 특성을 확인하였다. H-Si의 XRD 분석 결과를 살펴보면 28.4, 47.3, 56.1, 69.1, 76.4°에서 주요 silicon 피크가 나타났으며, 이는 JCPDS Card NO. 27-1402와 일치하는 silicon 값을 보였다[13]. H-Si/C 복합체에서도 동일한 silicon 피크를 나타내었으나, 탄소의 코팅으로 인해 피크 값이 감소하는 결과를 보였다. 탄화된 페놀레진은 Su 등[12]의 연구에서 보고한 바와 같이 넓은 피크를 보여 무정형의 형태를 나타내었다.

합성물의 형상과 표면을 FE-SEM 사진을 통해 관찰하여 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)의 구형  $\text{SiO}_2$ 는 stöber법을 통해 제조하였으며 평균적으로 300 nm 크기를 갖는 것을 확인하였다. Stöber법은 에탄올,

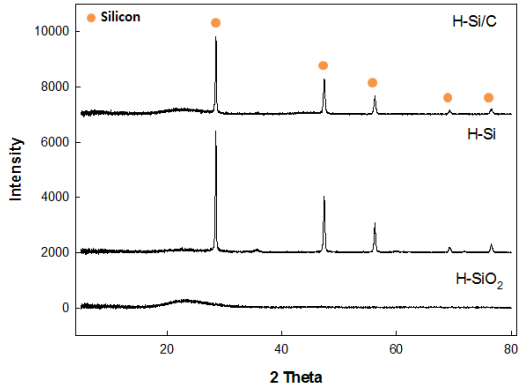


Figure 2. XRD patterns of H-SiO<sub>2</sub>, H-Si and H-Si/C composite.

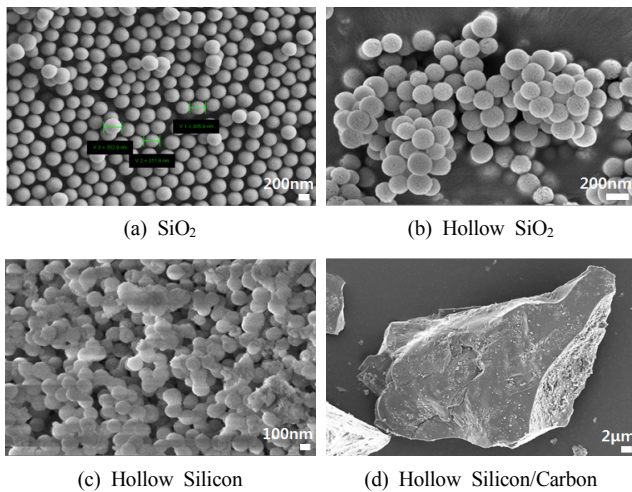


Figure 3. FE-SEM images of (a) SiO<sub>2</sub>, (b) H-SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub> : NaBH<sub>4</sub> = 1 : 1), (c) H-Si and (d) H-Si/C composite.

중류수, 암모니아 수용액에 TEOS를 첨가하여 구형의 실리카를 제조하는 방법으로 첨가물의 몰비, 합성 온도 등에 따라 다양한 크기의 실리카를 합성할 수 있는 방법이다[14]. NaBH<sub>4</sub> etching을 통해 제조한 Figure 3(b)의 H-SiO<sub>2</sub>는 SiO<sub>2</sub>와 유사한 크기의 구형모양을 보였고, H-SiO<sub>2</sub>와 Mg의 마그네슘 열 환원을 통해 제조한 H-Si의 형상을 Figure 3(c)에 나타내었다. Figure 3(d)의 H-Si/C 합성물의 표면 사진을 통해 페놀레진을 전구체로 하여 탄화된 탄소가 코팅된 것을 알 수 있었다.

합성한 SiO<sub>2</sub>와 H-Si의 비표면적, 기공 크기를 알아보기 위해 BET 분석을 실시하였다. SiO<sub>2</sub>와 H-Si의 비표면적을 측정한 결과 각각 11.55, 117.46 m<sup>2</sup>/g으로 측정되어 NaBH<sub>4</sub> etching과 마그네슘 열 환원 공정을 통해 비표면적이 증가되었고, SiO<sub>2</sub>와 H-Si은 각각 29.24 nm와 13.50 nm의 기공크기를 보였다. H-Si/C 복합물의 물질 조성을 EDX를 통해 측정하여 Figure 4에 나타내었다. Silicon과 탄소의 함량은 각각 67.29, 15.66%로 나타났으며 이는 H-Si/C 제조 시 탄소 전구체인 페놀레진을 H-Si의 5배 첨가한 것과 유사한 결과를 나타내었다. EDX mapping 분석 결과 탄소와 실리콘이 고르게 분포되어 합성됨을 알 수 있었고, 실리콘 표면이 산화되어 산소분포가 나타남을 확인하였다. Figure 5에서 H-Si/C 합성물의 카본 함량을 조사하기 위하여 Air 분위기에서 5~1000 °C까지 가열하면서 TGA를 측정한 결과를 나타내었다. TGA 분석결과 대략 400~600 °C까지 64.67%의 무게 변화가 일어

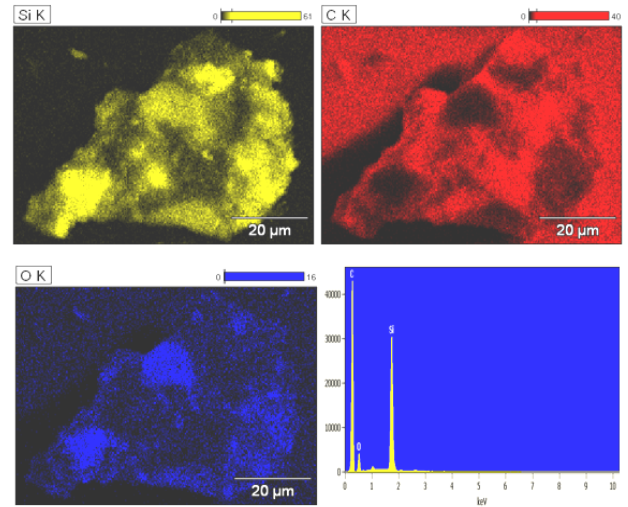


Figure 4. EDX spectrum and mapping of the H-Si/C.

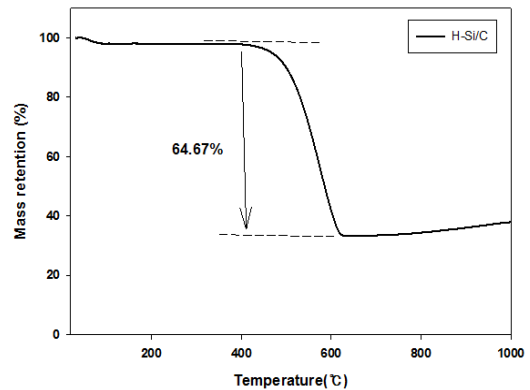


Figure 5. TGA curves of H-Si/C composite under air atmosphere.

난 것을 확인하였다.

### 3.2. Hollow Silicon/Carbon 합성물 전기화학적 특성

음극 활물질 H-Si/C 합성물 제조 과정 중에 첨가되는 NaBH<sub>4</sub> 함량을 SiO<sub>2</sub>의 0.5, 0.75, 1, 2배로 하여 합성하였으며, 이에 따른 전기화학적 특성을 비교하여 Figure 6에 도시하였다. H-Si/C 합성물은 NaBH<sub>4</sub> 함량이 0.5배와 0.75배일 때 853 mAh/g, 986 mAh/g의 초기용량을 보였고, NaBH<sub>4</sub> 함량이 1배일 때 1459 mAh/g의 우수한 초기 용량을 나타내었다. NaBH<sub>4</sub> 함량을 2배로 증가했을 때 사이클 특성은 1배를 첨가하였을 때와 유사한 특성을 나타내었지만 초기용량은 1251 mAh/g로 감소하는 경향을 보였다. 또한 두 번째 사이클 이후 40번째 사이클까지의 용량 유지율은 NaBH<sub>4</sub> 첨가량에 관계없이 우수한 특성을 보이는 것을 알 수 있었다.

Hollow 구조와 탄소 코팅이 실리콘의 부피팽창 완화에 주는 영향을 알아보기 위해 H-Si/C의 전기화학적 특성을 H-Si와 Si/C의 전기화학적 특성과 비교하여 Table 1에 나타내었다. H-Si와 Si/C 복합체의 경우 각각 1386, 1726 mAh/g의 초기용량과 두 번째 사이클 이후 40번째 사이클까지 11, 59%의 용량유지율을 나타냈지만 H-Si/C 복합체의 경우 앞서 언급한 바와 같이 1459 mAh/g의 초기용량과 우수한 용량 유지율을 보였다. 이는 Si/C 복합체의 컴팩트한 구조에서는 실리콘의 부피팽창을 충분히 수용하지 못해 사이클 특성이 저하된 것으로 볼 수 있

Table 1. Specific Capacity of H-Si, Si/C and H-Si/C Composite

	H-Si	Si/C	H-Si/C
1st cycle capacity (mAh/g)	1386	1726	1459
2nd cycle capacity (mAh/g)	765	1076	727
40th cycle capacity (mAh/g)	87	637	770
2nd cycle ~40th cycle capacity retention (%)	11	59	100

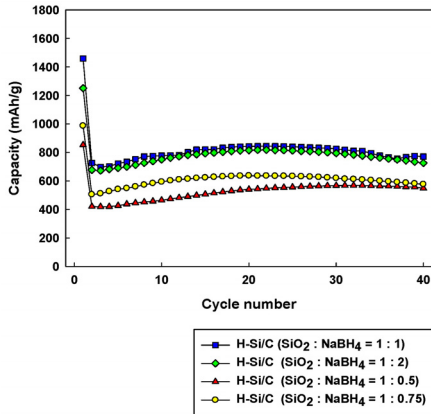


Figure 6. Cycle performances of H-Si/C composites with various ratio of NaBH<sub>4</sub>.

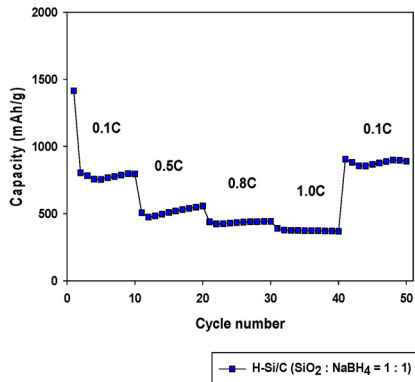


Figure 7. Rate performances of H-Si/C composites.

으며 Yang 등[15]의 연구에서 보고한 실리콘의 부피팽창을 수용할 수 있는 core-shell 구조에서 사이클 특성이 향상되는 것과 유사한 경향을 보여주었다.

초기용량과 사이클 특성이 우수했던 NaBH<sub>4</sub>를 1배 첨가한 H-Si/C의 율속 특성 시험을 통해 다양한 C-rate에서의 용량 특성 및 사이클 특성을 알아보았다. Figure 7에서 나타내듯이 0.1 C에서 1414 mAh/g, 0.5 C에서 506 mAh/g, 0.8 C에서 439 mAh/g, 1 C에서 390 mAh/g으로 율속이 증가함에 따라 용량이 감소하는 경향을 보였으나, 0.1 C에서 두 번째 사이클 이후 용량 유지율과 0.5, 0.8 C에서의 용량유지율은 99% 이상을 나타내었고, 1 C에서의 용량 유지율도 94% 이상으로 안정적인 형태를 보였다. 전극 표면 반응을 알아보기 위해 H-Si/C 음극소재로 제조한 코인셀을 0.1 mV/s의 scan rate로 4사이클 동안 순환 전압 전류 실험을 실시하여 Figure 8에 나타내었다. 첫 번째 사이클에서 나타난 0.6 V~0.8 V 사이의 피크는 SEI층 형성으로 인한 환원피크로 두 번째 사이클 이후에는 나타나지 않았고, 0.2 V 부근에서 리튬

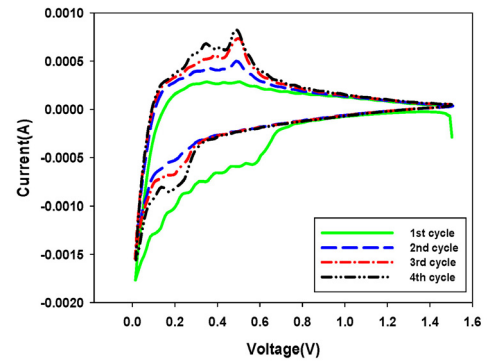


Figure 8. Cyclic voltammograms of H-Si/C composites (SiO<sub>2</sub> : NaBH<sub>4</sub> = 1 : 1).

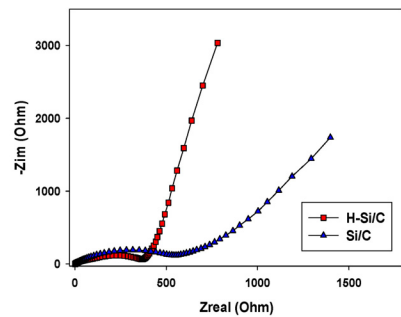


Figure 9. Impedance of H-Si/C (SiO<sub>2</sub> : NaBH<sub>4</sub> = 1 : 1) and Si/C composites.

이온 삽입으로 인한 환원피크가 형성된 것을 확인하였다. 이와 유사하게 Xie 등[16]의 연구 결과에서도 SEI층 형성으로 인한 피크와 리튬이온 삽입으로 인한 환원피크가 나타났다고 보고하였다. 0.4, 0.6 V 부근에서는 Li<sub>x</sub>Si 상에서 리튬이온의 탈리로 인한 산화 피크가 나타났다[10,16]. H-Si/C와 Si/C의 저항 특성을 Figure 9에서 비교하여 나타내었다. H-Si/C의 저항이 367 ohm을 나타내어 541 ohm의 저항을 가지는 Si/C 보다 개선된 저항 특성을 나타내었다. 이는 Sun 등[4]의 연구에서 보고된 바와 같이 전극 구조 안의 빈 공간이 안정적인 SEI층을 형성하는데 영향을 주어 전극의 저항 특성이 향상된 것으로 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 실리콘 음극소재의 충·방전시 발생하는 부피팽창을 완화하기 위해 약 300 nm의 크기를 갖는 H-SiO<sub>2</sub>를 NaBH<sub>4</sub> 에칭을 통하여 제조한 후 마그네슘 열 환원과 페놀 레진을 전구체로 하는 탄소 코팅하여 H-Si/C 복합체를 합성하였다. NaBH<sub>4</sub> 첨가량을 SiO<sub>2</sub>의 0.5, 0.75, 1, 2배로 첨가하여 전기화학적 특성을 조사한 결과 NaBH<sub>4</sub>

침가량이 1배일 때 1,459 mAh/g으로 가장 높은 초기용량을 나타내었고, 우수한 사이클 특성을 보여주어 부피팽창의 완화가 기대된다. 임피던스 분석 결과 H-Si/C 합성물의 저항이 361 ohm으로 Si/C 합성물에 비해 개선된 저항값을 나타내었다.

## 감 사

본 연구는 연구개발특구진흥재단의 2015년 “이차전지용 탄소계 음극재 제품화 사업”지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

1. J. Y. Park, M. Z. Jung, and J. D. Lee, Synthesis and electrochemical of mesoporous silicon/carbon/CNF composite anode, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 118-124 (2015).
2. H. S. Ko, J. E. Choi, and J. D. Lee, Electrochemical Characteristics of Lithium Ion Battery Anode Materials of Graphite/SiO<sub>2</sub>, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 592-597 (2014).
3. 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).
4. Z. Sun, X. Song, P. Zhang, and L. Gao, Controlled synthesis of yolk-mesoporous shell Si@SiO<sub>2</sub> nanohybrid designed for high performance Li ion battery, *RSC Adv.*, **4**, 20814-20820 (2014).
5. Y. M. Kim, J. Ahn, S. H. Yu, D. Y. Chung, K. J. Lee, J. K. Lee, and Y. E. Sung, Titanium silicide coated porous silicon nanospheres as anode materials for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, **151**, 256-262 (2015).
6. 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).
7. T. Zhang, Q. Zhang, J. Ge, J. Goebel, M. Sun, Y. Yan, Y. Liu, C. Chang, J. Guo, and Y. Yin, A-self templated route to hollow silica microspheres, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3168-3175 (2009).
8. Y. Du, M. Hou, D. Zhou, Y. Wang, C. Wang, and Y. Xia,

- Interconnected sandwich structure carbon/Si-SiO<sub>2</sub>/Carbon nanospheres composite as high performance anode material for lithium-ion batteries, *J. Energy Chem.*, **23**, 315-323 (2014).
9. Z. Teng, X. Su, Y. Zheng, J. Sun, G. Chen, C. Tian, J. Wang, H. Li, Y. Zhao, and G. Lu, Mesoporous silica hollow spheres with ordered radial mesochannels by a spontaneous self-transformation approach, *Chem. Mater.*, **25**, 98-105 (2013).
  10. H. H. Li, J. W. Wang, X. L. Wu, H. Z. Sun, F. M. Yang, K. Wang, L. L. Zhang, C. Y. Fan, and J. P. Zhang, A novel approach to prepare Si/C nanocomposites with yolk-shell structures for lithium ion batteries, *RSC Adv.*, **4**, 36218-36225 (2014).
  11. D. Wang, M. Gao, H. Pan, J. Wang, and Y. Liu, High performance amorphous-Si@SiO<sub>x</sub>/C composite anode materials for Li-ion batteries derived from ball-milling and in situ carbonization, *J. Power Sources*, **256**, 190-199 (2014).
  12. M. Su, Z. Wang, H. Guo, X. Li, S. Huang, and L. Gan, Silicon, flake graphite and phenolic resin-pyrolyzed carbon based Si/C composites as anode material for lithium-ion batteries, *Adv. Powder Technol.*, **24**, 921-925 (2013).
  13. 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, *Ceram. Int.*, **41**, 8533-8540 (2015).
  14. T. M. Arantes, A. H. Pinto, E. R. Leite, E. Longo, and E. R. Camargo, Synthesis and optimization of colloidal silica nanoparticles and their functionalization with methacrylic acid, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, **415**, 209-217 (2012).
  15. J. Yang, Y. X. Wang, S. L. Chou, R. Zhang, Y. Xu, J. Fan, W. Zhang, H. K. Liu, D. Zhao, and S. Z. Dou, Yolk-shell silicon-mesoporous carbon anode with compact solid electrolyte interphase film for superior lithium-ion batteries, *Nano Energy*, **18**, 133-142 (2015).
  16. J. Xie, G. Wang, Y. Huo, S. Zhang, G. Cao, and X. Zhao, Nanostructured silicon spheres prepared by a controllable magneto-thermic reduction as anode for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, **135**, 94-100 (2014).