

계면안정화를 통한 Si-SiO₂-흑연 복합재 음극의 전기화학적 특성 개선

민정혜^{†,a} · 배영산^{††,a} · 김성수[†] · 송승완^{†,††,*}

[†]충남대학교 녹색에너지기술전문대학원

^{††}충남대학교 정밀응용화학과

(2012년 6월 27일 접수 : 2012년 8월 30일 채택)

Improved Cycling Ability of Si-SiO₂-graphite Composite Battery Anode by Interfacial Stabilization

Jeong-Hye Min^{†,a}, Young-San Bae^{††,a}, Sung-Su Kim[†], and Seung-Wan Song^{†,††,*}

[†]Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

^{††}Dept. of Fine Chemical Engineering & Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received June 27, 2012 : Accepted August 30, 2012)

초 록

Si계 음극소재는 리튬 삽입-탈착 중 일어나는 큰 구조적 부피변화와 입도변화로 인해 빠른 성능 퇴화가 일어나는 단점이 있다. 산화물 SiO₂ 음극소재는 리튬과의 반응 중 비활성상인 Li₂O 및 lithium silicate가 형성되어 Si의 부피변화를 완화시키는 버퍼 역할을 하므로 용량은 Si보다 적으나 개선된 용량 유지 특성을 보이는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 Si의 부피변화 완화를 위하여 저가의 SiO₂와 입자간 전기전도성을 향상시키는 흑연을 구조안정화 기재로서 사용하여 Si-SiO₂-흑연 복합재 음극을 제작하였다. 구조안정화 뿐만 아니라 silane계 전해액 첨가제를 이용하여 Si-SiO₂-흑연 복합재 음극과 전해액간 계면을 안정화시킴으로써 용량 유지 특성이 개선되는 효과에 대해 보고하고자 한다.

Abstract : Structural volume change occurring on the Si-based anode battery materials during alloying/dealloying with lithium is noticed to be a major drawback responsible for a limited cycle life. Silicon monoxide has been reported to show relatively improved cycling performance compared to Si-containing materials for rechargeable lithium batteries, due to the structural buffering role of *in-situ* formed Li₂O and lithium silicate during the reaction of silicon monoxide and lithium. Here we report improved cycling ability of interfacially stabilized Si-SiO₂-graphite composite anode using silane-based electrolyte additive for rechargeable lithium batteries, which includes low cost silicon dioxide for structural stabilization and graphite for enhanced conductivity.

Keywords : Si-SiO₂-graphite composite anode, Rechargeable lithium batteries, Interfacial stabilization

*E-mail: swsong@cnu.ac.kr

^aequal contribution

1. 서 론

리튬이차전지의 음극으로 사용되는 흑연은 최대 용량이 372 mAh/g로 6개의 카본원자당 리튬이온 1개만을 가역적으로 삽입/탈착할 수 있어 용량에 한계가 있다. 또한 과충전되는 경우, 화재 또는 폭발의 일어난 수 있는 안전성의 문제가 있다. 이차전지의 중대형화 추세에 따라 기존의 탄소계 소재를 대체할 수 있는 단위부피 및 단위무게당 고에너지를 가지는 새로운 음극소재의 개발이 필요하다. 가장 주목을 받는 재료 중의 하나가 Si계 음극소재이다. Si의 이론용량은 약 3579 mAh/g(상온)로서 기존의 탄소계 소재보다 10배 가량의 높은 이론 용량을 가진다.¹⁾ 그러나 Si는 탄소계 소재에 비해 전기전도성이 낮고, 충방전 과정 중에 약 300 % 이상의 결정구조 부피 변화가 일어나고 이에 동반한 입도변화도 커 사이클이 비가역적으로 진행되는 문제가 있다. Si의 전기전도성 향상과 함께 부피변화를 억제하기 위해 Si-금속 합금, Si-비금속 합금, Si의 나노입자화 등 많은 연구가 진행되어왔다.²⁻⁵⁾ 산화물 SiO는 리튬과의 반응 중 비활성상인 Li₂O 및 lithium silicate를 형성시켜 Si의 부피변화를 완화시키는 버퍼 역할을 하므로, 용량은 Si보다 감소하나 개선된 용량 유지 특성을 보이는 것으로 알려져⁶⁾ 최근 많은 연구개발이 진행되고 있다. 본 연구에서는 Si의 부피변화를 완화를 통한 구조안정화 기재로서 SiO 대신 저가의 SiO₂를 사용하고 입자간 전기전도성을 향상시키고자 흑연을 포함시켜 Si-SiO₂-흑연 복합재 음극을 제작하였다. Si계 소재의 성능 개선을 위하여 위의 구조안정화 방법 외에도, 최근 음극-전해액간 계면반응 제어와 안정화도 중요한 성능제어 기술로 인식되고 있다. Si계 소재는 1M LiPF₆/EC:DEC 와 같은 상용화된 전해액과의 계면반응에 의해 표면화학종이 Si 표면에 형성되나 solid electrolyte interphase (SEI) 층 역할을 하지 못해 지속적인 비가역 용량 감소를 유발시키는 것으로 보고된 바 있다.⁷⁻⁹⁾ 본 연구에서는 Si-SiO₂-흑연 복합재 음극을 이용하여 Si계 음극의 구조안정화를 도모하고, 더불어 silane계 전해액 첨가제를 이용하여 안정한 SEI 층 형성을 유도하고 사이클 성능을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

2. 실험 방법

Si-SiO₂-흑연 음극활물질은 Si 분말 (직경 50-70 nm, Nanostructured & Amorphous Materials Inc., 98%), SiO₂ 분말 (직경 10-20 nm, Aldrich, 99.5%), 흑연 분말을 1:1:2 중량비로 혼합한 후 zirconia 불과 함께 50 Hz로 1시간 동안 볼밀 (pulverisette 23, Fritsch

inc.)하여 준비하였다. 각 성분별 구조 및 결정성을 알아보기 위하여, X-선 회절 분광기 (XRD, Rigaku D/MAX-2200)를 이용한 40 KV, 40 mA 조건하에서 10-80°의 2θ 범위를 2°/min 으로 측정하여 XRD 패턴을 얻었다. Si-SiO₂-흑연 복합재 음극 표면 형상을 알아보기 위하여 전계 방사 주사전자현미경 (FE-SEM, Hitachi S-4800)을 이용하여 표면을 관찰하였다. 그리고 또한 복합재 음극의 구조 정보는 라만 분광분석으로부터도 얻었다. 라만 스펙트라는 상온에서 1 mW, 632 nm He-Ne 레이저 라만 현미경 (Tokyo instrument Co., Nanofinder 30)을 이용하여 측정하였다.

Si-SiO₂-흑연 복합재 음극활물질, 도전재, 바인더를 75:10:15의 중량비로 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 용매에 넣고 슬러리를 제조하였다. 준비된 슬러리를 닥터블레이드법으로 구리 호일 위에 균일하게 코팅한 후, 진공오븐에서 100°C에서 12시간동안 건조하여 음극을 제조하였다. 제조된 음극을 작업전극으로, 기준전극과 상대전극을 Li 금속으로 하고, 10 wt% Tris(2-methoxyethoxy)vinyl silane(TMVS) 첨가제가 추가된 1 M LiPF₆/ethylene carbonate (EC) : ethylmethyl carbonate (EMC) (3:7 volume ratio) 전해액으로 구성된 3전극 리튬셀을 제조하였다. 0.1-1.2 V vs. Li/Li⁺의 전압범위에서 0.085 C-rate 정전류-정전압 방식(CC-CV mode) 으로 충전(리튬 삽입), 정전류 조건하에 0.085 C-rate의 속도로 방전(리튬 탈착)하여 충방전 사이클을 진행시켜 전기화학 특성을 평가하였다. 1C rate는 1시간 안에 충전 전압 0.1 V에 도달하는 전류 2 mA/g에 해당된다. 이론용량 1231 mAh/g은 Si와 SiO₂에 각각 3.25개의 리튬이 삽입되고 흑연에 0.5개의 리튬이 삽입되어 Si-SiO₂-흑연 복합재에 총 7개의 리튬이 삽입되는 것으로 가정하여 계산하였다. 초기 충방전에 따른 음극-전해액간 계면반응 거동을 알아보고자 리튬셀을 각기 다른 충전상태 (0.5, 0.3, 0.1 V), 그리고 방전상태 (1.2 V)에서 cut-off 하여 글러브박스 안에서 전극을 분리하여 dimethyl carbonate (DMC) 로 1분간 세척하고 상온에서 건조하였다. 건조된 전극은 충전, 방전 중 전해액 분해에 의해 음극 표면에 형성된 표면화학종 분석을 위하여 attenuated total reflectance (ATR) 적외선 분광기를 이용하여 FTIR 분광 스펙트럼을 측정하였다. 초기 충방전 전후 저항변화를 관찰하고자 200 kHz-10 mHz 영역에서 amplitude를 10 mV로 하여 임피던스 스펙트럼(VSP SP-150)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Si, SiO₂, 흑연 분말 및 볼밀 후 얻어진 Si-SiO₂-흑

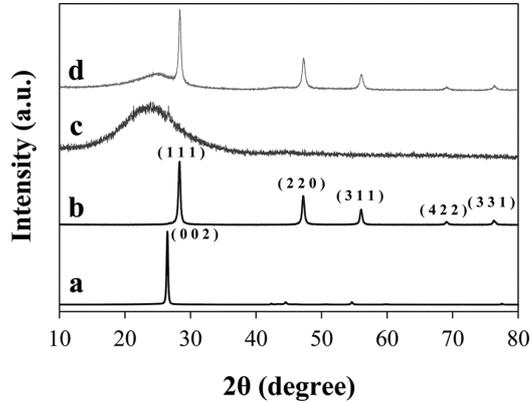


Fig. 1. Powder XRD patterns of (a) graphite, (b) Si, (c) SiO₂, and (d) Si-SiO₂-graphite powders.

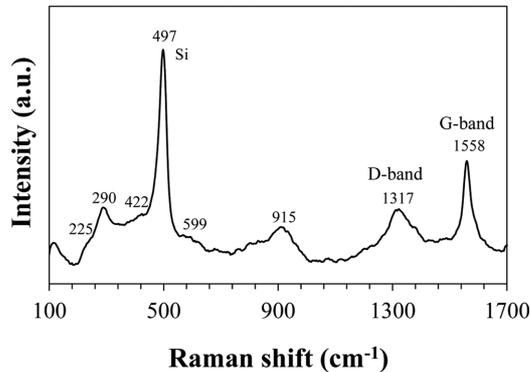


Fig. 2. Raman spectrum of Si-SiO₂-graphite powder.

연 복합재 음극활물질의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 흑연 분말은 (Fig. 1(a)) 불밀 전에는 26.5°에서 결정질 흑연의 (002) 격자면이 관찰되나¹⁰⁾ 불밀 후에는 이 피크가 관찰되지 않았다. 이는 불밀에 의해 흑연 입자가 부서지면서 흑연 결정구조의 장범위 질서도(long-range order)가 감소한 것으로 판단된다. 반면, 결정질 Si (Fig. 1(b)) 및 비결정질 SiO₂ (Fig. 1(c))의 XRD 패턴은 불밀 전 후 변화가 없는 것으로 보아 본래의 결정성이 유지되는 것으로 보인다. Fig. 1(d)의 XRD 패턴으로부터 Si-SiO₂-흑연 복합재 음극활물질에는 결정질 Si, 비결정질 SiO₂ 그리고 결정구조적 질서도가 낮은 흑연이 혼재함을 알 수 있다.

Fig. 2는 Si-SiO₂-흑연 복합재 음극활물질의 라만 분광 스펙트럼으로, 이로부터 복합재 구조에 대한 추가 정보를 얻을 수 있었다. 497 cm⁻¹의 강한 밴드는 결정질 Si의 E_{2g} 모드에 의한 것이고, 290, 422 cm⁻¹의 밴드는 비결정질 SiO₂에 의한 것이다.¹¹⁾ 이외에 1317, 1558 cm⁻¹에서 각각 sp³ 카본과 sp² 카본에 의한 D-

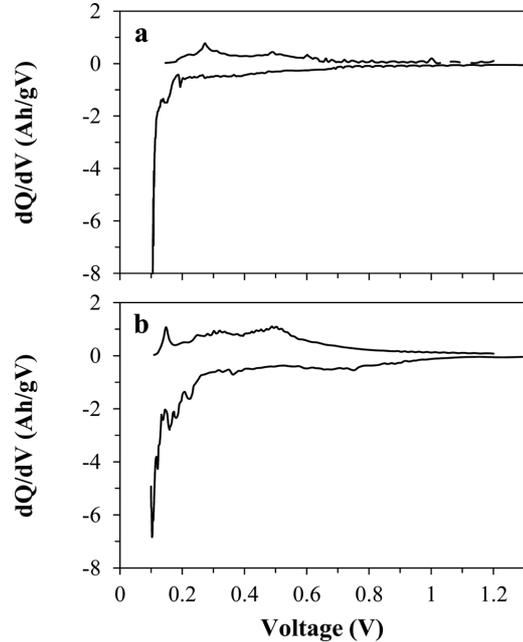


Fig. 3. Differential capacity (dQ/dV) plots of the lithium cells with Si-SiO₂-graphite electrode for the first cycle in (a) the electrolyte of 1M LiPF₆/EC:EMC only and (b) the electrolyte with 10 wt% TMVS additive.

밴드와 G-밴드가 각각 관찰된다.¹²⁾ 이는 흑연 일부는 흑연 본연의 sp² 카본구조를 유지하는 반면, 일부는 구조 내 무질서도가 증가해 sp³ 카본으로 전환된 것으로 해석된다. 이로부터 벌크 분석법인 XRD 분석에서 관찰된 바와 같이 불밀 후 흑연의 결정구조 내 장범위 질서도는 감소했으나, 흑연의 국부구조적(단범위) 질서도는 유지됨을 알 수 있다.

Fig. 3에 TMVS 첨가제가 없는 전해액과 첨가제가 추가된 전해액에서의 Si-SiO₂-흑연 복합재 음극이 포함된 리튬셀의 초기 싸이클 미분 용량 곡선을 나타내었다. TMVS가 없는 전해액에서(Fig. 3(a)), 충전 시(lithiation) 0.8 V에서부터 전해질의 환원 분해가 시작되어 전해질 환원 분해 반응에 의한 용량 피크가 나타나고 0.2 V 이하에서는 Si-SiO₂ 및 흑연으로의 리튬 삽입에 의한 용량 피크와 함께 Li₂O, Lithium silicate 등 중간체의 형성에 의한 용량 피크가 나타난다.^{13,14)} TMVS를 첨가한 경우에도 0.8-0.3 V 영역의 전해액 분해에 의한 적은 용량 피크가 나타나는데, 첨가제가 없는 전해액에서보다 충전용량이 증가함을 알 수 있다. 0.25 V 이하에서는 음극으로의 리튬 삽입에 의한 환원피크가 관찰된다. 연이은 방전(리튬 탈착) 과정에 의해, TMVS가 없는 전해액에서는 0.26 V에서 상대적으로 적은 방전 용량 피크만 관찰되는데 비해,

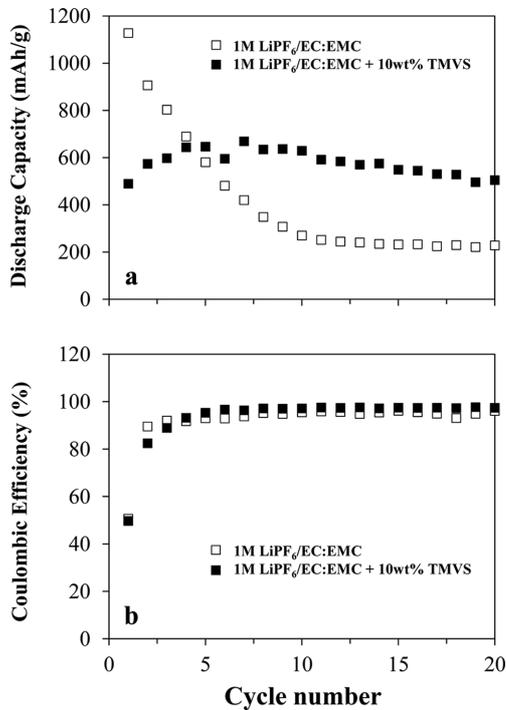


Fig. 4. Discharge capacities (a) and Coulombic efficiencies (b) of the lithium cells with Si-SiO₂-graphite electrode with and without TMVS electrolyte additive, as a function of cycle number.

TMVS를 첨가한 전해액에서는 Li_xSi와 Li_xC로부터 리튬의 탈리에 의한 0.15, 0.3 V의 방전용량 피크가 분리되어 나타난다. 이로부터 TMVS 첨가제의 유무에 상관없이 비슷한 초기 충방전 거동을 보이나 첨가제를 사용함으로써 충전, 방전용량이 약간 증가함을 알 수 있다.

Fig. 4(a)에 첨가제 유무에 따른 방전용량 변화를 사이클 수에 대해 도식하였다. 첨가제가 없는 전해액에서는, 첫번째 방전용량이 1127 mAh/g로 첨가제를 추가한 경우의 489 mAh/g보다 2배 가량 높다. 그러나 추후 용량이 급속히 감소하고 20 사이클 후 20%의 매우 낮은 용량 유지 특성을 보인다. 반면 첨가제가 있는 전해액에서는 20 사이클 후 79%의 상당히 향상된 용량유지 특성을 나타낸다. 첨가제가 없는 전해액에서는 선행 연구에서 관찰된 바와 같이,⁷⁻⁹⁾ 리튬과의 반응 중 Si의 지속적인 부피 변화와 입자 부서짐으로 인해 음극활물질의 활성 표면적과 음극-전해액간 계면적이 증가하여 전해액 분해반응과 부도체 표면화합물 생성이 증가한다. 또한 부서진 입자가 다시 뭉쳐져 삽입된 리튬이 고립되는 등 비가역적 리튬 삽입/탈리가 심화되고 따라서 용량이 감소되는 것으로 보인다. 첨

가제가 있는 전해액에서는 첫번째 사이클부터 9번째 사이클까지는 방전용량이 600 mAh/g 이상으로 증가하다 10번째 사이클부터 방전용량이 약간 감소하는 사이클 거동을 보인다. 음극 표면으로부터 벌크까지 모든 입자들이 리튬과의 반응에 참여하고 입자 부서짐이 동반되면서 용량이 점차적으로 증가하나, 그 후 입자 뭉침 및 비가역적 리튬 삽입/탈리가 일어나 용량감소가 일어나는 것으로 사료된다. Fig. 4(b)에는 쿨롱(Coulombic) 효율을 사이클 수에 대해 도식하였다. 쿨롱 효율은 첫번째 사이클에서는 첨가제 유무와 상관없이 50%의 낮은 초기효율을 보인다. 두번째 사이클부터는 첨가제가 없는 전해액에서는 $\geq 95\%$ 의 효율을 유지하는데, 첨가제를 추가한 경우 $\geq 97\%$ 로 효율이 상당히 개선된다. Si-SiO₂-흑연 복합재 음극의 충방전 거동 분석을 통해 첨가제 사용이 용량 유지 특성 및 쿨롱 효율을 향상시킬 수 있다.

첨가제가 Si-SiO₂-흑연 복합재 음극의 계면반응에 미치는 영향을 관찰하기 위해, 충전상태에 따라(각 cut-off 전압에서) 음극 표면에 생성된 표면화합물을 ATR FT-IR 분광분석법으로 분석하였다. Pristine Si-SiO₂-흑연 복합재 음극에서는(Fig. 5(a)), 1108, 1050, 877 cm⁻¹에서 주 피크가 관찰되는데 이는 복합재 내 SiO₂ 및 Si 표면 산화물에 기인한 δ (Si-O)에 의한 것이다.^{15,16)} 또한, 877-777 cm⁻¹의 피크는 Si/SiO₂ 표면의 ν (Si-OH) 및 흑연의 δ (C-H)에 의한 것이다.^{7,17)} 0.5 V까지 충전한 후(Fig. 5(c)), pristine 음극에서 관찰된 δ (Si-O)에 의한 피크 외에 1041 cm⁻¹의 피크가 상대적으로 커진 것을 알 수 있다. 이는 첨가제 축합반응에 의해

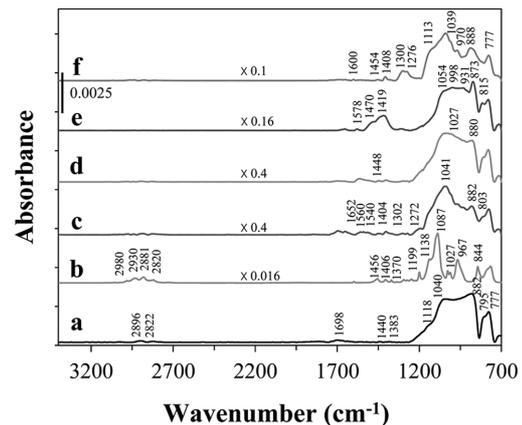


Fig. 5. IR spectra of the surface of (a) pristine Si-SiO₂-graphite electrode, (b) TMVS only, and Si-SiO₂-graphite electrodes after charging to (c) 0.5 V, (d) 0.3 V, (e) 0.1 V, and after (f) the first cycle between 0.1 and 1.2 V in the electrolyte of 1M LiPF₆/EC:EMC with 10 wt% TMVS additive.

음극표면에 Si-O-Si siloxane 네트워크를 형성했음을 의미한다. 이는 음극 표면과 전해액간 직접 접촉이 억제됨을 의미한다. 1652-1450 cm^{-1} 등의 약한 흡수 피크들은 전해액 용매인 EC, EMC 의 초기 환원 분해 결과물로서 $\text{R-CO}_2\text{-M}^{n+}$ ($\text{M} = \text{Li/Si}$)에 의한 것이다.^{18,19} 0.3 V까지 충전한 후에도 (Fig. 5(c)) 0.5 V까지 충전한 경우와 유사한 스펙트럼을 보인다. 0.1 V까지 충전 후, 그 이전 cut-off 전압에서보다 스펙트럼의 흡수 강도가 증가하였는데, 이는 표면화학종의 농도가 증가함, 즉 음극표면에 축적된 전해질 분해 생성물의 농도 증가를 의미한다. EC, EMC의 환원분해 생성물인 Li_2CO_3 에 의한 1500-1419 cm^{-1} 피크가 관찰된다.¹⁸ 낮은 파장영역인 873 cm^{-1} 에서는 $\nu(\text{P-F})$ 에 의한 강한 흡수피크가 나타나는데, 리튬 삽입에 따른 부피변화-입도변화에 의해 결국 Si가 전해액에 노출되어 LiPF_6 의 음이온이 분해되어 생성된 화학종으로 보인다.^{7,9} 음극표면에서 LiPF_6 분해생성물이 관찰되는 것은 LiF (mid-IR 영역에서는 관찰되지 않음)도 존재함을 간접적으로 시사한다. OCV \rightarrow 0.1 V \rightarrow 1.2 V 첫번째 사이클 후 음극표면에는 0.1 V에 관찰된 Li_2CO_3 피크가 흡수강도가 감소하였는데, 이는 Si/SiO₂와 리튬의 반

응 중 일어나는 입자 부서짐-몽침에 의해 이미 형성된 표면층이 불안정화되어 일부 표면화학종이 전해질로 용출되는 것으로 사료된다. 반면, 1040 cm^{-1} 영역대 피크의 흡수강도는 증가하였는데, 전해액의 환원 분해로 인해 생성된 화합물의 organic phosphorus fluoride ($\text{O} = \text{P-PF}(\text{R})$) 화합물의 $\delta(\text{P-O-C})$ 에 의한 것으로,^{15,16,20} 이 화합물이 주 표면종임을 알 수 있다. Siloxane 네트워크에 의한 피크가 각각의 충전 전압과 방전 후에도 지속적으로 강한 흡수강도를 유지하고 새로이 형성된 표면 화학종들에 의한 피크가 추가로 관찰되는 보아, siloxane 네트워크 위에 전해액 환원분해물이 생성됨을 알 수 있다.

전해액 내 TMVS 첨가제 유무가 Si-SiO₂-흑연 복합체 음극의 계면저항에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 첨가제 유무에 따른 개방회로 전압(OCV)과 첫번째 사이클 후 측정된 임피던스 스펙트럼을 Fig. 6에 비교하였다. 모든 스펙트럼에서 고주파수 영역의 반원들과 저주파수 영역의 직선이 관찰된다. 이는 각각 음극의 SEI층 저항(R_i) 및 전하전달 저항(R_{ct})을 포함하는 계면저항(R_i)과 리튬 이온의 벌크 음극으로의 확산에 의한 고체상태 확산 저항에 해당한다.²¹⁻²³

우선 두 pristine 음극의 OCV에서의 임피던스 스펙트럼을 비교하면, 첨가제가 없는 전해액에서는 계면저항(R_i) 값은 248 Ω 인데 반해 첨가제가 있는 전해액에서는 68 Ω 으로 상당히 감소하였다. 첨가제가 없는 전해액에서는 이미 OCV 상태에서 음극-전해질간 화학반응이 일어나 부도체 전해액 분해생성물(e.g. LiF)가 음극표면에 침착되었을 것으로 추측된다. 반면, 첨가제가 있는 전해액에서는 음극 표면에 siloxane이 형성되므로 음극과 전해액간 직접적 계면 접촉이 억제되어 계면저항이 상대적으로 적은 것으로 추측된다. 첫번째 사이클 후에는 전해액 첨가 유무에 상관없이 사이클 전보다 계면저항(R_i)이 증가하는데, 이는 음극표면에 생성된 SEI 층에 의한 저항과 전하전달 저항이 증가하기 때문이다. 첨가제가 있는 전해액에서 계면저항(R_i) 값이 첫번째 사이클 전후에 68 Ω 에서 310 Ω 으로 증가하여, 첨가제가 없는 경우(248 Ω 에서 341 Ω 으로 계면저항 증가)와 비슷한 전체 계면저항(R_i) 값 변화가 관찰되었다. 그러나 첨가제가 있는 전해액에서 첫번째 사이클 후 SEI층 저항(R_i) 38 Ω 이 첨가제가 없는 경우의 87 Ω 보다 상대적으로 낮은 값을 가지는 표면층으로 형성되어 리튬 삽입/탈리에 유리하게 되어 용량 유지 특성 향상에 기여한 것으로 생각된다.

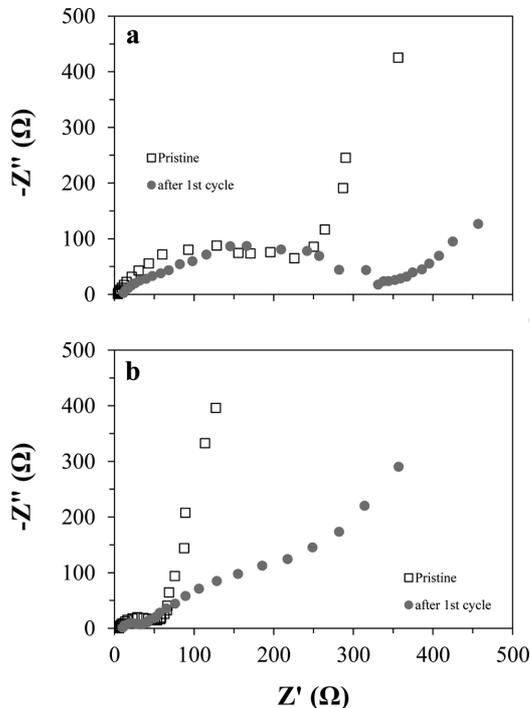


Fig. 6. Impedance spectral comparison of the lithium cells with Si-SiO₂-graphite electrodes before and after the first cycle in (a) the electrolyte of 1M LiPF₆/EC:EMC only and (b) the electrolyte with 10 wt% TMVS additive.

4. 결 론

Si의 부피팽창에 의한 구조적 스트레스, 그에 따른

입도변화 및 전기전도성의 감퇴를 완화시키고자 Si-SiO₂-흑연 복합재 음극을 제작하였다. Si과 전해액간 직접적 계면반응에 의한 계면구조 퇴화 및 성능퇴화 문제점을 극복하기 위하여, Si의 계면안정화 측면에서 Si/SiO₂ 음극표면에 siloxane 네트워크를 형성하는 TMVS 첨가제를 도입하였다. ATR FT-IR 표면분석과 임피던스 분광분석을 통하여 첨가제 추가를 통해 음극-전해액간 계면이 효과적으로 안정화되었다. 이러한 구조 및 계면특성 안정화를 통하여 충방전 용량 유지 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

Acknowledgment

This work was supported partly by Basic Research Program (2010-0027665) and partly by Human Resource Training Project for Regional Innovation (2012026203) through the National Research Foundation (NRF) funded by the MEST.

참고문헌

- U. Kasavajjula, C. Wang, and A. John Appleby, 'Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells' *J. Power Sources*, **163**, 1003 (2007).
- X. Wang, Z. Wen, and Yu Liu, 'A novel nanosized silicon-based composite as anode material for high performance lithium ion batteries' *Electrochim. Acta*, **56**, 1512 (2011).
- C. H. Doh, H. M. Shin, D. H. Kim, Y. D. Jeong, S. I. Moon, B. S. Jin, H. S. Kim, K. W. Kim, D. H. Oh, and A. Veluchamy, 'A new composite anode, Fe-Cu-Si/C for lithium ion battery' *J. Alloys Compd.*, **461**, 321 (2008).
- M. S. Park, S. Rajendran, Y. M. Kang, K. S. Han, and J. Y. Lee, 'Si-Ni alloy-graphite composite synthesized by arc-melting and high-energy mechanical milling for use as an anode in lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **158**, 650 (2006).
- N. Jayaprakash, N. Kalaiselvi, and C. H. Doh, 'A new class of tailor-made Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂ lithium battery anodes: Effect of composite and carbon coated Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂ anodes' *Intermetallics*, **15**, 442 (2007).
- M. Miyachi, H. Yamamoto, H. Kawai, T. Ohta, and M. Shirakata, 'Analysis of SiO anodes for lithium-ion batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2089 (2005).
- S.-W. Song and S.-W. Baek, 'Silane-derived SEI stabilization on thin-film electrodes of nanocrystalline Si for lithium batteries' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, A23 (2009).
- Y.-G. Ryu, S. Lee, S. Mah, D. J. Lee, K. Kwon, S. Hwang, and S. Doo, 'Electrochemical behaviors of silicon electrode in lithium salt solution containing alkoxy silane additives' *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A583 (2008).
- C. C. Nguyen, S.-W. Song, 'Interfacial structural stabilization on amorphous silicon anode for improved cycling performance in lithium-ion batteries' *Electrochim. Acta*, **55**, 3026 (2010).
- Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, and Z. Luo, 'X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon' *Carbon*, **45**, 1686 (2007).
- D. Han, J. D. Lorentzen, J. Weinberg-Wolf, and L. E. McNeil, 'Raman study of thin films of amorphous-to-microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapor deposition' *J. Appl. Phys.*, **94**, 2930 (2003).
- F. Tuinstra, J. L. Koenig, 'Raman Spectrum of graphite' *J. Chem. Phys.*, **53**, 1126 (1970).
- D. E. Arreaga-Salas, A. K. Sra, K. Roodenko, Y. J. Chabal, and C. L. Hinkle, 'Progression of Solid Electrolyte Interphase Formation on Hydrogenated Amorphous Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries' *J. Phys. Chem C*, **116**, 9072 (2012)
- B. Guo, J. Shu, Z. Wang, H. Yang, L. Shi, Y. Liu, and L. Chen, 'Electrochemical reduction of nano-SiO₂ in hard carbon as anode material for lithium ion batteries' *Electrochem. Comm.*, **10**, 1876 (2008)
- N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York, (1990).
- H. Choi, C. C. Nguyen, and S.-W. Song, 'Control of surface chemistry and electrochemical performance of carbon-coated silicon anode using silane-based self-assembly for rechargeable lithium batteries' *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 2519 (2010).
- G. V. Zhuang, P. N. Ross, 'Analysis of the chemical composition of the passive film on Li-ion battery anodes Using attenuated total reflection infrared spectroscopy' *Electrochem. Solid State Lett.*, **6**, A136 (2003).
- G. V. Zhuang, H. Yang, J. Philip N. Ross, K. Xu, and T. R. Jow, 'Lithium methyl carbonate as a reaction product of metallic lithium and dimethyl carbonate' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A64 (2006).
- D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, and E. Yeager, 'Identification of surface films formed on lithium in propylene carbonate solutions' *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1611 (1987).
- H. Yang, G. V. Zhuang, and P. N. Ross, Jr., 'Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆' *J. Power Sources*, **161**, 573 (2006).
- N. S. Zhai, M. W. Li, W. L. Wang, D. L. Zhang, and D. G. Xu, 'The application of the EIS in Li-ion batteries measurement' *J. Physics*, **48**, 1157 (2006).
- T. Piao, S. M. Park, C. H. Doh, and S. I. Moon, 'Intercalation of lithium ions into graphite electrodes studied by AC impedance measurements' *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2794 (1999).
- J. Guo, A. Sun, X. Chen, C. Wang, and A. Manivannan, 'Cyclability study of silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy' *Electrochim. Acta*, **56**, 3981 (2011).