

УДК 544.643.076.2

СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С КОМПОЗИТНЫМ АНОДОМ Si@O@Al И МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЛИТИЕМ, СФОРМИРОВАННЫМ *IN SITU* МЕТОДОМ

© 2024 г. С. В. Курбатов^{a, *}, Л. А. Мазалецкий^b, А. А. Мироненко^b, В. В. Наумов^b, А. С. Рудый^{b, **}, А. М. Скундин^c, Д. Э. Пухов^d, М. А. Смирнова^b

^aРоссийский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

^bЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, Ярославль, 150003 Россия

^cИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^dЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, 150067 Россия

*e-mail: kurbatov-93@bk.ru

**e-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 16.05.2024 г.

После доработки 19.08.2024 г.

Принята к публикации 26.08.2024 г.

В работе сравниваются характеристики твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов со структурой Ti/Анод/LiPON/LiCoO₂/Ti и безанодного варианта Ti/LiPON/LiCoO₂/Ti. В качестве анодов использовались композит Si@O@Al толщиной 154 и 15 нм, а также предварительно литированный композит Li_xSi@O@Al толщиной 192 нм. В “безанодном” варианте литиевый анод формировался методом *in situ*. Аккумуляторы с анодами Si@O@Al толщиной 154 нм и Li_xSi@O@Al отличаются хорошей циклируемостью, что обусловлено умеренным изменением объема во время внедрения/экстракции ионов лития и надежным сцеплением с твердым электролитом LiPON. Аккумуляторы с литиевым анодом, сформированным *in situ*, перспективны с точки зрения высокой удельной энергоемкости, но имеют плохую циклируемость из-за отслоения верхнего токоотвода. Введение слоя Si@O@Al толщиной ~15 нм между LiPON и токоотводом позволяет сохранить высокую энергоемкость, характерную для литиевых анодов, и улучшить циклируемость.

Ключевые слова: тонкопленочный литий-ионный аккумулятор, удельная емкость, удельная энергия, циклируемость

DOI: 10.31857/S0424857024090056, **EDN:** OHYKJR

COMPARISON OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THIN-FILM BATTERIES WITH A COMPOSITE ANODE Si@O@Al AND LITHIUM METAL FORMED BY *IN SITU* METHOD

© 2024 г. S. V. Kurbatov^{a, *}, L. A. Mazaletsky^b, A. A. Mironenko^b, V. V. Naumov^b, A. S. Rudy^{b, **}, A. M. Skundin^c, D. E. Pukhov^d, M. A. Smirnova^b

^aRUDN University, 6 Miklukho-Maklaya St, Moscow, 117198 Russian Federation

^bP.G. Demidov Yaroslavl State University, 14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003 Russian Federation

^cA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation

^dValiev Institute of Physics and Technology of Russian Academy of Sciences, Yaroslavl branch, Yaroslavl, Russian Federation

*e-mail: kurbatov-93@bk.ru

**e-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Received May 16, 2024; revised August 19, 2024; accepted August 26, 2024

This study compares the electrochemical characteristics of solid-state thin-film lithium-ion batteries with two different structures: Ti/Anode/LiPON/LiCoO₂/Ti (with an anode) and Ti/LiPON/LiCoO₂/Ti (anode-free). Si@O@Al composite anode with thicknesses of 154 and 15 nm, as well as pre-lithiated Li_xSi@O@Al composite with a thickness of 192 nm, were used as anodes. In anode-free batteries, the lithium anode was formed by the *in situ* method. Batteries with 154 nm Si@O@Al and Li_xSi@O@Al anodes have good cyclability due to their moderate volume change during lithium-ion insertion/extraction and reliable adhesion to the LiPON solid electrolyte. These batteries are promising in terms of high energy density due to the lithium anode formation *in situ*, although they have poor cycling performance due to peeling off the upper current collector. The introducing of a Si@O@Al thin film with a thickness of ~15 nm between the LiPON and the current collector allows maintaining the high energy density that is inherent in batteries with lithium anodes, while also improving their cyclability.

Keywords: thin-film lithium-ion battery, specific capacity, energy density, cyclability

ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные твердотельные литий-ионные аккумуляторы (ТТЛИА) [1, 2] являются перспективными источниками питания для автономных миниатюрных устройств, включая микроэлектромеханические системы (МЭМС), медицинские имплантаты, активные метки радиочастотной идентификации (RFID-метки) и системы на кристалле (System-on-Chip). По принципу действия ТТЛИА схожи с традиционными литий-ионными аккумуляторами с жидким электролитом (ЛИА), однако они полностью исключают возможность прораствания дендритов лития, что принципиально повышает их пожаробезопасность и надежность. Кроме того, переход к полностью твердотельной конструкции позволяет сделать аккумуляторы гибкими и уменьшить их геометрические размеры до нескольких квадратных миллиметров, а с помощью литографических методов — вплоть до 0.5×0.5 мм² [3]. Однако до широкого внедрения ТТЛИА необходимо решить ряд задач [4–6], включая разработку твердого электролита с высокой ионной проводимостью ($\sigma_{\text{Li}^+} > 10^{-3}$ См/см), что на три

порядка больше, чем у твердого электролита LiPON ($\sigma_{\text{Li}^+} \sim 3 \times 10^{-6}$ См/см) [7], а также повышение удельной энергии аккумулятора.

Удельная энергия (W_{dis}) может быть увеличена двумя способами — за счет повышения емкости электродов и/или разрядного напряжения. Это следует напрямую из расчетной формулы:

$$W_{\text{dis}} = Q_{\text{dis}} \cdot \bar{U}_{\text{dis}}, \quad (1)$$

где Q_{dis} — удельная разрядная емкость, которая обычно рассчитывается на 1 см² активной площади ТТЛИА и 1 мкм толщины катодного слоя, \bar{U}_{dis} — среднее разрядное напряжение аккумулятора, которое находят путем интегрирования разрядной кривой $U_{\text{dis}}(t)$:

$$\bar{U}_{\text{dis}} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} U_{\text{dis}}(t) dt. \quad (2)$$

Первый способ увеличения удельной энергии представляется затруднительным в случае ТТЛИА. Это связано как с фундаментальными причинами ограниченности удельной емкости положительного электрода, так и с технологическими трудностями получения тонких пленок

с необходимой кристаллической структурой. Показательным примером является катодный материал V_2O_5 с теоретической удельной емкостью 883 мА ч/г. На практике теоретическая емкость тонкопленочного катода V_2O_5 оказалась труднодостижимой ввиду наличия в материале множества дополнительных оксидных фаз, обладающих более низкой удельной емкостью [8]. Поэтому, целесообразно сконцентрироваться на увеличении удельной энергии ТТЛИА за счет повышения разрядного напряжения.

Электрохимическая стабильность твердых электролитов позволяет, с одной стороны, использовать катоды с напряжением ~ 5 В (относительно Li^0/Li^+), например, $LiCoPO_4$, $LiNiVO_4$ или Li_2CoPO_4F [9], а с другой стороны, металлический литий, имеющий самый низкий стандартный потенциал (-3.040 В относительно стандартного водородного потенциала). Однако литий чрезвычайно активный металл, который реагирует с H_2O , O_2 , N_2 и CO_2 из атмосферы, поэтому для таких аккумуляторов требуется надежная герметизация. Кроме того, при большой теоретической емкости лития 3828 мА ч/г, его практическая емкость составляет всего лишь 380–800 мА ч/г. Причина кроется в инкапсуляции лития, т.е. образовании при заряде вокруг кристаллитов лития пассивирующей пленки. Кроме того, аккумуляторы с металлическим литием небезопасны при эксплуатации. Дополнительной проблемой анода из металлического лития в твердотельных аккумуляторах является образование пустот на границе с твердым электролитом, что приводит к сокращению активной площади аккумулятора [10].

Применение альтернативных анодных материалов в ТТЛИА, таких как кремний и композиты на его основе, ведет к снижению среднего разрядного напряжения аккумулятора и, следовательно, к уменьшению удельной энергии. Тем не менее, их использование может быть оправдано при условии более высокой циклируемости по сравнению с литиевыми аккумуляторами. Применение чистого кремния в ТТЛИА возможно только при определенных условиях [11, 12], включая малую толщину анода (< 80 нм) и ограниченное потенциальное окно. В этом случае ТТЛИА с кремниевым анодом может пройти до 1500 циклов заряда-разряда с незначительной потерей емкости. Более широкие возможности предоставляют композитные материалы, например $Si@O@Al$ [13], который в составе ТТЛИА выдерживает до тысячи циклов заряд-разряд [14].

Немаловажным условием высокой циклируемости безлитиевых ТТЛИА является кулоновская эффективность. Если в аккумуляторе изначально не предусмотрен избыток Li , то для обеспечения долгосрочной службы (более 5000 циклов) кулоновская эффективность должна составлять не менее 99.9%.

Один из способов решения указанных проблем, при сохранении высокой удельной емкости ТТЛИА, состоит в использовании так называемых “безанодных” аккумуляторов (“anode-free batteries”), в которых активный материал отрицательного электрода (металлический литий), формируется *in situ* [15–20]. Суть способа в том, что ТТЛИА исходно изготавливается без анодного слоя, т.е. на твердый электролит сразу наносится металлический токоотвод. В процессе заряда ионы лития экстрагируются из положительного электрода и, восстанавливаясь, осаждаются в виде слоя металла на границе раздела между твердым электролитом и токоотводом. В процессе разряда литий возвращается обратно в положительный электрод.

Ниже приведено описание результатов испытания “безанодного” ТТЛИА и сопоставление его разрядных характеристик с характеристиками аккумуляторов с композитным анодом $Si@O@Al$. “Безанодный” ТТЛИА сравнивается с аккумуляторами трех типов, имеющих одинаковую структуру $Ti/\text{Анод}/LiPON/LiCoO_2/Ti$, но отличающихся толщиной анода и содержанием лития в анодном материале. В качестве анода выступают слои $Si@O@Al$ толщиной 154 и 15 нм, а также $Li_xSi@O@Al$ толщиной 192 нм. Такой подход позволяет исследовать зависимость удельной емкости, удельной энергии, разрядного напряжения и темпа деградации ТТЛИА от природы анода, его толщины и степени его предварительного литирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесение слоев ТТЛИА

В качестве подложек использовались стандартные кремниевые пластины КЭФ-1.0 (100) диаметром 76 мм со слоем термического оксида толщиной ~ 1 мкм. Перед нанесением слоев подложки обрабатывались в смеси Каро ($H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 2$ по об. дол.) при температуре около 75 °С в течение 5 мин. Дополнительная очистка подложки проводилась в плазме непосредственно перед нанесением слоев. Слои

тонкопленочных аккумуляторов наносились через металлические маски (трафареты) методом высокочастотного магнетронного распыления на установке SCR 651 “Tetra” (Alcatel, Франция). Слои наносились в следующей последовательности: нижний токоотвод Ti, катод LiCoO₂ (LCO), твердый электролит LiPON, анод (варьировался) и верхний токоотвод Ti. Параметры нанесения отдельных слоев приведены в табл. 1. Слои LCO и LiPON наносились через одну маску без выноса на атмосферу.

Мишени для распыления имели форму диска диаметром 100 мм и толщиной 6 мм, изготовленного из порошков соответствующего состава методом горячего прессования в ООО “Гирмет” г. Москва. Мишень состава Si₃Al_{0.64}·0.12Li₂O была синтезирована на основе Si₃Al путем частичного замещения алюминия на оксид лития

(Li₂O). Для усиления адгезии между Si@O@Al и LiPON был введен буферный слой. Для этого на LiPON предварительно наносился тонкий, толщиной ~5 нм слой Si–Al без кислорода. Далее Si–Al подвергался бомбардировке ионами аргона при давлении 1.75 Па и напряжении смещения –5 В, в течение 5 мин для более эффективного сцепления этого слоя с поверхностью LiPON. Поверх буферного слоя Si–Al наносился анодный слой Si@O@Al. Аналогичная процедура выполнялась при изготовлении образцов с литированным анодом Li_xSi@O@Al. Для изготовления “безанодных” ТТЛИА, на этапе нанесения анодного слоя часть окон в маске перекрывалась дополнительным экраном. На рис. 1 представлены этапы нанесения слоя Si@O@Al: образцы с номерами 1, 2, 3 и 7 – изготовлены с анодом, 4, 5, 6, 8 и 9 – “безанодные”.

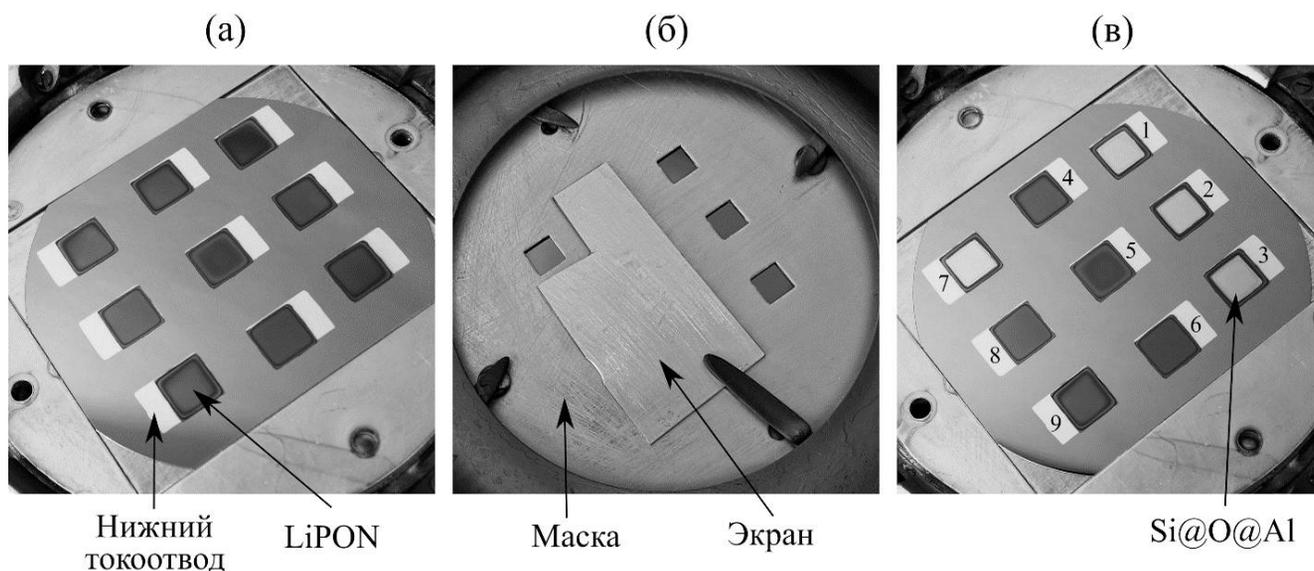


Рис. 1. (а) – подложка с аккумуляторами после нанесения LiPON, (б) – маска для нанесения анодного слоя с дополнительным экраном, (в) – подложка после нанесения анодного слоя (в данном случае Si@O@Al).

Таблица 1. Параметры нанесения аккумуляторных слоев

Слой	Мишень	Давление, Па	Состав и расход газа, н.см ³ /мин	Расстояние между мишенью и подложкой, мм	Мощность магнетрона, Вт
Токоотводы Ti	Ti	0.2	20 (Ar)	105	300
Анод Si@O@Al	Si ₃ Al	1.75	200 (Ar) 0.6 (O ₂)	95	400
Анод Li _x Si@O@Al	Si ₃ Al _{0.64} ·0.12Li ₂ O	1.75	200 (Ar) 0.6 (O ₂)	95	400
Электролит LiPON	Li ₃ PO ₄	2	50 (N ₂)	95	150
Катод LCO	LiCoO ₂	1	20 (Ar) 5 (O ₂)	95	200

В одной партии, на одной подложке изготавливались 9 образцов ТТЛИА с активной площадью 0.25 см^2 . После изготовления образцы разделялись и ламинировались полимерной пленкой толщиной 60 мкм для защиты от окружающей среды. Далее, с помощью токопроводящего клея “Контактол-А” (Keller, Россия) к Ti-токоотводам приклеивались медные электроды, посредством которых образцы подключались к измерительному прибору.

Методы исследования

Толщина слоев ТТЛИА измерялась с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Supra 40 (Carl Zeiss, Германия). Элементный анализ слоев, за исключением лития, проводился методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) с помощью приставки EDAX к СЭМ Quanta 3D 200i (FEITM, Нидерланды). Отношение Li/Co в слое LCO определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Для этого слой LCO толщиной ~ 1 мкм, нанесенный на кремниевую подложку размером $50 \times 50 \text{ мм}^2$, растворялся в водном растворе HNO_3 (концентрация 5 моль/дм³) при температуре 50°C . Полученный раствор анализировался с помощью спектрометра iCAP6300 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) в Курчатовском комплексе химических исследований (ИРЕА). Калибровка проводилась с использованием стандартных растворов, приготовленных из одноэлементных веществ, с разным соотношением Li/Co. Калибровка была опробована на порошке LiCoO_2 (99%) производства ООО “Катодные материалы” г. Новосибирск. По данным ИСП-АЭС, соотношение Li/Co для порошка составляло 0.95. Таким образом, относительная погрешность метода ИСП-АЭС составляет примерно 5%.

Структура пленки LCO была исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) на спектрометре EnSpectr R532 (ООО “Спектр-М”, Россия). Спектр снимался в режиме: длительность экспозиции — 3000 мс, количество измерений — 100. Анализировался участок спектра $350\text{--}850 \text{ см}^{-1}$.

Для определения плотности слой LCO толщиной 940 нм был нанесен на отдельную подложку Ti(200 нм)/SiO₂(1000 нм)/Si размером $50 \times 50 \text{ мм}^2$. Подслой титана (200 нм) использовался для воспроизведения микроструктуры

слоя LCO в составе ТТЛИА. Масса LCO определялась методом взвешивания подложки до и после нанесения слоя. Для взвешивания использовались лабораторные весы ВЛ-224В (Госметр, Россия), которые имеют I специальный класс точности. Масса слоя LCO после вычета подложки составила $m_{\text{film}} = 0.0105 \pm 0.0006 \text{ г}$. Толщина слоя измерялась на сколе с помощью СЭМ Supra 40. Плотность слоя рассчитывались по формуле $\rho = m_{\text{film}}/V_{\text{film}}$, где $V_{\text{film}} = d_{\text{film}} \cdot S$ — объем слоя.

Характеристики готовых аккумуляторов исследовались методами гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием потенциостатов-гальваностатов Р-20Х8 и Р-40Х (Elins, Россия). Зависимости ЦВА снимались в диапазоне напряжений от 1.5 до 4.2 В для образцов с анодами Si@O@Al толщиной 154 и 15 нм и от 1.0 до 4.1 В для Li_xSi@O@Al и “безанодного” образца. Скорость развертки напряжения составляла 1 мВ/с. Все испытания проводились при комнатной температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Длительное циклирование проводилось при плотности тока 32 мкА/см^2 . Пределы напряжения подбирались под конкретную электрохимическую систему с учетом данных ЦВА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование аккумуляторных слоев

На рис. 2 показаны СЭМ-изображения поперечного скола ТТЛИА. Катодный слой LCO на поперечном сколе имеет мелкозернистую столбчатую структуру, ориентированную перпендикулярно подложке. Такая структура характерна для LCO, нанесенного при комнатной температуре [21]. Из-за столбчатой структуры поверхность LCO шероховатая, высота неровностей достигает 10 нм. После нанесения пленки LiPON происходит сглаживание поверхности. Такого рода сглаживание является преимуществом стеклообразного твердого электролита LiPON перед кристаллическими твердыми электролитами. После сглаживания верхняя пленка Si@O@Al плотно прилегает к поверхности LiPON. Плотный контакт наряду с адгезионным слоем Si-Al увеличивает устойчивость интерфейса LiPON/Si@O@Al к циклическим изменениям объема анода. Если на сколе LCO видна столбчатая структура, то сколы анодных слоев Si@O@Al (рис. 2а) и Li_xSi@O@Al (рис. 2в) выглядят однородными. Границы Ti/Si@O@Al и Ti/Li_xSi@O@

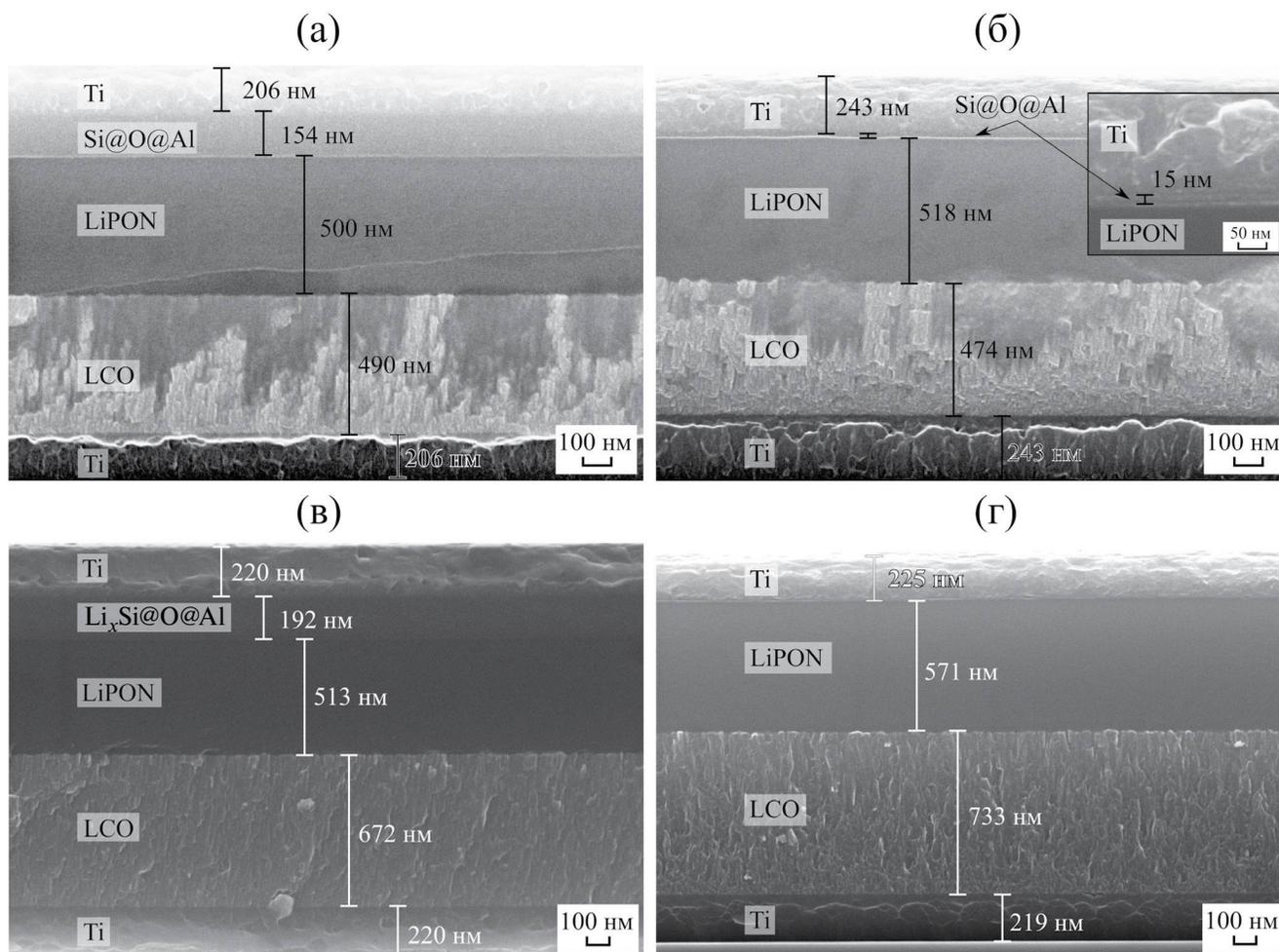


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечного скола ТТЛИА: (а) – с анодом Si@O@Al толщиной 154 нм, (б) – образец с анодом Si@O@Al толщиной 15 нм, (в) – с литированным анодом $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$ и (г) – “безанодный” образец.

Al на сколе выглядят ровными, без отслоений. На рис. 2г представлен типичный “безанодный” аккумулятор. Титан известен как один из лучших адгезионно-активных материалов, однако при скалывании в некоторых местах титановый токоотвод отделился от LiPON.

В табл. 2 представлены данные элементного анализа слоев ТТЛИА. Отношение Al/Si в образце Si@O@Al составляет 0.25, что несколько ниже по сравнению со стехиометрическим составом мишени Si_3Al (Al/Si=0.33). Неожиданно сильное отклонение состава обнаружено в слое $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$. Здесь отношение Al/Si составляет 0.06, что ниже в 3.5 раза по сравнению с отношением элементов для мишени $\text{Si}_3\text{Al}_{0.64} \cdot 0.12\text{Li}_2\text{O}$ (Al/Si = 0.21). Такое отклонение вероятно связано с уменьшением скорости распыления алюминия мишени с добавкой Li_2O . Отношение элементов P, O и N в пленке LiPON удовлетворяют требованиям для электролита $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ где

$2.6 \leq x \leq 3.5$, $1.9 \leq y \leq 3.8$ и $0.1 \leq z \leq 1.3$ [22]. Состав катодной пленки LCO, определенный с помощью методов ЭДРА и ИСП-АЭС, близок к стехиометрии мишени LiCoO_2 .

Средняя плотность LCO, измеренная в данной работе, составляет 4.5 ± 0.4 г/см³, что ниже, чем у объемного кристаллического материала LiCoO_2 – 5.05 г/см³ [23]. Плотность и элементный состав позволяют оценить теоретическую удельную емкость слоя LCO. Теоретическая емкость Li_xCoO_2 при условии, что извлекается весь литий ($0 < x < 1$) составляет 274 мА ч/г. В действительности, обратимый диапазон ограничен значениями $0.5 < x < 1$, а выход за нижний предел $x = 0.5$ приводит к переходу из гексагональной в моноклинную структуру [24] и резкому уменьшению емкости. Следовательно, теоретическая обратимая емкость слоя LCO составляет $Q_{\text{теор}}^M \approx 137$ мА ч/г [25]. В случае тонких пленок, удобно работать с удельной объемной емкостью

Таблица 2. Элементный состав функциональных слоев ТТЛИА

Слой	Метод	Состав, ат. %	Стехиометрическая формула
Si@O@Al	ЭДРА	Si – 63.6 O – 16 Al – 20.4	SiO _{0.25} Al _{0.32}
Li _x Si@O@Al	ЭДРА	Si – 65.9 O – 29.8 Al – 4.2	Li _x SiO _{0.45} Al _{0.06}
LiPON	ЭДРА	P – 25.4 O – 62.6 N – 12.0	Li _x PO _{2.5} N _{0.47}
LCO	ЭДРА и ИСП-АЭС	Li – 26.6 Co – 26.6 O – 46.8	LiCoO _{1.76}

в единицах мкА ч/(см² мкм), где 1 мкА ч/(см² мкм) = 10 мА ч/см³. Удельная объемная емкость связана с удельной массовой емкостью соотношением $Q^V_{\text{теор}} = Q^M_{\text{теор}} \rho$, тогда для плотности $\rho(\text{LCO}) = 4.5 \text{ г/см}^3$ получаем 616.5 мА ч/см³ или 61.6 мкА ч/(см² мкм). Оценим удельную объемную емкость анода Si@O@Al. Если принять удельную емкость Si@O@Al равной 1500 мА ч/см² [26], а среднюю плотность ~2.2 г/см³, то $Q^V_{\text{теор}}$ будет приблизительно равна 330 мкА ч/(см² мкм). Таким образом, баланс емкостей электродов равной площади соответствует отношению толщин слоев $d(\text{LCO})/d(\text{Si@O@Al}) = 5.3$ (т.е. катоду с толщиной 500 нм соответствует анод с толщиной 94 нм).

На рис. 3 представлен спектр комбинационного рассеяния слоя LCO после удаления фона и спектральной подгонки с использованием функции Гаусса.

В спектре LCO разрешены четыре пика: 477 см⁻¹, 521 см⁻¹, 590 см⁻¹ и 672 см⁻¹. Первый и третий пики соответствуют колебательным модам растяжения Co-O (E_g) и изгиба O-Co-O (A_{1g}) гексагональной структуры HT-LiCoO₂ (пространственная группа $R-3m$) [27, 28]. Несмотря на значительный разброс в литературных данных относительно положений пиков E_g и A_{1g} , разница между ними примерно равна $\Delta = 110 \text{ см}^{-1}$, что очень близко к результатам настоящей работы 113 см⁻¹. Пики 521 и 672 см⁻¹ принадлежат примесной фазе Li_xCo₃O₄ [28, 29], хотя раман-активными являются только колебания структурных звеньев Co₃O₄. Фаза Li_xCo₃O₄ ранее была обнаружена в пленках LCO, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления [30] и импульсно-лазерного испарения [31].

Таким образом, катодный слой LCO, нанесенный на подложку без дополнительного нагрева, содержит как высокотемпературную гексагональную фазу HT-LiCoO₂, так и примесную фазу Li_xCo₃O₄, обедненную литием и кислородом.

Электрохимические испытания ТТЛИА

На рис. 4 представлены разрядные кривые образцов с анодами Si@O@Al, Li_xSi@AO@Al и “безанодных” аккумуляторов. Все образцы с анодами имели порядковые номера 1–3 в своей партии, “безанодный” образец – 4. Наибольшая удельная емкость 45.45 мкА ч/(см² мкм) была получена для образца с анодом Si@O@Al толщиной 154 нм, что составляет 74% от расчетного значения емкости катода 61.6 мкА ч/(см² мкм). Наименьшая удельная емкость 34.3 мкА ч/(см² мкм) (56% от расчетной) получена для образца с тонким анодом Si@O@Al. Промежуточные значения

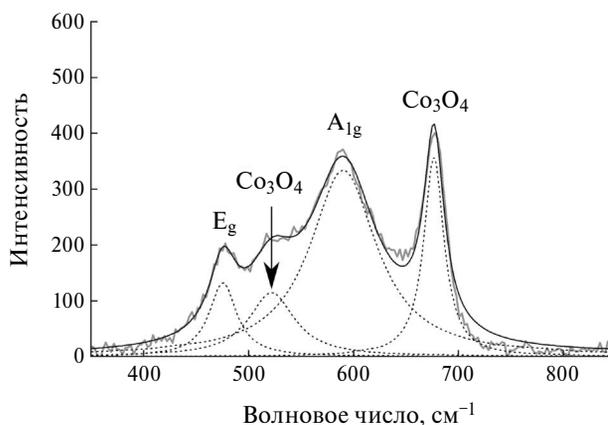


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния катодного слоя LCO, нанесенного на подложку со структурой Ti(200 нм)/SiO₂(900 нм)/Si.

емкостей получены для образцов с литированным анодом $\text{Li}_x\text{Si}@/\text{AO}@/\text{Al}$ – 42.3 мкА ч/(см² мкм) (69% от расчетной) и “безанодного” аккумулятора – 38.3 мкА ч/(см² мкм) (62% от расчетной). Однако благодаря более высокому рабочему напряжению ~3.7 В, удельная энергия “безанодного” ТТЛИА превосходит удельную энергию сопоставимых по удельной емкости аккумуляторов с анодами $\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ -154 нм и $\text{Li}_x\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ с рабочим напряжением ~3.0 В (табл. 3).

На рис. 5 представлены ЦВА образцов с различными анодами. Основной пик на положительном полуцикле ЦВА соответствует реакции окисления $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$ катода во время заряда аккумулятора, которая сопровождается экстракцией Li^+ из катодной матрицы. Пик на отрицательном полуцикле соответствует реакции восстановления $\text{Co}^{+4}/\text{Co}^{+3}$ во время разряда и внедрения Li^+ обратно в катод. Положение пиков зависит от материала анода. Экстремумы ЦВА-пиков “безанодного” образца соответствуют потенциалам 3.97 В и 3.69 В. В данном случае положение пиков отсчитывается от потенциала металлического лития, который осаждается *in situ* на границе LiPON/Ti . Для сравнения, окислительно-восстановительный потенциал хорошо кристаллизованной

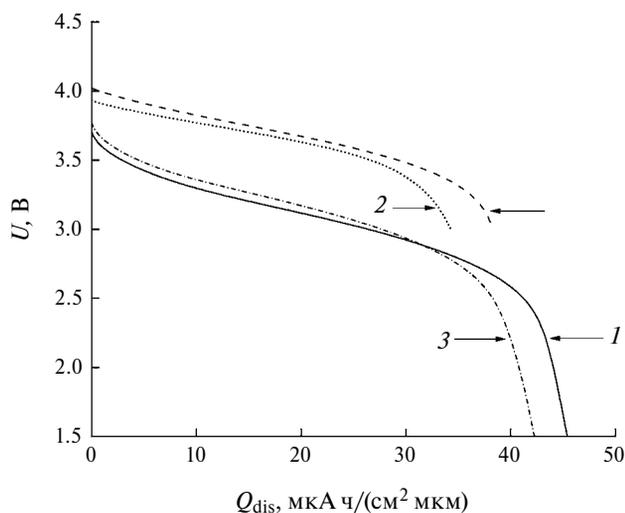


Рис. 4. Сравнение разрядных кривых анодных и “безанодных” ТТЛИА. Обозначения на рисунке: 1 – $\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ (154 нм)/ LiPON (500 нм)/ LCO (490 нм), 2 – $\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ (15 нм)/ LiPON (518 нм)/ LCO (474 нм), 3 – $\text{Li}_x\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ (192 нм) / LiPON (513 нм)/ LCO (672 нм) и 4 – “безанодный” ТТЛИА со структурой (*in situ* Li)/ LiPON (571 нм)/ LCO (733 нм). Плотность тока равна 32 мкА/см², потенциальное окно 1.5 В – 3.8 для ТТЛИА с анодами $\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ -154 нм и $\text{Li}_x\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$, 3.0 – 4.0 В для “безанодного” и $\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ -15 нм.

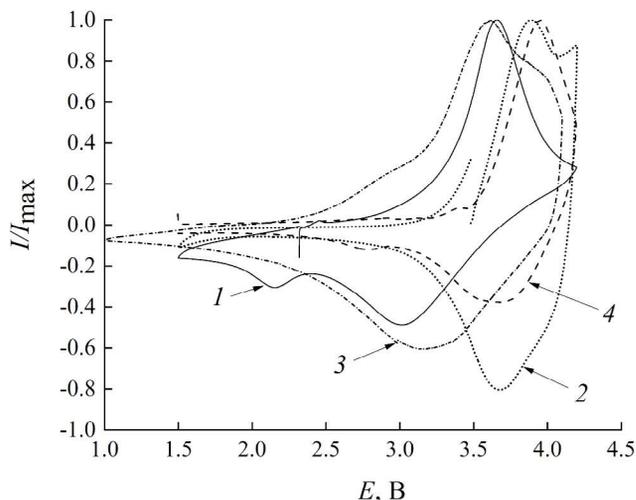


Рис. 5. ЦВА образцов ТТЛИА с различными анодами. Нумерация на рисунке соответствует образцам с анодами: 1 – $\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ -154 нм, 2 – $\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ -15 нм, 3 – $\text{Li}_x\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ и 4 – “безанодный”. Скорость развертки потенциала – 0.5 мВ/с, пределы циклирования 1.5 В-4.2 для ТТЛИА с анодами $\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ -154, $\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ -15 нм и “безанодного” образца, 1.0-4.1 В для образца $\text{Li}_x\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$.

пленки LiCoO_2 с гексагональной кристаллической структурой (HT-LiCoO_2) находится в пределах 3.8 – 4.2 В относительно Li^0/Li^+ [32]. Данные ЦВА для “безанодного” образца подтверждают наличие высокотемпературной гексагональной фазы HT-LiCoO_2 в слое LCO . С другой стороны, обнаруженные пики достаточно широкие, что свидетельствует о нанокристаллическом строении катода. Похожая картина наблюдалась после отжига тонкой пленки LCO при температуре 500 °С [33].

Образцы с анодом $\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ толщиной 154 нм и $\text{Li}_x\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ толщиной 192 нм имели экстремумы при потенциалах 3.65 В/3.02 В и 3.6 В/3.2 В соответственно. В первом случае потенциалы измерялись относительно потенциала литирования $\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ ~0.2 В (относительно Li^0/Li^+) и делитирования $\text{Li}_x\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ при потенциале ~0.6 В (относительно Li^0/Li^+) [34]. Экстремумы основных ЦВА-пиков образца с тонким $\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}$ (15 нм) находятся при потенциалах 3.89 и 3.68 В. Данные значения близки к потенциалам, полученным для “безанодного” образца. Это связано с тем, что емкость анода несопоставимо меньше емкости катода. В процессе заряда избыток ионов лития из катода осаждается в виде металла на границе $\text{Si}@/\text{O}@/\text{Al}/\text{Ti}$, аналогично процессу в “безанодных” аккумуляторах. Таким образом, образцы ТТЛИА с тонким

анодным слоем Si@O@Al представляют собой переходный тип между анодным и “безанодным” аккумуляторами.

На ЦВА некоторых образцов также наблюдалась вторая пара более слабых пиков. Для “безанодных” образцов экстремумы дополнительных пиков располагались при потенциалах ~ 3.39 и ~ 2.78 В, а для образцов с анодом Si@O@Al-154 нм – при потенциалах ~ 2.45 и ~ 2.15 В. Данные пики, вероятно, связаны с окислительно-восстановительными процессами в примесной фазе $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ [35].

На рис. 6 представлены зависимости разрядной емкости различных ТТЛИА от номера цикла. Для удобства сравнения разрядные емкости были нормированы относительно емкости, полученной в ходе первого рабочего цикла. Образцы с анодами Si@O@Al-154 нм, Si@O@Al-15 нм и $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$ прошли суммарно по 100 циклов, а “безанодный” образец – 74 цикла. Образцы с анодами Si@O@Al-154 и $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$ демонстрируют хорошую циклируемость.

Циклируемость аккумуляторов удобно сравнивать с помощью параметра – темпа деградации (f_d^{cyc}), который показывает относительное падение емкости за один цикл и рассчитывается по формуле:

$$f_d^{\text{cyc}} = \frac{Q_{\text{dis}}(1) - Q_{\text{dis}}(n)}{Q_{\text{dis}}(1) \cdot n} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где n – количество пройденных циклов, $Q_{\text{dis}}(1)$ – разрядная емкость в первом цикле и $Q_{\text{dis}}(n)$ – разрядная емкость в n -м цикле. Темпы деградации образцов Si@O@Al-154 нм и $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$ составили 0.12%/цикл и 0.10%/цикл соответственно. Образец с тонким анодом Si@O@Al-15 нм потерял 38% от первоначальной емкости за 100 циклов ($f_d^{\text{cyc}} \approx 0.38\%/цикл$), а “безанодный” образец – 32% за 74 цикла ($f_d^{\text{cyc}} \approx 0.43\%/цикл$).

В случае “безанодных” аккумуляторов деградация значительно ускоряется за счет неравномерного *in situ* осаждения лития на границе с электролитом, что также отмечалось в других работах [10, 36]. Это хорошо видно на СЭМ-изображении поперечного скола “безанодного” образца после циклирования (см. рис. 7). Кроме того, адгезия лития к титановому токоотводу невелика, а необходимый контакт создается в основном за счет ламинирующей пленки. После удаления пленки верхний токоотвод легко отшелушивается. Сравнительно хорошая циклируемость аккумуляторов с анодами Si@O@Al-154 нм или $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$ обусловлена сочетанием надежного адгезионного сцепления анода и электролита, а также умеренным изменением объема анодного слоя во время циклирования. Последнее достигается за счет баланса емкостей анода и катода. Во всех случаях кулоновская эффективность составляла более 99%. Из этого следует, что основным механизмом деградации является уменьшение активной площади ТТЛИА в результате медленного механического разрушения контакта с верхним токоотводом.

В табл. 3 сведены характеристики аккумуляторов с различными анодами. Аккумуляторы с анодами Si@O@Al-154 нм и $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$ обладают рядом преимуществ, включая широкий диапазон рабочих напряжений, относительно высокую емкость и низкий темп деградации. “Безанодные” аккумуляторы имеют высокое рабочее напряжение и, как следствие, наибольшую энергоемкость среди представленных образцов. Однако высокий темп деградации нивелирует это преимущество после первых 20 циклов. Можно отметить, что добавление тонкого слоя Si@O@Al немного улучшает циклируемость по сравнению с “безанодными” ТТЛИА, при этом сохраняется высокое рабочее напряжение, характерное для “безанодных” ТТЛИА или аккумуляторов с литиевым металлическим анодом.

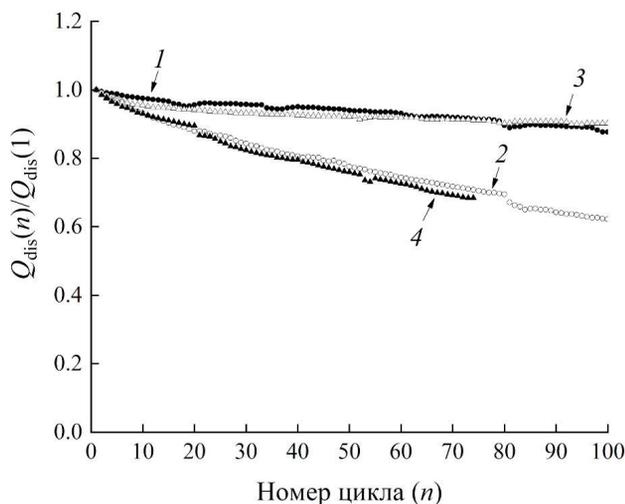


Рис. 6. Зависимость разрядной емкости от номера цикла. Нумерация на рисунке соответствует образцам с анодами: 1 – Si@O@Al-154 нм, 2 – Si@O@Al-15 нм, 3 – $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$ и 4 – “безанодный”. Плотность тока заряда-разряда 32 мкА/см^2 . Для образцов с анодами Si@O@Al-154 нм и $\text{Li}_x\text{Si@O@Al}$ использовалось потенциальное окно 1.5 – 3.8 В, для “безанодного” образца и с тонким анодом Si@O@Al-15 нм – окно 3.0 – 4.0 В.

Таблица 3. Параметры ТТЛИА с различными анодами

Тип анода	Окно, В	Q_{dis}^V , мкА ч/(см ² мкм)	\bar{U}_{dis} , В	W_{dis}^V , мкВт ч/(см ² мкм)	f_d^{cyc} , %/цикл
Si@O@Al-154 нм	1.5–3.8	45.5	3.0	136.5	0.12
Si@O@Al-15 нм	3.0–4.0	34.3	3.63	124.5	0.38
Li _x Si@O@Al	1.5–3.8	42.3	3.06	129.4	0.10
“Безанодный” (<i>in situ</i> Li)	3.0–4.0	38.3	3.66	140.2	0.43

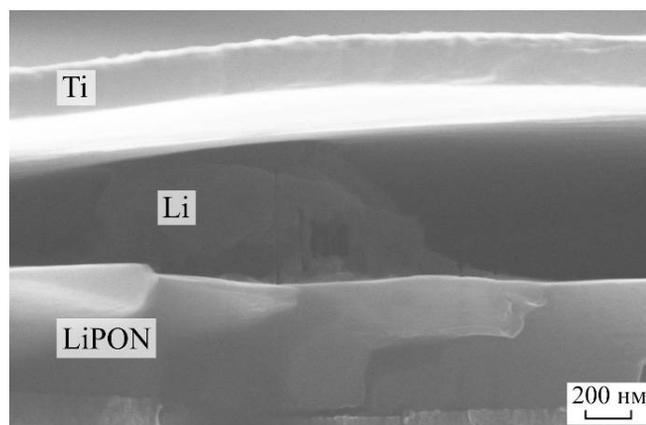


Рис. 7. СЭМ-изображения поперечного скола “безанодного” ТТЛИА после циклирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, “безанодные” аккумуляторы представляют интерес в связи с упрощением технологии изготовления ТТЛИА и относительно высокой удельной энергией. Однако циклируемость “безанодных” аккумуляторов целиком определялась качеством герметизации. Здесь герметизация, кроме основной барьерной функции, обеспечивала механический прижим верхнего титанового токоотвода к LiPON. Напротив, хорошая циклируемость образцов с композитными анодами Si@O@Al-154 нм и Li_xSi@O@Al достигается благодаря правильно подобранным толщинам анода и катода, а также улучшенному адгезионному сцеплению с LiPON за счет введения буферного слоя Si-Al. Образец с анодом Si@O@Al-15 нм имел переходные характеристики — разрядное напряжение составляло 3.63 В, что всего на 0.03 В меньше, чем у “безанодного” образца, кроме того, наблюдалось снижение темпа деградации. Надо полагать, что более тонкая подстройка толщины Si@O@Al позволит обеспечить компромисс между высокой удельной энергией и циклируемостью.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”. Выражаем благодарность сотрудникам Курчатовского комплекса химических исследований (ИРЕА) за проведение анализа методом ИСП-АЭС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ЯргУ № FENZ-2024-0005.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Skundin, A., Kulova, T., Rudy, A., and Mironenko, A., *All solid state thin-film lithium-ion batteries: materials, technology, and diagnostics*. CRC Press, 2021, 201 p.
- Xia, Q., Zan, F., Zhang, Q., Liu, W., Li, Q., He, Y., Hua, J., Liu, J., Xu, J., Wang, J., Wu, C., and Xia H., All-solid-state thin film lithium/lithium-ion microbatteries for powering the Internet of things, *Adv. Mater.*, 2023, vol. 35, p. 2200538. DOI: 10.1002/adma.202200538
- Kuriyama, T., Suzuki, A., Okamoto, Y., Kimura, I., Morikawa, Y., and Mita, Y., A micromachined all-solid on-chip thin-film battery towards uninterrupted photovoltaic cells, *2018 Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS and MOEMS (DTIP)*. IEEE, 2018. p. 1. DOI: 10.1109/DTIP.2018.8394215
- Kasemchainan, J. and Bruce, P.G., All-solid-state batteries and their remaining challenges, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 2018, vol. 62, p. 177. DOI: 10.1595/205651318X696747
- Wu, B., Chen, C., Danilov, D.L., Eichel, R.A., and Notten, P.H., All-solid-state thin film Li-ion batteries: New challenges, new materials, and new designs, *Batteries*, 2023, vol. 9, no. 3, p. 186. DOI: 10.3390/batteries9030186

6. Kerman, K., Luntz, A., Viswanathan, V., Chiang, Y.M., and Chen, Z., Practical challenges hindering the development of solid state Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. A1731. DOI: 10.1149/2.1571707jes
7. Bates, J.B., Dudney, N.J., Gruzalski, G.R., Zuhr, R.A., Choudhury, A., Luck, C.F., and Robertson, J.D., Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films, *Solid State Ionics*, 1992, vol. 53–56, p. 647. DOI: 10.1016/0167-2738(92)90442-R
8. Васильев, С.В., Геращенко, В.Н., Кулова, Т.Л., Лебедев, М.Е., Мазалецкий, Л.А., Метлицкая, А.В., Мироненко, А.А., Московский, С.Б., Никольская, Н.Ф., Пухов, Д.Э., Рудый, А.С., Скундин, А.М., Сологуб, В.А., Федоров, И.С., Чурилов, А.Б. Тонкопленочный положительный электрод на основе оксидов ванадия для литий-ионных аккумуляторов. *Микроэлектроника*. 2016. Т. 45. С. 363. DOI: 10.7868/S0544126916050112 [Vasil'ev, S.V., Gerashchenko, V.N., Kulova, T.L., Lebedev, M.E., Mazaletskii, L.A., Metlitskaya, A.V., Mironenko, A.A., Moskovskii, S.B., Nikol'skaya, N.F., Pukhov, D.E., Rudyi, A.S., Skundin, A.M., Sologub, V.A., Fedorov, I.S., and Churilov, A.B., Thin-film positive electrode based on vanadium oxides for lithium-ion accumulators, *Russ. Microelectron.*, 2016, vol. 45, p. 335.] DOI: 10.1134/S1063739716050115
9. Julien, C.M. and Mauger, A., Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: status and trends, *Ionics*, 2013, vol. 19, p. 951. DOI 10.1007/s11581-013-0913-2
10. Dudney, N.J., West, W.C., and Nanda, J., *Handbook of solid-state batteries: 2nd Edition*. Eds. World Scientific, 2015. vol. 6, 822 p.
11. Phan, V.P., Pecquenard, B., and Le Cras, F., High-performance all-solid-state cells fabricated with silicon electrodes, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, p. 2580. DOI: 10.1002/adfm.201200104
12. Pearse, A.J., Schmitt, T.E., Fuller, E.J., El-Gabaly, F., Lin, C.F., Gerasopoulos, K., Kozen, A.C., Talin, A.A., Rubloff, G., and Gregorczyk, K.E., Nanoscale solid state batteries enabled by thermal atomic layer deposition of a lithium polyphosphazene solid state electrolyte, *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 3740. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00805
13. Mironenko, A.A., Fedorov, I.S., Rudy, A.S., Andreev, V.N., Gryzlov, D.Y., Kulova, T.L., and Skundin, A.M., Charge–discharge performances of the Si–O–Al electrodes, *Monatsh. Chem.*, 2019, vol. 150, p. 1753. DOI: 10.1007/s00706-019-02497-1
14. Рудый, А.С., Мироненко, А.А., Наумов, В.В., Федоров, И.С., Скундин, А.М., Торцева, Ю.С. Тонкопленочные твердотельные литий-ионные аккумуляторы системы LiCoO₂/LiPON/Si@O@Al. *Микроэлектроника*. 2021. Т. 50. С. 370. DOI: 10.31857/S0544126921050057 [Rudy, A.S., Mironenko, A.A., Naumov, V.V., Fedorov, I.S., Skundin, A.M., and Tortseva, Yu.S., Thin-Film Solid State Lithium-Ion Batteries of the LiCoO₂/Lipon/Si@O@Al System, *Russ. Microelectron.*, 2021, vol. 50, p. 333.] DOI: 10.1134/S106373972105005X
15. Neudecker, B.J., Dudney, N.J., and Bates, J.B., “Lithium-Free” thin-film battery with *in situ* plated Li anode, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 517. DOI 10.1149/1.1393226
16. Yamamoto, T., Iwasaki, H., Suzuki, Y., Sakakura, M., Fujii, Y., Motoyama, M., and Iriyama, Y., A Li-free inverted-stack all-solid-state thin film battery using crystalline cathode material, *Electrochem. Commun.*, 2019, vol. 105, p. 1. DOI: 10.1016/j.elecom.2019.106494
17. Lee, S.H., Liu, P., and Tracy, C.E., Lithium thin-film battery with a reversed structural configuration SS/Li/Lipon/Li_xV₂O₅/Cu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, vol. 6, p. A275. DOI: 10.1149/1.1623171
18. Xie, Z., Wu, Z., An, X., Yue, X., Wang, J., Abudula, A., and Guan, G., Anode-free rechargeable lithium metal batteries: Progress and prospects, *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 32, p. 386. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.07.004
19. Liu, S., Jiao, K., and Yan, J., Prospective strategies for extending long-term cycling performance of anode-free lithium metal batteries, *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 54, p. 689. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.11.021
20. Jo, C.-H., Sohn, K.-S., and Myung, S.-T., Feasible approaches for anode-free lithium-metal batteries as next generation energy storage systems, *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 57, p. 471. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.02.040
21. Bates, J.B., Dudney, N.J., Neudecker, B.J., Hart, F.X., Jun, H.P., and Hackney, S.A., Preferred orientation of polycrystalline LiCoO₂ films, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 59. DOI 10.1149/1.1393157
22. Fleutot, B., Pecquenard, B., Martinez, H., Letellier, M., and Levasseur, A., Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 186, p. 29. DOI:10.1016/j.ssi.2011.01.006
23. Akimoto, J., Gotoh, Y., and Oosawa, Y., Synthesis and structure refinement of LiCoO₂ single crystals, *Solid State Chem.*, 1998, vol. 141, p. 298. DOI: 10.1006/jssc.1998.7966
24. Reimers, J.N. and Dahn, J.R., Electrochemical and *in situ* X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO₂, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, p. 2091. DOI 10.1149/1.2221184
25. Bates, J.B., Dudney, N.J., Neudecker, B., Ueda, A., and Evans, C.D., Thin-film lithium and lithium-ion

- batteries, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 135, p. 33.
DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00327-1
26. Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Андреев, В.Н., Грызлов, Д.Ю., Мироненко, А.А., Рудый, А.С., Гусев, В.Н., Наумов, В.В. Исследование тонкопленочных электродов системы кремний-ку-алюминий-кислород для литий-ионного аккумулятора. Электрохимическая энергетика. 2013. Т. 13. № 3. С. 136. [Kulova, T.L., Skundin, A.M., Andreev, V.N., Gryzlov, D.Yu., Mironenko, A.A., Rudy, A.S., Gusev, V.N., and Naumov, V.V., A Study of thin-film electrodes of silicon–aluminum–oxygen system for lithium-ion battery, *Elektrokhimicheskaya Energetika* (in Russian) 2013, vol. 13, no. 3, p. 136.]
27. Liao, C.L. and Fung, K.Z., Lithium cobalt oxide cathode film prepared by rf sputtering, *J. Power Sources*, 2004, vol. 128, p. 263.
DOI:10.1016/j.jpowsour.2003.09.065
28. Prachařová, J., Přidal, J., Bludská, J., Jakubec, I., Vorříček, V., Malkova, Z., Makris, T.D., Giorgi, R., and Jastrabík, L., LiCoO₂ thin-film cathodes grown by RF sputtering, *J. Power Sources*, 2002, vol. 108, p. 204.
DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00018-6
29. Tintignac, S., Baddour-Hadjean, R., Pereira-Ramos, J.P., and Salot, R., High performance sputtered LiCoO₂ thin films obtained at a moderate annealing treatment combined to a bias effect, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 60, p. 121.
DOI:10.1016/j.electacta.2011.11.033
30. Park, H.Y., Lee, S.R., Lee, Y.J., Cho, B.W., and Cho, W.I., Bias sputtering and characterization of LiCoO₂ thin film cathodes for thin film microbattery, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, vol. 93, p. 70.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.024
31. Kuwata, N., Kumar, R., Toribami, K., Suzuki, T., Hattori, T., and Kawamura, J., Thin film lithium ion batteries prepared only by pulsed laser deposition, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2827.
DOI: 10.1016/j.ssi.2006.07.023
32. Iriyama, Y., Nishimoto, K., Yada, C., Abe, T., Ogumi, Z., and Kikuchi, K., Charge-transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium manganese oxide thin-film interface and its stability on cycling, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, p. A821.
DOI 10.1149/1.2178647
33. Liao, C.L., Lee, Y.H., and Fung, K.Z., The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered LiCoO₂ thin films, *J. Alloys Compd.*, 2007, vol. 436, p. 303.
DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.07.033
34. Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Андреев, В.Н., Грызлов, Д.Ю., Мироненко, А.А., Рудый, А.С., Гусев, В.Н., Наумов, В.В. Исследование тонкопленочных кремний-алюминиевых электродов, синтезированных в присутствии кислорода, методом циклической вольтамперометрии. Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 1298.
DOI: 10.7868/S0424857015120099
[Kulova, T.L., Skundin, A.M., Andreev, V.N., Gryzlov, D.Yu., Mironenko, A.A., Rudy, A.S., Gusev, V.N., and Naumov, V.V., Cyclic Voltammetry Studies of Silicon–Aluminum Thin-Film Electrodes Synthesized in the Presence of Oxygen, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1157.]
DOI: 10.1134/S1023193515120095
35. Thackeray, M.M., Baker, S.D., Adendorff, K.T., and Goodenough, J.B., Lithium insertion into Co₃O₄: a preliminary investigation, *Solid State Ionics*, 1985, vol. 17, p. 175.
DOI: 10.1016/0167-2738(85)90069-4
36. Lewis, J.A., Sandoval, S.E., Liu, Y., Nelson, D.L., Yoon, S.G., Wang, R., Zhao, Y., Tian, M., Shevchenko, P., Martínez-Pañeda, E., and McDowell, M.T., Accelerated Short Circuiting in Anode-Free Solid-State Batteries Driven by Local Lithium Depletion, *Adv. Energy Mater.*, 2023, vol. 13, p. 2204186.
DOI: 10.1002/aenm.202204186