

С.П. Куксенко, Г.О. Каленюк, Ю.О. Тарасенко, М.Т. Картель

СТАБІЛЬНІ КРЕМНІЄВІ ЕЛЕКТРОДИ З ПОЛІВІНІЛІДЕНФТОРИД-ЗВ'ЯЗУЮЧИМ ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: sergii.kuksenko@nas.gov.ua

Заміна інтеркальованого графіту у традиційних літій-іонних акумуляторах на конверсійний кремнієвий анодний матеріал надає перевагу в підвищенні питомої енергії за нижчу ціну. Суттєвим недоліком кремнію є його дуже велике розбухання при насиченні літієм, із зростанням механічних навантажень в об'ємі електродного шару. Пряме використання кремнію, навіть нанорозмірного, неможливе без модифікування межі поділу «кремній | електроліт». Показане стабільне циклювання кремнієвих електродів на основі нанокомпозиту $\text{Si}@\text{SiOC}\&\text{C}$ ($0\text{D} \supset \text{мікро}-3\text{D}$) з високим вмістом кремнію ($9\text{нано-Si}@\text{ISiOC}\&\text{C}$ по масі) активною електропровідною добавкою синтетичного графіту KS6 і полівініліденфторид-зв'язуючим у традиційному етиленкарбонатному електроліті. Обговорюється вплив збагаченого вуглецем оксикарбиду кремнію (склоподібного вуглецю) – $\text{SiOC}\&\text{C}$ як модифікатора межі поділу «кремній | електроліт», синтезованого з використанням поліметилфенілсилоксану, на їхню електрохімічну поведінку. Формування при синтезі композиту структурно-інтегрованої межі поділу фаз, висока механічна міцність склоподібного вуглецю, здатність $\text{SiOC}\&\text{C}$ розміщувати у своєму об'ємі відносно велику кількість літію і низька електрокаталітична активність цього матеріалу по відношенню до органічного електроліту дозволяють акомодувати без розтріскування об'ємні зміни кремнію при літіюванні–делітіюванні, вирішуючи проблему запобігання руйнації вуглецевого покриття активних наночастинок в процесі тривалого циклювання кремнієвих електродів. Склоподібний вуглецевий матеріал також може сприяти фазовому переходу кубічного $\alpha\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$, при утворенні якого об'єм вихідного кремнію зростає на 280 %, у більш щільний орторомбичний $\beta\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$, із меншим зростанням об'єму кремнію (на 210 %). Тому звичайне для графітового аноду літій-іонних акумуляторів полівініліденфторид-зв'язуюче здатне забезпечити ефективний електричний контакт між частинками активного кремнієвого матеріалу і струмовідводом-підкладкою. Такі електроди ефективні для використання у високоенергоємних літій-іонних суперкумуляторах.

Ключові слова: нанокремній, синтетичний графіт, збагачений вуглецем оксикарбід кремнію (склоподібний вуглець), кремнієві нанокомпозити, полівініліденфторид, етиленкарбонатний електроліт, літій-іонні акумулятори

На даний час літій-іонні акумулятори (ЛІА) є найкращими електрохімічними системами зберігання електричної енергії (рис. 1 а). Вони застосовуються у мікроелектроніці, електроінструментах, джерелах безперебійного живлення, електромобілях, авіації, космічних апаратах, стаціонарних пристроях накопичення електричної енергії, яка отримується з поновлюваних природних джерел [1–9]. Збільшенню ринку цих суперкумуляторів [10–12] сприяє зростаюча жорсткість вимог до охорони навколишнього середовища. Очікується, що до 2022 року продаж ЛІА сягне понад 69 млрд. доларів США і буде далі зростати на 16 % у рік [13]. При цьому важливо, що ЛІА мають резервні перспективи

подальшого підвищення їхніх електрохімічних параметрів. Якщо питома енергія сучасних ЛІА (з графітовим анодом і катодом із літійованих оксидів перехідних металів) вже досягає ~ 250 Вт·год/кг, то заміна інтеркальованого графіту на конверсійні анодні матеріали (металічний літій, кремній, алюміній чи олово) (рис. 1 б) дозволяє досягти ~ 400 Вт·год/кг, а при додатковому переході на сірчаний та кисневий катода можна отримати ~ 500 Вт·год/кг і навіть вище. Останнім часом на ринок надходять батареї ЛІА з кремнійвмісним анодом (Panasonic – для електромобілів Tesla X, Tesla 3, LG Chem – для Chevrolet[®]X, Renault Zoe) [14, 15], що надає, у порівнянні з традиційними ЛІА з

графітовим анодом, перевагу в підвищенні питомої енергії за нижчу ціну.

Суттєвими недоліками кремнію є його дуже велике розбухання при насиченні літієм, із зростанням механічних навантажень в об'ємі електродного шару (які викликають, окрім іншого, порушення електричного контакту активного матеріалу з струмовідводом і прискорення корозії), що призводить до низької стабільності циклювання електродів [15].

У намаганні підвищити питомі показники енергії та потужності ЛІА основні зусилля дослідників націлені на використання кремнієвих наноматеріалів. Але у цьому

випадку посилюється проблема високої хімічної активності кремнію по відношенню до рідких органічних електролітів (РОЕ) [16, 17]. Раніше нами [18, 19] була обґрунтована марність дизайну кремнієвих електродних матеріалів без модифікування межі поділу «кремній | електроліт». І дійсно, пряме використання кремнію, навіть нанорозмірного (будь-якого типу морфології від 0D-нанодисперсного до 3D-нано-структурованого) та модифікування електрода шляхом зміни природи зв'язуючого, а також збільшення кількості електропровідних добавок, не мали успіху [20–32].

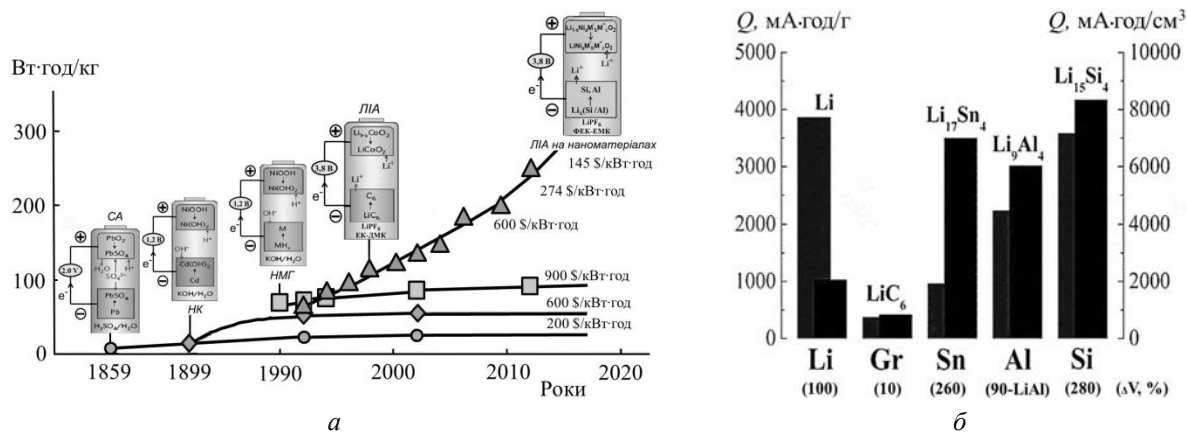


Рис. 1. Динаміка зростання питомої енергії електрохімічних акумуляторів (з цінами за кВт·год) по мірі їхньої появи та вдосконалення (а), а також питомі ємності (із зазначенням зміни об'єму) перспективних конверсійних анодних матеріалів у порівнянні з інтеркальованим графітом (б). При побудові графіків (а) використані роботи [1, 2] та повідомлення на сайті «www.greencarcongress.com»

За твердженнями багатьох авторів [33–37], традиційне для графітового аноду ЛІА зв'язуюче з полівініліденфториду (ПВДФ) є непридатним для кремнієвих електродів через його недостатню механічну міцність, щоб протистояти великим змінам об'єму кремнію при насиченні-вилученні літію. Навіть при використанні порошку нанокремнія, електроди з ПВДФ втрачають до 45 % початкової ємності вже після 100 циклів заряду-розряду [38]. Можлива причина цього – слабкі адгезійні властивості ПВДФ, що викликає деламінацію активного електродного матеріалу [39, 40].

У цій роботі доведено стабільне циклювання кремнієвих електродів на основі нанокомпозиту Si@SiOC&C (0D ⊃ мікро–3D)

з високим вмістом кремнію, активною електропровідною добавкою синтетичного графіту KS6 та ПВДФ-зв'язуючим у традиційному етиленкарбонатному електроліті.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі застосовували:

- синтетичний графіт на основі коксу компанії «Timcal» (Швейцарія) з частинками ізометричного типу розміром до 6.5 мкм (D₉₀) і питомою поверхнею ~20 м²/г, мікрофотографії скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) якого показані на рис. 2 а;
- нанопорошок кремнію (нано-Si) у вигляді структурованих агрегатів первинних частинок сферичної форми розміром 30–

50 нм з питомою поверхнею 70–80 м²/г та насипною густиною ~0.08 г/см³, одержаний розкладанням силану [41] (його фотографія та СЕМ-мікрофотографія наведені на рис. 2 б); – поліметилфенілсилоксан (ПМФС) компанії «Aldrich» [-Si(CH₃)(C₆H₅)O]_n, торгова марка 710®), із густиною 1.10 г/см³, при контрольованому піролізі якого (в аргоні при нагріванні до 1100 °С) утворюється склоподібний вуглець (СУ) емпіричної формули SiOC&C (фотографія СУ наведена на рис. 2 в) – матеріал зі структурою відкритої полімерної сітки двох взаємопроникних фаз – аморфного оксикарбиду кремнію (SiOC без зв'язків Si-Si) і високорозупорядкованого вуглецю з випадковим розташуванням гексагональних нанометрових шарів, частина яких укладена в когерентних доменах, а решта – переплетені між собою. Завдяки цьому, в структурі утворюється великий об'єм мікропорожнин, а матеріал набуває високої твердості та механічної міцності.

За даними енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС), представленими у вигляді характерних піків

вуглецю, кисню та кремнію (рис. 2 в), атоми кремнію в SiOC одночасно пов'язані з атомами кисню та вуглецю (в тому числі з гексагональних шарів), де на кожні два атоми кремнію припадає один атом кисню, а атом вуглецю може бути зв'язаним з атомом із гексагонального шару. Збагачений вуглецем SiOC&C розглядається як допований кремнієм жорсткий вуглець [42]. Інкапсулювання гексагональних кластерів (одно- та багат шарових графенових утворень) в об'ємі СУ дозволяє ефективно вирішити дилему високої площі поверхні та малої густини, що виникає при прямому використанні графену як анодного матеріалу для ЛІА. Збільшення вмісту вуглецю у SiOC&C суттєво покращує його електрохімічні параметри [42, 43];

– кремнієві наноконізати складу 98(1нано-Si +4KS6)@2СУ і 9нано-Si@1СУ (його фотографія та мікрофотографія просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності (ПЕМ-ВР) показані на рис. 2 з), де числа біля вказаної речовини позначають її масову частку, синтезовані з використанням ПМФС.

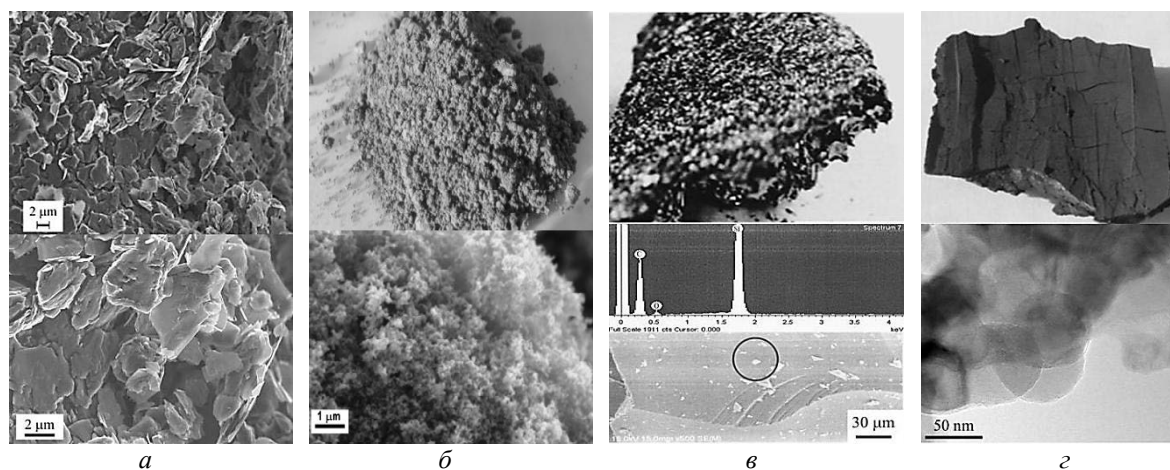


Рис. 2. Фотографії та мікрофотографії СЕМ (а–в) та ТЕМ-ВР (г) матеріалів, які були використані: KS6 (а), нано-Si (б), СУ с ЕДРС-спектром (в), 9нано-Si@1СУ (г)

Характерною особливістю застосованого в даній роботі синтезу є виключення утворення агрегатів із наночастинок кремнію, де кожна із них вкладена в «обойму» СУ, завдяки стабілізуючій дії органічного шару, який пасивує поверхню ще до карбонізації. Крім того, в процесі синтезу

усуваються активні центри у вигляді силанольних груп і формується структурно-інтегрована межа поділу між кремнієм і СУ. Матриця композиту із жорсткого вуглецю сприяє як обмеженню дисперсії наночастинок кремнію за розмірами, так і спрямованій зміні міжчастинкових взаємодій. При цьому СУ

слугує електронним і іонним містками між окремими частинками, а також виконує роль зв'язуючого між ними. Завдяки монодисперсності кремнію та стабільному прошарку СУ, композити з такою матрицею є гомогенними утвореннями [44–49].

Електрохімічні дослідження проводили на т. зв. «намазних» електродах. Як зв'язуюче при виготовленні електродних мас застосовували ПВДФ, розчинений у метилпіролідоні. Для виготовлення KS6-електрода використовували суспензію з 10 мас. % ПВДФ, а для електродів із суміші 1нано-Si+4KS6 та композитів 98(1нано-Si+4KS6)@2СУ або 9нано-Si@1СУ – 15 мас. % ПВДФ. Суспензії електродних мас (як в'язкі субстанції) рівномірно наносили шаром 100–110 мкм на мідну фольгу завтовшки 20 мкм, яка виконує роль струмовідвода. Попередню сушку електродних стрічок проводили при 120 °С протягом 30 хв, з яких вирізали робочі електроди у формі дисків діаметром 12 мм.

Електроди циклювали у напівелементах, де металічний літій (завтовшки 0.25 мм) слугує одночасно протиелектродом й електродом порівняння. При розміщенні на літії (з боку просоченого електролітом сепаратора) Al-фольги (завтовшки 21 мкм) його поверхня *in situ* збагачується надстехіометричним сплавом Li_{1+x}Al (такий електрод позначений як «Li@Li_{1+x}Al»). Таке реструктурування поверхні Li-електрода ефективно усуває її неоднорідності та збільшує іонну провідність ізолюючого поліфункціонального шару (ППШ), який дозволяє катіонам літію мігрувати (завдяки його схожості з твердим електролітом, використовується також термін «solid electrolyte interphase» (SEI)). Такий електрод має суттєво меншу величину поляризаційного опору та на ньому спостерігається рівномірне розчинення–осадження літію [50, 51].

Як електроліт застосовували 1М розчин LiPF_6 у суміші етиленкарбонату (ЕК) та етилметилкарбонату (ЕМК) (1:2 об.). Вміст води в електроліті не перевищує 20 ppm (титрування за Фішером). Напівелементи (стандартні елементи габариту R2016) збирали у заповненому аргоном боксі, в якому вміст H_2O і O_2 складав менше 1 ppm кожного. Перед використанням електродів

проводили їхню технологічну витримку протягом 24 год. Циклювання напів-елементів здійснювали на випробувальному стенді «TOSCAT 3100» (Toyo System Co.) при 25 °С в режимі постійного струму (*nc*) та змішаному режимі постійний струм/ постійна напруга (*nc/nn*). Питому ємність відносили до маси електрохімічно активних матеріалів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Оскільки як активну електропровідну добавку в кремнієвих електродах використовували графіт KS6, то логічно розглянути його індивідуальну електрохімічну поведінку. На рис. 3 представлені заряд-розрядні криві напівелементів з KS6-електродом і протиелектродом із металічного літію без і з поверхневим сплавом Li_{1+x}Al з напесованої алюмінієвої фольги. Помітно, що KS6-електрод має близьку до теоретичної оборотну ємність і демонструє притаманні графіту фазові переходи, що виглядають як плато потенціалів у діапазоні 0.25–0.05 В. Затримки потенціалів в областях ~0.8 та 1.4 В викликані відповідно формуванням ППШ та розкладанням невеликої кількості солі LiPF_6 в електроліті з утворенням LiF. Через відносно високу питому поверхню графіту KS6 кулонівська ефективність першого циклу електрода на його основі суттєво нижча, ніж у електродів з графітами MAG і MCMB-10-28 [52].

Заміна Li-протиелектрода на Li@Li_{1+x}Al-протиелектрод у напівелементах з робочим електродом з KS6 приводить до поліпшення їхніх заряд-розрядних характеристик (зниженню поляризації та зростанню кулонівської ефективності). Тому в напівелементах з кремнієвим електродом застосовували виключно Li@Li_{1+x}Al-протиелектрод.

На рис. 4 наведені криві циклювання напівелементів з робочими електродами на основі суміші 1нано-Si + 4KS6 (а) і композиту 98(1нано-Si + 4KS6)@2СУ (б). На відміну від графіту, з чітко вираженими плато потенціалів, для кремнію процеси введення-видалення літію мають більш складний характер, що пов'язане з ланцюгом перетворень: $\kappa\text{-Si} \rightarrow a\text{-Li}_x\text{Si} \rightarrow$ кристалічна фаза $\text{Li}_{15}\text{Si}_4 \rightarrow a\text{-Li}_z\text{Si} \rightarrow a\text{-Si}$. Плато на розрядних кривих в області ~0.45 В

відповідає видаленню літію з $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, який утворюється при потенціалах, близьких до стандартного потенціалу літійового електрода [53].

Швидке спадання оборотної ємності зі збільшенням кількості циклів і зростання внутрішнього опору напівелемента з робочим електродом на основі суміші $\text{1нано-Si} + 4\text{KS6}$ викликані рядом причин: утворення пасивуючого шару (який ускладнює міграцію катіонів літію) на поверхні наночастинок кремнію через їхню високу хімічну активність по відношенню до компонентів органічного електроліту [16–19, 54, 55]; необоротного зв'язування катіонів літію у вигляді хімічних сполук з природним шаром

оксидних і силанольних груп [20, 54]; так званим «електрохімічним спіканням» – взаємним злиттям наночастинок кремнію при їх послідовному «розбуханні» та «стисненні» при заряді-розряді з утворенням щільних блоків [20] і втратою електричного контакту зі струмовідводом, тому що ПВДФ-зв'язуюче в електроді не здатне нівелювати великі зміни їх об'єму (для ПВДФ модуль Юнга дорівнює лише 650 МН/м^2 , що приблизно у шість разів менше, ніж у карбоксиметилцелюлози або поліакрилової кислоти, які, як зв'язуючі, забезпечують набагато вищу циклічну стабільність кремнієвих електродів [34, 56, 57]).

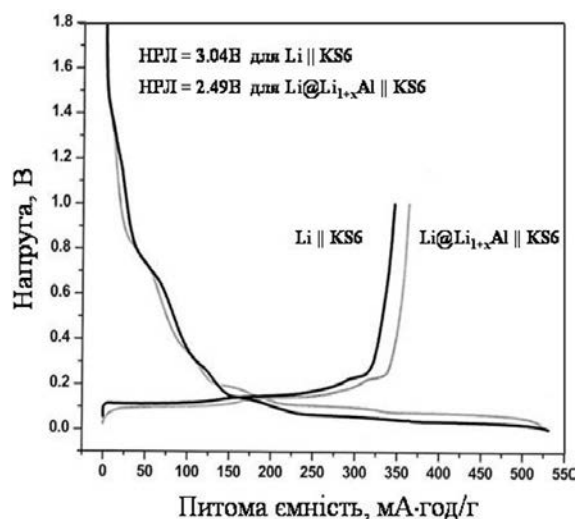


Рис. 3. Заряд–розрядні криві (в діапазоні 0.01–1.0 В постійним струмом 1 мА/см^2 , що відповідає 155 мА/г) першого циклу напівелементів з KS6 -електродом і протиелектродом з металічного Li без і з напресованою Al -фольгою. НРЛ напівелементів вимірювали через добу після герметизації

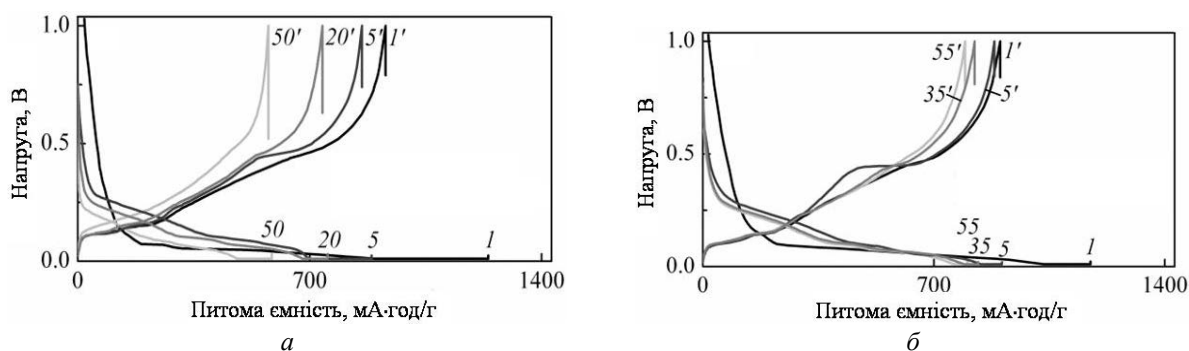
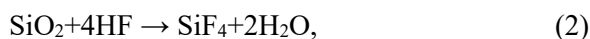


Рис. 4. Заряд-розрядні криві напівелементів з робочими електродами на основі: суміші $\text{1нано-Si}+4\text{KS6}$ (а) [20]; композита $98(\text{1нано-Si}+4\text{KS6})@2\text{CY}$ (б) у режимах nc/ni (250 мА/г , 10 мВ , 25 мА/г) та nc (250 мА/г , 1.0 В). Вертикальні лінії в кінці кривих відображають зміну напруги на напівелементах при зміні напрямку струму. Цифри біля кривих – номери напівциклів

У присутності вологи відбувається (за автокаталітичним механізмом) гідроліз аніона PF_6^- :



Утворенні HF , POF_3 та PF_5 призводять до деградації електродів і РОЕ. Ще до початку сплавоутворення можлива взаємодія оксиду на поверхні кремнію з HF :



що сприяє руйнуванню оксидного шару, але збільшує вміст води в електроліті. В свою чергу, POF_3 та PF_5 запускають каскадні реакції з розчинниками РОЕ.

Наявність силанольних функціональних груп полегшує перехід електронів з поверхні наночастинок кремнію на деполаризатор і, таким чином, призводить до прискореної взаємодії з електролітом, що викликає істотну хімічну перебудову, пов'язану з формуванням іонно-ковалентних зв'язків кремній-фтор: $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv \dots \equiv\text{Si}-\text{OH} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{F}$ [20]. Реакції з електролітом переважають на стадії делітіювання, коли вміст літію у частинках кремнію на межі поділу з електролітом стає дуже малим. З іншого боку, при літіюванні кремній знаходиться під катодним захистом, коли на поверхні створених тріщин утворюється новий ППШ. У результаті відбувається конкуренція між утворенням ППШ з властивостями твердого електроліту (в результаті електрохімічних реакцій) та формуванням пасивуючого шару (в результаті прямих хімічних реакцій кремнію з електролітом) [16, 17].

На відміну від суміші $1\text{нано-Si}+4\text{KS6}$, використання композиту $98(1\text{нано-Si}+4\text{KS6})@2\text{СУ}$ (матеріалу з дуже низьким вмістом склоподібного вуглецю) дозволяє істотно поліпшити утримання оборотної ємності та забезпечити досить низький та стабільний внутрішній опір напівелемента при тривалому циклюванні, навіть при використанні в робочому електроді ПВДФ-зв'язуючого.

Серед розмаїття кремнієвих наноструктур, які розроблені за два останніх десятиріччя, найбільш прийнятними для промислового використання виявилися сплави на основі кремнію [58] та гетерогенні

структури з нанокремнію та СУ (збагаченого вуглецем оксикарбиду кремнію, $\text{SiOC}\&\text{C}$) [44–46, 59–64]. Ми першими використали цей матеріал як матрицю/покриття для кремнієвих наночастинок [44–46, 59–61].

Дизайн композиту нано- $\text{Si}@\text{SiOC}\&\text{C}$ (0D–мікро-3D, так званого «непористого 3D-кремнію»), побудований на ідеї контролю його особливостей на декількох рівнях. На атомарному використовується допущення для стабілізації процесу насичення активного матеріалу іонами літію, що покращує циклічний ресурс. На нанорівні матеріал складається з декількох компонентів, які виконують специфічні функції: гетеро-наноструктуроване покриття з електропровідної кераміки $\text{SiOC}\&\text{C}$ захищає активний матеріал від прямого контакту з електролітом і запобігає небажаним реакціям між ними, тоді як графенові кластери у ньому виконують роль шляхів перенесення електронів та іонів літію. Керамічна матриця/покриття ізолює наночастинки активного матеріалу одну від іншої та запобігає формуванню агломератів. Таким чином, знімаються проблеми низької електропровідності активного матеріалу та повільної дифузії іонів літію в ньому, а також дилема малої площі поверхні активного матеріалу та його високої щільності, які обмежують електрохімічні параметри електродів, виготовлених на його основі. На макрорівні зберігається досить висока площа поверхні первинного наноматеріалу та забезпечується низька площа поверхні вторинного мікроматеріалу.

Здатність $\text{SiOC}\&\text{C}$ розмішувати у своєму об'ємі відносно велику кількість літію, формування при синтезі композиту структурно-інтегрованої межі поділу фаз з кремнієм і відносно низька електрокаталітична активність цього матеріалу по відношенню до органічного електроліту [42] дозволяють акомодувати без розтріскування об'ємні зміни нижче розміщених наночастинок кремнію при літіюванні–делітіюванні. Таким чином, вирішується проблема запобігання руйнації вуглецевого покриття в процесі тривалого циклювання кремнієвих електродів [54, 63].

Навіть при 90 %-му вмісті кремнію в композиті спостерігається (рис. 5) висока стабільність циклювання напівелементів з

робочими електродами із суміші композиту, графіту KS6 і ПВДФ-зв'язуючого (раніше вміст кремнію у композиті був 70 мас. % [44–46, 54, 59–61] і 20 мас. % [62, 64]), особливо після усунення негативного впливу

фазових переходів шляхом переходу на режим циклювання *nc/nn*. При цьому оборотна ємність приблизно втричі вища, ніж у графітових матеріалів.

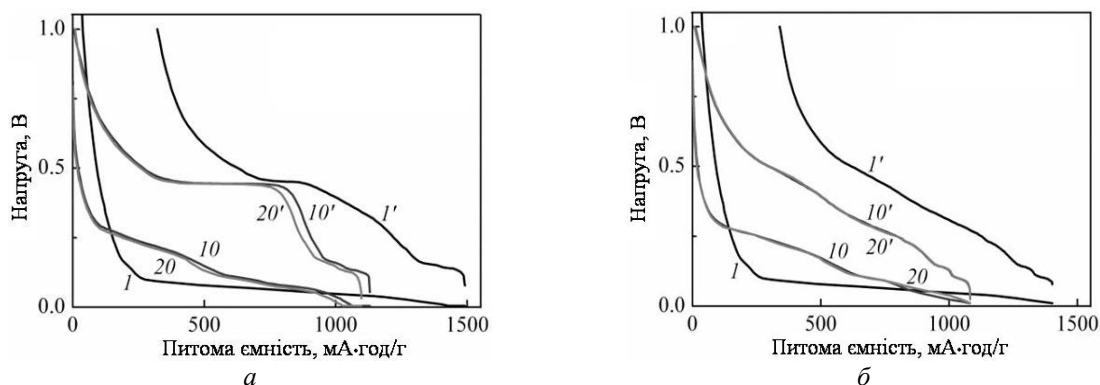


Рис. 5. Заряд-розрядні криві напівелементів з робочими електродами із 1(9нано-Si@1CY+2KS6 у режимах: *nc/nn* (300 мА/г, 10 мВ, 30 мА/г) і *nc* (100 мА/г, 1,0 В) (а); *nc* (300 мА/г, 10 мВ) і *nc* (100 мА/г, 1 В). Цифри біля кривих – номери напівциклів

Таким чином, можна впевнено говорити про високу механічну міцність СУ при циклюванні електродів з такими композитами та про ефективну протидію СУ-покриття тиску літій-кремнієвого сплаву, що збільшується в об'ємі при їх заряді [54, 63]. СУ може також сприяти фазовому переходу кубічного α -Li₁₅Si₄, при утворенні якого об'єм вихідного кремнію зростає на 280 %, у більш щільний орторомбічний β -Li₁₅Si₄, із суттєво меншим зростанням об'єму кремнію (лише на 210 %) [65]. Завдяки цим факторам, ПВДФ здатен забезпечити ефективний контакт між активними частинками і струмовідводом-підкладкою.

ВИСНОВКИ

Кремнієві електроди на основі нанокompозиту Si@SiOC&C (0D-мікро-3D) з високим вмістом кремнію здатні до стабільного циклювання в етиленкарбонатному електроліті навіть із традиційним ПВДФ-зв'язуючим завдяки унікальним властивостям збагаченого вуглецем оксикарбїду кремнію (склоподібного вуглецю) як модифікатора межі поділу «кремній | електроліт». Такі електроди ефективні для використання у високоенергоємних літій-іонних акумуляторах, призначених для збільшення пробігу сучасних електромобілів.

Stable silicon electrodes with vinylidene fluoride polymer binder for lithium-ion batteries

S.P. Kuksenko, Yu.O. Tarasenko, H.O. Kaleniuk, M.T. Kartel

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, sergii.kuksenko@nas.gov.ua

Replacing intercalated graphite in traditional lithium-ion batteries with conversion silicon anode material gives an advantage in increasing specific energy at a lower price. A significant drawback of silicon is its very large swelling when saturated with lithium, with the growth of mechanical loads in the bulk of the electrode layer. Direct use of silicon, even nanoscale, is impossible without modifying the interface of the "silicon | electrolyte". A stable cycling is shown of silicon electrodes based on the nanocomposite Si@SiOC&C (0D \supset micro-3D) with a high silicon content (9nano-S@1SiOC&C by mass), active electrically conducting additive of synthetic graphite KS6 and vinylidene fluoride polymer binder in traditional ethylene carbonate electrolyte. The effect is discussed of carbon-enriched silicon oxycarbide (glass-like carbon) – SiOC&C, as a modifier of the "silicon | electrolyte" interface, synthesized using polymethylphenylsiloxane, on their electrochemical behavior. Formation of structurally-integrated phase boundary in the synthesis of the composite, the high mechanical strength of the glass-like carbon, the capability of SiOC&C to set up a relatively large amount of lithium in its bulk and a low electrocatalytic activity of this material in relation to organic electrolyte allows to accommodate without cracking the volume changes of silicon, solving the problem of preventing destruction carbon coating of active nanoparticles during long-term cycles of silicon electrodes. Glass-like carbon material can also contribute to the phase transition of the cubic α -Li₁₅Si₄, with the formation of which the volume of the original silicon increases by 280 %, to a denser orthorhombic β -Li₁₅Si₄, with a smaller increase in silicon volume (by 210 %). Therefore, the usual vinylidene fluoride polymer binder for graphite anode of lithium-ion batteries can provide effective electrical contact between the particles of the active silicon material and the current collector. These electrodes are effective for use in high-energy lithium-ion superbatteries.

Keywords: nanosilicon, synthetic graphite, carbon-riched silicon oxycarbide (glass-like carbon), silicon nanocomposites, vinylidene fluoride polymer, ethylene carbonate electrolyte, lithium-ion batteries

Стабильные кремниевые электроды с поливинилиденфторид-связующим для литий-ионных аккумуляторов

С.П. Куксенко, Ю.А. Тарасенко, А.А. Каленюк, Н.Т. Картель

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, sergii.kuksenko@nas.gov.ua

Замена интеркалируемого графита в традиционных литий-ионных аккумуляторах на конверсионный кремниевый анодный материал дает преимущество в повышении удельной энергии при более низкой цене. Существенным недостатком кремния является его очень большое разбухание при насыщении литием, с ростом механических нагрузок в объеме электродного слоя. Прямое использование кремния, даже наноразмерного, невозможно без модифицирования границы раздела «кремний | электролит». Показано стабильное циклирование кремниевых электродов на основе нанокompозита Si@SiOC&C (0D \supset микро-3D) с высоким содержанием кремния (9нано-Si@1SiOC&C по массе), активной электропроводной добавкой синтетического графита KS6 и поливинилиденфторид-связующим в традиционном этиленкарбонатном электролите. Обсуждается влияние обогащенного углеродом оксикарида кремния (стеклоподобного углерода) – SiOC&C, как модификатора границы раздела «кремний | электролит», синтезированного с использованием полиметилфенилсилоксана, на их электрохимическое поведение. Формирование при синтезе композита структурно-интегрированной границы раздела фаз, высокая механическая прочность стеклоподобного углерода, способность SiOC&C размещать в своем объеме относительно большое количество лития и низкая электрокаталитическая активность этого материала по отношению к органическому электролиту позволяют аккомодировать без растрескивания объемные изменения кремния при литировании–делитировании, решая проблему предотвращения разрушения углеродного покрытия активных наночастиц в процессе длительного циклирования кремниевых электродов. Стеклоподобный

углеродный материал также может способствовать фазовому переходу кубического α - $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, при образовании которого объем исходного кремния возрастает на 280 %, в более плотный орторомбический β - $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, с меньшим ростом объема кремния (на 210 %). Поэтому обычное для графитового анода литий-ионных аккумуляторов поливинилиденфторид-связующее способно обеспечить эффективный электрический контакт между частицами активного кремниевого материала и токоотводом-подложкой. Такие электроды эффективны для использования в высокоэнергоемких литий-ионных супераккумуляторах.

Ключевые слова: нанокремний, синтетический графит, обогащенный углеродом оксикарид кремния (стеклоподобный углерод), кремниевые наноконпозиты, поливинилиденфторид, этиленкарбонатный электролит, литий-ионные аккумуляторы

ЛИТЕРАТУРА

1. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries // Nature. – 2008. – V. 451. – P. 652–657.
2. Osaka T., Nara H., Momma T., Yokoshima T. New Si–O–C composite film anode materials for LIB by electrodeposition // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2, N 4. – P. 883–896.
3. Choi J.W., Auerbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities // Nat. Rev. Mater. – 2016. – V. 1, N 4. – P. 16013/1–16.
4. Li M., Lu J., Chen Z. W., Amine K. 30 Years of Lithium Ion Batteries // Adv. Mater. – 2018. – V. 30, N 33. – P. 180056/1–24.
5. Turcheniuk K., Bondarev D., Singhal V., Yushin G. Ten years left to redesign lithium-ion batteries // Nature. – 2018. – V. 559, N 7715. – P. 467–470.
6. Opitz A., Badami P., Shen L. et al. Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive applications? // Renewable Sustainable Energy Rev. – 2017. – V. 68, N 1. – P. 685–692.
7. Ding Y., Cano Z.P., Yu A. et al. Automotive Li-ion batteries: Current status and future perspectives // Electrochem. Energy Rev. – 2019. – V. 2, N1. – P. 1–28.
8. Bourzac K. Batteries: 4 big questions // Nature. – 2015. – V. 526, N 7575. – P. 105.
9. Nitta N., Wu F.X., Lee J.T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future // Mater. Today. – 2015. – V. 18, N 5. – P. 252–264.
10. Martin C. Driving change in the battery industry // Nat. Nanotechnol. – 2014. – V. 9. – P. 327–328.
11. Schmich R., Wagner R., Horpel G. et al. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries // Nat. Energy. – 2018. – V. 3, N 4. – P. 267–278.
12. Cano Z.P., Banham D., Ye S.Y. et al. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets // Nat. Energy. – 2018. – V. 3. – P. 279–289.
13. <https://www.marketwatch.com/press-release/lithium-ion-battery-market-is-set-to-grow-us-69-billion-by-2022-2019-01-07>.
14. Zeng X., Li M., Abd El-Hady D. et al. Commercialization of Lithium Battery Technologies for Electric Vehicles // Adv. Energy Mater. – 2019. – V. 9, N 27. – P. 1900161/1–25.
15. Yuca N., Taskin O.S., Arici E. An overview on efforts to enhance the Si electrode stability for lithium ion batteries // Energy Storage. – 2020. – V. 2, N 1. – P. e94/1–15.
16. Peled E., Schneier D., Shaham Y. et al. Understanding the Spontaneous Reactions between Oxide-Free Silicon and Lithium-Battery Electrolytes // J. Electrochem. Soc. – 2019. – V. 166, N 10. – P. 2091–2095.
17. Schneier D., Shaham Y., Ardel G. et al. Elucidation of the Spontaneous Passivation of Silicon Anodes in Lithium Battery Electrolytes // J. Electrochem. Soc. – 2019. – V. 166, N 16. – P. A4020–A4024.
18. Куксенко С.П. Параметры циклирования кремниевых анодных материалов литий-ионных аккумуляторов // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 4. – С. 589–595.
19. Куксенко С.П. Кремниевые электроды литий-ионных аккумуляторов: пути улучшения параметров циклирования // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах (сборник статей) / под ред. М.С. Плешакова. – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ). – 2010. – С. 147–151.
20. Куксенко С.П., Коваленко И.О. Нанопорошок кремния как активный материал гибридных электродов литий-ионных аккумуляторов // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, № 7. – С. 1107–1115.
21. Oumellal Y., Delpuech N., Mazouzi D. et al. The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21, N 17. – P. 6201–6208.
22. Kim H., Han B., Choo J., Cho J. Three Dimensional Porous Silicon Particles for Use in High Performance Lithium Secondary Batteries // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – V. 47, N 52. – P. 10151–10154.

23. Chan C.K., Peng H., Liu G. et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V. 3, N 1. – P. 31–35.
24. Krivchenko V.A., Itkis D.M., Evlashin S.A. et al. Carbon nanowalls decorated with silicon for lithium-ion batteries // *Carbon.* – 2012. – V. 50, N 3. – P. 1438–1442.
25. Liu N., Lu Z., Zhao J. et al. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes // *Nat. Nanotechnol.* – 2014. – V. 9, N 3. – P. 187–192.
26. Zhu J., Gladden C., Liu N. et al. Zhang H. Nanoporous silicon networks as anodes for lithium ion batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15, N 2. – P. 440–443.
27. Liu N., Wu H., McDowell M.T. et al. A Yolk-Shell Design for Stabilized and Scalable Li-Ion Battery Alloy Anodes // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12, N 6. – P. 3315–3321.
28. Wu H., Chan G., Choi J.W. et al. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control // *Nat. Nanotechnol.* – 2012. – V. 7, N 5. – P. 310–315.
29. Kang K., Lee H.-S., Han D.-W. et al. Maximum Li storage in Si nanowires for the high capacity three-dimensional Li-ion battery // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96, N 5. – P. 053110/1-3.
30. Evanoff K., Benson G., Schauer M. et al. Ultra Strong Silicon-Coated Carbon Nanotube Nonwoven Fabric as a Multifunctional Lithium-Ion Battery Anode // *ACS Nano.* – 2012. – V. 6, N 11. – P. 9837–9845.
31. Zhou X., Yin Y.-X., Wan L.-J., Guo Y.-G. Self Assembled Nanocomposite of Silicon Nanoparticles Encapsulated in Graphene through Electrostatic Attraction for Lithium-Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* – 2012. – V. 2, N 9. – P. 1086–1090.
32. Chae S., Choi S.-H., Kim N. et al. Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries // *Angew. Chem.* – 2020. – V. 59, N 1. – P. 110–135.
33. Magasinski A., Dixon P., Hertzberg B. et al. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach // *Nat. Mater.* – 2010. – V. 9. – P. 353–358.
34. Magasinski A., Zdyrko B., Kovalenko I. et al. Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2010. – V. 2, N 11. – P. 3004–3010.
35. Jang S.Y., Han S.H. Characterization of a cross-linked polymer containing hydroxyl groups as a binder for high-capacity anodes in Li-ion batteries // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2019. – V. 19, N 10. – P. 6617–6624.
36. Wang Y., Dang D., Li D. et al. Influence of polymeric binders on mechanical properties and microstructure evolution of silicon composite electrodes during electrochemical cycling // *J. Power Sources.* – 2019. – V. 425. – P. 170–178.
37. Zhang L., Wang C., Dou Y. et al. A Yolk-Shell Structured Silicon Anode with Superior Conductivity and High Tap Density for Full Lithium-Ion Batteries // *Angew. Chem.* – 2019. – V. 131, N 26. – P. 8916–8920.
38. Wu H., Yu G., Pan L.J. et al. Stable Li-ion battery anodes by in situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles // *Nat. Commun.* – 2013. – V. 4, N 6. – P. 1943/1–6.
39. Wu H., Xiao X.C., Vukmirovic N. et al. Toward an ideal polymer binder design for high-capacity battery anodes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135, N 32. – P. 12048–12056.
40. Yuca N., Zhao H., Song X. et al. A systematic investigation of polymer binder flexibility on the electrode performance of lithium-ion batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – V. 6, N 19. – P. 17111–17118.
41. Ichinose N., Ozaki Y., Kashu S.L. *Superfine Particle Technology.* – London: Springer-Verlag, 1992. – 223 p.
42. Куксенко С.П. Высокоразупорядоченный кремнийсодержащий углерод из полиметилфенилсилоксана как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов: аномальное поведение в тонком слое // *Журн. прикл. химии.* – 2016. – Т. 89, № 8. – С. 987–994.
43. Wilamowska-Zawlocka M., Puczkarski P., Grabowska Z. et al. Silicon oxycarbide ceramics as anodes for lithium ion batteries: influence of carbon content on lithium storage capacity // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6, N 106. – P. 104597–104607.
44. Куксенко С.П. Кремнийсодержащие аноды с низкой накопленной необратимой емкостью для литий-ионных аккумуляторов // *Журн. прикл. химии.* – 2013. – Т. 86, № 5. – С. 756–765.
45. Куксенко С.П. Кремнийсодержащие аноды с высокой нагрузочной емкостью для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимия.* – 2014. – Т. 50, № 6. – С. 599–610.
46. Куксенко С.П., Тарасенко Ю.А., Картель Н.Т. Непористый 3D-кремний – высокоэффективный электродный наноматериал для практического применения в литий-ионных аккумуляторах // *Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине / Гл. ред. А.Г. Наумовец.* – Киев: Академперіодика, 2014. – С. 638–644.
47. Patent WO 2016/102097 A1. *HOIM 4/134, 4/38, 4/36.* Powder, electrode and battery comprising such a powder / Put S., Van Genechten D., Gilleil J., Marx N., Muto A., Ishii N., Takeuchi M. – Оpubл. 2016.
48. Patent WO 2018/050585 A1. *HOIM 4/38, 4/587, 4/485, 4/62, 4/505, 10/0525, 4/525.* Rechargeable electrochemical cell and battery / Bridel J.-S., Put S., Ihm D., Nelis D. – Оpubл. 2017.

49. Patent US 10483529 B2. *HOIM 4/36, 4/38, 4/62, 10/0525, 10/04*. Composite powder for use in an anode of a lithium ion battery, method of preparing such a composite powder and method for analysing such a composite powder / Put S., Van Genechten D., Driesen K., Hu J., Strauven Y., Muto A., Ishii N., Takeuchi M. – Опубл. 2019.
50. Куксенко С.П. Влияние поверхностного литий–алюминиевого сплава на аноде 3-вольтовых литиевых элементов на их электрические характеристики // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т. 69, № 10. – С. 1658–1662.
51. Куксенко С.П. Алюминиевая фольга как анодный материал литий-ионных аккумуляторов: влияние состава электролита на параметры циклирования // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 73–82.
52. Куксенко С.П. Параметры циклирования графита марки MAG как анодного материала литий-ионных аккумуляторов // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 4. – С. 596–600.
53. *Obrovac M.N., Christensen L.* Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2004. – V. 7, N 5. – P. A93–A96.
54. Куксенко С.П., Тарасенко Ю.А., Коваленко И.О., Картель Н.Т. Углеродное покрытие микро- и нанокремния: прогресс кремниевых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С.144–153.
55. *Yen Y.-C., Chao S.-C., Wu H.-C., Wu N.-L.* Study on solid-electrolyte-interphase of Si and C-coated Si electrodes in lithium cells // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – V. 156, N 2. – P. A95–A102.
56. *Lu B., Song Y., Zhang Q. et al.* Voltage hysteresis of lithium ion batteries caused by mechanical stress // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18, N 6. – P. 4721–4727.
57. Куксенко С.П., Коваленко И.О. Получение композита кремний–графит для гибридного электрода литий-ионных аккумуляторов // Журн. прикл. химии – 2010. – Т. 83, № 10. – С.1672–1676.
58. *Chevrier V.L., Liu L., Le D.B. et al.* Evaluating Si-Based Materials for Li-Ion Batteries in Commercially Relevant Negative Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – V. 161, N 5. – P. 783–791.
59. Куксенко С.П., Коваленко И.О., Тарасенко Ю.А., Картель Н.Т. Нанокompозит кремний–углерод для гибридных электродов литий-ионных аккумуляторов // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(1). – С. 299–303.
60. *Kuksenko S.P.* Nonporous nanostructured 3D-silicon for anodes of lithium-ion batteries // *Int. Technol. Meet. “Nanotechnologies and Nanomaterials for Business and Technology Areas”*. Booklet of nanotechnologies of the participants of the International Technology Meeting, November 22, 2013. – Kyiv: Institute of Physics NAS of Ukraine, 2013. – P. 11.
61. Куксенко С.П. Непористий 3D-кремній – високоефективний електродний наноматеріал для літій-іонних акумуляторів нового покоління // *Nanotechnology and Nanomaterials. Technology Developments Book.* – Lviv: Eurosvit., 2014. – С. 218–219.
62. *Kaspar J., Graczyk-Zajac M., Lauterbach S. et al.* Silicon oxycarbide/nano-silicon composite anodes for Li-ion batteries: Considerable influence of nano-crystalline vs. nano-amorphous silicon embedment on the electrochemical properties // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 269. – P. 164–172.
63. *Choi S., Jung D.S., Choi J.W.* Scalable Fracture-free SiOC Glass Coating for Robust Silicon Nanoparticle Anodes in Lithium Secondary Batteries // *Nano Lett.* – 2014. – V. 14, N 12. – P. 7120–7125.
64. *Vrankovic D., Wissel K., Graczyk-Zajac M., Riedel R.* Novel 3D Si/C/SiOC nanocomposites: Toward electrochemically stable lithium storage in silicon // *Solid State Ionics.* –2017. –V. 302. – P. 66–71.
65. *Zeng Z., Zeng Q., Liu N. et al.* A Novel Phase of Li₁₅Si₄ Synthesized under Pressure // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – V. 5, N 12. – P. 1500214/1-7.

REFERENCES

1. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries. *Nature*. 2008. **451**(7179): 652.
2. Osaka T., Nara H., Momma T., Yokoshima T. New Si–O–C composite film anode materials for LIB by electrodeposition. *J. Mater. Chem. A*. 2014. **2**(4): 883.
3. Choi J. W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat. Rev. Mater.* 2016. **1**(4): 16013/1.
4. Li M., Lu J., Chen Z.W., Amine K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 2018. **30**(33): 1800561.
5. Turcheniuk K., Bondarev D., Singhal V., Yushin G. Ten years left to redesign lithium-ion batteries. *Nature*. 2018. **559**(7715): 67.
6. Opitz A., Badami P., Shen L., Vignarooban K., Kannan A.M. Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive applications? *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2017. **68**(1): 685.

7. Ding Y., Cano Z. P., Yu A., Lu J., Chen Z. Automotive Li-ion batteries: Current status and future perspectives. *Electrochem. Energy Rev.* 2019. **2**(1): 1.
8. Bourzac K. Batteries: 4 big questions. *Nature.* 2015. **526**(7575): 105.
9. Nitta N., Wu F.X., Lee J.T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and futur. *Mater. Today.* 2015. **18**(5): 252.
10. Martin C. Driving change in the battery industry. *Nat. Nanotechnol.* 2014. **9**(5): 327.
11. Schmuch R., Wagner R., Horpel G., Placke T., Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat. Energy.* 2018. **3**(4): 267.
12. Cano Z.P., Banham D., Ye S.Y., Hintennach A., Lu J., Fowler M., Chen Z.W. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets. *Nat. Energy.* 2018. **3**(4): 279.
13. <https://www.marketwatch.com/press-release/lithium-ion-battery-market-is-set-to-grow-us-69-billion-by-2022-2019-01-07>.
14. Zeng X., Li M., Abd El-Hady D., Alshitari W., Al-Bogami A.S., Lu J., Amine K. Commercialization of Lithium Battery Technologies for Electric Vehicles. *Adv. Energy Mater.* 2019. **9**(27): 1900161.
15. Yuca N., Taskin O. S., Arici E. An overview on efforts to enhance the Si electrode stability for lithium ion batteries. *Energy Storage.* 2020. **2**(1): e94.
16. Peled E., Schneier D., Shaham Y., Ardel G., Burstein L., Kamir Y. Understanding the Spontaneous Reactions between Oxide-Free Silicon and Lithium-Battery Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 2019. **166**(10): 2091.
17. Schneier D., Shaham Y., Ardel G., Burstein L., Kamir Y., Peled E. Elucidation of the Spontaneous Passivation of Silicon Anodes in Lithium Battery Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 2019. **166**(16): 4020.
18. Kuksenko S.P. Cycling Parameters of Silicon Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. **83**(4): 641.
19. Kuksenko S.P. Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Ways of Cycling Parameters Improving. *Fundamental problems of energy conversion in lithium electrochemical systems.* (Novocherkassk: SRSTU (NPI), 2010). P. 147. [in Russian].
20. Kuksenko S.P., Kovalenko I.O. Silicon Nanopowder as Active Material for Hybrid Electrodes of Lithium-Ion Batteries. *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. **84**(7): 1179.
21. Oumellal Y., Delpuech N., Mazouzi D., Dupré N., Gaubicher J., Moreau P., Soudan P., Lestriez B., Guyomard D. The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.* 2011. **21**(17): 6201.
22. Kim H., Han B., Choo J., Cho J. Three Dimensional Porous Silicon Particles for Use in High Performance Lithium Secondary Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. **47**(52): 10151.
23. Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* 2008. **3**(1): 31.
24. Krivchenko V.A., Itkis D.M., Evlashin S.A., Semenenko D.A., Goodilin E.A., Rakhimov A.T., Stepanov A.S., Suetin N.V., Pilevsky A.A., Voronin P.V. Carbon nanowalls decorated with silicon for lithium-ion batteries. *Carbon.* 2012. **50**(3): 1438.
25. Liu N., Lu Z., Zhao J., McDowell M. T., Lee H-W., Zhao W., Cui Y. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. *Nat. Nanotechnol.* 2014. **9**(3): 187.
26. Zhu J., Gladden C., Liu N., Cui Y., Zhang H. Nanoporous silicon networks as anodes for lithium ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. **15**(2): 440.
27. Liu N., Wu H., McDowell M.T., Yao Y., Wang C., Cui Y. A Yolk-Shell Design for Stabilized and Scalable Li-Ion Battery Alloy Anodes. *Nano Lett.* 2012. **12**(6): 3315.
28. Wu H., Chan G., Choi J. W., Ryu I., Yao Y., McDowell M.T., Lee S. W., Jackson A., Yang Y., Hu L., Cui Y. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. *Nat. Nanotechnol.* 2012. **7**(5):310.
29. Kang K., Lee H-S., Han D-W., Kim G-S., Lee D., Lee G., Kang Y-M., Jo M-H. Maximum Li storage in Si nanowires for the high capacity three-dimensional Li-ion battery. *Appl. Phys. Lett.* 2010. **96**(5): 053110.
30. Evanoff K., Benson G., Schauer M., Kovalenko I., Lashmore D., Ready M.J., Yushin G. Ultra Strong Silicon-Coated Carbon Nanotube Nonwoven Fabric as a Multifunctional Lithium-Ion Battery Anode. *ACS Nano.* 2012. **6**(11): 9837.
31. Zhou X., Yin Y-X., Wan L-J., Guo Y-G. Self Assembled Nanocomposite of Silicon Nanoparticles Encapsulated in Graphene through Electrostatic Attraction for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2012. **2**(9): 1086.
32. Chae S., Choi S.-H., Kim N., Sung J., Cho J. Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. **59**(1): 110.
33. Magasinski A., Dixon P., Hertzberg B., Kvit A., Ayala J., Yushin G. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. *Nat. Mater.* 2010. **9**: 353.

34. Magasinski A., Zdyrko B., Kovalenko I., Hertzberg B., Burtovyy R., Huebner C.F., Fuller T.F., Luzinov I., Yushin G. Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid. *ACS Appl Mater. Interfaces*. 2010. **2**(11): 3004.
35. Jang S.Y., Han S.H. Characterization of a cross-linked polymer containing hydroxyl groups as a binder for high-capacity anodes in Li-ion batteries. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2019. **19**(10): 6617.
36. Wang Y., Dang D., Li D., Hu J., Cheng Y.-T. Influence of polymeric binders on mechanical properties and microstructure evolution of silicon composite electrodes during electrochemical cycling. *J. Power Sources*. 2019. **425**: 170.
37. Zhang L., Wang C., Dou Y., Cheng N., Cui D., Du Y., Liu P., Al-Mamun M., Zhang S., Zhao H. A Yolk–Shell Structured Silicon Anode with Superior Conductivity and High Tap Density for Full Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. **131**(26): 8916.
38. Wu H., Yu G., Pan L., N. Liu, McDowell M.T., Bao Z., Cui Y. Stable Li-ion battery anodes by in situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nat. Commun.* 2013. **4**(6): 1943.
39. Wu M.Y., Xiao X.C., Vukmirovic N., Xun S., Das P. K., Song X., Olalde-Velasco P., Wang D., Weber A.Z., Wang L.-W., Battaglia V.S., Yang W., Liu G. Toward an ideal polymer binder design for high-capacity battery anodes. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. **135**(32): 12048.
40. Yuca N., Zhao H., Song X., Dogdu M. F., Yuan W., Fu Y., Battaglia V.S., Xiao X., Liu G. A systematic investigation of polymer binder flexibility on the electrode performance of lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. **6**(19): 17111.
41. Ichinose N., Ozaki Y., Kashu S.L. *Superfine Particle Technology*. (London: Springer–Verlag, 1992).
42. Kuksenko S.P. Highly disordered silicon-containing carbon from polymethylphenylsiloxane as anode material for lithium-ion batteries: anomalous behavior in thin layer. *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. **89**(8): 1237.
43. Wilamowska-Zawlocka M., Puczkarski P., Grabowska Z., Kaspar J., Graczyk-Zajac M., Riedel R., Gian D., Sorarù G.D. Silicon oxycarbide ceramics as anodes for lithium ion batteries: influence of carbon content on lithium storage capacity. *RSC Adv.* 2016. **6**(106): 104597.
44. Kuksenko S.P. Silicon-Containing Anodes with Low Accumulated Irreversible Capacity for Lithium–Ion Batteries. *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. **86**(5): 703.
45. Kuksenko S.P. Silicon-Containing Anodes with High Capacity Loading for Lithium–Ion Batteries. *Russ. J. Electrochem.* 2014. **50**(6): 537.
46. Kuksenko S.P., Tarasenko Yu.A., Kartel M.T. Nonporous 3D-Silicon – Electrode Nanomaterial of High Efficiency for Practical Using in Lithium-Ion Batteries. In: *Nanoscale Systems and Nanomaterials: Researches in Ukraine*. (Kyiv: Academperiodika, 2014). [in Russian].
47. Patent WO 2016/102097 A1. *HOIM 4/134, 4/38, 4/36*. Put S., Van Genechten D., Gilleir J., Marx N., Muto A., Ishii N., Takeuchi M. Powder, electrode and battery comprising such a powder. 2016.
48. Patent WO 2018/050585 A1. *HOIM 4/38, 4/587, 4/485, 4/62, 4/505, 10/0525, 4/525*. Bridel J.-S., Put S., Ihm D., Nelis D. Rechargeable electrochemical cell and battery. 2017.
49. Patent US 10483529 B2. *HOIM 4/36, 4/38, 4/62, 10/0525, 10/04*. Put S., Van Genechten D., Driesen K., Hu J., Strauven Y., Muto A., Ishii N., Takeuchi M. Composite powder for use in an anode of a lithium ion battery, method of preparing such a composite powder and method for analysing such a composite powder. 2019.
50. Kuksenko S.P. Influence of Surface Lithium-Aluminum Alloy on the Anodes of 3-V Lithium Cells on Their Electric Characteristics. *Russ. J. Appl. Chem.* 1996. **69**(10): 1487.
51. Kuksenko S.P. Aluminum Foil as Anode Material of Lithium–Ion Batteries: Effect of Electrolyte Compositions on Cycling Parameters. *Russ. J. Electrochem.* 2013. **49**(1): 67.
52. Kuksenko S.P. Cycling Parameters of MAG Graphite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. **83**(4): 648.
53. Obrovac M.N., Christensen L. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. **7**(5): A93.
54. Kuksenko S.P., Tarasenko Yu.A., Kovalenko I.O., Kartel M.T. Carbon coating micro- and nanosilicon: progress silicon anode materials for lithium-ion batteries. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2009. **15**: 144.
55. Yen Y.-C., Chao S.-C., Wu H.-C., Wu N.-L. Study on solid-electrolyte-interphase of Si and C-coated Si electrodes in lithium cells. *J. Electrochem. Soc.* 2009. **156**(2): A95.
56. Lu B., Song Y., Zhang Q., Pan J., Cheng Y.-T., Zhang J. Voltage hysteresis of lithium ion batteries caused by mechanical stress. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. **18**(6): 4721.
57. Kuksenko S.P., Kovalenko I.O. Synthesis of a Silicon–Graphite Composite for the Hybrid Electrode of Lithium–Ion Batteries. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. **83**(10): 1811.

58. Chevrier V.L., Liu L., Le D.B., Lund J., Molla B., Reimer K., Krause L.J., Jensen L.D., Figgemeier E., Eberman K.W. Evaluating Si-Based Materials for Li-Ion Batteries in Commercially Relevant Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2014. **161**(5): 783.
59. Kuksenko S.P., Kovalenko I.O., Tarasenko Yu.A., Kartel M.T. Nanocomposite Silicon–Carbon for Hybrid Electrodes of Lithium-Ion Batteries. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2011. **4**(1): 299. [in Russian].
60. Kuksenko S.P. Nonporous nanostructured 3D-silicon for anodes of lithium-ion batteries. In: *Nanotechnologies and Nanomaterials for Business and Technology Areas*. Booklet of nanotechnologies of the participants of the International Technology Meeting (November 22, 2013, Kyiv, Ukraine). P. 11.
61. Kuksenko S.P. Nonporous 3D-Silicon – High Efficiency Electrode Nanomaterial for New Generation of Lithium-Ion Batteries. In: *Nanotechnologies and Nanomaterials*. Technology Developments Book. (Lviv: Eurosvit, 2014). P. 218.
62. Kaspar J., Graczyk-Zajac M., Lauterbach S., Kleebe H.-J., Riedel R. J. Silicon oxycarbide/nano-silicon composite anodes for Li-ion batteries: Considerable influence of nano-crystalline vs. nano-amorphous silicon embedment on the electrochemical properties. *J. Power Sources*. 2014. **269**: 164.
63. Choi S., Jung D.S., Choi J.W. Scalable Fracture-free SiOC Glass Coating for Robust Silicon Nanoparticle Anodes in Lithium Secondary Batteries. *Nano Lett.* 2014. **14**(12): 7120.
64. Vrankovic D., Wissel K., Graczyk-Zajac M., Riedel R. Novel 3D Si/C/SiOC nanocomposites: Toward electrochemically stable lithium storage in silicon. *Solid State Ionics*. 2017. **302**: 66.
65. Zeng Z., Zeng Q., Liu N., Oganov A.R., Zeng Q., Cui Y., Mao W.L. A Novel Phase of $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ Synthesized under Pressure. *Adv. Energy Mater.* 2015. **5**(12): 1500214/1.

Надійшла 20.12.2019, прийнята 14.02.2020