

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения

(наименование института полностью)

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

(наименование кафедры)

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Материаловедение и технологии наноматериалов и наносистем

(направленность(профиль)/специализация)

## БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Аноды на основе нановискеров оксида меди для Li-Ion аккумуляторов»

Студент

И.Р. Биккиняев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

М.В. Дорогов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

Т.С. Анисифорова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

А.Г. Егоров

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

**Допустить к защите**

И.о. заведующего кафедрой д.т.н., профессор, Г. В. Клевцов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«  »                      20   г.

Тольятти 2019

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа Биккиняева Ильнара Рифгатовича на тему: «Материал анода из нановискеров оксида меди для литий-ионных аккумуляторов»; содержит страниц текста – 58, рисунков – 12, формул – 11, использованных источников – 78.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, анод, нановискер, оксид меди, электроосаждение, сканирующая электронная микроскопия, электрохимическое циклирование, связующее вещество, карбоксиметилцеллюлоза, поливинилфторид.

Первый раздел посвящен литературному обзору истории развития литий-ионных аккумуляторов, а также их современному состоянию. Современные аноды и катоды, их преимущества и недостатки рассмотрены в данной главе.

Во втором разделе рассмотрены методы работы по получению и исследованию нановискеров оксида меди.

Третий раздел посвящен экспериментальной части, которая включает в себя: описание получения нановискеров оксида меди, описание сборки анода литий-ионного аккумулятора с использованием различных связующих веществ, а также результаты электрохимического циклирования.

## **ABSTRACT**

The title of the graduation work is Copper oxide nanowhiskers as the anode for lithium-ion battery.

In the framework of the study, the aim of the work is to improve capacity and cycling stability of the lithium-ion batteries.

The object of the work is the copper oxide nanowhiskers.

The subject of the work is the electrodeposition, the structure research via scanning electron microscopy, the electrochemical cycling.

The scientific novelty of the work is that the copper oxide nanowhiskers are tested as a lithium-ion battery anode using different types of binders.

The first chapter represents a review of the history development of the lithium-ion batteries and the present state. The modern cathodes and anodes, their advantages and disadvantages are considered in the current chapter.

The second chapter is devoted to the methods of the copper oxide nanowhiskers synthesis and the research.

The third chapter is the experimental part of the graduation work and herein we explain and analyze the following: the copper oxide nanowhiskers synthesis description, the description of the lithium-ion battery anode assembly using different types of binders, results of the electrochemical cycling.

The graduation work consists of 58 pages, 12 figures, 11 formulas and the list of 78 references including 77 foreign sources.

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 Литературный обзор литий-ионных аккумуляторов .....	7
1.1 История литий-ионных аккумуляторов.....	7
1.2 Коммерческие литий-ионные аккумуляторы.....	13
1.3 Современные аноды для литий-ионных аккумуляторов .....	18
1.3.1 Углеродные аноды .....	18
1.3.1.1 Нанотрубки.....	19
1.3.1.2 Нановолокно.....	21
1.3.1.3 Графен.....	21
1.3.2 Кремний .....	22
1.3.3 Оксиды переходных металлов.....	24
1.3.3.1 Оксид меди .....	25
2 Методы работы.....	27
2.1 Электроосаждение .....	27
2.2 Сканирующая электронная микроскопия.....	34
3 Получение нановискеров оксида меди и проведение электрохимического циклирования .....	41
3.1 Описание эксперимента .....	41
3.2 Результаты электроосаждения и электрохимического циклирования ...	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	50
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	51

## ВВЕДЕНИЕ

Постоянно растущие потребности в энергии и истощающиеся ресурсы ископаемого топлива требуют поиска устойчивых альтернативных источников энергии, включая как возобновляемые источники энергии, так и технологии хранения этой энергии. В настоящее время несколько существующих технологий решают эти проблемы, но в каждом случае технологические препятствия еще предстоит преодолеть.

Глобальное потепление, производство и накопление энергии - популярные темы на сегодняшний день, которые обсуждаются в обществе. Чтобы удовлетворить потребности в энергии постоянно растущего населения Земли, производство энергии должно быть удвоено до 14 ТВт к 2050 году [1]. Более того, это увеличение должно быть достигнуто без увеличения эмиссии CO<sub>2</sub> или использования только невозобновляемых источников энергии. Поэтому разработка передовых технологий использования возобновляемых источников стала крайне важным направлением для исследования.

Актуальность данной темы связана с тем, что с увеличением населения и последующим увеличением потребления энергии потребуются эффективные системы накопления энергии. И литий-ионные аккумуляторы подходят под эту роль. Привлекательность этой технологии заключается в универсальности. Они охватывают широкий спектр применения, в которых требуются десятки ватт-часов (портативная электроника), десятки киловатт-часов (электромобили) и десятки мегаватт-часов (электроэнергетические системы). В дополнение к основным показателям качества (удельная энергия и мощность, срок службы, стоимость и безопасность), имеются такие проблемы, как низкая распространенность материалов и большие энергетические затраты на производство и утилизацию аккумуляторов. Одним из многообещающих материалов при создании анодов является оксид меди.

Однако проблема при использовании анода из оксида меди заключается в том, что циклическая прочность таких анодов невысока, также в процессе литирования/делитирования анод очень сильно изменяется в объеме, что приводит к снижению его электрохимических характеристик и разрушению.

Цель работы: повышение емкости и циклической прочности литий-ионных аккумуляторов.

Задачи:

1. Провести литературный обзор
2. Отработать методику получения нановискеров оксида меди
3. Исследовать структуру полученных нановискеров
4. Провести электрохимическое циклирование
5. Проанализировать полученные данные и сделать соответствующие выводы

Объектом работы являются нановискеры оксида меди.

Предмет работы: процесс электроосаждения с неизменными параметрами, исследование структуры с помощью сканирующей электронной микроскопии, электрохимическое циклирование.

Новизна работы: нановискеры оксида меди были испытаны в качестве анода литий-ионного аккумулятора с использованием различных связующих веществ

Работа состоит из аннотации, введения, трех глав основной части, заключения и списка используемой литературы.

# 1 Литературный обзор литий-ионных аккумуляторов

## 1.1 История литий-ионных аккумуляторов

В конце 1960-х множество технологических инноваций привели к появлению различных новых аккумуляторных технологий. Этому прогрессу способствовал, как упоминалось ранее, растущий спрос на портативную энергию во многих различных секторах, в том числе в имплантируемых медицинских устройствах и бытовой электронике. Таким образом, было понятно, что обычные аккумуляторы на водной основе не могли справиться с растущей потребностью в энергии, поскольку эти батареи были просто слишком большими и тяжелыми [2].

Разработка новой концепции аккумуляторов, использующих литий в качестве катода в сочетании с неводными электролитами стала технологическим прорывом, в связи с более высокой удельной энергией и ее плотностью.

Основным преимуществом использования лития является сочетание низкого электрохимического эквивалента, низкой молекулярной массы ( $M_{Li}$ : 7 г/моль), низкой плотности ( $\rho_{Li}$ : 0,534 г/см<sup>3</sup>) и, соответственно, высокой удельной и объемной емкости, а также очень низкого электродного потенциала -3,05 В (по сравнению с водородным электродом), который, в свою очередь, допускает высокое напряжение элемента с соответствующими катодами [3]. Еще одним важным преимуществом лития является его кинетическая стабильность в неводных электролитах. Несмотря на термодинамическую нестабильность электролита, электронно-изолирующий пассивирующий слой образуется путем начального разложения электролита на его поверхности. Он называется интерфазой твердого электролита (ИТЭ), и защищает электролит от дальнейшего разложения, но в идеальном случае является проницаемым для перехода литий-ионов. Защитный слой ИТЭ, который также формируется на различных анодных материалах для литий-ионных аккумуляторов, работающих при потенциалах ниже 1 В

относительно  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (в зависимости от компонентов электролита), определяет долгосрочную стабильность, срок службы и безопасность аккумулятора, и интенсивно изучался в последние десятилетия [4, 5].

В 1970-х годах было разработано множество первичных технологий на основе металлического лития, включая широкий спектр различных катодных материалов, таких как йод ( $\text{I}_2$ ), диоксид марганца ( $\text{MnO}_2$ ), тионилхлорид ( $\text{SOCl}_2$ ), диоксид серы ( $\text{SO}_2$ ), оксид меди ( $\text{CuO}$ ), монофторид углерода ( $\text{CF}_x$ ), оксид ванадия серебра ( $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ ), пирит ( $\text{FeS}_2$ ), сульфид меди ( $\text{CuS}$ ), пентоксид ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), хромат серебра ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) и другие [6, 7]. В 1972 году японская компания Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. разработала аккумулятор  $\text{Li}/\text{CF}_x$ , которая использовалась для аэрокосмической промышленности и кардиостимуляторов. Действительно, многие первичные литиевые аккумуляторы изначально разрабатывались для использования в медицинском секторе. Одной из самых известных аккумуляторных систем является литий-йодный элемент, который был запатентован Джеймсом Р. Мозером и Аланом А. Шнайдером в 1972 году [8]. Система  $\text{Li}/\text{I}_2$ , которая способна выдавать постоянный и непрерывный ток, имеет длительный срок службы около 10 лет, и в настоящее время все еще используется в качестве батареи кардиостимулятора и для других имплантируемых устройств [9]. Еще одной движущей силой в разработке первичных литиевых батарей стало появление на рынке серии бытовой электроники в 1970-х годах, такой как электронные часы и камеры. Большую часть потребности мог бы покрыть литиевый аккумулятор  $\text{Li}/\text{MnO}_2$ , который был изготовлен в форме монеты и, следовательно, мог удовлетворить требования небольшого объема.

Успех первых литиевых аккумуляторов стимулировал интерес к разработке технологий вторичных, перезаряжаемых батарей. В этом контексте внимание первоначально было сосредоточено на разработке новых катодных материалов, которые могли бы поглощать и высвобождать электрохимически активные частицы внутри основы. В конце 1970-х годов этот прорыв был достигнут благодаря открытию так называемых

«интеркалирующих» материалов, таких как дисульфид тантала ( $TaS_2$ ) или дисульфид титана ( $TiS_2$ ). В 1975 году Стэнли Уиттингем продемонстрировал путем использования жидкого реактива (н-бутиллития) интеркалирование лития в различные слоистые дихалькогениды переходных металлов (сульфиды и селениды) [10]. Литий интеркалировал между слоями переходного металла в одномольном отношении, что приводило к расширению параметра решетки. Из всех исследованных соединений  $TiS_2$  был особенно интересен, так как он предлагает самую низкую молекулярную массу, потенциально самую низкую стоимость и является электронным проводником. Одним из основных недостатков  $TiS_2$  является довольно сложный синтез. Материал должен постоянно находиться в инертных условиях для избегания разложения до оксида титана и сероводорода при реакции с водой. Идея была подхвачена компанией Exxon, где работал Уиттингем, который, в свою очередь, изготовил первую литиевую аккумуляторную батарею на основе этого материала в 1976–78 годах [11, 12]. Эта система, использующая LiAl-анод, оказалась привлекательной из-за высокого уровня рабочего напряжения 2,2 В, что привело к удельной энергии  $\approx 40\text{--}45$  Втч/кг, а также к полному диапазону интеркалирования ( $0 < x < 1$ ) без фазового превращения для  $Li_xTiS_2$ . Кроме того, в этот же период были внедрены в производство еще четыре перезаряжаемые литий-металлические аккумуляторы, а именно Li/MoS<sub>2</sub>, Li/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li/V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (элемент, работающий при 80–120 °С) и Li/MnO<sub>2</sub>.

Однако из-за серьезных проблем безопасности коммерческий прорыв аккумуляторных батарей на основе металлического лития потерпел неудачу и привел к их изъятию с рынка [13]. Эти риски безопасности были связаны непосредственно с анодом: во время процесса зарядки в жидких органических электролитах металлический литий осаждался не однородно, а в форме лития с большой площадью поверхности, часто называемого «дендритом», который может иметь различную структуру – игольчатую, моховидную или зернистую. Этот процесс не только поглощает электролит

путем непрерывного повторного формирования слоя ИТЭ в каждом цикле, но также приводит к высоким рискам безопасности из-за высокой реакционной способности дендрита с электролитом, также когда дендриты растут из анода к катоду, они вызывают короткое замыкание, которое, в свою очередь, может вызвать пожар и даже взрыв элемента. Но, например, аккумуляторы  $\text{LiMnO}_2$  содержали внутреннюю систему безопасности, которая могла поддерживать высокий срок службы металлического анода. Тем не менее, эта система была также оказалась коммерчески провальной, так как срок службы был ограничен, ввиду непрерывной реакции металлического литий-электрода с электролитом приводила к высыханию электролита, и элементу требовалось очень длительное время зарядки в диапазоне нескольких часов. Хотя использование литий-металлических анодов в перезаряжаемых аккумуляторах явно дает преимущества с точки зрения удельных энергий и их плотности, широкое распространение данные аккумуляторы не получили. Тем не менее, в настоящее время перезаряжаемый металлический анод из лития рассматривается даже как находка для исследований и разработок литиевых аккумуляторов, которые, в частности, включают пост-литиевые ионные технологии на основе металлического лития (например, литий/воздух, литий/сера) [14].

На пути к современному литий-ионному аккумулятору стало ясно, что литий-металлический анод должен быть заменен более надежным и безопасным материалом. В 1980 году Джон Бэннистер Гудинаф совместно со своей командой открыли новый класс катодных материалов - слоистые переходные оксиды металлов, такие как  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) [15], который впоследствии был признан прорывом в развитии современной индустрии литий-ионных аккумуляторов. Структура LCO представлена пространственной группой  $R(3)m$  с чередующимися слоями октаэдров оксида лития и оксида кобальта (рис. 1). Большая разница в размерах кобальта и лития приводит к идеально слоистому материалу с практически полным отсутствием смешивания катионов ( $r_{\text{Li}} = 0,76 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Co}} = 0,545 \text{ \AA}$ ). Этот аспект

делает синтез стехиометрического и фазово-чистого LCO очень простым в различных условиях.

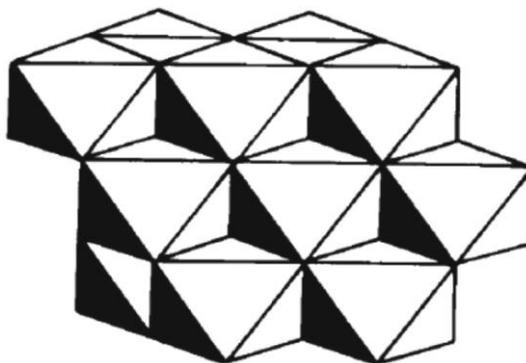


Рисунок 1 – Ромбоэдрическая структура литий-кобальтового оксида [15]

Поиск подходящего анодного материала в конечном итоге привел к открытию углеродистых материалов, таких как графит или аморфный углерод, которые показали способность поглощать ионы лития путем интеркалирования [16]. Это открытие было основано на ранних исследованиях интеркалирующих соединений литий-графита ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ), в то время как электрохимическая интеркаляция лития в графит была представлена Юргеном Безенхардом еще в 1976 году [17]. Использование литированного графита вместо лития в качестве материала анода в то время казалось очень занимательной идеей, и Суддхасатва Базу разработал синтез с использованием расплавленного лития в 1979 году [18]. Объединение  $\text{LiC}_6$  и  $\text{TiS}_2$  в расплавленном электролите привело к образованию обратимой литиевой интеркалирующей батареи, которая была запатентована в 1981 году Bell Telephone Laboratories. Рабочая температура зависела от используемой соли или эвтектики и составляла от 375 до 500 ° C и, очевидно, что использование батареи было несколько ограничено из-за высоких температур.

В целом, углеродистые материалы продемонстрировали лишь незначительные изменения объема при литировании и имели потенциал, близкий к потенциалу металлического лития, что является предпочтительным для достижения высокой плотности энергии. В сочетании

с подходящим электролитом, в большинстве случаев с углеродными электролитами, углерод показал высокую обратимость поглощения и выделения лития. Основное различие между литий-металлическими аккумуляторами и литий-ионными состоит в том, что вторые собраны в разряженном состоянии. Следовательно, присутствует необходимость «формирования», т. е. во время первой зарядки элемент «активизируется», и на аноде образуется соответствующая ИТЭ, а также КЭИ (катодно-электролитная интерфаза) – на катоде. Этот процесс выполняется производителем элемента, так как он требует значительного опыта и знаний для инициирования правильной активации, а также для создания ИТЭ и КЭИ с желаемыми свойствами.

В 1991 году коммерческий прорыв в области литий-ионной технологии был достигнут благодаря внедрению Sony Corporation элемента с высокой удельной энергией (80 Вт/кг) и высоковольтным ( $\approx 3,7$  В) элементом на основе кокса в качестве материала анода, неводного электролита и  $\text{LiCoO}_2$  в качестве катодного материала [19]. Несмотря на то, что общая концепция двух вводящих электродов с сильно различающимися окислительно-восстановительными потенциалами для Li все еще является современной для текущих литий-ионных аккумуляторов, существует также постоянное развитие с точки зрения усовершенствования компонентов, рассматривающих активный (анод, катод) и неактивный материалы (электролит, сепаратор, связующее вещество, проводящая добавка и т. д.), а также усовершенствования в производстве и машиностроении, которые привели к постепенному увеличению удельных энергий и плотностей энергии ионно-литиевого элемента в последние десятилетия. Тем не менее, в современных литий-ионных аккумуляторах по-прежнему используются медь (анод) и алюминий (катод) в качестве коллекторов [20] и электролиты на основе неводного апротонного органического растворителя на основе  $\text{LiPF}_6$ .

## 1.2 Коммерческие литий-ионные аккумуляторы

Литий-ионные аккумуляторы вызывают большой интерес со стороны промышленных и правительственных финансирующих учреждений. Рынок литий-ионных аккумуляторов радикально изменился за последние 10 лет. Появилось множество направлений для реализации, и с момента выпуска первого коммерческого литий-ионного аккумулятора спрос на аккумуляторы постоянно рос.

На сегодняшний день коммерческого успеха добились несколько литий-ионных аккумуляторов на основе оксида металлического лития: оксид лития-кобальта (LCO), оксид лития-марганца (LMO), литий-железо-фосфатный оксид (LFP), литий-никель-кобальт-алюминиевый оксид (NCA) и литий-никель-марганцевый оксид кобальта (NMC). Это разнообразие материалов приводит к значительному различию характеристик батареи [21]. Вышеупомянутые соединения имеют гораздо более высокий импеданс по сравнению с металлическим литием из-за более низких удельных электропроводностей и коэффициентов диффузии.

Элементы литий-ионного аккумулятора изготавливаются в виде цилиндрических или стековых элементов. В конфигурации стека катод, анод и сепаратор заключены в ламинированную пленку. В цилиндрической конфигурации слои свернуты и запечатаны в металлической банке. Обе конфигурации используются для получения разных стандартных размеров ячеек. Тем не менее, некоторые размеры являются наиболее распространенными; для цилиндрической ячейки наиболее часто используется размер 18650 (диаметр 18 мм и высота 65 мм). Для некоторых конкретных применений, таких как носимая электроника или умная униформа, требуются механически гибкие батареи, и в этом случае полимерные литий-ионные аккумуляторы являются практичными.

Наиболее важными характеристиками батареи являются ее удельная энергия, мощность, долговечность и безопасность. Удельная энергия литий-

ионной батареи зависит от типа используемого катода и составляющих материалов анода, а также от их нано- и микроструктуры. Поскольку активные материалы ячейки занимают лишь небольшую часть ее веса, конструкция ячейки также влияет на этот аспект. В настоящее время коммерческие литий-ионные аккумуляторы охватывают широкий диапазон удельной энергии, примерно от 90 до 250 Вт/кг. Таким образом, батареи NCA работают лучше в этом аспекте, в то время как батареи LFP работают хуже. Удельная энергия является одним из центральных критериев развития литий-ионных аккумуляторов, особенно для мобильных устройств, что привело к общей тенденции к росту. С другой стороны, максимальная мощность, которую может обеспечить литий-ионная батарея, зависит от ее напряжения, плотности ионов лития, интерфейсы твердого электролита, коэффициента диффузии электродов и их проводимости. Требования к питанию зависят от применения и являются определяющими для выбора батареи.

Важным свойством батареи является ее долговечность. Разрушение аккумулятора происходит в любых условиях, но в разных пропорциях в зависимости от использования. Жесткие условия эксплуатации, такие как низкие или высокие рабочие температуры, избыточный заряд, глубокий разряд и высокая сила тока, ускоряют деградацию. Батареи страдают от календарного и циклического старения; первое происходит, даже если аккумулятор хранится и, следовательно, зависит в основном от внешних условий, в частности, от температуры. Цикл старения дополнительно зависит от заряда и разряда батареи. С практической точки зрения, старение батареи вызвано потерей обратимо интеркалирующего лития и материалов активных электродов, и это проявляется снижением емкости и потерей мощности [22]. С точки зрения потребителя, наиболее важным показателем долговечности является срок службы, который представляет собой число полных циклов, которые батарея способна доставить в стандартных условиях работы до того, как ее ключевые показатели производительности (т.е. емкость и мощность) упадут до 80% от начальных значений. Детальное понимание механизмов

старения конкретной химии батарей прокладывает путь к усовершенствованным конструкциям батарей с более длительным сроком службы. Литий-ионные аккумуляторы заметно улучшились с точки зрения долговечности, и существует широко распространенное мнение, что эта тенденция сохранится [23].

Когда речь заходит о безопасности, литий-ионные аккумуляторы представляют собой сложную технологическую проблему, поскольку они содержат литий, кислород и горючий электролит. Но литий-ионные аккумуляторы уже нашли применение в чувствительных областях, в том числе на автомобильном транспорте и в авиации. Кроме того, миллионы литий-ионных батарей ежедневно перевозятся пассажирами в портативной электронике. Вопросы безопасности литий-ионных аккумуляторов тщательно изучаются, и задача состоит не только в том, как повысить безопасность нынешних батарей в расширяющемся диапазоне применений, но и в том, чтобы улучшить такие аспекты, как удельная энергия и мощность, не ставя под угрозу безопасность. Серьезную угрозу безопасности литий-ионных батарей в отношении пользователя вызывает тепловой разгон: если элемент батареи чрезмерно нагревается, например, в результате длительной перезарядки или короткого замыкания, до уровня разложения оксида металла, батарея может загореться из-за реакции освобожденного кислорода с литием [24].

ЛСО был первым литий-ионным аккумулятором, ставшим коммерческим в 1991 году, и изготовлен из катода  $\text{LiCoO}_2$  и графита ( $\text{C}_6$ ). Высокая удельная энергия (150–190 Вт/кг) батареи ЛСО популярным выбором для портативной электроники, такой как мобильные телефоны, планшеты и ноутбуки. Долговечность в 500–1000 полных циклов обеспечивает календарный срок службы в несколько лет, что приемлемо для таких инновационных устройств. Основным недостатком аккумулятора ЛСО является ее низкая собственная безопасность; из-за низкой термостабильности оксида кобальта тепловой разгон может быть инициирован уже при  $150^\circ\text{C}$ . Эта батарея нашла

применение в авиации, особенно начиная с 2011 года в Boeing 787 Dreamliner, для обеспечения дополнительного запуска и резервного питания во время полетов. Однако инциденты со сбоями батарей, в том числе из-за теплового разгона, вызвали серьезные опасения и привели к заземлению всех затронутых самолетов в течение нескольких месяцев в начале 2013 года [25]. Не удивительно, что сектор электромобилей не проявляет интереса к батареям LCO; в дополнение к соображениям безопасности, срок службы цикла относительно скромный, и долгосрочный рост рынка может быть ограничен узким местом кобальта.

Батарея LMO была впервые коммерциализирована в 1996 году. Катод  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  образует трехмерную шпинельную структуру, которая способствует потоку ионов на электроде, что приводит к низкому внутреннему сопротивлению. Это дает относительно высокую удельную мощность. Катоды LMO объединены с графитовыми или литий-титановыми анодами. Батареи LMO имеют более длительный срок службы, чем LCO, обычно в диапазоне 1000–1500 циклов, но заметно более низкую плотность энергии, в диапазоне 100–140 Вт/кг. Из-за более высокой термостабильности оксида марганца, батареи LMO по своей природе более безопасны; тепловое разгон происходит при температуре около  $250^\circ\text{C}$ . Батареи LMO в основном используются в электровелосипедах, электроинструментах и медицинских устройствах.

Батарея LFP имеет катод  $\text{LiFePO}_4$ , в то время как графит используется в основном в качестве материала анода. Эта батарея была впервые запущена в коммерческую эксплуатацию в 1999 году и вскоре была признана многообещающей технологией из-за ее долговечности, безопасности и использования экологически чистых материалов. Современные аккумуляторы LFP выдерживают до 2000 полных циклов. Эти преимущества батареи LFP сделали ее первоначально интересным кандидатом для электромобилей, тем не менее, ее относительно низкая удельная энергия в диапазоне 90–140 Вт/кг является недостатком по сравнению с другими

литий-ионными аккумуляторами. Батарея LFP сегодня играет незначительную роль в электромобиле, но в электронных велосипедах он имеет широкое применение. LFP также имеет огромный потенциал для использования в системах электроснабжения, как автономных, так и сетевых.

NCA аккумуляторы были коммерчески введены в 1999 году. Батарея изготовлена из катода  $\text{LiNiCoAlO}_2$  и графитового анода. Как правило, в катодах NCA используется смесь из 80% никеля, 15% кобальта и 5% алюминия, и поэтому зависимость от кобальта является относительно умеренной по сравнению с батареями LCO. Аккумуляторы NCA обладают выдающейся удельной энергией (200–250 Вт/кг), а также высокой удельной мощностью и могут выдерживать 1000–1500 полных циклов. Аккумуляторы NCA используются в электромобилях. Что наиболее важно, эта батарея использует Tesla в своих автомобилях.

Батареи NMC изготовлены из катода  $\text{LiNiMnCoO}_2$  и графитового анода. По сравнению с NCA, батарея NMC имеет более низкую удельную энергию, обычно в диапазоне 140–200 Втч/кг, и имеет более длительный срок службы в 1000–2000 циклов. Пропорции никеля, марганца и кобальта могут варьироваться, чтобы влиять на характеристики батареи и предоставлять индивидуальные решения для конкретных применений [26]. Увеличение доли никеля обеспечивает благоприятное удельное энергопотребление, а увеличение доли марганца увеличивает удельную мощность. Хотя аккумулятор NMC была впервые выпущен в продажу в конце 2004 года, он доминирует в секторе электромобилей и гибридных автомобилей, а также используется в портативной электронике, электроинструментах и медицинских устройствах.

## **1.3 Современные аноды для литий-ионных аккумуляторов**

### **1.3.1 Углеродные аноды**

Углерод является подходящим анодом для литий-ионных аккумуляторов благодаря его выгодным характеристикам, таким как превосходная электронная проводимость, иерархическая структура, подходящая для интеркаляции лития, доступность и низкая стоимость. Тем не менее, довольно много недостатков графитовых анодов, таких как низкая удельная емкость и пропускная способность, а также проблемы безопасности привели к дополнительным исследованиям по улучшению характеристик углеродных анодов из материала [27]. Низкий рабочий потенциал углерода и постоянное осаждение ионы лития приводят к образованию дендритов. Эти структуры являются источниками некоторых проблем безопасности - одной из самых больших проблем для перспективы использования углеродных анодов в крупномасштабных применениях. Морфология, микроструктура и кристалличность углерода, естественно, сильно влияют на качество интеркалированного соединения. Различные углеродные материалы имеют разные расстояния склеивания и толщину уложенных слоев, что дает различные способности к литированию.

В аккумуляторе происходит потеря электронов в аноде. Электрон, извлеченный из анода, используется в качестве электричества через внешнюю электрическую цепь. Предпочтительными характеристиками анодных материалов являются высокая обратимая емкость, более длительный срок цикла и более длительный срок службы календаря, беспомощность обработки, безопасность, совместимость с раствором электролита и экономическая эффективность. Важная потеря емкости, возникающая в результате реакции металлического лития с жидким электролитом органического растворителя, и серьезные проблемы безопасности, возникающие в результате периодического осаждения и растворения металлического лития во время циклического цикла, резко

снизили коммерциализацию этих элементов. Замена металлического лития литиевыми интеркалированными соединениями повышает как жизненный цикл, так и безопасность [28].

Коммерчески доступные литий-ионные элементы используют материалы на основе углерода для своего отрицательного электрода. Прорыв произошел в 1983 году, когда анод из металлического лития был заменен углеродным материалом на основе графита, в котором литий обратимо интеркалировал и деинтеркалировал [29]. Материалы на основе углерода предпочтительны для анода из-за их доступности, низкой стоимости и производительности. Кроме того, углеродные материалы защищают литий от образования дендритов во время зарядки аккумулятора. Углеродные материалы доступны в различных формах, таких как графит, твердые и мягкие углероды, углеродные волокна, углеродные нанотрубки и так далее. Обычно коммерческие литий-ионные аккумуляторы используют графит в качестве материала анода из-за его исключительной стабильности. Однако их теоретическая максимальная емкость ограничена 372 мАч/г, что соответствует образованию  $\text{LiC}_6$  [30]. Использование наноструктурированных материалов в качестве электродов в элементах вместо обычных электродов даст более высокую способность к литированию из-за большой площади поверхности наноматериалов по сравнению с объемными материалами. Множество исследований было сосредоточено на выборе наноматериалов, подходящих для этого применения, например углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, графен.

#### 1.3.1.1 Нанотрубки

С момента открытия углеродных нанотрубок (УНТ) в 1991 году [31], научный и технологический интерес интенсивно стимулируется в области синтеза и применения различных УНТ. УНТ состоят из свернутых графеновых листов, которые напоминают строительные «кирпичи». Основным строением решетки нанотрубок является прочная ковалентная

связь С – С (как в плоскостях графита). Идеальная совокупность атомов на решетке вдоль оси трубки и закрытой топологии наделяет нанотрубки свойствами графита, такими как повышенная электропроводность и превосходная механическая прочность. Кроме того, наноразмерная структура дает большую площадь поверхности, которая расширяет область применения. Углеродные нанотрубки классифицируются несколькими способами в зависимости от их конфигурации, степени графитизации и структуры. В зависимости от степени графитизации их можно классифицировать на аморфные и графитовые. В зависимости от структуры их можно разделить на одностенные (ОСУНТ) и многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ). В результате исследования электрохимических свойств ОСУНТ [32] и МСУНТ [33, 34] выяснилось, что интеркаляция/деинтеркаляция лития зависит от морфологии и структуры УНТ. Одиночный графеновый лист, свернутый в цилиндр с почти равномерным диаметром в диапазоне 1–2 нм и длиной в несколько микрометров, образует МСУНТ. Литий-ионный аккумулятор с анодом из графеновых чернил показал стабильную работу в течение более 80 циклов заряда-разряда при емкости 165 мАч/г с плотностью энергии около 190 Втч/кг. Ориентированные МСУНТ демонстрировали более высокое накопление лития (980 мАч/г), чем неориентированные МСУНТ (158 мАч / г). После десяти циклов потеря емкости наблюдалась в обоих случаях, но потеря в емкости была намного выше у неориентированных МСУНТ по сравнению с потерями в ориентированных МСУНТ. ОСУНТ показали обратимую емкость Li порядка 460 мАч/г, что выше теоретического значения для графита (372 мАч/г). Внедрение Li приводит к необратимому разупорядочению структур внутри решетки УНТ.

Это говорит о том, что ионы Li внедряются в каналы между нанотрубками и нарушают связь между ними. Для литий-ионных аккумуляторов МСУНТ может быть перспективным материалом благодаря высокой обратимой емкости и производительности. Ограничивающими

факторами при использовании УНТ являются большая необратимая емкость и большой гистерезис напряжения. Электрохимические характеристики УНТ зависят от наличия примесей, структурных дефектов и характера графитизации, которые контролируются методами их получения и процессом обработки

#### 1.3.1.2 Нановолокно

Многообещающим анодным материалом является углеродное нановолокно (УНВ) из-за его способности сильно графитизироваться при низких температурах и низкой стоимости массового производства. Один из вариантов его получения – химическое осаждение из газовой фазы при температуре 550 – 700 °С [35]. УНВ обладают высокой емкостью около 297 - 431 мАч/г, особенно в областях с низким потенциалом. Кулоновская эффективность при первом цикле составляет почти 60%. Легирование азотом является еще одним подходом для улучшения электрохимических свойств углеродных материалов. Гибкие пленки УНВ с азотными или кислородными присадками имеют деформации в графитовой структуре и могут иметь начальные емкости 2000 и 755 мАч/г, соответствующие плотностям тока 5 и 10 А/г, соответственно.

#### 1.3.1.3 Графен

Для применения источника питания в случае переносного электронного устройства используются литий-ионные аккумуляторы большой емкости (LIB). В случае графита емкость хранения составляет всего 372 мАч/г и сниженная производительность не позволяет использовать их в качестве товарных анодов. Поэтому исследователи постоянно подчеркивают необходимость подготовки инновационных анодных материалов на основе углерода с улучшенными характеристиками и емкостью хранения.

В качестве самонесущих электродов LIB использовались аэрогели из графена [36, 37], пены из углеродных нанотрубок и нановолокна [38, 39].

Графеновые наночастицы являются хорошим ресурсом для современных литий-ионных аккумуляторов. В качестве примера можно привести полуэлемент с использованием графенового электрода, легированного Cu. Начальное разрядное напряжение составило 700 мАч/г [40]. Ионы лития на графеновых чешуйках образуют интерфазу твердого электролита (ИТЭ) на поверхности углерода. При начальной разрядной емкости примерно 1250 мАч/г происходит ее резкое снижение, которое затем выравнивается примерно при 750 мАч/г. Для практических применений большая начальная необратимая емкость нежелательна, и эта проблема решается с помощью процесса литирования извне, осуществляемого прямым контактом с наноразмерным электродом графена на медной подложке с металлической фольгой лития, которая смачивается электролитом.

### 1.3.2 Кремний

Кремний (Si) получил огромное внимание как материал анода из-за нескольких преимуществ. Во-первых, Si имеет емкость около 4200 мАч/г при полном литировании с образованием  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  [41]. Во-вторых, Si-аноды имеют относительно низкое потенциальное плато разряда  $\approx 0,4$  В по сравнению с  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , что может привести к высокому рабочему напряжению в паре с катодом, что приводит к высокой плотности энергии [42, 43]. В-третьих, Si находится в избытке (второй по богатству в земной коре), потенциально недорогой, экологически чистый и нетоксичный [44].

Однако резкое увеличение объема (около 360% для  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ) [45] и генерация огромных напряжений во время процесса литирования/делитирования Si, вызывает ряд серьезных разрушительных последствий [46]. Во-первых, целостность электродной структуры ухудшается из-за постепенно усиливающегося измельчения во время повторяющихся процессов разрядки/зарядки. Во-вторых, происходит разъединение между электродом и токосъемником, вызванное межфазным напряжением. В-третьих, непрерывное потребление ионов лития происходит

во время непрерывного процесса формирования-разрушения-преобразования в слое раздела твердых электролитов (SEI) [47]. Все эти процессы ускоряют коллапс электрода. Помимо критической проблемы объемного расширения, плохая собственная электронная проводимость Si также способствует медленной электрохимической кинетике [48].

Одной из современных разработок может являться гибридный Si-графеновый композит, полученный с помощью внедрения ультра-наночастиц кремния в легированные азотом графеновые нанолиты [49]. Анод имел начальную удельную емкость свыше 1200 мАч/г и большую циклируемость в 600 циклов.

Также существует гибридный восстановленный оксид графена и кремния с использованием наночастиц Si размером менее 10 нм, полученных из золь-гель реакции и магниотермического восстановления [50]. Равномерное распределение наночастиц кремния на поверхности наноструктур восстановленного оксида графена посредством ковалентной связи обеспечивает стабильные характеристики циклирования и превосходную способность к скорости. Начальную емкость разряда данного анода составляет 1338 мАч/г с сохранением емкости 87,1% после 100-го цикла.

Чтобы избежать использования дорогих кремниевых наночастиц с низкой насыпной плотностью, кремниевые частицы микрометрового размера появились как новое семейство анодов литий-ионных аккумуляторов. Микрочастицы Si (1–3 мкм), заключенные в Li с синтезированной графеновой клеткой [51]. Клетка графена действовала как механически прочный и гибкий буфер во время гальваностатического цикла. Это позволяет микрочастицам расширяться и разрушаться внутри клетки, чтобы сохранить электрическую связь на уровне частиц и электрода. Химически инертная графеновая клетка также образует устойчивую поверхность раздела твердого электролита, чтобы минимизировать необратимое потребление ионов лития и быстро увеличивает кулоновскую эффективность на ранних циклах. Обратимая емкость при этом достигает 3300 мАч/г и

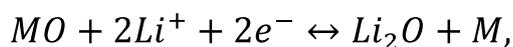
сохранение емкости 85% после 300 циклов. Кроме того, анод показал начальную кулоновскую эффективность 93,2%, которая увеличилась до 99,5% в течение первых пяти циклов и достигла 99,9% после десяти циклов.

### 1.3.3 Оксиды переходных металлов

Оксиды переходных металлов (ОПМ) (Co, Fe, Ni, Cu и т. д.) привлекают значительный интерес в качестве анодных материалов для литий-ионных батарей с начала 2000-х годов, когда была предложена обратимая «реакция конверсии» между ОПМ и Li. [52] в виду их высокой теоретической емкости, хорошей циклируемости [53, 54], дешевизне и легкодоступности.

Тем не менее, коммерческое применение оксидных анодов переходных металлов все еще трудноосуществимо. Из недостатков можно выделить высокий рабочий потенциал, низкую кулоновскую эффективность и большой потенциальный гистерезис между разрядом и зарядом. Согласно предыдущим исследованиям механизм реакции анодов из оксидов переходных металлов можно разделить на две группы: одна представляет собой реакцию внедрения, а другая представляет собой реакцию конверсии. Некоторые оксиды переходных металлов, такие как  $\text{MoO}_x$  и  $\text{WO}_x$ , основаны на первом механизме литирования, согласно которому ионы Li внедряются в пространство между слоями в решетке материала электрода без структурного превращения. Несмотря на их относительно высокий потенциал и низкую емкость, аноды на основе  $\text{MO}_x$  (M представляет собой переходный металл) обладают уникальной прочностью и хорошей стабильностью цикла. Наноразмерность структур имеет значение в данном случае – чем меньше материал электрода, тем больше количество лития, которое может соединиться с матрицей. Другой механизм хранения Li, реакция конверсии, также широко применяющийся в оксидах переходных металлов, сопровождающийся реакцией между  $\text{Li}^+$  и  $\text{MO}_x$ , что означает, что количество ионов Li, захваченных матрицей, намного больше, чем для механизма

внедрения. Реакция между переходным оксидом металла и Li может быть описана следующим образом [55]:



где  $M$  – переходный металл; 1)

$O$  – кислород;

$Li$  – литий;

$e^-$  – электрон.

Из уравнения (1) ясно, что обратимый переход  $Li_2O$  играет важную роль в обратимой емкости батареи [56]. Перспективным кандидатом в группе оксидов переходных металлов является оксид железа благодаря чрезвычайно высокой теоретической емкости (до 1007 мАч/г [57]).

Оксид титана – также являющийся оксидом переходного металла, имеет различные структуры, например, рутил, анатаз. Наночастицы  $TiO_2$  анизотропны с точки зрения переноса заряда (иона лития и электрона). Следовательно, соответствующий контроль направления проводящих структур способен обеспечить хорошую проводимость для электродов, электролита и всей батареи. Ультратонкий наночастица  $TiO_2$  толщиной всего в несколько нанометров вдоль направления [001] и внешней (001) грани оказался подходящим кандидатом для высокоскоростных процессов литирования в LIB [58].

### 1.3.3.1 Оксид меди

Среди ОПМ оксиды меди ( $CuO$  и  $Cu_2O$ ) являются многообещающими кандидатами из-за их высокой теоретической емкости (которая может достигать 673 мАч/г для  $CuO$  и 374 мАч/г для  $Cu_2O$ ), низкой стоимости, безопасности и нетоксичности. [59–61] При литировании  $CuO$  или  $Cu_2O$   $Li^+$  связывается с  $O_2^-$ , образуя  $Li_2O$ , и  $Cu$  диспергируется в нем в виде наночастиц, тогда как при расщеплении  $Li-O$  связь в  $Li_2O$  разрывается, а  $O$  связывается с  $Cu$ , образуя наночастицы  $Cu_xO$ . Во время процесса

литирования изменение объема, которое претерпевает анод CuO, составляет ~ 174% [62], в то время как для Cu<sub>2</sub>O они не были измерены. Хотя эти изменения объема не так велики, как для анодов Si и Sn, которые превышают 260%, они все же могут вызвать разрушение и, следовательно, потерю электронной связи внутри электрода, что приводит к быстрому снижению емкости при циклировании.

## 2 Методы работы

### 2.1 Электроосаждение

Электроосаждение металлов представляет собой катодный электрохимический процесс, в котором катионы металлов, присутствующие в растворе электролита, реагируют с катодом, который должен быть покрыт металлом для того, чтобы получить покрытие или образовать отдельный объект, восстанавливаются до металла  $M$  в согласно следующей схеме реакции:



где  $M^{z+}$  – катион;

$e^{-}$  – электрон;

$z$  – валентность.

Это восстановление (2) достигается путем циркуляции электрического тока через систему, состоящую из катода, электролита, амперметра/вольтметра, анода и внешней цепи, включающей генератор [63]. Система схематично изображена на (рис. 2).

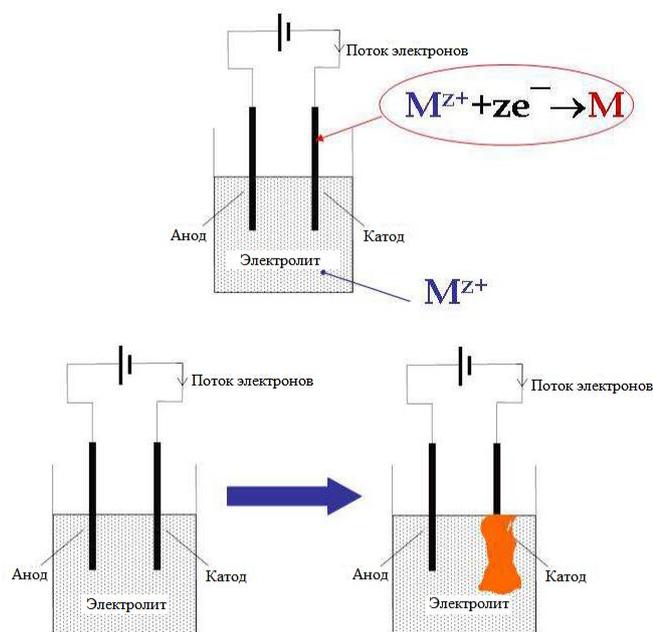


Рисунок 2 – Схема процесса электроосаждения

Законы Фарадея обеспечивают теоретическую основу электроосаждения [64]. Количество металла, осажденного ( $W$ ) на поверхности катода, может быть выражено как произведение общего количества пройденных кулонов ( $Q_c$ ) и электрохимического эквивалента металла ( $z_c$ ):

$$Q_c = I dt, \quad (3)$$

$$z_c = \frac{M_w}{nF}, \quad (4)$$

$$W = I dt \frac{M_w}{nF}, \quad (5)$$

где  $I$  – ток, А, приложенный за период времени  $t$ , сек;

$M_w$  – молярная масса металла, моль, который подвергается электровосстановлению;

$n$  – число электронов;

$F$  - постоянная Фарадея.

Добавление атомов к твердому катоду посредством реакции уравнения (1) приводит к развитию морфологий роста, которые оказывают огромное влияние на функциональные свойства покрытий. Например, непрерывность определяет такие свойства, как защита от коррозии [65] (например, коррозионностойкие пленки) и магнитные свойства (например, магнитно-мягкие компьютерные головки для чтения и записи). Контроль гладкости определяет износостойкость (например, трибологические покрытия), электрические характеристики (например, медные межсоединения при изготовлении полупроводников), характеристики намагничивания (например, твердомагнитный слой компьютерных жестких дисков). Пористость, является ключевой величиной для каталитических электроосажденных материалов (например, топливного элемента и электрокаталитических электродов).

Электроосаждение является важной технологией для изготовления наноструктурированных материалов, предлагая контроль над структурой, составом и свойствами, и, таким образом, облегчает получение новых материалов с улучшенными свойствами, которые не могут быть получены другими методами. Тем самым была сформирована возможность получения множества объектов, отображающих физику, зависящую от размеров, таких как наночастицы, нанопроволоки, нанотрубки. Использование шаблонного электроосаждения также дает возможность изготовления массивов наноструктур, соединенных параллельно. Из вышеперечисленных примеров контроля морфологии можно легко понять ее значимость.

Электрохимическое осаждение наноструктурированных материалов представляет собой двухстадийный процесс [66], состоящий из 1) образования большого числа зародышей и 2) контролируемого роста осажденных зародышей. Эти два условия могут быть реализованы путем правильного выбора химических и физических параметров процесса. Размер и число ядер могут контролироваться сверхпотенциалом  $\eta$ :

$$r = \frac{2\sigma V}{ze_0[\eta]}, \quad (6)$$

где  $r$  – критический радиус нуклеации, м;

$\sigma$  – удельная поверхностная энергия, Дж/м<sup>2</sup>;

$V$  – атомный объем в кристалле, м<sup>3</sup>;

$z$  – количество элементарных зарядов  $e_0$ ;

$e_0$  – элементарный заряд.

Выражение (6) показывает, что чем выше избыточный потенциал, тем меньше образовавшиеся ядра, и, следовательно, увеличивая потенциал, увеличивается и плотность тока, которая отвечает за высокую скорость образования ядер. Избыточный потенциал - это электрохимический термин, который относится к разности потенциалов (напряжений) между термодинамически определяемым восстановительным потенциалом половинной реакции и потенциалом, при котором окислительно-восстановительное явление наблюдается экспериментально. Были разработаны и исследованы различные электрохимические параметры для изготовления различных наноструктурированных материалов. [67] Например, электроосаждение предлагает новые пути к наноразмерным частицам посредством электроосаждения с помощью шаблона. Синтез наноматериалов требует осаждения атомных структур и чрезвычайного над процессом осаждения. Тот факт, что электрохимическое осаждение может быть использовано для синтеза нанокомпозитов, вызвало большой интерес в последние десятилетия. Очевидные преимущества этого процесса заключаются в следующем:

1. Высокая скорость процесса
2. Низкая стоимость
3. Возможность получения беспористого материала [68]
4. Высокая чистота полученного материала
5. Промышленная применимость

6. Возможность масштабирования структуры (от нм до мкм) в зависимости от нужд

7. Возможность контроля состава осаждаемого материала

На зарождение наноструктур (нуклеацию) на подложке электрода во время электроосаждения влияют кристаллическая структура подложки, удельная энергия свободной поверхности, энергия адгезии, ориентация решетки поверхности электрода и рассогласование кристаллической решетки на границе раздела ядро-подложка. Однако конечное распределение по размерам электроосажденного материала сильно зависит от кинетики зарождения и роста.

Процесс электроосаждения подразделяется на мгновенную и прогрессирующую нуклеацию. В случае мгновенного зародышеобразования все ядра постоянно образуются на подложке электрода и впоследствии растут с увеличением времени осаждения. Напротив, количество ядер, которые образуются, является функцией времени электроосаждения при прогрессирующей нуклеации. Эти ядра постепенно растут и перекрываются; следовательно, прогрессивное зародышеобразование создает зоны пониженной скорости зародышеобразования вокруг растущих стабильных ядер. Техника для электроосаждения состоит из электрохимической ячейки и принадлежностей для подачи контролируемого тока при определенном напряжении. Ячейка обычно содержит электрод сравнения, специально разработанный катод и анод или противоэлектрод. Катодная подложка, на которой происходит электроосаждение наноструктуры, может быть изготовлена из неметаллического или металлического материала. Используя поверхность катода в качестве матрицы, различные конкретные наноструктуры или морфологии могут быть синтезированы в зависимости от их полседующего применения.

Электроосаждение дает размеры зерен в нанометровом диапазоне, когда переменные электроосаждения (например, состав ванны, pH, температура, плотность тока и так далее) выбираются таким образом, что

предпочтительным является зарождение новых зерен, а не рост существующих зерен [69]. Это достигается путем использования высоких скоростей осаждения, образования соответствующих комплексов в ванне, добавления подходящих поверхностно-активных элементов для уменьшения поверхностной диффузии адатомов и так далее.

В случае электроосаждения одного металла, уравнение химической реакции будет следующим:



где  $M_{ad}$  – адатом (атом, адсорбированный на поверхности подложки);

$z$  – число электронов;

$e^{-}$  – электрон;

$M^{z+}$  – катион.

Адатом получается проходом  $z$ -электронов от катода к катиону  $M^{z+}$ , находящемуся в электролите. Полученный адатом адсорбируется на катоде.

Адаatomy приземляются в случайных местах катодной поверхности, которые не обязательно соответствуют минимумам энергии: они, таким образом, обычно диффундируют на поверхность в поисках минимума энергии адсорбции. Конечно, диффундирование адатомов - в сочетании с их локальной скоростью образования - является ключевым фактором в управлении морфологией поверхности: по мере увеличения скорости осаждения и времени, первый металл образовывается на поверхности катода непосредственно. Если зародыши кристаллов объединяются, то они дают тонкую и компактную пленку, которая впоследствии превращается в трехмерный осадок. В рамках концептуальной структуры, адатом является кубом, а кристаллическая решетка катодов является простой кубической. Можно определить энергию адсорбции, соответствующую определенной площадке, по степени координации адатомов с поверхностным кристаллом

(то есть количеством граней адатомов, контактирующих с поверхностным кристаллом).

Таким образом, включение становится все более предпочтительным по мере увеличения энергии адсорбции: если высокая энергия поступает через внешний источник электроэнергии, то адатомы (процесс с высокой диссипацией) относительно стабильны и могут собираться в массивы, иначе диффундирующие адатомы обычно включаются в изломы или ступени. Столкновения между адатомами и между небольшими кластерами адатомов и приводят к образованию островков, энергетическое содержание которых зависит от размера и формы самого кластера: в частности, при данных электрохимических условиях существует критический размер, ниже которого кластер является нестабильным и имеет тенденцию растворяться в рыхлые, рассеивающие адатомы. Стоит отметить, что после образования островки ограничиваются этапом, на котором адатомы могут быть зафиксированы с помощью процесса с более низкой энергией.

## 2.2 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) является одним из наиболее универсальных инструментов, доступных для изучения и анализа морфологии микроструктуры и характеристик химического состава. Она была разработана на основе просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), при этом самые ранние инструменты были разработаны экспериментально в конце 1930-х годов путем прикрепления сканирующих катушек к ПЭМ [70–72]. Первый коммерческий сканирующий электронный микроскоп был представлен в 1965 году компанией Cambridge Instrument Company под названием «Stereoscan». С тех пор СЭМ превратилась в инструмент для визуализации, анализа и исследования, с возможностями, начиная от простого рельефа поверхности изображения до разрешения структур в масштабе субнанометра. Сканирующая электронная микроскопия обычно применяется из-за ее высокой разрешающей способности при большем увеличении, чем у оптической микроскопии, при этом сохраняя при этом хорошую глубину обзора. Разрешение человеческого глаза (без посторонней помощи) находится в пределах 100 мкм, что соответствует диаметру человеческого волоса. Наблюдение чего-либо меньшего, чем это, требует некоторой помощи. Оптический микроскоп позволяет увидеть структуры размером менее 1 мкм, но с ограниченной контрастностью и глубиной резкости. Поскольку СЭМ используют в качестве источника освещения электроны, а не свет, можно разрешать структуры размером до 0,4 нм. В качестве метода визуализации первичный луч электронного микроскопа может возбуждать множество различных сигналов с поверхности образца. Поскольку электронный луч сканирует образец в растровом формате, сигналы различной энергии возбуждаются с поверхности образца и могут быть обнаружены. Эти сигналы включают вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, рентгеновские лучи, фотоны и ток, излучаемый электронами. Другие сигналы также могут быть обнаружены, но

для целей данного исследования будут рассмотрены вторичные и обратно рассеянные электроны.

На рис. 3 показана схема сканирующего электронного микроскопа. Образец устанавливается на подвижную площадку, и электроны, испускаемые электронной пушкой, фокусируются через ряд электромагнитных линз на поверхность образца. Когда электроны сталкиваются с поверхностью образца, они взаимодействуют с атомной структурой. Объем, на который влияют падающие электроны, является «объемом воздействия».

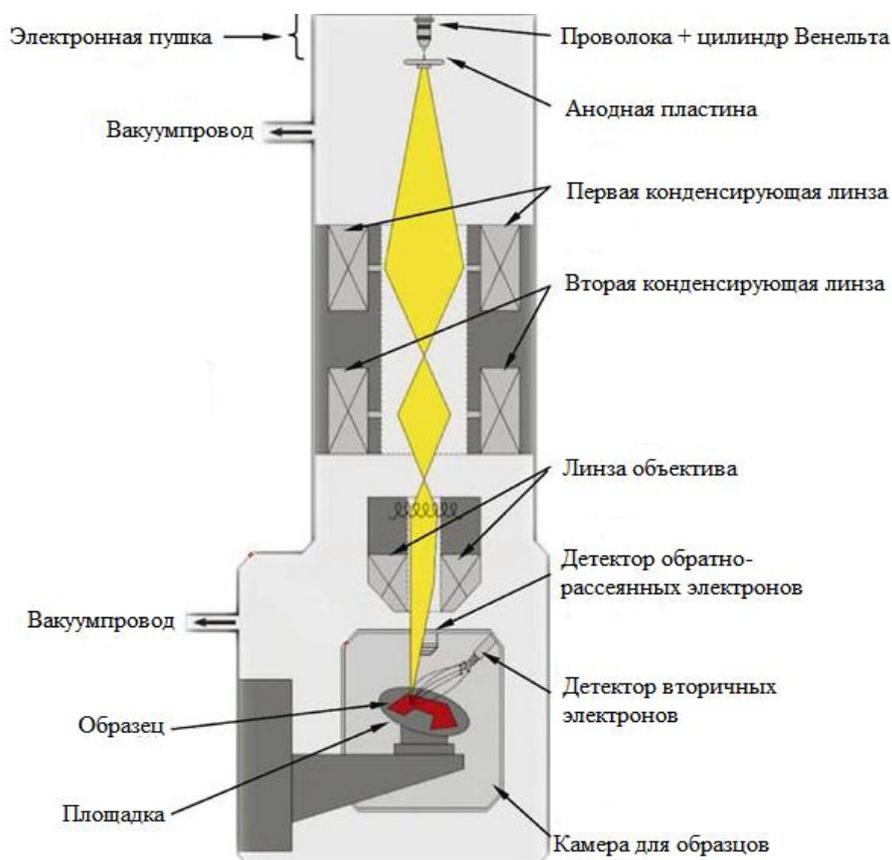


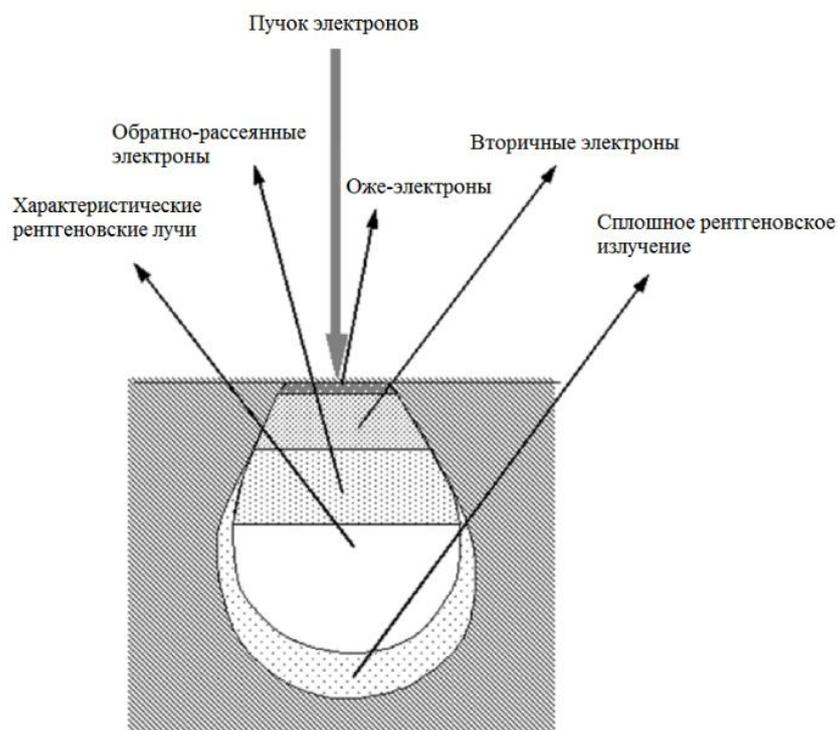
Рисунок 3 – Общая схема сканирующего электронного микроскопа

В качестве метода визуализации первичный луч электронного микроскопа может возбуждать множество различных сигналов с поверхности образца. Поскольку электронный луч сканирует образец в растровом формате, сигналы различной энергии возбуждаются на поверхности образца и могут быть зарегистрированы. Излучение, испускаемое во время

взаимодействия, включает вторичные электроны, обратно рассеянные электроны и дополнительные компоненты, такие как Оже-электроны и рентгеновские лучи. (рис. 4). Хотя все эти компоненты генерируются одновременно, они анализируются независимо, чтобы отобразить требуемый тип информации.

Наиболее широко используемым сигналом, создаваемым воздействием электронного пучка на образец, является сигнал вторичной электронной эмиссии. (рис. 5).

Когда первичный пучок падает на поверхность образца, атомы образца ионизируются, при этом испуская слабосвязанные электроны, которые называются вторичными электронами. Поскольку они имеют низкую энергию, обычно в среднем около 3–5 эВ, они могут выходить только из области воздействия в пределах нескольких нанометров от поверхности материала. Таким образом, вторичные электроны точно отмечают положение луча и дают топографическую информацию с хорошим разрешением. Из-за



их низкой энергии вторичные электроны легко притягиваются к детектору.



Рисунок 4 – Излучения, сгенерированные в результате взаимодействия первичного пучка электронов и образца.

Рисунок 5 – Схема возникновения вторичных электронов

Детектор Эверхарта-Торнли [73], который является стандартным коллектором для вторичных электронов в большинстве сканирующих электронных микроскопов, применяет смещение и к сцинтиллятору (веществу, излучающее видимый свет при поглощении ионизирующего излучения) +10кВ, и к клетке Фарадея +300 В, которая экранирует детектор (детектор, в данном случае, представляет собой источник электрического поля). Чтобы обнаружить вторичные электроны, сцинтиллятор преобразует энергию электронов в фотоны (видимый свет). Затем полученные фотоны проходят через трубу из оргстекла или полированного кварца и выходят через стенку камеры для образцов в фотоумножительную трубку, которая преобразует квантовую энергию фотонов обратно в электроны. Выходное напряжение от фотоумножительной трубки дополнительно усиливается перед выводом в качестве модуляции яркости на экран дисплея сканирующего электронного микроскопа.

Вторичные электроны используются главным образом для визуализации текстуры поверхности и шероховатости. Топографическое изображение зависит от того, сколько вторичных электронов действительно достигает детектора. Сигнал вторичных электронов может создавать разрешение поверхностные структуры вплоть до нанометровых масштабов. Несмотря на то, что эквивалентное число вторичных электронов возникают в результате взаимодействия первичного пучка с образцом, только зарегистрированные детектором будут способствовать получению окончательного изображения. Вторичные электроны, не попавшие в детектор, создают тени или затемняются по сравнению с теми областями, которые имеют беспрепятственный путь к детектору. Как и эмиссия вторичных электронов, зарегистрированных детектором влияет на качество отображения топографии, так и сама топография влияет на количество электронов, которые достигают детектора. Когда поверхность образца перпендикулярна пучку, зона, из которой испускаются вторичные электроны, меньше, чем обнаруженная при наклоне поверхности.

Другим способом получения изображения в сканирующей электронной микроскопии является обнаружение обратно-рассеянных электронов (рис. 6), которые предоставляют как композиционную, так и топографическую информацию в СЭМ. Обратно-рассеянные электроны – это такие электроны, которые подвергаются одному или нескольким рассеяниям, и которые вылетают с поверхности с энергией, превышающей 50 эВ. Упругое столкновение между электроном и атомным ядром образца вызывает отскок электрона с изменением угла направления. Примерно 10–50% первичных электронов из пучка обратно рассеиваются в направлении источника, и в среднем эти электроны сохраняют 60–80% своей начальной энергии. Элементы с более высокими атомными номерами имеют больше положительных зарядов на ядре, и, как следствие, больше электронов рассеивается обратно, что приводит к тому, что результирующий сигнал обратного рассеяния будет выше. Таким образом, выход обратного

рассеяния, определяемый как процент падающих электронов, которые повторно излучаются образцом, зависит от атомного номера образца. Выход обратно-рассеянных электронов составляет  $\sim 6\%$  для легкого элемента, такого как углерод, в то время, как для золота и вольфрама этот показатель приблизительно равен  $50\%$ . Из-за того, что обратно-рассеянные электроны обладают большой энергией, которая не позволяет им поглощаться образцом, область образца, из которой обратно-рассеянные электроны вылетают значительно больше, чем для вторичных электронов. По этой причине разрешение изображения значительно хуже ( $1 \text{ мкм}$ ), чем изображение полученное регистрацией вторичных электронов ( $10 \text{ нм}$ ). Но с довольно большой глубиной выхода обратно-рассеянные электроны несут информацию об элементах, которые находятся глубоко под поверхностью. При исследовании относительно плоских образцов обратно-рассеянные электроны могут использоваться для получения топографического изображения, отличного от изображения, создаваемого вторичными электронами, поскольку некоторые из них блокируются областями образца, вокруг которых могут находиться вторичные электроны.

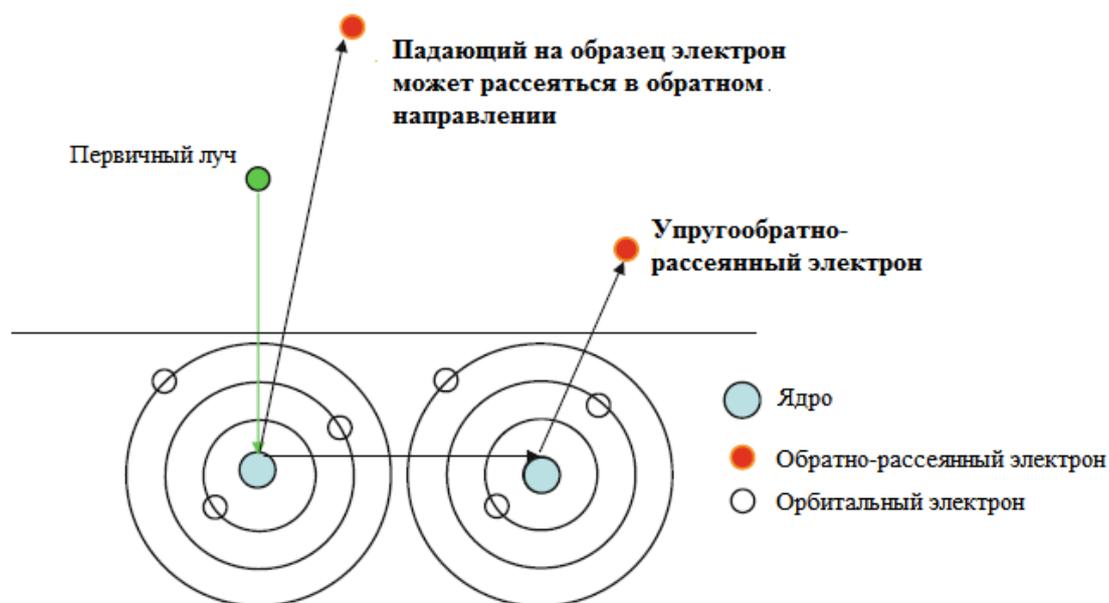


Рисунок 6 – Схема возникновения обратно-рассеянных электронов.

Цифровое изображение образца, получается посредством растрового процесса. Таким же образом, как и в способе получения изображений с использованием ранней аналоговой системы оптических камер, изображение получают с помощью серии линейных сканирований. В сканирующем электронном микроскопе сфокусированный электронный луч рассеивается по поверхности образца в общей сложности  $W$  раз, при этом время пребывания в каждом из местоположений  $N$  выбирается на основе предварительно установленного времени сканирования. Детектор вторичных/обратно-рассеянных электронов, расположенный в камере сканирующего электронного микроскопа, регистрирует локальные выбросы вторичных/обратно рассеянных электронов. Зафиксированные данные «интенсивности» в каждом  $(x, y)$  местоположении преобразуются в целочисленное значение  $L$ -бита. Поскольку поверхность образца может иметь значительные вариации трехмерных многообразий, а образец интенсивности – двумерное отображение контакта падающего электронного пучка с поверхностью образца, во многих случаях математически считается, что этот процесс является формой «проекции» [74, 75].

### **3 Получение нановискеров оксида меди и проведение электрохимического циклирования**

#### **3.1 Описание эксперимента**

Процесс создания аккумулятора можно подразделить на два процесса: получение наностержней для создания анода и сборка компонентов для изготовления аккумулятора соответственно.

Поверхность сетки из нержавеющей стали 12Х18Н10 размерами 5 на 8 см покрывали медью путем электролитического осаждения в растворе электролита, состоящего из 100 г/литр  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Электроосаждение проводилось в гальваностатическом режиме при плотности тока  $14 \text{ мА/см}^2$  в течение 180 мин в двухэлектродной ячейке [76], в которой сетка из нержавеющей стали, предварительно обезжиренная спиртом и очищенная ультразвуком в дистиллированной воде, была использована в качестве рабочего электрода и противоиэлектрода. Субстрат (рис. 7) с медным покрытием тщательно промыли дистиллированной водой и высушили потоком теплого воздуха ( $60\text{-}70^\circ\text{C}$ ). Наностержни из оксида меди выращивали на поверхности металлической медной подложки с помощью процесса термического окисления, который проводили в муфельной печи при  $415^\circ\text{C}$  в течение 4 часов в потоке воздуха. В конце, медная подложка погружалась в дистиллированную воду и отправлялась в ультразвуковую ванну, которая использовалась для отделения наностержней оксида меди и создания «отдельно стоящих» наноструктурированных порошков  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ . Затем, для получения «порошка» из наностержней меди, суспензия отправлялась в сушильный шкаф, где дистиллированная вода испарялась при  $70^\circ\text{C}$  в течении 24 часов.

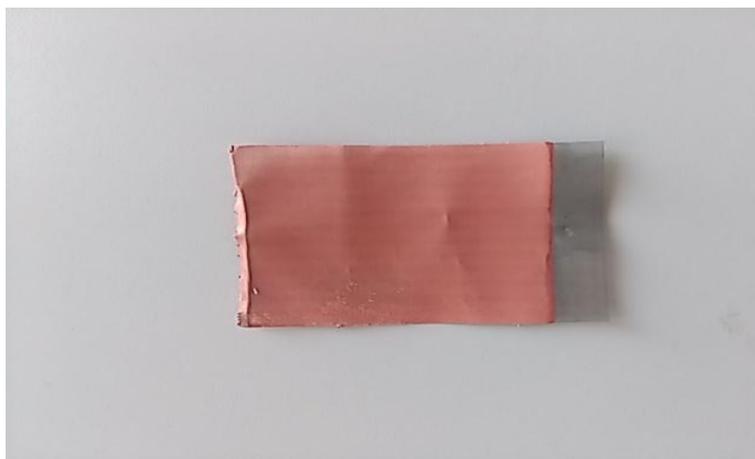


Рисунок 7 – Субстрат с медным покрытием, полученный с помощью электроосаждения.

Пористые электроды были изготовлены с использованием смеси активного материала ( $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ), технического углерода и связующего в весовом соотношении 8:1:1. Наностержневой композит  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , ацетиленовую сажу и карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) (или поливинилиденфторид (ПВДФ)) смешивали с растворителем N-метилпирролидона (NMP) для получения гомогенной суспензии, которую затем наносили на медные токосъемники и сушили при  $120^\circ\text{C}$  под вакуумом в течение 10 часов. В качестве противоэлектрода использовали металлический литий толщиной 1 мм, а в качестве электролита использовали раствор 1 моля  $\text{LiPF}_6$  в этиленкарбонате с объемным соотношением 1:1. Плоский круглый аккумулятор CR2032 был собран в перчаточном боксе, который был заполнен аргоном. Элементы работали в режиме зарядки/разрядки при постоянном токе в диапазоне потенциалов 0,01-3,0 В (в сравнении с  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) при постоянной плотности тока 33,7 мА/г с использованием тестера батарей Arbin BT 2000.

### 3.2 Результаты электроосаждения и электрохимического циклирования

На рис. 8 приведено СЭМ-изображение нанопорошка  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , выращенного на подложке из стали; наблюдался однородный слой «свободно стоящих» наностержней. На рис. 9 представлены наностержни после их удаления из подложки. Длина и диаметр наностержней оставались неизменными, что указывало на то, что ультразвуковой подход не разрушил их 1D наноструктуру. Типичные наностержни имели диаметр приблизительно 274 нм и длину до 3,4 мкм, что демонстрирует высокое соотношение размеров 1D наноструктур.

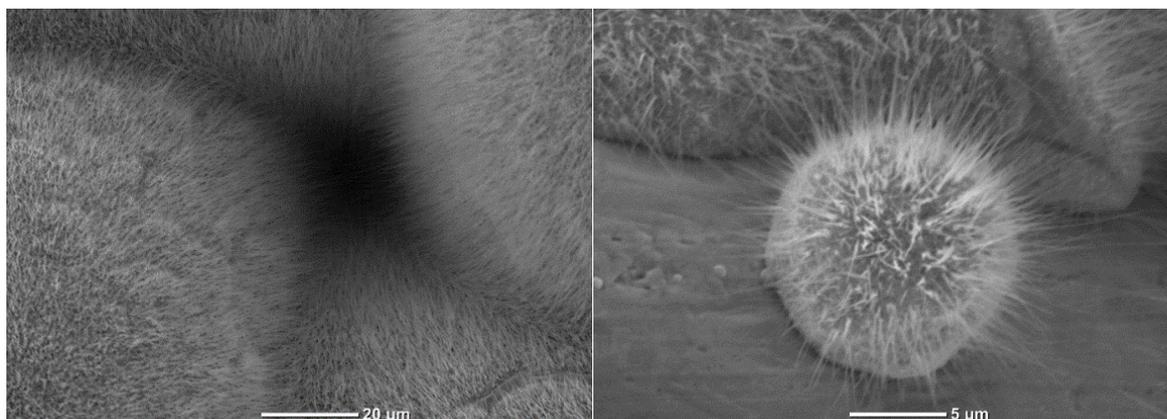


Рисунок 8 – СЭМ-изображения наностержней оксида меди, выращенных на подложке из стали

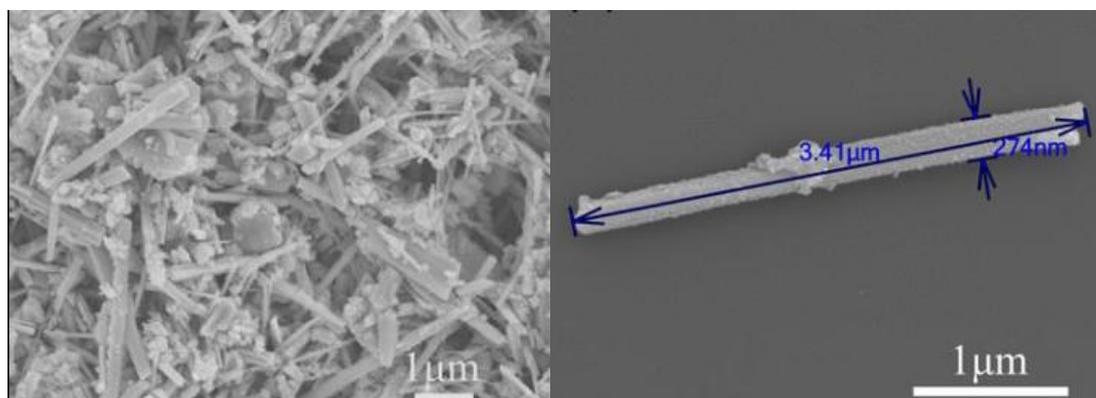
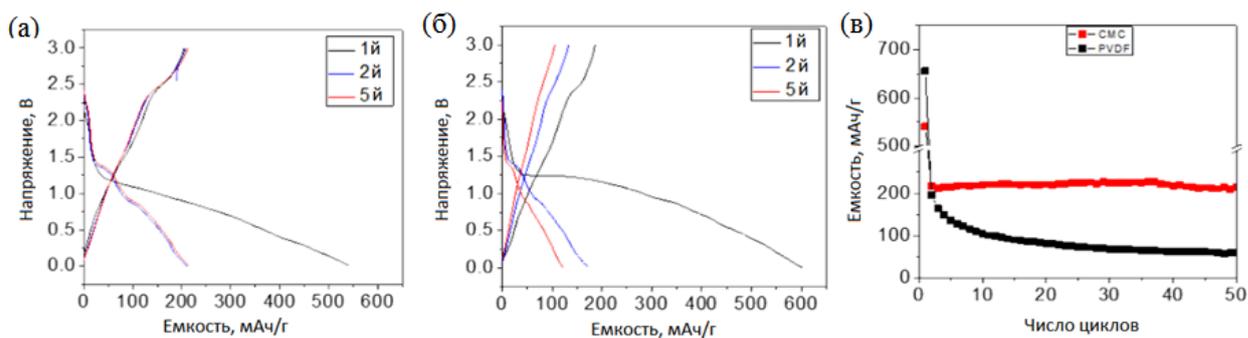


Рисунок 9 – СЭМ-изображения наностержней оксида меди после удаления с подложки

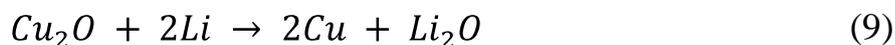
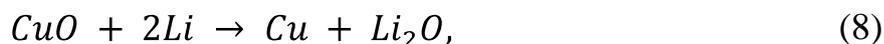
Электрохимические характеристики пористых электродов показаны на рис. 10. Здесь мы независимо сравнили электрохимическую стабильность и целостность пористого электрода  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , используя КМЦ (рис. 10а) и ПВДФ (рис. 10б) в качестве связующего вещества.



а) для КМЦ связующего; б) для ПВДФ связующего в промежутке от 0,01 до 3 В и плотности тока 33,7 мА/г; в) циклические характеристики наностержней  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$

Рисунок 10 – Кривые зарядки/разрядки нановискеров

Длинное плато наблюдается во время первого цикла разряда для обеих ячеек, подразумевая, что между  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Li}$  произошла реакция восстановления, которая может быть описана как:



где  $\text{Cu}$  – медь;

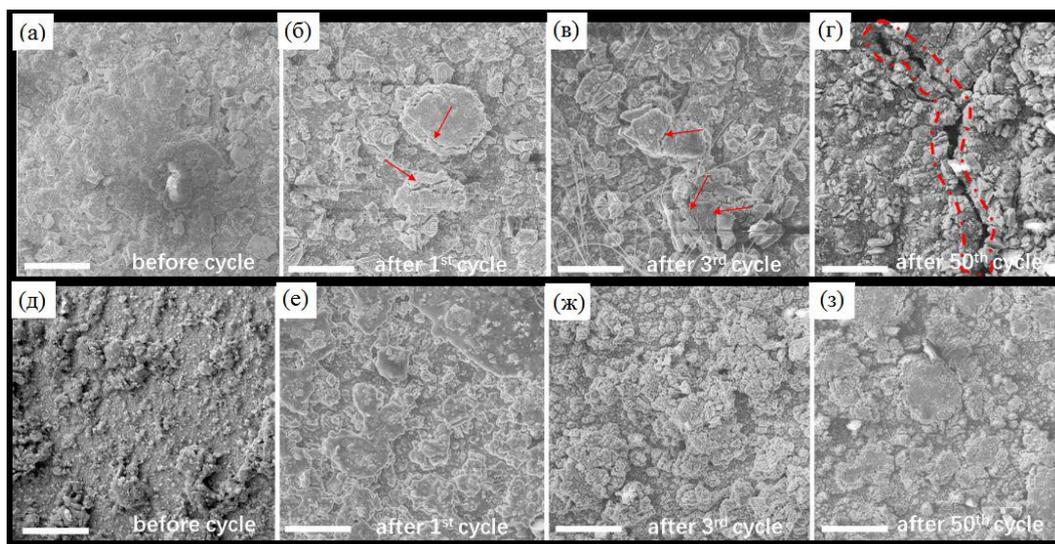
$\text{Li}$  – литий;

$\text{O}$  – кислород.

Начальные разрядные и зарядные емкости электрода  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  с использованием КМЦ в качестве связующего (рис. 10а) составляют 204

мАч/г и 541 мАч/г соответственно, что соответствует начальной кулоновской эффективности 37,7%. Большие необратимые потери емкости в первом электрохимическом цикле могут быть объяснены разложением органического электролита и образованием интерфазы твердого электролита (ИТЭ), а также частично необратимым образованием  $\text{Li}_2\text{O}$  [77]. При непрерывном цикле кривые заряда-разряда каждого цикла оставались одинаковыми по форме, и наблюдалась высокая кулоновская эффективность  $\sim 99\%$ , что указывает на обратимый электрохимический процесс. Для сравнения на рис. 10б представлены кривые заряда-разряда пористого электрода  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  с использованием ПВДФ в качестве связующего. Начальная обратимая емкость и кулоновская эффективность составляли 197 мАч/г и 30,1% соответственно, что ниже, чем в случае, когда КМЦ был связующим веществом. Увеличение потенциального гистерезиса также наблюдается при циклировании с использованием ПВДФ.

На рис. 10в приведено сравнение удерживающей способности электродов  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  на основе КМЦ и ПВДФ. Очевидно, что связующее вещество КМЦ приводило к сохранению превосходной и стабильной емкости около 217 мАч/г со второго цикла и далее. Напротив, электрод, использующий ПВДФ в качестве связующего, демонстрировал быстрое снижение емкости с каждым циклом. Емкость снизилась с 197 мАч/г во втором цикле до 60 мАч/г после 50 циклов.

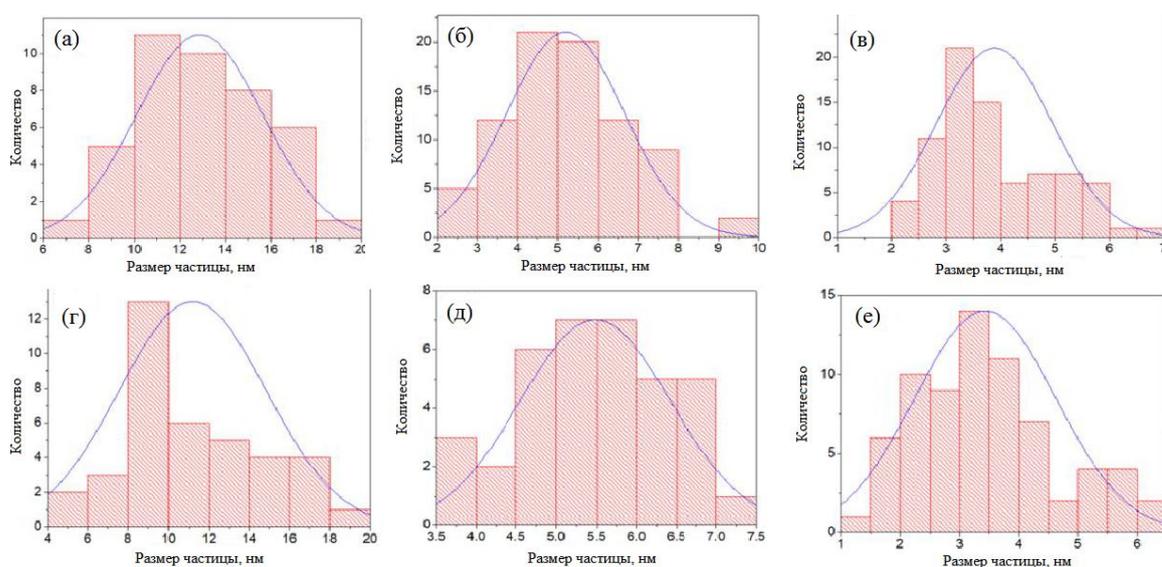


а-г) с использованием ПВДФ связующего после первого, третьего и пятидесятого цикла; д-з) с использованием КМЦ связующего после первого, третьего и пятидесятого цикла; масштабная метка – 100 мкм

Рисунок 11 – СЭМ-изображения электрода

Чтобы выяснить, почему два связующих вещества привели к существенно разным электрохимическим характеристикам, СЭМ была выполнена на ячейках с 1, 3 и 50 циклами для связующего вещества как ПВДФ, так и КМЦ. На рис. 11а-г показано, что электрод на основе ПВДФ претерпел потерю структурной целостности во время интеркаляции/деинтеркаляции Li, так как во время первого цикла наблюдались трещины, которые непрерывно росли, достигая зазора в 27 мкм, после 50 циклов, как видно на рис. 11г. Такое разрушение нарушало электронное соединение электрода, и, следовательно, меньшее количество материала могло реагировать на приложенные напряжения и участвовать в реакции литирования, приводя к непрерывному уменьшению емкости. Трещины на поверхности электрода также вызывают разрушение слоя интерфазы твердого электролита, что позволяет большей поверхности подвергаться воздействию электролита и, следовательно, образует дополнительную ИТЭ, что еще больше увеличивает необратимую потерю емкости. Напротив, на рис. 11д-з видно, что использование связующего

вещества КМЦ позволило сохранить целостность электрода на протяжении всего цикла и не образовывало заметных трещин после 50 циклов, что позволяет предположить, что связующее вещество КМЦ лучше сцепляется с поверхностью  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ , таким образом, эффективно приспособивая объемное расширение  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  во время зарядки/разрядки.



а) после 1-го цикла при использовании КМЦ; б) после 3-го цикла при использовании КМЦ; в) после 50-го цикла при использовании КМЦ; г) после 1-го цикла при использовании ПВДФ; б) после 3-го цикла при использовании ПВДФ; в) после 50-го цикла при использовании ПВДФ

Рисунок 12 – Функции нормального распределения для определения среднего размера частиц

Распределение гистограммы предоставляется для размера частиц после каждого исследованного цикла, и средний размер частиц был получен путем подбора функции нормального распределения, как показано на рис. 12. Для случая КМЦ средние размеры кристаллитов активного материала уменьшились с 11 нм до 5,5 нм и до 3,5 нм после 1-го, 3-го и 50-го цикла соответственно. Для случая ПВДФ средние размеры частиц активного материала показали аналогичное изменение 13 нм, 5,5 нм и 4,0 нм после 1-го, 3-го и 50-го цикла. Это уникальное наблюдение, показывающее, что при

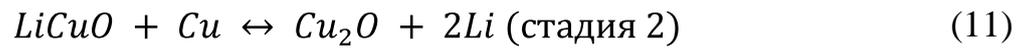
непрерывной цикличности размер зерна утоняется до нескольких нанометров. Хотя наностержни не испытывали разрушения ни для одного из связующих веществ, структурная целостность пористого электрода сохранялась только при использовании КМЦ, поскольку трещины на поверхности электродов не образовывались, как показали изображения, полученные с помощью СЭМ.

На основании результатов, приведенных выше, фазовые переходы, которые претерпевает CuO/Cu<sub>2</sub>O, зависят от связующего вещества. Монокристаллические наностержни CuO или Cu<sub>2</sub>O в пористом электроде с КМЦ связующим переходят в нанокompозиты Cu<sub>2</sub>O/Cu после первого литирования, и эта структура сохранялась в течение всего цикла, обеспечивая стабильный состав электрода. При использовании связующего ПВДФ наностержни Cu<sub>2</sub>O/CuO претерпели такое же превращение в нанокompозиты Cu<sub>2</sub>O/Cu после первого цикла, однако дальнейшее циклирование привело к накоплению фазы LiCuO.

Внедрение Li<sup>+</sup> в CuO сопровождается образованием многофазных интермедиатов, таких как Cu<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>1-x/2</sub>, Cu<sub>2</sub>O [78]. В полностью литированном состоянии было обнаружено, что нанозерна Cu равномерно диспергированы в матрице Li<sub>2</sub>O как для клеток CuO/Li, так и для Cu<sub>2</sub>O/Li [78]. Во время делитирования кислород выделялся частично или в составе полностью окисленных металлических частиц. Для типичного механизма преобразования электрод должен состоять из Cu/Li<sub>2</sub>O при полном литировании.

В процессе делитирования LiCuO можно рассматривать как промежуточную фазу от Li<sub>2</sub>O/Cu до Cu<sub>2</sub>O. Процесс обратимого литирования/делитирования данных анодов может быть описан двумя стадиями:





Большая необратимая потеря емкости, которая произошла во время первого цикла для анодов как КМЦ, так и ПВДФ, может быть отнесена к частично необратимому формированию для  $Li_2O$ , однако не весь  $Li_2O$  со стадии 1 (10) могут участвовать в реакции. Непрерывное снижение емкости для случая ПВДФ происходит из-за накопления  $LiCuO$ , что приводит к потере  $Li$  в аноде во время каждого цикла. Оба электрода образовывали промежуточную фазу  $LiCuO$  в соответствии с (10). Однако было показано, что способность превращать  $LiCuO$  в  $Cu_2O + 2Li$  (11) в этих экспериментах зависело от связующего.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Однородные одномерные наностержни  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (диаметр 100-200 нм и длина  $\sim 2$  мкм) были синтезированы путем осаждения металлической медной подложки с последующим отжигом. Подготовленные материалы в сочетании со связующим веществом КМЦ демонстрируют превосходное сохранение емкости, в то время как связующее из ПВДФ приводит к ее постоянному уменьшению. Это связано с превосходной механической стабильностью, которую обеспечивала КМЦ, и, несмотря на то, что некоторое количество  $\text{Li}$  теряется в необратимом образовании  $\text{Li}_2\text{O}$  во время первого цикла, реакция полностью обратима. Постоянное уменьшение емкости при использовании ПВДФ объясняется тем, что во время делитирования происходило непрерывное образование  $\text{LiCuO}$ , что являлось необратимой реакцией. Сканирующая электронная микроскопия выявила микротрещины по всей поверхности электрода в случае использования связующего ПВДФ. Также можно отметить, что независимо от связующего вещества при непрерывном циклировании литирование превращало монокристаллические наностержни  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  в поликристаллические наностержни, размер зерна которых непрерывно уменьшался с циклированием.

По причине хорошего сохранения емкости литий-ионный аккумулятор с анодом на основе нановискеров оксида меди и со связующим веществом КМЦ может быть внедрен в массовое производство, однако для окончательного ответа требуются дальнейшие исследования. Аккумулятор с ПВДФ связующим в качестве коммерческого литий-ионного аккумулятора неприменим.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lewis, N. Powering the planet / N. Lewis // MRS Bulletin. – 2007. – №32. P. 808–820.
2. Scrosati, B. History of lithium batteries / B. Scrosati // J Solid State Electrochem. –2007. – №15. P. 1623–1630.
3. Winter, M. Wiederaufladbare Batterien. Teil 2: Akkumulatoren mit nichtwässriger Elektrolytlösung / M. Winter, J. O. Besenhard // Chem Unserer Zeit. – 1999. – №33 (6). P. 320–332.
4. Besenhard, J. O. Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes / J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher // J Power Sources. – 1995. – №54 (2). P. 228–231.
5. Verma, P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries / P. Verma, P. Maire, P. Novak // Electrochim Acta. – 2010. – №55 (22). P. 6332–6341.
6. Eichinger, G. Lithiumbatterien I / G. Eichinger, G. Semrau // Chemische Grundlagen. Chem Unserer Zeit. – 1990. – №24 (1). P. 32–36.
7. Brandt, K. Historical development of secondary lithium batteries / K. Brandt // Solid State Ionics. – 1994. – №69 (3–4). P. 173–183.
8. Schneider, A. A. Primary cells and iodine containing cathodes therefore / A. A. Schneider, J. R. Moser // US Patent 3674562. – 1972.
9. Placke, T. Batterien für medizinische Anwendungen / T. Placke, M. Winter // Z Herz- Thorax- Gefäßchir. – 2015. – №29 (2). P. 139–149.
10. Whittingham, M. S. The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides / M. S. Whittingham, F. R. Gamble, Jr. // Mater. Res. Bull. – 1975. – №10 (5). P. 363–371.
11. Whittingham, M. S. Electrical energy-storage and intercalation chemistry / M. S. Whittingham // Science. – 1976. – №192 (4244). P. 1126–1127.

12. Whittingham, M. S. Chemistry of intercalation compounds— metal guests in chalcogenide hosts / M. S. Whittingham // *Prog Solid State Chem.* – 1978. – №12 (1). P. 41–99.
13. Fouchard, D. Analysis of safety and reliability in secondary lithium batteries / D. Fouchard, L. Lechner // *Electrochim Acta.* – 1993. – №38 (9). P. 1193–1198.
14. Thackeray, M. M. Electrical energy storage for transportation approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries / M. M. Thackeray, C. Wolverton, E. D. Isaacs // *Energy Environ Sci.* – 2012. – №5 (7). P. 7854–7863.
15. Mizushima, K.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ —a new cathode material for batteries of high-energy density / K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough // *Mater Res Bull.* – 1980. – №15 (6). P. 783–789.
16. Winter, M. Carbonaceous and graphitic anodes. In: Nazri G-A, Pistoia G (eds) *Lithium batteries: Science and Technology* / M. Winter, K-C. Möller, J. O. Besenhard. – Boston.: Springer US, 2003. – 708 p.
17. Besenhard, J. O. The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal-and  $\text{NR}_4$ -graphite intercalation compounds in organic electrolytes / J. O. Besenhard // *Carbon.* – 1976. – №14 (2). P. 111–115.
18. Basu, S. Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds / S. Basu, C. Zeller, P. J. Flanders // *Mater. Sci. Eng.* – 1979. – №38 (3). P. 275–283.
19. Ozawa, K. Lithium-ion rechargeable batteries with  $\text{LiCoO}_2$  and carbon electrodes—the  $\text{LiCoO}_2/\text{C}$  system / K. Ozawa // *Solid State Ionics.* – 1994. – №69 (3–4). P. 212–221.
20. Bieker, P. Lithium-Ionen-Technologie und was danach kommen könnte / P. Bieker, M. Winter // *Chem Unserer Zeit.* – 2016. – №50 (3). P. 172–186.
21. Nitta, N. Li-Ion battery materials: present and future / N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin // *Mater Today* – 2015. – №18 (5). P. 252–264.

22. Barré, A. A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications / A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, D. J. Riu // *Power Sources* – 2013. – №241. P. 680–689.
23. Wen, J. A review on li-ion batteries safety issue: existing problems and possible solutions / J. Wen, Y. Yu, C. Chen // *Mater Express* – 2012. – №2. P. 197–212.
24. Golubkov, A. W. Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge / A. W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A. Thaler, V. Hacker // *R Soc Chem Adv* – 2015. – №70. P. 57171–57186.
25. Williard, N. Lessons learned from the 787 Dreamliner issue on lithium-ion battery reliability / N. Williard, W. He, C. Hendricks, M. Pecht // *Energies* – 2013. – №6. P. 4682–4695.
26. Yoo, G. W. Novel design of core shell structure by NCA modification on NCM cathode material to enhance capacity and cycle life for lithium secondary battery / G. W. Yoo, B. C. Jang, J. T. Son // *Ceram Int* – 2015. – №41 (1). P. 1913–1916.
27. Xiong, Z. Applications of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes / Z. Xiong, Y. Yun H.-J. // *Jin Materials* – 2013. №6. P. 1138–1158.
28. Zhao, Y. A Review on Design Strategies for Carbon Based Metal Oxides and Sulfides Nanocomposites for High Performance Li and Na Ion Battery Anodes / Y. Zhao, L. P. Wang, M. T. Sougrati, Z. Feng, Y. Leconte, A. Fisher, M. Srinivasan, Z. Xu // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – №7 (9). P. 1–70.
29. Yazami, R. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators / R. Yazami, P. Touzain // *J. Power Sources* – 1983. – №9. P. 365–371.
30. Brandt, K. Historical development of secondary lithium batteries / K. Brandt // *Solid State Ionics* – 1994. – №69. P. 173–183.
31. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature* – 1991. – №354. P. 56–58.

32. Lin, D. A high tap density secondary silicon particle anode fabricated by scalable mechanical pressing for lithium-ion batteries / D. Lin, Z. Lu, P.-C. Hsu, H. R. Lee, N. Liu, J. Zhao, H. Wang, C. Liu, Y. Cui // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – №8. P. 2371–2376.
33. Wang, X. Cu/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> scaffolds as superior anodes for lithium-ion batteries / X. Wang, D. Liu, Q. Weng, J. Liu, Q. Liang, C. Zhang // *NPG Asia Mater.* – 2015. – №7. P. 1–7.
34. Khalajhedayati, A. Manipulating the interfacial structure of nanomaterials to achieve a unique combination of strength and ductility / A. Khalajhedayati, Z. Pan, T. J. Rupert // *Nat. Commun.* – 2016. – №7. P. 1–8.
35. Yoon, S.H. Novel carbon nanofibers of high graphitization as anodic materials for lithium ion secondary batteries / S. H. Yoon, C. W. Park, H. Yang, Y. Korai, I. Mochida, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez // *Carbon* – 2004. – №42. P. 21–32.
36. Wang, T. Study of microstructure change of carbon nanofibers as binder-free anode for high-performance lithium-ion batteries / T. Wang, S. Shi, Y. Li, M. Zhao, X. Chang, D. Wu, H. Wang, L. Peng, P. Wang, G. Yang // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2016. – №8. P. 33091–33101.
37. Lee, W. S. V. Few-layer MoS<sub>2</sub>-anchored graphene aerogel paper for self-supported electrode materials / W. S. V. Lee, E. Peng, T. A. J. Loh, X. Huang, J. M. Xue // *Nanoscale* – 2016. – №8. P. 8042–8047.
38. Jiang, L. Monolayer MoS<sub>2</sub>-graphene hybrid aerogels with controllable porosity for lithium-ion batteries with high reversible capacity / L. Jiang, B. Lin, X. Li, X. Song, H. Xia, L. Li, H. Zeng // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2016. – №8. P. 2680–2687.
39. Wang, C. Hierarchical MoS<sub>2</sub> nanosheet/active carbon fiber cloth as a binder-free and self-supported anode for lithium-ion batteries / C. Wang, W. Wan, Y. Huang, J. Chen, H. H. Zhou, X. X. Zhang // *Nanoscale* – 2014. – №6. P. 5351–5358.

40. Wu, M. Metallic 1T MoS<sub>2</sub> nanosheet arrays were vertically grown on activated carbon fiber cloth for enhanced Li-ion storage performance / M. Wu, J. Zhan, K. Wu, Z. Li, L. Wang, B. Geng, L. Wang, D. Pan // *J. Mater. Chem. A* – 2017. – №5. P. 14061–14069.
41. Wu, H. B. Nanostructured metal oxide-based materials as advanced anodes for lithium-ion batteries / H. B. Wu, J. S. Chen, H. H. Hng, X. W. Lou // *Nanoscale* – 2012. – №4. P. 2526–2542.
42. Boukamp, B. A. All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix / B. A. Boukamp, G. C. Lesh, R. A. Huggins // *J. Electrochem. Soc.* – 1981. – №28. P. 725–729.
43. Zhang, W. J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries / W. J. Zhang // *Power Sources* – 2011. – №196. P. 13–24.
44. Liang, B. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries / B. Liang, Y. Liu, Y. Xu // *J. Power Sources* – 2014. – №267. P. 469–490.
45. Beaulieu, L. Y. Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys / L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause, J. R. Dahn // *Electrochem. Solid-State Lett. A* – 2001. – №4. P. 137–140.
46. Rahman, M. A. Nanostructured Silicon Anodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries / M. A. Rahman, G. Song, A. I. Bhatt, Y. C. Wong, C. Wen // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – №26. P. 647–678.
47. Oumellal, Y. The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries / Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupre, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez, D. Guyomard // *J. Mater. Chem.* – 2011. – №21. P. 6201–6208.
48. Ashuri, M. Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter / M. Ashuri, Q. He, L. L. Shaw // *Nanoscale* – 2016. – №8. P. 74–103.

49. Huang, Y. H. Top-down dispersion meets bottom-up synthesis: merging ultranano silicon and graphene nanosheets for superior hybrid anodes for lithium-ion batteries / Y.H. Huang, Q. Bao, J.G. Duh, C. T. Chang // *J. Mater. Chem. A* – 2016. – №4. P. 9986–9997
50. Kannan, A. G. Silicon nanoparticles grown on a reduced graphene oxide surface as high-performance anode materials for lithium-ion batteries / A. G. Kannan, S. H. Kim, H. S. Yang, D. W. Kim // *RSC Adv.* – 2016. – №6. P. 25159–25166.
51. Li, Y. Growth of conformal graphene cages on micrometre-sized silicon particles as stable battery anodes / Y. Li, K. Yan, H.-W. Lee, Z. Lu, N. Liu, Y. Cui // *Nat. Energy* – 2016. – №1. P. 1–8.
52. Poizot, P. Nano-sized transition metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries / P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon // *Nature* – 2000. – №407. P. 496–499.
53. Song, M-K. Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives / M-K Song, S. Park, F. M. Alamgir, J. Cho, M. Liu // *Mater Sci Eng R Rep* – 2011. – №72. P. 203–252.
54. Xiang, J. Y. Y. Self-assembled synthesis of hierarchical nanostructured CuO with various morphologies and their application as anodes for lithium ion batteries / J. Y. Y. Xiang, J. P. P Tu, L. Zhang, Y. Zhou, X. L. L Wang, S. J. J Shi // *J Power Sources* – 2010. – №195. P. 313–319.
55. Hassoun, J. An advanced lithium-ion battery based on a graphene anode and a lithium iron phosphate cathode / J. Hassoun, F. Bonaccorso, M. Agostini, M. Angelucci, M. G. Betti, R. Cingolani, B. Scrosati // *Nano Lett.* – 2014. – №14. P. 4901–4906.
56. Poizot, P. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries // P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon // *Nature* – 2000. – №407. P. 496–499.

57. Wang, Y. F. Simple synthesis of CoO–NiO–C anode materials for lithium-ion batteries and investigation on its electrochemical performance / Y. F. Wang, L. J. Zhang // *J. Power Sources* – 2012. – №209. P. 20–29.
58. Sun, Z. Carbon-coated nanostructured iron oxide on few-layer graphene in lithium ion batteries / Z. Sun, E. Madej, C. Wiktor, I. Sinev, R. A. Fischer, G. van Tendeloo, M. Muhler, W. Schuhmann, E. Ventosa // *Chemistry* – 2015. – №21. P. 16154–16161.
59. Zou, X. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Cu/Cu<sub>2</sub>O hollow spheres with enhanced photocatalytic and gas sensing activities at room temperature / X. Zou, H. Fan, Y. Tian, M. Zhang, X. Yan // *Dalton Trans* – 2015. – №44. P. 7811–7821.
60. Guan, X. Hierarchical CuO hollow microspheres: controlled synthesis for enhanced lithium storage performance / X. Guan, L. Li, G. Li, Z. Fu, J. Zheng, T. Yan // *Alloys Compd* – 2011. – №509. P. 3367–3374.
61. Gao, S. Green fabrication of hierarchical CuO hollow micro/nanostructures and enhanced performance as electrode materials for lithium-ion batteries / S. Gao, S. Yang, J. Shu, S. Zhang, Z. Li, K. Jiang // *J Phys Chem C* – 2008. – №112. P. 19324–19328.
62. Dang, R. Controlled synthesis of hierarchical Cu nanosheets @ CuO nanorods as high-performance anode material for lithium-ion batteries / R. Dang, X. Jia, X. Liu, H. Ma, H. Gao, G. Wang // *Nano Energy* – 2017. – №33. P. 427–435.
63. Raub, E. Fundamentals of metal deposition / E. Raub, K. Muller. – New York : Elsevier, 1967. – 268 p.
64. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М. : Высш. шк., 1984. – 519 с.
65. Pletcher, D. Industrial electrochemistry 2nd ed. / D. Pletcher. – London : Chapman & Hall, 1990. – 653 p.

66. Natter, H. Nanocrystalline copper by pulsed electrodeposition: The effects of organic additives, bath temperature, and pH / H. Natter, R. Hempelmann // *J. Phys. Chem.* – 1996. – №100. P. 19525–19532.
67. Erb, U. Nanostructured materials processing, properties and potential applications / U. Erb, K. T. Aust, G. Palumbo. – NY : William Andrew Publishing, 2002. – 179 p.
68. Palumbo, G. Intercrystalline hydrogen transport in nanocrystalline nickel/ G. Palumbo, D. M. Doyle, A. M. El-Sherik, U. Erb, K. T. Aust // *Scr. Metall. Mater.* – 1991. – №25. P. 679–684.
69. Clark, D. Industrial applications of electrodeposited nanocrystals / D. Clark, D. Wood, U. Erb // *Nanostructured Materials* – 1997. – №9. P. 755–758
70. Danilatos, G. Mechanisms of detection and imaging in the ESEM / G. Danilatos // *J Microsc* – 1989. – №160. P.9–19
71. Von Ardenne, M. Das Elektronen-Raster Mikroskop (The scanning electron microscope) / M. Von Ardenne // *Z Tech Phys* – 1938. – №19. P. 407–416
72. Von Ardenne, M. Das Elektronenmikroskop; Theoretische Grundlagen (The scanning electron microscope: theoretical fundamentals) / M. Von Ardenne // *Z Phys* – 1938. – №109. P. 553–572.
73. Everhart, T. E. Wideband detector for micro-microampere owenergy electron currents / T. E. Everhart, R. F. M. Thornley // *J Sci Inst* – 1960. – №37. P. 246–248
74. Hemmleb, M. Digital Microphotogrammetry with the Scanning Electron Microscope / M. Hemmleb, J. Albertz, M. Schubert, A. Gleichmann, J. M. Köhler // *International Archives of Photogrammetry and Remote Sensing* – 1996. – №31. P. 225–230.
75. Lacey A. J, Thacker N. A, Yates RB (1996) Surface approximation from industrial SEM images / A. J. Lacey, N. A. Thacker, R. B. Yates // *British Machine Vision Conference (BMVC'96)* – 1996. – P. 725–734.

76. Yuan, G.-Q. Shape- and size-controlled electrochemical synthesis of cupric oxide nanocrystals / G.-Q. Yuan, H.-F. Jiang, C. Lin, S.-J. Liao // *J Cryst Growth* – 2007. – №303. P. 400–406.

77. Wu, G. T. Lithium insertion into CuO/carbon nanotubes / G. T. Wu, C. S. Wang, X. B. Zhang, H. S. Yang, Z. F. Qi, W. Z. Li // *J. Power Sources* – 1998. – №75. P. 175–179.

78. Grugeon, S. Particle size effects on the electrochemical performance of copper oxides toward lithium / S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot // *J. Electrochem. Soc. A* – 2001. – №148. P. 285–292.