

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ  
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК (ФИЦ ПХФ И МХ РАН)**

*На правах рукописи*

**КОРЧУН АНДРЕЙ ВИКТОРОВИЧ**

**КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕК-  
ТРОДА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Специальность 1.4.4 – Физическая химия

**Научный доклад**

**об основных результатах научно-квалификационной работы**

Научный руководитель



д.х.н., профессор

Добровольский Ю.А.

Рецензент



д.х.н., профессор

Золотухина Е.В.

Рецензент



д.ф.-м.н.

Укше А.Е.

### **Актуальность работы**

Литий–ионные аккумуляторы (ЛИА) – один из наиболее динамично развивающихся химических источников энергии. Разработка и дальнейшее развитие ЛИА привели к скачку в развитии и внедрении в повседневную жизнь большинства людей портативной электроники (сотовые телефоны, смартфоны, умные носимые устройства, видео– и фотокамеры), а также к возрождению потребительского электротранспорта. Каждая из отраслей применения ЛИА требует их постоянного совершенствования.

Основные усилия в области улучшения ЛИА сосредоточены на повышение ёмкости и потенциала материалов положительного электрода. Большая часть работ в области ЛИА посвящена именно положительным электродам, так как они в большей степени являются лимитирующим фактором в достижении высокой ёмкости аккумулятора, нежели отрицательный электрод. Несмотря на это, разработки более ёмких материалов отрицательного электрода ведутся довольно интенсивно, и с наличием более ёмкого положительного электрода, повышение ёмкости отрицательного электрода также приведёт к существенному приросту ёмкости всего устройства. Одним из потенциальных материалов отрицательного электрода ЛИА следующего поколения является кремний.

Кремний обладает в 11 раз [1] более высоким значением удельной ёмкости, чем графит, в связи с чем замена графитового отрицательного электрода на кремний или кремний–содержащий материал очень перспективна с точки зрения повышения общей ёмкости аккумулятора. Кремний, однако, имеет ряд недостатков, которые ограничивают его применение в ЛИА: изменение объёма в ходе литирования/делитирования на более чем 300%, низкая ионная и электронная проводимость [2]. Использование композитов кремния с различными формами углерода позволяет полностью или частично избавиться от вышеперечисленных проблем [3].

Установление факторов, влияющих на процессы внедрения лития в кремний–содержащие электроды, детальное изучение процессов, происходящих на межфазных границах электрод/электролит и способность целенаправленно влиять на них, позволит получать высокоёмкие электроды с заданными свойствами.

Так, замена графита на кремний–углеродный композит с ёмкостью порядка 1000 А·ч/кг позволит увеличить ёмкость всего аккумулятора на 20-30%, что суще-

ственно, учитывая тенденцию развития ЛИА с их ежегодным приростом ёмкости порядка 10% в год [4]. Немаловажным фактором применения материалов в качестве компонента ЛИА также является цена. Цена материалов, содержащих кремний, будет невелика, так как производство различных видов кремния хорошо освоено в полупроводниковой промышленности и солнечной энергетике, а его запасы велики и доступны в каждой стране.

В виду всех вышеперечисленных факторов, исследования и разработка материалов отрицательного электрода на основе кремния является актуальной как с теоретической точки зрения, так и с точки зрения практического применения для производства аккумуляторов нового поколения с более высокими показателями по ёмкости.

**Объекты исследования** включают в себя кремний-углеродные композиционные материалы, состоящие из наночастиц кремния, расположенных между слоями восстановленного оксида графена.

### **Цель работы**

Установление закономерностей влияния состава и способа получения кремний-углеродных композитов, связующего, а также состава электролита на процессы внедрения-экстракции лития в кремнийсодержащие материалы.

Для достижения поставленной цели **решались следующие задачи:**

1. Получение и аттестация кремний-углеродных композитов на основе наночастиц кремния и восстановленного оксида графена с использованием различных способов восстановления (термическое, химическое)
2. Оптимизация состава композитов на основе электрохимических данных о стабильности материалов.
3. Оптимизация состава электрода, содержащего кремний-углеродный материал по типу и количеству связующего.
4. Исследование влияния нижнего потенциала литирования кремний-углеродных композиционных материалов на их электрохимические и циклические характеристики.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что восстановление при помощи гидразина по сравнению с термическим восстановлением позволяет получать более высокоёмкие и стабильные материалы, обладающие менее дефектной поверхностью. Методом РФЭС показано, что при восстановлении гидразином азот встраивается в графеновую структуру, залечивая дефекты.

2. Выявлено влияние нижнего потенциала внедрения ионов лития в материал на ёмкостные характеристики кремний-углеродных композиционных материалов. Граница 50 мВ является оптимальной с точки зрения получения материала с максимальной ёмкостью. Нижние границы в 100 мВ и 150 мВ не позволяют получать материал ёмкостью выше, чем у графита (372 А·ч/кг), что является индикатором низкой эффективности использования таких нижних границ.

3. Изучено влияние нижнего потенциала литирования на стабильность материала. При использовании нижнего потенциала 50 мВ удается достичь максимальных ёмкостных характеристик материала при сохранении стабильности циклирования. При повышении нижней границы литирования до 100 или 150 мВ происходит снижение ёмкости материала до значений менее 250 мАч/г, что неприемлемо с практической точки зрения.

4. Для композитов кремний - восстановленный оксид графена подтверждена стабилизирующая роль связующего карбоксиметилцеллюлозы.

5. Установлено стабилизирующее влияние добавки в электролит винилена-карбоната (увеличение стабильности циклирования с 40 циклов до 170).

### **Теоретическая значимость**

В работе установлены физико-химические закономерности взаимодействия лития с кремний-углеродными композитами в ходе процессов внедрения-экстракции лития в электролитах разного состава в зависимости от способа получения кремний-углеродных композитов и при различных составах электродной смеси. Установлена связь ёмкости материала со значением нижнего потенциала литирования на конкретных образцах материалов отрицательного электрода. Установлена связь глубины литирования на стабильность материала при циклировании.

### **Практическая значимость**

Полученные материалы были протестированы в опытных образцах аккумуляторов, произведённых по технологии, аналогичной применяемой в промышленном производстве ЛИА. Результаты исследований подтверждают возможность применения таких материалов для получения аккумуляторов с повышенным значением удельной энергоёмкости при сохранении массогабаритных характеристик.

### **Степень достоверности и апробация работы**

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается высокой воспроизводимостью полученных данных, непротиворечивостью результатов различных методов анализа, а также согласованностью полученных результатов с данными, известными из научной литературы.

Задачи, поставленные в работе, решались с использованием современных экспериментальных и расчётных методов исследований. Морфология материалов была изучена методом сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), кристаллическая структура – методом рентгенофазового анализа (РФА), элементный состав – элементным CHSN анализом, удельная площадь поверхности – адсорбционными методами с применением метода Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Электрохимические свойства материалов были изучены методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического циклирования, спектроскопии импеданса.

Основные результаты работы были доложены на российских и международных конференциях: «Физико–химические проблемы возобновляемой энергетики», 2019; «Передовые инновационные разработки. Перспективы и опыт использования, проблемы внедрения в производство», 2019; «63–я Всероссийская научная конференция МФТИ» 2020; «Ломоносов 2020», 2020; Международное Сопещание «Фундаментальные проблемы ионика твёрдого тела», 2020; XVI международную конференцию «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», 2021; “VI International Conference of Young Scientists, 2021”; "Электроактивные материалы и химические источники тока" 2021, «Ломоносов 2022».

### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы отражены в 3 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также в 9 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

В опубликованных работах автор выполнял эксперименты по получению, характеристике материалов кремний – восстановленный оксид графена, получению электрохимических ячеек и проведению электрохимических исследований, интерпретации полученных результатов и написанию текста работы.

В публикации[5] описаны исследования по установлению оптимального способа восстановления композиционного материала. В публикации[6] приводятся данные исследования оптимального связующего и мощностные характеристики материала кремний – восстановленный оксид графена. В статье [7] моделируется процесс адсорбции кластеров из наночастиц кремния на оксид графена и его последующее литирование.

Автор выступал в роли исполнителя в проекте, непосредственно связанной с тематикой диссертационной работы: Федеральной целевой программы "ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ ПО ПРИОРИТЕТНЫМ НАПРАВЛЕНИЯМ РАЗВИТИЯ НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА РОССИИ НА 2014-2021 ГОДЫ" по теме: «Разработка фундаментальных основ технологических решений для создания отечественного промышленного производства литий-ионных аккумуляторов», соглашение № 075-15-2019-1826 от 10.12.2019.

### **Личный вклад автора**

Подготовка образцов всех материалов к физико–химическим исследованиям, интерпретация данных физико–химических исследований и электрохимические исследования выполнены автором лично. Синтез нанопорошка Si@SiO<sub>2</sub> плазмохимическим методом проводился совместно с к.х.н. В.И. Берестенко (ИПХФ РАН). Получение литиевых форм мембраны и раствора Нафион проведено автором лично. В обсуждении характеристик электрохимических свойств и уточнении результатов импедансометрических измерений принимали участие к.х.н. Левченко А.В., д.ф.-м.н. Укше А.Е., д.х.н. Золотухина Е.В., д.х.н. Ю.А. Добровольский и д.х.н. Бушкова

О.В. Измерение удельной поверхности методом БЭТ проводила Е.А. Куркина, данные сканирующей электронной микроскопии получены к.ф.–м.н. Н.Н. Дремовой, просвечивающей электронной микроскопии – И.И. Ходос в АЦКП ИПХФ РАН. Исследования методом РФЭС проведены в ИХТТ УрО РАН при участии д.х.н. М.В. Кузнецова.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

### *Определение оптимального способа восстановления*

В работе были получены кремний-углеродные композиционные материалы отрицательных электродов для литий-ионных аккумуляторов. Получение производилось при помощи смешивания суспензии оксида графена и наночастиц кремния, полученных плазмохимическим методом. Суспензия затем подвергалась лиофильной сушке, после чего проводилось восстановление по двум вариантам: химический с использованием гидразина и термический – в вакууме при температуре 550°C.

Поверхность материала, полученного химическим восстановлением более гладкая, на ней отсутствуют видимые дефекты (за исключением краевых), как видно из рис. 1. В то же время образец, восстановленный термически обладает большим количеством дефектов, видны рваные края и отверстия в графеновых листах.

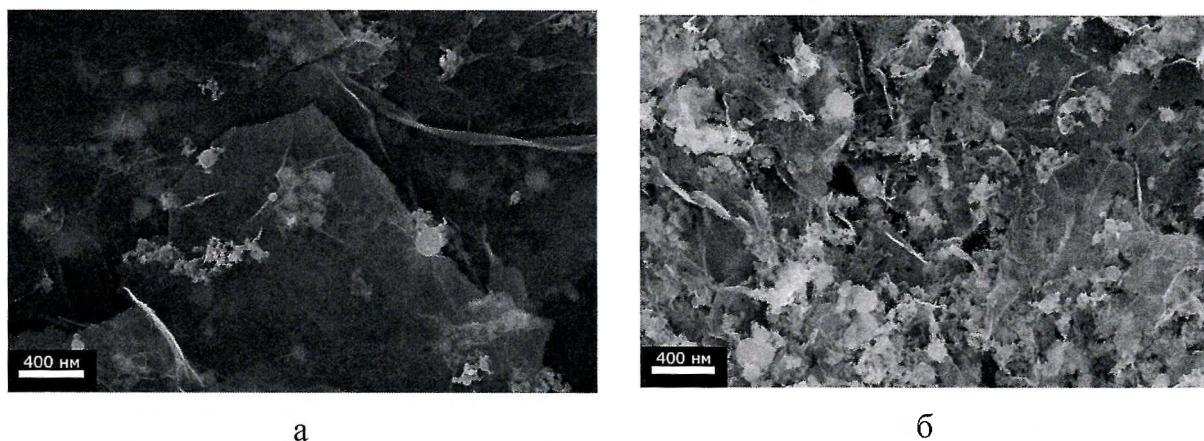


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности композита кремний-углерод, восстановленного: а) гидразином; б) термически.

Методом РФЭС (рис. 2) установлено, что восстановление оксида графена в парах гидразина приводит к встраиванию атомов азота в графеновую структуру восстановленного оксида графена. Такое допирование графеновых структур приводит к увеличению циклической стабильности и ёмкостных характеристик материалов отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов [8].

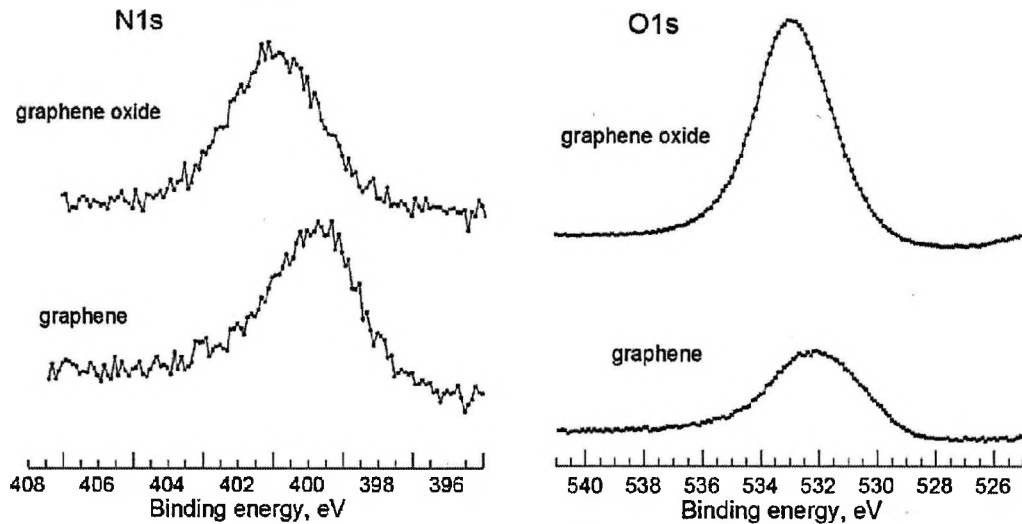


Рис. 2. РФЭС спектры N1s и O1s образцов оксида графена до восстановления (сверху) и после восстановления (снизу) гидразином.

Для установления влияния способа восстановления на ёмкостные характеристики композиционного материала кремний – восстановленный оксид графена, были собраны двухэлектродные ячейки, в качестве противоиэлектрода в которых выступал металлический литий, нанесенный на медную фольгу, а рабочим электродом – композит кремний – восстановленный оксид графена, нанесенный на медную фольгу (без связующего). Исследования электрохимических характеристик проводили в ячейках пакетного типа с корпусом из ламинированной алюминиевой фольги и электролитом  $1 \text{ M LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната/этилметилкарбоната (1:1 об.). Заряд-разряд материалов проводили током  $0,1 \text{ A/g}$  в диапазоне потенциалов 10–2000 мВ.

Образец, восстановленный гидразином, обладает большим значением разрядной емкости ( $570 \text{ мАч/г}$ ), по сравнению с образцом, восстановленным термически ( $380 \text{ мАч/г}$ ) (рис. 3), что позволяет сделать выбор в пользу восстановления гидразином.

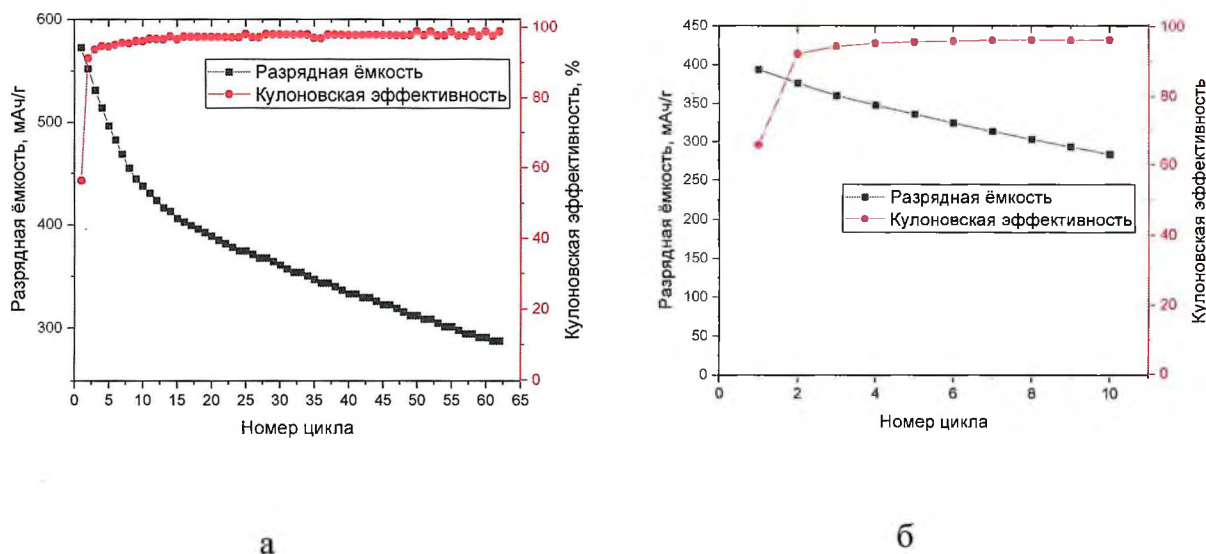


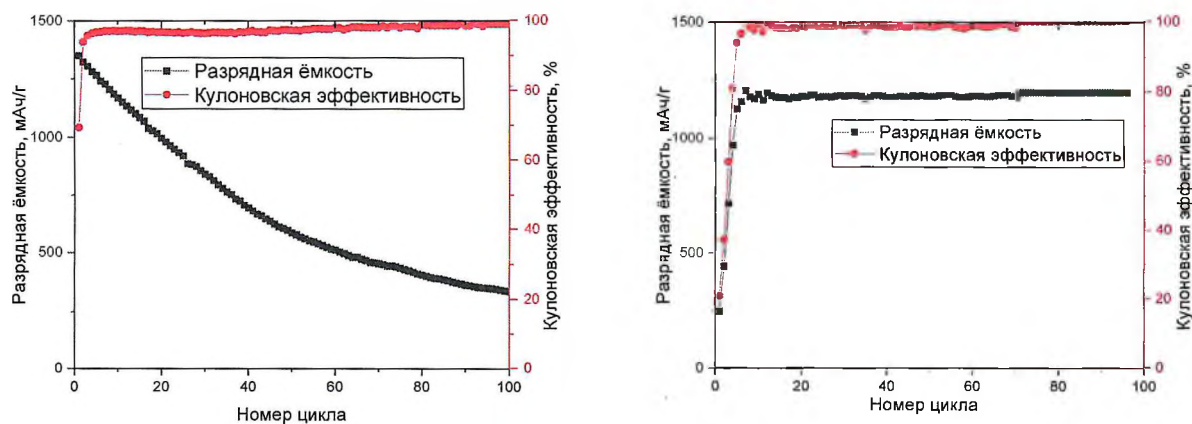
Рис. 3. Зависимость разрядной ёмкости от номера цикла для образцов кремний-углеродных композиционных материалов, восстановленных: а) гидразином; б) термически.

### *Определение оптимального связующего*

Связующее играет важную роль при получении электродов, так как является агентом, формирующим вязкую суспензию, устойчивую во времени, а также скрепляет частицы активного материала между собой и токовым коллектором. Эластичность связующего и возможность образовывать с поверхностью активного материала химические или водородные связи позволяет увеличить стабильность материала в ходе циклирования. На сегодняшний день одними из наиболее применяемых связующих материалов являются поливинилиден фторид (ПВДФ) и карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). В работе исследовали поведение электродов, полученных из кремний-углеродных композиционных материалов, восстановленных в гидразине в смеси с ПВДФ или КМЦ. Соотношение активного материала к связующему в электроде составляло 90/10 по массе.

Из рис. 4 видно, что образец со связующим ПВДФ обладает более высоким значением начальной ёмкости (1350 мАч/г), однако эта ёмкость резко снижается и уже к 30 циклу опускается ниже 50% от начальной. Образец с КМЦ в качестве связующего демонстрирует увеличение ёмкости от 250 до 1200 мАч/г к 5 циклу, затем разрядная ёмкость не изменяется на протяжении последующих 90 циклов. Ввиду

этого установлено, что оптимальным связующим является карбоксиметилцеллюлоза.



а

б

Рис. 4. Зависимость разрядной ёмкости от номера цикла для образцов кремний-углеродных композиционных материалов со связующим: а) ПВДФ; б) КМЦ.

Однако стоит отметить, что электроды с КМЦ обладают низкой начальной кулоновской эффективностью 20-80% для циклов с 1 по 4, что негативно скажется на ёмкости полных ячеек с таким связующим и активным материалом.

Стабилизирующая функция КМЦ для кремний – углеродных композиционных материалов может быть объяснено образованием водородных и сложноэфирных связей с силоксильными группами на поверхности наночастиц кремния.

#### *Исследование влияния нижнего потенциала литирования на процессы внедрения-экстракции ионов лития*

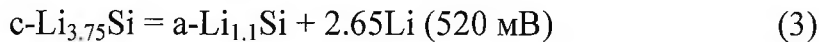
Процессы внедрения-извлечения лития в кремний – углеродный композиционный материал были исследованы в интервалах потенциалов 50-2000 мВ, 100-2000 мВ и 150-2000 мВ методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Полученные данные представлены на рис. 5.

Для каждого диапазона в катодной области на первом цикле фиксируется пик при 750 мВ, соответствующий восстановлению электролита и образования твердоэлектролитного слоя на поверхности электрода. Наибольшая ёмкость для материала наблюдается при нижней границе потенциала 50 мВ (рис. 5а). В этом

случае на ЦВА зафиксированы обратимые пики в катодной области, отвечающие процессам литирования, происходящим в ходе реакций, описанных в работах [9–11]:



В анодной области реакциям (1) и (2) отвечают процессы делитирования, происходящие при потенциалах 350 и 520 мВ:



Для диапазона 100-2000 мВ фиксируется пик при 500 мВ в анодной области, соответствующий процессу в соответствии с реакцией (3) (Рис. 5б). Пик при 300 мВ не наблюдается. Для диапазона 150-2000 мВ не отмечается пиков внедрения-экстракции лития (рис. 5в). Такое поведение можно объяснить тем, при 150 мВ энергия активации процесса внедрения ионов лития не достигается.

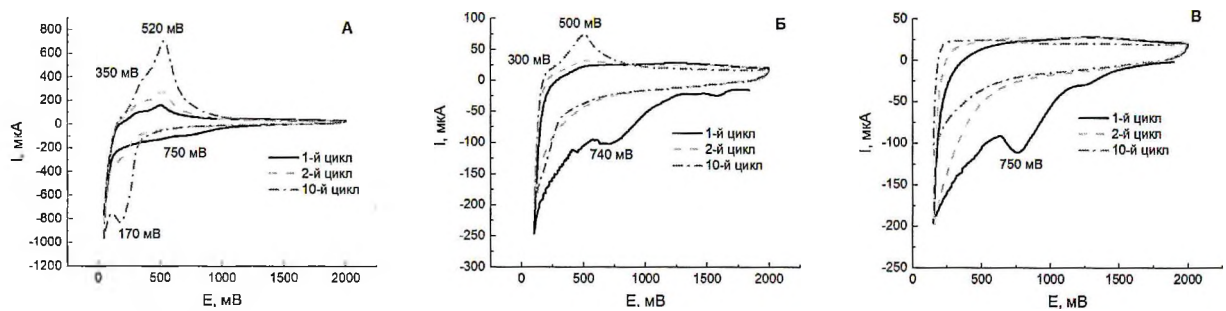


Рис.5. Циклические вольтамперограммы образцов отрицательных электродов на основе композита Si/RGO, зарегистрированные при различных нижних границах потенциалов: а) 50 мВ, б) 100 мВ, в) 150 мВ.

Разрядная ёмкость образцов при гальваностатическом циклировании током 0,1 А/г в диапазонах потенциалов 100-2000 и 150-2000 мВ составляет не более 200 и 70 мАч/г соответственно (рис. 6). Разрядная ёмкость образцов, исследованных в диапазоне потенциалов 50-2000 мВ на первом цикле составила 800 мАч/г, увеличившись до 1100 мАч/г ко второму циклу. Последнее значение оставалось на этом уровне до 40 цикла заряда-разряда. Далее наблюдается плавный спад разрядной емкости.

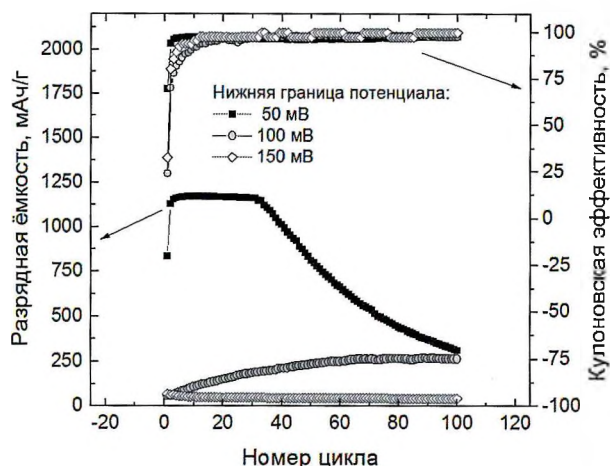


Рис. 6. Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности от номера цикла в разных интервалах потенциалов.

### *Мощностные характеристики композита кремний – восстановленный оксид графена*

Одной из основных характеристик материала отрицательного электрода является его способность заряжаться и разряжаться высокими токами. Такая способность позволяет проводить заряд устройств быстро и увеличивает привлекательность гаджетов для потребителей.

Мощностные характеристики композита кремний – восстановленный оксид графена были исследованы в два этапа: изучение скорости разряда и скорости заряда. Этапы были разделены для возможности установления закономерностей.

Исследование скорости разряда проводили при постоянной скорости заряда – 0,1 С (0,1 А/г). Скорость разряда варьировали от 0,1 до 0,5 С с шагом 0,1С, затем проверены скорости 1,0 С и 2,0 С. При скорости 2,0 С материал стремительно деградирует и не разряжается, в виду чего данные с циклированием при такой скорости разряда привести не видится возможным.

При увеличении скорости разряда от 0,1 С до 0,5 С не замечается снижения разрядной ёмкости (рис. 7), однако при увеличении скорости до 1,0 С материал на 1 и 2 циклах разрабатывается и затем снова выходит на номинальное значение ёмкости. В виду чего максимальная разрядная скорость составляет 1,0 С.

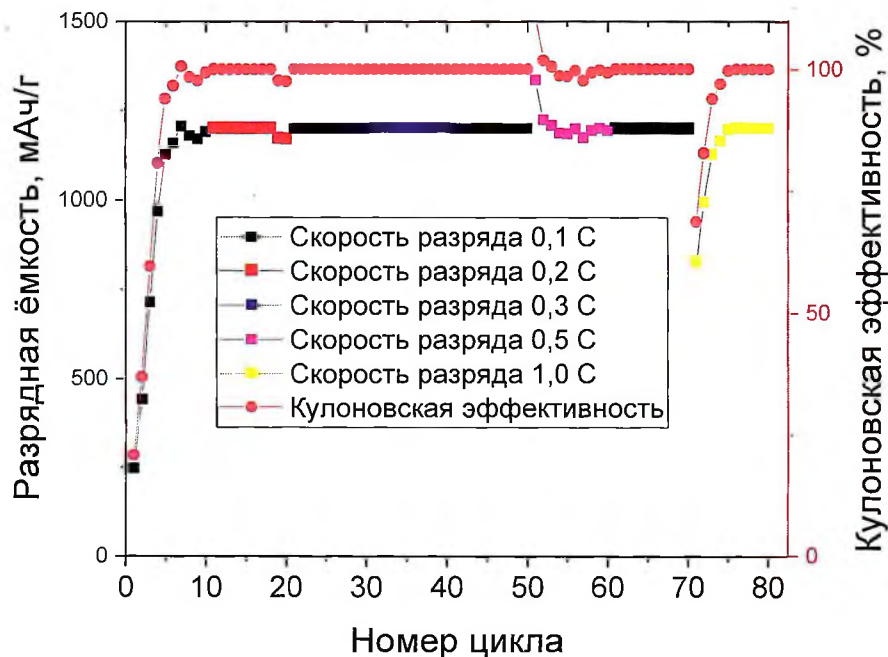


Рис. 7. Зависимость разрядной ёмкости от скорости разряда при фиксированной (0,1С) скорости заряда.

Исследование скорости заряда проводили при разряде со скоростью 1,0С при изменении скорости заряда. При увеличении скорости заряда наблюдается снижение разрядной емкости (рис. 8). Первые три цикла при скорости заряда 0,1С выполняют роль формировочных: происходит восстановление компонентов электролита и образование защитного твердоэлектролитного слоя на поверхности электрода.

При повышении скорости заряда от 0,1 до 0,3С наблюдается рост разрядной емкости от 940 мАч/г до 980 мАч/г (рис. 9а). Это может быть связано с разработкой поверхности материала и активацией внутренней области наночастиц для внедрения лития. При повышении скорости до 0,4С емкость снижается до 910 мАч/г, а при скорости 0,5С – до 800 мАч/г. Дальнейшее повышение скорости заряда до 1,0С снижает разрядную емкость до значения 620 мАч/г. Возвращение после высоких скоростей зарядки к 0,2С позволяет получить прежнее значение разрядной ёмкости 980 мАч/г.

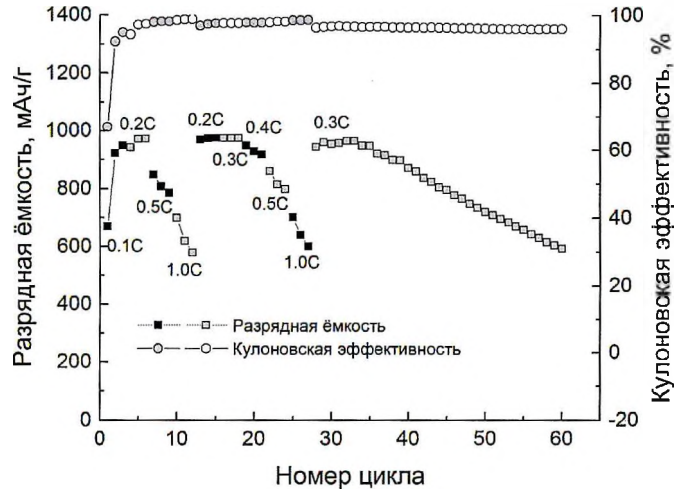


Рис. 8. Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности от номера цикла при изменении скорости заряда.

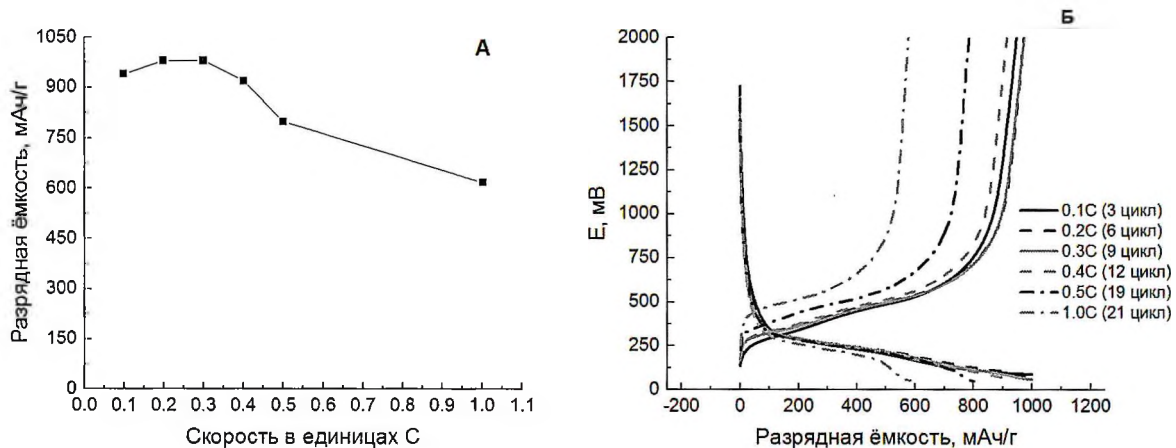


Рис. 9. а) зависимость разрядной емкости от скорости заряда; б) зарядно-разрядные кривые, полученные при циклировании с разными скоростями заряда (указано на рисунке) и со скоростью разряда 1,0 С.

Анализ зарядно-разрядных кривых, соответствующих различным скоростям заряда каждого третьего цикла при скоростях от 0,1С до 1,0С (рис. 9б) позволяет сделать вывод о том, что, при увеличении скорости заряда происходит увеличение значения потенциала делитирования на разрядной кривой: от ~450 мВ при 0,1С до ~490 мВ при 0,5С и ~540 мВ при 1,0С. При повышении скорости заряда основная часть лития, предположительно, внедряется в поверхностный слой. Приповерхно-

стный слой при разряде обедняется, при этом снижается ионная проводимость. В связи с этим снижается скорость диффузии ионов лития из глубины электрода.

Общее снижение разрядной емкости композиционного материала при увеличении скорости разряда можно объяснить ростом перенапряжения электрода, что связано с замедленной диффузией ионов лития вглубь наночастиц кремния. Это обстоятельство приводит к преждевременному завершению этапа литирования (прекращение процесса заряда происходит при снижении потенциала до 50 мВ).

#### *Исследование влияния виниленакарбоната на циклическую стабильность*

Добавлением 4 об. % виниленакарбоната (ВК) к электролиту состава 1М  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбонат/этилметилкарбонат (1/1 об.) удалось значительно повысить кулоновскую эффективность на первом цикле (она составляет 93%) (рис. 10). При первом процессе заряда виниленакарбонат полимеризуется на поверхности электрода и образует стабильный твердоэлектролитный слой, что значительно повышает стабильность циклирования электрода. Полученные значения разрядной емкости составляют более 900 мАч/г на протяжении 170 циклов заряда-разряда при кулоновской эффективности ~95%.

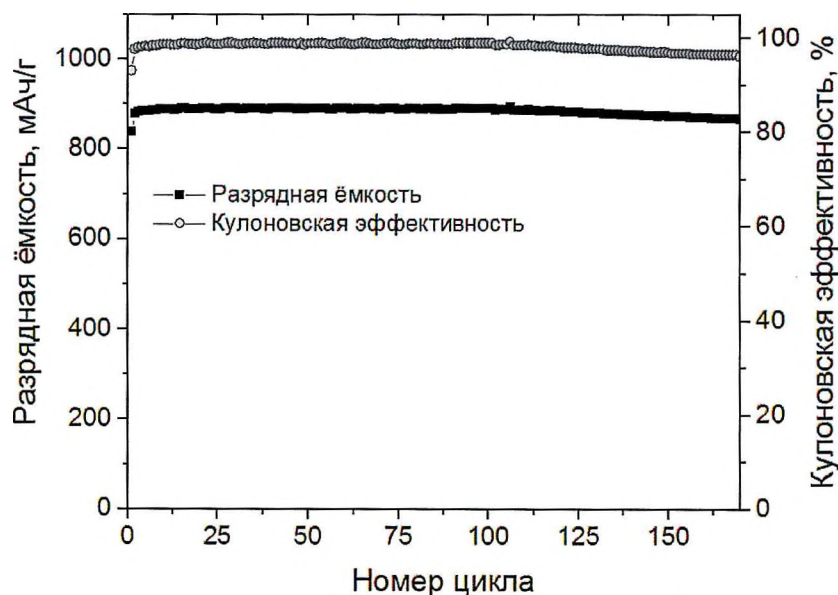


Рис. 10. Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности композита кремний – восстановленный оксид графена в электролите с добавкой ВК.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что восстановление при помощи гидразина по сравнению с термическим восстановлением позволяет получать более высокоёмкие и стабильные материалы, обладающие менее дефектной поверхностью. Методом РФЭС показано, что при восстановлении гидразином азот встраивается в графеновую структуру, залечивая дефекты.

2. Для композитов кремний - восстановленный оксид графена подтверждена стабилизирующая роль связующего карбоксиметилцеллюлозы

3. Выявлено влияние нижнего потенциала внедрения ионов лития в материал на ёмкостные характеристики кремний-углеродных композиционных материалов. Граница 50 мВ является оптимальной с точки зрения получения материала с максимальной ёмкостью. Нижние границы в 100 мВ и 150 мВ не позволяют получать материал ёмкостью выше, чем у графита (372 А·ч/кг), что является индикатором низкой эффективности использования таких нижних границ.

4. Определены мощностные характеристики полученного материала. Максимальная скорость разряда составляет 1,0 С, максимальная скорость заряда – 0,3 С.

5. Установлено стабилизирующее влияние добавки в электролит виниленкарбоната.

**Список использованной литературы**

1. Piper D.M. et al. Reversible high-capacity Si nanocomposite anodes for lithium-ion batteries enabled by molecular layer deposition // *Advanced Materials*. 2014. Vol. 26, № 10. P. 1596–1601.
2. Hwang C. et al. Breathing silicon anodes for durable high-power operations // *Scientific Reports* 2015 5:1. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5, № 1. P. 1–10.
3. Dou F. et al. Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Electrochemical Energy Reviews*. Springer Singapore, 2019. Vol. 2, № 1. 149–198 p.
4. Field K. BloombergNEF: Lithium-Ion Battery Cell Densities Have Almost Tripled Since 2010 // *CleanTechnica*. 2020.
5. Korchun A. V. et al. Silicon-Reduced Graphene Oxide Composite as Negative Electrode of Li-Ion Batteries // *Russian Journal of Applied Chemistry. Pleiades journals*, 2020. Vol. 93, № 12. P. 1940–1946.
6. Korchun A. V et al. Influence of a binder on the electrochemical behaviour of Si/RGO composite as negative electrode material for Li-ion batteries // *Chimica Techno Acta*. Ural University Press, 2021. Vol. 7, № 4. P. 259–268.
7. Zyubina T.S. et al. Lithiation of a Silicon Oxide Cluster Adsorbed onto Graphene Oxide: Quantum-Chemical Simulation // *Russian Journal of Inorganic Chemistry. Pleiades Publishing*, 2022. Vol. 67, № 11. P. 1785–1793.
8. Yu Y.X. Can all nitrogen-doped defects improve the performance of graphene anode materials for lithium-ion batteries? // *Physical Chemistry Chemical Physics. The Royal Society of Chemistry*, 2013. Vol. 15, № 39. P. 16819–16827.
9. McDowell M.T. et al. 25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries // *Advanced Materials*. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. Vol. 25, № 36. P. 4966–4985.
10. Obrovac M.N., Christensen L. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction // *Electrochemical and Solid-State Letters*. IOP Publishing, 2004. Vol. 7, № 5. P. A93.
11. Li J., Dahn J.R. An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si // *J Electrochem Soc*. 2007. Vol. 154, № 3. P. A156.