

УДК 544.65+621.355.9

ДИНАМИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР ПРОЦЕССОВ ПРИ ХРАНЕНИИ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ

Т. Л. Кулова, В. В. Емец, А. М. Скундин ✉

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31*

✉ E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.15 г.

Методом электрохимической импедансной спектроскопии исследованы процессы, протекающие при выдержке электродов с чередующимися слоями Si–O и Si–O–Al в условиях разомкнутой цепи. Предложена эквивалентная схема электрода, содержащая индуктивность, омическое сопротивление и три параллельные комбинации сопротивлений и элементов с постоянным сдвигом фаз. Наиболее интересный результат состоит в обнаружении немонотонных изменений элементов эквивалентной цепи при выдержке электрода, что свидетельствует о динамическом характере образования и разрушения SEI (solid electrolyte interphase) не только при циклировании, но и в условиях разомкнутой цепи.

Ключевые слова: электрохимическая импедансная спектроскопия, кремниевые композиты, процессы при хранении электродов.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-1-3-9

THE DYNAMIC CHARACTER OF PROCESSES TAKING PLACE AT AGING OF ELECTRODES BASED ON SILICON COMPOSITES

T. L. Kulova, V. V. Emets, A. M. Skundin ✉

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS
31, Leninskii prospect, Moscow, 119071, Russia*

✉ E-mail: askundin@mail.ru

Received 04.12.15

The aging behaviour of thin-film multi-layered electrodes consisting from alternating layers of Si–O and Si–O–Al has been studied with using of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The equivalent circuit comprising weak inductance, ohmic resistance, and three parallel combinations of resistance and CPE was proposed. The most interesting feature of the EIS data is non-monotonous change equivalent circuit components during the storage. This fact testifies dynamic character of SEI which manifests itself not only at the cycling but at OCP storage as well.

Key words: electrochemical impedance spectroscopy; silicon composites; processes at electrode aging.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-1-3-9

ВВЕДЕНИЕ

Срок службы литий-ионных аккумуляторов (как календарный, так и циклический) определяется процессами деградации, в частности, процессами деградации электродов. Несмотря на общепризнанную важность этих процессов, их исследованиям уделяется мало внимания, причём в основном исследуются процессы деградации при циклировании, а не при хранении. Процессы деградации литий-ионных аккумуляторов первого поколения (с положительными электродами на основе кобальтита лития и отрицательными электродами из углеродных материалов) при хранении исследовались в [1–4]. В [5] приведены данные о старении аналогичных аккумуляторов с положительным электродом на основе никелата лития. Старение аккумуляторов с по-

ложительным электродом на основе феррофосфата лития исследовано в [6]. Данные по деградации при хранении аккумуляторов с положительным электродом на основе высоковольтного тройного оксида $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) приводятся в [7–11]. В литературе отсутствуют данные о механизме и скорости деградации электродов на основе кремния, в то же время такие электроды становятся всё более популярными [12]. Настоящая работа является первым исследованием процессов, происходящих на электроде на основе кремниевого композита при хранении в условиях разомкнутой цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования в настоящей работе были тонкоплёночные многослойные электроды, ак-

тивная часть которых состояла из чередующихся слоёв частично окисленного кремния и частично окисленного алюминия. Методика изготовления таких электродов подробно описана в [13, 14]. Активная часть электродов наносилась на подложку из титановой фольги толщиной 15 мкм методом магнетронного напыления с использованием установки «Оратория 22». В установке использовались две мишени – кремниевая и алюминиевая, причём кремниевая мишень работала всё время, а алюминиевая периодически выключалась. Рабочим газом служила смесь аргона с кислородом под общим давлением 0.002 торр. Общая толщина активного покрытия составляла 2 мкм. Среднее содержание алюминия в активном слое составляло 7%. Исследования проводили методом спектроскопии электрохимического импеданса. Спектры электрохимического импеданса электродов с активным слоем из кремниевого композита получали на установке, состоящей из частотного анализатора Solartron 1255 и электрохимического интерфейса Solartron 1286. Для получения спектров электрохимического импеданса использовали специальную ячейку, содержащую исследуемый электрод с кремниевым композитом, литиевый противоэлектрод и литиевый электрод сравнения. Хотя все измерения проводили, используя трёхэлектродную схему подключения, отдельными опытами было показано, что переход на двухэлектродную схему, когда литиевый электрод выполнял функции одновременно противоэлектрода и электрода сравнения, не вносил значимого изменения в получаемые результаты. Амплитуда измерительного сигнала составляла 5 мВ, измерения проводили в диапазоне частот от 10 мГц до 100 кГц (7 порядков величины). Элементы эквивалентной схемы находили путём минимизации среднеквадратичного отклонения модуля измеренного импеданса от модуля импеданса, вычисленного для предлагаемой эквивалентной схемы, с использованием компьютерной программы [15]. Перед измерениями импеданса проводили гальваностатическое циклирование электродов для оценки их ёмкости и определения характера зарядных и разрядных кривых. Важно отметить, что гальваностатические кривые на исследованных в данной работе электродах из композитов Si–Al–O практически не отличаются от соответствующих кривых на электродах из чистого кремния и композитов Si–O [13, 16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стационарный потенциал исследуемого электрода в начале опыта составлял около 0.28 В относительно потенциала литиевого электрода. Столь отрицательное значение бестокового потенциала сви-

детельствует о наличии в электроде некоторого количества лития, не удалённого полностью в ходе предварительного циклирования (которое закончилось анодным ходом). Со временем хранения электрода в условиях разомкнутой цепи его потенциал постепенно смещался в положительную сторону (рис. 1), что свидетельствовало о протекании анодного процесса выщелачивания лития и некоторого сопряжённого катодного процесса, которым могло быть восстановление компонентов электролита.

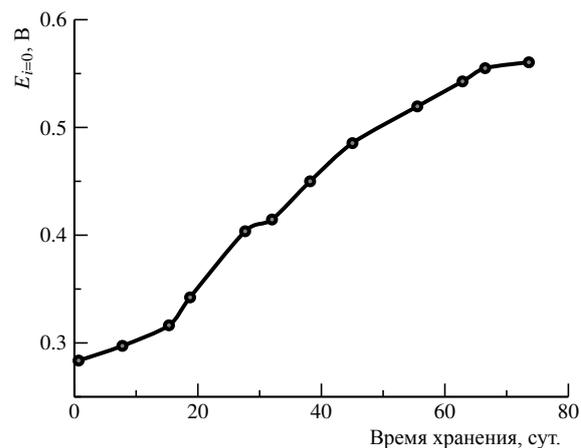
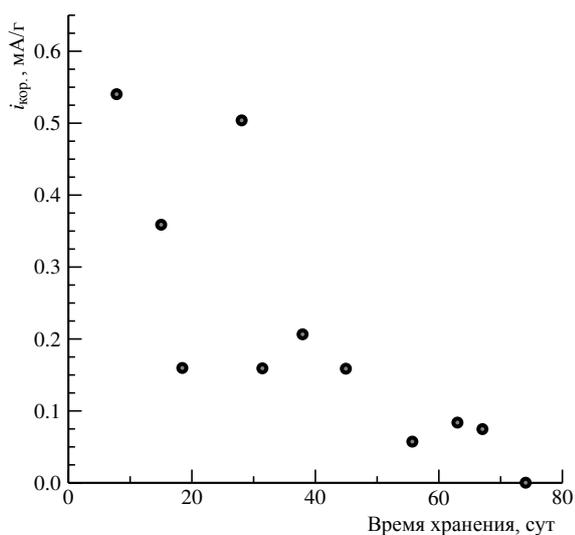


Рис. 1. Изменение бестокового потенциала электрода во время хранения

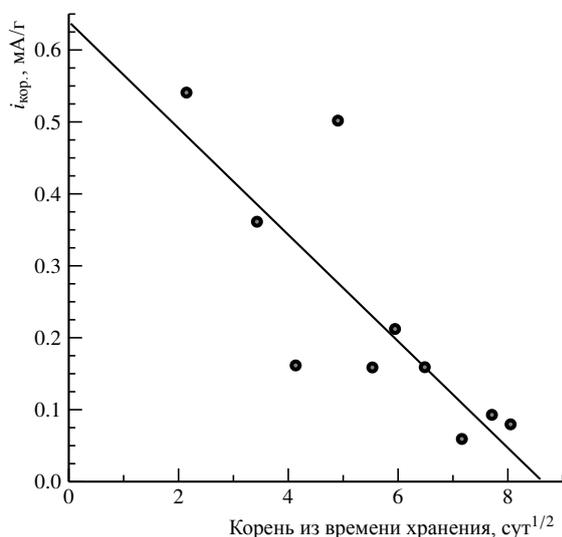
Из сопоставления данных об изменении стационарного потенциала во время хранения с квазистационарной зарядной кривой можно рассчитать остаточное количество лития в любое время хранения. В настоящей работе в качестве такой квазиравновесной кривой взята разрядная кривая при токе $C/12$ из статьи [17]. Зная остаточное содержание лития в каждый день хранения, можно с определённым приближением рассчитать коррозионный ток. На рис. 2 приведены результаты таких расчётов. На рис. 2, а представлен характер изменения коррозионного тока со временем хранения, а на рис. 2, б эти же данные приведены в зависимости от корня из времени хранения.

Несмотря на достаточно большой разброс данных, чётко видно, что ток коррозии падает во времени и кинетика этого спада близка к корневой.

На рис. 3 показаны спектры импеданса (диаграммы Найквиста) для электрода с композитом кремний–алюминий–кислород после хранения в течение разного времени. Качественно характер этих спектров импеданса соответствует спектрам импеданса кремнийсодержащих электродов, описанных в литературе (см., например, [18–25]). Интересно отметить, что на импедансных диаграммах также никак не отмечается присутствие алюминия в композите.



a



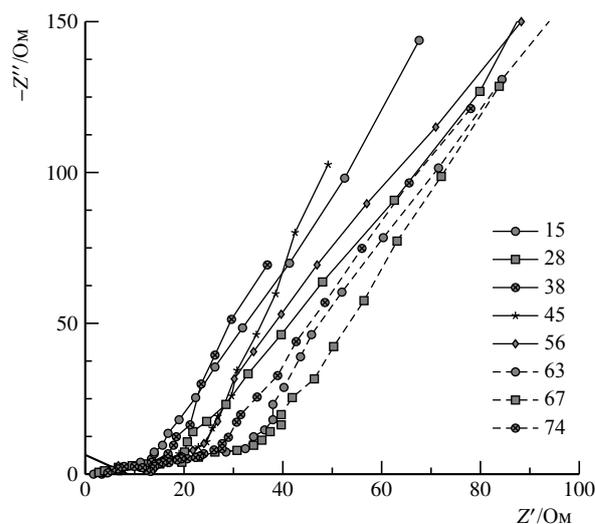
б

Рис. 2. Зависимость тока коррозии композита Si–Al–O при хранении: *a* – от времени, *б* – от корня квадратного из времени

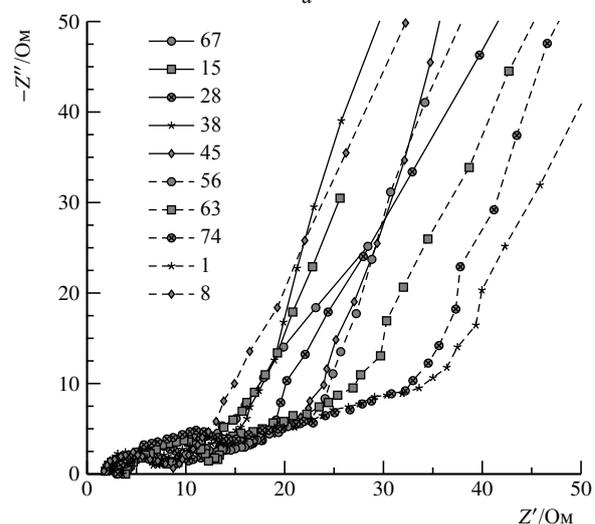
Низкочастотный участок годографов импеданса представляет собой практически прямую линию с наклоном, заметно превышающем $\pi/4$. (Реально тангенс угла наклона прямолинейного участка для разного времени хранения практически одинаков и составляет около 3.1, что соответствует наклону примерно $\pi/2.5$.)

На рис. 3, *б* показаны высокочастотные участки тех же годографов в увеличенном масштабе.

Как видно, в наиболее высокочастотной области отмечаются участки годографов с положительными значениями реактивной составляющей, что свидетельствует о проявлении индуктивного характера импеданса. Такой же характер импеданса кремниевых электродов описан, например, в [19], где



a



б

Рис. 3. Диаграммы Найквиста для разного времени хранения электрода в условиях разомкнутой цепи. Легенда – время хранения в сутках: *a* – общий вид годографов, *б* – начальный участок

индуктивная компонента приписана некоторой некорректности измерения, в частности, наличию внешних завитых проводов. Такое объяснение не представляется убедительным. В настоящей работе никаких внешних индуктивных элементов не было, однако индуктивный характер импеданса прослеживается без сомнения. В [25] появление индуктивного элемента в высокочастотном участке годографа импеданса связывают с влиянием пассивного слоя (SEI – solid electrolyte interphase). Однако в работе [25] индуктивность проявляется в виде характерной петли в области средних частот.

Фиттинг экспериментальных данных в соответствии с [15] приводит к эквивалентной схеме (рис. 4).

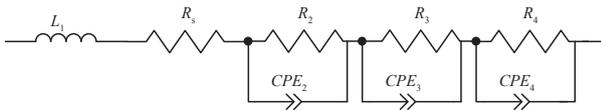


Рис. 4. Наиболее вероятная эквивалентная схема электрода из композита Si–Al–O

Эквивалентная схема включает в себя последовательное соединение индуктивности L_1 , активного сопротивления R_s и трёх параллельных комбинаций активных сопротивлений и элементов с постоянным сдвигом фаз (CPE – constant phase element). Именно такая эквивалентная схема, но без индуктивного элемента, была использована в работе [18]. В работе [19] используется такая же эквивалентная схема, но только с двумя параллельными комбинациями сопротивлений и CPE. Некоторые авторы (см. например, [25]) анализируют гораздо более сложные и поэтому менее надёжные эквивалентные схемы кремнийсодержащих электродов.

С достаточной определённой можно считать, что элемент R_s отражает сопротивление электролита и другие омические сопротивления, не входящие в двойные электрические слои и диффузионные области. Обычно считается, что именно сопротивление электролита вносит основной вклад в значение этого сопротивления. В данном случае это не так. Сопротивление электролита, очевидно, не изменяется во время хранения, а, как видно на рис. 6, элемент R_s заметно увеличился, и его зависимость от времени хранения не монотонна, а имеет локальные экстремумы. Такой характер изменения R_s , и, в частности, его немонотонность, явно указывают на динамический характер стационарного (бестокового) состояния электрода, на котором непрерывно протекают процессы образования и разрушения SEI.

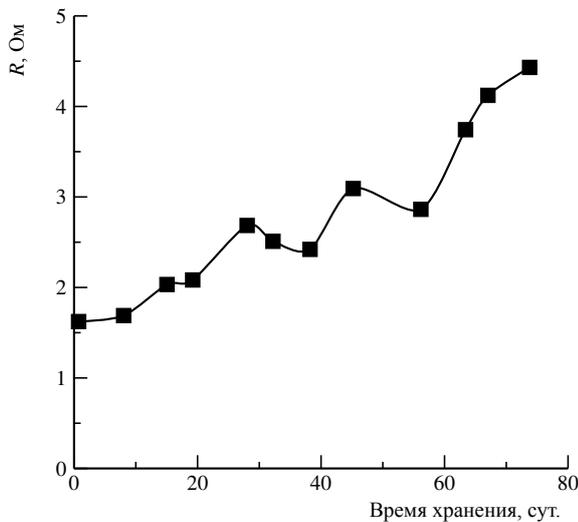


Рис. 5. Изменение омического сопротивления R_s во время хранения

Каждый элемент CPE, как известно, характеризуется показателем степени n , который в определённых простейших случаях имеет вполне ясный физический смысл. Так, $n = 0$ соответствует чисто активному сопротивлению, $n = 1$ соответствует ёмкости идеально гладкого электрода, $n = 1/2$ соответствует импедансу Варбурга, т. е. диффузии к идеально гладкому электроду. Обычно значения n приближаются к этим идеализированным значениям с той или иной точностью. Для электрода, исследованного в настоящей работе, значение n для CPE₂ не сильно отличалось от единицы и мало изменялось по мере хранения, поэтому CPE₂ с определённым приближением можно уподобить ёмкости двойного слоя на границе кремниевого композита и SEI. Абсолютные значения этой ёмкости в начале опыта, а также после 19, 32, 45 и 63 суток хранения составляли 90, 84, 85, 84 и 64 мкФ/см² соответственно, что с учётом фактора шероховатости можно считать вполне реалистичным. В этом случае сопротивление R_2 можно отождествить с сопротивлением переносу заряда на границе раздела фаз. Значения R_2 в начале опыта и после 19, 32, 45 и 63 суток хранения составляли 7.9, 4.9, 6.7, 10.6 и 11.2 Ом·см², что соответствует плотности тока обмена соответственно 3.1, 5.1, 3.7, 2.4 и 2.2 мА/см². Эти значения также вполне реалистичны. Как видно, в целом значения R_2 возрастают по мере хранения, так же, как и значения R_s . Изменение омического сопротивления R_s во время хранения представлено на рис. 5. По крайней мере частично этот факт может свидетельствовать об уменьшении площади межфазной границы кремниевого композита с SEI.

Элемент CPE₃ можно приписать процессу прохождения заряда через SEI. Он характеризуется показателем n , имеющим значения 0.61, 0.71, 0.69, 0.73, 0.73, 0.71, 0.69, 0.66, 0.71, 0.53, 0.63 и 0.79 в начале опыта и после 8, 15, 19, 28, 32, 38, 45, 56, 63, 67 и 74 суток хранения. (В работе [18] соответствующие значения для плёнки аморфного кремния находилось в пределах 0.65–0.7.) Как видно, если не считать самого окончания хранения, показатель n изменяется по мере хранения довольно мало. В то же время сопротивление R_3 , соответствующее сопротивлению SEI, по мере хранения изменяется заметно и хаотично. В начале опыта и после 19, 32, 45 и 63 суток хранения его значение составляло соответственно 11.7, 4.4, 6.2, 9.2 и 22.8 Ом·см².

На рис. 6 сопоставлена динамика изменения активных элементов эквивалентной схемы R_s , R_2 и R_3 по мере хранения электрода. Несмотря на заметный разброс, всё-таки видно, что все эти элементы во времени изменяются не монотонно, но более или менее синхронно.

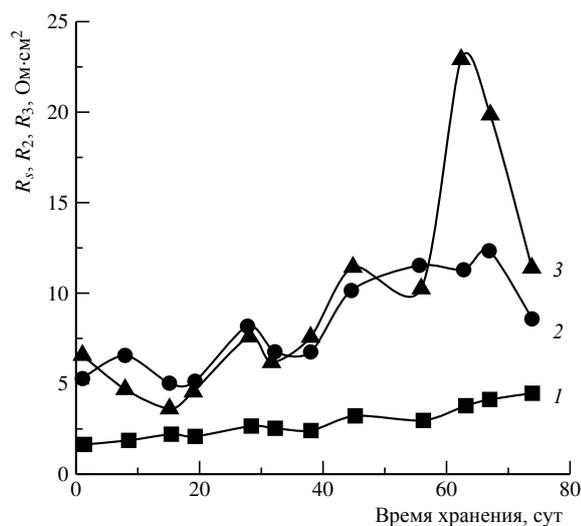


Рис. 6. Динамика изменения элементов эквивалентной схемы R_s (1), R_2 (2) и R_3 (3)

Хаотичное (немонотонное) изменение сопротивления (и, скорее всего, толщины) SEI при хранении в условиях разомкнутой цепи подтверждает динамический характер стационарного состояния. Именно изменения (непрерывное разрушение и образование) SEI часто считают основным фактором деградации электродов.

SPE_4 , скорее всего, отражает твердофазную диффузию лития в аморфном кремнии [18]. Показатель n в начале опыта и после 19, 32, 45 и 63 суток хранения составлял соответственно 0.76, 0.82, 0.82,

0.84 и 0.87. Уже упоминалось, что при диффузии к идеально гладкому электроду угол сдвига фаз равен $\pi/4$, а показатель $n = 1/2$. В системах с распределёнными параметрами даже угол сдвига фаз импеданса, относящегося только к ёмкости двойного слоя на шероховатой поверхности, составляет $\pi/4$, а не $\pi/2$. Для реальных сочетаний обоих факторов (диффузии и шероховатости поверхности) угол сдвига фаз отличается от $\pi/4$, а показатель степени SPE может заметно отличаться от 0.5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование электрохимической импедансной спектроскопии позволяет делать определённые выводы о механизме и причинах деградации кремнийсодержащих электродов при их эксплуатации (хранении и циклировании). В литературе упоминаются различные факторы и процессы, приводящие к снижению характеристик электродов, т. е. к их деградации. Относительный вклад разных факторов зависит от конкретных условий изготовления электродов и их эксплуатации. Как следует из результатов, полученных в ходе выполнения настоящей работы, преобладающее значение при деградации электродов с кремниевыми композитами имеют процессы в пассивном слое (SEI). Характерно, что в настоящей работе впервые была отмечена немонотонная деградация электродов при хранении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Broussely M., Herreyre S., Biensan P., Kaszfejna P., Nechev P., Stanievicz R. J. Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions // J. Power Sources. 2001. Vol. 97/98. P. 13–21.
2. Bloom I., Cole B. W., Sohn J. J., Jones S. A., Polzin E. G., Battaglia V. S., Henriksen G. L., Motloch C., Richardson R., Unkelhaeuser T., Ingersoll D., Case H. L. An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells // J. Power Sources. 2001. Vol. 101. P. 238–247.
3. Wright R. B., Motloch C. G., Belt J. R., Christophersen J. P., Ho C. D., Richardson R. A., Bloom I., Jones S. A., Battaglia V. S., Henriksen G. L., Unkelhaeuser T., Ingersoll D., Case H. L., Rogers S. A., Sutula R. A. Calendar and cycle-life studies of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries // J. Power Sources. 2002. Vol. 110. P. 445–470.
4. Zhang Qi, White R. E. Calendar life study of Li-ion pouch cells // J. Power Sources. 2007. Vol. 173. P. 990–997.
5. Sarre G., Blanchard Ph., Broussely M. Aging of lithium-ion batteries // J. Power Sources. 2004. Vol. 127. P. 65–71.
6. Kassem M., Bernard J., Revel R., Pélissie S., Duclaud F., Delacourt C. Calendar aging of a graphite / LiFePO₄ cell // J. Power Sources. 2012. Vol. 208. P. 296–305.
7. Ecker M., Gerschler J. B., Vogel J., Käbitz S., Hust F., Dechent Ph., Sauer D. U. Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data // J. Power Sources. 2012. Vol. 215. P. 248–257.
8. Ecker M., Nieto N., Käbitz S., Schmalstieg J., Blanke H., Warnecke A., Sauer D. U. Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium ion batteries // J. Power Sources. 2014. Vol. 248. P. 839–851.
9. Käbitz S., Gerschler J. B., Ecker M., Yurdagel Y., Emmmacher B., André D., Mitsch T., Sauer D. U. Cycle and calendar life study of a graphite/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization // J. Power Sources. 2013. Vol. 239. P. 572–583.
10. Bloom I., Walker L. K., Basco J. K., Abraham D. P., Christophersen J. P., Ho C. D. Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 4. Cells containing NMC // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 877–882.
11. Belt J., Utgikar V., Bloom I. Calendar and PHEV cycle life aging of high-energy, lithium-ion cells containing blended spinel and layered-oxide cathodes // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 10213–10221.
12. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов нового поколения // Электрохимия. 2012. Т. 48, № 3. С. 362–368.
13. Кулова Т. Л., Скундин А. М., Андреев В. Н., Грызлов Д. Ю., Мироненко А. А., Рудый А. С., Гусев В. Н., Наумов В. В. Исследование тонкоплёночных электродов системы кремний–алюминий–кислород для литий-ионного аккумулятора // Электрохим. энергетика. 2013. Т. 13, № 3. С. 136–143.

14. Кулова Т. Л., Скундин А. М., Андреев В. Н., Грызлов Д. Ю., Мироненко А. А., Рудый А. С., Гусев В. Н., Наумов В. В. Исследование тонкоплёночных кремний-алюминиевых электродов, синтезированных в присутствии кислорода, методом циклической вольтамперометрии // *Электрохимия*. 2015. Т. 51, № 12. С. 1298–1302.
15. Boukamp B. A. A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems // *Solid State Ionics*. 1986. Vol. 20. P. 31–44.
16. Бердников А. Е., Геращенко В. Н., Гусев В. Н., Кулова Т. Л., Метлицкая А. В., Мироненко А. А., Рудый А. С., Скундин А. М. Кремнийсодержащий наноккомпозит для тонкоплёночных литий-ионных аккумуляторов // *Письма в Журнал технической физики*. 2013. Т. 39, №. 7. С. 73–78.
17. Kulova T. L., Mironenko A. A., Skundin A. M., Rudy A. S., Naumov V. V., Pukhov D. E. Study of Silicon Composite for Negative Electrode of Lithium-Ion Battery // *Intern. J. Electrochem. Sci.* 2016. Vol. 11. P. 1370–1381.
18. Кулова Т. Л., Плесков Ю. В., Скундин А. М., Теруков Е. И., Коньков О. И. Интеркаляция лития в тонкие плёнки аморфного кремния: исследование методом спектроскопии электрохимического импеданса // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 791–798.
19. Kang Y.-M., Go J.-Y., Lee S.-M., Choi W.-U. Impedance study on the correlation between phase transition and electrochemical degradation of Si-based materials // *Electrochem. Comm.* 2007. Vol. 9. P. 1276–1281.
20. Jiang T., Zhang Sh., Qiu X., Zhu W., Chen L. Preparation and characterization of silicon-based three-dimensional cellular anode for lithium ion battery // *Electrochem. Comm.* 2007. Vol. 9. P. 930–934.
21. Xu Y. H., Yin G. P., Ma Y. L., Zuo P. J., Cheng X. P. Simple annealing process for performance improvement of silicon anode based on polyvinylidene fluoride binder // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 2069–2073.
22. Han G.-B., Ryou M.-H., Cho K. Y., Lee Y. M., Park J.-K. Effect of succinic anhydride as an electrolyte additive on electrochemical characteristics of silicon thin-film electrode // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 3709–3714.
23. Lv R., Yang J., Wang J., NuLi Y. Electrodeposited porous-microspheres Li-Si films as negative electrodes in lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 3868–3873.
24. Usui H., Yamamoto Y., Yoshiyama K., Itoh T., Sakaguchi H. Application of electrolyte using novel ionic liquid to Si thick film anode of Li-ion battery // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 3911–3915.
25. Radvanyi E., Van Havenbergh K., Porcher W., Jouanneau S., Bridel J.-S., Put S., Franger S. Study and modeling of the Solid Electrolyte Interphase behavior on nano-silicon anodes by Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 137. P. 751–757.
1. Broussely M., Herreyre S., Biensan P., Kasztejna P., Nechev P., Stanievicz R. J. Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions. *J. Power Sources*, 2001, vol. 97/98, pp. 13–21.
2. Bloom I., Cole B. W., Sohn J. J., Jones S. A., Polzin E. G., Battaglia V. S., Henriksen G. L., Motloch C., Richardson R., Unkelhaeuser T., Ingersoll D., Case H. L. An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells. *J. Power Sources*, 2001, vol. 101, pp. 238–247.
3. Wright R. B., Motloch C. G., Belt J. R., Christophersen J. P., Ho C. D., Richardson R. A., Bloom I., Jones S. A., Battaglia V. S., Henriksen G. L., Unkelhaeuser T., Ingersoll D., Case H. L., Rogers S. A., Sutula R. A. Calendar and cycle-life studies of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2002, vol. 110, pp. 445–470.
4. Qi Zhang, White R. E. Calendar life study of Li-ion pouch cells. *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, pp. 990–997.
5. Sarre G., Blanchard Ph., Broussely M. Aging of lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2004, vol. 127, pp. 65–71.
6. Kassem M., Bernard J., Revel R., Pélissie S., Duclaud F., Delacourt C. Calendar aging of a graphite / LiFePO₄ cell. *J. Power Sources*, 2012, vol. 208, pp. 296–305.
7. Ecker M., Gerschler J. B., Vogel J., Käbitz S., Hust F., Dechent Ph., Sauer D. U. Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data. *J. Power Sources*, 2012, vol. 215, pp. 248–257.
8. Ecker M., Nieto N., Käbitz S., Schmalstieg J., Blanke H., Warnecke A., Sauer D. U. Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 248, pp. 839–851.
9. Käbitz, Gerschler J. B., Ecker M., Yurdagel Y., Emmermacher B., André D., Mitsch T., Sauer D. U. Cycle and calendar life study of a graphite/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization. *J. Power Sources*, 2013, vol. 239, pp. 572–583.
10. Bloom I., Walker L. K., Basco J. K., Abraham D. P., Christophersen J. P., Ho C. D. Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 4. Cells containing. NMC. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, P. 877–882.
11. Belt J., Utgikar V., Bloom I. Calendar and PHEV cycle life aging of high-energy, lithium-ion cells containing blended spinel and layered-oxide cathodes. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 10213–10221.
12. Kulova T. L. Skundin A. M. Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries of New Generation. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012, vol. 48, no. 3, pp. 330–335.
13. Kulova T. L., Skundin A. M., Andreev V. N., Gryzlov D. Yu., Mironenko A. A., Rudy A. S., Gusev V. N., Naumov V. V. The study of thin-film electrodes of silicon-aluminum-oxygen system for lithium-ion battery. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical energetics], 2013, vol. 13, no. 3, pp. 136–143 (in Russian).
14. Kulova T. L., Skundin A. M., Andreev V. N., Gryzlov Yu. D., Mironenko A. A., Rudy A. S., Gusev V. N., Naumov V. V. Cyclic Voltammetry Studies of Silicon-Aluminum Thin-Film Electrodes Synthesized in the Presence of Oxygen. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2015, vol. 51, no. 12, pp. 1157–1161.
15. Boukamp B. A. A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics*, 1986, vol. 20, pp. 31–44.
16. Berdnikov A. E., Gerashchenko V. N., Gusev V. N., Kulova T. L., Metlitskaya A. V., Mironenko A. A., Rudy A. S., Skundin A. M. A Silicon-Containing Nanocomposite for a Thin Film Lithium-Ion Battery. *Technical Physics Letters*, 2013, vol. 39, no. 4, pp. 350–352.
17. Kulova T. L., Mironenko A. A., Skundin A. M., Rudy A. S., Naumov V. V., Pukhov D. E. Study of Silicon Composite for Negative Electrode of Lithium-Ion Battery. *Intern. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, pp. 1370–1381.
18. Kulova, T. L., Pleskov Yu. V., Skundin A. M., Terukov E. I., Kon'kov O. I. Lithium Intercalation into Amorphous-Silicon Thin Films: An Electrochemical-Impedance Study. *Russian J. Electrochemistry*, 2006, vol. 42, no. 7, pp. 708–714.
19. Kang Y.-M., Go J.-Y., Lee S.-M., Choi W.-U. Impedance study on the correlation between phase transition and electrochemical degradation of Si-based materials. *Electrochem. Comm.*, 2007, vol. 9, pp. 1276–1281.
20. Jiang T., Zhang Sh., Qiu X., Zhu W., Chen L. Preparation and characterization of silicon-based three-dimensional

REFERENCES

cellular anode for lithium ion battery. *Electrochem. Comm.*, 2007, vol. 9, pp. 930–934.

21. Xu Y.H., Yin G.P., Ma Y.L., Zuo P.J., Cheng X.Q. Simple annealing process for performance improvement of silicon anode based on polyvinylidene fluoride binder. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 2069–2073.

22. Han G.-B., Ryou M.-H., Cho K.Y., Lee Y. M., Park J.-K. Effect of succinic anhydride as an electrolyte additive on electrochemical characteristics of silicon thin-film electrode. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 3709–3714.

23. Lv R., Yang J., Wang J., NuLi Y. Electrodeposited porous-microspheres Li–Si films as negative electrodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 3868–3873.

24. Usui H., Yamamoto Y., Yoshiyama K., Itoh T., Sakaguchi H. Application of electrolyte using novel ionic liquid to Si thick film anode of Li-ion battery. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 3911–3915.

25. Radvanyi E., Van Havenbergh K., Porcher W., Jouanneau S., Bridel J.-S., Put S., Franger S. Study and modeling of the Solid Electrolyte Interphase behavior on nano-silicon anodes by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 137, pp. 751–757.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кулова Татьяна Львовна – д-р хим. наук, заведующая лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: +7(495) 952-14-38, e-mail: tkulova@mail.ru

Емец Виктор Владимирович – д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: +7(495) 952-23-87, e-mail: victoremets@mail.ru

Скундин Александр Мордухаевич – д-р хим. наук, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: +7(495) 952-14-38, e-mail: askundin@mail.ru