

*На правах рукописи*

ЕВЩИК ЕЛИЗАВЕТА ЮРЬЕВНА

**АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ  
АККУМУЛЯТОРОВ**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Черноголовка 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН).

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
**Левченко Алексей Владимирович**

**Официальные оппоненты:** **Колосницын Владимир Сергеевич**  
доктор химических наук, профессор  
ФГБУН Институт химии Уфимского научного центра  
РАН, заведующий лабораторией электрохимии

**Скундин Александр Мордухаевич**  
доктор химических наук  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии  
имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук,  
главный научный сотрудник лаборатории процессов в  
химических источниках тока

**Ведущая организация:** **Автономная некоммерческая образовательная  
организация высшего профессионального  
образования «Сколковский институт науки и  
технологий»**

Защита состоится 21 декабря 2016г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.

e-mail: [n.p.kulik@ihte.uran.ru](mailto:n.p.kulik@ihte.uran.ru), факс: +7 (343) 374-59-92.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20 и на сайте института по адресу [http://www.ihte.uran.ru/?page\\_id=7307](http://www.ihte.uran.ru/?page_id=7307)

Автореферат разослан

2016 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета

кандидат химических наук



Кулик Нина Павловна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Снижение запасов ископаемых видов топлива способствует развитию разработок в области электрических транспортных средств. В перспективе основными источниками тока для таких устройств могут стать литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) в связи с их высокой плотностью энергии по сравнению с другими видами аккумуляторов. Однако удельной энергоёмкости современных ЛИА недостаточно для обеспечения автономности портативных устройств и электромобилей. Существенного улучшения массогабаритных характеристик аккумуляторов можно добиться за счёт увеличения ёмкости хотя бы одного из электродов. Перспективным вариантом является замена графита в отрицательном электроде ЛИА на кремний, теоретическая ёмкость которого в 10 раз выше.

Главным препятствием для использования кремния в качестве основного компонента отрицательного электрода ЛИА является деградация этого материала при внедрении-экстракции лития, обусловленная значительными изменениями объёма и процессами, протекающими на межфазной границе. Поэтому важными задачами при создании стабильных электродов на основе кремния являются установление природы данных процессов и выявление основных факторов, влияющих на них. Полученные сведения позволят свести к минимуму необратимые потери ёмкости и обеспечить длительную работоспособность кремниевых анодов.

**Целью работы** являлось установление закономерностей влияния состава и структуры частиц кремния, а также состава электролита на процессы внедрения-экстракции лития в кремнийсодержащие материалы.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Выявление влияния ориентации кристаллической решётки и количества допанта (бор) на стабильность монокристаллического кремния ( $Si_{МК}$ ) при многократном внедрении-экстракции лития в  $Si_{МК}$ .

2. Получение и аттестация кремнийсодержащих наноматериалов в виде порошков со структурой типа ядро-оболочка  $Si@SiO_2$  и кремниевых плёнок методами плазмохимического синтеза и магнетронного напыления, соответственно.

3. Оптимизация компонентного состава и методов изготовления композиционных отрицательных электродов на основе нанопорошка  $Si@SiO_2$ , полученного методом плазмохимического синтеза; оптимизация условий получения тонкоплёночных кремниевых анодов, изготовленных методом магнетронного напыления;

4. Определение влияния состава литий-проводящего электролита на физико-химические процессы, протекающие при многократном внедрении-экстракции лития в аноды на основе кремнийсодержащих материалов различной морфологии;

5. Оценка возможности практического использования полученных наноматериалов на основе кремния в качестве основного компонента активного вещества анодной массы литий-ионного аккумулятора.

### **Научная новизна**

1. Обнаружено, что средний размер фрагментов сохранившихся после многократного внедрения-экстракции лития не зависит от направления граней и составляет ~50-100 нм, несмотря на зависимость характера разрушения монокристаллического кремния от ориентации кристаллической решётки.

2. Впервые показано, что гексафторфосфат лития термодинамически неустойчив как по отношению к кремнию, так и по отношению к  $\text{SiO}_2$ . Определен состав равновесных продуктов химического взаимодействия. Экспериментально подтверждено образование твердофазных продуктов, предсказанных термодинамическими расчётами.

3. Предложен механизм образования твёрдоэлектролитного слоя (SEI) на окисленной поверхности кремния. Образование первичного SEI со стабильными характеристиками происходит в результате химического взаимодействия между частицами кремния и  $\text{LiPF}_6$ . Вторичный SEI формируется в результате постепенного накопления продуктов химических и электрохимических процессов в ходе многократного внедрения-экстракции лития.

4. Показано, что, как и в случае анодов на основе графита, дифтороксалатоборат лития ( $\text{LiDFOB}$ ) способствует образованию стабильного твёрдоэлектролитного слоя, исключая нежелательные химические процессы на межфазной границе и повышающего электрохимическую стабильность электродов на основе кремнийсодержащих материалов.

5. Установлено, что процессы внедрения лития в электродные материалы на основе кремнийсодержащего нанопорошка начинаются при  $0.18 \pm 0.05$  В, в то время как в тонкие плёнки кремния, полученные магнетронным напылением, уже при  $0.35 \pm 0.1$  В. Разница в значениях начального потенциала внедрения лития в кремнийсодержащие наноматериалы обусловлена различной толщиной поверхностного слоя  $\text{SiO}_2$ .

**Теоретическая значимость.** В работе установлены основные физико-химические закономерности взаимодействия лития с монокристаллическим и наноструктурированным кремнием в ходе процессов внедрения-экстракции  $\text{Li}$  в  $\text{Si}$  в электролитах разного состава в зависимости от способа получения кремнийсодержащих структур и состава электродной

смеси. Впервые определены термодинамические параметры взаимодействия гексафторфосфата лития с кремнием и оксидом кремния. Предложена модель формирования твёрдоэлектролитного слоя на поверхности частиц структуры ядро (Si) – оболочка (SiO<sub>2</sub>) в электролите на основе LiPF<sub>6</sub>.

### **Практическая значимость**

1. Сопоставлены электрохимические характеристики композиционных электродов на основе нанопорошка Si@SiO<sub>2</sub>, в которых в качестве полимерного связующего использованы поливинилиденфторид (ПВДФ), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и литированная форма Нафiona (Li-Нафион). Показано, что наиболее стабильные характеристики обеспечивает Li-Нафион. Разрядная ёмкость гибких кремниевых электродов с Li-Нафион составляет порядка 1000 мАч/г на 50 цикле.

2. При использовании тонкоплёночных кремниевых электродов, полученных методом магнетронного напыления при давлении 2.5 Па, на 200 цикле заряда-разряда достигнуты значения ёмкости 880 мАч/г, что более чем в два раза превышает теоретическую ёмкость графита, используемого в массовом производстве ЛИА.

3. Получены макеты тонкоплёночных гибких литий-ионных аккумуляторов на основе кремниевых отрицательных электродов, изготовленных методом струйной печати, и нового типа полимерного электролита – литированной мембраны Нафион, обладающие разрядной ёмкостью первого цикла 1 мАч.

4. Показано, что стабильность кремниевого электродного материала при длительном циклировании можно существенно повысить за счёт использования жидкого электролита, содержащего литий дифтороксалатоборат вместо LiPF<sub>6</sub>;

5. Разработан способ получения кремнийсодержащего нанопорошка со структурой ядро-оболочка Si@SiO<sub>2</sub>.

**Методология и методы исследования.** Для решения поставленных в работе задач использовали комплекс современных экспериментальных и расчетных методов исследования. Методами исследования морфологии кремнийсодержащих электродов и их компонентов были сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Методом термодинамического моделирования (ТМ) проводилась оценка химического взаимодействия материала электрода с гексафторфосфатом лития. Сущность метода заключалась в полном термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом. Конечным результатом моделирования являлось количественное определение равновесных продуктов

взаимодействия в заданной модельной системе. Определение физико-химических закономерностей взаимодействия лития с кремнием в ходе внедрения-экстракции Li проводили методами гальваностатического циклирования, циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса.

**Достоверность результатов**, полученных в работе, подтверждается высокой воспроизводимостью полученных данных, непротиворечивостью результатов различных методов анализа, а также согласованностью полученных результатов с данными, известными из научной литературы.

**На защиту выносятся:**

1. Результаты исследования процессов разрушения монокристаллического кремния при внедрении-экстракции лития в зависимости от ориентации кристаллической решётки Si и количества допанта в образце.

2. Результаты термодинамических расчётов по взаимодействию материалов на основе кремния с электролитом на основе LiPF<sub>6</sub>.

3. Данные РФЭС исследований состава поверхности материалов на основе кремния до контакта с электролитом, после контакта с электролитом и после нескольких циклов внедрения-экстракции лития.

4. Сведения о составе твёрдоэлектролитного слоя на поверхности анодного материала на основе кремнийсодержащего нанопорошка и продуктах взаимодействия компонентов электродной смеси с электролитом.

5. Результаты физико-химических исследований влияния состава электролита на процессы внедрения-экстракции лития в кремнийсодержащие материалы.

6. Сведения о влиянии состава электродной смеси с разным типом полимерного связующего на процессы внедрения-экстракции лития в материалы на основе кремния.

7. Данные по влиянию условий получения кремниевых тонкоплёночных материалов на физико-химические особенности процессов внедрения-экстракции лития в электроды на их основе.

8. Данные импедансной спектроскопии, полученные в процессе заряда и разряда электродных материалов на основе нанопорошка кремния и тонкоплёночных кремниевых анодов, полученных методом магнетронного напыления.

9. Результаты испытаний макета гибкого литий-ионного аккумулятора на основе полученных образцов кремнийсодержащих электродов.

**Личный вклад автора.** Подготовка образцов всех материалов к физико-химическим исследованиям, интерпретация данных физико-химических исследований и

электрохимические исследования выполнены автором лично. Синтез нанопорошка  $\text{Si@SiO}_2$  плазмохимическим методом проводился совместно с к.т.н. В.И. Берестенко (ИПХФ РАН). Получение тонкоплёночных электродов магнетронным напылением выполнено совместно с д.т.н. С.И. Нефёдкиным (МЭИ). Получение литиевых форм мембраны и раствора Наффон проведено совместно с к.х.н. Е.А. Сангиновым (ИПХФ РАН). В обсуждении характеристик электрохимических устройств и уточнении результатов импедансометрических измерений принимали участие к.х.н. Д.В. Новиков, д.х.н. Ю.А. Добровольский и д.х.н. О.В. Бушкова. Съёмку дифрактограмм исследуемых образцов проводила к.х.н. А.М. Колесникова, измерение удельной поверхности методом БЭТ проводила Е.А. Куркина, данные сканирующей электронной микроскопии получены к.ф.-м.н. Н.Н. Дремова, просвечивающей электронной микроскопии – И.И. Ходос в АЦКП ИПХФ РАН. Термодинамическое моделирование химических взаимодействий выполнено при участии к.х.н. Т.В. Ярославцевой (ИВТЭ УрО РАН); исследования методом РФЭС проведены в ИХТТ УрО РАН при участии д.х.н. М.В. Кузнецова.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были доложены на российских и международных конференциях: XXV Конференция «Современная химическая физика», 2013, «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», 2013, 2015; IX научно-практической конференция «Молодёжные научно-инновационные проекты Московской области», 2015; 16-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионки твёрдого тела», 2016; III всероссийская конференция «Успехи химической физики», 2016; The International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, 2016; 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2016; XIV международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», 2016; Международная научная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной электрохимии и электрохимического материаловедения», 2016.

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы отражены в 3 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также в 12 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка использованных литературных источников. Материал работы изложен на 163 страницах машинописного текста, иллюстрирован 61 рисунком и 28 таблицами. Список литературы включает 230 наименований работ.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранного направления исследования, дана общая характеристика работы, сформулированы цель и задачи исследования.

**В первой главе** приведён критический анализ современного состояния исследований в области процессов, происходящих при внедрении-экстракции лития в кремниевые анодные материалы. Показано место кремния среди других анодных материалов. Рассмотрены наиболее стабильные структуры кремнийсодержащих отрицательных электродов. Систематизированы имеющиеся на данный момент сведения о механизмах взаимодействия лития с кремнием, литирования монокристаллического кремния в зависимости от типа допирования и ориентации кристаллической решётки, а также о процессах и особенностях образования твёрдоэлектролитного слоя на поверхности отрицательного электрода на основе Si. В соответствии с анализом литературных данных обоснованы актуальность настоящей работы и выбор объектов исследования.

**Во второй главе** описано основное синтетическое и аналитическое оборудование, методы получения материалов, подготовки электродов и сборки ячеек, а также основные методы анализа исследованных систем. В работе использовались реактивы Aldrich, Alfa Aesar чистотой  $\geq 99.5\%$  или battery grade.

Нанопорошок кремния был получен методом плазмохимического синтеза путём разложения моносилана ( $\text{SiH}_4$ ), смешанного с газом-носителем Ar в потоке аргоновой плазмы. Тонкопленочные кремниевые электроды были изготовлены методом магнетронного напыления кремния на медную фольгу толщиной 50 мкм. Для напыления была использована магнетронная установка Краудион-М1 (ООО «Ионтекс»). Мишенью служил диск кремния. Для исследования процессов внедрения лития в кремний в зависимости от ориентации кристаллической решётки и количества допанта (бора) были изготовлены электроды на основе монокристаллического кремния с дырочной проводимостью (КДБ). Электроды на основе кремнийсодержащего нанопорошка были изготовлены двумя способами: «намазным» методом и методом струйной печати. Для этого готовили суспензию, содержащую активное вещество в сочетании с ацетиленовой сажой и полимерным связующим. В качестве полимерных связующих использовали ПВДФ, КМЦ или Li-Нафион. Размер электродов во всех случаях составлял  $1.5 \times 1.5 \text{ см}^2$ .

Исследование процессов внедрения-экстракции лития в кремнийсодержащие электродные материалы проводили методом гальваностатического циклирования в электрохимических ячейках с использованием разных типов электролитов: 1 М растворов солей  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiDFOB}$ , трифторметансульфонилимида лития ( $\text{LiTFSI}$ ) и  $\text{LiBF}_4$  в смеси этиленкарбонат (ЭК) : диэтилкарбонат (ДЭК) (1:1). Для исследования ячеек на основе кремнийсодержащего анода и катода  $\text{LiFePO}_4$  использовали новый тип электролита – литированную мембрану Нафион. Электрохимические исследования проводили с использованием следующих типов герметичных ячеек: трехэлектродные тефлоновые ячейки с плотной сборкой; макеты гибких аккумуляторов в корпусах из ламинированного алюминия; двухэлектродные симметричные ячейки.

Гальваностатический заряд-разряд электродов проводили при помощи многоканального потенциостата Р-20Х80 (ООО «Элинс», Черноголовка). Циклические вольтамперограммы (ЦВА) записывали при скорости развертки потенциала 0.1 мВ/с. Спектры электрохимического импеданса регистрировали на потенциостате-гальваностате-импедансметре Р-5Х (Элинс, Россия) в диапазоне частот переменного тока 0,01 Гц – 10 кГц при амплитуде потенциала 2 мВ. Параметры элементов эквивалентной схемы рассчитывали с использованием компьютерной программы ZView.

**В третьей главе** приведены результаты исследований процессов внедрения-экстракции лития в монокристаллический кремний в зависимости от ориентации кристаллической решётки и количества допанта (бора) в образце. Целью данных исследований было определение границы стабильности частиц кремния в процессах внедрения-экстракции лития.

Микроскопические исследования показали, что морфология частиц кремния, образовавшихся после циклического заряда-разряда, определяется ориентацией кристаллической решетки (рис. 1). При этом характерный размер образовавшихся частиц, практически не зависит от исходной ориентации кристаллической решетки и составляет от 50 до 100 нм.

Данные электронной микроскопии подтверждены методом импедансной спектроскопии: электродное сопротивление практически не зависит от ориентации кристаллической решетки кремния. Импеданс исследованных образцов содержит три основных компоненты: сопротивление электролита, Фарадеевский импеданс и диффузионный импеданс (рис. 2). На 14 цикле заряда у электродов появляется индуктивно-подобная особенность, которая с увеличением количества циклов проявляется более явно. Появление индуктивно-подобной особенности можно связать с образованием развитой

поверхности кремния при его разрушении, на которой формируется нестабильный твердоелектролитный слой.

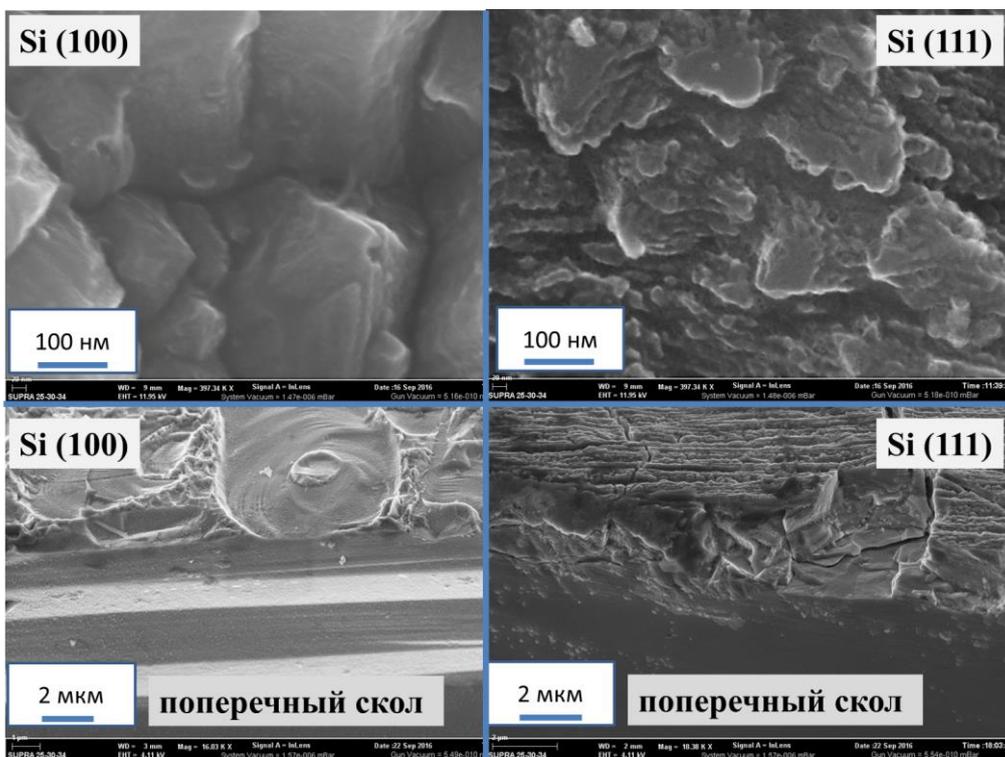


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образцов монокристаллического кремния после 25 циклов.

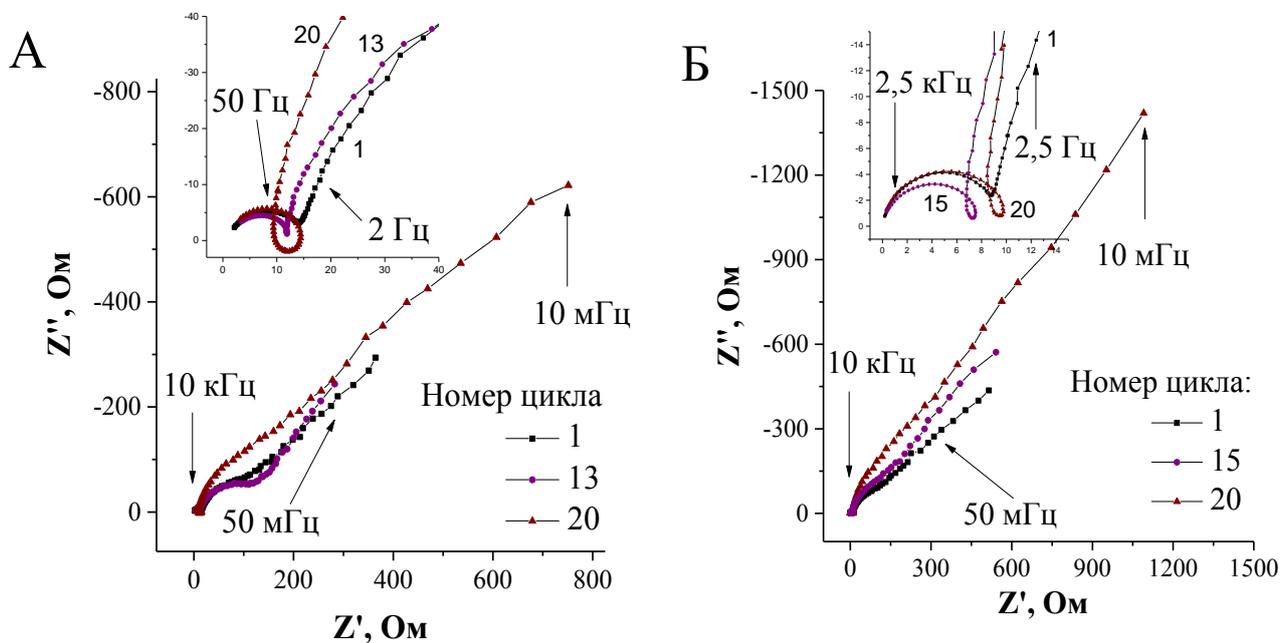


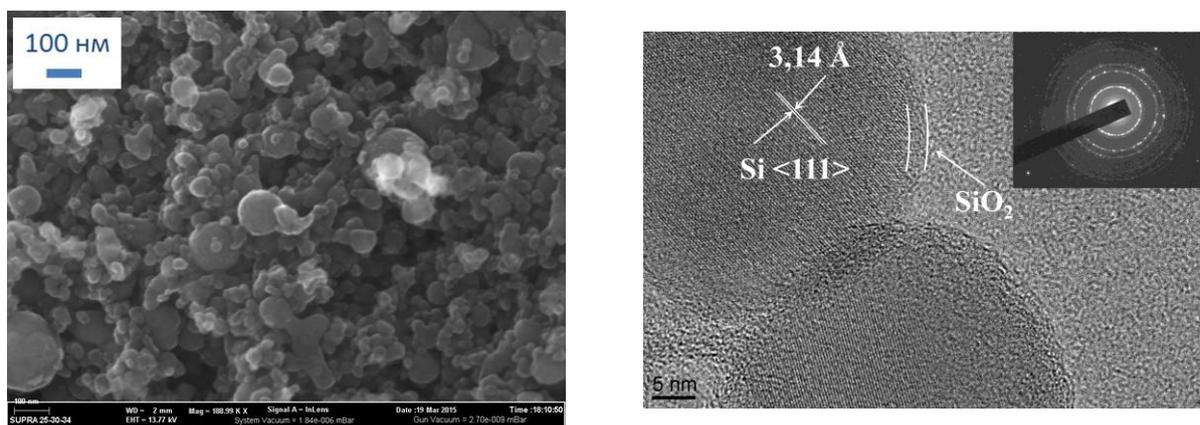
Рис. 2. Годографы импеданса заряженных электродов с ориентацией кристаллической решётки: а) (111), б) (100) (на вставках высокочастотная область годографов).

Для электродов на основе монокристаллического кремния как с ориентацией решётки (100), так и (111) после 12-13 цикла гальваностатического заряда-разряда отмечены

необратимые изменения, приводящие к разрушению материала и потере контакта между частицами кремния.

Таким образом, можно сделать вывод, что ориентация кристаллической решетки влияния на стабильность отрицательного электрода практически не оказывает, но влияет на размер фрагментов, не разрушающихся после многократного внедрения-экстракции лития. Данный размер составляет ~50-100 нм. Это позволяет предположить, что использование кремниевых структур с размером частиц менее 50 нм позволит получить стабильный анодный материал и избежать разрушений кремниевой матрицы при внедрении лития.

Для получения частиц заданного размера можно использовать метод плазмохимического синтеза. В **четвёртой главе** были изучены процессы внедрения лития в нанопорошок на основе кремния, изготовленный данным методом. Согласно данным СЭМ и ПЭМ, кремнийсодержащий порошок представлен частицами преимущественно сферической формы (рис. 3 а). Средний размер частиц, определенный методом БЭТ (He, 150°C, 2 часа), составил около 50 нм. Методом рентгеновской дифракции было показано, что синтезированный порошок имеет кристаллическую структуру. Образование нанокристаллитов кремния подтверждают также микрофотографии ПЭМ и анализ кольцевых электронограмм (рис. 3 б). На микрофотографии с разрешением 5 нм видно (рис. 3 б), что частицы имеют структуру типа ядро-оболочка; при этом в ядре частицы отчетливо прослеживается направление граней кристаллитов.



**Рис. 3.** (а) Изображение СЭМ нанопорошка кремния, полученного плазмохимическим методом; (б) ПЭМ-изображение и картина микродифракции (вставка) нанопорошка кремния на углеродной подложке.

Расчет межплоскостных расстояний из картин микродифракции указал на принадлежность их к кристаллическим Si и SiO<sub>2</sub>. Результаты, полученные методом РФЭС, полностью подтверждают данные электронной микроскопии, согласно которым наночастицы кремния имеют структуру типа ядро (Si) – оболочка (SiO<sub>2</sub>) или Si@SiO<sub>2</sub>.

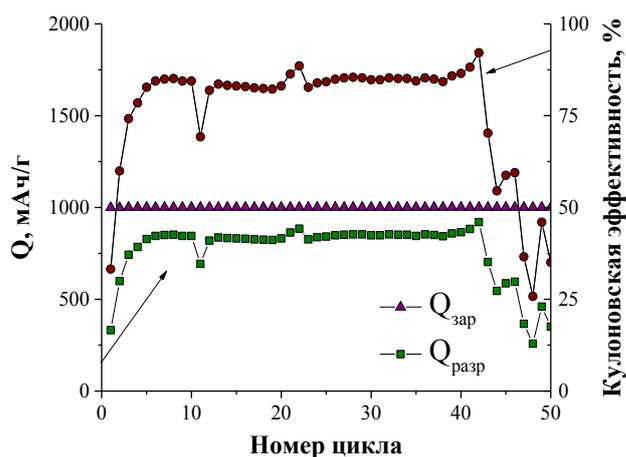
Для исследования процессов внедрения лития в полученный нанопорошок на основе кремния готовили электродную смесь, содержащую помимо активного вещества ацетиленовую сажу и полимерное связующее. Для определения оптимального состава электродной смеси было исследовано влияние количества полимерного связующего на циклические характеристики отрицательного электрода. Для сравнения в качестве полимерных связующих в данной работе использовались Li-Нафион, ПВДФ и КМЦ.

При использовании в качестве полимерного связующего литированной формы Нафиона при изготовлении анодных материалов на основе кремния значения ёмкости полученных электродов не уступают характеристикам образцов на основе КМЦ или ПВДФ, а сам полимер обладает дополнительной проводимостью по литию. При увеличении содержания связующего в смеси общая ёмкость ячейки снижается, поскольку снижается количество активного материала, в который происходит внедрение лития. Этот факт необходимо учитывать при определении оптимального содержания компонентов электродной смеси.

Для обеспечения достаточной электронной проводимости электродного материала к смеси, содержащей активное вещество, добавляют ацетиленовую сажу. Зависимость значений удельной электропроводности композита с нанопорошком на основе кремния от содержания ацетиленовой сажи проявляет пороговый характер с резким возрастанием величины проводимости при содержании сажи более 40%. Было исследовано влияние количества ацетиленовой сажи в образце на циклические характеристики анодных материалов на основе связующего Li-Нафион. Для сравнения были изготовлены электроды на основе ПВДФ. Независимо от количества сажи в образце электроды на основе ПВДФ обладают более низкими значениями обратимой ёмкости. Линеинной зависимости изменения ёмкостных характеристик от содержания сажи в образце не наблюдается. Разрядная ёмкость образцов на основе Li-Нафион составляет около 800 мАч/г при содержании сажи 8, 15, 20 и 30% при расчёте на массу активного вещества в образце. Но при пересчёте на общую массу электрода оказывается, что максимальная обратимая ёмкость сохраняется для образца, содержащего 8% ацетиленовой сажи.

Для более детального исследования процессов внедрения лития в кремнийсодержащий электрод был использован состав электродной смеси  $\text{Si@SiO}_2$  : Li-Нафион : ацетиленовая сажа в соотношении 87:5:8. Зависимость разрядной ёмкости и кулоновской эффективности электрода данной состава приведена на рис. 4. Процесс заряда был ограничен по времени из расчета на допустимое значение ёмкости, которое составляло 1000 мАч/г, что соответствует образованию фазы LiSi.

Увеличение разрядной емкости в ходе начальных циклов может быть связано со снижением вклада побочных процессов, что обеспечивает более полный заряд. При этом потенциал, до которого происходит внедрение лития в кремний, практически не меняется. На 5-м цикле обратимая емкость стабилизируется и достигает значений порядка 850 мАч/г.



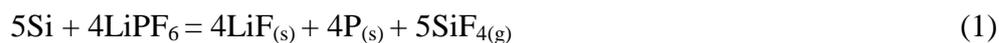
**Рис. 4.** Зависимость ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла анодного материала на основе Si, содержащего 8% сажи (связующее Li-Нафийон). Поэтому необходимо оценить последствия возможных химических взаимодействий в результате контакта электрода с раствором электролита.

Для этой цели использовали расчетный метод термодинамического моделирования химических взаимодействий в многокомпонентных системах и экспериментальный метод РФЭС. Для моделирования взаимодействий Si электрода с электролитом, состоящим из раствора  $\text{LiPF}_6$  в смешанном растворителе ЭК/ДЭК (1/1, об.), исходили из предположения, что компоненты органического растворителя химически инертны по отношению к наночастицам кремния, а все химические процессы в системе обусловлены исключительно взаимодействием неорганических веществ (наночастиц кремния,  $\text{LiPF}_6$  и следов воды). Для того чтобы выявить роль каждого из неорганических соединений в химических взаимодействиях, последовательно анализировали процессы в трех модельных системах, состоящих из Si и  $\text{LiPF}_6$  (1),  $\text{SiO}_2$  и  $\text{LiPF}_6$  (2), а также Si,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{LiPF}_6$  (3).

Согласно полученным результатам, качественный состав основных равновесных продуктов взаимодействия отвечает последовательному протеканию реакций (1) и (2) по мере увеличения содержания  $\text{LiPF}_6$  в модельной системе:

Дальнейшее циклирование вплоть до 40 циклов не приводит к существенному снижению обратимой емкости. Тем не менее, уже после 15 циклов наблюдается снижение нижней границы потенциала, до которого происходит заряд кремниевого электрода.

Содержащаяся в электролите соль  $\text{LiPF}_6$  обладает высокой реакционной способностью по отношению к компонентам электрода.



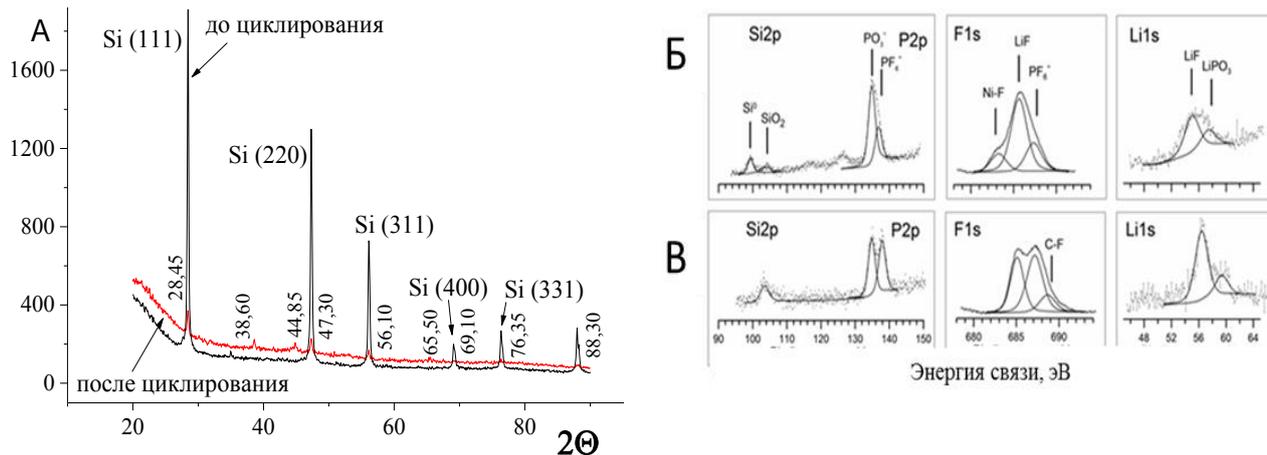
Это позволяет предположить, что взаимодействие гексафторфосфата лития с кремнием более термодинамически выгодно, чем с оксидом кремния. Зависимость состава равновесных продуктов, присутствующих в следовых количествах, от соотношения  $\text{LiPF}_6/\text{Si}$  говорит о том, что деградация литиевой соли под влиянием следов воды является наименее термодинамически выгодным процессом из всех рассмотренных.

На основании данных ТМ можно ожидать, что продуктами химических взаимодействий между наночастицами кремния и  $\text{LiPF}_6$  в присутствии следовых количеств воды будут следующие химические соединения:  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiPO}_3$ , элементарный фосфор (которые в реальной системе будут локализованы на поверхности наночастиц) и тетрафторид кремния  $\text{SiF}_4$  (способный растворяться в электролите), а также следовые количества растворимых продуктов гидролиза литиевой соли  $\text{HF}$ ,  $\text{PF}_5$  и  $\text{POF}_3$ .

Результаты исследований состояния поверхности кремниевого электрода после контакта с раствором электролита методом РФЭС подтверждают протекание химических реакций с образованием слоя твердофазных продуктов на поверхности наночастиц кремния.

На рис. 5 а приведена дифрактограмма кремниевого электрода до и после циклирования. Значительное ослабление рефлексов кремния свидетельствует об экранировании его наночастиц поверхностным слоем продуктов, содержащих кристаллическую фазу  $\text{LiF}$ . Можно утверждать, что  $\text{LiF}$  является основным кристаллическим компонентом поверхностных слоев кремниевых электродов.

Сопоставление данных РФЭС (рис. 5 б) с данными РФА и ТМ указывает на хорошее согласие результатов, полученных разными методами, и позволяет заключить, что  $\text{LiF}$  присутствует в поверхностных слоях наночастиц кремния в виде кристаллической фазы, а  $\text{LiPO}_3$  – аморфной (аморфная фаза  $\text{LiPO}_3$  не обнаруживается рентгенографически, однако методом РФЭС показано её наличие). Соединение  $\text{LiPF}_6$ , не обнаруживаемое рентгенографически, по-видимому, пропитывает слой твердофазных продуктов на поверхности наночастиц кремния.



**Рис. 5.** Дифрактограмма нанопорошка кремния, полученного методом плазмохимического синтеза, до и после циклирования (а), РФЭ-спектры Si2p, F1s, P2p и Li1s поверхности кремниевого анода до циклирования после контакта с раствором электролита в течение 1 суток (б) и после 60 циклов заряд/разряд (в)

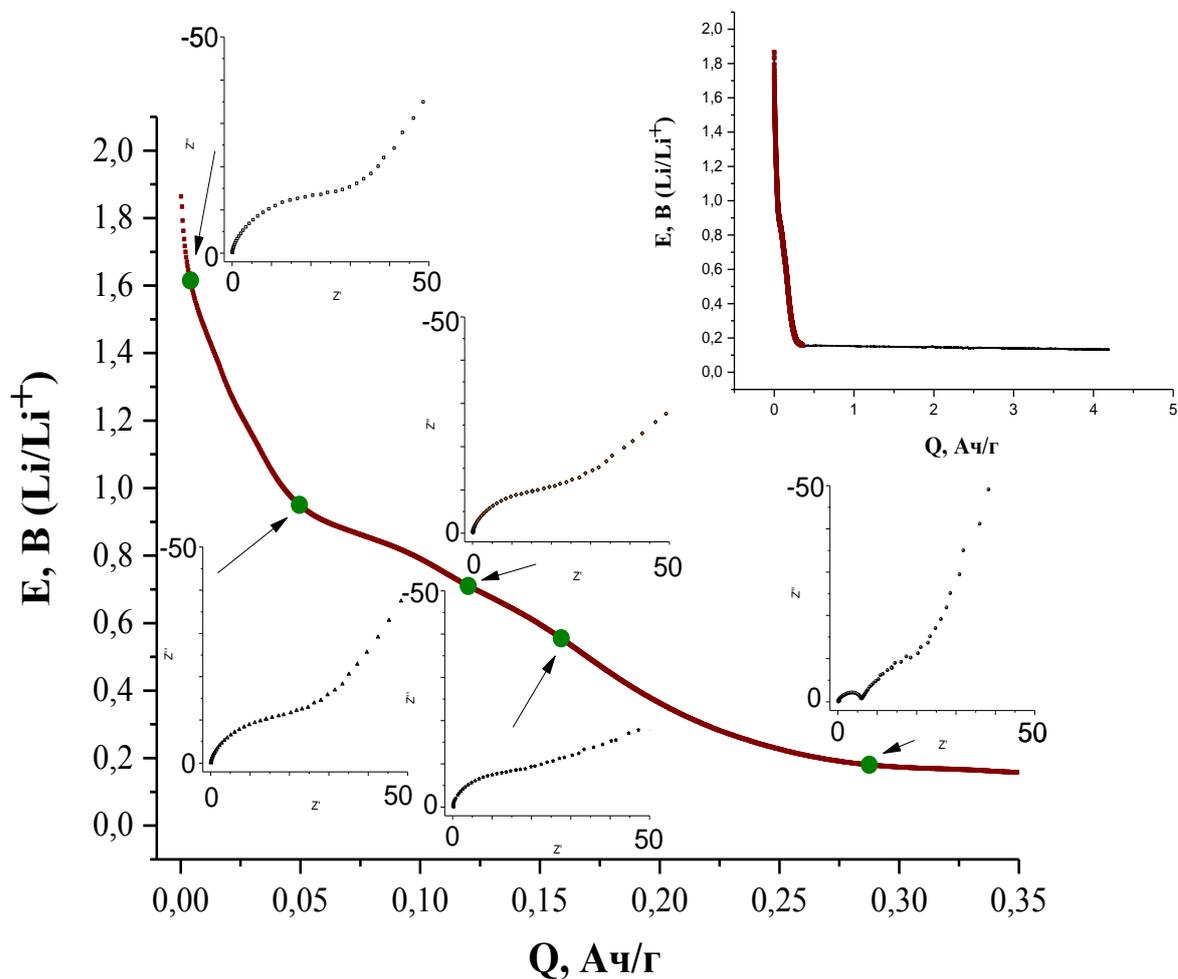
Химический состав продуктов, определенный методом РФЭС, находится в хорошем согласии с результатами ТМ и полностью отвечает предсказанному составу основных твердофазных продуктов взаимодействия. Обнаружение элементарного фосфора в числе продуктов химического взаимодействия в глубинных слоях поверхности дает все основания заключить, что элементарный кремний действительно не является инертным по отношению к  $\text{LiPF}_6$  и также принимает участие в химических процессах.

Таким образом, основной причиной деградации кремниевого электрода в процессе длительного циклирования следует считать постепенное нарастание слоя кристаллического LiF и аморфного  $\text{LiPO}_3$  (или родственных ему фосфатов лития) на поверхности наночастиц кремния.  $\text{LiPF}_6$  термодинамически неустойчив по отношению к Si и  $\text{SiO}_2$ , может вступать с ними в химические реакции, сопровождающиеся нарастанием слоя плохопроводящих твердофазных продуктов на поверхности частиц кремния. В конечном итоге это приводит к нарушению электронного контакта и падению разрядной ёмкости анода.

Для характеристики процессов, происходящих на электроде в ходе циклического заряда-разряда, была использована спектроскопия электрохимического импеданса. Спектры импеданса исследованных электродов были сняты на первом цикле в процессе заряда, при различных потенциалах электрода, а также в разряженном и заряженном состоянии на 1, 11, 21 и 41 циклах.

Для более детального исследования процессов, происходящих в ходе первого заряда, внедрение лития проводили при скорости  $C/200$ . На рис. 6 приведена кривая заряда и спектры импеданса, зарегистрированные при разных потенциалах. На начальном участке

кривой наблюдается резкий спад потенциала до  $\sim 0.17$  В, после чего зафиксировано плато, соответствующее процессам образования фаз Li-Si (вставка, рис. 6). В общем случае электродный импеданс исследованных образцов можно разделить на три основных компоненты: сопротивление электролита, импеданс SEI и Фарадеевский импеданс.



**Рис. 6.** Зарядная кривая первого цикла и годографы импеданса, измеренные при разных потенциалах (низкочастотная область).

Состав электрода 8% Li-Нафлон, 5% сажи и 87% Si@SiO<sub>2</sub>.

В ходе заряда наблюдается снижение электродного сопротивления, что может быть связано с частичным восстановлением SiO<sub>2</sub>, находящегося на поверхности частиц кремния, в процессе внедрения лития и увеличением пористости этого слоя. В дальнейшем, по аналогии с монокристаллическим кремнием, на поверхности частиц образуется нестабильный SEI, регистрируемый на спектрах импеданса как индуктивно-подобная особенность. Анализ импеданса SEI показал, что он включает две компоненты, для одной из которых резистивная составляющая практически не изменяется в процессе циклирования электродов, а для второй растет. Не изменяющаяся в процессе заряда-разряда компонента может быть отнесена к

образованному в результате контакта с электролитным раствором еще до циклирования электрода твердоэлектролитному слою, состоящему преимущественно из  $\text{LiPO}_3$  или родственных фаз (первичный SEI). После образования такой слой практически не изменяется в процессах циклирования электрода. Вторая компонента, сопротивление которой растет в процессе циклирования, вероятнее всего, связана с постепенным нарастанием слоя продуктов электрохимического восстановления компонентов электролита и накоплением в нем непроводящего  $\text{LiF}$  (вторичный SEI). Нарастание твердоэлектролитного слоя на поверхности кремниевых электродов в процессе циклирования было подтверждено РФЭС исследованиями и данными РФА (рис. 5).

Исследование импеданса незаряженных электродов показало, что до циклирования наблюдается достаточно высокое электродное сопротивление, что связано с низкой обратимостью границы  $\text{Si/Li}^+$ -электролит до начала внедрения лития в кремний за счет наличия на поверхности частиц кремния оксидного слоя и других слабопроводящих фаз, образовавшихся в процессе взаимодействия электрода с раствором электролита. После первого цикла заряда-разряда происходит резкое уменьшение электродного импеданса разряженных кремниевых электродов, но в дальнейшем наблюдается общая тенденция увеличения электродного сопротивления в процессе циклирования.

Поскольку электролит, содержащий  $\text{LiPF}_6$ , способствует деградации кремниевого анода за счёт химического взаимодействия с компонентами электродной смеси, актуальной задачей является исследование свойств кремниевых анодов в электролитах на основе других солей. В работе проведено сравнение поведения анодных материалов на основе нанопорошка кремния в электролитах на основе 1 М растворов солей  $\text{LiDFOB}$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiBF}_4$  в смеси ЭК/ДЭК (1/1). Циклическая стабильность электродов на основе нанопорошка кремния уменьшается в ряду:  $\text{LiDFOB} > \text{LiTFSI} > \text{LiPF}_6 > \text{LiBF}_4$ . Стабилизация процессов внедрения-экстракции лития в кремниевый электрод при использовании электролита на основе  $\text{LiDFOB}$  обусловлена восстановлением оксалатных групп соли электролита на начальном этапе. Продукты восстановления образуют SEI на поверхности электрода, который препятствует разрушению материала в ходе заряда-разряда. Разрядная ёмкость электродов в  $\text{LiDFOB}$  сохраняет значения порядка 850 мАч/г после 100 циклов заряда-разряда.

Одним из преимуществ кремния как анодного материала является возможность улучшения массогабаритных характеристик электрода. Удобным способом для получения тонкоплёночных анодов на основе нанопорошков является метод струйной печати. С целью уменьшения загрузки активного вещества и массы электрода методом струйной печати были изготовлены образцы при соотношении компонентов электродной смеси

кремнийсодержащий порошок : связующее : ацетиленовая сажа = 80:10:10. Для кремниевого электрода с литированным Нафионом в качестве связующего характерно увеличение разрядной емкости за первые 4 цикла до значений около 2200 мАч/г, и дальнейшее снижение емкости наблюдается в меньшей степени по сравнению с КМЦ-содержащими электродами. Разрядная ёмкость образца на основе Li-Нафиона на 100-м цикле составляет порядка 1000 мАч/г.

**В пятой главе** изучены тонкоплёночные кремниевые электроды, полученные методом магнетронного распыления мишени Si на медную фольгу. При получении плёнок варьировались условия напыления: среда, давление и время процесса.

При напылении тонких плёнок кремния в качестве подложки была использована структурированная медная фольга, обеспечивающая хорошую адгезию частиц и определяющая структуру полученной плёнки. Согласно литературным данным толщина плёнки не должна превышать нескольких микрон [1], поэтому для исследования влияния толщины плёнки на процессы внедрения лития были получены образцы от 55 до 1700 нм.

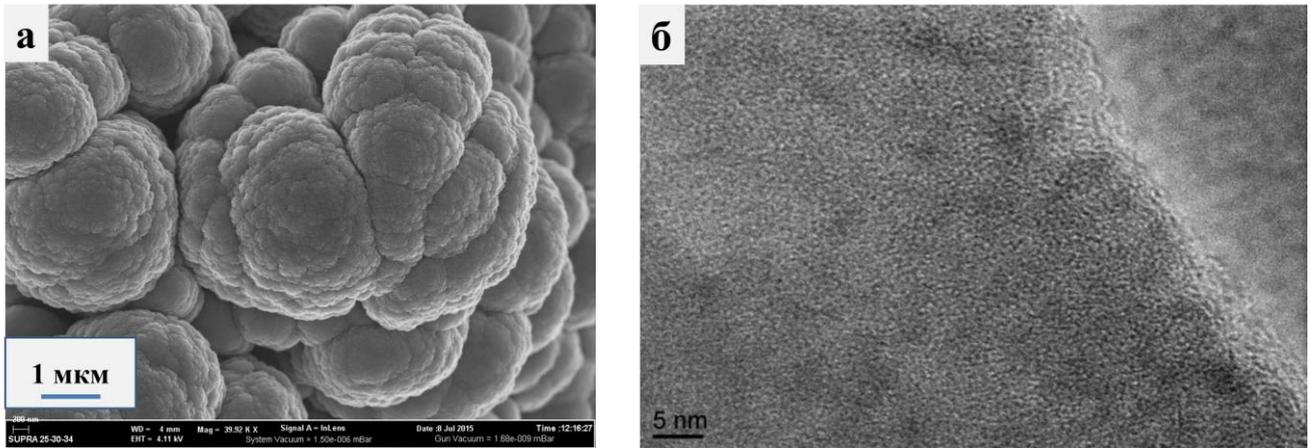
Поверхность пленок представлена частично отделенными друг от друга конусовидными структурами размером 10-15 мкм со сферическими образованиями размером 1-2 мкм на их вершинах. На микрофотографиях (рис. 7 а) на поверхности сфер можно зафиксировать частицы размером 5-10 нм. Это подтверждается данными ПЭМ (рис. 7 б).

Такая микроструктура тонкой пленки характеризуется наличием микропор, щелей между различными частицами, что может препятствовать разрушению кремния при увеличении его в объеме в несколько раз в ходе внедрения лития. Особенности структуры пленки позволяют минимизировать диффузионные ограничения в ходе процессов внедрения-экстракции лития в плёнку кремния за счет большей доступности поверхности для электролита по сравнению со сплошными непористыми пленками. Условия напыления (среда и давление) не оказывают принципиального влияния на структуру тонких плёнок.

Для исследования влияния среды напыления на циклические характеристики тонкоплёночных анодных материалов были изготовлены образцы в средах Ar, O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и CO. Согласно результатам РФЭС, образцы, полученные в среде кислорода, CO и аргона имеют на поверхности слой оксида кремния. Образец, напыленный в среде ацетилена, обладал крайне низкими значениями ёмкости, поскольку на поверхности плёнки наблюдалось значительное количество углерода.

---

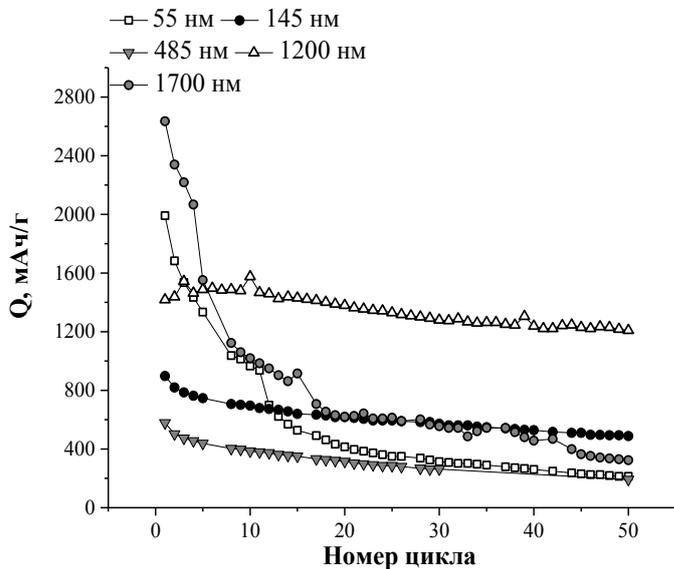
<sup>1</sup> Demirkan, M.T. Cycling Performance of Density Modulated Multilayer Silicon Thin Film Anodes in Li-Ion Batteries / M.T. Demirkan, L. Trahey, T. Karabacak // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 273. – P. 52-61.



**Рис. 7.** (а) СЭМ-изображение поверхности и (б) ПЭМ-изображение тонкой плёнки кремния, полученной магнетронным напылением.

Образцы, полученные распылением кремния в кислороде и СО, обладают меньшей необратимой ёмкостью по сравнению с образцом, полученным в аргоне. Но обратимость процессов циклирования образца, напыленного в кислороде, выше.

Для оценки влияния толщины плёнки кремния на обратимое внедрение лития образцы были получены в атмосфере аргона, чтобы снизить влияние оксидного слоя на поверхности образца. Изменение разрядной удельной емкости в ходе циклирования кремниевых электродов различной толщины приведено на рис. 8.



**Рис. 8.** Изменение разрядной емкости Si электродов разной толщины, полученных магнетронным напылением.

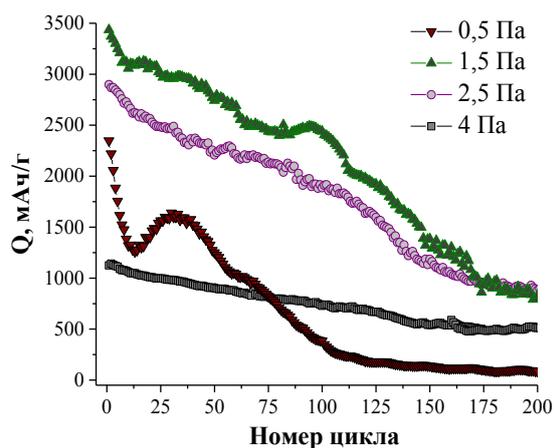
Характер зависимости удельной емкости от номера цикла для всех исследуемых образцов различен. Скорость снижения емкости электродов толщиной 55 и 1700 нм оказалась максимальной, в то время как ёмкость остальных электродов практически одинаково. Причина ускорения снижения разрядной ёмкости как самой тонкой, так и самой толстой плёнки, скорее всего, вызвана разрушением электродного

слоя: в первом случае отслоением от подложки, а во втором потерей контакта между

частицами кремния. Существенное разрушение пленок толщиной 1700 нм в начальные циклы заряда-разряда обусловлено, вероятнее всего, отсутствием микропор в толще, за счет которых была бы возможна стабилизация структуры. Оптимальной в условиях магнетронного напыления является толщина пленки кремния порядка ~1000 нм, при которой электроды характеризуются большими значениями обратимой емкости и лучшей стабильностью.

Согласно полученным данным процессы внедрения лития в тонкопленочный кремниевый электрод, полученный методом магнетронного напыления начинаются при потенциале  $0.35 \pm 0.1$  В. В то время как в нанопорошок на основе кремния при  $0.18 \pm 0.05$  В. В случае тонких пленок анодный материал состоит исключительно из кремния, тогда как электродная смесь на основе нанопорошка, содержащего кремний, включает в себя ещё и ацетиленовую сажу, и полимерное связующее. По всей видимости, дополнительные компоненты в составе отрицательного электрода неблагоприятно сказываются на циклировании, поскольку стабильность тонкопленочного электрода значительно выше.

Для исследования процессов внедрения и экстракции лития в тонкопленочные кремниевые электроды была подготовлена серия образцов, полученных при разном давлении: 0.5, 1.5, 2.5 и 4 Па. Образцы были исследованы методом гальваностатического циклирования при токе  $C/10$  (рис.9). Эксперименты были проведены в электролите на основе LiDFOB. Химическое взаимодействие между кремнием и компонентом электролита  $\text{LiPF}_6$



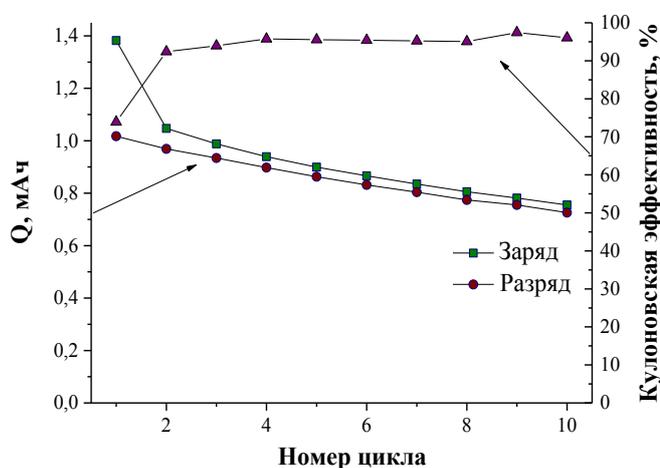
**Рис. 9.** Зависимость разрядной ёмкости от номера цикла образцов, полученных при разном давлении.

начинается ещё до начала циклирования и приводит к образованию непроводящего слоя на поверхности электрода. Использование электролита на основе LiDFOB показало, что в данных условиях, можно повысить стабильность твёрдоэлектролитного слоя и электрода в целом, как и в случае образцов на основе кремнийсодержащих нанопорошков.

Наименьшей циклической стабильностью обладают электроды, полученные при минимальном давлении 0.5 Па. Разрядная ёмкость на 200 цикле составляет всего 90 мАч/г. Минимальная скорость падения ёмкости наблюдается для образца, полученного при 4 Па. С увеличением давления напыления уменьшается плотность плёнки и повышается её шероховатость, что обеспечивает снижение степени деградации материала при внедрении-экстракции лития. Наиболее стабильными образцами являются электроды, напылённые при давлении 2.5 Па, однако максимальная ёмкость на протяжении 150 циклов достигнута для образцов, полученных при 1.5 Па, и составляет 1500 мАч/г.

В шестой главе описано исследование макета гибкого литий-ионного аккумулятора, состоящего из кремнийсодержащего анода, катодного материала на основе литийжелезофосфата и мембраны Li-Нафион, совмещающей в себе функции электролита и сепаратора. Электроды были изготовлены методом струйной печати. При исследовании системы  $\text{LiFePO}_4/\text{Li-Нафион}/\text{Si}$  было отмечено, что циклические характеристики ячейки зависят от загрузки активного вещества как отрицательного, так и положительного электрода. При исследовании электродов, содержащих ~8 мг кремния в образце, разрядная ёмкость первого цикла составляла 0.5 мАч, а к 25 циклу снижалась до 0.09 мАч.

На рис. 10 представлены зависимости зарядной и разрядной ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла при токе  $C/10$ . Кулоновская эффективность образца на первом цикле составляет всего 74%. По ходу циклирования обратимость внедрения-экстракции лития в анодный материал на основе кремния растёт и к десятому циклу достигает 96%. Использование тонкопленочного анода на основе наноразмерного кремния в составе с катодом на основе литийжелезофосфата позволяет получить значения емкости порядка 1.0 мАч. Уменьшение значений емкости в ходе длительного гальваностатического заряда-разряда, вероятно, связано с деградацией тонкопленочного кремниевого анода и требует дополнительных исследований по поиску путей повышения его стабильности.



**Рис. 10.** Зависимость удельной ёмкости от номера цикла системы  $\text{LiFePO}_4/\text{Li-Нафион}/\text{Si}$  при загрузке активного вещества анода  $m=1$  мг.

## ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что, несмотря на имеющуюся зависимость характера разрушения монокристаллического кремния при многократном внедрении-экстракции лития от ориентации кристаллической решётки, характерный размер частиц, не разрушающихся в условиях эксперимента, от направления граней не зависит и составляет ~50-100 нм.

2. С использованием термодинамических расчётов и РФЭС впервые установлено, что  $\text{LiPF}_6$  термодинамически неустойчив как по отношению к элементарному кремнию, так и по отношению к диоксиду кремния. Между ними происходит химическое взаимодействие с нарастанием слоя плохо проводящих твердофазных продуктов на поверхности частиц кремния.

3. Методами термодинамического моделирования и РФЭС показано, что основными неорганическими компонентами твёрдоэлектролитного слоя являются  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{LiF}$ , причём формирование SEI на поверхности частиц кремния происходит на протяжении первых трёх-пяти циклов внедрения-экстракции лития.

5. Показано, что при циклическом внедрении-экстракции лития в материалы на основе нанопорошка кремния стабильность увеличивается в следующем ряду:  $\text{LiBF}_4 < \text{LiPF}_6 < \text{LiTFSI} < \text{LiDFOB}$ . Максимальная стабильность при использовании электролита на основе  $\text{LiDFOB}$  обеспечивается за счет образования стабильного твердоэлектролитного слоя на поверхности кремниевых электродах.

6. Исследования структуры, состава, морфологии и стабильности при циклическом внедрении-экстракции лития в плёночные электроды на основе кремния, полученного методом магнетронного напыления, показали наличие экстремума в свойствах плёнки при толщине порядка 1000 нм, обусловленного развитой пористой структурой. Обратимая ёмкость полученных электродов к 50 циклу достигает значений порядка 1200 мАч/г.

7. Методом спектроскопии электрохимического импеданса и циклической вольтамперометрии показано, что процессы внедрения лития в нанопорошок на основе кремния начинаются при потенциале  $0.18 \pm 0.05$  В, и при  $0.35 \pm 0.1$  В в тонкоплёночный кремниевый электрод, полученный методом магнетронного напыления. Различие в потенциалах начала интеркаляции объясняется наличием оксидного слоя на поверхности частиц кремния, полученных плазмохимическим синтезом.

8. Впервые был получен макет гибкого аккумулятора, сочетающий анод на основе кремнийсодержащего нанопорошка в сочетании с катодом на основе литийжелезофосфата и новым полимерным электролитом литированной мембраной Нафiona. Разрядная ёмкость системы  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ -Нафшон/ $\text{Si}$  составляет порядка 1.0 мАч на первом цикле заряда-разряда.

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (соглашение о предоставлении субсидии от 26.08.2014 №14.604.21.0125, уникальный идентификатор: RFMEFI60414X0125).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к.х.н. Левченко А.В. за постоянное внимание и действенную помощь в работе над диссертацией и при решении организационных вопросов. Автор благодарит сотрудников лаборатории ионики твёрдого тела: к.х.н. Новикова Д.В., к.х.н. Сангинова Е.А., д.х.н. Бушкову О.В., д.х.н. Добровольского Ю.А. за ценные консультации и помощь в подготовке работы. Отдельные благодарности автор выражает к.т.н. В.И. Берестенко и д.т.н. С.И. Нефёдкину, к.х.н. Т.В. Ярославцевой и д.х.н. М.В. Кузнецову. Автор выражает искреннюю признательность всем соавторам статей, вошедших в перечень научных публикаций, составляющих основу диссертационной работы.

### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Novikov, D.V. Electrochemical performance and surface chemistry of nanoparticle Si@SiO<sub>2</sub> Li-ion battery anode in LiPF<sub>6</sub>-based electrolyte / D.V. Novikov, E.Yu. Evshik, V.I. Berestenko, T.V. Yaroslavtseva, A.V. Levchenko, M.V. Kuznetsov, N.G. Bukun, O.V. Bushkova, Yu.A. Dobrovolsky // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 208. – P. 109-119.
2. Евщик, Е.Ю. Влияние типа связующего на стабильность тонкопленочных анодов на основе наночастиц Si@SiO<sub>2</sub> для литий-ионных батарей / Е.Ю. Евщик, Д.В. Новиков, В.И. Берестенко, А.В. Левченко, Е.А. Сангинов, Ю.А. Добровольский // *Известия АН. Серия химическая*. – 2016. – №8. – С. 1986-1990.
3. Сангинов Е.А. Литий-ионная проводимость мембраны Нафион, набухшей в ряде органических растворителей / Е.А. Сангинов, Е.Ю. Евщик, Р.Р. Каюмов, Ю.А. Добровольский // *Электрохимия*. – 2015. – Т. 51. № 10. – С. 1115-1120.
4. Евщик Е.Ю. Исследование процесса разрушения микрокристаллического кремния при интеркаливании литием / Е.Ю. Евщик, А.В. Левченко, Ю.А. Добровольский // *Материалы XXV конференции «Современная химическая физика»*. – 20 сентября-1 октября 2013 г. – Туапсе, Россия, с. 179.
5. Добровольский Ю.А. Литий - ионпроводящие материалы на основе перфторированных сульфокатионитных мембран / Ю.А. Добровольский, Е.А. Сангинов, Е.Ю. Евщик // *Материалы конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики»* – 11-14 ноября 2013 г. – Санкт-Петербург, Россия, с. 116.
6. Евщик Е.Ю. Анодные материалы на основе кремния для литий-ионного аккумулятора / Е.Ю. Евщик, Д.В. Новиков, Ю.А. Добровольский // *Материалы IX научно-практической конференции «Молодёжные научно-инновационные проекты Московской области»*. – 28 мая 2015 г. – Фрязино, Россия, с.27.

7. Евщик Е.Ю. Использование литированной формы Нафиона в качестве связующего для анодов на основе нанопорошка кремния / Е.Ю. Евщик, Д.В. Новиков, Е.А. Сангинов, В.И. Берестенко, Ю.А. Добровольский // Материалы конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики». – 16-18 ноября 2015 г. – Санкт-Петербург, с. 159.
8. Новиков Д.В. Тонкопленочные кремниевые аноды, полученные магнетронным напылением для литий-ионных батарей / Д.В. Новиков, Е.Ю. Евщик, А.В. Пешкова, С.И. Нефедкин, Ю.А. Добровольский // Материалы конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» – 16-18 ноября 2015 г. – Санкт-Петербург, Россия, с 161.
9. Евщик Е.Ю. Поведение анодов литий-ионных аккумуляторов на основе наночастиц Si@SiO<sub>2</sub> в электролите, содержащем LiPF<sub>6</sub> / Е.Ю. Евщик, Д.В. Новиков, В.И. Берестенко, Т.В. Ярославцева, А.В. Левченко, М.В. Кузнецов, Н.Г. Букун, О.В. Бушкова, Ю.А. Добровольский // Материалы 16-го Международного совещания «Фундаментальные проблемы ионники твёрдого тела». – 27 июня – 1 июля 2016 г. – Черногоровка, Россия, с. 418.
10. Евщик Е.Ю. Исследование электрохимических свойств тонкопленочных кремниевых анодов, полученных магнетронным напылением / Е.Ю. Евщик, Д.В. Новиков, С.И. Нефёдкин, Ю.А. Добровольский // Материалы III всероссийской конференции «Успехи химической физики». – 3-7 июля 2016 г. – Черногоровка, Россия, с. 220.
11. Evschik E.Yu. Electrolyte influence on the cycling characteristics of the anodes based on Si@SiO<sub>2</sub> nanoparticles / E.Yu. Evschik, D.V. Novikov, V.I. Berestenko, A.V. Peshkova, A.V. Levchenko, E.A. Sanginov, Yu.A. Dobrovolsky // The International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport – 3-7 July 2016. – Kaunas, Lithuania, P. 32.
12. Novikov D.V. Thin-film Li-ion batteries for microelectronics / D.V. Novikov, E.Yu. Evschik, Yu.A. Dobrovolsky // The International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport – 3-7 July 2016 – Kaunas, Lithuania.
13. Evschik E.Yu. The Stability of the Thin-Film Anodes Based on Si@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles with a Different Type of Binder / E.Yu. Evschik, D.V. Novikov, V.I. Berestenko, A.V. Peshkova, A.V. Levchenko, E.A. Sanginov, Yu. A. Dobrovolsky // 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry – 21-26 August 2016 – The Hague, The Netherlands.
14. Evschik E.Yu. Nanostructured thin silicon films obtained by laser electrodispersion as anode for lithium-ion batteries / E.Yu. Evschik, D.A. Yavsin, S.A. Gurevich, O.V. Bushkova, Yu.A. Dobrovolsky // XIV International Conference «Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems» – 11-15 September 2016 – Suzdal, Russia.
15. Evschik E.Yu. Studying of the silicon thin films anodes for lithium-ion batteries obtained by magnetron sputtering / E.Yu. Evschik, D.V. Novikov, S.I. Nefedkin, Yu. A. Dobrovolsky // 1-st Young Scientists' International School-Conference «Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science» – 15-18 September 2016 – Suzdal, Russia, P. 25.