

УДК 544.643-621.357

Р.Д. Апостолова, Н.Д. Задерей, И.В. Кирсанова

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКОСТИ И СТАБИЛЬНОСТИ ЦИКЛИРОВАНИЯ Si-, SiO-, SiO₂-ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА: АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, Днепр

Проведен анализ литературных сведений об электрохимическом преобразовании высокоэнергоемкого кремния Si (4190 мА·ч·г⁻¹) и его оксидов SiO, SiO₂ в отрицательных электродах литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с целью определения перспективности замены ими графита (372 мА·ч·г⁻¹) в коммерческих литий-ионных батареях. Обсуждаются проблемы потери емкости при циклировании Si-, SiO-, SiO₂-электродов, связанной с объемным расширением электродных материалов, образованием поверхностной пленки SEI и пути их решения. Объемное расширение снижают путем использования наноструктур различной формы (наночастиц, нанопроволок, нанотрубок и других), разработки тонких пленок, композиций с углеродными материалами, композиций с электрохимически активными и неактивными металлами, пористых электродов, а также специальных структурных устройств нанометровых материалов. Структурные устройства ядро-оболочка, покрытые проводящим материалом, показывают яркий пример значительного улучшения преобразования Si-электрода в ЛИА. Стабильная и обратимая емкость Si-электродов зависит от связующего, и ряд новых связующих предложен для кремниевого композитного электрода. Успешные Nexeon-технологии изготовления Si-электродов позволяют получать стабильную разрядную емкость в литиевых аккумуляторах свыше 3500 мА·ч·г⁻¹. Однако сложность и высокая цена изготовления наноструктурированных устройств тормозят масштабное практическое использование Si-, SiO-, SiO₂-электродов в ЛИА.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, кремниевый электрод, оксиды кремния, наноструктурированные устройства, проблемы стабильной энергоемкости.

Введение

Развитие литий-ионных батарей (ЛИБ) на основе интеркаляционных электродов является заметным достижением теоретической и прикладной электрохимии. В 1990 году фирма Sony начала серийный выпуск батарей с положительным LiCoO₂-электродом и графитом в отрицательном электроде. ЛИБ стали основными источниками энергии для портативной электронной техники. С тех пор были достигнуты успехи в развитии положительного электрода ЛИБ: замена Co (60–70%) на Ni в LiCoO₂-электроде; появление альтернативных менее дорогостоящих и токсичных электродных материалов LiMn₂O₄-шпинели и LiFePO₄-оливина; разработана мощная литий-полимерная батарея AVESTOR для стационарных устройств [1].

Успехи в развитии отрицательных электродов для ЛИБ не столь значительны. Матери-

алы для отрицательных электродов классифицируют в три основные группы: соединения включения (интеркаляции), сплавы металлов с литием и конверсионные соединения. В отрицательных электродах коммерческих (ЛИБ) по-прежнему широко используют графит – соединение включения [2]. К сожалению, невысокая Li-сохранная емкость графита ($Q_{\text{теор}}=372$ мА·ч·г⁻¹) препятствует расширенному применению его в современных высоко энергоемких электронных устройствах и электротранспортных средствах. Кандидатами в отрицательные электроды как альтернатива графиту являются литиевые сплавы с высокой удельной емкостью на основе Sb, Sn, Si и другие.

В данном обзоре отражены особенности и причины потери разрядной емкости группы перспективных материалов Si, SiO и SiO₂ в процессах эксплуатации в литий-ионных системах, а

также пути их снижения.

Si-электроды

Широко распространенный в природе, экологически безопасный кремний рассматривается как электродный материал для будущей генерации литий-ионных батарей. К достоинствам кремния относят высокую удельную емкость, превышающую почти в 10 раз таковую графита; низкий рабочий потенциал (370 мВ относительно Li/Li⁺ электрода).

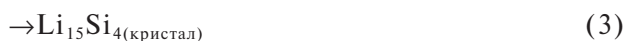
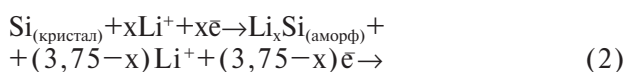
Способность кремния образовывать с литием сплавы с развитием высокой емкости в редокс-реакции с литием (1)



создает перспективу для замены им графита в ЛИБ [3]. Высокая удельная емкость электрохимического литирования кремниевых электродов соответствует образованию интерметаллических сплавов таких, как Li₁₂Si₇, Li₇Si₃, Li₁₃Si₄, Li₂₂Si₅. Теоретическая емкость Li₂₂Si₅ составляет 4190 мА·ч·г⁻¹.

Механизм взаимодействия кремния с литием представлен схематично реакциями (2–4):

Разряд:



Заряд:



Кристаллический Si при литировании вначале преобразуется в аморфный Li_xSi-сплав (1). Высоко литированная аморфная фаза внезапно кристаллизуется в фазу Li₁₅Si₄ вблизи 50 мВ относительно Li/Li⁺-электрода (2). Теоретическая емкость Li₁₅Si₄ равняется 3579 мА·ч·г⁻¹. В делиитировании конечным продуктом является аморфный кремний (3).

Разряд микрометрового кремния в первом цикле осуществляется в двухфазной области вблизи 0,1 В с отдачей около 3500 мА·ч·г⁻¹. Разрядная емкость при циклировании снижается после десяти циклов до 200 мА·ч·г⁻¹ [4]. Образование фазы Li₁₅Si₄ в процессе литирования Si при достижении потенциала 50–60 мВ относительно Li/Li⁺-электрода связано с большой внутренней напряженностью, объемным расширением Si-электрода [5]. По мере литирования частицы кремния увеличиваются в объеме на 400% [6–8], дают на связующее и электропроводящий материал, что приводит к их отслоению от ак-

тивного материала. Происходит разрыв электронно-ионного пути, повышение внутреннего сопротивления электрода, а также разрыв поверхностной защитной твердоэлектролитной пленки SEI (Solid Electrolyte Interface) на кремнии. Плотная защитная пленка, предотвращающая побочные процессы, приводящие к потреблению лития, обновляясь при разрыве, становится нестабильной. Механическая напряженность приводит к разрушению частиц, измельчению активного материала, потере контакта между его частицами, нарушению целостности электрода, падению разрядной емкости.

Для коммерческого использования кремния в ЛИА необходимо решить проблемы объемного расширения и механической стабильности Si-электрода, значительной необратимой емкости в первом цикле, стабилизации пленки SEI, снижения емкости при циклировании. Достигнутые успехи в разработке Si-электродов широко отражаются в статьях периодической печати, в числе которых обзоры [9–27], которые показывают различные аспекты синтеза и электрохимического преобразования в ЛИА кремнивого электрода.

В частности, описан прогресс в использовании композитных систем, развитии структурных устройств нанометровых материалов, методов синтеза для улучшения электрохимического преобразования кремния [18]; обобщены данные о влиянии различных параметров формирования композитов кремния на их циклируемость [22]; представлен обзор по химическому травлению кремния, используемого в ЛИА [23]; изложены аспекты кремний-углеродных (Si/C) композитов [12,17,19,21,24–26]. В обзоре [13] представлены успехи в улучшении удельной емкости, скоростной способности и циклируемости нанометровых материалов кремния в связи с контролем формы и размера частиц. В одном из последних опубликованных обзоров [27] представлены методы разработки рациональных структурных нанокремниевых устройств, комбинаций кремния с углеродными материалами, подчеркнут эффект связующего и другие аспекты, связанные с Si-преобразованием.

В преодолении существующих проблем показана жизнеспособность Li-ХИТ с кремнием пористым, в форме наночастиц, нанотрубок, нановолокон, тонких пленок, композиций с углеродными материалами, сплавов кремния, содержащих активные и неактивные фазы в различных структурных устройствах.

Установлено улучшение электрохимического преобразования кремния в редокс-реакции с литием при включении в порошок кремния металлов, использование сплавов кремния, сплавов в композиции с графитом, использование

углеродного покрытия.

Формирование наноструктур кремния 0D, 1D, 2D, 3D – один из путей эффективной нанотехнологической стратегии для снижения вредного измельчения активного электродного материала и потери ёмкости кремниевого электрода. В наночастицах снижается механическая напряжённость в сравнении с таковой микрометровых частиц. Они сильнее сопротивляются разрушению, обладают большей ёмкостью и более высокими скоростными характеристиками, чем объёмные микрометровые частицы. На 48-ом цикле их разрядная ёмкость может составить 1093 мА·ч·г⁻¹ при скорости 2000 мА·г⁻¹ [28].

Показана высокая эффективность электрохимического преобразования нанометрового кремния, синтезированного восстановлением SiO₂ или SiCl₄ [29]. Однако нанотехнология не является панацеей от проблем кремниевого электрода, поскольку повышенная поверхность раздела наночастиц кремния с электролитом приводит к интенсификации побочных поверхностных реакций на кремниевом электроде.

Тонкие пленки

Тонкие пленки аморфного кремния получают по методам магнетронного, вакуумного электронно-лучевого, лазерного напыления, разложения силанов [10]. Развитие тонкопленочной стратегии Si-электрода отражено в многочисленных публикациях [30–40].

Разрядная ёмкость пленок кремния зависит от их толщины. Пленки толщиной 0,05 мкм обладают ёмкостью, близкой к теоретической на протяжении более 2000 заряд-разрядных циклов, пленки толщиной 150 нм – ёмкостью 2200 мА·ч·г⁻¹ (200 циклов). Разрядная ёмкость аморфного кремния в слоях (2 мкм) составляет 1180–1159 мА·ч·г⁻¹ (300 циклов). Установлено различие в пороговых размерах толщины пленок (2,5 мкм), ниже которого образование фазы Li₁₅Si₄ не происходит. На пленках толщиной 2,5 мкм [34] фаза Li₁₅Si₄ появляется после 20-го цикла при потенциале 0,42 В относительно Li/Li⁺-электрода при делитировании и совпадает с падением ёмкости и отслаиванием пленки от основы. Толщина, морфология поверхности раздела, прочность связи между кремнием и токовым коллектором влияют на преобразование тонких кремниевых пленок [35].

Пленки аморфного кремния толщиной 32–214 нм, полученные по методу магнетронно-лазерного распыления мишени из пористого кремния на медную и титановую подложки, обладают в первом цикле ёмкостью, близкой к теоретической [36]. Деградация ёмкости при дальнейшем литировании/делитировании обусловлена отслоением активного материала от подложки и возрастает при увеличении толщины пленки.

Пленки 0,5–1,0 мг·см⁻² получены электрохимически на пористой меди из растворов 1 моль·л⁻¹ SiCl₄; 0,5 моль·л⁻¹ тетраэтиламмоний-хлорида или тетрабутиламмоний-хлорида в пропиленкарбонате. В первых 20 циклах обратимая ёмкость составляет 1970 мА·ч·г⁻¹ с кулоновской эффективностью (99,2%), после 100 циклов – 1100 мА·ч·г⁻¹ (99,4%) [37].

Ёмкость рентгеноаморфных пленок композита кремний/углерод, полученных магнетронным послойным напылением кремния и углерода, превышает 1 мА·ч·г⁻¹ после 200 циклов [38]. Тонкослойные электроды, полученные послойным магнетронным напылением кремния, алюминия с добавлением кислорода, в литиевом аккумуляторе обладают незначительной необратимой ёмкостью при устойчивом циклировании [39].

Si-композит на основе покрытых углеродом наночастиц в одномерной (1D) структуре, приготовленный восстановлением SiO₂, который синтезирован фотополимеризацией тетраэтилортосиликата, имеет ёмкость 802 мА·ч·г⁻¹ после 659 циклов с кулоновской эффективностью 99,9% [40].

Недостатком пленок является высокая цена изготовления и низкое содержание активного материала.

Пористый кремний

В пористых кремниевых композитах успешно достигается противостояние объёмному расширению [41–49]. На электрохимическое преобразование Si-электрода влияет характер пористости структуры. Микропоры играют решающую роль в обратимой интеркаляции ионов лития, макропоры – в буферной способности противостоять объёмному изменению. Пористая структура стенок кремния сохраняется при литировании/делитировании, степень разрушения стенок кремния зависит от их исходной толщины, и более тонкие стенки меньше подвержены механическому разрушению [42].

Изготовление полых пористых частиц кремния (120 нм) восстановлением полых пористых частиц SiO₂ с последующим покрытием их серебром позволяет получить высокие разрядные характеристики на 100-м цикле: ёмкость – 3762 мА·ч·г⁻¹ с кулоновской эффективностью более 93%; при высокой скорости разряда (4000 мА·г⁻¹) – разрядную ёмкость более 2000 мА·ч·г⁻¹ [43].

Способ образования мезопористых кремний-углеродных (Si-C)-микрофер, предложенный авторами [44], способствует обеспечению ёмкости 1053 мА·ч·г⁻¹ после 100 циклов с кулоновской эффективностью 99%. Мезопористые пространства между частицами Si и углеродной матрицей выступают в роли буфера при расши-

рении/сжатии Si-частиц в процессе циклирования Si-C-электрода.

Монодисперсные пористые наносферы кремния, полученные гидролизным процессом с последующим восстановлением, обладают емкостью $1500 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, при скорости $C/2$ после 50 циклов [45].

Компания “Nexxon technology” [46] разработала наноструктурированные формы Si-устройства с пористыми частицами, волокнами, проволочками или как часть композита, где активный материал содержится внутри углеродных нанотрубок и других структурных устройств. Это позволило повысить емкость батареи при использовании стандартных положительных электродов на 30–40% на протяжении 300 циклов.

Электроды на основе пористого кремния с регулярной структурой, изготовленные по методу фотоэлектрохимического травления шайб монокристаллического n-Si с последующим удалением подложки, имеют максимальную емкость на единицу площади по внедренному литию до $50 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{м}^{-2}$ по данным [47]. Эти значения превышают емкость обычных аналоговых тонкопленочных кремниевых электродов, которая составляет около $1\text{--}2 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{см}^{-2}$.

Обратимая емкость пористого кремния, допированного бором, после 250 циклов достигает 2000, 1600, 1100 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при скорости 1; 4; 8 $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно [48].

Мезопористая структура Si-PAN-электродов была сформирована, применяя полимеризацию и стабилизацию полиакрилонитрила (PAN) [49]. Обратимая емкость синтезированного композита составляет около $800 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

Композиции кремния

Улучшению электрохимического преобразования кремния в редокс-реакции с литием способствуют покрытие кремния углеродом, использование композитов кремния с углеродными материалами и композитов кремния с металлами.

Мезопористый Si с углеродным покрытием обладает емкостью $1800 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ (10 циклов) при скорости 1 C и повышенной скоростной способностью – до 15 C [50].

В работе [51] проведен сравнительный анализ микро- и нанометровых кремниевых порошков с углеродным покрытием и без такового, предназначенных для отрицательных электродов литий-ионных батарей. Предложены способы, улучшающие циклируемость кремния: получение углеродного покрытия, эффективно противодействующего увеличению в объеме литий-кремниевых сплавов, и устранение побочных поверхностных процессов. Покрытый углеродом нанокремний показывает обратимую

удельную емкость $2029 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при кулоновской эффективности первого цикла 81,2% и сохраняемости обратимой емкости 91,6% после 50 циклов. Исходя из того, что параметры электрохимического превращения аморфного кремния отличаются от таковых кристаллического, использована “процедура циклирования” для образования системы ядро (кристаллический кремний) – оболочка (аморфный кремний) [52]. Присутствие тонкого слоя углеродного покрытия на нанокремнии, способствуя аморфности, стабилизирует твердый раствор Li_xSi и предотвращает образование кристаллического $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ с протеканием электродного процесса по однофазному механизму. Создание нанометровых иерархических структур, где полностью литированная фаза $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ образуется внутри пограничного слоя аморфной фазы (между $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ и углеродным покрытием), теряющей возможность кристаллизоваться, является эффективным путем преодоления проблем, связанных с процессами сплавления кремния с литием.

Наночастицы кремния с конформационным углеродным покрытием, допированные циклическим полиакрилонитрилом, обладают высокими скоростными разрядными характеристиками [53]. Ультратонкий слой Al_2O_3 на композите помогает формированию эффективной поверхностной пленки SEI. Начальная кулоновская эффективность составляет 85%. Емкость достигает 3500 и 3000 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при скорости C/20 и C/10 соответственно. При скорости 1C разрядная емкость приравняется $1500 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на 60-м цикле.

Для снижения объемного расширения кремния в процессе обратимого литирования используют буферную стратегию. Основная концепция буферной фазы состоит в том, что литий-активная фаза кремния диспергирована в литий-неактивной буферной матрице, сдерживающей объемные расширения кремния. В нанокompозитах кремний/углерод (Si/C) роль буферной фазы могут выполнять различные карбонизированные материалы (графит, пиролитический углерод, углеродные нанотрубки, графен).

Ванг и др. продемонстрировали текстурированное графитизированное углеродное нанопроволочное устройство кремния в графитовых трубках с высокой гравиметрической и объемной емкостью, превышающей объемную емкость коммерческого графита в 4 раза [54]. В этом структурированном гибриде 1D-Si/1D-C усиливается транспорт литиевых ионов и электронов при циклировании, стабилизируется пленка SEI. Гибрид показывает высокую обратимость емкости ($1100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при скорости 4,2 $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$) на протяжении более 1000 циклов и хорошую скорос-

тную способность.

Конструкции наногридов кремния с углеродом или металлом способны демпфировать объемные изменения кремния, улучшать скоростную способность и повышать проводимость, например, как в случае конструкции покрытого медью кремния [55].

Как перспективный электродный материал рассматриваются композиции кремния с углеродными нанотрубками (УНТ). Частицы кремния могут быть на внутренних стенках УНТ и внешних [56,57]. Частицы Si на внутренних стенках деформируются без разрушения при емкости 2100 мА·ч·г⁻¹ и кулоновской эффективности 99,99% после первого цикла.

Емкость композита Si с графеном достигает 1205 мА·ч·г⁻¹ после 150 циклов [58].

Высокая гравиметрическая емкость (1390 мА·ч·г⁻¹) и объемная (1807 мА·ч·см⁻³), отнесенная к весу электрода, при 2 А·г⁻¹, и высокая скоростная способность (900 мА·ч·г⁻¹ при разрядной скорости 8 А·г⁻¹), а также превосходная циклируемость (0,025% потери емкости на цикл) на протяжении более 200 циклов получены в 3D-структурах композитов кремния с графеном [59].

Композиты Si/C, полученные с использованием темплатного осаждения, обладают высокой разрядной емкостью (3163 мА·ч·г⁻¹) на протяжении 80 циклов [60], а Si-нанотрубки, полученные по темплатному методу, емкостью 3247 мА·ч·г⁻¹ на протяжении 200 циклов [61].

К числу лучших результатов можно отнести получение Si-нанопроволочек прямым наращиванием на токовом коллекторе, что обеспечивает разрядную емкость 3500 мА·ч·г⁻¹ в течение 20 циклов при скорости разряда 0,2 С и емкость 2100 мА·ч·г⁻¹ — при 1 С [62].

Для решения проблемы электропроводности полупроводниковых электродных материалов все чаще обращаются к помощи нанометровых углеродных материалов. Так, улучшение Si-электродного преобразования достигнуто при использовании углеродного покрытия и графена [63].

Авторами [64] предложена новая стратегия усиления циклируемости кремния включением кремниевых наночастиц в Li⁺-проводящий полимер с образованием структуры ядро-оболочка, в которой полимер выполняет двойную функцию — буфера и барьера, защищающего кремний от прямого контакта с электролитом. В высоко энергоемкой шаровой мельнице приготовлен композит кремния с полипарафениленом. Он обладает начальной емкостью 3184 мА·ч·г⁻¹ с обратимостью 78%, высокой скоростной способностью, обеспечивая емкость 1670 мА·ч·г⁻¹ при скорости 16 А·г⁻¹.

Одномерные (1D) структуры нанопроволок, синтезированные впервые непосредственно на токовом коллекторе, остаются механически стойкими при увеличении их среднего диаметра от 90 до 140 нм. Их зарядная емкость в первом цикле достигает 4277 мА·ч·г⁻¹, разрядная — 3124 мА·ч·г⁻¹ с кулоновской эффективностью 73% при скорости 0,05 С [65].

Удельные характеристики кремния улучшены в композициях с графеном [66].

Хорошие результаты показаны в работе [67] с Si-нановолокнами, сформированными с высоко проводящими материалами TiC/C. Их разрядная емкость составляет 2800 мА·ч·г⁻¹ при скорости 0,2 С на протяжении 100 циклов. Когда разрядная скорость этих композитов соответствует 2 С, разрядная емкость достигает 1500 мА·ч·г⁻¹.

Композиции Si с Ni исследованы в тонких пленках [68] и намазных электродах [69]. Для приготовления различных фаз Ni_xSi_{1-x} использовали механосинтез. Напряжение делитирования при x<0,25 не изменяется, и фаза Li₁₅Si₄, связанная с объемным расширением Si, не образуется. Лучшие результаты получены при Ni_xSi_{1-x}, когда x=0,20, с обратимостью 94% после 50 циклов.

В случае Si-Ti-Ni-нанокompозита эластичный сплав Ni-Ti играет ключевую роль буфера. Разрядная емкость нанокompозита Si/Ti₄Ni₄Si₇ составляет 1160 мА·ч·г⁻¹ после 10 циклов с обратимостью 99,7% [70]. Фаза Ti₄Ni₄Si₇ является прекрасным ионным проводником, изолирующим кремний от электролита, предотвращающим побочные реакции на поверхности частиц кремния.

Примером успешной стратегии композитов кремния с буферной неактивной фазой германием является разработка [71].

Кремний в структуре ядро-оболочка

Высокие разрядные характеристики кремниевого электрода удается получить в структуре ядро в оболочке [72–77]. Структура наночастицы ядро-оболочка состоит из двух секций с разным функциональным назначением, обеспечивающим эффективное преобразование кремнийсодержащего электрода.

Примером структуры ядро-оболочка являются Si-нанотрубки с покрытием SiO_x, предотвращающим прямой контакт с электролитом, которые циклируются на протяжении более 6000 циклов, и при 20 С их разрядная емкость равняется около 500 мА·ч·г⁻¹ [73].

Улучшение электрохимических характеристик Si-электрода достигается также при капсуляции частиц Si оксидом SiO с образованием структуры ядро/оболочка (Si/SiO соответственно), полученной по методу золь-гелеобразования

ния с использованием тетраэтоксисилана [78]. Разрядная емкость кремния без капсуляции, составляющая около $200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на 20-м цикле, приближается к $600 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после капсуляции.

Среди наноструктурированных электродов особый интерес представляют нановискеры (нитевидные кристаллы с диаметром поперечного сечения 1–100 нм и отношением длины к диаметру более 100) со структурой ядро-оболочка [79], где ядро обеспечивает механическую прочность электрода, оболочка способствует обратимому внедрению ионов лития.

Группа ученых продемонстрировала вторичную структуру для Si-электродов, в которой первичные наночастицы и внутренние полости противостоят объемному расширению [80]. Углеродная матрица способствует обеспечению электрического контакта для отдельной наночастицы. Вторичная частица капсулирована углеродом и ограничивает образование поверхностной твердоэлектролитной пленки SEI внешней поверхностью раздела, что сдерживает также расширение во внутреннем пространстве структуры. Обратимая емкость составляет $2350 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при скорости C/20. После 1000 циклов емкость может достигать $1160 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Кулоновская эффективность между 500-м и 1000-м циклами равняется 99,87%.

Снижению объемного расширения, усилению контакта между углеродными наносферами и частицами кремния, облегчению ионно-электронного транспорта в 3-хмерной (3D) структуре (углеродные наносферы/Si/Al₂O₃), организованной по типу ядро/оболочка, способствует Al₂O₃ с обеспечением обратимой емкости $1560 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 100 циклов при скорости 2 A·г⁻¹ с потерей емкости 0,16%/цикл [81].

Поверхностная пленка на кремнии

Поверхность кремния покрыта пленкой, содержащей оксидные (Si–O–Si), силанольные группы (Si–OH), которые могут восстанавливаться в Li–ХИТ с образованием SEI. Пленка SEI на кремнии имеет динамический характер, и ее состав и структура изменяются при циклировании. Одним из способов стабилизации пленки являются добавки в электролит. Добавки фторэтиленкарбоната (3%), винилкарбоната и алкилсилана способствуют стабилизации пленки и повышению обратимой емкости кремния. Покрытие кремния углеродным материалом, структуры типа ядро-оболочка призваны также стабилизировать пленку. Пленка влияет на транспортные характеристики и адсорбцию Li⁺.

В работе [82] внимание сфокусировано на стабильности двух компонентов пленки SEI – Li₂CO₃ и этилендикарбоната. Оба компонента электрохимически стабильны, но термодинамически неустойчивы вблизи равновесного потен-

циала Li/Li⁺-электрода. В модельных процессах предсказывают экзотермические реакции на поверхности лития при циклировании кремниевого электрода. При высоком содержании лития в сплаве с кремнием показано разложение этилендикарбоната.

В числе первоочередных задач, решаемых для коммерческой реализации Si-электрода в литий-ионных батареях, для снижения стоимости ЛИБ стоит сокращение времени пленкообразования на поверхности Si-электрода [83].

Связующее для Si-электрода

Для устранения ряда недостатков Si-электрода предложена стратегия нового связующего материала [84, 85]. Связующее играет ключевую роль в сохранении механической целостности и поддержании проводимости электрода при циклировании [86–88]. Связующее должно быть механически и электрохимически стабильным, обладать малой скоростью набухания в неводном электролите, Li-ионной и электронной проводимостью, способностью противостоят объемному расширению частиц активного материала, хорошей адгезией к токовому коллектору.

В качестве связующего для Si-электрода используют полиакриловую кислоту (ПАК), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), полиакрилонитрил (ПАН), поливиниловый спирт, гексафторэтилен, полиимид, стирол-бутадиеновый каучук, термо- и фотополимерные материалы типа уретан.

Соединения на основе силана – триэтилсилан, меркаптопропил-триэтоксисилан, метакрилопропил-триэтоксисилан, глицидоксипропил-триэтоксисилан, изоцианопропил-триэтоксисилан, цианопропил-триэтоксисилан можно использовать как усилители адгезии активного электродного материала в количестве менее 10% веса связующего.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) находит применение как связующее во многих объемных электродах литиевых источников тока, но он мало подходит для энергоемкого Si-электрода из-за низкого противостояния объемному расширению при циклировании [88–91].

Полимеры ПАК и КМЦ, содержащие карбоксильные группы, демонстрируют удовлетворительные характеристики в кремниевых электродах [87].

Проанализирован эффект связующих ПВДФ, натрий-КМЦ, полиактиловой кислоты (ПАК), ПАК/натрий-КМЦ на формирование поверхностной пленки SEI кремниевого электрода. Емкость электродов Si_{натрий-КМЦ}, Si_{ПАК}, Si_{натрий-КМЦ-ПАК} составляет более $3000 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 20 циклов, а емкость Si_{ПВДФ} – $1000 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 10 циклов [92]. ПАК и КМЦ восстанавлива-

ются в первом цикле реакции кремния с литием, формируя защитный тонкий слой на кремнии, а с ПВДФ образуется более толстое менее эффективное защитное покрытие.

В электродах из наночастиц кремния успешно испытан как связующее коммерческий и литий-обменный Nafion [89]. Емкость Si-электрода с Nafion поддерживается вблизи 2000 мА·ч·г⁻¹ при циклировании между 1,00 и 0,01 В. Стабильное циклирование при скорости 1 С на протяжении 500 циклов ограничивается емкостью 1200 мА·ч·г⁻¹.

Высокая емкость и длительное циклирование Si-электрода достигнуты в композиции с некоторыми полисахаридами, экстрагированными из натуральных продуктов. При использовании альгината (экстракта бурых морских водорослей) в качестве связующего в нано-Si-электродах разрядная емкость составляет 3040 мАЧчГг⁻¹ при плотности тока 140 мАЧг⁻¹ и 1700–2000 мАЧчГг⁻¹ при плотности тока 4200 мАЧг⁻¹ [90].

Зх-мерный β-циклодекстрин-полимер значительно успешнее демпфирует объемное расширение кремния, чем линейные полимеры [91].

К новому типу связующего относятся полимерные «самозалечивающиеся» связующие, хорошо противостоящие механическим разрушениям [93–95].

Другой эффективной концепцией нового связующего является полимеризация проводящего полимерного гидрогеля [96], при использовании которого Si-электрод может эффективно циклироваться на протяжении около 5000 циклов.

Новое связующее приготовлено *in situ* для кремниевого электрода полимеризацией и стабилизацией полиакрилонитрила, с которым достигается емкость 800 мАЧчГг⁻¹ [49].

Альтернативой жесткой фиксированной основе для Si-электрода является мягкая многослойная структура на основе эластомера. Электродное устройство эластомер полиметилсилоксан/Cr₂O₃/Au/Cr/Si с массой Si равной 5,8–16,3 мгЧсм⁻² на 500-ом цикле отдает емкость 3500 мАЧчГг⁻¹ с обратимостью 85% в интервале 0,005–3,000 В относительно Li/Li⁺-электрода при скорости С/4. Кремний изготовлен в виде ленты фотолитографически. Между эластомером и пленкой Cr₂O₃ образуются прочные связи –Si–O–Cr. Потеря емкости устройства составляет 0,035% / цикл, а потеря емкости «чистого» Si – 4,5% / цикл [97].

При моделировании взаимодействия кремния со связующим показано, что механическое напряжение аморфного активного материала зависит от концентрации лития в сплаве с кремнием [98].

Эластичное проводящее покрытие алюминий-диоксибензол на кремниевой поверхности сформировано по методу молекулярно-слоевого осаждения из прекурсоров ароматического диола и триметилалюминия [99]. Гибкое покрытие демпфирует объемное расширение кремния, способствует поддержанию целостности кремниевого электрода на протяжении 200 циклов с обратимой емкостью 1500 мА·ч·г⁻¹.

Si-электрод в контакте с ионной жидкостью

Проблемы неоднократного увеличения объема кремния при циклировании решали, используя технически сложные структурные устройства [100–102] с целью в дальнейшем использовать в литий-ионной батарее кремниевый электрод, кулоновская эффективность циклирования которого должна составлять 99,994% на протяжении 5000 циклов [73]. К сожалению, востребованную эффективность циклирования не удается достигнуть. Остаточные объемные расширения кремния способствуют образованию динамичной поверхностной постоянно обновляемой пленки SEI, расходу ионов лития и деградации электролита. Предлагаемые альтернативные составы электролитов и обработка поверхности [103,104] не обеспечивают требуемой кулоновской эффективности преобразования кремния. Более перспективными в решении проблем кремниевого электрода являются ионные жидкости (ИЖ) с их низкой летучестью, невысоким давлением испарения, высокой термической стабильностью, достаточной ионной проводимостью и широким окном стабильности потенциалов [105].

Показана катодная стабильность тонких пленок кремния в ионных жидкостях, включающих катион пирролидиний (PYR_{in}⁺) или этил-3-метилимидазолиний (EMIM⁺) и анион бис-трифторметансульфонил-имид (TFSI)⁻ или бис-фторсульфонилимид (FSI)⁻ [106].

Новаторской работой является исследование взаимодействия Si-электрода с литием в контакте с ионной жидкостью при комнатной температуре [107]. В работе разработана система со стабильной пленкой SEI, способная к длительному циклированию в аккумуляторной системе с кремниевым отрицательным электродом объемного типа. Изучен состав и структура SEI, сформированная на нанокompозите кремния с полиакрилонитрилом [100]. Предложен механизм формирования SEI на поверхности кремний-ионная жидкость. Продемонстрирована высоко обратимая циклируемость системы nSi-cPAN/Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂-L(333) равная 99,945% в электролите PYR₁₃FSI (1,2 М LiFSI) после 8 циклов и обратимость емкости 76,7% после 100 циклов. В традиционном электролите этиленкарбонат, диметилкарбонат, LiPF₆ обра-

тимность емкости составляет 45% после 100 циклов и кулоновская эффективность циклирования кремний-композитного аналога – 97,82%. Показаны различные механизмы образования SEI в традиционном органическом электролите и в ионной жидкости. В ионной жидкости с анионом FSI⁻ быстро формируется стабильная пленка из LiF, Li₂O, SO₂ и других серу- и кислород-содержащих мелких соединений, тогда как в органическом электролите происходит медленное образование неустойчивой пленки SEI из органических молекул. После проведения 16 циклов в ионной жидкости в Si-образце не наблюдается фрагментации с потерей контактов между частицами кремния и PAN, в противоположность плохой структурной сохранности аналога-образца в традиционном карбонатном электролите. После 35 циклов исследуемая система с органическим электролитом быстро теряет емкость (2,3%/цикл), в ионной жидкости потеря емкости не превышает 0,076% /цикл в первые 100 циклов. При использовании системы Si-PYR₁₃FSI в коммерческих источниках тока 18650 на основе nSi-cPAN-электродов можно увеличить емкость предположительно на 35%.

Масштабное производство Si-электродов

Несмотря на достигнутые успехи, объемное расширение кремния при циклировании превышает таковое коммерческого графита, составляющее около 10% [108]. Для снижения стоимости изготовления Si-электрода разрабатываются и предложены способы его масштабного производства [109–112].

Химическое травление кремния может быть одним из эффективных способов создания свободного пространства в Si-частицах для улучшения демпфирования [111].

Показана возможность адаптирования существующих промышленных процессов для производства наночастиц кремния в пористой углеродной матрице [112].

Приготовлен Si-углеродный композит с Fe₃C, объемное изменение которого составляет 18% после полного литирования, соответствующего обратимой емкости 2000 мА·ч·г⁻¹ [77].

Используя процесс механического сплавления, для масштабного производства наночастиц кремния предложено два способа: на основе металлургического кремния (1 доллар/кг) и на основе ферросилиция (0,6 доллар/кг) [113]. Наночастицы, полученные из ферросилиция, содержат FeS₂, который может служить буфером в объемных расширениях кремния в ЛИА. С углеродным покрытием ферросилициевых и кремниевых наночастиц получено свыше 100 циклов с обратимой емкостью 1360 и 1205 мА·ч·г⁻¹ соответственно.

Сплав Li₂₁Si₅, синтезированный из смеси

Li-Si, при испытании как отрицательный электрод ЛИА, показал лучшую циклируемость в полужелателе с литиевым противоэлектродом, чем кремний. Сплав Li₂₁Si₅ в источнике тока с положительным электродом MnO₂ [114] обеспечивает значительно большую емкость, чем графит, и может быть использован в практическом источнике тока с нелитированным положительным электродом, например, в перспективном аккумуляторе на основе серы.

Первые коммерческие кремниевые материалы с низкой ценой, полученные по технологии компании “Nexxon technology”, способны отдавать емкость 1000 мА·ч·г⁻¹. Во второй генерации материалов с разной морфологией емкость оптимизирована до 3600 мА·ч·г⁻¹. Однако это достигается сложным техническим решением и высокой стоимостью изготовления кремниевых материалов.

Пористые композиты Si, покрытые углеродом, обеспечивают зарядную емкость 1240 мА·ч·г⁻¹ после 50 циклов при i=50 мА·г⁻¹ [115]. Этот способ изготовления композитов предложен для их масштабного производства на основе продуктов металлургической и кремний-органической промышленности.

Компания Hitachi Maxell использует как часть состава отрицательного электрода композит Si-O_x-C [116].

Заслуживает внимания получение кремниевых наночастиц из рисовой шелухи – отходов сельско-хозяйственного производства, со скоростью 1,23108 тонн/год, содержащих SiO₂, для масштабного производства кремниевого электрода [117]. В силу малого размера (10–40 нм) и пористой природы полученных кремниевых наночастиц их обратимая емкость (2790 мА·ч·г⁻¹) в 7 раз превышает емкость графитового электрода. Кулоновская эффективность Si-наночастиц при взаимодействии с литием равная (86%) поддерживается на протяжении более 300 циклов.

Некоторые дополнительные сведения о Si-электроде

Пиролиз с распылением смеси прекурсоров рассматривается как эффективный способ синтеза различных структур и композиций кремния с хорошим электрохимическим преобразованием [118].

Полезные сведения о влиянии влаги на разрядные характеристики кремниевого и графитового электродов приведены в [119]. С повышением влажности от 50 до 400 ppm скорость деградации графита возрастает на порядок. Композит Si/C не чувствителен к влаге вплоть до 3000 ppm.

Композит кремния с нанопроволоками показал удовлетворительные характеристики в

аккумуляторных системах с положительными электродами Li₂S [120], LiFePO₄ [121], S [122]. Наиболее успешной является система [122], в которой композит серы (65%) с углеродом, обладающий ёмкостью более 1000 мА·ч·г⁻¹ после 100 циклов, использовали в положительном электроде. Противоположным служил композит кремния с удельной ёмкостью 9 мА·см⁻², осажденный прямо на углеродных волокнах с подслоем золота. Удельная ёмкость аккумуляторной системы равняется 2,4 мА·см⁻² после 450 циклов с обратимостью 80% и потерей ёмкости менее 0,4% /цикл.

Проведено теоретическое сравнение удельной объемной и гравиметрической энергии ЛИБ на основе композита нанокремния с углеродом (Si/C) без изменения внешних размеров (Si/C)-электрода при циклировании по сравнению с таковой ЛИБ на основе графита [123]. Предсказанный уровень улучшения указанной энергии батареи с композитом может быть менее 10%.

SiO-электроды

Композиты SiO проявляют лучшую эффективность циклируемости, чем композиты кремния [124]. При электрохимическом взаимодействии SiO с литием образуются Li₂O и нанометровые частицы Si, которые сплавляются в обратимой реакции с литием в зарядно-разрядном процессе [78]. Возможно прямое образование Li-Si-сплава и Li-силиката.

Образующийся оксид Li₂O считают инертным буферным материалом в композите.

SiO термодинамически неустойчив при всех температурах, трансформируясь в Si + SiO₂ [125]. Он претерпевает объемное расширение при циклировании в литиевом аккумуляторе, обладает низкой электропроводностью и характеризуется низкой скоростью разряда и для снижения необратимой ёмкости SiO_x проводят модификацию его поверхности [126,127].

Положительный эффект дает снижение размера частиц SiO и углеродное покрытие [128]. Показано влияние содержания кислорода в составе SiO_x на его обратимую ёмкость. При анализе зависимости обратимой ёмкости SiO_x от концентрации кислорода и размера частиц установлено, что лучшие результаты можно получить, используя SiO_{0,8} с размером частиц 50 нм.

Новый вид гибридных материалов – SiO на высоко проводящей основе Sn-Fe-C обладает стабильной ёмкостью 700–900 мА·ч·г⁻¹ [129].

Успех в синтезе 3х-мерного SiO с пористой структурой и покрытием из тонкослойного серебра увенчался стабильной разрядной ёмкостью 1490 мА·ч·г⁻¹ при 0,1 С на протяжении 50 циклов и 1100 и 920 мА·ч·г⁻¹ при 3 С и 5 С соответственно [130].

Разрядная ёмкость, близкая к теоретиче-

ской удельной ёмкости SiO (1600 мА·ч·г⁻¹), была реализована в структуре SiO, сформированной на нанопроволоках Si_xNi [131].

Улучшенная циклирующая способность SiO-композитов объясняется минимальным объемным изменением, связанным с образованием силикатов в разрядно-зарядном процессе.

Компания Hitachi Maxell, Ltd. на протяжении ряда лет совершенствовала Si (нанометровый)-электрод, стремясь снизить тенденцию к измельчению наночастиц Si в процессе работы, приводящую к потере контактов между частицами. Электрод, состоящий из Si-наночастиц, распределенных равномерно в матрице аморфного SiO₂, назван монооксидом SiO. Компания сфокусировалась на порошковом оксиде SiO, поскольку это позволяло использовать уже существующие производственные процессы, в которых применялся порошок. Когда литий включается в SiO в первом заряде, SiO₂ превращается в аморфный Li₄SiO₄, который служит миграционным путем для ионов лития. Хотя частицы Si расширяются в размере при литировании, измельчение их снижается из-за изначально очень малого нанометрового размера. Кроме того, частицы фиксированы окружающим Li₄SiO₄. Показано, что формирование в электроде пустот, увеличение адгезивной способности связующего и прочности токового медного коллектора являются эффективными мерами против объемного увеличения SiO.

Для снижения необратимой ёмкости проводят модификацию поверхности SiO_x [132, 133]. Атомное отношение O/Si на поверхности оксида SiO отличается от такового в его объеме. Травление поверхности оксида раствором NaOH изменяет это отношение, благотворно отражается на электрохимическом преобразовании оксида [132].

Предложен простой способ покрытия частиц SiO слоем углерода, допированного азотом при использовании азот-содержащей ионной жидкости [133]. Допирование улучшает удельную ёмкость и скоростную способность композита за счет повышения проводимости композита.

SiO₂-электроды

Как альтернативный материал для замены Si с улучшенной циклирующей стабильностью предложен аморфный SiO₂ диоксид, который в виде однородных наносфер с диаметром 400 нм показывает начальную ёмкость 622,1 мА·ч·г⁻¹ и сохраняет ёмкость после 500 циклов равную 876,7 мА·ч·г⁻¹ при скорости 1 С [134]. Это обеспечивается матрицей, состоящей из Si, Li₂O и Li₄SiO₄.

Оксид SiO₂ исследовали применительно к литиевым батареям в виде пленок, полых на-

носфер, наночастиц с углеродным покрытием [135–137]. Низкая электронная проводимость SiO₂ препятствует его коммерческому применению.

Полые наносферы SiO₂ с диаметром 30 нм синтезированы со структурой ядро-оболочка-корона [135] по темплатному методу, используя сополимерные мицеллы. Структура располагает пустотами с размером около 13,9 нм и толщиной стенок около 6,8 нм. Синтезированный SiO₂ смешивали с тефлонизированной сажей и запрессовывали смесь в габаритах источника тока 2032. В электролите ЭК: ДМК (1:2), 1 моль·л⁻¹ LiPF₆ начальная емкость достигает 980 мА·ч·г⁻¹, на 2-м и 100-ом циклах – 472 и 336 мА·ч·г⁻¹ соответственно. Стабильная емкость 330–350 мА·ч·г⁻¹ поддерживается на протяжении 500 циклов.

В источнике тока на основе коммерческого SiO₂ с размером частиц 10 мкм разрядная емкость снижается от 500 мА·ч·г⁻¹ в первом цикле до 200 мА·ч·г⁻¹ – во втором и 100 мА·ч·г⁻¹ – в 25-ом цикле. Авторы полагают, что SiO₂ взаимодействует с ионами лития с образованием неактивной ионопроводящей матрицы Li₂O и Si. Кластеры Li₂O/Si ответственны за процессы сплавообразования при циклировании SiO₂. Разрядная кривая в первом цикле имеет горизонтальную площадку напряжения вблизи 0,75 В, затем изменение напряжения происходит монотонно. Последующие циклы также характеризуются монотонным изменением напряжения при разряде и заряде.

В систематическом исследовании влияния толщины поверхностной пленки SiO₂ на Si-наночастицах и условий восстановления SiO₂-слоя в отрицательном электроде литий-ионной системы [138] установлено, что SiO₂-слой на частицах Si отрицательно влияет на преобразование Si-электрода. После первого литирования с последующим делитированием на нанокристаллических доменах, состоящих из Si-наночастиц, образуется толстый оксидный слой SiO₂, замедляющий транспорт ионов лития на поверхности раздела SiO₂-Si, препятствуя литированию ядра Si. Этот эффект приводит к низкой обратимой емкости и повышению импеданса переноса заряда. При циклировании наблюдается тенденция медленного взаимодействия SiO₂ с литиевыми ионами в процессе литирования. Однако при наложении низкого потенциала к электроду оксидный слой может быстро переходить в силикатную форму. Трансформация слоя SiO₂ в более стабильный и ионопроводящий силикат лития при 0,01–1,00 В (Li/Li⁺) ведет к необратимому потреблению ионов лития с потерей емкости в литий-ионной системе. Снижение толщины оксидного слоя в растворе

HF улучшает электрохимическое преобразование Si-электродов.

Анализ представленных литературных данных по преобразованию оксида SiO₂ в литиевом аккумуляторе говорит об отсутствии единства взглядов исследователей, противоречивости сведений, мнений и необходимости дальнейшего экспериментального выяснения механизмов электродного процесса.

Существование поверхностного слоя оксида SiO₂ на частицах Si не вызывает сомнения. Пути конверсии этого слоя вызывают споры. Ханг и др. считают, что сильная связь Si–O не может быть разорвана в реакции с литием при потенциалах (0,01–1,00 В относительно Li/Li⁺), и SiO₂ инертен в течение электрохимического циклирования [139]. Ларшэ и др. полагают, что для осуществления реакции (1) потенциал SiO₂-электрода должен быть на 1 В ниже равновесного потенциала, и восстановление SiO₂ до Si и Li₂O по реакции (4) термодинамически невозможно [140]:



Однако с помощью ядерного магнитного резонанса и фотоэлектронной спектроскопии представлены доказательства электрохимического восстановления нано-SiO₂ в углероде с конечными продуктами Li₄SiO₄ и Li₂O [141].

Фульц и др. считают восстановление оксида SiO₂ термодинамически возможным процессом [142]. Обратимую емкость Si-электрода можно повысить, уменьшая толщину поверхностной пленки SiO₂ [143].

Перспективность использования нанодисперсного пирогенного кремнезема в ЛИА показана в [144]. Установлено, что емкость зависит от диаметра первичных частиц SiO₂ и степени их агрегации. Наиболее перспективными представляются частицы с диаметром 9 нм. Получены значения разрядной емкости и энергии равные 1865 мА·ч·кг⁻¹ и 4837 Вт·ч·кг⁻¹ соответственно при разрядном токе 6,5 мА·г⁻¹.

SiO₂/углерод/графен-композиты были приготовлены по гидротермальному способу с последующей термообработкой, в которых SiO₂ покрыт углеродным материалом. В матрице SiO₂+C диспергированы графеновые нанополосы [145]. Углеродное покрытие ограничивает контакт между SiO₂ и электролитом и служит буфером в объемных изменениях при циклировании. Кулоновская эффективность и стабильность циклирования при высокой скоростной способности композита улучшены по сравнению с таковыми наночастиц SiO₂ и композита SiO₂+C. Разрядная емкость SiO₂, C, графен-композита составляет 225; 152; 76 мА·ч·г⁻¹ при плотности тока 50;

200; 1000 мА·г⁻¹ соответственно и после 200 циклов – 250 мА·ч·г⁻¹ при скорости разряда 50 мА·г⁻¹.

В работах [146,147] также отмечается влияние существующей на поверхности Si-электрода пленки оксида SiO₂ толщиной 1–3 нм на процессы преобразования в Si-электроде.

Из-за покрытия поверхности Si оксидной пленкой в незаряженном микроструктурированном Si-электроде величина константы скорости переноса электронов сравнительно мала [148]. Наблюдается локальное изменение константы, связанное с гетерогенностью оксидной пленки. Константа скорости повышается, но остается гетерогенной при удалении оксидной пленки механическим способом или в растворе HF.

Пленка SiO₂ на природном графите, полученная с применением тетраэтилортосиликата лития Si(ОСН₂СН₃)₄ по методу золь-гелеобразования с последующей термообработкой в атмосфере аргона, улучшает разрядные характеристики литиевого аккумулятора [149]. После 40 циклов обратимая емкость модифицированного графита превышает 366 мА·ч·г⁻¹ с кулоновской эффективностью 95,5% (83,04% для немодифицированного графита). Модификация помогает формированию стабильной компактной проводящей поверхностной пленки SEI.

При сравнении разрядных характеристик в макетном литиевом аккумуляторе электрохимически синтезированного FeS –сульфида и его композиции с SiO₂ установлено, что разрядная емкость тонкослойных композиций (FeS, SiO₂) увеличивается на 30–50% по сравнению с таковой тонкослойного сульфида FeS в макетном литиевом аккумуляторе в интервале напряжения 2,8–1,1 В, а также при 2,80–0,05 В относительно Li/Li⁺-электрода, что дает возможность их использовать в отрицательных электродах Li-ионной системы [150].

Кристаллический SiO₂-кварц не активный по отношению к литию, переведенный в активное состояние с образованием Si и аморфного SiO₂ механо-химическим способом в высоко энергоемкой шаровой мельнице, обеспечивает разрядную емкость около 800 мА·ч·г⁻¹ на протяжении 100 циклов без привлечения буферных средств [151].

В тонких поликристаллических пленках SiO₂ толщиной 400 нм, массой 0,11 мг·см⁻², полученных радиочастотным напылением на основу из нержавеющей стали, по данным [152] в литиевом аккумуляторе в отличие от реакций, представленных в [136], осуществляется 2х-стадийная реакция конверсии в области 3,00–0,01 В с образованием силиката Li₂Si₂O₅. Особенностью разрядно-зарядного 2-хстадийного профиля является наличие горизонтальных площадок напряжения, связанных с процессами

преобразования редокс-пар вблизи 1,00/1,75 и 0,77/1,57 В. В области ниже 0,4 В происходит реакция сплавообразования Si с литием. Обратимое гетерогенное разложение SiO₂ с образованием Li₂Si₂O₅ обеспечивает стабильную емкость 416–465 мА·ч·г⁻¹ на протяжении 100 циклов.

Заключение

В данном мини-обзоре представлена эволюция электродов на основе кремния и его оксидов для масштабного использования в литий-ионных аккумуляторах за последние 6–8 лет. Авторы отразили лишь тенденцию развития, не претендуя на полноту изложения результатов исследований, опубликованных в источниках научной информации.

Известно, что теоретическая емкость Si в редокс-реакции с литием не реализуется в объемных электродах с частицами микрометрового уровня в связи с проблемой объемного расширения кремния в разрядно-зарядном процессе. Снижение размера частиц Si – эффективный способ решения проблемы. Однако наноматериалы не являются панацеей для Si-электрода. Из-за большой поверхностной площади контакта их с электролитом возрастают побочные процессы на поверхности кремния.

Благодаря успехам в разработке нанокремниевых электродов, разрядная емкость в отдельных электродных наноструктурированных устройствах приближается к теоретической емкости Si. Однако их изготовление технически сложное и требует значительных финансовых затрат. Несмотря на достигнутые успехи в синтезе Si-электродов, остаются нерешенными проблемы для практического широкого использования в ЛИБ кремния и кремний-содержащих оксидов.

Принимая во внимание то, что для масштабного использования литий-ионных батарей в мощных энергоемких технических средствах, в числе которых электромобили, необходимо снизить цену литий-ионной батареи в 3–4 раза [83], дальнейшее совершенствование Si-электрода должно быть направлено на снижение стоимости его изготовления.

Для решения проблем в будущем предлагают развивать ультра-тонкие пленки с повышенной объемной емкостью [153], модифицировать поверхность электрода для исключения поверхностных реакций [154], использовать перспективные методы изготовления электродных устройств таких, как 3D-печать [155,156]; интенсифицировать исследования на электролитах для Si-электродов с целью образования стабильной пленки SEI.

Для совершенствования Si-, SiO_x-электродов необходимо дальнейшее повышение знаний о механизме электродных процессов, совершенствование традиционной экспериментальной

техники, привлечение новых методов исследования. Так, до сих пор нет исследований на кремний-содержащих электродах с использованием метода динамического импеданса, позволяющего в исследованиях *in situ* получать данные о природе электродного процесса за рекордно короткое время.

В обзорных статьях о материалах для отрицательного электрода будущей генерации ЛИБ рассматривают достоинства и недостатки наиболее перспективных Ge- [157], Sn- и других электродов, которые могут конкурировать с Si-электродом. Выбор материала, альтернативного графиту, для ЛИБ зависит от решения проблемы технической сложности и стоимости изготовления материала и электрода.

Вместе с тем, по мнению Goodenough J.B. – одного из основоположников литий-ионной стратегии, необходима новая стратегия совершенствования литиевых источников тока: использование электродов включения с 2-хэлектронным редокс-центром, замена твердофазных катодов жидкими, поиск альтернативных катализаторов для электродов на основе воздуха для перспективного литий-воздушного аккумулятора, разработка Li⁺-проводящих твердоэлектролитных мембранных сепараторов, совместимых с органическим электролитом со стороны отрицательного электрода и с водным электролитом – со стороны положительного электрода [158].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lithium-metal-polymer* batteries: from the electrochemical cell to the integrated energy storage system / Dorval Violaine, St-Pierre Christian, Vallée Alain, AVESTOR // www.battcon.com/papersfinal2004/valleepaper2004.pdf
2. Su L., Zhou Z., Ren M. Core double-shell Si@ SiO₂@C nanocomposites as anode materials for Li-ion batteries // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol.46. – P.2590-2592
3. Wang L., Gao B., Peng C. Bamboo leaf derived ultrafine Si nanoparticles and Si/C nanocomposites for high-performance Li-ion battery anodes // *Nanoscale.* – 2015. – Vol.7. – P.13840-13847.
4. *Characterization* of carbon-coated silicon: Structural evolution and possible limitations / Dimov N., Fukuda K., Umeno T., Kugino S., Yoshio M. // *J. Power Sources.* – 2003. – Vol. 114. – № 1. – P.88-95.
5. *Understanding* the degradation of silicon electrodes for lithium-ion batteries using acoustic emission / Rhodes K., Dudeney N., Lara-Cursio E., Daniel C. // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – Vol.157. – № 12. – P.1354-1360.
6. Dimov N., Kugino S., Yoshio M. Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations // *Electrochim. Acta.* – 2003. – Vol.48. – № 11. – P.1579-1587.
7. Kim Y. L., Sun Y. K., Lee S. M. Enhanced electrochemical performance of silicon-based anode material by using current collector with modified surface morphology // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol.53. – № 13. – P.4500-4504.
8. Kasavajjula U., Wang C., Appleby A.J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells // *J. Power Sources.* – 2007. – Vol.163. – P.1003-1039.
9. Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li-ion batteries // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol.113. – P.5364-5457.
10. Кулова Т.Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохим.* – 2013. – Т.49. – № 1. – С.3-28.
11. Kućinskis G., Bajars G., Kleperis J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review // *J. Power Sources.* – 2013. – Vol.240. – P.66-79.
12. *Silicon-based* nanomaterials for lithium-ion batteries: A review / Su X., Wu Q., Li J., Xiao X., Lott A., Lu W., Sheldon B. W., Wu J. // *Adv. Energy Mater.* – 2014. – Vol. 4. – № 1.
13. *Review* on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries / Goriparti Subrahmanyam, Miele Ermanno, De Angelis Francesco, Di Fabrizio Enzo, Zaccaria Remo Proietti, Capiglia Claudio // *J. Power Sources.* – 2014. – Vol.257. – P.421-443.
14. Ma Delong, Cao Zhanyi, Hu Anming. Si-based anode materials for lithium-ion batteries: A mini review // *Nano-Micro Lett.* – 2014. – Vol.6. – № 4. – P.347-358.
15. Chen J. A review of nanostructured lithium ion battery materials via low temperature synthesis // *Recent Pat. Nanotechnol.* – 2013. – Vol.7. – № 1. – P.2-12.
16. Kim Hansu, Lee Eung-Ju, Sun Yang-Kook. Recent advances in the Si-based nanocomposite materials as high capacity anode materials for lithium ion batteries // *Mater. today.* – 2014. – Vol.17. – № 6. – P.285-297.
17. Nitta N., Yushin G. High-capacity anode materials for lithium-ion batteries: choice of elements and structures for active particles // *Part. Part. Syst. Charact.* – 2014. – Vol.31. – P.317-336.
18. Liang B., Liu Y., Xu Y. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries // *J. Power Sources.* – 2014. – Vol.267. – P.469-490.
19. *Si/C hybrid* nanostructures for Li-ion anodes: An overview / Terranova M.L., Orlanducci S., Tamburri E., Guglielmotti V., Rossi M. // *J. Power Sources.* – 2014. – Vol.246. – P.167-177.
20. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов // *Успехи хим.* – 2015. – Т.84. – № 8. – С.826-852.
21. *Considering* critical factors of Li-rich cathode and Si anode materials for practical Li-ion cell applications / Ko M., Oh P., Chae S., Cho W., Cho J. // *Small.* – 2015. – Vol.11. – P.4058-4073.
22. *Critical* roles of binders and formulation at multiscales of silicon-based composite electrodes // Mazouzi D., Karkar Z., Reale Hernandez C., Jimenez Manero P., Guyomard D., Rouy L., Lestriez B. // *J. Power Sources.* – 2015. – vol. 280. – P.533-549.
23. McSweeney W., Geaney H., O'Dwyer C. Metal-assisted chemical etching of silicon and the behavior of nanoscale silicon

- materials as Li-ion battery anodes // *Nano Res.* – 2015. – Vol.8. – P.1395-1442.
24. *Nanostructured Si-based anodes for lithium-ion batteries* / Zhu X., Yang D., Li J., Su F. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2015. – Vol.15. – P.15-30.
25. *Roy P., Srivastava S.K. Nanostructured anode materials for lithium ion batteries* // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – Vol.A 3. – P.2454-2484.
26. *Zhao H., Yuan W., Liu G. Hierarchical electrode design of high-capacity alloy nanomaterials for lithium-ion batteries* // *Nano Today.* – 2015. – Vol.10. – P.193-212.
27. *Latest development of nanostructured Si/C materials for lithium anode studies and applications* / Zhang Miao, Zhang Tengfei, Ma Yanfeng, Chen Yongsheng // *Energy Storage Mater.* – 2016. – Vol.4. – P.1-14.
28. *A critical size of silicon nanoanodes for lithium rechargeable batteries* / Kim H., Seo M., Park M.H., Cho J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – vol. 49. – P.2146-2149.
29. *Preparation of nanocrystalline silicon from SiCl₄ at 200°C in molten salt for high-performance anodes for lithium ion batteries* / Lin N., Han Y., Wang L., Zhou J., Zhou J., Zhu Y., Qian Y. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol.54. – P.3822-3825.
30. *Haftbaradaran H. Solute segregation and stress intensity factors at the edge of elastic thin-film electrodes under chemical equilibrium* // *J. Power Sources.* – 2015. – Vol.288. – P.278-287.
31. *Lithium insertion into amorphous silicon thin-film electrodes* / Kulova T.L., Skundin A.M., Pleskov Yu.V., Terukov E.I., Kon'kov O.I. // *J. Electroanal. Chem.* – 2007. – Vol.600. – P.217-225.
32. *The Li insertion/extraction characteristics of amorphous silicon thin films* / Kulova T.L., Skundin A.M., Pleskov Yu.V., Kon'kov O.I., Terukov E.I., Trapeznikova I.N. // *Chem. Biochem. Eng. Quarterly.* 2007. – Vol.21. – P.83-92.
33. *Исследование тонкопленочных кремний-алюминиевых электродов, синтезированных в присутствии кислорода методом циклической вольтамперометрии* / Андреев В.Н., Грызлов Д.Ю., Гусев В.Н., Кулова Т.Л., Мироненко А.А., Наумов В.В., Рудый А.С., Скундин А.М. // *Электрохим.* – 2015. – Т.51. – № 12. – С.1298-1302.
34. *Iaboni D.S.M., Obrovac M.N. Li₁₅Si₄ formation silicon thin film negative electrodes* // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – Vol.163. – № 2. – P.A255-A261.
35. *A simple technique for measuring the fracture energy of lithiated thin-film silicon electrodes at various lithium concentrations* / Choi Y.S., Pharr M., Oh K.H., Vlassak J.J. // *J. Power Sources.* – 2015. – Vol.294. – P.159-166.
36. *Внедрение лития в кремниевые пленки, полученные магнетронным напылением*. Рогинская Ю.Е., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Брук М.А., Жихарев Е.Н., Кальнов В.А. // *Электрохим.* – 2008. – Т.44. – № 9. – С.1069-1078.
37. *Dogan Fulya, Vaughan J.T. Effect of surface termination on electrochemical performance of silicon thin films* // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – Vol.163 A. – № 2. – P.A62-A66.
38. *Новый тип наноструктурированных SiC-электродов* / Рогинская Ю.Е., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Брук М.А., Жихарев Е.Н., Кальнов В.А., Логинов В.Б. // *Электрохим.* – 2008. – Т.44. – № 11. – С.1289-1296.
39. *Исследование тонкопленочных электродов системы кремний-алюминий-кислород для литий-ионного аккумулятора* / Кулова Т.Л., Скундин А.М., Андреев В.Н., Грызлов Д. Ю., Мироненко А. А., Рудый А. С., Гусев В. Н., Наумов В. В. // *Электрохим. эмер.* – 2013. – Т.13. – С.136-143.
40. *Towards scalable binderless electrodes: carbon coated silicon nanofiber paper via Mg reduction of electrospun SiO₂ nanofibers* / Favors Z., Bay H.H., Mutlu Z., Ahmed K., Ionescu R., Ye R., Ozkan M., Ozkan C. S. // *Sci. Rep.* – 2015; 5:8246.
41. *Кремниевые микроструктурированные аноды для литий-ионных аккумуляторов* / Астрова Е.В., Воронков В.Б., Кулова Т.Л., Ли Г.В., Парфеньева А.В., Румянцев А.М., Скундин А.М., Толмачев В.А. // *Электрохим.* – 2015. – Т.51. – № 10. – С.1020-1029.
42. *Трансформация структуры анодов из макропористого кремния в результате процессов циклического литирования* / Ли Г.В., Кулова Т.Л., Толмачев В.А., Черниенко А.В., Баранов М.А., Павлов С.И., Астрова Е.В., Скундин А.М. // *Физ. техн. полупроводн.* – 2013. – Т.47. – Вып.9. – С.1288-1294.
43. *Reversible lithium-ion storage in silver-treated nanoscale hollow porous silicon particles* / Chen D., Mei X., Ji G., Lu M., Xie J., Lu J., Lee J.Y. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol.51. – № 10. – P.2409-2413.
44. *Novel mesoporous Si-C microspheres as anodes for lithium-ion batteries* / Ma Xiaomei, Liu Mingxian, Gan Lihua, Pranav K.Tripathi, Yunhui Zhao, Dazhang Zhu, Zijie Xu, Chen Longwu // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol.16. – P.4135-4142.
45. *Monodisperse porous silicon spheres as anode materials for lithium ion batteries* / Wang W., Favors Z., Ionescu R., Ye R., Bay H.H., Ozkan M., Ozkan C.S. // *Sci. Rep.* – 2015; 5: 8781.
46. <http://www.nexxon.co.uk/ja/technology/>
47. *Отрицательные электроды для литий-ионных аккумуляторов на основе пористого кремния* / Астрова Е.В., Федулова Г.В., Смирнова И.А., Ременюк А.Д., Кулова Т.Л., Скундин А.М. // *Письма журн. тех. физ.* – 2011. – Т.37. – № 15. – С.87-94.
48. *Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life* / Ge M., Rong J., Fang X., Zhou C. // *Nano Lett.* – 2012. – Vol.12. – P.2318-2323.
49. *Preparation of mesoporous Si@PAN electrodes for Li-ion batteries via the in-situ polymerization of PAN* / Yersak Thomas A., Shin JaeWook, Wang Ziying, Estrada Daniel, Whiteley Justin, Lee Se-Hee, Sailor Michael J., Menga Ying Shirley // *ECS Electrochem. Lett.* – 2015. – Vol.4. – № 3. – P.A33-A36.
50. *Novel three-dimensional mesoporous silicon for high power lithium-ion battery anode material* / Jia H., Gao P., Yang J., Wang J., Nuli Y., Yang Z. // *Adv. Energy Mater.* – 2011. – Vol.1. – P.1036-1039.
51. *Углеродное покрытие микро- и нанокремния: прогресс кремниевых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов* / Куксенко С.П., Тарасенко Ю.А., Коваленко И.О., Картель Н.Т. // *Хим. Физ. Техн. Поверхн.* – 2009. – вып. 15. – С.144-153.
52. *Формирование стабильной аморфной фазы в открытом углеродом кремнии при глубоком электрохимическом*

ком литировани / Куксенко С.П., Коваленко И.О., Тарасенко Ю.А., Картель Н.Т. // Хім., фіз. техн. поверхні. – 2010. – Т.1. – № 1. – С.57-71.

53. *Doped* Si nanoparticles with conformal carbon coating and cyclized polyacrylonitrile network as high-capacity and high-rate lithium-ion battery anodes / Xie Ming, Piper Daniela Molina, Tian Miao, Clancey Joel, George Steven M., Lee Se-Hee, Zhou Yun // *Nanotech.* – 2015. – Vol.26. – 365401 (6pp)

54. *Contact-engineered* and void-involved silicon/carbon nanohybrids as lithium-ion-battery anodes / Wang B., Li X., Zhang X., Luo B., Zhang Y.B., Zhi L.J. // *Adv. Mater.* – 2013. – Vol.25. – № 26. – P.3560-3565.

55. *Polat B.D., Keles O., Amine K.* Silicon-copper helical arrays for new generation lithium ion batteries // *Nano Lett.* – 2015. – Vol.15. – P.6702-6708.

56. *Scribable* multi-walled carbon nanotube-silicon nanocomposites: a viable lithium-ion battery system / Epur R., Ramanathan M., Datta M.K., Hong D.H., Jampani P.H., Gattu B., Kumta P.N. // *Nanoscale.* – 2015. – Vol.7. – P.3504-3510.

57. *Aligned* carbon nanotube-silicon sheets: a novel nano-architecture for flexible lithium-ion battery electrodes / Fu K., Yildiz O., Bhanushali H., Wang Y., Stano K., Xue L., Zhang X., Bradford P.D. // *Adv. Mater.* – 2013. – Vol.25. – P.5109-5114.

58. *Self-assembled* nano-composite of silicon nanoparticles encapsulated in graphene through electrostatic attraction for lithium ion batteries / Zhou X., Yin Y.X., Wan L.J., Guo Y.G. // *Adv. Energy Mater.* – 2012. – Vol.2. – № 9. – P.1086-1090.

59. *High-performance* silicon battery anodes enabled by engineering graphene assemblies / Zhou M., Li X., Wang B., Zhang Y., Ning J., Xiao Z., Zhang X., Chang Y., Zhi L. // *Nano Lett.* – 2015. – Vol.15. – P.6222-6228.

60. *Kim H., Cho J.* Superior lithium electroactive mesoporous Si@carbon core-shell nanowires for lithium battery anode material // *Nano Lett.* – 2008. – Vol.8. – P.3688-3691.

61. *Silicon* nanotube battery anodes / Park Mi-Hee, Kim Min Gyu, Joo Jaebum, Kim Kitae, Kim Jeyoung, Ahn Soonho, Cui Yi, Cho Jaephil // *Nano Lett.* – 2009. Vol.9. – P.3844-3847.

62. *High-performance* lithium battery anodes using silicon nanowires / Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y. // *Nat. Nanotech.* – 2008. – Vol.3. – P.31-35.

63. *Li H., Lu C., Zhang B.* A straightforward approach towards Si@C/graphene nanocomposite and its superior lithium storage performance // *Electrochim Acta.* – 2014. – Vol.120. – P.96-101.

64. *Li⁺-conductive* polymer-embedded nano-Si particles as anode material for advanced Li-ion batteries / Chen Y., Zeng S., Qian J., Chen Y., Zeng S., Qian J., Wang Y., Cao Y., Yang H., Ai X. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol.6. – P.3508-3512.

65. *High-performance* lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach / Magasinski A., Dixon P., Herzberg B., Kvit A., Ayala J., Yushin G. // *Nat. Mater.* – 2010. – Vol.9. – P.353-358.

66. *3D Si/C particulate* nanocomposites internally wired with graphene networks for high energy and stable batteries /

Kim J., Oh Ch., Chae Ch., Yeom D.-H., Choi J., Kim N., Oh E.-S., Lee J.K. // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – Vol.3. – P.18684-18695.

67. *Highly* conductive, mechanically robust, and electrochemically inactive TiC/C nanofiber scaffold for high-performance silicon anode batteries / Yao Y., Huo K., Hu L., Yan Yao, Huo Kaifu, Hu Liangbing, Liu Nian, Cha Judy J., McDowell Matthew T., Chu Paul K, Cui Yi // *ACS Nano.* – 2011. – Vol.5. – P.8346-8351.

68. *Combinatorial* investigation Ni-Si negative electrode materials for Li-ion batteries / Du Zhijia, Hatchard T.D., Dunlap R.A., Obrovac M.N. // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – Vol.162. – № 9. – P.A1858-A1863.

69. *Ni_xSi_{1-x}* alloys prepared by mechanical milling as negative electrode materials for lithium-ion batteries / Du Zhijia, Ellis S.N., Dunlap R.A., Obrovac M.N. // *J. Electrochem Soc.* – 2016. – Vol.163. – № 2. – P.A13-A18.

70. *Si₇Ti₄Ni₄* as a buffer material for Si and its electrochemical study for lithium ion batteries / Lee Kyung Jae, Yu Seung-Ho, Kim Jung-Joon, Lee Dae-Hyeok, Park Jungjin, Suh Soon Sung, Cho Jong Soo, Sung Yung-Eun // *J. Power Sources.* – 2014. – Vol.246. – P.729-735.

71. *Synthesis* of SiGe-based three-dimensional nanoporous electrodes for high performance lithium-ion batteries / Wang J., Du N., Song Z., Wu H., Zhang H., Yang D. // *J. Power Sources.* – 2013. – Vol.229. – P.185-189.

72. *Reversible* storage of lithium in silver-coated three-dimensional macroporous silicon / Yu Y., Gu L., Zhu C., Tsukimoto S., Akenvan P.A., Maier J. // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol.22. – P.2247-2250.

73. *Stable* cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control / 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. // *Nat. Nanotech.* – 2012. – Vol.7. – № 5. – P.310-315.

74. *A yolk-shell* design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes / Liu N., Wu H., McDowell M.T., Yao Y., Wang Ch., Cui Y. // *Nano Lett.* – 2012. – Vol.12. – № 6. – P.3315-3321.

75. *Hollow* core-shell structured porous Si-C nanocomposites for Li-ion battery anodes / Li X., Meduri P., Chen X., Qi W., Engelhard M.H., Xu W., Ding F., Xiao J., Wang W., Wang Ch., Zhang J.G., Liu J. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol.22. – № 22. – P.11014-11017.

76. *Silicon* core-hollow carbon shell nanocomposites with tunable buffer voids for high capacity anodes of lithium-ion batteries / Chen S., Gordin M.L., Yi R., Howlett G., Sohn H., Wang D.H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol.14. – № 37. – P.12741-12745.

77. *Si-encapsulating* hollow carbon electrodes via electroless etching for lithium-ion batteries / Park Y., Choi N.S., Park S., Woo S., Sim S.H., Jang S., Oh B.Y., Park S.M., Cho S., Lee K.T. // *Adv. Energy Mater.* – 2013. – Vol.3. – № 2. – P.206-212.

78. *Preparation* and electrochemical properties of core-shell Si/SiO nanocomposite as anode material for lithium ion batteries / Zhang T., Gao J., Zhang H.P., Yang L.C., Wu Y.P., Wu H.Q. // *Electrochem. Commun.* – 2007. – Vol.9. – P.886-

890.

79. *Crystalline-amorphous* core shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes / Cui L.-F., Ruffo R., Chan C.K., Peng H., Cui Y. // *Nano Lett.* – 2009. – Vol.9. – P.491-495.

80. *A pomegranate-inspired* nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes / Liu N., Lu Zh., Zhao J., McDowell M.T., Lee H.W., Zhao W.T., Cui Y. // *Nat. Nanotech.* – 2014. – Vol.9. – №3. – P.187-192.

81. *Hollow carbon nanospheres/silicon/alumina core-shell* film as an anode for lithium-ion batteries / Yao Fei, Bae Jung Jun, Chang Jian, Zamfir Mihai Robert, Le Duc Toan, Pham Duy Tho, Yue Hongyan, Lee Young Hee // *Sci Rep.* – 2015; 5: 7659

82. *Modeling Electrochemical decomposition of fluoroethylene carbonate on silicon anode surfaces in lithium ion batteries / Modeling Electrochemical decomposition of fluoroethylene carbonate on silicon anode surfaces in lithium ion batteries / Leung Kevin, Rempe Susan B., Foster Michael E., Ma Yuguang, del la Hoz Julibeth M. Martinez, Sai Na, Balbuena Perla B. // J. Electrochem. Soc.* – 2014. – Vol.161. – P.A213-A221.

83. *III David L., Li Jianlin, Daniel Claus.* Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries // *J. Power Sources.* – A 2015. – Vol.275. – P.234-242.

84. *Lithium polyacrylate as a binder for tin-cobalt-carbon negative electrodes in lithium-ion batteries / Li J., Le D.B., Ferguson P.P., Dahn J.R. // Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol.55. – № 8. – P.2991-2995.

85. *Sethuraman V.A., Kowolik K., Srinivasan V.* Increased cycling efficiency and rate capability of copper-coated silicon anodes in lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* – 2011. – Vol.196. – № 1. – P.393-398.

86. *Key parameters governing the reversibility of Si/Carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries / Bridel J.S., Azais T., Morcrette M., Tarascon J.M., Larcher D. // Chem. Mater.* – 2010. – Vol.22. – № 3. – P.1229-1241.

87. *Role of the binder on the failure mechanism of Si nano-composite electrodes for Li-ion batteries / Munao D., van Erven J.W.M., Valvo M., Garcia-Tamayo E., Kelder E.M. // J. Power Sources.* – 2011. – Vol.196. – P.6695-6702

88. *Toward deficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid / Magasinski A., Zdyrko B., Kovalenko I., Hertzberg B., Burtovyy R., Huebner C.F., Fuller T.F., Luzinov G., Yushin G. // ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2010. – Vol.2. – P.3004-3010.

89. *Xu Jiagang, Zhang Qinglin, Cheng Yang-Tse.* High capacity silicon electrodes with Nafion as binders for Li-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – Vol.163. – № 3. – P.A401-A405.

90. *Constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries / Kovalenko I., Zdyrko B., Magasinski A., Hertzberg B., Milicev Z., Burtovyy R., Luzinov I., Yushin G., Major A. // Science.* – 2011. – Vol.334. – P.75-79.

91. *Hyper branched beta-cyclodextrin polymer as an effective multidimensional binder for silicon anodes in lithium rechargeable batteries / Jeong Y.K., Kwon T.W., Lee I., Kim T.S., Coskun A., Choi J.W. // Nano Lett.* – 2014. – Vol.14. – P.864-870.

92. *Systematic investigation of binders for silicon anodes:*

Interactions of binder with silicon particles and electrolytes and effects of binders on solid electrolyte interface formation / Nguyen Cao Cuong, Yoon Taedo, Seo Daniel M., Guduru Pradeep, Lucht Brett L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol.8. – № 19. – P.12211-12220.

93. *Polymers with tailored electronic structure for high capacity lithium battery electrodes / Liu G., Xun S., Vukmirovic N., Song X., Olalde-Velasco P., Zheng H., Battaglia V.S., Wang L., Yang W. // Adv. Mater.* – 2011. – Vol.23. – P.4679-4683.

94. *High-areal-capacity silicon electrodes with low-cost silicon particles based on spatial control of self-healing binder / Chen Z., Wang C., Lopez J., Lu Z., Cui Y., Bao Z. // Adv. Energy Mater.* – 2015; 5: 1401826.

95. *Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries / Wang C., Wu H., Chen Z., McDowell M.T., Cui Y., Bao Z. // Nat. Chem.* – 2013. – Vol.5. – P.1042-1048.

96. *Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles / Wu H., Yu G., Pan L., Liu N., McDowell M.T., Bao Z., Cui Y. // Nat. Commun.* – 2013; 4: 1943.

97. *Silicon thin films as anodes for high performance lithium ion batteries with effective stress relaxation/ Yu Cunjiang, Li Xin, Ma Teng, Yu C., Li X., Ma T., Rong J., Zhang R., Shaffer J., An Y., Liu Q., Wei B., Jian H. // Advanc. Ener. Mater.* – 2012. – Vol.2. – P.68-73.

98. *Higa Kenneth, Stinivasan Venkat.* Stress and strain in silicon electrode models // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – Vol.162. – № 6. – P.A1111-A1122.

99. *Cross-linked aluminum dioxybenzene coating for stabilization of silicon electrodes / Piper Daniela Molina, Lee Younghee, Son Seoung-Bum, Evansa Tyler, Lind Feng, Nordlunde Dennis, Xia Xingcheng, Georgea Steven M., Leea Se-Hee, Ban Chunmei. // Nano Energy.* – 2016. – Vol.22. – P.202-210.

100. *Conformal coatings of cyclized-PAN for mechanically resilient Si nano-composite anodes / Piper Molina D., Yersak Thomas A., Son Seoung-Bum, Kim Seul Cham, Kang Chan Soon, Kyu Hwan Oh, Ban Chunmei, Dillon Anne C., Lee Se-Hee // Adv. Energy Mater.* – 2013. – Vol.3. – P.697-702.

101. *Hierarchical porous framework of Si based electrodes for minimal volumetric expansion / Piper Molina D., Woo J.H., Son S.B., et al. Kim S.C., Oh K.H., Lee S.H. // Adv. Energy Mater.* – 2014. – Vol.26. – P.3520-3525.

102. *Reversible high capacity Si nanocomposite anodes for lithium ion batteries enabled by molecular layer deposition / Piper Molina D., Travis Jonathan J, Young Matthias et al. Son Seoung Bum, Kim Seul Cham, Oh Kyu Hwan, George Steven M., Ban Chunmei, Lee Se Hee // Adv. Mater.* – 2014. – Vol.26. – P.1596-1601.

103. *Silicon solid electrolyte interphase (SEI) of lithium ion battery characterized by microscopy and spectroscopy / Nie M., Abraham D. P., Chen Y., Bose A., Lucht B. L. // J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol.117. – P.13403-13412.

104. *Song J.-W., Nguyen C.C., Song S.-W.* Stabilized cycling performance of silicon oxide anode in ionic liquid electrolyte for rechargeable lithium batteries // *RSC Adv.* – 2012.

– Vol.2. – P.2003-2009.

105. *Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries* / Balducci A., Jeong S.S., Kim G.T., Passerini S, Winter M., Schmuck M., Appetecchi G.B., Marcilla R., Mecerreyes D., Barsukov V., Khomenko V., Cantero I., De Meazza I., Holzapfel M., Tran N. // *J. Power Sources*. – 2011. – Vol.196. – № 22. – P.9719-9730.

106. *Nguyen C. C., Song S.-W.* Characterization of SEI layer formed on high performance Si-Cu anode in ionic liquid battery electrolyte // *Electrochem. Commun.* – 2010. – Vol.2. – P.1593-1595.

107. *Stable silicon-ionic liquid interface for next-generation lithium-ion batteries* / Piper Daniela Molina, Evans Tyler, Leung Kevin, Watkins Tylan, Olson Jarred Seul, Kim Cham, Han Sang Sub, Bhat Vinay, Oh Kyu Hwan, Buttry Daniel A., Lee Se-Hee // *Nature Communications*. 2015 | 6:6230 |

108. *Lee J.H., Lee H.M., Ahn S.* Battery dimensional changes occurring during charge/discharge cycles—thin rectangular lithium ion and polymer cells // *J. Power Sources*. – 2003. – Vol.119-121. – P.833-837.

109. *Li X., Zhi L.* Managing voids of Si anodes in lithium ion batteries // *Nanoscale*. – 2013. – Vol.5. – P.8864-8873.

110. *Surface engineering of sponge-like silicon particles for high-performance lithium-ion battery anodes* / Lee Jung-In, Park Jang-Hoon, Lee Sang-Young, Park Soojin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol.15. – P.7045-7049.

111. *Helical silicon/silicon oxide core-shell anodes grown onto the surface of bulk silicon* / Yoo Hana, Lee Jung-In, Kim Hyunjung, Lee Jung-Pil, Cho Jaephil, Park Soojin // *Nano Lett.* – 2011. – Vol.11. – P.4324-4328.

112. *Spray drying method for large-scale and high-performance silicon negative electrodes in Li-ion batteries* / Jung Dae Soo, Hwang Tae Hoon, Park Seung Bin, Choi Jang Wook // *Nano Lett.* – 2013. – Vol.13. – № 5. – P.2092-2097.

113. *Scalable production of Si nanoparticles directly from low grade sources for lithium-ion battery anode* / Zhu B., Jin Y., Tan Y., Zong L., Hu Y., Chen L., Y. Chen Y., Zhang Q., Zhu J. // *Nano Lett.* – 2015. – Vol.15. – P.5750-5754.

114. *Li-rich Li-Si alloy as a lithium-containing negative electrode material towards high energy lithium-ion batteries* / Iwamura Shinichiroh, Nishihara Hiroto, Ono Yoshitaka, Haruniko Morito, Hiroki Nara, Tetsuya Osaka, Takashi Kyotani // *Scientific Reports 2015* | 5 : 8085 |

115. *Carbon-coated porous silicon composites as high performance Li-ion battery anode materials: can the production process be cheaper and greener?* / Ren Wenfeng, Wang Yanhong, Zhang Zaili, Tan Qiaugqiang, Zhong Ziyi, Su Fabing // *J. Mater. Chem. A*. – 2016. – Vol.4. – P.552-560.

116. <http://www.maxell.com.>

117. *Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes* / Liu N., Huo K., McDowell M.T., Zhao J., Cui Y. // *Sci. Rep.* 2013; 3: 1919.

118. *Recent progress in electrode materials produced by spray pyrolysis for next-generation lithium ion batteries* / Jung D.S., Ko Y.N., Kang Y.C., Park S.B. // *Adv. Powder Technol.* – 2014. – Vol.25. – P.18-31.

119. *Кулова Т.Л., А.М. Скундин А.М.* Отрицательные

электроды литий-ионного аккумулятора, толерантные к влажности электролита // *Электрохим. энер.* – 2010. – Т.10. – №2. – С 57-61.

120. *New nanostructured Li₂S/Silicon rechargeable battery with high specific energy.* Yang Yuan., Matthew T. McDowell, Ariel Jackson, Judy J. Cha, Seung Sae Hong, Yi Cui // *Nano Lett.* – 2010. – Vol.10. – № 4. – P.1486-1491.

121. *Tissue-like silicon nanowires-based three-dimensional anodes for high-capacity lithium ion batteries.* Peled Emanuel, Patolsky Fernando, Golodnitsky Diana, Freedman Kathrin, Davidi Guy, Schneier Dan // *Nano Lett.* – 2015. – Vol.15. – №6. – P.3907-3916.

122. *High area capacity lithium-sulfur full-cell battery with prelithiated silicon nanowire-carbon anodes for long cycling stability* / Krause Andreas, Dürfler Susanne, Piwko Markus, Wisser Florian M., Jaumann Tony, Ahrens Eike, Giebelers Lars, Althues Holger, Schädlich Stefan, Grothe Julia, Jeffery Andrea, Grube Matthias, Brückner Jan, Martin Jan, Jürgen Eckert, Kaskel Stefan, Mikolajick Thomas, Weber Walter M. // *Scientific Reports 2016* /6: 27982/

123. *Dash Ranjan, Pannala Sreekanth.* Theoretical limits of energy density in silicon-carbon composite anode based lithium-ion batteries // *Scientific Reports 2016* [6:27449]

124. *Enhanced cycle performance of SiO-C composite anode for lithium-ion batteries* / Kim J.H., Sohn H.J., Kim H., Jeong G., Choi W. // *J. Power Sources*. – 2007. – Vol.170. – № 2. – P.456-459.

125. *Characterizations and electrochemical behaviors of disproportionated SiO and its composite for rechargeable Li-ion batteries* / Park C.-M., Choi W., Hwa Y., Kim J.-H., Jeong G., Sohn H.-J. // *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol.20. – P.4854-4860.

126. *Enhanced performance of SiO/Fe₂O₃ composite as an anode for rechargeable Li-ion batteries* / Zhou M., Gordin M.L., Chen S., Xu T., Song J., Lv D., Wang D. // *Electrochem. Commun.* – 2013. – Vol.28. – P.79-82.

127. *Multifunctional TiO₂ coating for a SiO anode in Li-ion batteries* / Jeong G., Kim J.-H., Kim Y.-U., Kim Y.-J. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol.22. – P.7999-8004.

128. *Hwang S.W., Lee J.K., Yoon W.Y.* Electrochemical behavior of carbon-coated silicon monoxide electrode with chromium coating in rechargeable lithium cell // *J. Power Sources*. – 2013. – Vol.244. – P.620-624.

129. *Mechanically alloyed composite anode materials based on SiO-Sn₃Fe₃C₂ for Li-ion batteries* / Liu B., Abouimrane A., Brown D.E., Zhang X., Ren Y., Fang Z.Z., Amine K. // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – Vol.1. – P.4376-4382.

130. *Lee J.-I., Park S.* High-performance porous silicon monoxide anodes synthesized via metal-assisted chemical etching // *Nano Energy*. – 2013. – Vol.2. – P.146-152.

131. *Hierarchical SiO_x nanoconifers for Li-ion battery anodes with structural stability and kinetic enhancement* / Song K., Yoo S., Kang K., Heo H., Kang Y.-M., Jo M.-H. // *J. Power Sources*. – 2013. – Vol.229. – P.229-233.

132. *Reaction mechanism and enhancement of cyclability of SiO anodes by surface etching with NaOH for Li-ion batteries* / Yu Byeong-Chul, Hwa Yoon, Park Cheol-Min, Sohn Hun-Joon // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – Vol.1 – P.4820-4825.

133. *Nitrogen-doped carbon coating for a high-performance SiO anode in lithium-ion batteries* / Lee Dong Jin, Ryou Myung-Hyun, Lee Je-Nam, Kim Byung Gon, Lee Yong Min, Kim Hye-Won, Kong Byung-Seon, Park Jung-Ki, Wook Jang // *Electrochem. Commun.* – 2013. – Vol.34. – P.98-101.
134. *Straightforward approach toward SiO₂ nanospheres and their superior lithium storage performance* / Tu J. G., Yuan Y., Zhan P., Jiao H. D., Wang X. D., Zhu H. M., Jiao S. Q. // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol.118. – P.7357-7362.
135. *Synthesis, characterization and application for lithium-ion rechargeable batteries of hollow silica nanospheres* / Sasidharan M., Liu D., Gunawardhana N., Yoshio M., Nakashim K. // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol.21. – № 21. – P.13881-13888.
136. *Carbon-coated SiO₂ nanoparticles as anode material for lithium ion batteries* / Yao Y., Zhang J., Xue L., Huang T., Yu A. // *J. Power Sources.* – 2011. – Vol.196. – № 23. – P.10240-10243.
137. *SiO₂/Cu/polyacrylonitrile-C composite as anode material in lithium ion batteries* / Li M., Li J., Li K., Zhao Y., Zhang Y., Gosselink D., Chen P. // *J. Power Sources.* – 2013. – Vol.240. – P. 659-666.
138. *The Effects of native oxide surface layer on the electrochemical performance of Si nanoparticle-based electrodes* / Xun S., Song X., Wang L., Grass M. E., Liu Z., Battaglia V. S., Liua G. // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – Vol.158. – № 12. – P.A1260-A1266.
139. *Electrochemical characteristics of Sn_{1-x}Si_xO₂ as anode for lithium-ion batteries* // Huang H., Kelder E. M., Chen L., Schoonman J. // *J. Power Sources.* – 1999. – Vol.81. – P.362-367.
140. *Towards a fundamental understanding of the improved electrochemical performance of silicon-carbon composites* / Saint J., Morcrette M., Larcher D., Laffont L., Beattie S., Peres J. P., Talaga D., Couzi M., Tarascon J.-M. // *Adv. Funct. Mater.* – 2007. – Vol.17. – № 11. – P.1765-1774.
141. *Electrochemical reduction of nano-SiO₂ in hard carbon as anode material for lithium ion batteries* / Bingkun G., Jie S., Zhaoxiang W., Hong Y., Lihong S., Yinong L., Liqian C. // *Electrochem. Commun.* – 2008. – Vol.10. – № 12. – P.1876-1878.
142. *Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon* / Graetz J., Ahn C. C., Yazami R., Fultz B. // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2003. – Vol.6. – № 9. – P.A194-A197.
143. *Improved initial performance of Si nanoparticles by surface oxide reduction for lithium-ion battery application* / Xun S., Song X., Grass M. E., Roseguo D. K., Liu Z., Battaglia V. S., Liu G. // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2011. – V. 14. – № 5. – P.A61-A63.
144. *Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літійєвих джерелах струму з катодом на основі пірогенного диоксиду кремнію* / Миронюк І.Ф., Огенко В.М., Остафійчук Б.К., Мандзюк В.І., Григорчак І.І. // *Фіз. хім. твердого тіла.* – 2001. – Т.2. – № 4. – С.661-667.
145. *A Facile synthesis of SiO₂@C@graphene composites as anode material for lithium ion Batteries* / Ren Yurong, Wei Hengma, Huang Xiaobing, Ding Jianning // *Int. J. Electrochem. Soc.* – 2014. – Vol.9. – P.7784-7794.
146. *Insight into the solid electrolyte interphase on Si nanowires in lithium-ion battery: chemical and morphological modifications upon cycling* / Pereira-Nabais C., Swiatowskay J., Chagnes A., Gohier A., Zanna S., Seyeux A., Tranvav P., Cojocaru C.-S., Cassir M., Mascus P. // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol.118. – P.2919-2928.
147. *Kim H., Lee E.-J., Sun Y.-K. Recent advances in the Si-based nanocomposite materials as high capacity anode materials for lithium ion batteries* // *Mater. Today.* – 2014. – Vol.17. – № 6. – P.285-297.
148. *Investigation of the electron transfer at the Si electrodes SiO₂ layer: Impact and removal of the native SiO₂ layer* / Вьлтер Heinz, Stenad Michael, Sardinna Eduardo dos Santos, Witt Julia, Dosche Carsten, Wilkening Martin, Wittstock Gunter // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – Vol.163. – № 3. – P.A504-A512.
149. *Effect of modification on performance of natural graphite coated by SiO₂ for anode of lithium ion batteries* / Jang Gong, Peng Wen-jie, Guo Hua-jun, Wang Zhi-Xing, Li Xinhai, Zhou Gou-yuan, Liu Yun-jian // *Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin.* – 2007. – Vol.17. – C.1339-1342.
150. *Improvement of FeS characteristics in Li accumulators by electrochemical codeposition with SiO₂* / Maciyeyskiy N.A., Apostolova R.D., Savchenko M.O., Pieskov R.P., Polischuk Ju. V. / *Monograf: Promising materials and processes in technical electrochemistry* / editor-in-chief V.Z. Barsukov. Kyiv: KNUVD. – 2016. – P.68-72.
151. *Quartz (SiO₂): a new energy storage anode material for Li-ion batteries* / Chang Won-Seok, Park Cheol-Min, Kim Jae-Hun, Kim Young-Ugk, Jeong Goojin, Sohn Hun-Joon // *Ener. Env. Sci.* – 2012. – Vol.5. – P.6895-6899.
152. *Sun Q., Zhang B., Fu Z.W. Lithium electrochemistry of SiO₂ thin film electrode for lithium-ion batteries* // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol.13. – № 13. – P.3774-3779.
153. *In Situ formed Si nanoparticle network with micron-sized Si particles for lithium-ion battery anodes* / Wu M.Y., Sabisch J.E.C., Song X.Y., Minor Andrew M., Battaglia Vincent S., Liu Gao // *Nano Lett.* – 2013. – Vol.13. – № 11. – P.5397-5402.
154. *Carbon-coated Si as a lithium-ion battery anode material* / Yoshio M., Wang H., Fukuda K., Umeno T., Dimov N., Ogumi Z. // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – Vol.149. – № 12. – P.A1598-A1603.
155. *Lopes A.J., MacDonald E., Wicker R.B. Integrating stereolithography and direct print technologies for 3D structural electronics fabrication* // *J. Rapid Prototyp.* – 2012. – Vol.18. – № 2. – P.129-143.
156. *Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide* / Le L.T., Ervin M.H., Qiu H., Fuchs Brian E., Lee Woo Y. // *Electrochem. Commun.* – 2011. – Vol.13. – № 4. – P.355-358.
157. *Ocon Joey D, Lee Jae Kwang, Lee Jaeyoung. High energy density germanium anodes for next generation lithium-ion batteries* // *Appl. Chem. Eng.* – 2014. – Vol.25. – № 1. – P.1-13.
158. *Goodenough J.B., Par K.S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol.135. – № 4. – P.1167-1176.

Поступила в редакцию 5.12.2016

THE WAYS OF INCREASING THE POWER INTENSITY AND STABLE CYCLING OF Si-, SiO-, SiO₂-ELECTRODES IN LITHIUM-ION POWER SOURCES: A REVIEW

R.D. Apostolova, N.D. Zaderey, I.V. Kirsanova

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

We reports the analysis of the literature data on electrochemical performance of silicon with a high power intensity (4190 mA·h·g⁻¹) and SiO, SiO₂ oxides in negative electrodes of lithium-ion batteries (LIB) in order to estimate the outlook on the replacement of the graphite (372 mA·h·g⁻¹) by Si and its oxides in commercial lithium-ion batteries. The problems of the capacity loss of Si-, SiO-, SiO₂-electrodes were discussed, the loss at cycling being related to the volume expansion of electrode materials, the formation of SEI interface film. The ways of the solution to those problems are considered. The volume expansion may be decreased by the use of the nanostructures of different forms (nanoparticles, nanowires, nanotubes and others), the elaboration of thin films, the composites with carbon materials, and the composites with electrochemically active and inactive metals, the porous electrodes and also other special structure architectures. The core-shell structures coated by conducting materials are shown to be a striking example of an important improvement in Si-electrode performance in LIB. The stable and reversible capacity of Si-electrodes depends on the binders; a number of binder's materials were proposed for silicon composite electrodes. Successful Nexeon-technologies of the production of Si-electrodes allow obtaining the stable discharge capacity of more than 3500 mA·h·g⁻¹ in lithium batteries. However complicated production procedures and high cost of the nanostructure architectures production delay the scalable practical use of Si-, SiO-, SiO₂-electrodes in LIB.

Keywords: lithium-ion cell; silicon electrode; Si-oxides; nanostructured architectures; stable power intensity.

REFERENCES

1. Dorval V., St-Pierre C., Vallee A., *AVESTOR Lithium-metal-polymer batteries: from the electrochemical cell to the integrated energy storage system (electronic resource)*. Available at: <http://www.battcon.com/papersfinal2004/valleepaper2004.pdf>.
2. Su L., Zhou Z., Ren M. Core double-shell Si@SiO₂@C nanocomposites as anode materials for Li-ion batteries. *Chemistry Communications*, 2010, vol. 46, pp. 2590-2592.
3. Wang L., Gao B., Peng C. Bamboo leaf derived ultrafine Si nanoparticles and Si/C nanocomposites for high-performance Li-ion battery anodes. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 13840-13847.
4. Dimov N., Fukuda K., Umeno T., Kugino S., Yoshio M. Characterization of carbon-coated silicon: structural evolution and possible limitations. *Journal of Power Sources*, 2003, vol. 114, no. 1, pp. 88-95.
5. Rhodes K., Dudney N., Lara-Cursio E., Daniel C. Understanding the degradation of silicon electrodes for lithium-ion batteries using acoustic emission. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, vol. 157, no. 12, pp. 1354-1360.
6. Dimov N., Kugino S., Yoshio M. Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations. *Electrochimica Acta*, 2003, vol. 48, no. 11, pp. 1579-1587.
7. Kim Y.L., Sun Y.K., Lee S.M. Enhanced electrochemical performance of silicon-based anode material by using current collector with modified surface morphology. *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, no. 13, pp. 4500-4504.
8. Kasavajula U., Wang C., Appleby A.J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 163, pp. 1003-1039.
9. Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li-ion batteries. *Chemistry Reviews*, 2013, vol. 113, pp. 5364-5457.

10. Kulova T.L. Novyye elektrodnyye materialy dl'ya litii-ionnykh akkumulyatorov [New electrode materials for lithium-ion cells]. *Elektrokimiya*, 2013, vol. 49, no. 1, pp. 3-28. (in Russian).
11. Kucinskis G., Bajars G., Kleperis J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: a review. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 240, pp. 66-79.
12. Su X., Wu Q., Li J., Xiao X., Lott A., Lu W., Sheldon B.W., Wu J. Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review. *Advanced Energy Materials*, 2014, vol. 4, no. 1300882. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201300882/abstract>.
13. Goriparti S., Miele E., De Angelis F., Di Fabrizio E., Zaccaria R.P., Capiglia C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 257, pp. 421-443.
14. Ma D., Cao Z., Hu A. Si-based anode materials for lithium-ion batteries: a mini review. *Nano-Micro Letters*, 2014, vol. 6, no. 4, pp. 347-358.
15. Chen J. A review of nanostructured lithium ion battery materials via low temperature synthesis. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2013, vol. 7, no. 1, pp. 2-12.
16. Kim H., Lee E.-J., Sun Y.-K. Recent advances in the Si-based nanocomposite materials as high capacity anode materials for lithium ion batteries. *Materials Today*, 2014, vol. 17, no. 6, pp. 285-297.
17. Nitta N., Yushin G. High-capacity anode materials for lithium-ion batteries: choice of elements and structures for active particles. *Particle and Particle Systems Characterization*, 2014, vol. 31, pp. 317-336.
18. Liang B., Liu Y., Xu Y. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 267, pp. 469-490.
19. Terranova M.L., Orlanducci S., Tamburri E., Gugliemotti V., Rossi M. Si/C hybrid nanostructures for Li-ion anodes: an overview. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 246, pp. 167-177.
20. Yaroslavtsev A.B., Kulova T.L., Skundin A.M. Elektrodnyye materialy dl'ya litii-ionnykh akkumulyatorov [Electrode materials for lithium-ion power sources]. *Uspekhi Khimii*, 2015, vol. 84, no. 8, pp. 826-852. (in Russian).
21. Ko M., Oh P., Chae S., Cho W., Cho J. Considering critical factors of Li-rich cathode and Si anode materials for practical Li-ion cell applications. *Small*, 2015, vol. 11, pp. 4058-4073.
22. Mazouzi D., Karkar Z., Reale Hernandez C., Jimenez Manero P., Guyomard D., Rou L., Lestriez B. Critical roles of binders and formulation at multiscales of silicon-based composite electrodes. *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 280, pp. 533-549.
23. McSweeney W., Geaney H., O'Dwyer C. Metal-assisted chemical etching of silicon and the behavior of nanoscale silicon materials as Li-ion battery anodes. *Nano Research*, 2015, vol. 8, pp. 1395-1442.
24. Zhu X., Yang D., Li J., Su F. Nanostructured Si-based anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, vol. 15, pp. 15-30.
25. Roy P., Srivastava S.K. Nanostructured anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, pp. 2454-2484.
26. Zhao H., Yuan W., Liu G. Hierarchical electrode design of high-capacity alloy nanomaterials for lithium-ion batteries. *Nano Today*, 2015, vol. 10, pp. 193-212.
27. Zhang M., Zhang T., Ma Y., Chen Y. Latest development of nanostructured Si/C materials for lithium anode studies and applications. *Energy Storage Materials*, 2016, vol. 4, pp. 1-14.
28. Kim H., Seo M., Park M.H., Cho J. A critical size of silicon nanoanodes for lithium rechargeable batteries. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2010, vol. 49, pp. 2146-2149.
29. Lin N., Han Y., Wang L., Zhou J., Zhou J., Zhu Y., Qian Y. Preparation of nanocrystalline silicon from SiCl₄ at 200 °C in molten salt for high-performance anodes for lithium ion batteries. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2015, vol. 54, pp. 3822-3825.

30. Haftbaradaran H. Solute segregation and stress intensity factors at the edge of elastic thin-film electrodes under chemical equilibrium. *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 288, pp. 278-287.
31. Kulova T.L., Skundin A.M., Pleskov Yu.V., Terukov E.I., Kon'kov O.I. Lithium insertion into amorphous silicon thin-film electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, vol. 600, pp. 217-225.
32. Kulova T.L., Skundin A.M., Pleskov Yu.V., Kon'kov O.I., Terukov E.I., Trapeznikova I.N. The Li insertion/extraction characteristics of amorphous silicon thin films. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2007, vol. 21, pp. 83-92.
33. Andreyev V.N., Gryzlov D.Yu., Gusev V.N., Kulova T.L., Mironenko A.A., Naumov V.V., Rudyi A.S., Skundin A.M. Issledovaniye tonkoplyonochnykh kryemnii-alyuminiyevykh elektrodov, sintezirovannykh v prisutstvii kisloroda metodom tsiklicheskoj vol'tamperometrii [Study of thin-layer silicium-aluminium electrodes synthesized by cyclic voltammetry in the presence of oxygen]. *Elektrokhimiya*, 2015, vol. 51, no. 12, pp. 1298-1302. (in Russian).
34. Iaboni D.S.M., Obrovac M.N. Li₁₅Si₄ formation silicon thin film negative electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 2, pp. A255-A261.
35. Choi Y.S., Pharr M., Oh K.H., Vlassak J.J. A simple technique for measuring the fracture energy of lithiated thin-film silicon electrodes at various lithium concentrations. *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 294, pp. 159-166.
36. Roginskaya Yu.Ye., Kulova T.L., Skundin A.M., Bruk M.A., Gigaryov Ye.N., Kal'nov V.A. Vnedreniye litiya v kryemnievye pl'yonki, poluchennyye magnetronnym naplyeniym [Insertion of lithium into silicium films obtained by magnetron deposition]. *Elektrokhimiya*, 2008, vol. 44, no. 9, pp. 1069-1078. (in Russian).
37. Dogan F., Vaughan J.T. Effect of surface termination on electrochemical performance of silicon thin films. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 2, pp. A62-A66.
38. Roginskaya Yu.Ye., Kulova T.L., Skundin A.M., Bruk M.A., Gigaryov Ye.N., Kal'nov V.A., Loginov V.B. Novyi tip nanostrukturirovannykh SiC-elektrodov [New type of nanostructured SiC-electrodes]. *Elektrokhimiya*, 2008, vol. 44, no. 11, pp. 1289-1296. (in Russian).
39. Kulova T.L., Skundin A.M., Andreyev V.N., Gryzlov D.Yu., Mironenko A.A., Rudyi A.S., Gusev V.N., Naumov V.V. Issledovaniye tonkoplyonochnykh elektrodov sistemy kremnii-alyuminiy-kislorod dl'ya litiy-ionnogo akkumulyatora [Study of thin-film electrodes of the system silicium-aluminium-oxygen for lithium-ion cell]. *Elektrokhimicheskaya Energetika*, 2013, vol. 13, pp. 136-143. (in Russian).
40. Favors Z., Bay H.H., Mutlu Z., Ahmed K., Ionescu R., Ye R., Ozkan M., Ozkan C.S. Towards scalable binderless electrodes: carbon coated silicon nanofiber paper via Mg reduction of electrospun SiO₂ nanofibers. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, article number 8246. Available at: <https://doi.org/10.1038/srep08246>.
41. Astrova Ye.V., Voronkov V.B., Kulova T.L., Li G.V., Parfyen'yev A.V., Rummyantsev A.M., Skundin A.M., Tolmachyov V.A. Kryemniyevyye mikrostrukturirovannyye anody dl'ya litiyevykh akkumulyatorov [Silicium microstructured anodes for lithium-ion cells]. *Elektrokhimiya*, 2015, vol. 51, no. 10, pp. 1020-1029. (in Russian).
42. Li G.V., Kulova T.L., Tolmachyov V.A., Chernenko A.V., Baranov M.A., Pavlov S.I., Astrova Ye.V., Skundin A.M. Transformatsiya struktury anodov iz makroporistogo kremniya v rezul'tate protsessov tsiklicheskogo litirovaniya [Structure transformation of anodes from macroporous silicium as a result of cyclic lithium insertion processes]. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 2013, vol. 47, no. 9, pp. 1288-1294. (in Russian).
43. Chen D., Mei X., Ji G., Lu M., Xie J., Lu J., Lee J.Y. Reversible lithium-ion storage in silver-treated nanoscale hollow porous silicon particles. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2012, vol. 51, no. 10, pp. 2409-2413.
44. Ma X., Liu M., Gan L., Pranav K.T., Zhao Y., Zhu D., Xu Z., Chen L. Novel mesoporous Si-C microspheres as anodes for lithium-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, vol. 16, pp. 4135-4142.
45. Wang W., Favors Z., Ionescu R., Ye R., Bay H.H., Ozkan M., Ozkan C.S. Monodisperse porous silicon spheres as anode materials for lithium ion batteries. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, article number 8781. Available at: <https://doi.org/10.1038/srep08781>.
46. *Electronic resource*. Available at: <http://www.nexxon.co.uk/ja/technology>.
47. Astrova Ye.V., Fedulova G.V., Smirnova I.A., Remenyuk A.D., Kulova T.L., Skundin A.M. Otritsatel'nyye elektrody dl'ya litiy-ionnykh akkumulyatorov na osnove poristogo kremniya [Negative electrodes for lithium-ion batteries]. *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, 2011, vol. 37, no. 15, pp. 87-94. (in Russian).
48. Ge M., Rong J., Fang X., Zhou C. Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life. *Nano Letters*, 2012, vol. 12, pp. 2318-2323.
49. Yersak T.A., Shin J.W., Wang Z., Estrada D., Whiteley J., Lee S.-H., Sailor M.J., Menga Y.S. Preparation of mesoporous Si@PAN electrodes for Li-ion batteries via the in-situ polymerization of PAN. *ECS Electrochemistry Letters*, 2015, vol. 4, no. 3, pp. A33-A36.
50. Jia H., Gao P., Yang J., Wang J., Nuli Y., Yang Z. Novel three-dimensional mesoporous silicon for high power lithium-ion battery anode material. *Advanced Energy Materials*, 2011, vol. 1, pp. 1036-1039.
51. Kuksenko S.P., Tarasenko Yu.A., Kovalenko I.A., Kartel' N.T. Uglyerodnoye pokrytiye mikro- i nano-kryemniya: progress kryemniyevykh anodnykh materialov dl'ya litiy-ionnykh akkumulyatorov [Carbon coating of micro- and nano-silicium: advances in silicium anodic materials for lithium-ion batteries]. *Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverkhnosti*, 2009, no. 15, pp. 144-153. (in Russian).
52. Kuksenko S.P., Kovalenko I.A., Tarasenko Yu.A., Kartel' N.T. Formirovaniye stabil'noi amorfnoi fazy v pokrytom uglyerodom kremnii pri glubokom elektrokhimicheskom litirovanii [The formation of a stable amorphous phase in silicium coated with carbon in deep electrochemical lithium insertion]. *Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverkhnosti*, 2010, vol. 1, no. 1, pp. 57-71. (in Russian).
53. Xie M., Piper D.M., Tian M., Clancey J., George S.M., Lee S.-H., Zhou Y. Doped Si nanoparticles with conformal carbon coating and cyclized polyacrylonitrile network as high-capacity and high-rate lithium-ion battery anodes. *Nanotechnology*, 2015, vol. 26, article number 365401. Available at: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/36/365401>.
54. Wang B., Li X., Zhang X., Luo B., Zhang Y.B., Zhi L.J. Contact-engineered and void-involved silicon/carbon nanohybrids as lithium-ion-battery anodes. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, no. 26, pp. 3560-3565.
55. Polat B.D., Keles O., Amine K. Silicon-copper helical arrays for new generation lithium ion batteries. *Nano Letters*, 2015, vol. 15, pp. 6702-6708.
56. Epur R., Ramanathan M., Datta M.K., Hong D.H., Jampani P.H., Gattu B., Kumta P.N. Scribble multi-walled carbon nanotube-silicon nanocomposites: a viable lithium-ion battery system. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 3504-3510.
57. Fu K., Yildiz O., Bhanushali H., Wang Y., Stano K., Xue L., Zhang X., Bradford P.D. Aligned carbon nanotube-silicon sheets: a novel nano-architecture for flexible lithium-ion battery electrodes. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, pp. 5109-5114.
58. Zhou X., Yin Y.X., Wan L.J., Guo Y.G. Self-assembled nano-composite of silicon nanoparticles encapsulated in graphene through electrostatic attraction for lithium ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2012, vol. 2, no. 9, pp. 1086-1090.
59. Zhou M., Li X., Wang B., Zhang Y., Ning J., Xiao Z., Zhang X., Chang Y., Zhi L. High-performance silicon battery

anodes enabled by engineering graphene assemblies. *Nano Letters*, 2015, vol. 15, pp. 6222-6228.

60. Kim H., Cho J. Superior lithium electroactive mesoporous Si@carbon core-shell nanowires for lithium battery anode material. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, pp. 3688-3691.

61. Park M.-H., Kim M.G., Joo J., Kim K., Kim J., Ahn S., Cui Y., Cho J. Silicon nanotube battery anodes. *Nano Letters*, 2009, vol. 9, pp. 3844-3847.

62. Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 2008, vol. 3, pp. 31-35.

63. Li H., Lu C., Zhang B. A straightforward approach towards Si@C/graphene nanocomposite and its superior lithium storage performance. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 120, pp. 96-101.

64. Chen Y., Zeng S., Qian J., Chen Y., Zeng S., Qian J., Wang Y., Cao Y., Yang H., Ai X. Li⁺-conductive polymer-embedded nano-Si particles as anode material for advanced Li-ion batteries. *ACS Applied Materials Interface*, 2014, vol. 6, pp. 3508-3512.

65. Magasinski A., Dixon P., Herzberg B., Kvit A., Ayala J., Yushin G. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. *Nature Materials*, 2010, vol. 9, pp. 353-358.

66. Kim J., Oh C., Chae C., Yeom D.-H., Choi J., Kim N., Oh E.-S., Lee J.K. 3D Si/C particulate nanocomposites internally wired with graphene networks for high energy and stable batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, pp. 18684-18695.

67. Yao Y., Huo K., Hu L., Yan Y., Huo K., Hu L., Liu N., Cha J.J., McDowell M.T., Chu P.K., Cui Y. Highly conductive, mechanically robust, and electrochemically inactive TiC/C nanofiber scaffold for high-performance silicon anode batteries. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, pp. 8346-8351.

68. Du Z., Hatchard T.D., Dunlap R.A., Obrovac M.N. Combinatorial investigation Ni-Si negative electrode materials for Li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 9, pp. A1858-A1863.

69. Du Z., Ellis S.N., Dunlap R.A., Obrovac M.N. Ni_xSi_{1-x} alloys prepared by mechanical milling as negative electrode materials for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 2, pp. A13-A18.

70. Lee K.J., Yu S.-H., Kim J.-J., Lee D.-H., Park J., Suh S.S., Cho J.S., Sung Y.-E. Si₇Ti₄Ni₄ as a buffer material for Si and its electrochemical study for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 246, pp. 729-735.

71. Wang J., Du N., Song Z., Wu H., Zhang H., Yang D. Synthesis of SiGe-based three-dimensional nanoporous electrodes for high performance lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 229, pp. 185-189.

72. Yu Y., Gu L., Zhu C., Tsukimoto S., Akenyan P.A., Maier J. Reversible storage of lithium in silver-coated three-dimensional macroporous silicon. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, pp. 2247-2250.

73. 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. *Nature Nanotechnology*, 2012, vol. 7, no. 5, pp. 310-315.

74. Liu N., Wu H., McDowell M.T., Yao Y., Wang Ch., Cui Y. A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes. *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 6, pp. 3315-3321.

75. Li X., Meduri P., Chen X., Qi W., Engelhard M.H., Xu W., Ding F., Xiao J., Wang W., Wang C., Zhang J.G., Liu J. Hollow core-shell structured porous Si-C nanocomposites for Li-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, no. 22, pp. 11014-11017.

76. Chen S., Gordin M.L., Yi R., Howlett G., Sohn H., Wang D.H. Silicon core-hollow carbon shell nanocomposites with

tunable buffer voids for high capacity anodes of lithium-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, vol. 14, no. 37, pp. 12741-12745.

77. Park Y., Choi N.S., Park S., Woo S., Sim S.H., Jang S., Oh B.Y., Park S.M., Cho S., Lee K.T. Si-encapsulating hollow carbon electrodes via electroless etching for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2013, vol. 3, no. 2, pp. 206-212.

78. Zhang T., Gao J., Zhang H.P., Yang L.C., Wu Y.P., Wu H.Q. Preparation and electrochemical properties of core-shell Si/SiO₂ nanocomposite as anode material for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2007, vol. 9, pp. 886-890.

79. Cui L.-F., Ruffo R., Chan C.K., Peng H., Cui Y. Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes. *Nano Letters*, 2009, vol. 9, pp. 491-495.

80. Liu N., Lu Z., Zhao J., McDowell M.T., Lee H.W., Zhao W.T., Cui Y. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. *Nature Nanotechnology*, 2014, vol. 9, no. 3, pp. 187-192.

81. Yao F., Bae J.J., Chang J., Zamfir M.R., Le D.T., Pham D.T., Yue H., Lee Y.H. Hollow carbon nanospheres/silicon/alumina core-shell film as an anode for lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, article number 7659. Available at: <https://doi.org/10.1038/srep07659>.

82. Leung K., Rempe S.B., Foster M.E., Ma Y., del la Hoz J.M.M., Sai N., Balbuena P.B. Modeling electrochemical decomposition of fluoroethylene carbonate on silicon anode surfaces in lithium ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, vol. 161, pp. A213-A221.

83. Wood III D.L., Li J., Daniel C. Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 275, pp. 234-242.

84. Li J., Christensen L., Obrovac M.N., Hewitt K.C., Dahn J.R. Effect of heat treatment on Si electrodes using polyvinylidene fluoride binder. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, vol. 155, no. 3, pp. A234-A238.

85. Sethuraman V.A., Kowolik K., Srinivasan V. Surface chemistry of intermetallic AlSi₃-anodes for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2007, vol. 52, no. 15, pp. 4947-4955.

86. Bridel J.S., Azais T., Morcrette M., Tarascon J.-M., Larcher D. Key parameters governing the reversibility of Si/Carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries. *Chemistry Materials*, 2010, vol. 22, no. 3, pp. 1229-1233.

87. Munao D., van Erven J.W.M., Valvo M., Garcia-Tamayo E., Kelder E.M. Role of the binder on the failure mechanism of Si nano-composite electrodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 6695-6702.

88. Magasinski A., Zdyrko B., Kovalenko I., Hertzberg B., Burtovj R., Huebner C.F., Fuller T.F., Luzinov G., Yushin G. Toward deficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, vol. 2, pp. 3004-3010.

89. Xu J., Zhang Q., Cheng Y.-T. High capacity silicon electrodes with Nafion as binders for Li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 3, pp. A401-A405.

90. Kovalenko I., Zdyrko B., Magasinski A., Hertzberg B., Milicev Z., Burtovj R., Luzinov I., Yushin G., Major A. Constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries. *Science*, 2011, vol. 334, pp. 75-79.

91. Jeong Y.K., Kwon T.W., Lee I., Kim T.S., Coskun A., Choi J.W. Hyper branched beta-cyclodextrin polymer as an effective multidimensional binder for silicon anodes in lithium rechargeable batteries. *Nano Letters*, 2014, vol. 14, pp. 864-870.

92. Nguyen C.C., Yoon T., Seo D.M., Guduru P., Lucht B.L. Systematic investigation of binders for silicon anodes: interactions of binder with silicon particles and electrolytes and effects of binders on solid electrolyte interface formation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, vol. 8, no. 19, pp. 12211-12220.

93. Liu G., Xun S., Vukmirovic N., Song X., Olalde-Velasco P., Zheng H., Battaglia V.S., Wang L., Yang W. Polymers with tailored electronic structure for high capacity lithium battery electrodes. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, pp. 4679-4683.
94. Chen Z., Wang C., Lopez J., Lu Z., Cui Y., Bao Z. High-area-capacity silicon electrodes with low-cost silicon particles based on spatial control of self-healing binder. *Advanced Energy Materials*, 2015, vol. 5, article number 1401826. Available at: <https://doi.org/10.1002/aenm.201401826>.
95. Wang C., Wu H., Chen Z., McDowell M.T., Cui Y., Bao Z. Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries. *Nature Chemistry*, 2013, vol. 5, pp. 1042-1048.
96. Wu H., Yu G., Pan L., Liu N., McDowell M.T., Bao Z., Cui Y. Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nature Communications*, 2013, vol. 4, article number 1943. Available at: <https://doi.org/10.1038/ncomms2941>.
97. Yu C., Li X., Ma T., Yu C., Li X., Ma T., Rong J., Zhang R., Shaffer J., An Y., Liu Q., Wei B., Jian H. Silicon thin films as anodes for high performance lithium ion batteries with effective stress relaxation. *Advanced Energy Materials*, 2012, vol. 2, pp. 68-73.
98. Higa K., Srinivasan V. Stress and strain in silicon electrode models. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 6, pp. A1111-A1122.
99. Piper D.M., Lee Y., Son S.-B., Evans T., Lind F., Nordlunde D., Xia X., George S.M., Lee S.-H., Ban C. Cross-linked aluminum dioxidebenzene coating for stabilization of silicon electrodes. *Nano Energy*, 2016, vol. 22, pp. 202-210.
100. Piper M.D., Yersak T.A., Son S.-B., Kim S.C., Kang C.S., Kyu H.O., Ban C., Dillon A.C., Lee S.-H. Conformal coatings of cyclized-PAN for mechanically resilient Si nano-composite anodes. *Advanced Energy Materials*, 2013, vol. 3, pp. 697-702.
101. Piper M.D., Woo J.H., Son S.B., Kim S.C., Oh K.H., Lee S.H. Hierarchical porous framework of Si based electrodes for minimal volumetric expansion. *Advanced Energy Materials*, 2014, vol. 26, pp. 3520-3525.
102. Piper M.D., Travis J.J., Young M., Son S. B., Kim S.C., Oh K.H., George S.M., Ban C., Lee S. H. Reversible high capacity Si nanocomposite anodes for lithium ion batteries enabled by molecular layer deposition. *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, pp. 1596-1601.
103. Nie M., Abraham D.P., Chen Y., Bose A., Lucht B.L. Silicon solid electrolyte interphase (SEI) of lithium ion battery characterized by microscopy and spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, vol. 117, pp. 13403-13412.
104. Song J.-W., Nguyen C.C., Song S.-W. Stabilized cycling performance of silicon oxide anode in ionic liquid electrolyte for rechargeable lithium batteries. *RSC Advances*, 2012, vol. 2, pp. 2003-2009.
105. Balducci A., Jeong S.S., Kim G.T., Passerini S, Winter M., Schmuck M., Appetecchi G.B., Marcilla R., Mecerreyes D., Barsukov V., Khomenko V., Cantero I., De Meazza I., Holzappel M., Tran N. Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 22, pp. 9719-9730.
106. Nguyen C.C., Song S.-W. Characterization of SEI layer formed on high performance Si-Cu anode in ionic liquid battery electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 2010, vol. 2, pp. 1593-1595.
107. Piper D.M., Evans T., Leung K., Watkins T., Olson J.S., Kim C., Han S.S., Bhat V., Oh K.H., Buttry D.A., Lee S.-H. Stable silicon-ionic liquid interface for next-generation lithium-ion batteries. *Nature Communications*, 2015, vol. 6, article number 6230. Available at: <https://doi.org/10.1038/ncomms7230>.
108. Lee J.H., Lee H.M., Ahn S. Battery dimensional changes occurring during charge/discharge cycles—thin rectangular lithium ion and polymer cells. *Journal of Power Sources*, 2003, vol. 119-121, pp. 833-837.
109. Li X., Zhi L. Managing voids of Si anodes in lithium ion batteries. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 8864-8873.
110. Lee J.-I., Park J.-H., Lee S.-Y., Park S. Surface engineering of sponge-like silicon particles for high-performance lithium-ion battery anodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, vol. 15, pp. 7045-7049.
111. Yoo H., Lee J.-I., Kim H., Lee J.P., Cho J., Park S. Helical silicon/silicon oxide core-shell anodes grown onto the surface of bulk silicon. *Nano Letters*, 2011, vol. 11, pp. 4324-4328.
112. Jung D.S., Hwang T.H., Park S.B., Choi J.W. Spray drying method for large-scale and high-performance silicon negative electrodes in Li-ion batteries. *Nano Letters*, 2013, vol. 13, no. 5, pp. 2092-2097.
113. Zhu B., Jin Y., Tan Y., Zong L., Hu Y., Chen L., Chen Y., Zhang Q., Zhu J. Scalable production of Si nanoparticles directly from low grade sources for lithium-ion battery anode. *Nano Letters*, 2015, vol. 15, pp. 5750-5754.
114. Iwamura S., Nishihara H., Ono Y., Haruniko M., Hiroki N., Tetsuya O., Takashi K. Li-rich Li-Si alloy as a lithium-containing negative electrode material towards high energy lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, article number 8085. Available at: <https://doi.org/10.1038/srep08085>.
115. Ren W., Wang Y., Zhang Z., Tan Q., Zhong Z., Su F. Carbon-coated porous silicon composites as high performance Li-ion battery anode materials: can the production process be cheaper and greener? *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, pp. 552-560.
116. *Electronic resource*. Available at: <http://www.maxell.com>.
117. Liu N., Huo K., McDowell M.T., Zhao J., Cui Y. Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes. *Scientific Reports*, 2013, vol. 3, article number 1919. Available at: <https://doi.org/10.1038/srep01919>.
118. Jung D.S., Ko Y.N., Kang Y.C., Park S.B. Recent progress in electrode materials produced by spray pyrolysis for next-generation lithium ion batteries. *Advanced Powder Technologies*, 2014, vol. 25, pp. 18-31.
119. Kulova T.L., Skundin A.M. Otritsatelnyye elektrody litii-ionnogo akkumulyatora, tolerantnyye k vlazhnosti elektrolita [Negative electrodes of lithium-ion batteries tolerant of electrolyte humidity]. *Elektrokhimicheskaya Energetika*, 2010, vol. 10, no. 2, pp. 57-61. (in Russian).
120. Yang Y., McDowell M.T., Jackson A., Cha J.J., Hong S.S., Cui Y. New nanostructured Li₂S / Silicon rechargeable battery with high specific energy. *Nano Letters*, 2010, vol. 10, no. 4, pp. 1486-1491.
121. Peled E., Patolsky F., Golodnitsky D., Freedman K., Davidi G., Schneider D. Tissue-like silicon nanowires-based three-dimensional anodes for high-capacity lithium ion batteries. *Nano Letters*, 2015, vol. 15, no. 6, pp. 3907-3916.
122. Krause A., Dorfler S., Piwko M., Wisser F.M., Jauermann T., Ahrens E., Giebeler L., Althues H., Schadlich S., Grothe J., Jeffery A., Grube M., Bruckner J., Martin J., Jurgen E., Kaskel S., Mikolajick T., Weber W.M. High area capacity lithium-sulfur full-cell battery with prelithiated silicon nanowire-carbon anodes for long cycling stability. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, article number 27982. Available at: <https://doi.org/10.1038/srep27982>.
123. Dash R., Pannala S. Theoretical limits of energy density in silicon-carbon composite anode based lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, article number 27449. Available at: <https://doi.org/10.1038/srep27449>.
124. Kim J.H., Sohn H.J., Kim H., Jeong G., Choi W. Enhanced cycle performance of SiO-C composite anode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 170, no. 2, pp. 456-459.
125. Park C.-M., Choi W., Hwa Y., Kim J.-H., Jeong G., Sohn H.-J. Characterizations and electrochemical behaviors of disproportionated SiO and its composite for rechargeable Li-ion

- batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, vol. 20, pp. 4854-4860.
126. Zhou M., Gordin M.L., Chen S., Xu T., Song J., Lv D., Wang D. Enhanced performance of SiO/Fe₂O₃ composite as an anode for rechargeable Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2013, vol. 28, pp. 79-82.
127. Jeong G., Kim J.-H., Kim Y.-U., Kim Y.-J. Multi-functional TiO₂ coating for a SiO anode in Li-ion batteries. *Journal of Material Chemistry*, 2012, vol. 22, pp. 7999-8004.
128. Hwang S.W., Lee J.K., Yoon W.Y. Electrochemical behavior of carbon-coated silicon monoxide electrode with chromium coating in rechargeable lithium cell. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 244, pp. 620-624.
129. Liu B., Abouimrane A., Brown D.E., Zhang X., Ren Y., Fang Z.Z., Amine K. Mechanically alloyed composite anode materials based on SiO-Sn_xFe_yC_z for Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, vol. 1, pp. 4376-4382.
130. Lee J.-I., Park S. High-performance porous silicon monoxide anodes synthesized via metal-assisted chemical etching. *Nano Energy*, 2013, vol. 2, pp. 146-152.
131. Song K., Yoo S., Kang K., Heo H., Kang Y.-M., Jo M.-H. Hierarchical SiO_x nanoconifers for Li-ion battery anodes with structural stability and kinetic enhancement. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 229, pp. 229-233.
132. Yu B.-C., Hwa Y., Park C.-M., Sohn H.-J. Reaction mechanism and enhancement of cyclability of SiO anodes by surface etching with NaOH for Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, vol. 1, pp. 4820-4825.
133. Lee D.J., Ryou M.-H., Lee J.-N., Kim B.G., Lee Y.M., Kim H.-W., Kong B.-S., Park J.-K., Wook J. Nitrogen-doped carbon coating for a high-performance SiO anode in lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2013, vol. 34, pp. 98-101.
134. Tu J.G., Yuan Y., Zhan P., Jiao H.D., Wang X.D., Zhu H.M., Jiao S.Q. Straightforward approach toward SiO₂ nanospheres and their superior lithium storage performance. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, pp. 7357-7362.
135. Sasidharan M., Liu D., Gunawardhana N., Yoshio M., Nakashim K. Synthesis, characterization and application for lithium-ion rechargeable batteries of hollow silica nanospheres. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, no. 21, pp. 13881-13888.
136. Yao Y., Zhang J., Xue L., Huang T., Yu A. Carbon-coated SiO₂ nanoparticles as anode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 23, pp. 10240-10243.
137. Li M., Li J., Li K., Zhao Y., Zhang Y., Gosselink D., Chen P. SiO₂/Cu/polyacrylonitrile-C composite as anode material in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 240, pp. 659-666.
138. Xun S., Song X., Wang L., Grass M.E., Liu Z., Battaglia V.S., Liu G. The effects of native oxide surface layer on the electrochemical performance of Si nanoparticle-based electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, vol. 158, no. 12, pp. A1260-A1266.
139. Huang H., Kelder E.M., Chen L., Schoonman J. Electrochemical characteristics of Sn_{1-x}Si_xO₂ as anode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 1999, vol. 81, pp. 362-367.
140. Saint J., Morcrette M., Larcher D., Laffont L., Beattie S., Peres J. P., Talaga D., Couzi M., Tarascon J.-M. Towards a fundamental understanding of the improved electrochemical performance of silicon-carbon composites. *Advanced Functional Materials*, 2007, vol. 17, no. 11, pp. 1765-1774.
141. Bingkun G., Jie S., Zhaoxiang W., Hong Y., Lihong S., Yinong L., Liqun C. Electrochemical reduction of nano-SiO₂ in hard carbon as anode material for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2008, vol. 10, no. 12, pp. 1876-1878.
142. Graetz J., Ahn C.C., Yazami R., Fultz B. Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon. *Electrochemical Solid-State Letters*, 2003, vol. 6, no. 9, pp. A194-A197.
143. Xun S., Song X., Grass M.E., Rosego D.K., Liu Z., Battaglia V.S., Liu G. Improved initial performance of Si nanoparticles by surface oxide reduction for lithium-ion battery application. *Electrochemical Solid-State Letters*, 2011, vol. 14, no. 5, pp. A61-A63.
144. Mironyuk I.F., Ogenko V.M., Ostafiyshuk B.K., Mandzyuk V.I., Grigorchyak I.I. Termodynamichni osoblyvosti strumovotvoryuyuchogo protsessu v lityyevykh dzherelakh strumu z katodom na osnovi pirogennoho dioksydu kremniyu [Thermodynamic features of a galvanic reaction in lithium-ion batteries with a cathode based on pyrogenic silica]. *Fizika i Khimiya Tverdogo Tila*, 2001, vol. 2, no. 4, pp. 661-667. (in Ukrainian).
145. Ren Y., Wei H., Huang X., Ding J. A facile synthesis of SiO₂@C@graphene composites as anode material for lithium ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, vol. 9, pp. 7784-7794.
146. Pereira-Nabais C., Swiatowskay J., Chagnes A., Gohier A., Zanna S., Seyeux A., Tranvav P., Cojocaru C.-S., Cassir M., Mascus P. Insight into the solid electrolyte interphase on Si nanowires in lithium-ion battery: chemical and morphological modifications upon cycling. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, pp. 2919-2928.
147. Kim H., Lee E.-J., Sun Y.-K. Recent advances in the Si-based nanocomposite materials as high capacity anode materials for lithium ion batteries. *Materials Today*, 2014, vol. 17, no. 6, pp. 285-297.
148. Bulter H., Stenad M., Sardinna E.S., Witt J., Dosche C., Wilkening M., Wittstock G. Investigation of the electron transfer at the Si electrodes SiO₂ layer: impact and removal of the native SiO₂ layer. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 3, pp. A504-A512.
149. Jang G., Peng W.-J., Guo H.-J., Wang Z.-X., Li X.-H., Zhou G.-Y., Liu Y.-J. Effect of modification on performance of natural graphite coated by SiO₂ for anode of lithium ion batteries. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, vol. 17, pp. 1339-1342.
150. Matsiyevskiy N.A., Apostolova R.D., Savchenko M.O., Pieskov R.P., Polischuk Yu.V. Improvement of FeS characteristics in Li accumulators by electrochemical codeposition with SiO₂. In: *Promising materials and processes in technical electrochemistry*. Ed. V.Z. Barsukov. KNUVD Publishers, Kyiv, 2016, pp. 68-72.
151. Chang W.-S., Park C.-M., Kim J.-H., Kim Y.-U., Jeong G., Sohn H.-J. Quartz (SiO₂): a new energy storage anode material for Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2012, vol. 5, pp. 6895-6899.
152. Sun Q., Zhang B., Fu Z.W. Lithium electrochemistry of SiO₂ thin film electrode for lithium-ion batteries. *Applied Surface Science*, 2008, vol. 13, no. 13, pp. 3774-3779.
153. Wu M.Y., Sabisch J.E.C., Song X.Y., Minor A.M., Battaglia V.S., Liu G. In situ formed Si nanoparticle network with micron-sized Si particles for lithium-ion battery anodes. *Nano Letters*, 2013, vol. 13, no. 11, pp. 5397-5402.
154. Yoshio M., Wang H., Fukuda K., Umeno T., Dimov N., Ogumi Z. Carbon-coated Si as a lithium-ion battery anode material. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, vol. 149, no. 12, pp. A1598-A1603.
155. Lopes A.J., MacDonald E., Wicker R.B. Integrating stereolithography and direct print technologies for 3D structural electronics fabrication. *Rapid Prototyping Journal*, 2012, vol. 18, no. 2, pp. 129-143.
156. Le L.T., Ervin M.H., Qiu H., Fuchs B.E., Lee W.Y. Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide. *Electrochemistry Communications*, 2011, vol. 13, pp. 355-358.
157. Ocon J.D., Lee J.K., Lee J. High energy density germanium anodes for next generation lithium-ion batteries. *Applied Chemistry for Engineering*, 2014, vol. 25, no. 1, pp. 1-13.
158. Goodenough J.B., Par K.S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, vol. 135, no. 4, pp. 1167-1176.