

С.П. Куксенко, Г.О. Каленюк, Ю.О. Тарасенко, М.Т. Картель

## ВПЛИВ ЕЛЕКТРОЛІТНОЇ ДОБАВКИ ТРИМЕТИЛСИЛІЛІЗОЦІАНАТУ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДА З НАНОКРЕМНІЄМ ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: sergii.kuksenko@nas.gov.ua

Навіть часткова заміна графіту в аноді літій-іонних акумуляторів кремнієм дозволяє суттєво підвищити їхню питому енергію. Але проблемою є замалий ресурс циклювання таких акумуляторів через прискорену деградацію рідкого органічного електроліту з традиційним гексафторофосфатом літію, особливо при підвищених температурах. Предметом обговорень і подальших досліджень залишаються процеси за участі природно утвореного оксидного шару на поверхні кремнію при виготовленні та електрохімічному літіюванні–делітіюванні Si-вмісних електродів. Серед найбільш перспективних напрямків вирішення проблеми практичного застосування кремнію розглядаються нові добавки до електроліту та полімерні зв'язуючі для електродних мас. У роботі показана здатність триметилсилілізоціанату (з аміносилановою та ізоціанатною функціональними групами), як добавки до рідкого органічного електроліту (LiPF<sub>6</sub>/фторетиленкарбонат + етилметилкарбонат + вініленкарбонат + етиленсульфіт), видаляти з нього HF та дезактивувати утворювану сполуку PF<sub>5</sub>, яка погіршує термічну стабільність фторетиленкарбонату. Цим вдається підвищити електрохімічні параметри напівелементів з гібридним графіт-нанокремнієвим робочим електродом при використанні зв'язуючих на водній основі – карбоксиметилцелюлози та бутадієнстирольного каучука. Добавка триметилсилілізоціанату значно покращує утримуваність оборотної ємності гібридних електродів та зменшує накопичену необоротну ємність при тривалому циклюванні при звичайній температурі, а також після витримки при 50 °С, і тому є ефективною для використання у високоенергоємних літій-іонних акумуляторах.

**Ключові слова:** нанокремній, синтетичний графіт, полімерні зв'язуючі на водній основі, гексафторофосфат літію, фторетиленкарбонат, рідкий органічний електроліт, добавки в електроліт, літій-іонні акумулятори

### ВСТУП

Які саме характеристики визначають «гарний» електрохімічний акумулятор (ЕА)? Хоча при оцінці необхідно брати до уваги сукупність робочих показників – циклічний ресурс, потужність, температурний діапазон функціонування, вартість тощо, саме підвищення питомої енергії акумуляторів рухає технічний прогрес останні півтора століття (рис. 1 а).

У 2015 році на ринку з'явилися літій-іонні акумулятори (ЛІА) з кремнійвмісним анодом: INR18650-MJ1 (LG Chem); NCR18650BF, NCR18650G (Panasonic); INR18650-35E (Samsung), які мають значну перевагу в підвищеній питомій енергії (при порівняно низькій ціні) відносно традиційних ЛІА з графітовим анодом [1–6]. Взагалі, повна заміна графіту в аноді ЛІА на кремній підвищує

густину його енергії на 40 % навіть із традиційним LiCoO<sub>2</sub>-катодом (LCO), а при використанні LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>-катода (NCA) можливо підвищення ємності акумулятора габариту R18650 до ~4 А·год зі збереженням робочої напруги 3.6 В (рис. 1 б). Такі аноди у парах з Li<sub>2</sub>S- та O<sub>2</sub>-катодами збільшують питому енергію акумуляторів у рази (рис. 1 а).

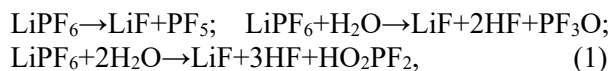
Очікується, що у найближчі роки електромобілі витіснять транспорт із двигунами внутрішнього згорання, тому й проводяться інтенсивні дослідження нових типів високоенергоємних ЛІА [7–11].

Терміни служби акумуляторів залежать від того, наскільки вдається позбутися незворотних хімічних процесів і фізичних змін у них при багаторазовому заряді–розряді.

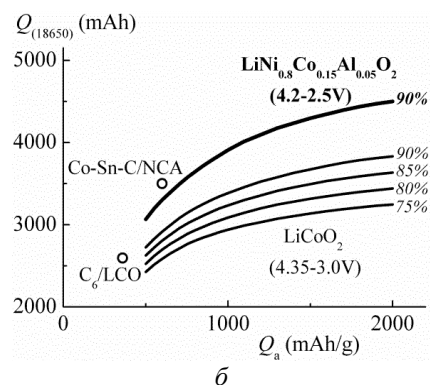
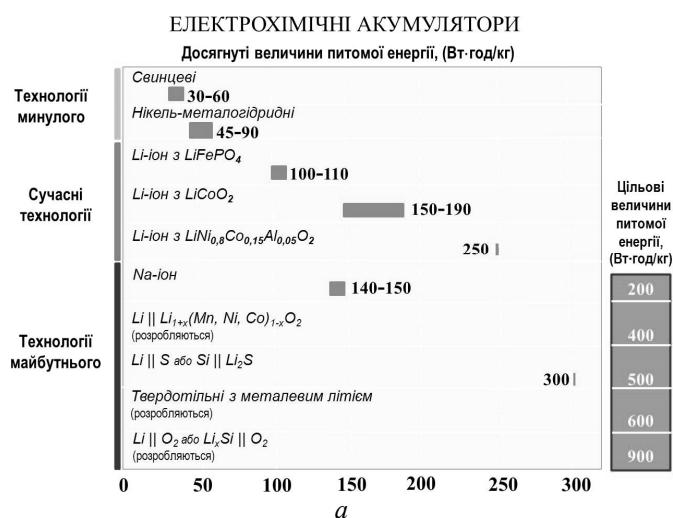
Рідкі органічні електроліти (РОЕ) на основі розчину LiPF<sub>6</sub> у суміші карбонатних

розчинників широко використовуються у комерційних ЛІА завдяки високій іонній провідності та прийнятному «вікна електрохімічної стабільності». Проте вони мають деякі недоліки: високу активність солі  $\text{LiPF}_6$  до залишків у них вологи та деградацію при підвищених температурах [12–15].

Відомо, що сіль  $\text{LiPF}_6$  розкладається термічно, а також реагує із залишками води в електроліті з утворенням кислих сполук –  $\text{HF}$ ,  $\text{POF}_3$ ,  $\text{HO}_2\text{PF}_2$ ,  $\text{PF}_5$ :

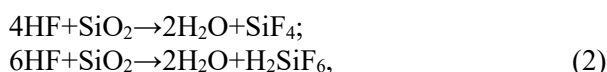


які змінюють властивості РОЕ та призводять до дестабілізації ізолюючого поліфункціонального шару (ППШ) на поверхні електродів ЛІА [16–17]. Тому, зокрема, важливо зрозуміти, як присутність води в електроліті впливає на ППШ і пов'язані з нею електрохімічні параметри Si-вмісних електродів.



**Рис. 1.** Порівняльні величини питомої енергії застарілих, сучасних і електрохімічних акумуляторів (а) та залежності ємності ЛІА (габариту R18650) з катодами із LCO та NCA від питомої ємності анодного матеріалу (б) при різних значеннях кулонівської ефективності першого циклу ( $E_1$ , %). Кружальцями позначені показники комерційних ЛІА з графітовим анодом й електрохімічно активним матеріалом на основі олова (корпорації Sony) для порівняння

Здається дивним, але штучне додавання води (навіть  $2 \cdot 10^{-1}$  мас. %) в електроліт ЛІА із графітовим анодом не справляє значного погіршуючого впливу на їхні електрохімічні параметри, хоча й виникає деяке розбухання корпусів через газоутворення [18]. З іншого боку, при наявності залишків води в електроліті гібридні графіт–кремнієві електроди поведуться суттєво інакше, оскільки природний шар  $\text{SiO}_2$  на поверхні кремнію взаємодіє з  $\text{HF}$ , утворюючи додаткову воду [14, 19–22]:



які реагують із  $\text{LiPF}_6$  з генерацією нових порцій  $\text{PF}_5$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{POF}_3$  та  $\text{HO}_2\text{PF}_2$ .

Таким чином, залишкова в електроліті (а також продукована електродними матеріалами)

вода сприяє появі ще більшої кількості води походженням із  $\text{SiO}_2$  за рахунок «зворотного зв'язку» між процесами (1) та (2), що збільшує в електроліті кількість кислих сполук, які погіршують робочі параметри ЛІА. Утворені впродовж літіювання кремнію силіциди літію ( $\text{Li}_x\text{Si}$ ) також реагують з водою в електроліті, внаслідок їхньої значної відновлювальної активності [23].

У намаганні підвищити показники питомої енергії та потужності ЛІА зусилля дослідників зосереджені на використанні кремнієвих наноматеріалів. Наночастинки кремнію ліпше протистоять механічним напругам, які виникають на їх поверхні при змінах об'єму в процесах літіювання–делітіювання, а перенос іонів  $\text{Li}^+$  в них відбувається швидше. Між тим, велика питома поверхня порошку нанокремнію та його гідрофільність, яка виникає за рахунок

силанольної води (на відміну від гідрофобної поверхні графіту) сприяє появі у РОЕ додаткової води [19, 20].

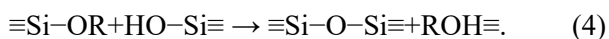
Для запобігання взаємодії HF із SiO<sub>2</sub> можна використовувати електроліти на основі фторетиленкарбонату (FEC) [20, 24–35], у яких на електродах формується щільний ППШ, але недоліком FEC є його схильність до дегідрофторування у присутності PF<sub>5</sub> (як кислоти Льюїса) з утворенням вініленкарбонату (VC) [36, 37]:



Фтороводень, який утворюється при гідролізі LiPF<sub>6</sub> та дегідрофторуванні FEC, взаємодіє з компонентами ППШ і, тим самим, послаблює його здатність блокувати подальше розкладання РОЕ на поверхні електрода. Фторетиленкарбонат став загальноновизнаним ключовим компонентом електролітів для ЛІА з Si-вмісним анодом [38], але його термічна нестабільність викликає їхній значний саморозряд і погіршення параметрів циклювання при підвищених температурах.

Як ефективні напрямки вирішення проблеми практичного застосування кремнію у аноді ЛІА розглядаються нові добавки до електролітів і полімерні зв'язуючі для електродної маси [39–40]. Перспективним є також використання мембрани-сепаратора з SiO<sub>2</sub> та функціонально активним матеріалом, наприклад 3-ізоціанатпропілтриетоксісиланом [41], яка здатна видаляти із електроліту домішки H<sub>2</sub>O та HF.

Покращення електрохімічних параметрів Si-вмісних електродів досягається добавками з алкоксисилановими функціональними групами (CH<sub>3</sub>O)<sub>x</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4-x</sub>, які реагують з гідроксидом (–OH) на поверхні кремнію, утворюючи стабільні силосанові зв'язки [42]:



Це стабілізує ППШ, значно підвищуючи циклічний ресурс електродів. Іншим шляхом може бути використання поліборосилоксану як штучного полімерного ППШ із самовідновлювальними властивостями [43].

Повідомлялося [44–47], що електролітні добавки з атомом азоту, як основою Льюїса, показують високу активність по відношенню до кислоти Льюїса – PF<sub>5</sub>, тим самим перешкоджаючи утворенню HF, що сприяє механічній цілісності високовольтних Mn- та

Ni-збагачених катодів ЛІА з графітовим або кремнієвим анодом, а також їхньої здатності до швидкого зарядження.

У даній роботі показана здатність триметилсилілоціанату (TMSNCO) (із аminosилановою та ізоціанатною функціональними групами), як добавки до РОЕ на основі LiPF<sub>6</sub>, видаляти HF і стабілізувати та деактивувати утворювану при термолізі LiPF<sub>6</sub> сполуку PF<sub>5</sub>, яка погіршує стабільність FEC. Шляхом уведення до РОЕ на основі розчину LiPF<sub>6</sub> у суміші FEC, етилметилкарбонату (EMC), вініленкарбонату (VC) та етиленсульфіту (ES) добавки TMSNCO вдається підвищити електрохімічні параметри напівелементів (НПЕ) із графіт-нанокремнієвим (Gr+нано-Si) електродом при використанні зв'язуючих на водній основі – натрієвої солі карбоксиметилцелюлози (Na-CMC) і бутадієнстирольного каучука (SBR) – та показано вплив TMSNCO на стабільність їхнього циклювання, у тому числі – після довготривалої витримки при 50 °C.

#### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Використані матеріали:

– синтетичний графіт марки MAG (Massive Artificial Graphite) компанії «Hitachi Chemical» (Японія). Картоплеподібні частинки MAG мають середній розмір 10 мкм і складаються з агрегованих довільно розміщених плоских кристалітів гексагональної структури. Питома поверхня графіту ~4 м<sup>2</sup>/г, сумарний об'єм пор ~1 см<sup>3</sup>/г. Завдяки унікальній (псевдоізотропній) текстурі, не тільки зовнішня, а й внутрішня поверхня частинок бере участь у процесах включення–видалення літію [48];

– нанопорошок кремнію (нано-Si) у вигляді високоструктурованих агрегатів первинних частинок сферичної форми (30–50 нм) з питомою поверхнею 70–80 м<sup>2</sup>/г та насипною щільністю ~0.08 г/см<sup>3</sup> отримано термічним розкладанням силану;

– суміш графіту MAG із порошком нано-Si у пропорції 95:5 за масою (її СЕМ-мікрофотографія показана на рис. 2, на якому видно утворення агрегатів наночастинок кремнію та його не дуже рівномірний розподіл в об'ємі);

– електроліт: 1М розчин LiPF<sub>6</sub> у суміші FEC з EMC при співвідношенні 30:70 за об'ємом із додаванням синергічно діючих VC (3 мас. %) та ES (2 мас. %) [29, 49];

– стабілізуюча добавка: TMSNCO (0.5 мас. %).

Електрохімічні виміри проводили з намазними гібридними електродами, що виготовлені із суміші 97 мас. % (Gr + nano-Si) з 3 мас. % зв'язуючих – 2.5 мас. % Na-СМС та 0.5 мас. % SBR. Використання обох зв'язуючих одночасно дозволяє отримати більш гомогенну та менш пористу мікроструктуру електродного шару, ніж у випадку їхнього окремого

застосування [19, 20, 24–27]. Суспензію електродної маси рівномірно наносили на Cu-фольгу (20 мкм) шаром завтовшки 110 мкм. Попередню сушку електродної стрічки проводили на повітрі при 60–90 °С упродовж 2–3 год. Потім її ущільнювали на вальцях до шару ~80 мкм. Заключну сушку проводили у вакуумі при 120 °С, упродовж 10 год. Із електродної стрічки вирізали робочі диски діаметром 12 мм.

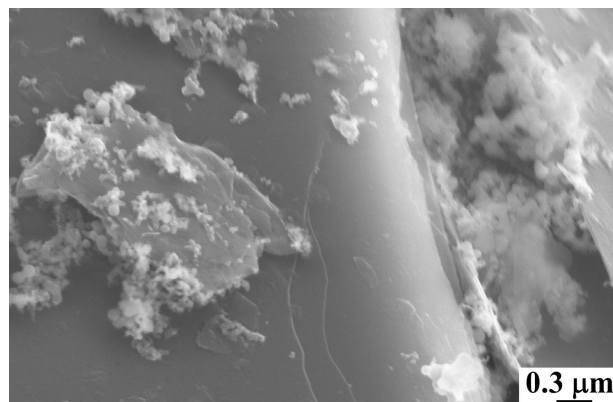
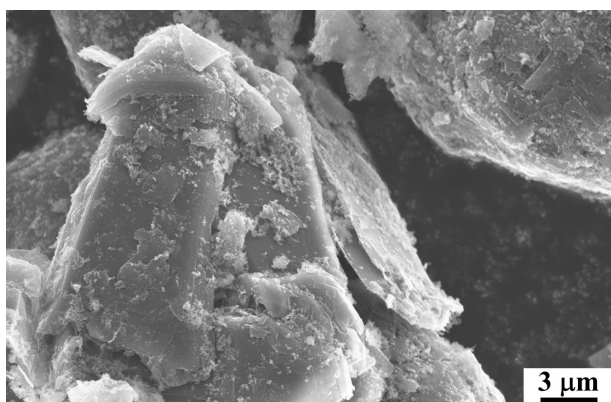


Рис. 2. Мікрофотографії СЕМ суміші MAG та nano-Si (95/5 мас. %) при різних збільшеннях

Параметри циклювання гібридних електродів вимірювали у НПЕ габариту R2016, де металічний літій є протиелектродом й електродом порівняння. Використовували електроліт без добавки та із добавкою TMSNCO. Вміст  $H_2O$  та HF в електроліті без добавки TMSNCO відповідно  $\sim 1.0 \cdot 10^{-3}$  мас. % і  $5.1 \cdot 10^{-3}$  мас. %.

Напівелементи збирали у заповненому сухим аргонем боксі.

При кімнатній температурі процеси (1) є доволі повільними, у зв'язку із чим електрохімічна поведінка Si-вмісних електродів значною мірою залежить від того, чи витримані вони деякий час в електроліті до першого розряду, або розряд починається одразу після контакту електрода з електролітом. Тому перед циклюванням проводили стабілізацію системи впродовж 24 год.

Циклювання НПЕ проводили при 25 °С у режимах «постійний струм і постійна напруга» (C/10, 0.005 В, C/200) – заряд (літіювання); «постійний струм» (C/10, 1.0 В) – розряд (делітіювання) для перших двох циклів та відповідно C/2, 0.005 В, C/200 і C/10, 1.0 В – для наступних циклів. Питому ємність

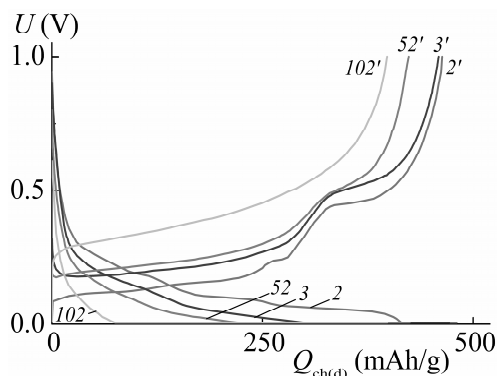
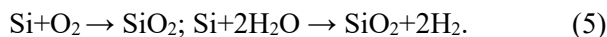
електродів відносили до маси електрохімічно активних матеріалів.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

На рис. 3 представлені криві циклювання НПЕ із гібридним (Gr+nano-Si)-електродом та електролітом без додавання TMSNCO. Плато на розрядних кривих в області  $\sim 0.45$  В відповідають процесу видалення літію з  $Li_{15}Si_4$ , який утворюється при потенціалах, близьких до стандартного потенціалу літійового електрода. Прямих доказів безпосереднього електрохімічного відновлення природного шару  $SiO_2$ , який завжди невідворотно присутній на поверхні утворених наночастинок порошку кремнію при контакті з атмосферою, виявлено не було. Його наявність підтверджується даними РФЕС [50], а також видно із аналізу РФА-спектру (рис. 4), де на фоні піків ґраток кристалічного кремнію чітко виявляється широкий пік, який характерний саме для диоксиду кремнію. Процеси за участі природного шару на поверхні кремнію при виготовленні та електрохімічному літіюванні–делітіюванні Si-вмісних електродів, а також

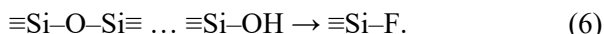
їхній вплив на параметри таких електродів, все ще залишаються предметом обговорень [38].

При використанні водних зв'язуючих (СМС + SBR) неминучим є додаткове гідроксилювання поверхні наночастинок [20, 51, 52]:

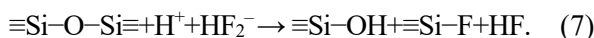


**Рис. 3.** Заряд-розрядні криві НПЕ із гібридним «Gr+нано-Si»-електродом й електролітом без добавки TMSNCO (на кривих позначені номери відповідних напівциклів)

Низька кулонівська ефективність циклів заряду-розряду гібридного електрода та суттєва втрата зворотної питомої ємності при багаторазовому циклюванні (рис. 3) переважно є результатом формування іонно-ковалентних зв'язків кремній-фтор [20, 53]:

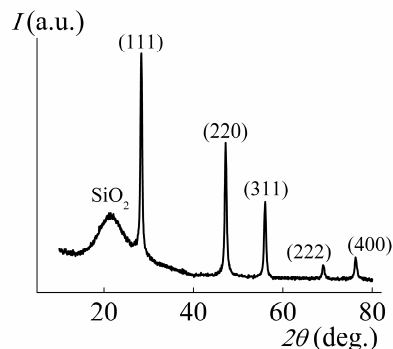
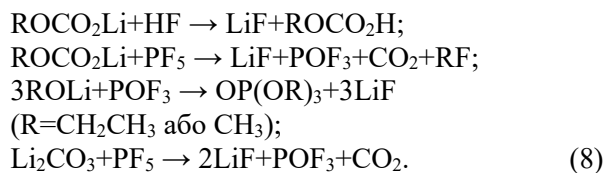
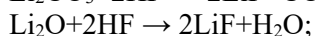
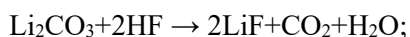


Мітра із співавторами [54] запропонували механізм реакції перетворення  $\text{SiO}_2$  у розчинах HF, що полягає в координованому атакуванні (електрофільному – іоном  $\text{H}^+$  на містковий атом O та нуклеофільному – іоном  $\text{HF}_2^-$  на спряжений атом Si):



Силанольні функціональні групи на поверхні кремнію (більш активні, ніж силосанові) сприяють прискореній взаємодії з фторовмісними кислотними домішками в електроліті [20].

Вивільнення HF,  $\text{PF}_5$  і  $\text{POF}_3$  призводить також до накопичення у складі ППШ зайвого фториду літію, що має дуже низьку  $\text{Li}^+$ -провідність ( $10^{-31}$  проти  $10^{-8}$  См/см у  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [38]) шляхом взаємодії з компонентами ППШ, як неорганічними, так і органічними:

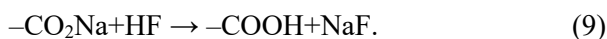


**Рис. 4.** Спектр РФА нано-Si

Розчинність фториду літію у РОЕ суттєво менша, ніж у інших компонентів ППШ; так, у суміші етиленкарбонату та діетилкарбонату, наприклад, вона складає 0.066 проти 0.135 мг/дм<sup>3</sup> – для  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [55]. Значне накопичення LiF викликає збільшення поляризації робочого електрода та, відповідно, зростання гістерезису на заряд-розрядних кривих НПЕ.

Основна функція зв'язуючого полягає у забезпеченні тісного контакту між активним матеріалом та розподіленим струмовідводом (роль якого у даному випадку виконують частинки графіту), а також міцної адгезії електродного шару до підкладки-струмовідводу. Для розбухаючих високоємних конверсійних електродів, особливо кремнієвих, сильна адгезія є принципово важливою. У порівнянні з полівініліденфторидом (PVDF) суміш «Na-СМС+SBR» має високу еластичність та низьке розбухання в електроліті, що покращує гнучкість електродів. Адгезійні властивості зв'язуючих залежать від типу їх взаємодії з активними матеріалами, починаючи від слабких Ван-дер-Ваальсових сил і закінчуючи міцними (водневі та іон-дипольні) та дуже міцними (ковалентне зв'язування). Для Si-вмісних електродів дуже важливою є ефективність відновлення втрачених зв'язків (зворотність), тобто самовідновлювальна взаємодія зв'язуючого із частинками кремнію. На відміну від Ван-дер-Ваальсової (слабкої) взаємодії між PVDF та Si, Na-СМС, завдяки високій щільності активних

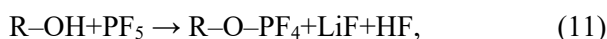
функціональних груп  $-\text{CO}_2\text{Na}$  та  $-\text{OH}$  забезпечує легко відновлювальну водневу та іон-діпольну взаємодію з активним матеріалом [56]. Однак у присутності  $\text{HF}$  можливе утворення слабших карбоксильних груп ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ) та слабкоорозчинного  $\text{NaF}$ :



Групи  $-\text{COOH}$ , у свою чергу, можуть електрохімічно відновлюватися, пасивуючи електрод:



Присутність в електроліті сполуки  $\text{PF}_5$  призводить також до втрати вільних  $-\text{OH}$ -груп у  $\text{Na-CMC}$  згідно із реакцією [57]:



що викликає невідновлювальність водневих зв'язків і, внаслідок цього, – втрату оборотної ємності та швидке зростання накопиченої необоротної ємності електродів (криві 1 та 1' на рис. 5).

Для покращення електрохімічних параметрів гібридних «Gr+нано-Si»-електродів необхідно видаляти з електроліту  $\text{HF}$  та інші кислоти сполуки, які виникають внаслідок реакцій (1) і (2). До цього здатна добавка до нього  $\text{TMSNCO}$  (з утворенням триметилсилілфториду):



завдяки електронодонорній групі аміносилану ( $\equiv\text{Si-N}=\text{}$ ).

Атом азоту в  $\text{TMSNCO}$  має неподілену пару електронів і може формувати комплекс із

$\text{PF}_5$ , що сприяє виконанню  $\text{TMSNCO}$  також ролі нейтралізатора  $\text{PF}_5$ :



Електроліт з добавкою  $\text{TMSNCO}$  значно покращує утримуваність оборотної ємності та суттєво зменшує накопичену необоротну ємність (яка є інтегральним показником необоротної втрати активного літію у кожному циклі [27]), при багаторазовому циклюванні гібридних «Gr+нано-Si»-електродів при кімнатній температурі (криві 2 та 2' на рис. 5), завдяки формуванню на них тонкого та стабільного ППШ. Добавка  $\text{TMSNCO}$  здатна до електрохімічного відновлення разом з іншими – компонентами електроліта, які утворюють ППШ. Це призводить до помітної необоротної втрати літію на першому циклі заряду-разряду, але у наступних циклах вона є значно меншою, ніж у електроліті без цієї добавки.

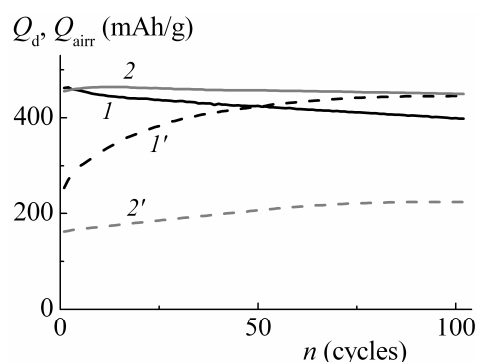


Рис. 5. Залежності розрядних ємностей  $Q_d$  (1, 2) та накопиченої необоротної ємності  $Q_{\text{airr}}$  (1', 2') від кількості циклів напівелементів системи  $\text{Li} \parallel \text{MAG+нано-Si}$  (95/5 мас. %) без (1, 1') та з  $\text{TMSNCO}$ -добавкою (2, 2')

Таблиця. Електрохімічні параметри гібридного «Gr+нано-Si»-електрода в електролітах без та з додаванням  $\text{TMSNCO}$

Електроліт	Розрядна ємність першого циклу, $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$	Розрядна ємність 102-го циклу, $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$	Утримуваність ємності після 102-х циклів, %	Доля ємності після витримки 30 діб при $50^\circ\text{C}$ , %
без $\text{TMSNCO}$	462.1	398.3	86.1	67.2
із $\text{TMSNCO}$	455.5	449.6	98.7	89.8

Після витримки гібридного «Gr+нано-Si»-електрода в електроліті без  $\text{TMSNCO}$  при  $50^\circ\text{C}$  впродовж 30 діб він показує наявність  $2.67\cdot 10^{-2}$  мас. %  $\text{HF}$ , тоді як електроліт з добавкою 0.5 мас. %  $\text{TMSNCO}$  містить

$5.5\cdot 10^{-3}$  мас. %  $\text{HF}$ . Таким чином, зв'язування  $\text{PF}_5$  виключає можливість дегідрофторування FEC за реакцією (3). Утримуваність ємності після зберігання НПЕ з гібридним «Gr+нано-Si»-електродом 30 діб при  $50^\circ\text{C}$

становить 89.8 %, коли використовується електроліт із добавкою TMSNCO, та лише 67.2 % – для електроліту без неї (таблиця).

Отримані результати показують здатність добавки TMSNCO до РОЕ забезпечити стабільність ПШ на електродах із нанокремнієм у розчинах  $\text{LiPF}_6$  у суміші органічних розчинників на основі FEC, завдяки видаленню HF та зв'язуванню  $\text{PF}_5$ .

#### ВИСНОВКИ

У разі використання гібридних «Gr+нано-Si»-електродів добавка 0.5 мас. % TMSNCO до електроліту  $\text{LiPF}_6/(\text{FEC}+\text{EMC}+\text{VC}+\text{ES})$  видаляє

HF та дезактивує  $\text{PF}_5$ , тим самим пригнічуючи розкладання FEC при підвищених температурах, і забезпечує стабільність утвореного ПШ на їхній поверхні.

Додавання TMSNCO покращує утримуваність оборотної ємності гібридних електродів (на 13 % після 102 циклів) та зменшує накопичену необоротну ємність (маже наполовину) при тривалому циклюванні при звичайній температурі, а також після зберігання 30 діб при 50 °C (утримуваність оборотної ємності при цьому зростає на 23 %).

## Influence of electrolyte additive of trimethylsilylisocyanate on properties of electrode with nanosilicon for lithium-ion batteries

S.P. Kuksenko, H.O. Kaleniuk, Yu.O. Tarasenko, M.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, sergii.kuksenko@nas.gov.ua*

*Even partial replacement of graphite in the anode of lithium-ion batteries with silicon can significantly increase their specific energy. But the issue is the insufficient life cycle of such batteries due to the accelerated degradation of the liquid organic electrolyte with traditional lithium hexafluorophosphate, especially at elevated temperatures. The subject of discussions and further research are the processes involving a natural oxide layer on the surface of silicon in the manufacture and electrochemical lithiation–delithiation of Si-containing electrodes. Among the most promising areas for solving the issues of practical application of silicon are new additives to the electrolyte and polymeric binders for electrode masses. This paper demonstrates the capability of trimethylsilylisocyanate (with aminosilane and isocyanate functional groups) as an additive to a liquid organic electrolyte ( $\text{LiPF}_6$  / fluoroethylene carbonate + ethyl methyl carbonate + vinylene carbonate + ethylene sulfite) to scavenge the reactive HF and  $\text{PF}_5$  species that alleviates the thermal decomposition of fluoroethylene carbonate at elevated temperatures. This makes it possible to increase the electrochemical parameters of half-cells with a hybrid graphite–nanosilicon working electrode when using water-based binders – carboxymethylcellulose and styrene-butadiene rubber. The addition of trimethylsilylisocyanate in the electrolyte significantly improves the reversible capacity of hybrid electrodes and reduces the accumulated irreversible capacity during prolonged cycling at normal temperature and after exposure at 50 °C, therefore to be effective for use in high-energy lithium-ion batteries.*

**Keywords:** *nanosilicon, synthetic graphite, water-based polymeric binders, lithium hexafluorophosphate, fluoroethylene carbonate, liquid organic electrolytes, electrolyte additives, lithium-ion batteries*

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Zeng X., Li M., Abd El-Hady D., Alshitari W. et al. Commercialization of Lithium Battery Technologies for Electric Vehicles // *Adv. Energy Mater.* – 2019. – V. 9, N 27. – P. 1–25.
2. Yuca N., Taskin O.S., Arici E. An overview on efforts to enhance the Si electrode stability for lithium ion batteries // *Energy Storage.* – 2020. – V. 2, N 1. – e94.
3. Sturm J., Rheinfeld A., Zilberman I. et al. Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging // *J. Power Sources.* – 2019. – V. 412. – P. 204–223.

4. <https://datasheetspdf.com/pdf-file/974431/Panasonic/NCR18650BF/1>.
5. Willenberg L.K., Dechent Ph., Fuchs G. et al. High-Precision Monitoring of Volume Change of Commercial Lithium-Ion Batteries by Using Strain Gauges // *Sustainability*. – 2020. – V. 12, N 2. – P. 28–42.
6. Anseán D., Baure G., González M. et al. Mechanistic investigation of silicon-graphite/LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> commercial cells for non-intrusive diagnosis and prognosis // *J. Power Sources*. – 2020. – V. 459. – 227882.
7. Choi J.W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities // *Nature Rev. Mater.* – 2016. – V. 1, N 4. – P. 16013/1–16.
8. Manthiram A. An outlook on lithium ion battery technology // *ACS Cent. Sci.* – 2017. – V. 3, N 10. – P. 1063–1069.
9. Schmich R., Wagner R., Horpel G. et al. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries // *Nature Energy*. – 2018. – V.3, N 4. – P. 267–278.
10. Cano Z.P., Banham D., Ye S., Hintennach A. et al. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets // *Nature Energy*. – 2018. – V. 3, N 4. – P. 279–289.
11. Marinaro M., Bresser D., Beyer E. et al. Bringing forward the development of battery cells for automotive applications: Perspective of R&D activities in China, Japan, the EU and the USA // *J. Power Sources*. – 2020. – V. 459. – 228073.
12. Plakhotnyk A.V., Ernst L., Schmutzler R. Hydrolysis in the system LiPF<sub>6</sub>-propylene carbonate-dimethyl carbonate-H<sub>2</sub>O // *J. Fluorine Chemistry*. – 2005. – V. 126, N 1. – P. 27–31.
13. Yang H., Zhuang G.V., Ross P.N. Thermal stability of LiPF<sub>6</sub> salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF<sub>6</sub> // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 161, N 1. – P. 573–579.
14. Lux S.F.; Lucas I.T., Pollak E. et al. The mechanism of HF formation in LiPF<sub>6</sub> based organic carbonate electrolytes // *Electrochem. Commun.* – 2012. – V. 14, N 1. – P. 47–50.
15. Stich M., Göttlinger M., Kurniawan M. et al. Hydrolysis of LiPF<sub>6</sub> in Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries and in Aqueous Media // *J. Phys. Chem. C*. – 2018. – V. 122, N 16. – P. 8836–8842.
16. Wang K.-X., Li X.-H., Chen J.-S. Surface and Interface Engineering of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27, N 3. – P. 527–545.
17. Cui X., Tang F., Zhang Y. et al. Influences of Trace Water on Electrochemical Performances for Lithium Hexafluorophosphate- and Lithium Bis(oxalato)borate-Based Electrolytes // *Electrochim. Acta*. – 2018. – V. 273. – P. 191–199.
18. Xiong D.J., Petibon R., Madec L. et al. Some Effects of Intentionally Added Water on LiCoO<sub>2</sub>/Graphite Pouch Cells // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – V. 163, N 8. – P. 1678–1685.
19. Куксенко С.П., Тарасенко Ю.А., Коваленко И.О., Картель Н.Т. Углеродное покрытие микро- и нанокремния: прогресс кремниевых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов // *Межвед. сб. «Химия, физика и технология поверхности»*. – Киев: Наукова думка, 2009. – Вып. 15. – С. 144–153.
20. Куксенко С.П., Коваленко И.О. Нанопорошок кремния как активный материал гибридных электродов литий-ионных аккумуляторов // *Журн. прикл. химии*. – 2011. – Т. 84, № 7. – С. 1107–1115.
21. Yoshida S., Masuo Y., Shibata D. et al. Adsorbed Water on Nano-Silicon Powder and Its Effects on Charge and Discharge Characteristics as Anode in Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2017. – V. 164, N 1. – P. 6084–6087.
22. Куксенко С.П., Каленюк Г.О., Тарасенко Ю.А., Картель Н.Т. Стабільні кремнієві електроди з полівініліденфторид-зв'язуючим для літій-іонних акумуляторів // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2020. – Т. 11, № 1. – С. 58–71.
23. Han B., Liao C., Dogan F. et al. Using Mixed Salt Electrolytes to Stabilize Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries via in Situ Formation of Li-M-Si Ternaries (M = Mg, Zn, Al, Ca) // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2019. – V. 11, N 33. – P. 29780–29790.
24. Куксенко С.П., Коваленко И.О., Тарасенко Ю.А., Картель Н.Т. Формирование стабильной аморфной фазы в покрытом углеродом кремнии при глубоком электрохимическом литировании // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 57–71.
25. Куксенко С.П. Кремниевые электроды литий-ионных аккумуляторов: пути улучшения параметров циклирования // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах (сборник статей) / Под ред. М.С. Плешакова*. – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ). – 2010. – С. 147–151.
26. Куксенко С.П. Параметры циклирования кремниевых анодных материалов литий-ионных аккумуляторов // *Журн. прикл. химии*. – 2010. – Т. 83, № 4. – С. 589–595.
27. Куксенко С.П., Коваленко И.О. Получение композита кремний-графит для гибридного электрода литий-ионных аккумуляторов // *Журн. прикл. химии* – 2010. – Т. 83, № 10. – С.1672–1676.
28. Куксенко С.П., Коваленко И.О., Тарасенко Ю.А., Картель Н.Т. Нанокompозит кремний-углерод для гибридных электродов литий-ионных аккумуляторов // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2011. – № 4(1). – С. 299–303.



29. Куксенко С.П. Алюминиевая фольга как анодный материал литий-ионных аккумуляторов: влияние состава электролита на параметры циклирования // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 73–82.
30. Nakai H., Kubota T., Kita A., Kawashima A. Investigation of the Solid Electrolyte Interphase Formed by Fluoroethylene Carbonate on Si Electrodes // J. Electrochem. Soc. – 2011. – V. 158, N 7. – P. 798–801.
31. Etacheri V., Haik O., Goffer Y.D. et al. Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery anodes // Langmuir. – 2012. – V. 28, N 1. – P. 965–976.
32. Elazari R., Salitra G., Gershinsky G. et al. Li Ion Cells Comprising Lithiated Columnar Silicon Film Anodes,  $\text{TiS}_2$  Cathodes and Fluoroethylene Carbonate (FEC) as a Critically Important Component // J. Electrochem. Soc. – 2012. – V. 159, N 9. – P. 1440–1445.
33. Lin Y.-M., Klavetter K.C., Abel P.R. et al. Performance Silicon Nanoparticle Anode in Fluoroethylene Carbonate-Based Electrolyte for Li-Ion Batteries // Chem. Commun. – 2012. – V. 48, N 58. – P. 7268–7270.
34. Vareño J., Shkrob I.A., Gilbert J.A. et al. Capacity Fade and Its Mitigation in Li-Ion Cells with Silicon-Graphite Electrodes // J. Phys. Chem. C. – 2017. – V. 121, N 38. – P. 20640–20649.
35. Ma L., Glazier S.L., Petibon R. et al. A Guide to Ethylene Carbonate-Free Electrolyte Making for Li-Ion Cells // J. Electrochem. Soc. – 2017. – V. 164, N 1. – P. 5008–5018.
36. Куксенко С.П. Кремнийсодержащие аноды с высокой нагрузочной емкостью для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 6. – С. 599–610.
37. Xu C., Lindgren F., Philippe B. et al. Improved Performance of the Silicon Anode for Li-Ion Batteries: Understanding the Surface Modification Mechanism of Fluoroethylene Carbonate as an Effective Electrolyte Additive // Chem. Mater. – 2015. – V. 27, N 7. – P. 2591–2599.
38. Eshetu G.G., Figgemeier E. Confronting the challenges of next-generation silicon anode-based lithium-ion batteries: role of designer electrolyte additives and polymeric binders // ChemSusChem. – 2019. – V. 12, N 12. – P. 2515–2539.
39. Aupperle F., Von Aspern N., Berghus D. et al. The Role of Electrolyte Additives on the Interfacial Chemistry and Thermal Reactivity of Si-Anode-Based Li-Ion Battery // ACS Appl. Energy Mater. – 2019. – V. 2, N 9. – P. 6513–6527.
40. Kim K., Ma H., Park S., Choi N.-S. Electrolyte-Additive-Driven Interfacial Engineering for High-Capacity Electrodes in Lithium-Ion Batteries: Promise and Challenges // ACS Energy Lett. – 2020. – V. 5, N 5. – P. 1537–1553.
41. Son H.B., Shin M., Song W.-J. et al. Dry Room-Free High-Energy Density Lithium-ion Batteries Enabled by Impurity Scavenging Separator Membrane // Energy Storage Materials. – 2021. – V. 36. – P. 355–364.
42. Ryu Y.-G., Lee S., Mah S. et al. Electrochemical Behaviors of Silicon Electrode in Lithium Salt Solution Containing Alkoxy Silane Additives // J. Electrochem. Soc. – 2008. – V. 155, N 8. – P. 583–589.
43. Patnaik S.G., Jayakumar T.P., Sawamura Y., Matsumi N. Defined Poly(borosiloxane) as an Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Thin-Film Silicon Anodes // ACS Appl. Energy Mater. – 2021. <https://dx.doi.org/10.1021/acsaem.0c02749>.
44. Wu X., Wang Z., Li X. et al. Effect of lithium difluoro(oxalate)borate and heptamethyl disilazane with different concentrations on cycling performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  // J. Power Sources. – 2012. – V. 204. – P. 133–138.
45. Kim C.-K., Shin D.-S., Kim K.-E. et al. Fluorinated Hyperbranched Cyclotriphosphazene Simultaneously Enhances the Safety and Electrochemical Performance of High-Voltage Lithium-Ion Batteries // ChemElectroChem. – 2016. – V. 3, N 6. – P. 913–921.
46. Han J.-G., Jeong M.-Y., Kim K. et al. An electrolyte additive capable of scavenging HF and  $\text{PF}_5$  enables fast charging of lithium-ion batteries in  $\text{LiPF}_6$ -based electrolytes // J. Power Sources. – 2020. – V. 446. – P. 227366.
47. Nölle R., Achazi A. J., Kaghazchi P. et al. Pentafluorophenyl Isocyanate as an Effective Electrolyte Additive for Improved Performance of Silicon-Based Lithium-Ion Full Cells // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018. – V. 10, N 33. – P. 28187–28198.
48. Куксенко С.П. Параметры циклирования графита марки MAG как анодного материала литий-ионных аккумуляторов // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 4. – С. 596–600.
49. Xia J., Aiken C.P., Ma L. et al. Combinations of Ethylene Sulfite (ES) and Vinylene Carbonate (VC) as Electrolyte Additives in  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ /Graphite Pouch Cells // J. Electrochem. Soc. – 2014. – V. 161, N 6. – P. A1149–A1157.
50. Куксенко С.П. Необратимые потери емкости при внедрении/экстракции лития в графит – кремниевых электродах // Межвед. сб. «Химия, физика и технология поверхности». – Киев: Наукова думка. – 2008. – Вып. 14. – С. 123–128.
51. Toudjine A., Morcrette M., Courty M. et al. Partially Oxidized Silicon Particles for Stable Aqueous Slurries and Practical Large-Scale Making of Si-Based Electrodes // J. Electrochem. Soc. – 2015. – V. 162, N 8. – P. A1466–A1471.

52. Hays K.A., Key B., Li J. et al. Si Oxidation and H<sub>2</sub> Gassing During Aqueous Slurry Preparation for Li-Ion Battery Anodes // *J. Phys. Chem. C*. – 2018. – V. 122, N 18. – P. 9746–9754.
53. Philippe B., Dedryvère R., Gorgoi M. et al. Role of the LiPF<sub>6</sub> Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – A Photoelectron Spectroscopy Study // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25, N 3. – P. 394–404.
54. Mitra A., Rimstidt J.D. Solubility and Dissolution Rate of Silica in Acid Fluoride Solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2009. – V. 73. – P. 7045–7059.
55. Ma L.A., Naylor A.J., Nyholm L., Younesi R. Strategies of mitigating dissolution of solid electrolyte interphases in sodium-ion batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. <https://dx.doi.org/10.1002/anie.202013803>.
56. Huang S., Ren J., Liu R. et al. The progress of novel binder as a non-ignorable part to improve the performance of Si-based anodes for Li-ion batteries // *Int. J. Energy Res.* – 2018. – V. 42, N 3. – P. 919–935.
57. Bresser D., Buchholz D., Moretti A. et al. Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage – the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers // *Energy Environ. Sci.* – 2018. – V. 11. – P. 3096–3127.

#### REFERENCES

1. Zeng X., Li M., Abd El-Hady D., Alshitari W., Al-Bogami A.S., Lu J., Amine K. Commercialization of Lithium Battery Technologies for Electric Vehicles. *Adv. Energy Mater.* 2019. **9**(27): 1900161.
2. Yuca N., Taskin O.S., Arici E. An overview on efforts to enhance the Si electrode stability for lithium ion batteries. *Energy Storage*. 2020. **2**(1): e94.
3. Sturm J., Rheinfeld A., Zilberman I., Spingler F.B., Kosch S., Frie F., Jossen A. Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging. *J. Power Sources*. 2019. **412**: 204.
4. <https://datasheetspdf.com/pdf-file/974431/Panasonic/NCR18650BF/1>.
5. Willenberg L.K., Dechent Ph., Fuchs G., Sauer D.U., Figgemeier E. High-Precision Monitoring of Volume Change of Commercial Lithium-Ion Batteries by Using Strain Gauges. *Sustainability*. 2020. **12**(2): 557.
6. Anseán D., Baure G., González M., Cameán I., García A.B., Dubarry M. Mechanistic investigation of silicon-graphite/LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> commercial cells for non-intrusive diagnosis and prognosis. *J. Power Sources*. 2020. **459**: 227882.
7. Choi J. W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nature Rev. Mater.* 2016. **1**(4): 16013.
8. Manthiram A. An outlook on lithium ion battery technology. *ACS Cent. Sci.* 2017. **3**(10): 1063.
9. Schmich R., Wagner R., Horpel G., Placke T., Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nature Energy*. 2018. **3**(4): 267.
10. Cano Z.P., Banham D., Ye S., Hintennach A., Lu J., Fowler M., Chen Z. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets. *Nature Energy*. 2018. **3**(4): 279.
11. Marinaro M., Bresser D., Beyer E., Faguy P., Hosoi K., Li H., Sakovica J., Amine K., Wohlfahrt-Mehrens M., Passerini S. Bringing forward the development of battery cells for automotive applications: Perspective of R&D activities in China, Japan, the EU and the USA. *J. Power Sources*. 2020. **459**: 228073.
12. Plakhotnyk A.V., Ernst L., Schmutzler R. Hydrolysis in the system LiPF<sub>6</sub>-propylene carbonate-dimethyl carbonate-H<sub>2</sub>O. *J. Fluorine Chemistry*. 2005. **126**(1): 27.
13. Yang H., Zhuang G.V., Ross P.N. Thermal stability of LiPF<sub>6</sub> salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF<sub>6</sub>. *J. Power Sources*. 2006. **161**(1): 573.
14. Lux S.F., Lucas I.T., Pollak E., Passerini S., Winter M., Kostecki R. The mechanism of HF formation in LiPF<sub>6</sub> based organic carbonate electrolytes. *Electrochem. Commun.* 2011. **14**(1): 47.
15. Stich M., Göttlinger M., Kurniawan M., Schmidt U., Bund A. Hydrolysis of LiPF<sub>6</sub> in Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries and in Aqueous Media. *J. Phys. Chem. C*. 2018. **122**(16): 8836.
16. Wang K.-X., Li X.-H., Chen J.-S. Surface and Interface Engineering of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 2015. **27**(3): 527.
17. Cui X., Tang F., Zhang Y., Li C., Zhao D., Zhou F., Li S., Feng H. Influences of Trace Water on Electrochemical Performances for Lithium Hexafluorophosphate- and Lithium Bis(oxalato)borate-Based Electrolytes. *Electrochim. Acta*. 2018. **273**: 191.
18. Xiong D.J., Petibon R., Madec L., Hall D.S., Dahn J.R. Some Effects of Intentionally Added Water on LiCoO<sub>2</sub>/Graphite Pouch Cells. *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**(8): A1678.

19. Kuksenko S.P., Tarasenko Yu.O., Kovalenko I.O., Kartel M.T. A carbon coating of micro- and nanosilicon: progress of silicon anode materials for lithium-ion batteries. *Himia, Fizika i Tehnologija Poverhnosti* (Int.-inst. coll. papers. Kyiv: Naukova dumka. 2009). **15**: 144. [in Russian].
20. Kuksenko S.P., Kovalenko I.O. Silicon Nanopowder as Active Material for Hybrid Electrodes of Lithium-Ion Batteries. *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. **84**(7): 1179.
21. Yoshida S., Masuo Y., Shibata D., Haruta M., Doi T., Inaba M. Adsorbed Water on Nano-Silicon Powder and Its Effects on Charge and Discharge Characteristics as Anode in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**(1): A6084.
22. Kuksenko S.P., Kaleniuk H.O., Tarasenko Yu.O., Kartel M.T. Stable silicon electrodes with polyvinilidenfluoride-binder for lithium-ion batteries. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhn.* 2020. **11**(1): 58. [in Ukrainian].
23. Han B., Liao C., Dogan F., Trask S.E., Lapidus S.H., Vaughey J.T., Key B. Using Mixed Salt Electrolytes to Stabilize Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries via in Situ Formation of Li-M-Si Ternaries (M = Mg, Zn, Al, Ca). *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. **11**(33): 29780.
24. Kuksenko S.P., Kovalenko I.O., Tarasenko Yu.O., Kartel M.T. Forming a Stable Amorphous Phase in the Carbon-Coated Silicon upon Deep Electrochemical Lithiation. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhn.* 2010. **1**(1): 57. [in Russian].
25. Kuksenko S.P. Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Ways of Cycling Parameters Improving. *Fundamental problems of energy conversion in lithium electrochemical systems* / Ed.: M.S. Pleshakov. Novocheerkassk: SRSTU (NPI). 2010. 147. [in Russian].
26. Kuksenko S.P. Cycling Parameters of Silicon Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. **83**(4): 641.
27. Kuksenko S. P., Kovalenko I. O. Synthesis of a Silicon-Graphite Composite for the Hybrid Electrode of Lithium-Ion Batteries. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. **83**(10): 1811.
28. Kuksenko S.P., Kovalenko I.O., Tarasenko Yu.O., Kartel M.T. Nanocomposite Silicon-Carbon for Hybrid Electrodes of Lithium-Ion Batteries. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2011. **4**(1): 299. [in Russian].
29. Kuksenko S.P. Aluminum Foil as Anode Material of Lithium-Ion Batteries: Effect of Electrolyte Compositions on Cycling Parameters. *Russ. J. Electrochem.* 2013. **49**(1): 67.
30. Nakai H., Kubota T., Kita A., Kawashima A. Investigation of the Solid Electrolyte Interphase Formed by Fluoroethylene Carbonate on Si Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2010. **158**(7): A798.
31. Etacheri V., Haik O., Goffer Y., Roberts G.A., Stefan I.C., Fasching R., Aurbach D. Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery anodes. *Langmuir.* 2012. **28**(1): 965.
32. Elazari R., Salitra G., Gershinsky G., Garsuch A., Panchenko A., Aurbach D. Li Ion Cells Comprising Lithiated Columnar Silicon Film Anodes, TiS<sub>2</sub> Cathodes and Fluoroethylene Carbonate (FEC) as a Critically Important Component. *J. Electrochem. Soc.* 2012. **159**(9): A1440.
33. Lin Y.-M., Klavetter K.C., Abel P.R., Davy N.C., Snider J.L., Heller A., Mullins B. High Performance Silicon Nanoparticle Anode in Fluoroethylene Carbonate-Based Electrolyte for Li-Ion Batteries. *Chem. Commun.* 2012. **48**(58): 7268.
34. Bareño J., Shkrob I.A., Gilbert J.A., Klett M., Abraham D.P. Capacity Fade and Its Mitigation in Li-Ion Cells with Silicon-Graphite Electrodes. *J. Phys. Chem. C.* 2017. **121**(38): 20640.
35. Ma L., Glazier S.L., Petibon R., Xia J., Peters J.M., Liu Q., Allen J., Doig R.N.C., Dahn J.R. A Guide to Ethylene Carbonate-Free Electrolyte Making for Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**(1): A5008.
36. Kuksenko S.P. Silicon-Containing Anodes with High Capacity Loading for Lithium-Ion Batteries. *Russ. J. Electrochem.* 2014. **50**(6): 537.
37. Xu C., Lindgren F., Philippe B., Gorgoi M., Björefors F., Edström K., Gustafsson T. Improved Performance of the Silicon Anode for Li-Ion Batteries: Understanding the Surface Modification Mechanism of Fluoroethylene Carbonate as an Effective Electrolyte Additive. *Chem. Mater.* 2015. **27**(7): 2591.
38. Eshetu G.G., Figgemeier E. Confronting the challenges of next-generation silicon anode-based lithium-ion batteries: role of designer electrolyte additives and polymeric binders. *ChemSusChem.* 2019. **12**(12): 2515.
39. Aupperle F., Von Aspern N., Berghus D., Weber F., Eshetu G.G., Winter M., Figgemeier E. The Role of Electrolyte Additives on the Interfacial Chemistry and Thermal Reactivity of Si-Anode-Based Li-Ion Battery. *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. **2**(9): 6513.
40. Kim K., Ma H., Park S., Choi N.-S. Electrolyte-Additive-Driven Interfacial Engineering for High-Capacity Electrodes in Lithium-Ion Batteries: Promise and Challenges. *ACS Energy Lett.* 2020. **5**(5): 1537.
41. Son H. B., Shin M., Song W.-J., Han D.-Y., Choi S., Cha H., Nam S., Cho J., Choi S., Yoo S., Park S. A Dry Room-Free High-Energy Density Lithium-ion Batteries Enabled by Impurity Scavenging Separator Membrane. *Energy Storage Materials.* 2021. **36**: 355.

42. Ryu Y.-G., Lee S., Mah S., Lee D.J., Kwon K., Hwang S., Doo S. Electrochemical Behaviors of Silicon Electrode in Lithium Salt Solution Containing Alkoxy Silane Additives. *J. Electrochem. Soc.* 2008. **155**(8): A583.
43. Patnaik S.G., Jayakumar T.P., Sawamura Y., Matsumi N. Defined Poly(borosiloxane) as an Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Thin-Film Silicon Anodes. *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. <https://dx.doi.org/10.1021/acsaem.0c02749>.
44. Wu X., Wang Z., Li X., Guo H., Zhang Y., Xiao W. Effect of lithium difluoro(oxalate)borate and heptamethyl disilazane with different concentrations on cycling performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *J. Power Sources.* 2012. **204**: 133.
45. Kim C.-K., Shin D.-S., Kim K.-E., Shin K., Woo J.-J., Kim S., Hong S.Y., Choi N.-S. Fluorinated Hyperbranched Cyclotriphosphazene Simultaneously Enhances the Safety and Electrochemical Performance of High-Voltage Lithium-Ion Batteries. *ChemElectroChem.* 2016. **3**(6): 913.
46. Han J.-G., Jeong M.-Y., Kim K., Park C., Sung C.H., Bak D.W., Kim K.H., Jeong K.-M., Choi N.-S. An electrolyte additive capable of scavenging HF and  $\text{PF}_5$  enables fast charging of lithium-ion batteries in  $\text{LiPF}_6$ -based electrolytes. *J. Power Sources.* 2020. **446**: 227366.
47. Nölle R., Achazi A.J., Kaghazchi P., Winter M., Placke T. Pentafluorophenyl Isocyanate as an Effective Electrolyte Additive for Improved Performance of Silicon-Based Lithium-Ion Full Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. **10**(33): 28187.
48. Kuksenko S.P. Cycling Parameters of MAG Graphite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. **83**(4): 648.
49. Xia J., Aiken C.P., Ma L., Kim G.Y., Burns J.C., Chen L.P., Dahn J.R. Combinations of Ethylene Sulfite (ES) and Vinylene Carbonate (VC) as Electrolyte Additives in  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2/\text{Graphite}$  Pouch Cells. *J. Electrochem. Soc.* 2014. **161**(6): A1149.
50. Kuksenko S.P. Irreversible capacity losses upon lithium insertion/extraction in graphite–silicon electrodes. *Himia, Fizika i Tehnologija Poverhnosti* (Int.-inst. coll. papers. Kyiv: Naukova dumka. 2008). **14**: 123. [in Russian].
51. Toudjine A., Morcrette M., Courty M., Davoisne C., Lejeune M., Mariage N., Porcher W., Larcher D. Partially Oxidized Silicon Particles for Stable Aqueous Slurries and Practical Large-Scale Making of Si-Based Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162**(8): A1466.
52. Hays K.A., Key B., Li J., Wood D.L., Veith G.M. Si Oxidation and  $\text{H}_2$  Gassing During Aqueous Slurry Preparation for Li-Ion Battery Anodes. *J. Phys. Chem. C.* 2018. **122**(18): 9746.
53. Philippe B., Dedryvère R., Gorgoi M., Rensmo H., Gonbeau D., Edström K. Role of the  $\text{LiPF}_6$  Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – A Photoelectron Spectroscopy Study. *Chem. Mater.* 2013. **25**(3): 394.
54. Mitra A., Rimstidt J.D. Solubility and Dissolution Rate of Silica in Acid Fluoride Solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. **73**: 7045.
55. Ma L.A., Naylor A.J., Nyholm L., Younesi R. Strategies of mitigating dissolution of solid electrolyte interphases in sodium-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. <https://dx.doi.org/10.1002/anie.202013803>.
56. Huang S., Ren J., Liu R., Yue M., Huang Y., Yuan G. The progress of novel binder as a non-ignorable part to improve the performance of Si-based anodes for Li-ion batteries. *Int. J. Energy Res.* 2018. **42**(3): 919.
57. Bresser D., Buchholz D., Moretti A., Varzi A., Passerini S. Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage – the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers. *Energy Environ. Sci.* 2018. **11**: 3096.

Received 09.02.2021, accepted 01.03.2021