

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 136–147

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 136–147

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-136-147>, EDN: XARINE

Научная статья

УДК 544.643

ЛИТИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ

А. М. Леонова¹, Н. М. Леонова¹, М. В. Лаптев², А. В. Суздальцев^{1,2✉}

¹Уральский федеральный университет

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

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Россия, 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

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

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

Лаптев Михаил Вячеславович, научный сотрудник, m.laptev@ihte.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3338-0057>

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

Аннотация. Литий-ионные источники тока с улучшенными характеристиками все больше востребованы в различных сферах. Одними из наиболее активно изучаемых являются материалы на основе кремния, позволяющие повысить емкость анода. В настоящей работе продолжено изучение поведения тонкопленочных кремниевых анодов в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока в условиях ограничения зарядной емкости до 1000 и 4000 мА·ч/г. В качестве объектов исследований использованы образцы пленок кремния, электроосажденных на стеклоуглероде в потенциостатическом режиме из расплавленного электролита KI-KF-KCl-K₂SiF₆ с температурой 700°C. Отмечено, что ограничение зарядной емкости позволяет увеличить количество циклирований при сохранении относительно высокой разрядной емкости и повысить срок функционирования электроосажденных пленок кремния. При токе циклирования С/10 и ограничении зарядной емкости до 4000 мА·ч/г разрядная емкость образцов составила 3850–3930 мА·ч/г, а при токе циклирования 2С – до 3000 мА·ч/г.

Ключевые слова: литий-ионный источник тока, кремниевый анод, тонкая пленка, электроосаждение, литирование, емкость

Благодарности. Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2025-258 от 17.01.2025 (тема в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2025-0002).

Для цитирования: Леонова А. М., Леонова Н. М., Лаптев М. В., Суздальцев А. В. Литирование электроосажденных пленок кремния // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 136–147. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-136-147>, EDN: XARINE

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

Article

Lithiation of electrodeposited silicon films

A. M. Leonova¹, N. M. Leonova¹, M. V. Laptev², A. V. Suzdaltsev^{1✉}

¹Ural Federal University

28 Mira St., Ekaterinburg 620002, Russia

Institute of High Temperature Electrochemistry (IHTE), UB RAS

²20 Akademicheskaya St., Ekaterinburg 620137, Russia

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

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

Michael V. Laptev, m.laptev@ihte.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3338-0057>

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

Abstract. Lithium-ion batteries with improved performance are increasingly in demand in various fields. Silicon-based materials are one of the most actively studied materials, because they allow increasing the discharge

capacity of the anode. In this work, we continue studying the behavior of the thin-film silicon anodes inside the anode half-cell of a lithium-ion battery in the conditions of limited charge capacity to 1000 and 4000 mA·h/g. Samples of silicon films, electrodeposited from the molten KI-KF-KCl-K₂SiF₆ electrolyte with the temperature of 700°C on glassy carbon in the potentiostatic mode, were used as the objects of the research. It was noted that limiting the charge capacity makes it possible to increase the number of cycles maintaining a relatively high discharge capacity and to increase the operational life of the electrodeposited silicon films. Applying the C/10 cycling current and limiting the charge capacity to 4000 mA·h/g, the discharge capacity of the samples was 3850–3930 mA·h/g, and using the 2C cycling current it was up to 3000 mA·h/g.

Keywords: lithium-ion battery, silicon anode, thin film, electrodeposition, lithiation, capacity

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the agreement No. 075-03-2025-258 dated January 17, 2025 (the topic in unified state information system accounting research, development and technological works – FEUZ-2025-0002).

For citation: Leonova A. M., Leonova N. M., Laptev M. V., Suzdaltsev A. V. Lithiation of electrodeposited silicon films. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 136–147 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-136-147>, EDN: XARINE

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

ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие портативных электронных устройств, электротранспортных средств и беспилотных аппаратов приводит к необходимости разработки новых источников энергии с повышенной удельной мощностью. Одним из широко распространенных и перспективных источников энергии являются литий-ионные аккумуляторы, в которых анодом выступает графит, а катодом – оксидные материалы, в частности литированная смесь оксидов никеля, марганца и кобальта [1–3].

В настоящее время ведется активный поиск электродных материалов, обеспечивающих улучшение эксплуатационных характеристик и срока службы, расширение диапазона температуры эксплуатации, а также повышение безопасности использования аккумуляторов [4–6]. Перспективными материалами анода выступают кремний, теоретическая емкость по литию которого составляет 4200 mA·ч/г [7], а также материалы и смеси на его основе [8–10]. Использование кремнийсодержащих смесей в качестве анодов представляется более реалистичным вариантом с точки зрения практической реализации вследствие значительного (до 300% [7–10]) объемного расширения элементарного кремния при литировании. С другой стороны, решение проблемы расширения кремния может быть связано с использованием

тонких пленок кремния, которые могут быть получены физическими методами [11] либо путем электроосаждения из расплавленных солей [12, 13].

В нашей предыдущей работе [14] было изучено поведение электроосажденной пленки кремния в ходе многократного литирования. Несмотря на показанную принципиальную возможность литирования кремниевой пленки до высоких емкостей (до теоретической и выше), было отмечено относительно быстрое снижение емкости вследствие деградации самой пленки и ее контакта со стеклоглеродной подложкой. Предполагаем, что скорость деградации пленки может быть снижена при ограничении зарядной емкости в ходе литирования.

Цель настоящей работы – изучение поведения электроосажденной пленки кремния при ее литировании в условиях ограничения зарядной емкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований. Для исследований были использованы пленки кремния, полученные на стеклоглеродной подложке при электролизе расплава KI-KF-KCl-K₂SiF₆ с температурой 700°C. Электроосаждение кремния из расплава KI-KF-KCl с добавкой 3.14 мас.% K₂SiF₆ было выполнено в потенциостатическом режиме в уста-

новке с атмосферой аргона, подробное описание которой приведено ранее в [15]. Параметры электроосаждения пленок приведены в табл. 1, а микрофотографии типичных образцов полученной кремниевой плен-

ки – на рис. 1. Из микрофотографий видно, что смещение потенциала электроосаждения в отрицательную сторону и повышение тока электролиза приводит к увеличению объема осадка и нарастанию на оса-

Таблица 1 / Table 1

Параметры и результаты электролиза расплава KI-KF-KCl с добавкой K_2SiF_6 . Температура 700°C , время электролиза 300 с

Parameters and results of electrolysis of molten KI-KF-KCl with K_2SiF_6 additive. The temperature is 700°C , the electrolysis time – 300 s

№	E, В	Ток по окончании электролиза, А	Цвет осадка	Сцепление с подложкой	Толщина пленки расчетная*, мкм	Масса пленки расчетная*, мг	Толщина пленки измеренная, мкм
1	-0.15	-0.053	Серый	Да	2.46	1.15	Нет данных
2	-0.20	-0.072	Серый	Да	3.33	1.57	3.88
3	-0.40	-0.105	Серый	Да	4.86	2.29	Нет данных
4	-0.50	-0.094	Темно-серый	Да	2.05	4.35	Нет данных

Примечание. *Оценка по закону Фарадея для величины тока по окончании электролиза при 100%-ном выходе по току.

Note. *The estimate of the current value is given according to Faraday's law at the end of electrolysis at 100% current efficiency.

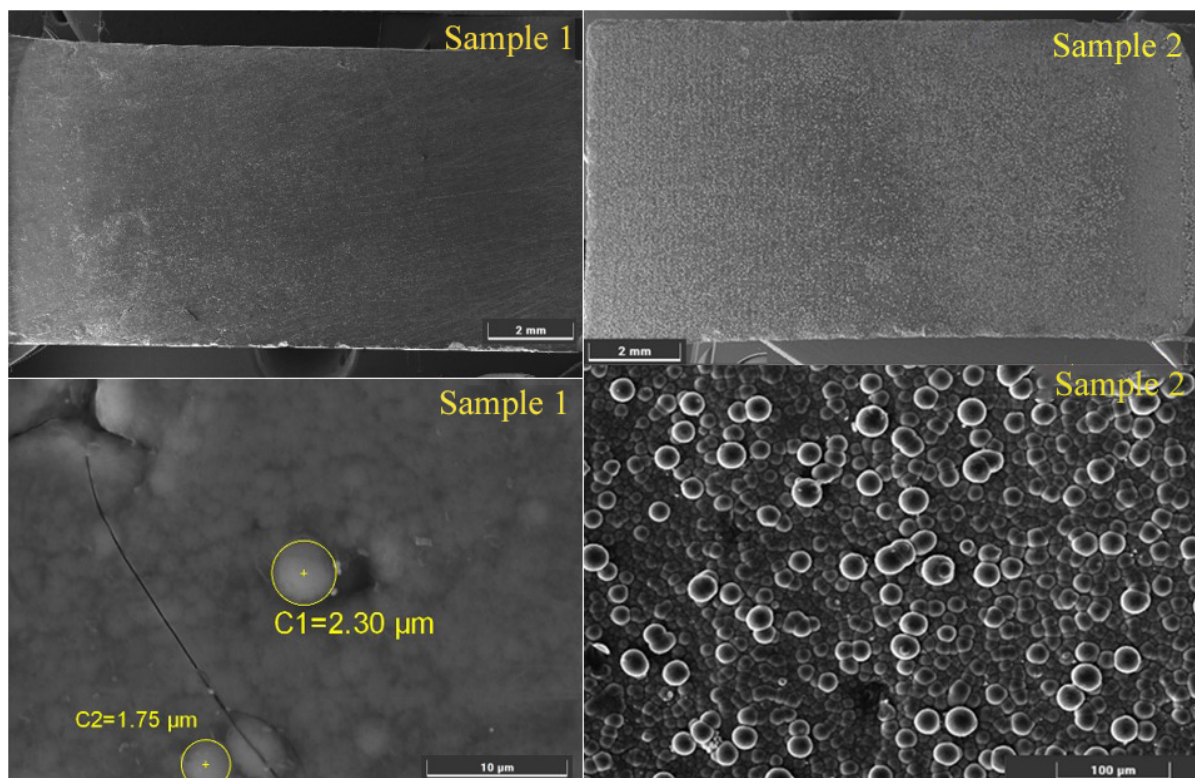


Рис. 1. Микрофотографии поверхности типичных образцов кремниевых пленок, полученных на стеклоуглероде при электролизе расплава KI-KF-KCl- K_2SiF_6 с температурой 700°C

Fig. 1. SEM-images of the surface of typical silicon film samples obtained on glassy carbon via electrolysis of molten KI-KF-KCl- K_2SiF_6 at the temperature of 700°C

жденной пленке сферолитных кремниевых зародышей.

По данным энергодисперсионного анализа на поверхности образцов до литирования присутствовало до 4–8 ат.% кислорода вследствие частичного окисления образцов при контакте с воздухом.

Электроосажденные пленки кремния на стеклоуглероде использовали непосредственно в качестве анода на токоподводе в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока с литиевым противоэлектродом без дополнительной обработки.

Электрохимические исследования. Электрохимические характеристики образцов исследовали в 3-электродной ячейке, где в качестве противоэлектрода и электрода сравнения выступала литиевая фольга. Сборку проводили в перчаточном боксе (O_2 , $H_2O < 0.1$ ppm) в атмосфере аргона. Все электроды были разделены полипропиленовым сепаратором и плотно помещены в ячейку. В качестве электролита использовали 1M раствор $LiPF_6$ в смеси EC/DMC/DEC.

Электрохимические измерения и циклирование проводили с использованием потенциостата Zive-SP2 (WonATech, Республика Корея) и потенциостата-гальваностата P-20X8 (Electrochemical Instruments, Россия). Циклирование выполняли в гальваностатическом режиме при разных токах заряда/разряда в области потенциалов от 1.50 до 0.05 В (отн. потенциала Li/Li^+).

Изменение омического сопротивления измерительной цепи в ходе многократного литирования было изучено методом электрохимического импеданса при частотах от 50 кГц до 0.01 Гц при потенциале разомкнутой цепи.

Анализ морфологии пленки кремния. Морфологию и элементный состав кремниевой пленки до и после многократного литирования изучали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4 (Tescan, Чешская республика) с детектором Xplore 30 EDS (Oxford, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические измерения. Зарядно-разрядные зависимости типичного образца тонкопленочного кремниевого анода (образец 1 в табл. 1) приведены на рис. 2. Они схожи с ранее полученными зависимостями для образцов кремнийсодержащих анодов [8–10], при этом наблюдается постепенное повышение разрядной емкости до 1284 мА·ч/г и не отмечено превышение теоретической емкости, как это было в предыдущей работе [14].

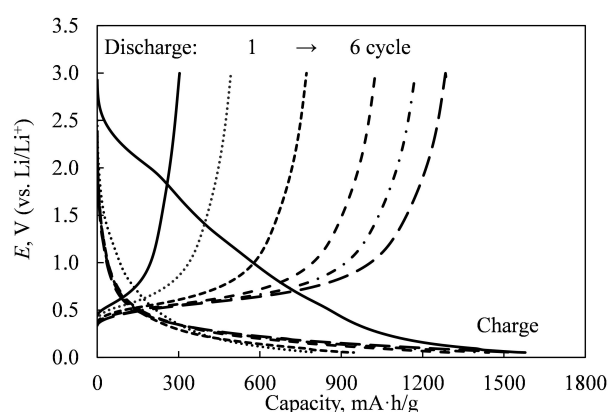


Рис. 2. Зарядно-разрядные зависимости первых 6 циклов литирования и делитирования при токе $C/10$ для типичного образца тонкопленочного кремниевого анода

Fig. 2. Charge-discharge dependences of the first 6 cycles of lithiation and delithiation of a sample of thin-film silicon anode at a current of $C/10$

На рис. 3 приведены вольтамперные зависимости, характеризующие кинетику литирования и делитирования образцов кремниевых пленок в ходе первого, третьего и шестого цикла при скорости развертки потенциала 0.1 мВ/с. При первом сканировании для всех образцов наблюдаются катодные пики при потенциалах около 1.4 и 2.0 В, которые исчезают при дальнейшем сканировании.

Согласно [16, 17] эти пики могут быть связаны с необратимым разложением электролита и примесей в нем. При потенциале около 0.55 В наблюдается пик, который может быть связан с формированием слоя SEI на поверхности кремния. Активное литирование образцов наблюдается при потенциале отрицательнее 0.5 В аналогично, как

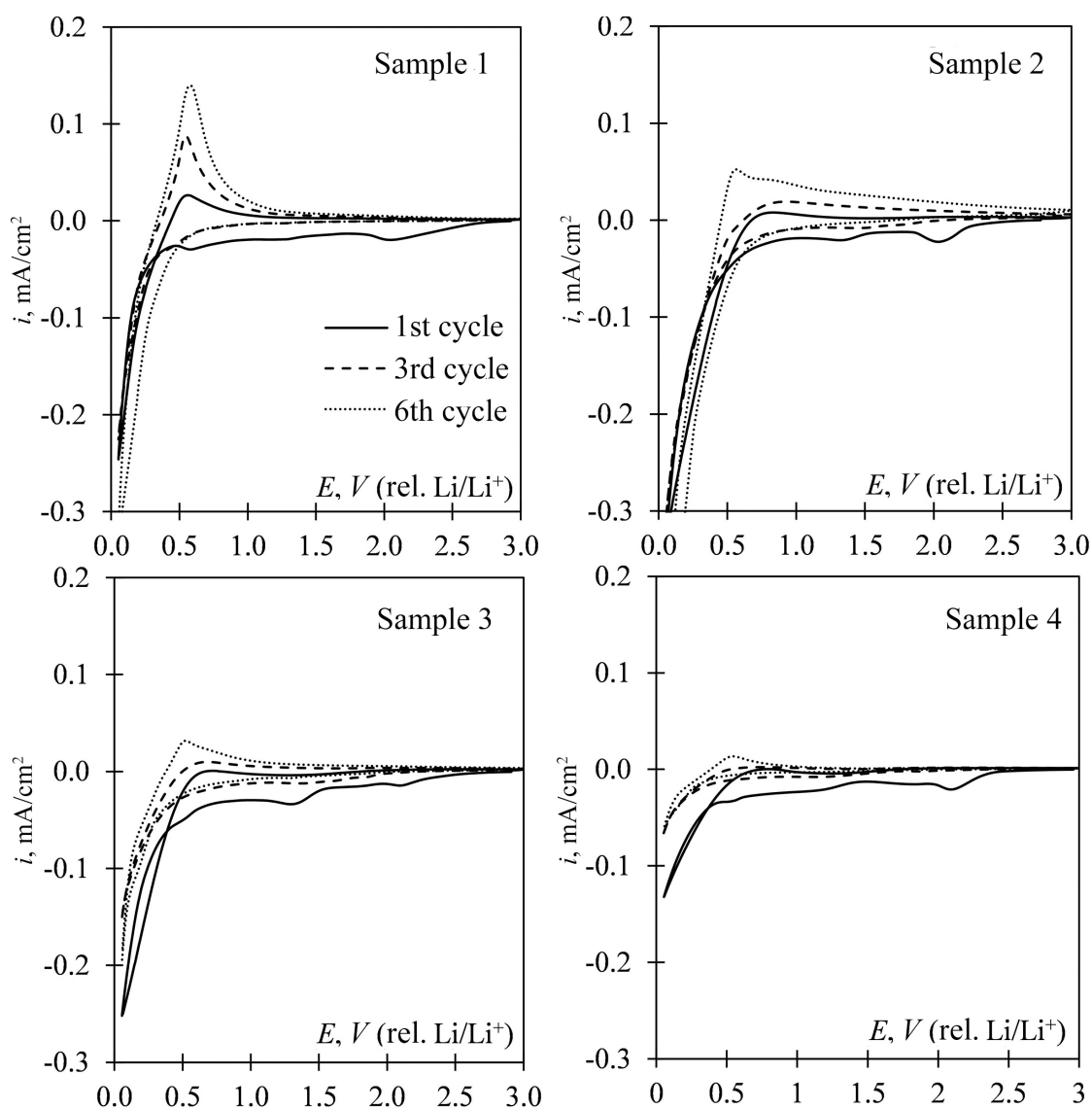


Рис. 3. Вольтамперные зависимости, полученные для образцов кремниевых анодов в ходе 1-го–6-го циклов литирования/делитирования при скорости развертки потенциала 0.1 мВ/с

Fig. 3. Voltammograms for the silicon anode samples during the 1–6 cycles of lithiation/delithiation at the potential sweep rate of 0.1 mV/s

это наблюдалось ранее для других кремний-содержащих анодов [9, 14, 18]. Особенностью вольтамперных зависимостей является формирование нуклеационной петли, указывающей на вероятное зарождение новой фазы (лития) на поверхности кремниевых пленок.

В табл. 2 приведены зарядная/разрядная емкость (З/Р), кулоновская эффективность (КЭ) всех образцов в течение первых шести циклов литирования/делитирования. Образцы демонстрируют низкие значе-

ния КЭ (2–19%) в ходе первого цикла, после чего ее значение, также как и значение разрядной емкости, постепенно возрастает, что вызвано постепенной активацией анодного материала и уменьшением доли побочных процессов образования слоя SEI, необратимого внедрения лития в кремний и стеклоуглеродную подложку, а так же разложения электролита [18]. Для образца 1 (см. табл. 2) достигнуты наилучшие из исследованных образцов характеристики в течение первых ше-

Таблица 2 / Table 2

Зарядная/разрядная емкость (З/Р, мА·ч/г) и кулоновская эффективность (КЭ, %) в процессе литирования/делитирования образцов кремния

Charge/discharge capacity (Ch/D, mA·h/g) and Coulomb efficiency (CE, %) during the process of lithiation/delithiation of the silicon samples

№ цикла	Образец 1		Образец 2		Образец 3		Образец 4	
	З/Р	КЭ	З/Р	КЭ	З/Р	КЭ	З/Р	КЭ
1-й	1578/303	19	350/29	8	229/6	3	178/4	2
2-й	800/492	62	282/71	25	154/17	11	93/7	7
3-й	946/771	82	278/95	34	122/27	22	60/9	15
4-й	1301/1025	79	321/125	39	111/35	32	50/12	24
5-й	1444/1172	81	382/178	47	112/47	42	46/16	35
6-й	1544/1284	83	422/223	53	110/52	52	41/20	48

сти циклов. Разрядная емкость на 6-м цикле составила 1284 мА·ч/г, а кулоновская эффективность – 83%.

На рис. 4 приведены зависимости изменения характеристик исследуемых образцов при их многократном циклировании током C/10 в условиях ограничения зарядной емкости до 1000 мА·ч/г. Для образца 1 разрядная емкость постепенно увеличивается и к 30-му циклу стабилизируется на значении около 600 мА·ч/г, при это кулоновская эффектив-

ность ограничивается значением 60%. Это указывает на формирование слоя SEI, обусловленное расширением кремния, растрескиванием и появлением активной для формирования SEI поверхности [18]. Ухудшение характеристик после 30-го цикла подтверждает это предположение.

Разрядная емкость и кулоновская эффективность образцов 2 и 3 повышались на протяжении 50 циклов: для образца 2 разрядная емкость увеличилась с 79

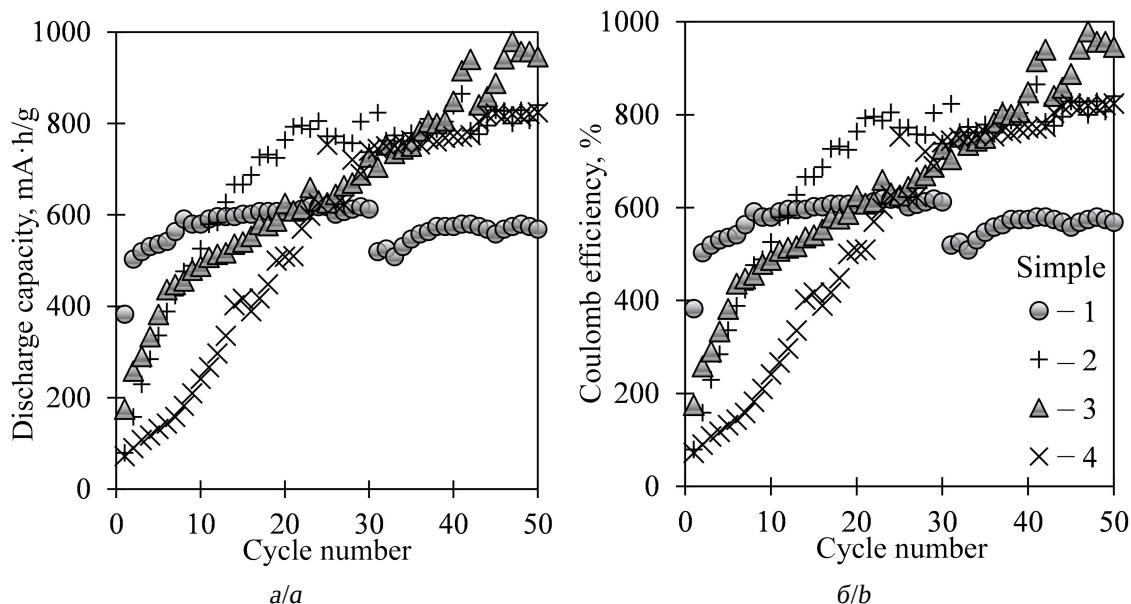


Рис. 4. Изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности образцов 1–4 при их циклировании током C/10 в условиях ограничения зарядной емкости до 1000 мА·ч/г

Fig. 4. The changes in the discharge capacity and Coulombic efficiency of the samples 1–4 during their cycling with C/10 current at the charging capacity of 1000 mA·h/g

до 840 мА·ч/г, кулоновская эффективность – с 8 до 84%, для образца 3 разрядная емкость – с 200 до 979 мА·ч/г, кулоновская эффективность – с 17 до 98% соответственно. При этом для образца 2 значение разрядной емкости стабилизировалось на значении около 840 мА·ч/г и практически не менялось после 20-го цикла. Полученные результаты указывают на постепенную активацию кремния.

Для образцов 2 и 3 было выполнено литирование/делитирование разными то-

ками при ограничении зарядной емкости до 4000 мА·ч/г. Из результатов, представленных на рис. 5, видно, что при циклировании образца 2 током С наблюдается увеличение его разрядной емкости до 3850 мА·ч/г и кулоновской эффективности (СЕ) до 95%. При циклировании током 2С наблюдается снижение разрядной емкости до 3300 мА·ч/г, при этом кулоновская эффективность в среднем возрастает до 98–100%. Для образца 3 при циклировании токами С и 2С разрядная емкость составила 2390 и 980 мА·ч/г соответ-

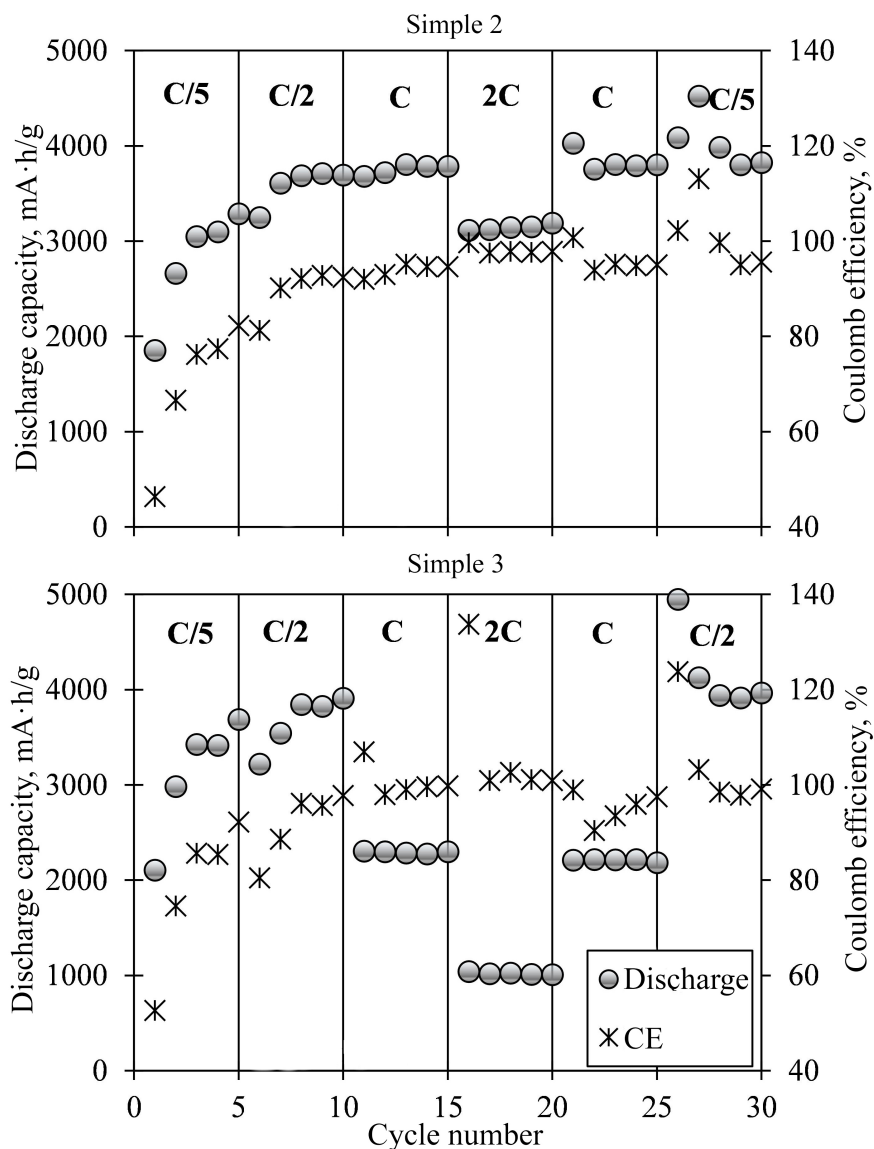


Рис. 5. Характеристики образцов 2 и 3 при их циклировании разными токами

Fig. 5. Characteristics of the samples 2 and 3 during their cycling with different currents

ственно. При этом кулоновская эффективность варьируется от 95 до 105%.

При последующем циклировании образцов 2 и 3 малыми токами, емкостные характеристики восстанавливаются без потерь, при этом кулоновская эффективность для образца 2 составила около 95%, а для образца 3 – около 100%.

Образцы 2 и 3 демонстрируют схожие характеристики при циклировании токами

C/5 и C/2. Их разрядная емкость при токе C/2 достигает 3730 и 3930 мА·ч/г соответственно.

Наряду с изучением кинетики литирования и циклированием, было изучено изменение омического сопротивления анодов. На рис. 6 приведены графики Найквиста для образцов 2 и 3 до измерений, после 6-го и 50-го циклов литирования/делитирования. На качественном уровне можно сде-

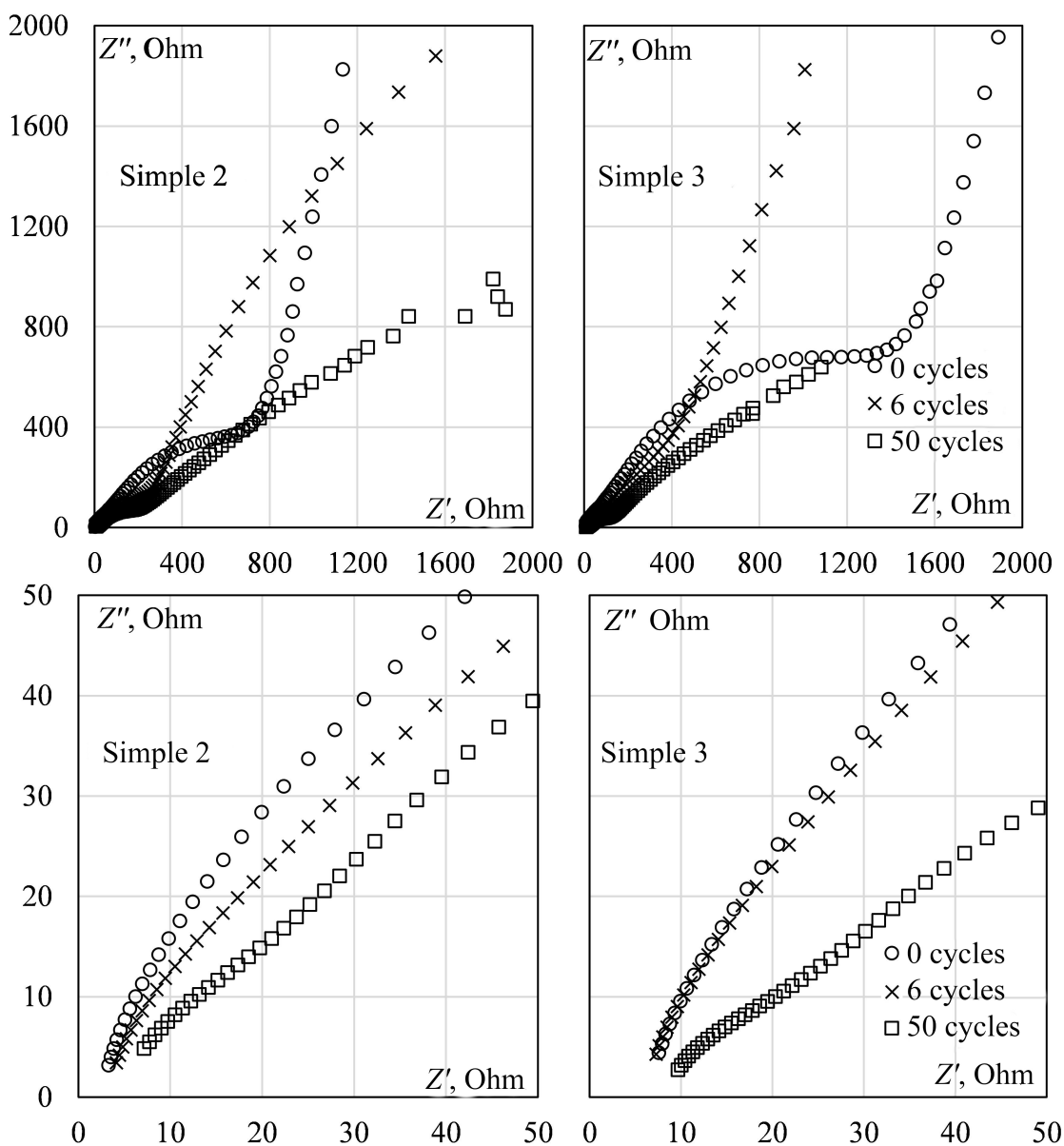


Рис. 6. Графики Найквиста для образцов кремниевых анодов до (верх) и после циклирований (низ)

Fig. 6. Nyquist plots for the silicon anode after the first (formation) cycle (top) and after testing with different currents (bottom)

лать предположение, что омическое сопротивление и сопротивление переноса заряда постепенно повышаются (увеличение сопротивления при значении $Z'' = 0$ Ом и уменьшение радиуса полуокружности, соответствующей разряду) в ходе циклирований, что указывает на деградацию анодного материала и прогрессивное формирование SEI. Более точные выводы будут сделаны в дальнейшем, в том числе, на основании обработки результатов и расчета параметров цепи.

На рис. 7 приведены микрофотографии образца 1 кремниевой пленки после многократного литирования (более 150 циклирований при разном токе заряда). На поверхности образца наблюдаются отслоения кремниевого материала от подложки, указывающее на объемное расширение кремния и недостаточную его адгезию к стеклоуглеродной подложке. По данным энергодисперсионного спектрального анализа помимо кремния на отдельных участках поверхности присутствуют кислород (до 2.3 ат.%) и фтор (до 29.4 ат.%). Очевидно, что наличие фтора свидетельствует о разложении LiPF_6 в электролите на LiF и HF [19].

Таким образом, результаты в целом воспроизводят ранее отмеченные наблюдения [14]. При этом ограничение зарядной ем-

кости ожидаемо позволило увеличить количество циклирований при сохранении относительно высокой разрядной емкости и повысить срок функционирования электроосажденных пленок кремния. Следовательно, актуальным представляется дальнейшее исследование путей повышения эксплуатационных характеристик электроосажденных кремниевых пленок в составе литий-ионного источника тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического циклирования и электрохимического импеданса изучено поведение электроосажденных на стеклоуглероде пленок кремния толщиной от 2.5 до 4.9 мкм в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока.

Отмечено, что литирование кремниевых образцов начинается в области потенциалов отрицательнее 0.5 В относительно литиевого электрода, что связано с образованием соединений Li-Si переменного состава. Также показана вероятность разряда элементарного лития на поверхности кремниевых пленок, обусловленного замедленной диффузией лития в объем кремниевой пленки.

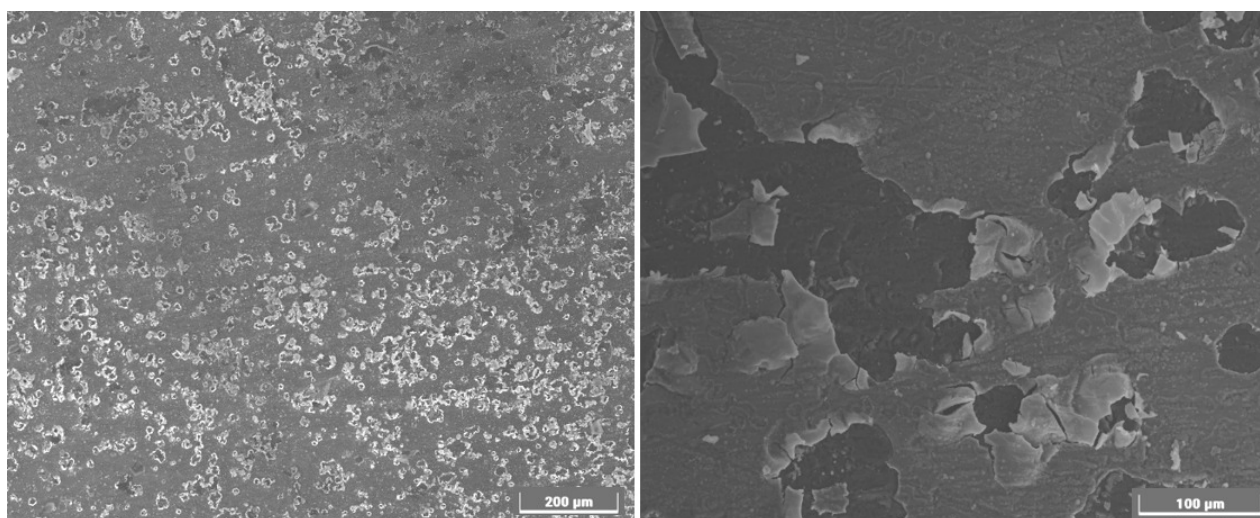


Рис. 7. Микрофотографии поверхности образца 1 кремниевой пленки на стеклоуглероде после многократного циклирования

Fig. 7. SEM-images of the surface of the silicon film sample 1 on glassy carbon after multiple cycling

Эксперименты по многократному литированию/делитированию образцов кремниевых пленок током C/10 выполнены с ограничением зарядной емкости сначала до 1000, а затем до 4000 мА·ч/г. Показано, что в этих условиях разрядная емкость и кулоновская эффективность исследуемого процесса постепенно увеличиваются до 840–980 мА·ч/г и до 84–98% соответственно, после чего значения стабилизируются. При повышении зарядной емкости отмечается аналогичная ситуация. В ходе циклирования разрядная емкость и кулоновская эффективность достигают 3850–3930 и 96–98% соответственно.

Циклирование высокими токами (до 2С) приводит к снижению разрядной емкости до значений от 1000 до 3000 мА·ч/г в зависимости от исследуемого образца, при этом дальнейшее циклирование током C/10 приводит к восстановлению значений разрядной емкости.

На основании измерений и испытаний показана постепенная деградация кремниевых пленок, скорость которой может быть снижена за счет выбора зарядной емкости, материала подложки, а также при использовании композитных тонкопленочных анодов на основе кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М. Проблемы оптимизации соотношения активных масс в электродах литий ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 2. С. 68–72. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>
2. Савина А. А., Боев А. О., Орлова Е. Д., Морозов А. В., Абакумов А. М. Никель – ключевой элемент энергетика будущего // Успехи химии. 2023. Т. 92, № 7. Номер статьи RCR5086. <https://doi.org/10.59761/RCR5086>
3. Журавлев В. Д., Щеколдин С. И., Андрюшин С. Е., Шерстобитова Е. А., Нефедова К. В., Бушкова О. В. Электрохимические характеристики и фазовый состав литиймарганцевой шпинели с избытком лития $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 3. С. 157–170. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>
4. Захарова Г. С., Фаттахова З. А., Трофимов А. А. Гидротермально-микроволновой синтез композита MnO/C в присутствии аскорбиновой кислоты // Журнал неорганической химии. 2024. Т. 69, № 12. С. 1785–1795. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24120116>
5. Братков И. В., Иванов А. Д., Колчин А. Д., Савицкий И. А. Получение композиционного анодного материала «сферический графит – SnO_2 » // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2025, Т. 68, вып. 1. С. 55–62. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20256801.7099>
6. Zhang Y., Wei Zh., Batuk M., Hadermann J., Filatov A., Chang J., Han H., Abakumov A., Dikarev E. Lithium-rich, oxygen-deficient spinel obtained through low-temperature decomposition of heterometallic molecular precursor // Energy Materials. 2025. Vol. 5. Art. 500063. <https://doi.org/10.20517/energymater.2024.213>
7. Galashev A. Y. Molecular dynamic study of the applicability of silicene lithium ion battery anodes: A review // Electrochemical Materials and Technologies. 2023. Vol. 2. Art. 20232012. <https://doi.org/10.15826/elmattech.2023.2.012>
8. Zhang Zh., Wu Y., Mo Z., Lei X., Xie X., Xue X., Qin H., Jiang H. Research progress of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries // RSC Advances. 2025. Vol. 15. Art. 10731. <https://doi.org/10.1039/d5ra01268f>
9. Korchun A. V., Evshchik E. Yu., Baskakov S. A., Bushkova O. V., Dobrovolsky Y. A. Influence of a binder on the electrochemical behaviour of Si/RGO composite as negative electrode material for Li-ion batteries // Chimica Techno Acta. 2020. Vol. 7. P. 259–268. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.4.21>
10. Леонова Н. М., Леонова А. М., Баширов О. А., Лебедев А. С., Трофимов А. А., Суздальцев А. В. Аноды на основе C/SiC для литий-ионных источников тока // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, вып. 1. С. 41–50. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-41-50>, EDN: ZFLYPF
11. Заворин А. В., Мосеенков С. И., Столярова С. Г., Окотруб А. В., Кузнецов В. Л. Использование композитов на основе МУНТ и Si в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах // Сибирский физический журнал. 2023. Т. 18, № 2. С. 66–75. <https://doi.org/10.25205/2541-9447-2023-18-2-66-75>
12. Yasuda K., Nohira T. Electrochemical production of silicon // High Temperature Materials and Processes. 2022. Vol. 41. P. 247–278. <https://doi.org/10.1515/htmp-2022-0033>
13. Salah M., Murphy P., Hall C., Francis C., Kerr R., Fabretto M. Pure silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review // J. Power Sources. 2019. Vol. 414. P. 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.068>
14. Леонова А. М., Леонова Н. М., Суздальцев А. В. Поведение электроосажденной пленки крем-

ния на стеклоуглероде при литировании и дели-
тировании // Электрохимическая энергетика. 2024.
Т. 24, вып. 3. С. 150–160. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-150-160>, EDN: ZPMQZQ

15. Laptev M. V., Isakov A. V., Grishenkova O. V., Vorob'ev A. S., Khudorozhkova A. O., Akashev L. A., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of thin silicon films from the KF–KCl–KI–K₂SiF₆ melt // Journal of the Electrochemical Society. 2020. Vol. 167. Art. 042506. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7aec>

16. Sethuraman V. A., Srinivasan V., Newman J. Analysis of electrochemical lithiation and delithiation kinetics in silicon // Journal of the Electrochemical Society. 2013. Vol. 160. P. A394–A403. <https://doi.org/10.1149/2.008303jes>

17. Domi Y., Usui H., Sakaguchi H. Analysis of the interfacial reaction between Si-based anodes and electrolytes in Li-ion batteries // Chemical Communications. 2024. Vol. 60. Art. 12986. <https://doi.org/10.1039/d4cc04134h>

18. Liu B., Luo M., Wang Z., Passolano Ch., Shaw L. On the specific capacity and cycle stability of Si@void@C anodes: Effects of particle size and charge/discharge protocol // Batteries. 2022. Vol. 8. Art. 10. <https://doi.org/10.3390/batteries8100154>

19. Lux S. F., Lucas I. T., Pollak E., Passerini S., Winter M., Kostecki R. The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes // Electrochemistry Communications. 2011. Vol. 14. P. 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.026>

REFERENCES

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

2. Savina A. A., Boev A. O., Orlova E. D., Morozov A. V., Abakumov A. M. Nickel as a key element in the future energy. *Russian Chemical Reviews*, 2023, vol. 92, art. RCR5086. <https://doi.org/10.59761/RCR5086>

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

4. Zakharova G. S., Fattakhova Z. A., Trofimov A. A. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of MnO/C composite in the presence of ascorbic acid. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2024, vol. 69, pp. 1844–1852. <https://doi.org/10.1134/S0036023624602903>

5. Bratkov I. V., Ivanov A. D., Kolchin A. D., Savitskiy I. A. Obtaining a composite material “spherical graphite–SnO₂”. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*, 2025. vol. 68, no. 1, pp. 55–62 (in Russian). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20256801.7099>

6. Zhang Y., Wei Zh., Batuk M., Hadermann J., Filatov A., Chang J., Han H., Abakumov A., Dikarev E. Lithium-rich, oxygen-deficient spinel obtained through low-temperature decomposition of heterometallic molecular precursor. *Energy Materials*, 2025, vol. 5, art. 500063. <https://doi.org/10.20517/energymater.2024.213>

7. Galashev A. Y. Molecular dynamic study of the applicability of silicene lithium ion battery anodes:

A review. *Electrochemical Materials and Technologies*, 2023, vol. 2, art. 20232012. <https://doi.org/10.15826/elmattech.2023.2.012>

8. Zhang Zh., Wu Y., Mo Z., Lei X., Xie X., Xue X., Qin H., Jiang H. Research progress of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 2025, vol. 15, art. 10731. <https://doi.org/10.1039/d5ra01268f>

9. Korchun A. V., Evshchik E. Yu., Baskakov S. A., Bushkova O. V., Dobrovolsky Y. A. Influence of a binder on the electrochemical behaviour of Si/RGO composite as negative electrode material for Li-ion batteries. *Chimica Techno Acta*, 2020, vol. 7, pp. 259–268. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.4.21>

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

11. Zavorin A. V., Moseenkov S. I., Stolyarova S. G., Okotrub A. V., Kuznetsov V. L. Investigation of composites based on MWCNTs and Si as an anode material in lithium-ion batteries. *Siberian Journal of Physics*, 2023, vol. 18, no. 2, pp. 66–75 (in Russian). <https://doi.org/10.25205/2541-9447-2023-18-2-66-75>

12. Yasuda K., Nohira T. Electrochemical production of silicon. *High Temperature Materials and Processes*, 2022, vol. 41, pp. 247–278. <https://doi.org/10.1515/htmp-2022-0033>

13. Salah M., Murphy P., Hall C., Francis C., Kerr R., Fabretto M. Pure silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review. *J. Power Sources*, 2019, vol. 414, pp. 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.068>

14. Leonova A. M., Leonova N. M., Suzdaltsev A. V. Behavior of electrodeposited silicon film on glassy carbon during lithiation and delithiation. *Electro-*

chemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 150–160 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-150-160>, EDN: ZPMQZQ

15. Laptev M. V., Isakov A. V., Grishenkova O. V., Vorob'ev A. S., Khudorozhkova A. O., Akashev L. A., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of thin silicon films from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, vol. 167, art. 042506. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7aec>

16. Sethuraman V. A., Srinivasan V., Newman J. Analysis of electrochemical lithiation and delithiation kinetics in silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, pp. A394–A403. <https://doi.org/10.1149/2.008303jes>

17. Domi Y., Usui H., Sakaguchi H. Analysis of the interfacial reaction between Si-based anodes and electrolytes in Li-ion batteries. *Chemical Communications*, 2024, vol. 60, art. 12986. <https://doi.org/10.1039/d4cc04134h>

18. Liu B., Luo M., Wang Z., Passolano Ch., Shaw L. On the specific capacity and cycle stability of Si@void@C anodes: Effects of particle size and charge/discharge protocol. *Batteries*, 2022, vol. 8, art. 10. <https://doi.org/10.3390/batteries8100154>

19. Lux S. F., Lucas I. T., Pollak E., Passerini S., Winter M., Kostecki R. The mechanism of HF formation in LiPF_6 based organic carbonate electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 2011, vol. 14, pp. 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.026>

Поступила в редакцию 07.08.2025; одобрена после рецензирования 03.09.2025; принята к публикации 10.09.2025; опубликована 30.09.2025
The article was submitted 07.08.2025; approved after reviewing 03.09.2025; accepted for publication 10.09.2025; published 30.09.2025