

06

Зависимость электрохимических параметров композитных SiO/C-анодов для литий-ионных аккумуляторов от состава и температуры синтеза

© Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: darina.lozhka94@gmail.com

Поступило в Редакцию 24 сентября 2021 г.
В окончательной редакции 23 ноября 2021 г.
Принято к публикации 24 ноября 2021 г.

Приведены результаты исследования анодов, полученных карбонизацией монооксида кремния с помощью реакции с твердофазным фторуглеродом $CF_{0.8}$. Проведены исследования зарядно-разрядных кривых при разных токах в зависимости от состава и температуры синтеза композитов. Проанализированы необратимые потери 1-го цикла и вклад в них собственных потерь, обусловленных образованием оксида лития и его силикатов, и потерь, связанных с образованием SEI. Установлено различие в поведении анодов из SiO, карбонизированного путем отжига с $CF_{0.8}$ при $T = 800^\circ C$ (SiO/C-композит) и монооксида кремния, отожженной с $CF_{0.8}$ при $T > 1000^\circ C$, при которой одновременно с карбонизацией происходит диспропорционирование SiO (композит d -SiO/C). Различие, состоящее в более высокой разрядной емкости, более высокой кулоновской эффективности и способности d -SiO/C работать при более высоких токах объясняется изменением состава матрицы SiO_x , происходящим в процессе диспропорционирования. Обнаружен эффект формирования d -SiO/C-анодов путем предварительного литирования малым током, после которого электроды могут заряжаться и разряжаться значительно большими токами. Эффект объясняется аморфизацией кремниевых кристаллитов и возрастающим при этом коэффициентом диффузии лития.

Ключевые слова: композитные аноды SiO/C, литий-ионные аккумуляторы, диспропорционирование монооксида кремния, карбонизация фторуглеродом.

DOI: 10.21883/JTF.2022.03.52137.267-21

Введение

Нестехиометрические оксиды кремния SiO_x являются альтернативными кремнию анодными материалами для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1–4]. Их использование позволяет контролировать электрохимические характеристики за счет управления компонентами, неактивными по отношению к литию. При первом литировании происходит реакция конверсии SiO с образованием силикатов и оксида лития (необратимые фазы). В результате этой конверсии появляется наноразмерный кремний, который обратимо реагирует с литием, образуя интерметаллические соединения Li_xSi [5–9]. Необратимые фазы, во-первых, выполняют роль буферной матрицы изменяющегося в процессе литирования и делиитирования объема и ограничивают количество внедренного Li. Для фазы $Li_{15}Si_4$ начальное объемное расширение составляет около 400% [10], что \sim в 2 раза больше по сравнению с тем, что происходит при литировании SiO [2,11]. Во-вторых, считается, что аноды, изготовленные из монооксида кремния, обладают более высокой скоростью переноса заряда, чем Si и даже графит [12], что важно для улучшения мощностных характеристик. По мнению авторов [9], это происходит благодаря образующимся силикатам лития, а по данным обзора [2] благодаря высокому коэффициенту диффузии Li^+ в Li_2O . Тем не

менее, несмотря на имеющиеся достоинства, оксиды кремния обладают рядом недостатков, препятствующих их применению. Образование необратимых фаз приводит к относительно низкой начальной кулоновской эффективности. Оксиды кремния представляют собой изоляторы с низкой электропроводностью, что снижает электрохимическую активность SiO_x -анодов. Проблема изменения объема в случае SiO_x не такая серьезная, как для Si, однако ею также нельзя пренебречь. Для решения данных проблем были разработаны различные стратегии, такие как создание композитов, среди которых особое внимание уделяется углеродным композитам SiO_x/C [2,13–18].

В настоящей работе для формирования SiO/C-анодов был использован недавно предложенный нами способ карбонизации кремния и его оксидов при взаимодействии их с твердофазным фторуглеродом $CF_{0.8}$ в атмосфере Ar [19–21]. Реакции с образованием газообразных продуктов, происходящие при взаимодействии $CF_{0.8}$ с монооксидом кремния, позволяют получить композитный пористый материал с углеродной оболочкой вокруг частиц SiO. Свойства такого анодного материала могут быть изучены в „чистом виде“ без дополнительных компонентов, используемых в намазной технологии, так как электроды изготавливаются в виде таблеток. Еще одной особенностью процесса является происходящее

одновременно с карбонизацией при $T > 1000^\circ\text{C}$ частичное диспропорционирование монооксида кремния на Si и SiO₂ (образование $d\text{-SiO}$), а при более высоких температурах — формирование на поверхности таблеток карбида кремния кубического политипа, в том числе в форме вискероидов SiC [21]. В работе [22] было исследовано влияние температуры отжига на электрохимические характеристики анодов SiO/C, изготовленных из смеси, содержащей 40% SiO и 60% CF_{0.8}. В настоящей работе сообщается о концентрационной и температурной зависимости электрохимических параметров композитных анодов.

1. Эксперимент

Исходным материалом для синтеза SiO/C служили коммерческие продукты монооксида кремния SiO марки ОСЧ (особо чистый) и фторида углерода состава CF_{0.8} (Галополимер). Порошки, взятые в нужной весовой пропорции, тщательно перемешивались и перетирались в агатовой ступке. Из полученных смесей при давлении 180 МПа прессовались таблетки диаметром 10 мм, которые отжигались в квазизамкнутом объеме графитовых кассет. Кассеты помещались в муфельную печь с кварцевой трубой, нагретой до 400°C и продуваемой аргоном высокой чистоты (99.998%). Далее осуществлялось медленное повышение температуры со скоростью 3.3 grad/min до заданной в диапазоне $T = 800\text{--}1100^\circ\text{C}$, выдержка в течение часа и охлаждение в Ag на краю трубы в течение 30 min.

До и после отжига производились взвешивание, измерение толщины и площади полученных таблеток, из которых определялась плотность ρ . Удельная поверхность образцов S_{specific} определялась методом БЭТ (Браунера, Эммета и Теллера) по изотерме адсорбции азота при температуре 77 К с помощью адсорбционно-структурного анализатора ASAP 2020 фирмы Micromeritics.

Для изготовления электродов из полученных таблеток их толщина уменьшалась с помощью шлифовки до $\sim 100\ \mu\text{m}$, их площадь варьировалась от 30 до 50 mm², масса испытуемых образцов составляла 2–5 mg. После чего осуществлялась приклейка образцов на медную фольгу суспензией на основе поливинилиденфторида (PVDF), высокорасщепленного графита и NMP (N-метилпиролидона) с последующей вырезкой по диаметру ячейки.

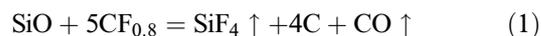
Гальваностатические измерения проводились в двухэлектродных дисковых ячейках CR2032 диаметром 15 mm с литиевым противэлектродом, для чего использовался стенд СТ3008W-5V10mA (Neware). В качестве электролита служил продукт Tinci TC-E918, представляющий собой 1M раствор LiPF₆ в смеси EC/PC/DEC/EMC/PA (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат, пропилацетат).

Заряд (литирование) и разряд (экстракция лития) электродов на первом цикле осуществлялись, как правило, плотностью тока $j = 10\ \text{mA/g}$. Заряд ограничивался напряжением 10 mV, разряд напряжением 2 V.

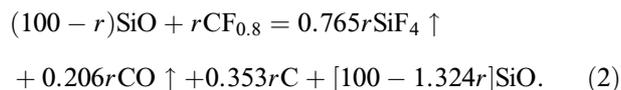
Измерения импеданса выполнялись с использованием модульного потенциостата/гальваностата фирмы Biologic VSP в диапазоне частот ν от 100 kHz до 0.01 Hz, амплитуда переменного напряжения составляла 7 mV. Измерения проводились в двухэлектродных ячейках с литиевым противэлектродом, поляризацией которого можно пренебречь, поскольку заряд образцов осуществлялся малым током.

2. Состав и физические свойства SiO/C-композитов

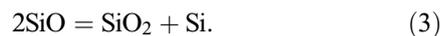
Взаимодействие SiO и нестехиометрического монофторида углерода CF_{0.8} происходит при температуре 400–650°C [21]. В настоящей работе для карбонизации SiO использовались относительно низкие температуры $< 1100^\circ\text{C}$, когда количество образующегося карбида кремния мало и его можно не принимать в расчет [22]. Тогда в соответствии с реакцией



при стехиометрическом составе исходной смеси 24.5% SiO + 75.5% CF_{0.8} в твердой фазе остается только углерод. Чтобы получить композит SiO/C, в продукте реакции должна остаться моноокись кремния, которую следует взять в избытке. Для произвольного соотношения исходных компонентов, где r — содержание фторуглерода в весовых процентах, уравнение (1) можно записать следующим образом:



На рис. 1, а показана расчетная зависимость концентрации SiO и C в образовавшемся композите в зависимости от количества монооксида кремния в исходной смеси. Начиная с температуры 1000°C, кроме взаимодействия с фторуглеродом, одновременно происходит диспропорционирование SiO:



Количество кремния и размер его преципитатов, образующихся в течение такого же часового отжига SiO при разной температуре, было определено нами с помощью количественного рентгенодифракционного анализа в работе [23].

Исходная плотность спрессованных таблеток, независимо от концентрации SiO, составляла $\sim 1.4\ \text{g/cm}^3$, после отжига ее значение уменьшалось за счет образования газообразных продуктов реакции SiF₄ и CO. Экспериментальные значения относительной потери массы

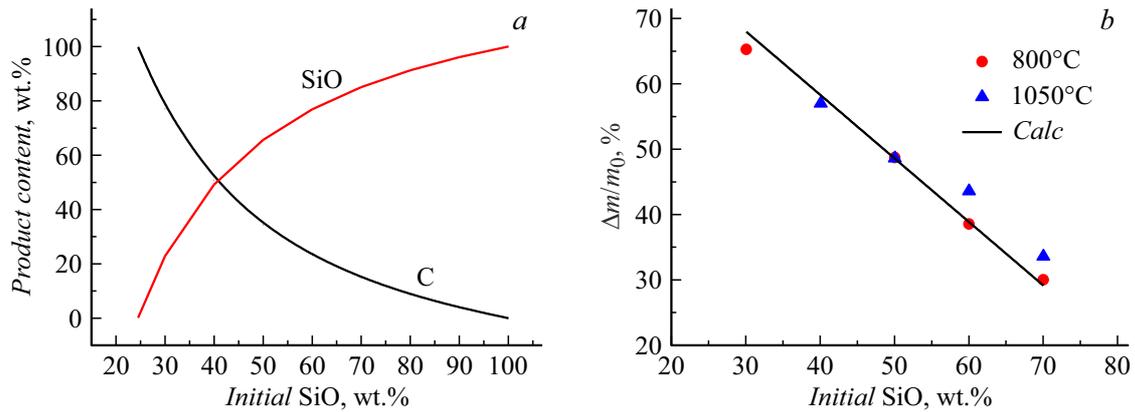


Рис. 1. Концентрационная зависимость от процентного содержания SiO в исходной смеси: *a* — продуктов реакции (2), монооксида кремния и углерода; *b* — относительной потери массы для образцов, отожженных при $T = 800$ и 1050°C (экспериментальные и расчетные значения).

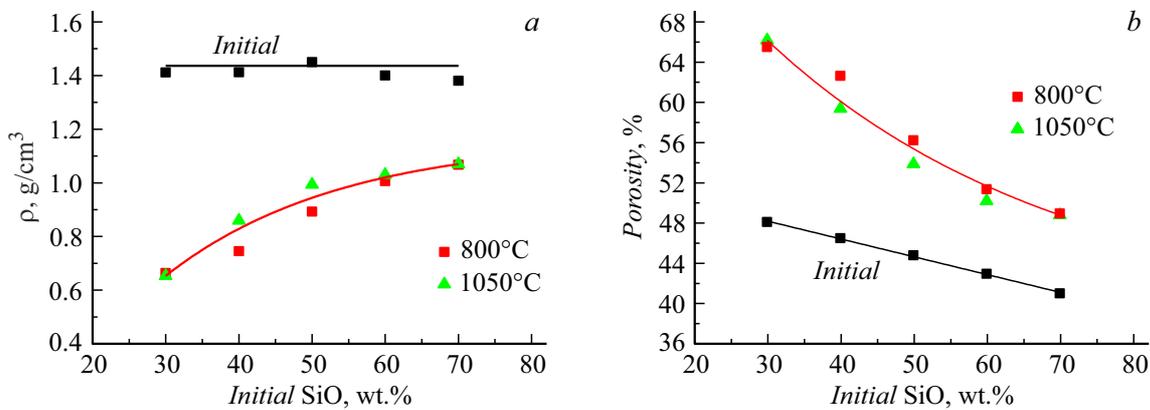


Рис. 2. Зависимость плотности (*a*) и пористости (*b*) образцов от исходной концентрации SiO до и после отжига при $T = 800$ и 1050°C .

снижались по мере роста количества SiO в исходном материале (ini SiO), что хорошо согласуется с данными расчета (рис. 1, *b*). Соответственно, плотность отожженных таблеток ρ возрастала (рис. 2, *a*), а пористость p падала (рис. 2, *b*), оставаясь примерно одинаковой для обеих температур отжига 800 и 1050°C . Средняя пористость таблеток оценивалась по формуле $p = 1 - \rho/\rho_{\text{mix}}$, где ρ_{mix} — расчетная плотность компактной смеси известного состава: (CF_{0.8} + SiO) до отжига и (C + SiO) после отжига. При расчете ρ_{mix} принимались следующие значения для плотности их компонентов: $\rho_{\text{CF}_{0.8}} = 2.94 \text{ g/cm}^3$ [24], $\rho_{\text{SiO}} = 2.13 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{C}} = 1.86 \text{ g/cm}^3$ (плотность сажи). Из рис. 2 видно, что увеличение температуры термообработки от 800 до 1050°C мало влияет на плотность и пористость композитов.

Площадь внутренней поверхности S измерялась для образцов с 40 и 70% SiO в исходной смеси, которые отжигались при трех разных температурах. Для сравнения была также определена S для исходного порошка SiO после измельчения, которая чрезвычайно

Таблица 1. Удельная площадь поверхности образцов, отжигавшихся при разной температуре

T отжига, $^\circ\text{C}$	S , m^2/g 40%SiO	S , m^2/g 70%SiO	S , m^2/g 100%SiO
—			0.36
800	252	62.8	
1050	222	54.9	
1100	213	53.2	

мала по сравнению с композитными материалами. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что чем больше в композите углерода, тем выше площадь поверхности, т.е. нанокристаллический углерод, образующийся на поверхности частиц SiO [22], вносит основной вклад в эту площадь. Увеличение температуры отжига немного снижает S , что, по-видимому, связано с процессом спекания, сопровождающегося закрытием какого-то числа пор.

Таблица 2. Удельное сопротивление таблеток, отожженных при 1050°C, в зависимости от исходного состава смеси и содержания углерода в готовом композите SiO/C

SiO _{ini} , w%	C (1050°), w%	ρ_{el} , $\Omega \cdot \text{cm}$
30	77.1	82
40	50.7	110
50	34.2	178
60	23.0	2300
70	14.9	1600

Удельное электрическое сопротивление ρ_{el} композитов разного состава оценивалось, исходя из сопротивления отожженных таблеток до их утоньшения. Из табл. 2 видно, что увеличение количества углерода приводит к значительному уменьшению удельного сопротивления образцов.

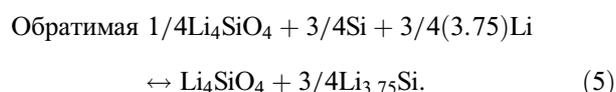
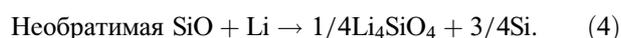
3. Влияние состава SiO/C на электрохимические параметры анодов

На рис. 3 приводятся зарядно-разрядные кривые 1-го цикла для композитных анодов разного состава, отжигавшихся при температурах, соответствующих карбонизации при 800°C (образование SiO/C) и карбонизации в сочетании с диспропорционированием при 1050°C (образование *d*-SiO/C).

Отчетливо видно, что по мере увеличения количества SiO в исходной смеси происходит увеличение зарядной и разрядной емкости и изменение формы зарядных кривых: для образцов с высоким содержанием SiO на начальном участке наблюдается достаточно резкое падение напряжения с выходом на пологий участок, что характерно для электродов на основе кремния. В образцах с высоким содержанием углерода начальный участок становится более пологим, и на нем при $U \approx 0.9 \text{ V}$ на-

блюдается изменение наклона кривой, как в углеродных материалах [25]. Сравнивая зарядно-разрядные кривые для SiO/C- и *d*-SiO/C-образцов, можно видеть, что в первом случае как зарядная, так и разрядная кривые располагаются по напряжению несколько выше, чем во втором, а переход к длинному пологому участку на зарядной кривой начинается при более высоком потенциале, к тому же сам этот участок имеет больший наклон.

На рис. 4 приведена зависимость зарядной и разрядной емкости первого цикла для SiO/C-анодов в зависимости от исходного содержания SiO. Для сравнения с экспериментальными значениями зарядной емкости показана зависимость, рассчитанная по формуле $Q_{ch}(\text{calc}) = 2680s + 375(1 - s)$, где $Q = 2680 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ теоретическая емкость SiO в предположении, что Li реагирует со всем содержащимся в ней кремнием, $375 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ емкость углерода, s — доля SiO в готовом композите. Экспериментальная разрядная емкость сравнивается с обратимой емкостью композита, рассчитанной как $Q_{dch}(\text{calc}) = 1700s + 375(1 - s)$, где $1700 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ обратимая емкость SiO, полученная исходя из реакций, происходящих при первом литировании [1]:



В обоих случаях при расчете предполагалось, что литий с кремнием образует сплав состава $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$. Расчетные и экспериментальные зависимости обнаруживают сходную тенденцию возрастания емкости по мере увеличения процентного содержания монооксида кремния в исходной смеси.

Кулоновская эффективность (CE) 1-го цикла возрастает по мере увеличения количества *ini* SiO (рис. 5), при этом для 1050-градусных образцов во всем концентрационном диапазоне CE несколько выше. Это обусловлено

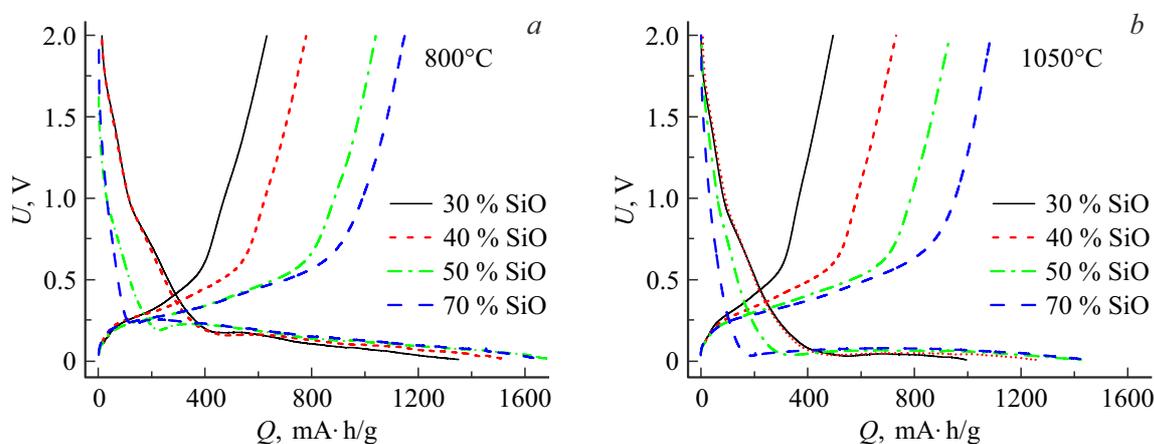


Рис. 3. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые 1-го цикла для анодов SiO/C (a) и *d*-SiO/C (b), полученных из исходных смесей с разным содержанием SiO. Плотность тока 10 mA/g.

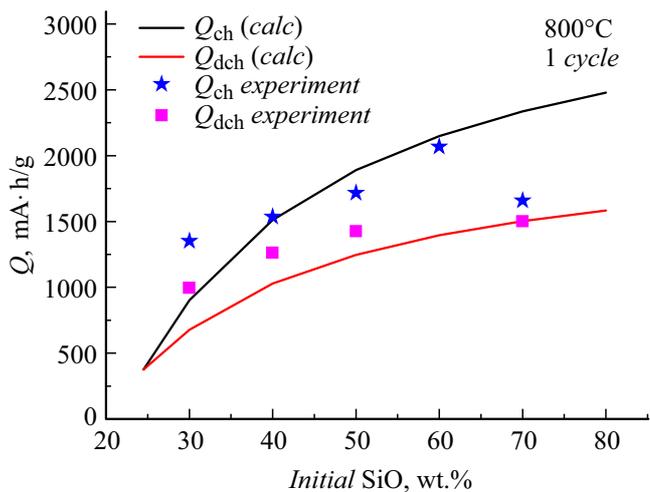


Рис. 4. Зарядная и разрядная емкость 1-го цикла в зависимости от содержания SiO в исходной смеси: точки — экспериментальные значения, линии — расчетные величины.

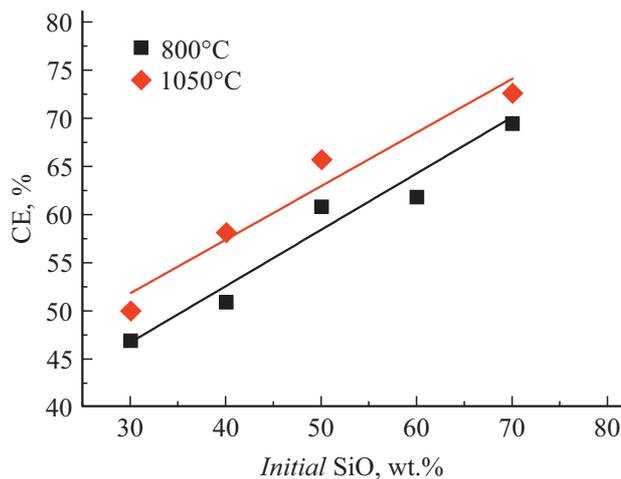


Рис. 5. Кулоновская эффективность 1-го цикла для SiO/C- и d-SiO/C-анодов в зависимости от исходного состава.

снижением необратимых потерь за счет превращения при диспропорционировании части SiO в неактивный SiO₂ [26,27]. Низкая CE в образцах с большим содержанием углерода (малым количеством SiO) связана с высокими потерями на SEI, за которые отвечает углерод, имеющий большую площадь поверхности (табл. 1).

На образцах SiO/C и d-SiO/C с разной исходной концентрацией монооксида кремния были проведены измерения способности работать при повышенных токах. Для этого сначала на протяжении 5 циклов электроды циклировались при плотности тока $j = 10 \text{ mA/g}$, после чего плотность тока заряда и (или) разряда увеличивали (соответственно числитель и знаменатель в дробях на рис. 6). Из рис. 6 видно, что при увеличении тока наиболее резкое снижение емкости наблюдается для образцов с высоким содержанием SiO. Возвращение на

18-ом цикле в режим $j = 10 \text{ mA/g}$ приводит к возрастанию емкости, причем для образцов 30, 40 и 50% SiO разрядная емкость возвращается практически к первоначальному значению. Немного стабильнее ведут себя композиты d-SiO/C, хотя абсолютное значение емкости для них ниже. По-видимому, это связано с демпфирующим действием неактивной по отношению к Li двуокиси кремния [27]. Лучше всего ведут себя образцы с начальным содержанием 30–50% SiO в обоих случаях как для SiO/C, так и для d-SiO/C.

4. Зависимость от температуры формирования композитов

На рис. 7 представлены зарядно-разрядные кривые 1-го цикла для образцов двух составов, отжигавшихся при различной температуре. Видно, что диспропорционирование монооксида кремния приводит к уменьшению зарядной и разрядной емкостей для d-SiO/C (1050°) по сравнению с SiO/C (800°) электродами и почти полной невозможности внедрить литий в образцы, отожженные при $T \geq 1100^\circ\text{C}$.

С увеличением температуры отжига происходит сдвиг пологого участка зарядных кривых в сторону меньших напряжений U , что приводит к уменьшению напряжения U_b , которое мы принимаем за начало этого участка. В результате при первом литировании напряжение на высокотемпературных образцах ($T \geq 1100^\circ\text{C}$) достигает установленного ограничения в 10 mV раньше, чем выходит на плато, при котором электрод набирает большую часть емкости, и его невозможно зарядить должным образом (см. синие кривые 1100 на рис. 7 (в онлайн версии)). Аналогичное поведение электродов из d-SiO, подвергшейся диспропорционированию при $T \geq 1100^\circ\text{C}$, наблюдали авторы [28]. В наших экспериментах уменьшение плотности тока в два раза до 5 mA/g приводило к тому, что такие высокотемпературные образцы все же удавалось зарядить. На рис. 8 показаны зарядные и разрядные кривые для 1100-градусных образцов, записанные для 1-го цикла в режиме тока 10 mA/g, 2-го при 5 mA/g (формировка), и 3-го цикла вновь при 10 mA/g. Таким образом, высокотемпературные образцы d-SiO/C после предварительной формирования низким значением j далее способны работать при более высоких плотностях тока.

Заметим, что форма зарядной кривой с наклонным пологим участком, характерная для цикла 3, сохраняется и на последующих циклах. В d-SiO/C-электродах, отжигавшихся при $T < 1100^\circ\text{C}$, и не требовавших предварительной формирования, этот наклон появлялся уже на 2-м цикле (рис. 9) и сохранялся на последующих. Кулоновская эффективность после первого цикла постепенно возрастает и на 5-м цикле составляет 93 и 95.3% соответственно для SiO/C- и d-SiO/C-композитов.

Проанализируем зарядно-разрядные кривые рис. 7. На рис. 10 представлена зависимость напряжения U_b от

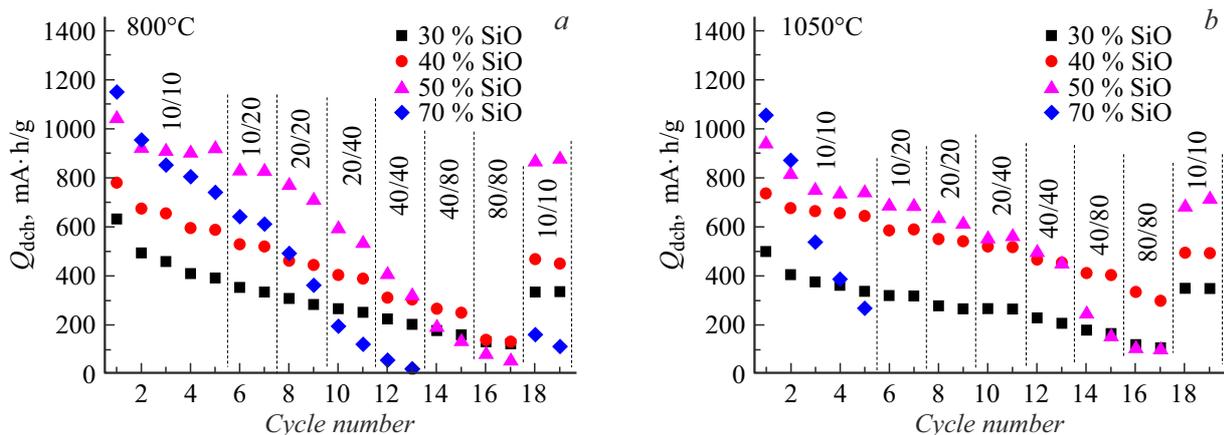


Рис. 6. Разрядная емкость SiO/C- (a) и d-SiO/C-анодов (b) в зависимости от номера цикла при разных токах заряда (указан в числителе) и разряда (в знаменателе) j , [mA/g].

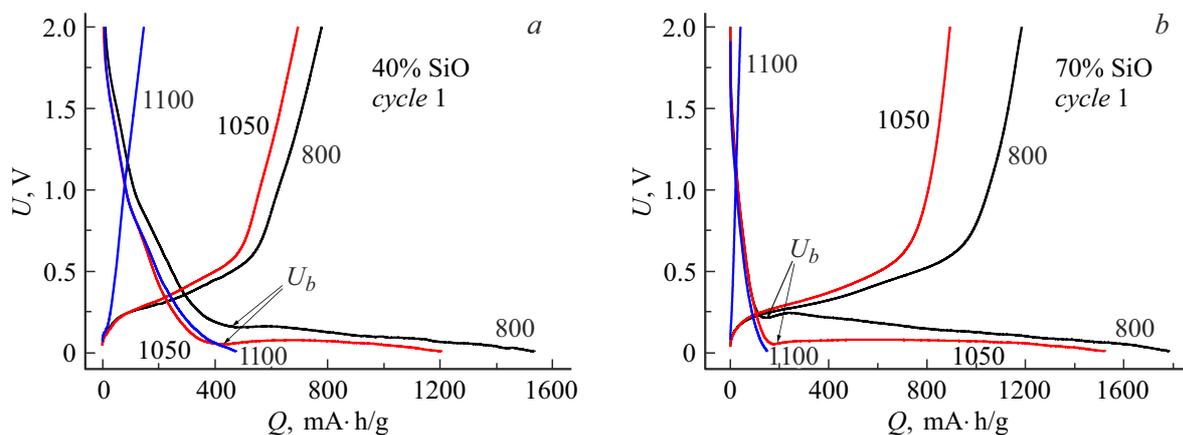


Рис. 7. Зарядно-разрядные кривые 1-го цикла для электродов, отожженных при разной температуре: a — с исходным составом 40% SiO и b — 70% SiO, $j = 10$ mA/g. Чтобы не перегружать рисунок, показаны кривые только для трех температур отжига: 800, 1050 и 1100°C. U_b — напряжение перехода зарядной кривой к пологому участку.

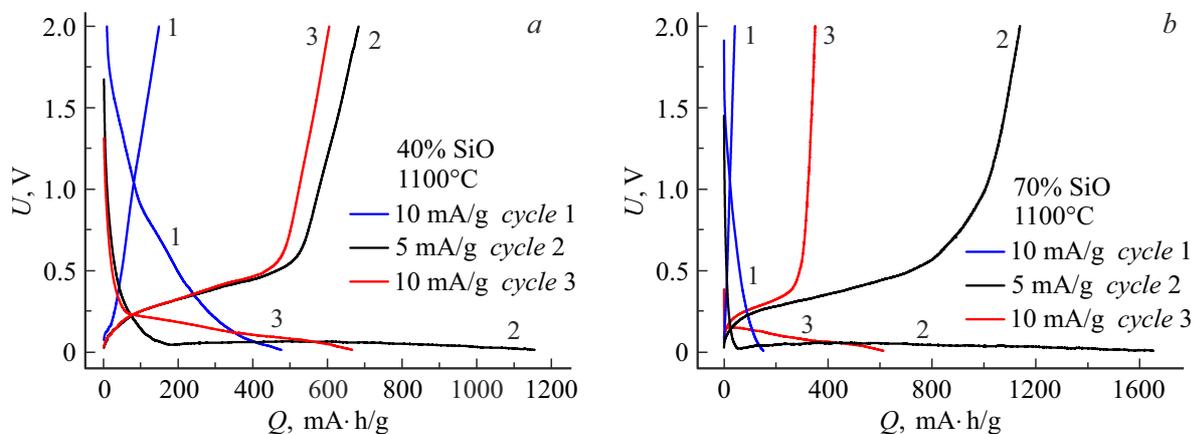


Рис. 8. Зарядно-разрядные кривые для образцов, отожженных при $T = 1100^\circ\text{C}$, для токов: 10 (1-й цикл), 5 (2-й цикл) и 10 mA/g (3-й цикл): a — образец с исходным составом 40% SiO, b — 70% SiO.

температуры отжига. Его смещение сопоставляется с изменением состава матрицы SiO_x происходящей за счет выделения Si преципитатов [23]. Из графиков $U_b = f(T)$ и $x = f(T)$ видно, что по мере роста температуры отжига U_b смещается в сторону меньших значений, а x при этом возрастает. В большинстве работ такого рода смещение зарядно-разрядных кривых объясняется высоким перенапряжением реакции внедрения лития в SiO-электроды. Причиной этого перенапряжения авторы [9,29] считают низкую электронную проводимость SiO_2 , образовавшегося при диспропорционировании SiO, а авторы [26] — появление Si.

Повышение температуры карбонизации приводит к росту кулоновской эффективности электродов на первом цикле (рис. 11). Хорошо известно, что электродам на основе монооксида кремния свойственно низкое значение CE, поскольку при первом внедрении лития происходит образование необратимых фаз Li_2O и силикатов лития с

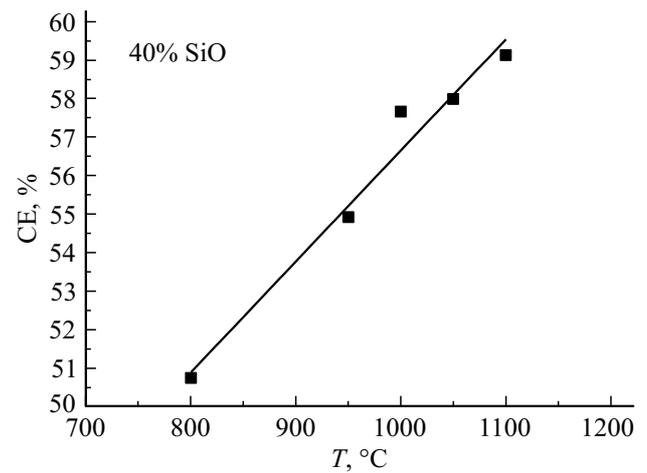


Рис. 11. Зависимость кулоновской эффективности первого цикла от температуры отжига для образцов с исходной концентрацией 40% SiO. Плотность тока заряда/разряда 10 mA/g для $T < 1100^\circ\text{C}$, 5 mA/g для $T \geq 1100^\circ\text{C}$.

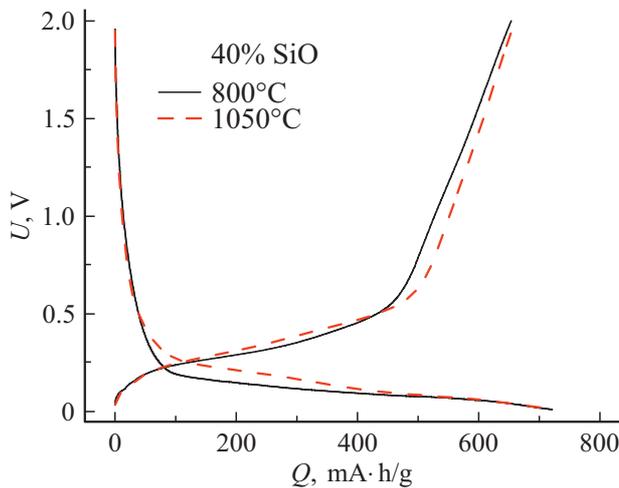


Рис. 9. Зарядно-разрядные кривые 2-го цикла для образцов с исходным составом 40% SiO, отожженных при двух разных температурах, $j = 10 \text{ mA/g}$.

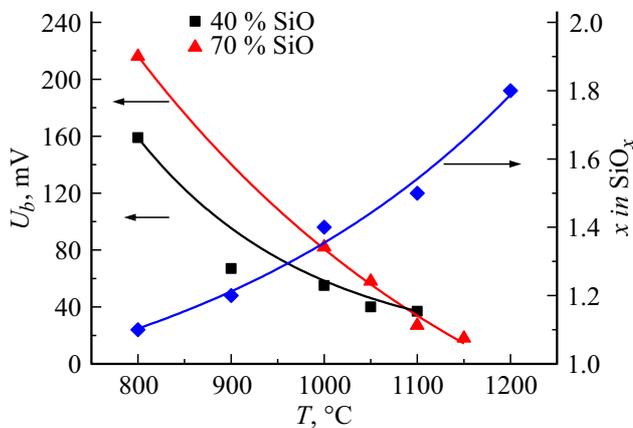


Рис. 10. Зависимость напряжения U_b от температуры отжига при первом литировании. Правая ось показывает как изменяется с температурой состав матрицы SiO_x .

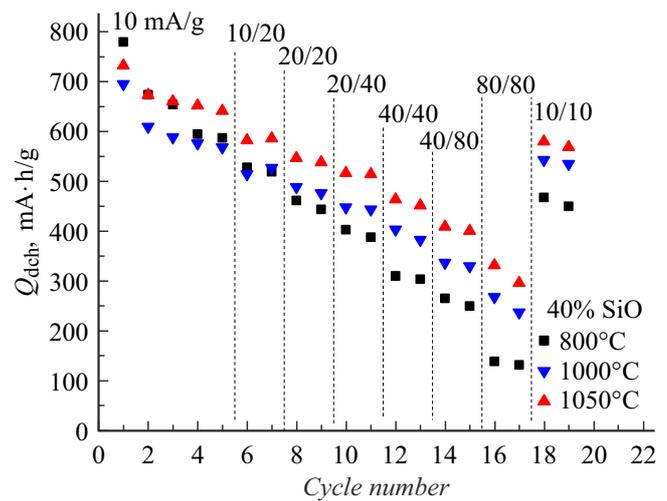
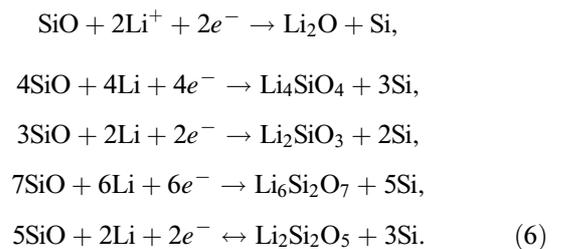


Рис. 12. Зависимость разрядной емкости от номера цикла при разных плотностях тока для электродов, изготовленных из исходной смеси с 40% SiO и термообработанных при разной температуре.

выделением наноразмерного кремния, который способен к обратимому литированию [4]:



Следует отметить, что последняя реакция не всеми считается обратимой [9]. Диспропорционирование приводит к уменьшению весового содержания фазы SiO,

участвующего в необратимом внедрении лития, как следствие, наблюдается возрастание СЕ.

О способности работы при более высоких токах для анодов, отожженных при разной температуре, можно судить по данным, представленным на рис. 12. Видно, что для образцов, подвергшихся диспропорционированию, падение Q_{dch} при увеличении плотности тока меньше, чем для образцов, карбонизированных при 800°C . Иными словами, повышение температуры отжига приводит к улучшению мощностных характеристик электродов (кроме 1-го цикла).

5. Анализ необратимых потерь 1-го цикла

Разделим вклад различных составляющих в величину необратимой емкости. Для этого из данных гальваностатических измерений рассчитаем суммарную необратимую емкость первого цикла, затрачиваемую на образование SEI и формирование силикатов и ед.ч. оксида лития, $Q_{irr} = Q_{ch} - Q_{dch}$. Разделив Q_{irr} на процентное содержание SiO в конечном продукте s , получаем удельные необратимые потери Q_s на единицу массы SiO. На рис. 13 полученные зависимости представлены в полулогарифмическом масштабе.

Экстраполяцией графиков, представленных на рис. 13, к $s = 100\%$ находим емкость $Q_{s,100}$, которая характеризует удельные потери на единицу массы SiO в материале без углерода (собственно внутренние потери, возникающие в результате реакции конверсии с образованием необратимых соединений лития). Для образцов, отжигавшихся при 800°C , внутренние удельные потери составляют $Q_{s,100} = 474 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, а для отжигавшихся при 1050°C они меньше $Q_{s,100} = 339 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. Полагая, что эти величины отражают только внутренние потери, так как потерями на SEI для чистого SiO из-за ее чрезвычайно малой площади поверхности можно пренебречь,

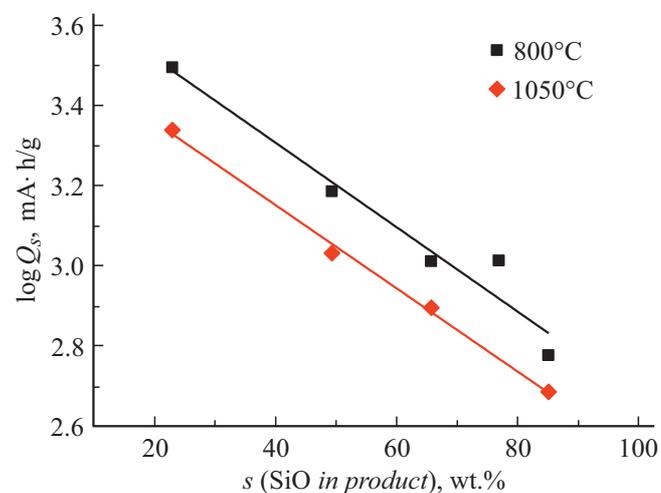


Рис. 13. Зависимость удельной необратимой емкости Q_s от расчетного содержания SiO в композите.

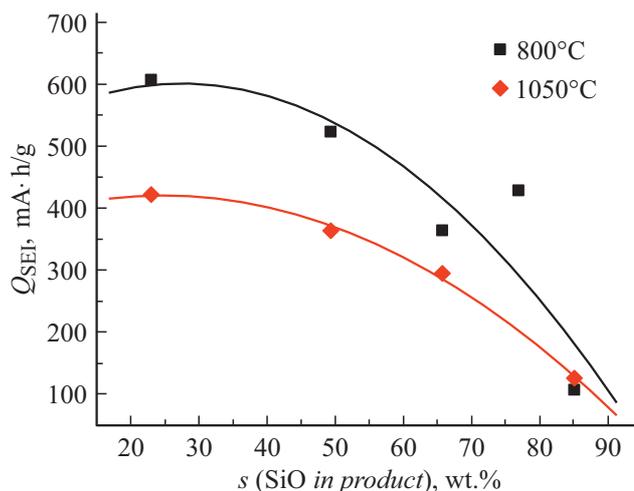


Рис. 14. Зависимость необратимой части емкости, обусловленной SEI, от содержания SiO в композите.

находим полные внутренние потери для образцов с разным содержанием монооксида кремния путем умножения $Q_{s,100}$ на количество SiO в конечном продукте реакции карбонизации $Q_{int} = s \cdot Q_{s,100}$. Соответственно потери за счет SEI — это разность между общими и внутренними потерями $Q_{SEI} = Q_{irr} - Q_{int}$. Из рис. 14 видно, что повышение температуры отжига приводит к значительному уменьшению потерь на SEI, которые сильнее проявляются для составов с меньшим количеством SiO. Разницу потерь на SEI между SiO/C и *d*-SiO/C нельзя объяснить только снижением площади поверхности. Например, для образцов с 40% SiO в исходном порошке ($s = 49.3\%$ SiO в продукте реакции) потери на SEI при повышении температуры отжига снизились на 30%, а площадь поверхности уменьшилась всего лишь \sim на 12%. Следовательно, повышение температуры отжига воздействует в основном на углеродную составляющую композита, свойства которой изменяются так, что потери на SEI снижаются. При анализе спектров комбинационного рассеяния света в SiO/C-материале [22] было обнаружено лишь небольшое возрастание с температурой степени графитизации углеродной оболочки, которая вряд ли могла заметно повлиять на процесс образования SEI.

Полученные данные о необратимых потерях первого цикла сведены в табл. 3. Они свидетельствуют о меньших собственных потерях на образование оксида лития и его силикатов в образцах, отожженных при более высокой температуре. Причиной является произошедшее диспропорционирование SiO. При заряде электрода в необратимую реакцию с литием вступает только монооксид кремния, двуокись кремния инертна, а реакция с нанокремнием обратима [27]. Если внутренние необратимые потери связаны только с монооксидом SiO, то они должны быть пропорциональны ее весовым процентам.

Матрицу SiO_x можно представить, как двухкомпонентную систему, состоящую из неразложившейся части

Таблица 3. Необратимые потери 1-го цикла в зависимости от содержания SiO для композитов, отожженных при двух разных температурах

% SiO		800°C				1050°C			
s_i в исходном составе	s в продукте	Q_{int} , mA·h/g	Q_s , mA·h/g	Q_{int} , mA·h/g	Q_{SEI} , mA·h/g	Q_{int} , mA·h/g	Q_s , mA·h/g	Q_{int} , mA·h/g	Q_{SEI} , mA·h/g
30	22.9	719	3125	109	607	499	2180	78	422
40	49.3	757	1535	234	523	530	1076	167	363
50	65.7	675	1028	312	364	518	787	223	294
60	76.9	793	1031	365	428			260	—
70	85.1	510	599	404	106	413	486	288	125
100	100	474	474	474	—	339	339	339	—

Таблица 4. Зависимость от температуры отжига количества выделившегося кремния, размера его преципитатов, число молей кислорода x в матрице SiO_x [23] и массовой доли k неразложившейся SiO

$T, °C$	Количество Si, w%	Диаметр Si преципитатов, nm	x в SiO_x -матрице	k (SiO в SiO_x), w%
ini	6.7	3.6	1.0	100
800	10.3	3.3	1.1	86.8
900	19.0	3.5	1.2	74.6
1000	25.0	4.3	1.4	52.4
1050	27.5	5.9	1.45	47.3
1100	28.3	7.8	1.5	42.3
1200	34.6	13.4	1.8	15.5

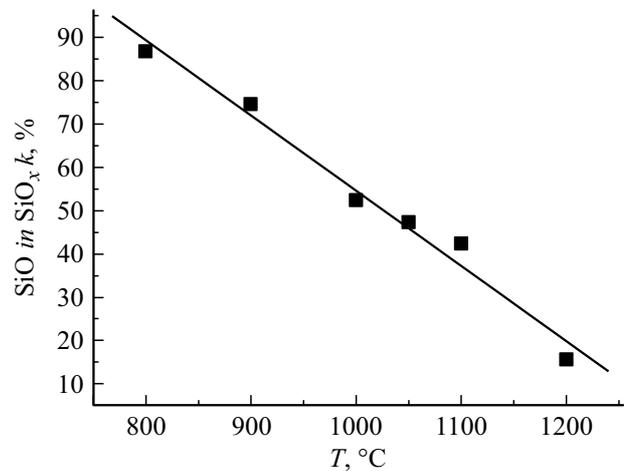


Рис. 15. Доля неразложившейся монооксида кремния k в зависимости от температуры отжига.

монооксида с молярной долей b и двуоксида кремния

$$2SiO_x = bSiO + (2 - b)SiO_2, \quad (7)$$

из которой следует, что $b = 2(2 - x)$, а весовая доля неразложившегося SiO составляет

$$k = (2 - x)M_{SiO} / (A_{Si} + xA_O), \quad (8)$$

где M_{SiO} — молекулярная масса SiO, A_{Si} и A_O — атомная масса кремния и кислорода соответственно. Используя данные нашей работы [23] о температурной зависимости состава матрицы SiO_x , получаем процентное содержание SiO в зависимости от температуры отжига, которые приведены в табл. 4 и на рис. 15.

На рис. 16 приводятся значения необратимых потерь, обусловленных реакциями конверсии и восстановлением электролита, а также суммарных необратимых потерь в зависимости от состава композитов. На рис. 16, c и d звездочками показаны величины внутренней поверхности композитов (значения из табл. 1), которые неплохо повторяют ход кривых для Q_{SEI} . Таким образом, это подтверждает, что необратимые потери, обусловленные образованием SEI, связаны с сильно возрастающей площадью поверхности в образцах с высоким содержанием углерода.

6. Спектроскопия электрохимического импеданса

Для исследования влияния температуры отжига на процесс внедрения лития в SiO/C и d -SiO/C были проведены импедансные измерения на электродах с исходным содержанием 40 wt% SiO, отожженных при двух температурах. После окончания процесса внедрения Li, т.е. по достижении ограничивающего напряжения 10 mV, электрод отключался от стенда и релаксировал в бестоковом режиме в течение нескольких часов. В результате релаксации на нем устанавливалось напряжение $U = 90$ mV. После этого производились измерения импеданса. Заряд 1100-градусного образца на первом цикле осуществлялся плотностью тока 5 mA/g, 800-градусного 10 mA/g, на последующих циклах для обоих образцов $j = 10$ mA/g. Полученные годографы в координатах Найквиста представлены на рис. 17. Графики показывают, что диспропорционирование приводит к уменьшению импеданса электродов.

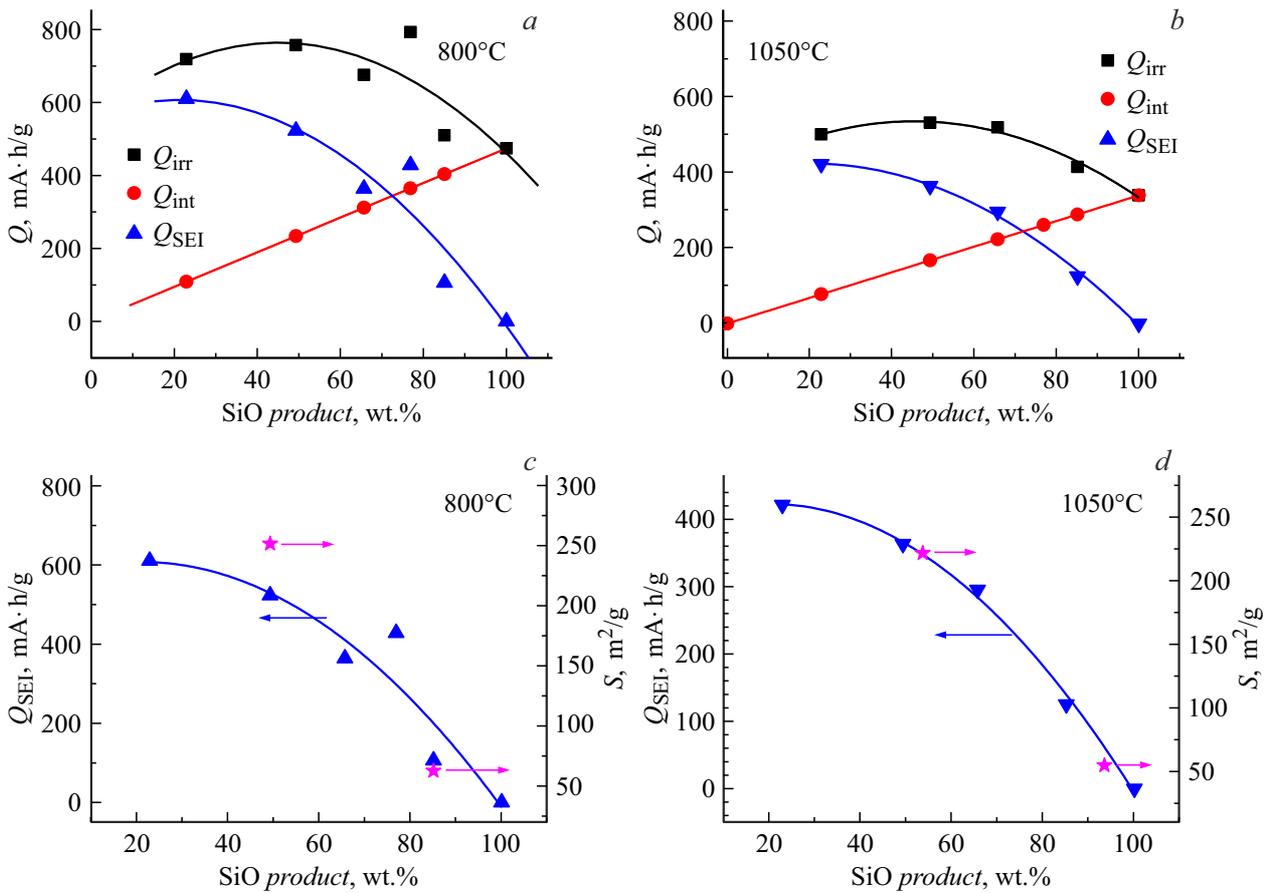


Рис. 16. Зависимость необратимых потерь первого цикла от состава готового композита: Q_{irr} — суммарные потери, Q_{int} — собственные потери, Q_{SEI} — потери, обусловленные образованием SEI: *a* и *b* — для образцов, отжигавшихся соответственно при 800 и 1050°C; *c* и *d* — сравнение потерь на SEI с удельной площадью поверхности для материала двух составов (представлены звездочками и правой осью).

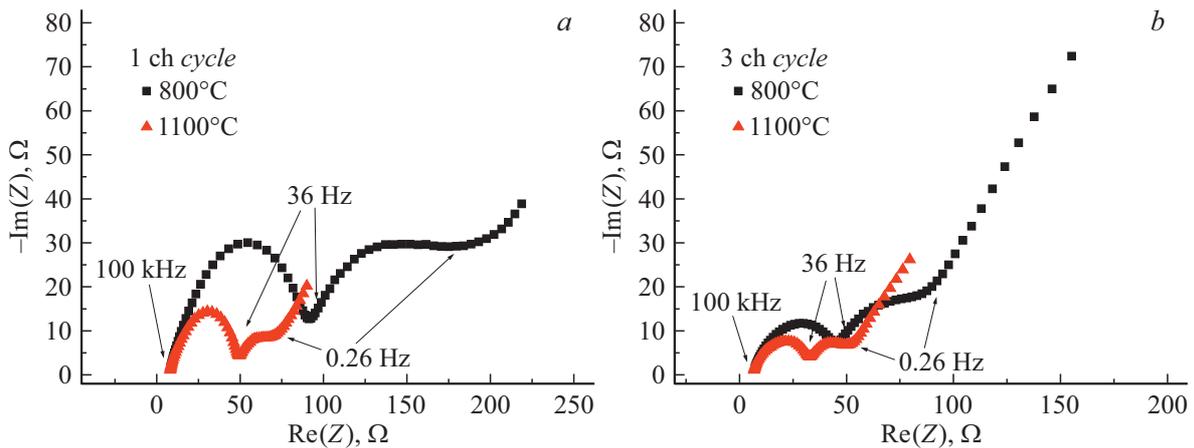


Рис. 17. Годографы импеданса для образцов SiO/C и *d*-SiO/C: *a* — на 1-м цикле, *b* — на 3-м цикле.

Низкочастотный участок годографов представляет собой линию с наклоном близким к $\sim 45^\circ$. В этом случае из измеренных значений мнимой составляющей импеданса ($\text{Im}Z$), можно определить величину константы Варбурга (9) и произвести расчет эффективного коэф-

фициента диффузии атомов лития D [30,31]:

$$W = -\text{Im}Z\sqrt{2\pi f}, \tag{9}$$

где W — константа Варбурга, $[\text{Ohm}\cdot\text{s}^{-0.5}\cdot\text{cm}^2]$; f — частота переменного напряжения, $[\text{s}^{-1}]$.

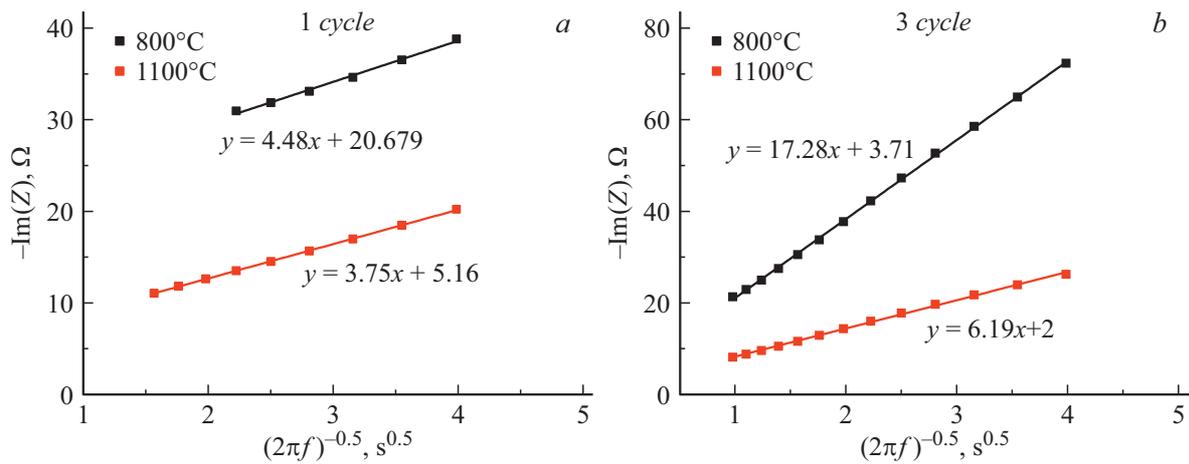


Рис. 18. Зависимость $-\text{Im}Z$ от $1/\sqrt{2\pi f}$ для низкочастотной части годографов импеданса рис. 17: *a* — 1-го цикла, *b* — 3-го цикла.

Таблица 5. Параметры, полученные обработкой спектров EIS и гальваностатических зарядных кривых для образцов с исходным составом 40% SiO

№ цикла	Композит	$T, ^\circ\text{C}$	$W, \Omega \cdot \text{s}^{-0.5} \cdot \text{cm}^2$	$dU/dQ, \Omega \cdot \text{g/s}$	$D, \text{cm}^2/\text{s}$
1	SiO/C	800	$3.2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-15}$
	<i>d</i> -SiO/C	1100	$3 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-17}$
3	SiO/C	800	$1.2 \cdot 10^5$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$8.4 \cdot 10^{-16}$
	<i>d</i> -SiO/C	1100	$4.9 \cdot 10^4$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-14}$

Константа Варбурга, в свою очередь, зависит от равновесного потенциала E и концентрации диффундирующего Li [mol/l] в соответствии с выражением

$$W = (|dE/dc|)/nF\sqrt{2D}, \quad (10)$$

где E, n, F и D — потенциал; число электронов, участвующих в электрохимической реакции; постоянная Фарадея и коэффициент диффузии лития соответственно. Связь между E и c определяется из квазиравновесной зарядной кривой, т.е. зависимости E от внедренного заряда Q . В нашем случае можно осуществить замену E на U , ввиду незначительной поляризации литиевого электрода. В достаточно широком интервале емкостей зависимость U от Q близка к линейной (рис. 7, *a* и 8, *a*):

$$dQ = (dc n F)/\rho, \quad (11)$$

где ρ — плотность композита, $[\text{g}/\text{cm}^3]$.

Наклон пологого участка гальваностатической зарядной кривой dU/dQ и замена dc на dQ из соотношения (10) дают следующее выражение для расчета коэффициента диффузии:

$$D = (dU/dQ)^2 / (2\rho^2 \cdot W^2). \quad (12)$$

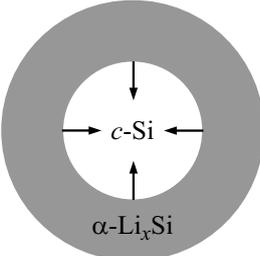
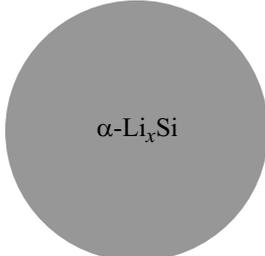
Результаты расчета коэффициента диффузии представлены табл. 5.

Найденные значения коэффициента диффузии D согласуются с данными других авторов для анодных материалов на основе SiO, использовавших тот же метод определения D [32], но существенно ниже, чем в материалах на основе кремния [33]. Эффективный коэффициент диффузии Li в *d*-SiO/C на 1-м цикле меньше, чем в SiO/C, что в процессе заряда приводит к росту концентрации лития в приповерхностной части электрода и в соответствии с уравнением Нернста к снижению напряжения U , последнее объясняет сдвиг зарядных кривых с ростом T (рис. 7, *a*). Как следует из данных табл. 5, на 3-м цикле D для электродов *d*-SiO/C сильно возрастает, и сохраняет такое же значение на последующих циклах, в то время как для образцов SiO/C коэффициент диффузии практически не изменяет свое значение.

7. Обсуждение результатов

Как известно [4], механизм первого электрохимического литирования SiO распадается на два последовательных этапа: 1) реакция конверсии (6) между монокислородом кремния и ионами лития с образованием Li_2O , силикатов лития и нанокремния; 2) реакция образования интерметаллических соединений Li_xSi между литием и

Таблица 6. Структура литированных частиц кремния в композитах, сформированных при $T = 800$ и 1100°C , на 1-м и последующих циклах

Композит	$T, ^\circ\text{C}$	1-й цикл	3-й цикл
SiO/C	800		
<i>d</i> -SiO/C	1100		

нанокремнием



Согласно работе [9], при первом заряде силикаты и оксид лития образуются при напряжении 1.0–1.4 V, а соединения Li_xSi при $U = 0.22\text{--}0.37\text{ V}$. Первый из этих процессов является необратимым, второй обратим. Внедрение лития в углеродную составляющую композита также происходит при низком потенциале $< 0.24\text{ V}$ [34,35], но его вклад в емкость мал по сравнению с Si. По существу, в циклах, следующих за первым, преобладает такой же процесс внедрения и экстракции Li (14), как и в случае кремниевых электродов. Этот процесс объясняет различие в форме зарядных кривых для 1-го, 2-го и 3-го циклов в высокотемпературных *d*-SiO/C-анодах (рис. 8). На первом цикле нет выхода на плато и, поскольку, разрядная емкость чрезвычайно мала, то можно сделать вывод о том, что обратимой реакции образования Li_xSi не происходит. При меньшем токе на втором цикле появляется горизонтальное плато, которое соответствует обратимому литированию кремния. Горизонтальный участок на зарядной кривой характерен для анодных материалов, в которых литирование происходит в двухфазной системе [1]. Отсутствие наклона у этого участка на кривой $U = f(Q_{\text{ch}})$, согласно модели [36], свидетельствует о том, что, лимитирующим фактором процесса является скорость продвижения границы между литированным аморфным слоем и остальным объемом кристаллического кремния (табл. 6). Такое поведение обусловлено существенно более высокой подвижностью лития в аморфной фазе с высоким содержанием лития, чем в кристаллическом кремнии [37]. Кристалличность кремниевых преципитатов, образующихся при диспропорционировании, подтверждается данными рентгенодифракционного анализа [23]. Как видно из

табл. 4, размер их увеличивается по мере возрастания температуры отжига. Таким образом, первое литирование крупных преципитатов Si в *d*-SiO/C происходит именно по двухфазному механизму, в то время как при литировании SiO/C с частицами Si малого размера двух фаз не возникает, и соответствующий участок зарядной кривой заметно отклоняется от горизонтали. Действительно, в образцах SiO/C наклон пологого участка зарядной кривой присутствует уже при первом литировании (рис. 3, а), что свидетельствует об изначально аморфном состоянии Si-наночастиц, образовавшихся в результате реакции SiO с Li.

На 3-м и последующих циклах в *d*-SiO/C-композитах этот участок приобретает заметный наклон (рис. 8, 9, а также значения dU/dQ в табл. 5), что можно объяснить сквозной аморфизацией кремниевых частиц и исчезновением вышеупомянутой границы. При формировке *d*-SiO/C-анодов длинный пологий участок на зарядной кривой появляется при низких напряжениях. Последнее свидетельствует о том, что основной причиной возрастания коэффициента диффузии лития и улучшения скоростной способности *d*-SiO/C-анодов после формирования является аморфизация кремниевых кластеров, а не образование силиката Li_4SiO_4 , который по данным ряда авторов обладает высокой проводимостью ионов Li [9,38]. Способность полученных композитов работать при повышенных токах тем не менее остается довольно низкой, что не согласуется с литературными данными о более высокой, чем в кремнии, скорости заряда/разряда и перспективности анодов на основе SiO для мощных ячеек [38].

Различие механизмов первого литирования SiO/C и *d*-SiO/C отражается и на полученных значениях коэффициента диффузии. В случае двухфазного механизма первого литирования в 1100-градусном образце малый *D*

по существу является некой эффективной величиной, определяемой скоростью реакции на границе аморфный-кристаллический Si, которая, в свою очередь, зависит от зарядного тока. Неудивительно, что в *d*-SiO/C на последующих циклах при изменении механизма литирования *D* возрастает на 3 порядка. При этом не вполне понятно, почему для SiO/C образца на 3-м цикле сохраняется низкое значение *D*. Из вышесказанного можно сделать вывод, что условия диффузии в кремниевых частицах, содержащихся в *d*-SiO/C и SiO/C различны. В случае *d*-SiO/C концентрация лития в Si частицах должна быть выше, поскольку SiO₂, содержащийся в композите, инертен, и при той же удельной емкости на активную часть анодной массы приходится больше лития. А более высокий уровень литирования обычно способствует более высокой мобильности Li.

Выводы

Из исследования параметров анодов в зависимости от состава следует, что наилучшие результаты показывают композиты с исходным содержанием SiO 30–50%.

Отжиг при $T = 1000\text{--}1100^\circ\text{C}$, когда происходит частичное диспропорционирование монооксида кремния, приводит к повышению эффективности первого цикла, увеличению разрядной емкости на последующих циклах и способности работать при больших токах по сравнению с SiO/C-композитами, изготовленными при $T = 800^\circ\text{C}$.

Повышение температуры отжига сопровождается ростом размера Si преципитатов, увеличением доли SiO₂, инертного по отношению к Li и уменьшением количества SiO, участвующего в необратимых реакциях конверсии. Все эти изменения определяют потенциал, при котором происходит внедрение Li, уменьшают долю собственных необратимых потерь на первом цикле, а также приводят к возрастанию на последующих циклах коэффициента диффузии лития в *d*-SiO/C-композитах.

Наблюдавшееся в работе [22] резкое падение зарядной емкости Q_{ch} для композитов *d*-SiO/C, отжигавшихся при $T > 1100^\circ\text{C}$, объясняется не скачкообразным изменением свойств анодного материала, а является результатом сочетания плавно снижающегося при первом литировании напряжения выхода на полочку и выбранных условий измерения (ограничения 10 mV при заряде).

Необратимые потери 1-го цикла исследованных образцов складываются из собственных потерь, обусловленных реакцией конверсии SiO при взаимодействии с Li, и потерями на образование SEI. Анализ показал, что первые возрастают по мере увеличения концентрации SiO, вторые, наоборот, падают за счет уменьшения доли углерода, обладающего высокой площадью поверхности.

Обнаружено, что формирование высокотемпературных *d*-SiO/C-анодов на 1-м цикле малым зарядным током приводит к увеличению Q_{ch} до значений, характерных

для образцов, отожженных при более низких температурах. Большое изменение кинетических параметров анодов *d*-SiO/C после завершения формирования объясняется аморфизацией кремниевых кристаллитов и возрастанием коэффициента диффузии лития *D*.

Благодарности

Авторы выражают благодарность М.В. Томкович и Ю.А. Кукушкиной за проведенные исследования методом ВЕТ и М.П. Карушеву за помощь в проведении EIS измерений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.N. Obrovac, V.L. Chevrier. Chem. Rev., **114**, 11444 (2014). DOI: 10.1021/cr500207g
- [2] Zh. Liu, Q. Yu, Y. Zhao, R. He, M. Xu, S. Feng, S. Li, L. Zhou, L. Mai. Chem. Soc. Rev., **48**, 285 (2019). DOI: 10.1039/c8cs00441b
- [3] T. Chen, J. Wu, Q. Zhang, X. Su. J. Power Sources, **363**, 126 (2017). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.073
- [4] M. Jiao, Y. Wang, C. Ye, C. Wang, W. Zhang, C. Liang. J. Alloy. Compd., **842**, 155774 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155774
- [5] J.-H. Kim, C.-M. Park, H. Kim, Y.-J. Kim, H.-J. Sohn. J. Electroanal. Chem., **661**, 245 (2011). DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.08.010
- [6] S.C. Jung, H.-J. Kim, J.-H. Kim, Y.-K. Han. J. Phys. Chem. C., **120** (2), 886 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10589
- [7] Y. Nagao, H. Sakaguchi, H. Honda, T. Fukunaga, T. Esaka. J. Electrochem. Soc., **151** (10), A1572 (2004). DOI: 10.1149/1.1787173
- [8] M. Miyachi, H. Yamamoto, H. Kawai, T. Ohta, M. Shirakata. J. Electrochem. Soc., **152** (10), A2089 (2005). DOI: 10.1149/1.2013210
- [9] K. Yasuda, Y. Kashitani, S. Kizaki, K. Takeshita, T. Fujita, S. Shimosaki. J. Power Sources, **329**, 462 (2016). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.110
- [10] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn. Electrochem. Solid-State Lett., **4** (9), A137 (2001). DOI: 10.1149/1.1388178
- [11] T. Kim, S. Park, S.M. Oh. J. Electrochem. Soc., **154**, A1112 (2007). DOI: 10.1149/1.2790282
- [12] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi. J. Electrochem. Soc., **157** (1), A26 (2010). DOI: 10.1149/1.3247598
- [13] J. Cui, Y. Cui, S. Li, H. Sun, Z. Wen, J. Sun. ACS Appl. Mater. Interfaces, **8** (44), 30239 (2016). DOI: 10.1021/acsami.6b10260
- [14] Q. Yuan, F. Zhao, Y. Zhao, Z. Liang, D. Yan. Electrochimica Acta, **115**, 16 (2014). DOI: 10.1016/j.electacta.2013.10.106
- [15] M. Yamada, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Ohzuku. J. Electrochem. Soc., **158** (4), A417 (2011). DOI: 10.1149/1.3551539
- [16] T. Xu, Q. Wang, J. Zhang, X. Xie, B. Xia. ACS Appl. Mater. Interfac., **11**, 19959 (2019). DOI: 10.1021/acsami.9b03070

- [17] L. Guo, H. He, Y. Ren, C. Wang, M. Li. Chem Eng. J., **335**, 32 (2017). DOI: 10.1016/j.cej.2017.10.145
- [18] L. Hu, W. Xia, R. Tang, R. Hu, L. Ouyang, T. Sun. H. Wang. Frontiers in Chem., **8**, 388 (2020). DOI: 10.3389/fchem.2020.00388
- [19] Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.В. Парфеньева, В.Б. Воронков. Письма в ЖТФ, **45** (13), 29 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.13.47954.17818 [E.V. Astrova, V.P. Ulin, A.V. Parfeneva, V.B. Voronkov. Tech. Phys. Lett., **45**, 664 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019070022]
- [20] E.V. Astrova, V.P. Ulin, A.V. Parfeneva, A.M. Romyantsev, V.B. Voronkov, A.V. Nashchekin, V.N. Nevedomskiy, Y.M. Koshtyal, M.V. Tomkovich. J. Alloy. Compd., **826**, 154242 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154242
- [21] Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.В. Парфеньева, А.В. Нашечкин, В.Н. Неведомский, М.В. Байдакова. ФТП, **54** (8), 753 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.08.49647.9402 [E.V. Astrova, V.P. Ulin, A.V. Parfeneva, A.V. Nashchekin, V.N. Nevedomskiy, M.V. Baydakova. Semiconductors, **54** (8), 900 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620080059]
- [22] Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.И. Лихачев, А.В. Парфеньева, А.М. Румянцев, А.Н. Смирнов, В.П. Улин. ЖТФ, **91** (9), 1381 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.09.51218.83-21
- [23] Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, Р.В. Соколов, Д.А. Кириленко, А.А. Левин, А.В. Парфеньева, В.П. Улин. ФТП, **55** (4), 373 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.04.50743.9575 [D.A. Lozhkina, E.V. Astrova, R.V. Sokolov, D.A. Kirilenko, A.A. Levin, A.V. Parfeneva, V.P. Ulin. Semiconductors, **55** (4), 373 (2021). DOI: 10.1134/S1063782621040096]
- [24] А.С. Фиалков. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе (Аспект Пресс, М., 1997), с. 377–404.
- [25] M. Winter, P. Novák, A. Monnier. J. Electrochem. Soc., **145**, 428 (1998). DOI: 10.1149/1.1838281
- [26] T. Tan, P.-K. Lee, D.Y.W. Yu. J. Electrochem. Soc., **166**, (3), A5210 (2019). DOI: 10.1149/2.0321903jes
- [27] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, J.Y. Xie, O. Yamamoto. Solid State Ionics, **152–153**, 125 (2002). DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00362-4
- [28] Ch.-M. Park, W. Choi, Y. Hwa, J.-H. Kim, G. Jeong, H.-J. Sohn. J. Mater. Chem., **20**, 4854 (2010). DOI: 10.1039/B923926J
- [29] K. Kitada, O. Pecher, P.C.M.M. Magusin, M.F. Groh, R.S. Weatherup, C.P. Grey. J. Am. Chem. Soc., **141**, 7014 (2019). DOI: 10.1021/jacs.9b01589
- [30] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. Электрохимический импеданс (Наука, М., 1991), с. 336.
- [31] А.В. Чуриков, К.И. Придатко, А.В. Иванищев, И.А. Иванищева, И.М. Гамаюнова, К.В. Записис, В.О. Сычева. Электрохимия, **44** (5), 594 (2008). DOI: 10.1134/S1023193508050078
- [32] M. Xia, L. Yi-ran, X. Xiong, W. Hu, Y. Tang, N. Zhou, Z. Zhou, H. Zhang. J. Alloy. Compd., **800**, 116e124 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.05.365
- [33] F. Ozanam, M. Rosso. Mat. Sci. Eng., **213**, 2 (2016). DOI: 10.1016/j.mseb.2016.04.016
- [34] H. Yang, F. Fan, W. Liang, X. Guo, T. Zhu, S. Zhang. J. Mech. Phys. Sol., **70**, 349 (2014). DOI: 10.1016/j.jmps.2014.06.004
- [35] S. Yoshida, T. Okubo, Y. Masuo, Y. Oba, D. Shibata, M. Haruta, T. Doi, M. Inaba. Electrochemistry, **85** (7), 403 (2017). DOI: 10.5796/electrochemistry.85.403
- [36] M. Pharr, K. Zhao, X. Wang, Z. Suo, J.J. Vlassak. Nano Lett., **12** (9), 5039 (2012). DOI: 10.1021/nl302841y
- [37] J. Park, S.S. Park, Y.S. Won. Electrochim. Acta, **107**, 467 (2013). DOI: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.059
- [38] K. Pan, F. Zou, M. Canova, Y. Zhu, J.-H. Kim. J. Power Sources, **413**, 20 (2019). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.010