

리튬 이온 전지용 음극으로서의 Si@C/rGO의 합성

김채현 · 김성훈 · 안 옥*

순천향대학교 에너지공학과

(2024년 3월 20일 접수 : 2024년 4월 11일 수정 : 2024년 4월 12일 채택)

Si@C/rGO Composite Anode Material for Lithium Ion Batteries

Chaehyun Kim, Sung Hoon Kim, and Wook Ahn*

Department of Energy Engineering, Soon Chun Hyang University, Asan, 31538, Korea

(Received March 20, 2024 : Revised April 11, 2024 : Accepted April 12, 2024)

초 록

화석 연료의 사용이 증가함에 따라 이산화탄소와 같은 온실 가스의 배출량이 함께 증가하며 발생하는 환경 문제의 해결을 위해 이차전지와 같은 친환경 에너지 저장 기술이 주목받고 있다. 리튬 이온 전지의 중대형 전지를 제작하기 위해서는 고용량과 고효율 뿐만 아니라 우수한 안정성을 지니는 배터리의 전극 소재의 개발이 필수적이다. 이를 위해 고분자의 합성을 토대로 고용량을 얻을 수 있는 실리콘과 합성한 후 reduced Graphene Oxide (rGO)를 첨가하여 전극 활물질을 제조해 물리적 특성과 전기화학적 성능을 분석하였다. 제조한 전극은 실리콘에 고분자를 탄화시켜 코팅하고 기계적 강도와 높은 안정성을 보이는 rGO를 첨가해 실리콘에 탄소를 코팅하는 Si@C 복합체에 비해 개선된 용량과 향상된 안정성을 보이는 것을 확인했다.

Abstract : As the use of fossil fuels has gradually increased, so has the emission of greenhouse gases such as carbon dioxide, leading to environmental problems. As a result, lithium-ion batteries (LiB) have emerged as the solution to this issue. To manufacture medium to large-sized lithium-ion batteries (LiB), it requires electrodes with high capacity and fast charging capabilities. Silicon (Si) is considered a next-generation anode with high-capacity properties, so, reduced graphene oxide (rGO) was compounded with Si@resorcinol-formaldehyde resin (RF) composite to prevent the volume expansion of Si. It was confirmed that the composite anode prepared exhibited improved capacity and enhanced stability.

Keywords : Silicon carbon composite, Lithium-ion batteries, Formaldehyde-Resorcinol

1. 서 론

전 세계적으로 기술의 발전과 산업화가 급격히 이루어짐에 따라 화석 연료의 사용이 지속적으로 증가하며 이산화탄소와 같은 온실 가스의 배출량 또한 증가하고 있다. 이는 지구의 오존층을 파괴하고 지구 대기의 평균 기온을 상승시키며 해수면 상승, 기상 이변, 열대성 질병의 확산 등의 부수적인 영향을 초래하는

심각한 환경 문제인 지구 온난화의 원인이 된다. 따라서 지구 온난화와 그 부수적인 문제들의 해결을 위해 화석 연료의 사용을 줄이는 것이 중요한 과제로 인식되고 있으며, 그 해결 방안 중 하나로 이차전지와 같이 화석 연료에 대한 의존을 낮출 수 있는 친환경 에너지 저장 기술이 주목을 받고 있다. 리튬 이온 전지는 시장점유율이 가장 높아 주로 연구, 개발 및 상용화가 진행되고 있는 이차전지이며, 상용화 이후 현재에 오기까지 휴대폰, 태블릿 등의 소형 전자기기 및 휴대형 IT 기기들에 사용되는 것을 주된 대상으로 개

*E-mail: wahn21@sch.ac.kr

발되어 왔다.¹⁻³⁾ 하지만, 세계 각국에서 이산화탄소 배출량을 줄이고 실질적인 온실 가스의 배출량을 0으로 만드는 탄소 중립의 실천을 위해 내연 기관을 사용하는 자동차의 판매를 중지하고 친환경 자동차의 보급을 높이는 것을 목적으로 고용량을 가지는 중대형 전지의 개발이 요구되고 있다. 현재까지 개발된 리튬 이온 전지는 에너지 밀도가 높은 데 비해 양극에 저장할 수 있는 Li^+ 의 양에 한계가 있어 음극의 이론 용량을 높여 전지의 용량을 향상시키는 것이 핵심 과제이다. 기존에 사용하던 흑연은 이론 용량이 372 mAh g^{-1} 으로 중대형 전지에는 적합하지 않은, 다소 적은 용량을 가지고 있다.⁴⁾ 이에 비해 주석(Sn), 실리콘(Si), 리튬 금속(Li-metal) 등의 음극 활물질은 약 1000 mAh g^{-1} 이상의 이론 용량을 가져 고용량의 전지를 제조할 수 있다. 이 중 실리콘은 탄소가 원자 6개당 하나의 리튬만을 저장할 수 있는 데 비해 원자 1개당 4.4개의 리튬 저장이 가능해 최대 $4,200 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 높은 이론 용량을 가진다.⁵⁾ 하지만, 충/방전 과정에서 발생하는 탄소의 부피 팽창률은 약 10%인 데 비해 실리콘의 부피 팽창률은 약 400%에 달하며, 충/방전을 반복하는 과정에서 발생하는 실리콘 입자 내 균열(cracking)로 인해 전극 표면으로부터의 박리가 발생할 가능성이 존재한다.⁶⁾ 게다가 비가역 용량이 크고 음극과 전해질 간 계면에 발생해 전자의 이동과 추가적인 전해질의 분해 반응을 억제하는 solid electrolyte interphase (SEI) layer의 형성에 Li^+ 이 지속적으로 사용된다.⁷⁾ 이 때문에 실리콘은 안정성이 기존 탄소계 음극에 비해 월등히 낮아 음극 활물질 제조에 있어 실리콘의 함량을 크게 높이는 데 어려움이 있다.

이러한 문제의 해결을 위해 nano size의 실리콘을 합금화 하는 Si-alloy나 nano size의 실리콘에 Si 산화물인 SiO_x 을 코팅하는 방식,^{8,9)} nano size의 실리콘을 흑연에 코팅 또는 합성하고 그 위에 다른 물질을 코팅하는 core-shell 구조를 형성하는 방식,¹⁰⁾ 실리콘에 carbon nanotubes (CNT)를 도전재로 첨가하는 방식 등을 사용할 수 있다.¹¹⁾ Core-shell 구조를 형성하는 방식은 고분자를 이용하면 고분자와 실리콘을 합성한 후 carbonization시켜 실리콘과 탄소 복합체를 합성할 수 있다. 고분자는 상온에서 비교적 간단하게 합성이 이루어지는 formaldehyde-resorcinol resin을 사용하였다. 이 물질에 기계적 강도가 좋은 reduced graphene oxide (rGO)를 합성하면 실리콘의 안정성을 보완할 수 있다.^{12,13)}

따라서 본 연구에서는 고용량 뿐만 아니라 향상된 안정성을 가지는 전극 물질의 제조를 위해 실리콘을 formaldehyde-resorcinol resin과 합성한 후 rGO를 코

팅시켰다. 또한 실리콘과 탄소, rGO로 이루어진 core-shell 구조를 가지는 활물질을 사용한 전지의 물리적 특성 및 전기화학적 성능 평가에 대해 조사하였다.

2. 실험

2.1 Graphene oxide (GO)의 합성

GO는 H_3PO_4 와 H_2SO_4 를 1:9의 비율로 교반하고 graphite를 첨가했다. 이는 ice bath에서 5°C 이하의 온도까지 교반하였다. 이후, KMnO_4 를 첨가해 교반하고 이 혼합물을 heating mantle에서 45°C 의 온도로 12시간동안 교반하였다. 산의 농도 조절을 위해 증류수 400 mL를 한 방울씩 첨가하고, pH 농도가 4-5가 될 때까지 증류수와 HCl, 에탄올을 이용해 위성을 진행하여 GO를 얻었다.

2.2 Si@C/rGO의 합성

2.2.1 Si@C와 Si@C/rGO의 합성

음극활물질은 Si@C/rGO와의 비교를 위해 Si@C-1, Si@C-2, Si@C-3과 Si@C/rGO 복합체를 합성하였다. 먼저, Si@C-1, Si@C-2, Si@C-3은 Si 0.5 g에 cetrimonium bromide (CTAB) 1 g을 에탄올과 증류수를 각 1:2로 혼합한 90 mL 용액에 첨가해 sonication을 진행하고, 교반을 진행하는 상태에서 Si@C-1에는 resorcinol 0.25 g과 ammonia solution, formaldehyde 0.34 mL, Si@C-2에는 resorcinol 0.5 g과 ammonia solution, formaldehyde 0.67 mL, Si@C-3에는 resorcinol 0.75 g과 ammonia solution, formaldehyde 1.02 mL를 10분의 간격을 두고 추가하였다. 이후 24시간 동안 상온(25°C)에서 교반하고, 진공 여과 장치를 이용해 필터링을 진행한 뒤 800°C 에서 carbonization을 진행하였다. Si@C/rGO는 Si 0.5 g에 CTAB 1 g을 에탄올과 증류수를 각 1:2로 혼합한 90 mL 용액에 첨가해 sonication을 진행하였다. 교반을 진행하는 상태에서 resorcinol 0.25 g과 ammonia solution, formaldehyde 0.34 mL를 10분의 간격을 두고 추가한 후 24시간 동안 상온(25°C)에서 교반하고, 이 중 0.5 g을 취해 GO 0.25 g을 첨가해 1시간 교반하였다. 진공 여과 장치를 이용해 필터링을 진행한 뒤 800°C 에서 carbonization을 진행하였다.

2.2.2 Si@C와 Si@C/rGO의 물리적 특성 및 전기화학적 평가

Si@C-1,2,3 복합체와 Si@C/rGO 복합체의 물리적 특성을 확인하기 위해 X-ray diffraction analysis (XRD)와 scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)를 사용하였다.

각 복합체 내의 탄소와 실리콘의 중량비를 알아보기 위해 thermogravimetric analysis (TGA)를 사용하였으며, 성능과 안정성을 확인하기 위해 cyclic voltammetry (CV)와 electrochemical impedance spectroscopy (EIS), galvanostatic charge-discharge (GCD)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Si@C 복합체에 rGO를 합성해 만든 물질과 Si@C 복합체, 그리고 순수한 실리콘과 GO의 XRD 패턴 측정 결과이다. 실리콘의 피크는 2θ가

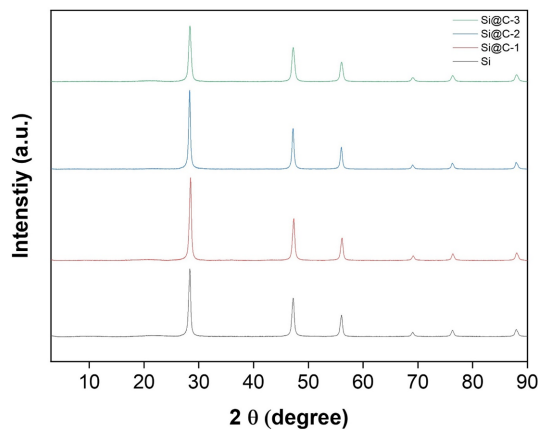


Fig. 1. XRD pattern of materials.

28.36°, 47.22°, 56.06°인 부분에서 강하게 나타났으며, 순수한 실리콘, Si@C 복합체, Si@C/rGO 복합체에서 나타나는 피크를 비교하여 보았을 때 실리콘의 피크가 모두 나타난 것을 통해 각 복합체에 실리콘이 균일하게 합성된 것을 알 수 있었다.¹⁴⁾ 한편으로 탄소의 피크는 보이지 않는 것이 복합체를 구성하는 실리콘과 탄소의 비율이 적어 특정한 탄소 비정질 구조 피크가 나타나고 있지 않음을 확인하였다.

Fig. 2는 고분자 함량에 따른 각 복합체들의 SEM 이미지와 Si@C/rGO 복합체의 SEM 형태를 나타낸다. 순수한 실리콘과 Si@C-1을 비교했을 때 Si@C-1의 표면층이 두터워진 것을 관찰할 수 있다. 이는 Si@C 복합체에서 실리콘이 탄화된 고분자와 잘 혼합되어 있는 것을 나타낸다. Si@C-1, Si@C-2, Si@C-3 샘플의 SEM 형태를 비교했을 때 고분자의 함량이 높아질수록 표면이 두껍게 쌓이는 것을 확인할 수 있었으며, Si@C와 Si@C/rGO 복합체를 비교하여 보았을 때 Si@C 복합체들과 달리 표면층에 rGO가 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 실리콘과 탄소의 균일한 혼합을 확인하기 위하여 Fig. 2(f)와 같이 EDX element mapping을 통해 Si@C/rGO 복합체의 실리콘, 탄소, 산소가 균일하게 분포되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이러한 결론을 토대로 탄소 공급원으로서의 고분자 양이 증가함에 따라 실리콘에 두터운 탄소층이 형성되어 입도의 균일도가 다소 떨어짐을 확인하였으며, Si@C/rGO 복합체는 Si@C와 rGO가 wrapping이 되는 형태로 복합체가 형성됨을 확인하였다.

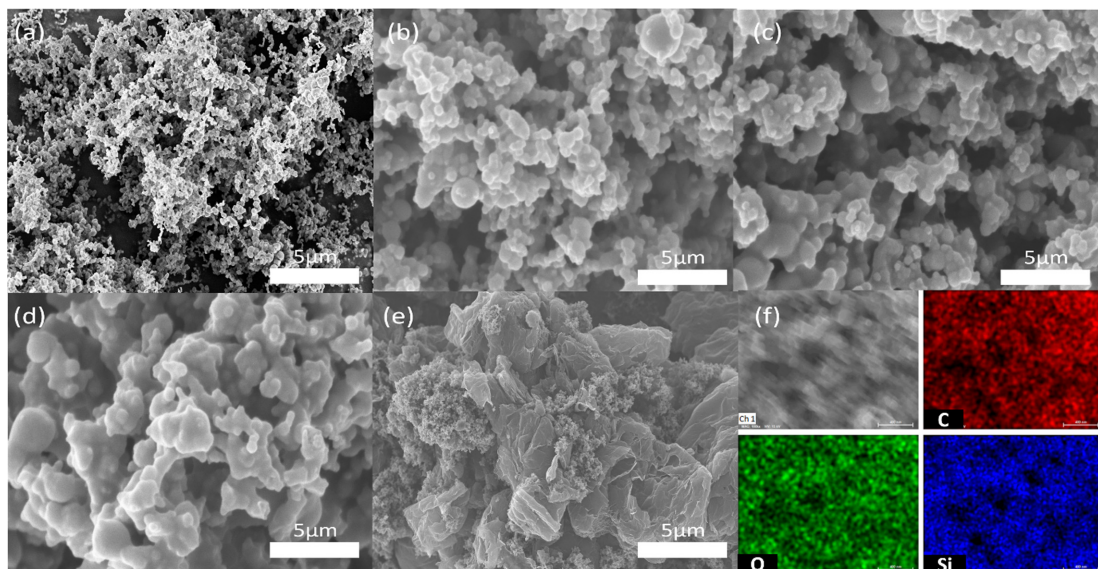


Fig. 2. SEM morphologies for (a) pristine Si (50 nm) particles, (b) Si@C-1, (c) Si@C-2, (d) Si@C-3, (e) Si@C/rGO, and (f) EDX element mapping of C, O and Si for Si@C/rGO composite.

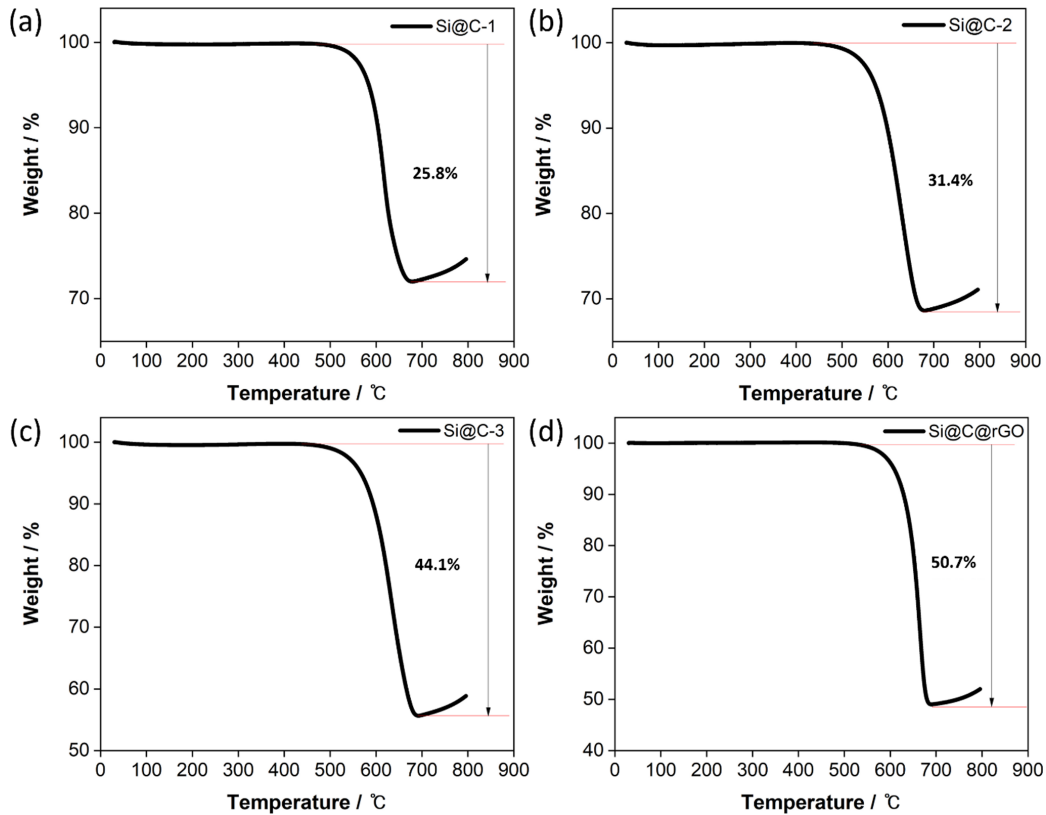


Fig. 3. Thermogravimetric analysis curves of (a) Si@C-1, (b) Si@C-2, (c) Si@C-3 and (d) Si@C/rGO.

각각의 Si@C 복합체, Si@C/rGO에 대한 실리콘의 함량을 관찰하기 위해 TGA 분석을 하였다. Fig. 3을 보면, 탄소는 400~800 °C 구간에서 열분해가 일어난다. 이로 인해 TGA 그래프의 곡선이 급격하게 감소하는 500 °C 이상의 부분에서 탄소는 분해되었지만 실리콘은 분해되지 못하고 남아 있는 것을 확인할 수 있으며, 이 질량비를 통해 각 복합체에 포함되어 있는 실리콘과 탄소의 함량을 알 수 있다. 각각의 Si@C-1, Si@C-2, Si@C-3, Si@C/rGO의 그래프에서 탄소의 함량이 25.82%, 31.38%, 44.10%, 50.7%로 증가하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 Si@C-1, Si@C-2, Si@C-3에서 탄소생성의 원료인 첨가된 고분자의 양이 점차 증가하여 탄화후에 대부분의 고분자가 탄화한 것을 확인할 수 있었다. 또한, Si@C/rGO에서는 추가적인 rGO의 존재로 인하여 탄화후에도 rGO가 탄소화 된 고분자와 함께 복합체에 존재함을 확인하였다.

Si@C 복합체의 탄소 함량에 따른 저항을 분석하기 위해 EIS를 측정하여 이를 Nyquist plot으로 나타냈다. Fig. 4에 나타난 것과 같이, Si@C-1, Si@C-2, Si@C-3 복합체 중에서 탄소의 함량이 많을수록 저

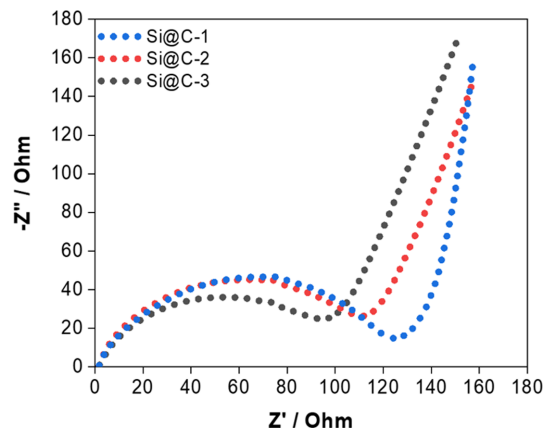


Fig. 4. Nyquist plots of Si@C-1, Si@C-2 and Si@C-3 composites.

항이 작게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 전극 계면에서 산화 환원 반응이 빠르게 일어나는 것을 확인할 수 있다.¹⁸⁻²⁰⁾ 그러나 저항 특성은 미미한 차이를 보이고 있어 실제 셀 적용에서 어떠한 결과가

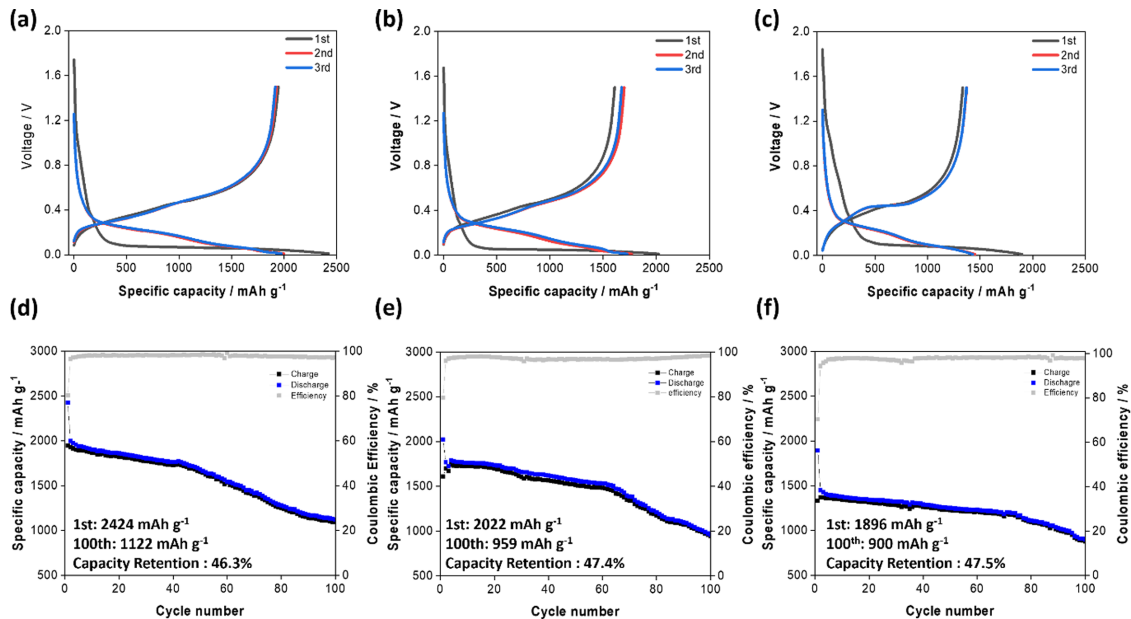


Fig. 5. Electrochemical performance of (a) Si@C-1, (b) Si@C-2 and (c) Si@C-3 anode tested in half cells system. Cycling stability of (d) Si@C-1 at 0.2 A g⁻¹, (e) Si@C-2 at 0.2 A g⁻¹ and (f) Si@C-3 at 0.2 A g⁻¹.

나오는지 확인하려 한다.

앞서 EIS 결과에서와 같이 탄소양이 증가할수록 더 낮은 소재 저항특성을 보이고 있음에도 실제 리튬이온전지 음극으로 적용하였을 때 충/방전 결과가 더 좋게 나올 수 있는지 확인하였다. Fig. 5의 충/방전 그래프를 통해 Si@C-1에서 Si@C-2, Si@C-3로 갈수록 복합체의 초기용량이 현저히 낮음을 확인하였다. 이러한 결과는 EIS 결과와는 상충된 결과로 판단되나, SEM이미지 분석에서 확인할 수 있듯이 탄소생성 원료로서 고분자의 양이 증감함에 따라 입도가 뭉쳐져서 불균일한 구조로 복합체를 형성하여 초기용량에 영향을 준다고 판단된다. 여기에서 제시할 수 있는 가설은 실리콘 입자가 뭉쳐지는 현상이 복합체 형성 과정에서 실리콘 입자 각각에 고분자가 균일하게 분포되어 있는 형태가 아닌 다수의 실리콘 입자가 먼저 뭉쳐진 상태에서 고분자가 분포되어 고분자의 양이 증가함에 따라 탄화 후에 더 두터운 층으로 존재하게 된다는 것이다. 따라서, SEM이미지에서 볼 수 있었던 균일하고 두터운 탄소층이 형성되지 않은 이유가 고분자의 양이 너무 많아 전기화학적 충/방전 과정에서 실리콘의 부피팽창과 전기전도도가 오히려 좋지 못해 생기는 결과로 이어졌다고 판단하고 있다.

Fig. 5의 결과를 토대로 탄소의 양이 작은 Si@C-1 샘플과 rGO를 복합화 하였으며 Fig. 6(a)에서와 같이 Si@C/rGO의 전기화학적 평가를 진행하였다. 앞의

Si@C 복합체의 충/방전 그래프에 비교하였을 때보다 초기용량이 줄어든 것을 확인할 수 있었으나, 사이클 특성은 약 200 사이클 후 약 59.3%로 일반적인 Si@C 샘플과 비교하여 더 높은 용량유지율을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 또한, Fig. 6(c)와 같이 0.5C의 장기사이클 특성에서도 높은 용량유지율(약 68.7%)을 보이고 있음을 확인하였다. 고율 충/방전 특성을 확인하기 위하여 0.2~3 A g⁻¹에서의 율속 특성을 측정하였으며, 3 A g⁻¹ 후에 다시 0.2 A g⁻¹의 율속으로 돌아왔을 때의 전기화학적 안정성을 테스트하였다. Fig. 6(d)의 그래프에서 확인할 수 있듯이 초기 0.2 A g⁻¹에서와 마지막 0.2 A g⁻¹에서의 용량이 유지되는 것을 확인하였으며 고율 특성과 더불어 안정적인 사이클 장수명 특성을 보이고 있음을 확인하였다.

Fig. 7에서는 0.2 mV s⁻¹의 scan rate로 0~1.5 V의 범위에서 순환 전위를 흘려주어 Si@C/rGO에서의 산화 및 환원 반응이 일어나는 것을 확인하였다. 충전 과정인 0.2 V에서의 피크는 Li⁺의 삽입이 일어나며 환원이 일어나 무정형 실리콘에서 Li₁₅Si₄를 이루는 것을 나타낸다.^{13,15,16} 이후 0.35 V의 피크에서는 산화가 일어나며 Li₁₅Si₄에서 무정형 합금 Li_xSi로 돌아가는 것을 확인할 수 있으며, 0.5 V 피크에서 무정형 합금 Li_xSi에서 무정형 실리콘으로 돌아가는 것을 확인하였으며, 이는 전형적인 실리콘/탄소 복합체의 CV 곡선 결과와 일치함을 확인하였다.¹⁷

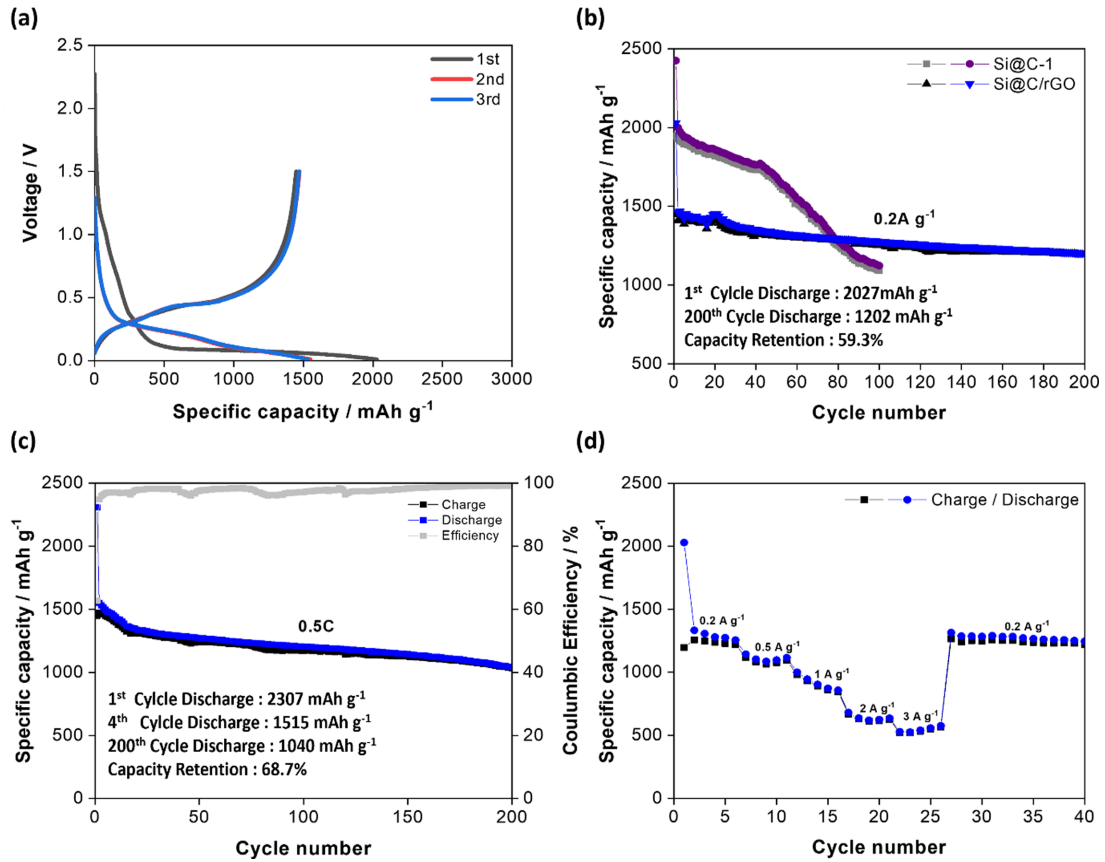


Fig. 6. Electrochemical performance of Si@C/rGO anode tested in half cells system. (a) Typical voltage curves for the initial cycle at 0.2 A g⁻¹. (b) Cycling stability of Si@C-1 and Si@C/rGO at 0.2 A g⁻¹ with three initial cycles at 0.1 A g⁻¹. (c) Cycling stability of Si@C/rGO at 0.5 A g⁻¹ with three initial cycles at 0.1 A g⁻¹ and (d) rate performance.

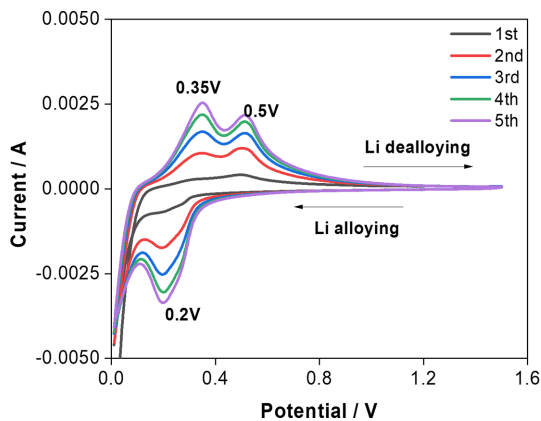


Fig. 7. Cyclic voltammetry curves of Si@C/rGO composite anode material at 0.2 mV s⁻¹ within a potential window 0–1.5 V; A reduction peak was observed near 0.2 V, and two oxidation peaks were observed at about 0.35 V and 0.5 V.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬 이온 전지의 음극 활물질로서 실리콘과 formaldehyde-resorciol resin을 합성하고 rGO를 첨가해 높은 용량과 향상된 안정성을 가지는 음극 활물질을 제조하였다.

XRD와 SEM, EDX 측정을 통해 제조한 복합체들의 표면 형태와 각 물질의 균일한 분포도 확인했고, TGA를 이용해 Si@C에 비한 Si@C/rGO 복합체에서의 탄소의 조성 증가를 확인할 수 있었다. 전기화학적 평가를 통하여 탄소의 함량이 단순하게 증가하였다고 하여 실리콘/탄소 복합체의 전기화학적 특성이 좋아졌다고 할 수는 없다는 것을 확인하였으며, 균일한 Si@C 복합체 합성이 전지소재로서 실리콘의 활용이 가능함을 확인하였다. 또한, 충/방전 실험을 통해 Si@C 복합체와 비교하여 Si@C/rGO 복합체의 향상된 사이클 안정성과 용량 유지율, 기존 흑연 음극에

비해 높아진 용량을 통해 우수한 특성을 지님을 입증하였으며 안정적인 음극으로 리튬이온전지에 적용이 가능함을 확인하였다.

감사의글

This result was supported by “Regional Innovation Strategy (RIS)” through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (MOE) (2021RIS-004), and also supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning (NRF-2020R1C1C1010493).

인용문헌

1. M. A. Rahman, G. Song, A. I. Bhatt, Y. C. Wong, and C. Wen, Nanostructured silicon anodes for high-performance lithium-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.*, **26**(5), 647–678 (2016).
2. H. Kim, H. Kim, Z. Ding, M. H. Lee, K. Lim, G. Yoon, and K. Kang, Recent progress in electrode materials for sodium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, **6**(19), 1600943 (2016).
3. D. Lin, Y. Lin, and Y. Cui, Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries, *Nature Nanotech.*, **12**(3), 194–206 (2017).
4. N. Kim, C. Oh, J. Kim, J.-S. Kim, E. D. Jeong, J.-S. Bae, T. E. Hong, and J. K. Lee, High-performance Li-ion battery anodes based on silicon-graphene self-assemblies, *J. Electrochem. Soc.*, **164**(1), A6075 (2016).
5. Z. Liu, P. Guo, B. Liu, W. Xie, and D. He, Carbon-coated Si nanoparticles/reduced graphene oxide multilayer anchored to nanostructured current collector as lithium-ion battery anode, *Appl. Surf. Sci.*, **396**, 41–47 (2017).
6. T. M. Higgins, S.-H. Park, P. J. King, C. Zhang, N. McEvoy, N. C. Berner, D. Daly, A. Shmeliov, U. Khan, G. Duesberg, V. Nicolosi, and J. N. Coleman, A commercial conducting polymer as both binder and conductive additive for silicon nanoparticle-based lithium-ion battery negative electrodes, *ACS Nano*, **10**(3), 3702–3713 (2016).
7. L. Wei, Z. Hou, and H. Wei, Porous sandwiched graphene/silicon anodes for lithium storage, *Electrochim. Acta*, **229**, 445–451 (2017).
8. T. Chen, J. Wu, Q. Zhang, and X. Su, Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **363**, 126–144 (2017).
9. H. Kim, T. H. Kim, and J. H. Ryu, Improvement of cycle performance of graphite-silicon monoxide mixture negative electrode in lithium-ion batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **22**(4), 155–163 (2019).
10. N.-S. Choi, S.-Y. Ha, Y. Lee, J. Y. Jang, M.-H. Jeong, W. C. Shin, and M. Ue, Recent progress on polymeric binders for silicon anodes in lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **6**(2), 35–49 (2015).
11. H. S. Jeon and J. H. Ryu, Improved cycle performance of high-capacity SiO_x negative electrodes with carbon nanotube conducting agents for lithium-ion batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **26**(3), 35–41 (2023).
12. G. Zhao, X. Li, M. Huang, Z. Zhen, Y. Zhong, Q. Chen, X. Zhao, Y. He, R. Hu, T. Yang, R. Zhang, C. Li, J. Kong, J. B. Xu, R. S. Ruoff, and H. Zhu, The physics and chemistry of graphene-on-surfaces, *Chem. Soc. Rev.*, **46**(15), 4417–4449 (2017).
13. T. K. Pham, J. H. Shin, N. C. Karima, Y. S. Jun, S.-K. Jeong, N. C. Cho, Y.-W. Lee, Y. H. Cho, S. N. Lim, and W. Ahn, Application of recycled Si from industrial waste towards Si/rGO composite material for long lifetime lithium-ion battery, *J. Power Sources*, **506**, 230244 (2021).
14. D. Ji, Y. Wan, Z. Y. C. Li, G. Xiong, L. Li, M. Han, R. Guo, and H. Luo, Nitrogen-doped graphene enwrapped silicon nanoparticles with nitrogen-doped carbon shell: a novel nanocomposite for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **192**, 22–29 (2016).
15. R. Hu, W. Sun, Y. Chen, M. Zeng, and M. Zhu, Silicon/graphene based nanocomposite anode: large-scale production and stable high capacity for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2**(24), 9118–9125 (2014).
16. M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix, and Y. Cui, 25th anniversary article: understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*, **25**(36), 4966–4985 (2013).
17. B. Li, F. Yao, J. J. Bae, J. Chang, M. R. Zamfir, D. T. Pham, H. Yue, and Y. H. Lee, Hollow carbon nanospheres/silicon/alumina core-shell film as an anode for lithium-ion batteries, *Sci. Rep.*, **5**(1), 7659 (2015).
18. M. Tokur, H. Algul, S. Ozcan, T. Cetinkaya, M. Uysal, and H. Akbulut, Closing to scaling-up high reversible Si/rGO nanocomposite anodes for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, **216**, 312–319 (2016).
19. W. Sun, L. Wan, X. Li, X. Zhao, and X. Yan, Bean pod-like Si@dopamine-derived amorphous carbon@N-doped graphene nanosheet scrolls for high performance lithium storage, *J. Mater. Chem. A*, **4**(28), 10948–10955 (2016).
20. L. Fei, B. P. Williams, S. H. Yoo, J. Kim, G. Shoorideh, and Y. L. Joo, Graphene folding in Si rich carbon nanofibers for highly stable, high capacity Li-ion battery anodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**(8), 5243–5250 (2016).