

**ФАНО РОССИИ**  
**ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ**  
**им. А.Н. ФРУМКИНА РАН**

*На правах рукописи*

**ГРЫЗЛОВ ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ ЛИТИЯ В МАТЕРИАЛЫ**  
**НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ**

**Специальность 02.00.05 – Электрохимия**

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
**на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

**Научный руководитель**  
**д.х.н., проф. А.М. Скундин**

**Москва 2016**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОСНОВНЫЕ сокращения, принятые в тексте	8
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Современные литий-ионные аккумуляторы	10
1.2 Материалы на основе кремния	12
1.3 Материалы на основе кремниевых композитов	17
1.4. Выводы из литературного обзора	20
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	22
2.1. Материалы	22
2.2. Электроды	23
2.3. Ячейки	24
2.4. Методика электрохимических исследований	28
2.5. Физико-химические исследования	28
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	30
3.1. Внедрение лития в кристаллический кремний	30
3.2. Исследования электрохимических характеристик электродов из аморфного кремния	33
3.3. Исследования электрохимических характеристик электродов из нанокompозита «кремний-кислород»	45
3.4 Исследования электрохимических характеристик электродов из нанокompозита «кремний-алюминий-кислород» гальваностатическим методом	47
3.5 Исследование тонкопленочных электродов системы кремний–алюминий–кислород методом циклической вольтамперометрии	61
3.6. Исследования электрохимических характеристик электродов с активным слоем из дисперсного кремния	69
3.7. Исследование трансформации кремнийсодержащего композита при циклировании	78
3.8. Выводы по главе 3	86
Глава 4. ИСПЫТАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МАКЕТОВ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА С АНОДОМ НА ОСНОВЕ	87

КРЕМНИЯ	
4.1 Изготовление экспериментальных образцов литий-ионного аккумулятора с отрицательным электродом на основе кремния	88
4.2. Испытания экспериментальных образцов литий-ионного аккумулятора с отрицательным электродом на основе кремния	91
4.3. Выводы по главе 4	94
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	97
ЛИТЕРАТУРА	98

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Химические источники тока являются наиболее популярными источниками энергии для разнообразных портативных устройств. Среди химических источников тока литий-ионные аккумуляторы характеризуются максимальными значениями удельной энергоемкости. В то же время, современные литий-ионные аккумуляторы с положительным электродом на основе кобальтата лития и отрицательным электродом на основе графита не могут обеспечить все возрастающие потребности новых электронных приборов, поскольку практическая емкость активных материалов приблизилась к своему теоретическому пределу. Это означает, что никакие конструктивные усовершенствования не смогут привести к увеличению энергоемкости литий-ионных аккумуляторов, основанных на традиционных электрохимических системах.

Известно, что энергоемкость любого аккумулятора зависит от емкости активных материалов положительного и отрицательного электродов и от разрядного напряжения, представляющего собой разность рабочих потенциалов положительного и отрицательного электрода с учётом омических потерь. Из этого следует, что повысить энергоемкость аккумулятора можно, заменив существующие активные материалы в аккумуляторе на более энергоемкие.

Одним из возможных материалов отрицательного электрода может быть кремний, так как последний способен обратимо внедрять литий, образуя сплавы  $\text{Li}_x\text{Si}$ , где  $x$  может достигать 4.4. Теоретическая емкость кремния при максимальном внедрении лития составляет 4200 мАч/г, что более чем на порядок превышает теоретическую емкость углерода (372 мАч/г). В то же время известно, что обратимое внедрение лития в кристаллический кремний затруднено вследствие трехкратного увеличения объема элементарной кристаллической ячейки и возникающих в сплаве огромных внутренних напряжений. Последние приводят к разрушению кремния уже на втором цикле внедрения-экстракции и невозможности его

использования в качестве отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора.

Возможность использования кремния в качестве материала отрицательного электрода появляется при синтезе аморфных модификаций кремния, в том числе композитов на его основе. Исследование электрохимического внедрения и экстракции лития в материалы на основе аморфного кремния с целью использования этих материалов в качестве отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов является основной задачей данной работы. Таким образом, **актуальность** данной работы вытекает из необходимости разработки литий-ионных аккумуляторов, обладающих повышенной энергоемкостью.

**Целью настоящей работы** является изучение возможности использования материалов на основе кремния в качестве функционального материала отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Исследовать процессы внедрения-экстракции лития в электроды на основе кристаллического и аморфного кремния.
2. Исследовать процессы внедрения-экстракции лития в электроды на основе композитов кремния и кислорода.
3. Исследовать процессы внедрения-экстракции лития в электроды на основе композитов окисленного кремния и алюминия.
4. Определить эффективные коэффициенты диффузии лития в материалах на основе кремния.
5. Исследовать деградацию кремниевых электродов при циклировании.

### **Научная новизна работы.**

В диссертационной работе впервые:

1. Исследованы процессы внедрения-экстракции лития в материалы на основе тонкопленочных композитов состава «кремний-алюминий-кислород».
2. Проведены испытания лабораторного макета литий-ионного аккумулятора с отрицательным электродом на основе тонкопленочного композита «кремний-алюминий-кислород» и положительным электродом на основе феррофосфата лития.
3. Предложен способ изготовления электродов на основе нановолокон кремния, обладающих повышенной циклируемостью.

### **Практическая значимость работы.**

1. Электроды на основе тонкопленочных композитов состава «кремний-алюминий-кислород» характеризуются разрядной емкостью 2500 мАч/г ( $1 \text{ мАч/см}^2$ ). Удельная разрядная емкость электродов с активным слоем из дисперсного нановолокнистого кремния составила около  $5 \text{ мАч/см}^2$ . Это подтверждает перспективность использования материалов на основе кремния в качестве функционального материала отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора.
2. Удельная энергоемкость макета литий-ионного аккумулятора с отрицательным электродом на основе тонкопленочного композита «кремний-алюминий-кислород» и положительным электродом на основе феррофосфата лития составила 220 Вт/кг. Удельная энергоемкость макета аккумулятора системы «тройной литированный оксид–кремнийсодержащий композит» составила около 240 Вт/кг.
3. В процессе выполнения работы получен патент РФ № 161876 на полезную модель «Литий-ионный аккумулятор».

### **На защиту выносятся:**

1. Результаты исследования внедрения-экстракции лития в электроды на основе кристаллического и аморфного кремния и его композитов.
2. Результаты исследования кинетических характеристик электродов на основе композита «кремний-алюминий-кислород».
3. Результаты исследования деградации электродов на основе кремния при циклировании.

### **Личный вклад автора.**

Диссертант лично выполнил анализ литературы и подготовил литературный обзор, диссертант выполнил все эксперименты, включая изготовление электродов, сборку электрохимических ячеек, проведение гальваностатических и потенциодинамических исследований, подготовку образцов для физико-химических исследований. Совместно с научным руководителем проводил анализ экспериментальных данных и готовил статьи и тезисы докладов.

### **Связь диссертации с работой ИФХЭ РАН.**

Диссертант принимал непосредственное участие в работах, выполнявшихся в лаборатории «Процессы в химических источниках тока» по теме №23 «Электрохимические процессы в накопителях энергии нового поколения, включая литий-ионные, литий-полимерные и литий-воздушные аккумуляторы (П.45, П.48)», а также в рамках Соглашения с Минобрнауки РФ №14.604.21.0126 от 26 августа 2014г.

### **Апробация работы.**

Материалы данной диссертации докладывались на XI Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», Новочеркасск, 13–17 сентября 2010 г.; XIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», Алматы, 16–19 сентября 2014 г.; XIV Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических

системах», Суздаль, 11–15 сентября 2016 г.; XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Волгоград, 25–30 сентября 2011 г., VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». 21-25 сентября 2015 г., Плётс, Ивановская обл. и 5-м региональном симпозиуме по электрохимии стран Юго-восточной Европы, Правец, Болгария, 7–11 июня 2015 г.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, в том числе 3 публикации в журналах, входящих в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК, а также 6 тезисов докладов и 1 патент на полезную модель.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 322 наименований. Материал изложен на 131 странице печатного текста, включает 58 рисунков и 8 таблиц.

## ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ В ТЕКСТЕ

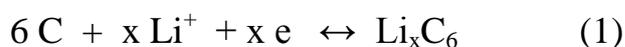
ХИТ – химический источник тока	NMP – N-метилпирролидон
ЛИА – литий-ионный аккумулятор	ПВДФ – поливинилиденфторид
ПК – пропиленкарбонат	СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ЭК- этиленкарбонат	AFM (АСМ) – атомно-силовая микроскопия
ДМЭ – 1,2-диметоксиэтан	XRD – рентгеноструктурный анализ
ДМК – диметилкарбонат	TVD – вакуумное напыление
ДЭК – диэтилкарбонат	CVD – химическое вакуумное напыление
SEI – твердоэлектролитная пленка на границе электрод/электролит	

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Современные литий-ионные аккумуляторы

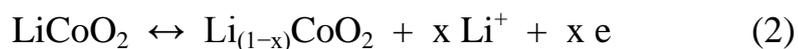
По определению, литий-ионные аккумуляторы не содержат металлический литий и процесс генерации электричества в таких устройствах обеспечивается обратимым перемещением ионов лития. Литий-ионные аккумуляторы были разработаны в Японии в начале 90-х годов прошлого века [1, 2]. За прошедшие четверть века было налажено крупномасштабное производство литий-ионных аккумуляторов, годовой объём которого исчисляется миллиардами изделий. Исходно литий-ионные аккумуляторы предназначались как источники питания портативной электронной аппаратуры, в первую очередь, мобильных телефонов. В подавляющем большинстве современных литий-ионных аккумуляторов сохраняется та же электрохимическая система, которая была использована в первых вариантах. В качестве отрицательного электрода используется интеркаляционное соединение углерода с литием. В качестве материала положительного электрода применяются литированные оксиды кобальта, никеля или марганца. При заряде аккумулятора на положительном электроде происходит деинтеркаляция лития из литированного оксида кобальта, а на отрицательном электроде происходит внедрение (интеркаляция) лития в углерод. При разряде процессы идут в обратном направлении. Таким образом, процессы разряда и заряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой. Именно поэтому авторы такого аккумулятора ввели термин “литий-ионный аккумулятор”.

Токообразующий процесс на отрицательном углеродном электроде описывается уравнением



причём, процесс в прямом направлении соответствует заряду, а обратный процесс – разряду аккумулятора.

Токообразующий процесс на положительном электроде из литированного оксида кобальта имеет вид



Литий-ионным аккумуляторам посвящена обширная монографическая и обзорная литература (см., напр., [3–7]).

Современные литий-ионные аккумуляторы имеют удельную энергию 150–210 Втч/кг, и по этому показателю превосходят все другие типы аккумуляторов, не исключая даже серебряно-цинковые. Столь высокая удельная энергия является одним из решающих факторов бурного развития литий-ионных аккумуляторов. Удельная энергия аккумулятора определяется удельной емкостью активных веществ положительного и отрицательного электродов, напряжением аккумулятора и эффективностью конструкции. До сих пор повышение удельной энергии достигалось исключительно за счет конструктивных усовершенствований. Следовательно, одна из важных задач при создании аккумуляторов нового поколения сводится к отысканию более емких электродных материалов.

Теоретическая удельная ёмкость современных материалов отрицательного электрода (материалов на основе углерода) составляет 372 мАч/г, что соответствует образованию интеркаляционного соединения  $\text{LiC}_6$ . Вообще известно, что многие материалы обладают способностью внедрять значительно большие количества лития, чем углерод при достаточно отрицательных потенциалах. Задолго до введения в практику углеродных электродов делались многочисленные попытки использовать в качестве матрицы отрицательного электрода алюминий и другие металлы. В литературе описано огромное многообразие материалов, исследованных с целью их использования в отрицательных электродах литий-ионных аккумуляторов. В это многообразие входят металлы и сплавы (в частности, олово, его двухкомпонентные сплавы с медью, никелем, кобальтом, сурьмой, железом, цинком, кальцием, магнием и церием, а также трёхкомпонентные сплавы Sn-Sb-Ag, Sn-Cu-Co, Sn-Sb-Ni, Sn-Ni-La, Sn-Cu-

Zn, Sn-Cu-Ni, Sn-Cu-Fe, Sn-Fe-Ag, Sn-Sb-Cu и Sn-Sb-Co, а также многочисленные композиты металлов с углеродом [8]), оксиды металлов (прежде всего, оксиды олова и их композиты с углеродом или оксидами других металлов, а также оксиды кобальта, никеля, железа, меди, марганца, молибдена и титана [8]), кремний и композиты на его основе, и, наконец, прочие материалы, включая нитриды, фосфиды и т.п. Из всех перечисленных материалов наибольшие перспективы имеют кремний и композиты на его основе.

## 1.2 Материалы на основе кремния

Как известно, кремний обладает рекордной емкостью по обратимому внедрению лития. На диаграмме состояния кремний–литий наиболее богатый литием интерметаллид имеет состав  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$  ( $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ) (рис.1.1), что соответствует удельной емкости 4200 мАч/г [9–14]. (Необходимо уточнить, что этот показатель относится к удельной емкости кремния в процессе внедрения лития, т.е. в процессе заряда аккумулятора; при обратном процессе, т.е. при экстракции лития из интерметаллида  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$  его удельная емкость составляет только около 2000 мАч/г). Однако было известно, что при внедрении достаточно большого количества лития в кремний происходит большое увеличение удельного объема массивного кристаллического кремния, и это обстоятельство считалось непреодолимым препятствием для использования этого материала в качестве активного вещества отрицательных электродов [14–19]. Около 20 лет назад появились сообщения о том, что наноструктурные материалы на основе кремния обладают стойкостью к механическому разрушению при многократном электрохимическом внедрении лития, и с тех пор в этой области начались интенсивные разработки. Вначале наиболее убедительные успехи были достигнуты на образцах с тонкими пленками аморфного кремния [17, 20–29].

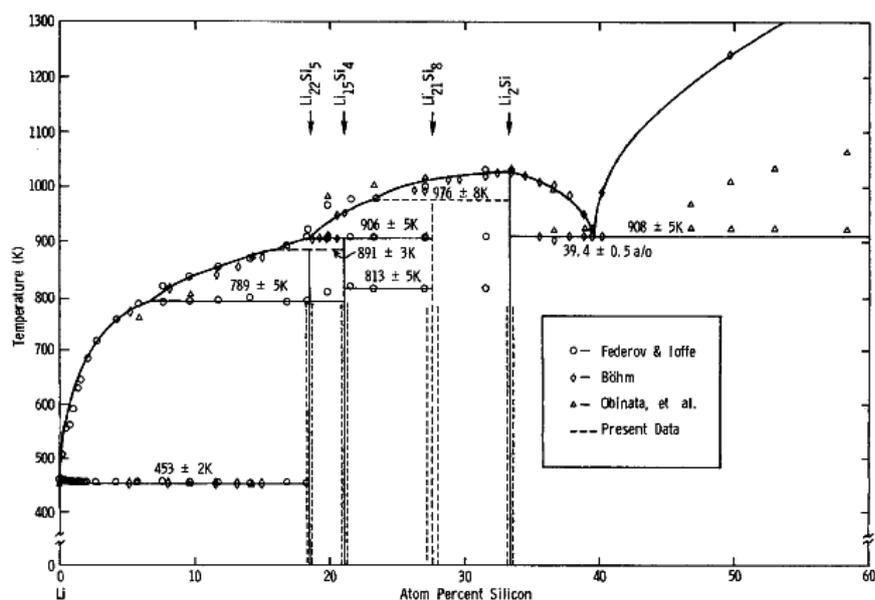


Рис. 1.1. Диаграмма состояния литий–кремний (из [10])

В [20] приведены данные о циклировании электродов с пленкой аморфного кремния толщиной 50 нм в течение 100 циклов при удельной емкости 3500 мАч/г; в [26] было получено более 1000 циклов с емкостью 1500 мАч/г на пленке аморфного кремния толщиной 77 нм; в [23] докладывалось уже о емкости 2000 мАч/г, полученной в течение 180 циклов на пленке толщиной 300 нм. Уже в то время было установлено, что стойкость к циклированию пленок аморфного кремния заметно снижается при увеличении толщины пленок. Так, на пленках толщиной 50 нм было получено 1000 циклов с емкостью более 3000 мАч/г, тогда как на пленке толщиной 150 нм было получено 200 циклов с емкостью 2500 мАч/г [26]. На пленках толщиной 340 нм было получено 450 циклов с емкостью 2000 мАч/г, а на пленке толщиной 3,6 мкм было получено 50 циклов с той же емкостью [28].

Было установлено, что наиболее важными причинами деградации тонкопленочных электродов являются собственно дезинтеграция пленки (вначале при этом сильно возрастают межгранулярные омические сопротивления, а затем пленка превращается в порошок), а главное — недостаточная адгезия пленки к подложке, причем было подтверждено, что

адгезия к подложке очень сильно зависит от условий обработки ее поверхности [26, 30–46]. Следует отметить, что процесс дезинтеграции материала носит, хотя бы частично, динамический характер: при внедрении-экстракции лития происходит агломерация кремниевых частиц, приводящая к снижению обратимой емкости [14, 32].

Предпринимались различные попытки улучшить циклируемость тонкопленочных кремниевых электродов. В частности, было показано, что нанесение на такие электроды сверхтонких (10–40 нм) пористых слоёв меди позволяет заметно увеличить ёмкость электродов и снизить деградацию при их циклировании [47, 48]. Теоретическое обоснование этого факта приведено в [49]. Оригинальным решением является изготовление многослойных покрытий с кремниевыми слоями разной плотности [50]. Электроды из кремниевых нанопроволок с медным покрытием описаны в [51, 52], а пористые кремниевые плёнки с золотым покрытием – в [53]. Применению просто кремниевых нанопроволок посвящены работы [54–59]. В [60–64] предлагается наносить мозаичные плёнки кремния, состоящие из отдельных островков с промежутками шириной 7–10 нм. Определённый интерес представляют предложения наносить кремний в виде пористых сплошных или гранулярных тонких слоёв [65–69]. В [70] описаны нанопластинки кремния размером 4–5 мкм толщиной около 100 нм, а также аналогичные трёхслойные пластинки Si/Ni/Si, Ni/Si/Ni и Si/Cu/Si с толщиной каждого слоя 30 или 50 нм. Сплошные плёнки в виде сэндвичей Ti/Si/Ti описаны в [71]. Предлагалось также использовать кремниевые нанотрубки как материал отрицательного электрода [72].

Хотя в целом литературные данные по тонкопленочным электродам из аморфного кремния не противоречивы, количественное различие в этих данных довольно велико. По крайней мере, частично, различие экспериментальных данных связано с природой и методом подготовки поверхности подложки, с методом нанесения тонких пленок, с условиями электрохимических исследований. Вероятно, наиболее популярным

методом нанесения тонких пленок аморфного кремния является магнетронное напыление (в подавляющем большинстве случаев, радиочастотное) [24, 30–32, 37, 38, 40, 73–77]. Вакуумное напыление с использованием легированной кремниевой мишени применено, в частности, в работах [22, 23, 26, 28, 29, 39, 78, 70 78]. Определенное распространение имеет метод химического вакуумного нанесения за счет разложения силанов ( $\text{SiH}_4$  и  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) [17, 20, 79–84], а в [85] предложено просто наносить на подложку слой полисилана  $\text{Si}_6\text{H}_6$ , который уже при первой катодной поляризации (первом заряде электрода) превращается в тонкий слой аморфного литированного кремния. Используются также метод электронно-лучевого осаждения [86], метод физического напыления [87, 88], метод импульсного лазерного осаждения и даже метод «фотоспекания» [89].

Многие авторы отмечают, что электрохимическое поведение тонкопленочных электродов из аморфного кремния зависит от природы электролита. По-прежнему, наиболее популярным остается 1 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната с диметилкарбонатом [17, 24, 30, 31, 37, 38, 86, 87, 88]. Причина такого положения возможно, тривиальна – используют проверенный электролит, применяемый в коммерческих литий-ионных аккумуляторах с углеродными положительными электродами. Тем не менее, описаны работы с альтернативными электролитами, в частности, с раствором 1 М  $\text{LiClO}_4$  в пропиленкарбонате [20, 23, 26, 28, 39], и даже в ионных жидкостях [41, 90–92], и в растворах бисоксолато-бората [93].

Хорошие обзоры по тонкопленочным и наноструктурированным кремниевым электродам можно найти в [94–96]. Теоретическому рассмотрению механизма внедрения лития в кремний посвящены работы [97–106].

Тонкие пленки аморфного кремния являются, если не единственными, то наиболее изученными образцами чистого кремния. Предпринимались попытки использовать просто дисперсный кремний в виде традиционной активной массы, при этом было ясно, что характерный размер частиц

кремния должен быть субмикронным. Было установлено, что уже при начальной катодной поляризации происходит частичное литирование кристаллического кремния и затем его аморфизация [41, 107]. Все такие электроды разрушаются, и реально могут циклироваться только на небольшую глубину. В любом случае дезинтеграция частиц кремния приводит к возникновению больших внутренних омических сопротивлений, снижающих характеристики электрода [108].

Несколько большее внимание уделялось электродам, в которых дисперсный кремний смешивается с активным или неактивным связующим. Обычным связующим является, как известно, поливинилиденфторид (ПВДФ) (см., напр., [109, 110]). В то же время, ПВДФ не обладает способностью к значительному удлинению, поэтому вряд ли способен выдержать большие объемные изменения кремния при внедрении лития. Именно поэтому были исследованы другие связующие, способные компенсировать объемные изменения кремния при внедрении лития. Среди таких связующих были предложены полиэтиленоксид с перхлоратом лития (ПЭО- $\text{LiClO}_4$ ) и полиэтиленгликоль с перхлоратом лития (ПЭГ- $\text{LiClO}_4$ ) [111], а также полиимид [112] правда, без особого успеха. Несколько лучшие результаты были получены при замене ПВДФ на смесь стиролбутадиенового каучука с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы; такая смесь обладает несколько большим упругим удлинением [113]. Хорошим связующим оказалась также собственно карбоксиметилцеллюлоза (в виде натриевой соли) [114–116]. В [117] описан карбоксиметилхитозан как связующее для кремниевых электродов. Наконец, следует упомянуть имид полиамида, использование которого в качестве связующего для дисперсного кремния, как оказалось, имеет заметные преимущества перед ПВДФ [118].

Как бы то ни было, использование просто дисперсного кремния даже с лучшими связующими является определенным паллиативом. В лучшей из

упомянутых работ [118] были достигнуты значения удельной емкости около 2000 мАч/г на протяжении 20 циклов.

Относительно недавно появились интересные сообщения о синтезе кремниевых нановискеров и о возможности их использования в литий-ионных аккумуляторах [119–123]. К сожалению, работы этой исследовательской группы не получили документального подтверждения, а кроме того, приведены данные только об ограниченном количестве циклов (около 50), однако сама по себе идея получения кремния в виде вискерообразных структур заслуживает внимания. Особый интерес представляет предложение создавать вискеры в виде системы «ядро–оболочка» (core–shell) [123]. Здесь кристаллическое ядро обеспечивает механическую прочность и электропроводность вискера, а аморфная оболочка является основным элементом для обратимого внедрения лития. Наностержни из чистого кремния и композитов «кремний–медь» описаны в [124, 125], а из композитов «кремний–золото» – в [126].

### **1.3 Материалы на основе кремниевых композитов**

Наиболее кардинальным способом создания стабильных кремниевых наночастиц (аморфных частиц) является синтез композитов кремния с другими материалами, из которых важнейшим является углерод [127–129]. Характерно, что тривиальное смешение дисперсных компонентов (кремния и углерода), даже с использованием высокоэнергетического помола (механоактивация) не приводит к получению высокоёмких, стабильно работающих электродов. Обязательным требованием было достаточно высокое содержание малоактивного углерода (до 60%), так что теоретическая емкость кремния в таких композитах совершенно терялась [130–138]. Позже, однако, и на электродах из смеси порошков кремния и углерода были получены результаты, достойные внимания, см., напр., [139, 140].

Естественным путем было приготовление композитов кремния с углеродом различными синтетическими методами, в том числе, методами разложения соединений углерода и/или кремния. В последнее время определенной популярностью пользуется создание композитов нанокремния с углеродными нанотрубками [141–149]. Эта популярность не слишком оправданна. Сами по себе углеродные нанотрубки (как одностенные, так и многостенные) не имеют никаких преимуществ перед другими углеродными материалами, их интеркаляционная емкость существенно ниже теоретической, что вполне понятно. Приводимые в некоторых статьях ссылки на повышенную интеркаляционную емкость обычно не разделяют обратимой и необратимой емкости [150–171]. Кроме того, в большинстве случаев повышенные значения интеркаляционной емкости углеродных нанотрубок не были подтверждены последующими работами. Одним из аргументов введения углеродных нанотрубок в композиты с кремнием были хорошие механические свойства нанотрубок, которые могли бы обеспечить достаточное демпфирование при изменениях объема во время циклирования. Другим положительным свойством углеродных нанотрубок является их повышенная электронная проводимость. Но во всех случаях характеристики композитов кремния с углеродными нанотрубками не превышали половины теоретической емкости. Однако в последнее время появились многочисленные попытки создания композитов кремния с другими наноформами углерода, в основном, с графеном (или восстановленным оксидом графена) [172–182].

Более привлекательным представляется изготавливать наноструктурные композиты кремния с углеродом различными методами разложения органических и/или кремнийсодержащих соединений. Чаще всего используют пиролитическое разложение соответствующих прекурсоров (см., напр., [183–213]). Из других методов следует упомянуть вакуумное напыление (TVD – thermal vacuum deposition) [214–216], химическое вакуумное напыление (CVD – chemical vacuum deposition)

[217–225]. Нельзя не упомянуть попытки создания композитов углерода с кремниевыми вискерами [226]. Наконец, оригинальный способ создания тонкопленочных электродов из композитов кремний-углерод путем попеременного магнетронного напыления очень тонких (толщиной менее 20 нм) слоев кремния и графита описан в [227–232]. На рис. 1.2 показан пример такого электрода. В [233] описан метод приготовления композитов «кремний–углерод» пиролизом диатомитовой земли.

Если композиты кремния с углеродом можно рассматривать как наиболее прогрессивное направление развития отрицательных электродов на основе кремния (или, во всяком случае, как наиболее реальную возможность изготовления электродов с относительно толстыми активными слоями), то различные композиты кремния с другими материалами представляют собой, скорее, определенную экзотику. К таким композитам следует отнести композиты кремния с серебром (основное назначение которого – увеличение электронной проводимости) [234–238], с никелем [239–243], железом [193, 244–246], медью [247–249], алюминием [250–253] и многими другими компонентами [-254–277].

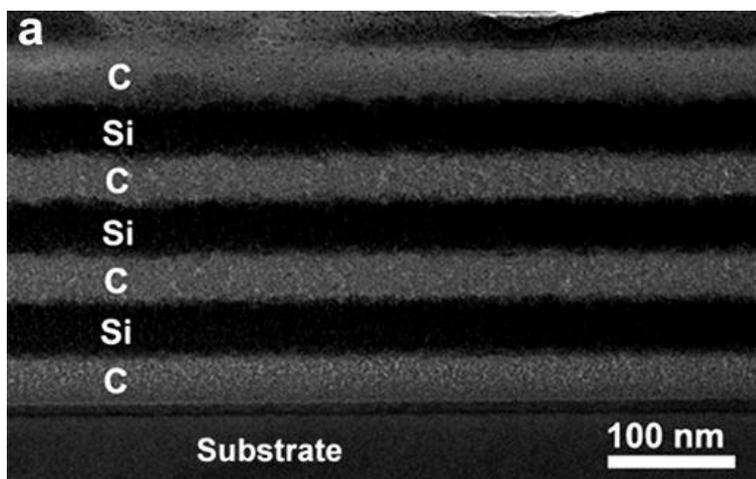


Рис. 1.2. Поперечный срез многослойного композита, состоящего из слоёв кремния и углерода, полученного магнетронным напылением кремния и нанесением углерода в индуктивно-связанной плазме (из [230]).

Особое место занимают отрицательные электроды на основе системы «кремний–кислород» [278–290]. Вопрос о функционировании таких электродов очень непростой, и до сих пор не имеет однозначного ответа. В диоксид кремния литий обратимо не внедряется, и этот факт известен давно, и обычно не оспаривается. В большинстве случаев систему «кремний–кислород» описывают формальной формулой  $\text{SiO}_x$ , где  $x$ , во всяком случае, меньше 2, и часто  $x \approx 1$ . Некоторые авторы принимают, что система  $\text{SiO}_x$  представляет из себя наночастицы кремния в матрице из аморфного  $\text{SiO}_2$ . В других работах  $\text{SiO}_x$  рассматривают как некоторый субоксид кремния. В первом случае предполагается, что при начальной катодной поляризации литий обратимо внедряется в наночастицы кремния, а с диоксидом кремния образует силикат (возможного состава  $\text{Li}_4\text{SiO}_2$  или  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ). Во втором случае допускается возможность обратимого литирования с образованием  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  в катодном процессе и регенерацией  $\text{SiO}_x$  в анодном процессе.

Гораздо более важной и более популярной является система Si–O–C [291–298]. В разных работах символом Si–O–C обозначаются разные материалы. В одних случаях это стеклообразное соединение (нестехиометрический оксикарбид кремния), не содержащее фазы элементарного кремния. Продуктами обратимого литирования таких материалов могут быть  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . В работе [293] на электродах из такого материала получено 4000 циклов с ёмкостью около 600 мАч/г. В других случаях Si–O–C представляет из себя многофазную систему, например, из наночастиц  $\text{SiO}_x$ , покрытых фазой углерода [291], или композит из SiO и углеродных нановолокон [294].

#### **1.4 Выводы из литературного обзора.**

Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее прогрессивными современными перезаряжаемыми химическими источниками тока и

составляют основу портативной электронной техники. Несмотря на высокие значения удельной энергии таких аккумуляторов и их хорошие эксплуатационные характеристики, усовершенствование таких аккумуляторов представляет собой актуальную научно-техническую задачу. Дальнейшее усовершенствование литий-ионных аккумуляторов возможно только при переходе к новым электрохимическим системам, поэтому создание новых функциональных электродных материалов представляет проблему номер один.

Рекордная удельная ёмкость кремния по электрохимическому внедрению лития привлекла внимание многих исследователей к этому материалу, как альтернативе графита в отрицательных электродах литий-ионных аккумуляторов. Основным недостатком кремния, как материала отрицательного электрода, является катастрофическое увеличение его удельного объёма при литировании, приводящее к разрушению отрицательных электродов при циклировании аккумулятора. Основные усилия разработчиков были направлены поэтому на повышение стойкости электродов на основе кремния к циклированию.

Анализ литературы показывает, что основными факторами, приводящими к повышению стабильности электродов при циклировании является переход к наноразмерным (в пределе – аморфным) материалам, а также создание композитов кремния с другими материалами.

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Материалы

Электродные материалы были изготовлены в различных организациях в порядке научной кооперации (табл. 2.1).

Таблица 2.1.

Электродные материалы, изготовленные в порядке научной кооперации

Материал	Метод	Организация-изготовитель	Описание методики
Тонкопленочный кремний	Магнетронное напыление	ЯрГУ им.П.Г. Демидова	Глава 3
Тонкопленочный композит кремний-алюминий-кислород	Магнетронное напыление	ЯрГУ им.П.Г. Демидова	Глава 3
Кремниевые нановолокна	Электролиз из расплава	ИВТЭ УрО РАН	Глава 3

Детальное описание методов изготовления электродных материалов приведено в соответствующих разделах главы 3.

В качестве сепараторов использовали нетканый полипропилен ПОРП российской компании НПП «УФИМ», а также коммерческий материал Celgard 2325. Толщина сепаратора составляла 25 мкм.

В качестве электродных подложек и электролитов, в основном, использовали коммерческие материалы российских и зарубежных фирм. Электролиты готовили самостоятельно из коммерческих солей и растворителей. В работе использованы, в основном, два электролита: 1 М  $\text{LiPF}_6$  в эквиобъемной смеси ЭК+ДЭК+ДМК (электролит LP-71) и 1 М

LiClO<sub>4</sub> в смеси ПК+ДМЭ (7:3). Влажность всех электролитов не превышала 20 ppm.

Влагосодержание в электролитах контролировали с помощью титратора (KF 684 Coulometer, Metrohm). Измерения проводили методом Фишера.

Характеристики солей и растворителей представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Характеристики солей и растворителей

Название	Квалификация	Источник
LiPF <sub>6</sub>	Battery grade	Aldrich
LiClO <sub>4</sub>	Battery grade	Aldrich
ПК	20 ppm H <sub>2</sub> O	Aldrich
ДМЭ	20 ppm H <sub>2</sub> O	Aldrich
ЭК	Battery grade	Aldrich
ДЭК	20 ppm H <sub>2</sub> O	Ferro
ДМК	20 ppm H <sub>2</sub> O	Ferro
NMP	20 ppm H <sub>2</sub> O	Aldrich

## 2.2. Электроды

Изготовление электродов из порошковых материалов проводили по традиционной «намазной» технологии.

Вначале готовили подложки из никеля, нержавеющей стали или титана в виде фольги или плетеных сеток, к которым контактной сваркой присоединяли токоподводы из фольги соответствующего металла. Затем готовили активную массу. Как правило, активная масса содержала 85% активного материала, 10% ацетиленовой сажи и 5% связующего – поливинилиденфторида (Aldrich, 42,714-4), растворенного в NMP. После предварительного смешения активную массу гомогенизировали на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1. Далее активную массу наносили на

подложки скальпелем. Затем электроды сушили в сушильном шкафу при температуре 90 °С до полного удаления NMP и после этого прессовали давлением 1000 кг/см<sup>2</sup> (ручной пресс Carver, США). Затем электроды досушивали в течение 8 часов в вакууме при температуре 120–130 °С для удаления следов воды. Высушенные электроды хранили в боксе с атмосферой аргона. Количество активного вещества на электродах определяли по разнице масс подложки и готового электрода. Для взвешивания использовали аналитические весы Sartorius A 200 S. Как правило, количество активного вещества на электроде размером 1,5 см x 1,5 см составляло 10–15 мг.

Методики изготовления тонкопленочных образцов представлены в главе 3.

### **2.3 Ячейки**

Электрохимические исследования проводили в герметичных ячейках нескольких типов: (1) фторопластовые ячейки с плотной сборкой электродного пакета с пористым полипропиленовым сепаратором, пропитанным электролитом, (2) стеклянные ячейки с большим избытком жидкого электролита, (3) макеты гибких аккумуляторов в корпусах из ламината. В ячейках всегда использовался литиевый электрод сравнения. Окончательную подготовку электродов, сборку ячеек и их заливку электролитом проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона (ООО «Спектроскопические системы»). Содержание кислорода и влаги в боксе не превышало 1 ppm (Рис. 2.1).

Схема фторопластовой ячейки приведена на рис. 2.2. Такая ячейка, по сути, является макетом аккумулятора. Ячейка состоит из фторопластового корпуса с цилиндрическим вкладышем. Во вкладыше выполнен прямоугольный паз, в который вставляется пакет, состоящий из обернутого сепаратором исследуемого (рабочего) электрода и пары литиевых

противоэлектродов. В цилиндрическом вкладыше, кроме того, имеется специальное отверстие, соединенное каналом с пазом для электродного пакета. В это отверстие помещается литиевый стержень, служащий электродом сравнения. Макеты герметизировались с помощью фланцевых крышек с уплотнением из резины. Внешний вид фторопластовой ячейки показан на рис. 2.3.



Рис.2.1. Фотографическое изображение перчаточного герметичного бокса с системой регенерации сухого аргона

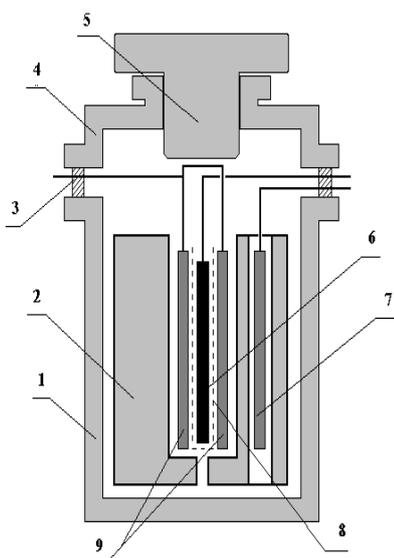


Рис. 2.2. Схема фторопластовой ячейки:

- 1 – корпус; 2 – вкладыш;
- 3 – резиновая прокладка;
- 4 – крышка; 5 – винтовая пробка;
- 6 – рабочий электрод;
- 7 – электрод сравнения;
- 8 – сепаратор;
- 9 – противоэлектроды

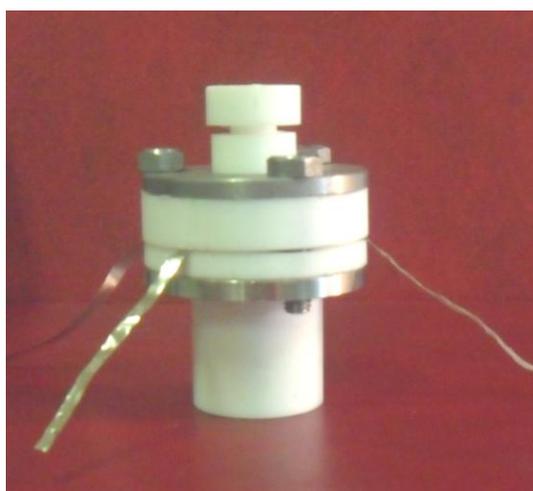


Рис. 2.3. Внешний вид герметичной фторопластовой ячейки

Стеклянная ячейка, схема которой изображена на рис. 2.4, позволяет *in-situ* наблюдать изменения, происходящие с электродом и электролитом в ходе эксперимента. Она состоит из цилиндрического стеклянного корпуса и стеклянной крышки, в которую впаяны три изолированных друг от друга стеклянных канала с проходящими по ним токоподводами. Крышка ячейки имеет шлиф и для герметизации при сборке промазывается вакуумной смазкой. В стеклянной ячейке все три электрода имеют жесткую фиксацию и отстоят друг от друга на расстоянии до 0,5 см. Это позволяет отказаться от

применения сепаратора. Внешний вид стеклянной ячейки показан на рис. 2.5.

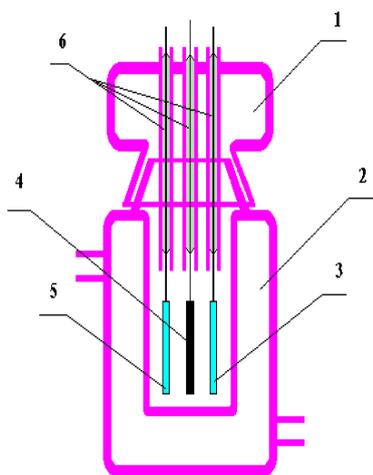


Рис. 2.4. Схема стеклянной ячейки: 1 – крышка; 2 – рубашка; 3 – электрод сравнения; 4 – рабочий электрод; 5 – противоэлектрод; 6 – токоподводы



Рис. 2.5. Фотография герметичной стеклянной ячейки

На рис. 2.6 представлена фотография гибкого макета аккумулятора.



Рис. 2.6. Фотография макета гибкого аккумулятора

В качестве гибкого корпуса использовали трехслойный ламинат, представляющий собой алюминиевую фольгу, покрытую с одной стороны полиэтиленом, а с другой – термолаком. Электродный пакет, состоящий из положительного электрода, отрицательного электрода и сепаратора,

помещали в ламинатный корпус, заполняли электролитом и заваривали с помощью вакуумного упаковщика. Время вакуумирования и сварки составляло 30 сек. Готовые экспериментальные образцы аккумуляторов имели толщину около 2 мм и вес около 2 г.

## 2.4 Методика электрохимических исследований

Проводились следующие электрохимические исследования:

(1) гальваностатическое циклирование проводили с использованием компьютеризированных установок (зарядно-разрядных устройств), изготовленных в ОАО «Бустер» (г. Санкт-Петербург);

(2) потенциодинамические измерения проводили с использованием многоканального потенциостата Р-20Х8 (ООО «Элинс», Черноголовка).

Зарядно-разрядное устройство АЗВРИК50-6В производства ОАО «Бустер» предназначено для испытаний химических источников тока различных электрохимических систем, как первичных, так и перезаряжаемых. Устройство имеет модульную структуру. Стенд включает в себя 10 модулей, управляемых персональным компьютером, соединенным со стендом через последовательный порт. Управление процессом испытаний на стенде осуществляется с помощью программного обеспечения, поставляемого в комплекте с оборудованием. Обеспечение метрологических характеристик устройства достигается индивидуальной калибровкой каждого модуля.

Технические характеристики АЗВРИК50-6В:

Ток заряда-разряда	10 ÷ 50000 мкА
Диапазон напряжений источника тока, В	– 6 ÷ + 6 В
Стабильность тока	± 1 %
Стабильность напряжения	± 1 %
Дискретность задания тока	8 мкА

Погрешность измерения тока:

в диапазоне 10-100 мкА,  $\pm 1$  мкА

в диапазоне 100-30000 мкА, не более 1 %

Погрешность измерения напряжения  $\pm 1$  %

Сопротивление шунта 0,08 Ом

Многоканальный потенциостат «Элинс» позволяет регистрировать циклические вольтамперограммы со скоростью развертки потенциала от 5 мкВ/с до 10 В/с. Диапазон измеряемого тока составляет от  $-2$  до  $+2$  А.

## 2.5 Физико-химические исследования

Исследования физико-химических характеристик электродных материалов проводили либо самостоятельно, либо совместно с различными организациями-партнерами, указанными в табл. 2.3. Описание методики физико-химических исследований приведено в соответствующих главах.

Таблица 2.3. Методы физико-химического исследования

Метод	Организации	Описание методики
ИК-спектроскопия	ИФХЭ РАН	Глава 3
Сканирующая электронная микроскопия	ЯрГУ им. П.Г. Демидова, ИВТЭ УрО РАН	Глава 3
Микроспектральный анализ	ИВТЭ УрО РАН	Глава 3

## ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Внедрение лития в кристаллический кремний

Эксперименты с кристаллическим кремнием проводили в стеклянных ячейках в избытке электролита. Начальный стационарный потенциал кремниевого электрода, вырезанного из стандартной кремниевой шайбы толщиной около 0,3 мм, составлял около 2,2 В относительно литиевого электрода сравнения. Можно предполагать, что это значение определяется кислородсодержащими группами на поверхности кремния. При первой катодной поляризации потенциал электрода очень быстро смещался в отрицательную сторону до значений около 30 мВ (при плотности тока 0,35 мА/см<sup>2</sup>), затем становился несколько более положительным, и спустя некоторое время достигал стационарного значения в интервале 0,09–0,12 В (рис. 3.1).

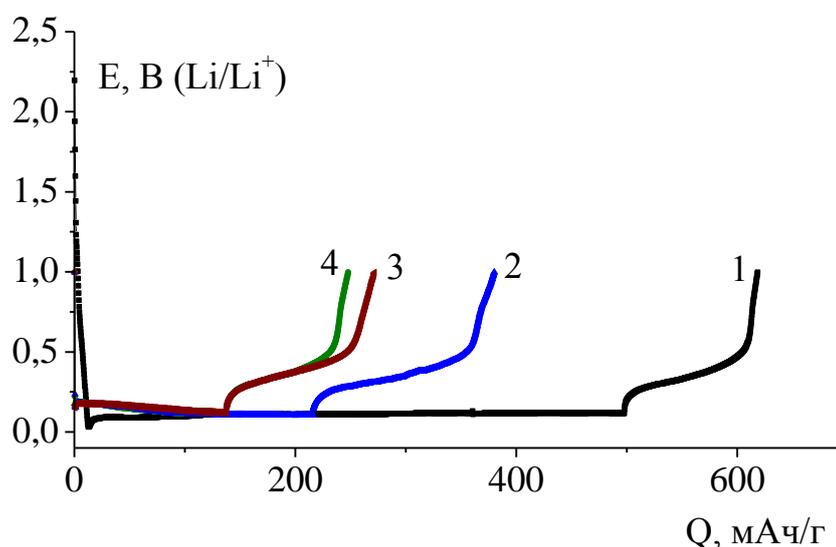


Рис. 3.1. Зарядно-разрядные кривые электрода из кристаллического кремния. Электролит – 1 М раствор LiClO<sub>4</sub> в смеси пропиленкарбонат–диметоксиэтан (7:3). Ток 0,21 мА (5 мА/г). Числа у кривых – номера циклов.

В области потенциалов стационарного катодного тока на электроде протекал некоторый стационарный процесс (скорее всего, восстановление электролита), а также происходило внедрение лития. При изменении направления тока на гальваностатической кривой регистрировалась площадка при потенциалах 0,2–0,3 В, соответствующая экстракции внедренного лития. Общий вид гальваностатических кривых на кремнии существенно отличается от гальваностатических кривых на углеродных материалах. Действительно, на углеродных материалах при первой катодной поляризации в области потенциалов 1,2–0,70 В регистрируется плато, соответствующее процессу восстановления электролита, в результате которого поверхность углеродного материала покрывается твердоэлектролитной пленкой с проводимостью по ионам лития (SEI – solid electrolyte interphase). Для электродов из кремния на катодной (зарядной) части гальваностатической кривой на первом и последующих циклах площадки в области потенциалов 1,2–0,7 В не регистрируются. Следовательно, на кремнии электролит в этой области потенциалов не восстанавливается. В то же время, велика вероятность того, что электролит восстанавливается на кремнии при потенциалах, близких к потенциалу литиевого электрода, и определенная доля тока, соответствующего катодной площадке при потенциалах около 0,1 В, расходуется именно на этот процесс.

Как уже отмечалось в главе 1, при внедрении и экстракции лития происходит разрушение кристаллической структуры кремния. Характер этого разрушения в значительной степени зависит от метода изготовления кремниевого образца. При циклировании образцов из промышленных шайб, использованных в настоящей работе, вначале происходило только поверхностное разрушение (растравливание) кремниевых пластинок, сопровождающееся развитием поверхности, а затем пластины полностью разрушались. Этот процесс был хорошо виден в стеклянных ячейках.

Изображения поверхности кристаллического кремния подтверждают это наблюдение (рис. 3.2).

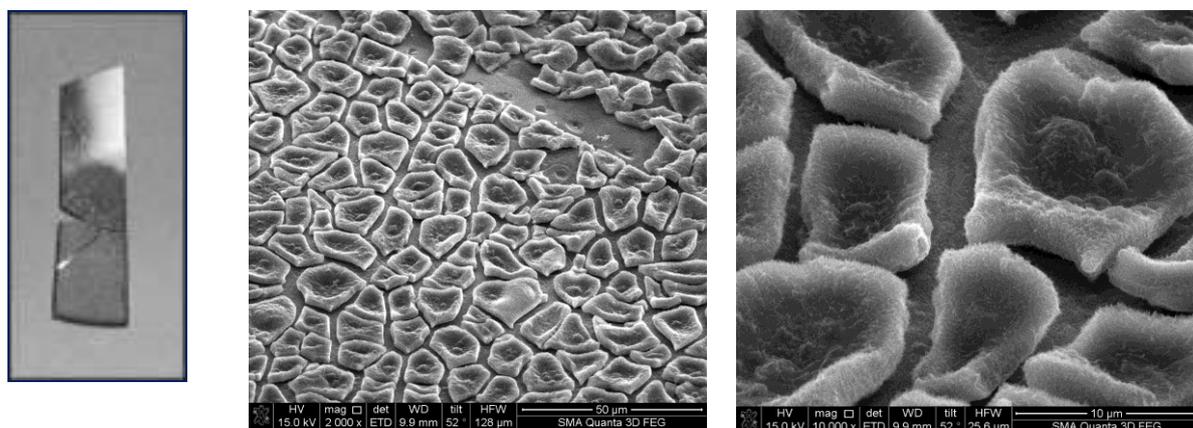


Рис. 3.2. Фотография электрода и электронно-микроскопические снимки поверхности кристаллического кремния после циклирования при разном увеличении. Электролит – 1 М раствор  $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК–ДМЭ (7:3).

Процесс разрушение кристаллического кремния при его циклировании в литиевом электролите хорошо иллюстрируется потенциодинамическими экспериментами. На рис. 3.3 приведены циклические вольтамперограммы, полученные на электроде из кристаллического кремния массой 85 мг при постоянной скорости развёртки потенциала 50 мкВ/с.

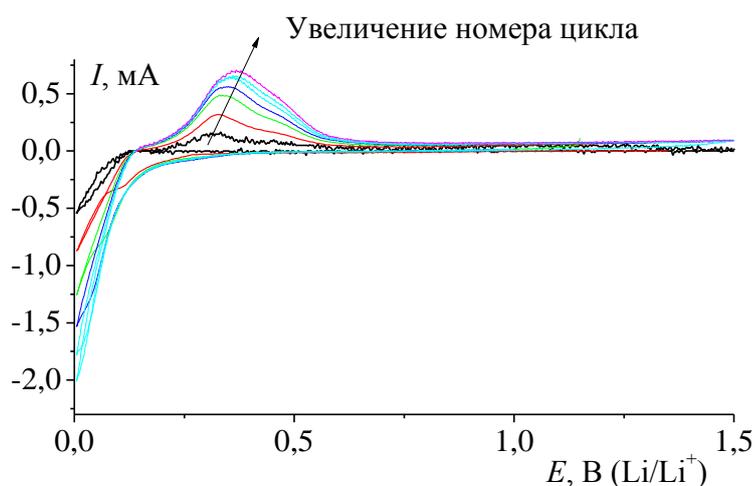


Рис. 3.3. Последовательные циклические вольтамперограммы электрода из кристаллического кремния.

Как видно, токи на циклических вольтамперограммах увеличиваются по мере циклирования, что также свидетельствует о развитии поверхности. Разрядная емкость электродов из кристаллического кремния, полученная в гальваностатических или потенциодинамических экспериментах, сильно зависит от тока циклирования или от скорости развёртки потенциала (иными словами, от времени эксперимента) и не превышает 200 мАч/г. Эта величина составляет около 4 % от теоретической разрядной емкости кремния. Причина столь низких величин разрядной емкости, вычисленной в расчете на массу всего электрода, заключается в замедленности твердофазной диффузии лития в кристаллическом кремнии. Это означает, что процесс внедрения лития происходит лишь в тонком поверхностном слое кремния, в то время как основная масса всего электрода исключена из процесса внедрения.

### **3.2 Исследования электрохимических характеристик электродов из аморфного кремния**

Как отмечено в главе 1, тонкие плёнки аморфного кремния были предметом многих исследований. В настоящей работе исследовались электрохимические характеристики электродов из аморфного кремния, приготовленных методом низкочастотного тлеющего разряда из силана, и подвергнутых различной температурной обработке.

Известно, что плазмохимически осажденный аморфный кремний содержит значительное количество водорода, который насыщает незамкнутые связи в кристаллически несовершенной аморфной пленке кремния. При этом резко снижается плотность состояний в запрещенной зоне (до  $10^{16}$ - $10^{17}$  см<sup>-3</sup>). При термообработке пленок  $\alpha$ -Si:H при температурах выше 300°C происходит процесс эффузии водорода [299].

Для исследования влияния процессов отжига пленок  $\alpha$ -Si:H на улучшение их электрохимических характеристик проводились два типа отжига – в вакууме и в атмосфере азота. Отжиг в вакууме проводился сразу после осаждения пленки без разгерметизации камеры. Температура в реакторе поднималась до 480°C, выдерживалась в течение 15 минут, и далее шел процесс охлаждения со скоростью  $\leq 1$  К/мин. до комнатной температуры. Пленки при таком отжиге имели хорошую адгезию, практически не растрескивались.

Отжиг в азоте с целью эффузии водорода проводился в диффузионной печи СДОМ-3. В процессе применялся азот марки ОСЧ. Процесс загрузки образцов в реактор проводился в течение 20 минут, далее шла выдержка при температуре 600°C 20 минут, выгрузка образцов также проводилась в течение 20 минут. Внешний вид пленок после отжига претерпел значительные изменения. Наблюдалось растрескивание пленки, а местами и шелушение. Такой метод отжига значительно ухудшает адгезию пленки  $\alpha$ -Si:H к никелевой фольге, что может повлиять на характеристики тонкопленочного электрода из аморфного кремния.

На рис. 3.4 представлено изображение полоски аморфного кремния, напыленного на никелевую фольгу в атмосфере аргона.

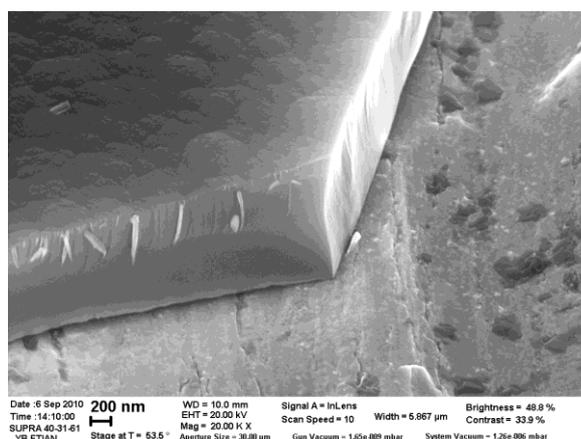
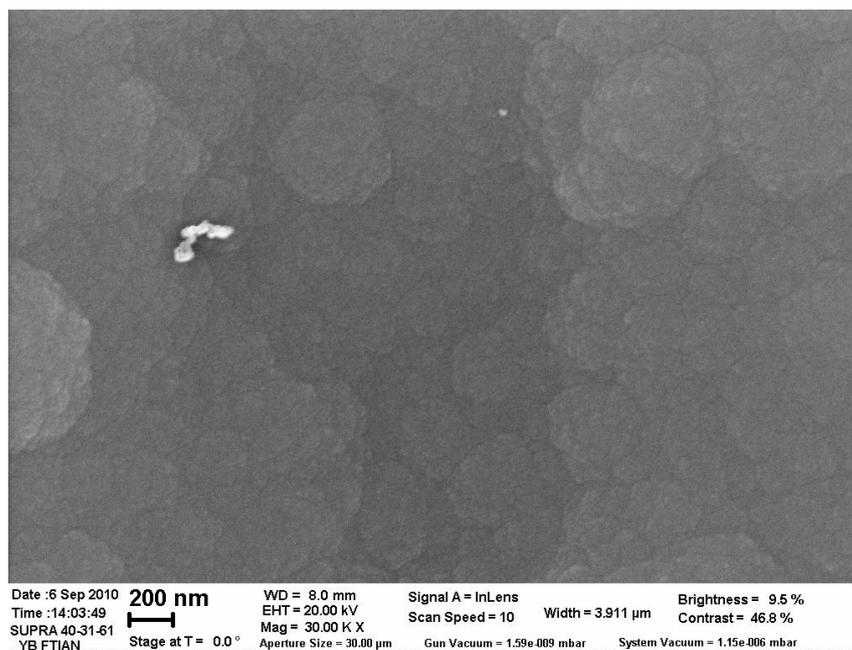


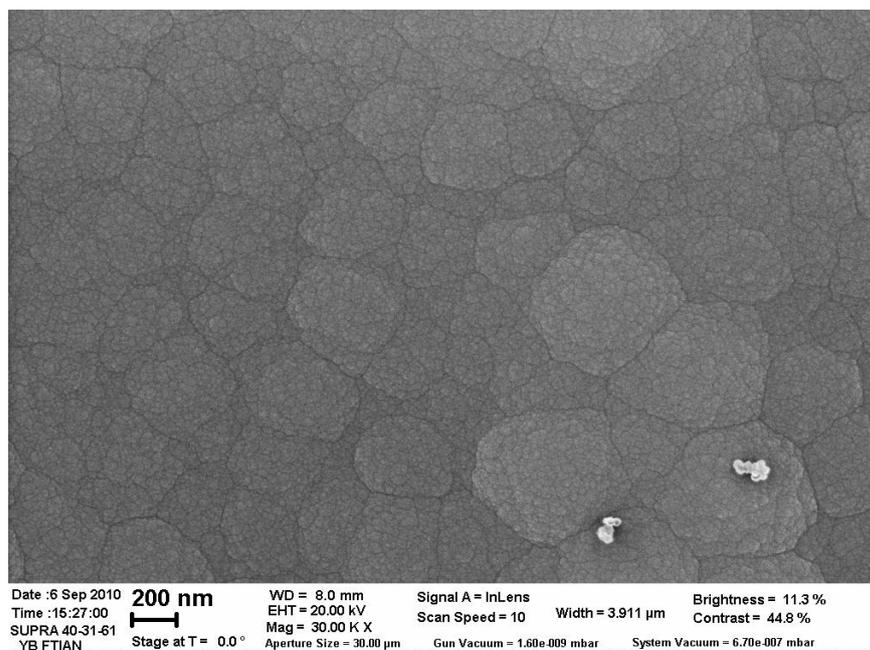
Рис. 3.4. Изображение аморфного кремния на подложке из никелевой фольги. Увеличение 30000 раз.

Снимок сделан под углом  $45^\circ$ . Хорошо видно, что толщина кремния составляла около 1 мкм, а сама пленка имела своеобразную глобулярную структуру. Глобулярная структура была присуща всем трем исследуемым пленкам: без отжига, после отжига в атмосфере азота и после отжига в вакууме. Изображения поверхностей этих пленок представлены на рис. 3.5.

*a*



*б*



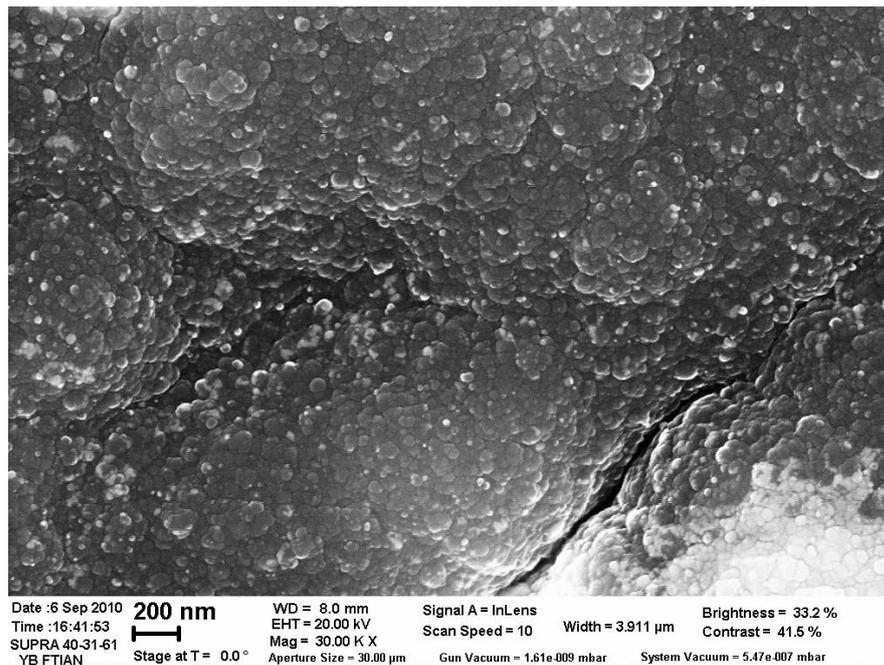


Рис. 3.5. Изображение поверхности аморфного кремния: а – без отжига, б – после отжига в атмосфере азота при 600 °С, в – после отжига в вакууме при 480 °С. Увеличение 30000 раз.

На рис. 3.6 представлены зарядно-разрядные кривые первого цикла кремниевых электродов с различной предобработкой. Вид зарядно-разрядной кривой необработанного электрода аналогичен виду зарядно-разрядных кривых кремниевых электродов, приведенных в других работах (см., напр. [17, 20, 22–26, 73, 80]).

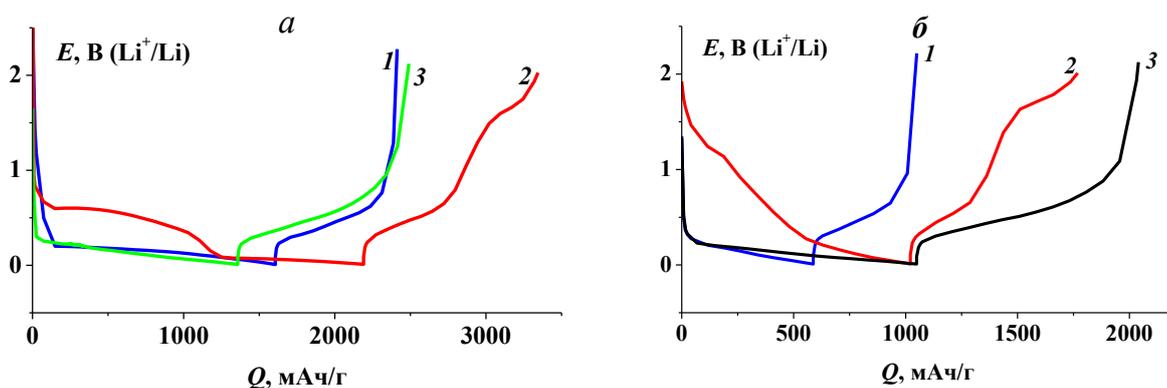


Рис. 3.6. Зарядно-разрядные кривые первого (а) и второго (б) циклов тонкопленочных кремниевых электродов с различной предобработкой: 1 – без обработки, 2 – отжиг в атмосфере азота при 600 °С, 3 – отжиг в вакууме при 480 °С. Плотность тока 1.5 А/г (0.16 мА/см<sup>2</sup>).

Катодное внедрение лития происходит в диапазоне потенциалов от 0.2 до 0.01 В, его анодное извлечение – при потенциалах 0.3 – 0.6 В. Отжиг кремниевых электродов в атмосфере азота приводит к появлению дополнительных площадок на катодной и анодной ветвях зарядно-разрядной кривой, причем этот дополнительный катодный процесс протекает в интервале потенциалов от 0.6 до 0.2 В, т.е. предшествует внедрению лития, а дополнительный анодный процесс – при потенциалах около 1.5 В, т.е. происходит вслед за извлечением лития. Природа этих процессов не ясна и требует специального исследования. Как видно из рисунка, все электроды характеризуются необратимой ёмкостью на первом цикле, что, как известно, связано с формированием пассивной пленки на поверхности кремния (см. напр., [84, 87]). Эффективность циклирования на первом цикле (отношение количества электричества в анодном полуцикле к количеству электричества в предшествующем катодном полуцикле) необработанных электродов и электродов, отожженных в азоте, была близка к 50–52 %. Отжиг кремниевых электродов в вакууме привел к увеличению эффективности циклирования первого цикла до 85 % за счет снижения

необратимой ёмкости. Необратимая ёмкость на кремниевых электродах возникает за счет протекания комплекса процессов, в том числе, восстановления нативной поверхностной пленки, содержащей обычно оксиды кремния (т.е. поверхностные группы  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ) и силанольные группы ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ), и восстановления компонентов электролита (как правило, растворителя) с образованием растворимых продуктов и нерастворимой пассивной пленки, обладающей проводимостью по ионам лития, т.е. свойствами твердого электролита. Образование сплошной пассивной пленки, получившей в англоязычной литературе название *solid electrolyte interphase* (SEI) должно приводить к прекращению побочных необратимых процессов восстановления на поверхности электрода. Однако непрерывное разрушение (растрескивание) кремниевой пленки приводит к появлению свежей поверхности, на которой протекание необратимых процессов продолжается. Количественно необратимая ёмкость в сильной степени зависит от состояния поверхности кремниевого электрода, состава электролита, в том числе, наличия примесей, плотности тока, температуры и других факторов. Поскольку необратимая ёмкость является результатом поверхностного процесса (в отличие от обратимой ёмкости, которая определяется внедрением лития в объем электрода), целесообразно выражать ее как отношение количества электричества, соответствующее необратимым процессам, к площади поверхности электрода. Как следует из рис. 3.6а, необратимая ёмкость первого цикла на необработанном электроде составляет около 815 мАч/г. Принимая толщину кремниевой плёнки 1 мкм и плотность кремния  $2.2 \text{ г/см}^3$ , получаем значение необратимой ёмкости  $1800 \text{ мАч/м}^2$ . (В [73] для электродов с кремниевыми пленками, полученными методом магнетронного напыления, приводятся значения необратимой ёмкости первого цикла от 500 до  $1500 \text{ мАч/м}^2$ ; в [87] для аморфных пленок кремния, полученных вакуумным напылением, приводится значение около  $125 \text{ мАч/м}^2$ ).

Для электрода с пленкой кремния, отожженной в вакууме, значение необратимой ёмкости первого цикла составляет, согласно рис. 3.6а, около 211 мАч/г ( $466 \text{ мАч/м}^2$ ), т.е. в четыре раза меньше, чем на необработанном кремнии. Кроме того, дополнительный отжиг в вакууме приводит к увеличению разрядной (обратимой) ёмкости кремниевых электродов примерно на 40%. Отжиг образцов в атмосфере азота, наоборот, привел к ощутимому снижению обратимой ёмкости (соответствующей анодному процессу в диапазоне потенциалов от 0.3 до 0.6 В).

На рис. 3.6б представлены зарядно-разрядные кривые второго цикла тонкопленочных кремниевых электродов. Как видно из рисунка, вид зарядно-разрядных кривых несколько меняется. На кривых для необработанных образцов, и для образцов, отожженных в вакууме, существенно уменьшается необратимая ёмкость (разница количества электричества в катодном и анодном полуциклах). Соответственно, эффективность циклирования для необработанного образца составила около 80%, а для образца, отожженного в вакууме – около 95%. Необратимая ёмкость в последнем случае составила около  $140 \text{ мАч/м}^2$ . На катодной кривой, относящейся к образцу, отожженному в азоте, вместо площадки при потенциалах около 0.6 В, зарегистрированной на первом цикле, наблюдается плавное смещение потенциала, а анодная площадка при положительных потенциалах, соответствующая постороннему процессу, осталась почти без изменений.

На рис. 3.7 представлено изменение разрядной ёмкости кремниевых электродов при гальваностатическом циклировании. Как видно из рисунка, отжиг кремниевых электродов в азоте и, особенно, в вакууме приводит не только к увеличению разрядной ёмкости на первом цикле, но и к уменьшению деградации при циклировании. В то же время, следует отметить, что разрядная ёмкость всех исследованных электродов (даже на первом цикле) оказалась заметно ниже теоретической ёмкости, а также ниже результатов, доложенных другими авторами. Одной из причин низкой

разрядной ёмкости может быть способ изготовления кремниевых пленок, а именно, низкочастотный разряд. Другая причина может заключаться в плохой адгезии кремниевой пленки к никелевой подложке. Данные результаты согласуются с результатами, доложенными в [24].

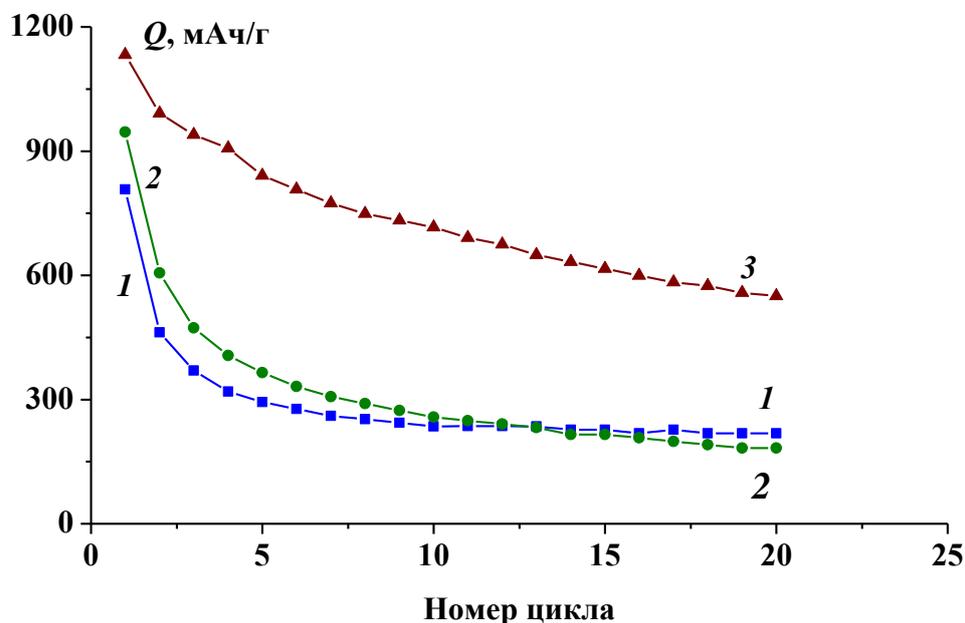


Рис. 3.7. Изменение разрядной ёмкости кремниевых электродов с различной предобработкой: 1 – без обработки, 2 – отжиг в атмосфере азота при 600 °С, 3 – отжиг в вакууме при 480 °С. Плотность тока 1.5 А/г.

Потенциодинамические исследования проводили на тонкопленочных кремниевых электродах, предварительно отожженных в вакууме при температуре 480 °С и в атмосфере азота при 600 °С. На рис. 3.8а представлены циклические вольтамперограммы первого цикла этих электродов при скорости развёртки потенциала 0.1 мВ/с. Из рисунка хорошо видно, что отжиг в атмосфере азота приводит к появлению дополнительных пиков на катодной (при потенциале около 0.55 В) и анодной (при потенциале около 1.55 В) ветвях вольтамперограммы. Следует также отметить, что процесс внедрения лития на первом цикле для обоих электродов выражается только одним пиком, который, по всей видимости,

является суперпозицией двух катодных пиков. На втором и последующих циклах катодные пики, отражающие процесс внедрения лития, выражены достаточно четко (рис. 3.8б). Эволюция вольтамперограммы кремниевого электрода, отожженного в атмосфере азота при 600 °С, заключается также в исчезновении большого пика при потенциале около 0.55 В и появлении нового пика при потенциале около 1.27 В на катодной ветви циклической вольтамперограммы.

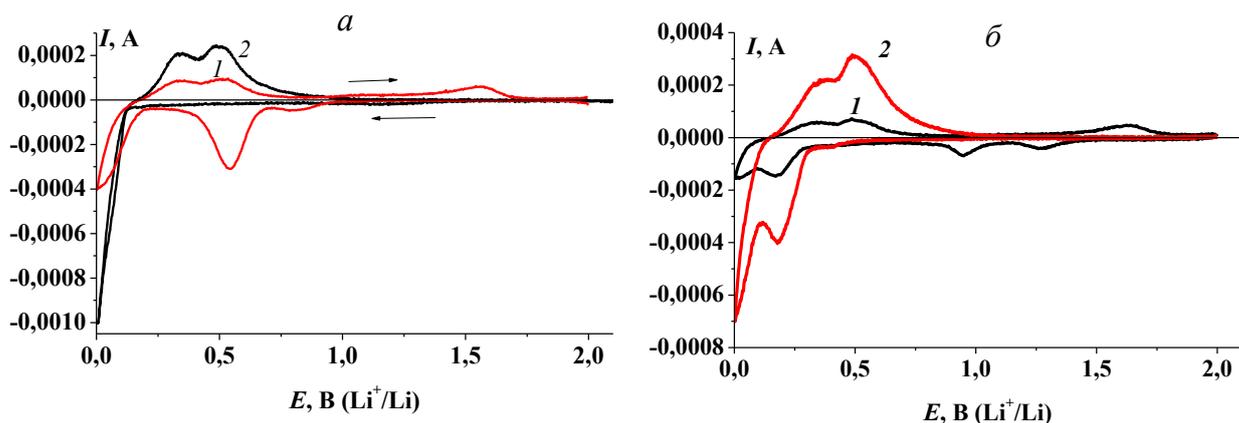


Рис. 3.8. Циклические вольтамперограммы первого (а) и второго (б) циклов электродов из аморфного кремния: отожженного в азоте при 600 °С (1) и в вакууме при 480 °С (2). Скорость развертки потенциала 0.1 мВ/с.

На рисунках 3.9 и 3.10 представлены циклические вольтамперограммы электродов при различных скоростях развертки потенциала. Увеличение скорости развертки потенциала приводит к сглаживанию одного из пиков на катодной и анодной ветвях вольтамперограммы, отражающих обратимый процесс внедрения-экстракции лития. Расчет разрядной ёмкости (в анодном полуцикле) показал, что результаты хорошо согласуются с результатами гальваностатических исследований.

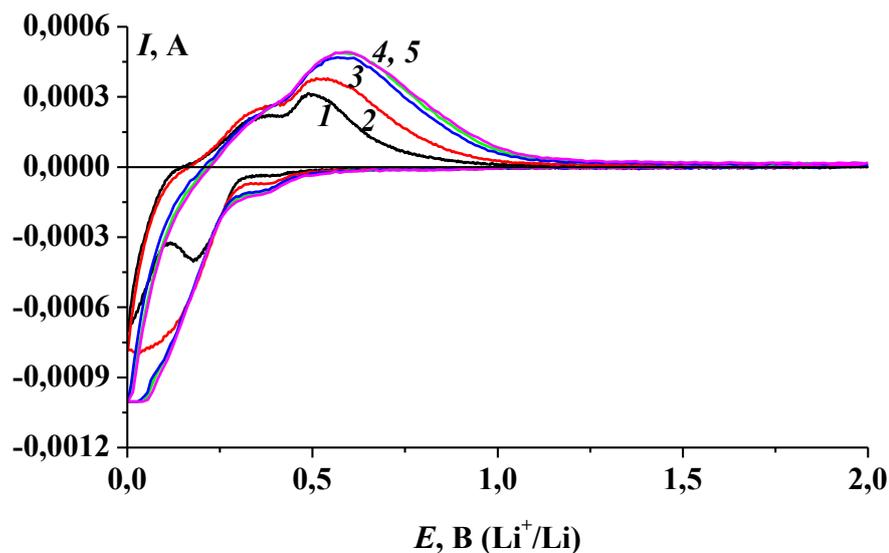


Рис. 3.9. Циклические вольтамперограммы кремниевых электродов, отожженных в вакууме при 480 °С. Скорости развертки потенциала (мВ/с): 1– 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.5, 5 – 0.6.

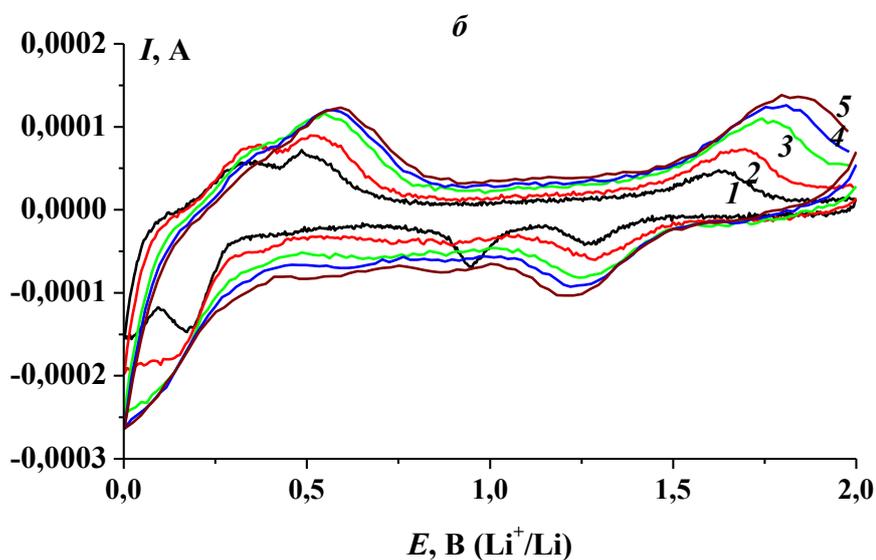


Рис. 3.10. Циклические вольтамперограммы кремниевых электродов, отожженных в азоте при 600 °С (б). Скорости развертки потенциала (мВ/с): 1– 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.5, 5 – 0.6.

Рис. 3.11 показывает зависимость разрядной ёмкости (вычисленной интегрированием анодной части вольтамперограммы) от скорости развертки потенциала. Видно, что увеличение скорости развертки потенциала, что равносильно увеличению плотности тока, приводит к снижению разрядной ёмкости, т.е. при увеличенных скоростях разряда электрод работает не на всю глубину вследствие замедленности твердофазной диффузии лития. На рис. 3.12 те же данные представлены в диффузионных координатах  $Q, v^{-1/2}$ .

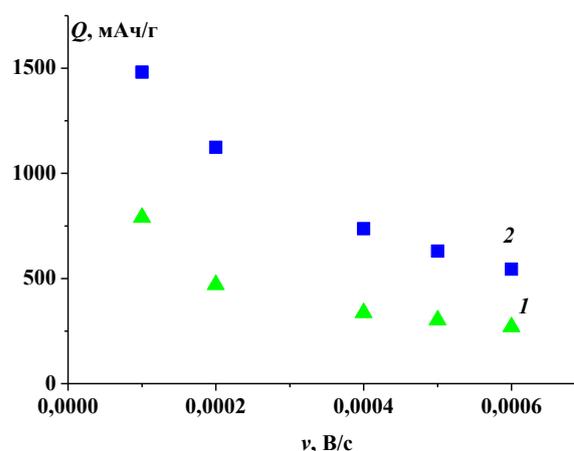


Рис. 3.11. Зависимость разрядной ёмкости тонкопленочных кремниевых электродов, отожженных в азоте при 600 °С (1) и в вакууме при 480 °С (2), от скорости развертки потенциала.

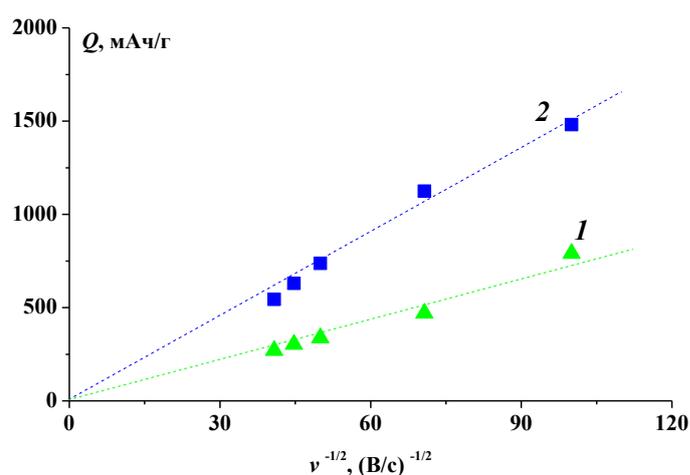


Рис. 3.12. Зависимость разрядной ёмкости тонкопленочных кремниевых электродов, отожженных в азоте при 600 °С (1) и в вакууме при 480 °С (2), от скорости развертки потенциала в диффузионных координатах.

Как видно, с определенным приближением зависимости, показанные на рис. 3.12 описываются прямыми линиями, что подтверждает диффузионную природу лимитирующей стадии процессов внедрения и извлечения лития. При циклировании происходит определённая трансформация структуры плёнки аморфного кремния, подтверждением чего могут служить микрофотографии поверхности такой плёнки после циклирования (рис. 3.13).

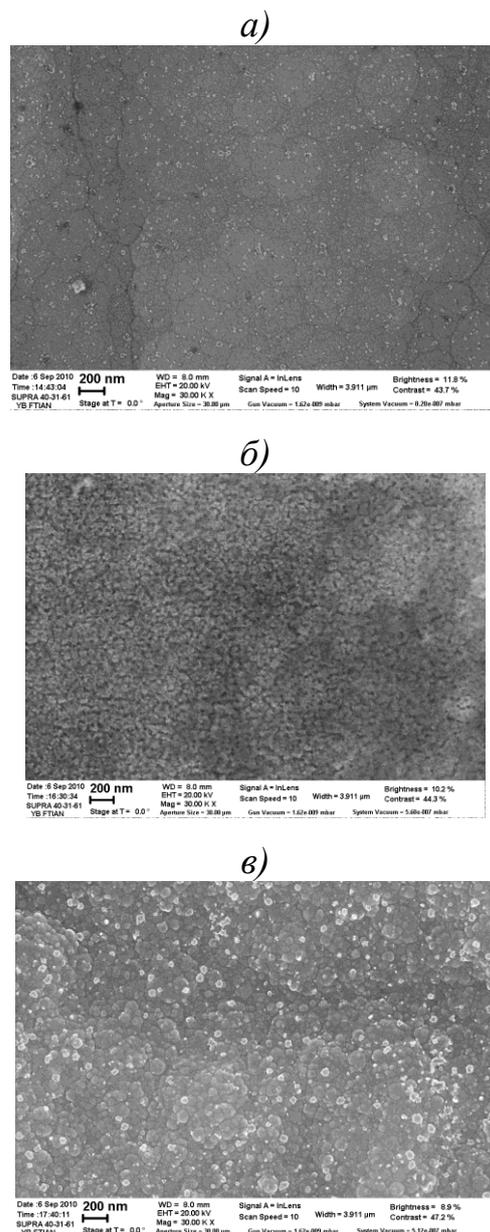


Рис. 3.13. Изображение поверхности аморфного кремния после циклирования: а – без отжига, б – после отжига в атмосфере азота при 600 °С, в – после отжига в вакууме при 480 °С. Увеличение 30000 раз.

Сравнение микрофотографий, представленных на рис. 3.5 и рис. 3.13, позволяет сделать вывод, что при внедрении-экстракции лития в аморфный кремний происходит увеличение размера нанокристаллитов, а также изменение глобулярной структуры аморфного кремния.

Таким образом, проведённое электрохимическое тестирование кремниевых электродов, подвергнутых различной предобработке, установило, что предварительный отжиг кремниевых электродов в атмосфере азота приводит к некоторому снижению разрядной ёмкости и незначительному снижению деградации при циклировании. Предварительный отжиг кремниевых электродов в вакууме при температуре 480 °С приводит как к увеличению разрядной ёмкости, так и существенному снижению деградации при циклировании.

### **3.3 Исследования электрохимических характеристик электродов из нанокompозита «кремний-кислород»**

Как указано в главе 1, система «кремний–кислород» является очень многообещающей и в то же время, очень мало изученной. В настоящей работе исследованы электроды, изготовленные методом магнетронного нанесения тонких слоёв чистого кремния и кремния, обогащённого кислородом ( $\text{SiO}_x$ ). Подложкой этих электродов служила титановая фольга. При магнетронном нанесении кремния в камере периодически изменялось парциальное давление кислорода, так что получалась сэндвич-подобная структура общей толщиной от 0,1 до 2 мкм. Пример такого электрода приведён на рис. 3.14, где изображён поперечный скол плёнки толщиной около 0,3 мкм, состоящий из десяти пар чередующихся слоёв кремния и  $\text{SiO}_x$ . Для улучшения контраста при изготовлении микрофотографии этот скол был протравлен в растворе плавиковой кислоты.

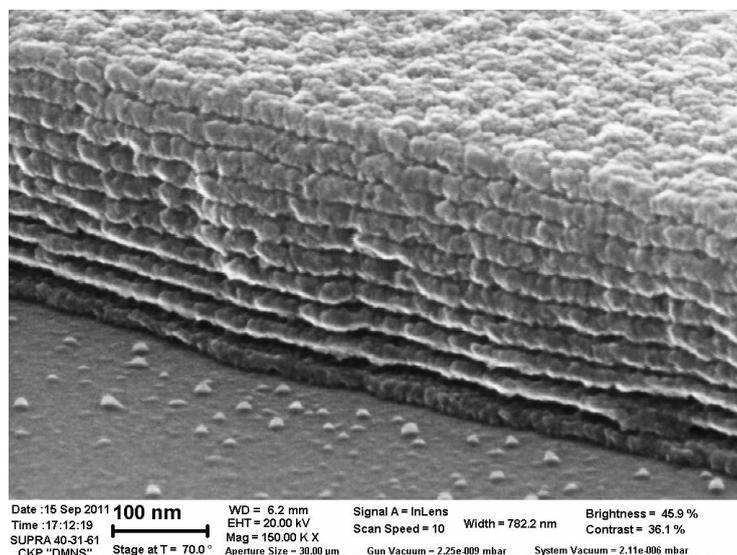


Рис. 3.14. Электронномикроскопическое изображение скола композита «кремний–кислород»

На рис. 3.15 приведены зарядные и разрядные гальваностатические кривые для электрода, изображённого на рис. 3.14. Кривые получены циклированием на полную глубину при токе 250 мА/г, что соответствует режиму C/10. Как видно на рис. 3.15, зарядно-разрядные кривые после 20 циклов заряда-разряда практически не изменяются.

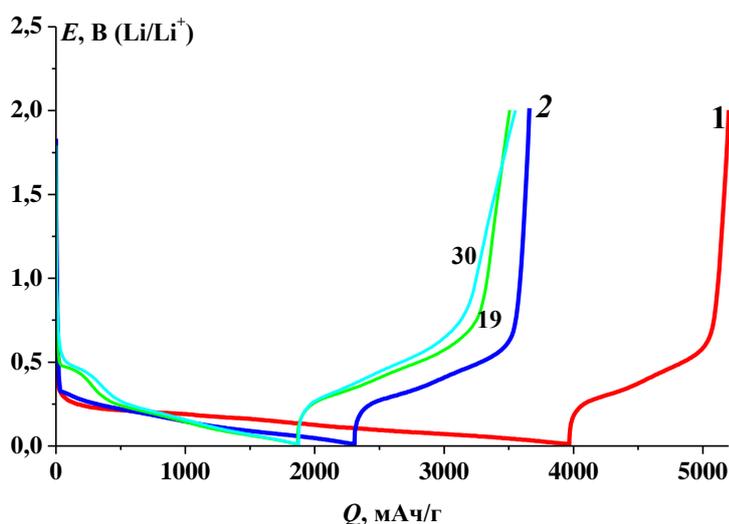


Рис. 3.15. Зарядно-разрядные кривые тонкопленочного анода на основе нанокompозита кремния с двуокисью кремния. Ток 250 мА/г (50 мкА). Электролит 1 М LiClO<sub>4</sub> в смеси ПК с ДМЭ (7 : 3). Номера циклов указаны около кривых.

На рис. 3.16 приведены результаты длительных испытаний описанных электродов. При этих испытаниях один электрод циклировался в условиях «глубокого» заряда с конечным потенциалом заряда 10 мВ, другой электрод циклировался в более мягких условиях с зарядом до конечного потенциала 70 мВ. Как видно, заряд до более отрицательного потенциала обеспечивает повышенную ёмкость в начальный период циклирования, но сопровождается более быстрой деградацией. Кроме того, длительный перерыв в циклировании приводит к большему снижению емкости образца подвергнутого «глубокому» заряду, что связано с большим разрушением кремния при хранении в литированном состоянии.

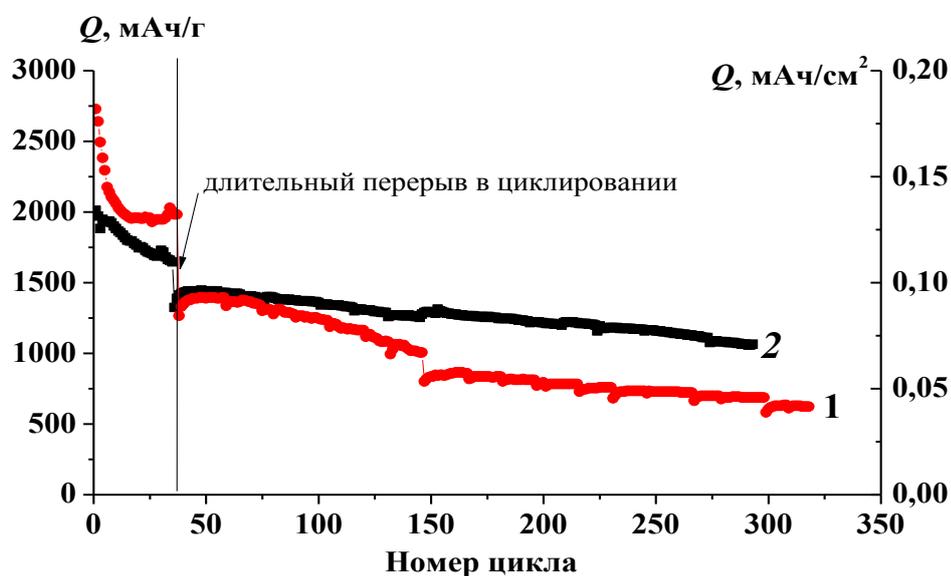


Рис. 3.16. Изменение разрядной емкости тонкопленочных анодов из кремнийсодержащего композита. Ток 1 А/г. Электролит 1M LiPF<sub>6</sub> в смеси ЭК–ДЭК–ДМК (1:1:1). 1 – заряд до потенциала 0,01 В, 2 – заряд до потенциала 0,07 В.

### **3.4. Исследования электрохимических характеристик электродов из нанокompозита «кремний-алюминий-кислород» гальваностатическим методом**

Как указано в главе 1, композиты кремния с алюминием могут представить определённый интерес, поскольку они обладают повышенной стабильностью при циклировании, что частично объяснялось повышением проводимости таких плёнок по сравнению с чистым кремнием [251–253, 300]. В настоящей работе исследовались электрохимические свойства электродов с тонкими плёнками системы «кремний-алюминий-кислород» (Si–Al–O).

Электроды были приготовлены методом магнетронного напыления на титановую фольгу. Перед процессом напыления фольга обрабатывалась в течение 30 сек при комнатной температуре в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 1:1:20 и промывалась в деионизованной воде. Композитная пленка Si–Al–O наносилась с использованием одновременно двух мишеней – кремниевой и алюминиевой. Перед процессом нанесения пленки подложка прогревалась до температуры 140 °С, а температура начала напыления составляла 70 °С, далее принудительный нагрев подложки не производился. Давление остаточных газов составляло  $2,5 \cdot 10^{-5}$  Торр. Рабочими газами являлись аргон и кислород. Во время напыления скорость подачи кислорода составляла 8 см<sup>3</sup>/мин при парциальном давлении  $4,8 \cdot 10^{-5}$  Торр. Общее давление кислорода и аргона составляло  $2 \cdot 10^{-3}$  Торр. Мощности магнетронного разряда поддерживались на уровне 420–480 Вт для кремниевой мишени и 200–210 Вт для алюминиевой мишени. Были приготовлены электроды с кремниевым композитом, условно обозначенные № 1 и № 2, несколько отличающиеся толщиной активного слоя и составом. Электрод № 1 изготавливался в виде четырёхслойной структуры, в которой первый и третий слои, считая от подложки, были обогащены алюминием, а второй и четвертый слои имели меньшее содержание алюминия. Электрод

№ 2 изготавливался в виде 24-слойной структуры, где слои, обогащенные алюминием, чередовались со слоями, обедненными алюминием. Обогащение пленки алюминием достигалось совместным нанесением с двух мишеней кремниевой и алюминиевой, для обеднения пленки алюминием алюминиевая мишень отключалась.

В качестве свидетелей для определения состава, толщины и морфологии поверхности и скола кремнийсодержащих пленок использовались кремниевые пластины. Размер заготовки из титановой фольги составлял 63x90 мм. Напыление кремниевой пленки производилось с двух сторон через маску с окном 60x60 мм. Центр маски совмещался с центром заготовки. Оставшиеся закрытыми маской края заготовки служат для приварки токоотводов при тестировании электродов. Вид кремнийсодержащего тонкопленочного композита, напыленного через маску, представлен на рис. 3.17.

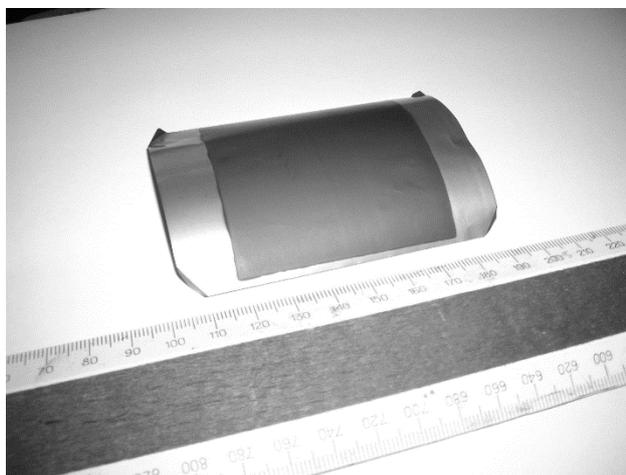


Рис. 3.17. Вид кремнийсодержащего тонкопленочного композита, напыленного на обе стороны титановой фольги через маску.

По данным электронной микроскопии толщины кремнийсодержащего композита электрода № 1 составили 1879 нм и 2036 нм для лицевой и обратной стороны, соответственно. (Обозначения сторон как лицевая и обратная, конечно, условны; принципиально стороны ничем не

различались). Толщины кремнийсодержащего композита электрода № 2 составили 1893 нм и 1797 нм для лицевой и обратной стороны, соответственно. Расчётные значения средней массы кремнийсодержащего композита на электродах №1 и №2 с учетом плотности композита ( $2.1 \text{ г/см}^3$ ) составили  $0.41$  и  $0.39 \text{ мг/см}^2$ , соответственно. В таблице 3.1 представлены составы композитов кремний-кислород-алюминий для электродов № 1 и № 2. Как видно из таблицы, средние значения составов кремнийсодержащих композитов оказались практически одинаковы. Анализ состава композита с помощью рентгеновской приставки INCA проводится нормально к поверхности композитной пленки на глубину порядка 1 мкм, что дает среднее значение состава в слое толщиной до 1 мкм. Композиты № 1 и № 2 наносились одинаковое время 72 минуты, при одной мощности и при одном времени нанесения с алюминиевой мишени 12 минут, что дает практически одинаковое среднее значение состава композитов. Наличие в составе композита углерода, возможно, связано с тем, что образцы после напыления до проведения анализа контактировали с атмосферой.

Таблица 3.1. Состав композитов электродов Si–Al–O № 1 и № 2.

Номер образца	Концентрация углерода, ат. %	Концентрация кислорода, ат. %	Концентрация алюминия, ат. %	Концентрация кремния, ат. %	Концентрация железа, ат. %
№ 1 (лицевая сторона)	6,44	11,08	6,86	75,51	0,11
№ 1 (обратная сторона)	5,86	11,83	7,10	75,13	0,08
№ 2 (лицевая сторона)	6,82	12,70	6,57	73,83	0,09
№ 2 (обратная сторона)	5,08	11,11	6,48	77,24	0,08

Разрешение композитной плёнки по составу проводилось с помощью картирования. При этом рентгеновской приставкой анализировалась узкая полоса по составу плёнки по сколу от кремниевой подложки до поверхности плёнки. Такой метод даёт возможность качественного распределения элементов по толщине плёнки. Точное количественное значение состава в каждой точке метод дать не может ввиду достаточно большого диаметра пятна при сканировании, что несколько «смазывает» карту состава и не позволяет разрешать по составу слои толщиной менее 100 – 200 нм. На рис. 3.18 представлены результаты картирования состава лицевых сторон плёнок электродов № 1 и № 2.

На рис. 3.19 приведены электронные микрофотографии синтезированных композитов. На рис. 3.19а и 3.19б изображён поперечный срез композита № 1 при различных увеличениях, в то время как на рис. 3.19в – вид сверху композита № 1. На рисунках 3.19а и 3.19б хорошо видно, что композит имеет слоистую структуру – на срезе хорошо просматриваются светлые полосы, которые представляют собой участки, обогащённые алюминием. Ширина таких участков составляет примерно 280 нм. Кроме того, сам композит имеет столбчатую структуру. Это хорошо видно на рис. 3.19б и 3.19в.

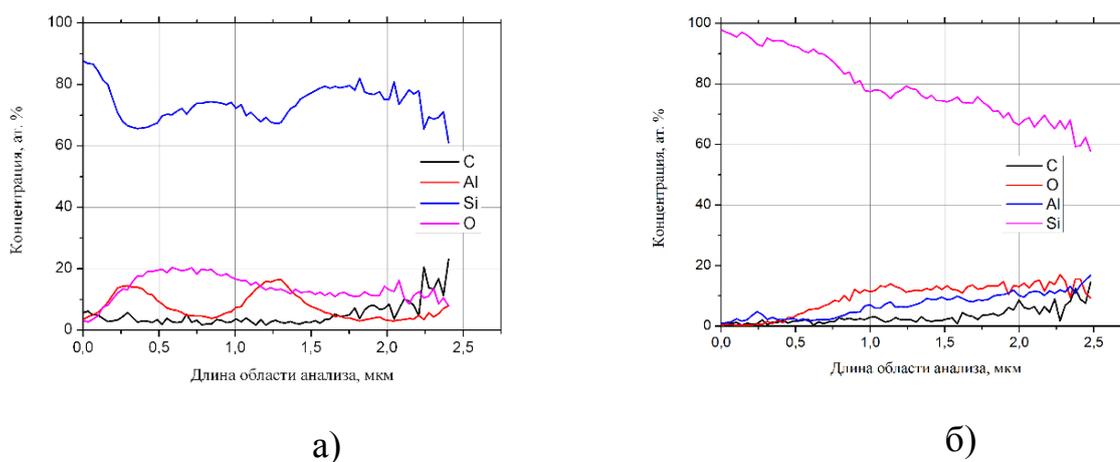


Рис. 3.18. Распределение кремния, кислорода алюминия и углерода по толщине для композитов Si–Al–O № 1(а) и № 2 (б).

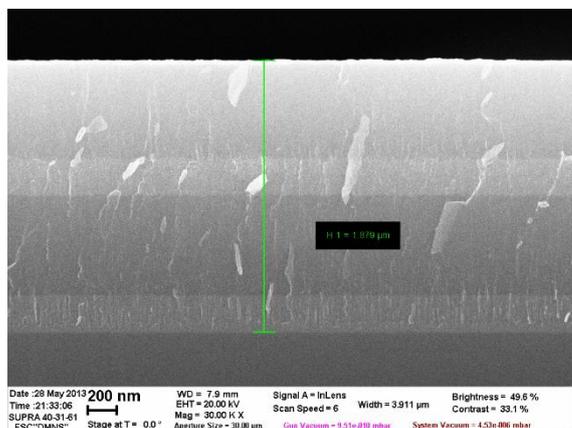
На рис. 3.19г, 3.19д и 3.19е приведены электронные микрофотографии композита № 2. Основное различие в структуре композитов № 1 и № 2 заключается в том, что слои, обогащённые алюминием, для композита № 2 имеют меньшую толщину (около 50 нм) по сравнению с аналогичными слоями в композите № 1. Количество слоев, обогащённых алюминием, для композита № 1 составляло 2, а для композита № 2 – 12.

На рис. 3.20 и 3.21 приведены зарядно-разрядные кривые электродов № 1 и № 2. Как видно, форма зарядно-разрядных кривых обоих образцов аналогична форме зарядно-разрядных кривых аморфного кремния. При циклировании с плотностью тока  $120 \text{ мкА/см}^2$  средний потенциал при внедрении лития составил около 180 мВ, в то время как средний потенциал при экстракции лития составил около 0.5 В, что также характерно для электродов из аморфного кремния.

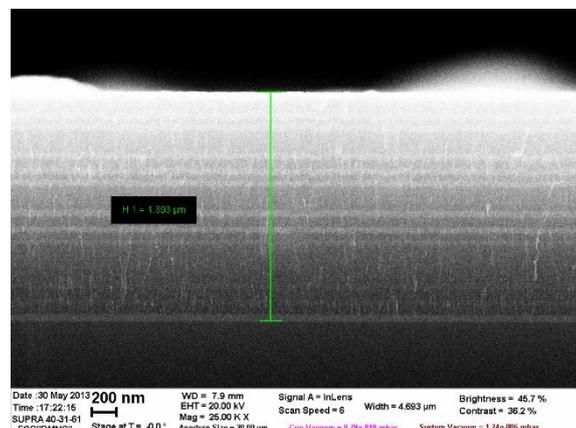
Необратимая ёмкость, рассчитываемая как разность катодного и анодного количеств электричества, на первом цикле составила 14.6 и 13.2 % от обратимой ёмкости для композитов № 1 и № 2, соответственно. На следующих циклах необратимая ёмкость не превышала 1.5 %. Столь малое значение необратимой ёмкости выгодно отличает композиты Si-Al-O от чистого кремния и от системы «кремний–кислород».

На рис. 3.22 представлено изменение разрядной (экстракция лития) ёмкости для обоих композитов при циклировании. Как видно из рисунка, обратимая ёмкость на первом цикле для композита № 1 составила 1720 мАч/г. При дальнейшем циклировании обратимая ёмкость постепенно увеличивалась и к 8 циклу достигла 2520 мАч/г. Рост ёмкости на этом начальном участке составил, таким образом, 48%. Дальнейшее циклирование композита № 1 происходило без потери ёмкости, по крайней мере, в течение 20 циклов. Характер изменения обратимой ёмкости композита № 2 качественно аналогичен характеру изменения обратимой ёмкости для композита № 1; обратимая ёмкость на первом цикле составила около 1550 мАч/г и к одиннадцатому циклу возросла до 2000 мАч/г, т.е. на

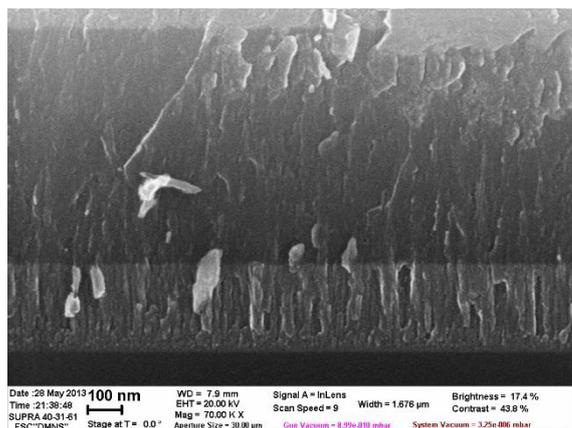
29%. Увеличение обратимой ёмкости частично может быть объяснено постепенным восстановлением оксида кремния до кремния и, соответственно, увеличением количества элементарного кремния. Если принять, что кислород в исходном композите существует в виде SiO<sub>2</sub>, то рост ёмкости при полном восстановлении кислорода составил бы 19%.



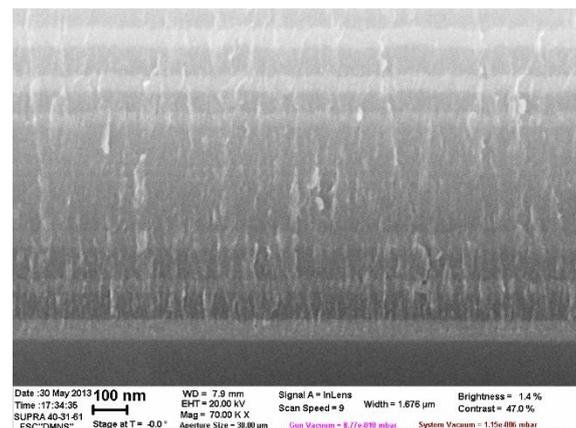
а)



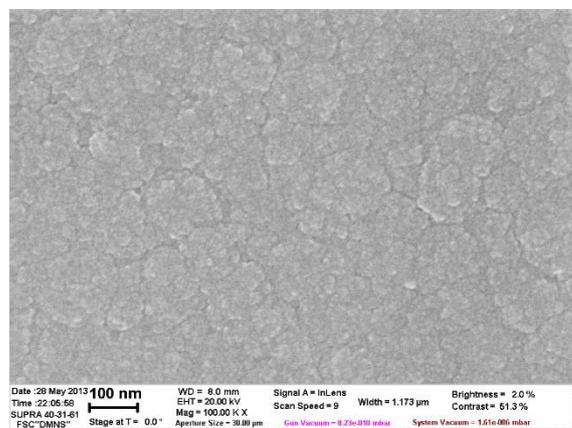
г)



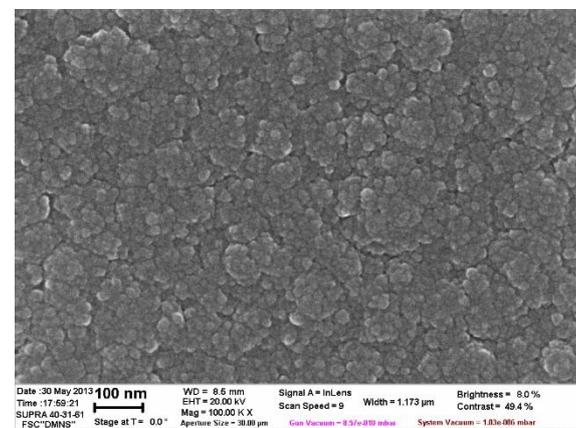
б)



д)



в)



е)

Рис. 3.19. СЭМ-изображения композита Si-Al-O № 1 (а, б, в) и № 2 (г, д, е).

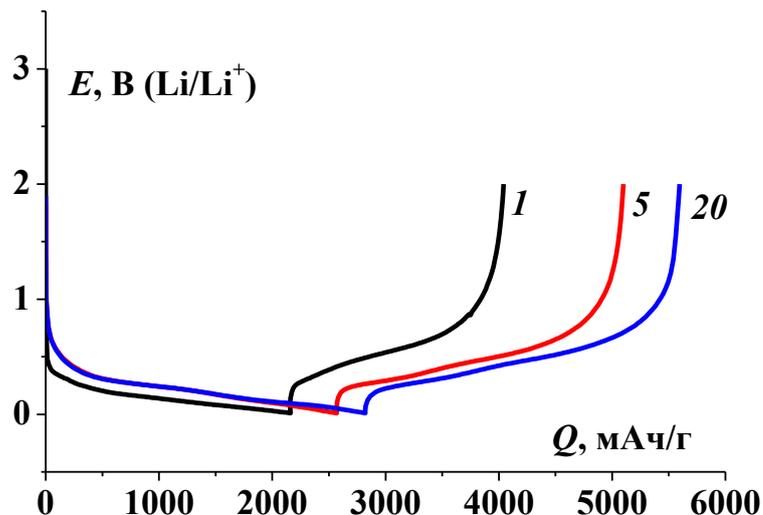


Рис. 3.20. Зарядно-разрядные кривые композита Si–Al–O № 1. Электролит LP-71. Ток 500 мкА. Площадь электрода - 4.5 см<sup>2</sup> (двухстороннее напыление). Числа у кривых – номера циклов

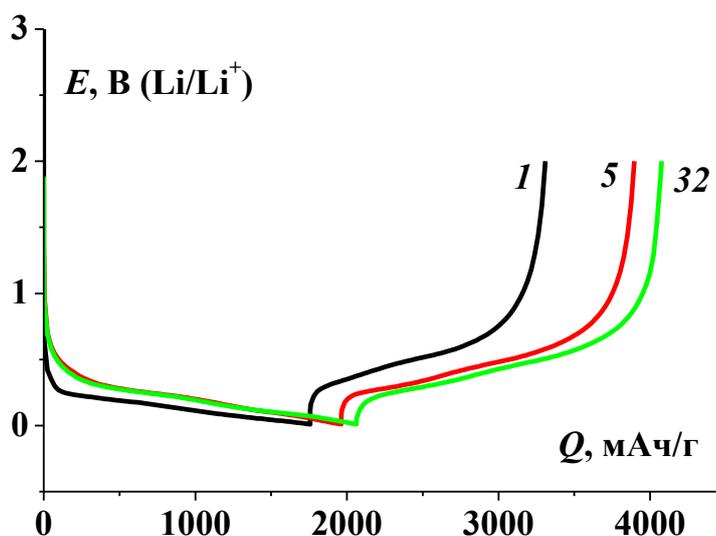


Рис. 3.21. Зарядно-разрядные кривые композита Si–Al–O № 2. Электролит LP-71. Ток 500 мкА. Площадь электрода - 4.5 см<sup>2</sup> (двухстороннее напыление). Числа у кривых – номера циклов

Увеличение ёмкости кислородсодержащих кремниевых композитов на первых нескольких циклах отмечалось в литературе (напр., [252, 301, 302]), хотя во многих случаях небольшое увеличение ёмкости регистрируется

только на первых двух циклах, или не проявляется вовсе. Причина этого явления будет обсуждена ниже.

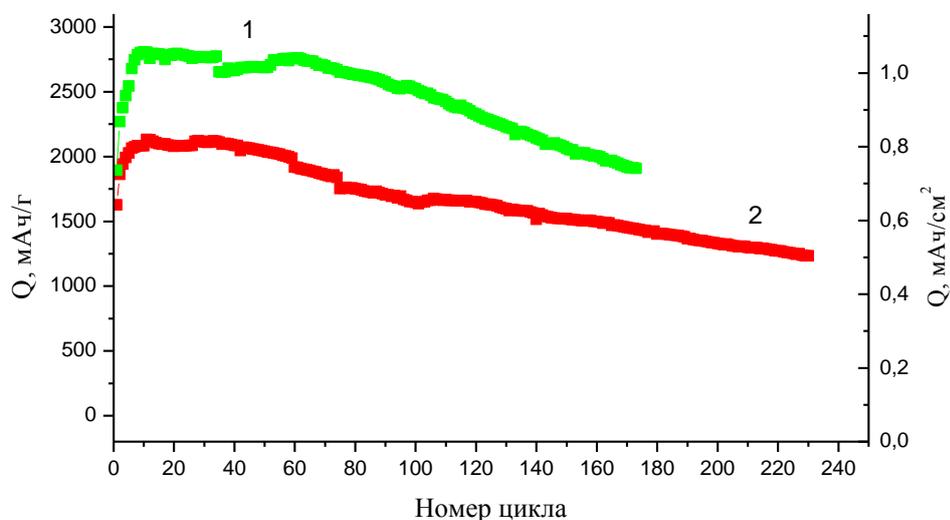


Рис. 3.22. Изменение разрядной емкости композитов Si–Al–O № 1 и Si–Al–O № 2. Номера композитов указаны на рисунке. Электролит LP-71. Ток 500 мкА. Площадь электрода - 4.5 см<sup>2</sup> (двухстороннее напыление).

Как следует из таблицы 3.1, усреднённое содержание кремния в композите Si–Al–O № 1 составляло 75.32%, а в композите Si–Al–O № 2 – 75.53 %. Следовательно, теоретическая удельная емкость композитов № 1 и № 2 была практически одинакова и составила около 3170 мАч/г. (При этом расчёте не учитывается возможное внедрение лития в алюминий и углерод). Таким образом, обратимая ёмкость обоих композитов на первом цикле оказалась существенно ниже теоретического значения. При циклировании обратимая ёмкость композита Si–Al–O №1 увеличилась до 2520 мАч/г, что составило 79 % от расчётного значения теоретической удельной ёмкости композита Si–Al–O № 1. В то же время, обратимая ёмкость композита Si–Al–O № 2 увеличилась лишь до 1880 мАч/г, что составило около 60 % от расчётного значения теоретической удельной ёмкости композита Si–Al–O № 2.

На рис. 3.23 показаны анодные (экстракция лития) кривые композитов Si–Al–O № 1 и № 2, построенные в относительных (нормированных) координатах. Здесь по оси абсцисс откладывается не абсолютное значение заряда, а отношение заряда при текущем значении потенциала к ёмкости электрода на данном полцикле (см., напр., [303]). Анализ кривых рис. 3.23 показывает, что на начальном этапе циклирования происходит уменьшение поляризации электродов. Особенно сильно это выражено на втором цикле. При дальнейшем циклировании изменение поляризации не столь значительно. Уменьшение поляризации при циклировании может быть связано с уменьшением содержания оксида кремния вследствие его восстановления и увеличением электропроводности композита. Уменьшение поляризации за 5 циклов для композита Si–Al–O № 1 составило от 90 до 111 мВ в зависимости от степени литирования и для композита Si–Al–O № 2 – от 62 до 85 мВ (таблица 3.2).

После достижения (к 10–11 циклам) максимального значения разрядной ёмкости начинается её снижение – деградация. Как видно из рис. 3.22, средняя скорость деградации для электрода Si–Al–O № 2 составляет 1,59 мАч/г за цикл, или около 0.08% за цикл, что примерно соответствует большинству литературных данных. Так, в уже цитированной работе [252] средняя скорость деградации за период от 50-го до 350-го циклов составила 0.066% за цикл. В работе [304] темп деградации составил примерно 0.67% за цикл на начальном участке (первые 30 циклов), а затем снизился до 0,07%.

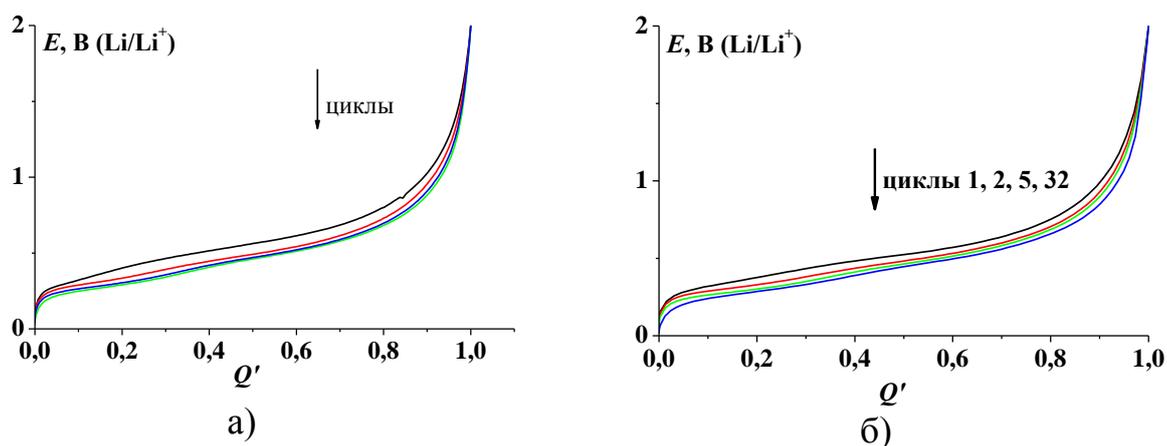


Рис. 3.23. Разрядные кривые композитов Si–Al–O №1 (а) и Si–Al–O №2 (б) в относительных координатах. Электролит LP-71. Ток 500 мкА. Площадь электрода – 4.5 см<sup>2</sup> (двухстороннее напыление).

Таблица. 3.2. Изменение поляризации композитов Si–Al–O №1 и №2 при циклировании

Номер цикла	Потенциал при $Q'=0.25$		Потенциал при $Q'=0.5$		Потенциал при $Q'=0.75$	
	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2
1	0.441	0.410	0.566	0.533	0.736	0.691
2	0.368	0.352	0.490	0.487	0.671	0.651
5	0.329	0.325	0.473	0.471	0.645	0.629

Важнейшей характеристикой электрода является его способность работать с разными, в том числе, большими токовыми нагрузками. На рис. 3.24 представлено изменение разрядной емкости электрода с композитом Si–Al–O № 1 при токовых нагрузках от 0,5 до 16 мА, что соответствует режимам от C/6 до 5,33C. Видно, что повышение плотности тока на первых 10 циклах практически не приводит к снижению разрядной емкости, что является определённым артефактом и связано с компенсирующим влиянием

увеличения ёмкости при одной и той же плотности тока (рис. 3.22) и снижением ёмкости при увеличении нагрузки.

Корректная зависимость обратимой емкости от плотности тока для таких композитов может быть получена при анализе характеристик после 10 цикла. Именно такая зависимость представлена на рисунке 3.25 для электрода с тонкоплёночным композитом Si–Al–O № 1. Для сравнения на этом же рисунке приведены данные из [252] для электрода с плёнкой системы Si-Al с содержанием алюминия 18% толщиной 300 нм.

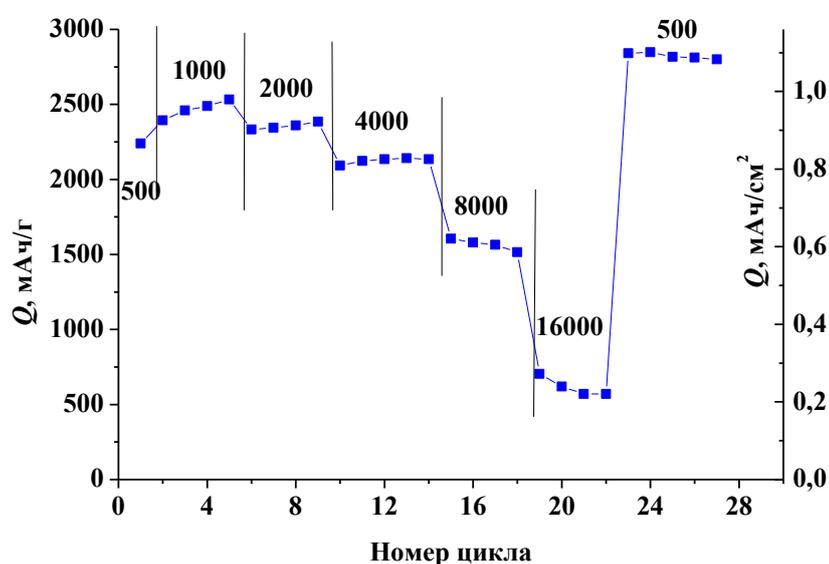


Рис. 3.24. Изменение разрядной емкости композита Si–Al–O № 1. Токи в [мкА] указаны на рисунке. Электролит LP-71. Площадь электрода -  $4.5 \text{ см}^2$  (двухстороннее напыление)

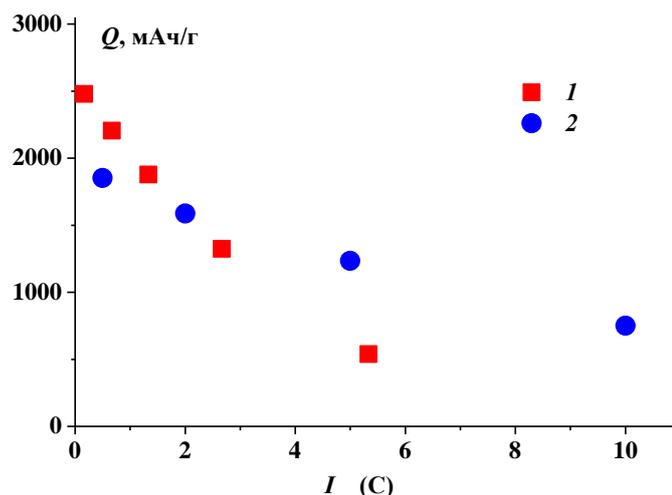


Рис. 3.25. Зависимость анодной ёмкости электрода с композитом Si–Al–O № 1 от тока нагрузки (в единицах C). 1 – по данным настоящей работы, 2 – по данным [252]

Для аккумуляторов с пористыми электродами, представляющими системы с распределёнными параметрами, обычно разрядная ёмкость  $Q$  снижается с ростом тока  $I$  в соответствии с известным уравнением Пейкерта

$$Q = Q^0 / I^\alpha \quad (3.1)$$

где  $Q^0$  и  $\alpha$  – константы, причём константа  $\alpha$  часто не слишком отличается от 0,5. Уравнение Пейкерта справедливо при не очень малых токах, когда реальная ёмкость отличается от равновесного значения. Применимость такого уравнения к сплошным тонкослойным электродам не очевидна. На рис. 3.26 зависимость разрядной ёмкости электрода с композитом Si–Al–O №1 от тока разряда представлена в логарифмических координатах. Как видно, при токах меньше 2C, ёмкость слабо уменьшается с ростом тока, что формально соответствует  $\alpha = 0,11$ . При более интенсивных разрядных нагрузках уравнение (3.1) соблюдается с завышенным значением  $\alpha = 1,11$ . Примерно такая же картина наблюдается для электрода,

описанного в [252], но в этом случае переход от слабой зависимости ёмкости от тока к резкой зависимости происходит при более высоких токах, около  $4C$ , что может быть объяснено меньшей толщиной активного слоя электрода в этой работе.

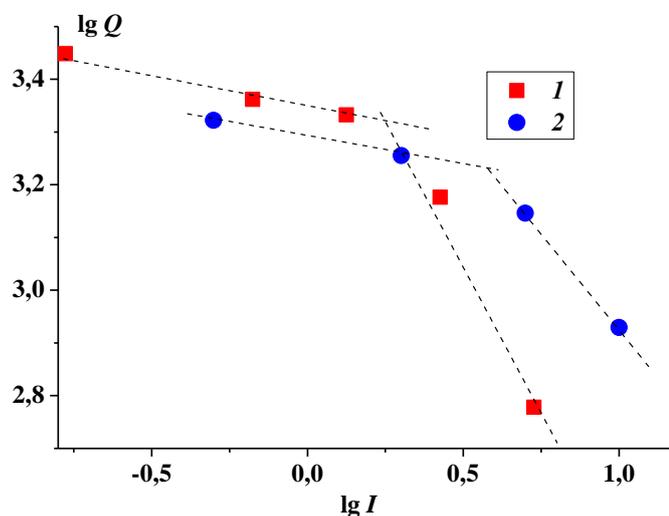


Рис. 3.26. Зависимости рис. 3.25 в логарифмических координатах

Можно предполагать, что переход к крутой зависимости ёмкости тонкоплёночного электрода от плотности тока разряда  $i$  соответствует тому току, при котором толщина диффузионного слоя в гальваностатическом режиме становится равной толщине плёнки материала  $d$ :

$$i = nFcD/d \quad (3.2)$$

( $F$  – константа Фарадея,  $n$  – число электронов, переносимых диффундирующей частицей,  $c$  – концентрация лития в начале разряда,  $D$  – эффективный коэффициент диффузии лития).

Применимость уравнения Пейкерта к тонкоплёночным электродам может служить косвенным свидетельством их пористости, возникающей при циклировании.

### **3.5 Исследование тонкопленочных электродов системы «кремний–алюминий–кислород» методом циклической вольтамперометрии**

Метод циклической вольтамперометрии был применен для исследования электрода Si–Al–O № 2, представляющего собой 24-хслойную структуру. Измерения проводили при скоростях развёртки потенциала от 0,1 до 1 мВ/с. Циклические вольтамперограммы тонкопленочных многослойных электродов системы «кремний–алюминий–кислород», полученные при одной и той же скорости развёртки потенциала 0.1 мВ/с для первых двенадцати последовательных циклов, приведены на рис. 3.27.

Характерно, что в начальный период циклирования (первые 9-12 циклов) происходит заметная эволюция формы циклической вольтамперограммы – появляются чёткие экстремумы, общий заряд, соответствующий как катодному, так и анодному ходу, увеличивается. Этот факт хорошо согласуется с результатами, полученными при гальваностатическом исследовании (рис. 3.22). Близкие результаты были получены в [69] на чисто кремниевых электродах. Важно подчеркнуть, что в целом форма вольтамперограмм с хорошо выраженными катодными и анодными экстремумами, приведённая на рис. 3.27, характерна для вольтамперограмм на электродах с плёнками чистого аморфного кремния [22, 29, 42, 51, 69, 78, 80, 82]. Потенциалы экстремумов на кривых рис. 3.27, в общем, хорошо совпадают с потенциалами экстремумов на кривых для чисто кремниевых электродов. В то же время, вольтамперограммы, приведённые на рис. 3.27, принципиально отличаются от вольтамперограмм, полученных на тонких плёнках чистого алюминия [305], на которых регистрируется один очень узкий катодный пик при потенциале 0.19 В и один узкий анодный пик при потенциале 0.47 В. (Известно, что подобно кремнию, массивный алюминий разрушается при литировании в связи с увеличением удельного объёма. Однако тонкие плёнки алюминия на

иной подложке, подобно тонким плёнкам кремния, способны к многократному циклированию без разрушения).

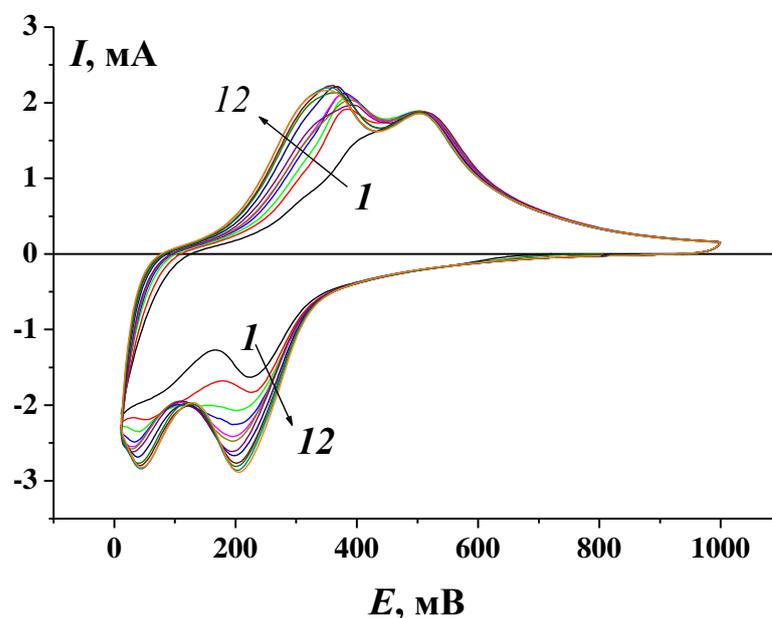


Рис. 3.27. Циклические вольтамперограммы тонкопленочных многослойных электродов системы «кремний–алюминий–кислород» при скорости развёртки потенциала 0.1 мВ/с; электролит LP-71; стрелки указывают направление увеличения номера циклов.

Вольтамперограммы, приведенные на рис. 3.27, хорошо согласуются также с вольтамперограммами, полученными в [252] для тонких однородных плёнок композита «кремний-алюминий» с содержанием 18 вес.% алюминия.

Природа максимумов на вольтамперограммах кремниевых электродов до сих пор не вполне ясна и не обсуждается ни в [22, 29, 42, 51, 69, 78, 80, 82], ни [252]. Как указано в главе 1, в равновесной системе Si-Li существуют разнообразные интерметаллические соединения. Логично предположить, что катодный пик при потенциалах около 0.2 В соответствует образованию наименее богатого литием интерметаллида ( $\text{Li}_2\text{Si}$  или  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ), а соответствующий анодный пик при потенциалах около 0.5 В соответствует

разрушению этого интерметаллида. Катодный и анодный максимумы при более отрицательных потенциалах могут соответствовать образованию и разрушению остальных интерметаллидов, которые не разделяются на индивидуальные максимумы.

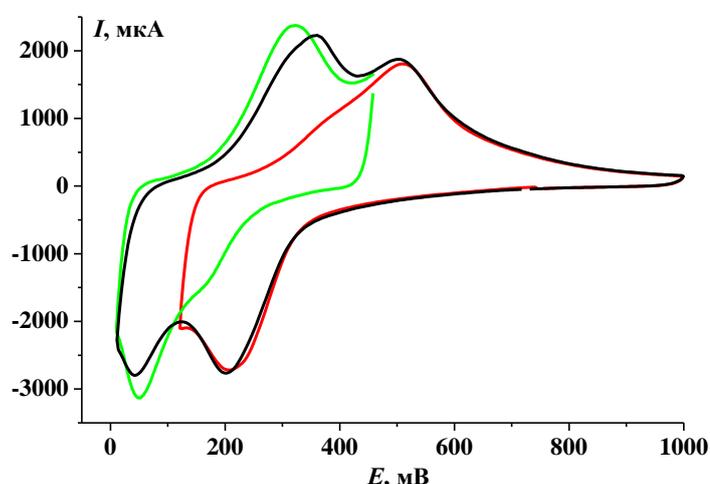


Рис. 3.28. Циклические вольтамперограммы тонкопленочных многослойных электродов системы «кремний–алюминий–кислород» при скорости развёртки потенциала 0.05 мВ/с в диапазонах потенциалов от 0.97 до 0.125 В (красная кривая), от 0.46 до 0.01 В (зелёная кривая) и от 0.99 до 0.01 В (чёрная кривая). Электролит LP-71.

Соответствие анодных и катодных максимумов ясно из сопоставления циклических вольтамперных кривых, полученных в разных диапазонах потенциалов (рис. 3.28). Видно, что катодный пик при потенциалах около 0.2 В, действительно, соответствует анодному пику при потенциалах около 0.5 В, а катодный пик при потенциалах около 0.05 В соответствует анодному пику при потенциалах около 0.35 В.

Возрастание ёмкости на первых нескольких циклах, в принципе, может быть связано с некоторым восстановлением избыточного количества кислорода, входящего в состав изученных композитов. Однако в некоторых случаях такое же явление наблюдалось и при исследовании чисто кремниевых электродов [22, 28, 51, 69]. Не исключается также возможная

рекристаллизация кремния. Следует отметить, что количественно эффект возрастания ёмкости на первых циклах, зарегистрированный в разных работах, различается очень сильно.

Увеличение скорости развёртки потенциала приводит к определённой трансформации формы вольтамперограмм: первый анодный максимум смещается в положительную сторону и оба анодных максимума при скоростях развёртки потенциала более 0.2 мВ/с сливаются в один (рис. 3.29).

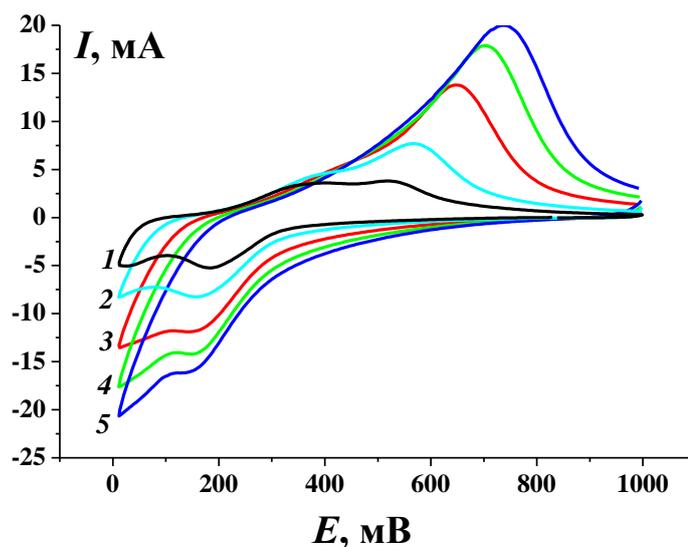


Рис. 3.29. Циклические вольтамперограммы тонкопленочных многослойных электродов системы «кремний–алюминий–кислород», полученные при скоростях развёртки потенциала 0.1 мВ/с (1), 0.2 мВ/с (2), 0.4 мВ/с (3), 0.6 мВ/с (4) и 0.8 мВ/с (5). Электролит LP-71.

На рис. 3.30 показана зависимость тока в анодном максимуме (наиболее анодном при скоростях развёртки потенциала 0.1 и 0.2 мВ/с и объединённом максимуме при более быстрых развёртках) от корня из скорости развёртки потенциала. Точки на графике рис. 3.30, относящиеся к скоростям развёртки потенциала 0.1 и 0.2 мВ/с, оказываются ниже прямой, выходящей из начала координат; это может быть связано с тем фактом, что на соответствующих вольтамперограммах анодные максимумы ещё не полностью сливаются.

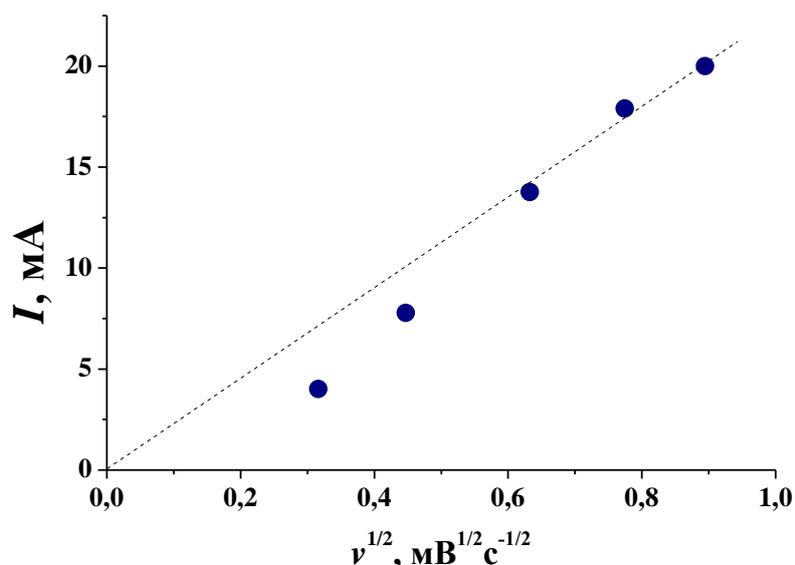


Рис. 3.30. Зависимость тока в анодном максимуме вольтамперограммы от корня из скорости развёртки потенциала.

Казалось бы, формально можно считать, что эта зависимость удовлетворяет уравнению Рэндльса-Шевчика, которое для температуры 25 °С и диффузии однозарядной частицы имеет вид:

$$I = 2.59 \cdot 10^5 S c D^{1/2} v^{1/2} \quad (3.3)$$

где  $S$  – площадь поверхности электрода,  $\text{см}^2$ ,  $c$  – исходная концентрация диффундирующего вещества,  $\text{моль}/\text{см}^3$ ,  $D$  – его эффективный коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$  и  $v$  – скорость развёртки потенциала,  $\text{В}/\text{с}$ , а числовой коэффициент имеет размерность  $\text{А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{В}^{-1/2}$ . Именно такой подход был использован, в частности, в работе [252]. Однако уравнение (3.3) выведено с допущением, что потенциал электрода зависит от концентрации диффундирующего вещества по уравнению Нернста, т.е. в предположении, что коэффициент активности потенциал-определяющего вещества строго равен единице. Реально, коэффициент активности диффундирующего лития заметно отличается от единицы. Кроме того, при выводе уравнения (3.3) предполагалось, что коэффициент диффузии не

зависит от концентрации диффундирующего вещества, тогда как при диффузии лития из литированного кремния непрерывно меняется состав диффузионной среды и, следовательно, изменяется коэффициент диффузии. (Вообще, наличие зависимости коэффициента диффузии лития от потенциала считается общепризнанным).

В настоящей работе при анализе вольтамперометрических результатов был применен подход, предложенный в [306]. Зависимость потенциала литированного кремния от концентрации лития описывается в данном случае модернизированным уравнением Нернста

$$E = E^0 + (RT/znF) \ln c \quad (3.4)$$

где  $z$  – подгоночный параметр, учитывающий отличие коэффициента активности лития от единицы.

Справедливость такого подхода оправдывается тем обстоятельством, что анодная кривая гальваностатического делитирования, полученная при относительно малом токе, (рис. 3.21) с достаточным приближением линейаризуется в координатах  $E$ ,  $\lg c$  на интервале рабочих потенциалов (рис. 3.31).

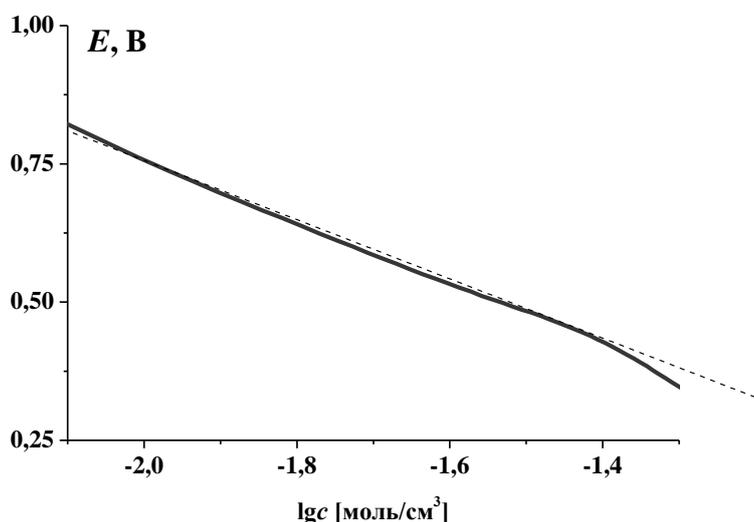


Рис. 3.31. Зависимость потенциала тонкопленочного многослойного электрода системы «кремний–алюминий–кислород» от содержания в нём внедрённого лития (пересчёт анодной кривой из рис. 3.21). Пунктирная прямая проведена по методу наименьших квадратов.

В таком случае уравнение (3.3) следует заменить на модернизированное уравнение

$$I=2.59.10^5 Scz^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (3.5)$$

Из наклона прямой на рис. 3.31 следует, что  $z = 0.11$ .

Точное значение исходной концентрации диффундирующего вещества (лития) неизвестно, поскольку неизвестна ни истинная плотность материала композиционной плёнки, ни точное значение степени литирования при начальном потенциале (около 10 мВ). Ориентировочно можно принять  $c \approx 0.075$  моль/см<sup>3</sup>.

Вычисление по уравнению (3.5) даёт значение коэффициента диффузии лития в композиционном материале около  $5.10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с.

В литературе нет надёжных данных о коэффициенте диффузии лития в сплавах кремния с алюминием. В работе [252] приводится значение  $2.38.10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с для диффузии лития в плёнке сплава Si-Al толщиной около 0.3 мкм, причём это значение получено из анализа вольтамперограмм с учётом только одного катодного максимума. В той же работе для чистого кремния приводятся значения коэффициента диффузии лития  $1.47.10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с и  $2.16.10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с, рассчитанные из двух максимумов на вольтамперограммах. Вообще, данные о коэффициентах диффузии в чистом кремнии сильно расходятся. В работах [80, 82] получены значения  $(2-4).10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с, в [29] приводятся значения в диапазоне от  $10^{-13}$  до  $10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. В [307] приводятся данные о коэффициенте диффузии лития в монокристаллическом кремнии порядка  $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с и о коэффициенте диффузии лития в плёнках аморфного кремния порядка  $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с. В работе [308] коэффициент диффузии лития определён методами циклической вольтамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии гальваностатического прерывистого титрования; установлено, что усреднённое значение коэффициента диффузии составляет около  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с, причём составам  $Li_{2,1}Si$  и  $Li_{3,2}Si$

соответствуют минимальные значения, а составу  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  соответствует максимальный коэффициент диффузии.

Ясно, что диффузия лития в изученных композитах является сложным процессом. Исходная структура композитов анизотропна. При диффузии в поперечном направлении диффундирующей частице приходится не только двигаться в изотропной среде в пределе каждого индивидуального слоя, но и преодолевать межфазные границы. Даже если при циклировании происходит разрушение упорядоченной слоистой структуры, композит всё равно остаётся бинарной фазовой системой, где диффузия лития может происходить как по объёму кремниевой и алюминиевой фаз, так и по межфазным границам. Такая пограничная диффузия протекает, как правило, быстрее, чем в объёме, что приводит к возрастанию некоего среднего (эффективного) коэффициента диффузии.

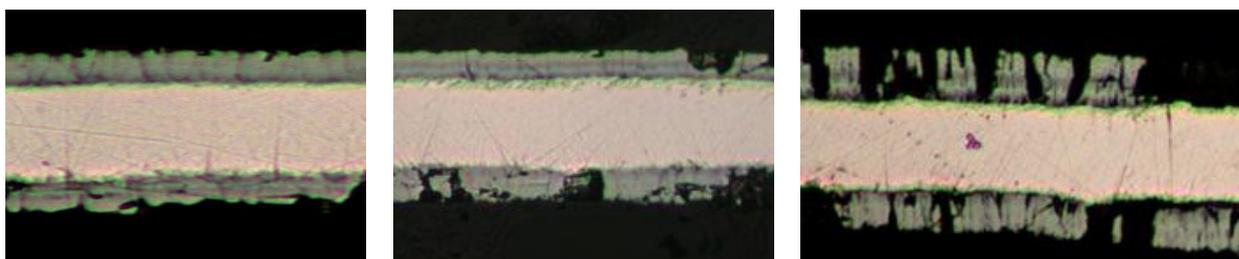
Уравнения (3.3) и (3.5) получены в предположении о плоской полубесконечной диффузии. Для тонких плёнок это предположение оправдывается только в том случае, если толщина плёнки будет не меньше, чем  $\sqrt{D\tau}$ , где  $\tau$  – время диффузионного эксперимента. В этой связи совершенно не выдерживают критики результаты, доложенные в [252]. В этой работе проводились вольтамперметрические измерения при скоростях развёртки потенциала от 5 до 65 мкВ/с, что при ширине катодного пика около 0.1 В соответствовало времени от 1500 до 20000 с. При вычисленном значении коэффициента диффузии  $2.38 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с диффузионная длина составляла бы от 0.2 до 0.7 мм, что во много раз превышает толщину исследованной плёнки (0.3 мкм).

В настоящей работе время диффузии при анодном процессе составляло от 625 с при скорости развёртки потенциала 0.8 мВ/с до 5000 с при скорости развёртки потенциала 0.1 мВ/с. Как видно на рис. 3.30, значения тока максимума отклоняются от предсказанных уравнением (3.5) при скорости развёртки потенциала менее 0.4 мВ/с, т.е. при времени диффузии 1250 с. Это время диффузии соответствует диффузионной длине

около 7 мкм, что сопоставимо с толщиной плёнки композита после первого внедрения лития. (Эволюция размеров плёнок кремнийсодержащих композитов при периодическом литировании будет описана ниже). Таким образом, переход от полубесконечной диффузии к ограниченной диффузии может быть вторым фактором, определяющим характер зависимости тока максимума от корня из скорости развёртки потенциала.

### **3.6 Исследования электрохимических характеристик электродов с активным слоем из дисперсного кремния**

Как уже указывалось в предыдущих разделах, тонкоплёночные электроды из чистого кремния обладают хорошей циклируемостью только если их толщина не превышает долей микрона. Тонкоплёночные электроды с композитом «кремний–алюминий–кислород» выдерживают достаточное количество циклов уже при толщине до 2 мкм (рис. 3.22). Однако ясно, что даже при столь большой толщине активного слоя электрода, его конструкция будет нерациональной, если используется подложка толщиной 20–30 мкм. (В этом отношении тонкоплёночные электроды принципиально отличаются от традиционных электродов, где активный слой изготовлен намазкой массы с порошковым активным веществом до толщины 40–60 мкм). В то же время, увеличение толщины тонкоплёночных электродов с композитом «кремний–алюминий–кислород» даже до 5–6 мкм приводит к очень быстрому их разрушению при циклировании. Это положение иллюстрируется рис. 3.32, где приведены микрофотографии поперечных шлифов электрода с плёнкой композита «кремний–алюминий–кислород» толщиной 5 мкм после одного, двух и десяти циклов.



а)

б)

в)

Рис. 3.32. Микрофотографии поперечных шлифов двухстороннего электрода с покрытием композитом «кремний–алюминий–кислород» толщиной 5 мкм на подложке толщиной 15 мкм после одного (а), двух (б) и десяти (в) циклов в режиме C/5.

Альтернативой электродам с сплошными тонкими плёнками могли бы быть электроды из высокодисперсного кремния, изготовленные по стандартной «намазной» технологии. При этом активную массу (в виде суспензии, пасты, «чернил» и т.п.), состоящую из порошка активного материала, связующего и (при необходимости) других добавок наносят («намазывают») на подложку в виде фольги, пластины или сетки. Эта технология, вполне оправдавшая себя при изготовлении отрицательных электродов из углеродных материалов, с трудом применима для изготовления электродов из порошка кремния, именно из-за сильного расширения кремния при внедрении лития. Имеется несколько патентов, посвящённых таким намазным электродам на основе порошкового кремния. Первый такой патент, заявленный в 1997 году и опубликованный в 2000 году [309], был, по существу, зонтичным патентом. В нём декларировалась принципиальная возможность использования элементарного кремния, причём первый пример этого патента описывает электрод, изготовленный из порошка монокристаллического кремния с размером менее 38 мкм. (Последующие работы показали, что такой материал не выдерживает циклирования). В качестве примеров других зонтичных патентов, где возможность использования кремниевого порошка (наряду с многими

другими дисперсными материалами) только декларируется, можно привести патенты [310–314]. Патенты, посвящённые электродам на основе собственно мелкодисперсного кремния, предусматривают довольно сложные технологические приёмы изготовления порошка, а также довольно сложную, трудоёмкую и длительную специальную подготовку поверхности подложки-токоотвода. Так, в соответствии с [315] активную часть электрода готовят из порошка кремния с характерными размерами от 20 до 100 нм, синтезированного пиролизом силана при температуре 1000 °С в псевдоожигенном (кипящем) слое, и дополнительно легированного бором, фосфором или мышьяком (с содержанием легирующего элемента от 0,1 до 100 ppm, т.е. от 0,00001% до 0,01%); для такого легирования порошок кремния отжигают в неокислительной атмосфере, содержащей диборан, фосфин или арсин при температуре 1000 °С.

В соответствии с уже упомянутыми патентами [312, 313] высокодисперсный порошок кремния готовят выщелачиванием активного компонента из сплава кремния с щелочными или щелочно-земельными металлами, бором, алюминием, цинком и т.п. Таким образом, в этом случае речь идёт, скорее, о «скелетном» кремнии. Патенты [316–317] описывают высокодисперсный порошок кремния, состоящий из цилиндрических частиц монокристаллического кремния, имеющих диаметр от 80 до 500 нм и аспектное отношение больше 40. Такие частицы получают селективным травлением кремниевой пластины с последующим отделением от подложки за счёт ультразвукового воздействия. Патент [318] предусматривает, что каждая частица порошка кремния покрыта тонким слоем олова, индия, галлия, свинца, или висмута, причем толщина этого слоя должна составлять около 10% от диаметра частицы кремния. Такое покрытие, по мнению авторов, улучшает электрический контакт между частицами кремния, а также между этими частицами и токоотводом.

В патенте [319] предлагается для улучшения сцепления между подложкой-токоотводом и активным слоем (состоящем из кремниевого

порошка) на плоской поверхности подложки создавать регулярную сетку первичных выступов высотой от 3 до 15 мкм, на поверхности которой находятся более мелкие вторичные выступы.

В настоящей работе были исследованы электроды, активный слой которых был изготовлен на основе нановолокнистого кремния, изготовленного в Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. Синтез кремниевых нановолокон проводили электролизом раствора  $\text{SiO}_2$  в тройном эвтектическом расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$  [320–322]. На рис. 3.33 приведена микрофотография полученного нановолокнистого кремния.



Рис. 3.33. Изображение нановолокнистого кремния в сканирующем электронном микроскопе

Методом электронной микроскопии было показано, что полученные осадки кремния кристаллизуются в виде нанокристаллических нитей. Методом рентгеновской дифракции установлено, что средний размер кристаллитов полученного осадка составил  $21\pm 5$  нм. Нити образуют крупные агломераты, на которых отсутствует четкая огранка. Нитевидный кристалл кремния – это поликристаллическое образование. Видно что,

могут формироваться волокнистые осадки кремния с различным диаметром нити.

Анализ поверхностного слоя нановолокнистого кремния проводили методом микрорентгеноспектрального анализа (Рис. 3.34).

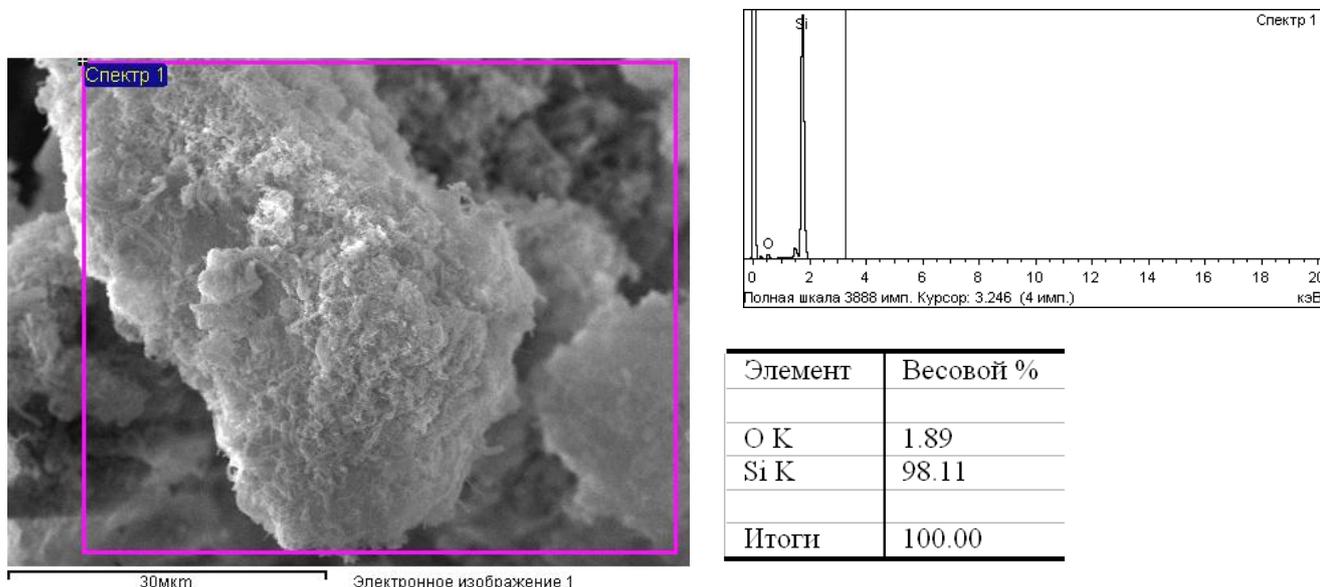


Рис. 3.34. Данные микрорентгеноспектрального анализа синтезированного образца нановолокон кремнийсодержащего композита

Было установлено, что поверхностный слой состоит из кремния со стабилизирующей оксидной пленкой.

Активную массу для электродов готовили смешением 70 вес.% нановолокнистого кремния, 20 вес. % сажи (в качестве электропроводной добавки) и 10 вес. % поливинилиденфторида (ПВДФ) в качестве связующего. ПВДФ вводили в виде раствора в *N*-метилпирролидоне. Активную массу тщательно перемешивали, обрабатывали ультразвуком для лучшей гомогенизации (с использованием установки УЗДН-4), и добавляли в неё раствор нитрата серебра в *N*-метилпирролидоне. В последующем нитрат серебра разлагался с образованием металлического серебра, что обеспечивало дальнейшее повышение электронной проводимости активного слоя. Кроме того, в литературе есть указание на то, что присутствие серебра

в активном слое способствует снижению необратимой ёмкости [234–237]. Активную массу наносили на подложки из нержавеющей стали, подпрессовывали усилием 7 т и подвергали термообработке в вакууме при температурах 120, 400, 520, 600 или 800 °С. Количество активного материала составляло около 4,5 мг/см<sup>2</sup>.

На рис. 3.35 приведены электронные микрофотографии фрагментов активной массы после термообработки при температуре 600 °С. Как видно, высокотемпературная термообработка приводит к карбонизации полимерного связующего с образованием дополнительного нанопокрывтия из углерода на кремниевых волокнах и отдельных кремниевых наночастицах. Непосредственно после сборки электрохимической ячейки на рабочем электроде устанавливался стационарный потенциал около 2,5 В, что характерно для чисто кремниевых электродов. Гальваностатические кривые регистрировали в диапазоне от этого потенциала до потенциала 0,01 В во избежание осаждения металлического лития. Типичные гальваностатические кривые для электродов, прошедших термообработку при температурах 120 и 600 °С, приведены на рис. 3.36.

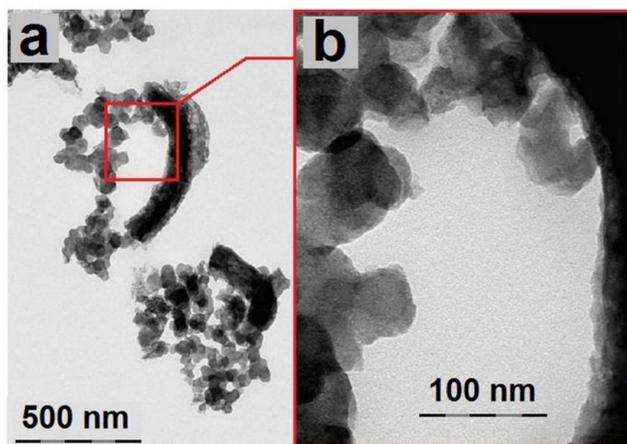


Рис. 3.35. Изображение фрагментов активной массы после термообработки при температуре 600 °С в трансмиссионном электронном микроскопе: (а) смесь кремниевых нановолокон, частиц нанодисперсного кремния, сажи и продуктов карбонизации связующего; (б) частицы сажи и часть кремниевого нановолокна с углеродным нанопокрывтием.

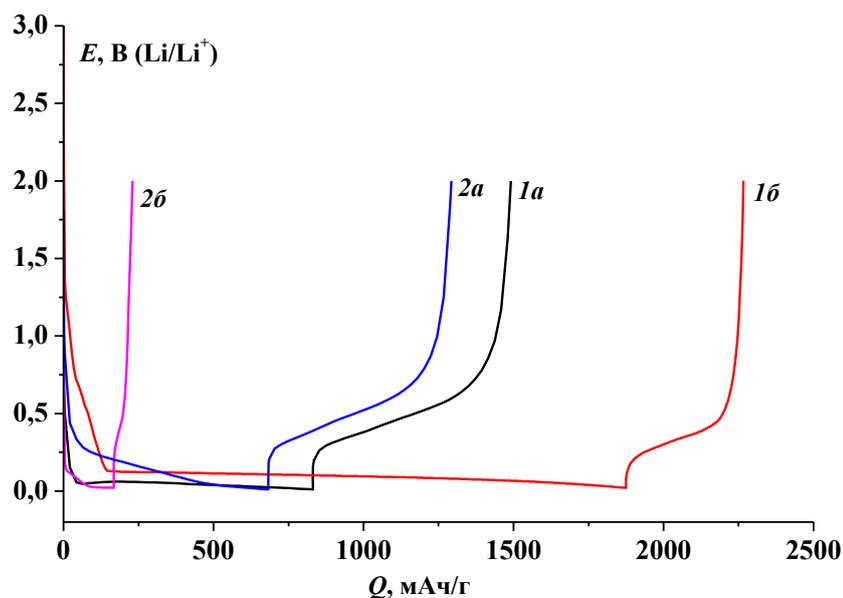


Рис. 3.36. Зарядно-разрядные кривые электродов на основе нановолокон кремния. Электролит – 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси ЭК-ДЭК-ДМК (1:1:1). Плотность тока 250 мА/г ( $1.1 \text{ мА/см}^2$ ). 1а, 2а – 1 и 2-ой циклы электрода, термообработанного при температуре 600 °С. 1б, 2б – 1 и 2-ой циклы электрода, термообработанного при температуре 120 °С.

Как следует из рис. 3.36, форма катодного участка гальваностатических кривых для обоих электродов типична для случая внедрения лития в кристаллический кремний. Действительно, здесь регистрируется медленно спадающий почти линейный участок. Однако уже на втором цикле форма катодного участка кривых изменяется, и он становится типичным для внедрения лития в аморфный кремний. Можно заключить, следовательно, что внедрение лития в нановолокнистый кремний приводит к его аморфизации.

Характерно, что на первом цикле для электрода, подвергнутого термообработке при температуре 120 °С, проявляется огромная необратимая ёмкость, достигающая 380% от обратимой ёмкости. Ясно, что такой низкой температуры термообработки явно недостаточно для карбонизации органической компоненты активного слоя. Термообработка электрода при температуре 600 °С приводит к кардинальному снижению необратимой

ёмкости, которая составляет 25% на первом цикле и не превышает 11% на втором цикле.

Вообще, с увеличением температуры термообработки характеристики электрода существенно возрастают – увеличивается его начальная ёмкости и снижается скорость деградации при циклировании. Так, ёмкость на первом цикле для электродов, подвергнутых термообработке при температурах 120, 400, 520 и 600 °С, составила 391, 602, 800 и 1210 мАч/г, а на десятом цикле ёмкость для тех же электродов составляла 1, 120, 540 и 1100 мАч/г.

На рис. 3.37 показано изменение ёмкости электрода, подвергнутого термообработке при температуре 600 °С при циклировании током 250 мА/г. Как видно, средний темп падения ёмкости после третьего цикла составляет около 0,8 мАч/г за цикл, что соответствует скорости деградации 0,07% за цикл.

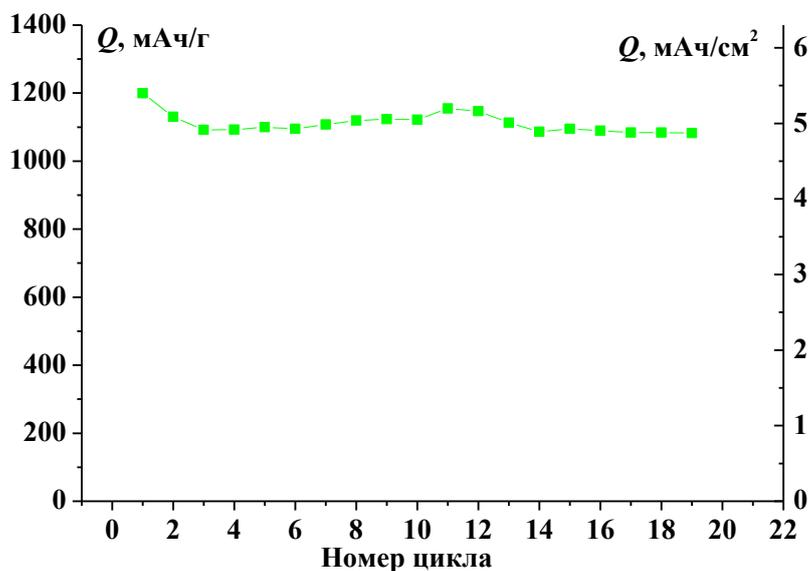


Рис. 3.37. Изменение ёмкости электрода, обработанного при температуре 600 °С, при циклировании током 250 мА/г

Способность электрода на основе нановолокнистого кремния работать при повышенных токовых нагрузках демонстрируется рис. 3.38.

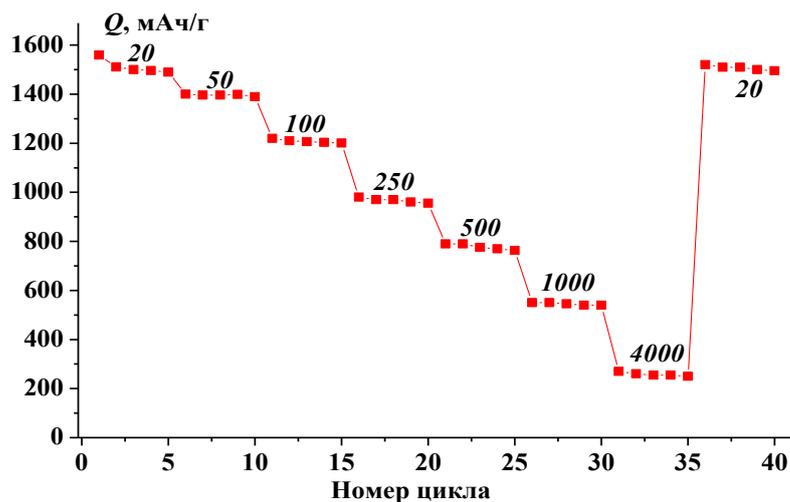


Рис. 3.38. Изменение разрядной емкости электродов на основе нановолокон кремния, термообработанных при температуре 600 °С, при циклировании различными плотностями тока. Плотности тока в [мА/г] указаны на рисунке.

Зависимость разрядной ёмкости электрода из нановолокнистого кремния от плотности тока (по данным рис. 3.38) приведена на рис. 3.39 в билогарифмических координатах.

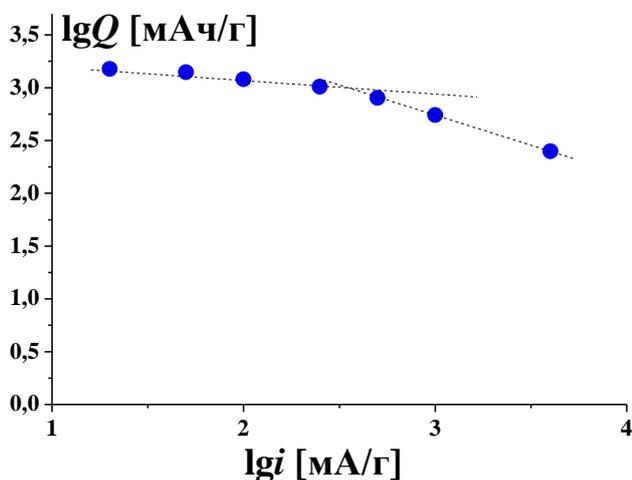


Рис. 3.39. Зависимость разрядной ёмкости электрода из нановолокнистого кремния от плотности тока в билогарифмических координатах.

Как видно, эта зависимость также может быть описана двумя линейными участками, соответствующих уравнению Пейкертта, (ср. с рис.

3.26), наклоны которых составляют 0,154 и 0,565. В отличие от данных для тонкоплёночного электрода, результаты для электрода из нановолокнистого кремния вполне типичны для пористых электродов.

### **3.6 Исследование трансформации кремнийсодержащего композита при циклировании**

Ранее было отмечено, что кристаллический кремний не может быть использован в качестве материала отрицательного электрода, так как он разрушается при внедрении лития из-за увеличения объёма кристаллической решетки [15–17]. В то же время во многих работах было убедительно показано, что тонкие плёнки аморфного кремния способны обратимо циклироваться без значительных потерь ёмкости. Толщина плёнок составляла от 50 до 300 нм. Дальнейшее увеличение толщины аморфного кремния приводило к ускорению деградации при циклировании, вызванному разрушением и частичным отслаиванием плёнок от подложки. В то же время, вопросы, связанные с изучением трансформации таких электродов при циклировании, ранее изучены не были.

В настоящей работе исследование трансформации кремнийсодержащего композита проводили на электродах, дублирующих электроды Si-Al-O № 1 и Si-Al-O № 2, описанные в разделе 3.4.

Химический состав пленки представлен в таблице 3.3. Как видно из таблицы, композитная пленка содержит около 75,5 % кремния, 11% кислорода, 6.8% алюминия. Кроме того, определяется достаточное большое содержание углерода (около 6.4 %) и следы железа. На рис. 3.40 представлены результаты картирования состава кремнийсодержащей плёнки.

Таблица 3.3. Усреднённый химический состав композитной пленки.

Элемент	Усл. конц.	Интенсивность Попр.	Весовой %	Весовой, % Сигма	Атомный, %
C K	0.41	0.1262	3.02	0.34	6.44
O K	3.92	0.5283	6.91	0.14	11.08
Al K	9.66	1.2466	7.21	0.05	6.86
Si K	95.54	1.0752	82.63	0.32	75.51
Fe K	0.22	0.8358	0.24	0.03	0.11
Итого			100.00		

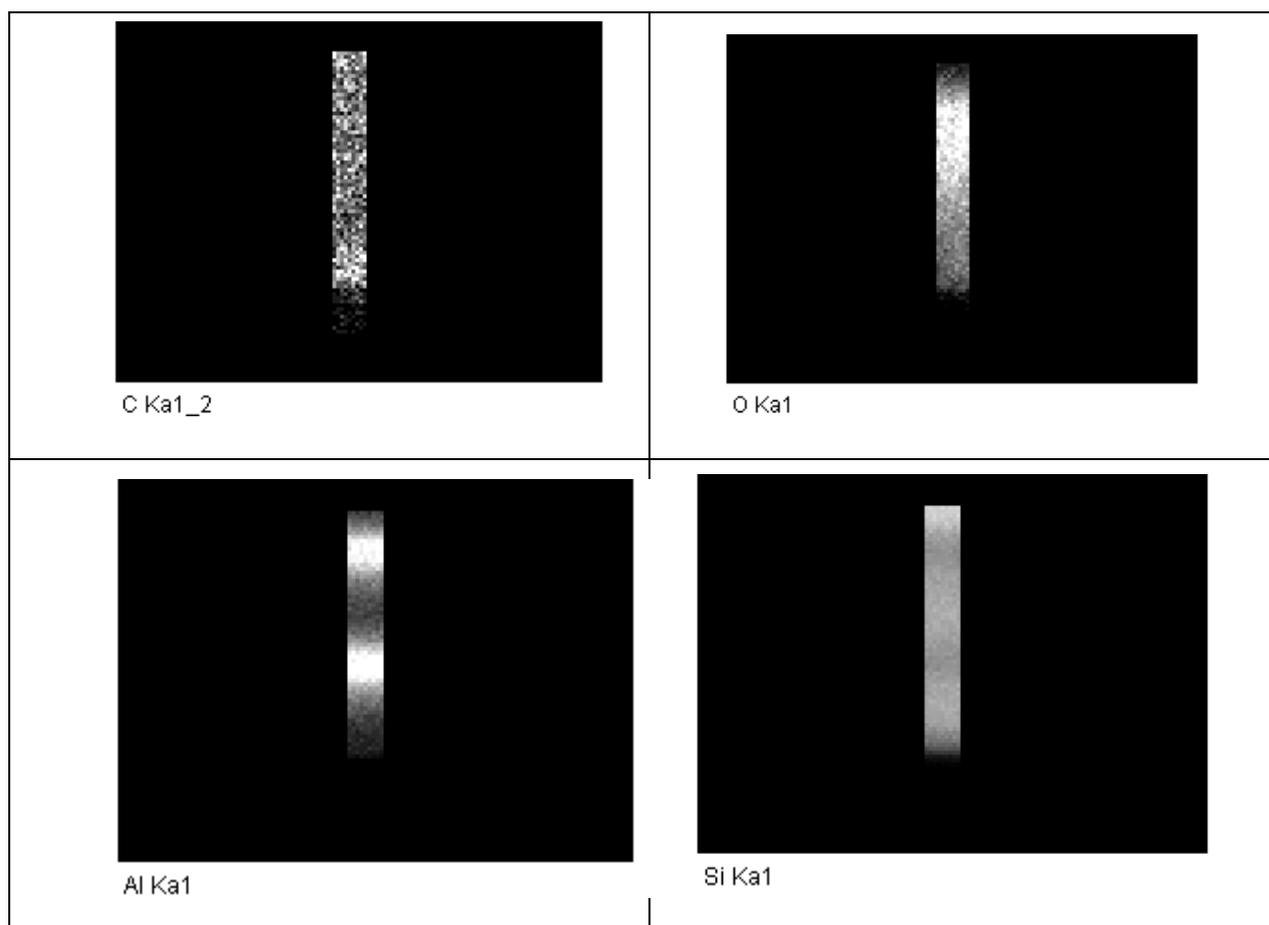


Рис. 3.40. Результаты картирования состава кремнийсодержащей плёнки.

На рис. 3.41 представлены зависимости разрядной емкости (экстракция лития) при гальваностатическом циклировании Si-Al-O-электродов при различных плотностях тока (C/12 и C/3). Режим циклирования C/12 (образец #1) соответствовал току 270 мА/г (0.11 мА/см<sup>2</sup>), режим циклирования C/3 (образец #2) соответствовал току 1080 мА/г (0.44 мА/см<sup>2</sup>). Как видно из рисунка, для обоих режимов циклирования на начальном участке (первые 8–10 циклов) наблюдается значительный рост разрядной емкости, что, скорее всего, связано с дополнительной аморфизацией Si-Al-O-композиата и уменьшением сопротивления. Далее наблюдается устойчивое циклирование в течение не менее 100 циклов. Эти результаты согласуются с данными рис. 3.22.

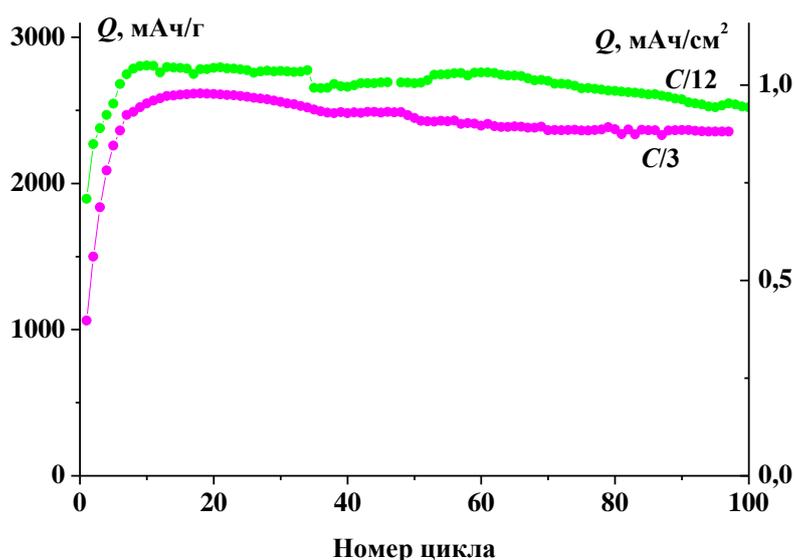


Рис. 3.41. Изменение разрядной емкости при гальваностатическом циклировании Si-Al-O-электродов при различных плотностях тока

Зарядно-разрядные кривые образца #1 и образца #2 на 20-м цикле представлены на рис. 3.42. Как видно из рисунка, форма зарядно-разрядных кривых при различных плотностях тока практически совпадает. Так, разница между средним потенциалом при внедрении и экстракции лития ( $\Delta E$ ) для образца #1 и образца #2 составила 0,270 и 0,266 В, соответственно.

После циклирования, т.е. после 100 цикла для образца #1 и образца #2 были исследованы морфология и толщина Si-Al-O-электродов. Результаты представлены на рис. 3.43 и 3.44.

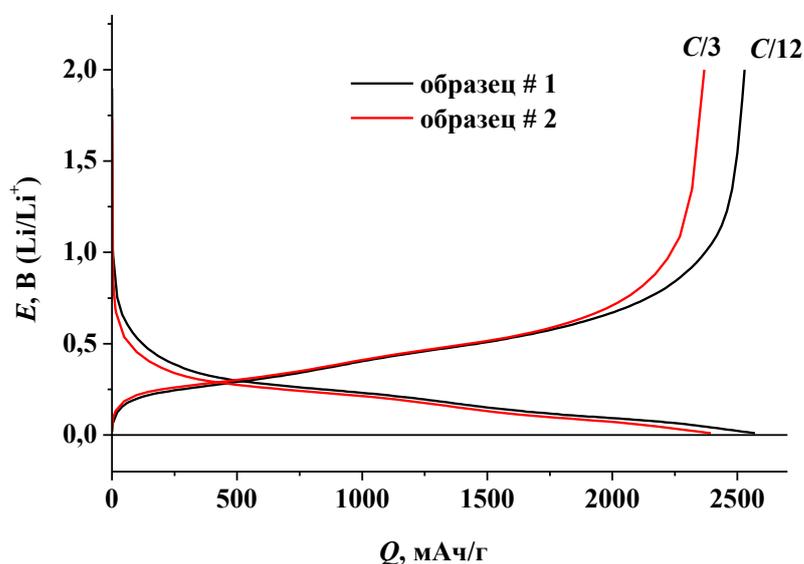


Рис. 3.42. Зарядно-разрядные кривые при гальваностатическом циклировании Si-Al-O-электродов при различных плотностях тока

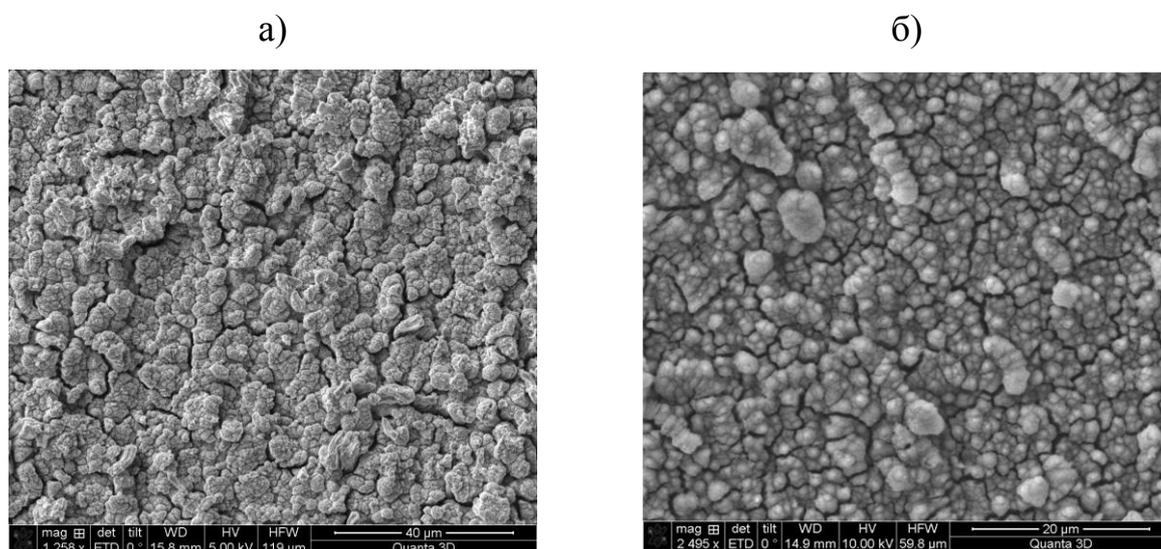


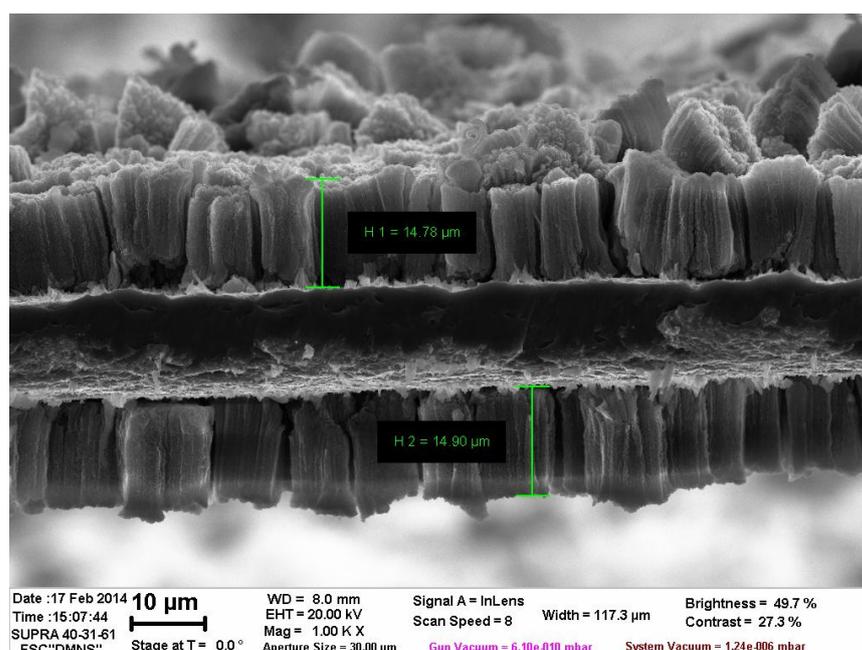
Рис. 3.43. СЭМ-изображения поверхности образцов #1 (а) и #2 (б) после 100 зарядно-разрядных циклов.

Изображения сколов образцов #1 и #2 представлены на рис. 3.44. Как видно из рис. 3.44, толщина композита сильно увеличивается, так для

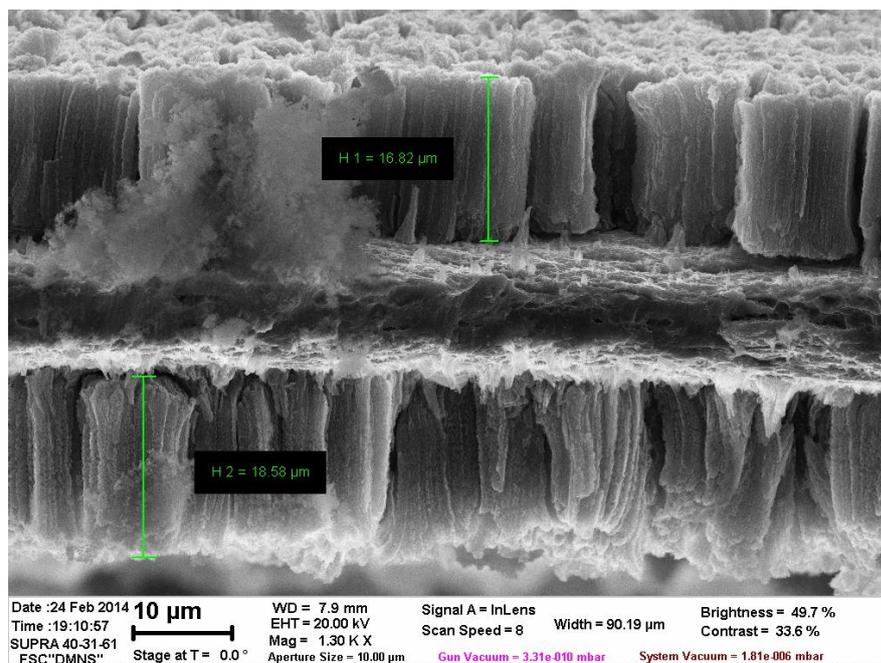
образца #1 толщина составила 14.78–14.90 мкм, а для образца #2 - 16.82–18.58 мкм. Иными словами, на поверхности титановой фольги образовалось покрытие в 7–10 раз толще исходного кремний-алюминиевого композита.

Химический состав кремнийсодержащих композитов (образцы #1 и #2) после циклирования были исследованы в трех точках: на поверхности, в верхней части скола и в нижней части скола. Результаты представлены в таблицах 3.4 и 3.5.

После циклирования на поверхности электродов, а также в средней и нижней части сколов обнаруживаются дополнительные элементы – F, P, а также значительное увеличение содержания кислорода и углерода. Появление фтора и фосфора, равно как и увеличение содержания кислорода и углерода, несомненно, связано с продуктами восстановления электролита и, как следствие этого, образованием пассивной пленки (SEI) на всей поверхности композита. Отношение кремния к алюминию в композитах после циклирования зависит от места исследования, но достаточно хорошо согласуется с данными для исходного образца.



a)



б)

Рис. 3.44. Изображения сколов образца #1 (а) и #2 (б) после 100 циклов заряда-разряда.

Таблица 3.4. Элементный состав (вес.%) образца #1 после 100 зарядно-разрядных циклов.

Элемент	S1 Область			S2 Область		
	Поверхность	Верх среза	Низ среза	Поверхность	Верх среза	Низ среза
C	18,78	15,29	14,87	16,8	15,66	13,55
O	46,27	44,33	43,25	40,8	34,45	38,23
F	10,01	8,42	9,77	8,84	25,74	15,67
Al	0,54	1,81	2,52	0,61	1,44	2,64
Si	13,92	18,53	14,95	20,45	11,23	14,9
P	9,79	11,62	10,7	11,96	11,47	11,81
Ti	0,69	0	3,94	0,55	0	3,21

Обращает на себя внимание тот факт, что для образца #2 в области S2 обнаружено большее содержание кислорода, углерода, фтора и фосфора по

сравнению с областью #1 что, свидетельствует о неравномерности процесса восстановления электролита на разных участках композита. Необратимая емкость образца #1 на первом цикле составила 14,6 % от обратимой емкости, а на всех последующих циклах была приблизительно одинакова и составила от 1.5 до 1.7 %. Суммарная необратимая емкость за 100 циклов для образца #1 составила около 3,5 мАч. Необратимая емкость образца #2 на первом цикле составила 14,9 % от обратимой, а на всех последующих циклах была приблизительно одинакова и составила от 0.7 до 1.0 %. Суммарная необратимая емкость за 100 циклов для образца #2 составила около 2,75 мАч. Данные по необратимой емкости согласуются с данными по увеличению концентрации фтора, фосфора, кислорода и углерода для электродов #1 и #2.

Таблица 3.5. Элементный состав (вес.%) образца #2 после 100 зарядно-разрядных циклов.

Элемент	S1 Область			S2 Область		
	Поверхность	Верх среза	Низ среза	Поверхность	Верх среза	Низ среза
C	9,06	16.78	15.51	21,90	22,04	19,36
O	14,14	17.90	22.88	34,87	34,45	36,34
F	8,20	9.98	13.53	14,49	13,11	13,40
Al	3,95	5.92	4.62	1,00	3,36	4,46
Si	58,64	40.93	30.91	19,13	18,19	13,03
P	4,88	8.50	10.31	7,82	8,85	6,64
Ti	1,13	0	2.23	0,79	0	6,77

Восстановление электролита может протекать по одно- и/или двухэлектронному механизму. При одноэлектронном восстановлении пропиленкарбоната на  $1F$  электричества образуется 1 моль  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCO}_2\text{Li})\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$  и 1 моль  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ . Плотность

алкилкарбонатной соли составляет около  $1,1 \text{ г/см}^3$ , молекулярная масса  $177 \text{ г/моль}$ . Таким образом, при одноэлектронном восстановлении пропиленкарбоната на  $1 F$  электричества будет образовываться около  $170 \text{ см}^3$  твердоэлектролитной пленки.

При двухэлектронном механизме восстановления пропиленкарбоната на  $1 F$  электричества будет образовываться  $0,5$  моль  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $0,5$  моль пропилена, что с учетом плотности и молекулярной массы карбоната лития соответствует  $17,5 \text{ см}^3$  твердоэлектролитной пленки. Таким образом,  $3,5 \text{ мАч}$ , затраченные на необратимые процессы будут соответствовать образованию  $0,022 \text{ см}^3$  твердоэлектролитной пленки. Для электрода #2 эта цифра будет равна  $0,017 \text{ см}^3$ . Толщина SEI может достигать единиц микрона, таким образом, общая площадь поверхности композита Si-O-Al может составлять от  $0,2$  до  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ .

### **Выводы по главе 3.**

Исследованы процессы внедрения-экстракции лития в электроды на основе кристаллического и аморфного кремния и подтверждена возможность длительного циклирования электродов с аморфным кремнием без значительной деградации. Обнаружено заметное влияние условий термообработки электродов с плёнками аморфного кремния, в частности, показано, что термообработка в вакууме приводит к повышению удельной ёмкости за счёт роста коэффициента диффузии лития, и к заметному снижению деградации при циклировании.

Исследованы процессы внедрения-экстракции лития в электроды на основе композитов кремния и кислорода. Показано, что многослойные композиты, состоящие из чередующихся слоёв чистого и окисленного кремния, характеризуются более устойчивым циклированием, чем электроды с плёнками аморфного кремния.

Предложены электроды с активной частью в виде многослойной структуры из чередующихся слоёв окисленного кремния и сплава кремния с алюминием. Установлено, что такие электроды обладают ещё лучшими

характеристиками (удельная ёмкость и стабильность циклирования), чем композиты, не содержащие алюминия. На электродах получено более 200 циклов на 100%-ную глубину при средней скорости деградации менее 0,08% за цикл. Впервые установлено, что при длительном циклировании происходит сильное увеличение толщины активного слоя (в 10–20 раз за 100 циклов). Показано, что одной из причин такого увеличения толщины является образование пассивных продуктов в порах и трещинах активного слоя, непрерывно образующихся при циклировании. Отмечено, что рост толщины активного слоя происходит неравномерно по поверхности электрода.

Исследованы процессы внедрения-экстракции кремния в электроды с активным слоем из дисперсного нановолокнистого кремния, полученного электролизом хлоридного расплава. На таких электродах получена удельная ёмкость около 5 мАч/см<sup>2</sup>, что в 2–3 раза превышает максимальную достигнутую удельную ёмкость тонкоплёночных электродов.

Определены эффективные коэффициенты диффузии лития в материалах на основе кремния. Значения коэффициентов диффузии лития в аморфном кремнии, в общем, соответствуют литературным данным; впервые определённые эффективные коэффициенты диффузии лития в слоистых композитах «кремний–алюминий–кислород» имеют при комнатной температуре порядок 10<sup>-9</sup> см<sup>2</sup>/с.

При исследовании физико-химических и электрохимических свойств слоистых композитов кремний-алюминий-кислород, изготовленных методом магнетронного напыления на подложки из титана было установлено, что такие композиты имеют столбчатую морфологию со средним диаметром столбиков около 50 нм и расстоянием между столбиками около 1-2 нм. При многократных циклах внедрения-экстракции лития в такие композиты происходит увеличение их толщины. Увеличение толщины композитной пленки происходит анизотропно. Увеличение плотности тока в четыре раза с C/8 до C/2 приводит к увеличению толщины

Si-Al-O, более чем в два раза. При циклировании наблюдается изменение химического состава Si-Al-O композита, а именно появление фтора, фосфора с одновременным увеличением содержания кислорода и углерода на поверхности и в сколах кремниевого композита. Это свидетельствует об образовании на поверхности столбиков Si-Al-O пассивной пленки, состоящей из продуктов восстановления электролита. Неравномерность увеличения толщины Si-O-Al может быть вследствие неодинаковой локальной плотности тока в разных сегментах образца, что в свою очередь может быть связано с различным сопротивлением композита в разных сегментах.

## **4 ИСПЫТАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МАКЕТОВ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТРА С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ**

Для подтверждения возможности использования материалов на основе кремния в качестве отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора были изготовлены экспериментальные макеты аккумулятора двух типов. Первый тип представлял собой аккумулятор с положительным электродом на основе ферросфата лития и отрицательным электродом на основе тонкопленочного композита «кремний-алюминий-кислород». Второй тип аккумулятора содержал положительный электрод на основе тройного литированного оксида и отрицательный электрод на основе смеси графита и нановолокон кремния (80:20).

### **4.1 Изготовление экспериментальных образцов литий-ионного аккумулятора с отрицательным электродом на основе кремния**

Процесс сборки начинали со сборки электродного пакета. На сепараторную ленту укладывали катод с односторонней намазкой, далее попеременно укладывали катоды (положительные электроды) и аноды (отрицательные электроды) с двухсторонней намазкой (или напылением), разделяя сепаратором. Последним электродом был катод с односторонней намазкой. Готовый электродный пакет скрепляли скотчем (рисунок 4.1).

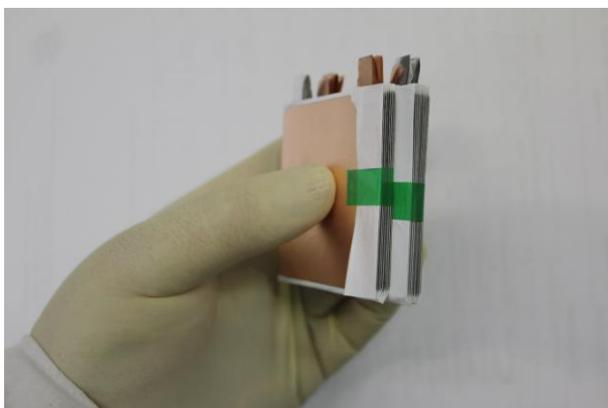


Рис. 4.1. Фотографическое изображение электродных пакетов

Далее с помощью контактной сварки к соединенным вместе положительным электродам приваривали специальные алюминиевые токовыводы с герметизаторами, к отрицательным электродам – специальные никелевые токовыводы с герметизаторами.

Герметизаторы представляли собой слой специального полимера, который при нагревании сплавлялся с внутренним слоем (полиэтилен) ламината, образуя герметичное соединение. Использование специальных герметизаторов было необходимо, так как металлический никель или алюминий не способны образовывать герметичное соединение с полиэтиленом даже при температуре размягчения полиэтилена. Герметизаторы являются покупным изделием и выпускаются в двух видах: алюминиевые для положительных электродов и никелевые для отрицательных электродов.

Далее электродная сборка помещалась в корпус аккумулятора, накрывалась крышкой и запаивались все стороны аккумулятора, кроме нижнего края, через который в дальнейшей проводили заливку электролита

Перед заливкой электролитом аккумуляторы сушили под вакуумом в течение 8 часов для удаления адсорбированной воды. Для этого аккумуляторы помещали в эксикатор и заносили в вакуумный сушильный шкаф. Температура сушки составляла 80 °С во избежание расплавления сепаратора и внутреннего слоя полиэтилена. После сушки заполняли сушильный шкаф сухим аргоном, закрывали эксикатор и переносили последний в перчаточный бокс с атмосферой сухого аргона. Заливку электролитом проводили с помощью автоматической пипетки.

После заливки электролитом заваривали нижний край аккумуляторов с помощью вакуумного запайщика. Для этого незаваренный край аккумулятора помещали на нагревательный элемент запайщика, находящегося в перчаточном боксе, и плотно закрывали крышку. Заваривание происходило под вакуумом в течение 10 с. После этого

извлекали аккумуляторы из бокса и измеряли напряжение разомкнутой цепи, которое составляло около 200–250 мВ.

На рисунке 4.2 изображены фотографии изготовленных экспериментальных образцов аккумуляторов. Экспериментальные макеты имели специальный карман для сбора газа, образующегося в процессе формировочных циклов заряда-разряда. После формировочных циклов макеты аккумуляторов повторно вакуумировали и герметизировали с помощью вакуумного запайщика. Фотографии готовых экспериментальных макетов представлены на рисунке 4.3.



Рис. 4.2. Фотографическое изображение экспериментальных образцов аккумуляторов с «карманом» для сбора газа.



а)



б)

Рис. 4.3. Фотографическое изображение экспериментальных образцов аккумуляторов системы «феррофосфат лития–тонкопленочный кремний»  $Q_n=0.4$  Ач (а) и «тройной литированный оксид–кремнийсодержащий композит»  $Q_n=1.0$  Ач (б)

## **4.2 Испытания экспериментальных макетов литий-ионного аккумулятора с отрицательным электродом на основе кремния**

Для проведения испытаний аккумуляторов использовали 2 зарядно-разрядных стенда, обеспечивающих различные токовые нагрузки. Первый стенд АЗВРИК-0.05А-5В использовали для проведения формировочных циклов при токе заряда-разряда 50 мА, а также для проведения циклирования при малых токовых нагрузках. Второй более мощный стенд УЗР-5А-18В использовали для проведения испытаний при токах заряда-разряда от 100 мА до 5 А.

Испытания аккумуляторов проводили следующим образом. Перед началом испытаний аккумуляторы прошли два формировочных цикла при токе заряда и разряда, что соответствовало 20-часовому режиму заряда-разряда. Обычно такую операцию проводят для формирования твердоэлектролитной пленки (SEI) на поверхности электродов. Как правило, во время формировочных циклов в аккумуляторах выделяется газ, который собирается в специальный «карман» и последний в последствии удаляется при повторном вакуумировании и повторной запайке аккумуляторов. Образование газа является следствием разложения электролита: окисления на положительном электроде и восстановления на отрицательном электроде. Как правило, процесс разложения электролита прекращается после двух циклов заряда-разряда (формировочных циклов).

Для определения разрядной ёмкости и среднего напряжения при разряде аккумуляторы циклировали током, соответствующим режиму C/5 (пятичасовой режим разряда).

Результаты испытаний экспериментальных образцов литий-ионных аккумуляторов системы «феррофосфат лития–тонкопленочный композит» представлены на рисунке 4.4.

Как видно из рисунков, зарядно-разрядные кривые аккумуляторов системы «феррофосфат лития-тонкопленочный композит» характеризуются

плавно изменяющимся напряжением при заряде и разряде. Среднее разрядное напряжение для пяти экспериментальных образцов аккумуляторов составило около 3.00 В. Разрядная ёмкость аккумуляторов составила около 0.40 Ач (при номинальной емкости 0.4 Ач).

Определение деградации и циклического ресурса экспериментальных образцов аккумуляторов системы «феррофосфат лития-тонкопленочный композит» проводили при токе заряда-разряда 400 мА, что соответствовало режиму 1С. Результаты представлены на рисунке 4.4.

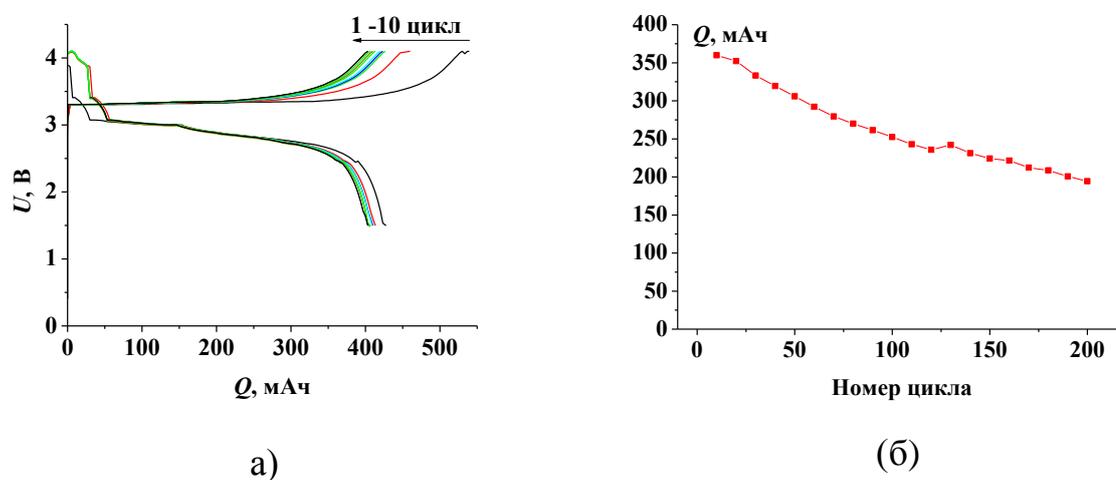


Рис 4.4. Зарядно-разрядные кривые (а) и изменение разрядной ёмкости (б) экспериментального образца аккумулятора «феррофосфат лития-тонкопленочный композит». Номера циклов указаны на рисунке

Результаты испытаний экспериментальных образцов литий-ионных аккумуляторов системы «тройной литированный оксид-кремнийсодержащий композит» представлены на рисунке 4.5. Как видно из рисунков, зарядно-разрядные кривые аккумуляторов системы «тройной литированный оксид-кремнийсодержащий композит» характеризуются плавно изменяющимся напряжением при заряде и разряде. Среднее разрядное напряжение для пяти экспериментальных образцов аккумуляторов составило от 3.51 до 3.53 В. Разрядная ёмкость аккумуляторов составила около 1.079 Ач (при номинальной емкости 1 Ач).

Определение деградации и циклического ресурса экспериментальных образцов аккумуляторов системы «тройной-литированный оксид – кремнийсодержащий композит» проводили при токе заряда-разряда 1А, что соответствовало режиму 1С. Результаты представлены на рисунке 4.6.

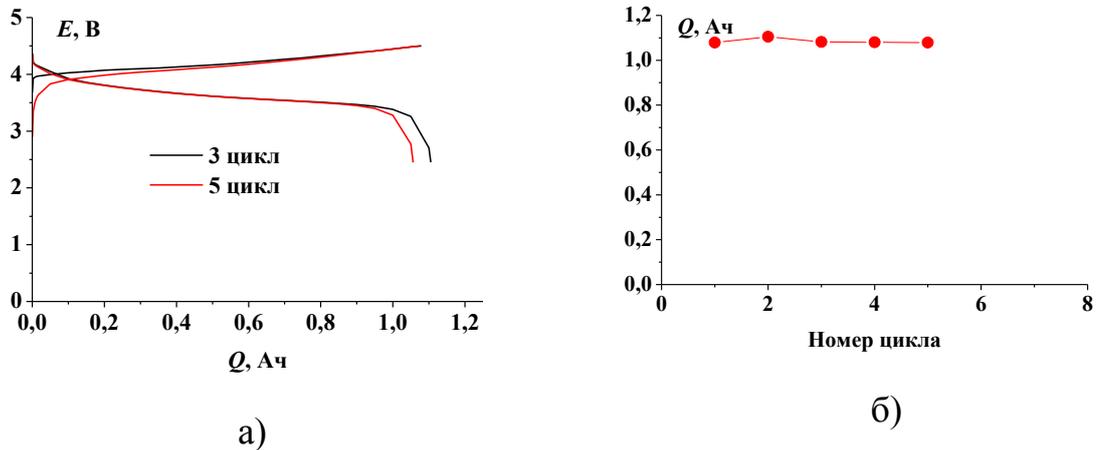


Рисунок 4.5 – Зарядно-разрядные кривые (а) и изменение разрядной ёмкости (б) экспериментального образца аккумулятора «тройной литированный оксид–кремнийсодержащий композит». Номера циклов указаны на рисунке

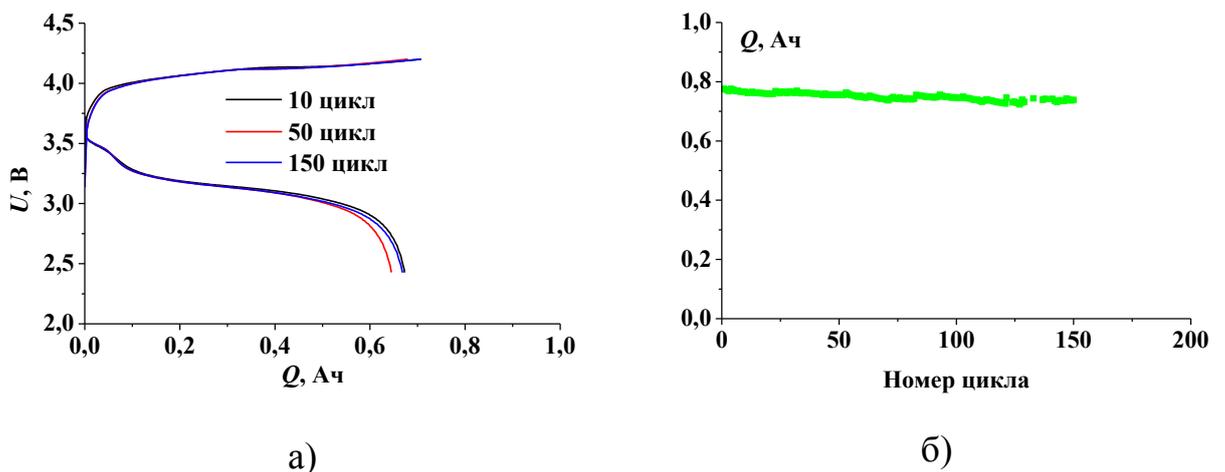


Рисунок 4.6 – Зарядно-разрядные кривые (а) и изменение разрядной ёмкости (б) экспериментального образца аккумулятора «тройной литированный оксид–кремнийсодержащий композит». Номера циклов указаны на рисунке

#### **Выводы по главе 4.**

Были проведены испытания изготовленных экспериментальных макетов аккумуляторов. Испытания показали, что среднее разрядное напряжение экспериментальных макетов аккумуляторов системы «феррофосфат лития–тонкопленочный композит» составляет около 3.0 В, разрядная ёмкость близка к номинальной, а деградация при циклировании составляет около 0.17 % за цикл. Для экспериментальных макетов аккумуляторов системы «тройной литированный оксид–кремнийсодержащий композит» среднее разрядное напряжение составляет около 3.5 В, разрядная ёмкость близка к номинальной, а деградация при циклировании составляет около 0.03 % за цикл. Прогнозируемый циклический ресурс аккумуляторов системы «феррофосфат лития–тонкопленочный композит» составляет около 500 циклов. Циклический ресурс аккумуляторов системы «тройной литированный оксид–кремнийсодержащий композит» составляет около 3000 циклов. Удельная энергоёмкость аккумуляторов системы «феррофосфат лития–тонкопленочный композит» составила около 220 Вт/кг. Удельная энергоёмкость аккумуляторов системы «тройной литированный оксид–кремнийсодержащий композит» составила около 240 Вт/кг.

Таким образом, можно заключить, что основная цель, поставленная в данной диссертационной работе – изучение возможности использования материалов на основе кремния в качестве функционального материала отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора выполнена полностью, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы процессы внедрения-экстракции лития в электроды на основе кристаллического и аморфного кремния и подтверждена возможность длительного циклирования электродов с аморфным кремнием без значительной деградации. Обнаружено заметное влияние термообработки электродов с плёнками аморфного кремния, в частности, показано, что термообработка в вакууме приводит к повышению удельной ёмкости за счёт роста коэффициента диффузии лития, и к заметному снижению деградации при циклировании.

2. Исследованы процессы внедрения-экстракции лития в электроды на основе композитов кремния и кислорода. Показано, что многослойные композиты, состоящие из чередующихся слоёв чистого и окисленного кремния, характеризуются более устойчивым циклированием (200 циклов), чем электроды с плёнками аморфного кремния.

3. Исследованы процессы внедрения-экстракции лития в электроды на основе композитов «кремний – алюминий – кислород». Установлено, что многослойные композиты, состоящие из чередующихся слоёв слабоокисленного кремния и сплава кремний-алюминий, обладают ещё лучшими характеристиками (удельная ёмкость и стабильность циклирования), чем композиты, не содержащие алюминия. Разрядная ёмкость композитов «кремний – алюминий – кислород» общей толщиной около 2 мкм составила около 2500 мАч/г (1 мАч/см<sup>2</sup>).

4. Определены эффективные коэффициенты диффузии лития в материалах на основе кремния. Значения коэффициентов диффузии лития в аморфном кремнии, в общем, соответствуют литературным данным; впервые определённые эффективные коэффициенты диффузии лития в слоистых композитах «кремний–алюминий–кислород» имеют при комнатной температуре порядок  $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с

5. Исследована деградация кремниевых электродов при циклировании. Установлено, что на электродах из слоистых кремниевых композитов скорость снижения ёмкости при циклировании в номинальном и не слишком жёстком режимах не превышает 0,08% за цикл.
6. Исследована трансформация кремниевых электродов при циклировании. Установлено, что при циклировании непрерывно происходит образование трещин в слое кремниевого композита, которые заполняются нерастворимыми продуктами восстановления электролита, что способствует повышению стабильности при циклировании.
7. Исследованы процессы внедрения-экстракции кремния в электроды с активным слоем из дисперсного нановолокнистого кремния, полученного электролизом хлоридного расплава. На таких электродах получена удельная ёмкость около 5 мАч/см<sup>2</sup>, что в 2–3 раза превышает максимальную достигнутую удельную ёмкость тонкоплёночных электродов.
8. С использованием электродов на основе многослойных композитов «кремний–алюминий–кислород» и нановолокон кремния собраны лабораторные макеты литий-ионных аккумуляторов с положительными электродами на основе феррофосфата лития и тройного литированного оксида, соответственно. Испытания макетов аккумуляторов подтвердили их работоспособность на протяжении 200 циклов. Удельная энергоёмкость лабораторных макетов аккумуляторов составила около 240 Втч/кг.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автор считает своим долгом выразить искреннюю благодарность научному руководителю, д.х.н. проф. А.М.Скундину и заведующей лабораторией д.х.н. Т.Л.Куловой за предложение темы, внимание к этой работе и помощь в выполнении эксперимента и обсуждении результатов.

Автор благодарит также коллектив лаборатории «Процессы в химических источниках тока» за дружественную и творческую атмосферу, способствующую выполнению работы.

## Литература

1. Nagaura T., Tozawa K. Lithium ion rechargeable battery // *Progr. Batt. Solar Cells.* - 1990. - V. 9. - P. 209-217.
2. Sony's New Lithium Ion Rechargeable Battery: In: *Materials and Performance, JES Battery Newsletter* (ed. A. Kozawa, K. Fueki) No. 5, Sept.-Oct. 1990.
3. Nazri G.-A., Pistola G. *Lithium Batteries: Science and Technology.* Springer. 2009. 716 p.
4. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. «Li-ионные аккумуляторы», ИПК «Платина», Красноярск, 2002.
5. *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance.* M.Wakihara, O.Yamamoto, Eds. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
6. *Lithium batteries. New Materials, Development and Perspectives.* G.Pistoia, Ed., Elsevier, N.-Y., 1994.
7. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // *J. Power Sources.* 2010. V. 195. P. 2419–2430.
8. Кулова Т.Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимия.* 2013. Т. 49. С. 3–28.
9. R.P.Elliott. *Constitution of Binary Alloys, First Supplement.* Mc Graw-Hill Book Co., N-Y, 1965.
10. Sharma R.A., Seefurth R.N. Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System. // *J. Electrochem. Soc.* 1976. V. 123. P. 1763–1768.
11. C. van der Marel, Vinke G.J.B., W. van der Lugt // *Solid State Comm.* 1985. V. 54. P. 917–919.
12. Wen C.J., Huggins R.A. The phase diagram of the system lithium-silicon. // *J. Solid State Chem.* 1981.V. 37. P. 271–278.
13. Weydanz W.J., Wohlfahrt-Mehrens M., Huggins R.A. A room temperature study of the binary lithium–silicon and the ternary lithium–chromium–silicon system for use in rechargeable lithium batteries. // *J. Power Sources.* 1999. V. 81–82. P. 237–242.

14. Pimpa Limthongkul, Young-Il Jang, Nancy J. Dudney, Yet-Ming Chiang. Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium–metal anodes. // *J. Power Sources*. 2003. V. 119–121. P. 604–609.
15. Huggins R.A. Lithium alloy negative electrodes formed from convertible oxides. // *Solid State Ionics*. 1998. V. 113–115. P. 57–67.
16. Li H., Huang X., Chen L., Wu Z., Liang Y. A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries. // *Electrochem. Solid State Lett.* 1999. V. 2. P. 547–549.
17. Bourderau S., Brousse T., Schleich D.M. Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries. // *J. Power Sources*. 1999. V. 81-82. P. 233–236.
18. Seung-Joo Lee, Jong-Ki Lee, Sang-Hun Chung, Heon-Young Lee, Sung-Man Lee and Hong-Koo Baik. Stress effect on cycle properties of the silicon thin-film anode. // *J. Power Sources*. 2001. V. 97-98. P. 191–193.
19. Hong Li, Xuejie Huang, Liquan Chen, Guangwen Zhou, Ze Zhang, Dapeng Yu, Yu Jun Mo, Ning Pei. The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature // *Solid State Ionics*, 2000. V. 135. P. 181–191.
20. Hunjoon Jung, Min Park, Yeo-Geon Yoon, Gi-Bum Kim, Seung-Ki Joo. Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries. // *J. Power Sources*. 2003. V. 115. P. 346–351.
21. Netz A., Huggins R A., Weppner W. The formation and properties of amorphous silicon as negative electrode reactant in lithium systems. // *J. Power Sources*. 2003. V. 119-121. P 95–100.
22. Ohara S., Suzuki J., Sekine K., Takamura T. Li insertion/extraction reaction at a Si film evaporated on a Ni foil. // *J. Power Sources*. 2003. V. 119–121. P. 591–596.
23. Takamura T., Ohara S., Uehara M., Suzuki J., Sekine K. A vacuum-deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life. // *J. Power Sources*. 2004. V. 129. P. 96–100.

24. Ki-Lioung Lee, Ju-Young Jung, Seung-Won Lee, Hee-Soo Moon, Jong-Wan Park Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries. // J. Power Sources. 2004. V. 129. P. 270–274.
25. Ki-Lioung Lee, Ju-Young Jung, Seung-Won Lee, Hee-Soo Moon, Jong-Wan Park. Electrochemical characteristics and cycle performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{a-Si}$  microbattery. // J. Power Sources. 2004. V. 130. P. 241–246.
26. Ohara S., Suzuki J., Sekine K., Takamura T. A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life. // J. Power Sources. 2004. V. 136. P. 303–306.
27. Ye Zhang, Zheng-Wen Fu, Qi-Zong Qin. Microstructure and Li alloy formation of nano-structured amorphous Si and Si/TiN composite thin film electrodes. // Electrochem. Comm. 2004. V. 6. P. 484–491.
28. Uehara M., Suzuli J., Tamura K., Sekine K., Takamura T. Thick vacuum deposited silicon films suitable for the anode of Li-ion battery. // J. Power Sources. 2005. V. 146. P. 441–444.
29. Yoshimura K., Suzuki J., Sekine K., Takamura T. Evaluation of the Li insertion/extraction reaction rate at a vacuum-deposited silicon film anode. // J. Power Sources. 2005. V. 146. P. 445–447.
30. Moon T., Kim C., Park B. Electrochemical performance of amorphous-silicon thin films for lithium rechargeable batteries. // J. Power Sources. 2006. V. 155. P. 391–394.
31. Maranchi J.P., Hepp A.F., Kumta P.N. High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries. // Electrochem. Solid-State Lett. 2003. V. 6. P. A198–A201.
32. Hatchard T.D. and Dahn J.R. In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon. In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. A838–A842.

33. Beaulieu L.Y., Eberman K.W., Krause L.J., and Dahn J.R. Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2001. V. 4. P. A137–A140.
34. Beaulieu L.Y., Hewitt K.C., Turner R.L., Bonakdarpour A., Abdo A.A., Eberman K.W., Krause L.J., and Dahn J.R. The Electrochemical Reaction of Li with Amorphous Si-Sn Alloys // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. P. A149–A156.
35. Beaulieu L.Y., Hatchard T.D., Bonakdarpour A., Fleischauer M.D., Dahn J.R. Reaction of Li with Alloy Thin Films Studied by *In Situ* AFM // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. P. A1457–A1464.
36. Cho G.B., Song M.G., Bae S.H., Kim J.K., Choi Y.J., Ahn H.J., Ahn J.H., Cho K.K., Kim K.W. Surface-modified Si thin film electrode for Li ion batteries (LiFePO<sub>4</sub>/Si) by cluster-structured Ni under layer. // *J. Power Sources.* 2009. V. 189. P. 738–742.
37. Zhang T., Zhang H.P., Yang L.C., Wang B., Wu Y.P., Takamura T. The structural evolution and lithiation behavior of vacuum-deposited Si film with high reversible capacity. // *Electrochim. Acta.* 2008. V. 53. P. 5660–5664.
38. Maranchi J.P., Hepp A.F., Evans A.G., Nuhfer N.T., Kumta P.N. Interfacial Properties of the a-Si/Cu:Active-Inactive Thin-Film Anode System for Lithium-Ion Batteries. // *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 153. P. A1246–A1253.
- 39 100. Takamura T., Uehara M., Suzuki J., Sekine K., Tamura K. High capacity and long cycle life silicon anode for Li-ion battery. // *J. Power Sources.* 2006. V. 158. P. 1401–1404.
40. Maranchi J.P., Hepp A.F., Kumta P.N. High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries *Electrochem.* // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003. V. 6. P. A198–A201.
41. Obrovac M.N., Christensen L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. V. 7. P. A93–A96.

42. Cao Cuong Nguyen, Seung-Wan Song. Interfacial structural stabilization on amorphous silicon anode for improved cycling performance in lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta* 2010. V.55. P. 3026–3033.
43. YuHong Xu, GePing Yin, XinQun Cheng, PengJian Zuo. Enhanced lithium storage performance of silicon anode via fabricating into sandwich electrode. // *Electrochim. Acta* 2011. V. 56. P. 4403–4407.
44. Tao Hang, Hiroki Nara, Tokihiko Yokoshima, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka. Silicon composite thick film electrodeposited on a nickel micro-nanocones hierarchical structured current collector for lithium batteries. // *J. Power Sources* 2013. V. 222. P. 503–509.
45. David Reyter, Steeve Rousselot, Driss Mazouzi, Magali Gauthier, Philippe Moreau, Bernard Lestriez, Dominique Guyomard, Lionel Roué. An electrochemically roughened Cu current collector for Si-based electrode in Li-ion batteries. // *J. Power Sources* 2013. V. 239. P. 308–314.
46. Y.Y. Tang, X.H. Xia, Y.X. Yu, S.J. Shi, J. Chen, Y.Q. Zhang, J.P. Tu. Cobalt nanomountain array supported silicon film anode for high-performance lithium ion batteries. // *Electrochim. Acta* 2013. V. 88. P. 664– 670.
47. B. Vijay A. Sethuraman, Kristin Kowolik, Venkat Srinivasan. Increased cycling efficiency and rate capability of copper-coated silicon anodes in lithium-ion batteries. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 393–398.
48. Y. Christopher Joyce, Lynn Trahey, Sara A. Bauer, Fulya Dogan, and John T. Vaughey. Metallic Copper Binders for Lithium-Ion Battery Silicon Electrodes. // *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. P. A909-A914.
49. R. B. Yang, Y.-P. He, J. Irs, C.A. Lundgren, J.B. Ratchford, Y.-P. Zhao. Effects of composition-dependent modulus, finite concentration and boundary constraint on Li-ion diffusion and stresses in a bilayer Cu-coated Si nano-anode. // *J. Power Sources* 2012. V. 204. P. 168– 176.
50. O'. M.T. Demirkan, L. Trahey, T. Karabacak. Cycling performance of density modulated multilayer silicon thin film anodes in Li-ion batteries. // *J. Power Sources*. 2015. V. 273. P. 52–61.

51. K. Huixin Chen, Ying Xiao, Lin Wang, Yong Yang. Silicon nanowires coated with copper layer as anode materials for lithium-ion batteries. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 6657–6662.
52. B'. H. Föll, J. Carstensen, E. Ossei-Wusu, A. Cojocar, E. Quiroga-González, G. Neumann. Optimized Cu-Contacted Si Nanowire Anodes for Li Ion Batteries Made in a Production Near Process. // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. P. A580-A584.
53. S. Madhuri Thakur, Mark Isaacson, Steven L. Sinsabaugh, Michael S. Wong, Sibani Lisa Biswal. Gold-coated porous silicon films as anodes for lithium ion batteries. // *J. Power Sources* 2012. V. 205. P. 426– 432.
54. T. Vidhya Chakrapani, Florencia Rusli, Michael A. Filler, Paul A. Kohl. Silicon nanowire anode: Improved battery life with capacity-limited cycling. // *J. Power Sources* 2012. V. 205. P. 433– 438.
55. U. Aurélien Gohier, Barbara Laïk, Jean-Pierre Pereira-Ramos, Costel Sorin Cojocar, Pierre Tran-Van. Influence of the diameter distribution on the rate capability of silicon nanowires for lithium-ion batteries. // *J. Power Sources* 2012. V. 203. P. 135– 139.
56. V. Jeong-Hyun Cho, Xianglong Li, S. Tom Picraux. The effect of metal silicide formation on silicon nanowire-based lithium-ion battery anode capacity. // *J. Power Sources* 2012. V. 205. P. 467– 473.
57. Z. Rassin Grantab and Vivek B. Shenoy. Pressure-Gradient Dependent Diffusion and Crack Propagation in Lithiated Silicon Nanowires. // *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. P. A584-A591.
58. Ziyang Lu, Jixin Zhu, Daohao Sim, Wenhui Shi, Yee Yan Tay, Jan Ma, Huey Hoon Hng, Qingyu Yan. In situ growth of Si nanowires on graphene sheets for Li-ion storage. // *Electrochim. Acta* 2012. V. 74. P. 176–181.
59. Enrique Quiroga-González, Jürgen Carstensen, Helmut Föll. Good cycling performance of high-density arrays of Si microwires as anodes for Li ion batteries. // *Electrochim. Acta* 2013. V. 101. P. 93– 98.

60. D. X. Xiao, P. Liu, M.W. Verbrugge, H. Haftbaradaran, H. Gao. Improved cycling stability of silicon thin film electrodes through patterning for high energy density lithium batteries // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 1409–1416.
61. M. Dae-Gun Jin, Ki-Yeon Yang, Heon Lee, Woo Young Yoon. Electrochemical behavior of a micro-patterned Si anode/LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> secondary cell. // *Electrochem. Comm.* 2010. V. 12. P. 1694–1697.
62. W. Hamed Haftbaradaran, Xingcheng Xiao, Mark W. Verbrugge, Huajian Gao. Method to deduce the critical size for interfacial delamination of patterned electrode structures and application to lithiation of thin-film silicon islands. // *J. Power Sources* 2012. V. 206. P. 357–366.
63. Yu He, Xiqian Yu, Geng Li, Rui Wang, Hong Li, Yeliang Wang, Hongjun Gao, Xuejie Huang. Shape evolution of patterned amorphous and polycrystalline silicon microarray thin film electrodes caused by lithium insertion and extraction. // *J. Power Sources* 2012. V. 216. P. 131–138.
64. Seong-Ho Baek, Jung-Soo Park, Eun-Jin Bae, Yong-Il Jeong, Bum-Young Noh, Jae Hyun Kim. Influence of the crystallographic orientation of silicon nanowires in a carbon matrix on electrochemical performance as negative electrode materials for lithium-ion batteries. // *J. Power Sources* 2013. V. 244. P. 515–520.
65. Jingmei Lu, Xuan Cheng, Ying Zhang, Xianfang Zhu. Correlations of electrochemical behavior, microstructure and chemical composition of porous silicon // *Electrochim. Acta* 2010. V. 55. P. 5084–5090.
66. Rongguan Lv, Jun Yang, Jiulin Wang, Yanna NuLi. Electrodeposited porous-microspheres Li–Si films as negative electrodes in lithium-ion batteries. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 3868–3873.
67. P. T. Ripenbein, D. Golodnitsky, M. Nathan, E. Peled. Novel porous-silicon structures for 3D-interlaced microbatteries. // *Electrochim. Acta* 2010. V. 56. P. 37–41.

68. Wei Chen, Zhongli Fan, Abirami Dhanabalan, Chunhui Chen, and Chunlei Wang. Mesoporous Silicon Anodes Prepared by Magnesiothermic Reduction for Lithium Ion Batteries. // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. P. A1055-A1059.
69. Erwann Luais, Joe Sakai, Sébastien Desplombain, Gaël Gautier, François Tran-Van, Fouad Ghamouss. Thin and flexible silicon anode based on integrated macroporous silicon film onto electrodeposited copper current collector. // *J. Power Sources* 2013. V. 242. P. 166–170.
70. Morihiro Saito, Kenta Nakai, Tomoyuki Yamada, Toshio Takenaka, Makoto Hirota, Akika Kamei, Akimasa Tasaka, Minoru Inaba. Si thin platelets as high-capacity negative electrode for Li-ion batteries. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 6637–6643.
71. Shuang Guo, Haixia Li, Hongmei Bai, Zhanliang Tao, Jun Chen. Ti/Si/Ti sandwich-like thin film as the anode of lithium-ion batteries. // *J. Power Sources* 2014. V. 248. P. 1141–1148.
72. Zhenhai Wen, Ganhua Lu, Shun Mao, Haejune Kim, Shumao Cui, Kehan Yu, Xingkang Huang, Patrick T. Hurley, Ou Mao, Junhong Chen. Silicon nanotube anode for lithium-ion batteries. // *Electrochem. Comm.* 2013. V. 29. P. 67–70.
73. Рогинская Ю.Е., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Брук М.А., Жихарев Е.Н., Кальнов В.А. Внедрение лития в кремниевые пленки, полученные магнетронным напылением // *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 1069–1078.
74. Кулова Т.Л., Скундин А.М. Отрицательные электроды литий-ионного аккумулятора, толерантные к влажности электролита // *Электрохимическая энергетика*. 2010. Т. 10. С. 57–61.
75. Chang-Mook Hwang, Jong-Wan Park. Electrochemical properties of Si–Ge–Mo anode composite materials prepared by magnetron sputtering for lithium ion batteries. // *Electrochim. Acta* 2011. V. 56. P. 6737– 6747.
76. Gi-Beom Han, Je-Nam Lee, Jang Wook Choi, Jung-Ki Park. Tris(pentafluorophenyl) borane as an electrolyte additive for high performance silicon thin film electrodes in lithium ion batteries. // *Electrochim. Acta* 2011. V. 56. P. 8997– 9003.

77. Reona Miyazaki, Narumi Ohta, Tsuyoshi Ohnishi, Isao Sakaguchi, Kazunori Takada. An amorphous Si film anode for all-solid-state lithium batteries. // *J. Power Sources* 2014. V. 272. P. 541–545.
78. Baranchugov V., Markevich E., Pollak E., Salitra G., Aurbach D. Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes. // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9. P. 796–800.
79. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Плесков Ю.В., Коньков О.И., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н. Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния // *Физика и техника полупроводников*. 2006. Т. 40. С. 473–475.
80. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Плесков Ю.В., Теруков Е.И., Коньков О.И. Исследование интеркаляции лития в тонкие пленки аморфного кремния. // *Электрохимия*, 2006. Т. 42. С. 414–420.
81. Кулова Т.Л., Плесков Ю.В., Скундин А.М., Теруков Е.И., Коньков О.И. Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния: исследование методом спектроскопии электрохимического импеданса. // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 791–798.
82. Kulova T.L., Skundin A.M., Pleskov Yu.V., Terukov E.I., Kon'kov O.I. Lithium insertion into amorphous silicon thin-film electrodes. // *J. Electroanal. Chem.* 2007. V. 600. P. 217–225.
83. Kulova T.L., Skundin A.M., Pleskov Yu.V., Kon'kov O.I., Terukov E.I., and Trapeznikova I.N. The Li Insertion/Extraction Characteristics of Amorphous Silicon Thin Films. // *Chemical & Biochemical Engineering Quarterly*. 2007. V. 21. P. 83–92.
84. Кулова Т.Л., Скундин А.М. Устранение необратимой емкости аморфного кремния: прямой контакт кремния и металлического лития // *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 497–503.
85. Yoko Kumai, Soichi Shirai, Eiichi Sudo, Juntaro Seki, Hirotaka Okamoto, Yusuke Sugiyama, Hideyuki Nakano. Characteristics and structural change of layered polysilane ( $\text{Si}_6\text{H}_6$ ) anode for lithium ion batteries. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 1503–1507.

86. Yin J., Wada M., Yamamoto K., Kitano Y., Tanase S., and Sakai T. Micrometer-Scale Amorphous Si Thin-Film Electrodes Fabricated by Electron-Beam Deposition for Li-Ion Batteries. // *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 153. P. A472–477.
87. Graetz J., Ahn C.C., Yazami R., Fultz B. Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003. V. 6. P. A194–197.
88. Park M.S., Wang G.X., Liu H.K., Dou S.X. Electrochemical properties of Si thin film prepared by pulsed laser deposition for lithium ion micro-batteries. // *Electrochim. Acta.* 2006. V. 51. P. 5246–5249.
89. Wei Chen, Nan Jiang, Zhongli Fan, Abirami Dhanabalan, Chunhui Chen, Yunjun Li, Mohshi Yang, Chunlei Wang. Facile synthesis of silicon films by photosintering as anode materials for lithium-ion batteries. // *J. Power Sources* 2012. V. 214. P. 21–27.
90. Hiroyuki Usui, Yoshihisa Yamamoto, Kazuhide Yoshiyama, Toshiyuki Itoh, Hiroki Sakaguchi. Application of electrolyte using novel ionic liquid to Si thick film anode of Li-ion battery // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 3911–3915.
91. Cao Cuong Nguyen, Seung-Wan Song. Characterization of SEI layer formed on high performance Si–Cu anode in ionic liquid battery electrolyte. // *Electrochem. Comm.* 2010. V. 12. P. 1593–1595.
92. Hiroyuki Usui, Masahiro Shimizu, Hiroki Sakaguchi. Applicability of ionic liquid electrolytes to LaSi<sub>2</sub>/Si composite thick-film anodes in Li-ion battery. // *J. Power Sources* 2013. V. 235. P. 29–35.
93. Nam-Soon Choi, Kyoung Han Yew, Ho Kim, Sung-Soo Kim, Wan-Uk Choi. Surface layer formed on silicon thin-film electrode in lithium bis(oxalato) borate-based electrolyte. // *J. Power Sources.* 2007. V. 172. P. 404–409.
94. Wei-Jun Zhang. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries // *J Power Sources* 2011. V. 196. P. 13–24.
95. Wei-Jun Zhang. Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 877–885.

96. Bo Liang, Yanping Liu, Yunhua Xu. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries. // *J. Power Sources* 2014. V. 267. P. 469–490.
97. Shan Huang, Ting Zhu. Atomistic mechanisms of lithium insertion in amorphous silicon. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 3664–3668.
98. S. Kalnaus, K. Rhodes, C. Daniel. A study of lithium ion intercalation induced fracture of silicon particles used as anode material in Li-ion battery. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 8116– 8124.
99. Zhiwei Cui, Feng Gao, Zhihua Cui, Jianmin Qu. A second nearest-neighbor embedded atom method interatomic potential for Li–Si alloys. // *J. Power Sources* 2012. V. 207. P. 150– 159.
100. Kejie Zhao, Matt Pharr, Qiang Wan, Wei L. Wang, Efthimios Kaxiras, Joost J. Vlassak, Zhigang Suo. Concurrent Reaction and Plasticity during Initial Lithiation of Crystalline Silicon in Lithium-Ion Batteries. // *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. P. A238-A243.
101. Sung Chul Jung, Young-Kyu Han. Ab initio molecular dynamics simulation of lithiation-induced phase-transition of crystalline silicon. // *Electrochim. Acta* 2012. V. 62. P. 73– 76.
102. M. Jagannathan, K.S. Ravi Chandran. Analytical modeling and simulation of electrochemical charge/discharge behavior of Si thin film negative electrodes in Li-ion cells. // *J. Power Sources* 2014. V. 247. P. 667–675.
103. Junchao Xia, Emily A. Carter. Orbital-free density functional theory study of crystalline Li–Si alloys. // *J. Power Sources* 2014. V. 254. P. 62–72.
104. Godfrey Sikha, Sumitava De, Joseph Gordon. Mathematical model for silicon electrode – Part I. 2-d model. // *J. Power Sources* 2014. V. 262. P. 514–523.
105. Sumitava De, Joseph Gordon, Godfrey Sikha. Mathematical model for silicon electrode – Part II. Simulations on different electrode nanostructures. // *J. Power Sources* 2014. V. 262. P. 524–533.

106. Janghyuk Moon, Byeongchan Lee, Maenghyo Cho, Kyeongjae Cho. Ab initio and kinetic Monte Carlo simulation study of lithiation in crystalline and amorphous silicon. // *J. Power Sources* 2014. V. 272. P. 1010–1017.
107. Obrovac M. N. and Krause L. J. Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. P. A103–A108.
108. Wang C., Kakwan I., Appleby A.J., Little F.E. In situ investigation of electrochemical lithium intercalation into graphite powder // *J. Electroanalyt. Chem.* 2000. V. 489. P. 55–67.
109. Yoshio M., Kugino S., Dimov N. Electrochemical behaviors of silicon based anode material.// *J. Power Sources*. 2006. V. 153. P. 375–379.
110. YuHong Xu, GePing Yin, YuLin Ma, PengJian Zuo, XinQun Cheng. Simple annealing process for performance improvement of silicon anode based on polyvinylidene fluoride binder. // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. P. 2069–2073.
111. Kasavajjula U.S., Wang C. Nano Si/G composite anode in Li ion battery for aerospace applications // *Indian J. Chem., Sect A44*. 2005. P. 975–982.
112. Satoshi Uchida, Megumi Mihashi, Masaki Yamagata, Masashi Ishikawa. Electrochemical properties of non-nano-silicon negative electrodes prepared with a polyimide binder. // *J. Power Sources* 2015. V. 273. P. 118–122.
113. Wei-Ren Liu, Mo-Hua Yang, Hung-Chun Wu, S. M. Chiao, and Nae-Lih Wu Enhanced Cycle Life of Si Anode for Li-Ion Batteries by Using Modified Elastomeric Binder. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. V. 8. P. A100–A103.
114. Jing Li, Lewis R. B., Dahn J. R. A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007. V. 10. P. A17–A20.
115. Ning Ding, Jing Xu, Yaxuan Yao, Gerhard Wegner, Ingo Lieberwirth, Chunhua Chen Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries. // *J. Power Sources*. 2009. V. 192. P. 644–651.
116. Lestriez B., Bahri S., Sandu I., Roué L., Guyomard D. On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries. // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9. P. 2801–2806.

117. Lu Yue, Lingzhi Zhang, Haoxiang Zhong. Carboxymethyl chitosan: A new water soluble binder for Si anode of Li-ion batteries. // *J. Power Sources* 2014. V. 247. P. 327–331.
118. Nam-Soon Choi, Kyoung Han Yew, Wan-Uk Choi, Sung-Soo Kim. Enhanced electrochemical properties of a Si-based anode using an electrochemically active polyamide imide binder. // *J. Power Sources*. 2008. V. 177. P. 590–594.
119. Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. // *Nature nanotechnology, Letters*. 2008. V. 3. P. 31–35.
120. Chan C.K., Ruffo R., Hong S., Huggins R.A., Cui Y. Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires // *J. Power Sources*. 2009. V. 189. P. 34–39.
121. Chan C.K., Ruffo R., Hong S.S., Cui Y. Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes // *J. Power Sources*. 2009. V. 189. P. 1132–1140.
122. Ruffo R., Hong S.S., Chan C.K., Huggin, R.A., Cui Y. Impedance analysis of silicon nanowire lithium ion battery anodes. // *J. Physical Chemistry C*. 2009. V. 113. P. 11390–11398.
123. Cui L.-F., Ruffo R., Chan C.K., Peng H., Cui Y. Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes. // *Nano Letters*. 2009. V. 9. P. 491–495.
124. Si Hieu Nguyen, Jong Choo Lim, Joong Kee Lee. Electrochemical characteristics of bundle-type silicon nanorods as an anode material for lithium ion batteries. // *Electrochim. Acta* 2012. V. 74. P. 53–58.
125. Ming Au, Yuping He, Yiping Zhao, Hessam Ghassemi, Reza Shahbazian Yassar, Brenda Garcia-Diaz, Thad Adams. Silicon and silicon–copper composite nanorods for anodes of Li-ion rechargeable batteries. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 9640– 9647.

126. Zhongsheng Wen, Meikang Cheng, Juncai Sun, Liang Wang. Composite silicon film with connected silicon nanowires for lithium ion batteries. // *Electrochim. Acta* 2010. V. 56. P. 372–375.
127. Kasavajjula U., Wang C., Appleby A. J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. // *J. Power Sources*. 2007. V. 163. P. 1003–1039.
128. Maria Letizia Terranova, Silvia Orlanducci, Emanuela Tamburri, Valeria Guglielmotti, Marco Rossi. Si/C hybrid nanostructures for Li-ion anodes: An overview. // *J. Power Sources* 2014. V. 246. P. 167–177
129. Bo Liang, Yanping Liu, Yunhua Xu. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries. *J. Power Sources* 2014. V. 267. P. 469–490
130. Wang C.S., Wu G.T., Zhang X.B., Qi Z.F., Li W.Z. Lithium Insertion in Carbon-Silicon Composite Materials Produced by Mechanical Milling. // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. P. 2751–2758.
131. Hong Li, Xuejie Huang, Liquan Chen, Zhengang Wu, and Yong Liang. A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 1999. V. 2. P. 547–549.
132. Jianjun Niu and Jim Yang Lee. Improvement of Usable Capacity and Cyclability of Silicon-Based Anode Materials for Lithium Batteries by Sol-Gel Graphite Matrix. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2002. V. 5. P. A107–A110.
133. Wang G.X., Jane Yao, Liu H.K. Characterization of Nanocrystalline Si-MCMB Composite Anode Materials.// *Electrochem. Solid-State Letters* 2004. V. 7. P. A250–A253.
134. Dimov N., Kugino S., Yoshio M. Mixed silicon–graphite composites as anode material for lithium ion batteries Influence of preparation conditions on the properties of the material. // *J. Power Sources*. 2004. V. 136. P. 108–114.
135. Yoshio M., Tsumura T., Dimov N. Electrochemical behaviors of silicon based anode material. // *J. Power Sources*. 2005. V. 146. P. 10–14.

136. Yoshio M., Tsumura T., Dimov N. Silicon/graphite composites as an anode material for lithium ion batteries. // *J. Power Sources*. 2006. V. 163. P. 215–218.
137. Dimov N., Xia Y., Yoshio M. Practical silicon-based composite anodes for lithium-ion batteries: Fundamental and technological features. // *J. Power Sources*. 2007. V. 171. P. 886–893.
138. Bong-Chull Kim, H. Uono, T. Sato, T. Fuse, T. Ishihara and M. Senna. Li-ion battery anode properties of Si-carbon nanocomposites fabricated by high energy multiring-type mill. // *Solid State Ionics*. 2004. V. 172. P. 33–37.
139. Qina Sa, Yan Wang. Ni foam as the current collector for high capacity C–Si composite electrode. // *J. Power Sources* 2012. V. 208. P. 46–51.
140. Jung-Bae Park, Kwan-Hee Lee, Young-Jun Jeon, Sung-Hwan Lim, Sung-Man Lee. Si/C composite lithium-ion battery anodes synthesized using silicon nanoparticles from porous silicon. // *Electrochim. Acta* 2014. V. 133. P. 73–81.
141. Zhang Y., Zhang X.G., Zhang H.L., Zhao Z.G., Li F., Liu C., Cheng H.M. Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries. // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 51. P. 4994–5000.
142. Jie Shu, Hong Li, Ruizhi Yang, Yu Shi, Xuejie Huang. Cage-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries. // *Electrochem. Comm.* 2006. V. 8. P. 51–54.
143. Taeahn Kim, Mo Y.H., Nahm K.S., Seung M. Oh. Carbon nanotubes (CNTs) as a buffer layer in silicon/CNTs composite electrodes for lithium secondary batteries. // *J. Power Sources*. 2006. V. 162. P. 1275–1281.
144. Eom J.Y., Park J.W., Kwon H.S., Rajendran S. Electrochemical Insertion of Lithium into Multiwalled Carbon Nanotube/Silicon Composites Produced by Ballmilling. // *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 153. P. A1678–A1684.
145. Wei Wang, Prashant N. Kumta. Reversible high capacity nanocomposite anodes of Si/C/SWNTs for rechargeable Li-ion batteries. // *J. Power Sources*. 2007. V. 172. P. 650–658.

146. Wei Wang, Rigved Epur, Prashant N. Kumta. Vertically aligned silicon/carbon nanotube (VASCNT) arrays: Hierarchical anodes for lithium-ion battery. // *Electrochem. Comm.* 2011. V. 13. P. 429–432.
147. Juchen Guo, Ann Sun, Xilin Chen, Chunsheng Wang, Ayyakkannu Manivannan. Cyclability study of silicon–carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy. // *Electrochim. Acta* 2011. V. 56. P. 3981–3987.
148. Lu Yue, Haoxiang Zhong, Lingzhi Zhang. Enhanced reversible lithium storage in a nano-Si/MWCNT free-standing paper electrode prepared by a simple filtration and post sintering process. // *Enhanced reversible lithium storage in a nano-Si/MWCNT free-standing paper electrode prepared by a simple filtration and post sintering process.* // *Electrochim. Acta* 2012. V. 76. P. 326–332.
149. Rigved Epur, Moni K. Datta, Prashant N. Kumta. Nanoscale engineered electrochemically active silicon–CNT heterostructures-novel anodes for Li-ion application. // *Electrochim. Acta* 2012. V. 85. P. 680–684.
150. Wu G.T., Wang C.S., Zhang X.B., Yang H.S., Qi Z.F., He P.M., Li W.Z. Structure and Lithium Insertion Properties of Carbon Nanotubes. // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V. 146. P. 1696–1701.
151. Ishihara T., Kawahara A., Nishiguchi H., Yoshio M., Takita Y. Effects of manganese acetate on the anodic performance of carbon nanotubes for Li ion rechargeable batteries. // *J. Power Sources.* 2003. V. 119–121. P. 24–27.
152. Gao B., Kleinhammes A., Tang X. P., Bower C., Fleming L., Wu Y., Zhou O. Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium. // *Chemical Physics Letters.* 1999. V. 307. P. 153–157.
153. Maurin G., Bousquet Ch., Henn F., Bernier P., Almairac R. and Simon B. Electrochemical intercalation of lithium into multiwall carbon nanotubes. // *Chemical Physics Letters.* 1999. V. 312. P. 14–18.
154. Gao B., Bower C., Lorentzen J. D., Fleming L., Kleinhammes A., Tang X. P., McNeil L. E., Wu Y., Zhou O. Enhanced saturation lithium composition in

- ball-milled single-walled carbon nanotubes. // *Chemical Physics Letters*. 2000. V. 327. P. 69–75.
155. Frackowiak E., Gautier S., Gaucher H., Bonnamy S., Béguin F. Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes. // *Carbon*. 1999. V. 37. P. 61–69.
156. Claye A.S., Fischer J.E., Huffman C.B., Rinzler A.G., Smalley R.E. Solid-State Electrochemistry of the Li Single Wall Carbon Nanotube System // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. P. 2845–2859.
157. Shimoda H., Gao B., Tang X.P., Kleinhammes A., Fleming L., Wu Y., Zhou O. Lithium intercalation into etched single-wall carbon nanotubes. // *Physica B: Condensed Matter*. 2002. V. 323. P. 133–134.
158. Maurin G., Henn F., Simon B., Colomer J.-F., Nagy J.B. Lithium Doping of Multiwalled Carbon Nanotubes Produced by Catalytic Decomposition. // *Nano Letters*. 2001 V. 1. P. 75–79.
159. Leroux F., Méténier K., Gautier S., Frackowiak E., Bonnamy S., Béguin F. Electrochemical insertion of lithium in catalytic multi-walled carbon nanotubes. // *J. Power Sources*. 1999. V. 81–82. P. 317–322.
160. Morris R.S., Dixon B.G., Gennett T., Raffaele R., Heben M.J. High-energy, rechargeable Li-ion battery based on carbon nanotube technology. // *J. Power Sources*. 2004. V. 138. P. 277–280.
161. Heon-Cheol Shin, Meilin Liu, B. Sadanadan, Apparao M. Rao. Electrochemical insertion of lithium into multi-walled carbon nanotubes prepared by catalytic decomposition. // *J. Power Sources*. 2002. V. 112. P. 216–221.
162. Odani A., Nimberger A., Markovsky B., Sominski E., Levi E., Kumar V.G., Motiei M., Gedanken A., Dan P., Aurbach D. Development and testing of nanomaterials for rechargeable lithium batteries. // *J. Power Sources*. 2003. V. 119–121. P. 517–521.
163. Ji Yong Eom, DongYung Kim, HyukSang Kwon. Effects of ball-milling on lithium insertion into multi-walled carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapour deposition. // *J. Power Sources*. 2006. V. 157. P. 507–514.

164. T. Prem Kumar, A. Manuel Stephan, P. Thayananth, V. Subramanian, S. Gopukumar, N. G. Renganathan, M. Raghavan and N. Muniyandi. Thermally oxidized graphites as anodes for lithium-ion cells. // *J. Power Sources*. 2001. V. 97-98. P. 118–121.
165. Sharon M., Hsu W. K., Kroto H. W., Walton D. R. M., Kawahara A., Ishihara T. and Takita Y. Camphor-based carbon nanotubes as an anode in lithium secondary batteries. // *J. Power Sources*. 2004. V. 104. P. 148–153.
166. Ng S.H., Wang J., Guo Z.P., Chen J., Wang G.X., Liu H.K. Single wall carbon nanotube paper as anode for lithium-ion battery. // *Electrochim. Acta*. 2005. V. 51. P. 23–28.
167. Shubin Yang, Huaihe Song, Xiaohong Chen, Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Electrochemical performance of arc-produced carbon nanotubes as anode material for lithium-ion batteries. // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 52. P. 5286–5293.
168. Mukhopadhyay I., Hoshino N., Kawasaki S., Okino F., Hsu W.K., Touhara H. Electrochemical Li Insertion in B-Doped Multiwall Carbon Nanotubes. // *J. Electrochem. Soc.* 2002. V. 149. P. A39–A44.
169. Zhanhong Yang, Hao-Qing Wu, Benoit Simard. Charge–discharge characteristics of raw acid-oxidized carbon nanotubes. // *Electrochem. Comm.* 2002. V. 4. P. 574–578.
170. Frackowiak E. and Béguin F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. // *Carbon*. 2002. V. 40. P. 1775–1787.
171. Zhan-hong Yang and Hao-qing Wu. Electrochemical intercalation of lithium into carbon nanotubes. // *Solid State Ionics*. 2001. V. 143. P. 173–180.
172. Jia-Zhao Wang, Chao Zhong, Shu-Lei Chou, Hua-Kun Liu. Flexible free-standing graphene-silicon composite film for lithium-ion batteries. *Electrochem. Comm.* 2010. V. 12. P. 1467–1470.
173. Hua-Chao Tao, Li-Zhen Fan, Yongfeng Mei, Xuanhui Qu. Self-supporting Si/Reduced Graphene Oxide nanocomposite films as anode for lithium ion batteries. // *Electrochem. Comm.* 2011. V. 13. P. 1332–1335.

174. Gerard K. Simon, Benji Maruyama, Michael F. Durstock, David J. Burton, Tarun Goswami. Silicon-coated carbon nanofiber hierarchical nanostructures for improved lithium-ion battery anodes. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 10254–10257.
175. Jane Y. Howea, David J. Burton, Yue Qi, Harry M. Meyer III, Maryam Nazri, G. Abbas Nazri, Andrew C. Palmer, Patrick D. Lake. Improving microstructure of silicon/carbon nanofiber composites as a Li battery anode. // *J. Power Sources* 2013. V. 221. P. 455–461.
176. Yuanjin Du, Guannan Zhu, Ke Wang, Yonggang Wang, Congxiao Wang, Yongyao Xia. Si/graphene composite prepared by magnesium thermal reduction of SiO<sub>2</sub> as anode material for lithium-ion batteries. // *Electrochem. Comm.* 2013. V. 36. P. 107–110.
177. Rhet C. de Guzman, Jinho Yang, Mark Ming-Cheng Cheng, Steven O. Salley, K.Y. Simon Ng. Effects of graphene and carbon coating modifications on electrochemical performance of silicon nanoparticle/graphene composite anode. // *J. Power Sources* 2014. V. 246. P. 335–345.
178. Yun-Sheng Ye, Xiao-Lin Xie, John Rick, Feng-Chih Chang, Bing-Joe Hwang. Improved anode materials for lithium-ion batteries comprise non-covalently bonded graphene and silicon nanoparticles. // *J. Power Sources* 2014. V. 247. P. 991–998.
179. Wei Sun, Renzong Hu, Hui Liu, Meiqin Zeng, Lichun Yang, Haihui Wang, Min Zhu. Embedding nano-silicon in graphene nanosheets by plasma assisted milling for high capacity anode materials in lithium ion batteries. // *J. Power Sources* 2014. V. 268. P. 610–618.
180. F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi, F. Nobili. Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications. // *J. Power Sources* 2014. V. 269. P. 873–882.
181. So Yeun Kim, Kap Seung Yang, Bo-Hye Kim. Improving the microstructure and electrochemical performance of carbon nanofibers containing graphene-

- wrapped silicon nanoparticles as a Li-ion battery anode. // *J. Power Sources* 2015. V. 273. P. 404–412.
182. Victor Chabot, Kun Feng, Hey Woong Park, Fathy M. Hassan, Abdel Rahman Elsayed, Aiping Yu, Xingcheng Xiao, Zhongwei Chen. Graphene wrapped silicon nanocomposites for enhanced electrochemical performance in lithium ion batteries. // *Electrochim. Acta* 2014. V. 130. P. 127–134.
183. 169. Xiang-Wu Zhang, Patil P.K., Wang C., Appleby A.J., Little F.E., Cocke D.L. Electrochemical performance of lithium ion battery, nano-silicon-based, disordered carbon composite anodes with different microstructures. // *J. Power Sources*. 2004. V. 125. P. 206–213.
184. Il-Seok Kim, Prashant N. Kumta. High capacity Si/C nanocomposite anodes for Li-ion batteries. // *J. Power Sources*. 2004. V. 136. P. 145–149.
185. Hanai K., Liu Y., Imanishi N., Hirano A., Matsumura M., Ichikawa T., Takeda Y. Electrochemical studies of the Si-based composites with large capacity and good cycling stability as anode materials for rechargeable lithium ion batteries. // *J. Power Sources*. 2005. V. 146. P. 156–160.
186. Yang J., Wang B.F., Wang K., Liu Y., Xie J.Y., Wen Z.S. Si/C Composites for High Capacity Lithium Storage Materials. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003. V. 6. P. A154–A156.
187. Y. Eker, K. Kierzek, E. Raymundo-Piñero, J. Machnikowski, F. Béguin. Effect of electrochemical conditions on the performance worsening of Si/C composite anodes for lithium batteries. // *Electrochim. Acta*, 2010. V. 55. P. 729–736.
188. Liu Y., Hanai K., Yang J., Imanishi N., Hirano A., and Takeda Y. Silicon/Carbon Composites as Anode Materials for Li-Ion Batteries. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. V. 7. P. A369–A372.
189. Yoon Seok Jung, Kyu T. Lee, Seung M. Oh. Si–carbon core–shell composite anode in lithium secondary batteries. // *Electrochim. Acta* 2007. V. 52. P. 7061–7067.

190. Khomenko V.G., Barsukov V.Z., Doninger J.E., Barsukov I.V. Lithium-ion batteries based on carbon–silicon–graphite composite anodes. // *J. Power Sources*. 2007. V. 165. P. 598–608.
191. Wilson A.M., Zank G., Eguchi K., Xing W., Dahn J.R. Pyrolysed silicon-containing polymers as high capacity anodes for lithium-ion batteries. // *J. Power Sources*. 1997. V. 68. P. 195–200.
192. Weibing Xing, Wilson A.M., Zank G., Dahn J.R. Pyrolysed pitch-polysilane blends for use as anode materials in lithium ion batteries. // *Solid State Ionics*. 1997. V. 93. P. 239–244.
193. Larcher D., Mudalige C., George A.E., Porter V., Gharghoury M., Dahn J.R. Si-containing disordered carbons prepared by pyrolysis of pitch/polysilane blends: effect of oxygen and sulfur. // *Solid State Ionics*. 1999. V. 122. P. 71–83.
194. Wen Z.S., Yang J., Wang B.F., Wang K., Liu Y. High capacity silicon/carbon composite anode materials for lithium ion batteries. // *Electrochem. Comm.* 2003. V. 5. P. 165–168.
195. Ning L.J., Wu Y.P., Wang L.Z., Fang S.B., Holze R. Carbon anode materials from polysiloxanes for lithium ion batteries. // *J. Solid State Electrochemistry*. 2005. V. 9. P. 520–523.
196. Xue J.S., Myrtle K., Dahn J. R. An Epoxy-Silane Approach to Prepare Anode Materials for Rechargeable Lithium Ion Batteries. // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. P. 2927–2935.
197. Weibing Xing, Wilson A.M., Eguchi K., Zank G., Dahn J.R. Pyrolyzed Polysiloxanes for Use as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. 2410–2415.
198. Hayes S.E., Eckert H., Even W.R., Guidotti R. Structural and Electrochemical Characterization of Glassy Carbon Prepared from Silicon-Doped Polymethacrylonitrile/Divinylbenzene Copolymer. // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V. 146. P. 2435–2442.
199. Wilson A.M., Reimers J.N., Fuller E.W., Dahn J.R. Lithium insertion in pyrolyzed siloxane polymers. // *Solid State Ionics*. 1994. V. 74. P. 249–254.

200. Pengjian Zuo, Geping Yin, Yulin Ma. Electrochemical stability of silicon/carbon composite anode for lithium ion batteries. // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 52. P. 4878–4883.
201. Khomenko V.G., Barsukov V.Z. Characterization of silicon- and carbon-based composite anodes for lithium-ion batteries. // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 52. P. 2829–2840.
202. Ng S.H., Wang J., Konstantinov K., Wexler D., Chew S.Y., Guo Z.P., Liu H.K. Spray-pyrolyzed silicon/disordered carbon nanocomposites for lithium-ion battery anodes. // *J. Power Sources*. 2007. V. 174. P. 823–827.
203. Guo Z.P., Milin E., Wang J.Z., Chen J., Liu H.K. Silicon/Disordered Carbon Nanocomposites for Lithium-Ion Battery Anodes. // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. P. A2211–2216.
204. Jong-Hyuk Lee, Wan-Jun Kim, Jae-Youn Kim, Sung-Hwan Lim, Sung-Man Lee Spherical silicon/graphite/carbon composites as anode material for lithium-ion batteries. // *J. Power Sources*. 2008. V. 176. P. 353–358.
205. Luo Z., Fan D., Liu X., Mao H., Yao C., Deng Z. High performance silicon carbon composite anode materials for lithium ion batteries. // *J. Power Sources*. 2009. V. 189. P. 16–21.
206. Qin Si, K. Hanai, N. Imanishi, M. Kubo, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto Highly reversible carbon–nano-silicon composite anodes for lithium rechargeable batteries. // *J. Power Sources*. 2009. V. 189. P. 761–765.
207. Uon H., Kim B.C., Fuse T., Ue M., Yamaki J. Optimized Structure of Silicon/Carbon/Graphite Composites as an Anode Material for Li-Ion Batteries. // *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 153. P. A1708–A1713.
208. Moni Kanchan Datta, Prashant N. Kumta. Silicon and carbon based composite anodes for lithium ion batteries. // *J. Power Sources*. 2006. V. 158. P. 557–563.
209. Zavyalov S.A., Kulova T.L., Kupriyanov L.Yu., Roginskaya Yu.E., Skundin A.M. The Structure and Charge-Storage Capacitance of Carbonized Films Based

- on Silicon–Polymer Nanocomposites // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2008, V. 82, No. 13. P. 2165–2168.
210. Juchen Guo, Ann Sun, Chunsheng Wang. A porous silicon–carbon anode with high overall capacity on carbon fiber current collector. // Electrochem. Comm. 2010. V. 12. P. 981–984.
211. Ming-Shan Wang, Li-Zhen Fan. Silicon/carbon nanocomposite pyrolyzed from phenolic resin as anode materials for lithium-ion batteries. // J. Power Sources 2013. V. 244. P. 570–574.
212. Min Li, Xianhua Hou, Yujing Sha, Jie Wang, Shejun Hu, Xiang Liu, Zongping Shao. Facile spray-drying/pyrolysis synthesis of core–shell structure graphite/silicon-porous carbon composite as a superior anode for Li-ion batteries. // J. Power Sources 2014. V. 248. P. 721–728.
213. Mohan Karulkar, Rachel Blaser, Bob Kudla. Automotive assessment of carbon–silicon composite anodes and methods of fabrication. // J. Power Sources 2015. V. 273. P. 1194–1201.
214. Dimov N., Fukuda K., Umeno T., Kugino S., Yosshio M. Characterization of carbon-coated silicon. Structural evolution and possible limitations. // J. Power Sources. 2003. V. 114. P. 88–95.
215. Yoshio M., Wang H., Fukuda K., Umeno T., Dimov N., Ogumi Z. Carbon-Coated Si as a Lithium-Ion Battery Anode Material. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. P. A1598–A1603.
216. Xiao-Qing Yang, J. McBreen, Won-Sub Yoon, M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno. Structural studies of the new carbon-coated silicon anode materials using synchrotron-based in situ XRD. // Electrochem. Comm. 2002. V. 4. P. 893–897.
217. Willson A.M., Dahn J.R. Lithium Insertion in Carbons Containing Nanodispersed Silicon // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 326–332.
218. Holzapfel M., Buqa H., Krumeich F., Novák P., Petrat F.-M., Veit C. Chemical Vapor Deposited Silicon/Graphite Compound Material as Negative

Electrode for Lithium-Ion Batteries. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. V. 8. P. A516–A520.

219. Wei-Ren Liu, Jen-Hao Wang, Hung-Chun Wu, Deng-Tswen Shieh, Mo-Hua Yang, Nae-Lih Wu. Electrochemical Characterizations on Si and C-Coated Si Particle Electrodes for Lithium-Ion Batteries. // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. P. A1719–A1725.

220. Alias M., Crosnier O., Sandu I., Jestin G., Papadimopoulos A., Le Cras F., Schleich D.M., Brousse T. Silicon/graphite nanocomposite electrodes prepared by low pressure chemical vapor deposition. // *J. Power Sources.* 2007. V. 174. P. 900–904.

221. Wang G.X., Ahn J.H., Jane Yao, Steve Bewlay, Liu H.K. Nanostructured Si–C composite anodes for lithium-ion batteries. // *Electrochem. Comm.* 2004. V. 6. P. 689–692.

222. Buqa H., Goers D., Holzapfel M., Spahr M.E., Novák P. High Rate Capability of Graphite Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. P. A474–A481.

223. Holzapfel M., Buqa H., Hardwick L.J., Hahn M., Würsig A., Scheifele W., Novák P., Kötter R., Veit C., Petrat F.-M. Nano silicon for lithium-ion batteries. // *Electrochim. Acta.* 2006. V. 52. P. 973–978.

224. Xie J., Cao G.S., Zhao X.B. Electrochemical performances of Si-coated MCMB as anode material in lithium-ion cells. // *Mater. Chem. Phys.* 2004. V. 88. P. 295–299.

225. Wilson A.M., Way B.M., Dahn J.R., T. van Buuren. Nanodispersed silicon in pregraphitic carbons. // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77. P. 2363–2369.

226. Chan C.K., Patel R.N., O'Connell M.J., Korgel B.A., Cui Y. Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes. // *ACS Nano.* 2010. V. 4. P. 1443–1450.

227. Рогинская Ю.Е., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Брук М.А., Клочихина А.В., Козлова Н.В., Кальнов В.А., Логинов Б.А. Структура и свойства

- нового типа наноструктурных композитных электродов для литий-ионных аккумуляторов // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. С. 1852–1862.
228. Брук М.А., Беспалов В.А., Логинов Б.А., Логинов В.Б., Дегтярев Николай А., Дегтярев Никита А., Зефилов И.Д., Кальнов В.А., Ключихина А.В., Кулова Т.Л., Рогинская Ю.Е., Скундин А.М. Новый тип наноструктуры в Si/C-электродах для литий-ионных аккумуляторов. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. С. 1213–1217.
229. Рогинская Ю.Е., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Брук М.А., Жихарев Е.Н., Кальнов В.А., Логинов Б.А. Новый тип наноструктурированных композитных Si/C электродов // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 1289–1296.
230. Wei Li, Rong Yang, Xiaojuan Wang, Teng Wang, Jie Zheng, Xingguo Li. Intercalated Si/C films as the anode for Li-ion batteries with near theoretical stable capacity prepared by dual plasma deposition. // J. Power Sources 2013. V. 221. P. 242–246.
231. Moni Kanchan Datta, Jeffrey Maranchi, Sung Jae Chung, Rigved Epur, Karan Kadakia, Prashanth Jampani, Prashant N. Kumta. Amorphous silicon–carbon based nano-scale thin film anode materials for lithium ion batteries. // Electrochim. Acta 2011. V. 56. P. 4717–4723.
232. Ming-Shan Wang, Li-Zhen Fan, Mian Huang, Jinhong Li, Xuanhui Qu. Conversion of diatomite to porous Si/C composites as promising anode materials for lithium-ion batteries. // J. Power Sources 2012. V. 219. P. 29–35.
233. Yongfeng Tong, Zhuang Xu, Chang Liu, Guang'an Zhang, Jun Wang, Z.G. Wu. Magnetic sputtered amorphous Si/C multilayer thin films as anode materials for lithium ion batteries. // J. Power Sources 2014. V. 247. P. 78–83.
234. Xuelin Yang, Zhaoyin Wen, Xiaoxiong Xu, Zhonghua Gu, and Shahua Huang Study on the Li<sup>+</sup> Insertion/Extraction for Silicon Nanosized Silver Composite Electrode. // Electrochem. Solid-State Lett. 2007. V. 10. P. A52–A55.
235. Sung-Min Hwang, Heon-Young Lee, Serk-Won Jang, Sung-Man Lee, Seung-Joo Lee, Hong-Koo Baik, and Jai-Young Lee Lithium Insertion in SiAg

- Powders Produced by Mechanical Alloying. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2001. V. 4. P. A97–A100.
236. Wu X., Wang Z., Chen L., Huang X. Ag-enhanced SEI formation on Si particles for lithium batteries. // *Electrochem. Comm.* 2003. V. 5. P. 935–939.
237. Yang X., Wen Z., Huang S., Zhu X., Zhang X. Electrochemical performances of silicon electrode with silver additives. // *Solid State Ionics.* 2006. V. 177. P. 2807–2810.
238. Hatchard T.D. and Dahn J.R. Electrochemical Reaction of the SiAg Binary System with Li. // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. P. A1445–1451.
239. Heon-Yong Lee, Young-Lae Kim, Moon-Ki Hong, Sung-Man Lee Carbon-coated Ni<sub>20</sub>Si<sub>80</sub> alloy–graphite composite as an anode material for lithium-ion batteries. // *J. Power Sources.* 2005. V. 141. P. 159–162.
240. Hansu Kim, Dongmin Im, Seok Gwang Doo Electrochemical properties of Ni-based inert phases incorporated Si/graphite composite anode. // *J. Power Sources.* 2007. V. 174. P. 588–591.
241. Wang G.X., Sun L., Bradhurst D.H., Zhong S., Dou S.X., Liu H.K. Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre. // *J. Power Sources.* 2000. V. 88. P. 278–281.
242. Min-Sik Park, Yong-Ju Lee, S. Rajendran, Min-Sang Song, Hyun-Seok Kim, Jai-Young Lee. Electrochemical properties of Si/Ni alloy–graphite composite as an anode material for Li-ion batteries. // *Electrochim. Acta.* 2005. V. 50. P. 5561–5567.
243. Taeahn Kim, Sangjin Park, Seung M. Oh. Preparation of core-shell Si/NiSi<sub>2</sub>/carbon composite and its application to lithium secondary batteries. // *Electrochem. Comm.* 2006. V. 8. P. 1461–1467.
244. Heon-Young Lee, Sung-Man Lee Graphite–FeSi alloy composites as anode materials for rechargeable lithium batteries. // *J. Power Sources.* 2002. V. 112. P. 649–654.
245. Dong H., Feng R.X., Ai X.P., Cao Y.L., Yang H.X. Structural and electrochemical characterization of Fe–Si/C composite anodes for Li-ion batteries

- synthesized by mechanical alloying. // *Electrochim. Acta*. 2004. V. 49. P. 5217–5222.
246. Jae-Bum Kim, Sung-Hwan Lim, Sung-Man Lee. Structural Change in Si Phase of Fe/Si Multilayer Thin-Film Anodes during Li Insertion/Extraction Reaction. // *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 153. P. A455–A458.
247. Hyo-Jin Ahn, Youn-Su Kim, Won Bae Kim, Yung-Eun Sung, Tae-Yeon Seong. Formation and characterization of Cu–Si nanocomposite electrodes for rechargeable Li batteries. // *J. Power Sources*. 2006. V. 163. P. 211–214.
248. Jae-Hun Kim, Hansu Kim and Hun-Joon Sohn. Addition of Cu for carbon coated Si-based composites as anode materials for lithium-ion batteries. // *Electrochem. Comm.* 2005. V. 7. P. 557–561.
249. Bong-Chull Kim, H. Uono, T. Satou, T. Fuse, T. Ishihara, M. Ue, and M. Senna. Cyclic Properties of Si-Cu/Carbon Nanocomposite Anodes for Li-Ion Secondary Batteries. // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. P. A523–A526.
250. Chunsheng Wang, A. John Appleby, Frank E. Little. Electrochemical study on nano-Sn,  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  and  $\text{AlSi}_{0.1}$  powders used as secondary lithium battery anodes. // *J. Power Sources* 2001. V. 93. P. 174–185.
251. M. D. Fleischauer, M. N. Obrovac, J. R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 153. P. A1201-A1205.
252. L.B. Chen, J.Y. Xie, H.C. Yu, T.H. Wang. Si–Al thin film anode material with superior cycle performance and rate capability for lithium ion batteries. // *Electrochim. Acta* 2008. V. 53. P. 8149–8153.
253. Wenchao Zhou, Shailesh Upreti, M. Stanley Whittingham. Electrochemical performance of Al–Si–graphite composite as anode for lithium–ion batteries. // *Electrochem. Comm.* 2011. V. 13. P. 158–161
254. Guo Z.P., Zhao Z.W., Liu H.K., Dou S.X. Lithium insertion in Si–TiC nanocomposite materials produced by high-energy mechanical milling. // *J. Power Sources*. 2005. V. 146. P. 190–194.

255. Guo Z.P., Wang J.Z., Liu H.K., Dou S.X. Study of silicon/polypyrrole composite as anode materials for Li-ion batteries. // *J. Power Sources*. 2005. V. 146. P. 448–451.
256. Liu Y., Hanai K., Matsumura T., Imanishi N., Hirano A., and Takeda Y. Novel Composites Based on Ultrafine Silicon, Carbonaceous Matrix, and the Introduced Co-Milling Components as Anode Host Materials for Li-Ion Batteries. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. V. 7. P. A492–A495.
257. Rocka N.L., Kumta P.N. Synthesis and characterization of electrochemically active graphite–silicon–tin composite anodes for Li-ion applications. // *J. Power Sources*. 2007. V. 164. P. 829–838.
258. Fleischauer M.D., Topple J.M., Dahn J.R. Combinatorial Investigations of Si-M (M = Cr + Ni, Fe, Mn) Thin Film Negative Electrode Materials. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. V. 8. P. A137–A140.
259. Liu Y., Matsumura T., Imanishi N., Hirano A., Ichikawa T., and Takeda Y. Preparation and Characterization of Si/C Composite Coated with Polyaniline as Novel Anodes for Li-Ion Batteries. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. V. 8. P. A599–A602.
260. Yoo-Sung Lee, Jong-Hyuk Lee, Yeon-Wook Kim, Yang-Kook Sun, Sung-Man Lee Rapidly solidified Ti–Si alloys/carbon composites as anode for Li-ion batteries. // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 52. P. 1523–1526.
261. Zuo P., Yin G., Zhao J., Ma Y., Cheng X., Shi P., Takamura T. Electrochemical reaction of the SiMn/C composite for anode in lithium ion batteries. // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 52. P. 1527–1531.
262. Sukeun Yoon, Cheol-Min Park, Hansu Kim, Hun-Joon Sohn Electrochemical properties of Si-Zn–C composite as an anode material for lithium-ion batteries. // *J. Power Sources*. 2007. V. 167. P. 520–523.
263. Chew S.Y., Guo Z.P., Wang J.Z., Chen J., Munroe P., Ng S.H., Zhao L., Liu H.K. Novel nano-silicon/polypyrrole composites for lithium storage. // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9. P. 941–946.

264. Zhang X.N., Huang P.X., Li G.R., Yan T.Y., Pan G.L., Gao X.P. Si-AB5 composites as anode materials for lithium ion batteries. // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9. P. 713–717.
265. Yan J.M., Huang H.Z., Zhang J., Yang Y. The study of Mg<sub>2</sub>Si/carbon composites as anode materials for lithium ion batteries. // *J. Power Sources.* 2008. V. 175. P. 547–552.
266. Zeng Z.Y., Tu J.P., Yang Y.Z., Xiang J.Y., Huang X.H., Mao F., Ma M. Nanostructured Si/TiC composite anode for Li-ion batteries. // *Electrochim. Acta.* 2008. V. 53. P. 2724–2728.
267. Gómez Cámer J.L., Morales J., Sánchez L. Nano-Si/Cellulose Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2008. V. 11. P. A101–A104.
268. Gómez Cámer J.L., Morales J., Sánchez L., Ruch P., Ng S.H., Kötzt R., Novák P. Nanosized Si/cellulose fiber/carbon composites as high capacity anodes for lithium-ion batteries: A galvanostatic and dilatometric study.// *Electrochim. Acta.* 2009. V. 54. P. 6713–6717.
269. Ming-Qi Li, Mei-Zhen Qu, Xiao-Ying He, Zuo-Long Yu. Electrochemical properties of Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-coated silicon/graphite/carbon composite as anode material for lithium ion batteries. // *J. Power Sources.* 2009. V. 188. P. 546–551.
270. Lu Z.W., Wang G., Gao X.P., Liu X.J., Wang J.Q. Electrochemical performance of Si-CeMg<sub>12</sub> composites as anode materials for Li-ion batteries. // *J. Power Sources.* 2009. V. 189. P. 832–836.
271. Chang-Mook Hwang, Jong-Wan Park. Electrochemical characterizations of multi-layer and composite silicon-germanium anodes for Li-ion batteries using magnetron sputtering. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 6772– 6780.
272. Wenchao Zhou, Shailesh Upreti, M. Stanley Whittingham. High performance Si/MgO/graphite composite as the anode for lithium-ion batteries. // *Electrochem. Comm.* 2011. V. 13. P. 1102–1104.
273. Ming Au, Yuping He, Yiping Zhao, Hessam Ghassemi, Reza Shahbazian Yassar, Brenda Garcia-Diaz, Thad Adams. Silicon and silicon-copper composite

- nanorods for anodes of Li-ion rechargeable batteries. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 9640–9647.
274. Y.H. Wang, Y. He, R.J. Xiao, H. Li, K.E. Aifantis, X.J. Huang. Investigation of crack patterns and cyclic performance of Ti–Si nanocomposite thin film anodes for lithium ion batteries. // *J. Power Sources* 2012. V. 202 (2012) 236–245
275. Haixia Li, Hongmei Bai, Zhanliang Tao, Jun Chen. Si–Y multi-layer thin films as anode materials of high-capacity lithium-ion batteries. // *J. Power Sources* 2012. V. 217. P. 102–107.
276. Jiazheng Wang, Ning Du, Zunqing Song, Hao Wu, Hui Zhang, Deren Yang. Synthesis of SiGe-based three-dimensional nanoporous electrodes for high performance lithium-ion batteries. // *J. Power Sources* 2013. V. 229. P. 185–189.
277. Hiroyuki Usui, Kuniaki Wasada, Masahiro Shimizu, Hiroki Sakaguchi. TiO<sub>2</sub>/Si composites synthesized by sol–gel method and their improved electrode performance as Li-ion battery anodes. // *Electrochim. Acta* 2013. V. 111. P. 575–580.
278. Yoon Hwa, Cheol-Min Park, Hun-Joon Sohn. Modified SiO as a high performance anode for Li-ion batteries. // *J. Power Sources* 2013. V. 222. P. 129–134.
279. S. Xun, X. Song, L. Wang, M. E. Grass, Z. Liu, V. S. Battaglia, G. Liu. The Effects of Native Oxide Surface Layer on the Electrochemical Performance of Si Nanoparticle-Based Electrodes. // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. P. A1260–A1266.
280. Kyeongse Song, Sunyoung Yoo, Kibum Kang, Hoseok Heo, Yong-Mook Kang, Moon-Ho Jo. Hierarchical SiO<sub>x</sub> nanoconifers for Li-ion battery anodes with structural stability and kinetic enhancement. // *J. Power Sources* 2013. V. 229. P. 229–233.
281. H. Yamamura, S. Nakanishi, H. Iba. Reduction effect of irreversible capacity on SiO anode material heat-reacted with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // *J. Power Sources* 2013. V. 232. P. 264–269.

282. Hong Guo, Rui Mao, Xiangjun Yang, Jing Chen. Hollow nanotubular  $\text{SiO}_x$  templated by cellulose fibers for lithium ion batteries. // *Electrochim. Acta* 2012. V. 74. P. 271–274.
283. Insoo Choi, Min Jeong Lee, Seung M. Oh, Jae Jeong Kim. Fading mechanisms of carbon-coated and disproportionated  $\text{Si/SiO}_x$  negative electrode ( $\text{Si/SiO}_x/\text{C}$ ) in Li-ion secondary batteries: Dynamics and component analysis by TEM. // *Electrochim. Acta* 2012. V. 85. P. 369–376.
284. Junghwan Park, Sung Soo Park, Yong Son Won. In situ XRD study of the structural changes of graphite anodes mixed with  $\text{SiO}_x$  during lithium insertion and extraction in lithium ion batteries. // *Electrochim. Acta* 2013. V. 107. P. 467–472.
285. Xiaodong Yan, Donghua Teng, Xiaolong Jia, Yunhua Yu, Xiaoping Yang. Improving the cyclability and rate capability of carbon nanofiberanodes through in-site generation of  $\text{SiO}_x$ -rich overlayers. // *Electrochim. Acta* 2013. V. 108. P. 196–202.
286. Min Kyung Kim, Bo Yun Jang, Jin Seok Lee, Joon Soo Kim, Sahn Nahm. Microstructures and electrochemical performances of nano-sized  $\text{SiO}_x$  ( $1.18 < x < 1.83$ ) as an anode material for a lithium(Li)-ion battery. // *J. Power Sources* 2013. V. 244. P. 115–121.
287. Hideharu Takezawa, Kazuya Iwamoto, Shuji Ito, Hiroshi Yoshizawa. Electrochemical behaviors of nonstoichiometric silicon suboxides ( $\text{SiO}_x$ ) film prepared by reactive evaporation for lithium rechargeable batteries. // *J. Power Sources* 2013. V. 244. P. 149–157.
288. Dong Jin Lee, Myung-Hyun Ryou, Je-Nam Lee, Byung Gon Kim, Yong Min Lee, Hye-Won Kim, Byung-Seon Kong, Jung-Ki Park, Jang Wook Choi. Nitrogen-doped carbon coating for a high-performance  $\text{SiO}$  anode in lithium-ion batteries. // *Electrochem. Comm.* 2013. V. 34. P. 98–101.
289. HuiWang, PingWu, Huimin Shi, Wangzhong Tang, Yawen Tang, Yiming Zhou, Peiliang She, Tianhong Lu. Hollow porous silicon oxide nanobelts for high-performance lithium storage. // *J. Power Sources* 2015. V. 274. P. 951–956.

290. Byeong-Chul Yu, Yoon Hwa, Jae-Hun Kim, Hun-Joon Sohn. A New Approach to Synthesis of Porous SiO<sub>x</sub> Anode for Li-ion Batteries via Chemical Etching of Si Crystallites. // *Electrochim. Acta* 2014. V. 117. P. 426–430
291. Jing Wang, Hailei Zhao, Jianchao He, Chunmei Wang, Jie Wang. Nano-sized SiO<sub>x</sub>/C composite anode for lithium ion batteries. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 4811–4815.
292. J. Shen, R. Raj. Silicon-oxycarbide based thin film anodes for lithium ion batteries. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 5945–5950
293. Toshiyuki Momma, Seiichi Aoki, Hiroki Nara, Tokihiko Yokoshima, Tetsuya Osaka. Electrodeposited novel highly durable SiOC composite anode for Li battery above several thousands of cycles. // *Electrochem. Comm.* 2011. V. 13. P. 969–972.
294. Q. Si, K. Hanai, T. Ichikawa, M.B. Phillipps, A. Hirano, N. Imanishi, O. Yamamoto, Y. Takeda. Improvement of cyclic behavior of a ball-milled SiO and carbon nanofiber composite anode for lithium-ion batteries. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 9774–9779.
295. Yu Yao, Jingjing Zhang, Leigang Xue, Tao Huang, Aishui Yu. Carbon-coated SiO<sub>2</sub> nanoparticles as anode material for lithium ion batteries. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 10240–10243.
296. Xiang Liu, Man-Chun Zheng, Kai Xie. Mechanism of lithium storage in Si–O–C composite anodes. // *J. Power Sources* 2011. V. 196. P. 10667–10672.
297. Hiroshi Fukui, Katsuya Eguchi, Hisashi Ohsuka, Takakazu Hino, Kiyoshi Kanamura. Structures and lithium storage performance of Si–O–C composite materials depending on pyrolysis temperatures. // *J. Power Sources* 2013. V. 243. P. 152–158.
298. Jan Kaspar, Magdalena Graczyk-Zajac, Stefan Lauterbach, Hans-Joachim Kleebe, Ralf Riedel. Silicon oxycarbide/nano-silicon composite anodes for Li-ion batteries: Considerable influence of nano-crystalline vs. nano-amorphous silicon embedment on the electrochemical properties. // *J. Power Sources* 2014. V. 269. P. 164–172.

299. Будагян Б.Г., Айвазов А.А., Мейтин М.Н., Сазонов А.Ю., Бердников А.Е., Попов А.А. Метастабильность и релаксационные процессы в аморфном гидрогенизированном кремнии // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31, вып. 12. С. 1449–1454.
300. M. D. Fleischauer, M. N. Obrovac, and J. R. Dahn. Al–Si Thin-Film Negative Electrodes for Li-Ion Batteries // J. Electrochem. Society. 2008. V. 155. P. A851–A854.
301. Zhiwei Lu, Lianqi Zhang, Xingjiang Liu. Microstructure and electrochemical performance of Si–SiO<sub>2</sub>–C composites as the negative material for Li-ion batteries // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 4304–4307
302. Chil-Hoon Doh, Hye-Min Shin, Dong-Hun Kim, Yoon-Cheol Ha, Bong-Soo Jin, Hyun-Soo Kim, Seong-In Moon, Angathevar Veluchamy. Improved anode performance of thermally treated SiO/C composite with an organic solution mixture. // Electrochem. Comm. 2008. V. 10. P. 233–237.
303. Т.Л.Кулова, А.М.Скундин. Простой метод диагностики причин деградации электродов при циклировании литий-ионных аккумуляторов – Электрохимическая энергетика, 2011. Т. 11, № 4, С. 171–178.
304. А.Е.Бердников, В.Н.Геращенко, В.Н.Гусев, Т.Л.Кулова, А.В.Метлицкая, А.А.Мироненко, А.С.Рудый, А.М.Скундин. Кремний-содержащий наноккомпозит для тонкоплёночных литий-ионных аккумуляторов. – Письма в Журнал технической физики. 2013. Т. 39. №. 7. С. 73–78.
305. Y. Namon, T. Brousse, F. Jousse, P. Topart, P. Buvat, D.M. Schleich. Aluminium negative electrode in lithium ion batteries. // J. Power Sources. 2001. V. 97–98. P. 185–187.
306. Чуриков А.В., Иванищев А.В., Иванищева И.А., Запис К.В., Гамаюнова И.М., Сычёва В.О. Кинетика электрохимического внедрения лития в тонкие слои оксида вольфрама (VI). // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 574–586.

307. Yoshimura K., Suzuki Ju., Sekine K., Takamura T. Measurement of the diffusion rate of Li in silicon by the use of bipolar cells // *J. Power Sources*. 2007. V. 174. P. 653–657.
308. Ding N., Xu J., Yao Y.X., Wegner G., Fang X., Chen C.H., Lieberwirth I. Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si // *Solid State Ionics*. 2009. V. 180. P. 222–225.
309. US Pat. 6,042,969, March 28, 2000, Sony Corporation
310. US Pat. 6,300,013, Oct. 9, 2001, Sony Corp.
311. US Pat. 6,432,585, Aug. 13, 2002, Canon;
312. US Pat. 7,479,351, Jan. 20, 2009, Samsung SDI;
313. US Pat. 7,851,086, Dec. 14, 2010, Samsung SDI;
314. US Pat. 8,080,335, Dec. 20, 2011, Canon.
315. US Pat. 8,734,991, May 27, 2014, Sanyo Electric Co.
316. US Pat. 8,101,298, Jan. 24, 2012, Nexxon Ltd.
317. GB 2,464,158, 14.04.2010, Nexxon Ltd.
318. US 7,597,997, Oct. 06, 2009, Panasonic Corp.
319. EP 2,056,381, 06.05.2009, Panasonic Corp.
320. Yu.P. Zaykov, A.V. Isakov, A.P. Apisarov, O.V. Chemezov, Production of silicon by electrolysis of halide and oxide-halide melts. // *Non-ferrous metals*. 2014. V. 1. P. 33-36.
321. Yurii P. Zaykov, Sergey I. Zhuk, Andrey V. Isakov, Olga V. Grishenkova, Vladimir A. Isaev, Electrochemical nucleation and growth of silicon in the KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt. // *J. Solid State Electrochem*. 2015. V.19. P. 1341-1345.
322. Yu.P.Zaykov, A.V.Isakov, I.D.Zakiryanova, O.G.Reznitskikh, O.V.Chemezov, A.A. Redkin, Interaction between SiO<sub>2</sub> and a KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Melt. // *J. Phys. Chem. B*. 2014. V. 118 P. 1584-1588.