

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 1. С. 41–50

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 41–50

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-41-50>, EDN: ZFLYPF

Научная статья

УДК 544.643

АНОДЫ НА ОСНОВЕ C/SiC ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Н. М. Леонова^{1✉}, А. М. Леонова¹, О. А. Баширов¹, А. С. Лебедев², А. А. Трофимов¹, А. В. Суздальцев¹

¹Уральский федеральный университет

Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 28

²Южно-уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН

Россия, 456317, г. Миасс, Ильменский заповедник

Леонова Наталия Максимовна, младший научный сотрудник, n.m.leonova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1016-8977>

Леонова Анастасия Максимовна, младший научный сотрудник, a.m.leonova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5900-7045>

Баширов Олег Андреевич, лаборант, bashirov.oleg@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5509-8816>

Лебедев Алексей Сергеевич, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, lebedev.a.s@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6536-3684>

Трофимов Алексей Алексеевич, младший научный сотрудник, a.a.trofimov@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1920-5869>

Суздальцев Андрей Викторович, доктор химических наук, заведующий лабораторией, a.v.suzdaltsev@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3004-7611>

Аннотация. Композиции ультрадисперсных частиц Si и C являются перспективными анодными материалами литий-ионных источников тока с улучшенными энергетическими характеристиками. В работе изучены энергетические характеристики образцов полуэлементов литий-ионных источников тока с анодом из ультрадисперсных волокон SiC, а также смесей волокон SiC с графитом (C/SiC) и электролитически осажденными субмикронными волокнами кремния (C/Si/SiC). Показана работоспособность полученных смесей при литировании/делитировании. После 100 циклов анод из SiC достиг разрядной емкости 180 и 138 мА·ч/г при токе заряда C/20 и C, а аноды из смесей (мас.%) 29.5C-70.5SiC и 50Si-14.5C-35.5SiC достигли разрядных емкостей 328 и 400 мА·ч/г соответственно при токе заряда C/2. Кулоновская эффективность всех образцов составила выше 99%.

Ключевые слова: литий-ионные источники тока, карбид кремния, электроосажденный кремний, литирование, разрядная емкость, кулоновская эффективность

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (соглашение № 075-03-2022-011 от 14.01.2022, FEUZ-2020-0037).

Для цитирования: Леонова Н. М., Леонова А. М., Баширов О. А., Лебедев А. С., Трофимов А. А., Суздальцев А. В. Аноды на основе C/SiC для литий-ионных источников тока // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 1. С. 41–50. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-41-50>, EDN: ZFLYPF

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

C/SiC-based anodes for lithium-ion current sources

N. M. Leonova^{1✉}, A. M. Leonova¹, O. A. Bashirov¹, A. S. Lebedev², A. A. Trofimov¹, A. V. Suzdaltsev¹

Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Natalia M. Leonova, <https://orcid.org/0000-0003-1016-8977>, n.m.leonova@urfu.ru

Anastasia M. Leonova, <https://orcid.org/0000-0001-5900-7045>, a.m.leonova@urfu.ru

Oleg A. Bashirov, <https://orcid.org/0000-0001-5509-8816>, bashirov.oleg@urfu.ru

Alexey S. Lebedev, <https://orcid.org/0000-0002-6536-3684>, lebedev.a.s@bk.ru

Alexey A. Trofimov, <https://orcid.org/0000-0003-1920-5869>, a.a.trofimov@urfu.ru

Andrey V. Suzdaltsev, <https://orcid.org/0000-0003-3004-7611>, a.v.suzdaltsev@urfu.ru

Abstract. Compositions of ultrafine Si and C particles are promising anode materials for lithium-ion power sources with improved energy characteristics. In the work, samples of lithium-ion power sources with an anode made of ultrafine SiC fibers, as well as mixtures of SiC fibers with graphite (C/SiC) and electrolytically deposited submicron silicon fibers (C/Si/SiC) were fabricated and studied for energy characteristics. The working ability of the mixtures obtained during lithiation/delithiation was shown, and the main energy characteristics of the investigated anode half-cells were determined. After 100 cycles, the SiC anode reached a discharge capacity of 180 and 138 mA·h/g at a charge current of $C/20$ and C , respectively. Anodes made of mixtures (wt%) 29.5C-70.5SiC and 50Si-14.5C-35.5SiC show discharge capacities of 328 and 400 mA·h/g at a charge current of $C/2$. The Coulomb efficiency of all samples was above 99%.

Keywords: lithium-ion power sources, silicon carbide, electrodeposited silicon, lithiation, discharge capacity, Coulomb efficiency

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Agreement No. 075-03-2022-011 dated January 14, 2022, FEUZ-2020-0037).

For citation: Leonova N. M., Leonova A. M., Bashirov O. A., Lebedev A. S., Trofimov A. A., Suzdaltsev A. V. C/SiC-based anodes for lithium-ion current sources. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 41–50 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-41-50>, EDN: ZFLYPF

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Одной из тенденций современной энергетики является наращивание доли использования возобновляемой энергии, накопление и хранение которой возможно в химических источниках тока [1]. Благодаря относительно высоким энергетическим характеристикам наибольшее внимание уделяется разработке и оптимизации электролитов и электродных материалов для литий-ионных источников тока (ЛИИТ), хотя в последнее время все чаще возникают вопросы об ограниченности запасов лития [2]. За счет относительно низкой стоимости, малого объемного расширения (до 10%) и высокой электропроводности графит является наиболее используемым анодным материалом для ЛИИТ [3]. Тем не менее, электрохимические системы, в которых используются материалы на основе графита, характеризуются относительно низкой плотностью энергии и скоростью заряда, поэтому не могут обеспечивать потребности ряда совре-

менных устройств и механизмов повышенной мощности.

Вследствие этого ведется активный поиск электродных материалов с более высокой удельной емкостью. Многообещающими анодными материалами с повышенной удельной емкостью или скоростью заряда являются оксиды переходных металлов [3, 4], кремний [5–7], германий [8, 9], а также различные композиции из вышеперечисленных материалов с добавками углерода и металлов [10–12]. Несмотря на положительные результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний данных материалов, их масштабное внедрение пока ограничивается какими-либо недостатками. В частности, кремний подвержен значительному объемному расширению, германий является относительно дорогим материалом, а получение различных нано-размерных композиционных анодов характеризуется высокими затратами при получении.

Одним из перспективных и доступных материалов является карбид кремния

(SiC). Его высокая механическая, химическая и термическая устойчивость позволяет применять SiC как анодный материал, а также в качестве наполнителя для компенсации расширения кремниевого анода в ЛИИТ. В зависимости от размеров и морфологии емкость SiC может достигать 1370 мА·ч/г при кулоновской эффективности около 90% [13, 14], хотя в большинстве случаев получение частиц или пленок SiC необходимого размера сопровождается высокими затратами. В то же время авторами ранее была показана возможность синтеза волокон ультрадисперсного SiC из доступных материалов хорошо изученным способом карботермического синтеза [15, 16].

В настоящей работе изучена возможность использования данного подхода для получения SiC, а также смесей C/SiC и Si/C/SiC на его основе для использования в качестве анодов литий-ионных источников тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение SiC. Синтез волокон SiC осуществляли в графитовом тигле. Для этого смесь порошков SiO₂ и графита с мольным соотношением 1 : 3 помещали в тигель, закрывали графитовой крышкой и слоем графитового порошка. Синтез проводили в течение 5 ч при температуре 1600°C в атмосфере CO, которая формировалась в результате окисления графитового порошка [15, 16]. Экспериментально было установлено, что при заданном соотношении SiO₂:C и параметрах синтеза образуются смеси C/SiC с содержанием SiC до 40–95 мас.%. Кроме того, продукты могут содержать следы кремния и его оксидов, которые удаляются путем обработки в растворе HF. Соотношение компонентов C/SiC можно корректировать, меняя состав шихты, температуру и длительность синтеза. В данной работе были синтезированы смесь C/SiC и чистый SiC, которые были использованы для изготовления анодных полуэлементов ЛИИТ. Вместе с этими материалами были протестированы анодные материалы на базе полу-

ченной смеси C/SiC с добавлением электроосажденных из расплава KCl-K₂SiF₆ кремниевых волокон [17].

Анализ морфологии и состава. Химический и фазовый состав реагентов и конечного продукта определяли атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазовым анализом и спектроскопией комбинационного рассеяния света с использованием спектрометра iCAP 6300 (Thermo Scientific, США), дифрактометра D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) и Рамановского спектрометра U1000 (Renishaw, Великобритания). Морфологию и элементный состав образцов также изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4 (Tescan, Чехия) с детектором Xplore 30 EDS (Oxford, Великобритания).

Электрохимические исследования. Электрохимические характеристики анодов Si/C/SiC исследовали в полуэлементе с использованием трехэлектродной ячейки [18]. Полученные материалы смешивали с 10 мас.% поливинилидендифторида (PVdF), растворенного в N-метил-2-пирролидоне, без каких-либо других добавок. Полуэлементы изготавливали в герметичном перчаточном боксе с контролируемым содержанием примесей (O₂, H₂O < 0.1 ppm). В качестве подложки рабочего электрода использовали сетку из нержавеющей стали; противоэлектродом и электродом сравнения служила литиевая фольга. Все электроды были разделены двумя слоями сепаратора и помещены в фторопластовую ячейку. Далее в ячейку заливали 1 мл электролита – 1M LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат/диэтилкарбонат (1:1:1 по объему). Измерения проводили с помощью потенциостата Zive SP2 (WonATech, Южная Корея).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики образцов. На рис. 1, а приведена микрофотография материала C/SiC. Полученная смесь представляла собой частицы графита размером около 20–

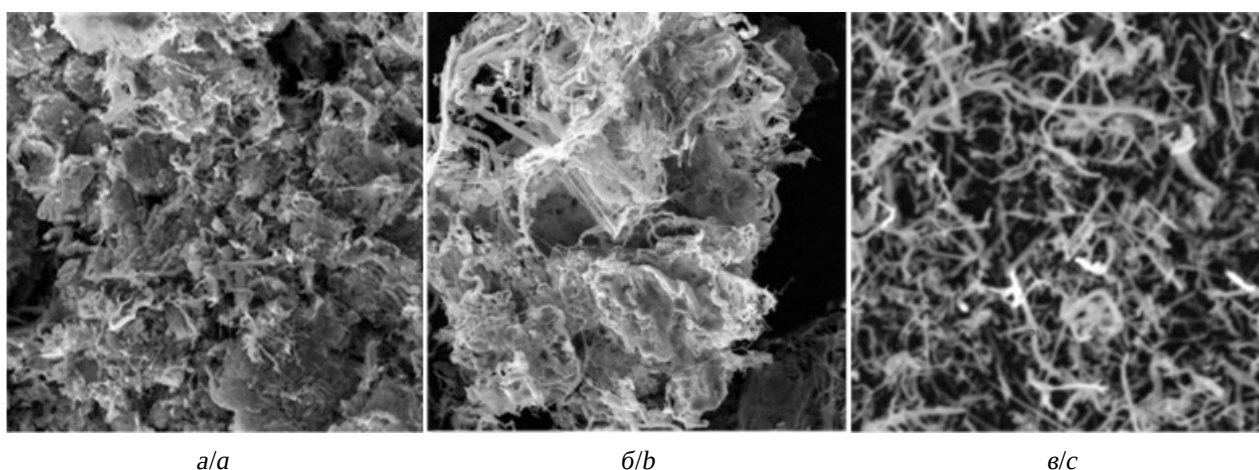


Рис. 1. Микрофотографии образцов C/SiC (а), SiC (б), полученных в результате карботермического синтеза и обработки в растворе HF; образца Si, полученного при электролизе расплава (мас.%) 98KCl-2K₂SiF₆ при температуре 780°C и катодной плотности тока 25 мА/см² (в)

Fig. 1. Micrographs of C/SiC (a) and SiC (b) samples obtained in the process of carbothermal synthesis and treatment in the solution of HF; sample Si obtained by electrolysis of the molten mass of (wt.%) 98KCl-2K₂SiF₆ at the temperature of 780°C and the cathodic current density of 25 mA/cm² (c)

40 мкм (графит) и волокна меньшего размера (SiC). Содержание элементов в образце составило (мас.%): Si – 47.5–51.3; C – 47.7–51.7; O – до 1.6. Присутствие кислорода могло быть обусловлено как недостаточным временем обработки смеси в растворе HF, так и последующим окислением имеющегося в составе смеси кремния. Согласно данным спектрального анализа полученная смесь содержала 48.8–49.4 мас.% кремния (остальное углерод) и не более 0.4 ppm таких примесей, как Fe, Al, Ti, Ca. Если не принимать во внимание вероятное присутствие кислорода, то указанное соотношение компонентов соответствует смеси (мас.%): 70.5SiC-29.5C.

На рис. 1, б приведена микрофотография агломерата SiC, полученного после отжига остаточного углерода из смеси C/SiC. Общий размер полученного агломерата составляет около 50–60 мкм, при этом он представлен волокнами произвольной формы диаметром от 0.1 до 2 мкм. Полученная морфология аналогична ранее полученным образцам ультрадисперсного SiC [15]. Среднее содержание элементов в образце составило (мас.%): Si – 68–69; C – 29–30; O – до 1.6. Данное соотношение близко к составу SiC.

На рис. 1, в приведена микрофотография осадков кремния, полученных при электролизе расплава (мас.%) 98KCl-2K₂SiF₆ при температуре 780°C и катодной плотности тока 25 мА/см². Подробная методика и параметры синтеза кремния приведены в работе [17]. Полученные осадки кремния представлены волокнами произвольной формы с диаметром волокон в диапазоне 0.45–0.55 мкм и длиной до 20–25 мкм. Содержание кислорода в полученном кремнии составило от 1.2 до 1.5 мас.%, а прочих примесей – не более 0.18 ppm (преимущественно железо и никель).

Согласно данным рентгенофазового анализа для образца C/SiC получены две модификации карбида (α -SiC, β -SiC), а для образца SiC выявлено присутствие фазы β -SiC. Похожая картина наблюдается и на спектрах комбинационного рассеяния света, на которых для обоих образцов зафиксированы отклики, характерные для модификаций карбида α -SiC и β -SiC. При этом для образца SiC имеется также отклик, который мог соответствовать как остаточному кремнию, так и модификации β -SiC [19]. В свою очередь, образец Si, по данным рентгенофазового анализа и спектроскопии комбина-

ционного рассеяния света, был представлен поликристаллическим кремнием с примесью SiO_2 .

Энергетические характеристики образцов анодов. На рис. 2, а приведены зависимости, характеризующие изменение потенциала анодов C/SiC и Si/SiC/C при литировании и делитировании, а на рис. 2, б – изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности работы образцов в ходе циклирования. При первичном заряде образца C/SiC током C/20 его зарядная емкость составила 658, а разрядная ёмкость – 322 мА·ч/г (кулоновская эффективность 60%). Потеря емкости может быть связана с образованием межфазного слоя твердого электролита. Все последующие циклы проводили зарядным током C/2. При втором циклировании разрядная емкость составила 308 мА·ч/г (кулоновская эффективность 92%), а к 100-му циклу разрядная емкость составила 328 мА·ч/г. Кулоновская эффективность работы анода C/SiC к 100-му циклу достигла 99%.

Для образца Si/C/SiC плато потенциала отрицательнее 0.1 В (см. рис. 2, а) указывает на литирование графита и кремния, а делитирование происходит при 0.15–0.4 В. Аналогичные результаты были получены при

литировании кремниевого анода [20, 21]. В результате первого литирования/делитирования током C/20 разрядная емкость составила 225 мА·ч/г, а начальная кулоновская эффективность – 54%. При дальнейшем циклировании током 0.1 А/г она увеличилась и сохранилась на уровне выше 98% (см. рис. 2, б). Разрядная емкость постепенно увеличивается до 525 мА·ч/г к 40-му циклу. Более высокое значение емкости можно объяснить работой кремния в аноде, а дополнительное увеличение в ходе циклирования – постепенной активацией электрода. Последующее снижение разрядной емкости до 400 мА·ч/г к 100-му циклу может быть связано с потерей контакта части объема анодного материала с подложкой вследствие локального расширения кремния.

При первичном заряде образца SiC током C/20 (1-й цикл) его зарядная емкость составила лишь 78, а разрядная ёмкость – 42 мА·ч/г (кулоновская эффективность 60%). При этом в ходе дальнейших циклирований зарядная и разрядная емкость постепенно повышались (см. рис. 3). К 60-му циклу при токе заряда C/20 наблюдается рост разрядной емкости до 180 мА·ч/г (см. рис. 3). Такая ситуация может быть вызвана постепенной активаци-

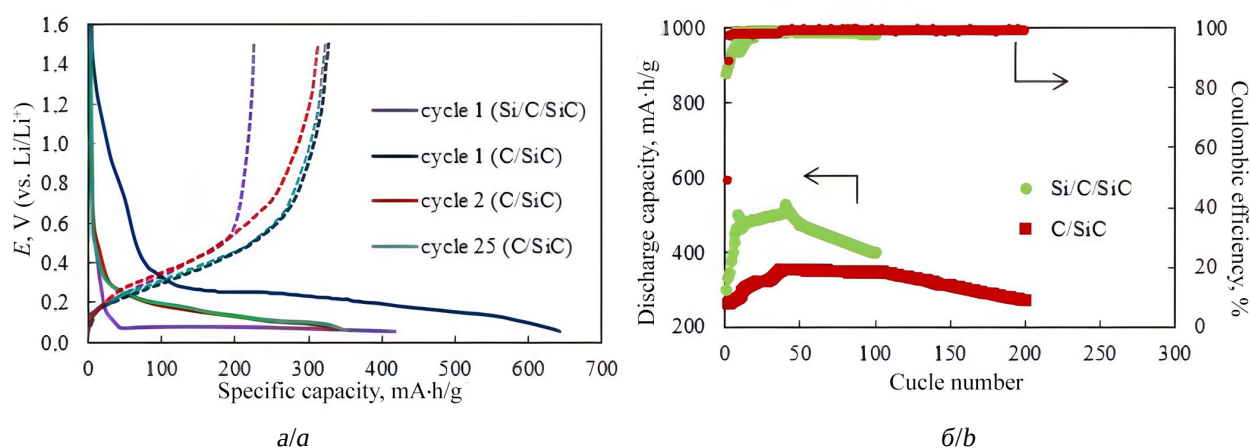
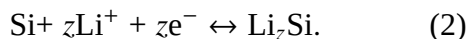
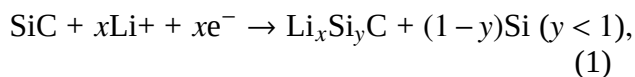


Рис. 2. Потенциал анодов Si/C/SiC и C/SiC в ходе литирования/делитирования (а) и изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности работы образцов Si/C/SiC и C/SiC (б) в ходе циклирования (цвет онлайн)

Fig. 2. The potential of Si/C/SiC and C/SiC anodes during lithiation/delithiation (a) and the change in the discharge capacity and Coulomb efficiency of Si/C/SiC and C/SiC (b) samples during cycling (color online)

ей материала анода, сопровождающейся частичным разрушением SiC и образованием соединений Li-C и Li-Si [13, 14] по следующим вероятным реакциям:



В результате происходит постепенная конверсия SiC в Si и C [13, 14]. При повышении тока заряда до C разрядная емкость снизилась, при этом значение ее было стабильным в ходе 92 циклов, а кулоновская эффективность составила более 99.5% (см. рис. 3).

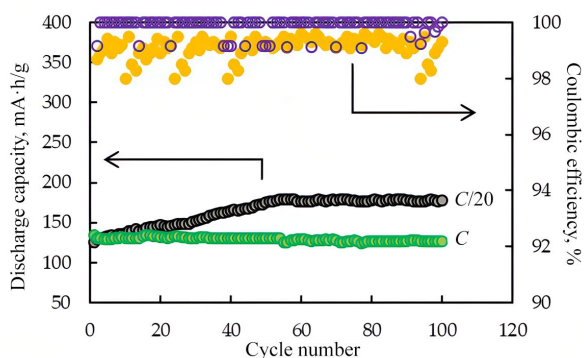


Рис. 3. Изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности образца SiC в ходе циклирования током $C/20$ и C (цвет онлайн)

Fig. 3. The change in the discharge capacity and Coulomb efficiency of the SiC sample during cycling with the current of $C/20$ and C (color online)

На рис. 4, *a* приведены вольтамперные зависимости, характеризующие кинетику заряда и разряда образца анода C/SiC. Отметим, что начало заряда происходит при потенциале анода отрицательнее 0.22 В относительно потенциала литиевого электрода. Такое поведение может быть обусловлено взаимодействием лития с материалом электрода, сопровождающимся образованием соединений. При этом наличие нескольких пиков в катодной области вольтамперограмм указывает на протекание нескольких реакций литирования. При потенциале около 0.05 В формируется волна восстановления лития. При разряде в анодной области

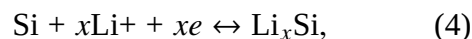
вольтамперной зависимости в области потенциалов от 0.05 до 0.5 В имеются соответствующие пики разряда (окисления) лития. Причем смещение потенциалов пика восстановления и окисления лития указывает на то, что исследуемые процессы не являются обратимыми. Очевидно, что необратимость может быть обусловлена взаимодействием продуктов литирования с анодным материалом. Так как емкость образцов анодов включает в себя вклад как диффузионных, так емкостных реакций, для обычного процесса литирования/делитирования справедливо выражение [22]

$$\log(I) = \log(a) + b \log(v), \quad (3)$$

где I – ток пика, А; v – скорость сканирования, В/с; a и b – константы. Для нашего случая вычисленное значение b составило 0.726 (см. рис. 4, б), что указывает на псевдоемкостное поведение анодного материала C/SiC [22], которое может быть связано с замедленной химической реакцией SiC с литием.

На рис. 5, *a* представлены вольтамперные зависимости, полученные при различных скоростях литирования-делитирования образца Si/SiC/C. На них присутствуют явные окислительно-восстановительные пики, указывающие на протекание заряда и разряда. Вычисленное по выражению (3) значение $b = 0.627$ (см. рис. 5, б) указывает на то, что работа электрода Si/C/SiC преимущественно протекает в условиях диффузии лития. Отличительной особенностью полученных вольтамперных зависимостей также является тот факт, что токи заряда и разряда образца анода наблюдаются в более широкой области потенциалов (0.8–0.1 и 0.1–1.4 В соответственно), что обусловлено большей энергией связи лития с кремнием и большим набором интерметаллидных соединений в системе Li-Si [22, 23].

Механизм заряда анода Si/C/SiC в целом можно представить параллельным протеканием реакций (1) и (2), а также реакциями (4)–(6):



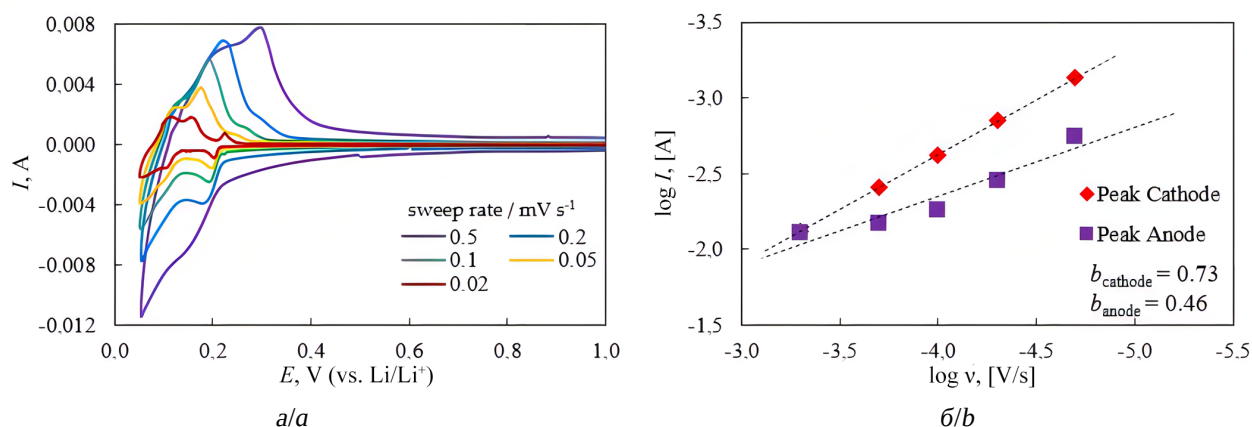


Рис. 4. Циклические вольтамперные зависимости (а) при разных скоростях циклирования и зависимость $\log(I)$ - $\log(v)$ (б) для образца C/SiC (цвет онлайн)

Fig. 4. Cyclic current-voltage dependences (a) at different cycling rates and dependence $\log(I)$ - $\log(v)$ (b) for the C/SiC sample (color online)

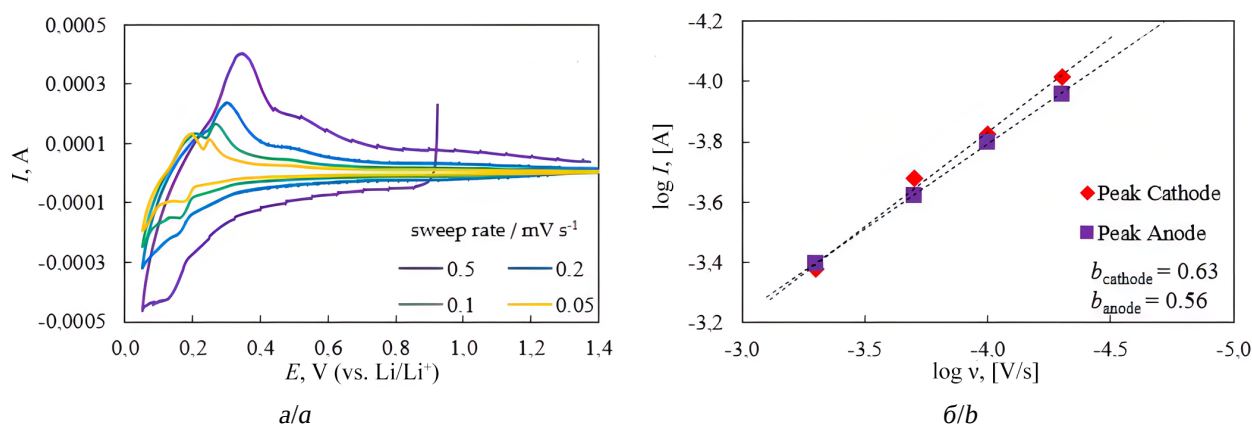
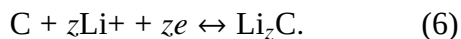
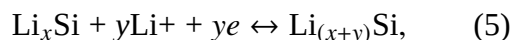


Рис. 5. Циклические вольтамперные зависимости (а) при разных скоростях циклирования и зависимость $\log(I)$ - $\log(v)$ (б) для образца Si/SiC/C (цвет онлайн)

Fig. 5. Cyclic current-voltage dependences (a) at different cycling rates and dependence $\log(I)$ - $\log(v)$ (b) for the Si/SiC/C sample (color online)



Таким образом, частичная замена SiC на электроосажденный Si приводит к повышению разрядной емкости анода, при этом энергетические характеристики анода Si/C/SiC менее стабильны. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение морфологии и состава образцов после циклирования с целью выявления путей оптимизации исследуемых анодов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен подход для изготовления анодов литий-ионных источников тока на основе SiC, а также смесей C/SiC и Si/C/SiC. Предложенный подход включает карботермический синтез и позволяет исключить использование сложного оборудования и дорогих реагентов для синтеза вышеперечисленных анодов. По предложенному методу были синтезированы и аттестованы образцы C/SiC и SiC, а также изготовлен образец Si/C/SiC с добавлением

электроосажденных волокон кремния. Показано, что синтезируемый SiC представлен агломератами волокон карбида с диаметром волокон от 0.1 до 2 мкм; смесь C/SiC представлена равномерно распределенными волокнами по матрице непрореагировавшего графита; кремний представлен волокнами произвольной формы диаметром от 0.45 до 0.55 мкм.

Было исследовано электрохимическое поведение полученных образцов анодов при

литировании/делитировании в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока. Показана принципиальная возможность использования полученных образцов в составе анода. После 100 циклов для SiC анода достигнута емкость в 180 и 138 мА·ч/г при токе заряда 0.05С и С, для анода (мас.%) 29.5С-70.5SiC – 328 мА·ч/г при токе заряда 0.2 А/г, и для анода (мас.%) 50Si-14.5С-35.5SiC – 400 мА·ч/г при токе заряда 0.5С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М. Проблемы оптимизации соотношения активных масс в электродах литийионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 2. С. 68–72. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>
2. Журавлев В. Д., Щеколдин С. И., Андрюшин С. Е., Шерстобитова Е. А., Нефедова К. В., Бушкова О. В. Электрохимические характеристики и фазовый состав литиймарганцевой шпинели с избытком лития $Li_{1+x}Mn_2O_4$ // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 3. С. 157–170. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>
3. Корнев П. В., Кулова Т. Л., Кузьмина А. А., Скундин А. М., Кошель Е. С., Климова В. М. Титанат лития, допированный неодимом, как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 3. С. 129–138. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-129-138>
4. Bini M., Ambrosetti M., Spada D. $ZnFe_2O_4$, a green and high-capacity anode material for lithium-ion batteries: A review // Applied Science. 2021. Vol. 11. Article number 11713. <https://doi.org/10.3390/app112411713>
5. Чемезов О. В., Исаков А. В., Аписаров А. П., Брежестовский М. С., Бушкова О. В., Баталов Н. Н., Зайков Ю. П., Шапкин А. П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава $KCl-KF-K_2SiF_6-SiO_2$ для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2013. Т. 13, № 4. С. 201–204.
6. Korchun A. V., Evshchik E. Yu., Baskakov S. A., Bushkova O. V., Dobrovolsky Y. A. Influence of a binder on the electrochemical behaviour of Si/RGO composite as negative electrode material for Li-ion batteries // Chimica Techno Acta. 2020. Vol. 7, № 4. P. 259–268. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.4.21>
7. Suzdaltsev A. Silicon electrodeposition for microelectronics and distributed energy: A mini-review // Electrochem. 2022. Vol. 3. P. 760–768. <https://doi.org/10.3390/electrochem3040050>
8. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Применение германия в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах (Обзор) // Электрохимия. 2021. Т. 57, № 12. С. 709–742. <https://doi.org/10.31857/S0424857021110050>
9. Chockla A. M., Klavetter K. C., Mullins C. B., Korgel B. A. Solution-grown germanium nanowire anodes for lithium-ion batteries // ACS Applied Materials & Interfaces. 2012. Vol. 4. P. 4658–4664. <https://doi.org/10.1021/am3010253>
10. Fan Z., Wang Y., Zheng S., Xu K., Wu J., Chen S., Liang J., Shi A., Wang Zh. A submicron Si@C core-shell intertwined with carbon nanowires and graphene nanosheet as a high-performance anode material for lithium ion battery // Energy Storage Materials. 2021. Vol. 39. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.005>
11. Опра Д. П., Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л., Соколов А. А., Подгорбунский А. Б., Курявый В. Г., Майоров В. Ю., Машталар Д. В., Устинов А. Ю. Допированный ванадием диоксид титана со структурой бронз как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов с улучшенными циклическими и мощностными характеристиками // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 1. С. 3–19. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-3-19>
12. Яковлева Е. В., Яковлев А. В., Краснов В. В., Целуйкин В. Н., Мостовой А. С., Курамина Н. Ю., Брудник С. В. Электрохимическое наноструктурирование графита для применения в химических источниках тока // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 1. С. 45–54. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>
13. Huang X. D., Zhang F., Gan X. F., Huang Q. A., Yang J. Z., Lai T., Tang W. M. Electrochemical characteristics of amorphous silicon carbide film as a lithium-ion battery anode // RSC Advance. 2018. Vol. 8. P. 5189–5169. <https://doi.org/10.1039/C7RA12463E>
14. Sun X., Shao Ch., Zhang F., Li Y., Wu Q.-H., Yang Y. SiC nanofibers as long-life lithium-ion battery

anode materials // *Frontiers in Chemistry*. 2018. Vol. 6. Article number 166. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00166>

15. Лебедев А. С., Суздальцев А. В., Фарленков А. С., Поротникова Н. М., Акашев Л. А., Вовкотруб Э. Г., Анфилогов В. Н. Карботермический синтез, свойства и структура SiC // *Неорганические материалы*. 2020. Т. 56, № 1. С. 22–29. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20010091>

16. Анфилогов В. Н., Лебедев А. С., Рыжков В. М., Блинов И. А. Карботермический синтез наноразмерного карбида кремния в автономной защитной атмосфере // *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52, № 7. С. 712–717. <https://doi.org/10.1134/S0020168516070025>

17. Gevel T. A., Zhuk S. I., Ustinova Yu. A., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Электровыделение кремния из расплава KCl–K₂SiF₆ // *Расплавы*. 2021. № 2. С. 187–198. <https://doi.org/10.31857/S0235010621020031>

18. Trofimov A. A., Leonova A. M., Leonova N. M., Gevel T. A. Electrodeposition of silicon from molten KCl–K₂SiF₆ for lithium-ion batteries // *Journal of the Electrochemical Society*. 2022. Vol. 169. Article number 020537. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4d6b>

19. Choi J.-H., Choi S., Cho J. S., Kim H.-K., Jeong S. M. Efficient synthesis of high areal capacity Si@graphite@SiC composite anode material via one-step

electro-deoxidation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 896. Article number 163010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163010>

20. Abdurakhimova R. K., Laptev M. V., Leonova N. M., Leonova A. M., Schmygalev A. S., Suzdaltsev A. V. Electroreduction of silicon from the NaI–KI–K₂SiF₆ melt for lithium-ion power sources // *Chimica Techno Acta*. 2022. Vol. 9, № 4. Article number 20229424. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.4.24>

21. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from KCl–K₂SiF₆ melts for powerful lithium-ion batteries // *Applied Science*. 2021. Vol. 11. Article number 10927. <https://doi.org/10.3390/app112210927>

22. Jiang Y., Offer G., Jiang J., Marinescu M., Wang H. Voltage hysteresis model for silicon electrodes for lithium ion batteries, including multi-step phase transformations, crystallization and amorphization // *Journal of the Electrochemical Society*. 2020. Vol. 167. Article number 130533. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abbbba>

23. Galashev A. Y., Vorob'ev A. S. First principle modeling of a silicene anode for lithium ion batteries // *Electrochimical Acta*. 2021. Vol. 378. Article number 138143. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138143>

REFERENCES

1. Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M. The active materials ratio in electrodes of lithium ion batteries: Optimisation problems. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 68–72 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>

2. Zhuravlev V. D., Shchekoldin S. I., Andrushin S. E., Sherstobitova E. A., Nefedova K. V., Bushkova O. V. Electrochemical characteristics and phase composition of lithium manganese oxide spinel with excess lithium Li_{1+x}Mn₂O₄. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 157–170 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>

3. Kornev P. V., Kulova T. L., Kuz'mina A. A., Skundin A. M., Koshel E. S., Klimova V. M. Neodymium-doped lithium titanate as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 3, pp. 129–138 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-129-138>

4. Bini M., Ambrosetti M., Spada D. ZnFe₂O₄, a green and high-capacity anode material for lithium-ion batteries: A review. *Applied Science*, 2021, vol. 11, article no. 11713. <https://doi.org/10.3390/app112411713>

5. Chemezov O. V., Isakov A. V., Apisarov A. P., Brezhnevskiy M. S., Bushkova O. V., Batalov N. N.,

Zaikov Yu. P., Shashkin A. P. Electrolytic production of silicon nanofibers from the KCl–KF–K₂SiF₆–SiO₂ melt for composite anodes of lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 201–204 (in Russian).

6. Korchun A. V., Evshchik E. Yu., Baskakov S. A., Bushkova O. V., Dobrovolsky Y. A. Influence of a binder on the electrochemical behaviour of Si/RGO composite as negative electrode material for Li-ion batteries. *Chimica Techno Acta*, 2020, vol. 7, no. 4, pp. 259–268. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.4.21>

7. Suzdaltsev A. Silicon electrodeposition for microelectronics and distributed energy: A mini-review. *Electrochem.*, 2022, vol. 3, pp. 760–768. <https://doi.org/10.3390/electrochem3040050>

8. Kulova T. L., Skundin A. M. Germanium in lithium-ion and sodium-ion batteries (A review). *Russian Journal of Electrochemistry*, 2022, vol. 57, pp. 1105–1137. <https://doi.org/10.1134/S1023193521110057>

9. Chockla A. M., Klavetter K. C., Mullins C. B., Korgel B. A. Solution-grown germanium nanowire anodes for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, vol. 4, pp. 4658–4664. <https://doi.org/10.1021/am3010253>

10. Fan Z., Wang Y., Zheng S., Xu K., Wu J., Chen S., Liang J., Shi A., Wang Zh. A submicron Si@C core-shell intertwined with carbon nanowires and graphene nanosheet as a high-performance anode material for lithium ion battery. *Energy Storage Materials*, 2021, vol. 39, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.005>
11. Opra D. P., Gnedkov S. V., Sinebryukhov S. L., Sokolov A. A., Podgorbunsky A. B., Kuryavyi V. G., Mayorov V. Yu., Mashtalyar D. V., Ustinov A. Yu. Vanadium-doped bronze titanium dioxide as anode material for lithium-ion batteries with enhanced cycleability and rate performance. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 3–19 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-3-19>
12. Yakovleva E. V., Yakovlev A. V., Krasnov V. V., Tseluikin V. N., Mostovoy A. S., Kuramina N. Y., Brudnik S. V. Electrochemical nanostructuring of graphite for application in chemical current sources. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 45–54 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>
13. Huang X. D., Zhang F., Gan X. F., Huang Q. A., Yang J. Z., Lai T., Tang W. M. Electrochemical characteristics of amorphous silicon carbide film as a lithium-ion battery anode. *RSC Advance*, 2018, vol. 8, pp. 5189–5169. <https://doi.org/10.1039/C7RA12463E>
14. Sun X., Shao Ch., Zhang F., Li Y., Wu Q.-H., Yang Y. SiC nanofibers as long-life lithium-ion battery anode materials. *Frontiers in Chemistry*, 2018, vol. 6, article no. 166. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00166>
15. Lebedev A. S., Suzdaltsev A. V., Anfilogov V. N., Farlenkov A. S., Porotnikova N. M., Vovkotrub E. G., Akashev L. A. Carbothermal synthesis, properties, and structure of ultrafine SiC fibers. *Inorganic Materials*, 2020, vol. 56, pp. 20–27. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010094>
16. Anfilogov V. N., Lebedev A. S., Ryzhkov V. M., Blinov I. A. Carbothermal synthesis of nanoparticulate silicon carbide in a self-contained protective atmosphere. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, pp. 655–660. <https://doi.org/10.1134/S0020168516070025>
17. Gevel T. A., Zhuk S. I., Ustinova Yu. A., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Silicon electroreduction from the KCl–K₂SiF₆ melt. *Rasplavy*, 2021, no. 2, pp. 187–198 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0235010621020031>
18. Trofimov A. A., Leonova A. M., Leonova N. M., Gevel T. A. Electrodeposition of silicon from molten KCl–K₂SiF₆ for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, vol. 169, article no. 020537. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4d6b>
19. Choi J.-H., Choi S., Cho J. S., Kim H.-K., Jeong S. M. Efficient synthesis of high areal capacity Si@graphite@SiC composite anode material via one-step electro-deoxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 896, article no. 163010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163010>
20. Abdurakhimova R. K., Laptev M. V., Leonova N. M., Leonova A. M., Schmygalev A. S., Suzdaltsev A. V. Electroreduction of silicon from the Na–KI–K₂SiF₆ melt for lithium-ion power sources. *Chimica Techno Acta*, 2022, vol. 9, no. 4, article no. 20229424. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.4.24>
21. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Y. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from KCl–K₂SiF₆ melts for powerful lithium-ion batteries. *Applied Science*, 2021, vol. 11, article no. 10927. <https://doi.org/10.3390/app112210927>
22. Jiang Y., Offer G., Jiang J., Marinescu M., Wang H. Voltage hysteresis model for silicon electrodes for lithium ion batteries, including multi-step phase transformations, crystallization and amorphization. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, vol. 167, article no. 130533. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abbbba>
23. Galashev A. Y., Vorob'ev A. S. First principle modeling of a silicene anode for lithium ion batteries. *Electrochimical Acta*, 2021, vol. 378, article no. 138143. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138143>

Поступила в редакцию 20.01.2023; одобрена после рецензирования 06.02.2023; принята к публикации 15.03.2023
The article was submitted 20.01.2023; approved after reviewing 06.02.2023; accepted for publication 15.03.2023