Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 28, No. 2, 2025, 57-64
https://doi.org/10.5229/JKES.2025.28.2.57

Research Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

멜라민-페놀릭 레진 기반 탄소/질소 코팅을 적용한 SiO 음극재

김건수[1,2] · 신경희[1] · 연순화[1] · 진창수[1]* · 김성수[2]*

[1]한국에너지기술연구원 에너지저장연구단, 대전광역시 유성구 34129
[2]충남대학교 에너지과학기술대학원, 대전광역시 유성구 34134

(2025년 4월 8일 접수 : 2025년 4월 18일 수정 : 2025년 4월 22일 채택)

Carbon/Nitrogen-Coated SiO Anodes Based on Melamine–Phenolic Resin

Geon-su Kim[1,2], Kyung-Hee Shin[1], Sun-Hwa Yeon[1], Chang-Soo Jin[1]*, and Sung-Soo Kim[2]*

[1]Energy Storage Research Department, Korea Institute of Energy Research, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea
[2]Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

(Received April 8, 2025 : Revised April 18, 2025 : Accepted April 22, 2025)

초 록

실리콘산화물(SiO_x)은 높은 이론 용량과 실리콘(Si) 대비 높은 사이클 안정성으로 인해 리튬이온 배터리(LIB)용 유망한 음극 소재로 주목받고 있다. 본 연구에서는 SiO, 페놀 수지(Xylok, X), 멜라민(Melamine, M)을 이용하여 간단한 sol-gel 방법으로 SiO/X/M 복합체를 합성하였다. X-ray 회절기, 열중량 분석기 분석을 통해 복합체에 탄소 및 질소 성분이 도입되었음을 확인하였고, X-선 광전자 분광기 및 주사형 전자현미경에 부착된 에너지 분산형 분광법 분석을 통해 표면에 탄소–질소 코팅층이 형성된 것을 관찰하였다. 전기화학적 성능 평가 결과, 초기 방전 용량은 1,404 mAh g^{-1}, 초기 쿨롱 효율은 77.4%를 나타냈다. 또한 5 C의 전류 밀도에서 60 사이클 후에도 93%의 용량을 유지하여 SiO 대비 향상된 사이클 안정성을 보였다. 0.2 C부터 10 C까지 측정한 출력 특성 역시 SiO 대비 향상된 결과를 보였다.

Abstract : Silicon monoxide (SiO_x) has been considered a promising anode material for lithium-ion batteries (LIBs) due to its high theoretical capacity and relatively better cycling stability compared to silicon (Si). In this study, SiO/X/M composites were synthesized via a simple sol–gel method using SiO, phenolic resin (Xylok, X), and melamine (Melamine, M). X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA) confirmed that carbon and nitrogen components were introduced into the composite. In addition, the formation of a carbon–nitrogen coating layer on the surface was identified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) attached to a scanning electron microscope (SEM). Electrochemical performance evaluation showed an initial discharge capacity of 1404 mAh g^{-1} and an initial coulombic efficiency of 77.4%. After 60 cycles at a current density of 5 C, the composite retained 93% of its capacity, indicating improved cycling stability compared to SiO. Rate performance measured from 0.2 C to 10 C was also improved that of SiO.

Keywords : Lithium-ion batteries, Anode, Si-monoxide, Fast-charging, Carbon/nitrogen coating

*E-mail: csjin@kier.re.kr (C.-S. Jin),
kimss@cnu.ac.kr (S.-S. Kim)

1. 서 론

전기차(EV)와 에너지 저장 시스템(ESS)의 확산에 따라, 고에너지 밀도를 구현할 수 있는 리튬이온배터리(lithium-ion battery, LIB)에 대한 수요가 지속적으로 증가하고 있다. 이러한 응용 분야에서 LIB의 성능은 소재 구성과 설계에 큰 영향을 받으며, 특히 음극 소재의 개선은 에너지 밀도와 충방전 특성 향상에 중요한 역할을 한다.[1,2)]

흑연(graphite)은 상용화된 음극 소재로서 높은 초기 쿨롱 효율과 우수한 구조적 안정성을 바탕으로 널리 사용되고 있으나, 낮은 이론 용량(372 mAh g^{-1})은 고에너지 밀도 구현에 있어 제약 요인으로 작용한다. 또한 고속 충전 조건에서는 리튬 이온 확산이 제한되어 리튬 석출(lithium plating)이 발생할 수 있으며, 이로 인한 용량 저하 및 안전성 문제가 발생할 수 있다.[3–5)]

이러한 한계를 보완하기 위한 차세대 음극재로 실리콘 산화물(silicon oxide, SiO_x)이 주목받고 있다. SiO_x는 $0.8 \le x \le 1.3$의 조성 범위를 가지며, 높은 이론 용량과 실리콘 대비 낮은 부피 팽창률(~160%)을 바탕으로 구조적 안정성과 전기화학적 성능을 함께 확보할 수 있는 장점을 지닌다. 리튬 삽입 과정에서 SiO_x는 실리콘(Si)과 산화 리튬(Li_2O)으로 전환되며, 생성된 Li_2O는 부피 팽창을 완충하고 고체 전해질 계면(solid electrolyte interphase, SEI)의 안정화에 기여한다.[6–8)]

하지만 리튬 삽입 과정에서 생성되는 Li_2O는 활성 물질의 일부를 비가역적으로 소모하며, 이는 낮은 전기전도도와 초기 쿨롱 효율(initial coulombic efficiency, I.C.E.) 저하로 이어진다.[9–13)] 이로 인해 SiO_x는 구조적 장점에도 불구하고 실제 전극 적용 시 다양한 제약이 존재한다. 이러한 한계를 보완하기 위한 대표적인 접근법으로는 SiO_x 표면에 탄소 물질을 코팅하는 전 략이 있다. 탄소 코팅은 전도성을 향상시키고, 부피 팽창에 따른 기계적 스트레스를 완화함 으로써 전극의 구조 안정성과 전기화학적 성능을 개선한다.[14–16)] 더불어, 나노구조 탄소의 도입은 리튬 이온의 확산 경로를 확보하고 계면 안정성을 높이는 데 효과적이며, 질소 도핑을 병행하면 고속 충방전 특성과 사이클 수명 향상에도 기여할 수 있다.

본 연구는 탄소/질소 코팅을 한 다른 논문들과 비교하였을 때, 비교적 저온에서 복잡한 공 정을 거치지 않으며, 제조의 단순성 측면에서 장점을 가진다.[17–19)] 조성비 $x = 1$에 해당하는 일산화 규소(SiO)를 기반으로 복합 음극 소재를 설계하고, 페놀릭 수지(xylok)와 멜라민(melamine)을 각각 탄소 및 질소 공급원으로 활용하여 간단한 Sol-gel 공정을 통해 SiO 표면에 탄소-질소 이중 코팅층을 형성하였다.

합성된 복합체(SiO/X/M)는 XRD, TGA, SEM 분석을 통해 구조 및 조성 특성을 확인하였으며, SiO 표면에 균일한 탄소-질소 코팅층이 안정적으로 형성되었음을 확인하였다. 전기화학적 성능 평가 결과, SiO/X/M 전극은 초기 방전 용량 1404 mAh g^{-1}, 초기 쿨롱 효율 77.4%를 나 타냈으며, 5 C의 전류 밀도 조건에서 60 사이클 후에도 93.3%의 용량 유지율을 기록하였다. 또한 0.2 C부터 10 C까지의 출력 특성 평가에서도 SiO 대비 향상된 고율 충방전 특성을 보였다. 이러한 결과는 탄소-질소 복합 코팅층이 SiO 기반 음극의 구조적전기화학적 한계를 효과적으로 보완할 수 있음을 보여준다.

2. 실 험

2.1 SiO/X/M 복합체 합성

본 연구에서는 상용 SiO 분말(5 μm, Osaka Titanium Technology, Japan)을 사용하였으며, 여기에 Xylok (Kolon Industries, Republic of Korea)과 Melamine (Sigma-Aldrich, USA)을 동일한 비율로 각각 SiO 기준 질량비로 5, 10, 15, 20, 25, 30 wt% 첨가하였다. 혼합물은 약 100 mL의 아세톤에 분산시킨 후, 60 ºC에서 교반하며 sol-gel 반응을 유도하였다. 반응이 완료된 슬러리는 회수하여 100 ºC의 진공 오븐에서 12 시간 동안 건조하였고, 이후 건조된 시료를 Ar 분위기에서 분당 3 ºC의 승온 속도로 1000 ºC까지 가열하여 2 시간 동안 열처리함으로써 SiO/X/M 복합체

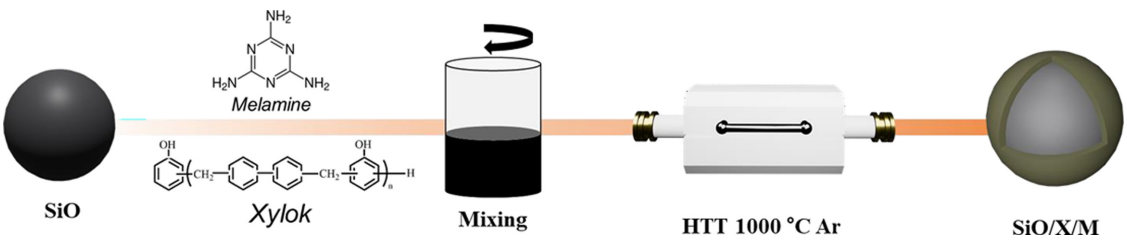


Fig. 1. Schematic of SiO/X/M synthesis process.

를 제조하였다. 이후 샘플명을 XM5, XM10, XM15, XM20, XM25, XM30 이라 명명하였다.

2.2 소재 물성 분석

합성된 SiO/X/M 복합체의 열적 안정성과 유기물 분해 특성을 확인하기 위해 열중량 분석(thermal gravimetric analysis, TGA)을 Air 분위기에서 분당 2 ℃의 승온 속도로 수행하였으며, 결정 구조 분석을 위해 X선 회절(X-ray diffraction, XRD, SmartLab High Temp/Rigaku) 분석을 진행하였다. 표면의 화학 결합 상태 및 원소 조성을 파악하기 위해 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, NEXSA G2/ThermoScientific)을 활용하였고, 입자의 형상 및 표면 구조는 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, Regulus 8220/HITACHI)을 통해 관찰하였다. 또한, 에너지 분산형 분광법(EDS)을 통해 시료의 원소 분포를 확인하였다.

2.3 전기화학적 특성 평가

전기화학적 특성 평가는 SiO/X/M 복합체를 활물질로 활용하여 전극을 제조한 후 수행하였 다. 슬러리는 활물질, 도전재(Super P), 바인더(poly(acrylic acid))를 질량비 8:1:1로 혼합하고, N-메틸피롤리돈(NMP)을 용매로 사용하여 제조하였다. 제조된 슬러리는 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용해 Cu 집전체에 도포한 후, 90 ℃의 진공 오븐에서 12 시간 동안 건조하였다. 전극의 로딩 양은 약 2 mg cm^{-2}로 조절하였으며, Calendering 이후 전극 밀도는 0.8 g cm^{-3}였다. 전지는 고순도 리튬 금속을 기준 전극으로 사용한 CR2032형 반쪽 전지로 조립하였으며, 전해액은 1.6 M $LiPF_6$가 포함된 EC/DEC (3/7 vol% + FEC 10 wt%)를 사용하였다. 충방전 시험은 Maccor 4000 series (Maccor Inc, USA)를 이용하여 0.005–1.5 V (vs. Li/Li^+) 범위에서 수행하였다. Fomation 사이클은 0.005–1.5 V CC/CV 모드로 수행되었으며, 0.1 C의 전류가 0.05 C에 도달할 때까지 인가하였다. 충방전은 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 C 조건에서 평가하였으며, 각각 0.28, 0.7, 1.6, 3.2, 7, 14 A g^{-1}의 전류를 0.14 A g^{-1}의 전류에 도달할 때까지 CC/CV 모드로 수행하였으며, 전류 인가시간은 CC와 CV를 포함하여 5 시간, 2 시간, 1 시간, 30 분, 12 분, 6 분으로 제한하여 평가하였다. 사이클 안정성 평가는 동일한 조건에서 5 C (7 A g^{-1}, 12 분) 전류를 인가하는 조건에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 SiO 및 SiO/XM 복합체의 XRD 회절 패턴을 나타낸 것이다. 2θ = 20–25° 부근에서 확인되는 넓은 회절 피크는 SiO/X/M 복합체 표면에 비정질 탄소 코팅층이 형성되었음을 시사하며, 28°, 48°, 56°에서 나타나는 뚜렷한 회절 피크는 각각 Si 결정의 (111), (220), (311) 면에 대응되어 결정질 Si가 존재함을 보여준다(PDF No. 00-027-1402).[20–23] Fig. 2(b)는 SiO 및 SiO/X/M 복합체의 열중량 분석(TGA) 결과를 나타낸 것이다. 약 400 ℃부터 시작된 무게 감소는 550 ℃ 부근에서 탄소 코팅층의 열분해가 진행됨을 보여준다. XM5, XM10, XM15, XM20, XM25, XM30 복합체의 무게 감소율은 각각 2%, 4%, 5.5%, 6.2%, 8.2%, 8.2%로 확인되었으며, XM5부터 XM25까지는 첨가량 증가에 따라 점진적인 탄소 함량 증가 경향을 나타냈다. 반면 XM25와 XM30 복합체는 유사한 무게 감소율을 보여주었으며, 이는 1 atm, 60 ℃

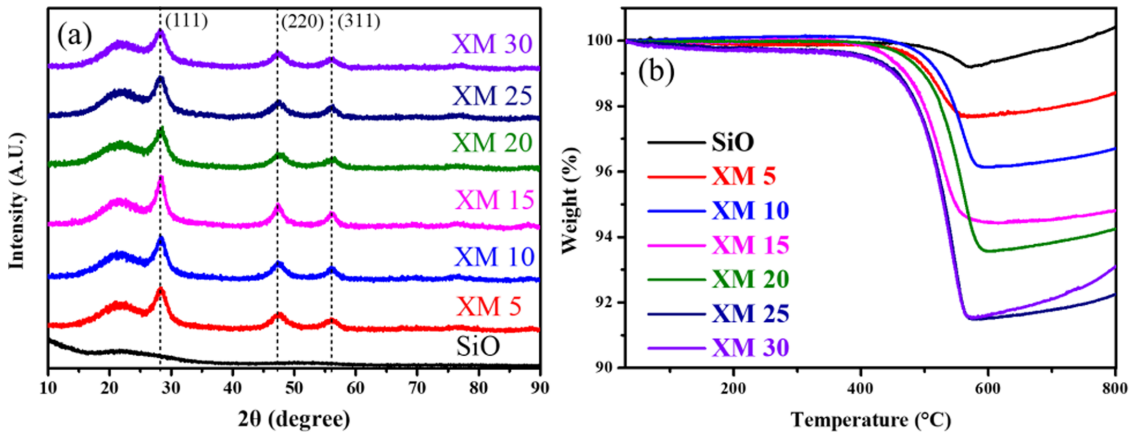


Fig. 2. (a) XRD pattern of SiO and SiO/XM composites. (b) TGA analysis result of SiO and SiO/X/M composites.

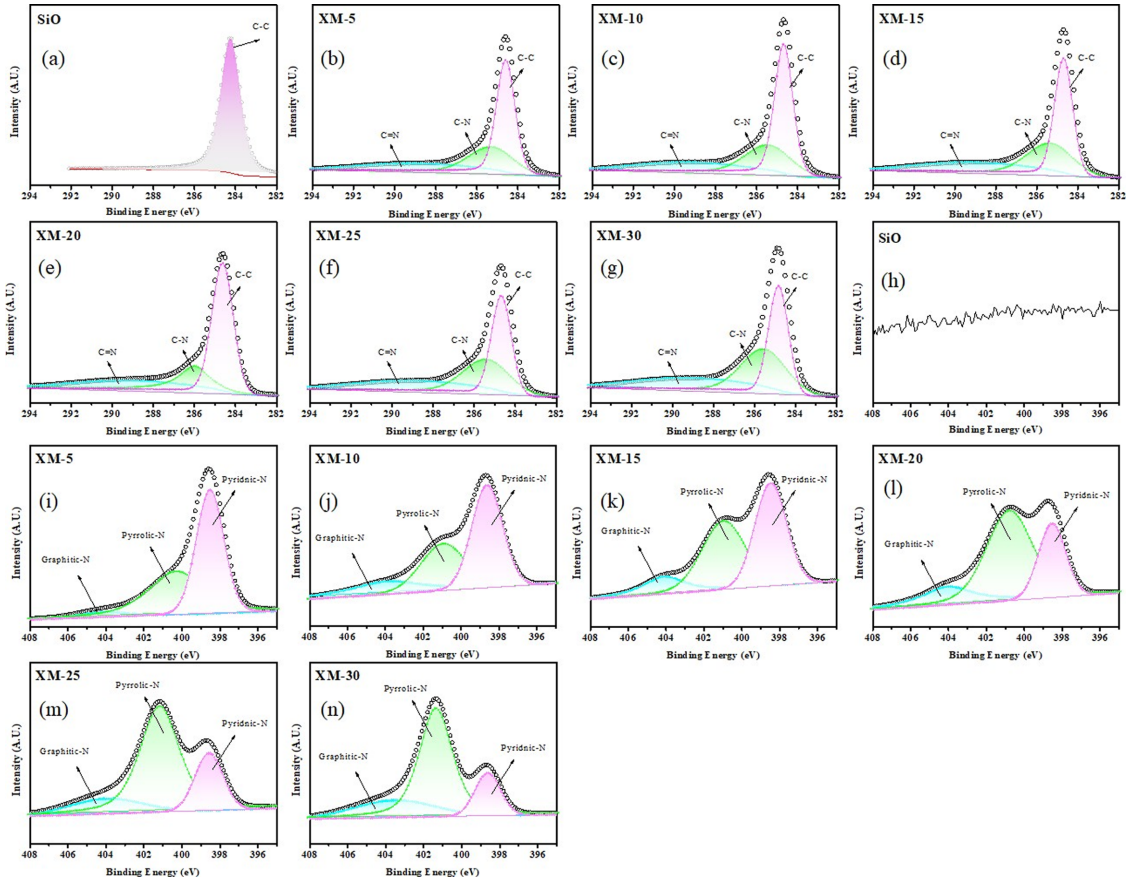


Fig. 3. XPS deconvolution of C1s (a) SiO, (b) XM-5, (c) XM-10, (d) XM-15, (e) XM-20, (f) XM-25, (g) XM-30, and N1s (h) SiO, (i) XM-5, (j) XM-10, (k) XM-15, (l) XM-20, (m) XM-25, (n) XM-30.

조건에서 Sol-gel 공정을 통해 형성 가능한 탄소 코팅층의 상한이 약 8.2% 수준임을 시사한다.

Fig. 3은 SiO 및 SiO/X/M 복합체의 XPS 분석 결과를 나타낸 것이다. C 1s 스펙트럼에서는 SiO에 비해 SiO/X/M 복합체에서 C–C 결합 외에도 C–N 및 C=N 결합의 비율이 증가한 것으로 나타났으며(Fig. 3(a–g)), 이는 Xylok와 Melamine이 SiO 표면에 성공적으로 도입되었고 열처리 이후에도 안정적인 결합 상태를 유지하고 있음을 시사한다. 특히 모든 SiO/X/M 복합체에서 C=N 결합이 뚜렷하게 증가하였으며, 이는 전해질과의 직접 접촉을 억제하고 전도도 향상에 기여할 수 있는 표면 구조로 작용할 수 있다.[24,25] N 1s 스펙트럼에서는 SiO 시료에서는 질소 성분이 검출되지 않았으나, SiO/X/M 복합체에서는 다양한 질소 결합 상태가 확인되었다(Fig. 3(h–n)). Xylok와 Melamine의 첨가량이 증가함에 따라 pyrrolic-N 비율은 점차 증가하고, 반면 pyridinic-N 비율은 감소하는 경향을 보였다. 특히 XM15는 graphitic-N, pyrrolic-N, pyridinic-N의 비율이 각각 13.4%, 42.0%, 44.6%로 나타났으며, pyrrolic-N과 pyridinic-N이 유사한 수준으로 분포되어 있었다. 이러한 질소 도핑 구조는 전극–전해질 계면의 반응 안정성 및 전기화학 반응 균일성 향상에 기여할 수 있으며, XM15의 우수한 출력 특성과 사이클 성능 향상과의 연관성을 기대할 수 있다.[26,27]

Fig. 4(a–g)는 SiO와 XM5, XM10, XM15, XM20, XM25, XM30 복합체의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다. SiO 시료에서는 입자 표면에 불규칙한 형태의 flake가 뚜렷하게 관찰되며, 이는 가공되지 않은 SiO 원료의 특성에 기인한 것으로 해석된다. 반면 XM 복합체에서는 Xylok와 Melamine의 첨가 비율이 증가함에 따라 이러한 flake가 점차 사라지는 경향을 보였으며, 이는 열처리 과정 중 탄소–질소 기반의 코팅층이 입자 표면을 덮으면서 표면 형상이 변화한 결과로 판단된다. EDS 매핑 결과에 따르면,

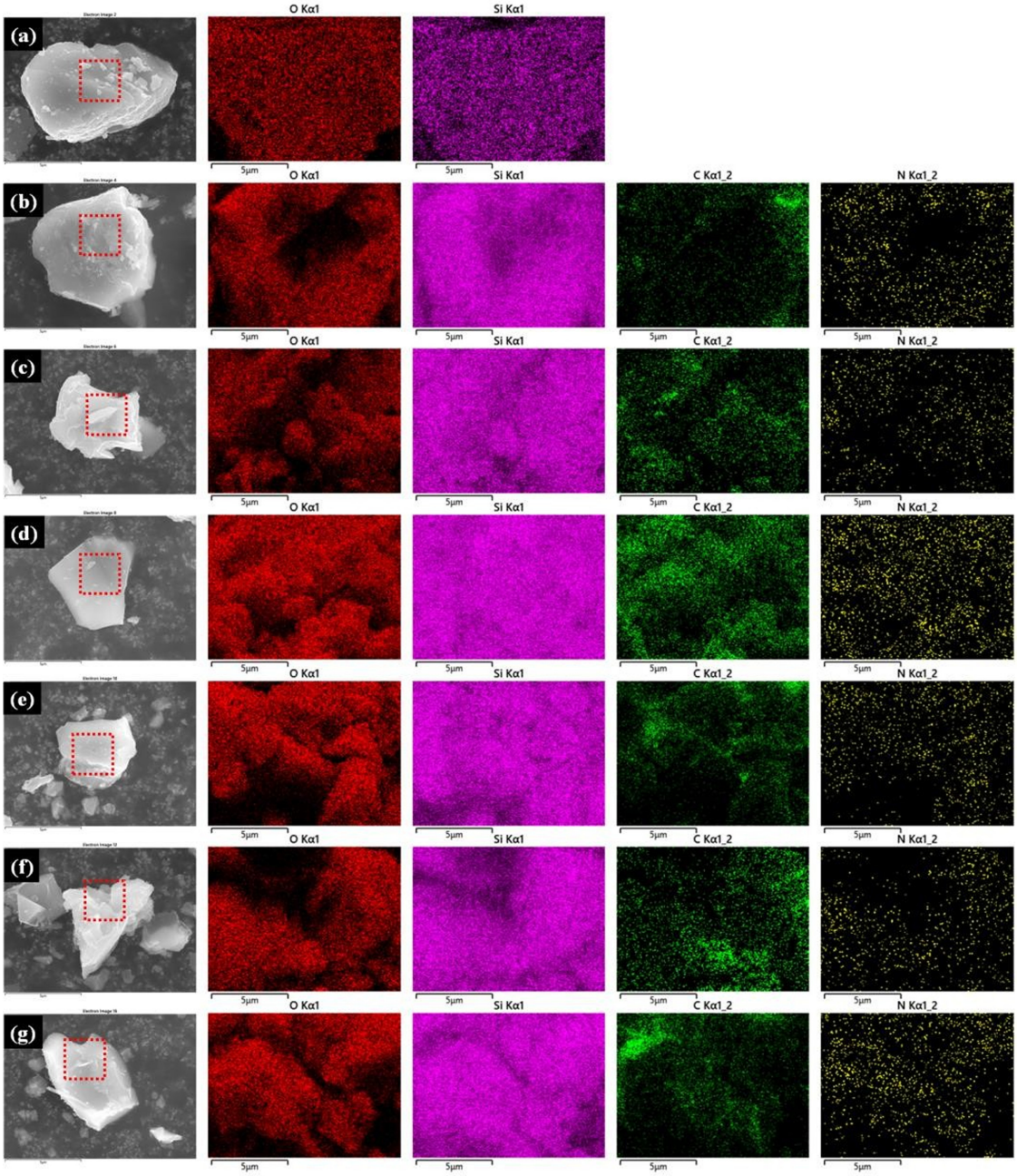


Fig. 4. SEM-EDS images of (a) SiO, (b) XM-5, (c) XM-10, (d) XM-15, (e) XM-20, (f) XM-25, (g) XM-30.

SiO/X/M 복합체의 전체 표면에 걸쳐 탄소(C)와 질소(N) 성분이 균일하게 분포하고 있었으며, 이는 Xylok와 Melamine을 사용한 Sol-gel 공정과 후속 열처리를 통해 SiO 입자 표면에 탄소–질소 복합 코팅층이 안정적으로 형성되었음을 나타낸다.

Fig. 5(a)는 SiO 및 XM 복합체의 첫 번째 충방전 전압 프로파일을 나타낸 것이다. 첫 사이클에서는 SiO 대비 XM 복합체가 상대적으로 낮은 초기 용량을 보였으나, 이후 사이클이 진행됨에 따라 용량이 점차 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. Fig. 5(b)에서는

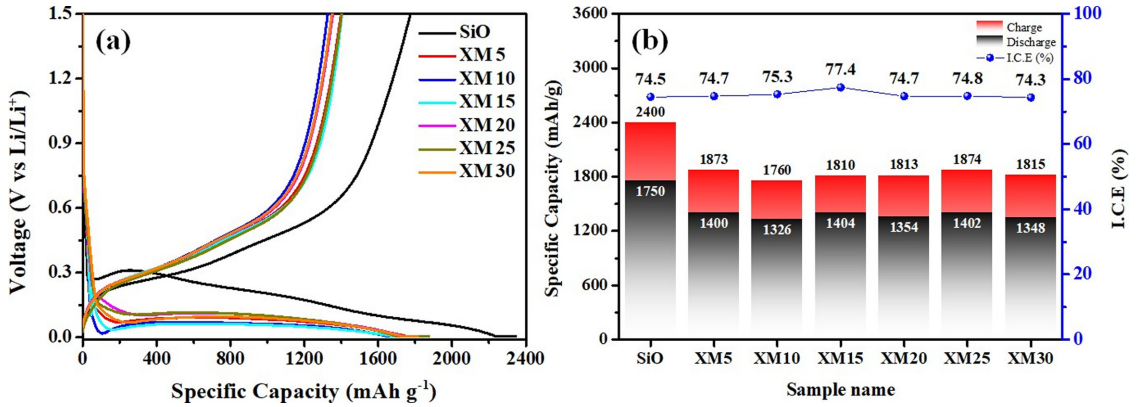


Fig. 5. (a) 1st cycle voltage profile of SiO and SiO/X/M composites. (b) Charge/discharge capacity with initial coulombic efficiency of SiO and SiO/X/M composites.

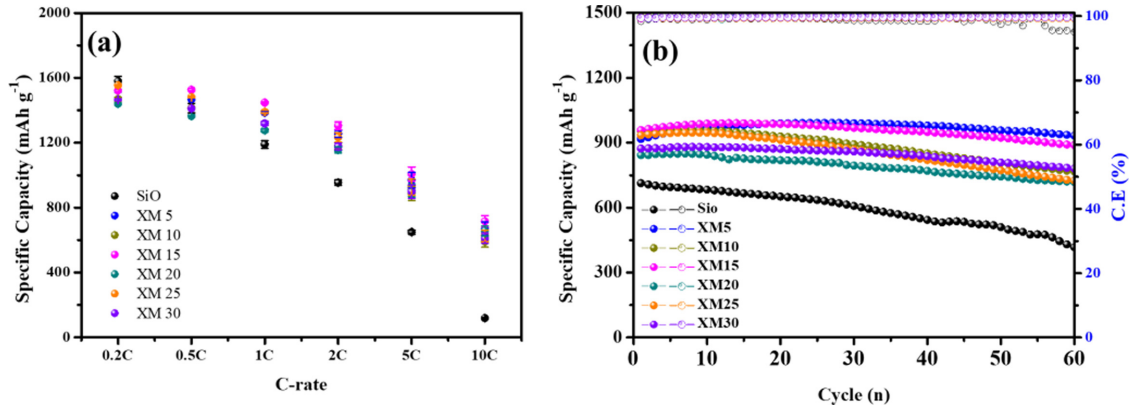


Fig. 6. (a) Rate capability 0.2 C to 10 C of SiO and SiO/X/M composites. (b) Cycle stability of SiO and SiO/X/M composites at a current density of 5 C.

Xylok와 Melamine의 첨가 비율 증가에 따라 XM5부터 XM15까지 초기 쿨롱 효율이 상승하였으며, XM20 이상에서는 다시 감소하는 양상을 나타냈다. 이는 일정 수준의 탄소 및 질소 코팅층이 비가역적인 초기 반응을 억제하고 효율 향상에 기여할 수 있으나, 코팅층 비율이 과도하게 증가할 경우 오히려 전기화학 반응을 저해하는 요인으로 작용할 수 있음을 시사한다.[28–31] TGA 분석 결과와 비교해볼 때, SiO와 탄소–질소(C/N) 코팅층 간 질량비가 약 95:5 수준일 때 가장 적절한 조건으로 판단되며, 이 범위를 벗어나는 경우 초기 효율은 오히려 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 6(a)는 SiO 및 XM 복합체의 출력 특성을 비교한 결과를 나타낸 것이다. SiO 시료는 2 C 이상의 조건에서 급격한 용량 저하를 나타냈으며, 10 C에서는 약 40 mAh g^{-1}의 낮은 용량을 기록하였다. 반면, XM 복합체는 전체적으로 우수한 고율 방전 성능을 보였으며, 특히 XM15 복합체는 10 C 조건에서도 715 mAh g^{-1}의 높은 용량을 유지하여 가장 뛰어난 출력 특성을 나타냈다. 이러한 결과는 XPS 분석에서 확인된 바와 같이, XM15 복합체 내의 낮은 graphitic-N 비율과 균형 잡힌 pyrrolic-N 및 pyridinic-N 조성이 전기화학적 반응의 활성도 향상에 기여한 것으로 해석된다.[26,27] Fig. 6(b)는 5 C 조건에서 60 사이클 동안 측정한 사이클 안정성 평가 결과를 나타낸다. SiO 시료는 사이클이 진행될수록 용량이 급격히 감소하였으나, XM 복합체는 전반적으로 우수한 용량 유지 특성을 보였다. 특히 XM5 및 XM15 복합체는 초기 효율 향상뿐만 아니라 장기 사이클 동안에도 안정적인 성능을 유지하여 가장 뛰어난 사이클 특성을 보였다. 이러한 결과는 SiO 입자 표면에 형성된 비정

질 탄소–질소 복합 코팅층이 전극–전해질 계면에서의 직접 접촉을 억제하고, 부반응을 완화함으로써 구조적 안정성을 확보한 데 기인한 것으로 판단된다.[32–37]

4. 결 론

본 연구에서는 SiO 기반 음극재에 Xylok와 Melamine을 활용한 탄소/질소 이중 코팅층을 간 단한 Sol-gel 공정과 열처리를 통해 효과적으로 형성하였다. Sol-gel 과정은 60 ºC의 비교적 낮은 압력 및 온도에서 복잡한 장비 없이 빠르게 합성이 가능하다. 합성된 SiO/X/M 복합체는 구조적 안정성은 물론 전기화학적 성능에서도 우수한 특성을 나타냈다. 특히 XM15 시료는 고출력 조건인 10 C에서 715 mAh g^{-1}의 높은 용량을 유지하였고, 5 C 조건에서의 장기 사이 클 안정성 역시 우수하였다. 이러한 성능 향상은 비정질 탄소/질소 복합 코팅층이 전도성 향상과 계면 안정화에 효과적으로 작용한 결과로 판단된다. 본 연구는 간단한 공정을 통해 SiO 음극의 출력 및 수명 특성을 효과적으로 개선할 수 있음을 제시한다.

Acknowledgments

This work was supported by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) and the Korea Evaluation Institute of Industrial Technology (KEIT) funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE) of the Republic of Korea (grant nos. 20220610100010, 20023127, 20020300).

References

1. Z.-X. Zhao, H.-L. Zhu, W. Liu, Y.-X. Qi, T. Li, and Y.-J. Bai, Effectively raising the rate performance and cyclability of a graphite anode via hydrothermal modification with melamine and its electrochemical derivatives, *New J. Chem*., **46(17)**, 7968 (2022).
2. F. Wu, J. Maier, and Y. Yu, Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev*., **49(5)**, 1569 (2020).
3. Y. Zhao, Y. Fu, Y. Meng, Z. Wang, J. Liu, and X. Gong, Challenges and strategies of lithium-ion mass transfer in natural graphite anode, *Chem. Eng. J*., **480**, 148047 (2024).
4. S.-H. Yeon, C.-S. Jin, K.-H. Shin, S. Hwang, M.-S. Jeon, S.-K. Park, D. H. Kim, S.-O. Kim, and S. S. Jang, Raising lithium-ion storage capacity by order-to-disorder transformation in MAX-derived carbon anode during cycling, *Carbon*, **185**, 681 (2021).
5. S. Liu, B. Gu, Z. Chen, R. Zhan, X. Wang, R. Feng, and Y. Sun, Suppressing dendritic metallic Li formation on graphite anode under battery fast charging, *J. Energy Chem*., **91**, 484 (2024).
6. O. Mukhan, N. Umirov, B.-M. Lee, J.-S. Yun, J.-H. Choi, and S.-S. Kim, A facile carbon coating on Mg-embedded SiO_x alloy for fabrication of high-energy lithium-ion batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, **9(30)**, 2201426 (2022).
7. B. G. Lee, S. H. Lee, V. Do, J. W. Lee, S. H. Choi, W. Kim, and W. I. Cho, Co-synthesis and electrochemical investigation of the nitrogen-doped carbon layer with metallic nano beads on the SiO_x anode for lithium secondary batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16(8)**, 10042 (2024).
8. K. Zhang, W. Du, Z. Qian, L. Lin, X. Gu, J. Yang, and Y. Qian, SiO_x embedded in N-doped carbon nanoslices: A scalable synthesis of high-performance anode material for lithium-ion batteries, *Carbon*, **178**, 202 (2021).
9. Y. Li, P. Canepa, and P. Gorai, Role of electronic passivation in stabilizing the lithium–$Li_xPO_yN_z$ solid-electrolyte interphase, *PRX Energy*, **1**, 023004 (2022).
10. L. Jin, C. Shen, Q. Wu, A. Shellikeri, J. Zheng, C. Zhang, and J. P. Zheng, Pre-lithiation strategies for next-generation practical lithium-ion batteries, *Adv. Sci.*, **8(12)**, 2005031 (2021).
11. D. J. Chung, D. Youn, J. Y. Kim, W. J. Jeon, S. Kim, D. Ma, T. R. Lee, S. T. Kim, and H. Kim, Topology optimized prelithiated SiO anode materials for lithium-ion batteries, *Small*, **18(27)**, 2202209 (2022).
12. R. Wang, Y. Wu, Q. Yang, H. Li, F. Wan, T. Chen, B. Zhong, Z. Wu, and X. Guo, Unveiling the oxygen migration retarding effort of carbon coating during disproportionation enabling high-ICE and long-cycle-life SiO anodes, *Adv. Funct. Mater*., **35(10)**, 2416392 (2025).
13. X. Xia, X. Qian, C. Chen, W. Li, D. He, G. He, and H. Chen, Recent progress of Si-based anodes in the application of lithium-ion batteries, *J. Energy Storage*, **72**, 108715 (2023).
14. J. Wang, S. Li, Y. Zhao, J. Shi, L. Lv, H. Wang, Z. Zhang, and W. Feng, The influence of different Si:C ratios on the electrochemical performance of silicon/carbon layered film anodes for lithium-ion batteries, *RSC Adv*., **8(12)**, 6660 (2018).
15. W. He, W. Xu, Z. Li, Z. Hu, J. Yang, G. Qin, W. Teng, T. Zhang, W. Zhang, Z. Sun, and X. Yu, Structural design and challenges of micron-scale silicon-based lithium-ion batteries, *Adv. Sci*., **12(6)**, 2407540 (2025).
16. A. V. Fafure, D. B. Bem, S. W. Kahuthu, A. A. Adediran, M. O. Bodunrin, A. A. Fabuyide, and C. Ajanaku, Advances in silicon–carbon composites anodes derived from agro wastes for applications in lithium-ion battery: A review, *Heliyon*, **10(11)**, e31482 (2024).
17. P.-W. Xiao, L. Zhao, Z.-Y. Sui, and B.-H. Han, Synthesis of core–shell structured porous nitrogen- doped carbon@silica material via a sol–gel method, *Langmuir*, **33(24)**, 6038 (2017).

18. A. A. Aboalhassan, J. Yan, Y. Zhao, K. Dong, X. Wang, J. Yu, and B. Ding, Self-assembled porous- silica within N-doped carbon nanofibers as ultra-flexible anodes for soft lithium batteries, *iScience*, **16**, 122 (2019).
19. S. Song, J. Li, A. Zheng, Y. Yang, and K. Yin, Facile synthesis of sponge-like porous nano carbon-coated silicon anode with tunable pore structure for high-stability lithium-ion batteries, *Molecules*, **26(11)**, 3211 (2021).
20. L. Cao, T. Huang, M. Cui, J. Xu, and R. Xiao, Facile and efficient fabrication of branched Si@C anode with superior electrochemical performance in LIBs, *Small*, **17(14)**, 2005997 (2021).
21. D. Yang, T. Lv, J. Song, J. Chen, L. Hao, L. Cui, and Q. Tian, Enabling stable high-performance CoO-assisted Si@C anode via ball milling strategy, *J. Phys. Chem. Solids*, **189**, 111956 (2024).
22. Q. Liu, Y. Ji, X. Yin, J. Li, Y. Liu, X. Hu, and Z. Wen, Magnesiothermic reduction improved route to high-yield synthesis of interconnected porous Si@C networks anode of lithium ions batteries, *Energy Storage Mater.*, **46**, 384 (2022).
23. X. Xue, X. Liu, B. Lou, Y. Yang, N. Shi, F. Wen, X. Yang, and D. Liu, The mitigation of pitch- derived carbon with different structures on the volume expansion of silicon in Si/C composite anode, *J. Energy Chem.*, **84**, 292 (2023).
24. Z. Wang, L. Kong, Z. Guo, X. Zhang, X. Wang, and X. Zhang, Bamboo-like SiO/C nanotubes with carbon coating as a durable and high-performance anode for lithium-ion battery, *Chem. Eng. J.*, **428**, 131060 (2022).
25. C. Qi, S. Li, Z. Yang, Z. Xiao, L. Zhao, F. Yang, G. Ning, X. Ma, C. Wang, J. Xu, and J. Gao, Suitable thickness of carbon coating layers for silicon anode, *Carbon*, **186**, 530 (2022).
26. P.-M. Ting, J.-Y. Huang, R. Muruganantham, and W.-R. Liu, Nitrogen-doping effects on few-layer graphene as an anode material for lithium-ion batteries, *Mater. Today Commun.*, **31**, 103498 (2022).
27. J. D. Bagley, D. K. Kumar, K. A. See, and N.-C. Yeh, Selective formation of pyridinic-type nitrogen- doped graphene and its application in lithium-ion battery anodes, *RSC Adv.*, **10(65)**, 39562 (2020).
28. W. Kwak, R. Kim, J. Lee, H. Park, J. Ha, and J. Choi, Chemical vapor deposition carbon coating of SiO_x anode for Li-ion batteries: Significance of carbon precursor selection and deposition temperature, *ACS Omega*, **10(3)**, 2553 (2025).
29. Z. Tang, Y. Zhou, B. Luo, D. Li, and B. Zhang, Microstructure and electrochemical performance of Li_2CO_3 -modified submicron SiO as an anode for lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **17(13)**, 19573–19586 (2025).
30. K. Thangaian, A. Gaarud, I.-E. Nylund, and M. V. Blanco, Self-driven SiO_2/C nanocomposites from cultured diatom microalgae for sustainable Li-ion battery anodes: The role of impurities, *ACS Sustainable Resour. Manage.*, **1(10)**, 2284 (2024).
31. Y. Li, L. Pang, Y. Li, Z. Li, and P. Xiao, Dramatic enhancement enabled by introducing TiN into bread-like porous Si-carbon anodes for high-performance and safe lithium storage, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16(41)**, 55372 (2024).
32. C. Jin, J. Dan, Y. Zou, G. Xu, Z. Yue, X. Li, F. Sun, L. Zhou, and L. Wang, Carbon-coated nitrogen doped SiO_x anode material for high stability lithium ion batteries, *Ceram. Int.*, **47(20)**, 29443 (2021).
33. X. Kong, Z. Xi, Y. Jiang, S. Li, X. Chen, J. Zhang, Z. Wan, and A. Pan, Encapsulating biomass- derived SiO_x with internal conductive channels in nitrogen-doped flexible carbon cages for high performance Li ion-battery anodes, *Inorg. Chem. Front.*, **11(3)**, 912 (2024).
34. S. Xu, X. Hou, D. Wang, L. Zuin, J. Zhou, Y. Hou, and M. Mann, Insights into the effect of heat treatment and carbon coating on the electrochemical behaviors of SiO anodes for Li-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, **12(18)**, 2200127 (2022).
35. C. Wang, X. Feng, R. Chen, Z. Chen, and S. Chen, Carbon-coated disproportionated SiO composite as anode materials for lithium-ion batteries, *J. Appl. Electrochem.*, **54(5)**, 951 (2023).
36. X. Guo, H. Xu, W. Li, Y. Liu, Y. Shi, Q. Li, and H. Pang, Embedding atomically dispersed iron sites in nitrogen-doped carbon frameworks-wrapped silicon suboxide for superior lithium storage, *Adv. Sci.*, **10(4)**, e2206084 (2023).
37. S. Ji, R. Song, H. Yuan, D. Lv, L. Yang, J. Luan, D. Wan, J. Liu, and C. Zhong, Improving the initial Coulombic efficiency of SiO anode materials for lithium ion batteries by carbon coating and prelithiation, *J. Electroanal. Chem.*, **959**, 118141 (2024).