

В.І. Мандзюк, В.М. Сачко, І.Ф. Миронюк

Анодні матеріали літєвих джерел струму на основі кремнію та кремнійвмісних сполук (огляд)

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: mandzyuk_vova@rambler.ru

В огляді проаналізовані сучасні тенденції використання кремнієвих та кремнійвмісних матеріалів, що застосовуються як електроди літєвих джерел струму (ЛДС). Вказано причини, що не дозволяють ефективно використовувати їх для промислового виробництва ЛДС та окреслено основні шляхи для їх усунення. Наведено основні експлуатаційні параметри ЛДС на основі кремнію і кремнійвмісних сполук та з'ясовано їх взаємозв'язок із технологією отримання, структурою та способами подальшої модифікації електродних матеріалів.

Ключові слова: літєві джерела струму, кремнійвмісні анодні матеріали, об'ємні зміни, питома ємність.

Стаття постуила до редакції 24.11.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

1. Анодні матеріали на основі кремнію
2. Композиційні аноди на основі Si та пасивної матриці
3. Композиційні аноди на основі Si та активної матриці
 - 3.1. Композиційні аноди типу Si-метал
 - 3.2. Композиційні аноди типу Si / C

Висновки

Вступ

На сьогоднішній день літєві джерела струму (ЛДС) широко використовуються як вторинні гальванічні елементи для портативних електронних пристроїв. Порівняно із традиційними водними перезаряджуваними гальванічними елементами (нікель-кадмієвими чи нікель-метал-гідридними), ЛДС володіють більшими значеннями густини енергії, робочої напруги, меншим саморозрядом та є надійнішими в експлуатації [1]. Проте, подальший прогрес, що пов'язаний із розширенням використання портативних електроприладів в побуті, аерокосмічній та воєнній техніці, розвитком електромобілебудування, ставить вимогу щодо створення джерел електричної енергії з дуже високими енергетичними параметрами.

Як відомо [2], загальна ємність $C_{заг}$ (мА·год/г) ЛДС може бути розрахована через ємності аноду C_A і катоду C_K за формулою:

$$C_{заг} = \frac{1}{1/C_A + 1/C_K + 1/Q_M} = \frac{C_A C_K Q_M}{C_A Q_M + C_K Q_M + C_A C_K}, \quad (1)$$

де C_A і C_K – теоретичні питомі ємності відповідно катодного і анодного матеріалів, $1/Q_M$ – питома маса інших компонентів джерела (електроліту, сепаратора, струмовідводів, корпусу та ін.), виражена в г/(мА·год). Величина $1/Q_M$ буде змінюватися при зміні розмірів і геометрії елемента. У формулі можуть враховуватися чинники, які зумовлюють відхилення від теоретичних значень питомої ємності, наприклад, утворення поверхневого твердотілого шару (ПТШ) в матеріалі аноду. Зокрема, для вуглецю C_A становить 372 мА·год/г, а для $LiCoO_2$ C_K рівне 135 мА·год/г. Для ЛДС типу Sony 18650G8 (2550 мА/г, 46 г), значення Q_M , розраховане за формулою (1), становить 130,4 мА·год/г.

Таким чином, при використанні нових катодних систем, зокрема $LiMn_{1-x}Ni_xO_2$ [3], $Li[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]O_2$ [4], дефектних Li-Mn-O шпінелей [5], олівінів [6, 7], можна отримати значення питомих ємностей, що лежать в межах від 160 до 200 мА·год/г. Це відповідає підвищенню загальної ємності сьогонішніх елементів на 9-18 %, що є недостатнім для задоволення усіх вимог, що ставляться перед ЛДС. Знаходження придатних катодних матеріалів, що володіють високою ємністю, є складною задачею, тому вищі характеристики ЛДС можуть бути досягнуті насампе-

ред за рахунок нових анодних матеріалів, що володіють більшими значеннями ємності, ніж, наприклад, ємність вуглецевих матеріалів чи графітів.

Зазначена проблема створила передумови до пошуку нових анодних матеріалів з ємністю порядку $1000 \div 1200$ мА·год/г [8]. Серед неорганічних матеріалів, які можуть бути перспективними для виготовлення анодів ЛДС є кремній та кремнійвмісні сполуки. В останні десятиліття до даних речовин привернута особлива увага з боку дослідників.

I. Анодні матеріали на основі кремнію

Перші експериментальні роботи по дослідженню анодів на основі хімічних елементів, які формують сплави з літієм, почалися на початку 1960 рр. У 1971 р. було встановлено [9], що при кімнатній температурі літій може електрохімічно формувати сплави з рядом металів, наприклад, Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag і Mg. Проте, процес утворення сплавів приводить до повного розпаду електроду і втрати електричного контакту. У роботі [10] також вказувалося на формування сплавів Li-Si в елементах, що працюють в діапазоні температур $400 \div 500^\circ\text{C}$. Авторами [11] було зазначено, що процес утворення сплавів у кремнієвих анодах приводить до формування сполук $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ та $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. У бінарній системі Li-Si [10-12] кожен атом кремнію може акумулювати 4,4 атоми літію. Це зумовлює формування сплаву $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, теоретична питома ємність якого є найвищою серед усіх сполук і становить 4200 мА·год/г. Крім високої питомої ємності, кремній є другим найбільш поширеним елементом на Землі. Завдяки цьому значна увага дослідників була привернута до використання кремнію в якості аноду ЛДС. Проте, автори [13-15] зазначали, що оборотність процесу формування сплавів Li з Si при кімнатних температурах є невисокою. Зокрема, у роботі [16] показано, що під час першого циклу питома зарядна ємність елемента становила 3260 мА·год/г, а розрядна – 1170 мА·год/г, що відповідало кулонівській ефективності $\sim 35\%$. При подальшому циклюванні спостерігалось швидке падіння ємності – після 5 циклу величина оборотної ємності не перевищувала 500 мА·год/г. Процес впровадження Li в Si супроводжується формуванням неперервного ряду Li-Si сплавів, в яких відбувається поступове збільшення об'єму кристалічної ґратки кремнію. Вплив впровадженого літію на параметри кристалічної структури вихідного кремнію показаний в табл. 1. Об'єм комірки в перерахунку на один атом кремнію для сплаву складу $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, більш ніж у 4 рази перевищує об'єм для вихідної структури, тобто спостерігається 400 % об'ємне розширення ґратки кремнію. Такий результат приводить до розтріскування та руйнування електроду. В об'ємі аноду відбувається втрата електричного контакту між частинками активного матеріалу і, як наслідок, різке падіння ємності. Раніше дослідники вважали, що низька кулонівська ефективність кремнієвих анодів пов'язана із слабкою

реакційною взаємодією між Li і Si при кімнатній температурі. Проте дослідження показали, що саме поганий електричний контакт між частинками кремнію, зумовлений значними змінами об'єму під час впровадження / екстракції іонів літію в кремній, є дійсною причиною падіння і втрати питомої ємності анодного матеріалу.

Таблиця 1
Параметри кристалічної структури Li-Si сплавів [11]

Електродний матеріал	Об'єм елементарної комірки, Å^3	Об'єм комірки в перерахунку на один атом кремнію, Å^3
Si (кубічна)	160,2	20,0
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ (орторомбічна)	243,6	58,0
$\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ (ромбоєдрична)	308,9	51,5
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ (орторомбічна)	538,4	67,3
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (кубічна)	659,2	82,4

Для зменшення об'ємних змін і забезпечення таким чином кращого збереження ємності і збільшення кількості заряд / розрядних циклів кремнієвих анодів були запропоновані різні способи подолання вказаної проблеми.

Одним із таких способів є трансформація структури чистих кремнієвих анодів, яка полягає у зменшенні розмірів частинок кремнію і, як результат, зменшення їх об'ємного розширення.

Проте, як показали подальші дослідження, перехід до мікрометричних розмірів частинок кремнію не приніс значних успіхів у покращенні ємнісних характеристик Si-анодів. Для з'ясування причин поганої циклічної стабільності мікрочастинок кремнієвих анодів у роботі [16] проводилося дослідження внутрішнього опору кремнієвих анодів з використанням методу гальваностатичного переривчастого титрування. Як показали результати досліджень, процес формування літій-кремнієвих сплавів призводить до зменшення їх внутрішнього опору, оскільки такі сплави володіють більшою електронною провідністю, ніж чистий кремній. Під час оборотного процесу опір матеріалу збільшується за рахунок зменшення об'єму частинок, що приводить до порушення електричного контакту між ними з одночасним збільшенням контактного опору і опору перенесення заряду. Внаслідок цього обмежується вилучення іонів літію з кремнієвої матриці кремнію. Ці результати підтвердили, що процес делітіювання приносить значно більшу шкоду циклюваності кремнієвих анодів, ніж процес літіювання.

Ще одним способом, який дозволяє підвищити питомі енергетичні характеристики кремнієвих анодів, є покращення електричного контакту між частинками кремнію, що досягається введенням струмопровідних добавок в мікро-Si аноди, наприклад, графіту і / або нанорозмірної вуглецевої сажі [17]. Зростання вмісту струмопровідної добавки значно збільшує кількість заряд / розрядних циклів і необо-

ротну ємність кремнієвих анодів за рахунок покращеного електричного контакту між частинками, що, у свою чергу, обмежує агломерацію частинок кремнію. Буферна дія м'яких частинок струмопровідної добавки також перешкоджає, в певній мірі, значним змінам об'єму частинок кремнію і послаблює механічні напруження всередині аноду. Поряд із введенням струмопровідних добавок у даній роботі для підвищення характеристик аноду також запропоновано зменшити ступінь впровадження/екстракції іонів літію шляхом звуження вікна потенціалів, в якому відбувається циклювання.

Загалом, значних змін об'єму не можна уникнути повністю, проте ступінь його змін можна ефективно зменшити при використанні в якості анодів матеріалів, що містить впорядковані пори. У цьому випадку вони будуть діяти як буферні шари, що перешкоджають змінам об'єму або зводять їх до мінімуму. До таких матеріалів, насамперед, можна віднести мезопористі нанодротини, 3D пористі матеріали і кремнієві нанотрубки.

Для покращення ємності і часу життя кремнієвих анодів було досліджено інкапсуляцію частинок кремнію в матрицю, яка забезпечує транспорт іонів літію та електронів [18-22]. Такий підхід представляє інтерес, оскільки він володіє механічною гнучкістю. Проте, при використанні агрегованих частинок, покритих вуглецем, це, як правило, призводить до сегрегації пошкоджених частинок кремнію і частинок вуглецю [23, 24]. Аноди, виготовлені на основі кремнієвих нанокристалів (n-Si) із середнім розміром частинок 30 нм, є недостатньо ефективними. Установлено, що хоча їх зарядна ємність після екстракції літію становить 3311 мА·год/г, збереження ємності після 5 циклів є нижчим за 200 мА·год/г, що становить 5 % вихідної ємності. Такий результат вказує на те, що в такому матеріалі не забезпечується ефективного електричного контакту між частинками n-Si. Отже, мінімізація розмірів частинок, а також нанесення на їх поверхню провідної для іонів літію активної фази є ключовим моментом технології [25-27].

З іншої сторони можна вважати, що коли структура масивних зразків чи нанодротин містить впорядковані однорідно розділені пори, то вони можуть діяти як буферні шари, що перешкоджають об'ємним змінам матеріалу. Одним із таких прикладів є мезопористий SnO₂ і мезопористі фосфати олова, отримані з використанням твердого чи м'якого темплату [28-30]. Дані матеріали продемонстрували хороше збереження ємності, що вказує на роль мезопор у процесах циклювання.

Найбільш ефективним способом синтезу кремнієвих нанодротин чи масивних частинок з впорядкованими порами є використання темплатів. Серед них досить часто застосовуються мезопористі кремнеземи чи Al₂O₃ (рис. 1). У роботах [31-33] для отримання нанодротин і нанотрубок були використані кремнезем SBA-15 [34], що володіє *рбтт* симетрією і містить двохрозмірні паралельні циліндричні пори, для яких характерна гексагональна симетрія, та Al₂O₃ темплати. Після просочування та відпалу прекурсорів в темплатах дані батьківські темплати селективно

вилучалися у концентрованому розчині NaOH (для Al₂O₃) чи HF (для кремнезему).

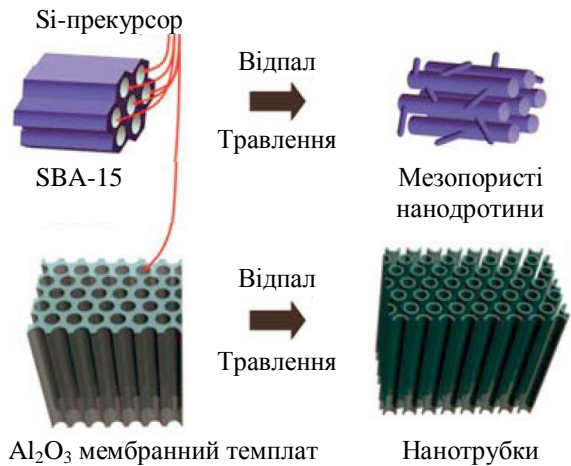


Рис. 1. Схематичне зображення процесу синтезу мезопористих нанодротин і нанотрубок з використанням темплату SBA-15 (а) і Al₂O₃ (б) [34].

Анодні матеріали на основі 3D пористих частинок кремнію

Осадження металів на пористі бімінеральні темплати (діатомові водорості з пористим кремнеземним остовом) дозволяє отримати метало-пористі 3D-структури [35]. Такий підхід був використаний для одержання спеціальних матеріалів, що застосовуються у пристроях фотоніки. Він передбачає інфільтрацію (просочення) матеріалу в мікросферичний кремнеземний темплат [36, 37]. Залежно від масового співвідношення SiO₂-темплату і металевих прекурсорів можуть бути отримані 0D пустотілі і 3D пористі ансамблі наночастинок [38]. Як правило, при зростанні масової частки прекурсорів відносно SiO₂ ансамбль 0D пустотілих наночастинок перетворюється на ансамбль 3D пористих наночастинок (рис. 2).

Для запобігання утворення нижчих оксидних фаз SiO_x на поверхні кремнієвих частинок використовують прекурсорів, що забезпечують утворення кремній-вуглецевого (с-Si) матеріалу [39, 40]. Одержані в такий спосіб кремнієві частинки містять значну кількість пустот, що демонструє рис. 3, а і б. СЕМ-аналіз поперечного перерізу с-Si частинок дозволяє виявити взаємозв'язані між собою пори, розміри яких становлять 200 нм, а товщина стінок пор – приблизно 40 нм (рис. 3, в) [41].

Порівняно з непористими наночастинками кремнію, збереження ємності для с-Si матеріалів при струмах 0,2С після 100 циклів рівне 99 % (від 2820 до 2780 мА·год/г), тоді як при 1С – 90 % (від 2668 до 2434 мА·год/г). Крім того, кулонівська ефективність с-Si частинок при обох струмах перевищувала 98 % [42]. Збереження ємності 3D пористого кремнію є значно вищим, ніж для нанорозмірних Si/C композитів чи наночастинок кремнію [18-22]. СЕМ зображення також виявили незмінність вихідної морфології частинок навіть після циклювання. Високороздільний ТЕМ-аналіз дозволив встановити, що кристалічні наночастинки кремнію діаметром

тини після циклювання зазнавали руйнування. Автори [44-47] нанодротини кремнію отримували безтемплатним методом.

Анодні матеріали на основі нанотрубок кремнію

Пористі кремнієві нанодротини і 3D пористі кремнієві наночастинки як анодні матеріали також придатні до циклювання. Це зумовлено тим, що обидва типи структур містять порожнечу, які здатні накопичувати об'ємні зміни в кремнії і дозволяють плавну релаксацію напруг без механічного пошкодження частинок під час впровадження в них літію. Але дані матеріали виявляють підвищену поляризацію при вищих рівнях струму і деяке зменшення ємності впродовж багатьох циклів. Причиною цього, найбільш ймовірно, може бути обмежена площа поверхні, яка доступна до електроліту, і безперервний ріст ПТШ на міжфазній границі кремній / електроліт [48].

Для уникнення цього пропонується використовувати кремнієві нанотрубки [48], сформовані в пористому об'ємі оксиду алюмінію. Зазначеним способом отримують ансамблі однорідних кремнієвих нанотрубок із зовнішнім діаметром ~ 200-250 нм і товщиною стінок ~ 40 нм (рис. 5).

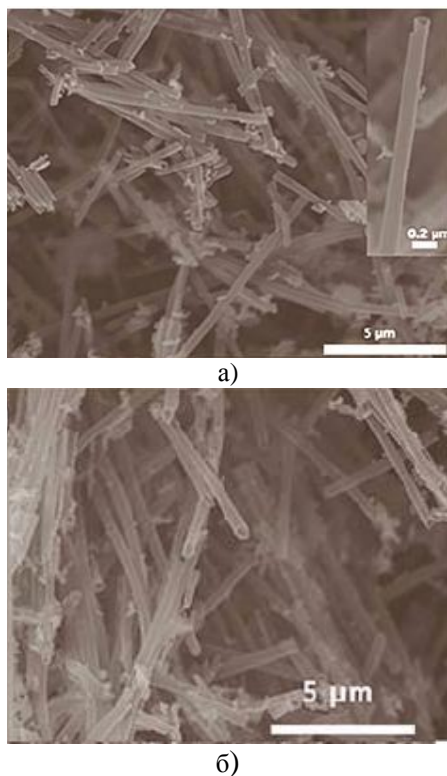


Рис. 5. СЕМ-зображення кремнієвих нанотрубок після ультразвукової обробки (а) та після 200 циклів (б) [48].

При використанні даного матеріалу, як аноду, у парі з LiCoO_2 , як катоду, початкова ємність при струмах 3С і 5С становила більше 3000 мА·год/г, а після 200 циклів збереження ємності при струмі 1С рівне 89 %. Ці результати можна порівняти із результатами, отриманими для електрохімічного джерела на основі комерційного графіту. Морфологічні зміни

кремнієвих нанотрубок після 200 циклів впровадження / екстракції іонів літію досліджувалися методом СЕМ. За даними цих досліджень вихідна морфологія електродного матеріалу, як правило, зберігалася. ТЕМ-дослідження виявило наявність нанокристалів кремнію із розмірами, меншими за 5 нм. У наночастинках кремнію енергетичний бар'єр для нуклеації є меншим, оскільки значна частка атомів на поверхні знаходиться у високоенергетичних станах [48-50]. Отже, завдяки своїй високо розупорядкованій природі аморфна кремнієва матриця має багато дефектів, які можуть діяти як нуклеаційні стани для утворення нанокластерів кремнію.

Перспективними щодо практичного використання в ЛДС є відкриті кремнієві нанотрубки і взаємозв'язані кремнієві сфери [51, 52].

При розрядженні джерела з анодом на основі відкритих нанотрубок кремнію його ємність впродовж 10 циклів становить ~ 3000 мА·год/г, однак після 50 циклів вона зменшується на 50% [51]. Використання нанотрубчастих конструкцій забезпечує простір для накопичення об'ємних змін, що виникають при впровадженні / екстракції іонів літію, тоді як на обмеженій площі поверхні, що контактує з електролітом, відбувається формування ПТШ. Автори використали жертвний темплат з подальшим осадженням кремнію з парової фази і вилученням темплату шляхом високотемпературного відновлення. Таким способом були отримані полікристалічні кремнієві нанотрубки з внутрішнім радіусом 30 нм, товщиною 30 нм і висотою 3-5 мкм.

Іншою геометрією наноструктурованого кремнію є взаємозв'язані порожні сфери [52]. Матеріал, що мав однорідні за розміром частинки, був синтезований з використанням темплатного методу шляхом хімічного осадження кремнію з парової фази SiH_4 . При циклюванні струмами С/10 початкова розрядна ємність становила 2725 мА·год/г і її значення зменшувалося на 8 % на кожні 100 циклів. Для порівняння матеріалу до і після циклювання були використані *ex situ* ТЕМ- і СЕМ-методи. Зростання товщини оболонки від 25 до 46 нм і зовнішнього діаметра від 200 до 237 нм вказувало на 240 % розширення об'єму. Жодного розтріскування сфер не було виявлено, що вказує на зменшену дифузію, викликану напругами, порівняно з кремнієвими нанодротами. Оскільки поверхня сфер після 40 циклів стає шорсткою, порожні центри зменшують площу контактної поверхні з електролітом і, як наслідок, це приводить до утворення ПТШ. Особливістю даного анодного матеріалу є те, що міжчастинкове зрощення виключає необхідність використання при його виготовленні зв'язуючих і струмопровідних добавок.

II. Композиційні аноди на основі Si та пасивної матриці

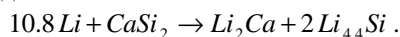
Іншою технологією, яка використовується для подолання об'ємного розширення частинок кремнію під час інтеркаляції / деінтеркаляції іонів літію, є

створення композитних структур, що складаються з неактивної матриці-“господаря”, в якій дисперговано частинки кремнію. Неактивна матриця, яка використовується в аноді, діє як амортизатор і нагромаджує об’ємні зміни в активному кремнієвому матеріалі, запобігаючи розтріскуванню аноду. Така активна матриця повинна володіти високою механічною міцністю, а також, в ідеалі, високою електронною провідністю для забезпечення реакцій переносу заряду. Із цією метою було використано ряд металічних сполук, таких як TiN [53], TiB₂ [54], SiC [55] і TiC [56]. Під час циклювання в діапазоні напруг від 0,05 до 1,2 В такі аноди володіли стабільною оборотною ємністю 300 ÷ 400 мА·год/г впродовж 15 циклів. Дані значення були меншими порівняно до їх теоретичного значення, яке становило 700 ÷ 900 мА·год/г. Для покращення електрохімічних характеристик Si-TiN чи Si-TiB₂ композиційних анодів досліджувалась технологія покриття частинок вуглецем [57, 58]. Незалежно від матриці всі кремнієві аноди володіли подібними заряд/розрядними характеристиками. Вуглецеве покриття, яке діє як еластична зв’язуюча сітка, покращує циклічні характеристики за рахунок зростання електронної провідності і механічної цілісності. Крім цього, інкапсуляція кремнію у композиційну структуру призводить до кращої акомодатії його об’ємних змін. При використанні в якості анодів Si-M-C композитів [58] початкове значення оборотної ємності при циклюванні у діапазоні напруг 0,05 ÷ 1,5 В становило 800 мА·год/г, а після 35 циклу значення оборотної ємності – близько 90 % від ємності другого циклу (600 мА·год/г).

Поряд з нітридами і карбідами металів досліджувалися оксиди металів, наприклад TiO₂ і ZrO₂, які наносилися на частинки кремнію з використанням золь-гель методу [59]. Значення необоротної ємності для вказаних матеріалів впродовж 16 циклів становило 800 і 900 мА·год/г (циклювання проводилося в діапазоні напруг 0,0 ÷ 1,2 В).

Були також досліджені ряд інших сполук кремнію, що містили неактивну матрицю-“господар” М, наприклад SiB₃, CaSi₂, CoSi₂, FeSi₂ і NiSi₂ [60]. Дані, приведені в табл. 2, засвідчують, що найбільшим значенням оборотної ємності володіє система на основі CaSi₂ і NiSi₂, а найменшим – CoSi₂ і FeSi₂.

Для з’ясування причин досягнення високого значення оборотної ємності CaSi₂ аноду були проведені подальші дослідження [61]. Ґрунтуючись на фазовій діаграмі стану системи Ca-Si-Li при кімнатній температурі, авторами була запропонована наступна реакція для впровадження іонів літію в CaSi₂ анод:



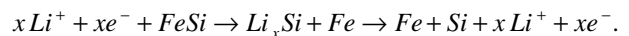
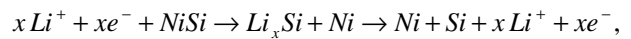
Очевидно, що металічний літій в цій сполуці утворює сплав з кремнієм, формуючи ряд Li-Si сплавів. При циклюванні в діапазоні напруг 0,005 ÷ 1,5 В зарядна ємність становить більше 1500 мА·год/г, а після 10 циклів вона зменшується до 310 мА·год/г. Причиною високої втрати ємності при циклюванні є, на думку авторів, механічні властивості матриці

сплаву, зокрема температура плавлення, модуль Юнга і в’язкість. Оскільки модуль Юнга і в’язкість є відповідно прямо і обернено пропорційними до температури плавлення, а сплави Ca-Si загалом володіють низькою температурою плавлення, високими значеннями модуля пружності і в’язкості, то це означає, що вони не можуть витримувати значні об’ємні зміни, в результаті чого спостерігається значне падіння ємності під час циклювання.

Таблиця 2
Питомі енергетичні параметри анодних матеріалів [60]

Матеріал аноду	Молярна маса матеріалу, г/моль	Перше делітіювання, Li/моль	Ємність делітіювання, мА·год/г
CoSi ₂	115,11	0,25	58
FeSi ₂	112,03	0,25	6
NiSi ₂	114,87	0,85	198
CaSi ₂	96,26	1,15	320
SiB ₃	60,52	1	443
SiO	44,09	1,1	669
α-Si	28,09	1,05	1002

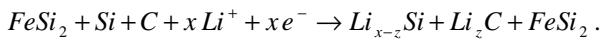
Було також запропоновано використовувати в якості анодів ЛДС сполуки кремнію з високопровідними компонентами, наприклад Ni [62], Fe [63] і Cu [13]. Авторами були запропоновані наступні реакції процесу впровадження / екстракції іонів літію в матеріалах NiSi і FeSi:



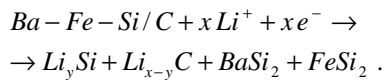
Теоретичне значення ємності для NiSi становить 1360 мА·год/г при умові, що весь кремній реагує з літієм, формуючи сполуку Li_{4.4}Si. Встановлено, що після першого заряду / розряду Ni і Fe перебувають в атомарному стані і можуть діяти як буферна матриця, яка перешкоджає об’ємним змінам кремнію. Хоча обидва ці аноди володіють близьким значенням початкової оборотної ємності, анод на основі NiSi продемонстрував краще збереження ємності, ніж анод на основі FeSi [63].

Для покращення циклічної стабільності FeSi-сплавів було запропоновано отримувати їх шляхом прожарювання порошоків Fe і Si при температурі 1000°C з подальшим їх перемелюванням [64]. Відпал призводить до зростання енергії зв’язку між Fe і Si. Отримані механічним перемелюванням порошки Fe і Si змішувалися з графітом для покращення буферної дії при роботі аноду, а потім отримана суміш також піддавалася перемелюванню в млині. За даними X-променевої дифрактометрії отримані FeSi-сплави містять фази α-FeSi₂ і β-FeSi₂. Припускалося, що частинки кремнію інкапсулюються в FeSi₂, що буде діяти як буферна матриця. Проте, такі FeSi-сплави продемонстрували низьку оборотність і погану циклічну поведінку. Остання пов’язується із малою кількістю наявної в аноді FeSi₂-фази, яка не повністю покриває всі частинки кремнію. Додавання графіту при формуванні сплаву дозволяє отримати значення

зарядової ємності на рівні 800 мА·год/г. Після 25 циклів зарядна ємність становила 550 мА·год/г. Таким чином, додавання графіту зумовлює зростання оборотної ємності аноду і покращує його циклічні характеристики. Хоча анод типу Fe-Si / графіт продемонстрував кращі електрохімічні параметри, він також володіє достатньо високою необоротною ємністю, що є його потенційним недоліком. Подібні результати були отримані в роботі [65] при дослідженні аноду на основі композиційного матеріалу Fe-Si/C, отриманого перемелюванням сплаву Fe-Si і графіту. За даними X-променевої фотоемісійної спектроскопії Fe-Si/C-анод володіє композиційною структурою, в якій графіт виконує функцію зовнішньої оболонки, а FeSi сплав містить в собі дисперговані частинки кремнію. Авторами також була запропонована струмоутворююча реакція виду:



Покращені циклічні характеристики даного електродного матеріалу пов'язані з його "сандвічевою" структурою, яка запобігає значним об'ємним змінам. Для подальшого підвищення циклічної стабільності сполуки Fe-Si-графіт автори [66] запропонували додавати до цього сплаву в процесі перемелювання барій. За даними X-променевої дифрактометрії на дифрактограмі Ba-Fe-Si/C-аноду виявлені рефлекси, що належать фазам BaSi₂ і FeSi₂. На основі даних результатів і результатів X-променевої фотоемісійної спектроскопії була запропонована реакція струмоутворюючого процесу за участю даного електродного матеріалу:



Порівняно із чистими кремнієвими анодами, Ba-Fe-Si-аноди володіють кращими циклічними характеристиками. Це зумовлено наявністю BaSi₂ і FeSi₂ сплавів, які відіграють роль неактивної буферної матриці, що компенсує об'ємні зміни в частинках кремнію. Проте, після 15 циклів оборотна ємність Ba-Fe-Si анодів становить менше 400 мА·год/г. При додаванні графіту значення оборотної ємності після 15 циклів становило 420 мА·год/г. Збільшення ємності анодного матеріалу пов'язують з графітом, який запобігає агрегації частинок кремнієвої фази.

У роботі [67] автори досліджували композит типу Ni-Si/C, отриманий методом дугового плавлення з його подальшим високоенергетичним механічним перемішуванням. Залежно від масового співвідношення між сплавом Si/Ni та графітом С питома оборотна ємність досліджуваних анодів становила 780 мА·год/г (Si/Ni : C = 7 : 3) після 40 циклів, 785 мА·год/г (Si/Ni : C = 6 : 4) після 50 циклів, 725 мА·год/г (Si/Ni : C = 5 : 5) після 50 циклів і 680 мА·год/г (Si : C = 5 : 5) після 50 циклів. Високі значення оборотної ємності автори пов'язують із кращою акомодациєю об'ємних змін за рахунок наявності у матеріалі фаз NiSi, NiSi₂ та розупорядкованих графітових шарів. Для покращення циклічних характеристик Ni-Si/C анодів у роботі [68] було запропоновано проводити покриття частинок сплаву вуглецем.

Як неактивні матриці для анодів ЛДС досліджені також сполуки типу C-B-Si-N [69]. При циклюванні невисокими густинами струмів (0,01 мА/см²) питома оборотна ємність даного матеріалу становила 500 мА·год/г, а кулонівська ефективність – 73 %.

Хоча циклічна стабільність анодів на основі порошкоподібних матеріалів, отриманих з кремнію, покритого неактивною матрицею, є кращою за стабільність чистих кремнієвих анодів, вона все ще є недостатньою для їх практичного використання. У 2005 р. корпорація Sony випустила на ринок ЛДС марки "Nexelion" на основі олово-вмісної аморфної складової [70]. Даний елемент володіє на 30 % більшою ємністю за рахунок використання сплаву загальної формули $SnM_x^1M_y^2M_z^3$, де M^1 , M^2 , M^3 – Co, Cr та In відповідно. Це дозволило подолати значні об'ємні зміни в анодах на основі олова, що мають місце під час впровадження та екстракції іонів літію. Після тестування анодів за умови $M = 0,2 < x < 1$ для всіх трьох композицій було досягнуто значення оборотної ємності на рівні 92 %. Оскільки Co, Cr та In не реагують з літієм, вони можуть обмежувати зміни у формі та розмірах частинок олова, що, у свою чергу, призводить до підвищення циклічної стабільності анодів на їх основі.

Таким чином, використання як анодів кремнію, покритого неактивною матрицею, призводить до зменшення оборотної ємності. У випадку заміни частини неактивної матриці активною, наприклад у вигляді графіту чи піролітичного вуглецю, відбувається зростання як оборотної ємності, так і кулонівської ефективності.

III. Композиційні аноди на основі Si та активної матриці

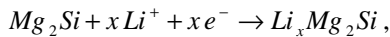
У даному розділі розглянемо використання як анодів ЛДС матеріалів на основі композитів Si-метал і Si-вуглець.

3.1. Композиційні аноди типу Si-метал

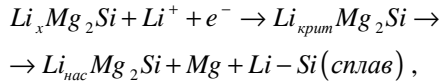
Оскільки срібло та магній при кімнатній температурі можуть оборотно взаємодіяти з іонами літію і формувати сплави, то природно, постало питання, чи можуть застосовуватися сплави на основі даних металів із кремнієм як аноди ЛДС. У роботі [71] як аноди досліджувалися сплави типу Mg₂Si. У процесі заряду / розряду в діапазоні напруг 0,0 ÷ 1,5 В при струмі 10 мА/г їх зарядна ємність становила 1370 мА·год/г, а розрядна – 1074 мА·год/г. Зарядова ємність була еквівалентна впровадженню 3,9 атомів літію а одне атомне угруповання Mg₂Si. Після 10 заряд/розрядних циклів зарядна ємність швидко спадала і становила тільки 100 мА·год/г. Для з'ясування причин швидкого спаду ємності авторами досліджувалися механізми процесу впровадження іонів літію методами X-променевої дифрактометрії та атомної емісійної спектроскопії. Грунтуючись на

результатах даних досліджень, у роботі [72] були запропоновані наступні механізми взаємодії іонів літію з Mg_2Si :

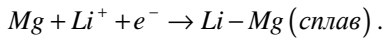
перший етап:



другий етап:



третій етап:



На першому етапі літій впроваджується в октапозиції Mg_2Si , формуючи Li_xMg_2Si . Коли концентрація літію в Li_xMg_2Si досягає критичного значення 0,17, сполука розпадається на фазу $Li_{нас}Mg_2Si$ і $Li-Si$ сплав (другий етап). На третьому етапі здійснюється впровадження літію в магній з утворенням $Li-Mg$ сплаву. Під час екстракції літію відбуваються оборотні реакції з формуванням Mg_2Si . А на завершальній стадії екстракції кількість магнію є незначною. Порівнюючи фазовий склад свіжого і цикльованого анодів виявили наявність фаз $Li-Mg$ і Mg наприкінці екстракції. Неповне вилучення іонів літію за рахунок його попадання в пастки в середині аноду є причиною падіння ємності. Впровадження літію в залишкову фазу магнію призводить до змін об'єму, які накладаються на об'ємні зміни в результаті впровадження літію в Mg_2Si , що призводить до розтріскування та руйнування електроду.

Як аноди ЛДС також досліджувалися $SiAg$ -сполуки, отримані перемелюванням порошоків Si і Ag впродовж 2, 15 і 50 год [73]. X-променевий дифракційний аналіз виявив, що частинки кремнію є нанорозмірними, а СЕМ-дослідження засвідчили однорідний розподіл кремнію і срібла в об'ємі аноду. Проте механічне розтріскування електроду за рахунок значних об'ємних змін призводить до погіршення циклічних характеристик джерела струму. У роботі [74] були досліджені $SiAg$ аноди, отримані хімічним відновленням частинки срібла на кремнії. X-променевий енергодисперсійний аналіз виявив, що поверхня кремнію повністю була покрита сріблом. Покрашені характеристики таких анодів пов'язували із формуванням плівки ПТШ, утворення якої не спостерігалось на поверхні частинок чистого кремнію. Припускалося, що ПТШ плівка підтримує контакт між частинками кремнію у процесі впровадження літію, зберігаючи при цьому цілісність аноду.

Іншим металом, в який можлива оборотна інтеркаляція іонів літію, є олово. У зв'язку з цим ряд $Si-Sn$ -сплавів були досліджені як аноди ЛДС. Серед тестованих зразків можна виділити аморфні плівки $a-Si_{0,66}Sn_{0,34}$, які володіють високою електропровідністю. Під час циклювання у діапазоні напруг $0,0 \div 1,3$ В початкова зарядна ємність даних анодів становила 2000 мА·год/г, а розрядна – ~ 1900 мА·год/г [75]. Заряд/розрядні криві за своїм виглядом були монотонно спадними і не містили жодного плато. Також не було виявлено змін на залежностях диференціальної ємності, що у

поєднанні з попереднім фактом вказує на фазову стабільність матеріалу в процесі циклювання. Для встановлення механізмів перебігу струмоутворюючих реакцій автори використали метод X-променевої дифрактометрії у процесі циклювання аноду. За їх результатами плівка залишалась завжди аморфною. На кінцевій стадії заряду формувалася сполука $a-Li_{4,4}Si_{0,66}Sn_{0,34}$.

Для покращення електричного контакту між струмовідводом і кремнієвим активним матеріалом автори [76] сформуливали багат шарову структуру, в якій частинки кремнію знаходилися в середині, шар інтерметаліду – посередині, а синтетичний графіт – на зовні. Отриманий матеріал містив від 30 до 70 мас. % кремнію. Як інтерметаліди застосовувалися Mg_2Si , $CoSi_2$, $NiSi_2$. Середній шар запобігав значним об'ємним змінам, тоді як зовнішній шар збільшував електронну провідність. Отримана конфігурація матеріалу дала можливість підвищити значення збереженої ємності до рівня 80 % впродовж 300 циклів.

Були також зроблені спроби капсулювати кремній в метал (Sn , Zn , Al), який виконував функцію активної матриці і містив також меншу частку інших неактивних металів (Cu , Co , Ni , Ti , B , Sb) [77-79]. Поєднання вказаних металів з кремнієм здійснювалося через їх сплавлення і подальше подрібнення. Отримані порошки містили частинки кремнію, які були рівномірно розподілені в активній металевій матриці та інтерметалідній сполуці, наприклад Cu_6Sn_5 , Cu_5Zn_8 , Ni_3Sn_2 та ін. За даними гальваностатичних досліджень, які проводилися у діапазоні напруг $0,0 \div 1,2$ В впродовж 30 циклів, вказані аноди володіли значенням оборотної ємності в межах $1100 \div 1700$ мА·год/г. Крім того, сплав $Si-Sn-Ni$ продемонстрував достатньо високе значення збереженої ємності [77]. Для ЛДС з анодом на основі даного сплаву і з катодом на основі $LiCoO_2$ її значення на 100 циклі становило 75 %. Автори пов'язують таку поведінку системи із мінімізацією об'ємних змін за рахунок дисперсного стану кремнію в складній матриці.

3.2. Композиційні аноди типу Si/C

Хоча циклічні характеристики анодів на основі композитів типу Si -металічна активна/неактивна матриця є значно кращими, ніж для анодів на основі чистого кремнію, проте падіння ємності при циклюванні все ж залишається неминучим. Навіть використання відносно міцних металів не в змозі запобігти 400 % змінам об'єму кремнію та їх розтріскуванню, що призводить до втрати електричного контакту між частинками. Для подолання вказаної проблеми функцію активної матриці для частинок кремнію може виконувати вуглець, який має малу молярну масу, достатню електропровідність, високу сорбційну ємність щодо іонів літію та мале об'ємне розширення.

У зв'язку з цим матеріали, отримані шляхом диспергування частинок кремнію у вуглецевій матриці, також досліджувалися як аноди ЛДС. Як правило, для отримання композиційних матеріалів даного

типу застосовуються різні методи, серед яких найбільш поширеними є піроліз органічних речовин; хіміко-термічне осадження з газової фази; поєднання піролізу та механічного перемелювання компонентів; золь-гель технології та ін.

Перші роботи по дослідженню композитів Si/C для їх використання як анодів ЛДС були розпочаті на початку 1990 рр. Уперше композит Si/C був отриманий термічним піролізом кремній- і вуглець-вмісних полімерів (поліметилфенілсилоксану і поліфенілсесквісилоксану) в діапазоні температур $900 \div 1300^\circ\text{C}$ [80]. Обидва матеріали були аморфними, їх оборотна ємність становила $550 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$, а необоротна – близько $300 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$. При проведенні піролізу при 1300°C і вище аноди характеризувалися низькою оборотною ємністю (менше $200 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$) та великою необоротною ємністю, що зумовлено повним вилученням кисню з одночасним формуванням карбіду кремнію.

У роботі [81] як аноди досліджувалися матеріали, отримані із суміші полімерів загальної формули $(R^1R^2R^3SiO_{0,5})_w(R^4R^5SiO)_x(R^6SiO_{1,5})_y(SiO_{4/2})_z$, де $R^1 - R^6$ являють собою водневі та алкілові групи, а w, x, y, z – молярні частки. Електрохімічні властивості отриманих матеріалів вдалося пояснити на основі побудови трикутника Гіббса для Si, C і O. Більшість зразків лежать поблизу лінії, яка з'єднує вуглець і $SiO_{1,3}$. Вздовж цієї лінії оборотна ємність зростає від $340 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ для чистого вуглецю до максимального значення $890 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ для складу 25 мас. % Si, 45 мас. % C і 30 мас. % O. Якщо вміст вуглецю далі зменшується, то це призводить до спаду необоротної ємності, практично до нульового значення. Дані результати вказують на важливу роль вуглецю у підвищенні оборотної ємності. За даними X-променевої дифрактометрії матеріалу складу 25 мас. % Si, 45 мас. % C і 30 мас. % O встановлено, що він складається з аморфного скла Si-C-O, диспергованого в розупорядкованому вуглеці. Автори також зробили висновок, що збільшення вмісту кисню зумовлює зростання необоротної ємності та розрядного потенціалу.

Для отримання анодів бажаного складу (при якому досягається максимальне значення питомої ємності), у роботі [82] автори досліджували поведінку анодів на основі композиту Si/C, отриманого із епоксидної смоли та 3-гліцидоксіпропілтриметоксісилану. Піроліз епоксидної смоли дав можливість отримати розорієнтований вуглець у формі окремих графенових шарів; піроліз силану – сполуку у вигляді аморфного скла $C_{0,5}Si_{0,19}O_{1,31}$. Оптимальний склад аноду був одержаний при використанні 50 % силану і 50 % смоли. Значення оборотної ємності для аноду вказаного складу становило $770 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$.

Вплив вмісту кисню та сірки у прекурсорах на величину необоротної ємності з'ясувався авторами [83, 84]. При застосуванні анодів на основі ПВХ-смоли спостерігалось значне зменшення необоротної ємності. Проте, це також призводило до зниження оборотної ємності за рахунок втрати активної Si- та неактивної Si-C-фаз. При наявності значної кількості

Si і S відбувається впровадження значної кількості іонів літію; паралельно має місце зростання необоротної ємності, оскільки частина літію захоплюється сіркою.

У роботі [85] при дослідженні Si/C анодів, отриманих піролізом кам'яновугільної смоли та силанових полімерів, значення оборотної ємності знаходилося в межах від 320 до $450 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$, а необоротної – $300 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$.

Використання Si/C-анодів, отриманих із поліметакрилілнітрил/дивінілбензолного (ПМАН/ДВБ) сополімеру як прекурсорів вуглецю, і тетраметилсилану (ТМС) чи тетравінілсилану (ТВС) як прекурсорів кремнію, дало можливість отримати значення оборотної ємності відповідно $394 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ (ПМАН/ДВБ-ТМС) і $363 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ (ПМАН/ДВБ-ТВС) та необоротної ємності $576 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ і $601 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$. Кулонівська ефективність після першого заряд / розрядного циклу становила лише 26 %, що не дозволило ефективно використовувати їх як аноди ЛДС [86].

Отже, наявність значного вмісту кисню в анодах зумовлює високе значення необоротної ємності. Для подолання вказаних недоліків автори [87, 88] використовували матеріали, що не містили кисень: бензол, як прекурсор вуглецю, та $SiCl_4$ і $(CH_3)_2Cl_2Si$, як прекурсор кремнію. У даному випадку оборотна та необоротна ємності Si/C композиту становили відповідно 640 і $120 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$.

У роботі [89] частинки кремнію термічно осаджували з пари силану ($SiCl_4$) на частинки мезовуглецевих мікробус при температурах 450 і 500°C . Методом раманівської спектроскопії встановлено, що кристалічний кремній покриває частинки вуглецю, проте в незначній кількості (0,036 і 0,05 мас. % при 450 і 500°C відповідно). Хоча матеріал аноду, отриманий при 450°C , володів вищою оборотною ємністю ($462 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$), ніж матеріал на основі чистого вуглецю ($290 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$), його кулонівська ефективність становила тільки 45 % порівняно із 77,5 % для вуглецевого аноду. Низьке значення кулонівської ефективності автори приписували формуванню ПТШ плівки, необоротному утримуванню іонів літію та втраті активного матеріалу.

Аналогічні дослідження були проведені в роботах [90, 91], де проводили осадження наночастинок кремнію на графіт марки Timcal KS-6. За даними СЕМ-аналізу в результаті піролізу одержувався композит Si/C, в якому сферичні частинки кремнію розміром $10 \div 20 \text{ nm}$ зв'язувалися із поверхнею графіту. За даними мікрозондового аналізу вміст кремнію становив 7,1 мас. %. Під час першого заряду / розряду аноду відбувалося одночасне впровадження іонів літію в наночастинки кремнію і графіт. У процесі подальшого циклювання в діапазоні напруг $0,005 \div 1,0 \text{ V}$ втрати ємності становили 0,15 % за один цикл. При збільшенні вмісту кремнію до 20 мас. % початкова зарядна і розрядна ємності склали 1350 і $1000 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ відповідно. Після 100 циклу оборотна ємність аноду була вищою за $900 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$, тобто спад ємності не перевищував 1 %. Хороші циклічні характеристики аноду автори

пов'язували із малим розміром частинок кремнію (50 нм) та їх сильною адгезією до графіту. Вважалося, що аморфний оксидний шар на поверхні частинок кремнію відіграє важливу роль у покращенні циклічних параметрів аноду.

Оскільки вуглець володіє меншою питомою поверхнею, ніж кремній, то для зменшення необоротної ємності за рахунок формування ПТШ плівки були зроблені спроби осадити вуглець на частинки кремнію. Використовуючи дані підходи, у роботах [92-95] були отримані і протестовані як аноди ЛДС композиційні матеріали типу Si/C. Осадження вуглецю на частинки кремнію проводили шляхом піролізу бензолу в потоці азоту при температурі 1000°C. Значення заряд / розрядної ємності аноду для перших 50 циклів були дуже близькими, що вказувало на високу кулонівську ефективність даного аноду. Крім того, обмеження впровадження літію нижче $Li_{1.71}Si$ також підвищило збереження ємності. Було встановлено також, що незалежно від режимів циклювання гратка кремнію зазнає поступового руйнування у процесі впровадження / екстракції іонів літію, а вуглецеве покриття є неефективним для запобігання цих процесів [93]. Для покращення циклічних параметрів анодів у роботі [94] запропоновано при їх формуванні додавати графіт. Кремній і графіт у масовому співвідношенні 1 : 1 перемішувалися для досягнення однорідної суміші, після чого на частинки суміші осаджувався вуглець. Анод містив два типи вуглецю – графіт та розорієнтований вуглець, отриманий методом термічного розпаду парів бензолу. На заряд / розрядній кривій було виявлено одиничне плато, яке автори не змогли приписати жодній із чотирьох Li-Si фаз. Згідно кривих диференціальної ємності [94] та *in-situ* X-променевого дифракційного аналізу [95] було встановлено, що під час першого заряду іони літію спочатку насичують вуглець, а потім утворюють аморфні фази з кремнієм. Під час другого циклу літій одночасно утворює сполуки з вуглецем і аморфним кремнієм. На подальших циклах відбувається зменшення інтенсивності рефлексів, що відповідають кремнію. За даними *ex-situ* X-променевої дифракції [94] анод містить тільки фази кремнію та вуглецю. Досліджувані аноди характеризувалися кращими циклічними характеристиками порівняно з анодом на основі чистого кремнію, проте чітко спостерігалось падіння ємності після тривалого циклювання. Для встановлення причин спаду ємності були досліджені аноди із різним вмістом води. Як виявилось, наявність води вносить негативний вплив на циклічну поведінку анодів. Аноди з низьким вмістом води (< 20 ppm) володіють оборотною ємністю 800 мА·год/г впродовж 30 циклів, після чого відбувається швидкий її спад (загальна необоротна ємність аноду становить 1000 мА·год/г). При вмісті води 250 ppm вдалося здійснити трохи більше 10 заряд/розрядних циклів.

У роботі [96] для з'ясування причин падіння ємності анодів на основі чистого кремнію та композиту Si/C, до яких додавали струмопровідні добавки (графіт марки KS-6 і ацетиленову сажу марки

Super B), проводили тестування електродів до встановлення певного значення зарядної ємності. Зокрема, при обмеженні зарядної ємності значеннями 800 і 1000 мА·год/г для анодів на основі чистого кремнію протяжність першої ділянки становила 52 і 12 циклів відповідно, тоді як розрядна ємність спадала, починаючи з 26 і 9 циклу. Така поведінка пов'язана із поганим електричним контактом між частинками кремнію і втратою цілісності аноду під час циклювання. Для аноду на основі композиту Si/C ситуація є зовсім іншою. Для обох вказаних ємностей перехід від першої ділянки до другої відбувався після 55 циклу, що зумовлено, в першу чергу, стабільністю структури електроду за рахунок осадження вуглецю та відсутності локальної деградації аноду внаслідок формування провідного каркасу з графіту та ацетиленової сажі. Вимірювання опору аноду дало значення 26 мкОм для композиту Si/C і 55 мкОм для чистого кремнію, що також підтверджує переваги використання осадження вуглецю при формуванні анодів.

У роботі [97] досліджували поведінку Si/C анодів, отриманих піролізом нано-Si, смоли і графіту (1 : 3 : 1) при температурі 900°C впродовж 1 год. Пориста структура нано-Si/C-аноду не тільки дала можливість підвищити ємнісні характеристики матеріалу, але й покращити його механічну стабільність за рахунок послаблення напруг, що виникають внаслідок змін об'єму при циклюванні. Для підвищення циклічних параметрів ЛДС автори [98] запропонували до Si/C композиту додавати $CaCO_3$. Указана добавка зумовлює формування у процесі циклювання сполук $CaSi_2$ і Ca_2Si , які підвищують механічну стійкість аноду і запобігають наслідкам від об'ємних змін кремнію.

Автори [99] для виготовлення кремній-вуглецевого аноду використали полівінілхлорид, розчин якого змішували із нано-Si і графітом, а отриману суміш нагрівали при температурі 900°C впродовж 2 год. Хоча циклічна стабільність аноду була такою ж, як і аноду без графіту, проте початкове значення оборотної ємності та кулонівської ефективності було вищим за рахунок додавання графіту, який підвищує однорідність розподілу кремнію в піролізному вуглеці. При заміні частини піролізного вуглецю на графіт вдалося зменшити гістерезис напруг між зарядною і розрядною кривими. Крім того, за рахунок меншої пористості анодного матеріалу вдалося досягнути його кращої циклічної стабільності, ніж у випадку анодів, досліджуваних у роботі [98].

Одним із недоліків Si/C-анодів є те, що структуру, розміри частинок і фазовий склад композиційного матеріалу важко контролювати. Не піддається контролю і морфологія частинок. Для отримання бажаного складу, розміру частинок і структури матеріалу використовують механо-хімічні технології. Автори [100] досліджували поведінку Si/C аноду, отриманого перемелюванням графіту і кристалічного кремнію в різних атомних співвідношеннях ($C_{1-x}Si_x$, $x = 0, 0.1, 0.2$ і 0.5) впродовж 150 год. Вони з'ясували, що при низькому вмісті кремнію ($x = 0.1$) відбувається агрегування частинок графіту. Зростання вмісту кремнію дозволяє уникнути

такої агрегації. Виготовлені аноди продемонстрували високу оборотну ємність. Анод із вмістом кремнію 20 мас. % володів оборотною ємністю 1039 мА·год/г та найбільшою кількістю заряд/розрядних циклів. Незважаючи на високе значення оборотної ємності, дані аноди володіли серйозним недоліком – значення необоротної ємності перевищувало 100 % внаслідок втрати цілісності аноду та незворотного впровадження літію.

Для зменшення необоротної ємності та збільшення кулонівської ефективності Si/C анодів у роботі [101] запропонували додавати під час перемелювання частинок кремнію і графіту сполуку $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$. Такий підхід дозволив збільшити початкову кулонівську ефективність від 44 % до 90 %. Крім цього, під час розряду спостерігається плато в околі 1,0 В, яке відповідає процесу екстракції іонів літію із $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$. Додавання $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ також зменшує гістерезис між зарядною і розрядною кривими.

Механо-хімічні методи одержання кремній-вуглецевих анодів використовувалися також у роботах [102-110]. Зокрема, автори [110] вихідну шихту, що містила SiO і графіт, перемелювали впродовж 18 год, після чого отриману суміш змішували з фурфуріловим спиртом, етанолом і водою. Для полімеризації середовища до пульпи додавали хлоридну кислоту. Із метою карбонізації зв'язуючий матеріал прожарювали при температурі 850, 1000 і 1100°C. За даними X-променевого, СЕМ- і ТЕМ-аналізів встановлено, що досліджуваний композит містив наночастинки кремнію розміром 5 – 10 нм, які входили у фазу оксидного матеріалу SiO_x . У свою чергу частинки оксидної фази знаходилися у вуглецевій матриці. Найкращими параметрами серед трьох зразків володів анод, отриманий при температурі 1000°C. При циклюванні в діапазоні напруг 0,01 ÷ 1,5 В початкова оборотна ємність даного зразка становила 700 мА·год/г, а після 200 циклу – 620 мА·год/г. Однак зростання необоротної ємності при циклюванні аноду внаслідок утворення в його об'ємі літій-силікатних фаз Li_2SiO_3 і Li_4SiO_4 обмежує практичне використання даного композиційного матеріалу.

Композиційні Si/C-аноди виготовляють також за золь-гель технологіями. Зокрема, у роботі [111] для одержання вуглецевого аерогелю автори використали резорцин і формальдегід. Спочатку обидва компоненти змішувалися у певному співвідношенні і нагрівали до температури 85°C. Коли отримана суміш ставала в'язкою, до неї додавали нанокристалічний кремній і витримували при вказаній температурі впродовж 10 год. для формування вуглецевого аерогелю. За даними X-променевого аналізу в отриманому композиті виявлено Si і аморфний вуглець. При циклюванні в діапазоні напруг 0,02 ÷ 2,0 В анод володів оборотною ємністю 1450 мА·год/г та необоротною ємністю 550 мА·год/г. Під час подальшого циклювання композит продемонстрував високу стабільність при значенні оборотної ємності 1400 мА·год/г після 50 циклів. Автори пов'язують таку поведінку композиційного аноду з однорідним розподілом нано-

розмірного кремнію у вуглецевій матриці. Подібним способом був отриманий Si/C-анод і в роботі [112].

Більшість композиційних анодів типу Si/C одержують в результаті прожарювання прекурсорів при температурах вище 600°C. Для здешевлення композиційного матеріалу автори [113] суміш кремнію і сахарози збуджували ультразвуком з одночасною дією інфрачервоного випромінювання для отримання сиропу, після чого проводили його дегідратацію сірчаною кислотою при кімнатній температурі впродовж 2 год. Отриманий композит містив аморфний вуглець і наночастинки кремнію розміром < 30 нм. При циклюванні анодів в діапазоні напруг 0,02 ÷ 1,5 В початкова розрядна ємність становила 1115 мА·год/г, а кулонівська ефективність 82 %. Після 75 циклів їх оборотна ємність становила 560 мА·год/г. Покращені циклічні параметри даного композиту, у порівнянні з анодами на основі чистого кремнію, пов'язані із наявністю аморфного вуглецю, який не тільки запобігає агломерації частинок кремнію, але й зменшує об'ємні зміни при циклюванні. Додавання графіту в композит підвищує циклічну стабільність аноду, а також покращує ємнісні характеристики [114]. Проте, кількість заряд/розрядних циклів для такого аноду зменшується до 50.

В останні роки увага дослідників зосереджена на дослідженні композиційних Si/C-анодів, одержаних з використанням вуглецевих наночастинок у вигляді нанодротів, наносфер, нанопорожнин або інших форм.

Концепція використання вуглецевих нанодротів в анодах є перспективною, оскільки дана морфологія передбачає релаксацію напруг в матеріалі, покращує його електропровідність, кінетику дифузійних процесів, а також забезпечує надійний контакт електроду зі струмовідводом. Зокрема, у роботі [115] продемонстровано переваги структури C/Si типу “ядроболонка”, одержаної на основі комерційних вуглецевих нанодротів, нанесених на колектор із нержавіючої сталі, і покритих кремнієм шляхом хімічного осадження з газової фази SiH_4 при співвідношенні Si/C, рівному 3:1. Даний композиційний анод володіє високою накопичувальною ємністю 2000 мА·год/г при струмі 0,2С впродовж 30 циклів і 800 мА·год/г при струмі 1С. Його кулонівська ефективність для першого циклу становить 90 %, а для наступних циклів – 98-99,6 %. Енергетична ємність аноду зберігається на рівні 90% після 100 заряд/розрядних циклів. Використання електродів на основі вуглецевих нанодротин дозволяє інтенсифікувати процеси зарядження/розрядження джерел, оскільки вони спроможні як приймати, так і віддавати велику кількість електричної енергії.

Високими ємнісними параметрами володіють анодні матеріали у формі гніздоподібних кремнієвих наносфер [116]. Зокрема, при густинах струму 400 (0,1С), 800 (0,2С) і 2000 мА/г (0,5С) їх питома ємність становила відповідно 3628; 3291 і 3052 мА·год/г. У процесі циклювання при густині струму 2000 мА/г ємність електроду після 48 циклів зменшувалася до 1095 мА·год/г. Автори пояснюють, що такі високі показники накопичення і збереження

Таблиця 3

Значення питомої розрядної ємності композиційних Si/C-анодів

Матеріал	Густина струму	Питома розрядна ємність, мА·год/г	Посилання
C-Si нанодротини типу “ядро-оболонка”	0,2C	2000 (30 циклів)	[115]
	1C	800 (100 циклів)	
Гніздоподібні кремнієві наносфери	0,1C	3628	[116]
	0,2C	3291	
	0,5C	3092	
		2000 (48 циклів)	
Кремній, покритий вуглецем	0,075C	1000 (50 циклів)	[117]
Матеріал Si / графен	0,025C	2158	[118]
		1168 (30 циклів)	
Композит наночастинка кремній-графеновий папір	0,25C	2200 (50 циклів)	[119]
		1500 (200 циклів)	
Графіт / Si (15%)	0,1C	512 (10 циклів)	[120]
Трубки типу Si-в-C	0,05C	4200 (9 % Si)	[121]
		3800 (33 % Si)	
		2100 (46 % Si)	

ємності обумовлені гніздоподібною морфологією кремнієвих наносфер. Така форма наночастинок запобігає їх агрегації, збільшує густину активних станів для оборотного електрохімічного накопичення іонів літію і зумовлює, таким чином, високу кулонівську ефективність матеріалу на рівні ~ 100 %.

У роботі [117] зазначалося, що покриття частинок кремнію графітізованим шаром вуглецю має значний вплив на процес формування ПТШ, який допомагає зберегти частинки кремнію неушкодженими після циклювання.

Крім графіту, вуглецевих нанотрубок і мезопористих вуглецевих матеріалів для одержання композиційних Si/C-анодів використовується графен [118, 119]. За даними [118] анодний матеріал Si / графен демонструє ємність 1168 мА·год/г і середню кулонівську ефективність 93 % після 30 циклів. Композит типу “кремнієві наночастинки-графеновий папір” володіє високою здатністю до накопичення іонів літію більше 2200 мА·год/г після 50 циклів та більше 1500 мА·год/г після 200 циклів, що відповідає втратам ємності менше 0,5 % за цикл [119]. Дані роботи створюють простий і реальний фундамент для подальших досягнень в області формування композитів на основі графену.

У табл. 3 приведені заряд / розрядні характеристики композиційних Si/C анодів.

Автори [122, 123] досліджували електроди на основі наночастинок кремнію та вуглецевого нановолокна (ВНВ). Спочатку наночастинки кремнію і порошок полівінілхлориду змішували із тетрагідрофураном, висушували, потім прожарювали в середовищі 2 % H_2 -Ar при температурі 900°C впродовж 2 год. У карбонізований матеріал добавляли ВНВ і з одержаної суміші формували електроди. Після 50 заряд/розрядних циклів ЛДС не було виявлено тріщин на поверхні електроду, проте методом імпедансної спектроскопії зафіксовані розриви між електродом і струмовідводом. Низьке значення опору

перенесення заряду забезпечує ефективний перебіг процесів впровадження / екстракції іонів літію [124]. Збереження ємності при цьому становило близько 75 % після 30 циклів.

У роботі [125] розглянуто методику отримання кремнієвих анодів для ЛДС з пористим вуглецем, що володіє структурою типу перехрещеної сітки, всередині якої знаходяться частинки кремнію (рис. 6).

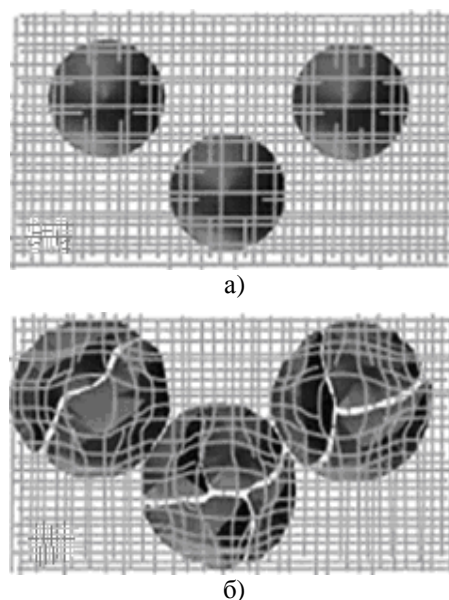


Рис. 6. Схематична структура анодного матеріалу у вигляді перехрещеної вуглецевої сітки із частинками кремнію в середині неї до (а) та після (б) впровадження кремнію [125].

Такі аноди отримувалися шляхом карбонізації пористих Si-PVdF (полівініліденфторид) прекурсорів, які безпосередньо осаджувалися на струмовідвід. При струмах 0,05C зарядна ємність аноду після

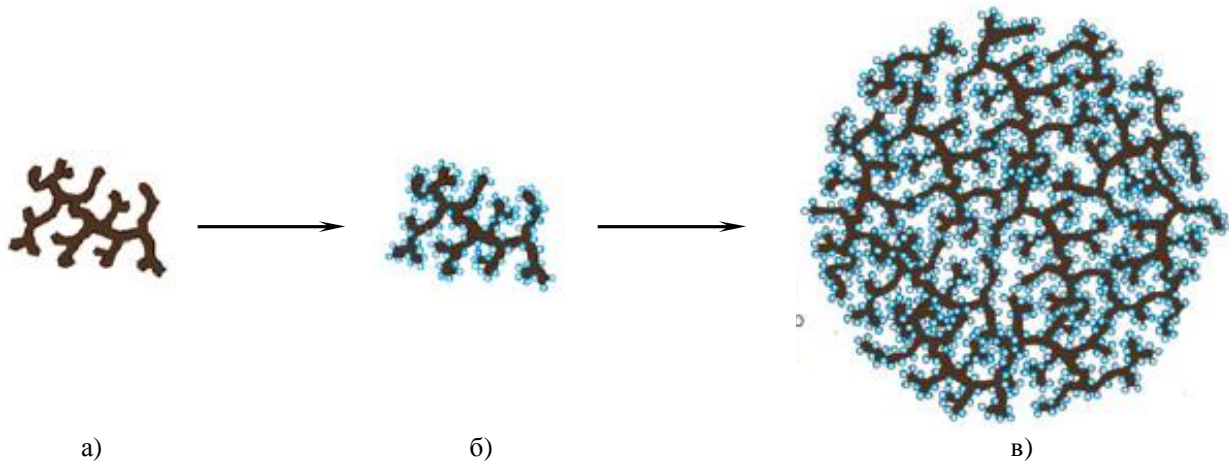


Рис. 7. Схема одержання композиційного кремній-вуглецевого матеріалу з фрактальною структурою: а) відпалені частинки вуглецевої сажі у формі дендритів; б) ансамбль наночастинок кремнію на поверхні відпаленої вуглецевої сажі; в) ансамбль частинок вуглецевої сажі, покритих кремнієм, в жорстких сферичних гранулах [127].

123 циклів становила 1792 мА·год/г (81,3 % початкової ємності). При струмі 0,1С ємність після 142 циклів складала 1337 мА·год/г (60,9 %), а при 0,2С після 112 циклів – 1403 мА·год/г (68,8%). Необоротна ємність в першому заряд / розрядному циклі при струмах 0,05С, 0,1С і 0,2С становила відповідно 34,6 ; 31,6; і 32,8 %. Кулонівська ефективність швидко зростала до 95 % на другому циклі, а потім досягала 99,9 % після 5 циклів. Автори також проводили тестування анодів і при вищих значеннях струмів. Наприклад, значення ємності при 1,5С становило 1379 мА·год/г впродовж 11 циклів при умові, що до цього аноди заряджалися впродовж 66 циклів при нижчих струмах. Така поведінка анодів вказує на їх здатність демферувати об'ємні зміни, що мають місце у частинках кремнію при впровадженні / екстракції іонів літію. В іншому дослідженні [126] автори з'ясували, що зазначена морфологія анодів може бути ефективною й при використанні кремнієвих частинок мікрометричного масштабу.

Інший підхід щодо формування Si/C-аноду використали дослідники [127]. Вони отримали композиційний матеріал із фрактальною будовою. У ньому ієрархічна структура сформована з розгалужених коротких ланцюжків сажі, які покриті кремнієм шляхом хімічного осадження з газової фази (рис. 7). Розвинена пориста структура аноду забезпечувала простір для стійкого об'ємного розширення під час формування сплаву Li-Si. Тестування матеріалу проводилося в гудзикових літєвих джерелах струму. Значення оборотної ємності елемента становило 1950 мА·год/г при струмі С/20. Розрахована питома ємність наночастинок кремнію складала 3670 мА·год/г, а кулонівська ефективність – 100 %. При струмах 1С і 8С ємність була рівна відповідно 1590 і 870 мА·год/г.

Зазначимо, що подальші дослідження дизайну нових композиційних матеріалів для анодів на основі кремнію з покращеними електрохімічними властивостями є, без сумніву, необхідними. Ефективним

матеріалом для виготовлення анодів ЛДС може стати пористий кремній з жорсткою зовнішньою оболонкою, що володітиме високою ємністю і стабільними характеристиками. Використання методу формування великомасштабного ієрархічного висхідного ансамблю дає можливість отримати ідеальну Si-C структуру, що містить жорсткі і міцні сфери з нерегулярними каналами для впровадження чи екстракції іонів літію. Якщо анодний матеріал з такою структурою буде сформований, то проблема об'ємних змін буде розв'язана.

Висновки

Підсумовуючи викладене, можна зробити висновок, що кремній є одним із найбільш перспективних анодних матеріалів ЛДС, перш за все через рекордне значення теоретичної ємності (4200 мА·год/г). Незважаючи на це, його використання, як аноду, на даний час залишається обмеженим у зв'язку із значним падінням ємності під час циклювання. Причиною цього є 400 % зміни об'єму при максимальному навантаженні літію ($x \sim 4,4$), які призводять до виникнення значних внутрішніх напруг, розтріскування частинок і втрати електричного контакту між частинками. Для подолання вказаних проблем запропоновано ряд методів, які дозволяють уповільнити падіння ємності, підвищити значення оборотної ємності та кулонівської ефективності. Рекомендовані методи передбачають зменшення розмірів частинок кремнію від мікро- до нанометрового масштабу та надання їм форми нанодротин, нанотрубок або наносфер. Проте, вказані підходи не дозволяють у повній мірі запобігти втратам ємності.

Капсулювання частинок кремнію в неактивній або активній матрицях забезпечує зменшення об'ємних змін при циклюванні, підвищення електронної провідності матеріалу. Слід зазначити, що робота анодного матеріалу може бути

ефективною при відсутності в його складі фаз, здатних необоротно взаємодіяти з літєм. При заміні неактивної металевої матриці вуглецем спостерігається зростання значення збереженої ємності.

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Сачко В.М. – аспірант кафедри органічної і аналітичної хімії;

Миرونюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної і аналітичної хімії.

- [1]. J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature 414 (6861), 359 (2001).
- [2]. U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, J. Power Sources. 163 (2), 1003 (2007).
- [3]. P. Suresh, A. K. Shukla, N. Munichandraiah, J. Electrochem. Soc. 152 (12), A2273 (2005).
- [4]. Z. Lu, D. D. MacNeil, J. R. Dahn, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (12), A200 (2001).
- [5]. M. R. Mancini, L. Petrucci, F. Ronci, P. P. Prosini, S. Passerini, J. Power Sources 76 (1), 91 (1998).
- [6]. S.-H. Wu, K.-M. Hsiao, W.-R. Liu, J. Power Sources 146 (1-2), 550 (2005).
- [7]. S.-Y. Chang, J. T. Blocking, Y.-M. Chiang, Nat. Mater. 1 (2), 123 (2002).
- [8]. M. Yoshio, T. Tsumura, N. Dimov, J. Power Sources 146, 10 (1-2) (2005).
- [9]. A. N. Dey, J. Electrochem. Soc. 118 (10), 1547 (1971).
- [10]. R. A. Sharma, R. N. Seefurth, J. Electrochem. Soc. 123 (12), 1763 (1976).
- [11]. B. A. Boukamp, G. C. Lesh, R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 128 (4), 725 (1981).
- [12]. C. van der Marel, G. J. B. Vinke, W. van der Lugt, Solid State Commun. 54 (11), 917 (1985).
- [13]. J. W. Kim, J. H. Ryu, K. T. Lee, S. M. Oh, J. Power Sources. 147 (1-2), 227 (2005).
- [14]. W. J. Weydanz, M. Wohlfahrt-Mehrens, R. A. Huggins, J. Power Sources. 81-82, 237 (1999).
- [15]. B. Gao, S. Sinha, L. Fleming, O. Zhou, Adv. Mater. 13 (11), 816 (2001).
- [16]. J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung, S. M. Oh, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (10), A306 (2004).
- [17]. W.-R. Liu, Z.-Z. Guo, W.-S. Young, D.-Z. Shein, H.-C. Wu, M.-H. Yang, N.-L. Wu, J. Power Sources. 140 (1), 139 (2005).
- [18]. H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, Electrochem. Solid-State Lett. 2 (11), 547 (1999).
- [19]. I.-S. Kim, P. N. Kumta, J. Power Sources. 136 (1), 145 (2004).
- [20]. H. Uono, B.-C. Kim, T. Fuse, M. Ue, J. Yamaki, J. Electrochem. Soc. 153 (9), A1708 (2006).
- [21]. N. Dimov, S. Kuginov, M. Yoshio, J. Power Sources. 136 (1), 108 (2004).
- [22]. H. Kim, J. Cho, J. Electrochem. Soc. 154 (5), A462 (2007).
- [23]. Y. Know, J.-S. Park, J. Cho, Electrochim. Acta. 52 (14), 4663 (2007).
- [24]. Y. Know, J. Cho, Chem. Commun. 9, 1109 (2008).
- [25]. Y.-S. Hu, R. Demir-Cakan, M.-M. Titirici, J.-O. Müller, R. Schögl, M. Antonietti, J. Maier, Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1645 (2008).
- [26]. H. Ma, F. Cheng, J.-Y. Chen, J.-Z. Zhao, C.-S. Li, Z.-L. Tao, J. Liang, Adv. Mater. 19 (22), 4067 (2007).
- [27]. H. Kim, J. Cho, Nano Lett. 7 (9), 2638 (2007).
- [28]. H. Kim, J. Cho, J. Mater.Chem. 18, 771 (2008).
- [29]. H. Kim, G.-S. Park, E. Kim, J. Kim, S.-G. Doo, J. Cho, J. Electrochem. Soc. 153 (9), A1633 (2006).
- [30]. E. Kim, Y. Kim, M. G. Kim, J. Cho, Electrochem. Solid State Lett. 9 (3), A156 (2006).
- [31]. D. Deng, M. G. Kim, J. Y. Lee, J. Cho, Energy Environ. Sci. 2, 818 (2009).
- [32]. M. G. Kim, J. Cho, Adv. Funct. Mater. 19 (10), 1497 (2009).
- [33]. A. Ruplecker, F. Kleitz, E.-L. Salabas, F. Schüth, Chem. Mater. 19 (3), 485 (2007).
- [34]. K. P. Gierszal, T.-W. Kim, R. Ryoo, M. Jaroniec, J. Phys. Chem. B. 109 (49), 23263 (2005).
- [35]. Z. Bao, E. M. Ernst, S. Yoo, K. H. Sandhage, Adv. Mater. 21 (4), 474 (2009).
- [36]. O. D. Velev, S. Gupta, Adv. Mater. 21 (19), 1897 (2009).
- [37]. A. Esmanski, G. A. Ozin, Adv. Funct. Mater. 19 (12), 1999 (2009).
- [38]. A. P. Philipse, A. Vrij, J. Colloid Interface Sci. 128 (1), 121 (1989).
- [39]. H. Lee, M. G. Kim, C. H. Choi, Y. K. Sun, C. S. Yoon, J. Cho, J. Phys. Chem. B. 109 (44) 20719 (2005).
- [40]. J. Cho, Electrochim Acta. 54 (2), 461 (2008).
- [41]. F. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970).
- [42]. H. Kim, B. Han, J. Choo, J. Cho, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (52), 10151 (2008).
- [43]. H. Kim, J. Cho, Nano Lett. 8 (11), 3688 (2008).
- [44]. C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, Nat. Nanotechnol. 3 (1), 31 (2008).
- [45]. L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, Y. Cui, Nano Lett. 9 (9), 3370 (2009).
- [46]. L.-F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, Y. Cui, Nano Lett. 9 (1), 491 (2009).

- [47]. K. Q. Peng, J. S. Jie, W. J. Zhang, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 93 (3), 033105 (2008).
- [48]. M.-H. Park, M. G. Kim, J. Choo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho, *Nano Lett.* 9 (11), 3844 (2009).
- [49]. J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid State Lett.* 6 (9), A194 (2003).
- [50]. M. J. Gordon, T. Baron, F. Dhalluin, P. Gentile, P. Ferret, *Nano Lett.* 9 (2), 525 (2009).
- [51]. T. Song, J. Xia, J.-H. Lee, D. H. Lee, M.-S. Kwon, J.-M. Choi, J. Wu, S. K. Doo, H. Chang, W. I. Park, D. S. Zang, H. Kim, Y. Huang, K.-C. Hwang, J. A. Rogers, U. Park, *Nano Lett.* 10 (5), 1710 (2010).
- [52]. Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix, Y. Cui, *Nano Lett.* 11 (7), 2949 (2011).
- [53]. I.-S. Kim, P. N. Kumta, G. E. Blomgren, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (11), 493 (2000).
- [54]. I.-S. Kim, G. E. Blomgren, P. N. Kumta, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (8), A157 (2003).
- [55]. I.-S. Kim, G. E. Blomgren, P. N. Kumta, *J. Power Sources.* 130 (1-2), 275-280 (2004).
- [56]. Z. P. Guo, Z. W. Zhao, H. K. Liu, S. X. Dou, *J. Power Sources.* 146 (1-2), 190-194 (2005).
- [57]. Y. Liu, K. Hanai, T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, *Electrochem. Solid State-Lett.* 7 (12), A492 (2004).
- [58]. K. Hanai, Y. Liu, A. Hirano, M. Matsumura, T. Ichikawa, Y. Takeda, *J. Power Sources.* 146 (1-2), 156 (2005).
- [59]. H.-C. Wu, M.-H. Yang, N.-L. Wu, W.-R. Liu. Anode materials of lithium secondary battery and method of fabricating the same US Pat. Applic. 2006/0147797 (July 2006).
- [60]. A. Netz, R. A. Huggins, W. Weppner, *J. Power Sources.* 119-121, 95 (2003).
- [61]. J. Wolfenstine, *J. Power Sources.* 124 (1), 241 (2003).
- [62]. G. X. Wang, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. Zhong, S. X. Dou, H. K. Liu, *J. Alloy Compd.* 306 (1-2), 249 (2000).
- [63]. G. X. Wang, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. Zhong, S. X. Dou, H. K. Liu, *J. Power Sources.* 88 (2), 278 (2000).
- [64]. H.-Y. Lee, S.-M. Lee, *J. Power Sources.* 112 (2), 649 (2002).
- [65]. H. Dong, R. X. Feng, X. P. Ai, Y. L. Cao, H. X. Yang, *Electrochim. Acta.* 49 (28), 5217 (2004).
- [66]. H. Dong, X. P. Ai, H. X. Yang, *Electrochem. Commun.* 5 (11), 952 (2003).
- [67]. M. S. Park, Y. J. Lee, S. Rajendran, M. S. Song, H. S. Kim, J. Y. Lee, *Electrochim. Acta.* 50 (28), 5561 (2005).
- [68]. H. Y. Lee, Y. L. Kim, M. K. Song, S. M. Lee, *J. Power Sources.* 141 (1), 159 (2005).
- [69]. H. Huang, E. M. Kelder, J. Schoonman, *J. Power Sources.* 94 (1), 108 (2001).
- [70]. Y. Miyaki, Nonaqueous electrolyte secondary battery. US Pat. Applic. 2005/0181276 A1.
- [71]. C. K. Huang, S. Surampudi, A. I. Attia, G. Halpert. Anode for rechargeable ambient temperature lithium cells US Pat. Applic. 1994/5294503 A.
- [72]. H. Kim, J. Choi, H.-J. Sohn, T. Kang, *J. Electrochem. Soc.* 146 (12), 4401 (1999).
- [73]. S.-M. Hwang, H.-Y. Lee, S.-W. Yang, S.-M. Lee, S.-J. Lee, H.-K. Baik, J.-Y. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (7), A97 (2001).
- [74]. X. Wu, Z. Wang, L. Chen, X. Huang, *Electrochem. Commun.* 5 (11), 935 (2003).
- [75]. L. Y. Beaulieu, K. C. Hewitt, R. L. Turner, A. Bonakdarpour, A. A. Abdo, L. Christensen, K. W. Eberman, L. J. Krause, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2), A149 (2003).
- [76]. S. Kasamatsu, H. Shimamura, Y. Nitta. Non-aqueous electrolyte secondary battery and its negative electrode. US Pat. Applic. 2003/6,548,208 B1.
- [77]. M. Asao, S. Kawakami, T. Ogura. Electrode material for lithium secondary battery, electrode structure comprising the electrode material and secondary battery comprising the electrode structure. US Pat. Applic. 2004/0248011 A1.
- [78]. S. Kawakami, M. Asao, N. Suzuki, Y. Yamada, T. Ogura. Electrode material for lithium secondary battery and electrode structure having the electrode material. US Pat. Applic. 2006/0040182 A1.
- [79]. S. Kawakami, A. Morita, T. Ogura. Electrode structure for lithium secondary battery and secondary battery having such electrode structure. US Pat. Applic. 2006/0127773 A1.
- [80]. A. M. Wilson, J. N. Reimers, E. W. Fuller, J. R. Dahn, *Solid State Ionics.* 74 (3-4), 249 (1994).
- [81]. W. Xing, A. M. Wilson, K. Eguchi, G. Zank, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 144 (7), 2410 (1997).
- [82]. J. S. Xue, K. Myrtle, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 142 (9), 2927 (1995).
- [83]. A. Wilson, W. Xing, G. Zang, B. Yates, J. R. Dahn, *Solid State Ionics.* 100 (3-4), 259 (1997).
- [84]. D. Larcher, C. Mudalige, A. E. George, V. Porter, M. Gharghoury, J. R. Dahn, *Solid State Ionics.* 122 (1-4), 71 (1999).
- [85]. H. Tamai, H. Sugahara, H. Yasuda, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (1), 53 (2000).
- [86]. S. E. Hayes, H. Eckert, W. R. Even Jr., R. Guidotti, *J. Electrochem. Soc.* 146 (7), 2435 (1999).
- [87]. A. M. Wilson, B. M. Way, J. R. Dahn, T. van Buuren, *J. Appl. Phys.* 77, 2363 (1995).
- [88]. A. M. Wilson, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 142 (2), 326 (1995).
- [89]. J. Xie, G. S. Cao, X. B. Zhao, *Mater. Chem. Phys.* 88 (2-3), 295 (2003).

- [90]. M. Holzapfel, H. Buga, F. Kruneich, P. Novák, F.-M. Petrat, C. Veit, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (10), A516 (2005).
- [91]. M. Holzapfel, H. Buga, W. Scheifele, P. Novak, F.-M. Petrat, *Chem. Commun.* 12, 1566 (2005).
- [92]. T. Umeno, K. Fukuda, H. Wang, N. Dimov, T. Iwao, M. Yoshio, *Chem. Lett.* 30 (11), 1186 (2001).
- [93]. N. Dimov, K. Fukuda, T. Umeno, S. Kugino, M. Yoshio, *J. Power Sources.* 114 (1), 88 (2003).
- [94]. N. Dimov, S. Kugino, M. Yoshio, *Electrochim. Acta.* 48 (11), 1579 (2003).
- [95]. X.-Q. Yang, J. McBreen, W.-S. Yoon, M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, *Electrochem. Commun.* 4 (11), 893 (2002).
- [96]. W.-R. Liu, J.-H. Wang, H.-C. Wu, D.-T. Shieh, M.-H. Yang, N.-L. Wu, *J. Electrochem. Soc.* 152 (9), A1719 (2005).
- [97]. B.-C. Kim, H. Uono, T. Sato, T. Fuse, T. Ishihara, M. Senna, *Solid State Ionics.* 172 (1-4), 33 (2004).
- [98]. Z. S. Wen, J. Yang, B. F. Wang, K. Wang, Y. Liu, *Electrochem. Commun.* 5 (2), 165 (2003).
- [99]. J. Yang, B. F. Wang, K. Wang, Y. Liu, J. Y. Xie, Z. S. Wen, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (8), A154 (2003).
- [100]. C. S. Wang, G. T. Wu, X. B. Zhang, Z. F. Qi, W. Z. Li, *J. Electrochem. Soc.* 145 (8), 2751 (1998).
- [101]. Y. Liu, K. Hanai, K. Horikawa, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, *Mater. Chem. Phys.* 89 (1), 80 (2005).
- [102]. G. X. Wang, J. Yao, H. K. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (8), A250 (2004).
- [103]. X.-W. Zhang, P. K. Patil, C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little, D.L. Cocke, *J. Power Sources.* 125 (2), 206 (2004).
- [104]. Y. Liu, K. Hanai, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, *Solid State Ionics.* 168 (1-2), 61 (2004).
- [105]. Y. Liu, K. Hanai, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (10), A369 (2004).
- [106]. Y. Liu, T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, T. Ichikawa, Y. Takeda, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (11), A599 (2005).
- [107]. B.-C. Kim, H. Uono, T. Satou, T. Fuse, T. Ishihara, M. Ue, M. Senna, *J. Electrochem. Soc.* 152 (3), A523 (2005).
- [108]. Z. P. Guo, E. Milin, J. Z. Wang, J. Chen, H. K. Liu, *J. Electrochem. Soc.* 152 (11), A2211 (2005).
- [109]. H.-Y. Lee, S.-M. Lee, *Electrochem. Commun.* 6 (5), 465 (2004).
- [110]. T. Morita, N. Takami, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2), A425 (2006).
- [111]. G. X. Wang, J. H. Ahn, J. Yao, S. Bewlay, H. K. Liu, *Electrochem. Commun.* 6 (7), 689 (2004).
- [112]. T. Hasegawa, S. R. Mukai, Y. Shirato, H. Tamon, *Carbon.* 42 (12-13), 2573 (2004).
- [113]. X. Yang, Z. Wen, X. Zhu, S. Huang, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (9), A481 (2005).
- [114]. X. Yang, Z. Wen, X. Xu, B. Lin, Z. Lin, *J. Electrochem. Soc.* 153 (7), A1341 (2006).
- [115]. L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, Y. Cui, *Nano Lett.* 9 (9), 3370 (2009).
- [116]. H. Ma, F. Cheng, J.-Y. Chen, J.-Z. Zhao, C.-S. Li, Z.-L. Tao, J. Liang, *Adv. Matter.* 19 (22), 4067 (2007).
- [117]. Y.-C. Yen, S.-C. Chao, H.-C. Wu, N.-L. Wua, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2), A95 (2009).
- [118]. S.-L. Chou, J.-Z. Wang, M. Choucair, H.-K. Liu, J. A. Stride, S.-X. Dou, *Electrochem. Commun.* 12 (2), 303 (2010).
- [119]. J. K. Lee, K. B. Smith, C. M. Hayner, H. H. Kung, *Chem. Commun.* 46 (12), 2025-2027 (2010).
- [120]. W. Xu, J. C. Flake, *J. Electrochem. Soc.* 157 (1), A41 (2010).
- [121]. B. Hertzberg, A. Alexeev, G. Yushin, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (25), 8548 (2010).
- [122]. Q. Si, K. Hanai, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, O. Yamamoto, Y. Takeda, *J. Power Sources.* 196 (16), 6982 (2011).
- [123]. Q. Si, K. Hanai, T. Ichikawa, M. B. Phillips, A. Hirano, N. Imanishi, O. Yamamoto, Y. Takeda, *J. Power Sources.* 196 (22), 9774 (2011).
- [124]. V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei, *J. Phys. Chem. B.* 110 (14), 7178 (2006).
- [125]. J. Gou, X. Chen, C. Wang, *J. Mater. Chem.* 20, 5035 (2010).
- [126]. M. N. Obrovac, L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2), A103 (2007).
- [127]. A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin, *Nat. Mater.* 9 (4), 353 (2010).

V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, I.F. Myronyuk

Anode Materials of Lithium Power Sources on Silicon and Silicon-Based Compounds (Review)

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University 57, Shevchenko Str., 76018,
Ivano-Frankivsk, Ukraine, e-mail: mandzyuk_vova@rambler.ru*

This review analyzes the trend of using silicon and silicon-containing materials used as electrodes of lithium power sources (LPS). The reasons that do not allow effectively use them for industrial production of LPS are indicated and basic ways for their removal are outlined. The basic operating parameters of LPS on the silicon and silicon-based compounds are resulted and their interrelation with technology of receipt, structure and methods of further modification of electrode materials is found out.

Keywords: lithium power sources, silicon-based anode materials, volume changes, specific capacity.