

УДК 544.6.018

ДИЗАЙН ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЛИТИЕВОГО АККУМУЛЯТОРА С LiFePO_4 -КАТОДОМ И ПОЛИМЕРНЫМ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТОМ С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2022 г. Г. Р. Баймуратова^{а, *}, К. Г. Хатмуллина^{а, b}, А. В. Юдина^а, О. В. Ярмоленко^{а, **}

^аИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

^bНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

*e-mail: guzalia.rb@yandex.ru

**e-mail: oyarm@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.

После доработки 23.08.2021 г.

Принята к публикации 10.09.2021 г.

Разработан дизайн прототипа твердотельного литиевого аккумулятора с LiFePO_4 -катодом и нанокompозитным полимерным гель-электролитом. Для лучшей совместимости границы твердый электролит/электрод была использована концепция асимметричного твердотельного электролита, где со стороны лития был использован переходный слой из наночастиц диоксида кремния, а со стороны катода – слой жидкого электролита. Была проведена оптимизация состава жидкого электролита. Показано, что для создания переходного ион-проводящего слоя между нанокompозитным полимерным гель-электролитом и LiFePO_4 -катодом лучшим является 1 М раствор LiTFSI в смеси диоксолан/диметоксиэтан (2 : 1), в то время как для синтеза сетчатого полимерного гель-электролита был использован 1 М LiBF_4 в гамма-бутиролактоне, как инертная жидкая среда для реакции полимеризации по радикальному механизму. Сравнительные испытания в прототипах Li//LiFePO_4 -аккумуляторов показали, что при использовании твердого электролита на основе диакрилата полиэтиленгликоля с 6% SiO_2 с асимметричной границей достигается максимальная емкость LiFePO_4 -катода 170 мА ч/г.

Ключевые слова: нанокompозитный полимерный гель-электролит, наночастицы SiO_2 , литиевый анод, LiFePO_4 -катод, электрохимический импеданс, заряд-разрядные характеристики

DOI: 10.31857/S0424857022030045

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным классом электролитов для полностью твердотельных литиевых и литий-ионных аккумуляторов являются нанокompозитные полимерные электролиты (НПЭ), имеющие повышенную безопасность при эксплуатации [1–3]. НПЭ обычно состоят из трех или четырех компонентов, таких как соль электролита, полимер, неорганические наночастицы, органический растворитель или ионная жидкость. В обзорах [1–3] показан положительный вклад наночастиц как в механические, так и электрохимические свойства полимерных электролитов (увеличение проводимости, уменьшение сопротивления переноса заряда на границе электрод/электролит, расширение окна электрохимической стабильности электролита на границе с литиевым электродом).

Увеличение ионной проводимости в НПЭ может происходить за счет различных эффектов: увеличение разупорядоченности системы [4, 5], взаимодействие нанонаполнителя с солью или

полимером по типу кислота–основание Льюиса [6], увеличение ионной подвижности [7, 8], увеличение чисел переноса [9, 10], увеличение сегментарного движения полимера [11], электростатические взаимодействия между ионами и частицами нанонаполнителя [12], образование пространственного заряда [13], создание новых благоприятных путей проводимости [7] и перколяционных эффектов [14]. В реальных системах повышение ионной проводимости может осуществляться по тому или иному механизму, а возможно проявление сразу нескольких механизмов из перечисленных выше. Вполне возможно, что комбинация двух и более механизмов будет более эффективна, чем один.

Обычно в работах по исследованию НПЭ все эти механизмы накладываются, и проявляется один пик на зависимости проводимости от концентрации наночастиц (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , глина и т.д.) [3, 15, 16]. Очень редко встречаются нанокompозитные системы, где при небольшом коли-



Рис. 1. “Жидкофазная терапия” контакта твердый электролит/электрод [26].

честве нанопорошка проявляется еще один максимум [9, 17–22]. Авторы относят этот пик к увеличению носителей заряда, вызванный ионной диссоциацией соли, а второй основной пик к созданию новых благоприятных путей проводимости и/или перколяционному эффекту. Эффект увеличения ионной диссоциации соли лития преимущественно проявляется на поверхности наночастиц SiO_2 . Данный эффект был отдельно изучен на примере полой наночастицы диоксида кремния в работе Lee и др. [23]. Авторы [23] показали, что чем меньше диаметр частиц, тем большее количество молекул соли лития будет вовлечено в процесс диссоциации и тем выше будет вклад в проводимость. Перколяционный эффект в НПЭ был исследован в работе [24], где методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля показано 10-кратное увеличение значения коэффициента самодиффузии на ядрах ^7Li вблизи поверхности наночастиц TiO_2 в НПЭ состава диакрилат полиэтиленгликоля/ LiBF_4 . Этот результат согласуется с теоретическими расчетами взаимодействия ионов Li^+ с кластерами TiO_2 [25], где была смоделирована молекулярная динамика НПЭ на основе системы полиэтиленоксид (ПЭО)/ LiBF_4 – TiO_2 . Введение наночастиц TiO_2 привело к образованию высокоструктурированного слоя толщиной 5–6 Å, в котором ионы Li^+ имели подвижность на порядок величины больше по сравнению с объемом ПЭО/ LiBF_4 . ПЭО и ионы в слоях, расположенных на расстоянии от 6 до 15 Å от наночастицы TiO_2 , также показали некоторое структурирование. На свойства слоя ПЭО/ LiBF_4 , который удален более чем на 15 Å, присутствие наночастицы TiO_2 не повлияло. Таким образом, наночастицы оказывают сильное влияние на ионную проводимость в НПЭ.

Несмотря на явные преимущества НПЭ, они имеют высокие сопротивления на межфазной границе электролит/электрод, что серьезно препятствует их коммерциализации. Существует разные подходы к решению этой проблемы. Одним из самых удобных способов является введение небольшого количества дополнительных

жидких электролитов. Этот подход в первую очередь оправдан для систем, где в качестве электродных материалов используются пористые структуры (углеродный анод, LiFePO_4 или LiCoO_2 катоды и т.д.). В таких твердотельных аккумуляторах контакт между твердыми электролитами и электродами не эффективный в результате разной морфологии поверхности. На рис. 1 приведена схема заполнения контакта между двумя твердыми поверхностями электрода и электролита жидкой фазой, для которого введен термин “жидкофазная терапия” [26].

Надо понимать, что “жидкофазная терапия” заключается во введении жидких электролитов на межфазную границу электрод/электролит для увеличения обратимости электродной реакции за счет пропитки пористых катодов.

Рассмотрим литиевый твердотельный аккумулятор [27–30]. В нем может существовать несколько межфазных границ: 1) твердый электролит/литиевый анод, 2) твердый электролит/катод, 3) жидкий электролит/катод, 4) твердый электролит/жидкий электролит.

Для первой границы (с литием) ограниченный и неравномерный межфазный контакт твердого тела с твердым телом приводит к медленной миграции ионов, а также образованию дендритов Li на анодах [31–35]. Для образования переходного слоя на этой границе авторы работы [36] впервые применили “жидкофазную терапию”, введя карбонатные электролиты в качестве пленкообразующих добавок для образования межфазного слоя SEI (solid electrolyte interphase) между оксидными твердотельными электролитами и литием. После того авторы работ [37, 38] также использовали этот прием для модификации границы с литием и натрием. В работе [39] применили данную технику, уже комбинируя жидкую фазу с полимерной, или используя чисто полимерный подход [40, 41]. Появились и теоретические работы по разработке дизайна межфазных границ в твердотельном аккумуляторе [42, 43].

Для нанокompозитных полимерных гель-электролитов реализуются другие способы формирования проводящего слоя SEI [44, 45] на поверхности лития. В случае использования НПЭ в рабо-

тах [46, 47] показано, что в присутствии оксидных наночастиц (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и т.п.) сопротивление на границе с металлическим литием уменьшается. Этому способствует два процесса. Первое, контакт полимерный электролит–литий не приводит к росту SEI большой толщины, как это происходит в жидкой фазе. Второе, оксидные наночастицы при их оптимальном содержании способны образовывать благоприятные пути для транспорта ионов лития [45, 47]. Поэтому, в случае использования НПЭ “жидкофазная терапия” на границе с литием является лишней.

Рассмотрим границу твердый электролит/катод [48, 49]. Понятно, что из-за отсутствия плотного контакта (рис. 1) здесь необходимо использовать “жидкофазную терапию”. Далее сразу возникает новая межфазная граница – жидкий электролит/катод [50, 51]. Здесь сопротивление переноса ионов Li^+ в основном зависит от катода. Структура катода во время процесса заряда–разряда влияет на интеркаляцию и экстракцию ионов Li^+ . Так, например, в работе [52] было показано, что процесс десольватации ионов лития перед попаданием в катод на основе фторированных двойных оксидов марганца и никеля состоит из нескольких ступеней. Сначала происходит адсорбция сольватированных ионов лития, затем процесс их частичной десольватации, их миграция по поверхности катода с оставшимися молекулами растворителя и, наконец, отрыв последних молекул растворителя и внедрение иона лития в решетку активного материала электрода.

Работ, посвященных исследованию границы между жидкими и твердыми электролитами намного меньше, чем работ по изучению электродных границ [53–56]. В работе [57] описано динамическое образование межфазной границы твердый–жидкий электролит на примере керамики состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Показано, что жидкий электролит 1 М LiTFSI в смеси диоксолан–диметоксигетан образует межфазный слой на керамической поверхности.

Недавно авторы работы [58] выдвинули концепцию асимметричного твердотельного электролита. В качестве полимерной матрицы был использован метакрилат полиэтиленгликоля. Со стороны литиевого анода поверхность полимерного электролита модифицировали жестким керамическим слоем (7.5 нм), который имел высокий модуль упругости для подавления образования дендритов Li. А со стороны катода, наоборот, мягкий полимерный слой обеспечивал хороший контакт за счет эластичных свойств, и межфазное сопротивление на границе уменьшалось. Аналогичный подход к созданию гибридных электролитов был использован в работах [59, 60].

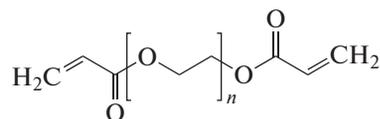
Таким образом, целью настоящего исследования является разработка прототипа твердотель-

ного литиевого аккумулятора с асимметричным твердым НПЭ на основе диакрилат полиэтиленгликоля с высокой ионной проводимостью порядка 10^{-3} См/см, синтез и исследование которого были проведены ранее [21, 47, 61]. В работе [47] была предпринята попытка собрать твердотельный литиевый аккумулятор с исходным НПЭ, но из-за высокого сопротивления на границе НПЭ/ LiFePO_4 -катод стабильных значений емкости получить не удалось. Поэтому, задачей настоящего исследования является достижение высоких электрохимических показателей прототипа Li// LiFePO_4 -аккумулятора путем реализации приема “жидкофазной терапии” на границе НПЭ/катод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Компоненты полимерных электролитов

Диакрилат полиэтиленгликоля ДАК-ПЭГ (Aldrich), $M_n = 575$



Наночастицы SiO_2 марки Аэросил 380 (поверхность $380 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц 7 нм) имели гидрофильную пористую поверхность, pH (в 4%-ной водной дисперсии) 3.6–4.3. Перекись бензоила (ПБ) (Aldrich) очищали перекристаллизацией из хлороформа с последующей осушкой при комнатной температуре сначала на воздухе, потом в вакууме. Составы жидких электролитов: 1) 1 М раствор LiBF_4 гамма-бутиролактоне (ГБЛ) (производства ЗАО “Экотех”, Россия), содержание воды 0.008 мас. %; 2) 1 М $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI) в смеси диоксолан/диметоксигетан (ДОЛ/ДМЭ) (2 : 1).

Компоненты электродов

В качестве анодов использовали прокатанную литиевую фольгу производства ОАО “Литий-элемент” (Саратов). Компоненты катода: LiFePO_4 (MTI Corporation), сажа марки Timcal Super C65 (MTI Corporation); полимерное связующее поливинилидендифторид (ПВДФ) марки HSV 900 (KynarFlex). Состав катода (мас. %): LiFePO_4 /сажа/ПВДФ = 75/20/5.

Синтез образцов полимерного электролита

Для приготовления полимерных электролитов (ПЭ) навески олигомера ДАК-ПЭГ из расчета 15 мас. %, жидкого электролита и перекиси бензоила (1 мас. %) перемешивали на магнитной мешалке в течение 30–60 мин при 50°C до полного

растворения кристаллов ПБ. Затем добавляли нанопорошок SiO_2 (от 2 до 10 мас. %) и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. Подготовленную нанокompозитную смесь помещали между двух стекол размером 90×115 мм, обработанных антиадгезивным раствором. Методика подготовки стеклянного реактора для синтеза полимерного электролита описана в работе [62]. Отверждение смеси проводили по выбранному в работе [61] ступенчатому режиму: $60^\circ\text{C} - 3$ ч, $70^\circ\text{C} - 1$ ч, $80^\circ\text{C} - 1$ ч, $120^\circ\text{C} - 1$ ч. При этом получались прозрачные пленки толщиной ~ 0.3 мм и максимальным размером 80×105 мм.

Приготовление катода и сборка ячеек

В бюксе готовили раствор ПВДФ в N-метилпирролидоне (NMP) из расчета 2.5 мл растворителя на 1 г катодного материала, перемешивая смесь при 50°C на магнитной мешалке до полного растворения полимера. В бюкс с полученным раствором ПВДФ в NMP засыпали смесь порошка LiFePO_4 и сажи, предварительно перетертую в ступке. Смесь перемешивали в течение 4 ч при 50°C на магнитной мешалке, полученную катодную массу наносили на графитированную алюминиевую подложку ($d = 20$ мкм) с помощью прибора Doctor Blade при нагревании 150°C в течение 4 ч, до полного удаления растворителя. Затем прессовали на вальцах. Прессованные катоды сушили в сушильном шкафу ТЕРМИКС СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И5М (Россия) в течение 8 ч при температуре 120°C для удаления остатков растворителя. Масса LiFePO_4 на электроде $1.0-1.3$ мг/см², толщина катода – 35 мкм.

В аргоновом боксе были собраны ячейки в герметичных дисковых корпусах CR 2032 следующего состава: симметричные $\text{LiFePO}_4//\text{LiFePO}_4$ – для исследований методом электрохимического импеданса, и Li//LiFePO_4 – для исследований методом гальваностатического циклирования. В ячейках с жидким электролитом использовался полипропиленовый сепаратор Celgard (Франция) толщиной 20 мкм, который пропитывали ~ 25 мкл электролита.

Приборы

Толщину пленок измеряли с помощью цифрового микрометра МК Ц25 с погрешностью 0.0004 см.

Для измерения методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках $\text{LiFePO}_4//\text{LiFePO}_4$ использовали импедансметр Z-2000 фирмы Elins (Россия) (интервал частот 1 Гц–600 кГц) с амплитудой сигнала 10 мВ.

Тестирование ячеек Li//LiFePO_4 проводили на приборе BTS 5V10mA (Shenzhen Neware electronic

Таблица 1. Составы синтезированных нанокompозитных полимерных электролитов

№ состава	Исходные компоненты НПЭ, мас. %			
	ДАк-ПЭГ ₅₇₅	SiO_2	1 М LiBF_4 в ГБЛ	ПБ
1	15	0	84	1
2	15	2	82	1
3	15	4	80	1
4	15	6	78	1
5	15	8	76	1
6	15	10	74	1

Со., LTD, Китай) в гальваностатическом режиме C/10 в диапазоне 2.6–3.8 В.

Величину тока заряда/разряда (C) рассчитывали из теоретического значения удельной емкости ($C_{\text{теор}}$) с учетом массы активного слоя на электроде.

$$C/n = \left(C_{\text{теор}}^* m_{\text{акт}} \right) / n \text{ (мА ч)}.$$

Исследование термической стабильности полимерных электролитов было проведено методом термогравиметрического анализатора (ТГА) TGA/DSC 3+ (METTLER TOLEDO). Измерения проводили от комнатной температуры до 150°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза образцов были получены 6 составов нанокompозитных полимерных электролитов с массовым содержанием компонентов, представленных в табл. 1. Молярное соотношение основных компонентов электролитов было примерно одинаково: на 1 моль соли LiBF_4 приходилось 0.3 моля ДАк-ПЭГ₅₇₅ и 10.5 моля растворителя гамма-бутиролактона (состав НПЭ № 1).

На первом этапе работы была исследована термическая стабильность образцов НПЭ. Термограммы образцов НПЭ составов с 1 по 6 (табл. 1) приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что потеря массы полимерного гель-электролита без введения наночастиц SiO_2 при 50°C в 2–3 раза превосходит составы НПЭ с добавками SiO_2 . В условиях проведения эксперимента (в открытом состоянии) пленки НПЭ составов 3–6 начинают терять растворитель ГБЛ, начиная с 50°C . Лучшие показатели по термоустойчивости у НПЭ № 4, с 6 мас. % SiO_2 . Данный состав НПЭ имеет и лучшие механические свойства [61], его модуль упругости имеет максимальное значение среди всех составов 16 МПа.

Ранее в работе [47] были собраны и изучены ячейки Li//LiFePO_4 с исходным полимерным электролитом и НПЭ с 6 мас. % SiO_2 . Результаты ресурсных испытаний представлены на рис. 3.

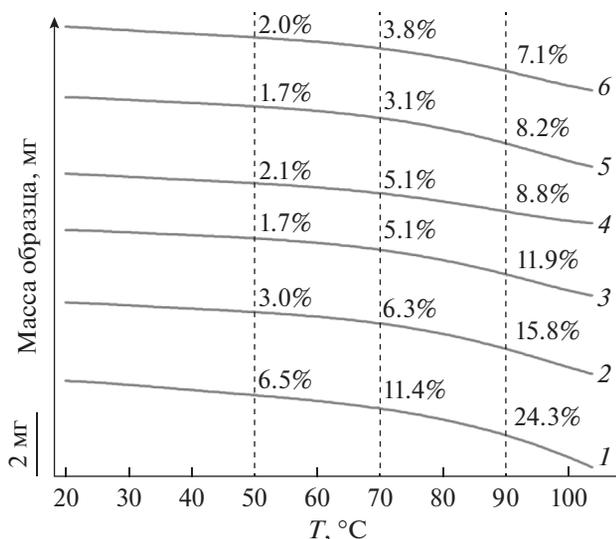


Рис. 2. Термограммы образцов пленок электролитов: 1 – без введения SiO_2 ; с введением SiO_2 : 2 – 2 мас. %; 3 – 4 мас. %; 4 – 6 мас. %; 5 – 8 мас. %; 6 – 10 мас. %.

Из рис. 3 видно, что ячейка с нанокompозитным электролитом показывает более высокую разрядную емкость и кулоновскую эффективность в течение 50 циклов заряда–разряда. Причем, если для ПЭ без добавок SiO_2 наблюдается эффект разработки в течение 10 циклов, то для НПЭ этот процесс не характерен, что говорит о лучшей совместимости границы электрод/электролит [47]. Общая тенденция к деградации ячеек обоих типов может быть вызвана большой величиной сопротивления на границе с LiFePO_4 -катодом.

В данной работе была изучена совместимость границы НПЭ с LiFePO_4 -катодом методом электрохимического импеданса в $\text{LiFePO}_4//\text{LiFePO}_4$ -ячейках. Для этого собирали ячейки пуговичного типа с НПЭ с 6 мас. % SiO_2 и различными вариантами обработки поверхности LiFePO_4 -катада. Составы электролитов и способ обработки поверхности LiFePO_4 -катодов указаны в табл. 2.

На рис. 4 приведены типичные годографы импеданса $\text{LiFePO}_4//\text{LiFePO}_4$ -ячеек с различными электролитами и соответствующие им эквивалентные схемы ячеек, где R_1 – сопротивление электролита, R_2 – сопротивление границы электрод/электролит, а элемент постоянного угла сдвига фаз (CPE1) относится к емкости двойного электрического слоя, W_1 – элемент Варбурга.

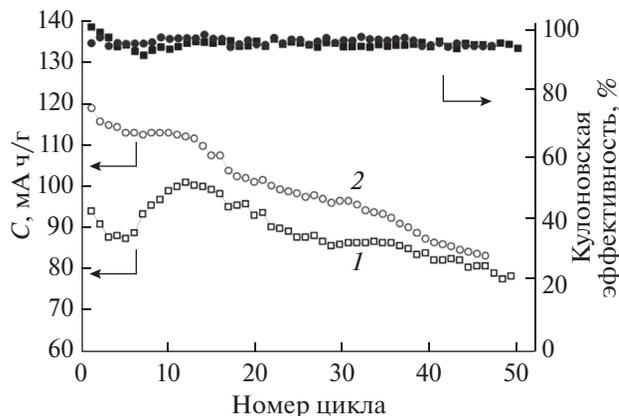


Рис. 3. Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности ячейки $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ от номера цикла заряда–разряда, где 1 – ПЭ без добавок, 2 – НПЭ с 6 мас. % SiO_2 при режиме тока заряда (C/10)–разряда (C/5) [47].

Из рис. 4 видно, что в эквивалентной схеме ячеек № 4 и 5 с жидкими электролитами элемент Варбурга (W_1) является открытым, то есть проявляется при низких частотах, а с НПЭ (ячейки № 1 и 3) – закрытым (при высоких частотах). В первом случае ионы не могут в процессе диффузии переместиться через всю ячейку. Во втором случае, при малых частотах большое количество ионов, которые достигли противоположного электрода, может интеркалироваться в него и передать электрон во внешнюю цепь.

Годограф импеданса ячейки № 4 (рис. 4г) свидетельствует о максимальном сопротивлении (825 Ом) на границе электролит/ LiFePO_4 . Данный результат является худшим, и электролит состава 1 М LiBF_4 в гамма-бутиролактоне для сборки ячеек $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ не применялся.

Из рис. 4 видно, что сопротивление на границе электролит/ LiFePO_4 минимально у ячейки № 3. Исходя из этого, для испытаний в прототипах аккумуляторов были выбраны НПЭ и обработка поверхности LiFePO_4 -катодов 1 М раствором LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1).

Таблица 2. Составы электролитов и способ обработки поверхности LiFePO_4 -катодов

№ ячейки	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Электролит	НПЭ с 6 мас. % SiO_2	НПЭ с 6 мас. % SiO_2	НПЭ с 6 мас. % SiO_2	1 М LiBF_4 в ГБЛ*	1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1)*
Обработка LiFePO_4	Нет	1 М LiBF_4 в ГБЛ	1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1)	Нет	Нет

*Полипропиленовый сепаратор.

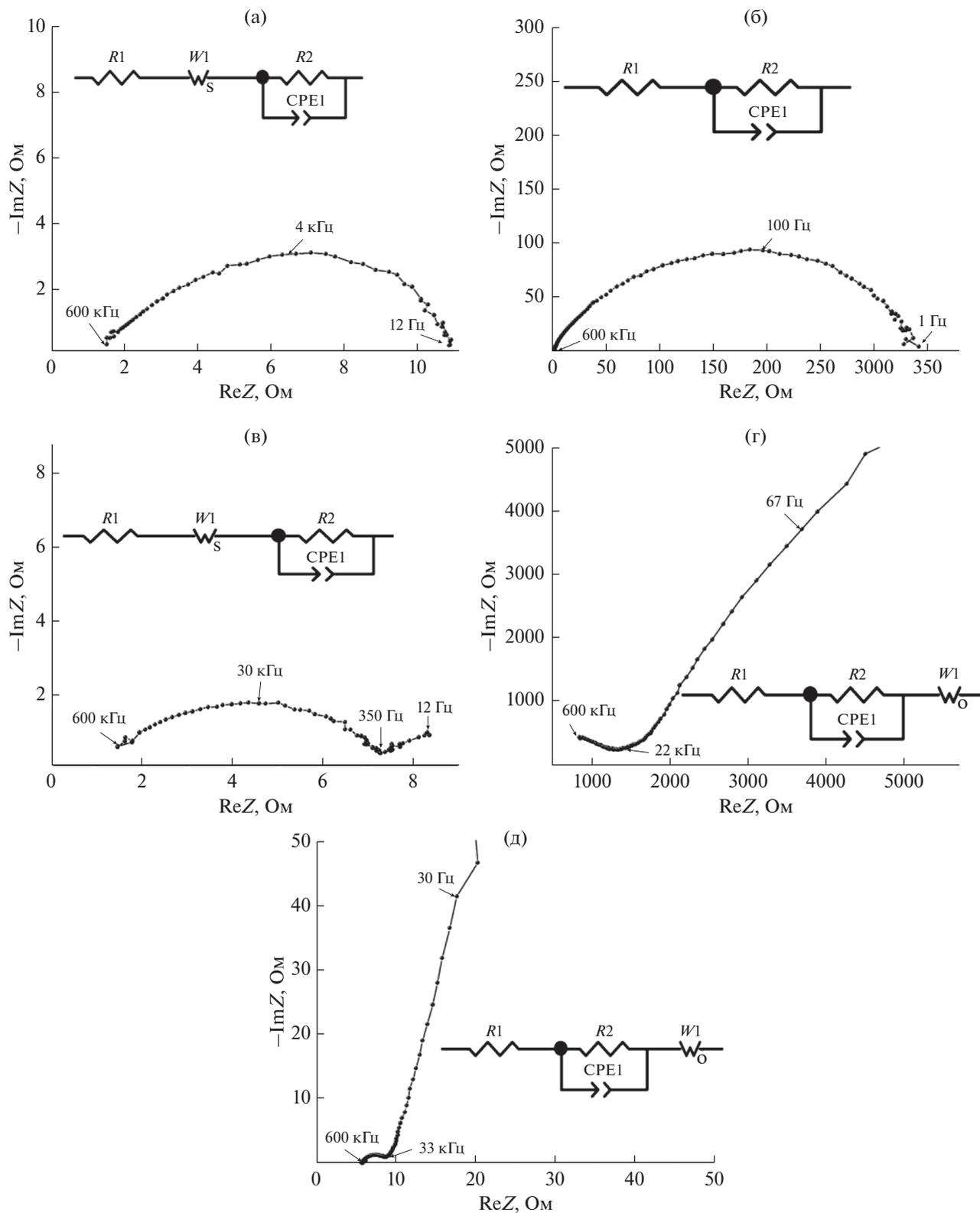


Рис. 4. Годографы импеданса ячеек $\text{LiFePO}_4/\text{LiFePO}_4$, где: (а) ячейка № 1; (б) ячейка № 2; (в) ячейка № 3; (г) ячейка № 4; (д) ячейка № 5 и соответствующие им эквивалентные схемы.

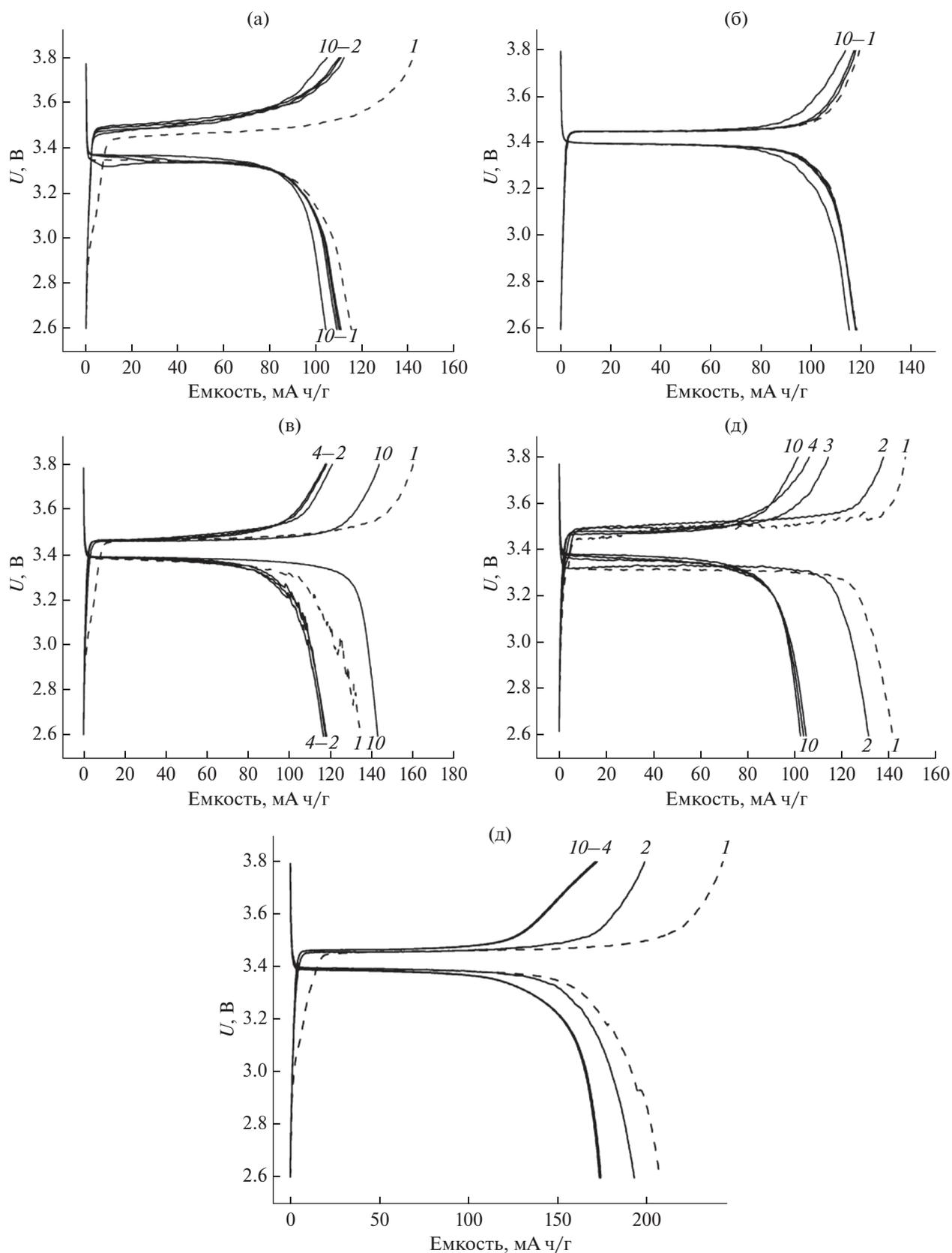


Рис. 5. Заряд-разрядные характеристики ячеек $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$: (а) с 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1); (б) с полимерным гель-электролитом; (в) с НПЭ с 2 мас. % SiO_2 ; (г) с НПЭ с 4 мас. % SiO_2 ; (д) с НПЭ с 6 мас. % SiO_2 в диапазоне 2.6–3.8 В при режиме тока заряда–разряда $C/10$. Цифры у кривых – номера циклов. Пунктирные линии – кривые первого заряда–разряда.

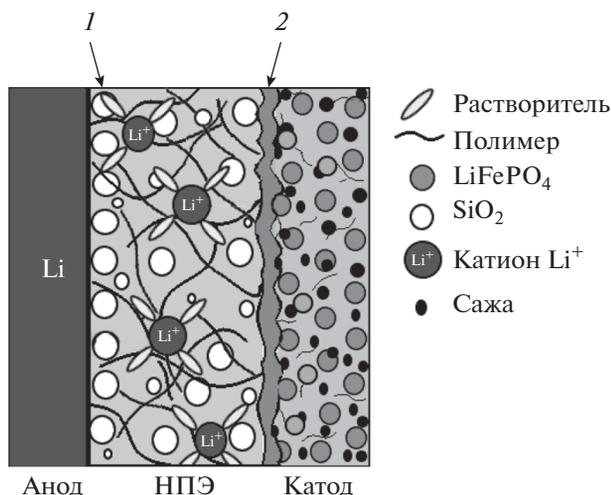


Рис. 6. Модель формирования границ в ячейке Li/НПЭ/LiFePO₄, где 1 – слой из наночастиц SiO₂, 2 – жидкий электролит.

Далее были проведены испытания аккумуляторов Li//LiFePO₄ с НПЭ содержанием SiO₂ (0, 2, 4 и 6 мас. %). При сборке ячеек поверхность катода пропитывали жидким электролитом, а поверхность металлического лития оставалась “сухой”. Вид заряд-разрядных характеристик данных аккумуляторов приведен на рис. 5.

Большая необратимая емкость (25 мА ч/г) в процессе первого заряда ячейки с жидким электролитом 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1) (рис. 5а) вызвана, по-видимому, образованием слоя SEI, в то время как для ячейки с чистым полимерным электролитом (рис. 5б) этого процесса не наблюдается.

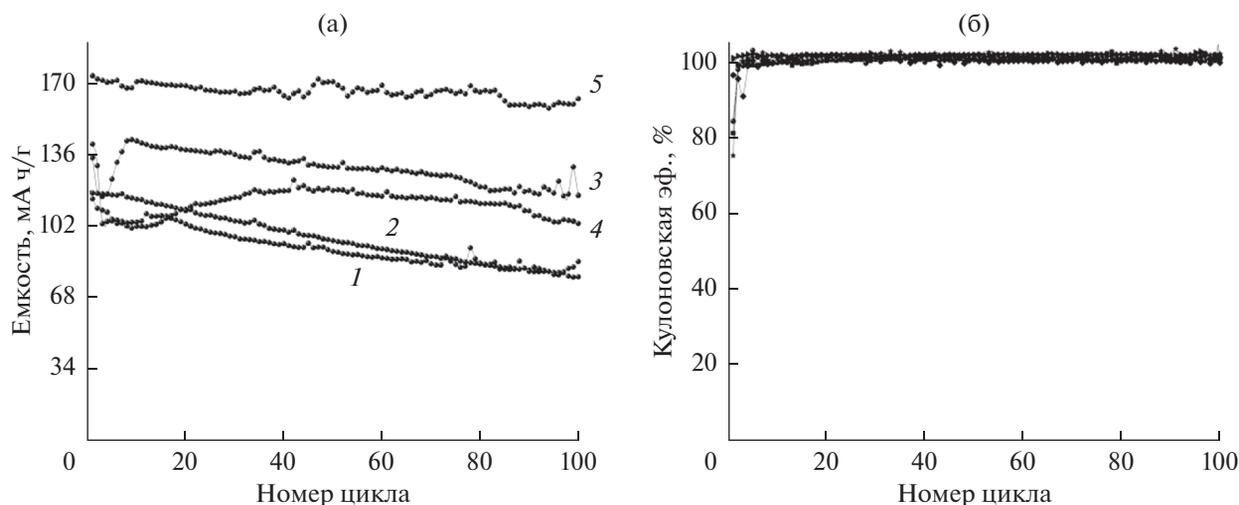


Рис. 7. Зависимость разрядной емкости (а) и кулоновской эффективности (б) от номера цикла Li//LiFePO₄-ячеек, где цифры у кривых – номера ячеек (табл. 3). Диапазон напряжений 2.6–3.8 В, режим тока заряда/разряда C/10.

При рассмотрении заряд-разрядных кривых ячеек с НПЭ первые циклы также отличаются по емкости, чем последующие, но все они имеют разрядную емкость в пределах 140 мА ч/г. Сильно отличается по емкости ячейка с НПЭ с 6 мас. % SiO₂.

Из рис. 5д видно, что для ячейки № 5 наблюдается максимальное плато заряда и разряда, которое превышает 200 мА ч/г в течение первых двух циклов. Емкость в циклах, превышающая теоретическую, обусловлена дополнительными процессами. Возможно, они обусловлены участием оксида кремния в интеркаляционном процессе, как было показано в работах [63–65].

На рис. 6 представлена модель формирования переходных слоев на границах Li/НПЭ/LiFePO₄. На границе Li/НПЭ происходит упорядочивание наночастиц SiO₂, что уменьшает сопротивление на данной границе, как было показано методом электрохимического импеданса в работе [47]. На границе НПЭ/жидкий электролит/LiFePO₄ реализуется концепция “жидкофазной терапии” [26], что способствует уменьшению сопротивления на границе электролит/катод (рис. 4д).

Следующим этапом работы явилось проведение ресурсных испытаний ячеек Li//LiFePO₄. Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности данных ячеек от номера цикла для всех электролитов представлена на рис. 7.

Значения разрядной емкости на первых и 100-х циклах указаны в табл. 3. Приведение емкости для разных начальных циклов (1–4) обусловлено особенностью поведения ячейки для каждого состава электролита и выбрано для более корректного их сравнения.

При рассмотрении результатов испытаний ячеек (рис. 7а и табл. 3) видно, что лучшие пока-

Таблица 3. Составы и параметры ячеек Li//LiFePO₄

№	Состав электролита	C (1–4 цикл), мА ч/г	C (100 цикл), мА ч/г	ΔC, %
1	1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1)	116 (2)	87	30
2	ПЭ без добавок	118 (2)	78	32
3	НПЭ с 2 мас. % SiO ₂	134 (1)	117	19
4	НПЭ с 4 мас. % SiO ₂	130 (2)	104	20
5	НПЭ с 6 мас. % SiO ₂	170 (4)	162	6

затели по величине и стабильности разрядной емкости у ячейки с 6 мас. % SiO₂ – 170 мА ч/г при величине тока заряда/разряда C/10. Это значение является теоретически достижимым показателем емкости для данного катодного материала. Потеря емкости ячейки после 100 циклов заряда–разряда составляет всего 6%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан дизайн прототипа твердотельного литиевого аккумулятора с LiFePO₄-катодом и нанокompозитным полимерным гель-электролитом.

Проведены испытания НПЭ методом ТГА, которые показали перспективность использования состава НПЭ с 6 мас. % SiO₂. Данный состав также выделяется и по прочностным свойствам, его модуль упругости максимальный среди всех составов и равен 16 МПа.

Методом электрохимического импеданса показано, что обработка поверхности LiFePO₄-катада электролитом 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1) уменьшает сопротивление на границе НПЭ/катод.

Ресурсные испытания НПЭ в литиевых ячейках с LiFePO₄-катодом, обработанным LiTFSI-электролитом, показали преимущества использования полимерных электролитов с наночастицами SiO₂. Лучшим составом электролита, при котором достигается максимальная емкость LiFePO₄-катада (170 мА ч/г), является нанокompозитный полимерный гель-электролит с 6% SiO₂.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № АААА-А19-119071190044-3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ORCID ID 0000-0002-8325-1002 Баймуратова Г.Р.

ORCID ID 0000-0001-7670-8839 Хатмуллина К.Г.

ORCID ID 0000-0001-8037-5117 Юдина А.В.

ORCID ID 0000-0002-3088-8165 Ярмоленко О.В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Suthanthiraraj, S.A. and Johnsi, M., Nanocomposite polymer electrolytes, *Ionics*, 2017, vol. 23, no. 10, p. 2531.
- Keller, M., Varzi, A., and Passerini, S., Hybrid electrolytes for lithium metal batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 392, p. 206.
- Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Хатмуллина, К.Г. Нанокompозитные полимерные электролиты для литиевых источников тока (обзор). *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 377. [Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., and Khatmullina, K.G., Nanocomposite polymer electrolytes for lithium power sources (review), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 325.]
- Capiglia, C., Mustarelli, P., Quartarone, E., Tomasi, C., and Magistris, A., Effects of nanoscale SiO₂ on the thermal and transport properties of solvent-free, poly(ethylene oxide) (PEO)-based polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 118, p. 73.
- Mustarelli, P., Capiglia, C., Quartarone, E., Tomasi, C., Ferloni, P., and Linati, L., Cation dynamics and relaxation in nanoscale polymer electrolytes: a ⁷Li NMR study, *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 60, p. 7228.
- Croce, F., Persi, L., Scrosati, B., Serraino-Fiory, F., Plichta, E., and Hendrickson, M.A., Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 2457.
- Jayathilaka, P.A.R.D., Dissanayake, M.A.K.L., Albinsson, I., and Mellander, B.E., Effect of nano-porous Al₂O₃ on thermal, dielectric and transport properties of the (PEO)₉LiTFSI polymer electrolyte system, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 3257.
- Chung, S.H., Wang, Y., Greenbaum, S.G., Marcinek, M., Persi, L., Croce, F., Wiczorek, W., and Scrosati, B., Nuclear magnetic resonance studies of nanocomposite polymer electrolytes, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, vol. 13, p. 11763.
- Баймуратова, Г.Р., Черняк, А.В., Слесаренко, А.А., Тулибаева, Г.З., Волков, В.И., Ярмоленко, О.В. Особенности ионного транспорта в новых нанокompозитных гель-электролитах на основе сетчатых полимеров и наночастиц оксида кремния. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 701. [Baumuratova, G.R., Chernyak, A.V., Slesarenko, A.A., Tulibaeva, G.Z., Volkov, V.I., and Yarmolenko, O.V., Specific Features

- of Ion Transport in New Nanocomposite Gel Electrolytes Based on Cross-Linked Polymers and Silica Nanoparticles, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 529.]
10. Croce, F., Appetecchi, G.B., Persi, L., and Scrosati, B., Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, *Nature*, 1998, vol. 394, p. 456.
 11. Kim, Y.W., Lee, W., and Choi, B.K., Relation between glass transition and melting of PEO salt complexes, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, p. 1473.
 12. Best, A.S., Adebahr, J., Jacobsson, P., MacFarlane, D.R., and Forsyth, M., Microscopic interactions in nanocomposite electrolytes, *Macromolecules*, 2001, vol. 34, p. 4549.
 13. Tambelli, C.C., Bloise, A.C., Rosário, A.V., Pereira, E.C., Magon, C.J., and Donoso, J.P., Characterisation of PEO-Al₂O₃ composite polymer electrolyte, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 1677.
 14. Indris, S., Heitjans, P., Ulrich, M., and Bunde, A., AC and DC conductivity in nano- and microcrystalline Li₂O:B₂O₃ composites: experimental results and theoretical models, *Z. Phys. Chem.*, 2005, Bd 219, S. 89.
 15. Nimah, Y.L., Ming-Yao Cheng, M.Y., Cheng, J.H., Rick, J., and Hwang, B.-H., Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of TiO₂/PEO/NaClO₄ for sodium ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 278, p. 375.
 16. Zhou, R., Liu, W., Yao, X., Leong, Y.W., and Lu, X., Poly(vinylidene fluoride) nanofibrous mats with covalently attached SiO₂ nanoparticles as an ionic liquid host: enhanced ion transport for electrochromic devices and lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 16040.
 17. Boor, S., Rajiv, K., and Sekhon, S.S., Conductivity and Viscosity behavior of PMMA based gels and nano dispersed gels: Role of dielectric constant of solvent, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 1577.
 18. Kumar, D., Suleman, M., and Hashmi, S.A., Studies on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) based gel electrolyte nanocomposites for sodium-sulfur batteries, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 202, p. 43.
 19. Kumar, D. and Hashmi, S.A., Ion transport and ion-filler-polymer interaction in poly(methylmethacrylate)-based, sodium ion conducting, gel polymer electrolyte dispersed with silica nano-particles, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 5101.
 20. Ramesh, S. and Wen, L.C., Investigation on the effects of addition of SiO₂ nanoparticles on ionic conductivity, FTIR, and thermal properties of nano-composite PMMA-LiCF₃SO₃-SiO₂, *Ionics*, 2010, vol. 16, p. 255.
 21. Yarmolenko, O.V., Khatmullina, K.G., Vaimuratova, G.R., Tulibaeva, G.Z., and Bogdanova, L.M., On the nature of the Double Maximum Conductivity of Nanocomposite Polymer Electrolytes for Lithium Power Sources, *Mend. Comm.*, 2018, vol. 28, Iss. 1, p. 41.
 22. Юдина, А.В., Баймуратова, Г.Р., Тулибаева, Г.З., Литвинов, А.Л., Шестаков, А.Ф., Ярмоленко, О.В. Проявление эффекта увеличения проводимости в ИК-спектрах нанокompозитного полимерного геля-электролита. *Изв. АН, сер. хим.* 2020. Т. 69. № 8. С. 1455. [Yudina, A.V., Baymuratova, G.R., Tulibaeva, G.Z., Litvinov, A.L., Shestakov, A.F., and Yarmolenko, O.V., Conductivity increase effect in nanocomposite polymer gel electrolytes: manifestation in the IR spectra, *Russ. Chem. Bulletin, Int. Ed.*, 2020, vol. 69, no. 8, p. 1455.]
 23. Lee, Y.-S., Shin, W.-K., Kim, J.S., and Kim, D.-W., High performance composite polymer electrolytes for lithium-ion polymer cells composed of a graphite negative electrode and LiFePO₄ positive electrode, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 18359.
 24. Ярмоленко, О.В., Хатмуллина, К.Г., Богданова, Л.М., Шувалова, Н.И., Джавадян, Э.А., Маринин, А.А., Волков, В.И. Влияние добавки наночастиц TiO₂ на проводимость сетчатых полимерных электролитов для литиевых источников тока. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 377. [Yarmolenko, O.V., Khatmullina, K.G., Bogdanova, L.M., Shuvalova, N.I., Dzhavadyan, E.A., Marinin, A.A., and Volkov, V.I., Effect of TiO₂ nanoparticle additions on the conductivity of network polymer electrolytes for lithium power sources, *Russ. J. Electrochem. (Int. Ed.)*, 2014, vol. 50, p. 336.]
 25. Borodin, O., Smith, G.D., Bandyopadhyaya, R., Redfern, P., and Curtiss, L.A., Molecular dynamics study of nanocomposite polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide)/LiBF₄, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2004, vol. 12, p. S73.
 26. Zhao, C.-Z., Zhao, B.-C., Yan, C., Zhang, X.-Q., Huang, J.-Q., Mo, Y., Xu, X., Li, H., and Zhang, Q., Liquid phase therapy to solid electrolyte-electrode interface in solid-state Li metal batteries: A review, *Energy Storage Materials*, 2020, vol. 24, p. 75.
 27. Zhang, X.-Q., Zhao, C.-Z., Huang, J.-Q., and Zhang, Q., Recent Advances in Energy Chemical Engineering of Next-Generation Lithium Batteries, *Engineering*, 2018, vol. 4, no. 6, p. 831.
 28. Fan, L., Wei, S., Li, S., Li, Q., and Lu, Y., Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, no. 11, A. 1702657.
 29. Yang, C., Fu, K., Zhang, Y., Hitz, E., and Hu, L., Protected lithium-metal anodes in batteries: from liquid to solid, *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, no. 36, p. 1701169.
 30. Sun, C., Liu, J., Gong, Y., Wilkinson, D.P., and Zhang, J., Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries, *Nano Energy*, 2017, vol. 33, p. 363.
 31. Cheng, X.-B., Zhang, R., Zhao, C.-Z., and Zhang, Q., Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review, *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, no. 15, p. 10403.
 32. Han, F., Westover, A.S., Yue, J., Fan, X., Wang, F., Chi, M., Leonard, D.N., Dudney, N.J., Wang, H., and Wang, C., High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes, *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, no. 3, p. 187.
 33. Kerman, K., Luntz, A., Viswanathan, V., Chiang, Y.-M., and Chen, Z., Review-practical challenges hindering the development of solid state Li ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 7, p. A1731.
 34. Wang, L., Zhou, Z., Yan, X., Hou, F., Wen, L., Luo, W., Liang, J., and Dou, S.X., Engineering of lithium-metal anodes towards a safe and stable battery, *Energy Storage Mater.*, 2018, vol. 14, p. 22.

35. Li, N.-W., Yin, Y.-X., Yang, C.-P., and Guo, Y.-G., An Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Stable Lithium Metal Anodes, *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, no. 9, p. 1853.
36. Wu, J.-Y., Ling, S.-G., Yang, Q., Li, H., Xu, X.-X., and Chen, L.-Q., Forming solid electrolyte interphase in situ in an ionic conducting $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ -polypropylene (PP) based separator for Li-ion batteries, *Chin. Phys. B*, 2016, vol. 25, p. 078204.
37. Gao, H., Xue, L., Xin, S., Park, K., and Goodenough, J.B., A plastic-crystal electrolyte interphase for all-solid-state sodium batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, vol. 56, no. 20, p. 5541.
38. Zhang, Z., Zhang, Q., Shi, J., Chu, Y.S., Yu, X., Xu, K., Ge, M., Yan, H., Li, W., Gu, L., Hu, Y.-S., Li, H., Yang, X.-Q., Chen, L., and Huang, X., A self-forming composite electrolyte for solid-state sodium battery with ultralong cycle life, *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 7, no. 4, p. 1601196.
39. Li, J., Lin, Y., Yao, H., Yuan, C., and Liu, J., Tuning Thin-Film Electrolyte for Lithium Battery by Grafting Cyclic Carbonate and Combed Poly(ethylene oxide) on Polysiloxane, *ChemSuschem*, 2014, vol. 7, no. 7, p. 1901.
40. Cui, Y., Liang, X., Chai, J., Cui, Z., Wang, Q., He, W., Liu, X., Liu, Z., and Cui, G., High performance solid polymer electrolytes for rechargeable batteries: a self-catalyzed strategy toward facile synthesis, *J. Feng, Adv. Sci.*, 2017, vol. 4, no. 11, A. 1700174.
41. Yan, C., Cheng, X.-B., Tian, Y., Chen, X., Zhang, X.-Q., Li, W.-J., Huang, J.-Q., and Zhang, Q., Dual-layered film protected lithium metal anode to enable dendrite-free lithium deposition, *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, no. 25, p. 1707629.
42. Nolan, A.M., Zhu, Y., He, X., Bai, Q., and Mo, Y., Computation-accelerated design of materials and interfaces for all-solid-state lithium-ion batteries, *Joule*, 2018, vol. 2, no. 10, p. 2016.
43. Shi, S., Lu, P., Liu, Z., Qi, Y., Hector, L.G., Li, H., and Harris, S.J., Direct calculation of Li-ion transport in the solid electrolyte interphase, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, no. 37, p. 15476.
44. Lee, Y.-S., Lee, J.H., Choi, J.-A., Yoon, W.Y., and Kim, D.-W., Cycling characteristics of lithium powder polymer batteries assembled with composite gel polymer electrolytes and lithium powder anode, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, no. 8, p. 1019.
45. Gao, Y., Yan, Z., Gray, J.L., He, X., Wang, D., Chen, T., Huang, Q., Li, Y.C., Wang, H., Kim, S.H., Mallouk, T.E., and Wang, D., Polymer-inorganic solid-electrolyte interphase for stable lithium metal batteries under lean electrolyte conditions, *Nat. Mater.*, 2019, vol. 18, no. 4, p. 384.
46. Zhou, D., Liu, R., He, Y.-B., Li, F., Liu, M., Li, B., Yang, Q.-H., Cai, Q., and Kang, F., SiO_2 hollow nanoparticle-based composite solid electrolyte for lithium metal batteries to suppress lithium dendrite growth and enhance cycle life, *Adv. Energy Mater.*, 2016, vol. 6, no. 7, p. 1502214.
47. Баймуратова, Г.Р., Слесаренко, А.А., Юдина, А.В., Ярмоленко, О.В. Проводящие свойства нанокompозитных полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля и SiO_2 на границе с литиевым электродом. *Изв. АН, сер. хим.* 2018. Т. 66. № 9. С. 1648. [Baymuratova, G.R., Slesarenko, A.A., Yudina, A.V., and Yarmolenko, O.V., Conducting properties of nanocomposite polymer electrolytes based on polyethylene glycol diacrylate and SiO_2 nanoparticles at the interface with a lithium electrode, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2018, vol. 67, no. 9, p. 1648.]
48. Richards, W.D., Miara, L.J., Wang, Y., Kim, J.C., and Ceder, G., Interface stability in solid-state batteries, *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, no. 1, p. 266.
49. Zhu, Y., He, X., and Mo, Y., First principles study on electrochemical and chemical stability of solid electrolyte-electrode interfaces in all-solid-state Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, no. 9, p. 3253.
50. Cabana, J., Kwon, B.J., and Hu, L., Mechanisms of degradation and strategies for the stabilization of cathode-electrolyte interfaces in Li-ion batteries, *Accounts Chem. Res.*, 2018, vol. 51, no. 2, p. 299.
51. Aurbach, D., Markovsky, B., Salitra, G., Markevich, E., Talyossef, Y., Koltypin, M., Nazar, L., Ellis, B., and Kovacheva, D., Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, no. 2, p. 491.
52. Okumura, T., Fukutsuka, T., Matsumoto, K., Orikasa, Y., Arai, H., Ogumi, Z., and Uchimoto, Y., Lithium-Ion Transfer Reaction at the Interface between Partially Fluorinated Insertion Electrodes and Electrolyte Solutions, *J. Phys. Chem. Lett. C*, 2011, vol. 115, p. 12990.
53. Zhao, Q., Liu, X., Stalin, S., Khan, K., and Archer, L.A., Solid-state polymer electrolytes with in-built fast interfacial transport for secondary lithium batteries, *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, no. 5, p. 365.
54. Wang, C., Sun, Liu, Q., Y., Zhao, Y., Li, X., Lin, X., Banis, M.N., Li, M., Li, W., Adair, K.R., Wang, D., Liang, J., Li, R., Zhang, L., Yang, R., Lu, S., and Sun, X., Boosting the performance of lithium batteries with solid-liquid hybrid electrolytes: Interfacial properties and effects of liquid electrolytes, *Nano Energy*, 2018, vol. 48, p. 35.
55. Gao, Y., Wang, D., Li, Y.C., Yu, Z., Mallouk, T.E., and Wang, D., Salt-based organic-inorganic nanocomposites: towards a stable lithium metal/ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte interface, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, vol. 57, no. 41, p. 13608.
56. Abe, T., Sagane, F., Ohtsuka, M., Iriyama, Y., and Ogumi, J. Z., Lithium-ion transfer at the interface between lithium-ion conductive ceramic electrolyte and liquid electrolyte – a key to enhancing the rate capability of lithium-ion batteries, *Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, № 11, p. A2151.
57. Busche, M.R., Drossel, T., Leichtweiss, T., Weber, D.A., Falk, M., Schneider, M., Reich, M.-L., Sommer, H., Adelhelm, P., and Janek, J., Dynamic formation of a solid-liquid electrolyte interphase and its consequences for hybrid battery concepts, *Nat. Chem.*, 2016, vol. 8, no. 5, p. 426.
58. Duan, H., Yin, Y.-X., Shi, Y., Wang, P.-F., Zhang, X.-D., Yang, C.-P., Shi, J.-L., Wen, R., Guo, Y.-G., and Wan, L.-J., Dendrite-Free Li-Metal Battery Enabled by a Thin Asymmetric Solid Electrolyte with Engineered Layers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2018, vol. 140, p. 82.

59. Dong, W., Zeng, X.-X., Zhang, X.-D., Li, J.-Y., Shi, J.-L., Xiao, Y., Shi, Y., Wen, R., Yin, Y.-X., Wang, T.-S., Wang, C.-R., and Guo, Y.-G., Gradiantly polymerized solid electrolyte meets with micro-/nano-structured cathode array, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 21, p. 18005.
60. Li, X., Qian, K., He, Y.-B., Liu, C., An, D., Li, Y., Zhou, D., Lin, Z., Li, B., Yang, Q.-H., and Kang, F., A dual-functional gel-polymer electrolyte for lithium ion batteries with superior rate and safety performances, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, no. 35, p. 18888.
61. Юдина, А.В., Березин, М.П., Баймуратова, Г.Р., Шувалова, Н.И., Ярмоленко, О.В. Особенности синтеза и физико-химические свойства нанокomпозитных полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля с введением SiO₂. *Изв. АН, сер. хим.* 2017. Т. 65. № 7. С. 1278. [Yudina, A.V., Berezin, M.P., Baymuratova, G.R., Shuvalova, N.I., and Yarmolenko, O.V., Specific features of the synthesis and the physicochemical properties of nanocomposite polymer electrolytes based on poly(ethylene glycol) diacrylate with the introduction of SiO₂, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2017, vol. 66, no. 7, p. 1278.]
62. Черняк, А.В., Березин, М.П., Слесаренко, Н.А., Забродин, В.А., Волков, В.И., Юдина, А.В., Шувалова, Н.И., Ярмоленко, О.В. Влияние структуры сетчатого полимерного гель-электролита на ионную и молекулярную подвижность электролитной системы соль LiBF₄-ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий тетрафторборат. *Изв. АН, сер. хим.* 2016. Т. 65. С. 2053. [Chernyak, A.V., Berezin, M.P., Slesarenko, N.A., Zabrodin, V.A., Volkov, V.I., Yudina, A.V., Shuvalova, N.I., and Yarmolenko, O.V., Influence of the reticular polymeric gel-electrolyte structure on ionic and molecular mobility of an electrolyte system saltionic liquid: LiBF₄-1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2016, vol. 65, p. 2053.]
63. Sivonxay, E., Aykol, M., and Persson, K.A., The lithiation process and Li diffusion in amorphous SiO₂ and Si from first-principles, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 331, p. 13534.
64. Jung, S.C., Kim, H.-J., Kim, J.-H., and Han Y.-K., Atomic-Level Understanding toward a High-Capacity and High Power Silicon Oxide (SiO) Material, *J. Phys. Chem.*, 2016, vol. 120, p. 886.
65. Zhang, Y., Li, Y., Wang, Z., and Zhao, K., Lithiation of SiO₂ in Li-Ion Batteries: In Situ Transmission Electron Microscopy Experiments and Theoretical Studies, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 7161.