

CHẾ TẠO COMPOSITE Si/GRAPHENE/SUPER-P ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU ANOT CHO PIN SẠC LI-ION PHÓNG-SẠC NHANH

Đến tòa soạn 15-05-2024

Phạm Thị Năm¹, Nguyễn Ngọc Đặng^{2,3}, Nguyễn Hoàng Anh^{2,3}, Nguyễn Thị Thơm¹,
Trần Nguyễn Hà Trang^{2,3}, Nguyễn Thị Thu Trang¹, Nguyễn Thu Phương¹,
Huỳnh Lê Thanh Nguyên^{2,3}, Lê Việt Hải^{2,3}, Nguyễn Thái Hoàng^{2,3}, Trần Đại Lâm¹,
Đinh Thị Mai Thanh^{1,4*}

¹Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

³Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố Hồ Chí Minh

⁴Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: dtmthanh@usth.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS OF Si/GRAPHENE/SUPER-P COMPOSITE APPLIED TO ANODE MATERIALS FOR FAST CHARGE-DISCHARGE FOR LI-ION BATTERIES

Lithium-ion batteries (LIBs), characterized by high capacity, extended lifespan, and environmental friendliness, have emerged as a leading choice in energy storage technology. However, silicon (Si) as an anode material presents significant challenges due to excessive volumetric expansion during charge and discharge cycles, leading to structural damage and performance degradation. In this study, we investigated and successfully synthesized a Si/Super P: graphene composite material using a ball milling technique to examine the impact of carbon content ratios on the stability and specific capacity of the material. Experimental results indicated that the Si/30% Super P: 50% graphene composite demonstrated the highest electrochemical performance (initial specific capacity of 1500 mAh.g⁻¹), maintaining stable specific capacity (Coulombic efficiency > 90%) after 100 cycles and capable of fast charge-discharge at high current rates (10C). The study underscores the importance of integrating conductive Super P carbon with graphene, which forms a conductive network enhancing Li⁺ transport and reducing internal resistance during charging and discharging. The Si/C (graphene and Super P carbon) composite material, with the combination of Super P carbon and graphene, not only provides an effective solution to mitigate Si volumetric expansion but also extends the application potential of Si in commercial anode materials for LIBs, promising a breakthrough in modern battery technology.

Keywords: anode materials, composite Si/C, carbon super P, graphene

1 MỞ ĐẦU

Ắc-quy lithium-ion (Lithium-ion batteries - LIBs) là một loại pin sạc được sử dụng

rộng rãi trong các thiết bị điện tử như điện thoại di động, máy tính xách tay, và các phương tiện điện [1-3]. Được phát triển

và thương mại hóa vào đầu những năm 1990, ắc-quy lithium-ion nổi bật nhờ dung lượng năng lượng cao, hiệu suất tốt và tuổi thọ dài so với các loại pin khác.

Vật liệu anode thông thường bao gồm than chì, các hợp chất chứa silic, hoặc các hợp chất kim loại khác [4-5]. Ban đầu, kim loại Li được sử dụng làm anode cho pin do dung lượng riêng cao, nhưng gặp hạn chế lớn do sự phát triển của các “gai” lithium (lithium dendrite)[6]. Graphite được ứng dụng rộng rãi hơn nhờ khả năng duy trì điện áp không đổi trong quá trình phóng điện. Các vật liệu điện cực khác như oxit kim loại (cobalt oxide, copper oxide, v.v.) [7-9], các hợp kim với Li [10-13], và vật liệu silic cũng đang được nghiên cứu và phát triển. Silicon đã thu hút được sự chú ý đáng kể như một vật liệu làm cực dương thay thế do dung lượng lý thuyết đặc biệt cao (~4200 mAh/g), tuổi thọ dài và pin thương mại có khả năng chi phí thấp so với than chì [14].

Trong vài thập kỷ qua, nhiều loại vật liệu tổng hợp silicon đã được nghiên cứu, bao gồm các vật liệu tổng hợp silicon/carbon (Si/C) như ống nano Si/graphene và Si/carbon [15-17]. Những vật liệu tổng hợp này đã được chứng minh là có hiệu quả trong việc cung cấp mạng lưới bảo vệ, dẫn điện và hiệu quả hơn cho silicon. Lớp phủ carbon giúp cải thiện độ dẫn điện và hạn chế sự thay đổi thể tích của silicon khi phóng sạc [18-19]. Hơn nữa, lớp phủ carbon cung cấp một bề mặt ổn định cho sự hình thành xen kẽ chất điện phân rắn (SEI), do đó ổn định lớp SEI và ức chế sự phát triển SEI liên tục. Dù vậy cộng sự tổng hợp vật liệu composite Si/graphene với dung lượng lý thuyết 1750 mAh/g ở tốc độ dòng 100 mA/g. Vật liệu composite này duy trì dung lượng riêng 1374 mAh/g sau 120 chu kỳ phóng sạc [20].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thành công trong việc tổng hợp vật liệu

composite Si/C bằng cách kết hợp carbon super P và graphene thông qua phương pháp nghiền bi đơn giản. Việc thêm graphene vào vật liệu composite giúp tăng cường độ dẫn điện, từ đó kết nối các mạng Si/super P và cải thiện tính dẫn điện tổng thể. Carbon super P đóng vai trò như một lớp phủ bảo vệ, giảm thiểu ảnh hưởng của sự giãn nở thể tích đối với các hạt nano Si.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Hóa chất

Hạt nano silicon (Si) từ Sigma Aldrich, carbon Super P (super P) (mẫu EQ-Lib-SuperP, được sản xuất bởi MTI, Hoa Kỳ), và graphene (kích thước 0,5 đến 5 μm), cùng với carboxymethyl cellulose (CMC), tất cả được cung cấp bởi tập đoàn MTI. Đối với các hóa chất hỗ trợ, màng ngăn thủy tinh Whatman và lithium hexafluorophosphate (LiPF_6 , độ tinh khiết $\geq 99,99\%$), ethylene carbonate (EC, độ tinh khiết $\geq 99\%$) và diethyl carbonate (DEC, khan, độ tinh khiết $\geq 99\%$) đều được mua từ Sigma-Aldrich. Ngoài ra, acetone với độ tinh khiết 99,5% cũng được sử dụng trong quá trình nghiên cứu, được cung cấp bởi Sigma Aldrich.

2.2 Các bước tiến hành

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp các vật liệu composite C1, C2, và C3 sử dụng kỹ thuật nghiền bi đa hướng. Ban đầu, hạt nano silicon (Si) với tỷ lệ khối lượng là 20% và kích thước khoảng 100 nm được kết hợp với carbon super P và graphene, chiếm 80% tỷ lệ khối lượng, dựa theo các tỷ lệ cụ thể được trình bày trong Bảng 1. Quá trình nghiền được thực hiện với tỷ lệ khối lượng giữa viên bi và vật liệu là 20:1, tại tốc độ quay 500 vòng/phút. Toàn bộ quy trình nghiền kéo dài trong 30 giờ, từ đó tạo ra hỗn hợp của các mẫu vật liệu composite C1, C2, và C3. Kỹ thuật này đảm bảo sự phân tán đều các hạt nano Si, Carbon Super P, và

Graphene, hứa hẹn tối ưu hóa tính chất vật lý và hóa học của vật liệu composite cuối cùng.

Bảng 1. Tỷ lệ khối lượng của các hạt nano Si:super P:graphene.

Tên mẫu	Si	Graphene	Super P
C1	20%	10%	70%
C2	20%	20%	60%
C3	20%	30%	50%

Trong phần nghiên cứu về chế tạo vật liệu điện cực âm, chất kết dính carboxymethyl cellulose (CMC) với nồng độ 10 mg/mL đã được hòa tan trong dung môi nước cất. Tiếp theo, một hỗn hợp bao gồm silicon/carbon (Si/C), carbon Super P, và CMC được phối trộn theo tỷ lệ khối lượng 80:10:10 để tạo ra một hỗn hợp sệt đồng nhất. Hỗn hợp này sau đó được áp dụng lên bề mặt màng đồng với độ dày 10 μm bằng doctor blade, và quá trình sấy được thực hiện ở nhiệt độ 80 $^{\circ}\text{C}$ trong 30 phút, tiếp theo là sấy trong môi trường chân không trong 5 giờ.

Các tấm điện cực sau đó được cắt thành hình tròn với đường kính 10 mm. Pin lithium-ion dạng cúc áo coin-cell (Hình 1) được lắp ráp, với kích thước đường kính 20 mm và chiều cao 3,2 mm. Tấm lithium kim loại, được sử dụng làm điện cực đối, có đường kính 12 mm và được ngăn cách với điện cực âm bởi màng ngăn thủy tinh Whatman, và dung dịch điện ly thương mại LiPF_6 1 M trong hỗn hợp dung môi ethylene carbonate:dimethyl carbonate:diethyl carbonate (EC:DMC:DEC) theo tỷ lệ 1:1:1. Quá trình lắp ráp pin được thực hiện trong tủ thao tác glovebox dưới môi trường khí argon để loại trừ ảnh hưởng của khí oxy và hơi nước. Pin sau đó được ổn định trong 24 giờ trước khi tiến hành các phép đo điện hóa. Quy trình này nhằm đảm bảo tính chính xác và độ tin cậy của kết quả

nghiên cứu về hiệu suất điện hóa của vật liệu điện cực âm.



Hình 1. Mô hình lắp pin Coin-cell

2.3 Các phương pháp phân tích cấu trúc, hình thái và tính chất điện hóa của vật liệu

Đặc tính bề mặt của vật liệu: Cấu trúc tinh thể của các mẫu C1, C2 và C3 được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) với máy D8-ADVANCED (Bruker). Bên cạnh đó, phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) mô hình SU 8010 (Hitachi, Nhật Bản) được sử dụng để quan sát bề mặt, hình dạng của các mẫu.

Tính chất điện hóa: phép đo tổng trở điện hóa (EIS) thực hiện ở vùng tần số từ 105 Hz đến 0,1 Hz với biên độ kích thích là 10 mV. Phương pháp đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện trong vùng thế từ 0,01-2,5 V (vs. Li/Li^+) tại tốc độ quét 0,1 mV/s. Cuối cùng là phép đo phóng sục dòng cố định (GCD) nhằm đánh giá hiệu suất điện hóa của vật liệu.

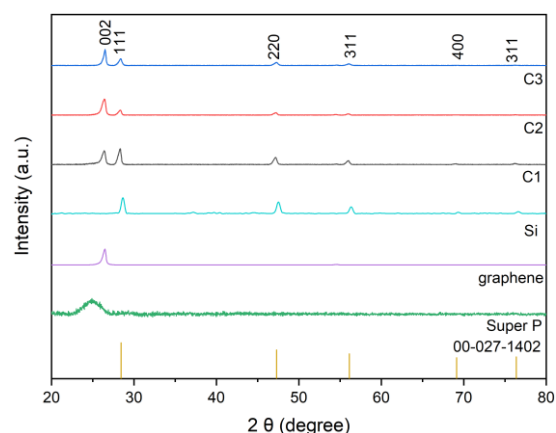
3 KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Trong nghiên cứu này, việc phân tích cấu trúc tinh thể của vật liệu composite Si/C đã được thực hiện thông qua kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) (Hình 2). Dữ liệu phổ XRD của nano silicon (Si), carbon super P, graphene, và vật liệu composite Si/C được trình bày trong hình 1, từ đó tiết lộ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các góc quét là 28,4 $^{\circ}$, 47,3 $^{\circ}$, 56,1 $^{\circ}$, và 69,1 $^{\circ}$. Các góc này tương ứng với mặt mạng tinh thể (111), (220), (311), và (400), điều này phù hợp với cấu trúc tinh thể của hạt nano Si và mẫu Si tham chiếu, có mã ICSD-00-027-1402. Phát hiện này chứng minh rằng

không có sự thay đổi về thành phần pha của vật liệu composite trong quá trình tổng hợp bằng phương pháp nghiền bi. Hơn nữa, sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ sắc nét, độ tinh thể hóa cao và đường nền phẳng trong phổ XRD chứng tỏ độ tinh khiết và không có sự hiện diện của pha tạp trong vật liệu. Đặc biệt, tại góc quét khoảng 27° , sự xuất hiện của đỉnh nhiễu xạ ứng với mặt mạng tinh thể (002) của graphene. Trong khi đó, carbon Super P trong trạng thái vô định hình không thể hiện đỉnh nhiễu xạ cụ thể nào. Tổng hợp lại, các kết quả nhiễu xạ tia X khẳng định rằng cấu trúc tinh thể của vật liệu composite được bảo toàn sau quá trình tổng hợp, điều này cung cấp thông tin quan trọng về tính chất vật liệu và cơ sở cho việc ứng dụng trong các ứng dụng lưu trữ năng lượng.

Qua quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) được thể hiện trong Hình 3, hình thái và sự phân bố của vật liệu tổng hợp Si/super P: graphene đã được nghiên cứu chi tiết. Phân tích SEM cho thấy các hạt nano silicon (Si) có kích thước trung bình nằm trong khoảng từ 50 đến 200 nm. Các mẫu vật liệu composite thể hiện hình dạng và hình thái hạt không đồng đều, một hiện tượng phổ biến do ảnh hưởng của quá trình nghiền. Trong khi đó, carbon super P xuất hiện ở kích thước vi mô. Đặc biệt, quan sát từ SEM cho thấy sự phân tán khá đồng đều của hạt nano Si trong mạng carbon vô định hình, như thể hiện ở mẫu C1 và C3. Sự phân tán này tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình vận chuyển điện tích trong vật liệu, cải thiện tính chất điện hóa. Ngoài ra, ở mẫu C2, SEM mô tả sự kết tụ của hạt Si trong môi trường carbon, một hiện tượng chỉ ra sự khác biệt trong cấu trúc vật liệu giữa các mẫu. Những phát hiện này không chỉ cung cấp thông tin quan trọng về hình thái vật liệu mà còn đóng góp vào việc hiểu biết sâu hơn về cơ chế ảnh hưởng đến

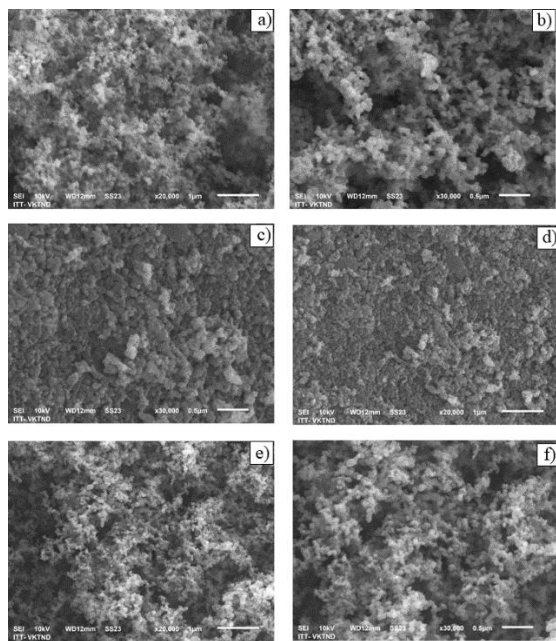
hiệu suất điện hóa của vật liệu tổng hợp Si/super P: graphene.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu Super P, Graphene, Si/SuperP:Graphene (C1-C3).

Phổ tổng trở điện hóa được thực hiện ở vùng tần số từ 105 Hz đến 0,1 Hz với biên độ kích thích là 10 mV được trình bày ở Hình 4a với ba vật liệu composite Si/super P: graphene. Ở vùng tần số cao, cung tròn đặc trưng cho điện trở của quá trình chuyển điện tích và sự hình thành lớp solid electrolyte interphase (SEI) tại giao diện của vật liệu điện cực âm và dung dịch điện ly. Ở vùng tần số thấp, đường thẳng với góc 45° đặc trưng cho sự khuếch tán ion Li^+ trong vật liệu cực âm. Kết quả phổ tổng trở cho thấy, tại vùng tần số cao, cung tròn chuyển điện tích của vật liệu composite Si/C tăng dần khi hàm lượng carbon dẫn super P càng cao. Điều này được giải thích là do sự hình thành lớp SEI ổn định trong quá trình phóng sạc và sự tiếp xúc dày đặc giữa carbon với các hạt Si, cản trở quá trình vận chuyển điện tích, dẫn đến điện trở của vật liệu composite tăng lên. Ngoài ra, trở kháng giảm đáng kể từ vật liệu C1 đến C3 khi hàm lượng graphene vật liệu tăng lên, sự cải thiện độ dẫn là do carbon super P là cầu nối giúp sự liên kết của các mảng vật liệu Si/super P tốt hơn, tạo điều kiện thuận lợi cho sự di chuyển của các ion. Tóm lại, kết quả EIS cho thấy việc bổ sung carbon dẫn Super P, đã cải thiện hiệu

suất điện hóa của cực âm Si/C bằng cách tăng cường khả năng vận chuyển ion Li^+ và giảm điện trở liên quan đến quá trình chuyển điện tích.



Hình 3. Ảnh SEM của các vật liệu C1 (a-b), C2(c-d) và C3 (e-f).

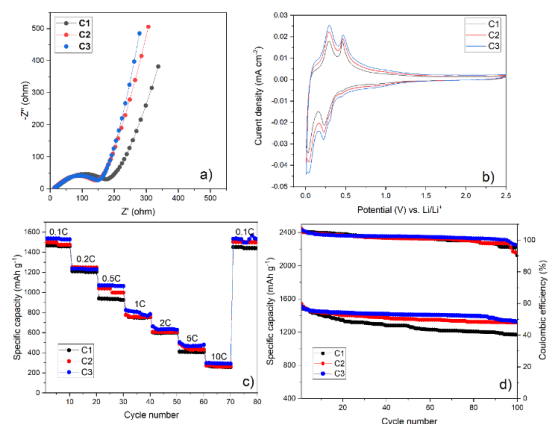
Để khảo sát vùng thế hoạt động và các phản ứng oxy hóa-khử xảy ra trong quá trình áp điện, phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltammetry) được thực hiện với tốc độ quét là 0,1 mV/s trong vùng thế 0,01-2,5 V (so với Li/Li^+) (Hình 4b). Đồ thị CV của các vật liệu composite xuất hiện các đỉnh oxy hóa khử của vật liệu Si/C trong vùng thế từ 0,01-0,5 V. Tại vùng thế 0,3-0,50 V (so với Li/Li^+) xuất hiện mũi tín hiệu dốc và rộng ứng với sự xuất hiện của lớp solid electrolyte interphase (SEI), quá trình này diễn ra không thuận nghịch, đặc trưng cho quá trình tiêu thụ ion Li^+ và không thể phục hồi. Hai mũi tín hiệu ở thế khoảng 0,01-0,15 V tại vùng cathode đặc trưng cho sự kết hợp giữa Li và Si tạo thành hợp chất Li_xSi . Ngoài ra, các đỉnh tại vùng thế khoảng 0,30 V ở vùng anode tương ứng với sự phân hủy của pha Li_xS . Tại vùng thế từ 1,0 đến 2,5 V không xuất hiện tín hiệu điện hóa nào, điều này chứng tỏ tại

khoảng thế từ 1,0 đến 2,5 V không có các phản ứng điện hóa xảy ra, đây là vùng thế hoạt động an toàn của vật liệu.

Để khảo sát khả năng điện hóa của vật liệu composite Si/C, phương pháp đo phóng sạc ở các tốc độ dòng khác nhau đã được áp dụng với các tốc độ từ 0,1C đến 10C trong vùng thế 0,01-3,0 V (Hình 4c), tương ứng với vùng thế bền của vật liệu đã được khảo sát ở phương pháp CV. Kết quả thu được từ phương pháp phóng sạc ở các tốc độ dòng khác nhau cho thấy mẫu C3 thể hiện dung lượng riêng trung bình cao nhất tại mật độ dòng 0,1C, đạt 1535 mAh.g^{-1} , cao hơn so với mẫu C2 (1490 mAh.g^{-1}) và mẫu C1 (1460 mAh.g^{-1}). Đáng chú ý, khi tăng mật độ dòng, dung lượng riêng của vật liệu giảm dần. Tuy nhiên, tại mật độ dòng cao nhất 10C, cả ba mẫu vật liệu vẫn duy trì được hiệu suất điện hóa tốt với dung lượng riêng trung bình gần 300 mAh/g . Khi giảm mật độ dòng trở về 0,1C, dung lượng của vật liệu Si/Super P:Gr nhanh chóng phục hồi về mức ban đầu, minh chứng cho khả năng chịu đựng điều kiện phóng sạc dòng cao của vật liệu này. Kết quả này chứng minh tiềm năng ứng dụng thực tế của vật liệu Si/super P:graphene trong pin lithium-ion, đặc biệt nhấn mạnh vai trò quan trọng của carbon, cụ thể là graphene, trong việc cải thiện hiệu suất và độ ổn định của vật liệu điện cực composite Si/C.

Sự ổn định của vật liệu composite Si/C trong quá trình phóng sạc đã được đánh giá qua 100 chu kỳ ở mật độ dòng 0,1C, với kết quả được trình bày trong Hình 4d. Qua đánh giá, mẫu C3 thể hiện dung lượng riêng trung bình vượt trội, đạt 1547 mAh.g^{-1} , cao hơn so với mẫu C2 và C1, lần lượt là 1479 mAh.g^{-1} và 1352 mAh.g^{-1} . Đồng thời, hiệu suất coulombic (CE) của các mẫu vật liệu được bảo toàn ổn định trên 90%, điều này chỉ ra rằng không có sự suy giảm dung lượng đáng kể sau 100 chu kỳ phóng sạc. Kết quả này khẳng

định vật liệu composite Si/C sở hữu hiệu suất điện hóa xuất sắc, thể hiện qua dung lượng riêng cao và độ ổn định trong suốt quá trình phóng sạc, cũng như khả năng cải thiện tốc độ vận chuyển ion Li^+ . Điều này cung cấp bằng chứng vững chắc về tiềm năng áp dụng vật liệu này trong các ứng dụng lưu trữ năng lượng, nơi yêu cầu sự ổn định và hiệu suất cao.



Hình 4. (a) Phổ tổng trở điện hóa của vật liệu Si/SuperP:Gr; (b) Đường cong quét thế vòng tuần hoàn ở tốc độ quét $0,1\text{mV/s}$ được khảo sát trong vùng thế từ $0,01\text{--}3,0\text{V}$ (so với Li/Li^+), (c) Đồ thị biểu diễn dung lượng riêng theo chu kỳ của vật liệu Si/super P: graphene tại các tốc độ dòng khác nhau, (d) Đồ thị biểu diễn dung lượng riêng theo chu kỳ tại tốc độ dòng $0,1\text{C}$ trong 100 chu kỳ.

4 KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thành công trong việc tổng hợp vật liệu composite Si/C thông qua việc kết hợp carbon Super P và graphene sử dụng phương pháp nghiền bi đơn giản. Sự góp mặt của graphene trong vật liệu composite giúp tăng cường độ dẫn điện, qua đó kết nối các mạng Si/super P và cải thiện tính dẫn điện tổng thể. Carbon super P đóng vai trò như một lớp phủ bảo vệ, giảm thiểu ảnh hưởng của sự giãn nở thể tích đối với hạt nano Si. Do đó, vật liệu composite Si/superP: graphene thể hiện tính chất điện hóa được cải thiện đáng kể, bao gồm cả việc tăng dung lượng riêng và cải thiện độ ổn định qua các chu kỳ. Kết quả thực nghiệm cho thấy vật liệu C3 với

30% graphene và 50% super P cho dung lượng riêng ở chu kỳ đầu đạt 1535mAh.g^{-1} và khả năng duy trì dung lượng riêng tốt sau 100 chu kỳ. Ngoài ra, kết quả phóng sạc ở các tốc độ khác nhau cũng cho thấy rằng vật liệu C3 có khả năng thực hiện phóng sạc ở tốc độ nhanh (10C). Nghiên cứu này nhấn mạnh tiềm năng đầy hứa hẹn của vật liệu tổng hợp Si/ super P: graphene làm vật liệu cực âm cho LIBs và cung cấp cái nhìn sâu sắc về vai trò hiệu quả của graphene trong việc cải thiện hiệu suất của vật liệu cực âm dựa trên Si.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ thông qua nhiệm vụ mã số NĐT/CN/21/23

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, G. Pasaoglu (2018). The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy: Reviews*, **89**, 292-308.
- [2] M. Ashuri, Q. He, Y. Liu, L.L. Shaw, (2020). Investigation towards scalable processing of silicon/graphite nanocomposite anodes with good cycle stability and specific capacity. *Nano Materials Science*, **2**, 297-308.
- [3] A. Brecher, 9 - Transit Bus Applications of Lithium-Ion Batteries: Progress and Prospects, in: G. Pistoia (Ed.), *Lithium-Ion Batteries*. Elsevier, Amsterdam, 2014, 177-203.
- [4] M. Armand, J.-M. (2008). Tarascon, Building better batteries. *Nature.*, **451**, 652-657.
- [5] H. Ma, X. Yang, X. Li, C. Yang, (2018). Nanoporous Carbon with Hierarchically Fiber-Like Nanostructure for Lithium Ion Batteries Application. *Energy Technology*, **6**, 2344-2349.
- [6] J. Wang, Y. Cui, D. Wang, (2019). Design of Hollow Nanostructures for Energy Storage, Conversion and Production. *Advanced Materials*, **31**, 1801993.

- [7] P.U. Nzereogu, A.D. Omah, F.I. Ezema, E.I. Iwuoha, A.C. Nwanya, (2022). Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Applied Surface Science Advances*, **9**, 100233.
- [8] Kilogram-Scale Fabrication of Si/C Bean-Structured Materials as Stable Anodes for Li-Ion Storage - Liu - 2019 - *Energy Technology - Wiley Online Library*, (n.d.).
- [9] L. Shen, D. Wang, K. Ali, M. Li, Z. Shi, (2021). Electrochemical Preparation of Nano-Sized Silicon as a Lithium-Ion Battery Anode Material. *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 120509.
- [10] K. Feng, M. Li, W. Liu, A.G. Kashkooli, X. Xiao, M. Cai, Z. Chen, (2018). Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications. *Small*, **14**, 1702737.
- [11] S.-K. Jung, I. Hwang, D. Chang, K.-Y. Park, S.J. Kim, W.M. Seong, D. Eum, J. Park, B. Kim, J. Kim, J.H. Heo, K. Kang, (2020). Nanoscale Phenomena in Lithium-Ion Batteries. *Chem. Rev.*, **120**, 6684-6737.
- [12] W. Alkarmo, A. Aqil, F. Ouhib, J.-M. Thomassin, D. Mazouzi, D. Guyomard, C. Detrembleur, C. Jérôme, (2017). Nanostructured 3D porous hybrid network of N-doped carbon, graphene and Si nanoparticles as an anode material for Li-ion batteries. *New J. Chem.*, **41**, 10555-10560.
- [13] I.H. Son, J.H. Park, S. Park, K. Park, S. Han, J. Shin, S.-G. Doo, Y. Hwang, H. Chang, J.W. Choi, (2017). Graphene balls for lithium rechargeable batteries with fast charging and high volumetric energy densities. *Nat. Commun.*, **8**, 1561.
- [14] Q. Huang, M.J. Loveridge, R. Genieser, M.J. Lain, R. Bhagat, (2018). Electrochemical Evaluation and Phase-related Impedance Studies on Silicon-Few Layer Graphene (FLG) Composite Electrode Systems. *Sci. Rep.*, **8**, 1386.
- [15] F. Li, H. Yue, Z. Yang, X. Li, Y. Qin, D. He, (2014). Flexible free-standing graphene foam supported silicon films as high capacity anodes for lithium ion batteries. *Materials Letters*, **128**, 132-135.
- [16] X. Ding, X. Liu, Y. Huang, X. Zhang, Q. Zhao, X. Xiang, G. Li, P. He, Z. Wen, J. Li, Y. Huang, (2016). Enhanced electrochemical performance promoted by monolayer graphene and void space in silicon composite anode materials. *Nano Energy*, **27**, 647-657.
- [17] J. Lu, D. Wang, J. Liu, G. Qian, Y. Chen, Z. Wang, (2020). Hollow double-layer carbon nanocage confined Si nanoparticles for high-performance lithium-ion batteries. *Nanoscale Advances*, **2**, 3222-3230.
- [18] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen, D. Bresser, (2020). The success story of graphite as a lithium-ion anode material - fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy & Fuels*, **4**, 5387-5416.
- [19] X. Zhang, D. Wang, X. Qiu, Y. Ma, D. Kong, K. Müllen, X. Li, L. Zhi, (2020). Stable high-capacity and high-rate silicon-based lithium battery anodes upon two-dimensional covalent encapsulation. *Nat. Commun.*, **11**, 3826.
- [20] Du, Y., Zhu, G., Wang, K., Wang, Y., Wang, C., & Xia, Y., (2013). Si/graphene composite prepared by magnesium thermal reduction of SiO₂ as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochemistry communications*, **36**, 107-110.