МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатбаева

Горно-металлургический институт им. О. А. Байконурова Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

Буғыбай Жанар Турганғазықызы

«Получение и исследование свойств композитов кремний-углерод для анодов литий ионных аккумуляторов»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Специальность 7М05301 – Прикладная и инженерная физика

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатбаева

Горно-металлургический институт им. О. А. Байконурова Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

УДК 621.355.9

На правах рукописи

БУҒЫБАЙ ЖАНАР ТУРГАНҒАЗЫҚЫЗЫ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации:

«Получение и исследование свойств композитов кремний-углерод для анодов литий ионных аккумуляторов» 7M05301 – Прикладная и инженерная физика

Направление подготовки:

Научный руководитель Доктор PhD, сениор-лектор

(ученая степень, звание) <u>В.Ш.Я</u> <u>Бейсенова Е.Е.</u> подпись Ф.И.О. <u>07</u> <u>06</u> 2022 г.

Рецензент Доктор PhD, зав. лаб. ЭПР-спектроскопии им. Ю. В. Горелкинского ТОО «Физико технический институт» (ученая степень, звание) Мурзалинов Д. О.

ДОПУЩЕНА К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

«Материаловедение,

нанотехнологии и инженерная

физика»

(наименование кафедры) Кандидат технических наук (ученая степень, звание) Какимов У. К. одписи Ф.И.О. 2022 г. 26

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатбаева

Горно-металлургический институт им. О. А. Байконурова Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

МНиИФ, к.т.н., ассоц. профессор

Какимов У.К. «07» ОБ 2022г.

ЗАДАНИЕ на выполнение магистерской диссертации

Обучающемуся <u>Буғыбай Жанар Турганғазықызы</u> Тема: <u>«Получение и исследование свойств композитов кремний-углерод для</u> анодов литий ионных аккумуляторов»

Утверждена приказом *Ректора Университета № 2026-м. от. «03» 11. 2020г.* Срок сдачи законченной работы *«9» июня 2022 г.*

Исходные данные к магистерской диссертации:

Получение и исследование свойств анодного материала ЛИА на основе пористого кремния покрытого графеном, а также разработка методики изучения миграции ионов лития и их распределение в батарее в процессе ее разрядки с помощью нейтронной радиографии и томографии.

Краткое содержание магистерской диссертации:

Изготовить анодный материал на основе пористого кремния покрытого графеном и исследовать его характеристики

Осуществить сборку монетной батареи с анодным материалом на основе пористого кремния покрытого графеном и измерить ВАХ

Определить неразрушающим методом нейтронной радиографии внутренней структуры аккумулятора и особенностей миграции ионов лития в процессе разрядки ЛИА.

Рекомендуемая основная литература:

- 1. K. Kang, Y.S. Meng, J. Breger, C.P. Grey, G. Ceder, Science 311 (2006) 977e980.
- 2. [2] M. Armand, J.M. Tarascon, Nature 451 (2008) 652e657.

- 3. A. Shaimerdenov, D. Dyussambayev, M. Aitkulov, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A TITAN neutron imaging facility performance
- 4. A815 Yang, Z., Gu, L., Hu, Y. S., & Li, H. (2017). Atomic-scale structureproperty relationships in lithium ion battery electrode materials. Annual Review of Materials Research, 47, 175-198.

ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов	Сроки представления	Примечание
	научному руководителю	
Литературный обзор	20.04.22	выполнено
Проведение эксперимента	Февраль 2021,	выполнено
	февраль 2022	
Результаты исследования и их	Апрель 2021	выполнено
обсуждение	Апрель 2022	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию

Наименование разделов	Научный	Дата	Подпись
	руководитель,	подписания	
	консультанты		
Литературный обзор	Бейсенова Е.Е.,	BT CC 02	D 11 6
	Доктор PhD,	Et. 06.22	Ello
	сениор-лектор		
Проведение эксперимента	Бейсенова Е.Е.,		01.1
	Доктор PhD,	07.06.22	Eller
The second s	сениор-лектор		
Результаты исследования	Бейсенова Е.Е.,		0,1
и их обсуждение	Доктор PhD,	07.06.22	Ellifi
	сениор-лектор		0
Нормоконтролёр	Телешева А.Б.	07.06.22	Ma
	PhD, лектор		000

Научный руководитель

E. Infi

Бейсенова Е.Е.

Задание принял к исполнению обучающийся _____ Буғыбай Ж.Т.

Дата

<u>« » 2022 г.</u>

АННОТАЦИЯ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) - одни из самых востребованных вторичных химических источников энергии для электротранспорта, портативной электроники, стационарных устройств хранения энергии. Используемый на данный момент материал отрицательного электрода ЛИА – графит – обладает низким значением удельной ёмкости, что ограничивает общую ёмкость аккумулятора. Для замены этих материалов предлагается использовать кремний, теоретическая ёмкость которого (4200 мА·ч/г) более чем в 11 раз выше таковую у графита (372 мА·ч/г). Трудность использования чистого кремния макроскопического размера заключается в его низкой ионной и электронной проводимости и колоссальных изменениях объёма в ходе внедрения-экстракции ионов лития в материал (до 300%), что приводит к растрескиванию материала, отслаиванию от токосъёмника и постоянному образованию твёрдоэлектролитного слоя на новой поверхности. Для решения проблемы растрескивания материала предполагается использовать кремний, а увеличения электронной проводимости можно добиться получением композиционных материалов кремния с различными видами углерода, например, графена.

В представленной работе получен кремний-углеродный композиционный материал на основе наночастиц кремния и восстановленного оксида графена. Проведены исследования влияния способа восстановления на электрохимические свойства материала. А также был применен метод нейтронной радиографии и томографии для визуализации внутренней структуры и изучению миграции ионов лития в батареях. Так как на скорость зарядки батареи влияет то, насколько быстро ионы лития проходят через частицы активного материала. Скорость разрядки зависит от скорости распределения ионов лития по краям батареи.

АҢДАТПА

Литий-ионды аккумуляторлар (ЛИА) - электр көлігі, портативті электроника, стационарлық энергия сақтау құрылғылары үшін ең қажетті қайталама химиялық энергия көздерінің бірі. Қазіргі уақытта пайдаланылған теріс электродтың материалы-графит-батареяның жалпы сыйымдылығын шектейтін нақты сыйымдылықтың төмен мәні бар. Бұл материалдарды ауыстыру үшін теориялық сыйымдылығы (4200 мА сағ/г) графиттен (372 мА сағ/г) 11 есе жоғары кремнийді пайдалану ұсынылады. Макроскопиялық мөлшердегі таза кремнийді қолданудың қиындығы оның төмен иондық және электронды өткізгіштігінде және енгізу кезінде көлемнің үлкен өзгеруіндеиондарын материалға шығару(300% дейін), бұл материалдың литий жарылуына, ток шығарғыштан қабыршақтануға және жаңа бетінде қатты электролит қабатының тұрақты түзілуіне әкеледі. Материалдың крекинг мәселесін шешу үшін кремнийді қолдану керек, ал электронды өткізгіштіктің жоғарылауына көміртектің әртүрлі түрлерімен, мысалы, графенмен кремнийдің композициялық материалдарын алуға болады.

Ұсынылған жұмыста кремний нанобөлшектері мен азайтылған графен оксиді негізінде кремний-көміртекті композициялық материал алынды. Калпына келтіру әдісінің материалдың электрохимиялық қасиеттеріне әсері туралы зерттеулер жүргізілді. Сондай-ақ, ішкі құрылымды визуализациялау және батареялардағы литий иондарының көші-қонын зерттеу ушін нейтрондық радиография және томография әдісі қолданылды. Батареяның зарядтау жылдамдығына литий иондарының белсенді материал бөлшектерінен қаншалықты тез өтетіні әсер етеді. Шығару жылдамдығы батареяның жиектеріндегі литий иондарының таралу жылдамдығына байланысты.

ANNOTATION

Lithium-ion batteries (LIBs) are one of the most popular secondary chemical energy sources for electric vehicles, portable electronics, and stationary energy storage devices. The currently used LIA negative electrode material, graphite, has a low specific capacity value, which limits the total battery capacity. To replace these materials it is proposed to use silicon, the theoretical capacity of which (4200 mAh/g) is more than 11 times higher than that of graphite (372 mAh/g). The difficulty of using pure silicon of macroscopic size lies in its low ionic and electronic conductivity and enormous volume changes during introduction-extraction of lithium ions into the material (up to 300%), which leads to material cracking, delamination from the current collector and constant formation of solid electrolyte layer on a new surface. To solve the problem of material cracking it is supposed to use silicon, with different types of carbon, such as graphene.

In the presented work the silicon-carbon composite material based on silicon nanoparticles and reduced graphene oxide was obtained. The influence of the reduction method on the electrochemical properties of the material was studied. And also the method of neutron radiography and tomography was applied to visualize the internal structure and study the migration of lithium ions in the batteries. Since the charging rate of the battery is affected by how fast lithium ions pass through the active material particles. The rate of discharge depends on the rate of distribution of lithium ions at the edges of the battery.

РЕФЕРАТ

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 60 страницах, состоит из введения, 3 основных разделов, заключения, списка использованных источников из107 наименований и включает в себя 4 таблиц, 36 рисунок.

Ключевые слова: ЛИА, кремний-углерод, CR2032, нейтронная радиография, томография, миграция ионов лития.

В настоящей работе было исследовано получение и исследование свойств анодного материала ЛИА на основе пористого кремния покрытого графеном, а также разработка методики изучения миграции ионов лития и их распределение в батарее в процессе ее разрядки с помощью нейтронной радиографии и томографии.

В результате проведенных исследований был разработан простой, недорогой и масштабируемый подход к подготовке композитов пористый-Si/графен для используемый в качестве анода ЛИА. Данный подход позволил подготовить четко определенную структуру пористого Si пространственно покрытого слоем графена.

СОДЕРЖАНИЕ

	введение	9
1	ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1	Смешивание Si/C путем измельчения	11
1.2	Пористые системы Si/C	14
1.3	Si-покрытие углеродных наноструктур	14
1.4	С-покрытие кремниевых наноструктур	20
1.5	Ядро/оболочка из Si/C	23
1.6	Исследования in situ	23
2	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
2.1	Изготовление ЛИА на основе Si/C	46
2.1.1	Получение пористого кремния	46
2.1.2	Синтез графена методом CVD	47
2.1.3	Изготовление электродов	50
2.2	Методы исследования	51
2.2.1	Методика спектроскопии Рамана	51
2.2.2	Метод рентгеновской дифракции	52
2.2.3	Сканирующая электронная микроскопия	53
2.2.4	Метод нейтронной радиографии	53
2.3	Применение метода НРиТ для исследования распределения ионов лития в ЛИА	54
2.3.1	Установка ТІТАМ	56
2.3.2	Методика эксперимента	57
3	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	53
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	55
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	56
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	57

введение

Актуальность темы исследования. В последнее годы научные исследования сосредоточены на поисках новых эффективных накопителей энергии, одними из которых являются литиевые источники энергии. Литийионные аккумуляторы (ЛИА) обладают наилучшими комплексными характеристиками среди существующих в настоящее время на рынке вторичных батарей, благодаря высокой плотности энергии, длительному сроку службы, нетоксичности, отсутствию загрязнения окружающей среды, гибкости и легкости конструкции. В настоящее время ЛИА широко используются для питания портативных электронных устройств. ЛИА состоит из трех основных компонентов: электродных материалов (катод и анод), электролита и токоприемников.

Соединение Si - C реализует благоприятное сочетание свойств двух материалов, таких как высокая литирующая способность Si и механические и проводящие свойства С, что делает гибридные наноматериалы Si/C идеальными кандидатами для инновационных и улучшенных литий-ионных анодов. Повышение эффективности батарей с точки зрения массовой емкости, плотности энергии и стабильности при циклировании зависит от способности расположить бикомпонентные наноструктуры Si/C в предварительно деконструированных архитектурах. Использование гибридных наноструктур Si/C может представлять собой жизнеспособное и эффективное решение для преодоления прогнозируемых ограничений современной литий-ионной технологии. Также, одним из факторов, влияющим на работу таких батарей, является миграция ионов лития. Исследования показали, что анизотропная диффузия ионов лития на электроде приводит к возникновению локальных дислокаций кристаллической решетки. Для чего проводятся исследования, в частности, направленные на изучение процессов миграции и поведения ионов лития в батареях.

Цель исследования. Получение и исследование свойств анодного материала ЛИА на основе пористого кремния покрытого графеном, а также разработка методики изучения миграции ионов лития и их распределение в батарее в процессе ее разрядки с помощью нейтронной радиографии и томографии.

Задачи исследования:

1) Изготовить анодный материал на основе пористого кремния покрытого графеном и исследовать его характеристики;

2) Осуществить сборку монетной батареи с анодным материалом на основе пористого кремния покрытого графеном и измерить ВАХ;

3) Определить неразрушающим методом нейтронной радиографии внутренней структуры аккумулятора и особенностей миграции ионов лития в процессе разрядки ЛИА.

Объект исследования. Литий-ионные батареи

Предмет исследования. Композиты на основе Si/C

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на III Международном научном форуме «Ядерная наука и технологии», (Алматы, 2022).

Публикации. Результаты выполненной работы отражены в 2 статьях (1 опубликована, 1 принято в печать), в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК.

Личный вклад автора. Результаты, изложенные в диссертации Буғыбай Ж.Т., получены лично автором при непосредственном ее участии в экспериментально-исследовательской работе и обсуждениях полученных результатов.

1 Обзор литературы

Литий-ионные батареи, основанные на концепции интеркаляции, предложенной М. Уиттингемом в 70-х годах, в настоящее время представляют собой самые высокоэффективные вторичные аккумуляторные системы [1-3] и играют важную роль в современных технологиях, представляя собой, в частности, лучшую аккумуляторную технологию, доступную в настоящее время для транспортных средств. Они широко используются в портативной электронике и устройствах мобильной связи устройствах и сейчас выходят на рынки гибридных и электрических транспортных средств. Более того, способность дорогие батареи чрезвычайно производить менее с службы будет уменьшенными размерами длительным сроком И способствовать внедрению многих других «зеленых» технологий, таких как солнечные батареи. Ожидание удобства и долговечности портативного питания побудило разработать технологические стратегии, которые привели к чистому улучшению характеристик батарей. Эти достижения можно лучше оценить, если учесть, что за последнее десятилетие плотность энергии была улучшена в 2 раза. Плотность энергии на единицу площади является критической характеристикой для силовых модулей, в то время как для других применений, таких как электромобили, плотность на единицу веса является ключевым параметром. Для достижения высокой плотности энергии анодные материалы должны сочетать высокую специальную емкость и кулоновскую эффективность [4].

Для обратимой интеркаляции ионов Li в коммерческих аккумуляторных батареях используются аноды из графита, в основном в виде частиц с размерами в диапазоне 15-20 микрон. Несмотря на хорошие характеристики графитовых материалов с точки зрения электронной проводимости, низкого электрохимического потенциала и кулоновской эффективности (>95%), низкая литиевая емкость (372 мАч г⁻¹) [5] ограничивает возможность форсированного повышения эффективности и удовлетворения постоянно растущих потребностей растущие требования нашего общества. Современная технология, основанная на сочетании графитового анода и литий-оксидного или литий-фосфатного катода, приближается к своему пределу как по массовой емкости, обычно выражаемой в Вт-ч кг⁻¹, так и по плотности энергии (Вт-ч л⁻¹) [6,7]. Для того чтобы улучшить характеристики таких батарей, вместо графита было предложено несколько различных анодных материалов с более высокой удельной емкостью размещения Li. В переосмыслении материалов для интеркаляции литий-иона хорошие перспективы открываются для Al, Sn, Sb, Si. Без сомнения, наиболее перспективным элементом является Si, характеризующийся высокой теоретической удельной емкостью (4008 мАч r^{-1}), что соответствует образованию сплава Li₂₂Si₅), которая на порядок выше, чем у обычных графитовых анодов [8-10].

Однако использование чистого Si затруднено механическим поведением решетки Si, которая при повторяющихся циклах расширения/сжатия, когда

ионы Li входят и выходят из анода, увеличивается в объеме до 300% [11]. Напряжения, возникающие при изменении объема, вызывают структурные изменения в фазе Si и создают повреждения в межфазе твердого электролита (МТЭ). МТЭ образуется в результате разложения органических электролитов на материале электрода. Для длительного срока службы критически важно наличие ионически проводящего и электронно-изолирующего стабильного слоя МТЭ. Усадка Si во время этапов де-литирования делает слой МТЭ уязвимым к растрескиванию и отшелушиванию, что приводит к нарушению электрического контакта между активным материалом и токоприемником и последующему быстрому выходу электрода из строя [9,12].

В последнее десятилетие было предложено несколько стратегий, чтобы уменьшить ограничения, связанные как с объемным разбуханием под действием Li и присущей Si низкой электропроводностью. Было продемонстрировано, что использование трехмерного нанопористого Si [13-15] может значительно повысить емкость ячеек.

Гораздо более популярный подход основан на уменьшении размеров фазы Si и использовании наноразмерного Si. Переходя к наноматериалам, исследования были сосредоточены на использовании Si в форме наночастиц, нанопроводов, нанотрубок [9]. Все эти наноструктуры Si продемонстрировали улучшенную кинетику переноса ионов Li и способствовали релаксации процессами напряжения, связанного с вставки/извлечения [16-24]. Si, Нанокристаллическая частица приготовленная по методике, [22], изображена на рис. 1. Оказалось, что такая технология приготовления позволяет избежать агрегации частиц и сохранить распределение по размерам получаемых частиц Si. Интересной является стратегия синтеза, описанная в работе [25], а именно изготовление взаимосвязанных полых наносфер Si. Такая архитектура позволила поддерживать высокую емкость в течение 700 циклов, что является самым длительным периодом для кремниевых анодов.



Рисунок – 1. ПЭМ-изображение нанокристаллической частицы Si, полученной с использованием поверхностно-активного вещества триметилоктадециламмония бромида (d ¼ 5 нм) [22]

Наноразмерные Si материалы могут обеспечить высокую емкость, но не уступают обычным графитовым анодам, если учитывать срок службы и продолжительность цикла. Этот факт можно объяснить тем, что большая поверхности наноструктурированного Si резко увеличивает площадь химических реакций в электролитах. Например, широко количество используемый электролит LiPF₆ может легко разлагаться с образованием HF, который, в свою очередь, влияет на химию поверхности электродов и вызывает сильное травление фазы Si [26].

Для стабилизации слоев МТЭ, контактирующих с поверхностью Si, было протестировано множество материалов с присущей им хорошей проводимостью [27-30]. Среди исследованных материалов покрытия, С показал себя как эффективным не только в стабилизации слоев МТЭ, но и в улучшении электронной проводимости анодов на основе Si [31,32].

Однако, если рассматривать отдельные материалы, то ни углерод, ни теоретически более эффективный кремний в настоящее время не могут предложить обратимую высокую емкость и длительный срок службы, необходимые для питания современных многофункциональных электронных устройств. для питания современных многофункциональных электронных устройств.

Начиная примерно с 1996 года, В нескольких исследованиях рассматривались недостатки, связанные с использованием микро или наноструктурированного кремния в сочетании с углеродом для анодов батарей, что позволило реализовать благоприятное сочетание свойств этих двух материалов [16,33-39]. Обоснование этих исследований основано на том, графитированного механические свойства углерода, что такие как эластичность, позволяют ему компенсировать объемное расширение Si, в то время как высокая проводимость С может эффективно дополнять высокую литиевую способность Si [40].

Первые обнадеживающие результаты ясно показали, что соединение С и Si в анодных материалах является жизнеспособным вариантом для эффективного переноса заряда и ионов в перезаряжаемых батареях. В этом контексте было замечено, что ключевую роль в определении характеристик анода играет структура и взаимная организация двух компонентов. В качестве примера можно привести аноды Si/C, приготовленные путем разложения прекурсоров, содержащих С и Si, или путем механического смешивания, с изначально высокой емкостью, но с недостаточной стабильностью. Плохие результаты были объяснены ограниченной пористостью, доступной для размещения изменений объема Si, и отсутствием однородности свойств композитов на наноуровне. Гораздо более перспективные результаты с точки зрения стабильности цикла были получены при использовании однородно

10

распределенных компонентов С и Si компонентов и сетей взаимосвязанных пор [12,13,41,42].

высокоэффективных В поисках новых анодных материалов значительным шагом является использование технологий производства в разработанных Si/C, наномасштабе для получения нанокомпозитов позволяющих устранить ограничения, присущие анодам батарей на основе всех С и всех Si. Гетеронаноматериалы Si/C, их природа, применение и почти впечатляющие предполагаемые возможности - тема, которая занимает довольно важное место в научной литературе. В последние несколько лет наблюдается всплеск исследований, в основном связанных с техническими разработками, которые позволяют получать различные, иногда неожиданные, гибридные наноструктуры Si/C, обладающие интригующими свойствами, подходящими для применения в аккумуляторных технологиях. Исследования передовых материалов для анодов литий-ионных батарей должны включать в себя план подготовки материалов, а также структурные /морфологические /композиционные и электрохимические исследования.

В данном литературном обзоре рассматриваются и обсуждаются методы, предложенные в последнее десятилетие для производства композитов Si/C, пригодных для сборки анодов в литий-ионных батареях. Также приводится краткое описание основных результатов, полученных при использовании различных материалов.

1.1. Смешивание Si/C путем измельчения

Высокоэнергетическое шаровое измельчение смесей кремния и различных углеродных материалов в атмосфере инертного газа было одним из первых предложенных синтетических способов, и эта методология до сих пор широко используется для получения композитов и нанокомпозитов С/Si. За процессом, как правило, следует этап пиролиза [43-45].

Сравнение пиролизированных смесей субмикрочастиц Si с несколькими органическими прекурсорами было проведено в работе [45]. Сравнение неупорядоченных различных Si-содержащих углеродных материалов, полученных с использованием различных прекурсоров, показало превосходное поведение поли(винилиденфторида) (PVDF). Сильное травление Si, индуцированное HF во время пиролиза, способствует образованию компактного интерфейса между Si и C, подавляя пульверизацию Si во время циклов заряда-разряда батареи. На рис. 2 представлено ТЭМизображение интерфейса между Si и C в пиролизированном композите Si/PVDF. Наличие такого компактного интерфейса обеспечивает эффективные пути для электронов. Конфигурация материала позволила достичь 75% сохранения емкости после 50 циклов.

Исследование взаимосвязи микрочастиц Si, между размером содержанием хлора В хлорированном полиэтиленовом прекурсоре, содержанием углерода композитах электрохимическими В И

характеристиками было представлено в работе [46]. В этом случае было обнаружено, что содержание хлора в углеродном прекурсоре не оказывает влияния на характеристики циклирования.



Рисунок 2 – ТЭМ изображение, показывающее поперечное сечение композита Si/PVDF, пиролизированного при 900° С [45]

Композиты также были получены путем диспергирования частиц Si и углеродистой мезофазы в пиролизованной нефтяной смоле [47]. Структурный анализ показал, что пиролиз пека приводит к образованию микропор в композите и что фаза Si превращается из кристаллической в аморфную после первого цикла. Исследование [48] на системах кокса кремний/графит/калька, полученных путем измельчения и термической обработки, показало, что для сохранения низкой необратимой емкости необходимы соответствующие размеры частиц Si и графита.

Si-графитовые нанокомпозиты были получены методом шарового размола с использованием природного графита и кремния [49]. Наноматериал состоял из частиц Si, интеркалированных между ламеллярной структурой графита. Ограниченное улучшение циклируемости может быть получено благодаря уменьшению изменений объема для окклюдированных частиц Si, даже если свободные связи между частицами графита не позволяют полностью контролировать изменения объема. Различные типы композитных электродов были получены путем смешивания графита и нанокремния, приготовленных пиролизом из графита и кремния.

Измеренная емкость около 1000мАч г⁻¹, по-видимому, указывает на то, что нанокремний, полученный по такой методике, достиг теоретически предсказанной интеркаляционной емкости для Li ионов. Стабильность при циклировании, вероятно, связана с большим количеством графита, примешанного к нанокремнию. В работе [50] представлена схема структурной и морфологической эволюции материалов Si/C/графит до и после

циклирования литирования/делитирования. С помощью гибридов Si/C/графит, приготовленных путем диспергирования частиц Si и графита в пиролизованной фенолформальдеиновой смоле, была измерена обратимая емкость до 700мАч г⁻¹. Авторы предполагают, что графитовая матрица играет роль контролируя расширение малоразмерных частиц Si, что повышает механическую стабильность материала анода.

Дальнейшим развитием композитов Si/графит стало добавление углеродных нанотрубок (УНТ) [51-54]. УНТ, характеризующиеся высокой электропроводностью и высокой степенью упругости, могут, кроме того, вести себя как вязкая матрица, способная воспринимать изменения объема. Были обнаружены заметные различия в характеристиках анодов в зависимости от методов подготовки систем CNT-Si. В работе [51] довольно высокая начальная емкость интеркаляции Li компонента Si (1500мАч г⁻¹) могла быть частично сохраняется в течение 10 циклов только в случае Si, легированного Cr.

В этих экспериментах легирование Si Cr, В или Р делает, по существу, трудноразрешимой задачу отделить вклад УНТ от эффектов, вызванных легирующими веществами. Также были протестированы многокомпонентные системы на основе кремний / графит / углерод [53] и кремний /углерод /пиролитический углерод [54]. На рис. 3 представлены HRTE M -изображения осадков Si/CNT и Si/CNT/C. В обоих экспериментах было отмечено улучшение циклической стабильности.

1.2. Пористые системы Si/C

Микро- и нанопористые сложные структуры Si/C также были получены с помощью соответствующих процедур инженерной обработки материалов. Пористый Si/C композиты были первоначально приготовлены путем пиролиза смесей, состоящих из порошков Si (средний размер: 0,7, 4и 10 мм) с ПВХ или CPE (хлорированный полиэтилен) [46].

В работе [55] недавно сообщили о механохимической реакции между SiCl₄ и Li₁₃Si₄ в условиях шарового размола. Была подготовлена и протестирована серия различных нанопористых композитных анодных материалов Si/C с выдающимися электрохимическими свойствами. Лучший нанокомпозит Si/C характеризовался начальной емкостью 1413мАч г⁻¹и 91% сохранением емкости после 100 циклов при плотности тока 100мА г⁻¹. Хорошие электрохимические характеристики были обоснованы на основе открытого метода. нанопористой структуры и электронной и ионной проводимости углеродных слоев [55].



Рисунок 3 – Микрофотографии HRTEM систем (a-b) Si/CNT и (c-d) Si/CNT/C [54]

Si/C Другим жизнеспособным вариантом подготовки анодных материалов является использование пористых углеродных материалов для поддержки или добавления Si наноструктур. Пористый углеродный каркас для был приготовлен путем карбонизации сиполивинилидена, анодов Si непосредственно нанесенного на токоприемник методом распыления суспензии [56]. Углеродный каркас характеризуется плотной структурой с большим количеством наноразмерных пор, распределенных по всему аноду. Нанопоры себя частицы Si. что избежать включают В позволяет отшелушивания Si случае пульверизации В выдерживать И

деформацию/напряжение, вызванное изменением объема во время литификации. При использовании этого анодного материала и различных скоростях циклирования были получены хорошие электрохимические характеристики, с сохранением емкости заряда 60%-80% после 112-142 полных циклов [56].

Нанопористые углеродные матрицы, способные вмещать кремниевые наноструктуры, были приготовлены путем карбонизации вязкой смолы с использованием наночастиц кремнезема [57]. 1D Si наноструктуры были селективно выращены внутри пустых каналов углеродных матриц путем катализируемого Au осаждения на основе парожидкостно-твердого подхода (рис. 4). Взаимосвязанная пористая сеть способствовала как переносу электронов, так и ионов. Эксплуатационные испытания показали емкость хранения заряда около 1600мАч на г⁻¹ и хорошее сохранение емкости.

Сфероидальные нанокомпозиты Si с углеродным покрытием со специфическими кристаллографическими характеристиками были получены методом распылительного пиролиза [58]. Исходный материал представлял собой суспензию Si/лимонной кислоты/этанола, а конечный материал состоял из отдельных блоков с кристаллическим ядром Si и аморфным внешним слоем покрытия из пиролизированного углерода.

Нанопористые микро/наносферы Si/C в последнее время рассматриваются как перспективные анодные материалы для литий-ионных батарей.



Рисунок 4 – Схема изготовления нанопористых композитов Si/C [57]

Концепция микронаносфер может быть реализована с помощью различных синтетических маршрутов. В работе [59] разработали и собрали нанопористые микросферы Si/C по запрограммированной процедуре, начиная с электрораспыления водных растворов, содержащих наночастицы Si. Последующими этапами были кальцинирование, нанесение углеродного покрытия методом физического осаждения из паровой фазы (PVD) и травление с использованием муравьиной кислоты для расширения нанопор микросфер. Методика получения нанопористых микросфер Si/C приведена на 5. Стабильная структура микросфер обеспечивает эффективное рис. приспособление к изменению объема Si и снятию напряжения во время циклов. Нанопористые микросферы Si/C демонстрируют значительное улучшение циклических и скоростных характеристик по сравнению с наночастицами Si.

Губкообразные Si-CNT-структуры с большой площадной массовой нагрузкой (до 8 мг см⁻²) были получены путем включения Si в пористые 3D СNТ-губкообразные структуры [60]. УНТ-губки, приготовленные по той же процедуре, о которой сообщалось в работах [60,61], используются в качестве высокопроводящего шаблона для конформного осаждения Si методом химического осаждения паровой фазы (CVD) и формирования ИЗ коаксиальных наноструктур Si- CNT. Аморфная оболочка Si (около 30 нм толщина) является компонентом, который действует для хранения Li. Как показано на рис. 6, каждая оболочка расширяется во время литификации в радиальном направлении за счет ионного лития. Однако во время деесли размеры нанопор, образованных растягивающими литирования, напряжениями, превышают заданное значение, может произойти разрушение электрода.



Рисунок 5 – Схематическое изображение программированного получения нанопористых микросфер Si/C [59]



Рисунок 6 – Схематическая иллюстрация механизма литификации для коаксиального анода из нанотрубок SiC. Во время литификации оболочка Si расширяется в радиальном направлении. Во время де-литирования под действием растягивающих напряжений образуются нанопоры [60]

В работе [12] проиллюстрировали иерархический подход «снизу вверх» для производства внутренне пористых гранул Si/C. Синтетический метод «снизу вверх» начинается с отжига в высокотемпературной печи наночастиц сажи и формирования высокопроводящих разветвленных структур. CVDпроцесс используется для создания наносфер Si внутри пустот углеродных структур. Наносферы Si/C, смешанные с графитовым углеродом, который выступает в качестве электропроводящего связующего, самособираются в жесткие гранулы с размерами в диапазоне 10-30 микрон. Поверхность гранулы, покрытой наносферами Si/C, можно увидеть на РЭМ-изображении рис. 7. Композитные гранулы затем используются в качестве анодного материала. Наличие большого количества взаимосвязанных поровых каналов внутри сфер позволяет быстро вводить ионы Li и обеспечивает возможность изменения объема, что позволяет избежать растрескивания анода.

нанокомпозитных гранул Концепция Si/C была расширена с использованием многослойного графена с высокой площадью поверхности в качестве опоры для нано Si и C [62]. Графеновые листы, полученные из отшелушенного природного графита, покрываются наноразмерным Si и тонким слоем С, чтобы уменьшить окисление Si. СЭМ и ТЭМ изображения графена, покрытого Si-слоем можно наблюдать на рис. 8. Непрерывные тонкие пленки Si, осажденные методом CVD на графеновые листы, способны приспосабливаться к изменениям объема за счет изменения толщины (рис. 8с). Аноды, собранные с использованием этого материала, продемонстрировали специальную емкость извлечения Li свыше 2000 мАч г⁻¹ при плотности тока 140 мА г⁻¹ и стабильность в течение 150циклов.



Рисунок 7 – РЭМ-изображение композитных гранул, покрытых наносферами Si/C [12]

1.3. Si-покрытие углеродных наноструктур

Среди известных процессов изготовления, успешным было гомогенное осаждение наночастиц Si (размеры: 10-20 нм) на графитовые частицы [63]. Наночастицы Si (10-20 нм), полученные пиролизом SiH₄, были гомогенно распределены на поверхности графита. Электрохимическая характеристика комбинированного материала, содержащего 7,1%w/w Si, показала, что компоненты C и Si независимо литифицируются и де-литифицируются, а специальная обратимая емкость фазы Si в начале циклирования превышала 2500мАч г⁻¹.

Стратегия, изученная в течение последних нескольких лет, связана с покрытие Si из трубчатых углеродных наноструктур, таких как углеродные нано-волокна (CNF) и CNT.

С помощью обычной системы напыления аморфные слои Si толщиной в диапазоне 200-300 нм были осаждены на КНФ, полученные методом суспензионного распыления [64]. CNF с покрытием из Si обеспечивают проводящие пути и релаксацию деформации/напряжения. Специальная емкость таких материалов составляла более 2000 мАч на г-1 и было обнаружено хорошее сохранение емкости после большого числа (около 100) циклов.

Успешная категория материалов была получена с помощью иерархического структурного подхода, использующего УНТ для поддержки кремния. Полученный материал обладает механической прочностью, диаметр и расстояние между нанотрубками Si/C можно контролировать с помощью катализатора, используемого для роста УНТ. В случае Si, осажденного на

вертикально выровненную архитектуру CNT, CNT действуют как гибкая механическая поддержка для снятия деформации, предлагая эффективные проводящие каналы. Осадки коммерческих многостенных углеродных нанотрубок (MWC NT) были покрыты нанокристаллами Si, полученными путем испарения Si мишеней в минидуговом источнике [65]. Аппарат позволяет быстро гасить пары кремния, а полученные нанокристаллы Si (размеры около 5 нм) выносятся Ar flux. С помощью электростатических сил частично заряженные нанокристаллы Si затем прикрепляются к внешним поверхностям MWCNT.

Массивы УНТ, выращенные внутри пор шаблона, были использованы для изготовления коаксиальной композитной структуры УНТ-кремнийуглерод [66]. В этой конфигурации внешний углеродный слой защищает МТЭ и в то же время действует как коллектор тока. Тесный контакт Si с УНТ способствует прямому и эффективному переносу заряда и повышает эффективность устройства. Была измерена зональная емкость около 6 мАч см⁻ ², и это значение выше, чем в случае, когда в качестве коллектора тока выступает Si. чем у коммерческих графитовых анодов.

Для получения вертикально выровненных гетероструктур Si/CNT методом двухступенчатого CVD [67] был использован подход, не требующий шаблонов. На первом этапе создавались массивы УНТ (типа MWCNT) с использованием жидких смесей ксилола и ферроцена; на втором этапе использовались газообразные смеси SiH₄ /Ar для осаждения нанокластеров Si (рис. 9), которые в результате были привязаны к поверхности УНТ интерфейсом аморфного углерода. Эти гибридные системы Si/CNT характеризуются обратимой емкостью около 2000мАч г⁻¹, с угасанием емкости примерно на 15% за цикл.

1.4. С-покрытие кремниевых наноструктур

Обратным подходом к получению гибридных Si/C материалов является покрытие Si наноуглеродами. Покрытие частиц Si углеродными слоями с различными структурными особенностями было достигнуто с использованием различных методик, таких как термическое осаждение из паровой фазы гидротермальная карбонизация глюкозы была использована в работе [39,68,69,] химическое осаждение из паровой фазы [70] или путем [31] для изготовления систем Si-SiO2 /C. В этом случае наночастицы Si карбонизации наночастиц Si, предварительно покрытых различными углеродными прекурсорами [31,46,58,71].



Рисунок 8 – SE M (a-b) и TE M (c) изображения графена с Si-покрытием. На (c) хорошо виден непрерывный слой Si, осажденный на графене. [62].

Разложение паров бензола в кварцевой трубчатой печи использовалось для покрытия частиц Si (средний размер: 50мм) частицами углерода (средний размер: 18 мм) [39]. Для изготовления электродов использовали Si с покрытием C образцы были измельчены в ступке и полученный результат уменьшенного размера порошки были нанесены на подложки из медной фольги. Эксперименты, проведенные с использованием этого материала, подвергнутого дальнейшей термической обработке, показали улучшение электрохимических характеристик по сравнению с Si без покрытия и среднее рабочее напряжение ниже, чем у графита. Кроме того, была отмечена удовлетворительная совместимость с электролитами на основе этилена и пропилена.

Было обнаружено, что поверхностное покрытие микроразмерных порошков Si проводящим гранулированным материалом C, осажденным методом CVD, уменьшает локальные режимы затухания, связанные с отдельными частицами Si, и улучшает общую устойчивость к затуханию [70].

В работах [58,71] был предложен универсальный и промышленно ориентированный подход к покрытию нанопорошков Si. При использовании этого синтетического маршрута дисперсии наноразмерных частиц Si в лимонной кислоте/этаноле подвергаются аэрозольному пиролизу на воздухе при температуре 300 и 500 °C. В результате низкотемпературного синтеза образуются сфероидальные кристаллические наночастицы Si, покрытые однородными аморфными слоями C, толщина которых может быть изменена путем изменения температуры процесса. На рис. 10 представлено ТЭМ-изображение наночастиц Si с покрытием C и ТЭМ- изображение высокого разрешения, показывающее границу, раздела C/Si. Этот класс анодных материалов характеризуется превосходным сохранением емкости (до 1120мАч г⁻¹).



Рисунок 9 – РЭМ-изображения (а) выровненных массивов УНТ до осаждения Si и (б) нескольких кластеров УНТ, покрытых нанокластерами Si [67]

Гидротермальная карбонизация глюкозы была использована в работе [31] для изготовления систем Si-SiO2/C. В этом случае наночастицы Si покрывались тонким слоем (3-5 нм) аморфного SiOx и C. Однородные сфероподобные частицы со структурой ядра-оболочки использовались в качестве анодных материалов, получая стабильные обратимые емкости. Улучшение свойств Li-аккумулятора было приписано образованию стабильного SEI на поверхности активных частиц.

В работе [54] приготовили методом CVD гибридные материалы, образованные CNT, выращенными на наночастицах Si. Во время роста УНТ происходило симультанное осаждение пиролитического углерода, что привело к покрытию аморфным углеродом всей системы УНТ/Si. После 20 циклов этот композитный материал Si/CNT, покрытый пиролитическим углеродом, достиг разрядной емкости 727 мАч г⁻¹, что примерно в два раза больше, чем в системах, где кремний и CNT были простыми. механически перемешивались перед нанесением пиролитического покрытия. Улучшение циклируемости было приписано способности CVD-выращенных УНТ поддерживать целостность структур Si/CNT с пиролитическим углеродным покрытием и поддерживать электрические соединения.

Альтернативной конфигурацией является иерархическая система Si/C, состоящая из массивов Si nano wire (SiNW), покрытых углеродом (рис. 11). В работах [72] приготовили покрытые углеродом массивы SiNW путем металлического каталитического травления пластин Si. За процедурой подготовки SiNW последовало добавление углеродного аэрогеля и пиролиз. Этот гибридный наноматериал показал емкость первого разряда 3344мАч г⁻¹с обратимой емкостью 1326мАч г⁻¹ через 40 лет. Хорошие показатели приписываются более совершенному электронному контакт/проводимость и

эффективное приспособление к изменениям объема Si, обеспечиваемое углеродным покрытием.

Концепция иерархических систем С-о n -Si была недавно развита путем одноэтапного создания поликристаллических Si наноконусов, покрытых либо углеродными нанотрубками [73], либо слоями гидрогенизированного аморфного углерода [74]. Было продемонстрировано, что двухрежимная микроволновая/радиочастотная плазменная система может быть использована для активации кинетически управляемых процессов, способных создать новые химические технологии и открыть неожиданные пути для интеграции элементов Si и C в гибридные наноструктуры. Ожидается, что структурные характеристики такого нового гибридного наноматериала Si/C будут особенно пригодны для надежного использования в литий-ионных анодах. Особые структурные особенности этих сложных трехмерных архитектур предлагают электронного потенциальную возможность увеличения контакта И проводимости, а также буферизации изменений объема во время процессов интеркаляции литий-иона.

1.5. Ядро/оболочка из Si/C

Для модификации больших объемов недавно было предложено введение пустот между Si материалами и C-покрытиями. Был разработан и испытан класс инновационных углеродных материалов с оболочкой из ядра на кремниевом аноде. В работе [75] приготовили структуры ядро/оболочка, начиная с наноразмерного кремния, диспергированного растворе поливинилиденфторида. После этого соединения подвергались пиролизу.



Рисунок 10 – (а) ТЭМ изображение сфероидальных наночастиц Si с покрытием C, полученных распылительным пиролизом на воздухе. Индексированная дифракционная картина на вставке подтверждает наличие

наночастиц Si. (b) HR-TE M изображение наночастицы Si с покрытием C. На вставке видна граница раздела между кристаллической частицей Si и внешним пиролизованным слоем C [58]

В результате, покрытые аморфным слоем С, они увеличили обратимую емкость чистого Si, обеспечив стабильное значение 450 мАч г-1 даже при 1000 мА г⁻¹. Авторы приписывают эти улучшения присутствию оболочки С, способной подавлять агломерацию наночастиц Si и буферировать изменения тому же направлению исследований, объема. Следуя пористые нанокомпозиты Si/C, характеризующиеся структурой с полым ядром и оболочкой, получили следующие результаты был разработан и произведен [76]. В этой конфигурации наночастицы Si, окруженные пустотами, заключены в аморфные сферы C, с промежуточным слоем SiO₂. Схема процесса синтеза и ТЭМ-изображения полых ядро-оболочечных структур показаны на рис. 12. Наличие большого пустотного пространства, достигающего десятков нанометров, позволило достичь значения сохранения емкости 86% в течение 100 циклов.

В работах [77] инкапсулировали наночастицы Si в углеродную оболочку, полученную пиролизом тонких полимерных слоев. Пустое пространство, созданное внутри углеродных полых сфер, помогло предотвратить разрыв оболочки C во время объемного расширения Si и улучшило стабильность циклирования, позволив достичь до 1000 циклов с эффективностью около 99%.

Был предложен двухэтапный метод нанесения покрытия для модуляции встроенных буферных пустот в нанокомпозитах Si [78]. Была проведена систематическая исследовательская работа с целью изучения влияния размеров пустот на электрохимические характеристики. Авторы обнаружили, что отношение объема пустот к объему Si около 3 является наилучшим значением, позволяющим эффективно учитывать расширение объема Si, обеспечивая в то же время хорошие электрические контакты. Этапы процесса синтеза, в результате которого образуются различные встроенные буферные пустоты, схематично показаны на рис. 13.

Недавно наночастицы Si также были инкапсулированы скомканными графеновыми оболочками [79]. Обертывание Si было достигнуто капиллярным способом сборки, начиная с дисперсии листов оксида графена и наночастиц Si, распыленных до образования аэрозольных капель и нагретых в трубчатой печи. По сравнению с чистыми наночастицами Si, гибридные капсулы C/Si показали значительно улучшенные электрохимические характеристики, с более высокой кулоновской эффективностью и более медленным угасанием емкости. Полученные результаты демонстрируют эффективность Si, инкапсулированного внутри полых сфер C, в плане управления изменениями объема Si и предотвращения осаждения МТЭ на поверхности Si.



Рисунок 11 – СЭМ изображения поперечного сечения (a) нетронутого SiNW film и (b) SiNW film с покрытием С [72]



Рисунок 12 – Пористые нанокомпозиты Si/C. (а) Схема процесса синтеза; (б) ТЭМ изображения нанокомпозитов Si/SiO2 /C: (b) после нанесения покрытия С и (c) после высокочастотного травления, удаляющего промежуточный слой SiO₂ [76]

1.6. Исследования in situ

Следует особо упомянуть некоторые недавние работы, в которых сообщается об исследованиях in situ наноструктурных анодных материалов Si/C в рабочих условиях. Группа под руководством Ванга и др. [81] предварительно подготовила анодный материал, состоящий из углеродных ядер, покрытых аморфным Si, и исследовала фазовые превращения и микроструктурную эволюцию композитного материала во время процессов заряда/разряда. ТЭМ-изображение электрода in situ во время работы батареи

стало возможным благодаря уменьшенным размерам собранной литийионной батареи. Структурно-морфологическое исследование батареи в рабочих условиях в сочетании с молекулярно-динамическим расчетом позволило выявить в реальном времени детали на микро-нано масштабе того, как работает материал анода и как многократное использование может привести к износу электрода.



Рисунок 13 – Схема процесса получения нанокомпозитов с кремниевым ядром и полой углеродной оболочкой с 3 различными буферными пустотами между Si ядром и C оболочкой [78]

В частности, исследование подтвердило некоторые давно постулированные гипотезы, например, 300%-ном разбухании фазы Si. Кроме того, исследование выявило некоторые неожиданные эффекты, такие как циклическое образование бесструктурной стеклообразной фазы Si/Li и нетрадиционный процесс кристаллизации, известный как конгруэнтный фазовый переход.

Тот же экспериментальный/вычислительный подход был использован для исследования другого типа Si/C анодного материала, состоящего на этот раз из наночастиц Si, закрепленных на внешней поверхности углеродных наносфер или встроенных внутрь [82]. Целью данного исследования было понять механизм переноса ионов Li через анод типа Si/C. Результаты продемонстрировали различное поведение литификации Si. частиц прикрепленных снаружи к нанопорошкам С, и частиц, внедренных в углеродную матрицу. В последнем случае литификация наночастиц Si может легко привести к разрушению углеродной матрицы. Схема, показывающая литификации различных расположению поведение ПО наночастиц, представлена на рис. 14.



Progression of lithiation

Рисунок 14 – Схематический рисунок характеристик литификации наночастиц Si, прикрепленных или внедренных в углеродные нано-волокна (УНВ). (а) Исходная структура; (b) литификация частиц Si, внедренных в УНФ, замедлена по сравнению с частицами Si, прикрепленными к поверхности УНФ; (c) литификация внедренных частиц Si приводит к растрескиванию УНФ. [82].

Таблица – 1. В таблице приведена классификация различных Si/C материалов, полученных с использованием различных технологий, по нескольким существенно различающимся классам. Также сообщается о наиболее значимых результатах их использования в литий-ионных анодах.

Класс	Используемые	Самая	Плотность	Ухудшение свойств
материалов	технологии	высокая	тока (мА	
	[Ссылки.]	полученная	г-1)	
		емкость		
		(мАч г ⁻¹)		
Нанокомпозиты	Фрезерование	970 Si/C	NA	Емкость исчезает на
без	[49,50,53]			0,24%, во время
определенной	Измельчение/нагрев	2274 Si-	NA	40 циклов
структуры	[43,44,48,54]	CNT		727 мАч г ⁻¹ после 20
(смеси,	Пиролиз [10,45,47]			циклов
дисперсии и	Разложение паров			
т.д.)	[51,52]			
Пористые	Карбонизация [56]	1600	100	1280 мАч г-1 после
структуры	CVD [12,60 62]	Пористый	140	118 циклов

	Электрораспыление	2800		1300 мАч г ⁻¹
	[59]	Губчатый		
	Механохимический	-)		
	[55]			
	Пиролиз [46]			
	Распылительный			
	пиролиз [58]			
	POCT VLS [57]			
С покрытием из	CVD [63,66,67]	>2500	HA	1900 мАч г ⁻¹ после
Si	Плазменное	Графитовый	HA	100 циклов
	испарение [65]	2000		производительность
	Распыление [64]	УНТ		затухания 15%/цикл
Si, покрытый С	CC3 [54,68,73]	3334	1000	1490 мАч г-1 после
-	Гидротермальная			20 циклов
	карбонизация [31]			
	Распыление-пиролиз			
	[58,71,72]			
	Оболочка			
	сердечника с			
	пустотами			
	Термическое			
	разложение паров			
	[39]			
Оболочка	Прокаливание [76]	1200	1000	450 мАч ^{г-1}
сердечника с	Фрезерование [80]			
пустотами	Пиролиз [75,77]			
	Химия растворов			
	[78,79]			

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Изготовление ЛИА на основе Si/C

2.1.1 Получение пористого кремния

Монокристаллическая подложка Si100 была загружена в цилиндрическую емкость для помола и заполнялась шарами из карбида вольфрама диаметром 5 мм. Цилиндр с шарами устанавливался в планетарную мельницу «SPEX8000» оснащенную таймером времени (Puc. 15), и подвергалась процессу перемешивания в течение 20 минут.



Рисунок 15 – Шаровая мельница «SPEX8000» с цилиндром из карбида вольфрама

Следующим этапом работы являлось добавление порообразующего агента в подготовленную шихту для получения пористой структуры материала. В качестве порообразующего агента, был выбран материал на основе аммониевых солей. При воздействии низких температур данный материал переходит из твердого состояния в газообразное состояние без образования промежуточных фаз. Он не вступает в реакцию с исходными материалами шихты. 40% оптимального количества порообразующего агента была подобрана экспериментальным путем, так как его увеличение приводит к образованию объёмных пор, что в свою очередь приводит к уменьшению прочности пленок и низкой адгезии на поверхности на медной фольге. Добаление меньшего количество порообразующего агента приводит к уменьшению удельной поверхности.

Порошок кремния и порообразующего агента добавлялся этиловый спирт, который использовался в качестве связующего материала. Полученная смесь послойно наносилась на поверхность никелевой фольги, которая дополнительно выполняла функцию токосъёмного материала при изготовлении анода. Слой кремниевого порошка и порообразующего агента

на медной фольге помещался в сушильный шкаф с температурой 60 °С и подвергся процессу сушки в течении 24 часов до полного выпаривания порообразователя формирования пористой И структуры материала тонкопленочного слоя. Далее проводился процесс спекания образцов при температурах от 600 °С в течение 4 часов в атмосфере воздухе (Рис. 15). Схематическое изображение пошаговой методики получения анода ЛИА на пористом кремнии при использовании процесса смешивания порообразующего агента показан на рисунке 16.



Рисунок 16 – Высокотемпературная трубчатая печь



Рисунок 16 – Схема получения многослойного тонкопленочного фотоанода

2.2 Синтез графена методом CVD

Основа для использования графена является разработка технологий синтеза большой площади и высокого качества. Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) и его модификации являются перспективными методиками эпитаксиального роста графена, поскольку позволяет производить большеразмерные пленки, контролировать процесс осаждения, а также мало затратность экспериментов, в сравнении с другими методами осаждения.

Осаждение графена проводилось методом CVD. Подложка помещалась непосредственно в камеру синтеза CVD, схематично изображенной на рисунке 17 (а, б). Термический реактор состоит из печи (термоизолированный корпус с нагревателем), в середине устанавливается кварцевая цилиндрическая трубка (длинна 1.5 м, внутренний диаметр 21 мм). Подача газа происходит через газораспределитель (расходомер). Методика заключается в осаждении углерода на металлическую подложку из смеси газов: водорода, аргона и углеводородных соединений.







б)

Рисунок 17 – Схематическое изображение CVD, а) - высокотемпературная печь (б) - CVD трубчатая

Перед началом эксперимента медная подложка помещалась в кварцевую трубку так, чтобы она находилась непосредственно в реакционной зоне. После этого воздух в камере откачивался вакуумным насосом, заполнялся буферным газом Ar и повторно откачивался. Затем заполнялся буферным газом Ar до избыточного давления 1,1 атм., это необходимо для создания протока газа через камеру. Далее следовала процедура синтеза графена.

Во время первой стадии происходит прогрев камеры до температуры синтеза 970–1050 °C в потоке буферного газа Ar с расходом 2 см³/мин.

Второй стадией производился отжиг подложки. При достижении температуры синтеза происходила стабилизация и производился отжиг в атмосфере $Ar+H_2$ с расходом 1 см³/мин в течение 30 мин. Во время отжига в атмосфере H_2 стравливается оксидный слой с поверхности меди и уменьшается рельефность поверхности, тем самым приводил к формированию доменов (монокристаллических блоков) в медной фольге.

Третьей стадией проводили непосредственно осаждение в потоке рабочей смесей газов (Ar+H₂+CH₄) на протяжении 10 минут. В качестве газа-прекурсора использовали метан (99,9 %)с расходом 0,15 см³/мин.

Четвертой стадией было быстрое охлаждения образца, которая завершала процедуру по синтезу графена. Верхняя часть камеры открывалась и медная подложка охлаждалась вместе с камерой в протоке инертных газов синтеза (Ar:H₂) либо кварцевая трубка сдвигалась прямо по потоку до выхода катализатора из реакционной зоны.

2.3 Изготовление электродов

Si+PVDF+сажа (70:20:10) +NMP (исползуется для растворения PVDF и для получения суспензий) и Si/C+ PVDF+сажа (70:20:10) перемешивается агатовой ступке 20 мин. после наносится на поверхность Медной фольге (тольщина 16 микрон) по технологий доктора блайда. После нанесения электрод сушится на вакуумном сушильном шкафе. Готовый электрод режется по диаметру 16 мм. После собираем ЛИБ монетного типа CR2032 в ВПБ (инертная среда Аргон).

Элементы были собраны в перчаточном боксе, заполненном аргоном. В качестве токосъёмника использовали Си-фольгу, покрытая из смеси диоксида кремния и Li-фольга диаметром 9 мм. Для заливки жидкого электролита использовался дозаметр. Для начала на поверхность Сu-фольги был нанесен сепаратор. Сепаратор был впитан в жидкий электролит для его смачиваемости.

Далее поместили Li-фольгу и начали собирать ячейки. После того как полностью собрали, гальваностатические зарядно-разрядные кривые фиксировали с помощью многоканальной компьютеризированной циклической системы (Рис. 18).



Рисунок 18 – Процесс собирания ЛИА монетного типа CR2032

Электрохимические наблюдения проводились на приборе потенциостат гальваностат с компьютерной системой управления для предотвращения возникающих при исследовании погрешностей (Рис. 19).



Рисунок 19 – Потенциостат-гальваностат "Elins" Р-40Х

2.2 Методы исследования

2.2.1 Методика спектроскопии Рамана

Спектры комбинационного рассеяния полученных пленок регистрировали при помощи установки Jobin Yvon LabRam HR 800, оборудованного микроскопом, ТВ камерой и охлаждаемым высокочувствительным ПЗС-детектором (Рис. 20). В качестве источника света использовался He:Ne лазер с длинной волны 632,8 нм, так как устраняет возможные изменения структур в результате воздействия излучений.



Рисунок 20 – Изображение лазерного Раман спектрометра

2.2.2 Метод рентгеновской дифракции

Структура осажденных пленок исследовалась методом рентгенодифракционного анализа на дифрактометре Дрон -6. Данный метод является эффективным для определения кристаллической структуры и ее ориентации. Рентгеновский луч, полученный от анода медной трубки Си K_{α} с длиной волны $\lambda = 1.54$ Å (Рис.21), направляется на кристалл-монохроматор.



Рисунок 21 – Рентгеновская камера с исследуемым образцом

Образец закреплялся горизонтально на одном уровне с держателем при помощи 2-х сторонней проводящей ленты. Измерения проводились в нормальных условиях при параметрах дифрактометра 40кВ и 30мА.

Сравнивая полученный набор d_{hkl} с табличными данными, можно определить, с каким материалом имеет дело исследователь, а также сделать выводы о структуре исследуемого материала.

2.2.3 Сканирующая электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования морфологии образцов проводились на сканирующем электронном микроскопе JEOLJSM-5410 (JEOL, Япония) при укоряющем напряжении электронной пушки U = 20 кэВ. Для морфологических исследований применяется, в основном, метод светлого поля (СП), когда структура образцов наблюдается в проходящем электронном пучке.

На рисунке 21 показано что, сканирующий электронный микроскоп (SEM) состоит из трех основных компонентов: камера с образцом, оптическая колонна, и соответствующие электроды.



Рисунок 21 – Схема сканирующего электронного микроскопа

2.2.4 Метод нейтронной радиографии

Существует большое разнообразие методов, используемых ДЛЯ получения информации о внутренней структуре различных материалов, в том литий-ионных аккумуляторов, числе при разных пространственных разрешениях [90]. Среди этих методов следует выделить прямые неразрушающие методы рентгеновской и нейтронной радиографии.

Метод нейтронной радиографии характеризуется более глубоким проникновением в толщу исследуемого объекта по сравнению с комплементарным методом рентгеновской радиографии и томографии и обладает преимуществами при исследовании объектов, одновременно содержащих как легкие элементы (например, водород или литий), так и элементы с близкими порядковыми номерами. Указанные особенности позволяют применять этот метод исследования в различных областях науки и техники.

Суть метода нейтронной радиографии заключается в том, что исследуемый объект облучается коллимированным потоком нейтронов, где различие в нейтронных сечениях поглощения для разных элементов объекта дает информацию о внутреннем распределении неоднородностей исследуемых материалов. Детектор регистрирует распределение потока нейтронов за объектом. Схематично суть метода нейтронной радиографии показана на рисунке 22.



Рисунок 22 – Схема метода нейтронной радиографии

Метод нейтронной радиографии заключается в получении нейтронных изображений исследуемых объектов за счёт разной степени ослабления нейтронного пучка при прохождении через различные компоненты исследуемого объекта [91]. Принципиальная схема нейтронного радиографического эксперимента представлена на рисунке 12.

По закону Бугера-Ламберта-Бэра интенсивность излучения на выходе из объекта запишется как.

$$I = I_0 * e^{-\int \mu(x, y) dl} \tag{1}$$

где I_0 и I интенсивность падающего и прошедшего пучка, $\mu(x)$ линейный коэффициент ослабления нейтронного пучка вдоль направления распространения.

Ослабление пучка обеспечивается различиями в макроскопическом сечении взаимодействия и толщине образца вдоль направления нейтронного пучка [92]. Полное сечение взаимодействия нейтронов σ с веществом складывается из сечения поглощения σ_{abs} и сечения когерентного σ_{coh} и некогерентного σ_{inc} рассеяния [93]:

$$\sigma = \sigma_{abs} + \sigma_{coh} + \sigma_{inc} \tag{2}$$

Процессы поглощения и рассеяния делают вклад в ослабление интенсивности пучка нейтронов, поэтому линейный коэффициент ослабления можно представить в виде [94]:

$$\mu = \sum \frac{\sigma \times \rho \times N_A}{m_{molar}} , \qquad (3)$$

где ρ плотность вещества, m_{molar} молярная масса вещества. Также формулу (11) можно записать в виде:

$$-ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \int \mu(x)dx , \qquad (4)$$

Из (14) видно, что отрицательный логарифм регистрируемого одномерного профиля является интегралом макроскопического сечения (или коэффициент ослабления) образца. Математический, преобразование Радона описывает формирование параллельных функции $P(\theta)$ как функция объекта, который в нашем случае является макроскопического сечения (или коэффициент поглощения) образца.

Тогда, плоская теневая проекция объекта (рис. 12), полученная под углом θ описывается формулой:

$$(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \delta(x * \cos(\theta) + y * \sin(\theta) - t) dx dy$$
⁽⁵⁾

с координатами (x,y) в плоскости среза и координатами t проекции, где $\delta(x)$ – дельта - функция Дирака. Можно показать, что одномерное Фурье преобразование этого профиля

$$S_{\theta}(w) = \int_{-\infty}^{\infty} P_{\theta}(t) e^{-J2\pi\omega t} dt$$
(6)

равно профилю линии под углом *θ* двумерного преобразования Фурье нашего функции объекта

$$S(u,v) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u(x,y) e^{-j2\pi(ux+\vartheta y)} dx dy$$
(7)

Это формула известна как теорема о срезе, она является основным уравнением реконструкции алгоритма обратного проецирования. Проиллюстрирована на рисунке 23.



Рисунок 23 – Слева: График проекции в двумерном пространстве Фурье, Справа: показана интерполяция данных в прямоугольной системе координат.

Выполняя этот шаг для всех углов проекции образца θ , можно полностью заполнять двумерное пространство Фурье [95]. Затем остается взять обратное 2D преобразование Фурье, чтобы в конечном итоге получить распределение макроскопического сечения $\mu(x,y)$ в реальном пространстве (Рис. 24).



Рисунок 24 – Формирование трехмерного изображения образца (квадрат и круг) из набора угловых нейтронных проекции.

В конце можно сделать вывод, что задача томографии сводится к определению f(x,y) по $P\Theta(t)$, т.е. к восстановлению функции нескольких переменных по известным интегралам от неё вдоль некоторых траекторий. Методы решения этой задачи, можно разделить на интегральные и алгебраические [96].

Методом нейтронной томографией можно получить изображения внутренней среды объекта [97]. Она основана на восстановлении (определении) некоторой физической функции на линиях или плоскостях внутреннего сечения объекта по множеству ракурсов нейтронного облучения. Для нейтронной томографии этой функцией является линейный коэффициент ослабления нейтронного излучения точки сечения объекта, который интегрально «связывает» интенсивности излучения до объекта и после. Сумма линейного коэффициента ослабления по многим ракурсам облучения объекта дают возможность определить (реконструировать) в любой точке сечения (объема) объекта линейный коэффициент ослабления, тем самым решить обратную задачу получения изображения внутренней среды объекта.

2.3 Применение метода НРиТ для исследования распределения ионов лития в ЛИА

2.3.1 Установка **ТІТА**N

Все эксперименты были проведены на установке нейтронной радиографии и томографии ТІТАN [100]. Источником нейтронов в данной установке является исследовательский реактор ВВР-К [101-102]. Реактор ВВР-К представляет собой исследовательский гетерогенный реактор на тепловых нейтронах, бакового типа. Замедлителем, теплоносителем и отражателем служит обессоленная вода. Одной из главных особенностей реактора является большое количество облучательных горизонтальных и вертикальных каналов, что позволяет выполнять широкий спектр научных и прикладных работ [103].

Установка TITAN расположена на первом горизонтальном экспериментальном канале реактора ВВР-К. Схематическое изображение установки показано на рисунке 25. Параметры установки TITAN, которые были вовремя экспериментов, приведены в таблице 2.



Рисунок 25 – Горизонтальный разрез установки нейтронной радиографии и томографии TITAN.

1 – активная зона реактора ВВР-К, 2 – защитная заслонка, 3 – коллиматор и нейтронный бета-фильтр, 4 – нейтронновод, 5 – гониометр, 6 – детекторная система, 7 – ограничитель пучка нейтронов.

Энергетический спектр нейтронов	Спектр Максвелла (тепловые нейтроны)
Расстояние от замедлителя до диафрагмы	3.5 м
Расстояние от диафрагмы до образца L	7 м
Диаметр отверстия D	20 мм
L/D	350
Поле обзора	9*9 cm ²
Сцинтилляционный экран	⁶ LiF/ZnS: Ag – толщина 0.1 мм
ПЗС-матрица камеры	НАМАМАТSU-S12101 2048*2048 пикселей с размером 12*12 µм Полный размер 24x24 мм
Поток тепловых нейтронов на образец	1.2*10 ⁷ н/см ² /сек при L/D=350
Нейтронный фильтр	Сапфир (толщина – 106 мм)
Стандартное время экспозиции	20 сек

Таблица 2 – Основные параметры установки TITAN во время экспериментов

Нейтронный пучок установки формируется с использованием простой коллиматорной системы, которая состоит из нескольких содержащих бор полиэтиленовых и кадмиевых дисков с различными коллиматорными отверстиями с переменным диаметром отверстия D от 5 до 90 мм. Для увеличения характеристического параметра L/D за защитным затвором был установлен нейтронный проводник. Это позволяет увеличить расстояние между апертурой и детектором L, а общее расстояние составляет 7 м. Характеристический параметр L/D может быть изменен с 75 до 1400. Для подавления фонового гамма-излучения и излучения быстрых нейтронов в коллиматорной системе установлен цилиндрический монокристаллический сапфировый фильтр толщиной 106 мм и диаметром 110 мм. Средой в нейтронном проводнике является вакуум, необходимый для уменьшения потерь нейтроннов в положении образца составляет 10^8 см⁻²с⁻¹.

Изображения нейтронной радиографии собираются с помощью высокоточной детекторной системы, разработанной и изготовленной компанией SOL instruments Ltd (Минск, Республика Беларусь). Эта система основана на ПЗС-чипе HAMAMATSU S12101 и сцинтилляционных экранах различных типов (⁶LiF/ZnS(Ag), Gadox и др.).

Гониометрическая система КОНZU (Япония) используется для вращения образца во время экспериментов по нейтронной томографии. Минимальный шаг вращения составляет 0,01 град.

Размер матрицы ПЗС фотоэлементов составляет 24,5 × 24,5 мм при 2048 × 2048 пикселей, размер каждого активного пикселя - 12 × 12 мкм. Для подавления паразитного рассеяния нейтронов в детекторном модуле используется двухзеркальная схема.

Объектив обеспечивает возможность дистанционного изменения поля зрения (FOV) рентгенографического изображения размером от 50 × 50 мм до 200 × 200 мм. Оптическая система помещена в светонепроницаемый бокс с дополнительной защитой от фона нейтронного и гамма-излучения [105].



Рисунок 26 – Экспериментальная комната установки TITAN. 1 - ограничитель пучка, 2 - система детектирования, 3 - сцинтилляционная пластина, 4 - гониометр.

2.3.2 Методика эксперимента

В процессе экспериментов батареи были подключены к резистивной нагрузке мощностью 0,068 Вт (Рис. 27) и облучались полихроматическим нейтронным пучком. При проведении томографических снимков батареи вращались вокруг центральной оси. Для всех исследуемых образцов во время эксперимента были сделаны 360 угловых проекций с шагом 0,5 градусов, время съёмки каждой проекции составляло 10 с. Общее время эксперимента для каждого образца составило 2 часа. Плотность потока нейтронного пучка в области установки батареи составила 1,2*10⁷ н/(см²*с). Параметр коллимации L/D был равен 200. Высокий поток нейтронов на исследуемом

образце определил короткое время экспозиции, которое составило около 10 секунд при регистрации одного изображения. Полученные нейтронные изображения корректируются на фоновые шумы детекторной системы и нормализуются на падающий нейтронный пучок с помощью программного пакета ImageJ [106]. Кроме того, из-за неравномерности нейтронного пучка, для каждого типа образца в каждом эксперименте были сделаны изображения открытого луча (Dark Field) с открытым затвором (protective shutter) и темного фона с закрытым затвором. Темный фон устранялся путем пиксельного вычитания среднего изображения темного фона без нейтронного пучка. Изображение было скорректировано в соответствии с формулой (17) [107, 108].

$$P_{n} = -log\left(\frac{I_{proj} - I_{dark\,field}}{I_{open\,beam} - I_{dark\,field}}\right)$$
(8)

Процедура реконструкции томографических изображений была следующая:

1. Коррекция темного поля при закрытом шибере.

2. Коррекция открытого пучка без образца.



Рисунок 27 – Принципиальная схема эксперимента 1-нейтроновод, 2-гониометр, 3-образец, 4-детектроная система, 5-ПК.

Трехмерные модели исследуемых образцов после томографической реконструкции представляют собой дискретный набор точек в пространстве, каждой из которых соответствует рассчитанное значение линейного коэффициента ослабления $\mu(x,y,z)$. Хранение трехмерных данных осуществляется в виде срезов – двумерных изображений, взятых параллельно одной из оси координат (как правило, оси *Z*). В дискретном виде трехмерные модели представляют собой массив

$$\mu(y, x, z) = \mu(i, j, k) = \mu_{iik},$$
(9)

где *x*, *y*, *z* – координаты точки в лабораторной системе координат; *i*, *j*, *k* – индексы массива (*i* – номер строки, *j* – номер столбца, *k* – номер среза). Соответственно срез под номером $k - \mu_k = \mu(:, :, k)$.

Обработка трехмерных данных начиналась с этапа сегментирования образца. Сначала определялись границы объема, занимаемого образцом, – составлялась маска изображения образца на каждом срезе в виде массива логической переменной (0 или 1):

$$\mu_k^{mask} = \mu_k > \mu_r, \qquad (10)$$

где $\mu_{\rm r}$ – граничное значение для коэффициента ослабления воздух/образец. Трехмерная модель, соответствующая только объему образца, вычислялась путем наложения маски образца на первоначальное изображение для каждого среза:

$$\mu_k^{sample} = \mu_k^{mask} \circ \mu_k \,, \tag{10}$$

где ° – произведение Адамара (покомпонентное). В результате, области, не соответствующие объему образца (фон), имеют нулевое значение и тем самым исключаются из рассмотрения.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 3 показаны параметры подготовки образцов при добавлении в шихту одинакового равную 40% соотношения порообразующего агента. 40% оптимального количества порообразующего агента была подобрана опытным путем, так как его увеличение приводит к образованию объёмных пор, что в свою очередь приводит к уменьшению прочности пленок и низкой адгезии на поверхности меди. Меньшее количество порообразующего агента приводит к уменьшению удельной поверхности.

Таблица 3 – Параметры получения многослойных пористых тонких пленок

Образец	Температ ура сушки,	Кол-во порообразующ его агента, (%)	Время сушки, (час)	Температура отжига, (°С)	Время отжига, (ч)	Атмос фера
	(°C)					
Si	70	40	24	600	4	вакуум
Si	70	40	24	600	4	Водоро
						Д

Микроструктура полученных слоев пористого кремния на поверхности медной подложки толщиной 50 мкм используемых в качестве материала андоа была исследована на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LA, компании JEOL, Япония.

На рисунке 28 показана морфология поверхности образцов пористого кремния, отожжённых при температуре 600°С в присутствии водорода и вакуума 5х10⁻² Торр. На СЭМ рисунке 28, при увеличении х16000 поверхности полученного образца видно, что поверхность поле нанесения аппликатором является однородно-ровной. По всей поверхности образца наблюдаются макротрещины, образованные при спекании порошка на поверхности медной фольги.



Рисунок 28 - СЭМ-изображения пористого Si отоженный в вакууме

СЭМ изображение CoTiO₃ тонкопленочного образца отожжённый при температуре 650°С, демонстрирует образование неоднородной грубой поверхности с толщиной пленки 17,08 мкм, то есть полученная пленка имеет высокую механическую стабильность. При термической обработке 700°С многослойных тонких пленок CoTiO₃ наблюдается образование равномерной пористой мелкозернистой структуры

На рисунке 29 показано СЭМ изображение образца с температурой отжига 750°С. Поверхность пористой пленки однородна, имеет грубую морфологию. Формирование сквозных пор не наблюдается. При увеличении температуре отжига до 800°С образца образуется мелкозернистая плотная микроструктура. Наблюдается агломерация исходной шихты с формированием сквозных пор.

СЭМ анализ поверхности образца с 20% содержанием порообразующего агента и температурой спекания 900°С, показал однородную многослойную поверхность, в то время как размеры пленки увеличились до 83,75мкм. Было замечено, что по мере увеличения температуры спекания увеличивается слой пленки за счет равномерного спекания порошков CoTiO₃, увеличивается механическая прочность и удельная поверхность пленок вследствие лучшей адгезии пленок на поверхности Cu.



Рисунок 29 – СЭМ-изображения пористого Si отоженный в водороде

CVD синтез графена на пористом кремнии

Таблица 4 – Параметры синтеза графена в реакторе CVD

№ образца	Время, мин	Температура, °С	Аргон, см ³ /мин	Метан, см ³ /мин	Водород, см ³ /мин
1	0,5	950	300	35	20
2	10	950	300	35	20

Изображения СЭМ четко отображают морфологию образцов пористого Si (рис. 30) покрытого графеном. Все частицы Si имеют однородные размеры в диапазоне от 3 до 5 мкм. Внутренняя структура частиц не может быть четко видна из-за плотного спекания порошка с плотной укладкой графена. Из рисунка также видно, что наноструктура композита Si/графен хорошо сохраняется даже после высокотемпературного отжига. Первоначальный размер частиц Si не сохраняется, обнаруживается агломерация по сравнению Таким образом исходным порошком. композиты ИЗ пористого c кремния/графен способствуют образованию более крупных и плотных агломератов использованных для изготовления анодов литий-ионных аккумуляторов.



Рисунок 30 – СЭМ-изображения композита Si/графен

Спектры комбинационного рассеяния графена, содержащего один и десять слоев, представлены на рис. 1а. Спектры показали наличие пяти основных пиков около 521 см-1, 961 см-1, 1340 см-1, 1587 см-1 и 2700 см-1. Первые два пика отнесены к оптическим фононам первого и второго порядка комбинационного рассеяния кремния подложки, а остальные три пика отнесены к D, G и 2D полосы графена. Полоса D отражает дефекты кристаллической структуры графита. Интенсивность полосы D очень слабая в случае однослойного графена по сравнению с графеном содержащий десять слоев, подразумевая, что увеличение количества графеновых слоев приводит к увеличению дефекты поверхности. Полоса G представляет собой плоскостную колебательную моду гибридизованного sp2 атомы углерода. 2Dполоса является вторым порядком D-полосы, которая возникает за счет двух фононных колебательные процессы в решетке. Различия в интенсивности этих полос и их положениях четко наблюдается, что подразумевает возможность того, что спектры комбинационного рассеяния различают отдельные слоистые многослойные графеновые пленки. При И исследовании спектров комбинационного рассеяния определять света количество слоев, присутствующих в графеновых пленках, спектры высокого разрешения для G и 2D полосы нанесены на рис. 16 и 1в для графена, содержащего различное количество слоев (1-10 слои). Положение и интенсивность полос G и 2D зависят от толщины графена. По мере увеличения количества слоев интенсивность двух полос увеличивается, а их пик положения сместился в сторону более низких энергий. На рис. 2а показано изменение положения полосы G. (Δ FG) и положение двумерной полосы (Δ f2D) в зависимости от количества слоев графена. Линейный достигается взаимосвязь до 5 слоев, что означает, что положение полосы может определить количество слоев графена всего до 5 слоев. Это наблюдение согласуется с данными литературы [83, 84], в которых утверждалось, что положение рамановских мод сильно под влиянием смещения атомов среди графеновых слоев выше 5 слоев.



Рисунок 31 – Раман спектры композита Si/графен

На рис. 32 показаны рентгеновские дифрактограммы (XRD) композитов пористый Si/графен на медной подложке. Структура композитов Si/графен такая же, как у чистого порошка Si, что означает, что кристаллы кремния в композитах Si/графен не разрушаются в процессе отжига и термического восстановления в водороде. Для композита Si/графен на меди основные дифракционные пики согласуются с пиками для Si и меди, но демонстрируют отчетливое снижение интенсивности пиков, что свидетельствует о полной капсуляции пористого Si графеновым каркасом. На рентгенограмме образца полученного пористого Si покрытого графеном, имеется характерный пик с углом 26,41, что соответствует межслоевому расстоянию (d-расстоянию) 0,338

нм, близкого к d-расстоянию интервала природного графита. Результат подтверждает хорошо упакованную слоистую структуру графена. Этот характерный пик неразличим в структуре Si/графен, что может быть связано с диспергированием листов графена в пористом Si.

Характеристики циклов заряда и разряда монетной ячейки на основе анода из пористого Si и пористого Si покрытого графеном показаны на рисунке 32. Видно, что при скорости 100 мАг⁻¹ оба материала сохраняют емкость. Синтез процесс приводит к тому, что пористый Si хорошо диспергируются на графены, что гарантирует наличие большого пространства между наночастицами Si. Обильный промежуток может приспособиться к колебанию объема пористого Si в процессах заряда/разряда эффективно, что также сохраняет аноды на основе кремния для поддержания стабильности при циклировании.



Рисунок 32 – Рентгенограмма композита Si/графен

На основе проведенных измерений были получены заряд-разрядные кривые. Был проведен тестовый обзор цикличности заряда-разряда с использованием компьютеризированной циклической системы. Из графиков можно увидеть, сколько циклов было совершено. Кривые линии показывают заряд от 0В до 3В, а за ним и разряд (Рис 33).

Материал из пористого Si проявляет наибольшую емкость после 10 циклов. Высокая емкость образца пористого Si после 10 циклов является значительно улучшенным свойством по сравнению с другими композитными материалами пор-Si/графена. Тем не менее, композит имеет максимальную емкость после 10 циклов в отличие от простого кремния. Это означает, что цикл характеристики композита пористый Si/графена явно зависит от

концентрации графенов в композите, который серьезно влияет на пористый Si. Материалы имеют большую начальную емкость. Но емкость уменьшается постепенно у пористого Si. Таким образом, пористый Si/графеновый композит обладает наибольшей начальной емкостью и стабильностью. Композит Si/графен демонстрирует хорошие циклические характеристики, а сохранение емкости после 10 циклов составляет 96,72 %. Начальная емкость образца пористого Si составляет 354 мАг-1, а на втором цикле это значение снижается до 271 мАг-1. Затем он держится выше 250 мАг-1 на 10-м цикле. Это связано с тем, что часть активных материалов не полностью утилизируется в течение первых циклов, а активируется в процессе заряда/разряда, что расширяет путь диффузии Li+ и приводит к повышению емкости материала.





Рисунок 33 – Зарядно-разрядные кривые электродов из Si

Рисунок 34 – Зарядно-разрядные кривые электродов из Si/C

На приведенном графике видно, что батарея с анодном материалом из Si, в первом цикле заряд достигает до 180 – 200 мАч/г, во втором цикле заряд снижается до 100-110 мАч/г. Таким образом, можно увидеть, что при дальнейшем циклировании разрядная емкость постоянно снижалась. А на батарее с анодом из Si/C (Рис. 34) цикл заряда/разряда протекало равномерно.

Отличные циклические характеристики обусловлены хорошей структурой которая обеспечивает композитов, равномерную электропроводность листа и усиливает силу сцепления связующего и коллектора соответственно. Профили заряда/разряда композит при плотности тока 100 мАг-1 после одного, двух, десяти наблюдается длительное плато разряда ниже 0,3 В, обусловленное кристаллической структурой Si. Первая разрядная и зарядная емкость составляет 254 и 198 мА·ч-1 соответственно, а начальный кулоновский КПД равен 69,9%. Необратимая потеря емкости в первом цикле в основном связана с восстановлением электролита, что приводит к образованию межфазной пленки твердого электролита (SEI) на поверхности пористого Si и графена, или от необратимого введения Li+ в кристаллическая композит. После первого цикла структура пор-Si трансформируется аморфный пор-Si, что подтверждается В сдвигом последующих разрядных кривых.

Внутренняя структура и особенности миграции ионов лития

Контроль ионной динамики лития производился до полного разряжения батарей. Трехмерные нейтронные изображения исследуемых батарей в заряженном и разряженном состояниях показаны на рисунке 35 (а, б). На видна миграция ионов рисунках отчетливо лития от отрицательно заряженного электрода (анода) к положительно заряженному электроду (катоду) в процессе разрядки батарей. Согласно [39, 40], возможны три пути миграции ионов лития в батареи: (1) путь, вдоль направления; (2) путь, зигзагообразная траектория в плоскости кристалла; (3) путь, в плоскости кристалла. У каждого пути своя энергия миграционного барьера. Миграция ионов лития в батарее является сложным процессом и не может быть описана вторым законом Фика. Трехмерные модели образцов литий ионных аккумуляторов, представлены на Рисунке 35. Вариацию коэффициента ослабления отражает цветовое распределение: синий цвет соответствуют регионам с низкими коэффициентами ослабления нейтронов, желтый цвет – регионам с высоким коэффициентом ослабления нейтронов.



Рисунок 35 – Трехмерное изображение батареи: (a) CR2016; (б) CR2032

На рисунке 36 показаны распределения линейного коэффициента ослабления нейтронного излучения по толщине батарей в процессе их разрядки. Из графиков видно, что в батарее CR2016 пик коэффициента линейного ослабления нейтронного излучения в процессе разрядки, а значит и максимальная концентрация лития, переместился на 0,3 мм ближе к катоду (рис. 36(а)). В батарее CR2032, отчетливо наблюдается миграция ионов лития по батарее, от анода к катоду, и насыщение литием области близкой к катоду (рис.36(б)). Скорость миграции ионов лития составила: для CR2016 – 0,83·10⁻⁵ см/с; для CR2032 – 0,36·10⁻⁴ см/с.



Рисунок 36 – Распределение коэффициента ослабления нейтронного излучения по толщине батареи: (а) CR2016; (б) CR2032

Следует отметить, что поведение ионов лития, в рассматриваемых батареях, разное. В батарее CR2032 ионы лития, в процессе разрядки, распределились практически равномерно по всей толщине. Тогда как в батарее CR2016 произошло перемещение ионов лития в область сепаратора с электролитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был разработан простой, недорогой и масштабируемый подход к подготовке композитов пористый-Si/графен для используемый в анода ЛИА. Данный подход позволил подготовить качестве четко определенную структуру пористого Si пространственно покрытого слоем графена. Установлено, что уникальная структура улучшает диффузию электронов и проводимость пористого Si. Более того, структура может приспосабливаться к процессу расширения кремния во время циклов литирования и делитирования, что значительно улучшает разрядную емкость и продлевает срок службы анода по сравнению с неизолированными материалами кремниевых анодов. Полученный композит Si/графен имеет благоприятную структуру для применения в ЛИА. Графен увеличивает электронную проводимость наночастиц Si, в то же время пористость Si облегчают диффузию ионов лития. С другой стороны, гибкий графен и пористость в том числе эффективно способствуют уменьшению объемного расширения Si. Начальная емкость Si/графен держится выше 250 мАч-1 после 10 циклов при скорости 100 мАг-1. Так же были исследованы неразрушающим методом нейтронной радиографии два типа коммерческих литий-ионных батарей CR2016 и CR2032. Исследованные батареи имели разные исходные габаритные электрофизические И характеристики. Уникальностью полученных экспериментальных данных является то, что они получены в процессе протекания электрохимической реакции и при этом не нарушая целостность батареи. Определены внутренняя структура, распределение ионов лития и изменение электрических характеристик литий-ионных батарей. Показано, что ионы лития мигрируют от анода к катоду. Скорость миграции ионов лития составила: для CR2016 - 0,83·10⁻⁵ см/с, для CR2032 -0,36.10-4 см/с. Полученные результаты помогают понять процесс миграции ионов лития в рассмотренных батареях. Трехмерная нейтронная томография батарей также показала интуитивно понятные изображения миграции ионов лития в батареях в процессе их разрядки.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- ЛИА- литий-ионные аккумуляторы
- ПК пропиленкарбонат
- ЭКА этиленкарбонат
- ДМК диметилкарбонат
- ЭМК этилметилкарбонат
- МТЭ межфазный твердый электролит
- РФС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- РАС рентгеновская абсорбционная спектроскопия
- ЯМР ядерно магнитный резонанса
- НРиТ метод нейтронной радиографии и томографии
- ВВР-К вода-водяной реактор Казахстанец

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] K. Kang, Y.S. Meng, J. Breger, C.P. Grey, G. Ceder, Science 311 (2006) 977e980.

[2] M. Armand, J.M. Tarascon, Nature 451 (2008) 652e657.

[3] B. Scrosati, J. Garche, J. Power Sources 195 (2010) 2419e2430.

[4] J.M. Tarascon, M. Armand, Nature 414 (2001) 359e367.

[5] M. Yoshio, T. Tsumura, N. Dimov, J. Power Sources 146 (2005) 10e14.

[6] C. Liu, F. Li, L.P. Ma, H.M. Cheng, Adv. Mater. 22 (2010) E8eE62.

[7] R. Marom, S.F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, J. Mater. Chem. 21 (2011) 9938e9954.

[8] M.N. Obrovac, L. Christensen, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) A93eA96.

[9] H. Wu, Y. Cui, Nano Today 7 (2012) 414e429.

[10] J.J. Wu, W.R. Bennet, in: Proceeding IEEE Energy Tech 2012, 2012, pp. 1e5.

[11] M. Holzapfel, H. Buqa, W. Scheifele, P. Novak, F.M. Petrat, Chem. Commun. 12 (2005) 1566e1568.

[12] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ajala, G. Yushin, Nat. Mater. 9

(2010) 353e358.

[13] H. Kim, B. Han, J. Choo, J. Cho, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 10151e10154.

[14] J. Cho, J. Mater. Chem. 20 (2010) 4009e4014.

[15] J. Zhu, C. Gladden, N. Liu, Y. Cui, X. Zhang, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 440e443.

[16] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, Electrochem. Solid-State Lett. 2 (1999) 547e549.

[17] B. Gao, S. Sihna, L. Fleming, O. Zhou, Adv. Mater. 13 (2001) 816e819.

[18] H. Ma, F. Cheng, J. Cheng, J. Zhao, C. Li, Z. Tao, J. Liang, Adv. Mater. 19 (2007) 4067e4070.

[19] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. Mcllwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggings, Y. Cui, Nat. Nanotechnol. 3 (2008) 31e35.

[20] M.H. Park, M.G. Kim, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho, Nano Lett. 9 (2009) 3844e3847.

[21] T. Song, J. Xia, J.H. Lee, D.H. Lee, M.S. Kwon, J.M. Choi, J. Wu, S.K. Doo, H. Chang,

W.I. Park, D.S. Zang, H. Kim, Y. Huang, K.C. Hwang, J.A. Rogers, U. Paik, Nano Lett. 10 (2010) 1710e1716.

[22] H. Kim, M. Seo, M.H. Park, J. Cho, Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010) 2146e2149.

[23] F. Cui, L. Hu, J.W. Choi, Y. Cui, ACS Nano 4 (2010) 3671e3678.

[24] S. Zhou, X.H. Liu, D.W. Wang, Nano Lett. 10 (2010) 860e863.

[25] Y. Yao, M.M. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W.D. Nix, Y. Cui, Nano Lett. 11 (2011) 2949e2954.

[26] N.S. Choi, K.H. Yew, H. Kim, S.S. Kim, W.U. Choi, J. Power Sources 172 (2007) 404e409.

[27] J.H. Kim, H. Kim, H.J. .Sohn, Electrochem. Commun. 7 (2005) 557e561.

[28] P. Zuo, G. Yin, X. Hao, Z. Yang, Y. Ma, Z. Gao, Mater. Chem. Phys. 104 (2007) 444.

[29] D.C. Johnson, J.M. Mosby, S.C. Riha, A.L. Prieto, J. Mater. Chem. 20 (2010) 1993.

[30] Y. You, L. Gu, C. Zhu, S. Tsukimoto, P.A.V. Aken, J.Maier, Adv.Mater. 22 (2010) 1.

[31] H.S. Hu, R. Demir-Cakan, M.M. Titirici, J.O. Muller, R. Schögl, M. Antonietti, J. Maier, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 1645.

[32] P. Gao, J. Fu, J. Yang, R. Lv, J. Wang, Y. Nuli, X. Tang, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 11101.

[33] A.M.Wilson,G. Zank, K. Eguchi,W.Xing, J.R.Dahn, J. Power Sources 68 (1997) 195.

[34] W. Xing, A.M. Wilson, K. Eguchi, G. Zank, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2410.

[35] C.S. Wang, G.T. Wu, X.B. Zhang, Z.F. Qi, W.Z. Li, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2751.

[36] D. Larcher, C. Mudalige, A.E. George, V. Portee, M. Gharghouri, J.R. Dahn, Solid State Ionics 122 (1999) 71.

[37] J. Yang, M. Wachtler, M. Winter, J.O. Besenhard, Electrochem. Solid-State Lett. 2 (1999) 161.

[38] N. Kurita, M. Endo, Carbon 40 (2002) 253.

[39] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, Z. Ogumi, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A1598.

[40] J. Saint, M. Morcrette, D. Larcher, L. Laffont, S. Beattie, J.P. Peres, D. Talaga, M. Couzi, J.M. Tarascon, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 1765e1774.

[41] H. Kim, J. Cho, Nano Lett. 8 (2008) 3688e3691.

[42] B. Hertzberg, A. Alexeev, G. Yushin, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 8548e8549.

[43] Y. Liu, K. Hanai, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, Electrochem. Solid- State Lett. 7 (2004) A369eA372.

[44] X.W. Zhang, P.K. Patil, C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little, D.L. Cocke, J. Power Sources 125 (2004) 206e213.

[45] Y. Liu, Y. Wen, X.Y. Wang, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, J. Power Sources

189 (2009) 733e737.

[46] Q. Si, K. Hanai, N. Imanishi, M. Kubo, A. Hirano, Y. Takeda, Q. Yamamoto, J. Power Sources 189 (2009) 761e765.

[47] Z.S. Wen, J. Yang, B.F. Wang, K. Wang, Y. Liu, Electrochem. Commun. 5 (2003) 165e168.

[48] H. Uono, B.C. Kim, T. Fuse, M. Ue, J.I. Yamaki, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A1708eA1713.

[49] H. Dong, R.X. Feng, X.P. Ai, Y.L. Cao, H.X. Yang, Electrochem. Acta 49 (2004) 5217e5222.

[50] P. Zuo, G. Yin, Y. Ma, Electrochim. Acta 52 (2007) 4878e4883.

[51] T. Ishiara, M. Nakasu, M. Yoshio, H. Nishiguchi, Y. Takita, J. Power Sources 146 (2005) 161e165.

[52] Z.O. Guo, Z.W. Zhao, H.K. Liu, S.X. Dou, Carbon 43 (2005) 1392e1399.

[53] Y. Zhang, X.G. Zhang, H.L. Zhang, Z.G. Zhao, F. Li, C. Liu, H.M. Cheng, Electrochim. Acta 51 (2006) 4994e5000.

[54] Y. Zhang, Z.G. Zhao, X.G. Zhang, H.L. Zhang, F. Li, C. Liu, H.M. Cheng, Int. J. Nanomanuf. 2 (2008) 4e15.

[55] X. Feng, J. Yang, P. Gao, J. Wang, Y. Nuli, RSC Adv. 2 (2012) 5701e5706.

[56] J. Guo, X. Chen, C. Wang, J. Mater. Chem. 20 (2010) 5035e5040.

[57] S. Hwak, J.H. Park, S.W. Hwang, D. Whang, J. Electrochem. Soc. 159 (2012)

A1273eA1277.

[58] S.H. Ng, J. Wang, D. Wexler, K. Kostantinov, Z.P. Guo, H.K. Liu, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 6896e6899.

[59] Y.X. Yin, S. Xin, Li.J.Wan,C.J. Li, Y.G.Guo, J.Phys.Chem.C115 (2011)14148e14154.

[60] L. Hu, H. Wu, Y. Gao, A. Cao, H. Li, J. McDough, X. Xie, M. Zhou, Y. Cui, Adv. Energy Mater. 1 (2011) 523e527.

[61] X.C. Gui, J.Q. Wei, K.L. Wang, A.Y. Cao, H.W. Zhu, Y. Jòia, Q.K. Shu, D.H. Wu, Adv. Mater. 22 (2010) 617e621.

[62] K.Evanoff, A.Magasinski, J.Yang, G.Yushin, Adv. EnergyMater.1 (2011) 495e498.

[63] M. Holzapfel, H. Buqa, F. Krumeich, P. Novak, F.M. Petrat, C. Veit, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) A516eA520.

[64] P.C. Chen, J. Xu, H. Chen, C. Zhou, Nano Res. 4 (2011) 290e296.

[65] M. Liu, G. Lu, J. Chen, Nanotechnology 19 (2008) 265705 (5pp.).

[66] C. Zhao, Q. Li, W. Wan, J. Li, J. Li, H. Zhou, D. Xu, J. Mater. Chem. 22 (2012) 12193e12197.

[67] W. Wang, P.N. Kumta, ACS Nano 4 (2010) 2233e2241.

[68] N. Dimov, K. Fukuda, T. Umeno, S. Kugino, M. Yoshio, J. Power Sources 114 (2003) 88e95.

[69] X.Q. Yang, J. McBreen, W.S. Yoon, M. Yoshio, H.Y. Wang, K.J. Fukuda, T. Umeno, Electrochem. Commun. 4 (2002) 893e897.

[70] W.R. Liu, J.H. Wang, H.C. Wu, D.T. Shieh, M.H. Yang, N.L. Wu, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1719eA1725.

[71] S.H. Ng, J. Wang, D. Wexler, S.Y. Chew, H.K. Liu, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 11131e11138.

[72] R. Huang, X. Fan, W. Shen, J. Zhu, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 133119e133119-3.

[73] F. .Toschi, S. Guglielmotti, I. Cianchetta, C. Magni, M.L. Terranova, M. Pasquali, E. Tamburri, R. Matassa, M. Rossi, Chem. Phys. Lett. 539e540 (2012) 94e101.

[74] S. Orlanducci, F. Toschi, V. Guglielmotti, I. Cianchetta, C. Magni, E. Tamburri, M.L. Terranova, R. Matassa, M. Rossi, Cryst. Growth Des. 12 (2012) 4473e4478.

[75] Y. Xu, G. Yin, Y. Ma, P. Zuo, X. Cheng, J. Mater. Chem. 20 (2010) 3216e3220.

[76] X. Li, P. Meduri, X. Chen, W. Qi, M.H. Engelhard, W. Xu, F. Ding, J. Xiao, W. Wang, C. Wang, J.G. Zhang, J. Liu, J. Mater. Chem. 22 (2012) 11014e11017.

[77] N. Liu, H. Wu, M.T. Mc Dowell, Y. Yao, C. Wang, Y. Cui, Nano Lett. 12 (2012) 3315e3321.

[78] S. Chen, M.L. Gordin, R. Yi, G. Howlett, H. Sohn, D. Wang, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 12741e12745.

[79] J. Luo, X. Zhao, J. Wu, H.D. Jang, H.H. Kung, J. Huang, Phys. Chem. Lett. 3 (2012) 1824e1829.

[80] DOE Vehicle Technologies Program, 2012. Report.

[81] M. Wang, X. Li, Z. Wang, W. Xu, J. Liu, F. Gao, L. Kovarik, J.G. Zhang, J. Howe, D.J. Burton, A. Liu, X. Xiao, S. Thevuthasan, R.R. Baer, Nano Lett. 12 (2012) 1624e1632.

[82] M. Gu, Y. Li, S. Hu, X. Zhang, W. Xu, S. Thevuthasan, D.R. Baer, J.G. Zhang, J. Liu, C.M. Wang, ACS Nano 6 (2012) 8439e8447.

[83] Ozawa K. Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO2 and carbon electrodes: The LiCoO2/C system // Solid State Ion. - 1994.- Vol. 69, P. 212

[84] Pistoia G., Zane D., Zhang Y. J. An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Electronic and Ionic Transport Properties of Spinel LiMn2O4//Electrochem. Soc. – 1995. -Vol. 142. P. 2551.

[85] Resimers J. N., Dahn J. R., Sacken U. Effects of impurities on the electrochemical properties of LiCoO2 // Electrochem. Soc. – 1993.- Vol. 140. P. 2752.

[86] Li W., Resimers J. R., Dahn J. R. In situ X-Ray diffraction and electrochemical studies of Li(1-x)NiO2 // Electrochem. Soc. - 1993.- Vol. 67. P. 123.

[87] Dahn J. R., Sacken U., Juzkow M. W., Al-Janaby H. J. Rechargeable LiNiO2/carbon cells // Electrochem. Soc. – 1991. -Vol. 138. P. 2207.

[88] Koetschay I., Richard M. N., Dahn J. R., Soupart J. B., Rousche J. C. Orthorhombic // Electrochem. Soc. – 1995.- Vol. 142. P. 2906.

[89] Goodenough J, Kim Y (2010) Challenges for rechargeable Li batteries. Chem Mater 22:587–603 [90] A815 Yang, Z., Gu, L., Hu, Y. S., & Li, H. (2017). Atomic-scale structure-property relationships in lithium ion battery electrode materials. Annual Review of Materials Research, 47, 175-198.

[91] Wu Musheng, Xu Bo, Ouyang Chuying. Physics of electron and lithium ion transport in electrode materials for Li-ion batteries. Chinese Physics B, 2016, 25(1): 018206

[92] J.B. Siegel et al., Neutron Imaging of Lithium Concentration in LFP Pouch Cell Battery J. Electrochem. Soc. 158 (2011) A523-A528.

[93] Leslie G. Butler, Eberhard H. Lehmann, Burkhard Schillinger, Neutron radiography, tomography, and diffraction of commercial lithium-ion polymer batteries, Physics Procedia 43 (2013) 331 – 336

[94] Mingzhen Jia, Hongyan Wang, Zhandong Sun, Yuanzheng Chen, Chunsheng Guo and Liyong Gan Exploring ion migration in Li2MnSiO4 for Li-ion batteries through strain effects, RSC Adv., 2017, 7, 26089–26096, DOI: 10.1039/c7ra03528d

[95] Yanxiang Luo, Miao Shui, Jie Shu Understanding the lithium transport mechanism in monoclinic Li3V2(PO4)3 cathode material by atomistic simulation, Results in Physics 14 (2019) 102490, <u>https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102490</u>

[96] Fuqian Yang Field-Limited Migration of Li-Ions in Li-Ion Battery, ECS Electrochemistry Letters, 4 (1) A7-A9 (2015), DOI: 10.1149/2.0071501eel

[97] Apostolos Kordatos, Navaratnarajah Kuganathan, Nikolaos Kelaidis, Poobalasuntharam Iyngaran, Alexander Chroneos Defects and lithium migration in 98 Li2CuO2, Scientific reports, (2018) 8:6754, DOI:10.1038/s41598-018-25239-5

[98] Youngwoo Choo, David M.Halat, Irune Villaluenga, Ksenia Timachova, Nitash P.Balsara Diffusion and migration in polymer electrolytes, Progress in Polymer Science, Volume 103, 2020, 101220, https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101220

[99] Lee, YS., Ryu, KS. Study of the lithium diffusion properties and high rate performance of $TiNb_6O_{17}$ as an anode in lithium secondary battery. Sci Rep 7, 16617 (2017). <u>https://doi.org/10.1038/s41598-017-16711-9</u>

[100] K.M. Nazarov, B. Muhametuly, E.A. Kenzhin, S.E. Kichanov, D.P. Kozlenko, E.V. Lukin, A.A. Shaimerdenov New neutron radiography and tomography facility TITAN at the WWR-K reactor, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A (2020), vol.982, p. 164572, doi: https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164572.

[101] Аринкин Ф.М., Шаймерденов А.А., Гизатулин Ш.Х., Дюсамбаев Д.С., Колточник С.Н., Чакров П.В., Чекушина Л.В. Конверсия активной зоны исследовательского реактора ВВР-К // Атомная энергия. – 2017. – 1 (123). – С. 15-20. DOI: 10.1007/s10512-017-0294-0

[102] A. A. Shaimerdenov, D. A. Nakipov, F. M. Arinkin, Sh. Kh. Gizatulin, P. V. Chakrov, and Ye. A. Kenzhin The 50th Anniversary of the WWR-K Research Reactor // Physics of Atomic Nuclei, 2018, Vol. 81, No. 10, pp. 1408–1411. DOI: 10.1134/S1063778818100162

[103] A.B. Bauyrzhan, S.N. Koltochnik, M.T. Aitkulov, D.S. Dyussambayev, A.A. Shaimerdenov, B. Mukhametuly, N.T. Burtebaev. Neutron-physical parameters at the outlet of the WWR-K reactor beam tube. // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2019. – Vol.3(3). – p.219-225. DOI: 10.29317/ejpfm.2019030303

[104] A. Shaimerdenov, D. Dyussambayev, M. Aitkulov, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A TITAN neutron imaging facility performance

[105] Collins TJ. ImageJ for microscopy. Biotechniques. 2007; V.43. p.25–30.

[106] Chiara Carminati, Pierre Boillat, Florian Schmid, Peter Vontobel, Jan Hovind, Manuel Morgano, Marc Raventos, Muriel Siegwart, David Mannes, Christian Gruenzweig, Pavel Trtik, Eberhard Lehmann, Markus Strobl, Anders Kaestner Implementation and assessment of the black body bias correction in quantitative neutron imaging. PLoS ONE 14(1): e0210300, 2019. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0210300.

[107] Waleed Abd el Bar, Imbaby I. Mahmoud , Hussein A. Konber, T. Mongy Image reconstruction technique using projection data from neutron tomography system // Alexandria Engineering Journal (2015) 54, 1057–1066. http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2015.06.003