

환원 공정을 이용한 실리콘 산화물의 제조 및 리튬 이온 배터리 음극재로의 적용

Preparation of silicon oxide particles using reduction process and the application as anode materials for lithium-ion batteries

석은^a, 양정윤^a, 정구환^{b*}

Eun Seok^a, Jeong-Yun Yang^a, Goo-Hwan Jeong^{b*}

^a Interdisciplinary Program in Advanced Functional Materials and Devices Development, Student, Kangwon National University, 1 Gangwondaehak-gil, Chuncheon, Gangwon-do 24341, Republic of Korea

^b Interdisciplinary Program in Advanced Functional Materials and Devices Development, Professor, Kangwon National University, 1 Gangwondaehak-gil, Chuncheon, Gangwon-do 24341, Republic of Korea

Received 31 October 2024; Revised 19 November 2024; Accepted 19 November 2024

Abstract

Silicon has a theoretical capacity of about 3,579 mAh/g higher than graphite, but it has limitations such as capacity reduction and low coulombic efficiency due to volume expansion of more than 300% during charging and discharging. To solve this problem, research on silicon-based anode materials is actively underway. Among silicon-based anode materials, SiO_x ($0 < x < 2$) is easy to synthesize, and the expansion stress is relieved by lithium oxides produced during initial charging and discharging, making it a relatively stable material compared to silicon and silicon alloys.

In this study, silicon oxide (SiO_2) particles were synthesized using a simple sol-gel method with sodium silicate solution as the silicon precursor. The synthesized SiO_2 particles were then reduced to SiO_x through the magnesiothermic reduction reaction (MRR) process and applied as an anode active material. The electrochemical characteristics of a SiO_x /graphite blend (10:90 wt.%) were evaluated. We found that the initial discharge capacity tends to increase and the capacity retention rate tends to decrease as the reduction temperature increases.

Keywords: SiO_x , Sol-gel method, Magnesiothermic reduction reaction, Anode material, Lithium-ion battery

1. 서론

최근 기후 위기의 심각성으로 인해 내연기관의 규제가 강화되고 이를 대체하기 위한 전기차의 시장이 급격히 증가하고 있다^{1, 2}. 전기차의 수요가 증가함에 따라 리튬 이온 배터리를 비롯한 전기차 배터리 또한 활발히 연구되고 있다. 리튬 이온 배터리는 전기차뿐만 아니라 휴대용 기기, 에너지 저장 시스템 (Energy storage system, ESS) 등 다양한 분야에서 사용된다. 따라서 높은 에너지 밀도가 요구되고 있는 실정이다³⁻⁶. 현재 상용화되고 있는 리튬 이온 배터리의 음극 활물질로 널리 쓰이는 흑연 (Graphite)은 충방전 시 삽입/탈리 반응을 하여 안정적인 구동이 가능하다. 하지만 낮은 이론 용량 (372 mAh/g)을 가져 높은 에너지 밀도에 대한 수요를 충족하기 어렵다^{7, 8}.

실리콘 (Silicon, Si)은 약 3,579 mAh/g의 높은 이론 용량을 갖고,

Li/Li⁺와 비교하였을 때 낮은 작동 전압을 가진다. 또한 지구상에 매장량이 풍부하여 가격 경쟁력이 높은 소재이다. 하지만 충방전 시 리튬 (Lithium, Li)과의 합금/탈합금화 반응으로 인한 300 % 이상의 부피 팽창이 발생하기 때문에 음극 활물질을 실리콘으로 완전히 대체하는 것은 불가능하며, 상업용 배터리에 대한 적용이 제한된다. 거대한 부피 변화는 배터리 용량 및 쿨롱 효율의 감소를 야기시킨다^{9,11}. 따라서 이를 보완하기 위해 다양한 실리콘 기반 음극재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

실리콘 기반 음극재 중 금속 산화물인 SiO_x ($0 < x < 2$)는 합성이 용이하고, 충방전 시 발생하는 부피 팽창이 실리콘 및 실리콘 합금보다 상대적으로 작아 음극 활물질로 주목받고 있는 소재이다. 초기 충방전 시 SiO_x 매트릭스 내의 silica (SiO_2)가 Li-ion과 반응하여 비가역적인 리튬 산화물 (Li_4SiO_4)을 생성하는데, 이는 전기적으로 inactive하며 후속 사이클 동안 분해되지 않고 팽창 응력을 완화할

* Corresponding author. Tel.: +82-33-250-6268

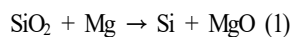
fax: +82-33-259-5548

E-mail address: ghjeong@kangwon.ac.kr (Goo-Hwan Jeong).

수 있다^{12, 13}. SiO_x의 산소 함량은 다양하게 제어 가능하며, 모든 조성은 Li과 반응한다. SiO_x 기반 음극 소재 내 silicon 함량이 높을수록 용량과 초기 쿨롱 효율이 높아지지만, 수명 특성이 좋지 않다. 반대로 산소 함량을 늘리면 초기 충방전 이후 생성되는 리튬 산화물 및 리튬 규산염의 증가로 용량과 초기 쿨롱 효율이 저하되지만, 수명 특성이 향상된다. 또, SiO_x의 입자 크기가 더 작을수록 수명 특성 평가 시 용량 감소가 느리다는 장점이 있다^{14,16}.

SiO_x의 제조 방법으로는 silica, SiO_x의 원료를 열 또는 전자빔을 이용하여 증착하는 방법 (Thermal evaporation, E-beam evaporation)과 tetraethyl orthosilicate (TEOS), sucrose 등 silicon 전구체를 원료로 사용하는 졸겔법 (Sol-gel method), silica를 사용하여 열처리를 통해 환원하는 방법 등이 있다. 열 증착법 및 전자빔 증착법은 간단하고, SiO_x의 화학양론을 정밀하게 제어할 수 있다는 장점이 있지만, 공정 중 에너지 소비가 많아 생산 비용이 높다는 점에서 대량 생산이 어렵다. 또, silicon 전구체를 사용하는 졸겔법은 형상 및 크기 제어가 용이하고 합성 후 간단한 산화 환원 반응을 통해 산소 함량을 조절할 수 있다는 장점이 있다¹⁷⁻¹⁹.

Silica를 열처리하여 환원하는 방법에는 열탄소 환원법 (Carbothermal reduction)과 마그네슘 (Magnesium, Mg)을 이용한 환원법 (Magnesiothermic reduction reaction, MRR)이 있다. 열탄소 환원법은 2000 °C의 고온에서 환원을 진행하는데, silicon의 녹는점이 1,414 °C인 것을 고려하면 공정 시 형상을 유지하는데 적합하지 않다. 따라서 열탄소 환원법보다 상대적으로 낮은 (500-950 °C)에서 환원이 가능하고, 공정 시 형상 유지가 가능한 MRR 환원 공정이 주목받고 있다. MRR 환원 공정의 반응 식은 식 (1)과 같으며, 이는 0-1000 °C의 온도 범위에서 Gibbs free energy가 음수이고 발열 반응임을 알 수 있다. 따라서 비교적 낮은 온도에서 SiO_x로 환원이 가능하다. 또, MRR 공정 중 부반응으로 생성된 MgO 및 Mg₂Si를 포함한 불순물은 희석된 염산 수용액으로 손쉽게 세척할 수 있다²⁰⁻²².



본 연구에서는 MRR 공정을 통해 SiO_x를 제조하여 고용량 리튬 이온 배터리의 음극 활물질로 적용하고자 한다. 이를 위해 sodium silicate solution을 실리콘 전구체로 사용하여 졸겔법으로 silica를 합성하였다. 합성된 silica를 Mg powder와 혼합하여 MRR 공정을 통해 SiO_x로 환원하였다. MRR 시, 환원 온도를 공정 변수로 설정하여 온도에 따른 형상 및 결정성을 비교 분석하였다. 이를 기반으로, SiO_x/흑연 혼합 전극을 제조하여 전기화학적 특성 평가를 실시하였다.

2. 실험

Silica를 합성하기 위해 sodium silicate solution (pH value of 11.0-11.5, Sigma-Aldrich)을 실리콘 전구체로 사용하였다. 암모니아 (NH₃, 25 %, Daejungchem, Korea)와 에탄올을 1:1 wt.% 비율로 혼합하여 A/E mixture를 제조하였다. 암모니아는 silica 합성 시 촉매의 역할을 한다. Sodium silicate solution 희석액을 제조하기 위해 sodium silicate solution을 무이온수와 혼합하였다. 그 후, A/E mixture에 sodium silicate solution 희석액을 주사기로 주입하였다. 상온에서 1 시간 동안 유지한 후, silica 나노 입자를 얻기 위해 60 °C의 핫플레이트에서 밤새 건조하였다²³.

합성된 silica는 chemical vapor deposition (CVD) system을 통해 MRR 공정을 이용하여 환원되었다. Silica와 Mg powder를 1:1 wt.%로 혼합하여 세라믹 도가니에 담아 수평형 CVD에 로딩하였다. 이후 Ar 가스 분위기에서 6 시간 동안 열처리를 진행하였다. 환원 온도를 공정 변수로 설정하였으며, 700-850 °C의 온도 구간에서 50 °C의 간격으로 4차례 MRR 공정을 진행하였다. 공정 후 발생된 분말을 2 M의 희석된 HCl 용액으로 세척하여 MgO 및 Mg₂Si를 포함한 부산물을 제거하였다.

Silica와 SiO_x의 크기와 구조적 변화를 조사하기 위해 Scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S-4800)와 Field emission transmission electron microscopy (FE-TEM, JEOL, JEM-2100F)를 사용하였다. 그리고 결정성 확인을 위해 X-ray diffraction (XRD, Bruker AXS GmbH with Cu K α radiation ($\lambda=0.154$ nm))을 사용하였으며, 진동 모드를 조사하기 위해 532 nm 파장의 laser를 사용하는 라만 분광기 (Raman scattering spectroscopy, Horiba Aramis)를 이용하였다. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo VG (K Alpha+))를 이용하여 공정 온도에 따라 silica가 SiO_x로 환원되는 정도를 비교 평가하였다.

공정 온도에 따라 환원된 SiO_x와 흑연을 10:90 wt.% 비율로 혼합하여 전극을 제조하였다. 도전제는 분산제에 1.3 wt.% 농도의 SWNTs가 분산되어 있는 SWNTs 수계 분산액을 사용하였다. 바인더는 carboxymethyl cellulose (CMC)와 styrene-butadiene rubber (SBR)을 혼합하여 사용하였다. 활물질, 도전제 바인더를 각각 95.5, 0.5, 4 wt.%의 비율로 고정하고, mini ball mill (Fritsch, Pulverisette 23) 장비를 사용하여 전극 슬러리를 제조하였다. 슬러리는 doctor blade 공법을 통해 17.5 μ m 두께의 Cu foil에 코팅하였고, 110 °C의 진공 드라이오븐에서 약 20 분 간 건조하였다. 이후 Roll-press 공정을 통하여 전극을 압착한 후, 슬러리에 잔존하는 증류수를 제거하

기 위하여 180 °C의 진공 드라이오븐에서 약 12 시간 동안 건조하였다. 건조 후, 14 mm 직경을 갖는 펀치를 사용하여 원 형태의 전극을 얻었다.

전기화학적 특성 평가를 위해 2032-type의 coin cell을 제조하였다. 제조한 혼합 전극을 작동 전극, Li-metal foil을 기준 전극으로 구성하여 half-cell을 평가하였다. Coin cell 제조는 Ar (purity 99.999 %) 가스가 채워진 글러브 박스 내부에서 실시하였다. 전해질은 1.2 M의 LiPF₆와 FEC 2%가 함유되어 있는 EC/EMC/DMC (20:5:75 vol.%)를 사용하였다. 또, polypropylene 분리막 (Celgard)을 사용하였다. 제작된 2032-coin cell은 작동범위 0.005-3 V (V vs. Li/Li⁺) 내에서 충-방전 평가를 실시하였다. 초기 충-방전 및 수명 특성 평가는 WBCS electrochemical analyzer (Wanatech)를 사용하였으며, 임피던스 분석은 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS, Biologic SP-200) 장비를 사용하였다. 임피던스 분석 시, 5 mV의 진폭으로 1 MHz-100 mHz의 주파수 범위에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a), (b)는 sodium silicate solution을 실리콘 전구체로 사용하여 졸겔법으로 합성된 silica의 SEM 이미지이다. 합성된 silica는 모두 구형의 형태를 가지며, 50 nm 이하에서 400 nm까지 다양한 크기를 갖는다. 약 1,000 개의 silica 입자 크기를 측정하였을 때, 평균적으로 약 130 nm임을 확인하였다. Fig. 1(c), (d)의 FE-TEM 분석 결과에서 졸겔법을 통해 비정질의 silica가 합성되었음을 알 수 있으며, Fig. 1(d)의 inset 이미지인 SAED pattern을 통해서도 비정질임을 확인할 수 있다.

합성된 silica의 결정성 평가를 위해 XRD와 Raman 분석을 수행하였다. Fig. 2(a)는 XRD 분석 결과이며, 비정질 silica에 대한 큰 곡선이 약 23 °를 중심으로 나타났다. 또, Trona (C₃H₅NaO₃)에 대한 각각의 sharp한 회절 피크들이 함께 나타났다. Raman 스펙트럼 분석 결과, XRD 분석 결과와 마찬가지로 Trona에 해당되는 피크가 sharp하게 나타났으며, 이는 Fig. 2(b)에서 보여준다. Silica를 합성할 경우, sodium silicate solution 내의 Na-ion이 반응에 참여하여 Trona 형태의 부산물로 나타나는 것으로 사료된다.

MRR 공정을 통해 silica를 SiO_x로 환원하여 공정 온도에 따른 형상 및 결정성을 비교 평가하였다. Fig. 3(b)-(e)는 silica가 환원 온도에 따라 SiO_x로 환원될 때의 SEM 분석 결과이다. MRR 공정 후, 환원 온도와 관계없이 구형의 형상이 완전히 무너지고 다공성의 구조체

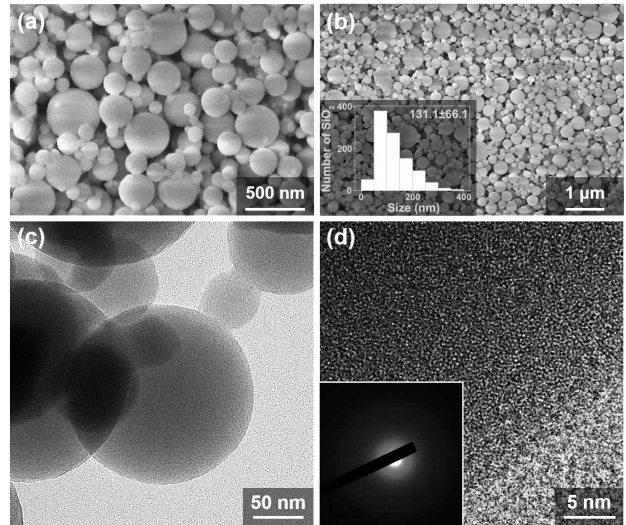


Fig. 1 (a), (b) SEM images of silica synthesized by the sol-gel method. Inset is a histogram of the particle size of silica. (c), (d) FE-TEM images of silica, where inset is SAED pattern.

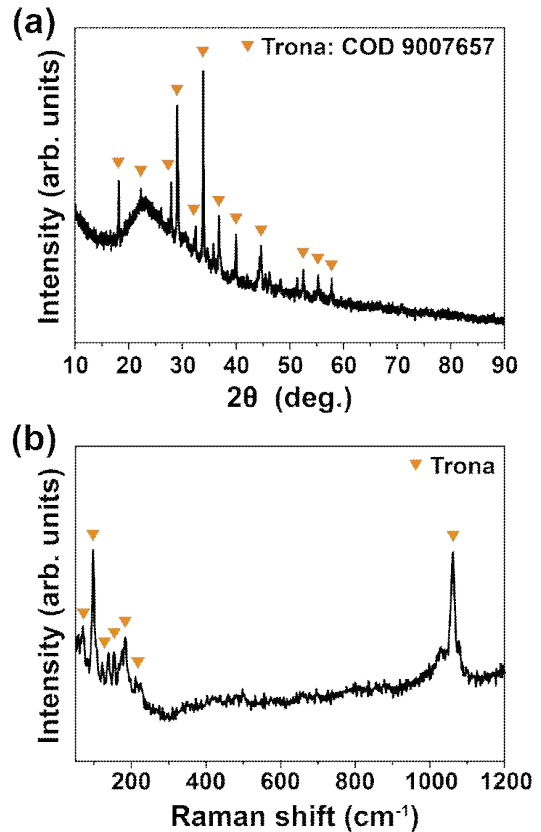


Fig. 2 (a) XRD and (b) Raman spectra of silica particles synthesized by sol-gel method.

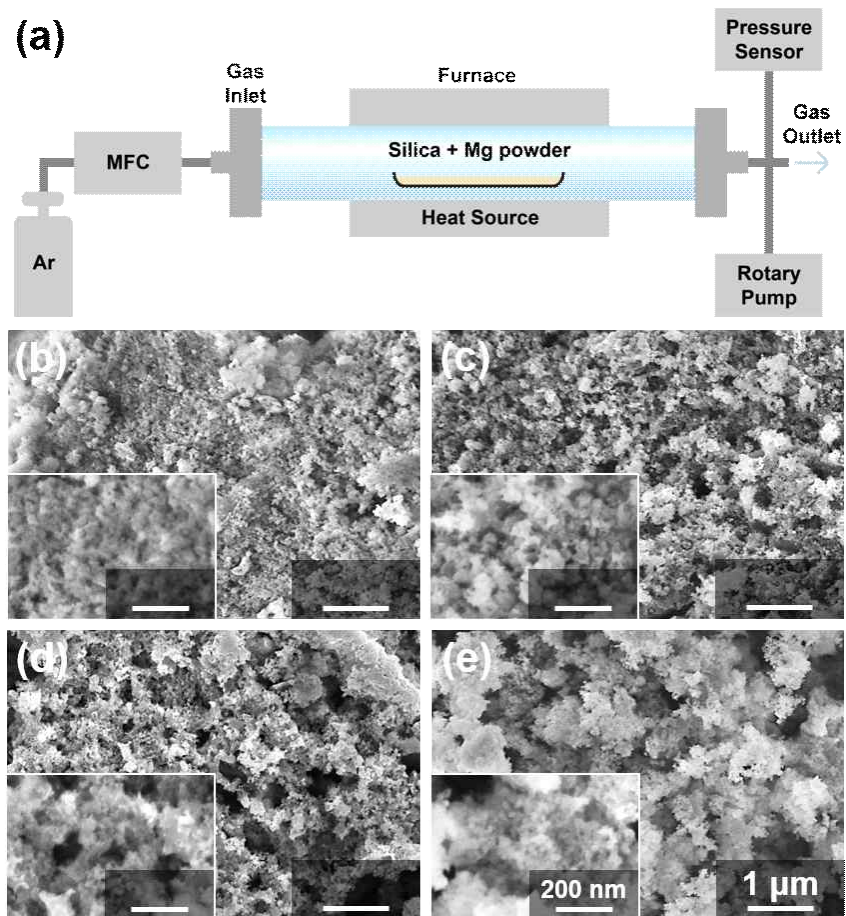


Fig. 3 (a) Schematic presentation of MRR process for SiO_x reduction. SEM images of SiO_x when the reduction temperatures during the MRR process are (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C and (d) 850 °C. Insets are magnified images at each condition.

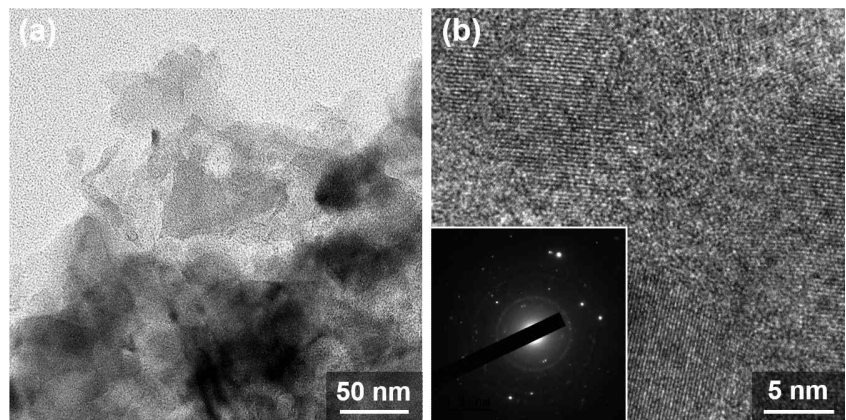


Fig. 4 (a), (b) FE-TEM images of SiO_x with MRR process at 800 °C. Inset is the result of SAED pattern analysis of SiO_x .

가 생성되는 것을 알 수 있다. Fig. 4(a), (b)는 800 °C에서 MRR 공정을 진행한 SiO_x에 대한 FE-TEM 분석 결과이다. MRR 공정 전의 비정질 silica가 MRR 공정 이후 다결정의 SiO_x로 환원되었음을 알 수 있으며, Fig. 4(b)의 inset 이미지인 SAED pattern을 통해서도 확인이 가능하다.

Fig. 5(a)는 환원 온도에 따른 SiO_x에 대한 XRD 분석 결과이다. 700 °C에서 MRR 공정 시, 비정질 silica에 해당하는 큰 폭선이 완만해지고, Trona에 해당하는 회절 피크가 사라진 것을 알 수 있다. 또, silicon에 해당하는 회절 피크들이 나타났다. 환원 온도가 증가할수록 silicon 회절 피크의 강도가 증가함을 보인다. Raman 스펙트럼 분석 결과에서도 Trona에 해당하는 피크가 사라졌다. 그리고 301, 520, 935-980 cm⁻¹의 silicon에 해당하는 피크들이 나타난 것을 확인하였으며, 환원 온도가 증가할수록 silicon 피크의 강도가 증가함을 보인다. 이는 Fig. 5(b)에서 보여준다. 이 결과를 바탕으로 MRR 공정을 통해 silica 이외의 부산물(Trona)이 제거되었고, silica가 SiO_x로 환원되었음을 알 수 있다. 또한, HCl 용액으로의 세척 과정에서 MgO 및 Mg₂Si 등의 부산물이 완벽히 제거되었다는 것을 알 수 있다.

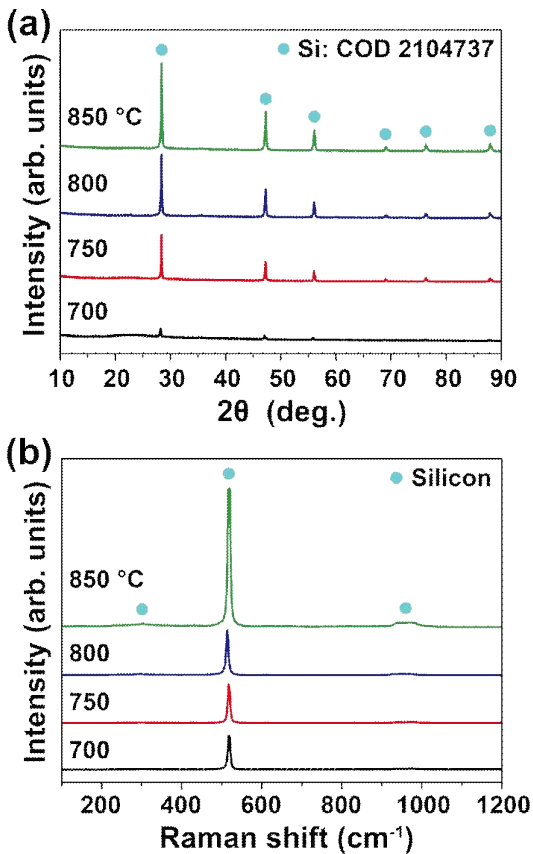


Fig. 5 (a) XRD and (b) Raman spectra of SiO_x by reduction temperature.

Fig. 6(a), (b)는 각각 MRR 공정 전/후의 silica와 SiO_x에 대한 Si2p의 XPS 분석 결과이다. 이때 SiO_x는 800 °C에서 6 시간 동안 환원된 조건이다. Si2p는 Si⁴⁺ (SiO₂, 103-104.1 eV), Si³⁺ (Si₂O₃, 102.3-103.8 eV), Si²⁺ (SiO, 101.7-102.3 eV), Si⁺ (Si₂O, 100.6 eV), Si⁰ (Si, 98.7-99.6 eV)의 5가지 피크들로 구분된다^[24, 25]. MRR 공정 전, 실리콘 산화물

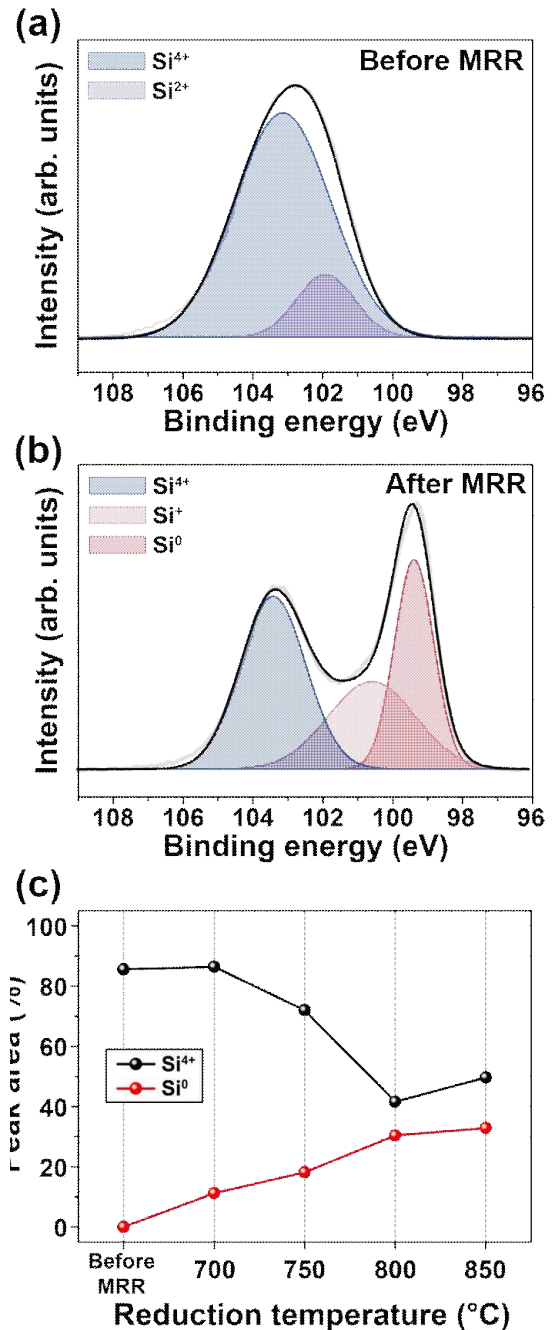


Fig. 6 XPS spectra of Si2p of (a) silica and (b) SiO_x before and after the MRR process. (c) Changes of the Si⁴⁺ and Si⁰ peak areas by reduction temperature.

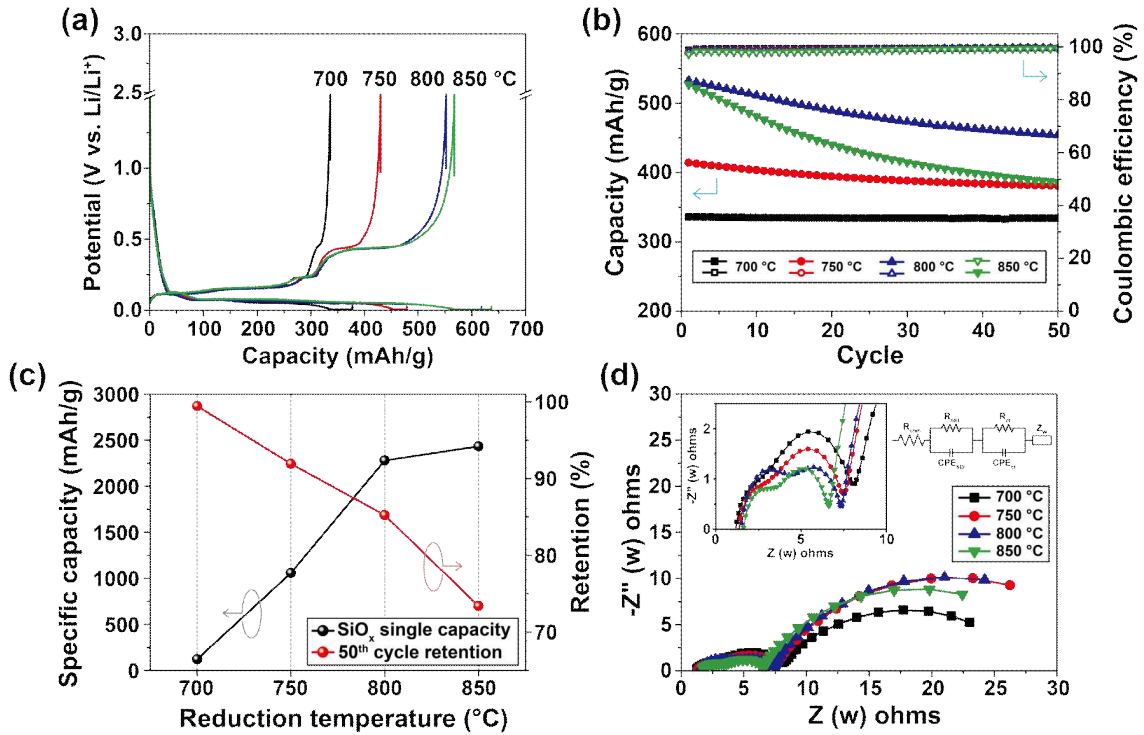


Fig. 7 (a) Initial charge-discharge curves, (b) cycle performance, (c) changes in single capacity of SiO_x and capacity retention rate after 50th cycle by reduction temperature. (d) Nyquist plots of SiO_x according to the reduction temperature measured after initial charging and discharging.

에 해당하는 Si⁴⁺와 Si²⁺ 피크가 나타난다. 800 °C에서의 MRR 공정 후, Si⁴⁺ 피크의 강도 및 면적이 감소하였고, Si²⁺ 피크는 사라졌다. 더불어 silica가 환원된 형태인 Si⁺와 Si⁰ 피크가 새롭게 나타났다. 이와 같은 결과를 통해, MRR 공정을 함으로써 silica가 SiO_x로 환원됨을 알 수 있다. 환원 온도에 따른 Si⁴⁺와 Si⁰의 피크 면적의 변화를 Fig. 5(c)의 그래프로 나타내었다. 환원 온도가 증가할수록 silica에 해당되는 Si⁴⁺ 피크의 면적은 감소하는 경향을 보였으며, silicon에 해당되는 Si⁰ 피크의 면적은 증가하였다. 따라서 환원 온도가 증가할수록 silicon으로의 환원이 증가함을 알 수 있다. 다만, 850 °C에서의 Si⁴⁺ 피크 면적의 증가는 고온으로 인한 silica의 재결정화 때문인 것으로 사료된다. XPS의 피크 면적을 통해 추산한 결과, SiO_{1.78}이 800 °C의 MRR 공정 후 SiO_{0.83}으로 환원되었다는 것을 추측할 수 있다.

환원 온도에 따른 SiO_x의 전기화학적 특성을 평가하였다. 평가를 위해 SiO_x와 흑연을 혼합한 전극으로 2032-type coin cell을 제조하였다. Fig. 6(a)는 첫 번째 사이클에서 충전 (lithiation)과 방전 (delithiation)의 충방전 곡선이다. 충전 과정은 0.005 V까지 0.2 C-rate의 전류 밀도로 정전류 (Constant Current, CC) 방식으로 진행하고, 초기 전류 밀도의 10%의 값이 될 때까지 정전압 (Constant Voltage,

CV) 방식으로 충전하였다. 방전 과정은 0.2 C-rate의 전류 밀도로 정전류 (CC) 방식으로 진행하였다. 첫 번째 사이클에서 환원 온도가 700, 750, 800, 850 °C일 때, 방전 용량은 각각 336.1, 429.8, 552.0, 567.3 mAh/g이었다. 초기 방전 용량으로 SiO_x의 단독 용량을 계산하였을 경우, 환원 온도가 증가함에 따라 각각 121.4, 1058.2, 2279.8, 2432.7 mAh/g으로 나타난다. 환원 온도가 증가할수록 초기 방전 용량 및 SiO_x의 단독 용량이 증가하였는데, 이는 MRR 공정을 통해 silica가 silicon으로 환원되는 정도가 증가하여 SiO_x 내의 silicon 함량 증가에 의한 것으로 사료된다. 또, 초기 쿨롱 효율은 환원 온도가 증가함에 따라 각각 92.8, 89.8, 89.3, 89.1 %로 나타났다.

수명 특성 평가는 초기 충방전을 진행한 후, 0.5 C-rate의 전류 밀도로 50 회의 충방전을 반복하여 실시하였다. 50 회의 충방전 이후, 용량 유지율은 환원 온도가 700, 750, 800, 850 °C일 때, 각각 99.5, 91.9, 85.2, 73.4 %로 나타났다. 환원 온도가 증가할수록 silica가 silicon으로 환원되는 정도가 커져 충방전 시 silicon으로 인한 부피 팽창률이 커짐에 따라 용량 유지율이 감소하는 것으로 사료된다.

SiO_x와 흑연의 혼합 전극으로 제작한 coin half-cell의 전기화학 임피던스 분광 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 측정을 실시하였다. Fig. 6(d)는 초기 충전 전을 진행한 후 측정된 EIS 분석 결과인 Nyquist plot과 등가회로인 랜들스 (Randles) 모델이다. 실수부의 x 축 절편 (R_{ohm})은 전해질 이온 전도도의 특성을 나타내는 전해질 저항이다. 이후 나타나는 두 개의 반원 중 첫 번째 반원은 전극 표면의 SEI (Solid Electrolyte Interphase) layer에 기인한 저항 (R_{SEI})이고, 두 번째 반원 (R_{ct})은 전극 계면에서의 전하 이동 저항 (Charge transfer resistance)를 나타낸다. 마지막으로 약 45° 기울기의 직선은 배터리 내 리튬 이온의 확산 현상을 나타내는 와버그 (Warburg) 임피던스 (Z_w) 구간이다. 반원의 크기가 클수록 저항이 증가한다는 의미를 갖는데, 본 연구에서는 환원 온도가 증가할수록 반원의 크기가 작아진다. MRR 공정에 의해 비정질의 silica에서 결정질의 silicon으로 환원이 된 SiO_x의 비율이 환원 온도가 증가할수록 증가하여 계면 저항이 감소한 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 고용량 리튬 이온 배터리의 음극 활물질로써 적용하기 위한 SiO_x를 제조하여 환원 온도에 따른 전기화학적 특성 평가를 실시하였다. 먼저, 졸겔법을 이용하여 크기가 100-400 nm인 구형의 비정질 silica를 합성하였다. 합성된 silica를 MRR 공정을 통하여 SiO_x로 환원하였다. XRD 및 Raman 결과에서 MRR 공정 전 비정질의 silica와 부산물인 Trona에 대한 피크들이 나타났지만, MRR 공정 후 Trona의 피크가 사라지고 결정질 silicon에 대한 피크가 나타났다. 또, MRR 공정 시 환원 온도가 증가할수록 silicon의 피크 강도가 증가하는 것을 통해, 고온에서 공정을 진행할수록 환원이 용이하게 일어나는 것을 확인하였다. 공정 온도에 따라 환원된 SiO_x의 전기화학적 특성 평가 결과, 공정 온도가 높을수록 효과적인 환원을 통해 초기 방전 용량은 높게 나타났으나, silicon의 반복되는 부피 팽창에 의해 수명 특성은 저하되었다. 환원 온도가 800 °C일 때, 초기 방전 용량은 552.0 mAh/g이며, 이때 SiO_x의 단독 용량을 환산하면 2279.8 mAh/g이다. 따라서 고에너지 밀도를 요구하는 리튬 이온 배터리의 음극 소재로써 적용할 가능성이 높을 것으로 전망된다.

References

[1] Cheng, H., Shapter, J.G., Li, Y., Gao, G., 2020, Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries, *J. Energy Chem.*, 57, 451.

[2] Chang, H., Wu, Y.R., Han, X., Yi, T.F., 2021, Recent developments in advanced anode materials for lithium-ion batteries, *Energy Mater.*, 1, 1.

[3] Choi, J.W., Aurbach, D., 2016, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev.*, 1, 1.

[4] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., Aurbach, D., 2011, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environ. Sci.*, 4, 3243.

[5] Li, X., Sun, X., Hu, X., Fan, F., Cai, S., Zheng, C., Stucky, G.D., 2020, Review on comprehending and enhancing the initial Coulombic efficiency of anode materials in lithium-ion/sodium-ion batteries, *Nano Energy*, 77, 1.

[6] Li, J.Y., Xu, Q., Li, G., Yin, Y.X., Wan, L.J., 2017, Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries, *Mater. Chem. Front.*, 1, 1691.

[7] Tarascon, J.-M., Armand, M., 2001, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 414, 359.

[8] Goriparti, S., Miele, E., Angelis, F.D., Fabrizio, E.D., Zaccaria, R.P., Capiglia, C., 2014, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 257, 421.

[9] Magmood, N., Tang, T., Hou, Y., 2016, Nanostructured Anode Materials for Lithium Ion Batteries: Progress, Challenge and Perspective, *Adv. Energy Mater.*, 6, 1600374.

[10] Nzeroogu, P.U., Omah, A.D., Ezema, F.I., Iwuoha, E.I., Nwanya, A.C., 2022, Anode materials for lithium-ion batteries: A review, *App. Surf. Sci. Adv.*, 9, 1.

[11] Wu, H., Cui, Y., 2012, Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *Nano Today*, 7, 414.

[12] Han, J.W., Jo, S.E., Na, I.C., Oh, S.M., Jeon, Y.M., Park, J.G., Koo, B.H., Hyun, H.J., Seo, S.J., Lee, D.W., Kim, H.H., Kim, J.W., Lim, J.C., Lim, J.W., 2021, Homogenizing Silicon Domains in SiO_x Anode during cycling and Enhancing Battery Performance via Magnesium Doping, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 52202.

[13] Chen, T., Wu, J., Zhang, Q., Su, X., 2017, Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 363, 126.

[14] Liu, Z., Yu, Q., Zhao, Y., He, R., Xu, M., Feng, S., Li, S., Zhou, L., Mai, L., 2019, Silicon oxides: a promising family of anode

- materials for lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.*, 48, 285.
- [15] Ashuri, M., He, Q., Shaw, L.L., 2023, Silicon oxides for Li-ion battery anode applications: Toward long-term cycling stability, *J. Power Sources*, 559, 1.
- [16] Kim, M.K., Jang, B.Y., Lee, J.S., Kim, J.S., Nahm, S., 2013, Microstructures and electrochemical performances of nano-sized SiO_x ($1.18 \leq x \leq 1.83$) as an anode material for a lithium(Li)-ion battery, *J. Power Sources*, 224, 115.
- [17] Yoo, S.Y., Kim, J.H., Kang, B.W., 2016, Characterizing local structure of SiO_x using confocal μ -Raman spectroscopy and its effects of electrochemical property, *Electrochim. Acta*, 212, 68.
- [18] Liu, Y., Ruan, J., Liu, F., Fan, Y., Wang, P., 2019, Synthesis of SiO_x/C composite with dual interface as Li-ion battery anode material, *J. Alloys Compd.*, 802, 704.
- [19] Wang, J., Gao, C., Yang, Z., Zhang, M., Li, Z., Zhao, H., 2022, Carbon-coated mesoporous silicon shell-encapsulated silicon nano-grains for high performance lithium-ion batteries anode, *Carbon*, 192, 227.
- [20] Liu, X., Gao, Y., Jin, R., Luo, H., Peng, P., Liu, Y., 2013, Scalable synthesis of Si nanostructures by low-temperature magnesiothermic reduction of silica for application in lithium ion batteries, *Nano Energy*, 4, 31.
- [21] Liang, J., Li, X., Hou, Z., Zhang, W., Zhu, Y., Qian, Y., 2016, A Deep Reduction and Partial Oxidation Strategy for Fabrication of Mesoporous Si Anode for Lithium Ion Batteries, *ACS Nano*, 10, 2295.
- [22] Entwistle, J., Rennie, A., Patwardhan, S., 2018, A review of magnesiothermic reduction of silica to porous silicon for lithium-ion battery applications and beyond, *J. Mater. Chem. A*, 6, 18344.
- [23] Zulfiqar, U., Subhani, T., Husaim, S.W., 2016, Synthesis of silica nanoparticles from sodium silicate under alkaline conditions, *J. Solgel Sci. Technol.*, 77, 753.
- [24] Zheng, G., Xiang, Y., Xu, L., Luo, H., Wang, B., Liu, Y., Han, X., Zhao, W., Chen, S., Chen, H., Zhang, Q., Zhu, T., Yang, Y., 2018, Controlling Surface Oxides in Si/C Nanocomposite Anodes for High-Performance Li-ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 8, 1801718.
- [25] Al-Kattan, A., Ryabchikov, Y.V., Baati, T., Chirvony, V., Sánchez-Royo, J.F., Sentis, M., Braguer, D., Timoshenko, V.Y., Estève, M.A., Kabashin, A.V., 2016, Ultrapure laser-synthesized Si nanoparticles with variable oxidation states for biomedical applications, *J. Mater. Chem. B*, 4, 7852.