

**ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА  
КРЕМНИЙ–ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА:  
ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ЗАРЯДА–РАЗРЯДА  
В РАЗНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

© А. В. Корчун<sup>1</sup>, Е. Ю. Евщик<sup>1,\*</sup>, В. Г. Колмаков<sup>1</sup>, А. В. Шиховцева<sup>1</sup>, С. А. Баскаков<sup>1</sup>,  
В. И. Берестенко<sup>1</sup>, Д. А. Кислов<sup>1</sup>, А. В. Левченко<sup>1</sup>, Ю. А. Добровольский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
142432, Московская обл., г.о. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

<sup>2</sup> Центр водородных технологий АФК «Система»,  
125009, г. Москва, пер. Большой Балканский, д. 20, стр. 1

\* E-mail: liza@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 26 июля 2023 г.

После доработки 18 декабря 2023 г.

Принята к публикации 18 декабря 2023 г.

*Изучены электрохимические свойства электродного материала на основе высокоемкого композита кремний–восстановленный оксид графена. Определено, что оптимальными потенциалами для обратимого внедрения–экстракции лития является диапазон 50–2000 мВ. При заряде в режиме 0.3С и разряде в режиме 1.0С разрядная емкость составляет 980 мА·ч·г<sup>-1</sup>. При добавлении виниленакарбоната в раствор электролита происходит стабилизация твердоэлектролитного слоя на поверхности электрода. Значение разрядной емкости составляет 866 мА·ч·г<sup>-1</sup> на 170-м цикле заряда–разряда.*

Ключевые слова: кремний; восстановленный оксид графена; композиты кремний–углерод; литий-ионные аккумуляторы; отрицательный электрод

DOI: 10.31857/S0044461823060063; EDN: SZDUFC

Одной из актуальных задач при разработке литий-ионных аккумуляторов является повышение емкости материалов отрицательного электрода при сохранении низкого потенциала литирования. В качестве альтернативы графиту, используемому повсеместно, может быть предложен кремний — широко распространенный и доступный материал. Теоретическая емкость кремниевых электродов составляет 4200 мА·ч·г<sup>-1</sup>, что в 11 раз выше, чем у стандартного графитового отрицательного электрода [1, 2]. Способы получения кремния хорошо отработаны в связи с тем, что кремний широко используется на промышленном уровне в полупроводниковой

области (вычислительная электроника, солнечная энергетика) [3, 4]. К тому же для кремния характерен низкий рабочий потенциал внедрения ионов лития, составляющий ~0.5 В относительно Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> [5], что также является его преимуществом.

Однако кремнийсодержащие материалы отрицательных электродов обладают рядом существенных недостатков: изменение объема частиц материала при внедрении–экстракции ионов лития (до 300%); низкая кулоновская эффективность на первых зарядно-разрядных циклах; низкая ионная и электронная проводимость; низкая стабильность в ходе циклирования [6–9].

Описанные выше недостатки могут быть частично или полностью устранены при создании кремний-углеродных композитов. В таких композитах углерод выступает в качестве защитной электропроводящей матрицы, в которую внедрен наноразмерный кремний. Углеродная матрица ограничивает взаимодействие поверхности кремния с электролитом. Наноразмерные частицы кремния могут быть расположены в углеродной матрице таким образом, что за счет наличия свободного пространства в такой матрице увеличение их объема при внедрении ионов лития не будет создавать избыточных механических напряжений в электродном материале. Это препятствует разрушению электродного материала на основе кремний-углеродного композита при многократном внедрении–экстракции лития [10–12].

Важно отметить, что не любой углеродный материал подходит в качестве компонента композита с кремнием. В статье [13] предлагаются следующие требования к углеродной составляющей композита: гибкость, механическая прочность (для амортизации объемных изменений кремния при внедрении–экстракции лития), способность стабилизировать твердозлектролитный слой и ограничивать его рост в процессе циклирования, высокая электропроводность.

В литературе имеется множество публикаций, описывающих исследования композитов кремния с разными углеродными материалами: с аморфным углеродом [14, 15], углеродными нанотрубками (используемыми для сохранения электропроводности за счет контакта с частицами кремния) [14, 16], графеном [14, 17–19] и восстановленным оксидом графена [14, 20]. В работе [14] отмечается, что за счет углеродной составляющей удается снизить общее изменение объема электродного материала, предотвратить потерю контакта между электродной массой и токовым коллектором, стабилизировать структуру электрода и улучшить электронную проводимость.

Начиная с 2010 г. нанокompозиты на основе кремния и графена интенсивно изучаются как материалы для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов [21, 22]. Графен характеризуется высокими проводимостью ( $2 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  [23]) и удельной площадью поверхности ( $2630 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  [16]), а также хорошими механическими свойствами: гибкостью и высокой прочностью на разрыв. В качестве компонента композита также могут быть использованы и модификации графена: оксид графена и восстановленный оксид графена [13, 17, 22, 24].

Для получения композита кремний (Si)–восстановленный оксид графена (rGO, от англ. reduced Graphene Oxide), исследованного в данной работе,

была использована методика, описанная в статье [25], согласно которой образование композита реализуется за счет формирования связей Si—O—C с карбоксильными группами оксида графена и силоксильными группами на поверхности наночастиц кремния. Такой способ получения обеспечивает устойчивую связь между углеродным материалом и поверхностью наночастиц кремния. Электроды, изготовленные на основе данного композита, характеризуются емкостью около  $1200 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  в интервале потенциалов 10–2000 мВ [25]. Однако низкая кулоновская эффективность на начальном этапе циклирования литий-ионного аккумулятора с электродами на основе композитов кремний–восстановленный оксид графена не позволяет использовать такие композиты в качестве материалов отрицательных электродов в полных ячейках. Известно, что изменение нижней границы потенциала внедрения–экстракции лития в кремнийсодержащие материалы отрицательного электрода оказывает значительное влияние на стабильность материала в ходе циклического заряда–разряда (циклирования) электрода [26–28].

Цель работы — оценка влияния условий циклирования (интервала потенциалов и скорости циклирования) на обратимость процессов внедрения–экстракции лития в композит на основе кремния и восстановленного оксида графена и стабильность материала в ходе циклирования двухэлектродных электрохимических ячеек с электродом на основе исследуемого композита относительно металлического лития.

### Экспериментальная часть

Нанокompозит кремний–восстановленный оксид графена (Si/rGO) был получен по методике, описанной в [29], восстановлением оксида графена (использовали водную суспензию оксида графена ООО «ГрафенОкс») в парах гидразин-гидрата (98%, АО «РЕАХИМ») в присутствии наночастиц кремния  $\text{Si}@\text{SiO}_2$ . Массовое соотношение наночастиц кремния и оксида графена выбирали таким образом, чтобы в конечном композите соотношение Si:rGO составило 1:1 мас.:мас. Исходные наночастицы  $\text{Si}@\text{SiO}_x$  были получены методом плазмохимического синтеза (разложение  $\text{SiH}_4$  в аргоновой плазме из смеси 25%  $\text{SiH}_4$  и 75% Ar, 99.999%, ООО «Фирма «ХОРСТ») в соответствии с методикой [30].

Полученный нанокompозит Si/rGO охарактеризован методами сканирующей микроскопии (Zeiss LEO SUPRA 25, ускоряющее напряжение 12 кВ), энергодисперсионного анализа (Zeiss LEO SUPRA 25), ме-

тодом Брунауэра–Эметта–Теллера (QUADRASORB SI) и элементного анализа (CHNSO) (Vario El Cube, Elementar GmbH). Средний размер полученных плазмохимическим разложением SiH<sub>4</sub> кремнийсодержащих наночастиц, определенный методом сканирующей электронной микроскопии, составил 50 нм. Удельная поверхность кремнийсодержащего порошка по данным определения удельной адсорбционной поверхности по уравнению Брунауэра–Эметта–Теллера составила 52 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

На основе полученных нанокомпозитов бункерно-ракечным методом были изготовлены отрицательные электроды. Водно-изопропанольную (дистиллированная вода, получена на аквадистилляторе ДЭ-25М, ООО «Завод «ЭМО»; изопропанол х.ч., АО «База № 1 Химреактивов») суспензию (объемное соотношение 4:1) активного материала Si/rGO со связующим натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (99.9%, кат. номер А0356280, Acros Organics B.V.B.A.) в массовом соотношении 9:1 наносили на медный токовый коллектор. Полученные электроды были высушены в сушильном шкафу при температуре 60°C (время сушки — 1 ч), после чего прокатаны на вальцах Gelon LIB GN-MR-100H при комнатной температуре. Для дальнейших исследований были вырезаны электроды в форме дисков диаметром 14 мм, которые дополнительно высушивались в течение 1 сут при 120°C в вакуумной печи.

Эксперименты, в ходе которых исследовались процессы внедрения–экстракции лития в композит Si/rGO, проводили в двухэлектродных электрохимических ячейках типоразмера CR2032 относительно металлического лития (99.9%, кат. номер Z29A031, Alfa Aesar). В качестве электролита использовали 1 М раствор LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат:этилметилкарбонат (1:1 об.:об.) (battery grade, кат. номер 746738, Sigma-Aldrich). С целью стабилизации твердоэлектролитного слоя на поверхности электрода в ряде экспериментов использовали в качестве добавки в электролит винилкарбонат (99.5%, кат. номер 809977, Sigma-Aldrich). Добавку вводили в готовый коммерческий электролит в количестве 4 мас%.

Электрохимические свойства полученных электродов исследовали методами гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии с использованием многоканального потенциостата-гальваностата Р-20Х8 (ООО «Элинс»). На первом этапе исследований была оптимизирована нижняя граница потенциала литирования. Ранее в нашей работе [25] нижний потенциал литирования был установлен на уровне 10 мВ для обеспечения полноты литирования кремния. В работах [27, 31] установле-

но, что кремний при таких низких значениях потенциала деградирует с большей скоростью, что связано с фазовым переходом и образованием метастабильной кристаллической фазы с-Li<sub>3.75</sub>Si, обладающей повышенной реакционной способностью в отношении электролита. Ввиду этого в данной работе были проведены эксперименты по гальваностатическому циклированию электродов на основе композита Si/rGO при различных интервалах потенциалов: верхняя граница потенциала оставалась неизменной и составляла 2000 мВ, а нижняя изменялась от 50 до 150 мВ с шагом 50 мВ. Скорость регистрации вольтамперограмм составляла 0.1 мВ·с<sup>-1</sup>.

Электроды на основе композитов Si/rGO были исследованы методом гальваностатического циклирования при разных режимах заряда С. Режимом 1.0С (режимом часового заряда–разряда) называют режим заряда–разряда нормированным током, определяющимся как отношение тока заряда–разряда к номинальной емкости электрода. Теоретическая емкость кремния составляет 4200 мА·ч·г<sup>-1</sup>. С целью снижения степени деградации материала в процессе заряда–разряда проводили неполное литирование. Поэтому для расчета нормированного тока было принято использовать номинальную емкость 1000 мА·ч·г<sup>-1</sup>, обеспечивающую внедрение–экстракцию лития в материал без значительных объемных изменений, приводящих к деградации электрода [32].

Полученные в данной работе композиты были исследованы в ходе экспериментов в режиме десятичасового разряда (0.1С). Также проводилось исследование по оценке влияния режима заряда на циклические характеристики (в режимах от 0.1 до 0.5С с интервалом 0.1С с последующим зарядом в режиме 1.0С, при этом режим разряда оставался 1.0С). Ранее [25] было показано, что электроды на основе Si/rGO имеют высокую удельную емкость и стабильно циклируются как в режиме заряда 0.1С, так и при разных режимах разряда вплоть до 1.0С.

Определенные в ходе исследований условия циклирования электродов на основе композитов Si/rGO были применены в экспериментах по оценке влияния добавки винилкарбоната в электролит на циклические характеристики.

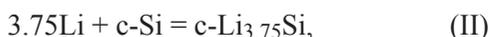
## Обсуждение результатов

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, материал представляет собой листы восстановленного оксида графена с внедренными между ними агломератами из наночастиц кремния. Распределение наночастиц однородное по всему объ-

ему. Удельная площадь поверхности композитного материала составляет  $43 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

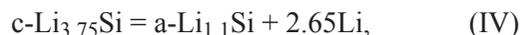
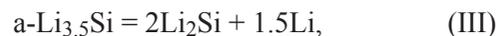
По данным элементного анализа (CHNSO), в образце содержится 37.1% С, 1.1% Н, 2.7% N, 2.4% S. Примеси азота в образце появляются в связи с восстановлением оксида графена в атмосфере гидразина, при этом атомы азота встраиваются в решетку графена [29]. Наличие серы объясняется тем, что оксид графена синтезирован модифицированным методом Хаммерса, в котором в качестве интеркаланта выступает  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Согласно данным энергодисперсионного анализа, образец содержит 50 мас% Si, 42 мас% С, 6.5 мас% O, 1.6 мас% S. Данные энергодисперсионного анализа и элементного анализа (CHNSO) касательно наличия примесей серы в образце согласуются друг с другом. Процессы внедрения–экстракции лития в электрод, полученный на основе разработанного композита Si/rGO, были исследованы методом циклической вольтамперометрии при циклировании в интервалах потенциала 50–2000, 100–2000 и 150–2000 мВ (рис. 1).

Во всех трех случаях на первом цикле в катодной области зафиксирован пик при 750 мВ, отвечающий процессам восстановления компонентов электролита и образования твердоэлектролитного слоя на поверхности электрода. Максимальная степень литирования образца достигнута при нижней границе потенциала циклирования 50 мВ (рис. 1, а). В этом случае на циклической вольтамперограмме зафиксированы обратимые пики в катодной области, отвечающие процессам литирования, происходящим в ходе реакций (I)–(IV) [26–28]:



где a-Si и a-Li<sub>2</sub>Si — аморфная фаза кремния и силицида лития, c-Si и c-Li<sub>3.75</sub>Si — кристаллическая фаза кремния и силицида лития.

В анодной области реакциям (I) и (II) отвечают процессы делиитирования, происходящие при потенциалах 350 (III) и 520 мВ (IV):



где a-Li<sub>1.1</sub>Si и a-Li<sub>3.5</sub>Si — аморфные фазы силицидов лития, c-Li<sub>3.75</sub>Si — кристаллическая фаза силицида лития.

На циклической вольтамперограмме, полученной при циклировании образца отрицательного электрода на основе композита Si/rGO в интервале потенциалов 100–2000 мВ, пик при 300–350 мВ, отвечающий процессу, протекающему по реакции (III), не выражен, но зарегистрирован пик при 500 мВ в анодной области, отвечающий процессу, протекающему по реакции (IV) (рис. 1, б) [26–28]. Можно считать, что пики при 300 (рис. 1, а) и 500 мВ (рис. 1, а, б) на циклической вольтамперограмме для композита Si/rGO соответствуют пикам при 350 [реакция (III)] и 520 мВ [реакция (IV)] для чистого кремния. Смещение потенциала в сторону меньшего значения происходит в связи с более высокой ионной и электронной проводимостью композита по сравнению с Si. Увеличение ионной проводимости происходит за счет использования при получении композита наноразмерного кремния, а рост электронной проводимости обеспечивается за счет восстановленного оксида графена. Данное смещение потенциала не характерно для образцов, циклируемых в интервале 50–2000 мВ, поскольку более глубокое литирование приводит к снижению коэффициента диффузии лития, поэтому в данном случае большую роль играет извлечение Li<sup>+</sup> из приповерхностного слоя, что вызывает его обеднение Li<sup>+</sup> и возрастание поляризации электрода. При циклировании до потенциала 150 мВ не происходит обратимого внедрения–экстракции лития (рис. 1, в),

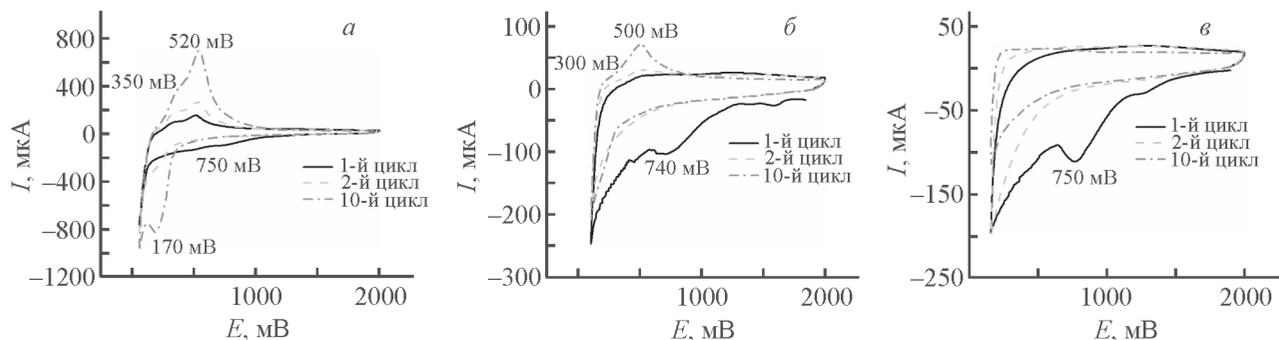


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы образцов отрицательных электродов на основе композита кремний–восстановленный оксид графена, зарегистрированные в интервалах потенциалов 50–2000 (а), 100–2000 (б), 150–2000 мВ (в).

что может объясняться недостатком энергии, необходимой для активации процесса.

В ходе гальваностатического заряда–разряда в режиме  $0.1C$  разрядная емкость образцов, исследованных в интервалах  $100\text{--}2000$  и  $150\text{--}2000$  мВ, не превышает  $200$  и  $70\text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  соответственно, в связи с чем можно сделать вывод, что в данном случае не происходит полных и обратимых процессов внедрения–экстракции лития (рис. 2, а). Удельная разрядная емкость образца, исследованного в интервале потенциалов  $50\text{--}2000$  мВ, в первом цикле составила  $800\text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , ко второму циклу емкость разряда выросла до  $1100\text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  и держалась на этом уровне до 40-го цикла заряда–разряда. Далее наблюдался плавный спад разрядной емкости.

Следует обратить внимание, что значение кулоновской эффективности зависит от нижней границы потенциала циклирования. Кулоновская эффективность составляет  $70$ ,  $32.5$  и  $25\%$  при циклировании до потенциала  $50$ ,  $100$  и  $150$  мВ на первом цикле заряда–разряда соответственно, а ко второму циклу кулоновская эффективность вырастает до  $95$ ,  $80$  и  $70\%$  при тех же значениях нижней границы потенциалов. Таким образом, при снижении нижней границы потенциала литирования удается практически в 2 раза улучшить обратимость циклирования. Следует отметить, что при нижней границе потенциала циклирования  $10$  мВ кулоновская эффективность первого цикла составляет всего  $69\%$  [25].

Ранее нами было установлено, что электроды на основе композита Si/rGO могут выдерживать разряд в режиме  $1.0C$  без деградации материала [25]. В связи с этим в данной работе были определены мощностные характеристики при разряде в режиме  $1.0C$  при изме-

нении режима заряда. Вполне ожидаемо, что при заряде в режиме  $0.4$ ,  $0.5$  и  $1.0C$  наблюдается снижение разрядной емкости (рис. 2, б), поскольку в данном случае с ростом тока увеличивается скорость заряда. В ходе первых трех циклов в режиме заряда  $0.1C$  происходит восстановление компонентов электролита и образование защитного твердоэлектролитного слоя на поверхности электрода. Кулоновская эффективность первого цикла низкая и составляет всего  $65\%$ , ко второму циклу повышается до  $91\%$ . После четвертого цикла кулоновская эффективность стабилизируется и составляет около  $95\%$  на протяжении всего эксперимента.

При изменении режима заряда от  $0.1$  до  $0.3C$  наблюдается рост разрядной емкости от  $940$  до  $980\text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  (рис. 3, а). Это может быть связано с повышением скорости внедрения–экстракции лития и приводит к тому, что все большее количество частиц активной массы, находящиеся на поверхности электрода, участвуют в процессе литирования, а также с активацией внутренней области наночастиц для внедрения лития. При заряде в режиме  $0.4C$  емкость снижается до  $910\text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , а при скорости  $0.5C$  — до  $800\text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . При дальнейшем повышении скорости заряда при переходе на режим  $1.0C$  снижается разрядная емкость до  $620\text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ .

При увеличении скорости заряда происходит увеличение значения потенциала делитирования на разрядной кривой: от  $\sim 450$  при  $0.1C$  до  $\sim 490$  мВ при  $0.5C$  и  $\sim 540$  мВ при  $1.0C$  (рис. 3, б). Вероятно, при высокой скорости заряда основная часть лития внедряется в поверхностный слой. В ходе разряда приповерхностный слой при разряде быстро обедняется  $\text{Li}^+$ , при этом снижается ионная проводимость. В связи с

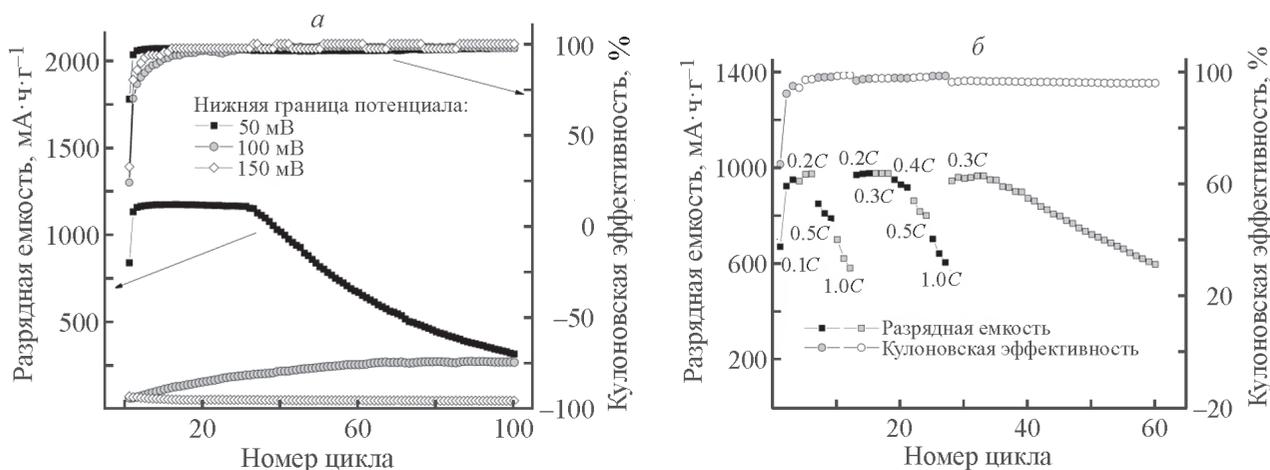


Рис. 2. Электрохимические характеристики электрода на основе композита кремний–восстановленный оксид графена при циклировании в режиме  $0.1C$  в интервалах потенциалов  $50\text{--}2000$ ,  $100\text{--}2000$  и  $150\text{--}2000$  мВ (а), при изменении режима заряда в интервале потенциалов  $50\text{--}2000$  мВ при режиме разряда  $1C$  (б).

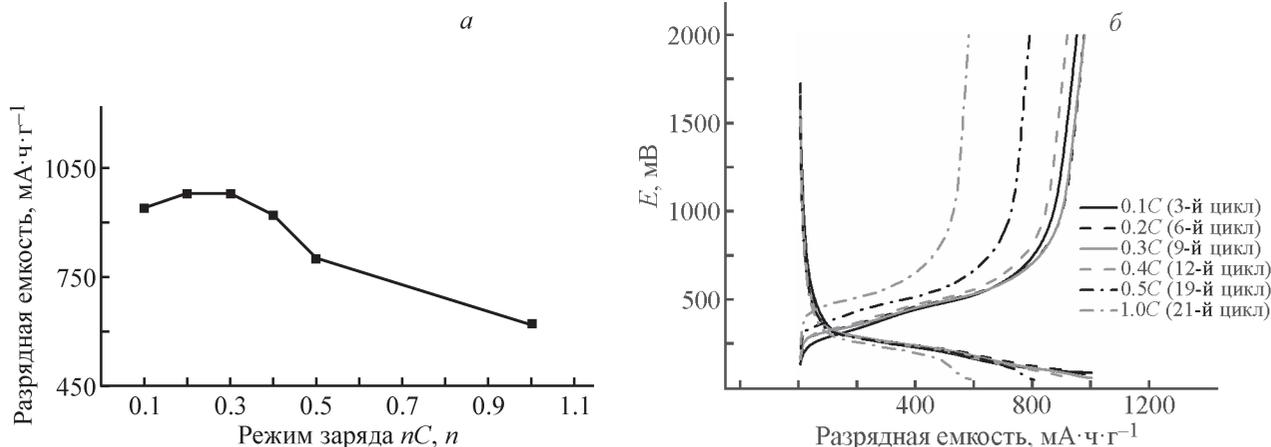


Рис. 3. Зависимость разрядной емкости от режима заряда (а); зарядно-разрядные кривые, полученные при циклировании образца электрода на основе композита кремний–восстановленный оксид графена в разных режимах заряда (указано на рисунке) при режиме разряда 1.0C (б).

этим снижается скорость диффузии ионов лития из объема электрода.

В целом снижение разрядной емкости композиционного материала при увеличении скорости разряда может быть объяснено ростом перенапряжения электрода ввиду низкой скорости диффузии ионов лития в наночастицы кремния, которое приводит к раннему завершению этапа литирования (остановка заряда происходит при потенциале 50 мВ). Эта проблема может быть решена посредством введения в протокол заряда шага с приложением постоянного потенциала 50 мВ к электроду, что позволит реакции внедрения пройти в более полной мере. Однако такой подход увеличит общее время заряда материала и, следовательно, снизит его мощностные характеристики.

Из проведенных экспериментов можно сделать вывод, что максимальная скорость литирования для разработанного композита Si/rGO возможна при заряде в режиме 0.3C. Однако нерешенной остается проблема

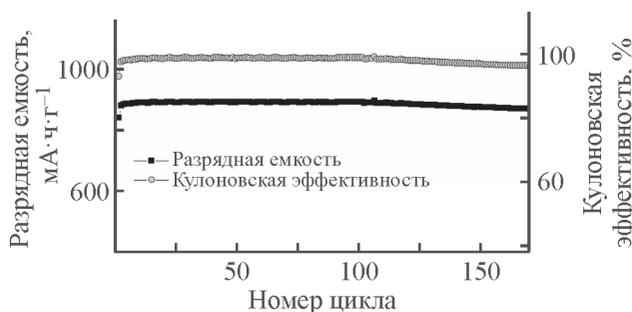


Рис. 4. Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности образца электрода на основе композита кремний–восстановленный оксид графена.

Электролит с добавкой виниленакарбоната (4 мас%), режим заряда 0.3C, режим разряда 1.0C.

низкой кулоновской эффективности на начальном этапе циклирования. Вероятно, столь низкая обратимость циклирования вызвана нестабильным твердоэлектролитным слоем, образующимся при контакте с кремнийсодержащими частицами. Для стабилизации композита Si/rGO при многократном циклировании в целом и твердоэлектролитного слоя, образующегося на поверхности электрода, в частности могут быть использованы добавки в электролит (например, виниленакарбонат, который способствует образованию стабильного твердоэлектролитного слоя на поверхности углеродсодержащих отрицательных электродов, а также снижению необратимой емкости на первом цикле заряда–разряда литий-ионного аккумулятора) [33].

При добавлении виниленакарбоната в количестве 4 мас% к электролиту состава 1 M LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат:этилметилкарбонат (объемное соотношение 1:1) удалось значительно повысить кулоновскую эффективность в первом цикле [она составляет 93% (рис. 4)] по сравнению с экспериментом, в ходе которого использовался электролит без добавки [кулоновская эффективность 65% (рис. 2, б)]. За счет присутствия виниленакарбоната в составе электролита стабилизируется твердоэлектролитный слой на поверхности электрода, что приводит не только к повышению обратимости циклирования, но и к его стабилизации в целом. Значения разрядной емкости составляют 866 mA·h·g<sup>-1</sup> на 170-м цикле заряда–разряда при кулоновской эффективности ~96%.

## Выводы

Увеличение потенциала литирования электрода, полученного на основе композита кремний–восста-

новленный оксид графена, приводит к снижению разрядной емкости, что связано с высокой энергией активации процесса первичного внедрения ионов лития в электродный материал. Наноструктура электродного материала позволяет внедрять ионы лития в материал в режимах заряда от 0.1 до 0.3С включительно, при этом образец обладает стабильным значением разрядной емкости на уровне  $1000 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Дальнейшее увеличение скорости внедрения ионов лития при переходе на режимы 0.4, 0.5 и 1.0С приводит к снижению разрядной емкости, что может быть связано с преждевременным окончанием стадии заряда при ограничении потенциала ввиду поляризации электрода высоким током. Добавка винилкарбоната в количестве 4 мас% в электролит приводит к увеличению стабильности кремний-углеродных композиционных материалов отрицательного электрода при циклировании: в случае использования добавки емкость не снижалась на протяжении 170 циклов (в отличие от 40 циклов при использовании электролита без добавки винилкарбоната) при режиме заряда 0.3С и режиме разряда 1.0С, что связано с образованием более стабильного твердоэлектролитного слоя на поверхности электродного материала.

#### Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию по темам номер FFSG-2024-0006 и FFSG-2024-0010.

#### Конфликт интересов

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

#### Информация о вкладе авторов

А. В. Корчун — концепция статьи, литературный поиск, проведение эксперимента по получению композита кремний–восстановленный оксид графена и его характеристики; Е. Ю. Евщик — анализ данных, полученных методами гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии; В. Г. Колмаков, А. В. Шиховцева — изготовление отрицательных электродов, сборка и тестирование электрохимических ячеек; С. А. Баскаков — получение оксида графена; В. И. Берестенко — получение нанопорошка кремния методом плазмохимического синтеза; Д. А. Кислов — подготовка образцов, получение композита кремний–восстановленный оксид графена; А. В. Левченко, Ю. А. Добровольский — постановка задач и разработка плана исследования.

#### Информация об авторах

*Корчун Андрей Викторович*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1002-8114>

*Евщик Елизавета Юрьевна, к.х.н.*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3562-8805>

*Колмаков Валерий Германович*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9292-0266>

*Шиховцева Анна Владимировна*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4058-2968>

*Баскаков Сергей Алексеевич, к.х.н.*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8058-2092>

*Берестенко Виктор Иванович, к.х.н.*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9922-0385>

*Кислов Дмитрий Андреевич*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8864-9899>

*Левченко Алексей Владимирович, к.х.н.*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5442-8633>

*Добровольский Юрий Анатольевич, д.х.н.*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2163-6863>

#### Список литературы

- [1] Piper D. M., Travis J. J., Young M., Son S., Kim S. C., Oh K. H., George S. M., Ban C., Lee S. Reversible high-capacity Si nanocomposite anodes for lithium-ion batteries enabled by molecular layer deposition // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 1596–1601. <https://doi.org/10.1002/adma.201304714>
- [2] Li Z., Zhang Y., Liu T., Gao X., Li S., Ling M., Liang C., Zheng J., Lin Z., Liu T. F., Lin Z., Zheng J. C., Li Z. H., Gao X. H., Li S. Y., Ling M., Liang C. D., Zhang Y. Silicon anode with high initial coulombic efficiency by modulated trifunctional binder for high-areal-capacity lithium-ion batteries // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. ID 1903110. <https://doi.org/10.1002/AENM.201903110>
- [3] Pakula D., Marciniak B., Przekop R. E. Direct synthesis of silicon compounds — from the beginning to green chemistry revolution // *AppliedChem.* 2023. V. 3. P. 89–109. <https://doi.org/10.3390/appliedchem3010007>
- [4] Saga T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production // *NPG Asia Mater.* 2010. V. 2. P. 96–102. <https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.82>
- [5] Huang Y., Luo J., Peng J., Shi M., Li X., Wang X., Chang B. Porous silicon–graphene–carbon composite as high performance anode material for lithium ion batteries // *J. Energy Storage.* 2020. V. 27. ID 101075. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101075>
- [6] Pollak E., Salitra G., Baranchugov V., Aurbach D. In situ conductivity, impedance spectroscopy, and ex situ Raman spectra of amorphous silicon during the insertion/extraction of lithium // *J. Phys. Chem.*

- C. 2007. V. 111. P. 11437–11444. <https://doi.org/10.1021/JP0729563/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP0729563E00004F>
- [7] Feng Z. Y., Peng W. J., Wang Z. X., Guo H. J., Li X. H., Yan G. C., Wang J. X. Review of silicon-based alloys for lithium-ion battery anodes // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2021. V. 28. P. 1549–1564. <https://doi.org/10.1007/S12613-021-2335-X>
- [8] Hwang C., Joo S., Kang N.-R., Lee U., Kim T.-H., Jeon Y., Kim J., Kim Y.-J., Kim J.-Y., Kwak S.-K., Song H.-K. Breathing silicon anodes for durable high-power operations // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. ID 14433. <https://doi.org/10.1038/srep14433>
- [9] Kumar K. T., Kumar Reddy M. J., Sundari G. S., Raghu S., Kalaivani R. A., Ryu S. H., Shanmugaraj A. M. Synthesis of graphene-siloxene nanosheet based layered composite materials by tuning its interface chemistry: An efficient anode with overwhelming electrochemical performances for lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2020. V. 450. ID 227618. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2019.227618>
- [10] Sun W., Wan L., Li X., Zhao X., Yan X. Bean pod-like Si@dopamine-derived amorphous carbon@N-doped graphene nanosheet scrolls for high performance lithium storage // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 10948–10955. <https://doi.org/10.1039/C6TA04386K>
- [11] Wu L., Yang J., Zhou X., Zhang M., Ren Y., Nie Y. Silicon nanoparticles embedded in a porous carbon matrix as a high-performance anode for lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 11381–11387. <https://doi.org/10.1039/C6TA04398D>
- [12] Dou F., Shi L., Chen G., Zhang D. Silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion batteries // *Electrochem. Energy Rev.* 2019. V. 2. P. 149–198. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-00028-w>
- [13] Sehrawat P., Shabir A., Abid, Julien C. M., Islam S. S. Recent trends in silicon/graphene nanocomposite anodes for lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2021. V. 501. ID 229709. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229709>
- [14] Feng K., Li M., Liu W., Ghorbani Kashkooli A., Xiao X., Cai M., Chen Z. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: From fundamentals to practical applications // *Small.* 2018. V. 14. ID 1702737. <https://doi.org/10.1002/sml.201702737>
- [15] Xiao Z., Wang C., Song L., Zheng Y., Long T. Research progress of nano-silicon-based materials and silicon-carbon composite anode materials for lithium-ion batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2022. V. 26. P. 1125–1136. <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05141-x>
- [16] Shen X., Tian Z., Fan R., Shao L., Zhang D., Cao G., Kou L., Bai Y. Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery // *J. Energy Chem.* 2018. V. 27. P. 1067–1090. <https://doi.org/10.1016/J.JEICHEM.2017.12.012>
- [17] Chadha U., Hafiz M., Bhardwaj P., Padmanaban S., Sinha S., Hariharan S., Kabra D., Venkatarangan V., Khanna M., Selvaraj S. K., Banavoth M., Sonar P., Badoni B. R. V. Theoretical progresses in silicon anode substitutes for lithium-ion batteries // *J. Energy Storage.* 2022. V. 55. ID 105352. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.105352>
- [18] Zhai W., Ai Q., Chen L., Wei S., Li D., Zhang L., Si P., Feng J., Ci L. Walnut-inspired micro-sized porous silicon/graphene core-shell composites for high-performance lithium-ion battery anodes // *Nano Res.* 2017. V. 10. P. 4274–4283. <https://doi.org/10.1007/S12274-017-1584-5/METRICS>
- [19] Ramachandran A., Sarojiniamma S., Varatharajan P., Appusamy I. S., Yesodha S. K. Nano graphene shell for silicon nanoparticles: A novel strategy for a high stability rechargeable battery anode // *ChemistrySelect.* 2018. V. 3. P. 11190–11199. <https://doi.org/10.1002/slct.201801286>
- [20] Wasalathilake K. C., Hapuarachchi S. N. S., Zhao Y., Fernando J. F. S., Chen H., Nerkar J. Y., Golberg D., Zhang S., Yan C. Unveiling the working mechanism of graphene bubble film/silicon composite anodes in Li-ion batteries: From experiment to modeling // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. V. 3. P. 521–531. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01778>
- [21] Torkashvand H., Bagheri-Mohagheghi M. M. Synthesis of Si/rGO nano-composites as anode electrode for lithium-ion battery by CTAB and citrate: Physical properties and voltage-capacity cyclic characterizations // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2021. V. 32. P. 16456–16466. <https://doi.org/10.1007/S10854-021-06202-Z/FIGURES/10>
- [22] Mand Khan B., Chun Oh W., Nuengmatch P., Ullah K. Role of graphene-based nanocomposites as anode material for Lithium-ion batteries // *Mater. Sci. Eng. B.* 2023. V. 287. ID 116141. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2022.116141>
- [23] Eigler S. Graphene. An introduction to the fundamentals and industrial applications edited by madhuri sharon and maheshwar sharon // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 5122–5122. <https://doi.org/10.1002/anie.201602067>
- [24] Kamboj S., Thakur A. Applications of graphene-based composites-a review // *Mater. Today Proc.* 2023. In press. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2023.01.041>
- [25] Korchun A. V., Evshchik E. Y., 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 // *Chim. Techno. Acta.* 2021. V. 7. P. 259–268. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.4.21>
- [26] McDowell M. T., Lee S. W., Nix W. D., Cui Y. 25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 4966–4985. <https://doi.org/10.1002/adma.201301795>

- [27] *Obrovac M. N., Christensen L.* Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. V. 7. P. A93–A96. <https://doi.org/10.1149/1.1652421/XML>
- [28] *Li J., Dahn J. R.* An in situ x-ray diffraction study of the reaction of li with crystalline Si // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. P. A156–A161. <https://doi.org/10.1149/1.2409862>
- [29] *Korchun A. V., Evshchik E. Y., Baskakov S. A., Yagodin V. V., Kuznetsov M. V., Bushkova O. V., Bukun N. G., Dobrovolsky Y. A.* Silicon-reduced graphene oxide composite as negative electrode of Li-ion batteries // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. P. 1940–1946. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120174>
- [30] *Novikov D. V., Evschik E. Y., Berestenko V. I., Yaroslavtseva T. V., Levchenko A. V., Kuznetsov M. V., Bukun N. G., Bushkova O. V., Dobrovolsky Y. A.* Electrochemical performance and surface chemistry of nanoparticle Si@SiO<sub>2</sub> Li-ion battery anode in LiPF<sub>6</sub>-based electrolyte // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 208. P. 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.179>
- [31] *Chan C. K., Ruffo R., Hong S. S., Huggins R. A., Cui Y.* Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires // *J. Power Sources.* 2009. V. 189. P. 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.047>
- [32] *Chevrier V. L., Dahn J. R.* First principles model of amorphous silicon lithiation // *J. Electrochem. Soc.* 2009. V. 156. P. A454–A458. <https://doi.org/10.1149/1.3111037>
- [33] *Ota H., Sakata Y., Inoue A., Yamaguchi S.* Analysis of vinylene carbonate derived SEI layers on graphite anode // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. A1659–A1669. <https://doi.org/10.1149/1.1785795>