

DOI: 10.18721/JEST.26104
УДК 544.6.076.324.4

Н.Е. Озерской, А.А. Попович, Б.С. Ермаков

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КРЕМНИЯ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ АНОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА.

В данной работе подробно исследован процесс получения наноразмерного сферического порошка кремния с использованием индуктивно-связанной аргоново-водородной плазмы из микронного порошка чистого кремния осколочной формы. Был разработан режим, имеющий наиболее высокий процент выхода годного для использования. Был изучен фазовый и гранулометрический состав полученного порошка, его морфология, а также площадь поверхности. Полученный порошок кремния был использован в качестве анодного материала для литий-ионного аккумулятора. Собранный макет аккумулятора был исследован с использованием процесса гальваностатического заряда/разряда, циклической вольтамперометрии. Рабочий электрод показал емкость 2056 мАч/г во время заряда и 1977 мАч/г во время разряда соответственно. Также была установлена зависимость количества циклов заряд/разряд от размера частиц полученного порошка кремния.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, литий-ионный аккумулятор, анод литий-ионного аккумулятора, кремниевый анод, нанодисперсный кремниевый порошок

Ссылка при цитировании: Озерской Н.Е., Попович А.А., Ермаков Б.С. Плазмохимический синтез нанодисперсного порошка кремния и его использование в качестве анода литий-ионного аккумулятора // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2020. Т. 26, № 1. С. 41–52. DOI: 10.18721/JEST.26104

Это статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

N.E. Ozerskoj, A.A. Popovich, B.S. Ermakov

Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia

PLASMACHEMICAL SYNTHESIS OF NANODISPERSED SILICON POWDER AND ITS USE AS ANODE IN LITHIUM-ION BATTERY

In the work we investigated in detail the process of obtaining nanosized spherical silica powder from micron powder fragmental forms using inductively coupled argon-hydrogen plasma. The mode with the highest percentage of usable yield was developed. In the course of research, the phase composition, the morphology of the particles, particle size distribution and specific surface area of the powder was studied. The resulting silicon powder was used as the anode material for the lithium-ion battery. The assembled model of the battery was investigated using the process of galvanostatic charge/discharge, cyclic voltammetry. The working electrode showed a capacity of 2056 mAh/g during charge and 1977 mAh/g during discharge, respectively. The dependence of the number of charge/discharge cycles on the particle size of the resulting silicon powder was also established.

Keywords: plasmachemical synthesis, lithium-ion battery, anode of lithium-ion battery, silicon anode, nanodispersed silicon powder

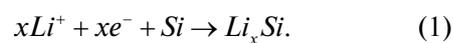
Citation: N.E. Ozerskoi, A.A. Popovich, B.S. Ermakov, Plasmachemical synthesis of nanodispersed silicon powder and its use as anode in lithium-ion battery, St. Petersburg polytechnic university journal of engineering science and technology, 26 (01) (2020) 41–52. DOI: 10.18721/JEST.26104

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение. Технологический прогресс не стоит на месте. Человечество стремится заменить двигатели внутреннего сгорания, использующие в качестве топлива углеводороды, более экологически чистыми – источниками ЭДС многократного действия, основанными на обратимости внутренних химических процессов. Они имеют определённые преимущества по сравнению с двигателями внутреннего сгорания: отсутствие негативного воздействия на окружающую среду, низкая, по сравнению с углеводородным топливом, стоимость. Однако у них имеются и определённые недостатки такие как: высокая стоимость производства, ограниченный запас хода электромобилей, не налаженный процесс массовой утилизации батарей.

Одним из самых перспективных химических источников тока являются литий-ионные аккумуляторы. В настоящее время в качестве коммерческого анодного материала выступает графит, имеющий теоретическую ёмкость 372 мАч/г и высокую циклическую стабильность. В настоящее время графит используется повсеместно в качестве анодного материала, так как

не является лимитирующим компонентом в литий-ионном аккумуляторе, но уже сейчас научный мир рассматривает ему альтернативу: его различные наноразмерные модификации [1–3], а также комбинации графита с различными материалами, такими как: кремний, олово, германий, марганец, цинк и их оксидами [5–14]. Самым перспективным из них является кремний, который в самой литируемой модификации $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) имеет высокую теоретическую ёмкость 4200 мАч/г. Химическая реакция интеркаляции лития выглядит следующим образом:



На основе фазовой диаграммы системы литий-кремний [4] можно выделить следующие стабильные соединения, образующиеся в процессе получения кремниевых анодов: $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$), $\text{Li}_{3.25}\text{Si}$ ($\text{Li}_{13}\text{Si}_4$), Li_7Si_3 , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$.

Наравне с этим кремний имеет существенный недостаток – это значительное увеличение в объёме (до 400 %) во время интеркаляции лития в его структуру. Увеличение объёма приводит к разрушению частицы кремния (рис. 1) [4],

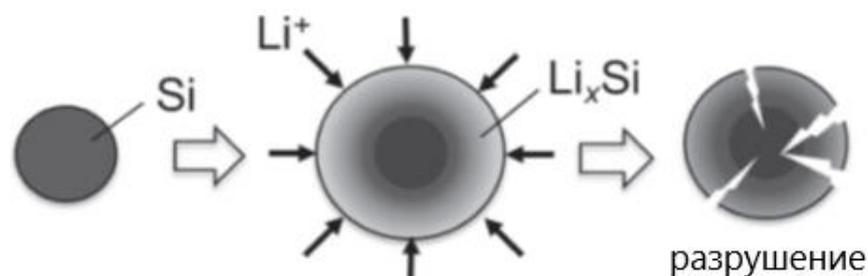


Рис. 1. Изменение морфологии частицы микронного размера в процессе заряда/разряда [8]

Fig. 1. Schematic representation of the process of casting silicon particles larger than 150 nm in the process of charge/discharge

Вследствие этого нарушается межфазная граница твёрдое-электролит (SEI), что приводит к необратимым последствиям и деградации аккумулятора. Экспериментальные и теоретические исследования показали, что наноразмерные частицы кремния, имеющие размер меньший, чем 150 нм, могут эффективно решить проблему механических напряжений и, соответственно, избежать размельчения [9].

Для получения наноразмерных частиц кремния используется несколько различных методов: химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [15, 16], лазерное осаждение [17], магниотермическое восстановление [18], а также распыление порошка в потоке низкотемпературной индуктивно-связанной плазмы [19–22].

Цель настоящей работы состоит в получении наноразмерного кремния методом распыления в пламени индуктивно-связанной плазмы, а также его использования в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора.

Экспериментальная часть

Синтез наноразмерного порошка кремния. Индуктивно-связанная плазма представляет собой газовый разряд, образующийся внутри разрядной камеры, возбуждающийся высокочастотным переменным магнитным полем при помощи индукционной катушки. Высокая температура плазмы ($\sim 10^3$ – 10^4 K) обеспечивает переход всех исходных веществ в газообразное ионизированное состояние, что, соответственно, приводит к высокой скорости взаимодействия и быстрому протеканию реакции. В данной работе синтез проводился с использованием установки с индуктивно-связанной плазмой ТЕКНА Тек-15 с установленным реактором для получения наноразмерных порошков TekNano. Схематичное изображение установки представлено на рис. 2.

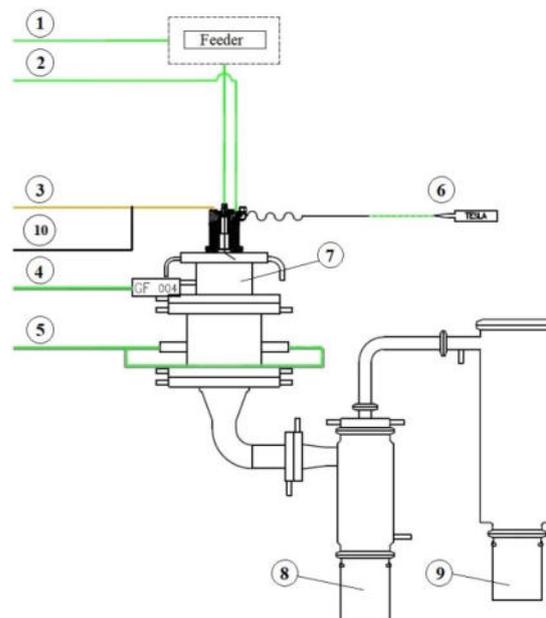


Рис. 2. Схематичное изображение реакторной системы установки ТЕКНА Тек-15. 1 – несущий газ; 2 – центральный газ; 3 – защитный газ; 4 – закалочный газ#1; 5 – закалочный газ#2; 6 – стартерная линия; 7 – нанореактор TekNano; 8 – сборочный контейнер циклона; 9 – сборочный контейнер фильтра; 10 – опциональный газ

Fig. 2. Schematic representation of the reactor setup system TEKNA Tek-15. 1 – Carrier gas; 2 – Central gas; 3 – Sheath gas; 4 – Quench gas #1; 5 – Quench gas #2; 6 – Starter; 7 – Nanoreactor TekNano; 8 – Cyclone canister; 9 – Filter canister; 10 – Option gas

В качестве исходного порошка был использован кремний (Xuzhou LingYun Silicon Industry Co.,Ltd, 99,99 %) имеющий размер частиц $D_{50}=12\mu\text{m}$. В газовой системе установки использовались такие газы как Ar (>99,999 %) и H_2 (>99,999 %). Аргон использовался в качестве несущего, центрального, защитного и закалочных#1#2 газов. Водород использовался в качестве опционального газа для поддержания горения аргоновой плазмы при работе установки на высокой мощности.

Исходный порошок кремния перед синтезом в установке был высушен в вакуумном шкафу при 80° в течение 12 ч. Загрузка порош-

ка составила 33 г. После загрузки газовая система установки была продута аргоном для удаления из системы воздуха. Затем была установлена скорость подачи порошка в плазматрон, которая составила 495 г/час, путем подбора такта и частоты вибрации податчика порошка. Перед поджигом плазмы были установлены расходы газов: защитного – 35 ст.л./мин., центрального – 10 ст.л./мин. и закалочного #1 – 30 ст.л./мин. Затем, когда мощность установки достигла 1,4 кВт, был произведен поджиг плазмы. При достижении мощности 10 кВт, в газовую систему начали подавать водород при этом увеличивая мощность до максимально возможной. На максимальной мощности (15 кВт) расход водорода составлял 4 ст.л./мин. После этого в систему был подан закалочный газ #2 с расходом 50 ст.л./мин.. Давление в реакторе установки было установлено на уровне 1 атмосферы. Затем была активирована подача порошка с установкой расхода несущего газа 7 ст.л./мин. в зону низкотемпературной плазмы. Время синтеза составило 4 мин. После его окончания была проведена продувка системы аргоном для удаления остатков водорода. Затем были сняты сборочные контейнеры циклона и фильтра. Из первого было извлечено 10,3 г порошка, из второго 10,6 г.

Исследование полученного порошка. Морфология поверхности была исследована с использованием сканирующего электронного микроскопа (Tescan Maia 3) с детектором флуоресцентного излучения (Bruker X-Flash 6|10). Рентгеноструктурный анализ был проведен с использованием излучения Cu K α (1,5406Å) в диапазоне углов 2 θ от 10° до 80° (Bruker D8 Advance). Лазерным дифрактометром было получено распределение частиц по размеру (Malvern Mastersizer 3000). Так же был проведен анализ площади поверхности полученного порошка (Micrometrics ASAP 2460).

Электрохимические испытания. Полученный порошок кремния был смешан с Super-P

и PVDF в NMP (67,5:13,2:19,3). Получившаяся суспензия была нанесена на медную фольгу (25 мкм) с помощью тестовой намазочной машины (ShangDong Zhong Yi Equipment Co.,Ltd). Рабочие электроды были собраны в coin-cell CR 2032 в перчаточном ящике с аргонной атмосферой (Vigor V-lab, O₂ and H₂O < 1 ppm). Раствор 1,1M LiPF₆ в этиленкарбонате, этилметилкарбонате и диметилкарбонате (в объёмном соотношении 1:1:1) был использован в качестве электролита. Celgard 2400 (25 мкм) был использован в качестве сепаратора. Металлический литий был использован как противодействующий электрод. Методом гальваностатического заряда/разряда была исследована ёмкость полученных электродов в диапазоне напряжений 0,01–1,5 В относительно Li/Li⁺. Плотность тока была установлена 1А/г без начальных стабилизационных циклов (NEWARE BTS CT-3008). Также было проведено исследование собранного макета с помощью циклической вольтамперометрии в диапазоне напряжений 0,01–1,5 В при скорости сканирования 0,1 мВ/сек (АМТЕК 1400).

Результаты и их обсуждение

Описание характеристик полученного порошка кремния.

Так как плазма является высокотемпературным теплоносителем, порошок кремния, попадая в неё, сначала плавится, а затем испаряется. Затем попадая в зону, где подаются закалочные газы, конденсируется и возвращается в твердое состояние. Процесс синтеза наноразмерного кремния представлен на рис. 3.

Гранулометрический анализ полученного в результате синтеза порошка кремния показал, что 90 % частиц имеют размер меньший, чем 600 нм. Однако из-за широкого распределения частиц по размеру, т. е. низкой селективности данного метода, в образце присутствуют частицы размером до 1 мкм. Распределение размеров частиц по объёму образца представлено на рис. 4.

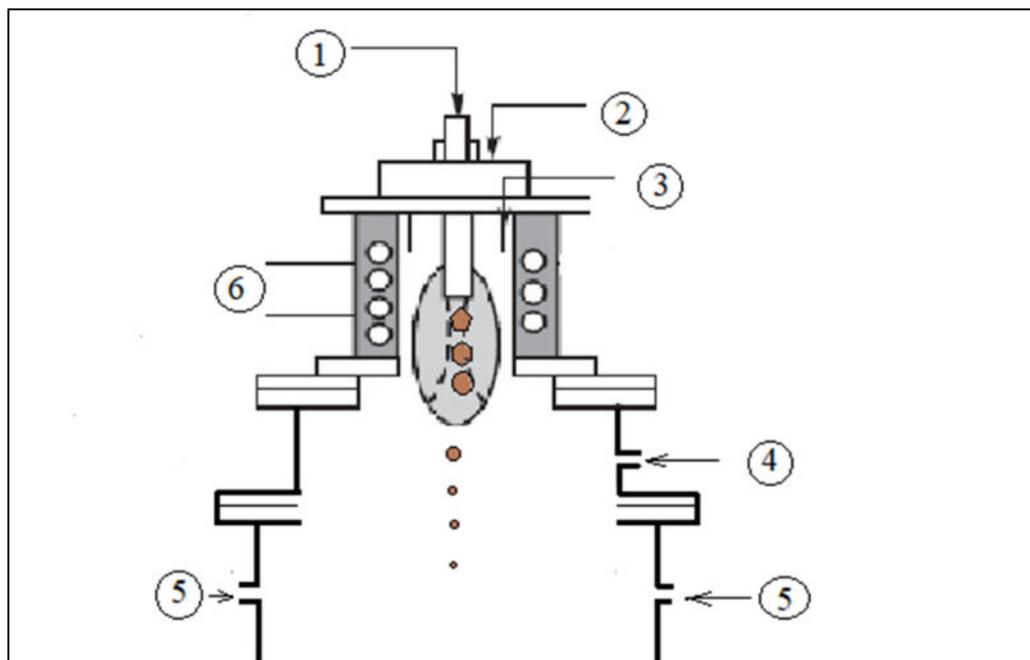


Рис. 3. Схематичное изображения процесса получения нанопорошка кремния: 1 – исходный порошок кремния + несущий газ, 2 – центральный газ, 3 – защитный + опциональный газы, 4 – закалочный газ#1, 5 – закалочный газ#2

Fig. 3. Schematic representation of silicon nanopowder production process: 1 – initial silicon powder + carrier gas, 2 – central gas, 3 – sheath + optional gases, 4 – quench gas#1, 5 – quench gas#2

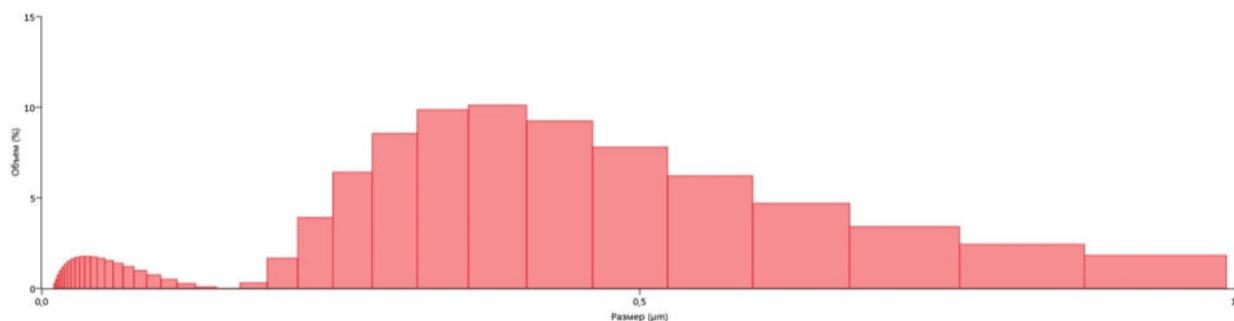


Рис. 4. Распределение размеров частиц полученного порошка по объему

Fig. 4. particle size distribution of the resulting powder by volume

В результате проведения рентгеноструктурного анализа была получена дифрактограмма полученного образца, представленная на рис. 5. Результаты анализа показали наличие только кубической решётки кремния типа алмаз при отсутствии примесей. Параметр решётки a составил $5,4337 \text{ \AA}$, а объём элементарной ячейки $160,4359 \text{ \AA}^3$. Параметры решетки образца, полученного в результате сфероидизации не отличаются от исходного порошка.

Исследование полученного образца, проведённого на сканирующем электронном микроскопе, показало, что в процессе синтеза все частицы приобрели сферическую форму. Из-за низкой электрической проводимости кремния, для более качественного анализа перед исследованием на полученный образец было нанесено покрытие из золота. Полученные изображения представлены на рис. 6.

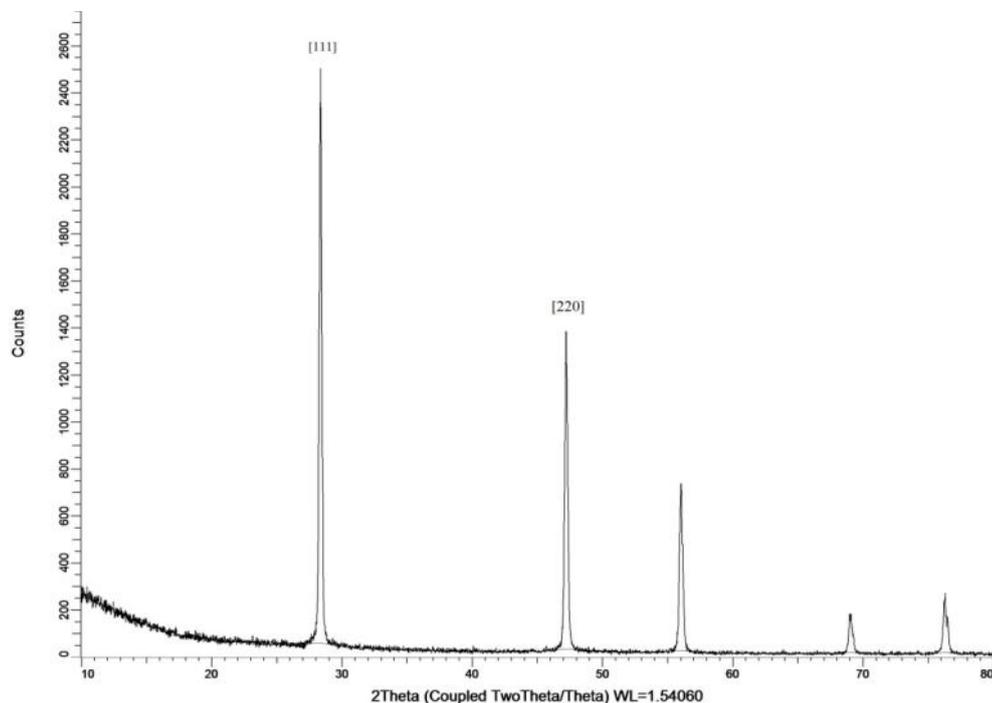


Рис. 5. Дифрактограмма полученного образца порошка кремния
 Fig. 5. XRD pattern of the obtained sample of silicon powder

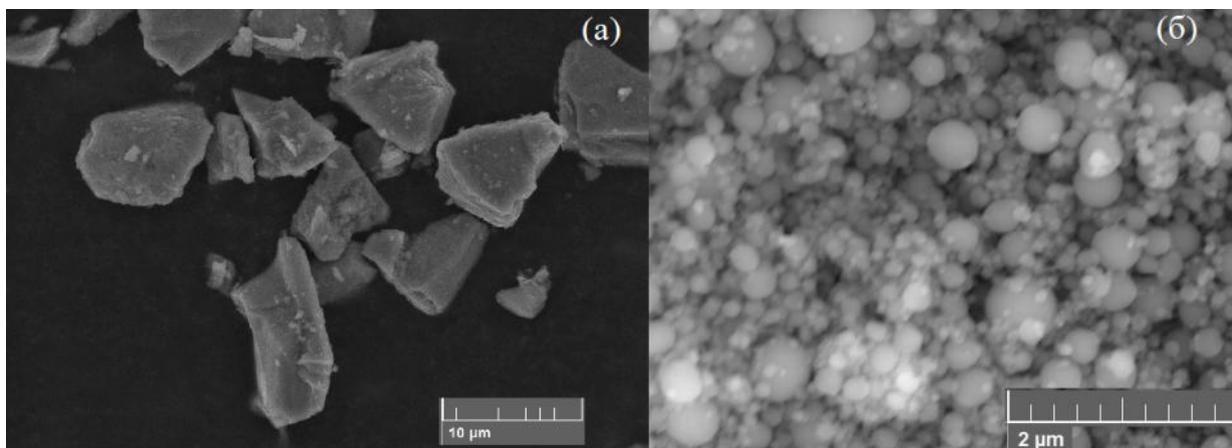


Рис. 6. Изображения порошка кремния, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа: а – до сфероидизации, б – после

Fig. 6. Morphology of silicon powder, obtained using scanning electron microscope:
 а – before spheroidization; б – after spheroidization

Анализ микрофотографий, полученных на сканирующем электронном микроскопе, показал, что средний размер частиц составил порядка 200–300 нм. Полученные результаты хорошо согласуются с данными полученными с использованием лазерного дифрактометра. Частицы имеют сферическую форму, гладкую поверхность, но

на поверхности некоторых крупных частиц имеются более мелкие, которые образовались в результате быстрого охлаждения в реакторе.

В результате исследования образца на анализаторе площади поверхности по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) было получено значение 38,70 м²/г.

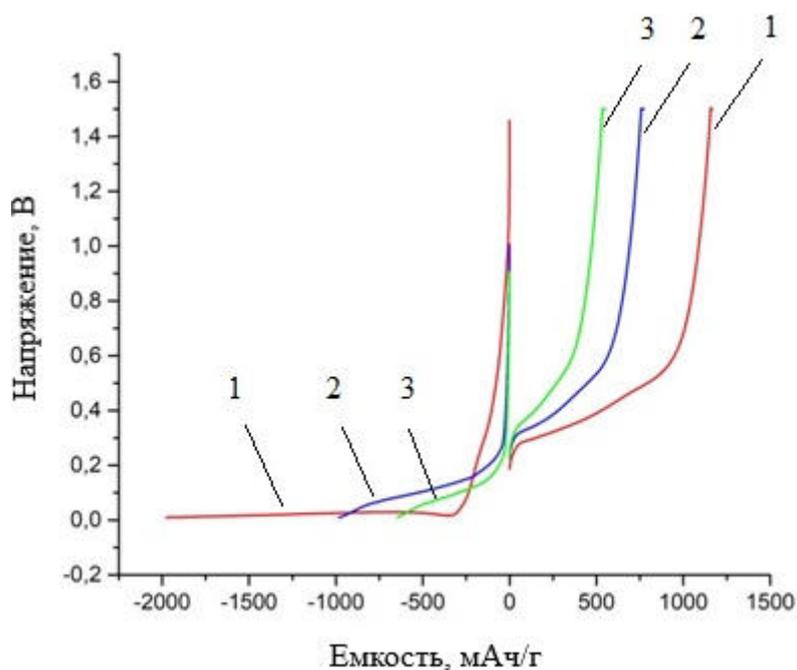


Рис. 7. Профили гальваностатического заряда/разряда были исследованы в диапазоне напряжений 0,01–1,5 В с плотностью тока 1 А/г

Fig. 7. Profiles of galvanostatic charge/discharge were investigated in the voltage range 0,01–1,5 V with a current density of 1 A/g

Электрохимические характеристики исследуемого электрода, на основе полученного порошка кремния.

Характеристики интеркаляции/деинтеркаляции лития в структуру кремния были исследованы при помощи циклической вольтамперометрии в диапазоне напряжений 0,01–1,5 В относительно Li/Li^+ . Скорость сканирования составляла 0,1 мВ/сек.

Профили гальваностатического заряда/разряда были исследованы в диапазоне напряжений 0,01–1,5 В с плотностью тока 1 А/г (рис. 7). Первые зарядные и разрядные ёмкости составили 2056 мАч/г и 1977 мАч/г, соответственно. Потеря ёмкости на первом цикле может быть обусловлена образованием интерфазы на границе твёрдое-электролит и образованием аморфного Li_xSi . Во время гальваностатического циклирования электрод демонстрировал плато литирования в диапазоне

0–0,15 В, а плато делитирования находилось в диапазоне 0,25–0,5 В относительно Li/Li^+ . Ёмкость испытываемого образца стремительно снижалась и после 15 циклов составляла 75 мАч/г и 67 мАч/г во время заряда и разряда соответственно. Кулоновская эффективность также снижалась с каждым последующим циклом. Это связано с тем, что в порошке, который использовался в качестве активного материала, находилось слишком много частиц, размер которых составлял более 150 нм, что стало причиной увеличения объема частиц кремния и, соответственно, причиной деградации исследуемого макета.

Для изучения процесса интеркаляции/деинтеркаляции лития в кремниевый анод был использован метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) со скоростью развертки 0,1 мВ/с в диапазоне потенциалов от 0,01 до 1,5 В против Li/Li^+ (рис. 8).

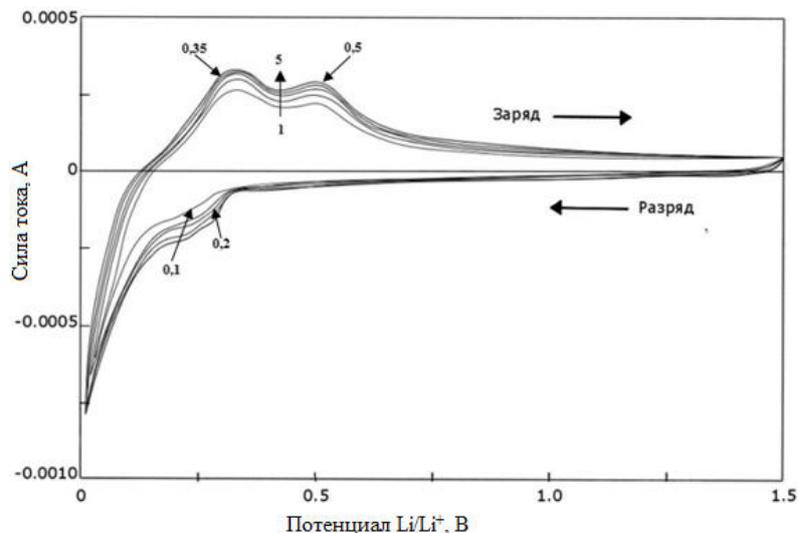
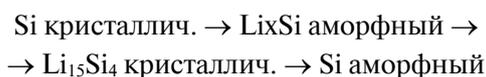


Рис. 8. Профили циклической вольтамперометрии в процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития в кремниевый анод

Fig. 8. Profiles of cyclic voltammetry during intercalation/deintercalation of lithium into silicon anode

Присутствие на первом цикле уширенного катодного пика в области 0,1 В соответствует взаимодействию кремния с литием и образованию кристаллической фазы $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ [17]. На втором цикле выделяется еще один катодный пик на 0,2 В, свидетельствующий о том, что процессу образования стабильной кристаллической фазы, предшествует появление аморфных Li-Si сплавов различного состава, с общей формулой Li_xSi [7, 18]. На всех циклах ЦВА наблюдаются два анодных пика на 0,35 В и 0,5 В, соответствующие процессу делиитирования $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ с образованием аморфного кремния. Все наблюдаемые окислительно-восстановительные пики описаны следующими реакциями преобразования:



Стоит отметить, что при дальнейшем циклировании катодные и анодные пики постепенно усиливаются и сближаются. Этот эффект можно объяснить активацией кремния и стабилизацией кинетики в процессе зарядки и разрядки.

Исследование электрода после процесса циклирования. После проведенного эксперимента

макет, содержащий кремниевый электрод, был разобран для получения изображений анодного материала, деградировавшего во время проведения циклических испытаний. На рис. 10 представлены изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе до (10(a)) и после циклирования (10(б)).

После использования энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было получено распределение химических элементов по поверхности (рис. 11). Как видно из рисунка, на некоторых участках поверхности отсутствуют углеродистые фазы или их площадь незначительно мала по сравнению с кремниевой фазой. Это также указывает на начало формирования слоя SEI на фазе кремния при разрушении анодного материала. Кроме того, были обнаружены и другие элементы, такие как фосфор, фтор, азот, которые появились в процессе циклирования и образования SEI. На основании изображений, полученных методом сканирующей электронной и энергодисперсионной рентгеновской микроскопии, можно сделать вывод, что структура анодного материала сильно деградирует после процесса циклирования.

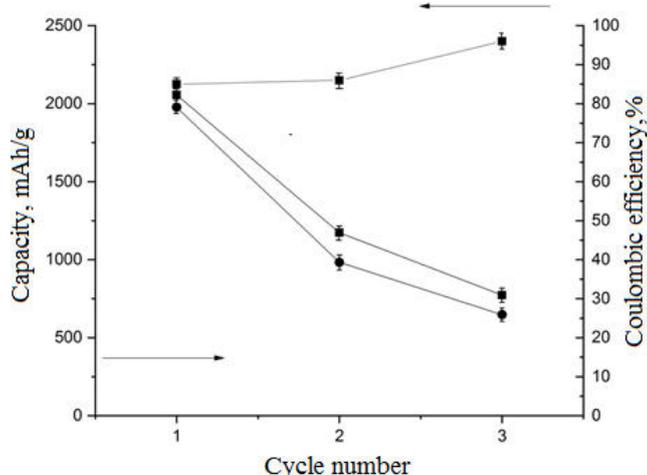


Рис. 9. Зависимость разрядной (нижняя) и зарядной (средняя) ёмкости исследуемого электрода, а также его кулоновская эффективность (верхняя) относительно цикла

Fig. 9. Dependence of the discharge (lower) and charge (middle) capacitance of the electrode, as well as its Coulomb efficiency (upper) relative to the cycle

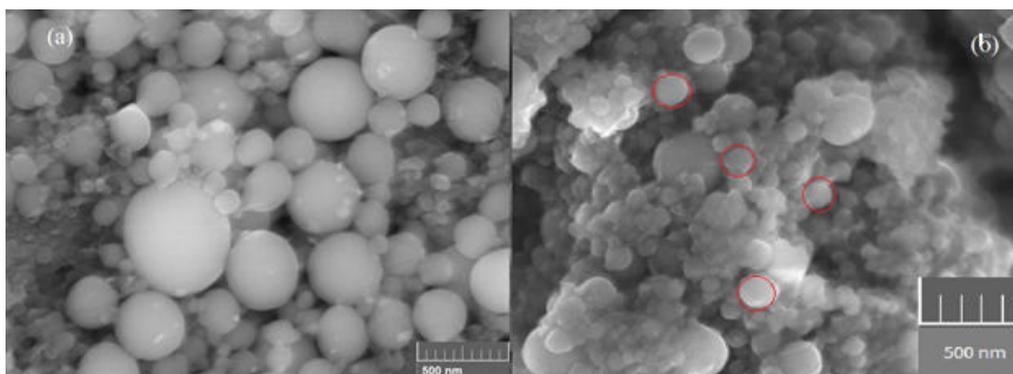


Рис. 10. Изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе до (а) и после (б) циклирования
Fig. 10. Images obtained by scanning electron microscope before (a) and after (b) cycling

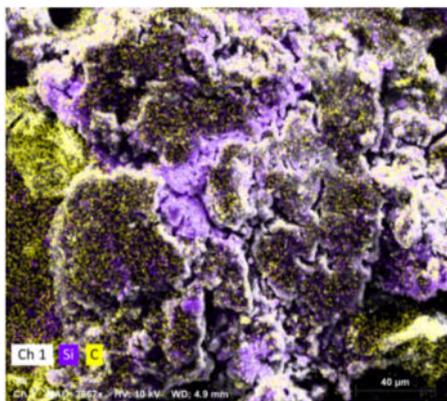


Рис. 11. Изображение исследуемого рабочего электрода с использованием РФА

Fig. 11. Image of the working electrode with the use of energy dispersive X-ray spectroscopy

Заключение

1. Наноразмерный порошок кремния получали путем испарения и конденсации в потоке индуктивно связанной плазмы с использованием полупромышленного оборудования Текна с установленным реактором для производства нанопорошков.

2. Средний размер частиц синтезированного порошка составил 200 нм, порошок имеет сферическую форму, удельная поверхность (метод БЭТ) составила 38,7 м²/г, что не менее чем в 10 раз превышает удельную поверхность исходного кремния.

3. Исследования фазового состава показали, что полученный порошок имеет кубиче-

скую решетку алмазного типа (Fd3m). Параметр решетки a составлял $5,4337 \text{ \AA}$, объем единичной ячейки – $160,4359 \text{ \AA}^3$. По сравнению с оригинальным порошком различия были не большими, структура не является дефектной.

4. Зарядная и разрядная емкости составили 2056 мАч/г и 1977 мАч/г соответственно,

в результате циклирования до $1,5 \text{ В}$ происходит деградация анодного материала, что подтверждается исследованиями, проведенными до и после электрохимических испытаний. Установлено, что частицы размером более 150 Нм разрушаются при циклировании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Dong J., Zhang T., Zhang D., Zhang W., Zhang H., Liu R., Yao M., Liu B. Remarkable cycle-activated capacity increasing in onion-like carbon nanospheres as lithium battery anode material // *Nanotechnology*. 2017. 28(3). P. 035704. DOI: 10.1088/1361-6528/28/3/035704.
- [2] Li T., Wei C., Wu Y.-M., Han F.-D., Qi Y.-X., Zhu H.-L., Lun N., Bai Y.-J. Simple Preparation of Carbon Nanofibers with Graphene Layers Perpendicular to the Length Direction and the Excellent Li-Ion Storage Performance // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. 7(9). P. 5107–5115. DOI: 10.1021/am508862e.
- [3] Sun Z., Song X., Zhang P., Gao L. Template-assisted synthesis of multi-shelled carbon hollow spheres with an ultralarge pore volume as anode materials in Li-ion batteries // *RSC Advances*. 2015. 5(5). P. 3657–3664. DOI: 10.1039/C4RA10591E
- [4] Nikolaev V.P., Morachevskii A.G., Demidov A.I., Bairachnyi E.V. *Journal of applied chemistry*. 1980. Vol. 53(9). P. 2088–2090.
- [5] Zhao Y. Structure and Electrochemical Properties of Hierarchically Porous Silicon Film Prepared with the Combination of Magnetron Sputtering Deposition and Metal-Assisted Chemical Etching // *International Journal of Electrochemical Science*. 2017. P. 8591–8598. DOI: 10.20964/2017.09.16.
- [6] Nazarov D.V., Maximov M.Y., Novikov P.A., Popovich A.A., Silin A.O., Smirnov V.M., Bobrysheva N.P., Osmolovskaya O.M., Osmolovsky M.G., Rummyantsev A.M. Atomic layer deposition of tin oxide using tetraethyltin to produce high-capacity Li-ion batteries. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2017. 35(1). Pp. 01B137. DOI: 10.1116/1.4972554.
- [7] Zhao Y., Liu Z., Zhang Y., Mentbayeva A., Wang X., Maximov M.Y., Liu B., Bakenov Z., Yin F. Facile Synthesis of SiO₂@C Nanoparticles Anchored on MWNT as High-Performance Anode Materials for Li-ion Batteries // *Nanoscale Research Letters*. 2017. 12(1). P. 459. DOI: 10.1186/s11671-017-2226-2.
- [8] Popovich A.A., Maximov M.Y., Novikov P.A., Silin A.O., Nazarov D.V., Rummyantsev A.M. Cyclic stability of the anode material based on tin(IV) oxide for thin-film current sources // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2016. 89(4). P. 679–681. DOI: 10.1134/S1070427216040236
- [9] Inaba M., Haruta M., Saito M., Doi T. Silicon Nano-flake Powder as an Anode for The Next Generation Lithium-ion Batteries: Current Status and Challenges // *Electrochemistry*. 2017. 85(10). P. 623–629. DOI: 10.5796/electrochemistry.85.623.
- [10] Lee B., Liu T., Kim S.K., Chang H., Eom K., Xie L., Chen S., Jang H.D., Lee S.W. Submicron silicon encapsulated with graphene and carbon as a scalable anode for lithium-ion batteries // *Carbon*. 2017. 119. P. 438–445. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.04.065.
- [11] Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M. A.B.Y. Carbon composites as anode materials for lithium-ion batteries // *Reviews on Advanced Material Science*. 2017. 49. P. 140–149.
- [12] Zhao L., Dvorak D.J., Obrovac M.N. Layered amorphous silicon as negative electrodes in lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2016. 332. P. 290–298. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.124.
- [13] Xu R., Wu S., Du Y., Zhang Z. A facile route to dually protected Ge@GeO₂ composites as anode materials for lithium ion battery // *Chemical Engineering Journal*. 2016. 296. P. 349–355. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.126.
- [14] Zheng F., Xia G., Yang Y., Chen Q. MOF-derived ultrafine MnO nanocrystals embedded in a porous carbon matrix as high-performance anodes for lithium-ion batteries // *Nanoscale*. 2015. 7(21). P. 9637–9645. DOI: 10.1039/C5NR00528K
- [15] Wi S., Woo H., Lee S., Kang J., Kim J., An S., Kim C., Nam S., Kim C., Park B. Reduced graphene oxide/carbon double-coated 3-D porous ZnO aggregates as high-performance Li-ion anode materials // *Nanoscale Research Letters*. 2015. 10(1). P. 204. DOI: 10.1186/s11671-015-0902-7.

- [16] **Ko M., Chae S., Jeong S., Oh P., Cho J.** Elastic a-Silicon Nanoparticle Backboned Graphene Hybrid as a Self-Compacting Anode for High-Rate Lithium Ion Batteries // *ACS Nano*. 2014. 8(8). P. 8591–8599. DOI: 10.1021/nn503294z.
- [17] **Magasinski A., Dixon P., Hertzberg B., Kvit A., Ayala J., Yushin G.** High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach // *Nature Materials*. 2010. 9(4). P. 353–358. DOI: 10.1038/nmat2725.
- [18] **Kasavajjula U., Wang C., Appleby A.J.** Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells // *Journal of Power Sources*. 2007. 163(2). P. 1003–1039. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.084.
- [19] **Popovich A.A., Razumov N.G., Grigoriev A.V., Samokhin A.V., Sufiiarov V.S., Goncharov I.S., Fadeev A.A., Sinaiskii M.A.** Fabrication of the Nb–16Si Alloy Powder for Additive Technologies by Mechanical Alloying and Spheroidization in Electric-Arc Discharge Thermal Plasma // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2018. 59(6). P. 671–676. DOI: 10.3103/S1067821218060160.
- [20] **Razumov N.G., Wang Q.S., Popovich A.A., Shamshurin A.I.** Fabrication of spherical high-nitrogen stainless steel powder alloys by mechanical alloying and thermal plasma spheroidization, 2018. P. 020001.
- [21] **Razumov N.G., Popovich A.A., Wang Q.** Thermal Plasma Spheroidization of High-Nitrogen Stainless Steel Powder Alloys Synthesized by Mechanical Alloying. *Metals and Materials International*. 2018. 24(2). P. 363–370. DOI: 10.1007/s12540-018-0040-8.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ОЗЕРСКОЙ Николай Евгеньевич – инженер Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

E-mail: nikolaiozerskoi@yandex.ru

ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич – доктор технических наук директор ИММиТ Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

E-mail: popovicha@mail.ru

ЕРМАКОВ Борис Сергеевич – доктор технических наук ведущий научный сотрудник Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

E-mail: ermakov55@bk.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 18.10.2019

REFERENCES

- [1] **J. Dong, T. Zhang, D. Zhang, W. Zhang, H. Zhang, R. Liu, M. Yao, B. Liu,** Remarkable cycle-activated capacity increasing in onion-like carbon nanospheres as lithium battery anode material, *Nanotechnology*, 28 (3) (2017) 035704. DOI: 10.1088/1361-6528/28/3/035704.
- [2] **T. Li, C. Wei, Y.-M. Wu, F.-D. Han, Y.-X. Qi, H.-L. Zhu, N. Lun, Y.-J. Bai,** Simple Preparation of Carbon Nanofibers with Graphene Layers Perpendicular to the Length Direction and the Excellent Li-Ion Storage Performance, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (9) (2015) 5107–5115. DOI: 10.1021/am508862e.
- [3] **Z. Sun, X. Song, P. Zhang, L. Gao,** Template-assisted synthesis of multi-shelled carbon hollow spheres with an ultralarge pore volume as anode materials in Li-ion batteries, *RSC Advances*. 5 (5) (2015) 3657–3664. DOI: 10.1039/C4RA10591E
- [4] **V.P. Nikolaev, A.G. Morachevskii, A.I. Demidov, E.V. Bairachnyi,** *Journal of applied chemistry*, 53 (9) (1980) 2088–2090.
- [5] **Y. Zhao,** Structure and Electrochemical Properties of Hierarchically Porous Silicon Film Prepared with the Combination of Magnetron Sputtering Deposition and Metal-Assisted Chemical Etching, *International Journal of Electrochemical Science*, (2017) 8591–8598. DOI: 10.20964/2017.09.16.
- [6] **D.V. Nazarov, M.Y. Maximov, P.A. Novikov, A.A. Popovich, A.O. Silin, V.M. Smirnov, N.P. Bobrysheva, O.M. Osmolovskaya, M.G. Osmolovsky, A.M. Rumyantsev,** Atomic layer deposition of tin oxide using tetraethyltin to produce high-capacity Li-ion batteries. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 35 (1) (2017) 01B137. DOI: 10.1116/1.4972554.
- [7] **Y. Zhao, Z. Liu, Y. Zhang, A. Mentbayeva, X. Wang, M.Y. Maximov, B. Liu, Z. Bakenov, F. Yin,**

Facile Synthesis of SiO₂@C Nanoparticles Anchored on MWNT as High-Performance Anode Materials for Li-ion Batteries, *Nanoscale Research Letters*, 12 (1) (2017) 459. DOI: 10.1186/s11671-017-2226-2.

[8] **A.A. Popovich, M.Y. Maximov, P.A. Novikov, A.O. Silin, D.V. Nazarov, A.M. Rumyantsev**, Cyclic stability of the anode material based on tin(IV) oxide for thin-film current sources, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89 (4) (2016) 679–681. DOI: 10.1134/S1070427216040236

[9] **M. Inaba, M. Haruta, M. Saito, T. Doi**, Silicon Nano-flake Powder as an Anode for The Next Generation Lithium-ion Batteries: Current Status and Challenges, *Electrochemistry*, 85 (10) (2017) 623–629. DOI: 10.5796/electrochemistry.85.623.

[10] **B. Lee, T. Liu, S.K. Kim, H. Chang, K. Eom, L. Xie, S. Chen, H.D. Jang, S.W. Lee**, Submicron silicon encapsulated with graphene and carbon as a scalable anode for lithium-ion batteries, *Carbon*, 119 (2017) 438–445. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.04.065.

[11] **I.A. Stenina, T.L. Kulova, A.M. Skundin, A.B.Y.** Carbon composites as anode materials for lithium-ion batteries, *Reviews on Advanced Material Science*, 49 (2017) 140–149.

[12] **L. Zhao, D.J. Dvorak, M.N. Obrovac**, Layered amorphous silicon as negative electrodes in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 332 (2016) 290–298. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.124.

[13] **R. Xu, S. Wu, Y. Du, Z. Zhang**, A facile route to dually protected Ge@GeO₂ composites as anode materials for lithium ion battery, *Chemical Engineering Journal*, 296 (2016) 349–355. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.126.

[14] **F. Zheng, G. Xia, Y. Yang, Q. Chen**, MOF-derived ultrafine MnO nanocrystals embedded in a porous carbon matrix as high-performance anodes for lithium-ion batteries, *Nanoscale*, 7 (21) (2015) 9637–9645. DOI: 10.1039/C5NR00528K

[15] **S. Wi, H. Woo, S. Lee, J. Kang, J. Kim, S. An, C. Kim, S. Nam, C. Kim, B. Park**, Reduced graphene oxide/carbon double-coated 3-D porous ZnO aggregates as high-performance Li-ion anode materials, *Nanoscale Research Letters*, 10 (1) (2015) 204. DOI: 10.1186/s11671-015-0902-7.

[16] **M. Ko, S. Chae, S. Jeong, P. Oh, J. Cho**, Elastic a-Silicon Nanoparticle Backboned Graphene Hybrid as a Self-Compacting Anode for High-Rate Lithium Ion Batteries, *ACS Nano*, 8 (8) (2014) 8591–8599. DOI: 10.1021/nn503294z.

[17] **A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin**, High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach, *Nature Materials*, 9 (4) (2010) 353–358. DOI: 10.1038/nmat2725.

[18] **U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby**, Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *Journal of Power Sources*, 163 (2) (2007) 1003–1039. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.084.

[19] **A.A. Popovich, N.G. Razumov, A.V. Grigoriev, A.V. Samokhin, V.S. Sufiiarov, I.S. Goncharov, A.A. Fadeev, M.A. Sinaiskii**, Fabrication of the Nb–16Si Alloy Powder for Additive Technologies by Mechanical Alloying and Spheroidization in Electric-Arc Discharge Thermal Plasma, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 59 (6) (2018) 671–676. DOI: 10.3103/S1067821218060160.

[20] **N.G. Razumov, Q.S. Wang, A.A. Popovich, A.I. Shamshurin**, Fabrication of spherical high-nitrogen stainless steel powder alloys by mechanical alloying and thermal plasma spheroidization, (2018) 020001.

[21] **N.G. Razumov, A.A. Popovich, Q. Wang**, Thermal Plasma Spheroidization of High-Nitrogen Stainless Steel Powder Alloys Synthesized by Mechanical Alloying. *Metals and Materials International*, 24 (2) (2018) 363–370. DOI: 10.1007/s12540-018-0040-8.

THE AUTHORS

OZERSKOI Nikolai E. – Peter the Great St. Petersburg polytechnic university
E-mail: nikolaiozerskoi@yandex.ru

POPOVICH Anatolii A. – Peter the Great St. Petersburg polytechnic university.
E-mail: popovicha@mail.ru

ERMAKOV Boris S. – Peter the Great St. Petersburg polytechnic university
E-mail: ermakov55@bk.ru

Received: 18.10.2019