

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 3. С. 150–160

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 150–160

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-150-160>, EDN: ZPMQZQ

Научная статья

УДК 544.643

ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОЙ ПЛЕНКИ КРЕМНИЯ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ ПРИ ЛИТИРОВАНИИ И ДЕЛИТИРОВАНИИ

А. М. Леонова[✉], Н. М. Леонова, А. В. Суздальцев

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 28*

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

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

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

Аннотация. Кремний является одним из перспективных материалов анода литий-ионных источников тока с повышенными эксплуатационными характеристиками. Однако деградация кремния в ходе литирования/делитирования по-прежнему остается основной проблемой, которая не позволяет применять его в качестве электрода в коммерческих целях. В работе изучено поведение электроосажденной из расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ на стеклоуглероде пленки кремния толщиной около 5-6 мкм при ее литировании и делитировании в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока. Для этого были использованы методы циклирования в гальваностатическом режиме, электрохимического импеданса и сканирующей электронной микроскопии. Показана принципиальная возможность литирования/делитирования пленки и определены ее энергетические характеристики в ходе многократного циклирования. Однако в ходе 714 циклов заряда-разряда током 0.84 А/г разрядная емкость снизилась с 723 до 58 мА·ч/г. Отмечено, что причина деградации исследуемого образца заключается в отслоении пленки от подложки стеклоуглерода и ее растрескивание.

Ключевые слова: литий-ионный источник тока, электроосаждение, тонкопленочный кремниевый анод, литирование, морфология

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-03-2024-009/1 от 15.02.2024, FEUZ-2020-0037).

Для цитирования: Леонова А. М., Леонова Н. М., Суздальцев А. В. Поведение электроосажденной пленки кремния на стеклоуглероде при литировании и делитировании // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 3. С. 150–160. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-150-160>, EDN: ZPMQZQ

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

Article

Behavior of electrodeposited silicon film on glassy carbon during lithiation and delithiation

A. M. Leonova[✉], N. M. Leonova, A. V. Suzdaltsev

*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin
28 Mira St., Ekaterinburg 620002, 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>

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

Abstract. Silicon is one of the promising anode materials for lithium-ion batteries with enhanced performance. However, the degradation of silicon during lithiation/delithiation is still the main problem that prevents its commercial use as electrodes. In this work the behavior of a silicon film of about 5–6 μm thick electrodeposited from $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt on glassy carbon was studied during its lithiation and delithiation, the film being a part of the anode half-cell of a lithium-ion battery. For this purpose, the methods of cycling in galvanostatic mode, electrochemical impedance, and scanning electron microscopy were used. The principal possibility of lithiation/delithiation of the film was shown and its energy characteristics during multiple cycling were determined. However, during 714 charge-discharge cycles with the current being 0.84 A/g the discharge capacity decreased from 723 to 58 mA·h/g. It was noted that the cause of degradation of the investigated sample was the detachment of the film from the glassy carbon substrate and its cracking.

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

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-03-2024-009/1 dated February 15, 2024, FEUZ-2020-0037).

For citation: Leonova A. M., Leonova N. M., Suzdaltsev A. V. Behavior of electrodeposited silicon film on glassy carbon during lithiation and delithiation. *Electrochemical 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

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

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря относительно низкому саморазряду, высокой мощности и относительно высокому числу циклов заряда-разряда литий-ионные источники тока (ЛИИТ) являются одними из наиболее востребованных устройств для временного хранения энергии [1, 2]. Однако для современных потребителей портативной энергии (электротранспорт, беспилотные аппараты и др.) актуальным является повышение удельной мощности источника тока [2]. Лимитирующими удельную емкость и мощность элементами ЛИИТ являются электролит и электродные материалы [3–5].

Одним из перспективных анодных материалов ЛИИТ выступает кремний с емкостью, превышающей на порядок емкость графита, а также различные композиции на основе кремния, позволяющие скомпенсировать значительное (до 300–400%) объемное расширение кремниевого анода при высокой степени литизации кремния [6–8]. В источниках научно-технической информации предлагаются в качестве анода ЛИИТ наноразмерные кремниевые материалы [9], композиты на основе кремния [10], смеси из субмикронных и нано-размерных частиц кремния и карбида кремния [6, 7, 11], ма-

териалы с высокой пористостью [12], многослойные композиции типа кремний на углеродных нано-размерных сферах или трубках [13], а также тонкие кремниевые пленки [14, 15].

Многие из вышеперечисленных материалов могут быть получены такими методами, как электронно-лучевое испарение [16], вакуумное испарение [17], осаждение из паровой фазы [18], электрохимическое осаждение [19–21] и др. Все из вышеперечисленных методов обладают как преимуществами, так и недостатками, при этом электрохимические способы позволяют при относительно низких затратах и температуре получать непосредственно из кварца высокочистый кремний и материалы на его основе с необходимой морфологией и размерами частиц.

Целью настоящей работы является изучение поведения электроосажденной пленки кремния при многократном литировании и делитировании.

Известны работы, посвященные получению сплошных пленок кремния при электролизе расплавленных солей, однако такие пленки преимущественно были исследованы на предмет их фоточувствительности [22, 23]. В предварительных экспериментах нами была показана возможность литиро-

вания и делитирования электроосажденной пленки кремния, однако ее поведение в ходе многократного циклирования не проводилось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение пленки кремния. В качестве объекта исследований была выбрана пленка кремния с содержанием кремния более 99.9 мас.% и средней толщиной 5.5 мкм, электроосажденная из легкоплавкого расплавленного электролита LiCl-KCl-CsCl-K₂SiF₆ на стеклоглеродной подложке при температуре 540°C и катодной плотности тока 28.5 мА/см² в течение 30 мин. В работах [23, 24] более подробно изложены условия электроосаждения и данные о составе и базовых свойствах исследуемой пленки кремния. Перед изучением поведения в качестве анода ЛИИТ кремниевую пленку на стеклоглеродной подложке многократно промывали в дистиллированной воде и сушили в вакуумном шкафу в течение 12 часов.

Электрохимические исследования. Электрохимические характеристики кремниевое тонкопленочного анода были исследованы в 3-электродной ячейке, где в качестве противоиэлектрода и электрода сравнения выступала литиевая фольга. Сборку проводили в перчаточном боксе (O₂, H₂O < 0.1 ppm) в атмосфере аргона при температуре окружающей среды. Все электроды были разделены сепаратором и помещены в ячейку. В качестве электролита использовали 1М раствор LiPF₆ в смеси EC/DEC. Электрохимические измерения и циклирование проводили с использованием потенциостата Zive-SP2 (WonATech, Республика Корея) и потенциостата-гальваностата P-20X8 (Electrochemical Instruments, Россия).

Циклирование выполняли непрерывно в гальваностатическом режиме при разных токах заряда/разряда в области потенциалов от 1.5 до 0.05 В (отн. потенциала Li/Li⁺). Характеристики транспорта лития в кремни-

вом тонкопленочном аноде изучали методом гальваностатического прерывистого титрования, при котором длительность импульса и последующего периода релаксации составляли 15 минут. Методом электрохимического импеданса было изучено изменение омического сопротивления измерительной цепи в ходе многократного литирования.

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, Чехия) с детектором Xplore 30 EDS (Oxford Instruments, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические измерения. На рис. 1 приведена зарядно-разрядная зависимость первого формировочного цикла постоянным током 0.075 А/г. При заряде потенциал анода плавно менялся с 0.6 до 0.05 В, а при разряде с 0.05 до 0.9 В. При этом в ходе разряда в области потенциалов положительнее 0.6–0.7 В начались колебания потенциала, а затем потенциал анода резко сместился в область значений положительнее 1.5 В, что может быть вызвано повышением сопротивления анода. Несмотря на это, оценочное значение разрядной емкости первого цикла составило более 25000 мА·ч/г, что в разы превышает теоретическое значение. Причины такого завышения могут быть обусловлены обратимым формированием межфазного слоя, литированием стеклоглеродного токоподвода, а также восстановлением ионов лития до соответствующего металла, несмотря на ограничение потенциала заряда до 0.05 В. Ошибка в величине потенциала заряда может быть также связана с чистотой электрода сравнения и его фактическим потенциалом, однако в аналогичных экспериментах с другими анодными материалами подобные результаты не наблюдались [11].

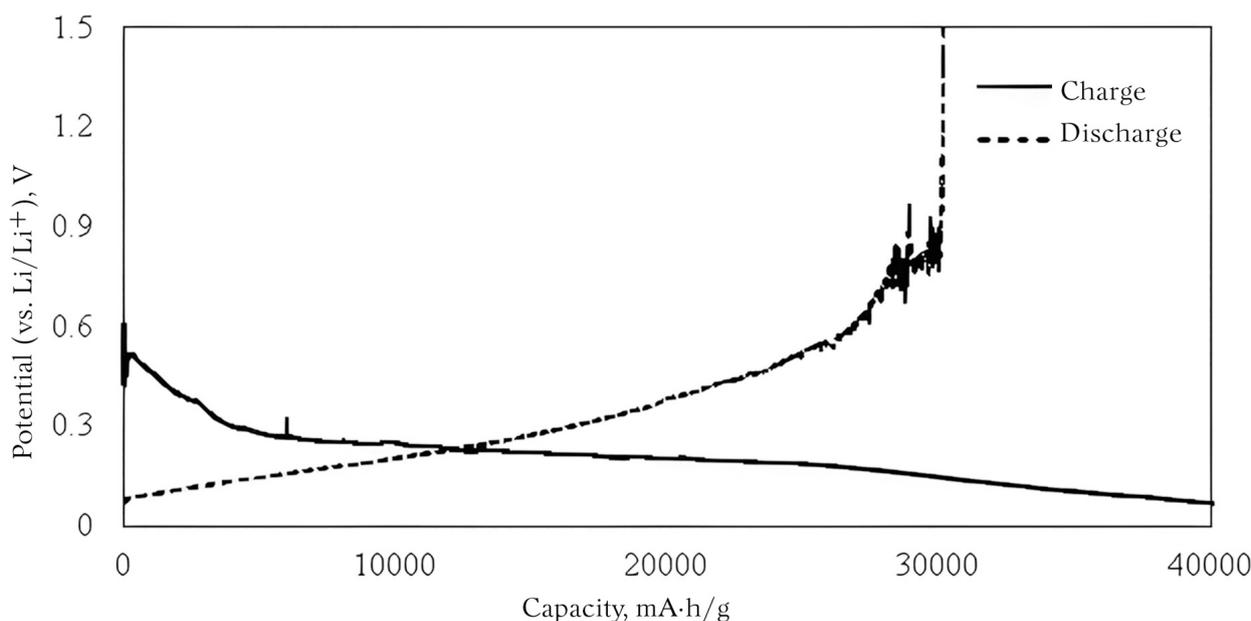


Рис. 1. Зарядно-разрядная зависимость изменения потенциала пленки кремния в ходе первого цикла при токе 0.075 A/g

Fig. 1. Charge-discharge dependencies of the change in silicon film potential during the first cycle at the current of 0.075 A/g

Последующее циклирование привело к падению разрядной емкости до значений около 3500–4000 мА·ч/г. При циклировании током 1.5 А/г в течение 14 циклов наблюдается падение емкости с 3795 до 314 мА·ч/г (рис. 2), что может быть обусловлено изменением объема кремния, его растрески-

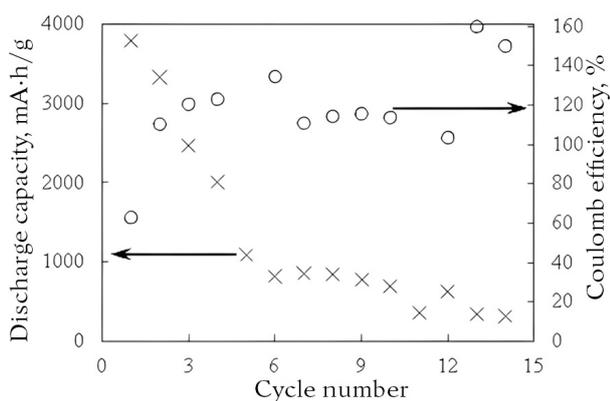


Рис. 2. Значения разрядной емкости и кулоновской эффективности в ходе циклирования кремниевого анода при токе 1.5 А/г

Fig. 2. The values of the discharge capacity and Coulombic efficiency for silicon anode during cycling at the current of 1.5 A/g

ванием и отслоением от токоподвода. Значения кулоновской эффективности варьируется в диапазоне от 100 до 160%, что также может быть вызвано частичной интеркаляцией лития в стеклоуглеродный токоподвод.

В ходе циклирования разными токами (0.42; 0.84; 1.68; 3.36 А/г) наблюдается общая тенденция снижения разрядной емкости при увеличении тока (рис. 3). При циклировании током 0.42 А/г величина разрядной емкости была нестабильна и колебалась в интервале 3665–5481 мА·ч/г. При циклировании токами 0.84, 1.68 и 3.36 А/г наблюдаются стабильные емкостные характеристики – 704, 126 и 47 мА·ч/г соответственно. Последующее циклирование током 0.84 А/г показывает восстановление емкости до 701 мА·ч/г, циклирование током 0.42 А/г привело к увеличению разрядной емкости в диапазоне 5097–6062 мА·ч/г. При малых токах наблюдается большой разброс значений. Аналогичным образом повышенное значение емкости можно объяснить интеркаляцией лития в токоподвод и восстановлением ионов лития до металла. Куло-

новская эффективность варьируется в диапазоне 70–100%.

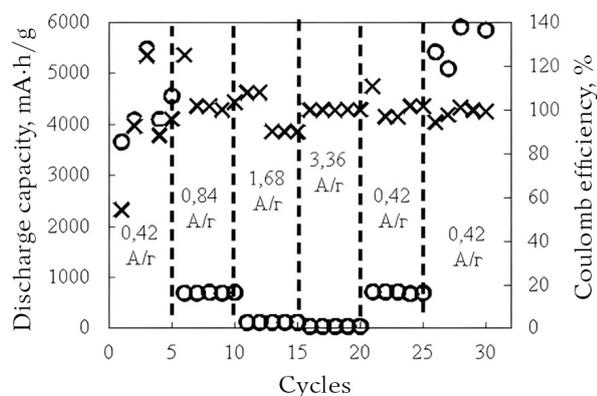


Рис. 3. Значения разрядной емкости и кулоновской эффективности в ходе циклирования кремниевого анода разными токами

Fig. 3. The values of discharge capacity and Coulombic efficiency for silicon anode during cycling at different currents

Многочисленное циклирование образца током 0.84 А/г показали постепенное падение разрядной емкости с 723 до 58 мА·ч/г в течение 714 циклов (рис. 4), при средней кулоновской эффективности около 100%. При этом на рис. 4 можно отметить колебания разрядной емкости и кулоновской эффективности, причинами которых могут выступать повреждение и восстановление межфазного слоя, окисление-восстановление электролита, увеличение объема крем-

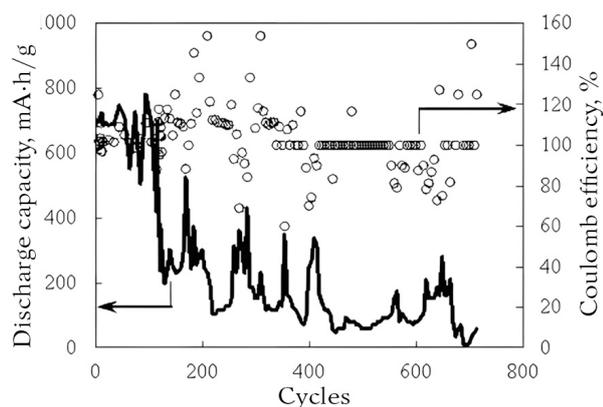


Рис. 4. Изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности при литировании кремниевой пленки током 0.84 А/г

Fig. 4. The values of discharge capacity and Coulombic efficiency for silicon anode during cycling at the current of 0.84 A/g

ния во время литирования/делитирования, а также образование и рост дендритов на литиевом электроде [15].

Коэффициент диффузии лития (D_{Li}^+) в кремниевом тонкопленочном электроде рассчитывали по зависимостям GITT, приведенным на рис. 5. Для исследуемой системы величина тока составляла 0.42 А/г. Для определения коэффициентов диффузии ионов лития использовали уравнение [25]

$$D_{GITT} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{n_m V_m}{S} \right) \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2,$$

где $n_m = \frac{I_0\tau}{Fz}$ – число молей активного вещества; V_m – молярный объем исходного соединения; S – общая площадь поверхности раздела между электролитом и электродом; ΔE_s – изменение установившегося напряжения ячейки для этого шага, а ΔE_t – полное переходное изменение напряжения ячейки для приложенного тока за время τ .

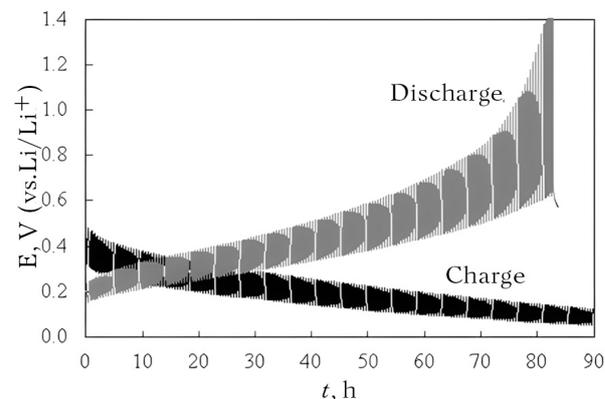


Рис. 5. Профиль GITT для кремниевого анода при заряде и разряде

Fig. 5. GITT profile for silicon anode during charging and discharging

Величина коэффициента диффузии при литировании составила от 10^{-10} до 10^{-12} см²/с, а при делитировании – от 10^{-9} до 10^{-11} , что совпадает с литературными данными [26].

Для уточнения причин колебания потенциала анода при разряде и снижения емкости были получены годографы для исследуемого образца кремниевого анода до и после многократного литирования. Из рис. 6

следует, что активное сопротивление анода практически не изменилось, что указывает на сохранение конструкции в целом. При этом сопротивление составило около 8 Ом, что может приводить к перегреву анода и всего источника тока, особенно при повышенных токах заряда. Данная проблема может быть решена за счет использования в качестве подложки и токоподвода материала с большей электропроводностью, уменьшения толщины электроосаждаемой пленки и использования в качестве тонкопленочного анода смеси кремния с углеродом.

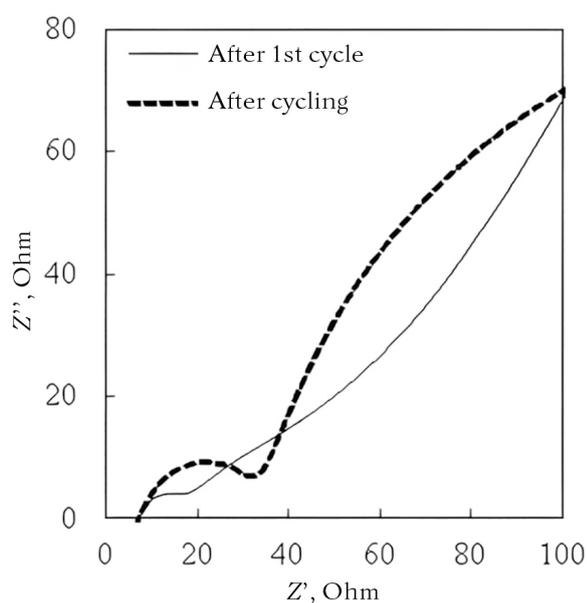


Рис. 6. Нодографы для кремниевого анода после первого (формировочного) цикла и после тестирования разными токами

Fig. 6. Nyquist plots for silicon anode after the first (formation) cycle and after application of different currents

Суммарное число циклов заряда-разряда кремниевой пленки составило более 800, после чего эксперименты были завершены, и измерительная ячейка разобрана и осмотрена визуально. На рис. 7 приведена фотография используемого сепаратора и литиевого противоэлектрода после многократного циклирования. Наблюдаются темные отложения на сепараторе, которые являются отслоившейся пленкой кремния с дендритами лития (присутствие лития было отмечено при дальнейшей отмывке кремния). В свою

очередь, на литиевом противоэлектроде были сформированы дендриты лития с включениями компонентов электролита, что также могло сказаться на колебаниях разрядной емкости [27] (см. рис. 4).



a/a

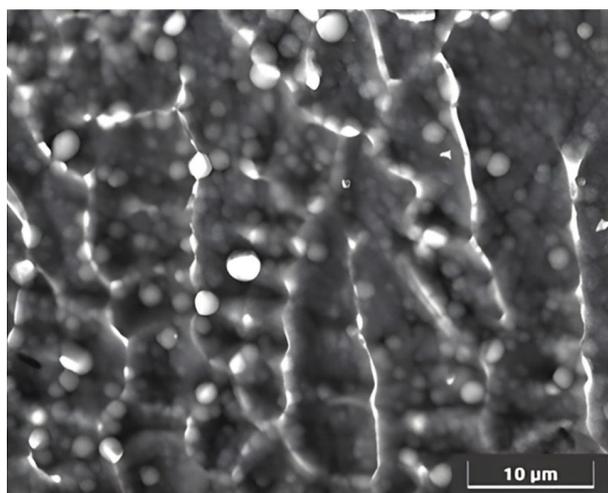


b/b

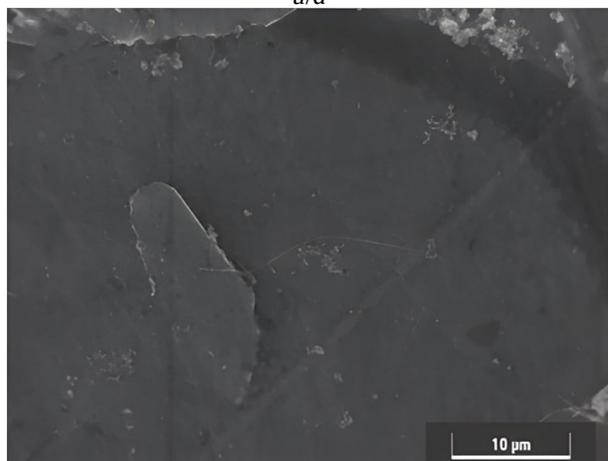
Рис. 7. Фотографии используемого сепаратора (а) и литиевого противоэлектрода (б) в литий-ионном источнике тока (цвет онлайн)

Fig. 7. The photographs of the separator used (a) and lithium counter-electrode (b) in a lithium-ion battery (color online)

Микрофотографии кремниевой пленки до и после многократного литирования приведены на рис. 8. Пленка до литирования была представлена сферолитными зародышами со средним диаметром около 3.5 мкм, которые, срастаясь, образуют сплошную пленку. После литирования можно наблюдать отсутствие пленки и каких-либо следов кремния на стеклоглеродном токоподводе, что может быть вызвано отслоением осадка при литировании и расширении кремния.



a/a



b/b

Рис. 8. Микрофотографии кремниевой тонкой пленки до (а) и после (б) многократного литирования
Fig. 8. The microphotographs of silicon thin film before (a) and after (b) multiple lithiation

По данным энергодисперсионного анализа на поверхности тонкой пленки до литирования наблюдается присутствие кислорода до 4.1 ат.%. При этом после литирования,

по данным ЭДС-анализа, кремний и кислород не обнаружены. Это может быть связано с образованием оксида лития и удалением его с поверхности тонкой пленки при отмывке.

Таким образом, результаты выполненных измерений в целом указывают на принципиальную возможность использования электроосажденных пленок кремния в составе ЛИИТ, при этом для уточнения возможности ее использования при многократном циклировании необходимы дальнейшие работы, направленные на определение допустимой емкости анода без разрушения, снижение электрического сопротивления анода, токоподвода и контакта между ними, поиск альтернативного токоподвода и изучение возможности синтеза сплошных осадков кремния с углеродом. Также необходима проверка работы кремниевой пленки при использовании в качестве катода коммерческих катодных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методами гальваностатического циклирования и электрохимического импеданса изучено поведение тонкопленочного кремниевого анода в составе анодного полуэлемента ЛИИТ. В качестве анода использован образец пленки кремния толщиной 5-6 мкм на стеклоглеродной подложке (токоподводе), которая была получена электроосаждением из расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 545°C.

В результате исследований были отмечены следующие особенности поведения исследуемого образца при литировании и делитировании:

- емкость при заряде и разряде может в разы превышать теоретическое значение (4200 мА·ч/г), что может быть вызвано как интеркаляцией лития в стеклоглеродную подложку, так и образованием SEI, но, вероятнее всего, обусловлено разрядом элементарного лития;

- в ходе циклирования токами от 0.42 до 3.36 А/г разрядная емкость составила от 47 вплоть до 6062 мА·ч/г при кулоновской эффективности 70–100% и выше, при этом наиболее заметные колебания емкости характерны для низких скоростей заряда;
- в ходе многократного циклирования током 0.84 А/г разрядная емкость образца уменьшилась с 723 до 58 мА·ч/г, при этом были также отмечены значительные колебания ее величины;
- коэффициент диффузии лития в исследуемом образце составил при литировании от 10^{-10} до 10^{-12} см²/с, что согласуется с данными, полученными другими авторами для кремниевых анодов.

В результате многократного циклирования отмечено полное отслоение и разрушение пленки кремния, что указывает на необходимость дальнейшей оптимизации анодного полуэлемента ЛИИТ на основе тонкопленочного кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савина А. А., Боев А. О., Орлова Е. Д., Морозов А. В., Абакумов А. М. Никель – ключевой элемент энергетики будущего // *Успехи химии*. 2023. Т. 92, № 7. Номер статьи RCR5086. <https://doi.org/10.59761/RCR5086>
2. 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>
3. Савина А. А., Карасева Е. В., Мочалов С. Э., Колосницын В. С. Влияние концентрации перхлората лития на числа переноса катиона лития в сульфатных растворах // *Электрохимическая энергетика*. 2024. Т. 24, № 1. С. 28–37. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-28-37>
4. Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М. Проблемы оптимизации соотношения активных масс в электродах литийионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2020. Т. 20, № 2. С. 68–72. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>
5. Абрамова Е. Н., Бобылева З. В., Дрожжин О. А., Абакумов А. М., Антипов Е. В. Неграфитизируемый углерод – анодный материал для металл-ионных аккумуляторов // *Успехи химии*. 2024. Т. 93, № 2. Номер статьи RCR5100. <https://doi.org/10.59761/RCR5100>
6. Чемезов О. В., Исаков А. В., Аписаров А. П., Брежестовский М. С., Бушкова О. В., Баталов Н. Н., Зайков Ю. П., Шапкин А. П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2013. Т. 13, № 4. С. 201–204.
7. 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>
8. Суздальцев А. В., Гевел Т. А., Парасотченко Ю. А., Павленко О. Б. Краткий обзор результатов использования электроосажденного кремния для устройств преобразования и накопления энергии // *Расплавы*. 2023. № 1. С. 99–108. <https://doi.org/10.31857/S0235010623010127>
9. Khan M., Yan S., Ali M., Mahmood F., Zheng Y., Li G., Liu J., Song X., Wang Y. Innovative solutions for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries: Overcoming challenges and real-world applications // *Nano-Micro Lett*. 2024. Vol. 16. Article number 179. <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01388-3>
10. Andersen H. F., Lie Foss C. E., Voje J., Tronstad R., Mokkelbost T., Vullum P. E., Ulvestad A., Kirkengen M., Mæhlen J. P. Silicon-carbon composite anodes from industrial battery grade silicon // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. Article number 14814. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51324-4>
11. 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, № 1. С. 41–50. <https://doi.org/10.1608-4039-2023-23-1-41-50>
12. An W., Gao B., Mei Sh., Xiang B., Fu J., Wang L., Zhang Q., Chu P. K., Huo K. Scalable synthesis of ant-nest-like bulk porous silicon for high-performance lithium-ion battery anodes // *Nature Communications*. 2019. Vol. 10. Article number 1447. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09510-5>
13. Fan Z., Wang Y., Zheng S., Xu K., Wu J., Chen S., Liang J., Shi A., Wang Zh. A submicron Si@C core-shell intertwined with carbon nanowires and graphene nanosheet as a high-performance anode material for lithium ion battery // *Energy Storage*

Materials. 2021. Vol. 39. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.005>

14. Vivegnis S., Baudhuin L.-C., Delhalle J., Mekhalif Z., Renner F. U. Electrodeposition of silicon films from organic solvents on nanoporous copper substrates // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2023. Vol. 54. P. 77–88. <https://doi.org/10.1007/s10800-023-01940-w>

15. 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>

16. Ilves V. G., Zuev M. B., Vasin A. A., Korusenko P. M., Sokovnin S. Yu., Ulitko M. V., Gerasimov A. S. Properties of an amorphous crystalline nanopowder Si–SiO₂ produced by pulsed electron beam evaporation // *Materials Chemistry and Physics*. 2024. Vol. 316. Article number 129026. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129026>

17. Dian J., Macek A., Niznansky D., Nemeč I., Vrkošlav V., Chvojka T., Jelinek I. SEM and HTEM study of porous silicon-relationship between fabrication, morphology and optical properties // *Applied Surface Science*. 2004. Vol. 238. P. 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.218>

18. El Omari G., El Kindoussy Kh., Aqil M., Mouad Dahbi M., Alami J., Makha M. Advances in physical vapor deposited silicon/carbon based anode materials for Li-ion batteries // *Heliyon*. 2024. Vol. 10. Article number e30431. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30431>

19. Jiang S., Zhang Y., Fan J., Yao J., Luo L., Zhou Zh., Dong P., Xiao W. In situ constructed MgO parclose-concerted fabrication of silicon/carbon hybrids via a high-efficiency and expedited electrochemical process in molten salt // *Chemical Engineering Journal*. 2024. Vol. 484. Article number 149428. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149428>

20. Link S., Dimitrova A., Krischok S., Ivanov S. Electrochemical deposition of silicon in organic

electrolytes // *Encyclopedia of Solid-Liquid Interfaces / K. Wandelt, G. Busetti, eds. Elsevier, 2024. P. 446–461. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85669-0.00005-2>*

21. Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D. R., Yu E. T., Bard A. J. Electrodeposition of crystalline silicon films from silicon dioxide for low-cost photovoltaic applications // *Nature Communications*. 2019. Vol. 10. Article number 5772. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13065-m>

22. 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>

23. Ustinova Y., Pavlenko O., Zhuk S., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrodeposition of silicon from the low-melting LiCl-KCl-CsCl-K₂SiF₆ electrolytes // *Journal of the Electrochemical Society*. 2022. Vol. 169. Article number 032506. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac5a1c>

24. Pavlenko O. B., Suzdaltsev A. V., Parasotchenko Yu. A., Zaikov Yu. P. Electrochemical synthesis and characterization of silicon thin films for energy conversion // *Silicon*. 2023. Vol. 15. P. 7765–7770. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02615-z>

25. Pan K., Zou F., Canova M., Zhu Y. Kim J.-H. Systematic electrochemical characterizations of Si and SiO anodes for high-capacity Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2019. Vol. 413. P. 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.010>

26. 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>

27. Kim J. S., Kim D. W., Jung H. T., Choi J. W. Controlled lithium dendrite growth by a synergistic effect of multilayered graphene coating and an electrolyte additive // *Chemistry of Materials*. 2015. Vol. 27. P. 2780–2787. <https://doi.org/10.1021/cm503447u>

REFERENCES

1. Savvina 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, article no. RCR5086. <https://doi.org/10.59761/RCR5086>

2. Zhuravlev V. D., Shchekoldin S. I., Andrushin 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>

3. Savvina A. A., Karaseva E. V., Mochalov S. E., Kolosnitsyn V. S. Effect of lithium perchlorate concentration on lithium cation transference number in sulpholane solutions. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 1, pp. 28–37 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-28-37>

4. Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M. The active materials ratio in electrodes of lithiumion 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>

5. Abramova E. N., Bobyleva Z. V., Drozhzhin O. A., Abakumov A. M., Antipov E. V.

Hard carbon as anode material for metal-ion batteries. *Russian Chemical Reviews*, 2024, vol. 93, article no. RCR5100. <https://doi.org/10.59761/RCR5100>

6. Chemezov O. V., Isakov A. V., Apisarov A. P., Brezhestovsky M. S., Bushkova O. V., Batalov N. N., Zaikov Yu. P., Shashkin A. P. Electrolytic production of silicon nanofibers from the KCl-KF-K₂SiF₆-SiO₂ melt for composite anodes of lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 201–204 (in Russian).

7. 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, no. 4, pp. 259–268. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.4.21>

8. Suzdaltsev A. V., Gevel T. A., Parasotchenko Yu. A., Pavlenko O. B. Brief review of the results of using electrodeposited silicon in energy conversion and storage devices. *Rasplavy*, 2023, no. 1, pp. 99–108 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0235010623010127>

9. Khan M., Yan S., Ali M., Mahmood F., Zheng Y., Li G., Liu J., Song X., Wang Y. Innovative solutions for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries: Overcoming challenges and real-world applications. *Nano-Micro Lett.*, 2024, vol. 16, no. 1, article no. 179. <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01388-3>

10. Andersen H. F., Lie Foss C. E., Voje J., Tronstad R., Møkkelbost T., Vullum P. E., Ulvestad A., Kirkengen M., Mæhlen J. P. Silicon-carbon composite anodes from industrial battery grade silicon. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, article no. 14814. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51324-4>

11. 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>

12. An W., Gao B., Mei Sh., Xiang B., Fu J., Wang L., Zhang Q., Chu P. K., Huo K. Scalable synthesis of ant-nest-like bulk porous silicon for high-performance lithium-ion battery anodes. *Nature Communications*, 2019, vol. 10, article no. 1447. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09510-5>

13. Fan Z., Wang Y., Zheng S., Xu K., Wu J., Chen S., Liang J., Shi A., Wang Zh. A submicron Si@C core-shell intertwined with carbon nanowires and graphene nanosheet as a high-performance anode material for lithium ion battery. *Energy Storage Materials*, 2021, vol. 39, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.005>

14. Vivegnis S., Baudhuin L.-C., Delhalle J., Mekhalif Z., Renner F. U. Electrodeposition of silicon films from organic solvents on nanoporous copper substrates. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2023,

vol. 54, pp. 77–88. <https://doi.org/10.1007/s10800-023-01940-w>

15. 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>

16. Ilves V. G., Zuev M. B., Vasin A. A., Korusenko P. M., Sokovnin S. Yu., Ulitko M. V., Gerasimov A. S. Properties of an amorphous crystalline nanopowder Si–SiO₂ produced by pulsed electron beam evaporation. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, vol. 316, article no. 129026. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129026>

17. Dian J., Macek A., Niznansky D., Nemeč I., Vrkošlav V., Chvojka T., Jelinek I. SEM and HTEM study of porous silicon-relationship between fabrication, morphology and optical properties. *Applied Surface Science*, 2004, vol. 238, pp. 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.218>

18. El Omari G., El Kindoussy Kh., Aqil M., Mouad Dahbi M., Alami J., Makha M. Advances in physical vapor deposited silicon/carbon based anode materials for Li-ion batteries. *Heliyon*, 2024, vol. 10, article no. e30431. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30431>

19. Jiang S., Zhang Y., Fan J., Yao J., Luo L., Zhou Zh., Dong P., Xiao W. In situ constructed MgO parclose-concerted fabrication of silicon/carbon hybrids via a high-efficiency and expedited electrochemical process in molten salt. *Chemical Engineering Journal*, 2024, vol. 484, article no. 149428. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149428>

20. Link S., Dimitrova A., Krischok S., Ivanov S. Electrochemical deposition of silicon in organic electrolytes. In: Wandelt K., Busetti G., eds. *Encyclopedia of Solid-Liquid Interfaces*. Elsevier, 2024, pp. 446–461. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85669-0.00005-2>

21. Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D. R., Yu E. T., Bard A. J. Electrodeposition of crystalline silicon films from silicon dioxide for low-cost photovoltaic applications. *Nature Communications*, 2019, vol. 10, article no. 5772. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13065-m>

22. 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>

23. Ustinova Y., Pavlenko O., Zhuk S., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrodeposition of silicon from the low-melting LiCl-KCl-CsCl-K₂SiF₆ electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, vol. 169, article no. 032506. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac5a1c>

24. Pavlenko O. B., Suzdaltsev A. V., Parasotchenko Yu. A., Zaikov Yu. P. Electrochemical synthesis and characterization of silicon thin films for energy conversion. *Silicon*, 2023, vol. 15, pp. 7765–7770. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02615-z>

25. Pan K., Zou F., Canova M., Zhu Y., Kim J.-H. Systematic electrochemical characterizations of Si and SiO anodes for high-capacity Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2019, vol. 413, pp. 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.010>

26. 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>

27. Kim J. S., Kim D. W., Jung H. T., Choi J. W. Controlled lithium dendrite growth by a synergistic effect of multilayered graphene coating and an electrolyte additive. *Chemistry of Materials*, 2015, vol. 27, pp. 2780–2787. <https://doi.org/10.1021/cm503447u>

Поступила в редакцию 18.07.2024; одобрена после рецензирования 15.08.2024;
принята к публикации 22.08.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 18.07.2024; approved after reviewing 15.08.2024;
accepted for publication 22.08.2024; published 30.09.2024