



## 화학기상증착 코팅로의 용량에 따른 탄소 코팅 SiO<sub>x</sub>의 물리적 특성 변화 분석

맹석주<sup>a,†</sup>, 곽우진<sup>a,†</sup>, 박헌수<sup>a,b</sup>, 김용태<sup>a,c,\*</sup>, 최진섭<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup>인하대학교 화학·화학공학 융합학과, <sup>b</sup>대주전자재료

<sup>c</sup>지속가능한 에너지 부품소재 핵심연구지원센터

### Effect of chemical vapor deposition capacity on the physical characteristics of carbon-coated SiO<sub>x</sub>

Seokju Maeng<sup>a,†</sup>, Woojin Kwak<sup>a,†</sup>, Heonsoo Park<sup>a,b</sup>, Yong-Tae Kim<sup>a,c,\*</sup>, Jinsub Choi<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, 22212 Incheon, Republic of Korea

<sup>b</sup>Dae Joo Electronic Materials Co., Ltd., Republic of Korea

<sup>c</sup>Core Facility Center for Sustainable Energy Materials, Inha University, 22212 Incheon, Republic of Korea

(Received 07 December, 2022 ; revised 21 December, 2022 ; accepted 26 November, 2022)

#### Abstract

Silicon-based materials are one of the most promising anode active materials in lithium-ion battery. A carbon layer decorated on the surface of silicon particles efficiently suppresses the large volume expansion of silicon and improves electrical conductivity. Carbon coating through chemical vapor deposition (CVD) is one of the most effective strategies to synthesize carbon-coated silicon materials suitable for mass production. Herein, we synthesized carbon coated SiO<sub>x</sub> via pilot scale CVD reactor (P-SiO<sub>x</sub>@C) and carbon coated SiO<sub>x</sub> via industrial scale CVD reactor (I-SiO<sub>x</sub>@C) to identify physical characteristic changes according to the CVD capacity. Reduced size silicon domains and local non-uniform carbon coating layer were detected in I-SiO<sub>x</sub>@C due to non-uniform temperature distribution in the industrial scale CVD reactor with large capacity, resulting in increased surface area due to severe electrolyte consumption.

*Keywords* : Silicon suboxide; Carbon coating; Chemical vapor deposition (CVD).

## 1. 서 론

최근 전기차 (Electric Vehicles, EVs) 및 에너지 저장 시스템 (Energy Storage System, ESS)용 고용량 리튬 이온 배터리의 수요가 증가함에 따라 현재 상업적으로 널리 이용되는 흑연 (372mAh g<sup>-1</sup>)을 대체할 차세대 음극재로 실리콘 기반 음극재 적용에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다[1,2]. 실리콘

은 상대적으로 낮은 반응 전위 (~0.4 V vs. Li<sup>+</sup>/Li), alloying mechanism으로 인한 높은 이론 용량 (4200 mAh g<sup>-1</sup> for Li<sub>4.4</sub>Si), 친환경적이고 많은 양이 매장되어 있다는 장점을 가지고 있지만 리튬 이온 배터리 구동시 리튬과의 합금화 반응에 따라 300% 이상의 부피 팽창 및 이로 인한 solid electrolyte interphase (SEI) layer의 과도한 성장으로 인한 낮은 수명특성 과 전기전도도로 인해 상업적 이용이 제한되고 있다 [3,4]. 이러한 실리콘 기반 음극재의 문제를 개선하기 위해 나노 분말, 나노 와이어 그리고 나노 튜브 등 부피 변화를 완화할 수

\*Corresponding Author: Yong-Tae Kim, Jinsub Choi  
Department of Chemistry and Chemical Engineering,  
Inha University  
Tel: +82-32-860-7476, +82-32-860-8910; Fax: +82-32-860-4046  
E-mail: yongtaekim@inha.ac.kr, jinsub@inha.ac.kr

있는 실리콘 나노화, 산화 실리콘 매트릭스 복합물 합성, 다양한 탄소층을 실리콘 표면 코팅하는 등 다양한 방법들이 연구되고 있으며 이를 통해 부피 부피팽창으로 인한 전극의 열화를 방지하고 리튬과의 반응 도중 Si의 kinetic을 증가시키기 위한 연구들이 진행되어 왔다. [5-10]. 특히 다양한 실리콘 산화물 ( $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x$ , Si-O-C) 중  $\text{SiO}_x$ 는 열역학적으로 불안정한 상태이기 때문에 열처리를 통해 나노 사이즈의 결정립을 갖는 결정질 실리콘 나노 입자와 비정질  $\text{SiO}_2$  매트릭스로 상분리가 일어난다[11]. 상분리를 통해  $\text{SiO}_x$ 의 결정질 실리콘은 리튬 이온과의 반응성이 향상되어 배터리 구동시 높은 가역용량을 나타낼 수 있으며 비정질의  $\text{SiO}_2$ 는 충방전시의 부피 변화를 효과적으로 억제해주기 때문에 다른 실리콘 산화물에 비해서 상업화 가능성이 높게 평가되고 있다[12]. 나노 구조화된 실리콘은 넓은 비표면적, 짧은 리튬 이온 확산 경로, 빠른 전자 수송력, 강한 손상 내성 등의 장점을 가지고 있지만 과도한 비표면적의 증가는 실리콘 입자의 응집과 전해질과의 부반응 등으로 인한 리튬-이온의 고갈 등으로 인하여 성능 저하를 유도할 수 있어 입자 크기와 비표면적 간 적절한 균형을 이루는 것이 중요하다 [10, 13-16].

실리콘 및 탄소 소재의 복합체는 실리콘의 부피 변화로 인한 손실을 최소화하는 구조적 완충 역할을 할 뿐 아니라 낮은 전기전도도를 향상시키고 SEI 층을 안정화시키는 장점을 가지고 있다. 이러한 탄소 소재에는 흑연, CNT, 그래핀 등이 있으며 이들을 이용해 리튬-이온 배터리에서의 전기화학적 성능을 향상시키고자 연구하고 있다 [17-21]. 현재, 실리콘-탄소 복합 소재를 제조하는 방법에는 기계적 ball-mill, 수열 합성법 (Hydrothermal) 등이 있으며, 그 중 화학기상증착법 (Chemical Vapor Deposition, CVD)을 통한 표면 탄소 코팅

은 대량 생산에 적합한 방식으로, 카본 코팅된 실리콘의 상용화를 위한 연구 주제로 각광받고 있다 [22-24].

본 연구에서는 시제품 합성을 위한 pilot scale의 소형로와 양산품 합성을 위한 industrial scale의 대형로에서 메탄을 이용하여 카본 코팅된 두 실리콘 산화물의 물성 비교를 진행하였다. 이때 industrial scale이란 실제 제품 양산에 사용되는 규모의 대형로로 최종 생산품의 양산에 해당하는 가장 큰 규모를 지닌 합성 단계를 말한다. 또한 pilot scale이란 industrial scale을 적용하기 전 industrial 규모의 50 % 이내의 합성 규모를 적용하여 양산 직전 단계의 테스트를 위한 합성 단계를 의미한다. 동일한 탄소 함량과 형상을 지니도록 합성된 두 소재를 비교하여 대형로에서의 불균일한 온도 분포로 인해 실리콘 결정립 나노 입자의 크기 및 코팅된 탄소층의 균일도에 차이가 발생함을 확인하였다. 이에 따라 상업적 이용을 위한 대형 코팅로의 개발 및 적용시 균일한 온도 분포가 높은 성능의 실리콘 기반 탄소 코팅 활물질 제조의 중요한 요소임을 확인하였다.

## 2. 실험방법

Figure 1에 pilot scale에서 생산된 탄소 코팅된 실리콘 산화물 (P- $\text{SiO}_x@C$ )과 industrial scale에서 합성된 탄소 코팅된 실리콘 산화물 (I- $\text{SiO}_x@C$ )의 합성 공정을 도시하였다. 상 분리된  $\text{SiO}_x$ 는 대주전자재료에서 제공받았으며 소형로 및 대형로로 합성된 카본 코팅된 실리콘 산화물 P- $\text{SiO}_x@C$ , I- $\text{SiO}_x@C$ 은 동일한 카본 코팅 조성을 나타내기 위해 최적화된 CVD 공정조건을 통해 합성되었다 (Table 1).

P- $\text{SiO}_x@C$  및 I- $\text{SiO}_x@C$ 는 전계방사형-투

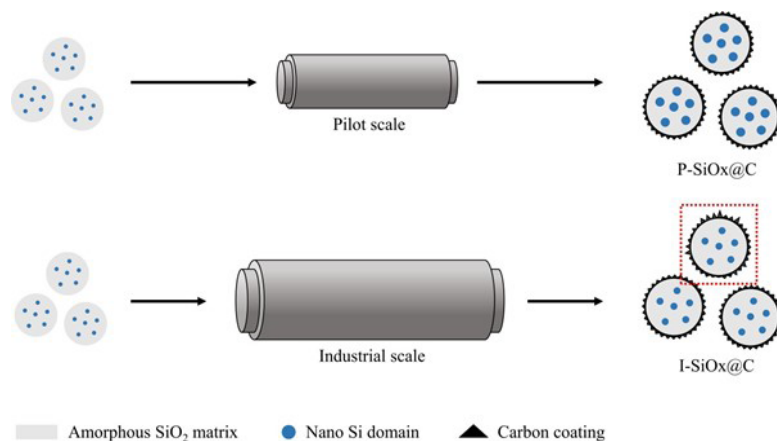


Fig. 1. Schematic diagram of the synthetic process for P- $\text{SiO}_x@C$  and I- $\text{SiO}_x@C$ .

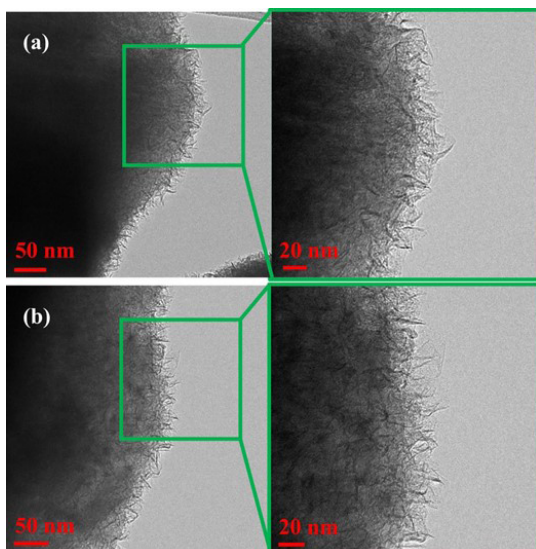
Table 1. Conditions for pilot scale and industrial CVD process.

Sample	Flow rate of Ar [L min <sup>-1</sup> ]	Flow rate of CH <sub>4</sub> [L min <sup>-1</sup> ]	Temperature[°C]	Time [h]	Volume [L]
P-SiO <sub>x</sub> @C	15	20	1000	14	20000
I-SiO <sub>x</sub> @C	17.5	30	1000	20	70000

투과전자현미경(Field Emission Transmission Electron Microscope, FE-TEM; JEM-2100F, JEOL, Japan)을 통해 카본 코팅 층의 표면구조를 관찰하였고, TEM 시료는 P-SiO<sub>x</sub>@C 및 I-SiO<sub>x</sub>@C를 에탄올에서 분산시켜 홀리 탄소 층위에 분산액을 떨어뜨려준 후 공기 중에서 건조를 진행하여 샘플링을 진행하였다. 원소분석기(Element Analyzer, EA; EA1112 Thermo Electron corporation, USA) 및 열중량-시차분석기(Thermal Gravity/Differential Temperature Analyzer, TG/DTA; Seiko, Japan), X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS; Nexas G2, Thermo Fisher Scientific, USA), BET 분석(A Brunauer-Emmett-Teller analyzer, BET; 3Flex, Micromeritics, USA) 및 라만 분광기(Raman Spectroscopy 532nm; LabRAM HR Evolution, HORIBA, Japan)를 통해 카본 코팅층의 성분 및 결정성을 분석하였고 X-ray 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD; X'Pert Pro MRD, PANalytical, Netherlands)을 통해 실리콘 결정 크기를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

CVD capacity 차이에 따른 P-SiO<sub>x</sub>@C와 I-SiO<sub>x</sub>@C의 코팅된 탄소층의 표면 구조를 확인

Fig. 2. TEM images of (a) P-SiO<sub>x</sub>@C, (b) I-SiO<sub>x</sub>@C.

하기 위해 TEM 분석을 실시하였다. Figure 2에서 확인할 수 있듯이, 메탄을 이용한 코팅을 진행했을 때 얻어지는 코팅층의 형상은 뾰족한 wire 형태이며 [25], 수직으로 성장한 wire 형태의 뾰족한 표면구조는 입자간 접촉 저항을 줄여주고 리튬 이온의 빠른 수송 경로를 제공해주어 리튬-이온 배터리의 충·방전 시 실리콘 산화물 입자의 전기화학적 성능을 향상시킨다 [26,27]. Figure 2a와 Figure 2b를 비교했을 때 CVD capacity의 규모에 따른 탄소 코팅층 형상의 차이는 관찰할 수 없었으며, P-SiO<sub>x</sub>@C와 I-SiO<sub>x</sub>@C 간의 형태론적인 차이를 확인할 수 없었다.

XPS 프로필을 통해 코팅된 탄소층의 결합상태를 확인하였다. (Figure 3a and 3b)

P-SiO<sub>x</sub>@C (Figure 3a)와 I-SiO<sub>x</sub>@C (Figure 3b)의 C 1s XPS 프로필 분석 결과, 284.8, 285.6, 288.9 eV 위치에서 피크를 확인하였으며 이는 각각 C-C, C-O, C=O로 인한 결합이다 [26,28]. Table 2에서 확인할 수 있듯이 P-SiO<sub>x</sub>@C와 I-SiO<sub>x</sub>@C에서 C-O, C-C 및 C=O, C-C 피크의 면적비는 큰 차이를 보이지 않았고 이는 탄

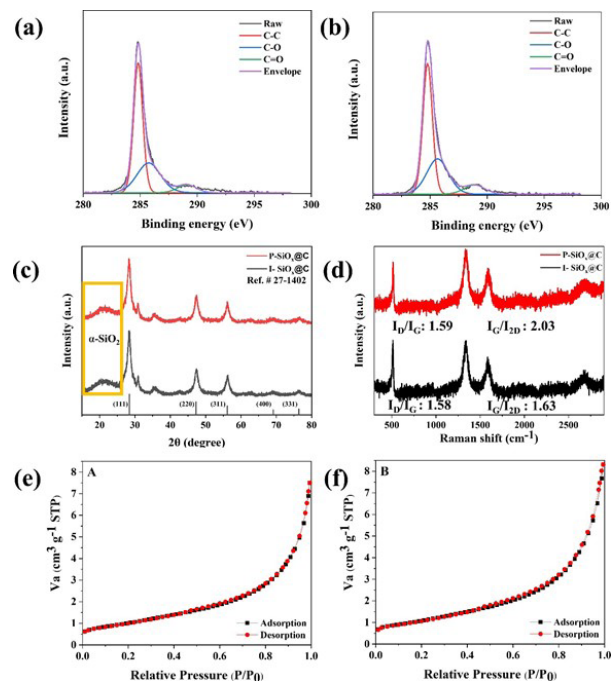


Fig. 3. C 1s XPS profiles of (a) P-SiO<sub>x</sub>@C, (b) I-SiO<sub>x</sub>@C. (c) XRD patterns and (d) Raman spectra of P-SiO<sub>x</sub>@C and I-SiO<sub>x</sub>@C. Adsorption/desorption isotherms of (e) P-SiO<sub>x</sub>@C and (f) I-SiO<sub>x</sub>@C powders.



소층의 결합상태는 유사하다는 것을 의미한다. Figure 3c에서 나타난 것과 같이 P-SiO<sub>x</sub>@C와 I-SiO<sub>x</sub>@C의 XRD 패턴은 비정질인 실리콘 산화물을 나타내는 2θ 기준 17-26°에서의 넓은 피크와 28.4, 47.3, 56.1, 69.1, 76.3°와 같이 결정질 실리콘 피크가 나타나고 있다. 이는 각각 (111), (220), (311), (400), (331) 결정면을 나타내며 SiO<sub>2</sub>가 고온에서 Si와 SiO<sub>2</sub>로 상분리가 되었음을 나타낸다 [12]. XRD 분석 과정에서, 낮은 회절 각도에서 나타나는 넓은 실리콘 산화물 피크와 결정질 Si (111)면을 나타내는 피크 간의 중첩으로 인해 두번째 피크인 (220)을 기준으로 하여 실리콘 결정립의 크기를 아래 식을 사용하여 계산하였다.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

$L$  = Crystal size [nm]

$K$  = 0.94 (Scherrer factor)

$\lambda$  = 0.154 nm (X-ray wavelength)

$\beta$  = FWHM [radian]

$\theta$  = Bragg-diffraction angle (peak position in radians)

P-SiO<sub>x</sub>@C와 I-SiO<sub>x</sub>@C의 실리콘 결정립의 크기는 각각 7.7 및 7.1 nm로 대형로에서의 불균일한 온도 분포로 인해 I-SiO<sub>x</sub>@C에서 더 작은 결정립 크기를 가지는 것을 확인하였다 [11,29,30]. 또한, 코팅된 탄소층의 특징을 확인하기 위하여 Raman 분석을 진행하였다 (Figure 3d). P-SiO<sub>x</sub>@C와 I-SiO<sub>x</sub>@C의 특징적인 피크는 1336 cm<sup>-1</sup> 주변의 D 피크, 1585 cm<sup>-1</sup> 주변의 G 피크, 2676 cm<sup>-1</sup> 주변의 2D 피크에서 관찰된다. D 피크는 breathing mode를 지니는 A<sub>1g</sub> 광자의 intervalley backscattering과 k-point에서의 결합과 반결합으로 인한 결합 유도 밴드이다. G 피크는 그래피틱 물질의 E<sub>2g</sub> 모드로 인해 발생하

는 피크이다. 2D 피크는 탄소 원자의 적층 모드를 규명하는데 사용되는 sp<sub>2</sub> 공명 2차 라만 피크이다 [31,32]. P-SiO<sub>x</sub>@C과 I-SiO<sub>x</sub>@C의 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>는 각각 1.59와 1.58로 유사한 값을 나타냈으며, I<sub>G</sub>/I<sub>2D</sub>는 각각 2.03과 1.63으로 3층 이상의 그래핀 층수를 가지는 다층 구조임을 확인하였다 [33,34]. 코팅된 탄소 층수가 높을수록 I<sub>G</sub>/I<sub>2D</sub>의 값은 높아지는 경향을 가지므로 P-SiO<sub>x</sub>@C가 I-SiO<sub>x</sub>@C에 비해 많은 탄소층을 가진다 [35-37].

Figure 3e와 3f에 P-SiO<sub>x</sub>@C와 I-SiO<sub>x</sub>@C의 N<sub>2</sub> 흡착-탈착 등온선을 표시하였다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 비표면적은 P-SiO<sub>x</sub>@C가 3.49 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, I-SiO<sub>x</sub>@C가 3.75 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>으로 I-SiO<sub>x</sub>@C가 더 큰 값을 가지고 있다. 이는 대형로에서의 불균일한 온도 분포로 인하여 상분리 혹은 소결 등으로 인한 실리콘 결정립의 결정 크기 성장이 충분히 이루어지지 못해 발생하였다 [38,39]. 넓은 BET 비표면적은 결국 전해질과의 부반응으로 인한 SEI 층의 과성장과 리튬 이온의 비가역적인 소모를 일으키므로 상업적인 적용에 있어 I-SiO<sub>x</sub>@C가 P-SiO<sub>x</sub>@C에 비해 불리하다고 예상할 수 있다 [40].

원소 분석기를 이용한 탄소 함량 결과 P-SiO<sub>x</sub>@C와 I-SiO<sub>x</sub>@C는 3.0으로 동일하다 (Table 3). 시료 간 미세 편차를 확인하기 위해 P-SiO<sub>x</sub>@C와 I-SiO<sub>x</sub>@C를 공기 분위기에서 TGA 데이터를 통해 시료의 탄소 분포 및 탄소 함유량을 확인하였다 (Figure 4a and 4b). 수분의 증발로 인한 미세한 무게 감소를 배제하기 위해 200도를 기준으로 하여 최저점인 650도 부근을 지점으로 양 끝간의 감소비를 측정하였다. 이를 통해 P-SiO<sub>x</sub>@C 시료가 I-SiO<sub>x</sub>@C에 비해 더 많은 탄소를 포함하고 있으며 또한 결과에 대한 분포를 표준 편차를 통해 확인해 보았을 때 P-SiO<sub>x</sub>@C에서 상대적인 분포가 고르게 이루어졌음을 확인하였다 (Table 3). 따라서 고르지 못한 온도분포를 지닌 대형로에서 코팅한 실리콘 산화물이 소형로에서 코팅한 시

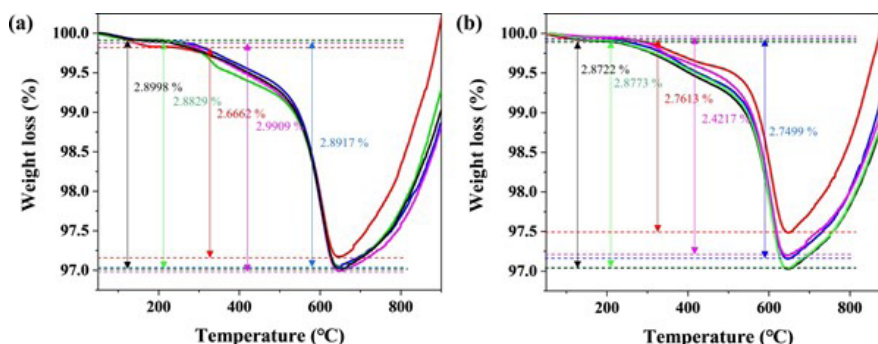


Fig. 4. Thermogravimetric analysis for (a) P-SiO<sub>x</sub>@C and (b) I-SiO<sub>x</sub>@C.

Table 3. Average carbon contents and standard deviation of P-SiO<sub>x</sub>@C and I-SiO<sub>x</sub>@C via EA and TGA analysis.

Sample	Carbon contents(EA)	Carbon contents (TGA)	
		Average	Standard deviation
P-SiO <sub>x</sub> @C	3.0	2.8663	0.09798
I-SiO <sub>x</sub> @C	3.0	2.7364	0.15173

시료와 달리 국부적인 탄소층의 차이가 발생하였고, 또한, 결정립의 더딘 성장에 영향을 미침을 확인하였다. 이러한 이유로 대형로에서 큰 비표면적을 가지며 이는 곧 상업적 적용에 한계가 될 수 있음을 시사한다.

## 4. 결 론

실리콘 산화물을 대형로와 소형로에서 코팅을 진행하였고, 원소분석기 기준 동일한 카본 코팅량을 맞춰주었다. 표면의 형상, 카본함량, 탄소의 결합상태는 TEM, EA, XPS 분석을 통해 동일한 모습을 보였다. 대형로에서의 고르지 못한 온도분포로 인하여 실리콘 결정 성장이 더디게 발생하였음을 XRD, BET를 통해 확인하였고 카본층의 느린 성장 및 불균일한 카본의 산포를 Raman, TGA를 통하여 확인하였다. 따라서 기존의 파일럿 규모에서 생산하던 합성소재를 대용량 상업용으로 생산하기 위해서는 적절한 온도분포를 지닌 대형로를 설계해야 함을 확인하였다.

## 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 기술혁신사업(제 20016056호, 대용량 실리콘계 CVD 카본코팅 제조 기술 및 장비개발(2차년도))의 지원을 받아 수행됐다.

## References

- [1] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nat. Nanotechnol.*, 3 (2008) 31-35.
- [2] S. W. Lee, M. T. McDowell, J. W. Choi, Y. Cui, Anomalous shape changes of silicon nanopillars by electrochemical lithiation, *Nano Lett.*, 11 (2011) 3034-3039.
- [3] C. Wang, H. Wu, Z. Chen, M. T. McDowell, Y. Cui, Z. Bao, Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries, *Nat. Chemistry*, 5 (2013) 1042-1048.
- [4] D. Lin, Z. Lu, P. C. Hsu, H. R. Lee, N. Liu, J. Zhao, H. Wang, C. Liu, Y. Cui, A high tap density secondary silicon particle anode fabricated by scalable mechanical pressing for lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 8 (2015) 2371-2376.
- [5] J. Zhang, C. Zhang, Z. Liu, J. Zheng, Y. Zuo, C. Xue, C. Li, B. Cheng, High-performance ball-milled SiO<sub>x</sub> anodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 339 (2017) 86-92.
- [6] M. Li, J. Gu, X. Feng, H. He, C. Zeng, Amorphous-silicon@silicon oxide/chromium/carbon as an anode for lithium-ion batteries with excellent cyclic stability, *Electrochim Acta*, 164 (2015) 163-170.
- [7] M. T. McDowell, S. W. Lee, I. Ryu, H. Wu, W. D. Nix, J. W. Choi, Y. Cui, Novel size and surface oxide effects in silicon nanowires as lithium battery anodes, *Nano Lett.*, 11 (2011) 4018-4025.
- [8] L. Liu, M. Li, L. Chu, B. Jiang, R. Lin, Facile fabrication of flexible Si-based nanocomposite films as high-rate anodes by layer-by-layer self-assembly, *Appl. Surf. Sci.*, 476 (2019) 501-512.
- [9] X. Li, Y. Xing, J. Xu, Q. Deng, L. H. Shao, Uniform yolk-shell structured Si-C nanoparticles as a high performance anode material for the Li-ion battery, *Chem. Comm.*, 56 (2020) 364-367.
- [10] N. Ding, Y. Chen, R. Li, J. Chen, C. Wang, Z. Li, S. Zhong, Pomegranate structured C@pSi/rGO composite as high performance anode materials of lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 367 (2021) 137491.
- [11] Y. Su, C. Wang, Z. Hong, W. Sun,

- Thermal disproportionation for the synthesis of silicon nanocrystals and their photoluminescent properties, *Front Chem*, 575 (2021).
- [12] H. Li, H. Li, Z. Yang, L. Yang, J. Gong, Y. Liu, G. Wang, Z. Zheng, B. Zhong, Y. Song, SiO<sub>x</sub> anode: from fundamental mechanism toward industrial application, *Small* 17 (2021) 2102641.
- [13] R. Teki, M. K. Datta, R. Krishnan, T. C. Parker, T. M. Lu, P. N. Kumta, N. Koratkar, Nanostructured silicon anodes for lithium ion rechargeable batteries, *Small* 5 (2009) 2236-2242.
- [14] M. A. Rahman, G. Song, A. I. Bhatt, Y. C. Wong, C. Wen, Nanostructured silicon anodes for high-performance lithium-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 26 (2016) 647-678.
- [15] G. Huang, J. Han, Z. Lu, D. Wei, H. Kashani, K. Watanabe, M. Chen, Ultrastable silicon anode by three-dimensional nanoarchitecture design, *ACS Nano*, 14 (2020) 4374-4382.
- [16] Z. Zhang, X. Han, L. Li, P. Su, W. Huang, J. Wang, J. Xu, C. Li, S. Chen, Y. Yang, Tailoring the interfaces of silicon/carbon nanotube for high rate lithium-ion battery anodes, *J. Power Sources* 450 (2020) 227593.
- [17] W. J. Yu, C. Liu, P. X. Hou, L. Zhang, X. Y. Shan, F. Li, H. M. Cheng, Lithiation of silicon nanoparticles confined in carbon nanotubes, *ACS Nano* 9 (2015) 5063-5071.
- [18] X. Zhou, Y. Liu, Y. Ren, T. Mu, X. Yin, C. Du, H. Huo, X. Cheng, P. Zuo, G. Yin, Engineering molecular polymerization for template-free SiO<sub>x</sub>/C hollow spheres as ultrastable anodes in lithium-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 31 (2021) 2101145.
- [19] L. Lee, W. T. A. Ran, J. H. Lee, S. M. Hwang, Y. J. Kim, Self-adaptive anode design with graphene-coated SiO<sub>x</sub>/graphite for high-energy Li-ion batteries, *Chem. Eng. J.*, 442 (2022) 136166.
- [20] L. Hu, H. Wu, Y. Gao, A. Cao, H. Li, J. McDough, X. Xie, M. Zhou, Y. Cui, Silicon-carbon nanotube coaxial sponge as Li-ion anodes with high areal capacity, *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 523-527.
- [21] Q. Xu, J. K. Sun, Z. L. Yu, Y. X. Yin, S. Xin, S. H. Yu, Y. G. Guo, SiO<sub>x</sub> encapsulated in graphene bubble film: an ultrastable Li-ion battery anode, *Adv. Mater.*, 30 (2018) 1707430.
- [22] W. Ren, Y. Wang, Z. Zhang, Q. Tan, Z. Zhong, F. Su, Carbon-coated porous silicon composites as high performance Li-ion battery anode materials: can the production process be cheaper and greener?, *J. Mater. Chem. A Mater.*, 4 (2016) 552-560.
- [23] M. Xia, Z. Zhou, Y. Su, Y. Li, Y. Wu, N. Zhou, H. Zhang, X. Xiong, Scalable synthesis SiO@C anode by fluidization thermal chemical vapor deposition in fluidized bed reactor for high-energy lithium-ion battery, *Appl. Surf. Sci.*, 467 (2019) 298-308.
- [24] D. Wang, C. Zhou, B. Cao, Y. Xu, D. Zhang, A. Li, J. Zhou, Z. Ma, X. Chen, H. Song, One-step synthesis of spherical Si/C composites with onion-like buffer structure as high-performance anodes for lithium-ion batteries, *Energy Storage Mater.*, 24 (2020) 312-318.
- [25] L. Shi, C. Pang, S. Chen, M. Wang, K. Wang, Z. Tan, P. Gao, J. Ren, Y. Huang, H. Peng, Vertical graphene growth on SiO microparticles for stable lithium ion battery anodes, *Nano Lett.*, 17 (2017) 3681-3687.
- [26] K. Lim, H. Park, J. Ha, Y. T. Kim, J. Choi, Dual-carbon-confined hydrangea-like SiO cluster for high-performance and stable lithium ion batteries, *J. Ind. Eng. Chem.*, 101 (2021) 397-404.
- [27] B. H. Park, G. W. Lee, S. B. Choi, Y. T. Kim, K. B. Kim, Triethoxysilane-derived SiO<sub>x</sub>-assisted structural reinforcement of Si/carbon nanotube composite for lithium-

- ion battery, *Nanoscale* 12 (2020) 22140-22149.
- [28] C. Z. Zhang, J. C. Jiang, A. C. Huang, Y. Tang, L. J. Xie, J. Zhai, Z. X. Xing, A novel multifunctional additive strategy improves the cycling stability and thermal stability of SiO/C anode Li-ion batteries, *Process Saf. Environ. Prot.*, 164 (2022) 555-565.
- [29] S. Z. Zeng, Y. Niu, J. Zou, X. Zeng, H. Zhu, J. Huang, L. Wang, L. B. Kong, P. Han, Green and scalable preparation of disproportionated SiO anode materials with cocoon-like buffer layer, *J. Power Sources*, 466 (2020) 228234.
- [30] Y. Zhang, G. Guo, C. Chen, Y. Jiao, T. Li, X. Chen, Y. Yang, D. Yang, A. Dong, An affordable manufacturing method to boost the initial Coulombic efficiency of disproportionated SiO lithium-ion battery anodes, *J. Power Sources*, 426 (2019) 116-123.
- [31] W. Choi, J. Ha, Y. T. Kim, J. Choi, Highly stable iron- and carbon-based electrodes for Li-Ion batteries: negative fading and fast charging within 12 min, *Chem. Sus. Chem.*, 15 (2022) e200201137.
- [32] Y. Qiao, W. Sheng, C. He, B. Yang, H. Xu, C. Liu, Z. Rao, A facile freeze-thaw ultrasonic assisted circulation method of graphite flakes prepared by anode graphite from spent lithium-ion batteries for application in nanofluids, *Sustain Energy Fuels*, 5 (2021) 4882-4894.
- [33] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene, *Nano Lett.*, 7 (2007) 238-242.
- [34] J. Zeng, X. Ji, Y. Ma, Z. Zhang, S. Wang, Z. Ren, C. Zhi, J. Yu, 3D graphene fibers grown by thermal chemical vapor deposition, *Adv. Mater.*, 30 (2018) 1705380.
- [35] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.*, 97 (2006) 187401.
- [36] Q. Q. Li, X. Zhang, W. P. Han, Y. Lu, W. Shi, J. B. Wu, P. H. Tan, Raman spectroscopy at the edges of multilayer graphene, *Carbon* 2015, 85, 221-224.
- [37] D. L. Silva, J. L. E Campos, T. F. D. Fernandes, J. N. Rocha, L. R. P. Machado, E. M. Soares, D. R. Miquita, H. Miranda, C. Rabelo, O. P. Vilela Neto, Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes, *Carbon* 161 (2020) 181-189.
- [38] M. Mamiya, H. Takei, M. Kikuchi, C. Uyeda, Preparation of fine silicon particles from amorphous silicon monoxide by the disproportionation reaction, *J. Cryst. Growth.*, 229 (2001) 457-461.
- [39] D. A. Lozhkina, E. V. Astrova, A. M. Rumyantsev, Dependence of the electrochemical parameters of composite SiO/C anodes for lithium-ion batteries on the composition and synthesis temperature, *Technical Physics*, 92 (2022) 339-351.
- [40] L. Feng, J. Song, C. Sun, F. Liu, Y. Wang, Improving the performance of SiO<sub>x</sub>/Carbon materials for high energy density commercial lithium-ion batteries based on montmorillonite, *Chem. Electro. Chem.*, 7 (2020) 445-451.