Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

На правах рукописи



Кислов Дмитрий Андреевич

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

1.4.15. Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. РАН Стенина Ирина Александровна

Москва 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение **4**

1 Обзор литературы **11**

1.1 Принцип работы и устройство литий-ионного аккумулятора 11

1.2 Требования, предъявляемые к анодным материалам 13

1.3 Механизмы электрохимического (де)литирования 18

1.4 Углеродные материалы 21

1.4.1 Графит 21

1.4.2 Твердый и мягкий углерод 29

1.4.3 Графен и графеноподобные материалы 31

1.4.4 Углеродные нанотрубки 32

1.4.5 Карбонизированные полимерные связующие 33

1.5 Кремний и его оксиды 34

1.5.1 Механизм электрохимического (де)литирования кремния 35

1.5.2 Достоинства и недостатки кремния 39

1.5.3 Оксиды кремния и влияние степени окисления 42

1.6 Кремнийсодержащие композиты и основные стратегии повышения их циклической стабильности 44

1.6.1 Ограничение степени (де)литирования 45

1.6.2 Наноструктурирование 48

1.6.3 Предварительное литирование 51

1.6.4 Оптимизация состава активной массы, связующего и электролита 53

Выводы по литературному обзору 55

2 Экспериментальная часть **57**

2.1 Реактивы, материалы и методики синтеза 57

2.2 Методика сборки модельных полуячеек 59

2.3 Методы исследования 60

3 Обсуждение результатов **63**

3.1 Получение пористого кремния методом магнийтермического восстановления диоксида кремния с последующим выщелачиванием и травлением 63

3.2 Изучение влияния морфологии и размера частиц кремния на его физико-химические и электрохимические свойства 74

3.3 Разработка методики нанесения углеродного покрытия на кремний методом карбонизации полимерных связующих в инертной среде 83

3.4 Изучение влияния оксидного слоя на поверхности кремния и слоя твердого электролита лития на электрохимические свойства системы Li/Si 94

3.5 Изучение природы совместной работы и подходов ограниченного литирования анодных материалов на основе композитов кремний-графит 100

Заключение 112

Выводы 113

Список литературы 115

Список публикаций, в которых изложены основные результаты диссертации 148

Список сокращений и условных обозначений 149

Благодарности 150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Активное развитие таких направлений, как электроника, альтернативная энергетика, электротранспорт, робототехника и бионическое протезирование, формирует растущий спрос на новые, более энергоёмкие и безопасные источники питания. В настоящее время эта ниша практически безальтернативно занята литий-ионными аккумуляторами (ЛИА). Однако в условиях острой конкурентной борьбы между производителями за технологическое превосходство к ЛИА предъявляются всё более жёсткие требования, касающиеся их удельной энергоёмкости, долговечности, стоимости и, что немаловажно, безопасности эксплуатации.

Для совершенствования ключевых характеристик аккумуляторных систем ведутся интенсивные поиски – от разработки новых составов активных материалов и электролитов до оптимизации протокола эксплуатации. Одним из наиболее многообещающих направлений является замена традиционного графитового анода на кремниевый. Кремний обладает выдающимися характеристиками: его теоретическая удельная ёмкость достигает 3579 мА·ч/г (для $Li_{3.75}Si$), что в 9,6 раз выше, чем у графита – 372 мА·ч/г (для LiC_6). При этом он отличается относительно низким рабочим потенциалом (около 400 – 450 мВ отн. Li^+/Li). Это обеспечивает оптимальный баланс между высокой энергоёмкостью и безопасностью. Немаловажно и то, что кремний – один из самых распространённых элементов земной коры, а технологии его добычи и обработки отлично освоены благодаря микроэлектронной промышленности.

Однако существует и серьёзное препятствие: кристаллическая структура кремния подвергается колоссальным объёмным деформациям в процессе внедрения и извлечения катионов лития. Эти значительные расширения и сжатия ведут к разрушению активного материала и его отслоению от токосъёмника и, как следствие, к быстрой деградации ёмкости аккумулятора. Наиболее эффективной стратегией повышения циклической стабильности кремниевых анодов сегодня считается создание композиционных материалов, в которых кремний

иммобилизован в проводящую углеродную матрицу. При этом углеродный каркас выступает в роли упругого буфера, гасящего деформации, и одновременно обеспечивает высокую электронную проводимость композита. Однако содержание кремния в таких анодах, как правило, не превышает 20 – 30 масс.%, что существенно ограничивает их емкость. Кроме того, они также сравнительно быстро теряют емкость. Поэтому актуальной задачей является поиск методов стабилизации кремниевых анодов с содержанием кремния более 50 масс.%.

Многие описанные в литературе методы синтеза подобных структур требуют применения дорогостоящих реагентов и сложных технологических процессов, что сдерживает их масштабное внедрение. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка экономичного, простого и легко масштабируемого способа получения кремний-углеродных материалов. В то же время остаётся важной и фундаментальная задача всестороннего исследования и стабилизации композитов кремния и углерода для достижения оптимальных электрохимических свойств.

Целью настоящей работы является разработка нового анодного материала на основе кремнийсодержащего композита с высокой емкостью и улучшенной стабильностью, а также установление их электрохимических и физико-химических свойств.

Для достижения данной цели были решены следующие **задачи:**

1. Установление влияния условий синтеза и стехиометрии реагентов на физико-химические свойства иерархически пористых кремниевых частиц, получаемых методом магний-термического восстановления диоксида кремния.

2. Исследование влияния предшественника углерода (полимерного связующего), его содержания, а также температуры отжига на физико-химические и электрохимические свойства кремниевых частиц с углеродным покрытием, получаемым карбонизацией в инертной среде.

3. Изучение влияния оксидного слоя на поверхности кремниевых частиц на их физико-химические и электрохимические свойства.

4. Исследование влияния ограничения степени и диапазона потенциалов литирования на циклическую стабильность и ёмкостные характеристики кремнийсодержащих анодов.

Научная новизна работы

Научная новизна настоящего исследования определяется тем, что:

1. Разработан новый анодный материал для литий-ионных аккумуляторов с высоким содержанием иерархически пористого кремния и углеродным покрытием, демонстрирующий удельную ёмкость более 450 мА·ч/г после 220 циклов заряда-разряда при плотности тока 360 мА/г (C/10).

2. Обнаружен немонотонный характер зависимости электрохимических характеристик кремниевого анода от толщины оксидного слоя: показано, что оксидная пленка толщиной до ~ 10 нм на поверхности частиц кремния микронного размера улучшает равномерность нанесения активной массы и повышает циклическую стабильность анодного материала. Увеличение толщины оксидного слоя выше 10 нм приводит к росту сопротивления и необратимой ёмкости на 1-ом цикле заряда-разряда и падению удельной ёмкости активного материала до 200 – 300 мА·ч/г.

3. Впервые показано, что естественный пассивирующий слой на поверхности литиевого электрода увеличивает импеданс электрохимической системы до 2,5 раз. Предложена оригинальная методика электрохимической активации литиевого электрода путем кратковременной анодной поляризации импульсами тока высокой плотности (50 – 60 мА/см^2, 50 мс).

4. Исследовано влияние типа полимерного связующего, используемого в качестве предшественника углеродного покрытия, получаемого методом высокотемпературной карбонизации, на физико-химические свойства композиционных кремниевых частиц. Установлено, что использование стирол-бутадиенового каучука в качестве предшественника для получения углеродного покрытия обеспечивает наилучшие электрохимические характеристики кремний-углеродных композитов.

5. Показана возможность повышения стабильности циклирования кремний-углеродного композита с содержанием кремния более 50 масс.% за счёт контролируемого ограничения нижнего потенциала литирования в диапазоне 170 – 190 мВ (отн. Li^+/Li).

Практическая значимость работы

1. Разработана доступная и масштабируемая методика получения высокочистого иерархически пористого кремния из дешёвого сырья, что делает его перспективным для использования в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов.

2. Разработана оригинальная методика нанесения углеродного покрытия на поверхность кремниевых частиц путем высокотемпературной карбонизации полимерных связующих в инертной среде. Полученные по данной методике кремний-углеродные композиты обладают почти в 6 раз более низким сопротивлением по сравнению с чистым кремнием.

3. Предложены подходы к формированию анодных материалов на основе композитов кремния и графита с улучшенной циклической стабильностью, включающие процедуру предварительного литирования и ограничение диапазона потенциалов потенциостатического литирования. При использовании предложенных подходов композиционные аноды с содержанием кремния более 50 масс.% демонстрируют удельную ёмкость более 450 мА·ч/г в течение 220 циклов заряда-разряда при необратимой ёмкости 1-ого цикла 18 %.

Методология и методы исследования

Для изучения свойств, полученных в работе материалов был использован комплекс современных физико-химических методов анализа: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФлА), растровая электронная микроскопия (РЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), электронная дифракция, элементный анализ CHNS, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР),

инфракрасная спектроскопия (ИК), жидкостная порометрия, низкотемпературная сорбция азота (БЭТ), а также ряд электрохимических методов анализа, таких как гальваностатическое циклирование, циклическая вольтамперометрия (ЦВА) и спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ).

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния размера и пористости частиц кремния на электрохимическую емкость и стабильность композиционных материалов на их основе. Влияние условий синтеза и последующей обработки на фазовый состав продуктов восстановления диоксида кремния.

2. Закономерности формирования углеродного покрытия из полимерных связующих в результате высокотемпературной карбонизации в инертной среде и его влияния на электрохимические свойства кремниевых анодов.

3. Закономерности влияния формировочных циклов, ограничения степени литирования и диапазона потенциалов циклирования на стабильность кремний-углеродных анодов.

4. Результаты исследования влияния условий формирования оксидного слоя на поверхности кремния на электрохимические свойства кремнийсодержащего анода.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключался в выборе методов и объектов исследования с учётом их специфики, планировании эксперимента, синтезе всех исследованных материалов, в том числе в разработке новых методик их получения. Им обработаны все экспериментальные данные, подготовлен литературный обзор, посвященный теме исследования, а также подготовлена и оформлена диссертационная рукопись. Автор принимал участие в постановке задач и плана работы, интерпретации и анализе полученных данных, формулировании выводов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных методов исследования, согласованностью полученных данных между собой и общеизвестными данными других исследователей. Сформулированные выводы и результаты научно обоснованы и соответствуют современным научным представлениям в области химии твердого тела, материаловедения и электрохимии.

Основные результаты работы были представлены на следующих профильных научных мероприятиях: XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (федеральная территория Сириус, 2024 г.), 17-ое Совещание с международным участием «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2024 г.), XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2024 г.), XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2024 г.), XVI Плёсская Международная научная конференция «Современные проблемы теоретической и прикладной электрохимии» (Плёс, 2025 г.), VII Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2025 г.).

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН, а также Российского научного фонда (грант № 23-19-00642).

Публикации по теме исследования

По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, включенных в Перечень ведущих рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки Российской Федерации и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и 6 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует пп. 1, 2, 6, 7, 8 паспорта специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки): 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах; 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 280 наименований, списка публикаций, в которых изложены основные результаты диссертации, списка сокращений и условных обозначений, благодарностей. Работа изложена на 150 страницах и содержит 54 рисунка и 15 таблиц.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Принцип работы и устройство литий-ионного аккумулятора

В настоящее время мы наблюдаем процесс глобальной трансформации структуры мировой энергетики, обусловленный борьбой мирового сообщества с глобальными климатическими изменениями и политикой устойчивого развития. Данный процесс, получивший название “четвертого энергоперехода”, в первую очередь подразумевает стимулирование и развитие возобновляемых источников энергии и электротранспорта. Ключевым элементом зеленых технологий являются системы накопления, хранения и передачи электрической энергии. В настоящее время в качестве источников питания широко используются электрохимические системы. Среди них, благодаря высоким удельным энергетическим характеристикам и длительному сроку службы, литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) получили наиболее широкое распространение. Сегодня они являются доминирующей технологией на рынках портативной электроники, электроинструмента, робототехники, бионического протезирования, электротранспорта и систем накопления энергии [1–4].

Ключевой особенностью традиционных ЛИА, является тот факт, что там не содержится пожароопасного металлического лития (при соблюдении эксплуатационных ограничений). Литий в виде катионов Li^+, перемещающихся от электрода к электроду по так называемому принципу *кресла-качалки* [5]:

$$Li_yM_nY_m + A_zB_w \rightleftarrows Li_{y-x}M_nY_m + Li_xA_zB_w \quad (1)$$

Схематическое устройство и принцип работы ЛИА показаны на рисунке 1. В процессе разряда катионы лития под действием внешней нагрузки и создаваемого электрического поля переходят из кристаллической структуры активного материала отрицательного электрода (анода) через электролит в порах полимерного сепаратора и встраиваются в кристаллическую структуру активного материала положительного электрода (катода). Электроны при этом переходят в

том же направлении по внешней цепи. При заряде все процессы протекают в обратную сторону.

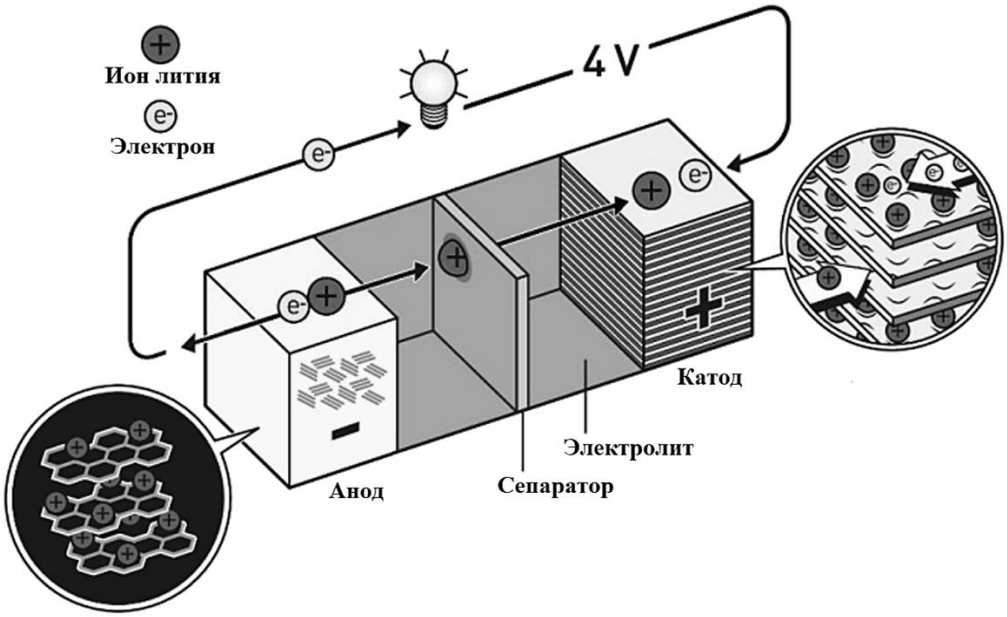


Рисунок 1 – Принцип работы литий-ионного аккумулятора (процесс разряда).

В качестве активного материала отрицательного электрода в большинстве случаев выступает природный или синтетический графит [6]. Материалом положительного электрода служат сложные смешанные оксиды 3d-металлов (Co, Ni, Mn, Al и др.) или литий-железо фосфат (LFP) [7]. Роль токовых коллекторов выполняют медная (для анода) и алюминиевая (для катода) фольги [8]. Электролит – литиевая соль (чаще всего гексафторфосфат лития – $LiPF_6$), растворенная в смеси органических апротонных диполярных растворителей. Это в основном различные алкилкарбонаты, такие как этиленкарбонат (EC), диэтилкарбонат (DEC), этилметилкарбонат (EMC) и др. [9]. Сепаратором выступает пористая пленка из полипропилена (PP), полиэтилена (PE) и их комбинаций [10]. Электродный блок помещается в герметичный корпус из никелированной стали (жесткий) или запаивается в ламинированную алюминиевую фольгу (мягкий) [11].

В настоящее время классические ЛИА с жидким электролитом вплотную приблизились к своему асимптотическому пределу удельной энергоемкости 260 ~ 270 Вт·ч/кг (и объемной 650 ~ 700 Вт·ч/л) [12]. В данном случае для улучшения

массогабаритных характеристик аккумулятора достаточно увеличения энергоемкости хотя бы одного из электродов. Со стороны отрицательного электрода перспективным материалом для этих целей является кремний, потенциальная теоретическая ёмкость которого более чем в 11 раз выше графита (~ 372 у графита против 3579 мА·ч/г у кремния), традиционно использующегося в современных ЛИА [13]. Однако главным недостатком, ограничивающим его использование, является быстрая деградация в ходе работы. Данная деградация в свою очередь обусловлена значительными изменениями в объеме и фазовыми превращениями, которые претерпевает его кристаллическая структура в ходе протекания процессов внедрения-экстракции лития, а также побочным химическими и электрохимическими процессами, протекающими на межфазной границе электрод-электролит.

Наиболее перспективным решением для предотвращения деградации кремния является его использование в наноструктурированном виде, а также создание композиционных материалов на основе различного рода углеродных модификаций (графен, нанотрубки, фуллерены и др.), которые одновременно выполняли бы функцию активного материала, проводящей матрицы и стабилизатора его частиц.

1.2 Требования, предъявляемые к анодным материалам

Возможность обратимого внедрения-экстракции ионов лития

Способность к многократному и обратимому *электрохимическому внедрению-экстракции* ионов Li^+ в (из) свою кристаллическую структуру без её заметного разрушения является критическим свойством, обеспечивающим работоспособность отрицательного электрода и всего аккумулятора. В настоящее время предложен и изучен широкий ряд различных веществ, обладающих такой способностью. Это различные углеродные материалы и их полиморфные модификации, оксиды, фосфиды, нитриды и сульфиды 3d-металлов, а также элементы, способные образовывать интерметаллические сплавы с литием (алюминий, олово, кремний и др.) [14].

Высокая обратимая удельная ёмкость

Параметр *удельной ёмкости* активного материала отражает количество электричества, которое способна запасти единица его массы или объема. От данных величин зависит общая удельная гравиметрическая и объемная удельные ёмкости электрода и всего аккумулятора. Удельная гравиметрическая ёмкость ($Q_{\text{АМ}}^{\text{гр.}}$, [мА·ч/г]) активного материала вычисляется по формуле:

$$Q_{\text{АМ}}^{\text{гр.}} = \frac{Q_{\text{АМ}}}{m_{\text{АМ}}}, \tag{2}$$

где $Q_{\text{АМ}}$ – ёмкость активного материала, [мА·ч]; $m_{\text{АМ}}$ – масса материала, [г].

Основываясь на расчётной модели оценки удельной ёмкости ЛИА от ёмкости анода, предложенной в работе [15], можно провести оценку изменения общей удельной энергоёмкости аккумулятора в зависимости от ёмкости отрицательного электрода (рис. 2).

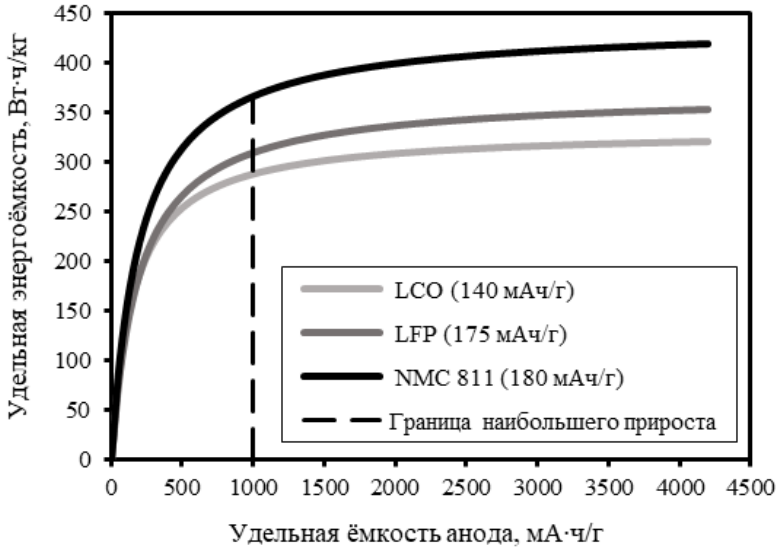


Рисунок 2 – Общая удельная энергоёмкость ЛИА как функция удельной ёмкости материала отрицательного электрода для трёх фиксированных значений удельной ёмкости коммерчески освоенных материалов положительного электрода (LCO, LFP и NMC 811).

Из графика видно, что наибольшего прироста можно достичь при увеличении величины удельной ёмкости материала отрицательного электрода до 400 – 1000 мА·ч/г. Таким образом, при увеличении удельной ёмкости отрицательного электрода примерно в 3 раза, можно добиться увеличения энергоёмкости всего аккумулятора на 25 – 30 %. При этом для практического применения на уровне электрода необходимо достичь загрузки активного материала не менее 2 – 3 мА·ч/см^2 при прессованной плотности активной массы не менее 1,5 – 2 г/см^3 [16,17].

Низкий рабочий потенциал

Разность рабочих потенциалов положительного и отрицательного электродов определяет общее рабочее напряжение аккумулятора, от которого зависят его мощность и энергоемкость. С этой точки зрения потенциал литированной фазы активного материала отрицательного электрода должен быть как можно ближе к потенциалу металлического лития (–3,045 В отн. стандартного водородного электрода), не зависеть от степени (де)литирования и оставаться таким во всем диапазоне рабочих температур. Для практических применений достаточным считается значение потенциала ≤ 0,5 В (отн. Li^+/Li) [18].

Высокая ионная и электронная проводимости

От величин ионной и электронной проводимости зависит внутреннее сопротивление аккумулятора, а также его способность заряжаться и разряжаться высокими токами без значительного разогрева и падения рабочей ёмкости, т.е. его мощностные характеристики. Величины ионной и электронной проводимостей должны быть как можно выше во всем диапазоне рабочих температур и не зависеть от степени (де)литирования.

Для оптимальной работы аккумулятора электронная проводимость активного материала отрицательного электрода должна быть не меньше таковой для активного материала положительного электрода, т.е. не менее 10^{-6} ~ 10^{-4} См/см [19]. Эффективный коэффициент диффузии ионов лития должен быть как можно

выше и в идеальном случае для нивелирования риска дендритообразования должен быть не меньше такового в электролите (10^{-7} ~ 10^{-8} см^2/с) и оставаться таковым во всем диапазоне рабочих температур и независимо от степени (де)литирования.

Стабильность по отношению к другим компонентам аккумулятора

В реальности пока не найдено такого активного материала, который был бы термодинамически устойчив в агрессивной среде компонентов электролита. Ещё на этапе заливки аккумулятора электролитом происходит химическое взаимодействие между поверхностью активного материала и электролитом (главным образом за счет наличия поверхностных функциональных групп и следовых количеств воды). Продукты такого взаимодействия формируют, так называемый *первичный интерфейсный твердоэлектролитный слой* (англ. *solid electrolyte interface, SEI*) [20]. Также в ходе первых формировочных циклов часть затраченного электричества уходит на процессы электрохимического восстановления электролита на поверхности активного материала. Для большинства составов электролитов данный процесс начинается при снижении потенциала, стартуя при 1,7 – 0,5 В (отн. Li^+/Li) и не прекращается вплоть до 0 В (отн. Li^+/Li) [21]. Продукты такого разложения формируют *вторичный* слой SEI толщиной порядка 30 – 50 нм [21].

Слой SEI выполняет функцию защитной пассивирующей пленки, предотвращающей дальнейшее взаимодействие активного материала электрода с компонентами электролита. Он обладает проводимостью по ионам Li^+ и действует как «сито», препятствуя проникновению молекул его сольватной оболочки в структуру активного материала и их дальнейшего восстановления. Кроме того, SEI электронный диэлектрик (~ $0{,}2 \times 10^{-8}$ См/см) и тем самым предотвращает саморазряд ЛИА, отчасти протекающий за счёт образования микрогальванопар на поверхности электрода [21].

Доля затраченного электричества в первых циклах на формирование SEI составляет т.н. *необратимую потерю ёмкости*, а долю возвращаемого электричества отражает параметр *начальной кулоновской эффективности*. Оба

параметра можно рассчитать из данных гальваностатического циклирования. От них зависит величина загрузки активного материала положительного электрода и общая энергоёмкость аккумулятора. Необратимая ёмкость материала на первых формировочных циклах должна быть как можно меньше, т.е. соответственно кулоновская эффективность должна быть как можно выше. Для практических применений необходимо достичь потери ёмкости на первых циклах не более 10 – 20 % или начальной кулоновской эффективности в 80 – 90 % [22]. При этом для того, чтобы аккумулятор проработал большое количество циклов до потери 20 % номинальной ёмкости кулоновская эффективность на последующих циклах должна быть значительно больше начальной. В этом случае зависимость кулоновской эффективности (КЭ) от количества рабочих циклов заряда-разряда можно выразить формулой:

$$КЭ = \sqrt[n]{0{,}8} \tag{3}$$

где n – количество рабочих циклов заряда-разряда.

На основе данной формулы можно графически представить зависимость кулоновской эффективности от количества рабочих циклов заряда-разряда (рис. 3). Из графика видно, что при увеличении прогнозируемого количества циклов средняя кулоновская эффективность за цикл стремится к 100 %. Таким образом для работоспособности активного материала 1000 циклов средняя КЭ за цикл должна составлять не менее 99,98 %.

Полный перечень целевых параметров, разрабатываемого анодного материала сведен в таблице 1. Таким образом можно заключить, что анодный материал является одним из важнейших и ключевых элементов электрохимической системы. От его параметров зависит такие важные параметры как: энергоёмкость, срок службы и мощность будущего аккумулятора.

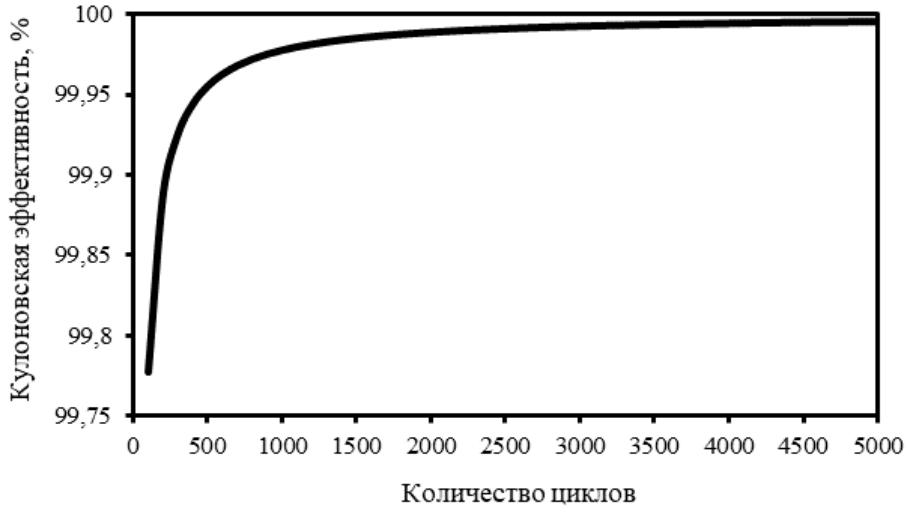


Рисунок 3 – Зависимость кулоновской эффективности цикла заряд-разряд от количества рабочих циклов аккумулятора.

Таблица 1 – Перечень целевых характеристик анодного материала.

Параметр	Значение
Теоретическая удельная ёмкость	≥ 1000 мА·ч/г
Рабочий потенциал	≤ 0,5 В (отн. Li^+/Li^0)
Рабочая скорость (де)литирования	≥ 0,1С
Величина объемной деформации	≤ 70 % (лучше ≤ 30 %)
Электронная проводимость	≥ 10^{-6} ~ 10^{-4} См/см
Коэффициент диффузии ионов Li^+	≥ 10^{-7} ~ 10^{-8} $см^2/с$
Начальная кулоновская эффективность	≥ 80 ~ 90 %
Количество рабочих циклов	500 – 1000
Средняя кулоновская эффективность за цикл	≥ 99,98 %

1.3 Механизмы электрохимического (де)литирования

В отличие от других химических источников тока, основанных на классических электрохимических реакциях окисления и восстановления, в основе работы активных материалов отрицательного электрода литий-ионный аккумуляторов лежат электрохимические явления обратимого внедрения и экстракции ионов Li^+ в (из) упорядоченную кристаллическую структуру активного материала. В соответствии со спецификой механизма протекания электрохимических реакций выделяют 3 типа активных материалов:

интеркаляционный, *сплавообразующий* и *конверсионный*. *Полимерные* и *органические* электроактивные материалы со своими специфическими особенностями в данном обзоре не рассматриваются.

Интеркаляция

Работа подавляющего большинства коммерчески освоенных активных материалов отрицательного электрода основана на явлении *электрохимической интеркаляции*. Под *интеркаляцией* понимают обратимое внедрение-экстракцию частиц *интеркалянта* (ионов, атомов или молекул) в упорядоченную кристаллическую решётку *соединения-хозяина* без её разрушения, сопровождающееся переносом электрического заряда. К активным материалам интеркаляционного типа относятся различные углеродные материалы (графит, графен, углеродные нанотрубки и др.) и соединения на основе оксидов титана (TiO_2 и $Li_4Ti_5O_{12}$). Интеркаляционные соединения имеют строго установленную стехиометрию. Они имеют высокую начальную кулоновскую эффективность и низкую величину объемной деформации (менее 10 %) обеспечивающую хорошую циклическую стабильность. Однако они имеют относительно низкую удельную ёмкость.

Сплавообразование

Перспективными являются материалы сплавообразующего типа – алюминий, кремний, олово, свинец, индий, германий, висмут, фосфор, серебро и сурьма [23]. Главными достоинствами сплавообразующих материалов являются высокие значения теоретических удельных ёмкостей (более 1000 мА·ч/г) и достаточно низкие рабочие потенциалы (менее 1 В отн. Li^+/Li). Недостатками материалов такого типа являются высокое значение необратимой ёмкости и плохая циклическая стабильность. В первую очередь это связано с разрушением частиц активного материала и слоя SEI на их поверхности, вызванным большим изменением объема этих частиц в процессе литирования-делитирования: в 4 раза для кремния, в 3,7 раз для германия, в 3 раза для фосфора и в 2,6 раз для олова.

Конверсия

Ещё одним перспективным типом активных материалов отрицательного электрода являются материалы конверсионного типа– это различные оксиды, сульфиды, фосфиды и нитриды переходных 3d-металлов. Данные материалы имеют достаточно низкий рабочий потенциал и демонстрируют высокие значения удельной гравиметрической (700 – 1200 мА·ч/г) и объёмной (4000 – 5500 мА·ч/см^3) ёмкости. Активные материалы конверсионного типа имеют достаточно высокий потенциал делитирования (1 ~ 2 В), что негативно сказывается на рабочем напряжении аккумулятора. При этом гистерезис между потенциалом литирования и делитирования может доходить до 1 В, что значительно снижает общий КПД аккумулятора. Однако высокий рабочий потенциал конверсионных материалов делает их перспективными с точки зрения изготовления аккумуляторов повышенной стабильности и безопасности.

Главным недостатком материалов конверсионного типа, ограничивающим их применение, также, как и у сплавообразующих, является высокая необратимая ёмкость на первом цикле и низкая кулоновская эффективность на последующих циклах. Прежде всего это связано с высокой величиной объемной деформации (~ 100 %), разрушением частиц активного материала и слоя SEI на их поверхности. Это, в свою очередь, обусловлено двухфазным механизмом протекания электрохимической реакции, сопровождающейся возникновением высоких внутренних напряжений.

Таким образом, от выбора конкретного материала, обладающего тем или иным механизмом реакции, зависят свойства будущего аккумулятора, что важно учитывать при разработке. При этом комбинация и проектирование композитных структур может нивелировать недостатки и достичь улучшенных свойств за счет синергетического эффекта. Так, например, комбинация кремния и углерода позволяет создавать материалы, совмещающие в себе высокую ёмкость, стабильность и повышенную мощность.

1.4 Углеродные материалы

1.4.1 Графит

В настоящее время кремнийсодержащие материалы используются в композиционной форме, состоящей из кремниевых частиц и их субоксидов с графитом. В свою очередь графит сегодня продолжает занимать доминирующую часть рынка анодных материалов [24]. Так как в работе композитов принимают участие сразу обе фазы кремния и углерода, целесообразно рассмотреть механизм работы графита и других углеродных материалов отдельно.

Идея использования графита в качестве материала с ионной интеркаляцией впервые было предложено Рудорфом и Хофманном ещё в 1938 году [25]. Графит обладает почти идеально сбалансированным набором физико-химических и технико-экономических свойств. Он имеет относительно неплохую удельную ёмкость при достаточно низком рабочем потенциале, относительно высокую электронную и ионную проводимости, обладает превосходной циклической стабильностью, а также достаточно прост в получении и имеет низкую стоимость (20 – 40 $/кг). Однако материалы на основе графита почти вплотную приблизились к своему теоретическому пределу удельной ёмкости (350 – 360 мА·ч/г при теоретической в 372 мА·ч/г), что поднимает вопрос о его замене [26].

Графит – одна из природных аллотропных модификаций углерода. Идеализированная структура графита состоит из непрерывного ряда, связанных слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами, плоских бесконечных графеновых слоев – базальных плоскостей. В них атомы углерода находятся в sp^2-гибридизации и соединены посредством трёх σ- и одной π-связи в двумерную гексагональную ячейку со стороной 1,42 Å, углом 120° и расстоянием между базальными плоскостями 3,35 Å (рис. 4) [27]. Однако в реальности возможно образование ряда дефектов, таких как: углеродные вакансии, наличие аморфизированных участков, образование пяти- и семиугольных колец за счет внедрения посторонних гетероатомов, а также различного рода структурных искажений плоскостей и их границ, что может оказывать значительное влияние на электрохимические свойства [28].

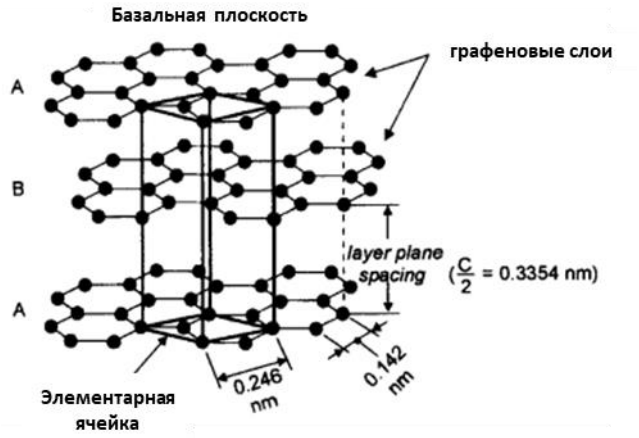


Рисунок 4 – Идеализированная кристаллографическая структура графита.

В природе графит существует в двух кристаллографических модификациях, различающихся топологией упаковки графеновых слоев: α-графит с гексагональной упаковкой Бернала типа "*...ABAB...*" и β-графит с ромбоэдрической упаковкой типа "*...ABCABC...*" (рис. 5) [29]. С термодинамической точки зрения α-графит устойчив, а β-графит является метастабильной фазой и в чистом виде не встречается [28]. Тем не менее, из-за небольшой энергии преобразования, идеально уложенный кристаллы получаются редко и зачастую в графите присутствуют обе модификации в различных соотношениях, распределенные в объеме случайным образом – эффект турбостратического беспорядка [28]. Однако содержание ромбоэдрической фазы обычно не превышает 30 % [27]. При этом соотношение модификаций также может изменяться в ходе механической, термической и ультразвуковой обработки [27]. При температурах 2500 – 3300°К ромбоэдрический графит полностью переходит в гексагональный.

Частицы природного или натурального, графита имеют чешуйчатую морфологию с протяженными базисными графеновыми плоскостями и обладают ярко выраженной анизотропией физико-химических свойств. Путем термической обработки углеводородов можно получать искусственный или синтетический графиты различной степени кристалличности и морфологии.

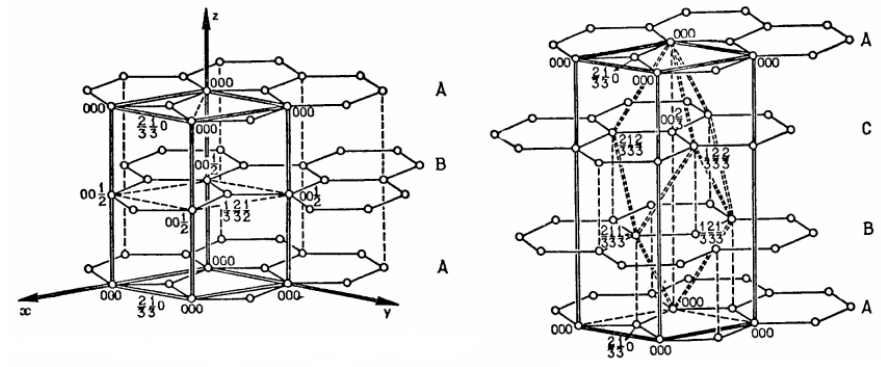


Рисунок 5 – Политипы кристаллографических модификаций графита: α-графит с гексагональной упаковкой Бернала типа …ABAB… (слева), β-графит с ромбоэдрической упаковкой типа …ABCABC… (справа) [29].

Физические свойства монокристалла графита имеют ярко выраженную анизотропию, обусловленную вышеупомянутой слоистой структурой, и зависят от его морфологии, степени кристалличности, ориентации кристаллитов, количества дефектов, наличия примесей и т.д. Теоретическая плотность графита составляет 2,265 г/см^3, практическая плотность зависит марки графита и находится в диапазоне 2,08 – 2,23 г/см^3. Для коммерческих графитов с гранулометрическим распределением D_{50} = 10 – 20 мкм насыпная плотность составляет 0,8 – 1,3 г/см^3, а удельная площадь поверхности варьируется в диапазоне 0,8 – 3 м^2/г [30].

Благодаря слабо связанной слоистой структуре графит способен к обратимому внедрению-экстракции ионов лития в свою кристаллическую решётку с образованием ионных *соединений включения* или т.н. *интеркаляционных соединений графита*. Обе кристаллические модификации графита способны образовывать с литием целый ряд таких соединений – Li_xC_6 ($0 < x \leq 1$), хотя считается, что использование графитов с большим содержанием ромбоэдрической фазы является более предпочтительным [27,28]. Принято считать, что ионы Li^+ интеркалируют в графит через межплоскостное пространство, а внутри каждый ион Li^+ связан с двумя противоположными гексагональными углеродными кольцами таким образом, чтобы максимально избежать соседние (рис. 6) [28]. При этом сам графит в ходе литирования рекристаллизуется в простую гексагональную

модификацию с симметричной упаковкой типа ...AA... [31]. Через базальные плоскости интеркаляция возможна только в местах дефектов [32].

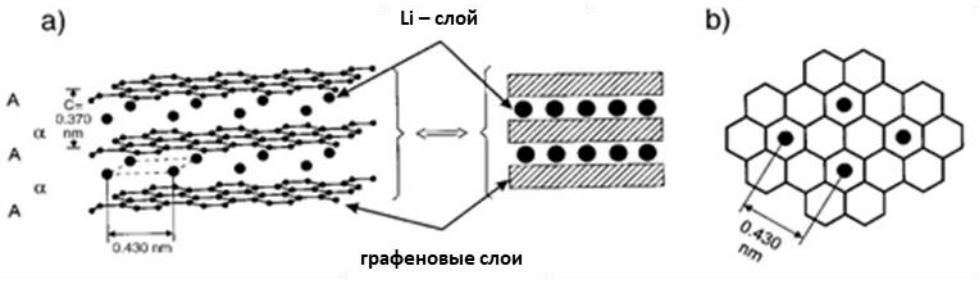


Рисунок 6 – Схематическое изображение структуры LiC_6: параллельно базальным плоскостям (слева) и перпендикулярно (справа) [27].

Общей особенностью электрохимической интеркаляции ионов Li^+ в графит является поэтапное формирование периодического массива незанятых промежутков между слоями при низких концентрациях посторонних частиц, называемое *формированием ступеней*. Данный эффект связан с термодинамическими особенностями интеркаляции и может быть описан номером ступени – n, который равен числу незанятых слоев графена между двумя ближайшими слоями интеркалированного лития. Всего выделяют 6 ступеней интеркаляции, различающихся как *меж*-, так и *внутриплоскостным* (*кластерным*) распределением ионов Li^+ в структуре графита – 1 L, 4, 3, 2 L, 2, 1 [33].

Данный эффект можно наблюдать на гальваностатических кривых заряда-разряда (рис. 7). В ходе литирования потенциал электрода ступенчато снижается с ~ 250 мВ для чистого графита до ~ 10 мВ для LiC_6, формируя ряд плато, указывающих на двухфазный механизм реакции [33]. На основе вышеописанного электрохимическую реакцию (де)интеркаляции ионов Li^+ в графит в общем виде можно представить следующим образом:

$$6C + xLi^+ + x\bar{e} \rightleftarrows Li_xC_6, \quad \text{где } 0 < x \leq 1 \qquad E^0_{6C/LiC_6} = 250 \sim 10 \text{ мВ (отн.} Li^+/Li) \quad (4)$$

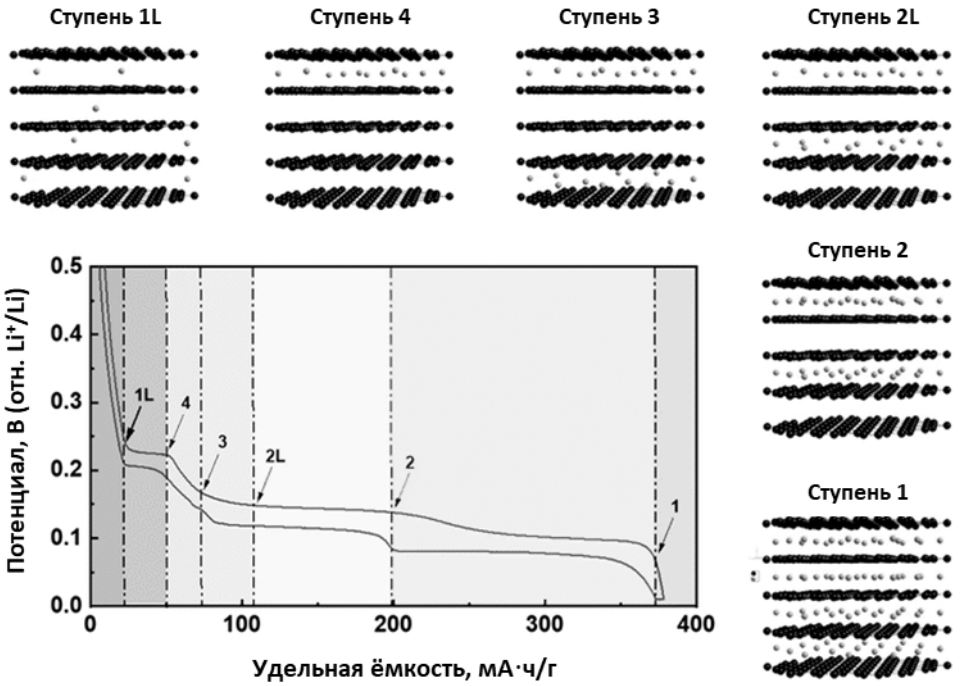


Рисунок 7 – Иллюстрация квазиравновесной кривой зависимости электродного потенциала графита (отн. Li^+/Li) от удельной ёмкости и стадий, соответствующих фазовым переходам [33].

Теоретическая удельная ёмкость графита составляет 372 мА·ч/г или 850 мА·ч/см^3 для LiC_6 соответственно, при этом практическая ёмкость почти в плотную приблизилась к теоретической и для коммерческих графитов составляет 350 – 360 мА·ч/г и ~ 720 мА·ч/см^3. Важно отметить, что это почти в 2 раза выше, большинства коммерчески освоенных активных материалов положительного электрода [34]. Тем не менее на фоне альтернативных материалов отрицательного электрода сплавообразующего (например, кремния) и конверсионного типов (например, оксидов и субоксидов кремния) данные значению уже являются относительно низкими.

Графит является хорошим проводником. Его электронная проводимость составляет 10^4 – 10^5 См/см вдоль и < 10^2 См/см перпендикулярно базальным плоскостям [30,33]. Теплопроводность графита составляет 140 – 500 Вт/м·К вдоль базальных плоскостей и 3 – 10 Вт/м·К перпендикулярно им [33]. Кинетика ионов Li^+ внутри графита также анизотропна и нелинейно зависит от степени

литирования. Теоретический коэффициент диффузии ионов Li^+ в графите невелик и в зависимости от методики расчета разнится в диапазоне от 10^{-15} до 10^{-10} $см^2/с$, при этом расчетная величина активационного барьера для перескока иона Li^+ составляет 4 – 5 эВ [26]. Однако на практике сообщалось об измеренных величинах коэффициента диффузии в диапазоне от 10^{-6} – 10^{-5} $см^2/с$ в начале и далее до 10^{-8} – 10^{-7} $см^2/с$ в конце литирования [35]. В работе [36] для термографита также были получены значения 10^{-7} – 10^{-6} $см^2/с$ вдоль графеновых слоев и порядка 10^{-11} $см^2/с$ на межзёренных границах. Кратное различие теоретических и практических величин, говорит об имеющейся до сих пор неясности в вопросе определения скорости диффузии ионов Li^+ в графите.

В сочетании с относительно невысокой ионной проводимостью графит имеет достаточно низкий рабочий потенциал (150 ~ 250 мВ отн. Li^+/Li), что является превосходной величиной с точки зрения удельных характеристик. Тем не менее низкий потенциал одновременно является причиной относительно низкой безопасности графита из-за повышенного риска образования металлического лития на его поверхности при высоких скоростях заряда и низких температурах. Поэтому графит имеет искусственное ограничение скорости литирования (~ 2C) и делитирования (~ 20C) в стандартных электродах [37]. При этом графит имеет достаточно низкий гистерезис между потенциалами (де)литирования (50 ~ 100 мВ), что с точки зрения энергоэффективности является хорошей величиной.

Графит обладает низкой величиной объемной деформации в ходе протекания процессов (де)литирования. Расстояние между базальными плоскостями полностью литированного графита составляет 3,70 Å, что всего на 10 % больше такового для чистого графита – 3,35 Å, при этом длина связи C-C внутри слоёв изменяется только на 1 % [38]. Данное свойство графита позволяет ему сохранять стабильность пассивирующего слоя SEI на своей поверхности в ходе циклирования и при грамотном подборе состава электролита иметь кулоновскую эффективность за цикл близкую к 100 % (чаще всего за счёт добавок VC и FEC) [28]. При этом начальная кулоновская эффективность составляет порядка 80 – 95 %, что связано с восстановлением электролита и образованием пассивирующего слоя SEI на его

поверхности. Помимо этого, на первых формировочных циклах ионы Li^+ могут интеркалировать в межслоевое пространство графита совместно с молекулами растворителя своей сольватной оболочки [39]. Данный процесс может протекать примерно до состава $Li_{0.33}C_6$ [27], при этом объёмное расширение графита доходит до 150 %, что может приводить к разрушению и отслоению отдельных частиц от токоотвода [28]. Основные физико-химические свойства графита сведены ниже в таблице 2.

Таблица 2 – Основные физико-химические свойства графита (* – вдоль и ** – перпендикулярно базальным плоскостям).

Параметр	Значение
Теоретическая удельная ёмкость	372 мА·ч/г и 850 мА·ч/см^3 для LiC_6
Рабочий потенциал делитирования	100 – 200 мВ (отн. Li^+/Li^0)
Гистерезис между потенциалами (де)литирования	50 – 100 мВ
Величина объемной деформации	10 %
Электронная проводимость	$10^4 – 10^5$ См/см*, $< 10^2$ См/см**
Коэффициент диффузии ионов Li^+	$10^{-8} – 10^{-5}$ см^2/с*
Удельная площадь поверхности (D_{50} = 10 – 20 мкм)	0,8 – 3 м^2/г
Теплопроводность	140 – 500 Вт/м·К*, 3 – 10 Вт/м·К**
Теоретическая плотность	2,265 г/см^3
Практическая плотность	2,08 – 2,23 г/см^3

Несмотря на исчерпывающую изученность физико-химических и электрохимических свойств графита, природа механизма его работы в составе композита с кремнием и материалами на его основе остается недостаточно раскрытой. В ряде работ было показано, что совместное литирование композита происходит более равномерно по всему объему [40,41], хотя последовательность литирования кремния и графита по большей части обусловлена потенциалами реакций [42]. Более того, при ограничении потенциала компоненты композита способны инактивировать доступный литий в своей структуре [43]. Тем не менее

существенные различия в механизмах литирования, величине электронной проводимости и реакционной активности по отношению к компонентам электролита затрудняют более детальное изучение природы их совместной работы.

В связи с растущей потребностью в более мощных и энергоёмких аккумуляторах научное сообщество начало поиск новых материалов, которые бы могли прийти на замену традиционному графиту. Поэтому было предложено несколько стратегий по увеличению его удельных характеристик: контролируемое гетероатомное допирование (азотом, бором, фосфором и др.), искусственное сверхлитирование или использование углеродных модификаций меньшей степени упорядоченности [28]. Одной из таких стратегий является получение малослойных и более структурно разупорядоченных форм графита таких как, твердый и мягкий углероды, графен и углеродные нанотрубки. Было предсказано, что малослойные углеродные формы способны образовывать соединения Li_2C_6 и Li_3C_6, что теоретически может соответствовать ёмкости 744 и 1116 мА·ч/г соответственно [28,44]. Общую зависимость теоретической удельной ёмкости от количества графеновых слоёв можно оценить по следующей формуле:

$$Q_{\text{макс.}}^{\text{уд.}} = \frac{n+k}{n} \times \frac{zF}{M_{6C}}, \quad (5)$$

где n – количество графеновых слоёв; k – коэффициент, учитывающий стехиометрию максимальной степени литирования, $k = 1$ для Li_2C_6 и $k = 2$ для Li_3C_6; z – заряд иона Li^+, $z = 1$; F – постоянная Фарадея; M_{6C} – молярная масса углеродного кольца (гексагона), [г/моль].

На основе данной формулы можно построить графическую зависимость теоретической удельной ёмкости от числа графеновых слоев (рис. 8). При увеличении числа графеновых слоёв ёмкость закономерно стремится к теоретической ёмкости графита (372 мА·ч/г). Однако уменьшение количества слоёв сопровождается экспоненциальным ростом удельной ёмкости с максимумом для монослоя – графена.

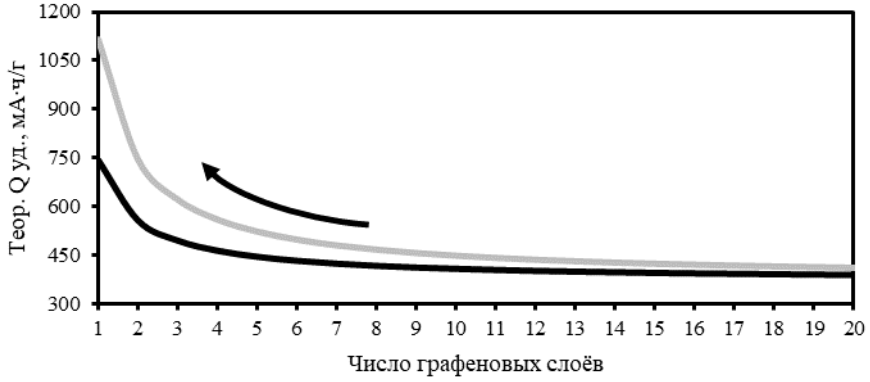


Рисунок 8 – Зависимость теоретической удельной ёмкости углеродных материалов от числа графеновых слоёв из расчета предельной степени литирования до Li_2C_6 (черный) и Li_3C_6 (серый).

1.4.2 Твердый и мягкий углерод

Твердый и мягкий углероды относятся к группе неграфитизированных форм углерода. Мягкий углерод (англ. *Soft Carbon, SC*) представляет собой неграфитовый, но графитизируемый углерод, получаемый в результате пиролиза в жидкой или газообразной фазе. Слои в его структуре уложены почти параллельно друг другу с небольшой степенью вращения или скручивания, что создает места для хранения ионов. Нефтяной кокс, технический, аморфный углерод, сажа и углерод, полученный из пека, могут быть классифицированы как мягкий углерод [45]. Экспериментально полученные емкости для таких углеродов в среднем лежат в диапазоне от 100 до 250 мА·ч/г и могут сохранятся в течение тысяч циклов.

Твердый углерод (англ. *Hard Carbon, HC*) является неграфитизируемой формой углерода. В настоящее время данный материал получил наибольшее распространение в области натрий-ионных аккумуляторов. Его структура на молекулярном уровне устроена сильно сложнее обычного графита и отличается от мягкого углерода. В настоящее время принятой является модель “карточного домика” [46]. Считается, что HC не способен образовывать кристаллические структуры дальнего порядка с четкой периодичностью укладки графеновых слоев.

Он состоит из хаотично распределенных турбостратических доменов с изогнутыми графеновыми листами, увеличенным межслоевым расстоянием (3,7 ~ 4,2 Å), а также микропор, образованных между этими доменами [47,48]. Более того, в каждом конкретном случае структура будет отличаться в зависимости от использованного предшественника, температуры пиролиза, наличия примесных гетероатомов (напр. N, S, P и B) и других факторов.

Многообразие форм и сложность структуры определяет у SC и HC наличие множественных участков хранения лития, отличающихся между собой. Помимо интеркалированных ионов выделяют участки заполнения пор, поверхностной адсорбции и участки связки с дефектами [48,49]. По этой причине их зарядно-разрядные кривые имеют плавный ход без четкий ступеней. При этом из-за сложности установления конкретной структуры невозможно дать четкую оценку их теоретической ёмкости. Практические значения лежат в диапазоне 400 – 1000 мА·ч/г [50].

Важным аспектом проектирования в случае HC является контроль степени графитизации, чистоты, пористости и дефектности, получаемой углеродной структуры. Увеличение разупорядоченности в среднем приводит к увеличению удельной ёмкости [48]. Однако, те же участки, что увеличивают емкость, отвечают за побочные реакции разложения компонентов электролита.

Общими недостатками неграфитизированных форм углерода являются, низкая плотность (менее 1,5 г/см^3) и объемная ёмкость, высокая необратимая ёмкость (менее 80 %) и большой гистерезис между зарядным и разрядным потенциалом (более 200 мВ) [47]. Для борьбы с данными недостатками наиболее перспективными считаются подходы по замене углеродных предшественников, гетероатомное допирование, молекулярная функционализация и предварительное литирование [51–53]. В случае предшественников углерода перспективными считаются синтетические полимеры, такие как фенольные и эпоксидные смолы, или полиакрилонитрил за счет настройки исходной структуры [28,54,55].

1.4.3 Графен и графеноподобные материалы

Графен – двумерные аллотропные формы углерода, идеализированная структура которых имеет всего один атомный слой. Все атомы графена находятся в sp^2-гибридизованном состоянии и образуют шестигональные кольца. Впервые графен был получен российскими учеными в 2004 году [56]. Графен привлек большое внимание благодаря своим уникальным свойствам, таким как, высокая механическая прочность в сочетании с неплохой гибкостью, рекордная теплопроводность, большое значение удельной площади поверхности (~ 2600 $м^2/г$) и высокая электропроводность (~ 2000 См/см) [57]. Несмотря на многообещающие физические свойства графеновых структур, таких как высокая прочность, превосходная электро- и теплопроводность, в роли анодных материалов они сталкиваются с рядом трудностей.

На практике в силу термодинамических особенностей графеновые материалы существуют чаще всего в виде нескольких слоев (5 – 10), а не в единичной форме. Это приводит к пониженной по сравнению с ожидаемой удельной ёмкостью. Ряд исследователей также предполагает, что достижению высокой емкости препятствует низкая энергия адсорбции ионов лития на чистом графеновом листе [58,59]. Для решения данной проблемы предлагалось увеличить количество дефектов в структуре, тем самым увеличив адсорбционную долю ёмкости [60]. В основном это достигается за счет гетероатомного допирования или химической функционализации [61,62]. Особое распространение в этой связи получил восстановленный оксид графена, как богатая дефектами структура, а также наиболее простой и дешевый в получении [63,64].

Так или иначе у графеновых материалов все ещё остается ряд нерешенных проблем. Во-первых, проблема высокого гистерезиса между потенциалами (де)литирования [65]. Во-вторых, из-за высокого значения удельной площади поверхности, наличия большого количества дефектов и функциональных групп графеновые материалы имеет высокую необратимую ёмкость на первых циклах заряда-разряда (50 – 60 %) [57]. При циклировании им также не удается выйти на целевые показатели кулоновской эффективности из-за необратимого накопления

ионов лития в дефектных областях, а также имеющейся тенденции к переупаковке и слипанию во время циклирования. Данное явление приводит к тому, что после нескольких десятков циклов графеноподобные материалы начинают демонстрировать значения ёмкости сравнимые с коммерчески доступными графитами. Учитывая вышесказанное и низкую насыпную плотность графена, итоговая плотность энергии таких материалов находится существенно ниже теоретической.

1.4.4 Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой тип углеродного наноматериала с одномерной (1D) полой трубчатой формой, впервые обнаруженной в 1991 году [66]. Упрощенно идеализированную структуру УНТ можно представить как графен, свернутый в трубку. УНТ известны своим большим соотношением сторон, высокой электропроводностью, высокой удельной площадью поверхности и низкой плотностью. Электропроводность, достигающая более 100 См/м, была обнаружена для однослойных УНТ (ОУНТ) и многослойных УНТ (МУНТ), а их прочность на разрыв достигает 60 ГПа [67,68]. В настоящее время такие материалы получили широкое распространение в качестве проводящей добавки и армирующей матрицы активного электродного слоя [69–71].

Механизм накопления лития в УНТ схож с неграфитированными углеродными материалами. За счет одномерной структуры с высокой площадью поверхности у УНТ в накоплении лития доминирует адсорбционная доля ёмкости, где дефекты играют наиболее важную роль [72]. Первоначальная ёмкость УНТ может достигать 1000 – 2000 мА·ч/г [73,74]. Однако УНТ имеют все недостатки, присущие другим углеродным материалам: высокая необратимая ёмкость, большой гистерезис напряжения и низкая объемная ёмкость. Помимо этого на первый план выходит проблема агломерации УНТ в активной массе с образованием труднодиспергируемых “пучков” [75,76]. Данная проблема зачастую умалчивается в научных работах. Однако, даже в случае равномерного диспергирования за счет жесткой, но одновременно протяженной структуры УНТ,

суспензия активной массы приобретает тиксотропные свойства, которые негативно сказываются на ее реологии [77,78]. В связи с этим увеличение содержание УНТ в активной массе выше 1 – 5 % остается трудной задачей.

1.4.5 Карбонизированные полимерные связующие

Традиционная роль связующих заключается в поддержании структурной целостности электрода, обеспечения адгезии частиц к токовому коллектору и между собой. Сегодня для изготовления анодов широко применяют полимерные связующие на базе поливинилиденфторида (PVDF) или натрийзамещённых производных полисахаридов, в частности карбоксиметилцеллюлозы (Na-CMC) или альгината (Alg-Na) [79,80]. Данные полимеры способны образовывать густые растворы с псевдопластичной реологией при относительно низких концентрациях (1 – 2 масс.%) за счет образования пластичной матрицы в водной среде, а также обладают хорошей адгезионной способностью. Стирол-бутадиеновые (SBR) и акрилонитриловые (LA132, LA133) каучуки вводят с целью увеличения гибкости электрода [81].

Относительно новым направлением в развитии углеродных материалов рассматривается подход частичной или полной карбонизации связующих [82–85]. Данный метод позволяет создать прочную проводящую сеть в структуре активного слоя [86–89]. Однако, разложение связующего инициируется с разрыва его функциональных групп, что вынуждает соблюдать баланс между связывающей способностью и электропроводностью [90]. Однако остается недостаточно неисследованным подход предварительной карбонизации связующего на активном материале. Хотя подход формирования углеродных покрытий из связующих полимеров способен обеспечить требуемую адгезию покрытия и улучшить циклируемость кремниевого анода.

Резюмируя описанные в литературе траектории развития углеродных материалов, можно сделать ряд выводов. Отчетливо прослеживается тенденция в сторону улучшения характеристик неграфитизированных форм углерода. Потенциальное увеличение разупорядоченности и повышение дефектности

углеродных структур позволяет увеличить долю адсорбционной емкости таких материалов, тем самым повышая удельную гравиметрическую ёмкость. Однако широкий перечень проблем, связанных с высокой необратимой ёмкостью, большим гистерезисом напряжения и низкой объемной ёмкостью все ещё ограничивают их использование на уровне добавок менее 5 – 10 масс.% в активной массе. Помимо этого, решаются проблемы, связанные с высокой стоимостью и контролем чистоты ряда графеноподобных структур. Перспективным и малоизученным направлением в данном случае является подход карбонизации полимерных связующих материалов непосредственно в активном электродном слое или вне его. Подобная обработка потенциально может улучшить электронный контакт всего активного слоя без включения дополнительных углеродных добавок. В случае кремнийсодержащих композитов такая обработка может позволить сформировать сплошное углеродное покрытие с хорошей адгезией на частицах активного материала.

1.5 Кремний и его оксиды

Кремний является одним из самых перспективных кандидатов на роль анодного материала для высокоэнергоёмких ЛИА. Он обладает наивысшим значением теоретической удельной ёмкости и относительно низким рабочим потенциалом (рис. 9). К тому же кремний является вторым элементом по распространенности в земной коре (~ 28 масс.%) [91] и уже широко используется в фотовольтаической и полупроводниковой промышленности, поэтому технологии его получения уже достаточно хорошо отработаны. На сегодняшний день на рынке уже начали появляться анодные материалы на его основе, однако из-за широкого ряда критических недостатков пока их содержание в композитах не превышает 20 – 30 масс.% [92,93].

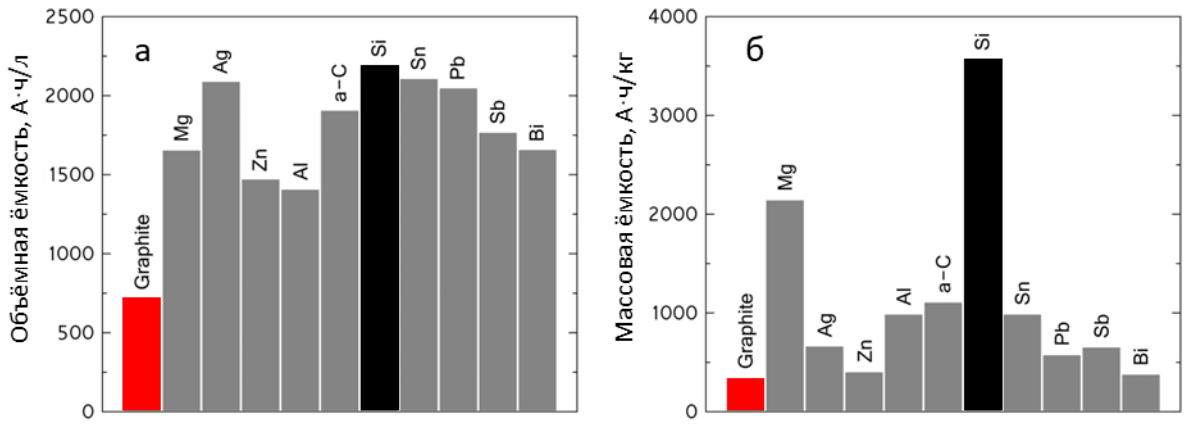


Рисунок 9 – Расчётные значения удельной объемной и гравиметрической ёмкостей для различных анодных материалов [34].

1.5.1 Механизм электрохимического (де)литирования кремния

Кристаллическая структура кремния представляет собой кубическую гранецентрированную элементарную кристаллическую ячейку типа алмаза (параметр а составляет 0,54307 нм), в узлах которой находятся четырехкратно скоординированные атомы (-sp^3 гибридизация), ковалентно связанные с четырьмя другими. В монокристаллическом кремнии тетраэдрическая структура сохраняется на большом расстоянии, образую хорошо упорядоченную кристаллическую решётку, не имеющую границ зерен. Поликристаллический кремний состоит из нескольких более мелких зерен различной кристаллографической ориентации, размер которых обычно не превышает 1 мкм. Аморфный кремний – некристаллическая форма кремния, не имеющая дальнего порядка. В нём не все атомы имеют четырехкратную координацию, некоторые из них имеют оборванную связь, из-за чего он имеет неупорядоченную дефектную структуру. В свою очередь это может вызывать аномальное электрическое поведение.

Кремний обладает обратимой способностью к внедрению с последующей экстракцией ионов Li^+ в свою кристаллическую структуру и согласно англоязычной литературе относится к материалам сплавообразующего типа. Первые испытания сплавов Li_xSi в качестве анодного материала для высокотемпературных литиевых аккумуляторов начались ещё в 1970-х годах [94].

Высокотемпературные системы (выше температуры плавления лития – 180°C) считались перспективным решением проблемы дендритообразования в литиевых аккумуляторах. Прототипы тех аккумуляторов работали при 450°C в расплаве солей LiCl – KCl. Электроды на основе кремния демонстрировали высокую удельную ёмкость в районе 1000 – 2000 мА·ч/г, однако они имели высокую необратимую ёмкость на первых циклах и плохую циклическую стабильность. С тех пор интерес научного сообщества к кремнию не угас и был сконцентрирован на изучении механизма его работы и решении проблем его стабилизации.

Согласно равновесной фазовой диаграмме системы Li-Si процесс (де)литирования кремния должен сопровождаться серией фазовых переходов, которые теоретически должны приводить к множественным плато напряжений на кривых гальваностатического заряда-разряда (рис. 10).

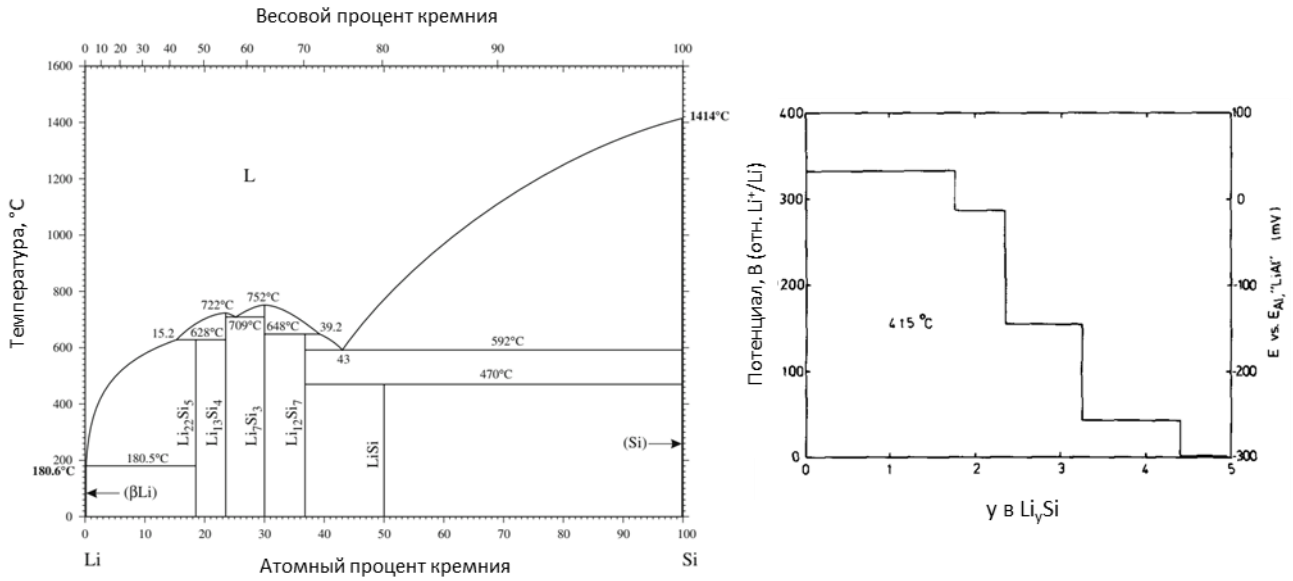


Рисунок 10 – Фазовая диаграмма Li-Si (слева) и кривая зависимости квазиравновесного потенциала кремния от степени литирования (справа) [95,96].

Исследования системы Li-Si в начале 1980-х при температурах порядка 400 – 450°C показали образование бинарных кристаллических фаз Li_xSi, которые хорошо соответствовали фазовой диаграмме [95,96]. Методом кулонометрического

титрования было идентифицировано образование 4 фаз (c-Li_xSi, где x = 1.71, 2.83, 3.25, 4.4), а также были установлены их типы кристаллической структуры и равновесные потенциалы образования (табл. 3).

Таблица 3 – Кристаллическая структура, объем ячейки и потенциал образования различных соединений в системе Li-Si при 415 °C [95,96].

Соединение	Кристаллическая структура	V ячейки, $Å^3$	V ячейки на один атом кремния, $Å^3$	Равновесный потенциал, мВ
Si	Кубическая	160,2	20,0	-
$Li_{12}Si_7$ ($Li_{1.71}Si$)	Орторомбическая	243,6	58,0	332
$Li_{14}Si_6$ ($Li_{2.83}Si$)	Ромбоэдрическая	308,9	51,5	288
$Li_{13}Si_4$ ($Li_{3.25}Si$)	Орторомбическая	538,4	67,3	158
$Li_{22}Si_5$ ($Li_{4.4}Si$)	Кубическая	659,2	82,4	44

Потенциал электрода при этом, проходя через серия двухфазных превращений, ступенчато снижался с ~ 350 мВ для чистого кремния до ~ 50 мВ для $Li_{4.4}Si$, что соответствовало максимальной теоретической ёмкости в 4200 мА·ч/г. На основе этих данных общий вид электрохимической реакции кремния с литием можно бы было представить следующим образом:

$$c\ Si + Li^+ + x\bar{e} \rightleftarrows c\ Li_xSi, \quad \text{где } 0 < x \leq 4.4 \qquad E^0_{Si/Li_{4.4}Si} = 350 \sim 40 \text{ мВ (отн.} Li^+/Li) \qquad (6)$$

Однако, как было обнаружено в дальнейшем, электрохимическое (де)литирование кремния при комнатной температуре протекает по иному механизму и при этом его характер зависит от размера и морфологии частиц, а также скорости (де)литирования [34,97,98]. Современное понимание электрохимии кристаллического кремния отражено на кривых зависимости напряжения от ёмкости и зависимости дифференциальной ёмкости от напряжения,

представленных рисунке 11. Первое литирование кристаллического кремния начинается примерно с 900 – 1000 мВ, формируя квазиплато 95 – 100 мВ (рис. 11, уч. I), что соответствует двухфазному механизму превращения кристаллического кремния в аморфный твердый раствор (α-Li_xSi). Подробный in-situ рентгеновский анализ, проведенный Ли и Даном, показал, что ёмкость этого плато составляет около 3250 мА·ч/г [99]. При такой ёмкости весь c-Si полностью прореагировал с образованием α-Li_xSi. При потенциалах менее 50 – 70 мВ можно наблюдать формирование чрезвычайно узкого плато, указывающего на образование метастабильной кристаллической фазы c-$Li_{3.75}Si$ (рис. 11, уч. II), что является максимальным составом при комнатной температуре и соответствует расчетной ёмкости в 3579 мА·ч/г [98]. Образование фазы $Li_{4.4}Si$ при комнатной температуре кинетически затруднено [100].

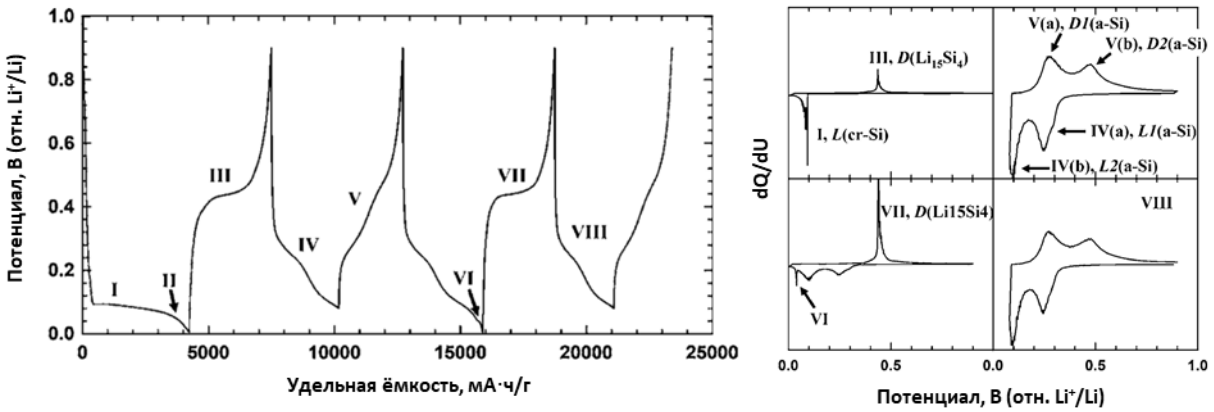


Рисунок 11 – Кривая зависимости напряжения от ёмкости (слева) и зависимости дифференциальной ёмкости от напряжения (справа) для кристаллического кремния [101].

Делитирование c-$Li_{3.75}Si$ приводит к образованию плато в районе 400 – 450 мВ (рис. 11, уч. III), соответствующего двухфазному механизму перехода фазы c-$Li_{3.75}Si$ в α-$Li_{3.75}Si$. Примерно с $x \approx 2$ фаза α-Li_xSi равномерно делитируется уже до аморфного кремния α-Si, о чем говорит дальнейший наклон на кривой напряжения. При дальнейшем литировании α-Si формируется 2 наклонных квазиплато, указывающих на однофазный механизм (рис. 11, уч. IV). Если

литирование кремния ограничено примерно 50 – 70 мВ, кремний остается аморфным и при последующем делитировании, на что указывает 2 наклонных квази-плато (рис. 11, уч. V) и 2 “холма” на кривой дифференциальной ёмкости (рис. 11, уч. V(a) и V(b)). Снижение напряжения литирования менее 50 – 70 мВ приводит к кристаллизации с образованием метастабильной фазы c-$Li_{3.75}Si$, что видно по пику VI на кривой дифференциальной ёмкости (рис. 11) и характерному плато во время последующего делитирования (рис. 11, уч. VII). Таким образом, в общем случае реакции полного (де)литировании кристаллического кремния при комнатной температуре можно записать следующим образом [34]:

Первое литирование: $$c\ Si \xrightarrow{+Li} a\ Li_ySi \xrightarrow{+Li} a\ Li_{3.75}Si \xrightarrow{+Li} c\ Li_{3.75}Si \quad (7)$$

Первое делитирование: $$c\ Li_{3.75}Si \xrightarrow{-Li} a\ Li_{3.75}Si \xrightarrow{-Li} a\ Li_zSi \xrightarrow{-Li} a\ Si \quad (8)$$

Последующее литирование: $$a\ Si \xrightarrow{+Li} a\ Li_zSi \xrightarrow{+Li} a\ Li_{3.75}Si \xrightarrow{+Li} c\ Li_{3.75}Si \quad (9)$$

1.5.2 Достоинства и недостатки кремния

Кремнию свойственны классические достоинства и недостатки характерные для материалов подобного типа. Главным достоинством кремния является наивысшее значение теоретической удельной ёмкости (3579 мА·ч/г и 2194 мА·ч/см^3 для $Li_{3.75}Si$), что с массовой точки зрения почти в 10 раз, а с объемной в 2,6 раз, выше таковой для графита (372 мА·ч/г и 850 мА·ч/см^3) [34]. Также, как уже было описано выше, кремний имеет достаточно низкий средний рабочий потенциал делитирования 400 – 450 мВ (отн. Li^+/Li) [34].

Главным же недостатком монокристаллического кремния, ограничивающим его применение, является колоссальная величина объемной деформации при протекании процессов внедрения-экстракции ионов Li^+, т.н. явление “дыхания”. Объем элементарной кристаллической ячейки в расчёте на один атом кремния для $Li_{3.75}Si$ составляет 0,0763 нм^3, что на 290 % больше такового для чистого кремния – 0,0196 нм^3 [95]. При этом было выявлено, что внедрение лития в монокристаллический кремний происходит преимущественно через направление

‹110›, с чем связан эффект анизотропии его объемной деформации вдоль него [102]. Изменение в объеме приводит к возникновению высоких внутренних напряжений сжатия (при литировании) и растяжения (при делитировании) порядка 1 – 2 Гпа [103–105], появлению и росту трещин перпендикулярно поверхности частицы [106], и как следствие их разрушению, оголению поверхности и потере контакта между собой и токоотводом (рис. 12).

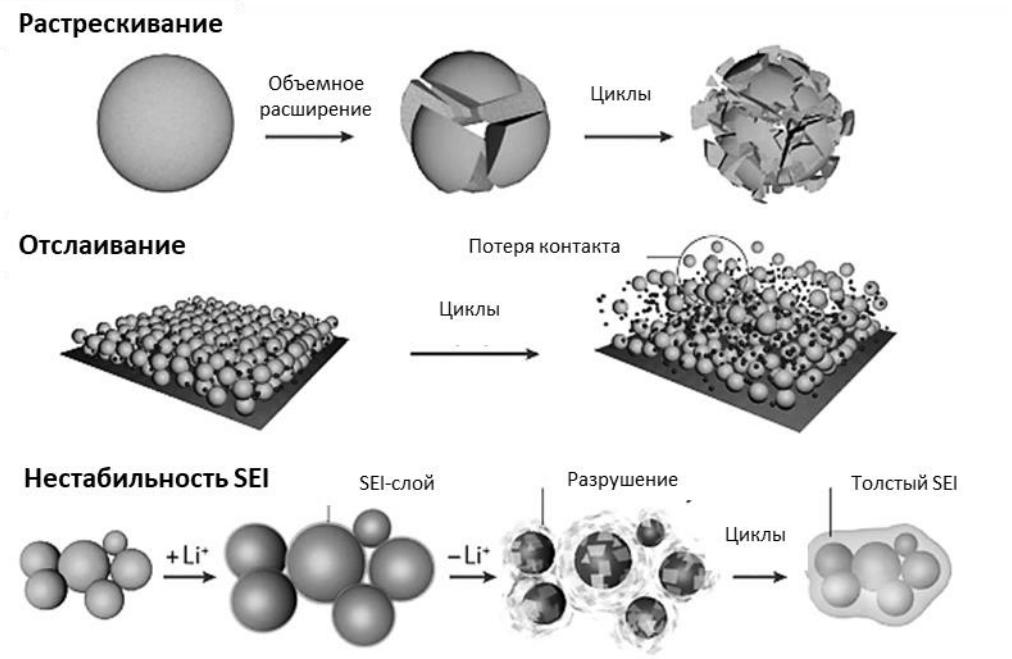


Рисунок 12 – Главные причины деградации кремниевых анодов (растрескивание, отслаивание от токосъема и разрушение SEI-слоя) [93].

Энергия разрушения литированного кремния составляет порядка 3 – 13 Дж/м^2 и почти не зависит от концентрации ионов лития [107]. Совместно с частицами также разрушается пассивирующий SEI-слой, что приводит к обнажению поверхности кремния и дальнейшему разложению электролита, в связи с чем кремний имеет низкие значения как начальной (50 – 60 %), так и последующей кулоновской эффективности (не превышает 99,8 %) [94]. Сообщалось, что толщина слоя SEI на поверхности кремния в ходе циклирования может кратно превышать размер самой частицы и доходить до 5 мкм [94]. Помимо

разрушения самых частиц, подобная величина объемной деформации является неприемлемой и с конструкционной точки зрения будущего аккумулятора [94].

Основные физико-химические свойства кремния сведены в таблице 4. Кремний является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,12 эВ и обладает относительно невысокой электронной проводимостью ($\leq 10^{-5} \sim 10^{-3}$ См/см) [108], однако сравнимой с большинством коммерческих активных материалов положительного электрода [19]. Сообщалось об эффекте увеличения электронной проводимости кремния в ходе литирования, однако всего лишь на один порядок (с 10^{-3} до 10^{-2} См/см) [109]. В работе [110] было продемонстрировано, что для оптимальной работы электрода на основе кремния требовалось добавления сажи до 40 % по массе, что отрицательно сказывалось на объемной удельной ёмкости.

Таблица 4 – Основные физико-химические свойства кремния.

Параметр	Значение
Теоретическая удельная ёмкость	3579 мА·ч/г и 2194 мА·ч/см^3 для $Li_{3.75}Si$
Рабочий потенциал делитирования	400 – 450 мВ (отн. Li^+/Li)
Гистерезис между потенциалами (де)литирования	250 – 300 мВ
Величина объемной деформации	290 %
Электронная проводимость	$10^{-5} \sim 10^{-3}$ См/см
Коэффициент диффузии ионов Li^+	$10^{-14} \sim 10^{-13}$ см^2/с
Теоретическая плотность	2,33 г/см^3
Плотность литированной фазы	1,18 г/см^3 для $Li_{3.75}Si$

Кремний обладает относительно низкой ионной проводимостью. Коэффициент диффузии ионов Li^+ в кремнии находится в диапазоне значений от 10^{-14} до 10^{-9} см^2/с [108,111–113], при этом расчётная величина энергетического барьера для диффузии одного иона лития составляет порядка 0,4 – 0,55 эВ [105,114,115]. Кинетика делитирования на порядки ниже, в связи с чем связывают

большой гистерезис между потенциалами процессов литирования и последующего делитирования кремния (250 – 300 мВ) [100].

Низкие значения коэффициента диффузии делают невозможным работу кремния при высоких плотностях тока из-за риска осаждения металлического лития в виде дендритов на поверхности, что приводит к снижению мощностных характеристик аккумулятора. В связи с анизотропией внедрения лития, данный параметр также обуславливает и низкую циклическую стабильность кремния. Низкая скорость диффузии ионов лития приводит к появлению ярко выраженного градиента концентрации их в объеме и замедленной релаксация механических напряжений [104], что в свою очередь влияет и на величину гистерезиса зарядного и разрядного напряжения [116].

1.5.3 Оксиды кремния и влияние степени окисления

Кремниевые оксиды и субоксиды обладают электрохимической активностью по отношению к литию. Важно понимать, что любой материал на основе кремния покрыт этим оксидным слоем примерно на 5 – 10 % по массе [117]. Даже тончайшие слои оксида на поверхности кремния играют важную роль в формировании пассивирующего SEI-слоя.

В зависимости от степени окисления кремния в литературе выделяют 3 группы материалов на основе оксидов кремния: монооксид кремния (SiO), нестехиометрические и субоксиды кремния (SiO_x, где $0 \leq x \leq 2$) и диоксид кремния (SiO_2) [118]. Также в зависимости от метода получения оксиды разделяются на 2 группы: сухие ($Si + O_2 \rightarrow SiO_2$) и мокрые ($Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2$), в которых преимущественно могут присутствуют связи Si-H и Si-OH [119].

Оксидные соединения кремния по механизму реакции можно отнести к конверсионному типу. Важной особенностью первого литирования оксидов кремния является необратимое образование в ходе реакции оксида (Li_2O) и различных силикатов лития ($Li_xSi_yO_z$). В литературе встречается широкий перечень, предложенных реакций с их образованием [22]:

$$SiO + 2Li^+ + 2\bar{e} \rightarrow Si + Li_2O \quad (10)$$

$$4SiO + 4Li^+ + 4\bar{e} \rightarrow 3Si + Li_4SiO_4 \quad (11)$$

$$5SiO + 2Li^+ + 2\bar{e} \rightarrow 3Si + Li_2Si_2O_5 \quad (12)$$

$$7SiO + 6Li^+ + 6\bar{e} \rightarrow 5Si + Li_6Si_2O_7 \quad (13)$$

$$3SiO + 2Li^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2Si + Li_2SiO_3 \quad (14)$$

$$2SiO_2 + 4Li^+ + 4e \rightarrow Li_4SiO_4 + Si \quad (15)$$

$$SiO_2 + 4Li^+ + 4e \rightarrow Si + 2Li_2O \quad (16)$$

В ходе литирования происходит связывание почти всего кислорода в оксиде с образованием чистого кремния, который в дальнейшем работает независимо уже по механизму сплавообразования. При этом единого решения о влиянии оксидов кремния на его работу пока не достигнуто, а мнение ученых на этот счет условно разделилось на 2 лагеря. В ряде исследований (особенно ранних) утверждалось, что оксидный слой (преимущественно субоксидный) может повысить циклическую стабильность кремния. Согласно их мнению, образующиеся в ходе первого литирования силикаты создают прочную буферную матрицу, позволяющей компенсировать объемную деформацию кремния [120–122]. Помимо этого оксидный слой может способствовать лучшей адгезии в сочетании с водорастворимыми связующими. По другой версии оксидный и силикатный слой выступает скорее в роли изоляционного покрытия, повышающего сопротивление кремния и не дающего ему литироваться на полную ёмкость [123–126]. С этой точки зрения легко объяснить, наблюдаемое в ряде работ, повышение циклической стабильности с ростом степени окисления частиц кремния. Неполное делитирование приводит к меньшим объемным расширениям и лучшей стабильности.

Так или иначе, общим для всех этих работ является тенденция роста необратимой ёмкости и снижения последующей разрядной ёмкости по мере увеличения степени окисления [22,127]. Тем не менее небольшое содержание кислорода, по-видимому, все-таки может оказывать некоторое положительное

влияние на электрохимические свойства кремния. Некоторые исследователи рекомендуют контролировать его долю менее 15 – 20 % [128].

Анализируя накопленный в литературе массив информации, можно заключить, что кремний является анодным материалом с наивысшей потенциальной удельной ёмкостью при достаточно невысоком рабочем потенциале. Важной особенностью кремния является многостадийный механизм внедрения и последующей экстракции ионов лития. Главными барьерами на пути развития кремниевых анодов являются большая величина объемного расширения и низкая кинетика реакции сплавообразования. Непрерывное разрушение пассивирующего SEI-слоя приводит к ускоренной деградации всей электрохимической системы на основе кремния. При этом немаловажное влияние на его электрохимические свойства может оказывать степень окисления и структура межфазной границы.

1.6 Кремнийсодержащие композиты и основные стратегии повышения их циклической стабильности

Подводя итог вышеописанного в предыдущих разделах особенностей кремниевых и углеродных материалов по отдельности становится ясным, что основной причиной низкой циклической стабильности их композитов является кремниевая составляющая. Подавляющее число обзорных работ по данной теме сконцентрировано на рассмотрении различных подходов в плане дизайна конечной структуры получаемого композита [129–134]. Общим фактом в данном случае является общепризнанный вывод о том, что углеродные материалы способны выполнять роль демпфирующей матрицы и проводящего агента для кремниевой части композита. При этом наиболее важным аспектом проектирования становится степень их связывания, прочность и способность к объемным расширениям. Далее предлагается рассмотреть более общие стратегии улучшения циклической стабильности кремнийсодержащих композитов независимо от их структуры, акцентируя внимание на кремниевую часть.

1.6.1 Ограничение степени (де)литирования

По одной из версий, механизм деградации кремния во многом обусловлен образованием метастабильной кристаллической фазы c-$Li_{3.75}Si$, обладающей повышенной реакционной способностью с электролитом [135]. В ряде работ было продемонстрировано, что предотвращения нежелательного фазового перехода путем ограничения нижней отсечки потенциала литирования выше 50 – 70 мВ, приводит к росту циклической стабильности [34,98]. Однако, такой подход не доказал свою эффективность, так как кремний все так же деградировал в течение всего сотен циклов. Было признано, что причиной снижения ёмкости является колоссальная величина объемной деформации кремния (280 – 290 %), приводящая к возникновению высоких напряжений, разрушению частиц и пассивирующего слоя SEI на их поверхности [101]. В связи с этим целесообразно рассмотреть стратегию искусственного ограничения степени (де)литирования кремния.

Изменение кремния в объеме пропорционально количеству внедренных ионов Li^+. Размеры элементарной кристаллической ячейки в расчете на один атом кремния для различных соединений системы Li-Si представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Объем кристаллической ячейки, величина объемной деформации относительно чистого кремния и расчетная удельная ёмкость для различных соединений системы Li-Si [136].

Соединение	V ячейки, $Å^3$	ΔV, %	Q_m, мА·ч/г	Q_v, мА·ч/$см^3$
Si	19,6	0	0	0
LiSi	31,4	60	954	1425
$Li_{12}Si_7$ ($Li_{1.71}Si$)	43,5	122	1635	1711
Li_2Si	51	160	1900	1741
$Li_{14}Si_6$ ($Li_{2.83}Si$)	51,5	163	2233	2009
$Li_{13}Si_4$ ($Li_{3.25}Si$)	67,3	247	3100	2145
$Li_{15}Si_4$ ($Li_{3.75}Si$)	76,4	290	3579	2188
$Li_{22}Si_5$ ($Li_{4.4}Si$)	82,4	320	4200	2357

Согласно квантово-химическим расчетам, наибольшей стабильностью обладают структуры кремния с содержанием лития не более 0,8 – 1, что

соответствует величине объемной деформации порядка 50 – 60 % [137]. Литирование кремния до состава LiSi соответствует удельной ёмкости в 950 мА·ч/г, что почти в 3 раза выше традиционного графита. При этом величина объемной деформации подпадает и под конструкционные требования полноразмерного аккумулятора [136]. Во многих работах было продемонстрировано, что кремний, литированный до ёмкости в 1000 – 1200 мА·ч/г (~ 30 % от полной ёмкости), демонстрирует повышенную стабильность уже в течение сотен циклов [138–143]. Несмотря на видимые успехи, ключевым недостатком данных работ является подход ограничения ёмкости при циклировании по времени в режиме постоянного тока (англ. *Constant Current, CC*), что делает его неприменимым на уровне коммерческих аккумуляторов, управляющие платы которых ведут контроль степени заряженности АКБ по величине рабочего напряжения. Согласно устоявшимся протоколам коммерческие ЛИА заряжаются постоянным током до фиксированного напряжения, а затем удерживаются зарядным устройством при постоянном напряжении до тех пор, пока ток не уменьшиться до определенного значения (англ. *Constant Current Constant Voltage, CCCV*). В некоторых работах была продемонстрирована работа кремния в режиме ограниченной ёмкости (~ 30 %) в режиме CCCV в полных ячейках [144–146]. Однако в данных работах эффект ограничения ёмкости достигался по большей части при помощи балансировки отношения ёмкости электродов, а не за счет ограничения отсечки зарядного напряжения, что в условиях выдержки максимального зарядного напряжения в конечном итоге приводило к постепенному литированию все большей части кремния, его критическому увеличению в объеме и резкому падению разрядной ёмкости после нескольких сотен циклов.

Впервые обратимое циклирование кристаллического микрометрического кремния в режиме CCCV была продемонстрировано Оброваком и Краусом [101]. Анализируя механизм литирования кристаллического кремния, авторы пришли к выводу, что механизм его деградации, во многом обусловлен постепенной аморфизацией кристаллического ядра, что в конечном итоге приводит к полному

литированию кремния, критическому увеличению в объеме, потере контакта с токоотводом и резкому падению ёмкости. Авторами была выдвинута идея, что для стабильного циклирования необходимо поддерживать двухфазную микроструктуру “кристаллическое ядро – аморфная оболочка”. В таком случае литировалась бы только аморфная оболочка, а кристаллическое ядро выступало неактивной фазой и только играло роль поддержания общей структуры. Чтобы сохранить двухфазную микроструктуру необходимо было определить “скрытый” потенциал литирования кристаллической фазы после первого литирования. Для этого было исследовано влияние нижней отсечки литирования в диапазоне 120 – 200 мВ (отн. Li^+/Li) на разрядную ёмкость после первого литирования. Поднимая нижнюю отсечку потенциала, происходило постепенное стабилизирование ёмкости с максимальной стабилизацией в районе 170 – 180 мВ. Ячейки циклируемые ниже данной отсечки демонстрировали рост ёмкости, что объясняется постепенным литированием кристаллической фазы. Таким образом, ими было установлено, что скрытый потенциал литирования кристаллического ядра после первого цикла составляет 170 мВ.

В том же году Ли и коллеги проверили теорию Обровака и Крауса, наблюдая аналогичный эффект повышения циклической стабильности для микрочастиц кремния с высокой отсечкой потенциала (170 мВ), используя различные связующие [147]. Группа Ли также наблюдала этот эффект для наноразмерного кремния с отсечкой 160 мВ [148]. Предложенный Обровaком и Краусом механизм деградации в дальнейшем был тщательно изучен и подтвержден в других работах при помощи методов вольтамперометрии [149], высокоточной изотермической калориметрии [150], растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа in-situ [151].

Стоит отметить, что в предложенных методиках в основном исследовался именно эффект ограничения степени литирования, однако эффект влияния степени *де*-литирования и верхней отсечки потенциала по сей день остается не до конца изученным. В литературе данная граница выставляется в довольно широком диапазоне от 900 мВ до 2 В (отн. Li^+/Li). При этом кажется логичным, что добиться

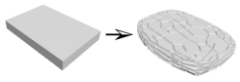
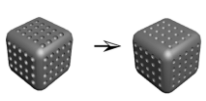
повышения стабильности кремния можно достичь путем снижения объемной деформации можно и с обратной стороны, ограничивая степень делитирования полностью литированного кремния. Однако значительных результатов в данном направлении достичь так и не удалось [152].

1.6.2 Наноструктурирование

Наноструктурированные или наноразмерные материалы обладают лучшей способностью приспосабливаться к изменению объема благодаря их большей удельной площади поверхности и более высокой средней энергии связи атомов на поверхности. При уменьшении размера частиц активного материала также уменьшается и величина диффузионного пути, что позволяет косвенно решить проблему низкой кинетики переноса ионов Li^+. Для нанокремниевых анодов также было подтверждено подавление образования нежелательной мета-стабильной кристаллической фазы c-$Li_{3.75}Si$ при низких потенциалах литирования [153,154].

В научном сообществе широко были исследованы различные типы наноструктур, такие как тонкие пленки, наночастицы, полые наносферы, нанопроволоки, нановолокна и нанотрубки, а также иерархические пористые структуры [155–162]. Схематическое изображение различных наноструктур и критического размера их разрушения приведено в таблице 6.

Таблица 6 – Различные типы наноструктур кремния, критический размер разрушения частицы и схематическое изображение изменения структуры в ходе литирования.

Тип структуры	Размерность	Критический размер разрушения, нм	Схематическое изображение
Наночастицы и наносферы	0D	150	
Нанопроволоки и нанотрубки	1D	220 ~ 260	
Тонкие наноплёнки	2D	100 ~ 200	
Аморфные и пористые структуры	3D	870 ~ 1520	

Исследования показывают, что электроды на основе наноразмерного кремния могут выдерживать многократные процессы внедрения-экстракции без возникновения существенных механических напряжений и разрушения. О критическом размере разрушения наноструктур на основе кремния сообщали разные ученые: для наночастиц 100 – 150 нм, для нанопроволок 220 ~ 260 нм, для тонких плёнок 100 ~ 200 нм, 870 нм для аморфных наночастиц и 1,52 мкм для пористых микрочастиц [163–167]. Столь высокое значение для аморфного кремния предположительно связано с улучшенной кинетикой, более широким фронтом литирования и изотропным расширением, которое помогает снизить внутренние напряжения.

Однако выходу наноструктурированных кремниевых электродов на коммерческий рынок препятствует ряд проблем [168,169]. Во-первых, наномеризация кремния приводит к увеличению величины его удельной площади поверхности, что в свою очередь приводит к увеличению необратимой ёмкости на формировочных циклах и снижению величины удельной загрузки материала, что в свою очередь негативно сказывается на объёмной ёмкости электрода. Во-вторых, наноразмерные структуры кремния могут агломерировать в более крупные в ходе циклирования, нивелируя эффект наномеризации (эффект электрохимического спекания). И в-третьих, наиболее распространенные технологии получения чистого наноразмерного кремния, такие как, плазменный пиролиз взрывоопасных силанов [170], различные вариации методов газофазного осаждения (PVD, CVD и др.), магнетронное напыление [108], лазерная абляция [171], электроформование [172] имеют низкую производительность и высокую стоимость, неприемлемую для крупной промышленности.

Единственным методом получения наноразмерного кремния дошедшим до крупной промышленности стал механический помол микрометрического кристаллического кремния, благодаря своей простоте (нет необходимости контролировать температуру и давление) и низкой стоимости [173]. Однако, недостатком данного метода является широкий диапазон распределения частиц по размеру на выходе и высокая длительность процесса. При этом разделение нано-

от микрофракций является трудной задачей. Увеличение энергии механического измельчения только приводит к нежелательному спеканию частиц и внедрению примесных загрязнений от шаров и стенок мельниц.

Следовательно, с практической точки зрения имеет смысл создания 3D-структур микрометрического размера с характеристиками наноразмерного Si, такими как нанопоры или нанозерна. Этот подход может не только сохранить преимущества наноразмерного Si, но и устранить связанные с ним недостатки [174–176]. Считается, что при таком подходе начальное литирование кремния создает прочный каркас из силицидов лития на поверхности. При этом объемное расширение частично происходит по направлению пустот с одновременным их заполнением, что сохраняет целостность внешней оболочки, слоя SEI и общую стабильность всей структуры. В последние годы интерес научного сообщества заметно сместился в сторону 3D-структур и было предложено несколько методик для их синтеза: термического диспропорционирования субоксидов кремния, вакуумная дистилляция силицидов, химическое или электрохимическое травление и др. [177–182].

В этом отношении особую привлекательность приобретает магнийтермическое восстановление оксидов кремния [183–185]. Метод основан на реакции $SiO_2 + 2Mg \rightarrow Si + 2MgO$, протекающей при относительно умеренных температурах (500 – 700°C). Ключевое преимущество метода заключается в его универсальности по отношению к исходному сырью. В качестве источников кремния могут выступать как синтетические материалы — тетраэтилортосиликат (TEOS), кремнеземные аэрогели, кремнеземная пульпа (отходы фотоэлектрической промышленности), кварц, — так и природные биоресурсы: панцири диатомитовых водорослей, рисовая шелуха и диатомитовая земля [186–190]. Биогенные источники особенно ценны тем, что уже обладают иерархически организованной пористой структурой, которая после восстановления может быть частично сохранена. Восстановитель (магний) может подаваться как в паровой фазе, так и в виде порошка, что позволяет гибко управлять кинетикой процесса и морфологией продукта [191]. На выход и качество кремния влияют температура и скорость

нагрева, молярное соотношение Mg/SiO_2, состав атмосферы и природа используемого предшественника кремния [192–194].

Существенной проблемой метода могут быть локальные перегревы, вызывающие слипание частиц. Из-за высокой экзотермичности процесса ($\Delta H \approx -586$ кДж/моль) локальная температура в зоне реакции может кратковременно превышать 1000°C, приближаясь к точке плавления кремния (1414°C) [195]. Для их подавления в реакционную смесь вводят инертные теплопоглотители — NaCl, KCl, $CaCl_2$, KBr [196–198]. Расплавляясь при температурах процесса, они аккумулируют избыточное тепло, а после реакции легко удаляются промывкой водой, одновременно способствуя формированию пор.

После завершения магнийтермического восстановления побочный оксид магния и непрореагировавшие соли выщелачивают в растворах HCl или HF. Такая постобработка позволяет получать кремниевые частицы с высокоразвитой пористой поверхностью и удельной площадью до сотен $м^2/г$. Оптимизированные методики обеспечивают выход кремния до 80 %, а его себестоимость становится сопоставимой с себестоимостью графита [199,200], что открывает реальные перспективы для промышленного внедрения.

Таким образом, тонкая настройка структуры исходного предшественника кремния, температурного режима, состава атмосферы, соотношения компонентов, типа и количества теплопоглотителя, а также условий последующего выщелачивания позволяет целенаправленно конструировать кремниевые материалы с заданной архитектурой пор, кристалличностью и чистотой. Это делает магнийтермическое восстановление одним из наиболее гибких и экономически эффективных методов синтеза наноструктурированного кремния.

1.6.3 Предварительное литирование

Для решения проблемы высокой необратимой ёмкости в научной среде активно разрабатываются методы *предварительного литирования* или *прелититации* (англ. *prelithiation*). Суть подхода заключается в проведении предварительного сплавления лития и кремния до сборки готового аккумулятора и

проведения формировочных циклов [17]. Предварительное литирование направлено на компенсацию необратимого связывания ионов лития, которое преимущественно происходит на этапе формирования SEI-слоя. Необходимость данной операции подкрепляется успехами в разработке новых формировочных протоколов и режимов ограниченного циклирования. Более того на этапе предварительного литирования возможно специально разрушить крупные домены кремния и провести его наноструктурирование путем достижения максимальной степени литирования и протекания второго фазового перехода (т.е. перевести $Li_{3.75}Si$ из аморфного в кристаллическое состояние).

Электрохимические методы

В общей сложности методы предварительного литирования можно разделить на химические и электрохимические. Суть электрохимического метода заключается в коротком замыкании электродного полотна анода, смоченного электролитом, на литиевую фольгу. Подобный метод хорошо зарекомендовал себя в лабораторных условиях в специальных разборных ячейках [201–205]. Однако дальнейшее масштабирование технологии затруднено по причине высоких капиталовложений и трудности проектирования поточной линии “из рулона в рулон” [206]. На первый план выходят новые проблемы, связанные с чистотой атмосферы, равномерностью прелитирования, контактом электрода и литиевой фольги, контролем сопротивления, напряжения и времени выдержки и др.

Альтернативой короткому замыканию служит подход добавления в активную массу электрода стабилизированного литиевого порошка (англ. *stabilized lithium metal powder, SLMP*) [207–212]. Размер частиц SLMP составляет от нескольких до сотен микрометров, с ними можно безопасно обращаться на сухом воздухе. Повышенная стабильность связана с тонким защитным слоем карбоната лития Li_2CO_3 на его поверхности. Однако его внедрение в анод также затруднено. Для активации контакта между литием и кремнием требуется прикладывать большие давления на этапе каландрирования для разрушения защитного карбонатного слоя [213]. Также остается нерешенной проблема равномерного и

безопасного диспергирования SLMP в суспензии активной массы. Использование SLMP возможно только в среде неполярных растворителей, таких как гексан или толуол. Это делает SLMP несовместимым с традиционными водными растворами связующих или на основе NMP.

Химические методы

Металлический литий может растворяться вместе с бифенилом или нафталином в органических растворителях, таких как бутилметиловый эфир (ДМЭ) или тетрагидрофуран (ТГФ), что приводит к образованию анион-радикалов в паре с ионами лития [214–216]. Подобный литий-содержащий раствор является стабильным на воздухе. При помещении отрицательного электрода в такой раствор возможно провести реакцию конверсии лития и субоксидов кремния, при этом восстанавливая исходное состояние анион-радикалов. Важным критерием выбора литий-органического соединения в данном случае выступает его окислительно-восстановительный потенциал [217,218].

Помимо литийорганических соединений, выбор растворителей, влияющих на процесс сольватации/десольватации, является еще одним ключевым фактором процесса химического предварительного литирования. Для достижения надежного предварительного литирования необходимо дестабилизировать сольватированные ионы и стабилизировать контактные ионные пары Li^+-органический анион во время процесса десольватации путем подбора сольватирующей способности растворителей. В данном случае перспективными оказались слабо сольватирующие растворители: тетрагидрофуран (ТГФ), 2-метилтетрагидрофуран (2-метТГФ) и тетрагидропиран (ТГП) [219,220].

1.6.4 Оптимизация состава активной массы, связующего и электролита

Помимо вышерассмотренных подходов по улучшению характеристик кремниевых анодов, не малое влияние на стабильность их работы оказывает выбор остальных компонентов электрохимической системы (связующего, проводящей

добавки и электролита), их соотношения и способа приготовления, а также технологические этапы обработки при изготовлении аккумулятора.

В качестве связующего для изготовления кремниевых анодов считаются перспективными высокоэластичные полимеры, способные амортизировать колоссальное объемное расширение. По этой же причине активно развивается направление самозалечивающихся полимеров [221,222]. Однако существует и альтернативное мнение, по которому для кремния, предпочтительнее жесткие нерастягивающиеся в процессе работы связующие (например, Na-CMC, Na-Alg, Na-PAA и др.) [223]. Считается, что благодаря наличию активных центров путем реакции этерификации они могут образовывать химическую связь с естественным субоксидным слоем на поверхности кремния. Жесткая структурная сеть позволяет кратно увеличить циклическую стабильность материала.

Состав электролита играет не менее важную роль, определяющую стабильность работы кремниевого электрода. Как уже было описано ранее, на первых формировочных циклах заряда-разряда происходит восстановление его компонентов на поверхности частиц активного материала с образованием так называемого твёрдоэлектролитного слоя SEI. В случае кремния, считается, что обогащение неорганической части SEI-слоя фторидом лития (LiF) позволит повысить его эластичность за счет слабого прилипания к кремнию [224,225]. В этой связи общепризнанными считаются подходы по использованию высококонцентрированных растворов для ускорения восстановления анионов [226–228] и использование в качестве добавок или сорастворителей фторированные карбонаты (FEC, FDEC, FEMC, TTE, HFE, FFT и др.) [229,230].

Не стоит забывать, что простая замена состава электрода или электролита никогда не сможет в полной мере решить все проблемы. Характеристики аккумулятора зависят почти от каждого шага в используемой методике и технологии его изготовления. В данном случае важно обращать внимание на: пропорции состава активной массы [231], протокол ее приготовления, смешения и нанесения на полотно токоотвода [232–234], режимы сушки и каландрирования электродов [235–239], выбор конструкции токосъема [240–242], балансировку

заложенной емкости относительно катода [243–245] и т.д. Зачастую эти аспекты разработки намеренно умалчиваются в литературе, а количество статей по ним много меньше, чем по разработке новых материалов или веществ. Однако простые, на первый взгляд, вещи способны кардинально изменить свойства и характеристики всей электрохимической системы.

Таким образом, на стабильность кремнийсодержащих композитов оказывает влияние широкий ряд факторов. Все предложенные в литературе стратегии в той или иной мере направлены на борьбу с объемным расширением кремния и высокой необратимой ёмкостью. При этом становится ясно, что для достижения наилучшего результата требуется комплексный подход, комбинирующий различные стратегии, как на атомно-молекулярном уровне (структура, морфология, состав и др.), так и на макроуровне (активный слой, электрод, ячейка, аккумулятор, батарея).

Выводы по литературному обзору

Проведенный литературный обзор наглядно демонстрирует, что кремнийсодержающие материалы являются наиболее перспективными претендентами на роль высокоэнергоемкого анода для литий-ионных аккумуляторов следующего поколения. Главное преимущество кремния – чрезвычайно высокая теоретическая удельная емкость (до 3579 мА·ч/г), значительно превосходит возможности традиционных графитовых анодов. Однако его широкое коммерческое внедрение сдерживается фундаментальной проблемой – значительным объемным расширением (более 300 %) в процессе литирования/делитирования, что приводит к механической деградации электрода и нестабильности межфазного SEI-слоя на его поверхности.

Анализ рассмотренных стратегий показывает, что решение этой проблемы лежит не в поиске единственного лучшего материала, а в комплексном и синергетическом подходе, объединяющем несколько направлений. При этом для реализации их полного потенциала необходима тонкая настройка всех компонентов ячейки: от контроля рабочего окна напряжений и применения

предварительного литирования до подбора специализированных связующих и электролитных составов.

В связи с этим **целью** настоящей работы стала разработка нового анодного материала на основе кремнийсодержащего композита с высокой емкостью и улучшенной стабильностью, а также изучения его физико-химических и электрохимических свойств.

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

1. Установление влияния условий синтеза и стехиометрии реагентов на физико-химические свойства иерархически пористых кремниевых частиц, получаемых методом магний-термического восстановления диоксида кремния.

2. Исследование влияния природы и содержания предшественника углерода (полимерного связующего), а также температуры на физико-химические и электрохимические свойства кремниевых частиц с углеродным покрытием, получаемым высокотемпературной карбонизацией в инертной среде.

3. Изучение влияния оксидного слоя на поверхности кремниевых частиц на их физико-химические и электрохимические свойства.

4. Исследование предварительного и ограниченного литирования на циклическую стабильность и ёмкостные характеристики кремнийсодержащих анодов.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реактивы, материалы и методики синтеза

В настоящей работе был использован широкий перечень реактивов и материалов. В качестве предшественников для получения пористого кремния методом магний-термического восстановления были использованы диоксиды кремния: кварцевая мука «Silverbond 15 EW» (ТУ 5717-001-00285072-09, ОАО «Раменский ГОК», Россия), аморфный кремнезем «Полисорб МП» (АО «Полисорб», Россия) и порошок магния «МПФ-4» (ГОСТ 6001-79, НПО «РусРедМет», Россия). В качестве теплопоглотителя был использован хлорид натрия (ХЧ, ООО «ТД «Химмед», Россия). Методика синтеза заключалась в следующем: порошки диоксида кремния и магния брали в стехиометрическом соотношении или небольшом избытке магния согласно основной целевой реакции, перетирали в ступке из агата в течение 5 – 10 мин и пересыпали в стальные чаши. Смеси отжигали в алундовой трубчатой печи (Nabertherm, Германия) в диапазоне температур 400 – 1000°С в течение 1 ч со скоростью нагрева 2°С/мин на воздухе и в токе аргона. В процессе выщелачивания и промывки от побочных продуктов реакции магний-термического восстановления использовались соляная кислота ХЧ (ГОСТ 3118-77, ООО «ТД «Химмед», Россия), плавиковая кислота ОСЧ «27-5» (ТУ 2612-007-56853252-2010, ООО «Сигма Тек», Россия), изопропиловый спирт ХЧ (АО «ЭКОС-1», Россия) и деионизованная вода.

Для исследования влияния оксидного слоя на физико-химические и электрохимические свойства кремния были использованы коммерческие микрочастицы кремния (ОСЧ.РУ, Россия). Для удаления естественного оксида с поверхности кремния порошок травили в плавиковой кислоте и фильтровали на тефлоновом фильтре с 10-кратной промывкой на фильтре горячей деионизованной водой (80°С). После промывки порошок сушили при температуре 80°С в течение 12 ч, а затем разделяли на несколько частей и отжигали в течение 1 ч на воздухе при температурах от 100 до 900°С с шагом 200°С.

В качестве предшественников углеродного покрытия кремниевых материалов были использованы и коммерческие связующие от компании Gelon (Китай), такие как поливинилиденфторид (PVDF), водный раствор стирол-бутадиенового каучука (50 масс.%, SBR), натриевые соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-CMC), альгината (Alg-Na), водные растворы натриевой соли полиакриловой кислоты (Na-PAA), мультисополимера акрилонитрила (LA133) и сахароза (Sigma Aldrich, США) (рис. 13). В качестве растворителей использовали N-метилпирролидон (NMP, ООО «Альдоса», Россия) и деионизованную воду. Синтез кремния и нанесения углеродного покрытия проводились на воздухе или в атмосфере аргона (ГОСТ 10157-2016).

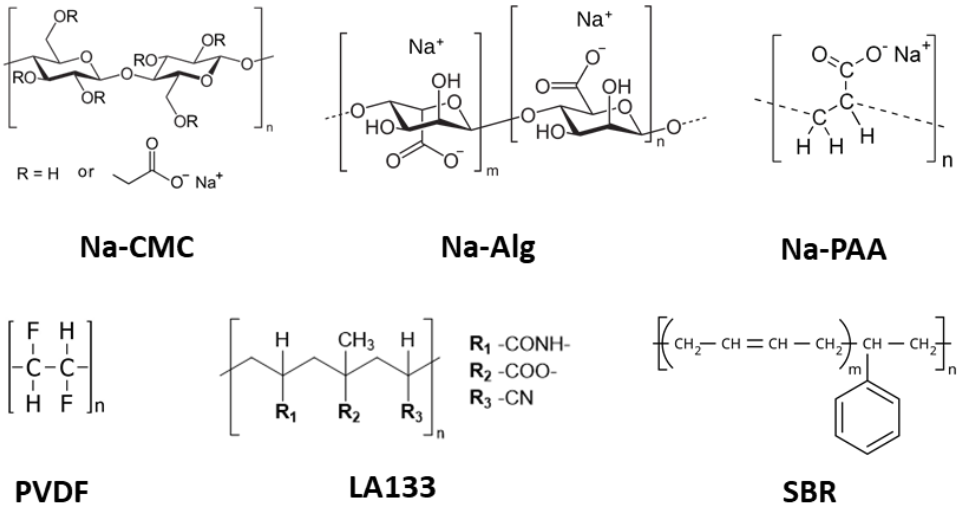


Рисунок 13 – Структурные формулы полимерных связующих, используемых в литий-ионных аккумуляторах.

Для определения количества получаемого углерода, образующегося во время пиролиза связующих и сахарозы в ходе получения композитов Si@C, предварительно оценивали выход углерода при пиролизе чистых полимеров. Для этого образцы связующих и сахарозы высушивали до постоянной массы, помещали в тигли из нержавеющей стали и отжигали в трубчатой печи при 800°C в течение часа в токе аргона. После охлаждения в атмосфере аргона твердые остатки углерода взвешивали для определения выхода продукта. Для получения композитов Si@C

сахарозу, Na-Alg и Na-CMC предварительно растворяли в дистиллированной воде, а PVDF – в NMP. В случае Na-PAA, LA133 и SBR использовали готовые водные растворы. Порошки микрочастиц кремния диспергировали в растворах связующих и сушили полученные суспензии при 80°C в течение суток, а затем отжигали в токе аргона в течение 1 ч. Далее по тексту полученные образцы кремния с углеродным покрытием указаны, как Si@10C_X, где X – вид связующего.

В качестве компонентов композиционных анодных материалов были использованы порошки микроразмерного кремния (micro-Si, «Особо чистые вещества», ИП Шакулов Вячеслав Геннадьевич, Россия), наноразмерного кремния (nano-Si, ООО «Минерал», Россия), искусственного графита «MCMB» (BTR New Material Group Co., Ltd., Китай). При изготовления модельных полуячеек для проведения электрохимических испытаний использовались: ацетиленовая сажа «Super P», металлический литий чистотой 99,9 % (Gelon Energy Corp Lib Group Co., Ltd., Китай), металлический литий 99,8 % (ООО «Химкрафт», Россия), медная фольга 10 мкм и полипропиленовый сепаратор 20 мкм (Gelon Energy Corp Lib Group Co., Ltd., Китай). В качестве электролита использовали 1М раствор гексафторфосфата лития ($LiPF_6$) в смеси этиленкарбоната (ЭК) / диэтилкарбоната (ДЭК) в объемном соотношении 1/1 и 20 масс.% фторэтиленкарбоната (ФЭК) (Gelon, Китай). Компоненты корпуса модельной ячейки формата CR2032 были выполнены из нержавеющей стали.

2.2 Методика сборки модельных полуячеек

Массовые доли навесок компонентов активной массы составляли 60 : 30 : 10 (активный материал : электропроводящая добавка : связующее), если не оговорено обратное. Связующее и электропроводящая добавка – карбоксиметилцеллюлоза и сажа. Электродную пасту получали путем диспергирования в течение 10 – 15 мин сажи и активного материала в растворе связующего при помощи гомонигезатора IKA Ultra-Turrax на 10 000 об/мин. Нанесение электродной пасты с удельной загрузкой активного слоя в $1,7 \pm 0,2$ мг/см^2 производили при помощи микрометрического ножа на медную фольгу толщиной 20 ± 2 мкм. Сушка

активного слоя происходила при 80°C в течение 20 – 30 минут. Полученные электроды сушили при 80°C в течение 10 – 12 ч в вакууме и переносили в бокс в атмосферу сухого аргона. Из полученных электродов собирали полуячейки формата CR2032 с полипропиленовым сепаратором (D = 19 мм) и литиевых дисков (толщина 250 – 300 мкм). Количество электролита составляло строго 100 мкл. После сборки образцы выдерживались в течение суток при комнатной температуре до проведения электрохимических измерений для пропитки всех внутренних пор электрода и сепараторной пленки.

2.3 Методы исследования

Изучение состава и структуры материалов проводилось методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) при помощи сканирующих лазерных конфокальных рамановских микроскопов SOL Instruments Confotec NR500 (Республика Беларусь) и Renishaw inVia Qontor (Renishaw plc., Великобритания) на возбуждающих длинах волн лазера 473 и 532 нм в спектральном диапазоне 0 – 2000 $см^{-1}$. Изучение состава также проводилось при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра МАКС-GVM (Спектроскан, Россия). Изучение структуры и фазового состава материалов также проводилось при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновских дифрактометров D/MAX 2200 (Rigaku, Япония) и DX-2700BH (Haoyuan, Китай) с излучением CuKα в диапазоне углов 2θ от 10 до 70°. Разложение РФА и КР-спектров на компоненты и расчет параметров структуры на их основе выполнялось с использованием программного обеспечения OriginPRO. Оценка среднего размера кристаллитов производилась путем расчета размера области когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Шеррера:

$$d = K\lambda/\beta \cos\Theta, \qquad (17)$$

где K– постоянная Шеррера; λ – длина волны рентгеновского излучения, [Å] (для Cu анода спектральная линия $K\alpha_1$ = 1,5406 Å); β – ширина рефлекса на полувысоте,

[рад] (с учетом постоянной величины приборного уширения, для $LaB_6 \approx 0{,}12$ рад); θ - угол дифракции рефлекса (брэгговский угол), [рад].

Морфологию материалов изучали при помощи растрового электронного микроскопа TESCAN AMBER GMH (Tescan, Чехия), оснащенного приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) (Oxford Instruments, Великобритания) и просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (Jeol, Япония), оснащенного детектором дифракции обратно отраженных электронов Nordlys II S (Oxford Instruments, Великобритания). Удельную поверхность материалов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота (методом Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ)) на анализаторе "Сорбтометр-М" (ООО "Катакон", Россия). Образцы были предварительно дегазированы при 200°С в течение 1 часа. Пористость активных слоев электродов контролировали методом жидкостной порометрии путем полного смачивания бутанолом. Определение содержания углерода проводили методом пиролитической газовой хроматографии при помощи CHNS-анализатора «EuroEA-3000» (Euro Vector, Италия)

Удельное электрическое сопротивление материалов измеряли на импедансметре Z500 PRO (Элинс, Россия) на постоянном токе. Предварительно порошки образцов прессовали в таблетки диаметром 6,0 ± 0,1 мм и толщиной ~ 1,0 ± 0,1 мм, сушили при 80°С в течение часа и наносили тонкий слой серебряной пасты (TedPella, США) на торцы таблеток с целью снижения контактного сопротивления. Измерение удельного поверхностного сопротивления активного слоя электрода проводили при помощи четырехзондового тестера ST2263 (Jingge Electronics, Китай).

Исследование электрохимических процессов проводилось методом спектроскопии электрохимического импеданса на импедансметрах с FRA – P-40X, P-45X (Элинс, Россия) и PS-50 (SmartStat, Россия) в диапазоне частот 1 Гц – 300 КГц с амплитудой 20 мВ и шагом 100 Гц. Методика импульсной активации литиевого противоэлектрода заключалась в последовательном подаче 4 импульсов тока по 100 мА (~ 56 мА/см^2) в течение 50 мс и паузой 50 мс. Моделирование

годографов выполнялось методом эквивалентных схем, а фитинг всех элементов цепи был выполнен в программе NOVA 2.1 (Metrohm, Швейцария).

Анализ электрохимических характеристик материалов выполнялся методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), а также циклирования разряд-заряд в смешанном гальвано- и потенциостатическом режиме в диапазоне рабочих напряжений 10 мВ – 1,5 В (отн. Li^+/Li) при помощи аккумуляторных тестеров BTS-4008-5V10mA-8 (Neware, Китай) и потенциостатов-гальваностатов P-20X (Элинс, Россия).

Циклический заряд-разряд проводился при расчетной плотности тока – 180 мА/г, что соответствовало относительной скорости C/20, где C – заложенная ёмкость активного материала в мА·ч (из расчета теоретической ёмкости кремния 3579 мА·ч/г). Длительность циклирования, если не оговорено обратное, намеренно ограничивалась 20 циклами заряда-разряда в условиях полной глубины литирования кремния для сокращения времени эксперимента.

Расчет эффективных коэффициентов диффузии ионов лития производился по тангенсу угла наклона линейной кривой зависимости пикового тока анодной и катодной ветвей от квадратного корня из скорости развертки напряжения по уравнению Рэндлса-Шевчика:

$$\widetilde{D}_{Li^+} = (sl/0{,}446nFSC)^2(RT/nF), \qquad (18)$$

где *sl* – тангенс угла наклона линейной зависимости пикового тока от квадрата скорости развертки напряжения; *n* – количество лития в Li_xSi (в первом пике восстановления *n* = 2,3); *F* – постоянная Фарадея; *S* – кажущаяся площадь контакта кремния и электролита, [$см^2$]; *C* – объемная концентрация лития, [моль/$см^3$]. В качестве последней использовали концентрацию лития в составе Li_7Si_3, которому соответствует равновесный потенциал в пике восстановления.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Получение пористого кремния методом магнийтермического восстановления диоксида кремния с последующим выщелачиванием и травлением

Для получения пористого кремния методом магний-термического восстановления порошки диоксида кремния и магния брали в стехиометрическом соотношении согласно основной целевой реакции (табл. 7, ур. 1).

Таблица 7 – Перечень основных и возможных побочных реакций в ходе магний-термического восстановления диоксида кремния.

№	Реакция	ΔG^0_{298}, кДж/моль	ΔH^0_{298}, кДж/моль
Основная целевая реакция получения кремния			
1	$SiO_2 + 2Mg \rightarrow Si + 2MgO$	– 283	– 292
Побочные реакции образования силицида магния			
2	$Si + 2Mg \rightarrow Mg_2Si$	– 77	– 78
3	$SiO_2 + 4Mg \rightarrow Mg_2Si + 2MgO$	– 360	– 371
4	$Mg_2Si + SiO_2 \rightarrow Si + 2MgO$	– 205	– 213
Побочные реакции окисления магния и образования силикатов магния			
5	$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$	– 1138	– 1203
6	$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \uparrow$	– 359	– 353
7	$Mg + H_2O \rightarrow MgO + H_2 \uparrow$	– 332	– 316
8	$SiO_2 + MgO \rightarrow MgSiO_3$	– 36	– 37
9	$SiO_2 + 2MgO \rightarrow Mg_2SiO_4$	– 59	– 59
10	$SiO_2 + Mg + 1/2O_2 \rightarrow MgSiO_3$	– 606	– 638
11	$SiO_2 + 2Mg + O_2 \rightarrow Mg_2SiO_4$	– 1198	– 1262

На рентгенограмме образца, полученного при 400°С, пики при 2Θ 20.96, 26.76, 36.74, 39.62, 40.42, 42.56, 45.96, 50.26, 55.02 и 55.42° (рис. 14, 400°С) соответствуют фазе α-кварца (PDF-2 № 46-1045). Рефлексы при 2Θ 32.3, 34.54, 36.74 (наложение) и 47.92° принадлежат металлическому магнию (PDF-2 № 35-0821). Данная картина соответствует исходной реакционной смеси α-кварца и

металлического магния. Несмотря на термодинамическую возможность протекания целевой реакции при комнатной температуре (табл. 7, ур. 1), заметные изменения на рентгенограммах наблюдаются, начиная лишь с 500°С: появляются полосы 28.52, 47.46, 56.28°, соответствующие плоскостям 111, 220 и 311 кубической решетки кремния (PDF-2, № 27-1402), и пики 36.9 (111) и 42.88 (200), соответствующие кубической структуре периклаза оксида магния (PDF-2, № 45-0946) (рис. 14, 500°С).

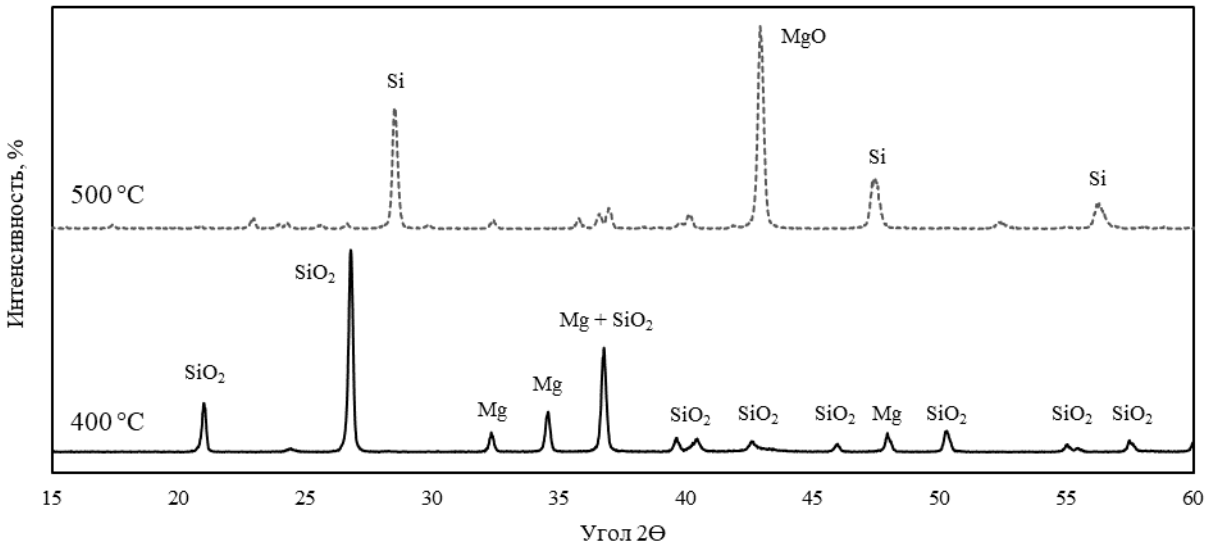


Рисунок 14 – Рентгенограммы шихты из кварцевой муки и магния после нагрева при 400 и 500 °С в атмосфере аргона.

Однако, помимо рефлексов целевых продуктов реакции, на рентгенограмме также присутствует большое количество низкоинтенсивных пиков (рис. 14, 500°С), часть которых соответствует силикатам магния. Их образование частично может быть связано со следовыми количествами кислорода в трубчатой печи из-за недостаточной продувки или наличия щелей. Для проверки гипотезы и установления природы побочных продуктов был проведен отжиг при 600°С в атмосфере аргона и на воздухе.

Согласно результатам РФА вне зависимости от атмосферы отжига в смеси присутствуют оба целевых продукта реакции – кремний и оксид магния (рис. 15). Общим побочным продуктом в обоих случаях также является силицид магния

(рефлексы при 40.08, 47.46 (перекрывание с рефлексом Si) и 52.28° (PDF-2 № 35-0773)), образование которого возможно в зонах локального избытка магния как при взаимодействии с кремнием, так и с его оксидом (табл. 7, ур. 2,3).

Ключевое различие, обусловленное атмосферой отжига, заключается в составе образующихся побочных продуктов. Главными примесями в случае отжига на воздухе являются вышеупомянутые силикаты магния – форстерит (Mg_2SiO_4) и энстатит ($MgSiO_3$). К ним относятся полосы 22.88, 23.88, 32.34, 35.72, 36.5, 39.7, 40.08, 52.28° (рис. 15), соответствующие карточкам PDF-2 № 34-0189 и № 19-0768. Образование силикатов магния возможно, как через промежуточную стадию окисления магния (табл. 7, ур. 5-7), так и напрямую (табл. 7, ур. 8,9).

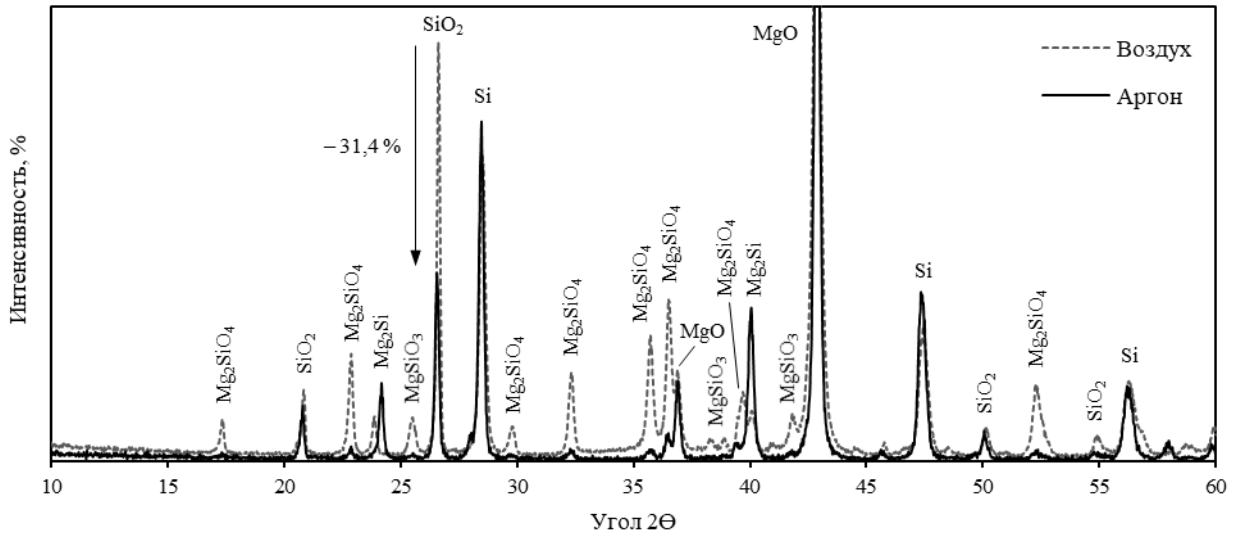


Рисунок 15 – Рентгенограммы образцов смеси, полученной после восстановления шихты из кварцевой муки при 600 °С на воздухе и в атмосфере аргона.

Наличие силикатов также можно заметить по характерному окрашиванию смеси в насыщенный ржавый цвет (рис. 16б). Серые вкрапления в данном случае также могут быть отнесены как к непрореагировавшему кварцу, так и вновь окисленному кремнию, что подтверждается увеличением интенсивности пика при 26.2° (PDF-2 № 46-1045). Напротив, смесь, полученная в аргоне, имеет темно-бурую окраску с синеватыми участками (рис. 16в), предположительно соответствующих кремнию и его силициду, при этом пики побочных фаз

характеризуются меньшей интенсивностью. Таким образом, использование инертной атмосферы позволяет увеличить выход кремния и силицида магния за счёт подавления окисления восстановителя, снизить количество непрореагировавшего кварца и минимизировать образование силикатов магния. В данном случае контроль чистоты инертной атмосферы является критическим фактором, поэтому последующие эксперименты проводились в атмосфере аргона с проведением трёх циклов вакуумирования и продувки рабочей камеры перед отжигом.



Рисунок 16 – Внешний вид смеси кварцевой муки и магния до отжига (а), после отжига на воздухе (б) и в атмосфере аргона (в).

Образование силикатов магния практически невозможно исключить полностью. Было выдвинуто предположение о влиянии сорбированной воды на смещение реакции в сторону образования силикатов. Для проверки этого предположения был дополнительно проведен эксперимент с восстановлением сухой кварцевой муки, предварительно прокаленной при 250°C в течение 12 ч на воздухе, и мокрой, где на каждый 1 г прокаленной кварцевой муки было намеренно добавлено по 3 г воды. Однако по результатам РФА оба образца имеют практически идентичные рентгенограммы (рис. 17). Таким образом, было подтверждено, что проточная конструкция печи позволяет эффективно удалять и отводить водяной пар ещё до начала основной реакции и исключает необходимость предварительной сушки диоксида кремния.

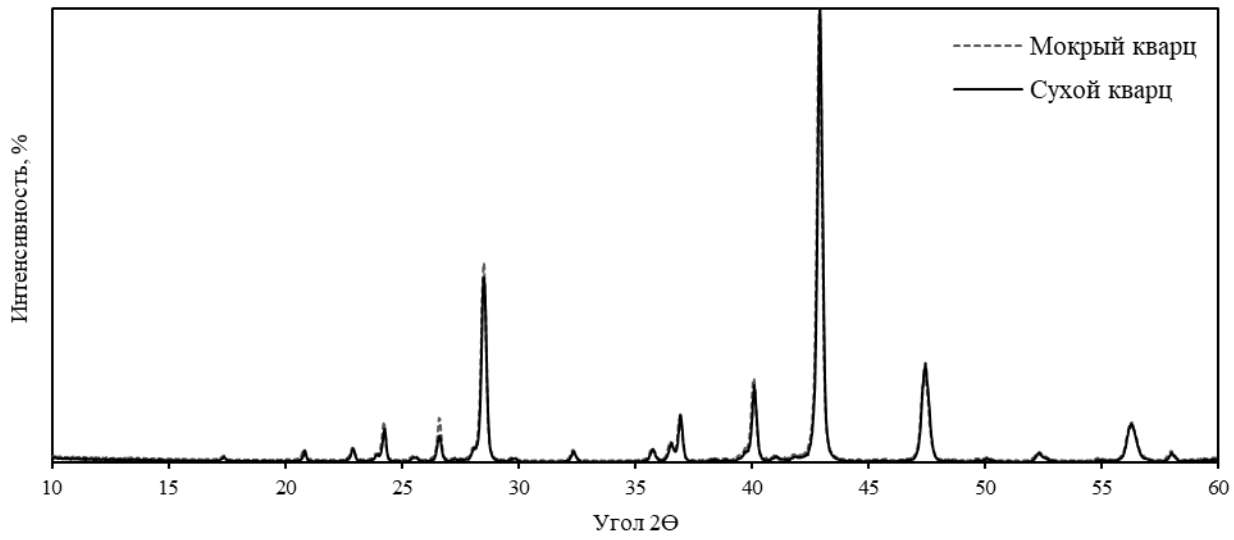


Рисунок 17 – Рентгенограммы смесей продуктов, полученных восстановлением сухой и мокрой кварцевой муки при 700°С в токе аргона.

Теоретически подавления образования силикатов магния можно добиться за счет увеличения количества восстановителя – магния, так как в ходе плавления возможно его частичное испарение и отвод из зоны реакции. На рисунке 18 приведены рентгенограммы образцов со стехиометрическим мольным отношением Mg к SiO_2, равным 2.0, и небольшим избытком магния (5 и 10 %). При увеличении количества магния наблюдается постепенное небольшое подавление фазы форстерита, сопровождающееся снижением интенсивности его характерных полос при 29.82, 32.3, 35.8 и 36.52°, с закономерным смещением реакции в сторону образования силицида магния (увеличение интенсивности полосы 40.1°). Однако можно отметить, что значительный рост доли силицида магния происходит преимущественно за счет сплавообразования с уже восстановленным кремнием (табл. 7, ур. 2), что отражается на снижении интенсивности полосы кремния 28.4° при сохранении интенсивности полосы периклаза – 36.9°. Таким образом, избыток магния приводит лишь к смещению направления протекания реакций с одних побочных продуктов к другим.

Одновременного снижения количества силицида и силикатов магния возможно добиться путем увеличения температуры отжига. Так, при последовательном увеличении температуры с 600 до 800 и 1000°С наблюдается

постепенное смещение продуктов в сторону целевой реакции. Подобное смещение сопровождается ростом интенсивности рефлексов кремния и оксида магния, с одновременным снижением интенсивности форстерита и силицида магния (рис. 19). Таким образом возможно запустить дальнейшую реакцию взаимодействия силицида магния с диоксидом кремния (табл. 7, ур. 4), увеличивая степень восстановления последнего.

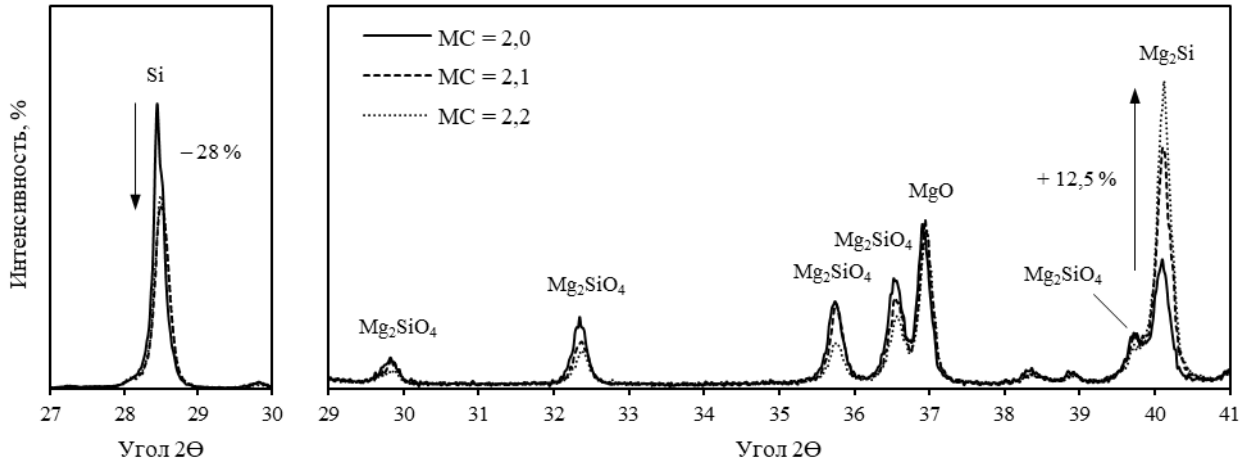


Рисунок 18 – Фрагменты рентгенограмм смесей, полученных после восстановления шихты кварцевой муки при 700°С с различным мольным соотношением $Mg:SiO_2$, равным 2.0, 2.1 и 2.2.

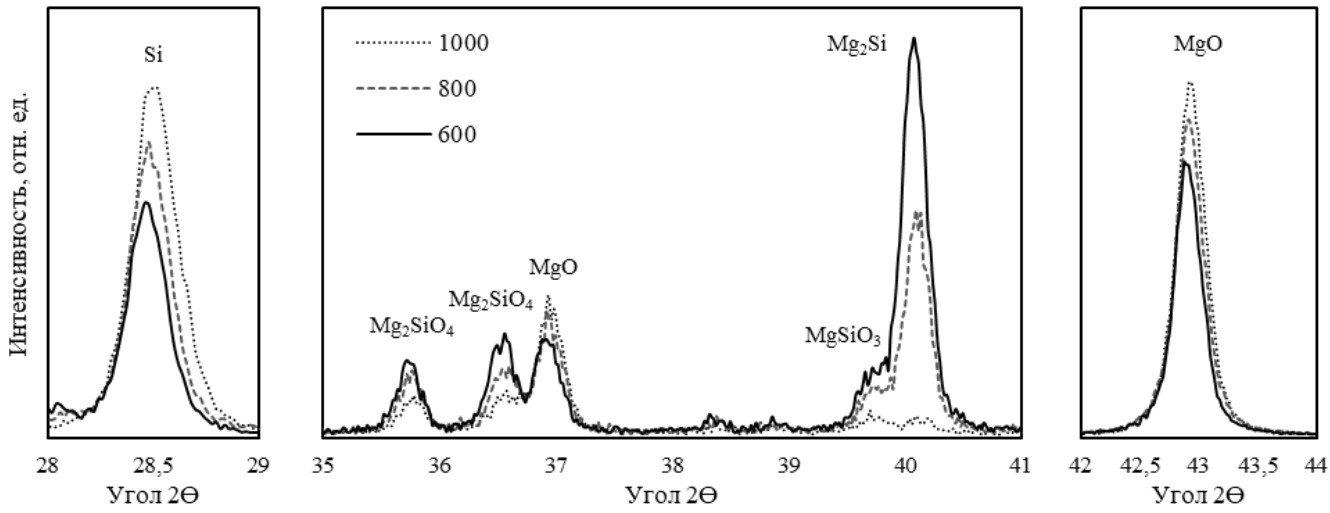


Рисунок 19 – Фрагменты рентгенограмм смесей, полученных в результате восстановления кварцевой муки при 600, 800 и 1000°С с мольным соотношением $Mg:SiO_2$ равным 2.0.

Важность снижения количества силикатов и силицида магния обусловлена спецификой последующей обработки смеси продуктов реакции. Удаление основного побочного продукта – оксида магния, удобно производить селективным выщелачиванием в соляной кислоте (табл. 8, ур. 1). Растворимость получаемого хлорида магния ($MgCl_2$) в воде в зависимости от температуры составляет от 50 до 70 г на 100 г воды, поэтому он легко удаляется простой промывкой.

Таблица 8 – Возможные реакции при выщелачивании в соляной кислоте.

№	Реакция	ΔG^0_{298}, кДж/моль	ΔH^0_{298}, кДж/моль
1	$MgO + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$	– 122	– 151
2	$Mg_2Si + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + SiH_4 \uparrow$	– 775	– 821
3	$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$	– 1381	– 1509
4	$MgSiO_3 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2SiO_3$	– 85	– 107
5	$Mg_2SiO_4 + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + H_4SiO_4$	– 191	– 240

Стандартная процедура выщелачивания в соляной кислоте заключалась в следующем: порошок смеси продуктов после отжига тщательно перетирали в агатовой ступке, суспендировали в воде и медленно прикапывали концентрированный раствор HCl при интенсивном перемешивании. Типичное соотношение количества реагентов следующее: на 3 г шихты брали 20 мл воды и 80 мл соляной кислоты. Процесс проводили в течение 12 ч при нагревании при 80°C. В случае отсутствия значительного количества примесей подобная обработка позволяет почти полностью удалить оксид и силицид магния (рис. 20).

Тем не менее подобная обработка не позволяет растворить возможные примеси силикатов магния (рис. 21б). Они очень слабо реагируют с образованием смеси метакремниевой (H_2SiO_3) и ортокремниевой (H_4SiO_4) кислот (табл. 8, ур. 4,5), что, по своей сути, представляет коллоидный диоксид кремния. Помимо этого растворение силицида магния (рис. 21а) приводит к образованию пирофорного моносилана (SiH_4), мгновенно сгорающего с образованием аморфного диоксида кремния (табл. 8, ур. 2,3).

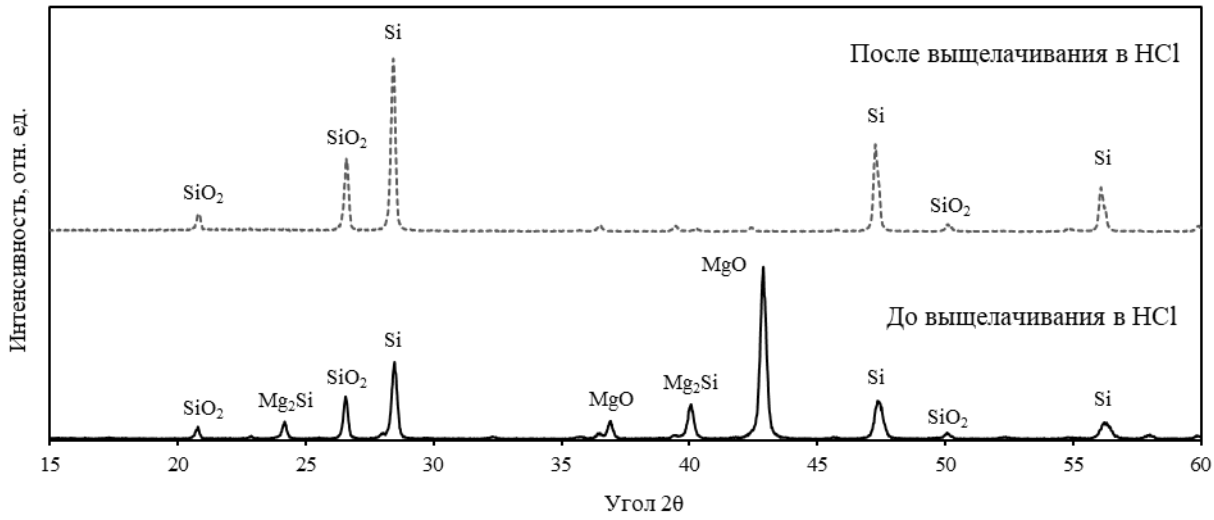


Рисунок 20 – Рентгенограммы образцов до и после выщелачивания в соляной кислоте.

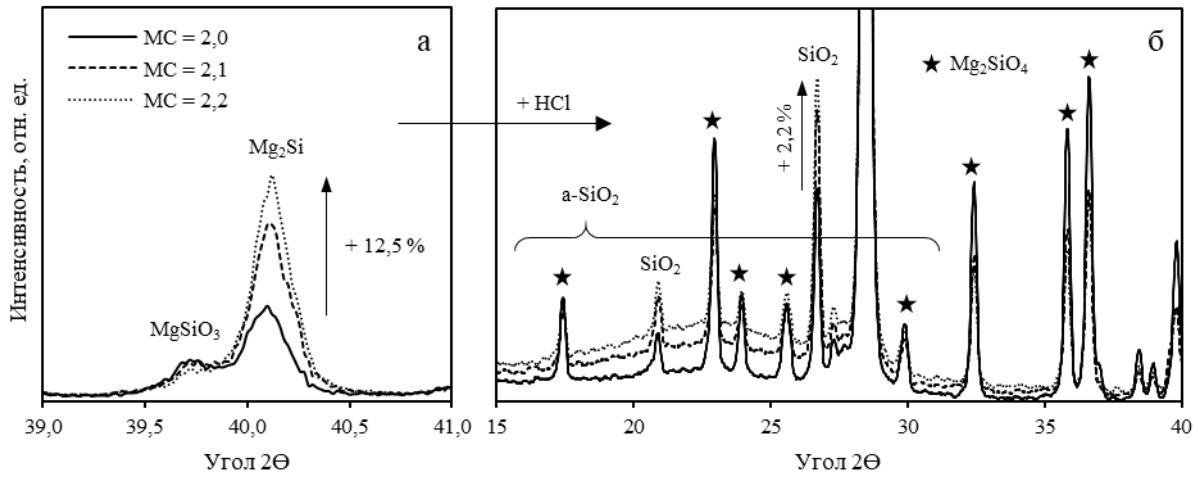


Рисунок 21 – Фрагмент рентгенограммы до выщелачивания в области наиболее интенсивной полосы силицида магния (а) и увеличенный фрагмент в области малой интенсивности (менее 5 %) после выщелачивания в соляной кислоте (б) для шихт, загрязненных силикатами магния, полученных после восстановления с расчетным мольным соотношением Mg:SiO_2, равным 2.0, 2.1 и 2.2.

Данная реакция имеет чрезвычайно большой тепловой эффект (ΔH^0_{298} = – 1509 кДж/моль) и может проявляться в виде небольших искр или кратковременных факелов на поверхности суспензии в ходе выщелачивания. Таким образом при

избытке силицида магния может происходить обратное образование диоксида кремния, что отражается увеличением интенсивностей полос 20.96, 26.76° его кристаллической фазы и росту гало его аморфной фазы в области углов от 15 до 30° (рис. 21б).

Замена кварцевой муки на аморфный кремнезем в качестве источника для получения кремния не приводит к заметному изменению рентгенограммы или морфологии частиц. В составе продуктов присутствуют одинаковые продукты и примеси, а частицы имеют одинаковый вид из-за их спекания и роста в ходе восстановления (рис. 22а,б). Добавление хлорида натрия в качестве теплопоглотителя в состав шихты позволяет предотвратить чрезмерное спекание в результате затрат на эндотермический процесс плавления NaCl и изменить морфологию получаемых частиц кремния. В результате были получены частицы, представляющие собой агломераты частиц субмикронного и наночастиц (рис. 22в).

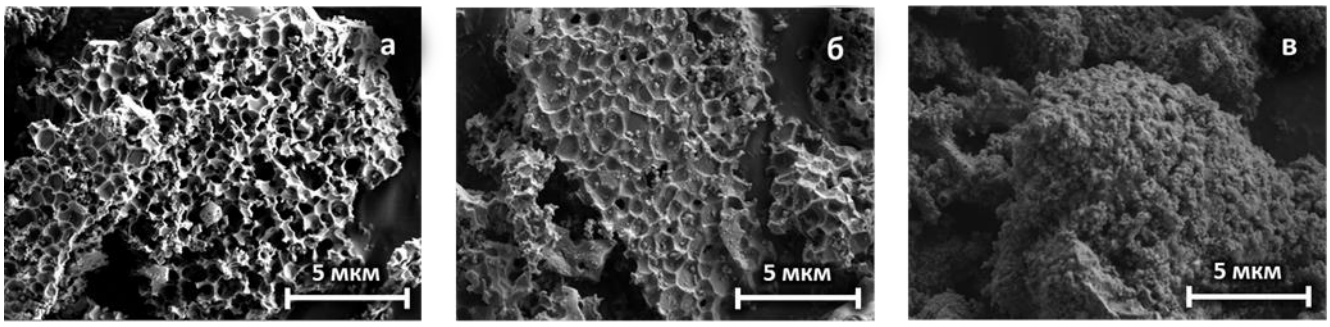


Рисунок 22 – РЭМ-изображения частиц кремния после выщелачивания в соляной кислоте, полученных в результате восстановления кварцевой муки (а), аморфного кремнезема без добавления NaCl (б) и с добавлением NaCl (в) в качестве теплопоглотителя в состав шихты.

Однако изменение морфологии, снижение кристалличности и увеличение удельной поверхности обусловливают неустойчивость таких частиц к окислению, что выражается в заметном росте доли оксида кремния (рис. 23а,б) и приводит к снижению выхода кремния до 51 % (по сравнению с 86 % в случае использования

микроразмерных частиц кварцевой муки). На основании этого для дальнейших исследований в качестве предшественника кремния была выбрана кварцевая мука.

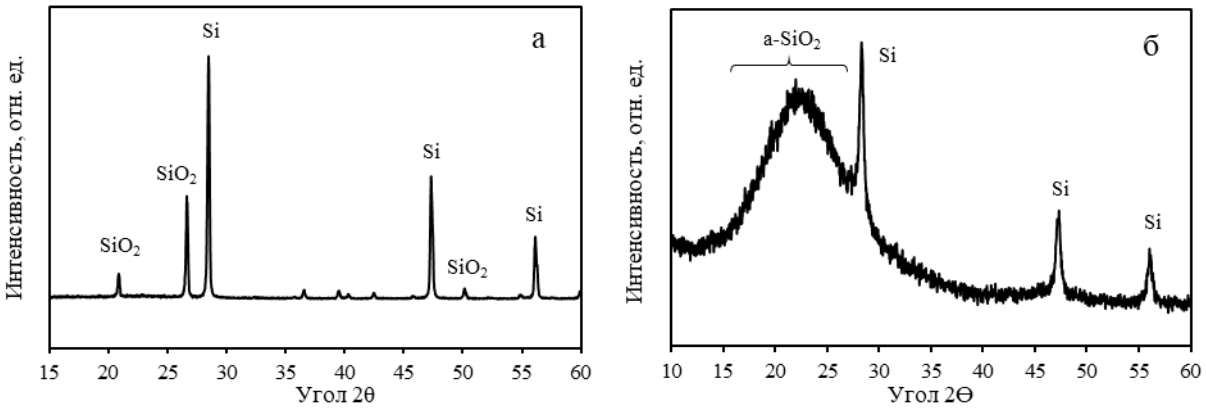


Рисунок 23 – Рентгенограммы порошков кремния после выщелачивания в соляной кислоте, полученных в результате восстановления кварцевой муки (а) и аморфного кремнезема (б) с добавлением в состав шихты хлорида натрия.

Обобщая вышеописанное можно заключить, что даже в случае полного отсутствия силикатов магния, в результате восстановления и последующего выщелачивания в соляной кислоте получаемый кремний зачастую загрязнен своим оксидом. Согласно литературным данным большое содержание оксида может значительно ухудшить работу кремниевого анода. Более подробно данному вопросу будет посвящен раздел 4.4. Таким образом, важно контролировать форму и количество оксидов кремния в итоговом материале. Практически безальтернативным вариантом является травление кремния в плавиковой кислоте.

Несмотря на термодинамическую возможность окисления кремния плавиковой кислотой (табл. 9, ур. 1), данная реакция сильно затруднена с кинетической точки зрения за счет образования защитного слоя гидрида кремния (Si-H) на поверхности кремниевых частиц. В то же время реакция с оксидом протекает без заметных затруднений, что позволяет проводить селективное травление кремния с сохранением морфологии. Механизм растворения диоксида кремния в плавиковой кислоте представляет собой последовательный процесс

нуклеофильного замещения, протекающий через стадии протонирования силанольных (-Si-OH) и силоксановых (-Si-O-Si-) связей с последующей атакой бифторид-ионов (HF_2^-). В ходе реакции 2 (табл. 9) образуется чрезвычайно токсичный газ – тетрафторид кремния (SiF_4). К счастью SiF_4 мгновенно реагирует с избытком HF (табл. 9, ур. 3), образуя хорошо растворимую в воде гексафторкремниевую кислоту (H_2SiF_6). В случае же плохой промывки шихты после выщелачивания в соляной кислоте, может протекать целый спектр реакций с выпадением в осадок трудно удаляемого фторида магния – MgF_2 (табл. 9, ур. 4-8).

Таблица 9 – Возможные реакции при выщелачивании в плавиковой кислоте.

№	Реакция	ΔG^0_{298}, кДж/моль	ΔH^0_{298}, кДж/моль
1	$Si + 4HF \rightarrow SiF_4 \uparrow + 2H_2 \uparrow$	– 385	– 334
2	$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 \uparrow + 2H_2O$	– 3	+ 5
3	$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiF_6$	– 36	– 129
4	$MgO + 2HF \rightarrow MgF_2 \downarrow + H_2O$	– 145	– 168
5	$Mg_2Si + 4HF \rightarrow 2MgF_2 \downarrow + SiH_4 \uparrow$	– 821	– 855
6	$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow aSiO_2 + 2H_2O$	– 1381	– 1509
7	$MgSiO_3 + 8HF \rightarrow MgF_2 \downarrow + H_2SiF_6 + 3H_2O$	– 145	– 262
8	$Mg_2SiO_4 + 10HF \rightarrow 2MgF_2 \downarrow + H_2SiF_6 + 4H_2O$	– 271	– 406

Подобная обработка позволяет получить кремний высокой чистоты, о чем говорит исчезновение пиков диоксида и сохранение пиков кремния на рентгенограмме образца после травления (рис. 24а). Чистота полученного кремния подтверждается результатами данных энергодисперсионного микроанализа, рентгенофлуоресцентного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света (рис. 24б-г).

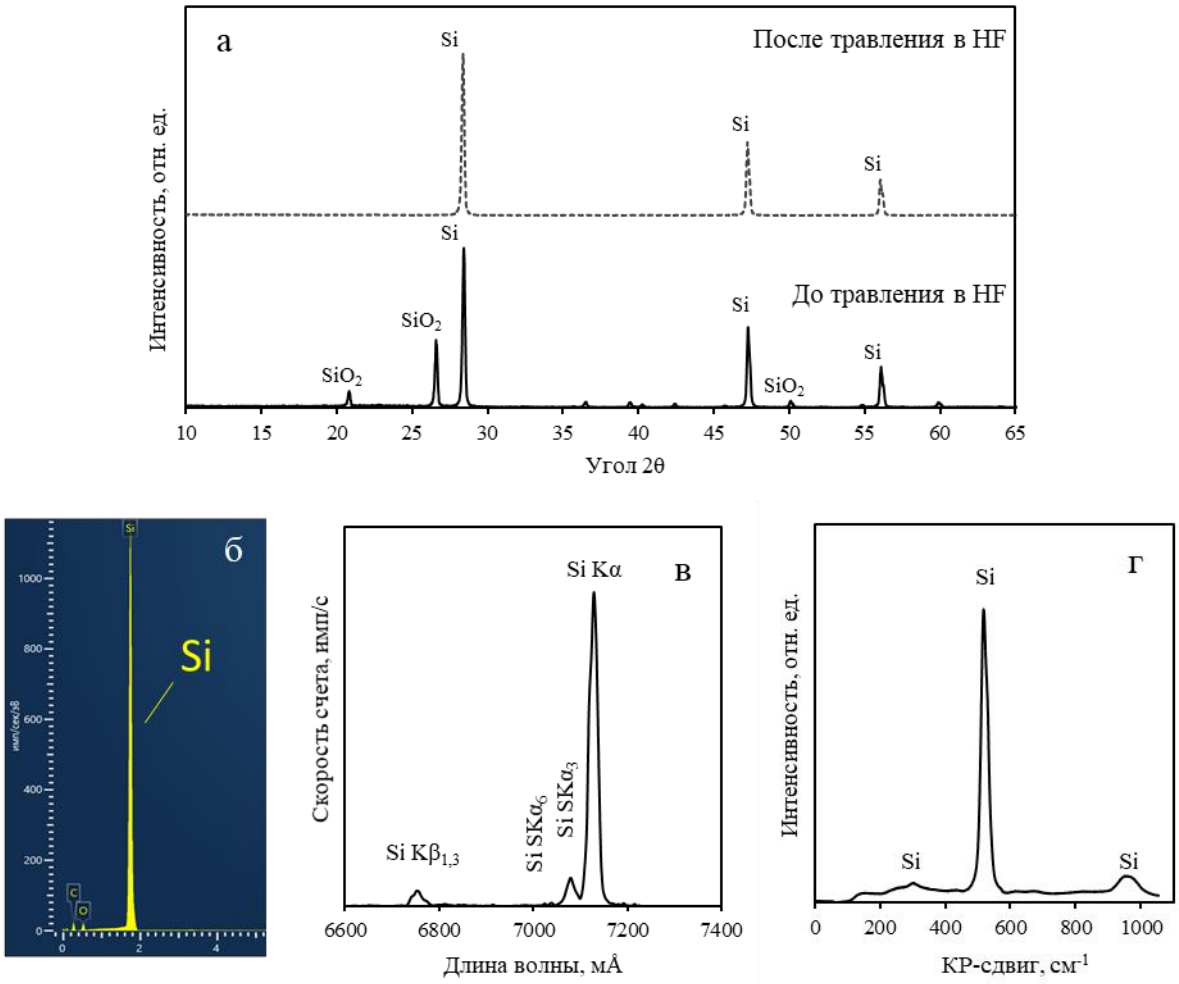


Рисунок 24 – Рентгенограммы образцов кремния до и после травления в плавиковой кислоте (а), а также энергодисперсионный спектр (б), рентгенофлуоресцентный спектр (в) и КР-спектр образца после травления (г).

3.2 Изучение влияния морфологии и размера частиц кремния на его физико-химические и электрохимические свойства

При сравнении рентгенограмм образца кремния, полученного методом магний-термического восстановления кварцевой муки (MT-Si) и коммерческих аналогов нано- и микрочастиц кремния (nano-Si и micro-Si соответственно) можно заметить, что образец MT-Si занимает промежуточное положение по уширению характерных линий на рентгенограммах (рис. 25, лин. 2). Размер кристаллитов в образце MT-Si составляет 51 нм, что почти в 2 раза больше, чем у коммерческих наночастиц кремния (27 нм) и существенно меньше, чем у микрочастиц, ширина отражений которых сопоставима с уширением инструментальной линии. Более

того на рентгенограмме коммерческого образца наночастиц кремния (рис. 25, лин. 3) можно отметить наличие при ~ 44° наиболее интенсивного рефлекса железа (PDF-4, № 00-006-0696). Вероятнее всего, его наличие обусловлено смолом стальных шаров и стаканов, использовавшихся при механохимической обработке в ходе изготовлении данного материала. Это согласуется с данными элементного микроанализа EDX, показывающими, что нанокремний содержит ~ 1 масс.% железа, в то время как спектры других образцов имеют только кремниевые пики.

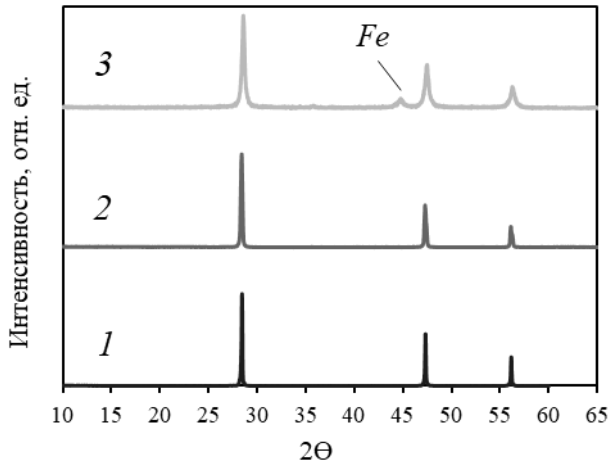


Рисунок 25 – Рентгенограммы микрочастиц кремния (1), образца MT-Si (2) и наночастиц кремния (3).

Согласно данным РЭМ, размер частиц полученного материала MT-Si составляет несколько десятков микрон и он обладает сильно развитой поверхностью (рис. 26а,б). В то же время в коммерческом образце micro-Si содержатся значительно различающиеся между собой по размеру частицы (рис. 26г). Высокая пористость полученного образца MT-Si определяется совместным формированием нескольких веществ при твердофазном синтезе, часть из которых удаляется при обработке кислотами. В связи с этим при большем увеличении в частицах MT-Si можно выделить различные по морфологии участки. Так, наряду с пористыми участками (рис. 26б, уч. 1) наблюдаются глубокие «кратеры» (рис. 26б, уч. 2), а также монолитные участки (рис. 26б, уч. 3).

Подобная сложная морфология приводит к тому, что распределение площади поверхности по размеру пор для образца MT-Si является неравномерным и содержит 2 максимума (рис. 27). Это отражает иерархическую структуру пор в полученном материале MT-Si. Более того, почти половина площади его поверхности приходится на мелкие поры радиусом менее 1 нм. Однако, несмотря на сходную морфологию образцов MT-Si и nano-Si, их площади поверхности различаются более чем в 1,5 раза (22 и 35 $м^2/г$ для MT-Si и nano-Si, соответственно). Площадь поверхности образца из микро-кремния значительно меньше и составляет около 3 $м^2/г$.

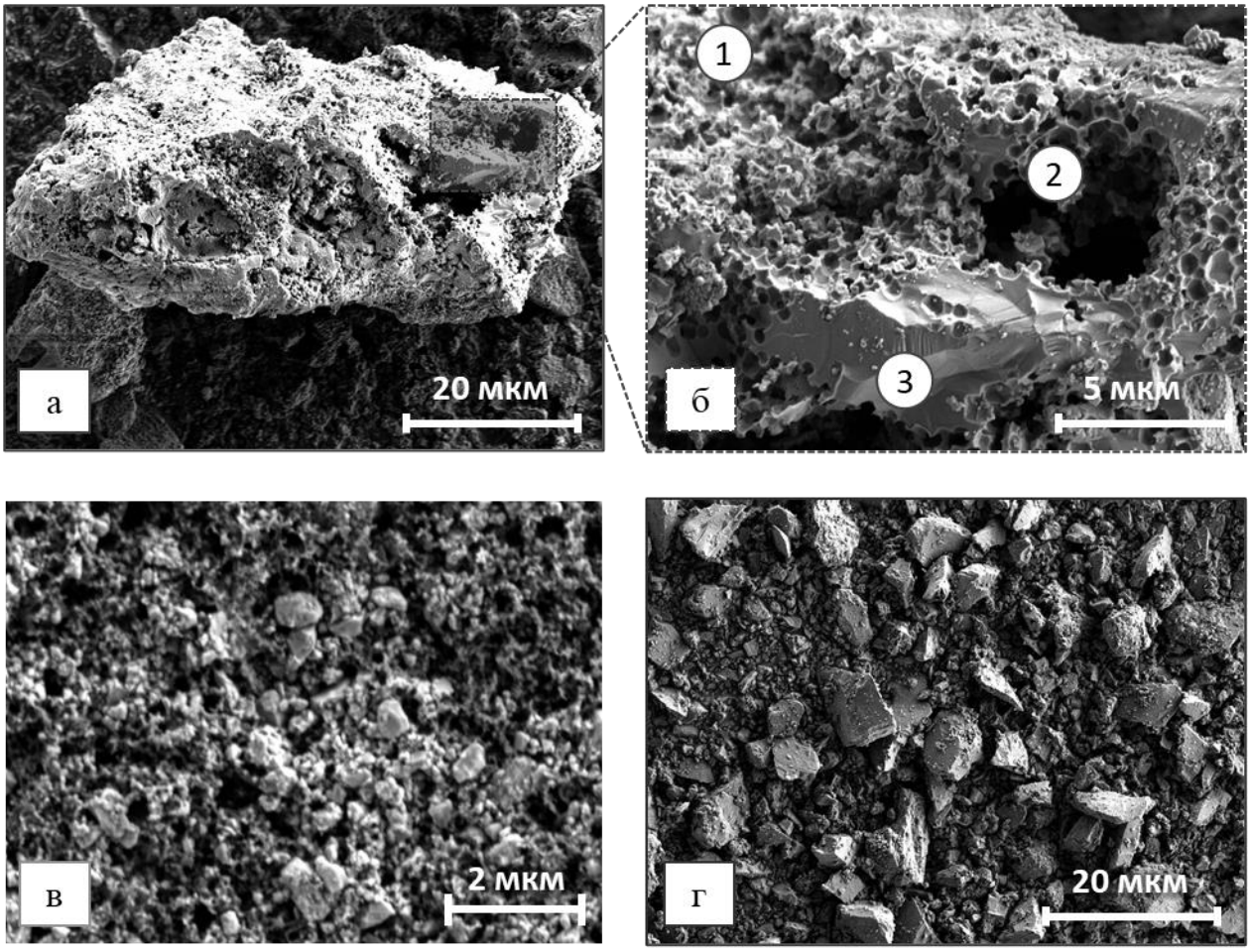


Рисунок 26 – РЭМ-изображения образца MT-Si при различном увеличении (а и б), наночастиц (в) и микрочастиц кремния (г).

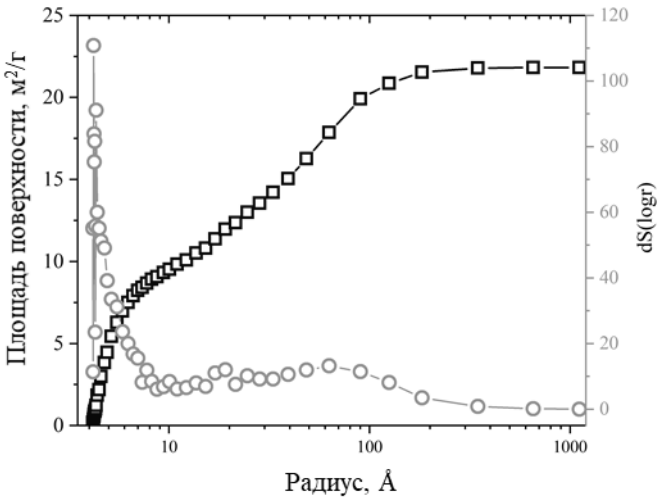


Рисунок 27 – Распределение площади поверхности пор для образца MT-Si.

Зарядно-разрядные кривые первого цикла для исследуемых кремниевых материалов с разной морфологией показаны на рисунке 28а. На кривых разряда образцов micro-Si и MT-Si можно наблюдать плато (области с почти постоянным рабочим потенциалом 90 – 100 мВ). Согласно правилу фаз Гиббса, это указывает на нулевые степени свободы и сосуществование нескольких фаз [246]. Эта область соответствует литированию кристаллического кремния с образованием аморфного силицида лития (a-Li_xSi) [98].

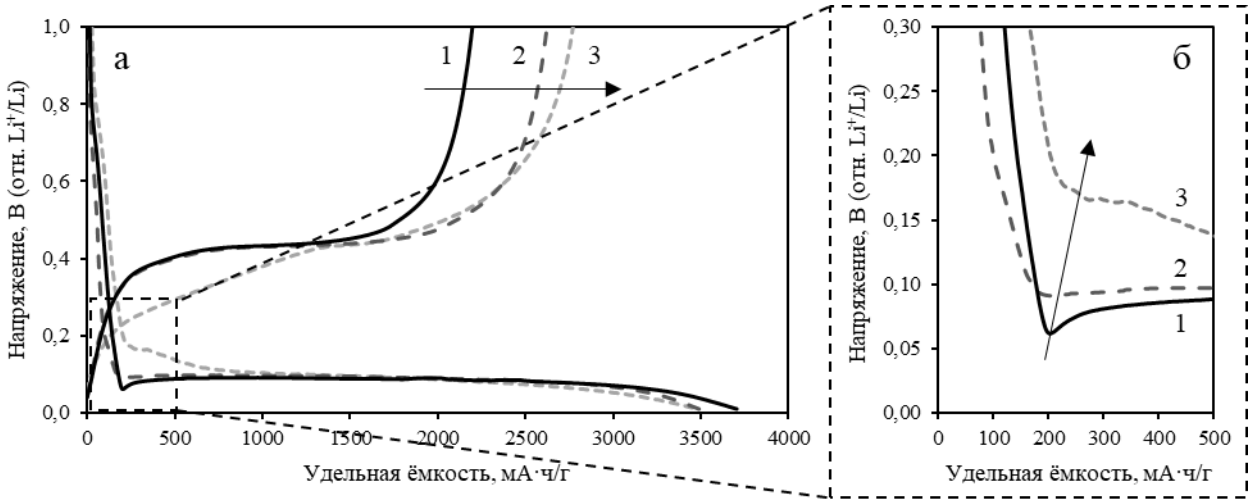


Рисунок 28 – Зарядно-разрядные кривые 1-ого цикла (а) и увеличенный фрагмент начального участка литирования (б) для образцов модельных полуячеек на основе micro-Si (1), MT-Si (2) и nano-Si (3).

Образец micro-Si обладает наименьшим начальным потенциалом литирования и самым высоким перенапряжением, составляющим около 50 – 60 мВ. Это может быть связано с малой площадью поверхности его частиц или оксидным слоем на поверхности, который увеличивает сопротивление материала (рис. 28б).

Во время делитирования плато, соответствующее обратному фазовому переходу, наблюдается при значительно более высоком напряжении ~ 450 мВ как в первом, так и в последующих циклах (рис. 28а и рис. 29а).

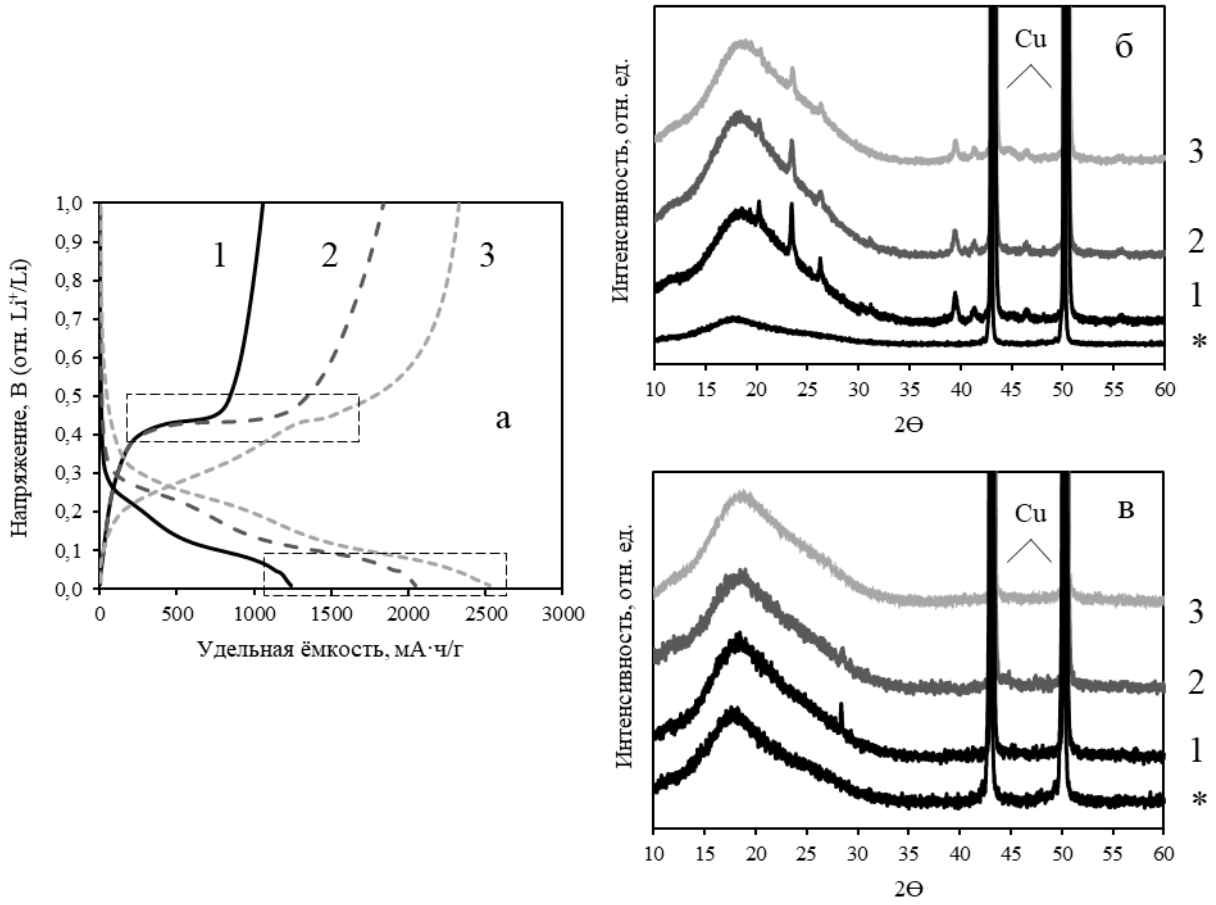


Рисунок 29 – Зарядно-разрядные кривые 4-ого цикла (а) и рентгенограммы образцов micro-Si (1), MT-Si (2) и nano-Si (3), полученные после выдержки при напряжении 10 мВ во время разряда (б) и при напряжении 1000 мВ во время заряда (в). * Рентгенограмма медного токосъемника с каптоновым скотчем.

Для образцов MT-Si и micro-Si это плато довольно велико, в то время как для образца nano-Si оно менее выражено. Кроме того, наклонная область в начале

кривой заряда, соответствующая растворению кремния в $Li_{3.75}Si$, становится шире. Это может быть связано с более высоким сопротивлением $Li_{3.75}Si$ или большей растворимостью образующегося кремния в аморфном силициде лития. Наклонная область является наиболее протяженной для образца nano-Si, что подтверждает последнее предположение, учитывая хорошо известный эффект более высокой растворимости примесей в наноразмерных материалах [247]. Кроме того, образец nano-Si заряжается при более низких потенциалах в широком диапазоне, соответствующем более низкому перенапряжению (рис. 29а). При дальнейшем циклировании на кривых разряда образца nano-Si появляются плато, а плато образцов из MT-Si и micro-Si становятся короче, а их форма приближается к форме образца из nano-Si (рис. 29а). Вероятнее всего, это связано с уменьшением размера частиц в результате их растрескивания во время циклирования.

Во время первого литирования все анодные материалы демонстрируют удельную ёмкость, составляющую приблизительно 3500 – 3700 мА·ч/г, что значительно превышает зарядную способность. Разница между ними обусловлена образованием слоя SEI на поверхности кремния, которое значительно замедляется после первого цикла. Можно ожидать, что более развитая поверхность активного материала приведет к большей необратимой емкости. Однако образец из нано-кремния с наиболее развитой поверхностью демонстрирует самую низкую необратимую способность (20 %) на первом цикле (рис. 30а). Необратимая способность пористого образца MT-Si несколько выше (25 %), в то время как у образца micro-Si она самая высокая (41 %). Таким образом, развитая поверхность образца MT-Si, достигаемая благодаря его пористой структуре, позволяет снизить необратимую емкость, улучшить стабильность при циклировании и увеличить удельную емкость на 37 % по сравнению с образцом из micro-Si.

Кинетика процессов литирования и делитирования в кремнии в основном ограничена диффузией лития. Таким образом, учитывая наноразмерные размеры частиц nano-Si, следует ожидать существенной разницы в величине удельной емкости по сравнению с MT-Si.

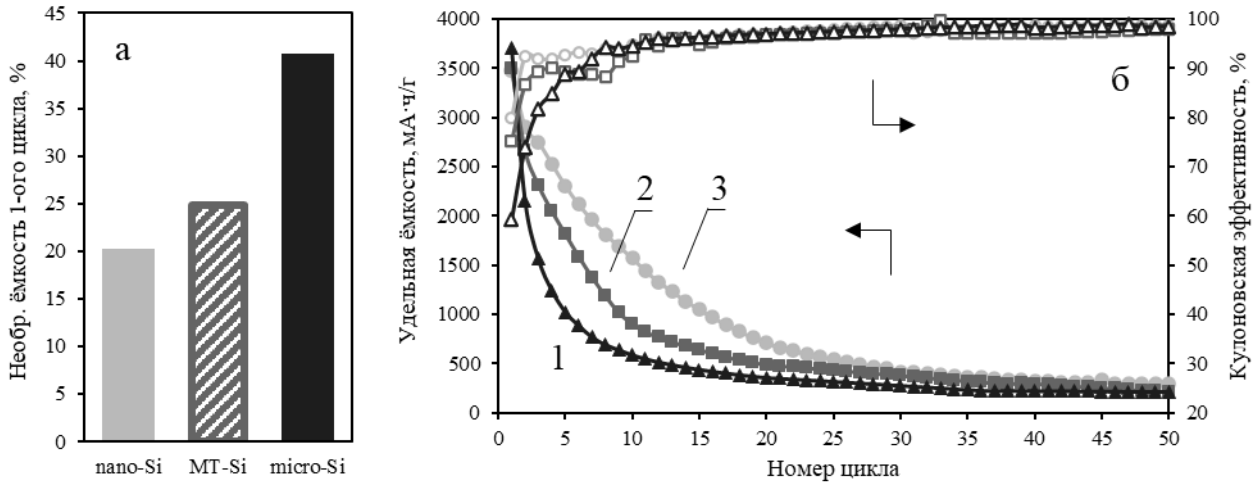


Рисунок 30 – Гистограмма значений необратимой ёмкости 1-ого цикла (а) и зависимости удельной ёмкости от номера цикла (б) для образцов micro-Si (1), MT-Si (2) и nano-Si (3).

Однако высокая пористость образца MT-Si и иерархическая структура его пор с широким распределением по размерам обеспечивают производительность, сравнимую с производительностью кремниевых наночастиц. Кроме того, пористая структура MT-Si также улучшает циклическую стабильность материала. Согласно результатам гальваностатического циклирования (рис. 30б), к 20-му циклу заряда-разряда удельные емкости образцов nano-Si, MT-Si и micro-Si составили 707, 486 и 355 мА·ч/г соответственно при средней кулоновской эффективности 96,9 %, 96,7 % и 96,3 %. Разрушение образцов кремния в первую очередь связано с пагубным воздействием растрескивания частиц и уменьшением их размера. После ~20 циклов скорость разрушения значительно снижается – ёмкость на 50-м цикле составила 531, 374 и 212 мА·ч/г для nano-Si, MT-Si и micro-Si соответственно.

Кинетика литирования/делитирования исследуемых материалов была исследована с помощью циклической вольтамперометрии (рис. 31). По мере увеличения скорости развертки наблюдается постепенное изменение пикового тока и смещение напряжения. Согласно критерию, предложенному в работе [248], этот эффект характерен для квазиобратимых процессов. Более того, ток в пике развертки пропорционален квадратному корню из скорости развертки напряжения,

что сигнализирует о том, что введение катионов лития диффузионно контролируемым процессом и позволяет рассчитать кажущиеся коэффициенты диффузии.

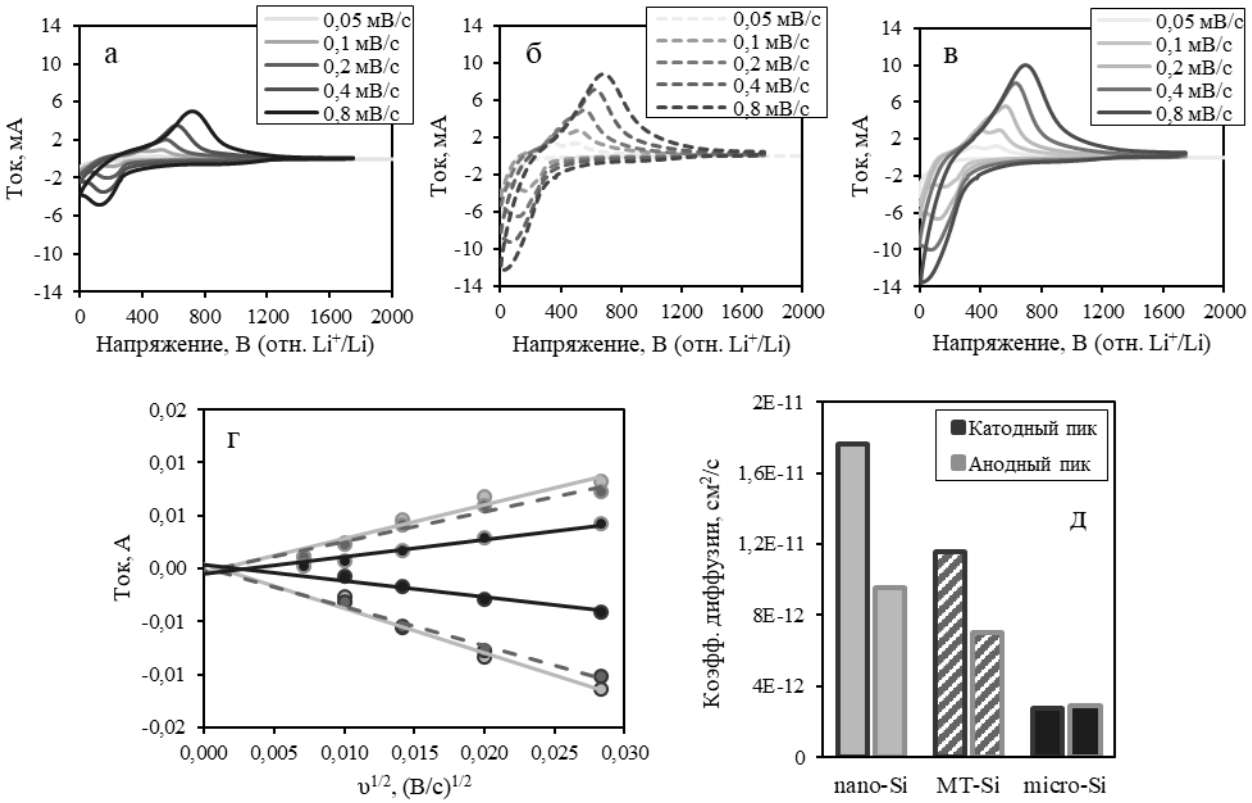


Рисунок 31 – Циклические вольтамперограммы для образцов micro-Si (а), MT-Si (б), nano-Si (в), зависимость пикового тока от квадратного корня из скорости развертки (г) и гистограмма расчетных значений коэффициента диффузии (д).

Рассчитанные значения коэффициента диффузии для процесса литирования составили $(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-11}$, $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-11}$ и $(2,3 \pm 0,5) \times 10^{-12}$ см^2/с для образцов nano-Si, MT-Si и micro-Si. В то же время значения, рассчитанные для процесса делитирования, составили $(8,3 \pm 1,3) \times 10^{-12}$, $(6.7 \pm 0.3) \times 10^{-12}$ и $(2,5 \pm 0,4) \times 10^{-12}$ см^2/с соответственно. Разница в коэффициентах диффузии лития при литировании/делитировании для образцов nano-Si и MT-Si согласуется с данными, представленными в других источниках [109]. Эта разница становится более заметной при переходе от микро- к наноразмерным материалам. Хотя средний

размер частиц MT-Si составляет несколько десятков микрометров, этот образец занимает промежуточное положение между nano-Si и micro-Si (рис. 31д) благодаря своей высокоразвитой внутренней пористой структуре, которая способствует улучшению кинетики диффузии лития.

Полученные данные подтверждают выраженную зависимость эффективности заряда/разряда кремниевых анодов от размера частиц. Эта корреляция возникает из-за того, что поверхностная диффузия обычно протекает намного быстрее, чем объемная, а коэффициенты диффузии на поверхности на несколько порядков выше, чем в объеме [249]. Таким образом, скорость переноса лития в твердом состоянии, как правило, ограничена объемной диффузией, а кинетика заряда/разряда электродных материалов может быть улучшена за счет уменьшения размера частиц [250]. Эффективный перенос лития в объеме материал требует быстрого переноса как электронов, так и катионов Li^+. Однако, в первую очередь, скорость переноса ограничена диффузией ионов Li^+. В этом отношении наноматериалы обладают еще одним важным преимуществом: высокая плотность дефектов в их поверхностных слоях значительно повышает растворимость и диффузию катионов по поверхности. Эти поверхностные эффекты становятся особенно доминирующими в наноматериалах из-за их повышенного отношения поверхности к объему [251].

Таким образом, структурная модификация кремниевых микрочастиц за счет увеличения пористости и уменьшения размера кристаллитов значительно улучшает их кинетические свойства и стабильность при циклировании. Разработанная субмикронная пористая структура обеспечивает внутреннее свободное пространство для учета изменений объема кремния во время циклирования. Наноразмерный материал обладает лучшей кинетикой диффузии лития. В то же время полученные микрочастицы пористого кремния по своим свойствам приближаются к наноразмерному материалу. Результаты подтверждают, что размер частиц имеет решающее значение для процессов введения и извлечения лития из кремниевых анодов. В то же время пористость играет значительную роль в повышении емкости анодных материалов. Кроме того, высокая пористость может

смягчать изменения размера частиц кремния во время циклирования, что приводит к приводит к повышению стабильности анода. Можно предположить, что создание иерархически пористых микроструктур является перспективной стратегией для разработки усовершенствованных анодов на основе кремния.

3.3 Разработка методики нанесения углеродного покрытия на кремний методом карбонизации полимерных связующих в инертной среде

Данный раздел посвящен исследованию природы и свойств защитных проводящих углеродных покрытий на поверхности кремния, полученных методом карбонизации полимерных связующих, а также сахарозы.

Все изученные предшественники углерода потеряли более 60 масс.% в ходе разложения во время отжига (рис. 32). В ряду PVDF v CMC v Alg v LA133 v Sucrose v PAA v SBR выход углерода снижается, достигая 4 – 5 % при использовании SBR (рис. 32). В работах [252] и [253] приводится информация о количестве углерода из целлюлозы. Оно ниже, полученного нами, вероятно, из-за бóльшей температуры. В то же время в этих работах не проводился сравнительный анализ углеродных покрытий, полученных из других связующих.

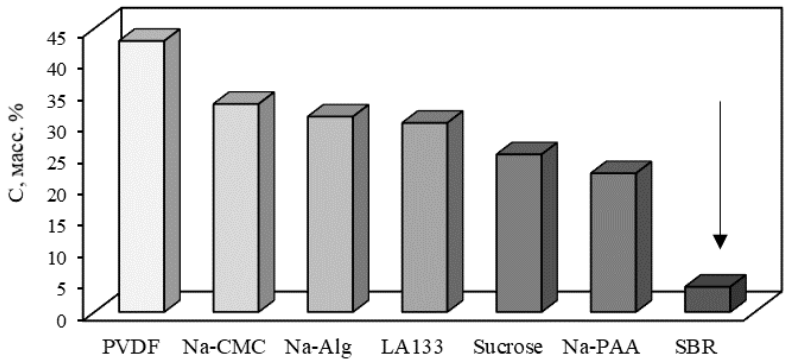


Рисунок 32 – Выход углерода при карбонизации источников углерода при 800°C.

Далее для получения углеродных покрытий непосредственно на кремниевых частицах и определения оптимального источника углерода варьировался только его тип при фиксированных температуре отжига (800°C) и целевом содержании

углерода (10 масс.%) в композите Si@C. По полученным данным образец, полученный из SBR, обладает наилучшими характеристиками (табл. 10, рис. 33). Так, к десятому циклу разряда-заряда величина его разрядной емкости более чем на 50 % выше других предшественников углерода. Электрохимические характеристики остальных образцов оказались хуже (табл. 10, рис. 33).

Таблица 10 – Удельное сопротивление (R уд.) и необратимая ёмкость 1-ого цикла ($Q_{необр.}$) для композитов с содержанием углерода 10 масс.% полученных при 800°C.

Источник	PVDF	Na-CMC	Na-Alg	LA133	Sucrose	Na-PAA	SBR
R уд., Ом·м	1,1	8,4	19	0,80	1,1	0.95	0,11
$Q_{необр.}$, %	35	40	31	30	61	35	27

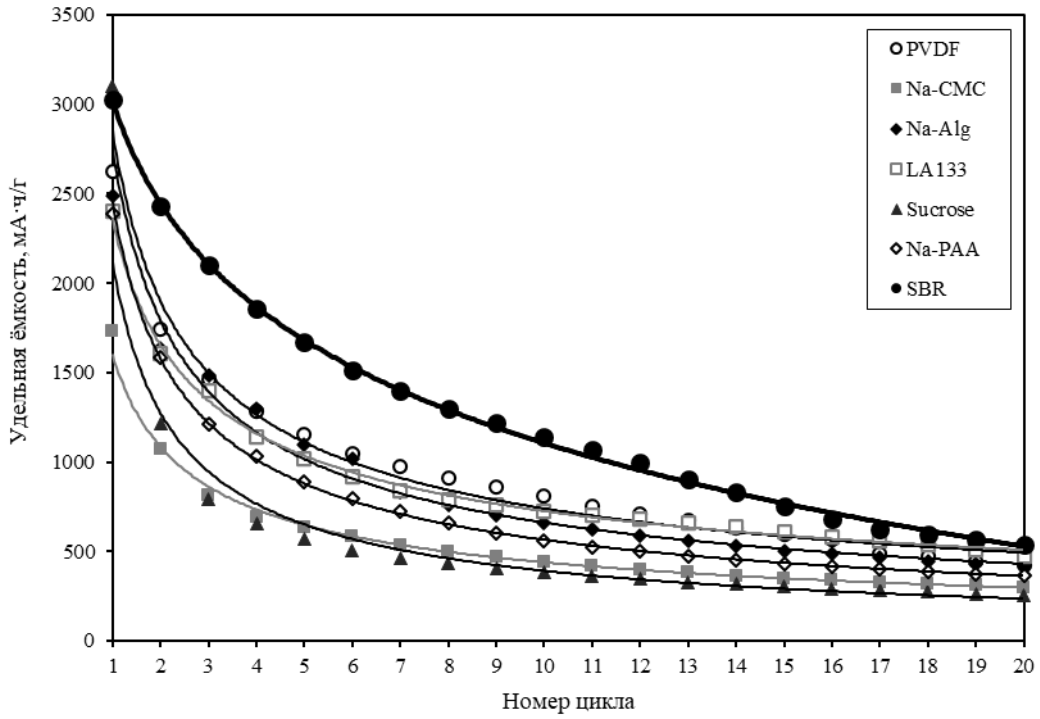


Рисунок 33 – Зависимость удельной разрядной ёмкости от номера цикла для композитов с содержанием углерода 10 масс.%, полученных при 800°C.

Превосходство SBR, вероятно, связано не с количеством, а с качеством получаемого углеродного остатка. SBR почти не содержит кислородсодержащих и

ионных групп (рис. 13), поэтому при карбонизации образуется более чистый углерод без Na-содержащих примесей, вызывающих дефекты или рост сопротивления. Ароматические и ненасыщенные фрагменты SBR способствуют формированию более упорядоченных sp^2-структур с графитизированными доменами, что снижает удельное сопротивление. Как эластомер, SBR равномерно обволакивает частицы кремния и после пиролиза даёт сплошное проводящее покрытие, обеспечивающее стабильный контакт при объёмных изменениях Si.

Следующий этап исследования посвящен влиянию количества углерода, полученного из SBR при 800°C, на электрохимические свойства получаемого композита. С этой целью были получены композиты с содержанием углерода: 2, 5, 10 и 15 масс.%. По результатам испытаний оптимальное количество углерода в композите составляет 5 масс.% (табл. 11). Анод на его основе среди всех имеет наименьшую величину удельного электрического сопротивления (0,06 Ом·м), необратимую емкость (25 %) и наилучшую циклическую стабильность заряда-разряда (рис. 34).

Увеличение количества углерода в 2,5 раза с 2 до 5 масс.% позволяет в 4 раза снизить удельное сопротивление композита, что вероятнее всего связано с большим количеством проводящей матрицы в материале. Однако при дальнейшем увеличении количества углерода наблюдается одновременное кратное снижение всех характеристик композита. Вероятно соответствующее понижение массовой доли кремния, имеющего бóльшую доступную емкость приводит к снижению показателей соответствующих композитов. Однако характерное уменьшение емкости, рост удельного сопротивления и необратимой ёмкости кратно выше ожидаемых значений. По-видимому, рост толщины углеродного слоя происходит не равномерно с одновременным ухудшением качества графитизированных доменов. Свидетельством в пользу этого можно считать значительное повышение удельного сопротивления анодного материала при содержании углерода выше 5 масс.%.

Таблица 11 – Содержание углерода в композитах, удельное электрическое сопротивление и необратимая ёмкость для образцов из SBR при 800°C с различным содержанием углерода.

[C] масс. %	2	5	10	15
R уд., Ом·м	0.25	0.06	0.11	1.1
Q необр. 1-ого цикла, %	27	25	27	45

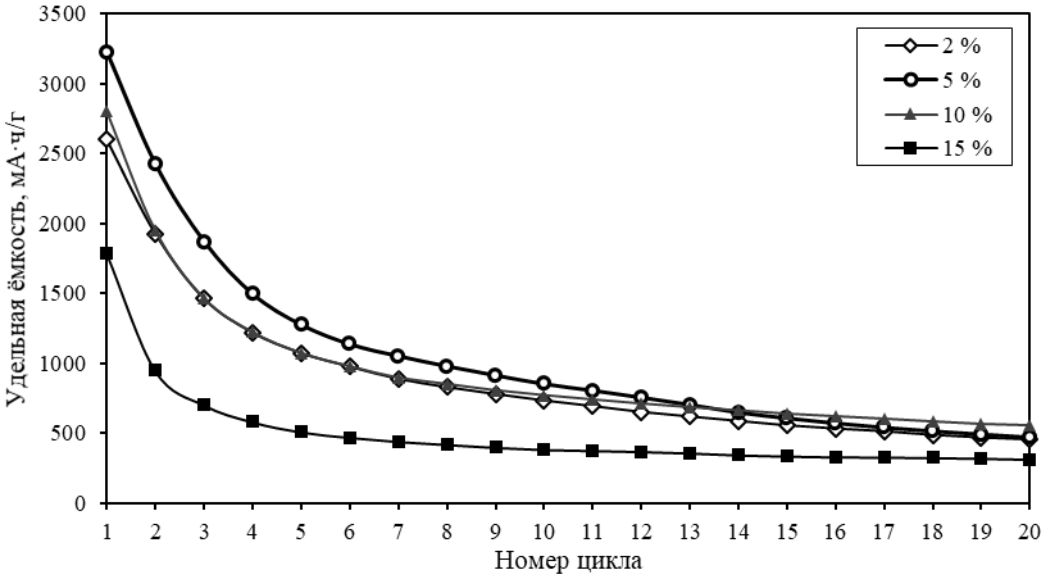


Рисунок 34 – Зависимость удельной ёмкости от номера цикла для образцов, полученных из SBR при 800°C с содержанием углерода в композите 2, 5, 10 и 15 масс.%.

Качество формируемого углеродного покрытия в значительной степени зависит от температуры карбонизации, поэтому представляется целесообразным исследование ее влияния на свойства композитов $Si/5C_{SBR}$. Согласно данным [254] процесс разложения каучука начинается при 350 – 400°. Основная потеря массы, обусловленная отщеплением связанных с углеродом атомов с образованием целого ряда мономеров и олигомеров, наблюдается при 400 – 500°C [254]. Таким образом, можно считать, что углеродного покрытия образуется при температурах более 500°C.

Отжиг при температурах выше 1000°C не представляется целесообразным из-за возможных процессов агломерации частиц углерода и образования карбида кремния [255,256]. Поэтому для исследования влияния температуры отжига были получены образцы от 700 до 1000°C с шагом в 100°C; такой выбор содержания углерода обусловлен тем, что композиты с 5 масс.% углерода обладают наилучшими значениями удельного электрического сопротивления, необратимой ёмкости и удельной ёмкости. Предположительно, в интервале 700 – 1000°C протекают конкурирующие процессы: с одной стороны, удаление остаточных функциональных групп и частичное упорядочение углеродной структуры, а с другой — возможное укрупнение частиц и начало нежелательных реакций.

Помимо полос кремния (300, 515 и 957 $см^{-1}$) в КР-спектрах всех композитов выявлены характерные G- и D-полосы углерода [257] с максимумами при 1370 до 1610 $см^{-1}$ (рис. 35). Кроме того, в КР-спектрах в диапазоне 1200 – 1700 $см^{-1}$ присутствует еще несколько линий, которые можно отнести к неграфитизированному углероду [258].

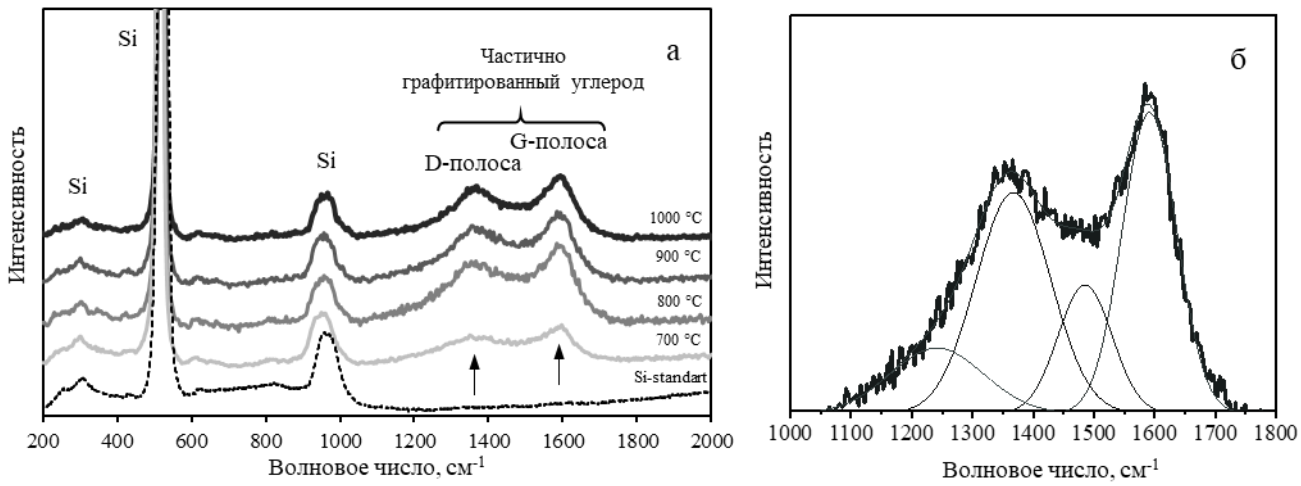


Рисунок 35 – КР-спектры композитов, полученных из SBR при 700, 800, 900 и 1000°C, с расчетным содержанием углерода 5 масс.%. (а) и пример разложения части спектра в диапазоне 1000 – 1800 $см^{-1}$ для композита $Si/5C_{SBR}$-8 (б).

Качество графитизации можно охарактеризовать по доле D и G линий в спектре для этой области (1050 – 1800 $см^{-1}$). Их доля в образцах, полученных при температурах 700 – 1000°С, последовательно возрастает. Однако более показательным является соотношение интенсивности полос D и G, которое тем выше, чем ниже степень разупорядочения графита [259]. Согласно полученным данным, увеличение температуры отжига приводит к увеличению степени упорядочения графита – соотношение интенсивности D и G полос при температурах отжига 700, 800, 900 и 1000°С составило 1.49, 1.42, 1.33 и 1.21 соответственно.

Резкое снижение удельного электрического сопротивления (более чем в десять раз) наблюдается в исследованных материалах при повышении температуры отжига с 700 до 800°С (табл. 12).

Таблица 12 – Удельное электрическое сопротивление и необратимая ёмкость для образцов полученных из SBR с содержанием углерода 5 масс.% при 700, 800, 900 и 1000°С.

Температура отжига. °С	700	800	900	**1000**
R уд., Ом·м	0.68	0.06	0.05	**0.03**
Q необр. 1-ого цикла, %	24	21	18	**19**

По мере дальнейшего роста температуры значения необратимой ёмкости уменьшаются, а удельная разрядная ёмкость анода увеличивается (рис. 36). Такой эффект свидетельствует о том, что более полное формирование качественного углеродного слоя протекает при температуре выше 800°С, что значительно превышает значение, указанное в [254]. По-видимому, скачок проводимости в области 700 – 800°С обусловлен завершением удаления остаточных функциональных групп и формированием непрерывной проводящей сети из углеродных частиц, тогда как при более низкой температуре такая сеть остаётся разорванной. Данное наблюдение подтверждается КР спектрами (рис. 35). Дальнейшее повышение температуры до 1000°С приводит к замедлению

понижения сопротивления материала с 0.06 до 0.03 Ом. Таким образом, по результатам исследования наилучшие характеристики продемонстрировал композит с покрытием, полученным карбонизацией каучука при 1000°C (образец $Si/5C_{SBR}$-10). Далее было выполнено более детальное изучение именно этого образца. По данным РЭМ, микрочастицы исходного кремния (Si), полученные путем измельчения в ударной мельнице, имеют неправильную, осколочную форму (рис. 37а). Получаемое углеродное покрытие сглаживает острые края и углы, округляет форму частиц и формирует слой углерода на поверхности толщиной не более 10 – 15 нм (рис. 37б,в).

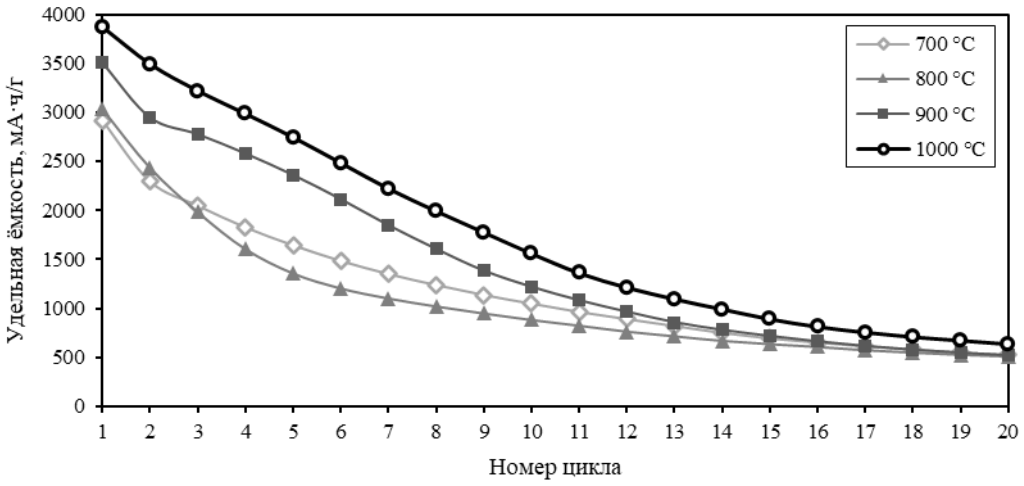


Рисунок 36 – Зависимость удельной ёмкости от номера цикла для материалов, полученных из стирол-бутадиенового каучука с содержанием углерода 5 масс.% при 700, 800, 900 и 1000°C.

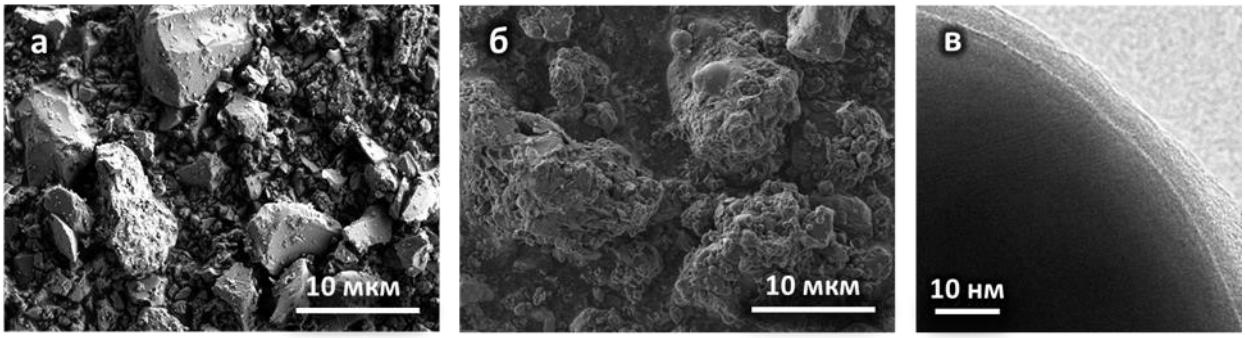


Рисунок 37 – Микрофотографии частиц кремния Si (а), композита $Si/5C_{SBR}$-10 (б) и ПЭМ-изображение фрагмента частицы композита $Si/5C_{SBR}$-10 (в).

На рентгенограмме Si/5C_{SBR}-10 углеродное покрытие проявляется в виде низкоинтенсивного гало в интервале 15 – 30°, характерного для частично графитизированного углерода [260] (рис. 38б). Помимо основных рефлексов кремния при 28.4, 47.3 и 56.1°, на этой же рентгенограмме присутствует уширенный малоинтенсивный (менее 1 %) рефлекс при 35.7° (рис. 38б), соответствующий кристаллографической плоскости <111> кубической фазы карбида кремния β-SiC [261,262].

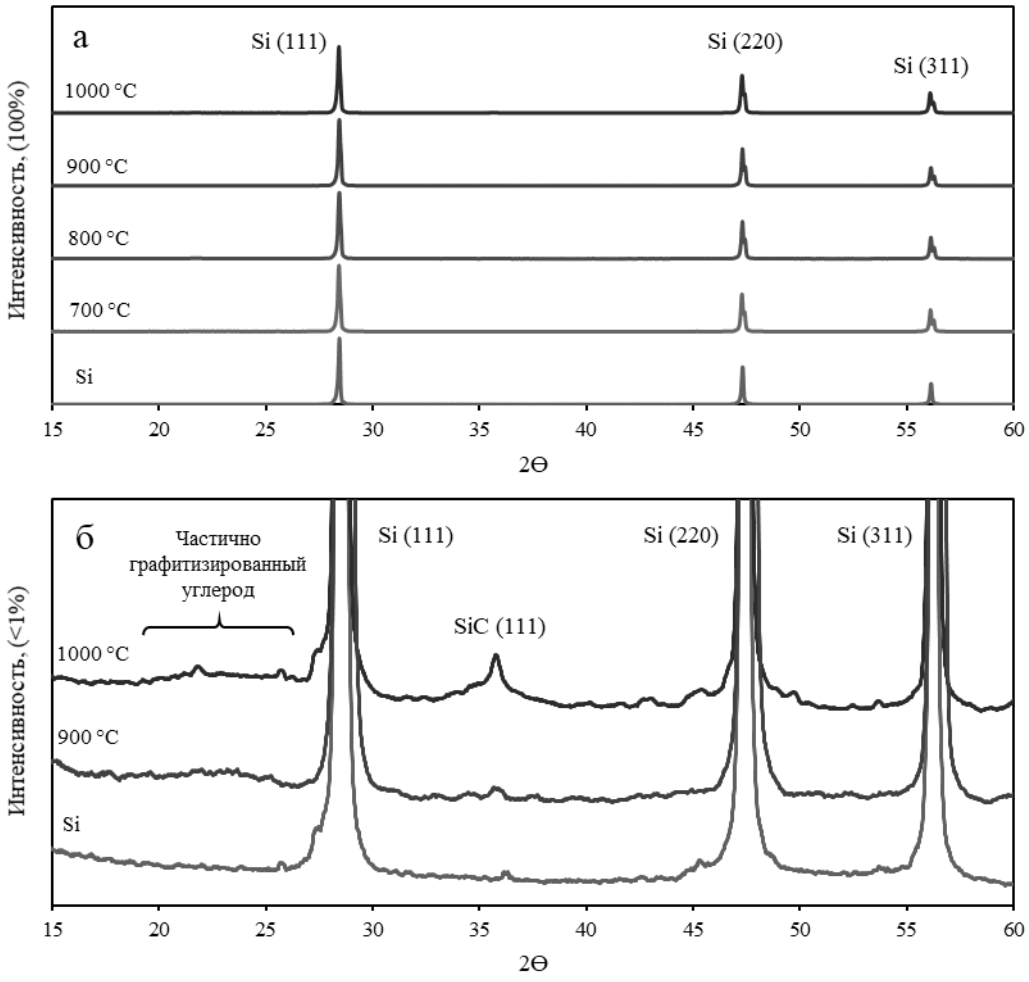


Рисунок 38 – Рентгенограммы кремниевых материалов в полном масштабе (а) и увеличенный фрагмент в масштабе интенсивности менее 1 % (б) для исходного кремния Si и образцов с углеродным покрытием, полученных при 700, 800, 900 и 1000°C из SBR.

По-видимому, столь слабый сигнал β-SiC указывает лишь на локальное образование карбидокремниевой фазы, вероятно на границе раздела кремний–углеродное покрытие, тогда как основная масса углерода остаётся частично графитизированной. Это позволяет предположить, что покрытие и интерфейсные процессы не приводят к заметному изменению кристаллической структуры кремния. При этом полномасштабные рентгенограммы кремния и композита на его основе практически одинаковы (рис. 38б).

Импедансные спектры, построенные в координатах Найквиста для чистого кремния и материала Si/5C_{SBR}-10, имеют близкий вид: в высоко- и среднечастотном диапазоне фиксируется полуокружность, а в низкочастотной области – наклонный линейный участок (который обычно называют «хвостом») (рис. 39).

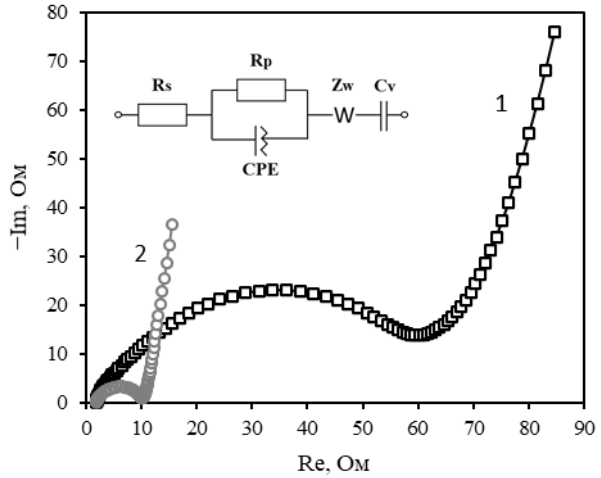


Рисунок 39 – Эквивалентная электрическая схема и годографы электрохимического импеданса для исходного кремния Si (1) и композита с углеродным покрытием Si/5C_{SBR}-10 (2).

Для обработки этих данных использовалась эквивалентная схема, включающая два последовательно соединённых резистора, элемент Варбурга и конденсатор, описывающий ёмкость границы контакта электродов с электролитом. При сопоставление полученных спектров видно, что нанесение углеродного слоя на кремний обеспечивает снижение последовательного омического сопротивления, определяемого по высокочастотной отсечке на действительной оси, более чем в

шесть раз: с 54,0 Ом до 8,1 Ом для кремния и композита с углеродным покрытием соответственно.

Для катодной и анодной ветвей кривых ЦВА для обоих образцов (рис. 40) наблюдалась линейная зависимость пикового тока от квадратного корня из скорости развёртки напряжения, что указывает на диффузионный характер литирования/делитирования композита [248]. Это даёт возможность оценить эффективные коэффициенты диффузии ионов лития, используя известное уравнение Рендлса–Шевчика.

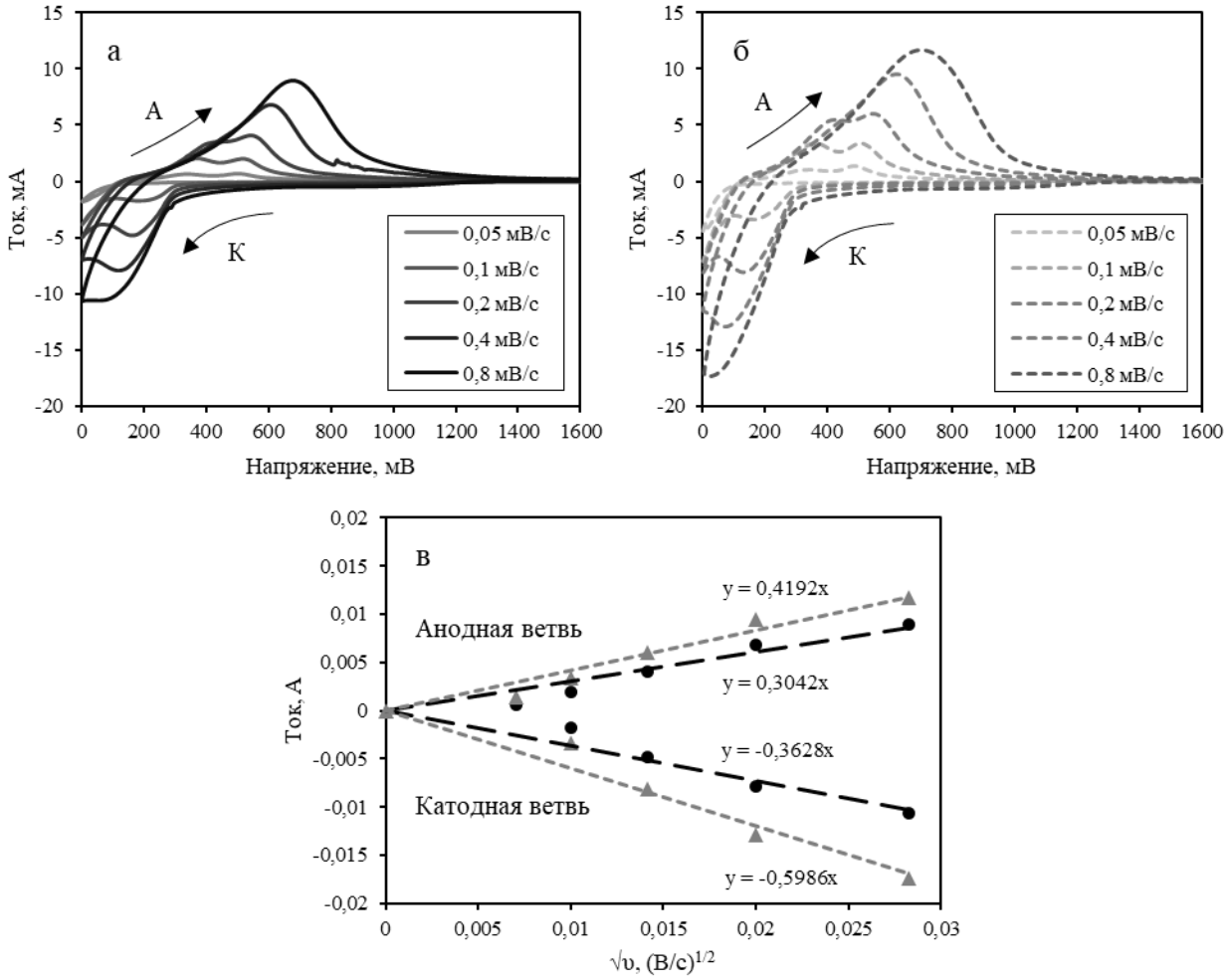


Рисунок 40 – Циклические вольтамперограммы для кремния (а) и композита (б), зависимости пикового тока от квадратного корня из скорости развертки напряжения (в).

Для катодной ветви были получены значения $(7{,}4 \pm 0{,}5) \times 10^{-12}$ и $(2{,}0 \pm 0{,}4) \times 10^{-11}$ см^2/с для кремния и композита соответственно, а для анодной ветви полученные значения составили $(5{,}2 \pm 0{,}4) \times 10^{-12}$ и $(9{,}9 \pm 0{,}3) \times 10^{-12}$ см^2/с соответственно. Следовательно, нанесение углеродного слоя ускоряет массоперенос катионов лития примерно в 2 – 3 раза.

Углеродное покрытие формирует защитный высокопроводящий барьер, соединяющий частицы кремния между собой, а также ускоряет массоперенос ионов в объеме электродного слоя. По итогам гальваностатического циклирования композит показывает улучшенные циклические характеристики и имеет меньшую необратимую емкость первого цикла (18 % для композита по сравнению с 32 % для кремния) (рис. 41). Композит Si/5C_{SBR}-10 показал хорошие показатели на высоких токах и продемонстрировал удельную емкость 806 (C/20), 702 (C/10), 543 (C/5), 422 (C/2) и 138 (1C) мА·ч/г (рис. 41б). При снижении тока испытания до C/20 емкость восстанавливается до 796 мА·ч/г. Наши результаты при токе C/2 (1790 мА/г) превосходят ранее опубликованные данные для кремниевых анодов с углеродным покрытием, полученным из глюкозы, – 450 мА·ч/г при 1500 мА/г [263], а также для кремния с покрытием из сшитого полианилина – 463 мА·ч/г при 260 мА/г [264].

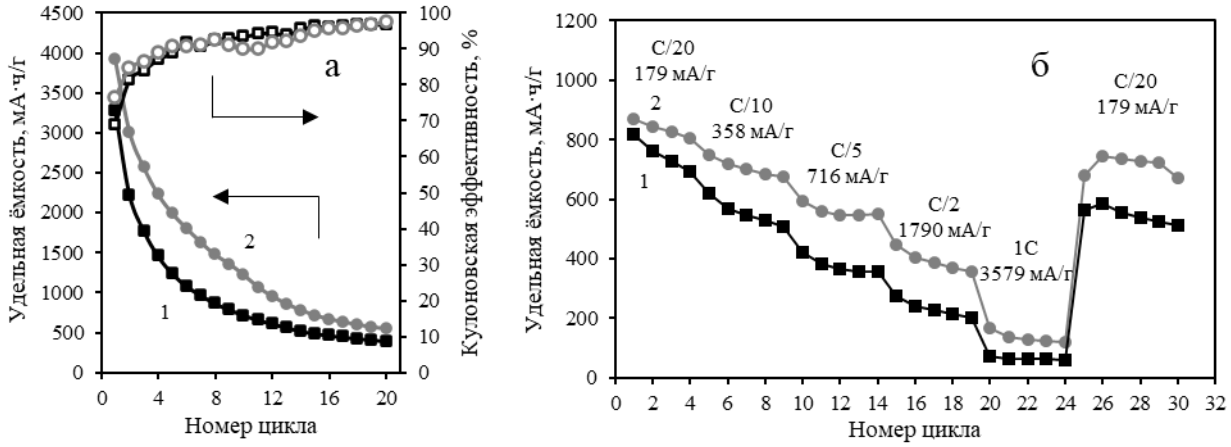


Рисунок 41 – Зависимости удельной ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла при скорости циклирования C/20 (а) и зависимости ёмкости от плотности тока (б) для образцов Si (1) и Si/5C_{SBR}-10 (2).

Перспективность подхода, связанного с карбонизацией связующих, подтверждается возможностью создавать покрытия с высокой проводимостью и прочным сцеплением с кремнием. Оптимизированный материал сохраняет удельную ёмкость выше 450 мА·ч/г в течение более чем 220 циклов. Последовательная оптимизация количества углерода в композите и температуры термообработки обеспечивает заметное снижение удельного сопротивления, рост стабильности при циклировании и улучшение скорости переноса катионов Li^+. Наилучший результат достигнут при отжиге сополимера стирола и бутадиена. Для этого были получены композиты Si/C, в которых кремниевые частицы покрыты углеродом, нанесённым пиролизом различных связующих, включая сахарозу.

3.4 Изучение влияния оксидного слоя на поверхности кремния и слоя твердого электролита лития на электрохимические свойства системы Li/Si

В данном разделе описывается влияние поверхностных оксидов кремния и оксидов лития на свойства электрохимической системы Li/Si. ИК-спектр кремния характеризуется наклонной кривой базовой линии (рис. 42, 100°C), что определяется природой полупроводникового кремния и его свободными носителями заряда (электроны и/или дырки), поглощающими ИК-излучение в среднем диапазоне.

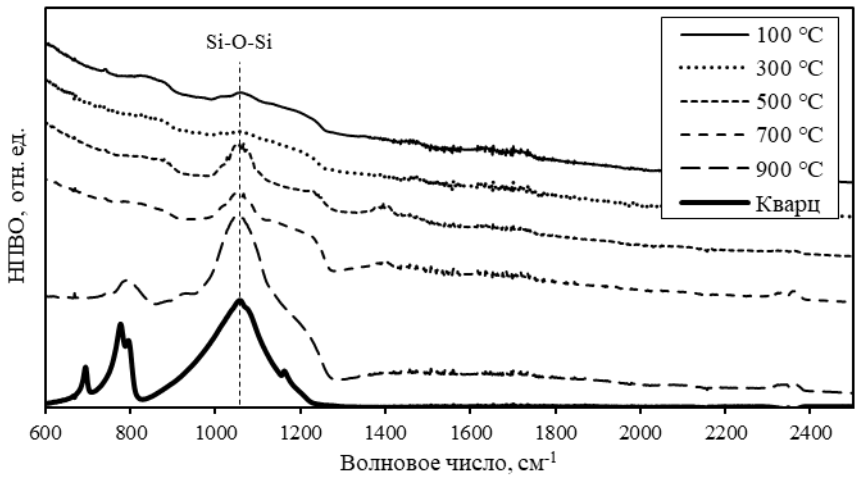


Рисунок 42 – ИК-спектры кварцевой муки и образцов кремния, протравленных в плавиковой кислоте и отожжённых на воздухе при 100, 300, 500, 700 и 900°C.

Контрольный спектр сравнения чистого кварца из-за диэлектрических свойств диоксида напротив имеет почти нулевую базовую линию с несколькими полосами колебаний силоксановых связей – Si-O-Si (рис. 42, кварц). Спектр кварца характеризуется самой интенсивной и широкой полосой с двумя выраженными максимумами около 1080 – 1100 $см^{-1}$ и плечом у 1163 $см^{-1}$, соответствующей валентным асимметричным колебаниям Si-O-Si [265,266]. Далее идет характерный дуплет полос 797 и 778 $см^{-1}$, относящийся к уже симметричным колебаниям связей Si-O-Si. Подобное расщепление и наличие плеча 1163 $см^{-1}$ является четким признаком кристаллической природы диоксида [267,268]. Также на спектре кварца имеется полоса 693 $см^{-1}$ деформационных колебаний Si-O-Si. Ступенчатое увеличении температуры отжига после травления ожидаемо постепенно смещает спектр базовой линии вниз (рис. 42, 300 – 900°C). При этом, начиная с 500°C постепенно проявляться и увеличивается наиболее интенсивная полоса диоксида ~ 1063 $см^{-1}$, что сигнализирует о росте оксидной пленки на поверхности кремния.

Стоит отметить, что растущие полосы Si-O-Si не формируют четких плечей или дуплетов, что говорит об аморфной природе оксидного слоя. Данное предположение подтверждается данными рентгенофазового анализа. Сильное рентгеновское излучение помимо основных рефлексов кремния при 28.4, 47.3 и 56.1° (PDF-4 № 27-1402) детектирует аморфный оксидный слой в виде низкоинтенсивного гало в области углов от 15 до 27° только для образца, отожжённого при 900°C (рис. 43 а,б), где, судя по всему, успел сформироваться достаточно толстый оксидный слой.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, прокаливание кремния при 900°C формирует на его поверхности аморфный оксидный слой толщиной ~ 10 нм (рис. 44г). В свою очередь это отражается в виде размытого диффузного кольца в диапазоне расчетных значений межплоскостного расстояния от 3,7 до 5,7 Å с одновременным экранирующим ослаблением характерных дифракционных рефлексов кремния (рис. 44д) на изображении электронной дифракции.

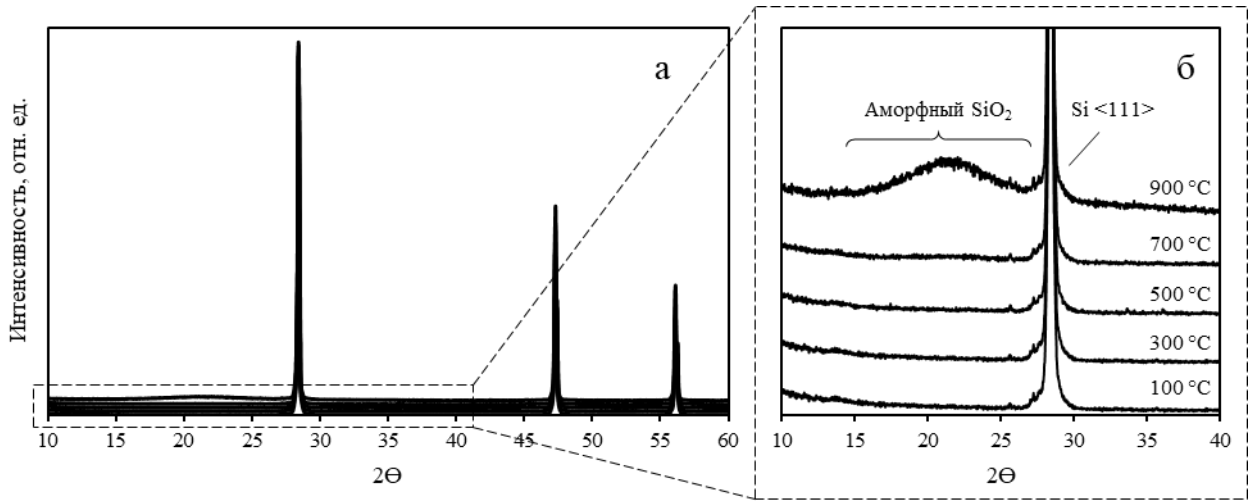


Рисунок 43 – Рентгенограммы в полном масштабе (а) и увеличенный фрагмент в области малых интенсивностей в диапазоне углов 2Θ от 10 до 40 (б) для образцов кремния, протравленных в плавиковой кислоте и отожжённых на воздухе при 100, 300, 500, 700 и 900°С.

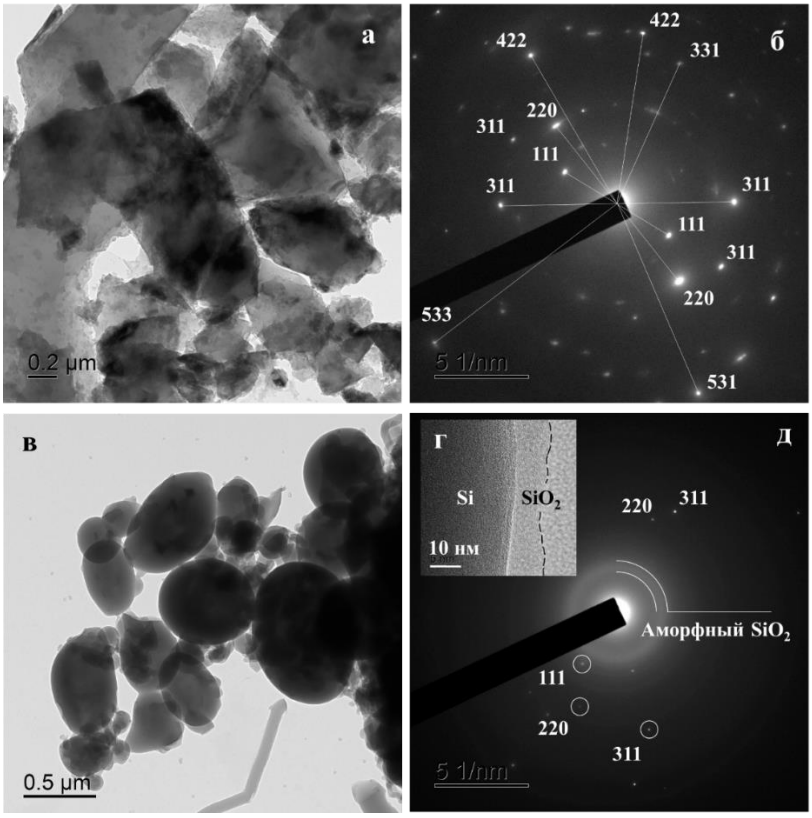


Рисунок 44 – ПЭМ-изображения и картины электронной дифракции для частиц кремния после травления в плавиковой кислоте (а, б) и последующего отжига на воздухе при 900°С (в-д).

Наличие оксидного слоя на поверхности кремния становится критически важным на этапе приготовления суспензии активной массы на основе водорастворимых связующих, таких как карбоксиметилцеллюлоза натрия (Na-CMC) [269–271]. Поверхность чистого кремния после кислотной обработки состоит из пассивирующего гидридного слоя, отталкивающего функциональные группы молекулы Na-CMC. В результате связующий полимер не способен образовывать непрерывную пространственную сеть в суспензии, а сворачивается в клубки. Такая суспензия обладает низкой вязкостью и слабой адгезией к токовому коллектору, что можно заметить по большой области просвета медной подложки на изображении поверхности активного слоя электрода (рис. 45а). Активный слой, нанесенный из суспензии, приготовленной с образцом 900°C напротив формирует плотную равномерную пленку на поверхности фольги за счет связывания с полимерной матрицей связующего полимера (рис. 45б).

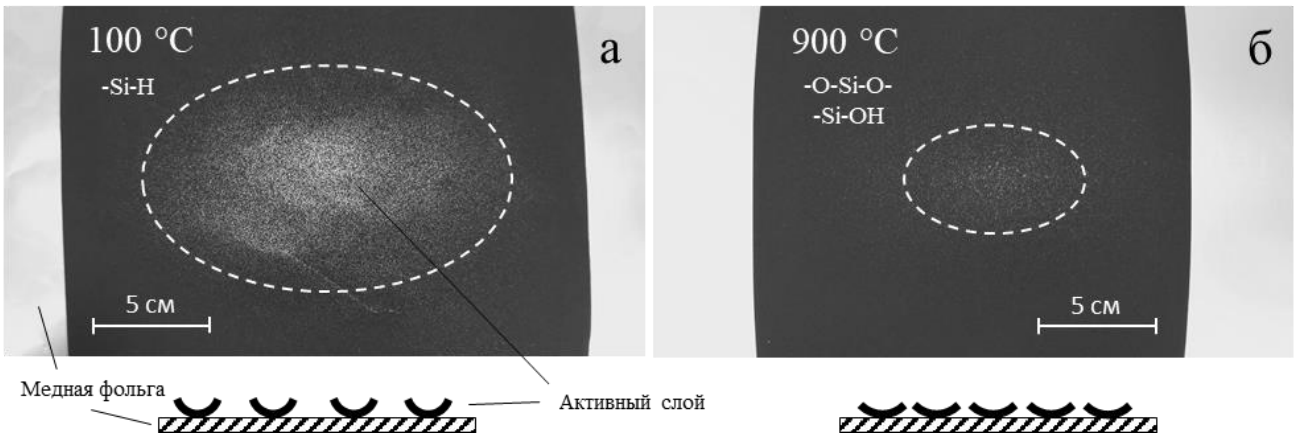


Рисунок 45 – Фотографии поверхности электрода с активным слоем на основе кремния после травления в плавиковой кислоте и последующего отжига при температурах 100 (а) и 900°C (б).

Однако при утолщении оксидного слоя отчетливо прослеживается увеличение величины необратимой ёмкости 1-ого цикла (рис. 46а). Так при увеличении температуры отжига с 300 до 900°C величина необратимой ёмкости растет на 10 % (с 33,7 до 44,7 % для образца 300 и 900°C соответственно). По-

видимому, это объясняется протеканием целого ряда реакций конверсии оксида (ур. 10 – 16), формирующих силикаты лития.

Подобная оболочка способствует улучшению циклической стабильности кремния с одной стороны за счет формирования буферного каркаса, компенсирующего объемные расширения кремниевого ядра. Так, по достижении 20 цикла заряда-разряда удельные ёмкости для образцов отожжённых при 300, 500 и 700°С составили 458, 522 и 635 мА·ч/г соответственно (рис. 46б). Тем не менее такое улучшение, по-видимому, связано с ростом сопротивления анода, приводящего к росту поляризации во время работы системы, искусственному занижению рабочей ёмкости и соответствующей ей величины объемной деформации.

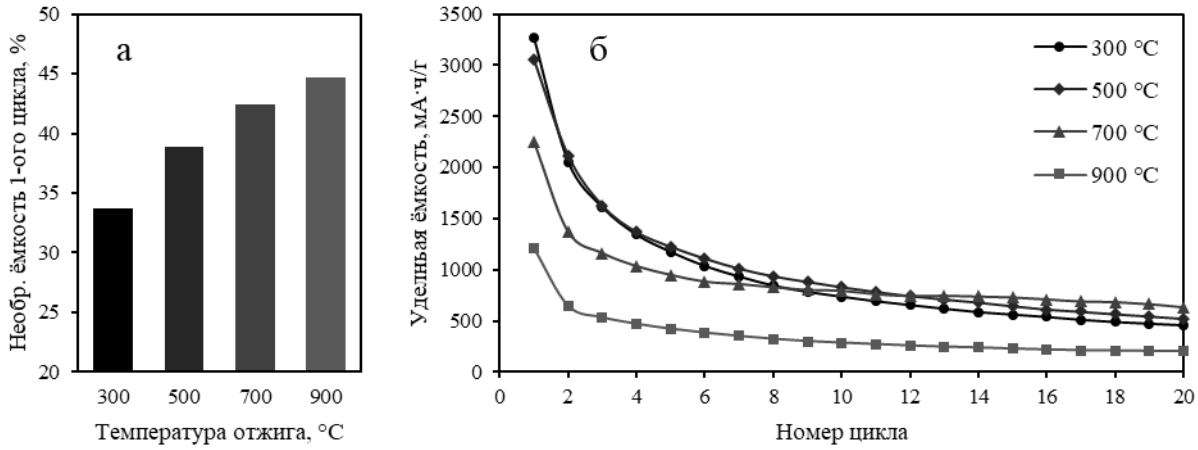


Рисунок 46 – Гистограмма величин необратимой ёмкости 1-ого цикла и зависимость удельной разрядной ёмкости от номера цикла для материалов, прокаленный на воздухе при температурах 300, 500, 700 и 900°С.

Так, значения расчетного сопротивления активного слоя электрода на постоянном токе для образца 900°С более чем на 60 % выше, чем аналогичный показатель для образца, полученного при 300°С (4,29 мОм против 2,66 мОм соответственно), а ёмкость первого литирования почти на порядок ниже (табл. 13).

Таблица 13 – Значения DCIR и удельных разрядных ёмкостей 1-ого и 20-ого цикла для образцов кремния отожжённых на воздухе при 300, 500, 700 и 900°C.

Температура отжига, °C	DCIR, мОм	Разр. ёмкость 1-ого цикла, мА·ч/г	Разр. ёмкость 20-ого цикла, мА·ч/г
300	2,66	3265	458
500	2,79	3057	522
700	3,12	2251	635
900	4,29	1110	201

Стоит отметить, что дополнительный вклад в общее сопротивление системы при проведении измерений в модельных полуячейках может вносить поверхность литиевого противоэлектрода, которая склонна к формированию пленки продуктов его окисления и взаимодействия с электролитом [89,272,273]. Было установлено, что вклад литиевого противоэлектрода может составлять более половины общего импеданса системы (рис. 47б).

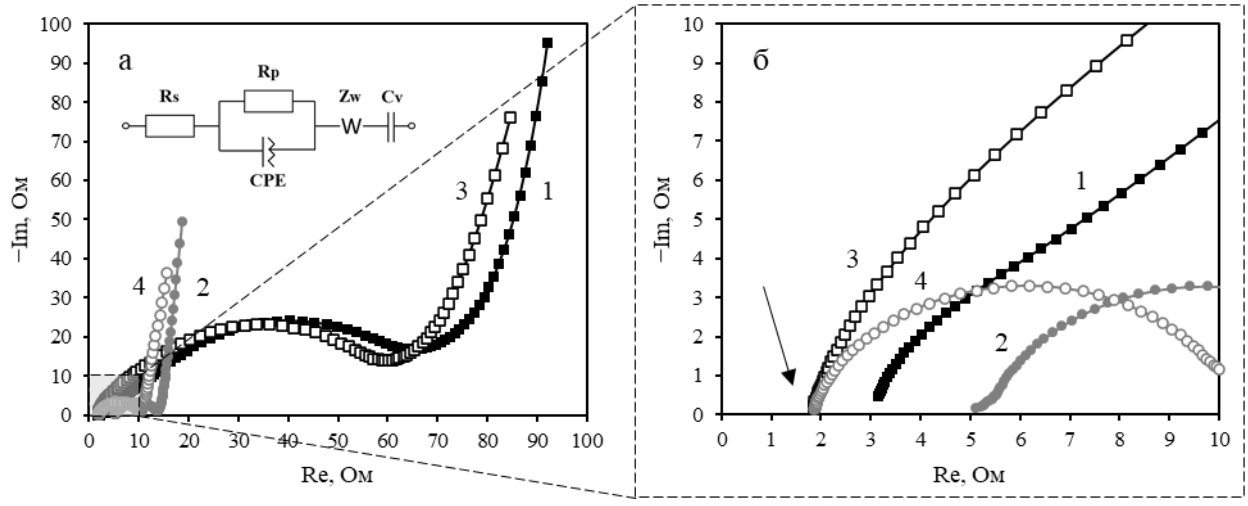


Рисунок 47 – Годографы импеданса в полном масштабе и модельная эквивалентная схема (а), и увеличенный фрагмент спектра в высокочастотной области (б) для необработанных микрочастиц кремния (1, 3) и частиц кремния с углеродным покрытием (2, 4) до и после импульсной активации литиевого противоэлектрода.

Для понижения влияния этого слоя предложена простая методика активации поверхности лития путем импульсной электрохимической очистки. Она заключается в подаче нескольких импульсов тока для анодного растворения продуктов, образующихся на поверхности лития. Подача всего четырех импульсов тока плотностью 56 мА/см^2 в течение 50 мс позволяет кратно снизить сопротивление модельной полуячейки (рис. 47б), при сохранении вкладов остальных элементов цепи (табл. 14).

Таблица 14 – Числовые параметры элементов эквивалентных схем.

Образец	Rs, Ом	Rp, Ом	CPE Y_0, мкСм·с^N	CPE N	Z_W, мСм·с$^{1/2}$	C_V, мФ
Si-standard	3,1	54,0	73,0	0,83	10	6,0
Si-standard (Импульсная чистка)	1,85	55,0	73,2	0,83	12	8,0
Si/C-SBR	5,35	8,14	77,0	0,85	120	12,0
Si/C-SBR (Импульсная чистка)	1,80	8,15	77,0	0,85	130	18,0

Таким образом, было установлено, что наличие оксидного слоя на поверхности кремния является необходимым для качественного диспергирования кремния в суспензии и ее равномерного нанесения на полотно токового коллектора. Оксидный слой толщиной до 10 нм обеспечивает качественную адгезию со связующим полимером и улучшает стабильность материала. Однако слой большей толщины кратно увеличивает сопротивление материала, снижая доступную рабочую ёмкость кремния. Регулирование и контроль природы межфазной границы анодного материала открывает возможности тонкой надстройки его электрохимических характеристик.

3.5 Изучение природы совместной работы и подходов ограниченного литирования анодных материалов на основе композитов кремний-графит

Для исследования были выбраны образцы кремния с относительно крупными частицами — размером порядка нескольких десятков микрометров, поскольку,

согласно недавним работам [274], именно такие материалы в наибольшей степени склонны к деградации при циклировании. Настоящий подраздел посвящён изучению процессов, приводящих к ухудшению ключевых электрохимических характеристик, в композитных электродах на основе кремния и графита при широком варьировании доли кремниевой составляющей – вплоть до 80 масс.%. Кроме того, рассматриваются способы стабилизации активных материалов за счёт намеренного ограничения глубины литирования композита в ходе зарядно-разрядных циклов.

На рентгенограмме искусственного графита MCMB присутствует характерный рефлекс (001) при 26.4° и три менее интенсивные пика при 42.3° (100), 44.4° (101), 54.5° (004) (рис. 48). Расчетное значение межслоевого расстояния 0,337(1) нм указывает на высокую степень графитизации графита. Средний размер кристаллитов (ОКР) составляет 30 ± 2 нм. Кремний с углеродным покрытием Si@C имеет характерную рентгенограмму кристаллического кремния, с узкими рефлексами при 28.43° (111), 47.4° (220) и 56.1° (311). Рентгенограммы композитов на основе этих материалов представлены суперпозицией пиков обеих фаз (рис. 48), что подтверждает композиционную природу материала.

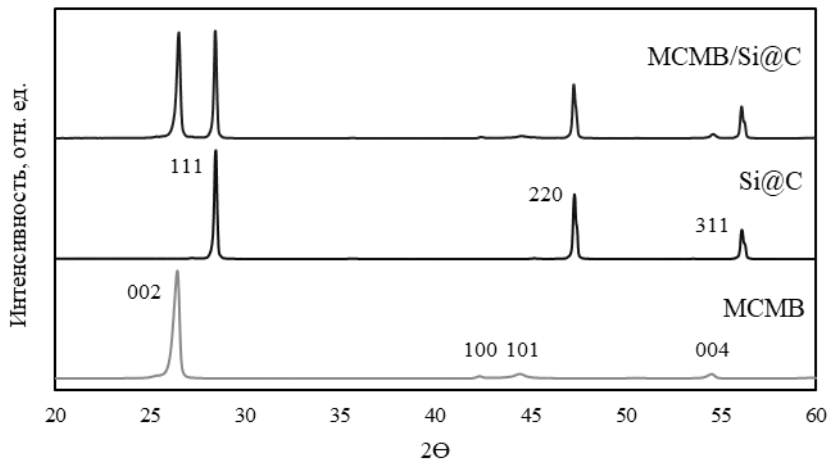


Рисунок 48 – Рентгенограммы образцов MCMB графита, кремния с углеродным покрытием Si@C и композита на их основе с массовой долей кремния 50 масс.%.

С ростом содержания кремния на электронных микрофотографиях композитов (рис. 49) отчетливо видно увеличение количества частиц кремния, представленного более светлыми участками на снимках, полученных в режиме обратно рассеянных электронов. При этом активный слой становится более пористым и менее однородным из-за большего размера частиц агломератов кремния. Увеличение пористости композитов с ростом содержания кремния подтверждают также данные сорбции бутанола.

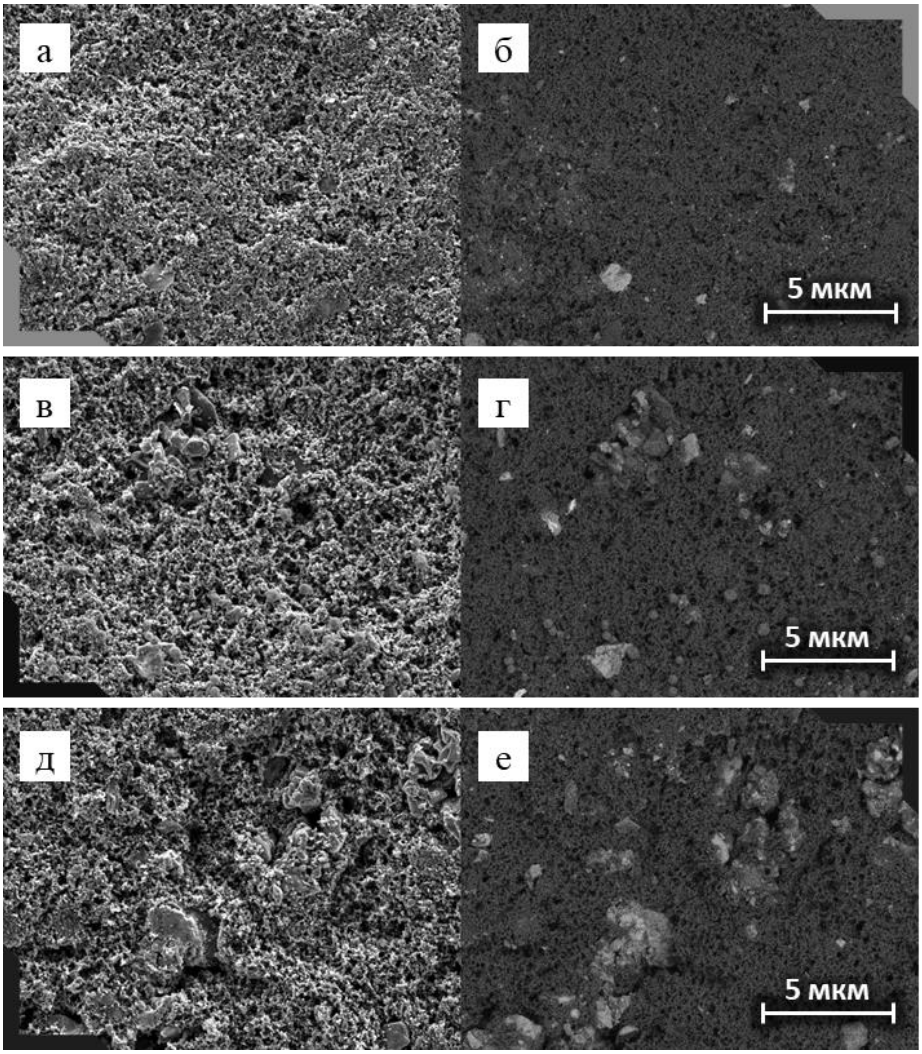


Рисунок 49 – РЭМ-изображения анодов с содержанием кремния 20 (а, б), 50 (в, г), 80 масс.% (д, е) в режиме вторичных (слева) и обратно рассеянных электронов (справа).

При катодной поляризации композитов протекает литирование кремния и графита с образованием кристаллических фаз $Li_{3.75}Si$ и LiC_6 соответственно, чему соответствует пик с максимумом при 50 мВ (рис. 50). По литературным данным именно образование $Li_{3.75}Si$, сопровождающееся значительным ростом механических напряжений во многом является причиной растрескивания кремниевых анодов [98,154]. При увеличении скорости развертки пик литирования кремния смещается к 150 – 160 мВ (рис. 50б-г).

При анодной поляризации композита, содержащего 20 масс.% кремния, первый сдвоенный пик с максимумом в диапазоне 220 – 230 мВ (отн. Li^+/Li) соответствует двум ступеням делитирования графита [275]. Последующие два пика с максимумами при потенциалах 360 и 450 мВ (отн. Li^+/Li) соответствуют последовательному двухступенчатому процессу делитирования фазы $Li_{3.75}Si$ до аморфного кремния через образование промежуточной фазы твердого раствора Li_xSi [276–279]. Увеличение содержания кремния в композите приводит к росту характерных пиков за счет увеличения вклада процессов его (де)литирования в суммарную емкость композита. Тем не менее с ростом скорости развертки напряжения наблюдается последовательное уширение и сдвиг центра пикового тока в сторону бóльших напряжений (> 450 мВ (отн. Li^+/Li)), что говорит о росте поляризационного смещения из-за замедленной диффузии.

С увеличением доли кремния в композите и повышением скорости развёртки потенциала анодные ветви вольтамперограмм претерпевают перераспределение токовых откликов: пики графита ослабевают, а токи делитирования кремния растут и смещаются в область более высоких потенциалов (рис. 50б-д). Такое поведение, по-видимому, в первую очередь связано с кинетическими ограничениями: низкопотенциальные реакции делитирования замедляются и начинают проявляться при более высоких напряжениях. Однако, вероятно, вклад вносят и омические потери, ухудшение контакта между частицами при росте содержания кремния, а также наложение близко расположенных пиков и остаточные поверхностные процессы, включая формирование и разрушение SEI.

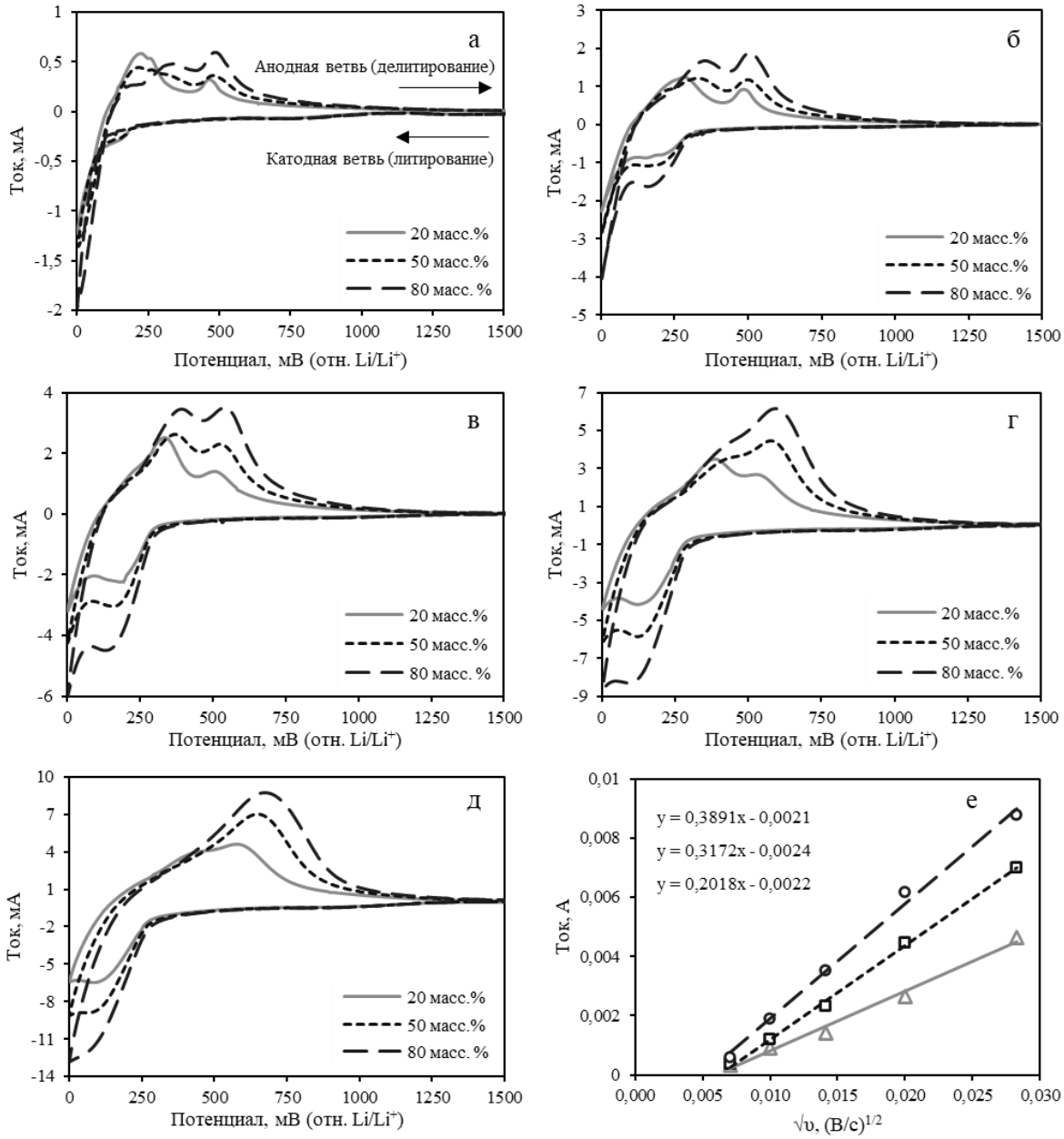


Рисунок 50 – Циклические вольтамперограммы (скорость развертки: а – 0.05, б – 0.1, в – 0.2, г – 0.4, д – 0.8 мВ/с) и линейные зависимости пикового тока при анодной поляризации и делитирования кремния в композите от квадратного корня скорости развертки напряжения (е) для композитов с 20, 50 и 80 масс.% долей кремния. Стрелками показано направление хода развертки напряжения.

В результате перераспределение вкладов низковольтовых пиков в общий пик делитирования кремния приводит к неожиданному сдвигу проекции зависимости на ось корня из скорости развёртки в сторону отрицательных токов. Отдельно стоит

отметить, что зависимости пикового тока делитирования кремния от корня из скорости развёртки остаются линейными, но не проходят через начало координат, хотя прохождение через ноль является строгим признаком диффузионного лимитирования переноса катионов лития в объёме кремния. Отклонение может быть вызвано фазовыми превращениями, ёмкостным вкладом двойного электрического слоя или растрескиванием частиц кремния [280]. При этом, казалось бы, логичнее ожидать смещения кривой по току в положительную область, а не в отрицательную. Возможно, при высоких скоростях развёртки глубина проникновения лития в кремний уменьшается, поэтому всё большую роль начинают играть поверхностные и интерфейсные стадии, а не объёмная диффузия. Не исключено также накопление лития и образование аморфных фаз Li–Si с иной кинетикой, что дополнительно искажает форму анодной ветви.

Эквивалентная электрическая схема, применённая для обработки импедансных данных, и годографы электрохимического импеданса имеют схожий вид (рис. 51а). В данном случае на схеме R_b отвечает объёмному сопротивлению композита, Rs – сопротивлению поверхности, остальные элементы аналогичны, описанных для рисунка 39. В рассматриваемой системе основной вклад в суммарное сопротивление вносит именно объёмная составляющая. По мере увеличения содержания кремния происходит постепенное уменьшение как объёмной, так и поверхностной составляющей сопротивления. Наиболее вероятная причина такого изменения – рост пористости активного слоя электрода: чем выше доля кремния, тем более развитой становится пористая структура, тем легче электролит проникает в объём электрода и тем значительнее его вклад в общую проводимость материала. Можно также предположить, что увеличение пористости улучшает смачивание активного материала электролитом, снижает извилистость ионных путей и ослабляет эффективное сопротивление на границах между частицами. Не исключено, что с ростом содержания кремния меняется и морфология композитной сети, а также характер контактов между частицами, что дополнительно уменьшает поверхностную составляющую сопротивления. В итоге

доминирующей остаётся объёмная часть, однако её абсолютная величина по мере увеличения доли кремния снижается.

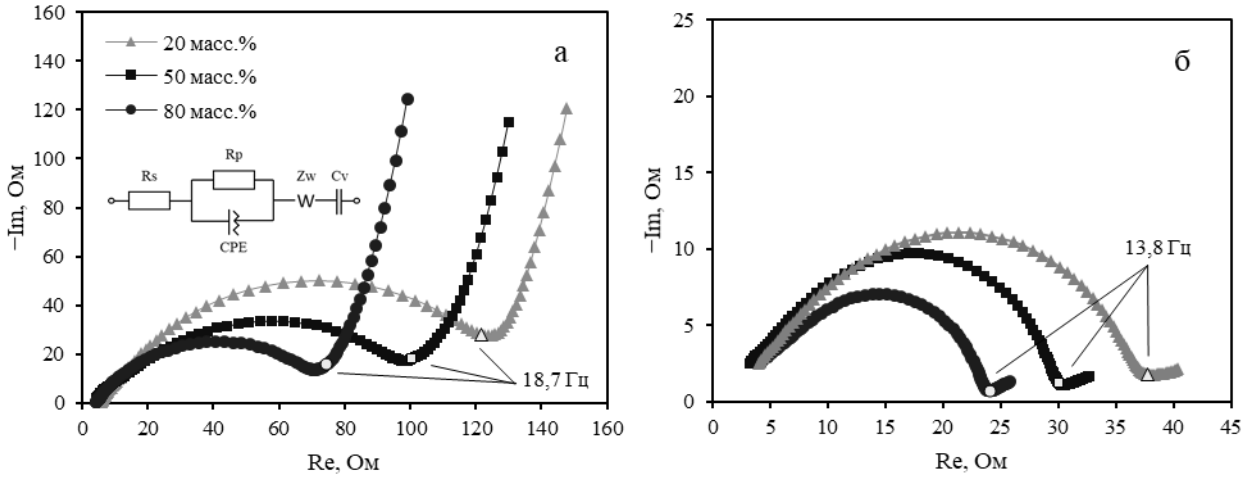


Рисунок 51 – Импедансные спектры в координатах Найквиста и эквивалентная схема для материалов с массовой долей кремния 20, 50 и 80 масс.% после сборки ячейки (а) и первого процесса литирования до 10 мВ (отн. Li^+/Li) (б).

После внедрения лития в образцы оба вида сопротивления и объёмное, и поверхностное – заметно снижаются (рис. 51б, табл. 15). Причина этого заключается в самом процессе литирования, который приводит к существенному росту электронной проводимости как в объёме материала, так и на его поверхности. Такой рост во многом обусловлен вкладом слабосвязанных электронов лития, переходящих в зону проводимости компонентов композита. Вероятно, дополнительно сказывается увеличение концентрации носителей заряда и улучшение контактов между частицами за счёт объёмных изменений и перестройки границ раздела. Можно также предположить, что при литировании частично разрушаются поверхностные оксидные и пассивные слои, что снижает барьеры для переноса заряда, а накопление лития в межчастичных областях создаёт дополнительные проводящие мостики. В результате суммарное сопротивление системы падает, причём наиболее чувствительной к состоянию интерфейсов оказывается поверхностная составляющая.

Таблица 15 – Параметры объемного и поверхностного сопротивления.

W_{Si}, масс. %	После сборки		Литирование до 10 мВ (отн. Li^+/Li)	
	R_s, Ом	R_p, Ом	R_s, Ом	R_p, Ом
20	10,37	123,092	3,25	35,29
50	8,81	97,32	3,15	26,67
80	5,061	72,51	3,61	19,67

Циклические объёмные деформации неизбежно вызывают растрескивание частиц композита, что со временем отражается на ухудшении его свойств. Поэтому было исследована работа композиционных материалов в режиме гальваностатического заряда–разряда с искусственным ограничением разрядной ёмкости до 1000 мА·ч/г; предполагается, что такой режим способен повысить циклическую стабильность. Для анода, содержащего 20 масс.% кремния, уже с первых циклов наблюдается резкое снижение разрядной ёмкости: после 23 циклов деградация превышает 50 % от номинального значения (рис. 52). Увеличение доли кремния до 50 и 80 масс.% позволяет отсрочить начало резкого спада ёмкости до 15 и 24 циклов. Вероятно, причина такого поведения в том, что суммарная доступная ёмкость анода с 20 масс.% кремния почти близка к заданному ограничению, из-за чего частицы уже в первых циклах литируются глубже. Можно также предположить, что в составах с 50 и 80 масс.% кремния заданный предел начинает играть защитную роль: он ограничивает чрезмерное расширение и растрескивание частиц, а более развитая графитовая матрица и пористая проводящая сеть лучше перераспределяют механические напряжения. Не исключено, что дополнительный вклад вносит изменение морфологии активного слоя и контактов между частицами, что также отодвигает момент резкой потери ёмкости. При этом немонотонность результатов – 15 циклов для 50 масс.% против 23 для 20 масс.% – позволяет думать, что решающую роль играют не только доля кремния и лимит ёмкости, но и однородность композита, качество углеродного покрытия и стабильность контактов.

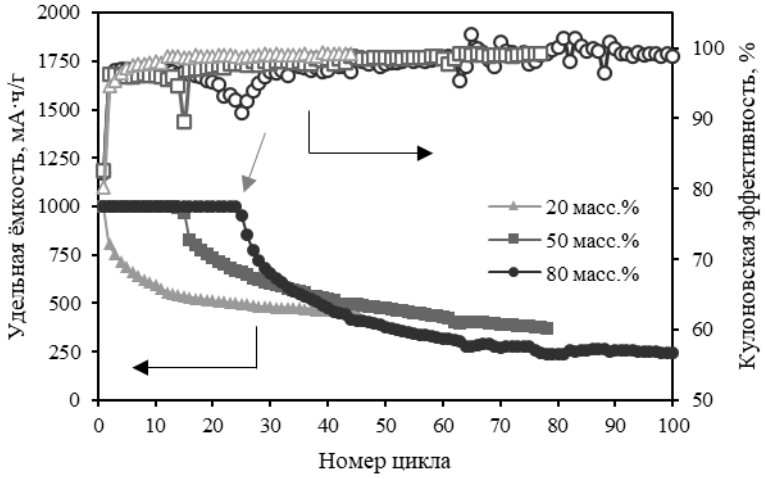


Рисунок 52 – Зависимости удельной разрядной ёмкости, кулоновской эффективности от номера цикла в условиях гальваностатического ограничения степени литирования для образцов с долей кремния 20, 50 и 80 масс.%.

Причиной падения емкости для других образцов является постепенный рост глубины внедрения лития в кремний [101], о чем говорит снижение конечного напряжения разряда начиная с 5 – 6 цикла (~ 81 час, рис. 53а). Несмотря на заданное ограничение, в ходе деградации поверхностной части кремния, фронт литирования распространяется все дальше в глубь задействованных в работе частиц. Граница в 50 мВ (отн. Li^+/Li) обуславливает литирование кремния с образованием метастабильной кристаллической фазы силицида лития. На это указывает появление плато его обратной аморфизации при делитирования в области 400 ~ 450 мВ (отн. Li^+/Li) (рис. 53б). Именно эти фазовые переходы могут являться главной причиной растрескивания частиц кремния и резкой деградации ёмкости кремния.

Чтобы проверить высказанное предположение, композиты подвергали циклированию в режиме заряда–разряда с потенциостатическим ограничением ёмкости. Такой протокол основан на ограничении нижнего напряжения литирования (разряда) выше 160 мВ (отн. Li^+/Li). По-видимому, это препятствует формированию метастабильной интерметаллидной фазы $Li_{3.75}Si$ и тем самым снижает риск резких объёмных изменений и растрескивания частиц.

Дополнительно можно предположить, что ограничение нижнего напряжения уменьшает глубину литирования, смягчает деформации и замедляет накопление необратимых изменений в композите.

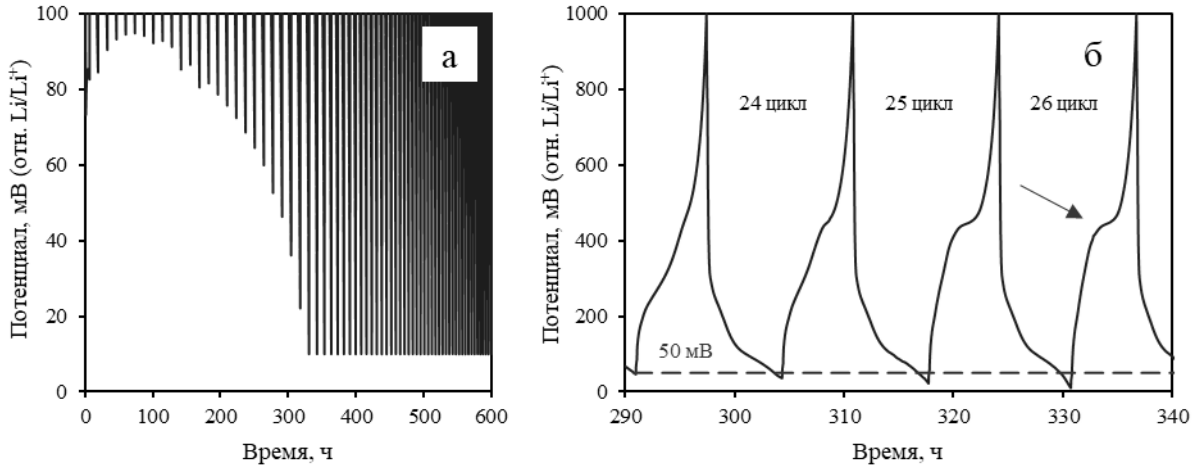


Рисунок 53 – Снижение нижнего напряжения (отн. Li^+/Li), соответствующего окончанию литирования в ходе циклирования в режиме заряда-разряда для образца с долей кремния 80 масс.% при кулонометрическом ограничении степени литирования (а) и фрагмент кривой тестирования для 24-26-ого циклов (б). Пунктирная линия на рисунке «б» отмечает порог напряжения 50 мВ (отн. Li^+/Li), с которого инициируется процесс образования метастабильной фазы кристаллического силицида лития. Положение соответствующего ему плеча плато аморфизации силицида в ходе делитирования дополнительно показано стрелкой.

Материал с наибольшим содержанием кремния к 100-му циклу сохраняет ёмкость 485 мА·ч/г, однако теряет почти 50 % номинальной ёмкости (рис. 54). При этом полученный результат почти в 2,5 раза превосходит данные, полученные при кулонометрическом контроле. Снижение доли кремния до 50 масс.% позволяет несколько повысить устойчивость материала: к 100-му циклу заряда–разряда его ёмкость составляет 406 мА·ч/г, что на 16 % ниже, чем у образца с 80 масс.%, а потеря ёмкости достигает 37 %. Вероятно, более высокое содержание кремния обеспечивает больший запас ёмкости, но одновременно усиливает механические

напряжения, тогда как разбавление графитом улучшает стабильность, хотя и снижает абсолютную ёмкость. Не исключено также, что при 50 масс.% кремния положительную роль играет более равномерное распределение кремниевых частиц в графитовой матрице и лучшая проводимость композитной сети. В целом разница в 16 % по ёмкости показывает, что выигрыш в стабильности достигается ценой снижения энергетических характеристик, поэтому выбор состава должен быть компромиссом между ёмкостью и ресурсом.

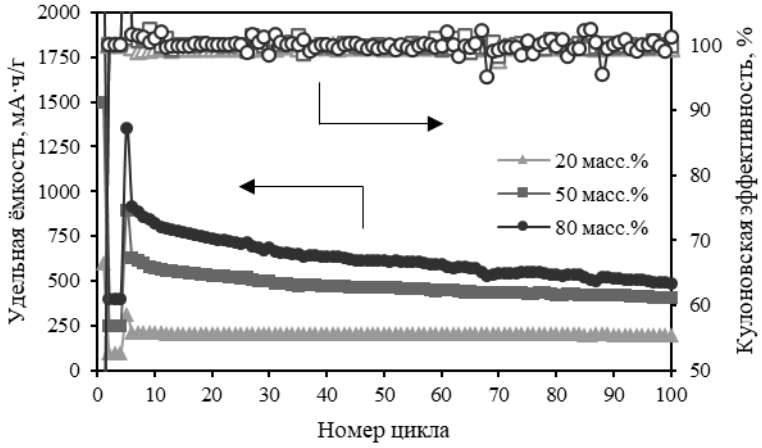


Рисунок 54 – Зависимости удельной ёмкости, кулоновской эффективности от номера цикла в условиях ограничения потенциала литирования для композитов с долей кремния 20, 50 и 80 масс.%.

Совокупность результатов циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии показала, что наблюдаемое с ростом доли кремния в композите улучшение кинетических характеристик анода во многом является кажущимся и обусловлено прежде всего ростом заложенной ёмкости активного материала. Вероятно, более развитая пористость облегчает доступ электролита и сокращает протяжённость ионных путей, что маскирует истинные кинетические ограничения. Если же намеренно ограничить порог протекающего литирования выше 160 мВ (отн Li^+/Li), протекающие процессы удаётся локализовать в аморфной зоне, сохраняя внутреннее кристаллическое ядро. Можно предположить, что именно сохранение этого ядра снижает механические напряжения и замедляет

растрескивание, а аморфная область свободно изменяется в объеме. Такой режим обеспечивает заметное повышение стабильности: для материала с 80 масс.% кремния потеря ёмкости за 100 циклов составила почти 50 %, тогда как при кулонометрическом контроле спад происходил ускоренно. К 100-му циклу этот композит сохраняет удельную ёмкость 485 мА·ч/г. Полученные данные позволяют рассматривать его как перспективный материал для высокоэнергетических приложений при условии дальнейшей оптимизации режима работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей диссертационной работы была решена актуальная научно-техническая задача по разработке экономичного и масштабируемого метода синтеза кремний-углеродных композитных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, а также проведено комплексное исследование их физико-химических и электрохимических свойств.

В результате работы были изучены и разработаны подходы к созданию композиционных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов с высоким содержанием кремния более 50 масс.%. Оптимизированные методики получения иерархически пористых микрочастиц кремния с углеродным покрытием, полученным путем карбонизации стирол-бутадиенового каучука, позволяют обеспечить длительную стабильность материала на протяжении более 220 циклов заряда-разряда с ёмкостью свыше 450 мА·ч/г. Исследовано влияние оксидного слоя на поверхности кремния и слоя твердого электролита на поверхности литиевого противоэлектрода свойства электрохимической системы. Показано, что наиболее важным аспектом при проектировании композитов кремний-графит является оптимизация пористости активного слоя электрода и контроль суммарной ёмкости анода.

Полученные результаты имеют важное практическое значение для разработки высокоэнергоёмких источников питания и производителей анодных материалов, поскольку предложенные решения позволяют создавать более стабильные материалы при сохранении высокой ёмкости.

Дальнейшие исследования рекомендуется направить на изучение влияния природы связующего полимера, состава электролита и проводящей добавки в активном слое на характеристики кремнийсодержащего анода. Последующую работу целесообразно направить на масштабирование предложенных методов синтеза и модификации кремниевых анодов для создания высокоэнергоёмких портативных источников электрической энергии.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый подход к синтезу анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов с высоким содержанием иерархически пористого кремния и углеродного покрытия, сохраняющим повышенную емкость в течение более 200 циклов. Установлено влияние используемого предшественника углерода и условий синтеза на физико-химические и электрохимические свойства получаемых материалов.

2. Выявлены закономерности формирования углеродного покрытия, получаемого методом карбонизации полимерных связующих в инертной атмосфере. Показано, что использование стирол-бутадиенового каучука в качестве предшественника углеродного покрытия является эффективным методом значительного улучшения рабочих характеристик кремния. Определено оптимальное массовое содержание покрывающего углерода в композите, которое приводит к почти шестикратному снижению сопротивления по сравнению с исходным кремнием, сохранению высокой удельной емкости и снижению необратимой емкости первого цикла заряда-разряда.

3. Установлено влияния толщины оксидного слоя на поверхности кремния на его электрохимические характеристики. Установлено, что формирование наноразмерного оксидного слоя на поверхности микрочастиц кремния оказывает положительный эффект, улучшая равномерность нанесения электродной суспензии на токосъёмник и повышая циклическую стабильность анодного материала.

4. Установлено влияние доли кремния в составе композитов с графитом и их пористости на кинетику циклирования и емкость анодного материала. Установлено, что ограничение нижнего потенциала литирования электрода в диапазоне от 170 до 190 мВ (отн. Li^+/Li) позволяет повысить стабильность циклирования анодного материала. Предложена оригинальная методика электрохимической активации литиевого электрода путем подачи импульсов тока

высокой плотности, обеспечивающая понижение сопротивления аккумуляторов и повышение их емкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Holt M. и др. Biomechanical Energy Harvesting for Enhanced Battery Efficiency in Robotic Prosthetic Limbs // Proceedings of the International Conference on Automation, Robotics and Applications, ICARA. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2025. № 2025. С. 116–121. https://doi.org/10.1109/ICARA64554.2025.10977685

2. McNulty D. и др. A review of Li-ion batteries for autonomous mobile robots: Perspectives and outlook for the future // J. Power Sources. Elsevier, 2022. Т. 545. С. 231943. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2022.231943

3. Gutsch M., Leker J. Global warming potential of lithium-ion battery energy storage systems: A review // J. Energy Storage. Elsevier, 2022. Т. 52. С. 105030. https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.105030

4. Mohammadi F., Saif M. A comprehensive overview of electric vehicle batteries market // e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy. Elsevier, 2023. Т. 3. С. 100127. https://doi.org/10.1016/J.PRIME.2023.100127

5. Armand M. B. Intercalation Electrodes // NATO Conference Series, (Series) 6: Materials Science. Springer, Boston, MA, 1980. Т. 2. С. 145–161. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3851-2_7

6. Du C. и др. The Status of Representative Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // Chemical Record. John Wiley and Sons Inc, 2023. Т. 23, № 5. С. e202300004. https://doi.org/10.1002/TCR.202300004

7. Murdock B. E., Toghill K. E., Tapia-Ruiz N. A Perspective on the Sustainability of Cathode Materials used in Lithium-Ion Batteries // Adv. Energy Mater. John Wiley and Sons Inc, 2021. Т. 11, № 39. С. 2102028. https://doi.org/10.1002/AENM.202102028

8. Li H. и др. Significance of Current Collectors for High Performance Conventional Lithium-Ion Batteries: A Review // Adv. Funct. Mater. John Wiley and Sons Inc, 2023. Т. 33, № 49. С. 2305515. https://doi.org/10.1002/ADFM.202305515

9. Liu Y. K. и др. Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries // Small. John Wiley and Sons Inc, 2023. Т. 19, № 8. С. 2205315. https://doi.org/10.1002/SMLL.202205315

10. Lagadec M. F., Zahn R., Wood V. Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators // Nature Energy 2018 4:1. Nature Publishing Group, 2018. Т. 4, № 1. С. 16–25. https://doi.org/10.1038/s41560-018-0295-9

11. Moon C., Lian J., Lee M. G. Identification of elastic and plastic properties of aluminum-polymer laminated pouch film for lithium-ion batteries: A hybrid experimental-numerical scheme // J. Energy Storage. Elsevier, 2023. Т. 72. С. 108601. https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.108601

12. Khan F. M. N. U. и др. Maximizing energy density of lithium-ion batteries for electric vehicles: A critical review // Energy Reports. Elsevier, 2023. Т. 9. С. 11–21. https://doi.org/10.1016/J.EGYR.2023.08.069

13. Sun K. и др. Unveiling the Interplay Between Silicon and Graphite in Composite Anodes for Lithium-Ion Batteries // Small. John Wiley and Sons Inc, 2024. Т. 20, № 48. С. 2405674. https://doi.org/10.1002/SMLL.202405674

14. Cheng H. и др. Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries // Journal of Energy Chemistry. Elsevier, 2021. Т. 57. С. 451–468. https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2020.08.056

15. Dimov N. Development of metal alloy anodes // Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies. Springer New York, 2009. С. 241–265. https://doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4_11/SAVE-RESEARCH

16. Xu Q. и др. Scalable synthesis of spherical Si/C granules with 3D conducting networks as ultrahigh loading anodes in lithium-ion batteries // Energy Storage Mater. Elsevier, 2018. Т. 12. С. 54–60. https://doi.org/10.1016/J.ENSM.2017.11.015

17. Li J.-Y. и др. Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries // Mater. Chem. Front. The Royal Society of Chemistry, 2017. Т. 1, № 9. С. 1691–1708. https://doi.org/10.1039/C6QM00302H

18. Reddy M. V., Subba Rao G. V., Chowdari B. V. R. Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries // Chem. Rev. American Chemical Society, 2013. Т. 113, № 7. С. 5364–5457. https://doi.org/10.1021/CR3001884

19. Tan D. H. S. и др. Carbon Free High Loading Silicon Anodes Enabled by Sulfide Solid Electrolytes for Robust All Solid-State Batteries // AZO cleantech. 2021. https://arxiv.org/pdf/2103.04230 (accessed November 11, 2025)

20. Peled E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 1979. Т. 126, № 12. С. 2047. https://doi.org/10.1149/1.2128859

21. Attia P. M., Chueh W. C., Harris S. J. Review—SEI: Past, Present and Future // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2017. Т. 164, № 7. С. A1703. https://doi.org/10.1149/2.1441707JES

22. Liu Z. и др. Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries // Chem. Soc. Rev. The Royal Society of Chemistry, 2019. Т. 48, № 1. С. 285–309. https://doi.org/10.1039/C8CS00441B

23. Gopinadh S. V. и др. Progress, Challenges, and Perspectives on Alloy-Based Anode Materials for Lithium Ion Battery: A Mini-Review // Energy & Fuels. American Chemical Society, 2024. Т. 38, № 18. С. 17253–17277. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.4C03023

24. Bhattacharyya S. и др. Graphite: the new critical mineral // Nature Reviews Materials 2026 11:1. Springer Nature, 2026. Т. 11, № 1. С. 65–78. https://doi.org/10.1038/s41578-025-00848-5

25. Rüdorff W., Hofmann U. Über Graphitsalze // Z. Anorg. Allg. Chem. John Wiley & Sons, Ltd, 1938. Т. 238, № 1. С. 1–50. https://doi.org/10.1002/ZAAC.19382380102

26. Zhang H. и др. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances // Energy Storage Mater. Elsevier, 2021. Т. 36. С. 147–170. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.027

27. Winter M., Moeller K.-C., Besenhard J. O. Carbonaceous and Graphitic Anodes // Lithium Batteries. Springer, Boston, MA, 2009. С. 145–194. https://doi.org/10.1007/978-0-387-92675-9_5

28. Kaskhedikar N. A., Maier J. Lithium storage in carbon nanostructures // Advanced Materials. John Wiley & Sons, Ltd, 2009. Т. 21, № 25–26. С. 2664–2680. https://doi.org/10.1002/ADMA.200901079

29. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite // Adv. Phys. Taylor & Francis Group, 1981. Т. 30, № 2. С. 139–326. https://doi.org/10.1080/00018738100101367

30. Li J. и др. From Materials to Cell: State-of-the-Art and Prospective Technologies for Lithium-Ion Battery Electrode Processing // Chem. Rev. American Chemical Society, 2022. Т. 122, № 1. С. 903–956. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00565

31. Boehm R. C., Banerjee A. Theoretical study of lithium intercalated graphite // J. Chem. Phys. AIP Publishing, 1992. Т. 96, № 2. С. 1150–1157. https://doi.org/10.1063/1.462202

32. Tran T., Kinoshita K. Lithium intercalation/deintercalation behavior of basal and edge planes of highly oriented pyrolytic graphite and graphite powder // Journal of Electroanalytical Chemistry. Elsevier, 1995. Т. 386, № 1–2. С. 221–224. https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03907-X

33. Asenbauer J. и др. The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites // Sustain. Energy Fuels. The Royal Society of Chemistry, 2020. Т. 4, № 11. С. 5387–5416. https://doi.org/10.1039/D0SE00175A

34. Obrovac M. N., Chevrier V. L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries // Chem. Rev. American Chemical Society, 2014. Т. 114, № 23. С. 11444–11502. https://doi.org/10.1021/CR500207G

35. Funabiki A. и др. Impedance Study on the Electrochemical Lithium Intercalation into Natural Graphite Powder // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 1998. Т. 145, № 1. С. 172. https://doi.org/10.1149/1.1838231

36. Persson K. и др. Lithium Diffusion in Graphitic Carbon // Journal of Physical Chemistry Letters. American Chemical Society, 2010. Т. 1, № 8. С. 1176–1180. https://doi.org/10.1021/JZ100188D

37. Heß M., Novák P. Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries // Electrochim. Acta. Pergamon, 2013. Т. 106. С. 149–158. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.05.056

38. Song X. Y., Kinoshita K., Tran T. D. Microstructural Characterization of Lithiated Graphite // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 1996. Т. 143, № 6. С. L120. https://doi.org/10.1149/1.1836896

39. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // Chem. Rev. American Chemical Society, 2004. Т. 104, № 10. С. 4303–4417. https://doi.org/10.1021/CR030203G

40. Kim J. и др. Unveiling the role of electrode-level heterogeneity alleviated in a silicon-graphite electrode under operando microscopy // Energy Storage Mater. Elsevier, 2023. Т. 57. С. 269–276. https://doi.org/10.1016/J.ENSM.2023.02.025

41. Kim N. и др. Issues impeding the commercialization of laboratory innovations for energy-dense Si-containing lithium-ion batteries // Nature Energy 2023 8:9. Nature Publishing Group, 2023. Т. 8, № 9. С. 921–933. https://doi.org/10.1038/s41560-023-01333-5

42. Heubner C. и др. Understanding Component-Specific Contributions and Internal Dynamics in Silicon/Graphite Blended Electrodes for High-Energy Lithium-Ion Batteries // Batter. Supercaps. John Wiley and Sons Inc, 2022. Т. 5, № 1. С. e202100182. https://doi.org/10.1002/BATT.202100182

43. Yao K. P. C. и др. Operando Quantification of (De)Lithiation Behavior of Silicon–Graphite Blended Electrodes for Lithium-Ion Batteries // Adv. Energy Mater. Wiley-VCH Verlag, 2019. Т. 9, № 8. С. 1803380. https://doi.org/10.1002/AENM.201803380

44. Dahn J. R. и др. Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials // Science (1979). American Association for the Advancement of Science (AAAS), 1995. Т. 270, № 5236. С. 590–593. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.270.5236.590

45. Perveen T. и др. Prospects in anode materials for sodium ion batteries - A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. Pergamon, 2020. Т. 119. С. 109549. https://doi.org/10.1016/J.RSER.2019.109549

46. Stevens D. A., Dahn J. R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2000. Т. 147, № 4. С. 1271. https://doi.org/10.1149/1.1393348

47. Xie L. и др. Hard Carbon Anodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Review and Perspective // Adv. Energy Mater. John Wiley and Sons Inc, 2021. Т. 11, № 38. С. 2101650. https://doi.org/10.1002/AENM.202101650

48. Xiao B., Rojo T., Li X. Hard Carbon as Sodium-Ion Battery Anodes: Progress and Challenges // ChemSusChem. Wiley-VCH Verlag, 2019. Т. 12, № 1. С. 133–144. https://doi.org/10.1002/CSSC.201801879

49. Zhang W. и др. Sodium-ion battery anodes: Status and future trends // EnergyChem. Elsevier, 2019. Т. 1, № 2. С. 100012. https://doi.org/10.1016/J.ENCHEM.2019.100012

50. Zhao L. F. и др. Hard Carbon Anodes: Fundamental Understanding and Commercial Perspectives for Na-Ion Batteries beyond Li-Ion and K-Ion Counterparts // Adv. Energy Mater. Wiley-VCH Verlag, 2021. Т. 11, № 1. С. 2002704. https://doi.org/10.1002/AENM.202002704

51. Qian Y. и др. In Situ Revealing the Electroactivity of PO and PC Bonds in Hard Carbon for High-Capacity and Long-Life Li/K-Ion Batteries // Adv. Energy Mater. Wiley-VCH Verlag, 2019. Т. 9, № 34. С. 1901676. https://doi.org/10.1002/AENM.201901676

52. Zhang L. и др. Carbon Anode Materials: A Detailed Comparison between Na-ion and K-ion Batteries // Adv. Energy Mater. John Wiley and Sons Inc, 2021. Т. 11, № 11. С. 2003640. https://doi.org/10.1002/AENM.202003640

53. Zou K. и др. Prelithiation/Presodiation Techniques for Advanced Electrochemical Energy Storage Systems: Concepts, Applications, and Perspectives // Adv. Funct. Mater. John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Т. 31, № 5. С. 2005581. https://doi.org/10.1002/ADFM.202005581

54. Kamiyama A. и др. High-Capacity Hard Carbon Synthesized from Macroporous Phenolic Resin for Sodium-Ion and Potassium-Ion Battery // ACS Appl. Energy Mater. American Chemical Society, 2019. Т. 3, № 1. С. 135–140. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.9B01972

55. Ding C. и др. Superresilient Hard Carbon Nanofabrics for Sodium-Ion Batteries // Small. Wiley-VCH Verlag, 2020. Т. 16, № 11. С. 1906883. https://doi.org/10.1002/SMLL.201906883

56. Novoselov K. S. и др. Electric field in atomically thin carbon films // Science (1979). American Association for the Advancement of Science, 2004. Т. 306, № 5696. С. 666–669. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1102896

57. Raccichini R. и др. The role of graphene for electrochemical energy storage // Nature Materials 2014 14:3. Nature Publishing Group, 2014. Т. 14, № 3. С. 271–279. https://doi.org/10.1038/nmat4170

58. Pollak E. и др. The Interaction of Li+ with Single-Layer and Few-Layer Graphene // Nano Lett. American Chemical Society, 2010. Т. 10, № 9. С. 3386–3388. https://doi.org/10.1021/NL101223K

59. Tsai Y. J., Kuo C. L. Effect of Structural Disorders on the Li Storage Capacity of Graphene Nanomaterials: A First-Principles Study // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2020. Т. 12, № 20. С. 22917–22929. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C04188

60. Datta D. и др. Enhanced lithiation in defective graphene // Carbon N. Y. Pergamon, 2014. Т. 80, № 1. С. 305–310. https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2014.08.068

61. Tasdemir A. и др. The influence of nitrogen doping on reduced graphene oxide as highly cyclable Li-ion battery anode with enhanced performance // Int. J. Hydrogen

Energy. Pergamon, 2021. T. 46, № 21. C. 11865–11877. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.01.099

62. Hardiansyah A. и др. Investigating the impact of nitrogen-doping on the characteristics and performance of reduced graphene oxide for lithium-ion batteries anode through experimental and theoretical study // Mater. Today Commun. Elsevier, 2024. T. 38. C. 107740. https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2023.107740

63. Joshi Y. и др. Critical roles of reduced graphene oxide in the electrochemical performance of silicon/reduced graphene oxide hybrids for high rate capable lithium-ion battery anodes // Electrochim. Acta. Pergamon, 2022. T. 404. C. 139753. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2021.139753

64. Shen A. и др. Constructing SnO2/SnSe2 heterostructures anchored on reduced graphene oxide for advanced Lithium-ion batteries // J. Colloid Interface Sci. Academic Press, 2025. T. 700. C. 138460. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2025.138460

65. Bi J. и др. On the Road to the Frontiers of Lithium-Ion Batteries: A Review and Outlook of Graphene Anodes // Advanced Materials. John Wiley and Sons Inc, 2023. T. 35, № 16. C. 2210734. https://doi.org/10.1002/ADMA.202210734

66. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature 1991 354:6348. Nature Publishing Group, 1991. T. 354, № 6348. C. 56–58. https://doi.org/10.1038/354056a0

67. Yu M. F. и др. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load // Science (1979). American Association for the Advancement of Science, 2000. T. 287, № 5453. C. 637–640. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.287.5453.637

68. Xiong Z., Yun Y. S., Jin H. J. Applications of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes // Materials 2013, Vol. 6, Pages 1138-1158. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2013. T. 6, № 3. C. 1138–1158. https://doi.org/10.3390/MA6031138

69. Zou X. и др. Three-dimensional CNTs boosting the conductive confinement structure of silicon/carbon anodes in lithium-ion batteries // Chemical Engineering Journal. Elsevier, 2024. T. 498. C. 155573. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.155573

70. Oli N. и др. Enhancing Electrochemical Performance of Si@CNT Anode by Integrating SrTiO3 Material for High-Capacity Lithium-Ion Batteries // Molecules 2024, Vol. 29, Page 4750. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2024. Т. 29, № 19. С. 4750. https://doi.org/10.3390/MOLECULES29194750

71. Kim Y. и др. Unraveling the impact of CNT on electrode expansion in silicon-based lithium-ion batteries // Energy Storage Mater. Elsevier, 2025. Т. 74. С. 103983. https://doi.org/10.1016/J.ENSM.2024.103983

72. Tong Z. и др. A review on applications and challenges of carbon nanotubes in lithium-ion battery // Carbon Energy. John Wiley and Sons Inc, 2025. Т. 7, № 2. С. e643. https://doi.org/10.1002/CEY2.643

73. Yang J., Liu H. J., Chan C. T. Theoretical study of alkali-atom insertion into small-radius carbon nanotubes to form single-atom chains // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2001. Т. 64, № 8. С. 085420. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.085420

74. Chew S. Y. и др. Flexible free-standing carbon nanotube films for model lithium-ion batteries // Carbon N. Y. Pergamon, 2009. Т. 47, № 13. С. 2976–2983. https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2009.06.045

75. Ning G. и др. Efficient conducting networks constructed from ultra-low concentration carbon nanotube suspension for Li ion battery cathodes // Carbon N. Y. Pergamon, 2018. Т. 132. С. 323–328. https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2018.02.056

76. Choi J. и др. Analysis of Electrochemical Performance with Dispersion Degree of CNTs in Electrode According to Ultrasonication Process and Slurry Viscosity for Lithium-Ion Battery // Nanomaterials. MDPI, 2022. Т. 12, № 23. С. 4271. https://doi.org/10.3390/NANO12234271/S1

77. Bisht A. и др. Assessing the coating implications of slurry formulations in NCMA and LFMP blend cathodes for lithium-ion batteries // J. Power Sources. Elsevier, 2025. Т. 640. С. 236734. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2025.236734

78. Kraytsberg A., Ein-Eli Y. Conveying Advanced Li-ion Battery Materials into Practice The Impact of Electrode Slurry Preparation Skills // Adv. Energy Mater. Wiley-VCH Verlag, 2016. Т. 6, № 21. С. 1600655. https://doi.org/10.1002/AENM.201600655

79. Zhao Y. M. и др. Advances of polymer binders for silicon-based anodes in high energy density lithium-ion batteries // InfoMat. Blackwell Publishing Ltd, 2021. Т. 3, № 5. С. 460–501. https://doi.org/10.1002/INF2.12185

80. Ramdhiny M. N., Jeon J. W. Design of multifunctional polymeric binders in silicon anodes for lithium-ion batteries // Carbon Energy. John Wiley and Sons Inc, 2024. Т. 6, № 4. С. e356. https://doi.org/10.1002/CEY2.356

81. He Q. и др. Achievements, challenges, and perspectives in the design of polymer binders for advanced lithium-ion batteries // Chem. Soc. Rev. The Royal Society of Chemistry, 2024. Т. 53, № 13. С. 7091–7157. https://doi.org/10.1039/D4CS00366G

82. Yu Y. и др. Consecutive covalent bonds reconstruct robust dual-interfaces by carbonized binder to enable conductive-additive-free durable silicon anode // Nano Energy. Elsevier, 2024. Т. 130. С. 110108. https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2024.110108

83. Tzeng Y. и др. Hydrogen Bond-Enabled High-ICE Anode for Lithium-Ion Battery Using Carbonized Citric Acid-Coated Silicon Flake in PAA Binder // ACS Omega. American Chemical Society, 2023. Т. 8, № 8. С. 8001–8010. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C07830

84. Wang F. и др. Carbon-Binder Design for Robust Electrode–Electrolyte Interfaces to Enable High-Performance Microsized-Silicon Anode for Batteries // Adv. Energy Mater. John Wiley and Sons Inc, 2023. Т. 13, № 40. С. 2301456. https://doi.org/10.1002/AENM.202301456

85. Liu Y. H., Hsueh C. H., Kuo Y. S. In situ formation of partially carbonized polyvinylpyrrolidone as a green binder for high-voltage Li-ion battery cathode with improved electrochemical performance // J. Energy Storage. Elsevier, 2023. Т. 72. С. 108746. https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.108746

86. Cho H. и др. Partially Carbonized Poly (Acrylic Acid) Grafted to Carboxymethyl Cellulose as an Advanced Binder for Si Anode in Li-ion Batteries // Journal of Electrochemical Science and Technology. The Korean Electrochemical Society, 2019. Т. 10, № 2. С. 131–138. https://doi.org/10.5229/JECST.2019.10.2.131

87. Li S. и др. Facilely scraping Si nanoparticles@reduced graphene oxide sheets onto nickel foam as binder-free electrodes for lithium ion batteries // Electrochim. Acta. Pergamon, 2016. Т. 193. С. 246–252. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.02.074

88. Zhang C. и др. A binder-free Si-based anode for Li-ion batteries // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry, 2015. Т. 5, № 21. С. 15940–15943. https://doi.org/10.1039/C4RA15159C

89. Guo J. и др. Cyclability study of silicon–carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy // Electrochim. Acta. Pergamon, 2011. Т. 56, № 11. С. 3981–3987. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2011.02.014

90. Li Z. и др. A new battery process technology inspired by partially carbonized polymer binders // Nano Energy. Elsevier, 2020. Т. 67. С. 104234. https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2019.104234

91. CRC Handbook Of Chemistry And Physics 97th Edition (2016) : Free Download, Borrow, and Streaming : Internet Archive [Электронный ресурс]. URL: https://archive.org/details/CRCHandbookOfChemistryAndPhysics97thEdition2016/page/n1029/mode/2up (дата обращения: 11.11.2025). https://archive.org/details/CRCHandbookOfChemistryAndPhysics97thEdition2016/page/n1029/mode/2up (accessed November 11, 2025)

92. Eshetu G. G. и др. Production of high-energy Li-ion batteries comprising silicon-containing anodes and insertion-type cathodes // Nature Communications 2021 12:1. Nature Publishing Group, 2021. Т. 12, № 1. С. 1–14. https://doi.org/10.1038/s41467-021-25334-8

93. Choi J. W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities // Nat. Rev. Mater. Nature Publishing Group, 2016. Т. 1, № 4. С. 16013. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13

94. Luo F. и др. Thick solid electrolyte interphases grown on silicon nanocone anodes during slow cycling and their negative effects on the performance of Li-ion

batteries // Nanoscale. The Royal Society of Chemistry, 2015. T. 7, № 17. C. 7651–7658. https://doi.org/10.1039/C5NR00045A

95. Boukamp B. A., Lesh G. C., Huggins R. A. All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 1981. T. 128, № 4. C. 725. https://doi.org/10.1149/1.2127495

96. Wen C. J., Huggins R. A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system // J. Solid State Chem. Academic Press, 1981. T. 37, № 3. C. 271–278. https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90487-4

97. Wang F. и др. Electrochemical Reaction of Lithium with Nanostructured Silicon Anodes: A Study by In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction and Electron Energy-Loss Spectroscopy // Adv. Energy Mater. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. T. 3, № 10. C. 1324–1331. https://doi.org/10.1002/AENM.201300394

98. Obrovac M. N., Christensen L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction // Electrochemical and Solid-State Letters. IOP Publishing, 2004. T. 7, № 5. C. A93. https://doi.org/10.1149/1.1652421

99. Li J., Dahn J. R. An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2007. T. 154, № 3. C. A156. https://doi.org/10.1149/1.2409862

100. Chandrasekaran R. и др. Analysis of Lithium Insertion/Deinsertion in a Silicon Electrode Particle at Room Temperature // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2010. T. 157, № 10. C. A1139. https://doi.org/10.1149/1.3474225

101. Obrovac M. N., Krause L. J. Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2006. T. 154, № 2. C. A103. https://doi.org/10.1149/1.2402112

102. Lee S. W. и др. Anomalous Shape Changes of Silicon Nanopillars by Electrochemical Lithiation // Nano Lett. American Chemical Society, 2011. T. 11, № 7. C. 3034–3039. https://doi.org/10.1021/NL201787R

103. Sethuraman V. A. и др. In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation // J. Power Sources. Elsevier, 2010. T. 195, № 15. C. 5062–5066. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2010.02.013

104. Soni S. K. и др. Thickness effects on the lithiation of amorphous silicon thin films // Scr. Mater. Pergamon, 2011. Т. 64, № 4. С. 307–310. https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2010.10.003

105. Zhao K. и др. Reactive flow in silicon electrodes assisted by the insertion of lithium // Nano Lett. American Chemical Society, 2012. Т. 12, № 8. С. 4397–4403. https://doi.org/10.1021/NL302261W

106. Shi F. и др. Failure mechanisms of single-crystal silicon electrodes in lithium-ion batteries // Nature Communications 2016 7:1. Nature Publishing Group, 2016. Т. 7, № 1. С. 1–8. https://doi.org/10.1038/ncomms11886

107. Pharr M., Suo Z., Vlassak J. J. Measurements of the Fracture Energy of Lithiated Silicon Electrodes of Li-Ion Batteries // Nano Lett. American Chemical Society, 2013. Т. 13, № 11. С. 5570–5577. https://doi.org/10.1021/NL403197M

108. Feng Z. yuan и др. Review of silicon-based alloys for lithium-ion battery anodes // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials 2021 28:10. Springer, 2021. Т. 28, № 10. С. 1549–1564. https://doi.org/10.1007/S12613-021-2335-X

109. Pollak E. и др. In Situ Conductivity, Impedance Spectroscopy, and Ex Situ Raman Spectra of Amorphous Silicon during the Insertion/Extraction of Lithium // The Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society , 2007. Т. 111, № 30. С. 11437–11444. https://doi.org/10.1021/jp0729563

110. Li H. и др. A High Capacity Nano ¬ Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries // Electrochemical and Solid-State Letters. IOP Publishing, 1999. Т. 2, № 11. С. 547. https://doi.org/10.1149/1.1390899

111. Yoshimura K. и др. Measurement of the diffusion rate of Li in silicon by the use of bipolar cells // J. Power Sources. Elsevier, 2007. Т. 174, № 2. С. 653–657. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2007.06.115

112. Ding N. и др. Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si // Solid State Ion. Elsevier, 2009. Т. 180, № 2–3. С. 222–225. https://doi.org/10.1016/J.SSI.2008.12.015

113. Xie J. и др. Li-ion diffusion in amorphous Si films prepared by RF magnetron sputtering: A comparison of using liquid and polymer electrolytes // Mater. Chem. Phys.

Elsevier, 2010. Т. 120, № 2–3. С. 421–425. https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2009.11.031

114. Wan W. и др. First principles study of lithium insertion in bulk silicon // Journal of Physics: Condensed Matter. IOP Publishing, 2010. Т. 22, № 41. С. 415501. https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/41/415501

115. Zhao K. и др. Lithium-Assisted Plastic Deformation of Silicon Electrodes in Lithium-Ion Batteries: A First-Principles Theoretical Study // Nano Lett. American Chemical Society, 2011. Т. 11, № 7. С. 2962–2967. https://doi.org/10.1021/NL201501S

116. Lu B. и др. Voltage hysteresis of lithium ion batteries caused by mechanical stress // Physical Chemistry Chemical Physics. The Royal Society of Chemistry, 2016. Т. 18, № 6. С. 4721–4727. https://doi.org/10.1039/C5CP06179B

117. Bridel J. S. и др. Key Parameters Governing the Reversibility of Si/Carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries† // Chemistry of Materials. American Chemical Society, 2009. Т. 22, № 3. С. 1229–1241. https://doi.org/10.1021/CM902688W

118. Jiao M. и др. High-capacity SiOx (0≤x≤2) as promising anode materials for next-generation lithium-ion batteries // J. Alloys Compd. Elsevier, 2020. Т. 842. С. 155774. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.155774

119. Abel P. R. и др. Improving the Stability of Nanostructured Silicon Thin Film Lithium-Ion Battery Anodes through Their Controlled Oxidation // ACS Nano. American Chemical Society, 2012. Т. 6, № 3. С. 2506–2516. https://doi.org/10.1021/NN204896N

120. Yang J. и др. SiOx-based anodes for secondary lithium batteries // Solid State Ion. Elsevier, 2002. Т. 152–153. С. 125–129. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00362-4

121. Sim S. и др. Critical thickness of SiO2 coating layer on core@Shell bulk@nanowire Si anode materials for Li-ion batteries // Advanced Materials. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. Т. 25, № 32. С. 4498–4503. https://doi.org/10.1002/ADMA.201301454

122. Cho J. H. и др. Influence of Oxygen Content on the Structural Evolution of SiOx Thin-Film Electrodes with Subsequent Lithiation/Delithiation Cycles // ACS Appl.

Energy Mater. American Chemical Society, 2022. Т. 5, № 11. С. 13293–13306. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.2C01903

123. Xun S. и др. Improved Initial Performance of Si Nanoparticles by Surface Oxide Reduction for Lithium-Ion Battery Application // Electrochemical and Solid-State Letters. IOP Publishing, 2011. Т. 14, № 5. С. A61. https://doi.org/10.1149/1.3559765

124. Xun S. и др. The Effects of Native Oxide Surface Layer on the Electrochemical Performance of Si Nanoparticle-Based Electrodes // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2011. Т. 158, № 12. С. A1260. https://doi.org/10.1149/2.007112JES

125. Kalidas N. и др. Controlled surface oxidation of mesoporous silicon microparticles to achieve a stable Si/SiOx anode for lithium-ion batteries // Microporous and Mesoporous Materials. Elsevier, 2022. Т. 344. С. 112243. https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2022.112243

126. Jiang Y. и др. Controlling Oxidation of Kerf Loss Silicon Waste Enabling Stable Battery Anode // Processes. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024. Т. 12, № 6. С. 1173. https://doi.org/10.3390/PR12061173/S1

127. McDowell M. T. и др. Novel Size and Surface Oxide Effects in Silicon Nanowires as Lithium Battery Anodes // Nano Lett. American Chemical Society, 2011. Т. 11, № 9. С. 4018–4025. https://doi.org/10.1021/NL202630N

128. Kim K. и др. Effect of oxidation on Li-ion secondary battery with non-stoichiometric silicon oxide (SiOx) nanoparticles generated in cold plasma // Thin Solid Films. Elsevier, 2010. Т. 518, № 22. С. 6547–6549. https://doi.org/10.1016/J.TSF.2010.03.176

129. Dou F. и др. Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // Electrochemical Energy Reviews 2019 2:1. Springer, 2019. Т. 2, № 1. С. 149–198. https://doi.org/10.1007/S41918-018-00028-W

130. Shen X. и др. Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery // Journal of Energy Chemistry. Elsevier, 2018. Т. 27, № 4. С. 1067–1090. https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2017.12.012

131. Li X. и др. Research Progress of Silicon/Carbon Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Structure Design and Synthesis Method // ChemElectroChem. Wiley-VCH Verlag, 2020. Т. 7, № 21. С. 4289–4302. https://doi.org/10.1002/CELC.202001060

132. Xiao Z. и др. Research progress of nano-silicon-based materials and silicon-carbon composite anode materials for lithium-ion batteries // Journal of Solid State Electrochemistry 2022 26:5. Springer, 2022. Т. 26, № 5. С. 1125–1136. https://doi.org/10.1007/S10008-022-05141-X

133. You S. и др. Design Strategies of Si/C Composite Anode for Lithium-Ion Batteries // Chemistry - A European Journal. John Wiley and Sons Inc, 2021. Т. 27, № 48. С. 12237–12256. https://doi.org/10.1002/CHEM.202100842

134. Yang L. и др. Multi-scale design of silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion batteries: A review // Journal of Energy Chemistry. Elsevier, 2024. Т. 97. С. 30–45. https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2024.05.029

135. Key B. и др. Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2009. Т. 131, № 26. С. 9239–9249. https://doi.org/10.1021/JA8086278

136. Luo F. и др. Review—Nano-Silicon/Carbon Composite Anode Materials Towards Practical Application for Next Generation Li-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2015. Т. 162, № 14. С. A2509. https://doi.org/10.1149/2.0131514JES

137. Huang S., Zhu T. Atomistic mechanisms of lithium insertion in amorphous silicon // J. Power Sources. Elsevier, 2011. Т. 196, № 7. С. 3664–3668. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2010.11.155

138. Gauthier M. и др. A low-cost and high performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries // Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry, 2013. Т. 6, № 7. С. 2145–2155. https://doi.org/10.1039/C3EE41318G

139. Chakrapani V. и др. Silicon nanowire anode: Improved battery life with capacity-limited cycling // J. Power Sources. Elsevier, 2012. Т. 205. С. 433–438. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2012.01.061

140. Mazouzi D. и др. Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life // Electrochemical and Solid-State Letters. IOP Publishing, 2009. Т. 12, № 11. С. A215. https://doi.org/10.1149/1.3212894

141. Nguyen B. P. N. и др. Manufacturing of industry-relevant silicon negative composite electrodes for lithium ion-cells // J. Power Sources. Elsevier, 2014. Т. 262. С. 112–122. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2014.03.119

142. Wagner N. P. и др. Silicon anodes for lithium-ion batteries produced from recovered kerf powders // J. Power Sources. Elsevier, 2019. Т. 414. С. 486–494. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2019.01.035

143. Kovalenko I. и др. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries // Science (1979). American Association for the Advancement of Science, 2011. Т. 334, № 6052. С. 75–79. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1209150

144. Beattie S. D. и др. Understanding capacity fade in silicon based electrodes for lithium-ion batteries using three electrode cells and upper cut-off voltage studies // J. Power Sources. Elsevier, 2016. Т. 302. С. 426–430. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2015.10.066

145. Jantke D. и др. Silicon-Dominant Anodes Based on Microscale Silicon Particles under Partial Lithiation with High Capacity and Cycle Stability // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2019. Т. 166, № 16. С. A3881. https://doi.org/10.1149/2.1311915JES

146. Haufe S., Bernhard R., Pfeiffer J. Revealing the Failure Mechanism of Partially Lithiated Silicon-Dominant Anodes Based on Microscale Silicon Particles // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2021. Т. 168, № 8. С. 080531. https://doi.org/10.1149/1945-7111/AC1491

147. Li J., Lewis R. B., Dahn J. R. Sodium Carboxymethyl Cellulose: A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries // Electrochemical and Solid-State Letters. IOP Publishing, 2006. Т. 10, № 2. С. A17. https://doi.org/10.1149/1.2398725

148. Li Y. и др. Partial lithiation strategies for suppressing degradation of silicon composite electrodes // Electrochim. Acta. Pergamon, 2019. Т. 295. С. 778–786. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2018.11.009

149. Cui L. F. и др. Crystalline-Amorphous Core−Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes // Nano Lett. American Chemical Society, 2008. Т. 9, № 1. С. 491–495. https://doi.org/10.1021/NL8036323

150. Chevrier V. L. и др. Isothermal Calorimetry Evaluation of Metallurgical Silicon as a Negative Electrode Material for Li-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2021. Т. 168, № 3. С. 030504. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ABE16A

151. Friedrich S. и др. Effect and Progress of the Amorphization Process for Microscale Silicon Particles under Partial Lithiation as Active Material in Lithium-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2022. Т. 169, № 2. С. 020536. https://doi.org/10.1149/1945-7111/AC4B80

152. Hirose T. и др. Study of structural changes that occurred during charge/discharge of carbon-coated SiO anode by nuclear magnetic resonance // Solid State Ion. Elsevier, 2017. Т. 303. С. 154–160. https://doi.org/10.1016/J.SSI.2017.03.004

153. Kirsch C. и др. Li15Si4 Formation in Silicon Thin Film Negative Electrodes // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2015. Т. 163, № 2. С. A255. https://doi.org/10.1149/2.0551602JES

154. Hatchard T. D., Dahn J. R. In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2004. Т. 151, № 6. С. A838. https://doi.org/10.1149/1.1739217

155. Szczech J. R., Jin S. Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes // Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry, 2010. Т. 4, № 1. С. 56–72. https://doi.org/10.1039/C0EE00281J

156. Chan C. K. и др. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires // Nature Nanotechnology 2008 3:1. Nature Publishing Group, 2007. Т. 3, № 1. С. 31–35. https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411

157. Yao Y. и др. Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life // Nano Lett. American Chemical Society, 2011. Т. 11, № 7. С. 2949–2954. https://doi.org/10.1021/NL201470J

158. Lin Y. M. и др. High performance silicon nanoparticle anode in fluoroethylene carbonate-based electrolyte for Li-ion batteries // Chemical Communications. The Royal Society of Chemistry, 2012. Т. 48, № 58. С. 7268–7270. https://doi.org/10.1039/C2CC31712E

159. Wu H. и др. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control // Nature Nanotechnology 2012 7:5. Nature Publishing Group, 2012. Т. 7, № 5. С. 310–315. https://doi.org/10.1038/nnano.2012.35

160. Xiao Q. и др. Inward lithium-ion breathing of hierarchically porous silicon anodes // Nature Communications 2015 6:1. Nature Publishing Group, 2015. Т. 6, № 1. С. 1–8. https://doi.org/10.1038/ncomms9844

161. Jia H. и др. Hierarchical porous silicon structures with extraordinary mechanical strength as high-performance lithium-ion battery anodes // Nature Communications 2020 11:1. Nature Publishing Group, 2020. Т. 11, № 1. С. 1–9. https://doi.org/10.1038/s41467-020-15217-9

162. Shen L., Wang Z., Chen L. Carbon-coated hierarchically porous silicon as anode material for lithium ion batteries // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry, 2014. Т. 4, № 29. С. 15314–15318. https://doi.org/10.1039/C4RA01255K

163. Liu X. H. и др. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation // ACS Nano. American Chemical Society, 2012. Т. 6, № 2. С. 1522–1531. https://doi.org/10.1021/NN204476H

164. Ryu I. и др. Size-dependent fracture of Si nanowire battery anodes // J. Mech. Phys. Solids. Pergamon, 2011. Т. 59, № 9. С. 1717–1730. https://doi.org/10.1016/J.JMPS.2011.06.003

165. Li J. и др. Crack Pattern Formation in Thin Film Lithium-Ion Battery Electrodes // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2011. Т. 158, № 6. С. A689. https://doi.org/10.1149/1.3574027

166. McDowell M. T. и др. In situ TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres // Nano Lett. American Chemical Society, 2013. Т. 13, № 2. С. 758–764. https://doi.org/10.1021/NL3044508

167. Shen C. и др. In Situ and Ex Situ TEM Study of Lithiation Behaviours of Porous Silicon Nanostructures // Scientific Reports 2016 6:1. Nature Publishing Group, 2016. Т. 6, № 1. С. 1–11. https://doi.org/10.1038/srep31334

168. Feng K. и др. Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications // Small. Wiley-VCH Verlag, 2018. Т. 14, № 8. С. 1702737. https://doi.org/10.1002/SMLL.201702737

169. Zhang Y. и др. Recent progress and perspectives on silicon anode: Synthesis and prelithiation for LIBs energy storage // Journal of Energy Chemistry. Elsevier, 2022. Т. 64. С. 615–650. https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2021.04.013

170. Sourice J. и др. One-Step Synthesis of Si@C Nanoparticles by Laser Pyrolysis: High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2015. Т. 7, № 12. С. 6637–6644. https://doi.org/10.1021/AM5089742

171. Kabashin A. V. и др. Laser-Processed Nanosilicon: A Multifunctional Nanomaterial for Energy and Healthcare // ACS Nano. American Chemical Society, 2019. Т. 13, № 9. С. 9841–9867. https://doi.org/10.1021/ACSNANO.9B04610

172. Kong X. и др. Necklace-like Si@C nanofibers as robust anode materials for high performance lithium ion batteries // Sci. Bull. (Beijing). Elsevier, 2019. Т. 64, № 4. С. 261–269. https://doi.org/10.1016/J.SCIB.2019.01.015

173. Xia X. и др. Recent progress of Si-based anodes in the application of lithium-ion batteries // J. Energy Storage. Elsevier, 2023. Т. 72. С. 108715. https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.108715

174. Yu Y. и др. Reversible storage of lithium in silver-coated three-dimensional macroporous silicon // Advanced Materials. John Wiley & Sons, Ltd, 2010. Т. 22, № 20. С. 2247–2250. https://doi.org/10.1002/ADMA.200903755

175. Yi R. и др. Influence of silicon nanoscale building blocks size and carbon coating on the performance of micro-sized si-c composite li-ion anodes // Adv. Energy

Mater. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. T. 3, № 11. C. 1507–1515. https://doi.org/10.1002/AENM.201300496

176. Tian H. и др. Micro-sized nano-porous Si/C anodes for lithium ion batteries // Nano Energy. Elsevier, 2015. T. 11. C. 490–499. https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2014.11.031

177. An Y. и др. Green, Scalable, and Controllable Fabrication of Nanoporous Silicon from Commercial Alloy Precursors for High-Energy Lithium-Ion Batteries // ACS Nano. American Chemical Society, 2018. T. 12, № 5. C. 4993–5002. https://doi.org/10.1021/ACSNANO.8B02219

178. An Y. и др. Scalable and Physical Synthesis of 2D Silicon from Bulk Layered Alloy for Lithium-Ion Batteries and Lithium Metal Batteries // ACS Nano. American Chemical Society, 2019. T. 13, № 12. C. 13690–13701. https://doi.org/10.1021/ACSNANO.9B06653

179. Liu Q. и др. The pursuit of commercial silicon-based microparticle anodes for advanced lithium-ion batteries: A review // Nano Research Energy. 清华大学出版社, 2022. T. 1, № 3. C. 9120037. https://doi.org/10.26599/NRE.2022.9120037

180. Zhao Z. и др. Revival of Microparticular Silicon for Superior Lithium Storage // Adv. Energy Mater. John Wiley and Sons Inc, 2023. T. 13, № 24. C. 2300367. https://doi.org/10.1002/AENM.202300367

181. Sun L. и др. Advances and Future Prospects of Micro-Silicon Anodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review // Adv. Funct. Mater. John Wiley and Sons Inc, 2024. T. 34, № 39. C. 2403032. https://doi.org/10.1002/ADFM.202403032

182. Li L. и др. Revitalizing Micro-Sized Si-Based Anodes Through Advanced Structural Design and Interface Stabilization: A Review // Small. John Wiley and Sons Inc, 2025. T. 21, № 37. C. e06603. https://doi.org/10.1002/SMLL.202506603

183. Cho W. C. и др. 5L-Scale Magnesio-Milling Reduction of Nanostructured SiO2 for High Capacity Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries // Nano Lett. American Chemical Society, 2016. T. 16, № 11. C. 7261–7269. https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.6B03762

184. Entwistle J., Rennie A., Patwardhan S. A review of magnesiothermic reduction of silica to porous silicon for lithium-ion battery applications and beyond // J. Mater. Chem. A Mater. The Royal Society of Chemistry, 2018. Т. 6, № 38. С. 18344–18356. https://doi.org/10.1039/C8TA06370B

185. Darghouth A., Aouida S., Bessais B. High Purity Porous Silicon Powder Synthesis by Magnesiothermic Reduction of Tunisian Silica Sand // Silicon 2020 13:3. Springer, 2020. Т. 13, № 3. С. 667–676. https://doi.org/10.1007/S12633-020-00433-1

186. Wang B. и др. Green utilization of silicon slime: recovery of Si and synergetic preparation of porous silicon as lithium-ion battery anode materials // Ionics 2023 29:12. Springer, 2023. Т. 29, № 12. С. 5099–5110. https://doi.org/10.1007/S11581-023-05229-Y

187. Tian K. и др. Silicon-carbon anode with high interfacial stability by a facile thermal reaction involving alkaline nitrogenous carbon source for lithium ion batteries // J. Energy Storage. Elsevier, 2023. Т. 72. С. 108401. https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.108401

188. Choi W. и др. Dynamic magnesiothermic reduction of various silica to porous silicon structures for lithium battery anodes // Electrochim. Acta. Pergamon, 2024. Т. 498. С. 144687. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2024.144687

189. Kapadnis P. S. и др. Development of Porous Silicon(Si) Anode Through Magnesiothermic Reduction of Mesoporous Silica(SiO2) Aerogel for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries // Gels. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2025. Т. 11, № 4. С. 304. https://doi.org/10.3390/GELS11040304/S1

190. Li H. и др. Controlled synthesis of mesoporous Si/C composites anode via confining carbon coating and Mg gas reduction // J. Colloid Interface Sci. Academic Press, 2022. Т. 627. С. 151–159. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2022.06.149

191. Woo C. и др. Thermo-Kinetic Design of Magnesiothermic Reduction for Morphology-Retaining Porous Si@C Anodes // Small. John Wiley and Sons Inc, 2026. С. e75004. https://doi.org/10.1002/SMLL.75004

192. Alonso Sánchez P. и др. Toward the Controlled Synthesis of Nanostructured Si and SiOx Anodes for Li-Ion Batteries via SiO2 Magnesiothermic Reduction Reaction

// ACS Appl. Energy Mater. American Chemical Society, 2025. Т. 8, № 4. С. 2249–2259. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.4C02836

193. Yang L. и др. Magnesiothermic reduction SiO coated with vertical carbon layer as high-performance anode for lithium-ion batteries // J. Energy Storage. Elsevier, 2024. Т. 99. С. 113440. https://doi.org/10.1016/J.EST.2024.113440

194. Zuo X. и др. High-Temperature Magnesiothermic Reduction Enables HF-Free Synthesis of Porous Silicon with Enhanced Performance as Lithium-Ion Battery Anode // Molecules. MDPI, 2022. Т. 27, № 21. С. 7486. https://doi.org/10.3390/MOLECULES27217486/S1

195. Yan M. и др. Key developments in magnesiothermic reduction of silica: insights into reactivity and future prospects // Chem. Sci. The Royal Society of Chemistry, 2024. Т. 15, № 39. С. 15954–15967. https://doi.org/10.1039/D4SC04065A

196. Daulay A. и др. Scalable synthesis of porous silicon nanoparticles from rice husk with the addition of KBr as a scavenger agent during reduction by the magnesiothermic method as anode lithium-ion batteries with sodium alginate as the binder // S. Afr. J. Chem. Eng. Elsevier B.V., 2022. Т. 41. С. 203–210. https://doi.org/10.1016/J.SAJCE.2022.06.005

197. Fedakar B. и др. Synthesis of silicon-modified graphite anode via molten salt-assisted magnesiothermic reduction for lithium-ion batteries // Applied Physics A 2026 132:9. Springer, 2026. Т. 132, № 9. С. 843-. https://doi.org/10.1007/S00339-026-10022-5

198. Raza A. и др. Crystallinity-controlled SiOx anode material prepared through a salt-assisted magnesiothermic reduction for lithium-ion batteries // Int. J. Energy Res. John Wiley and Sons Ltd, 2022. Т. 46, № 13. С. 18269–18277. https://doi.org/10.1002/ER.8443

199. Liu Q. и др. Magnesiothermic reduction improved route to high-yield synthesis of interconnected porous Si@C networks anode of lithium ions batteries // Energy Storage Mater. Elsevier, 2022. Т. 46. С. 384–393. https://doi.org/10.1016/J.ENSM.2021.12.017

200. Yan M. и др. Cost-competitive manufacture of porous-silicon anodes via the magnesiothermic reduction: A techno-economic analysis // J. Power Sources. Elsevier, 2023. Т. 588. С. 233720. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2023.233720

201. Hassoun J. и др. A contribution to the progress of high energy batteries: A metal-free, lithium-ion, silicon–sulfur battery // J. Power Sources. Elsevier, 2012. Т. 202. С. 308–313. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2011.11.060

202. Kim H. J. и др. Controlled Prelithiation of Silicon Monoxide for High Performance Lithium-Ion Rechargeable Full Cells // Nano Lett. American Chemical Society, 2015. Т. 16, № 1. С. 282–288. https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.5B03776

203. Zhou H., Wang X., Chen D. Li-metal-free prelithiation of Si-based negative electrodes for full Li-ion batteries // ChemSusChem. Wiley-VCH Verlag, 2015. Т. 8, № 16. С. 2737–2744. https://doi.org/10.1002/CSSC.201500287

204. Cao Z. и др. Ambient-Air Stable Lithiated Anode for Rechargeable Li-Ion Batteries with High Energy Density // Nano Lett. American Chemical Society, 2016. Т. 16, № 11. С. 7235–7240. https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.6B03655

205. Overhoff G. M. и др. A Thorough Analysis of Two Different Pre-Lithiation Techniques for Silicon/Carbon Negative Electrodes in Lithium Ion Batteries // Batter. Supercaps. John Wiley and Sons Inc, 2021. Т. 4, № 7. С. 1163–1174. https://doi.org/10.1002/BATT.202100024

206. Jia T. и др. Prelithiation strategies for silicon-based anode in high energy density lithium-ion battery // Green Energy & Environment. Elsevier, 2023. Т. 8, № 5. С. 1325–1340. https://doi.org/10.1016/J.GEE.2022.08.005

207. Wang L. и др. SBR–PVDF based binder for the application of SLMP in graphite anodes // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry, 2013. Т. 3, № 35. С. 15022–15027. https://doi.org/10.1039/C3RA42773K

208. Xiang B. и др. Electromechanical Probing of Li/Li2CO3 Core/Shell Particles in a TEM // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2013. Т. 160, № 3. С. A415. https://doi.org/10.1149/2.018303JES

209. Wang Z. и др. Application of Stabilized Lithium Metal Powder (SLMP®) in graphite anode – A high efficient prelithiation method for lithium-ion batteries // J. Power Sources. Elsevier, 2014. Т. 260. С. 57–61. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2014.02.112

210. Forney M. W. и др. Prelithiation of Silicon–Carbon Nanotube Anodes for Lithium Ion Batteries by Stabilized Lithium Metal Powder (SLMP) // Nano Lett. American Chemical Society, 2013. Т. 13, № 9. С. 4158–4163. https://doi.org/10.1021/NL401776D

211. Jarvis C. R. и др. A prelithiated carbon anode for lithium-ion battery applications // J. Power Sources. Elsevier, 2006. Т. 162, № 2. С. 800–802. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2005.07.051

212. Huang B. и др. Pre-Lithiating SiO Anodes for Lithium-Ion Batteries by a Simple, Effective, and Controllable Strategy Using Stabilized Lithium Metal Powder // ACS Sustain. Chem. Eng. American Chemical Society, 2021. Т. 9, № 2. С. 648–657. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.0C05851

213. Zhang Y. и др. Prelithiation strategies for enhancing the performance of lithium-ion batteries // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry, 2025. Т. 15, № 2. С. 1249–1274. https://doi.org/10.1039/D4RA08234F

214. Scott M. G., Whitehead A. H., Owen J. R. Chemical Formation of a Solid Electrolyte Interface on the Carbon Electrode of a Li-Ion Cell // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 1998. Т. 145, № 5. С. 1506. https://doi.org/10.1149/1.1838511

215. Shen Y. и др. Effective Chemical Prelithiation Strategy for Building a Silicon/Sulfur Li-Ion Battery // ACS Energy Lett. American Chemical Society, 2019. Т. 4, № 7. С. 1717–1724. https://doi.org/10.1021/ACSENERGYLETT.9B00889

216. Yan M. Y. и др. Enabling SiOx/C Anode with High Initial Coulombic Efficiency through a Chemical Pre-Lithiation Strategy for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2020. Т. 12, № 24. С. 27202–27209. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C05153

217. Bhujbal A. V. и др. Recent Advances in Prelithiation of Silicon Anode: Enhanced Strategy for Boosting Practicability of Li-Ion Battery // J. Electrochem. Soc.

IOP Publishing, 2023. Т. 170, № 8. С. 080506. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ACEB36

218. Jin L. и др. Pre-Lithiation Strategies for Next-Generation Practical Lithium-Ion Batteries // Advanced Science. John Wiley and Sons Inc, 2021. Т. 8, № 12. С. 2005031. https://doi.org/10.1002/ADVS.202005031

219. Choi J. и др. Weakly Solvating Solution Enables Chemical Prelithiation of Graphite–SiOx Anodes for High-Energy Li-Ion Batteries // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2021. Т. 143, № 24. С. 9169–9176. https://doi.org/10.1021/JACS.1C03648

220. Shen Y. и др. Achieving Desirable Initial Coulombic Efficiencies and Full Capacity Utilization of Li-Ion Batteries by Chemical Prelithiation of Graphite Anode // Adv. Funct. Mater. John Wiley and Sons Inc, 2021. Т. 31, № 24. С. 2101181. https://doi.org/10.1002/ADFM.202101181

221. Chen J. и др. Dynamic hydrogen bond cross-linking binder with self-healing chemistry enables high-performance silicon anode in lithium-ion batteries // J. Colloid Interface Sci. Academic Press, 2024. Т. 657. С. 893–902. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2023.12.057

222. Zhu W. и др. Progress of Binder Structures in Silicon-Based Anodes for Advanced Lithium-Ion Batteries: A Mini Review // Front. Chem. Frontiers Media S.A., 2021. Т. 9. С. 712225. https://doi.org/10.3389/FCHEM.2021.712225

223. Lestriez B. и др. On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries // Electrochem. commun. Elsevier, 2007. Т. 9, № 12. С. 2801–2806. https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2007.10.001

224. Li A. M. и др. High voltage electrolytes for lithium-ion batteries with micro-sized silicon anodes // Nature Communications 2024 15:1. Nature Publishing Group, 2024. Т. 15, № 1. С. 1–14. https://doi.org/10.1038/s41467-024-45374-0

225. Hu K. и др. High-Safety Lithium-Ion Batteries with Silicon-Based Anodes Enabled by Electrolyte Design // Chem. Asian J. John Wiley and Sons Ltd, 2023. Т. 18, № 24. С. e202300820. https://doi.org/10.1002/ASIA.202300820

226. Yang C. и др. Aqueous Li-ion battery enabled by halogen conversion–intercalation chemistry in graphite // Nature 2019 569:7755. Nature Publishing Group, 2019. Т. 569, № 7755. С. 245–250. https://doi.org/10.1038/s41586-019-1175-6

227. Qian J. и др. High rate and stable cycling of lithium metal anode // Nature Communications 2015 6:1. Nature Publishing Group, 2015. Т. 6, № 1. С. 1–9. https://doi.org/10.1038/ncomms7362

228. Fan X. и др. Highly Fluorinated Interphases Enable High-Voltage Li-Metal Batteries // Chem. Cell Press, 2018. Т. 4, № 1. С. 174–185. https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2017.10.017

229. Chen L. и др. High-Energy Li Metal Battery with Lithiated Host // Joule. Cell Press, 2019. Т. 3, № 3. С. 732–744. https://doi.org/10.1016/J.JOULE.2018.11.025

230. Rynearson L. и др. Perspective—Structure and Stability of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Anodes of Lithium-ion Batteries // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2021. Т. 168, № 3. С. 030521. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ABE984

231. Beattie S. D. и др. Si Electrodes for Li-Ion Batteries—A New Way to Look at an Old Problem // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2007. Т. 155, № 2. С. A158. https://doi.org/10.1149/1.2817828

232. Kim Y. и др. Yielding behavior of concentrated lithium-ion battery anode slurry // Physics of Fluids. American Institute of Physics Inc., 2022. Т. 34, № 12. С. 123112. https://doi.org/10.1063/5.0128872/2844153

233. Kim B. и др. Dispersion Homogeneity of Silicon Anode Slurries with Various Binders for Li-Ion Battery Anode Coating // Polymers (Basel). MDPI, 2023. Т. 15, № 5. С. 1152. https://doi.org/10.3390/POLYM15051152/S1

234. Park N. и др. Complex rheological response of Li-ion battery anode slurries // J. Power Sources. Elsevier, 2024. Т. 608. С. 234607. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2024.234607

235. Zhang Y. S. и др. A Review of Lithium-Ion Battery Electrode Drying: Mechanisms and Metrology // Adv. Energy Mater. John Wiley and Sons Inc, 2022. Т. 12, № 2. С. 2102233. https://doi.org/10.1002/AENM.202102233

236. Wolf S. и др. Process and Material Analysis of Laser- and Convection-Dried Silicon–Graphite Anodes for Lithium-Ion Batteries // World Electric Vehicle Journal 2023, Vol. 14, Page 87. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Т. 14, № 4. С. 87. https://doi.org/10.3390/WEVJ14040087

237. Scheffler S. и др. Calendering of Silicon-Containing Electrodes and Their Influence on the Mechanical and Electrochemical Properties // Batteries. MDPI, 2022. Т. 8, № 5. С. 46. https://doi.org/10.3390/BATTERIES8050046/S1

238. Abdollahifar M. и др. Insights into Influencing Electrode Calendering on the Battery Performance // Adv. Energy Mater. John Wiley & Sons, Ltd, 2023. Т. 13, № 40. С. 2300973. https://doi.org/10.1002/AENM.202300973

239. Li D. и др. Effects of calendering state on coupled electrochemical-mechanical performance of silicon based composite electrodes // Green Energy and Intelligent Transportation. Elsevier, 2024. Т. 3, № 5. С. 100154. https://doi.org/10.1016/J.GEITS.2024.100154

240. Choi H. и др. Fabrication of a Porous Copper Current Collector Using a Facile Chemical Etching to Alleviate Degradation of a Silicon-Dominant Li-ion Battery Anode // Corrosion Science and Technology. The Corrosion Science Society of Korea, 2021. Т. 20, № 5. С. 249–255. https://doi.org/10.14773/CST.2021.20.5.249

241. Wang L. и др. Advancing silicon anode in pouch li-ion batteries by plastic current collectors with surface moieties // Chemical Engineering Journal. Elsevier, 2025. Т. 519. С. 165198. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2025.165198

242. Li D. и др. Advanced Current Collector Materials for High-Performance Lithium Metal Anodes // Small. John Wiley and Sons Inc, 2022. Т. 18, № 24. С. 2200010. https://doi.org/10.1002/SMLL.202200010

243. Zhang H. и др. Control of N/P ratios and cut-off voltage for Silicon-Based Li-ion batteries // Chemical Engineering Journal. Elsevier, 2024. Т. 499. С. 155759. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.155759

244. Mu G. и др. Impacts of negative to positive capacities ratios on the performance of next-generation lithium-ion batteries // Electrochim. Acta. Pergamon, 2022. Т. 406. С. 139878. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2022.139878

245. Luo M. и др. Examining Effects of Negative to Positive Capacity Ratio in Three-Electrode Lithium-Ion Cells with Layered Oxide Cathode and Si Anode // ACS Appl. Energy Mater. American Chemical Society, 2022. Т. 5, № 5. С. 5513–5518. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.2C00665

246. Safronov D. V. и др. Lithium intercalation and deintercalation processes in Li4Ti5O12 and LiFePO4 // Inorganic Materials 2012 48:1. Springer, 2011. Т. 48, № 1. С. 57–61. https://doi.org/10.1134/S0020168512010141

247. Stenina I., Kulova T., Yaroslavtsev A. Evolution of Mn-doped LiFePO4 during cycling: Fast synchrotron operando Mössbauer studies // Mater. Today Chem. Elsevier, 2024. Т. 39. С. 102160. https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2024.102160

248. Matsuda H., Ayabe Y. Zur Theorie der Randles-Sevčikschen Kathodenstrahl-Polarographie // Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. John Wiley & Sons, Ltd, 1955. Т. 59, № 6. С. 494–503. https://doi.org/10.1002/BBPC.19550590605

249. Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Nanomaterials for lithium-ion batteries and hydrogen energy // Pure and Applied Chemistry. Walter de Gruyter GmbH, 2017. Т. 89, № 8. С. 1185–1194. https://doi.org/10.1515/PAC-2016-1204/XML

250. Stenina I. A. и др. High grain boundary density Li4Ti5O12/anatase-TiO2 nanocomposites as anode material for Li-ion batteries // Mater. Res. Bull. Pergamon, 2016. Т. 75. С. 178–184. https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2015.11.050

251. Editors G. и др. Nanoionics: ionic charge carriers in small systems // Physical Chemistry Chemical Physics. Royal Society of Chemistry, 2009. Т. 11, № 17. С. 3011–3022. https://doi.org/10.1039/B902586N

252. Tzeng Y., Jhan C. Y., Wu Y. H. Effects of Pyrolysis on High-Capacity Si-Based Anode of Lithium Ion Battery with High Coulombic Efficiency and Long Cycling Life // Nanomaterials 2022, Vol. 12,. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Т. 12, № 3. https://doi.org/10.3390/NANO12030469

253. Chang Q. и др. In Situ Partial Pyrolysis of Sodium Carboxymethyl Cellulose Constructing Hierarchical Pores in the Silicon Anode for Lithium-Ion Batteries // ACS Appl. Energy Mater. American Chemical Society, 2021. Т. 5, № 1. С. 380–386. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.1C02911

254. Chen K. S., Yeh R. Z., Chang Y. R. Kinetics of thermal decomposition of styrene-butadiene rubber at low heating rates in nitrogen and oxygen // Combust. Flame. Elsevier, 1997. Т. 108, № 4. С. 408–418. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(96)00142-3

255. Inagaki M. Carbon coating for enhancing the functionalities of materials // Carbon N. Y. Pergamon, 2012. Т. 50, № 9. С. 3247–3266. https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2011.11.045

256. Wang Z. и др. Carbon coatings design to optimize electro-chemo-mechanical behavior of lithium-ion battery electrodes: A review // Mater. Today Energy. Elsevier, 2025. Т. 52. С. 101951. https://doi.org/10.1016/J.MTENER.2025.101951

257. Li Z. и др. Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres // Prog. Mater. Sci. Pergamon, 2023. Т. 135. С. 101089. https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2023.101089

258. Stenina I. и др. Electrochemical Properties of LiFePO4 Cathodes: The Effect of Carbon Additives // Batteries 2022, Vol. 8,. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Т. 8, № 9. https://doi.org/10.3390/BATTERIES8090111

259. Li X. и др. Intergrowth of Graphite-Like Crystals in Hard Carbon for Highly Reversible Na-Ion Storage // Adv. Funct. Mater. John Wiley and Sons Inc, 2022. Т. 32, № 2. С. 2106980. https://doi.org/10.1002/ADFM.202106980

260. Lee S. M., Lee S. H., Roh J. S. Analysis of Activation Process of Carbon Black Based on Structural Parameters Obtained by XRD Analysis // Crystals 2021, Vol. 11,. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Т. 11, № 2. С. 1–11. https://doi.org/10.3390/CRYST11020153

261. Madapura S., Steckl A. J., Loboda M. Heteroepitaxial Growth of SiC on Si(100) and (111) by Chemical Vapor Deposition Using Trimethylsilane // J.

Electrochem. Soc. IOP Publishing, 1999. T. 146, № 3. C. 1197. https://doi.org/10.1149/1.1391745

262. Zhang S. и др. High-Speed Preparation of <111>- and <110>-Oriented β-SiC Films by Laser Chemical Vapor Deposition // Journal of the American Ceramic Society. John Wiley & Sons, Ltd, 2014. T. 97, № 3. C. 952–958. https://doi.org/10.1111/JACE.12706

263. Meng L. и др. Preparation and Performance of in Situ Carbon-Coated Silicon Monoxide@Carbon@Carbon Microspheres Composite Anode Material for Lithium-Ion Batteries // Engineered Science. Engineered Science Publisher, 2022. T. 20. C. 134–143. https://doi.org/10.30919/ES8D673

264. Yang D. и др. Sealing porous carbon via surface-initiated polymerization achieves low-surface-area Si-C microparticles for Li-ion batteries // Nano Energy. Elsevier, 2024. T. 127. C. 109744. https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2024.109744

265. Mawhinney D. B., Glass J. A., Yates J. T. FTIR Study of the Oxidation of Porous Silicon // Journal of Physical Chemistry B. American Chemical Society , 1997. T. 101, № 7. C. 1202–1206. https://doi.org/10.1021/JP963322R

266. Yen Y. S., Wong J. S. Band distortions and inversions in FTIR spectra of silicon dioxide on silicon // Mikrochim. Acta. Springer-Verlag, 1988. T. 94, № 1–6. C. 441–444. https://doi.org/10.1007/BF01205925/METRICS

267. Schuttlefield J. D., Cox D., Grassian V. H. An investigation of water uptake on clays minerals using ATR-FTIR spectroscopy coupled with quartz crystal microbalance measurements // Journal of Geophysical Research Atmospheres. Blackwell Publishing Ltd, 2007. T. 112, № 21. https://doi.org/10.1029/2007JD008973

268. Bertaux J., Fröhlich F., Ildefonse P. Multicomponent analysis of FTIR spectra; quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments // Journal of Sedimentary Research. GeoScienceWorld, 1998. T. 68, № 3. C. 440‑447. https://doi.org/10.2110/JSR.68.440

269. Mazouzi D. и др. Critical roles of binders and formulation at multiscales of silicon-based composite electrodes // J. Power Sources. Elsevier, 2015. T. 280. C. 533–549. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2015.01.140

270. Delpuech N. и др. Critical Role of Silicon Nanoparticles Surface on Lithium Cell Electrochemical Performance Analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR, and BDS Spectroscopies // Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society, 2014. Т. 118, № 31. С. 17318–17331. https://doi.org/10.1021/JP503949Y

271. Ding N. и др. Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries // J. Power Sources. Elsevier, 2009. Т. 192, № 2. С. 644–651. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2009.03.017

272. Iurilli P., Brivio C., Wood V. On the use of electrochemical impedance spectroscopy to characterize and model the aging phenomena of lithium-ion batteries: a critical review // J. Power Sources. Elsevier, 2021. Т. 505. С. 229860. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2021.229860

273. Moss P. L. и др. Investigation of solid electrolyte interfacial layer development during continuous cycling using ac impedance spectra and micro-structural analysis // J. Power Sources. Elsevier, 2009. Т. 189, № 1. С. 66–71. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2008.11.048

274. Kislov D. A., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Lithiation/delithiation kinetics in nano-, micro- and highly porous silicon // Solid State Sci. Elsevier Masson, 2025. Т. 168. С. 108004. https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2025.108004

275. Bhar M. и др. Effective upcycling of waste separator and boosting the electrochemical performance of recycled graphite anode for lithium-ion batteries // J. Power Sources. Elsevier, 2023. Т. 580. С. 233403. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2023.233403

276. Loveridge M. J. и др. Towards High Capacity Li-ion Batteries Based on Silicon-Graphene Composite Anodes and Sub-micron V-doped LiFePO4 Cathodes // Scientific Reports 2016 6:1. Nature Publishing Group, 2016. Т. 6, № 1. С. 37787-. https://doi.org/10.1038/srep37787

277. Han J. и др. Homogenizing Silicon Domains in SiOx Anode during Cycling and Enhancing Battery Performance via Magnesium Doping // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2021. Т. 13, № 44. С. 52202–52214. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.1C14121

278. Chen C. и др. Mesoporous carbon shell encapsulated silicon/graphite composite with two-dimensional conductive networks and self-adaptive spacing for enhanced lithium-ion storage performance // J. Power Sources. Elsevier, 2025. Т. 645. С. 237154. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2025.237154

279. Liu Z. и др. Revealing lithium-deficient delithiation pathways and carbon modulation effects in silicon-based anodes for rational composite design // Electrochim. Acta. Pergamon, 2026. Т. 548. С. 147915. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2025.147915

280. Lebègue E. Allen J. Bard, Larry. R. Faulkner, Henry S. White: Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 3rd edition, Wiley // Transition Metal Chemistry. Springer Science and Business Media LLC, 2023. Т. 48, № 6. С. 433–436. https://doi.org/10.1007/S11243-023-00555-6

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Kislov D.A.**, Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Lithiation/delithiation kinetics in nano-, micro- and highly porous silicon, **Solid State Sciences**, 2025, Vol. 168, P. 108004, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2025.108004.

2. **Кислов Д.А.**, Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Особенности работы анодов литий-ионного аккумулятора на основе композитов кремний-графит различного состава, **Журнал неорганической химии**, 2026, Т.71, С. 1088 – 1099, DOI: 10.7868/S3034560X26070141.

Kislov D.A., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Performance Features of Lithium-Ion Battery Anodes Based on Silicon-Graphite Composites of Various Compositions, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2026, Vol. 71, PP. 972 – 980, DOI: 10.1134/S0036023626601376 (переводная версия).

3. **Kislov D.A.**, Stenina I.A., Zalygin A.V., Naumov A.V., Yaroslavtsev A.B. Carbon coating based on polymer binders for silicon anodes of lithium-ion batteries, **Journal of Applied Electrochemistry**, 2026, Vol. 56, № 193, DOI: 10.1007/s10800-026-02578-0.

4. **Кислов Д.А.**, Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Полимерные связующие как прекурсоры для углеродных покрытий кремниевых анодов литий-ионных аккумуляторов, **Журнал прикладной химии**, 2026, Т. 99, № 9, С. 792 – 803, DOI: 10.7868/S3034554526090048.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БЭТ	Метод Брунауэра-Эммета-Теллера
ИК	Инфракрасная спектроскопия
КР	Спектроскопия комбинационного рассеяния света
КЭ	Кулоновская эффективность
ОКР	Область когерентного рассеяния
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
РФА	Рентгенофазовый анализ
РФлА	Рентгенофлуоресцентный анализ
РЭМ	Растровая электронная микроскопия
УНТ	Углеродные нанотрубки
УП	Углеродное покрытие
ЦВА	Циклическая вольтамперометрия

CC	Constant Current / Режим заряда-разряда при постоянном токе
CCCV	Constant Current Constant Voltage / Режим заряда-разряда при постоянном токе с последующей выдержкой при постоянном напряжения
CPE	Constant Phase Element / Элемент постоянного сдвига фаз
DCIR	Direct Current Internal Resistance / Сопротивление постоянному току
DEC	Diethyl Carbonate / Диэтилкарбонат
EC	Ethylene Carbonate / Этиленкарбонат
FEC	Fluoroethylene Carbonate / Фторэтиленкарбонат
Na-Alg	Na-alginate / Альгинат натрия
Na-CMC	Na-Carboxymethyl cellulose / Карбоксиметилцеллюлоза натрия
Na-PAA	Na-Poly(acrylic acid) / Полиакрилат натрия
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone / N -метил-2-пирролидон
PVDF	Polyvinylidene Fluoride / Поливинилиденфторид
SBR	Styrene-Butadiene Rubber / Стирол-бутадиеновый каучук
SEI	Solid Electrolyte Interphase / Твердоэлектролитный межфазный слой
VC	Vinylene Carbonate / Виниленкарбонат

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю и особую благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. РАН И.А. Стениной, без которой выполнение данной работы было бы невозможным, за руководство, всестороннюю поддержку, помощь в постановке задач, работе и обсуждении полученных результатов. Автор признателен академику А.Б. Ярославцеву за помощь и активное участие в рецензировании этой рукописи и научных трудов, опубликованных на основе полученных результатов.

Автор благодарит к.ф.-м.н. Залыгина А.В., д.ф.-м.н. Наумова А.В., к.ф.-м.н. Колчина А.В., Крупанову Д.А. за помощь в съемке КР-спектров и к.ф.-м.н. Табачкову Н.Ю. за съемку ПЭМ.

Автор благодарит всех сотрудников лаборатории ионики функциональных материалов и центр коллективного пользования ФГБУН ИОНХ РАН, а также сотрудников лаборатории химических источников тока АО «АВЭКС» за помощь в проведении исследования и предоставленный доступ к аналитическому и технологическому оборудованию.

Автор выражает отдельную благодарность д.х.н. Корнилову Д.Ю., к.х.н. Воропаевой Д.Ю., Пунтусовой Л.А., к.х.н. Рустамовой Е.Г. и Корчуну А.В. за помощь в обсуждении результатов, переданный ценный научный и практический опыт в области материаловедения химических источников тока.