

УДК 544.65; 621.355.9

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ (ОБЗОР)¹

© 2025 г. А. М. Скундин^а, *, Т. Л. Кулова^а

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

*e-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2024 г.

После доработки 05.09.2024 г.

Принята к публикации 25.09.2024 г.

Рассмотрены основные особенности полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов и аналогичных аккумуляторов с металлическим литиевым электродом. Отмечены основные области применения таких аккумуляторов. Подробно рассмотрены твердые неорганические электролиты и материалы электродов. Кратко указаны основные производители.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, литиевый электрод, твердый электролит, электродные материалы

DOI: 10.31857/S0424857025010029, EDN: DKXKDQ

ALL SOLID STATE THIN-FILM LITHIUM-ION BATTERIES (REVIEW)²

© 2025 A. M. Skundin^а, * and T. L. Kulova^а

^аFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russia

*e-mail: askundin@mail.ru

The main features of all-solid-state lithium-ion batteries and similar batteries with a lithium metal electrode are considered. The main areas of application of such batteries are noted. Solid inorganic electrolytes and electrode materials are considered in detail. The main manufacturers are briefly listed.

Keywords: li-ion battery, lithium electrode, solid electrolyte, electrode materials

ВВЕДЕНИЕ

Полностью твердотельные тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы [1] представляют собой особую, относительно малотиражную, но очень важную категорию таких устройств. Полностью твердотельные аккумуляторы обладают определенными преимуществами по сравнению с традиционными аккумуляторами с жидкими электролитами. Во-первых, отсутствие органических растворителей повышает безопасность аккумулятора за счет устранения риска возможной утечки жидкости и паров и, следовательно, снижения риска возгорания и взрыва. Во-вто-

рых, растворители жидких электролитов часто участвуют в процессах деградации литий-ионных аккумуляторов, поэтому предполагается, что срок службы твердотельных аккумуляторов будет намного больше. В-третьих, использование жидкого электролита приводит к ряду ограничений на конструкцию и размер аккумулятора. (Типичная толщина обычных сепараторов в литий-ионных аккумуляторах составляет около 20 мкм, тогда как толщина твердых электролитов составляет 1 мкм). Таким образом, концепция полностью твердотельных устройств открывает путь к созданию тонкопленочных (в том числе гибких и прозрачных) и микроаккумуляторов.

Потребность в полностью твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторах возникает в связи с быстро развивающейся микроэлектроникой, особенно с появлением смарт-карт

¹ По материалам доклада на 17-м Международном Совещании “Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела”, Черногоровка, 16–23 июня 2024 г.

² Based on the materials of the lecture at the 17th International Meeting “Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics”, Chernogolovka, June 16–23, 2024.



Рис. 1. Схема полностью твердотельного тонкопленочного литий-ионного аккумулятора.

с батарейным питанием, метками радиочастотной идентификации (**RFID**), умными часами (smart watch), имплантируемыми медицинскими устройствами, удаленными микродатчиками и передатчиками, системы Интернета вещей (IoT) и различными другими беспроводными устройствами, включая интеллектуальное управление зданиями и т.д. Часто эти аккумуляторы необходимо размещать на том же кристалле (чипе), что и само устройство микроэлектроники, создавая так называемую встроенную систему. Технология изготовления твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов должна быть совместима с технологией изготовления интегральной микросхемы, микроэлектромеханических систем (МЭМС-устройств), полупроводникового датчика и т.п., т.е. в целом она должна быть СБИС-совместимой (СБИС – “сверхбольшемасштабная интегральная схема” – общепринятый перевод с английского термина “very large scale integration”, VLSI). Достаточно важными видами тонкопленочных аккумуляторов являются гибкие и прозрачные устройства. Следует отметить, что в последнее время значительный прогресс в области твердотельных литий-ионных аккумуляторов был достигнут за счет экспериментальной разработки и оптимизации твердых электролитов и функциональных материалов электродов.

Интерес к полностью твердотельным литий-ионным аккумуляторам неуклонно возрастает. Число публикаций по этой теме в 2010 г. было около 500, а в 2021 г. превысило 2500 [2]. Можно указать на достаточно подробные обзорные работы [3–16].

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Принципиальная схема полностью твердотельного тонкопленочного литий-ионного аккумулятора показана на рис. 1.

Ничтожная толщина тонкопленочного аккумулятора вынуждает размещать его на более или менее крупном конструктивном элементе (подложке), который может быть частью устройства, питаемого от этого аккумулятора. И это, пожалуй, главное отличие тонкопленочных аккумуляторов от обычных коммерческих литий-ионных аккумуляторов. Второе принципиальное отличие состоит в возможности использования металлического лития в качестве отрицательного электрода в полностью твердотельных аккумуляторах. Известно, что главная особенность литий-ионных аккумуляторов заключается в использовании интеркаляционных электродов вместо металлического лития.

Конструктивная основа тонкопленочного аккумулятора в принципе может быть изготовлена из любого материала, включая металлы, керамику, стекло, полимеры и даже бумагу. Если этот материал является электронным проводником, то конструктивная основа (подложка) может играть роль токоотвода одного электрода (обычно литиевого). В любом случае материал подложки должен соответствовать условиям нанесения и эксплуатации функциональных слоев. Материал подложки не должен взаимодействовать с другими слоями аккумулятора. Материал подложки также должен препятствовать диффузии лития из аккумулятора. Аккумулятор, по сути, состоит из двух электродов, между которыми находится электролит. Внешняя сторона каждого электрода контактирует с соответствующим токоотводом. Аккумулятор в целом заключен в соответствующий корпус. Корпус является весьма важным элементом конструкции. Он должен обеспечивать защиту внутреннего содержимого аккумулятора от внешних физических и химических воздействий, в частности предотвращать взаимодействие активных материалов аккумулятора с воздухом и влагой. В идеале аккумулятор и электронное устройство, питаемое от него, должны быть функционально интегрированы с максимальной эффективностью и контролем напряжения.

Хотя первые попытки создания полностью твердотельных тонкопленочных аккумуляторов предпринимались еще в 50-х годах прошлого столетия, реальный успех был достигнут только через 40 лет и был обусловлен разработкой удачного твердого электролита LiPON – фосфор-оксинитрид лития [17–20]. LiPON получают методом магнетронного радиочастотного распыления мишени из Li_3PO_4 в среде азота. Его усредненный состав можно выразить как $\text{Li}_{3,3}\text{PO}_{3,8}\text{N}_{0,22}$ с неко-

торой неопределенностью содержания азота. Предполагалось, что введение азота в структуру стекла повысит его химическую и термическую стабильность. LiPON устойчив в контакте с металлическим литием, обладает очень низкой электронной проводимостью и адекватной ионной проводимостью около 2.3 мкСм/см при комнатной температуре, и что особенно важно, имеет число переноса лития, равное единице. Напряжение разложения LiPON превышает 5.5 В . С использованием этого самого электролита были изготовлены тонкопленочные аккумуляторы с различными активными материалами положительного электрода, включая $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, TiS_2 , LiCoO_2 и V_2O_5 .

В первое десятилетие 21-го века несколько компаний наладили производство полностью твердотельных тонкопленочных аккумуляторов емкостью от 0.1 до 5 мАч . В этих аккумуляторах использовались отрицательные электроды как из лития, так и из обычных интеркаляционных материалов (Sn, Si, Ge и C). Общая толщина активной части (токоотводы, электроды и электролит) составляла от 20 до 50 мкм . Первые аккумуляторы с электролитом LiPON выдерживали сотни и даже тысячи циклов с низкой деградацией. Столь превосходная цикличность объяснялась сочетанием нескольких факторов. Во-первых, высокой стабильностью LiPON, во-вторых, способностью тонкопленочных материалов выдерживать объемные изменения, вызванные литированием и делитированием, в-третьих, равномерным распределением тока в тонкопленочной структуре.

Схема на рис. 1 показывает “пластинчатую” (одномерную) конструкцию. Более рациональными являются различные 3D-конструкции [4, 21–27]. 3D-конструкции позволяют значительно увеличить удельную энергию аккумулятора, поскольку увеличивается общая площадь поверхности электродов на единице площади подложки. Фактически энергетические потребности микро- и нанoeлектромеханических систем, включая имплантируемые медицинские устройства, системы доставки лекарств, микро-сенсоры и т.д., открыли своеобразную нишу для 3D-аккумуляторов с характерным размером от 1 до 10 мм^3 и мощностью от 10 нВт до 1 мВт .

Описаны разнообразные конструкции 3D-аккумуляторов с регулярной или хаотичной геометрией. Это может быть периодическая решетка или аперриодический ансамбль электродов. Например, это может быть массив цилиндрических (столбчатых) электродов обоих знаков, выращенных на подложках. Два массива разных



Рис. 2. 3D-конструкция с встречно-штыревыми массивами электродов.

электродов вставлены один в другой. Пространство между электродами должно быть заполнено электролитом (рис. 2). Основными недостатками такой конструкции являются довольно большой объем электролита, большое и переменное межэлектродное расстояние.

Более эффективной является конструкция, состоящая из массива столбчатых электродов одного знака, помещенных на подложку и покрытых тонким слоем электролита. Оставшееся пространство в этом случае заполняется активным материалом противоэлектрода.

Интересная конструкция 3D-аккумулятора описана в [21]. Здесь в массивной кремниевой подложке методом анизотропного травления выполнен ряд канавок. Сама подложка играет роль одного токоотвода. Активные слои электродов осаждаются внутри этой высокоструктурированной подложки, начиная с эффективного барьерного слоя, предпочтительно TiN или TaN, для защиты подложки от проникновения лития, за которым следует тонкопленочный кремниевый отрицательный электрод толщиной около 50 нм , твердотельный LiPON-подобный электролит и тонкопленочный материал положительного электрода, в данном примере LiCoO_2 толщиной 1 мкм . Последним наносится второй токоотвод.

Хаотичный аналог регулярной конструкции, изображенной на рис. 2, представляет собой своего рода “губчатая” конструкция (рис. 3). В этом случае сплошная сетка губки (“паутины”), являющаяся катодом, покрыта очень тонким слоем твердого электролита. Остальные пустоты заполнены анодным материалом.

Вероятно, наиболее продвинутой технологией производства 3D-аккумуляторов является 3D-печать (в англоязычной литературе additive manufacturing (AM)) [28–30]. Эта технология обеспечивает возможность изготовления объектов с хорошо контролируемой и очень сложной геометрией посредством послойного осаждения непосредственно на компьютеризированном

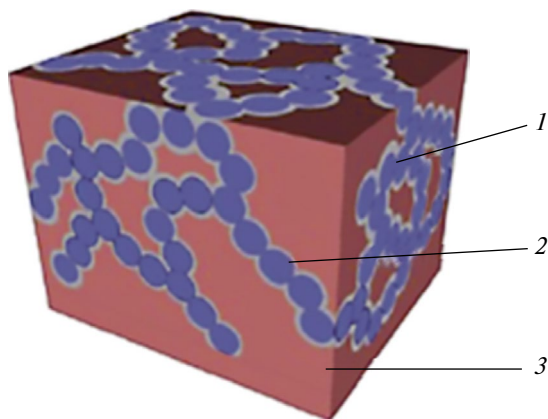


Рис. 3. “Губчатая” конструкция 3D-аккумулятора. 1 – активный материал положительного электрода, 2 – электролит, 3 – активный материал отрицательного электрода (из [24], open access).

оборудовании без использования каких-либо шаблонов. В последнее время разрабатывается 3D-печать литий-ионных аккумуляторов различной геометрии с целью повышения их удельной энергии, удельной мощности и механических характеристик. Фактически, 3D-печать – это не один метод, а группа методов, включающая: (i) экструзию материала (например, прямое письмо чернилами (direct ink writing DIW) и моделирование наплавлением (fused deposition modeling, FDM)); (ii) струйную обработку материалов (например, струйная печать); (iii) струйную очистку связующего; (iv) плавление в порошковом слое (например, селективное лазерное спекание и селективное лазерное плавление); (v) направленное энерговыделение; (vi) фотополимеризацию (например, стереолитография (SLA)); (vii) ламинирование листов. Наиболее популярный метод 3D-печати, применяемый при изготовлении литий-ионных аккумуляторов, – это прямое письмо чернилами. Оборудование для DIW не сложное (и, следовательно, недорогое) и включает в себя простой настольный 3D-принтер, стол с подогревом, пневматический дозатор и микросопло.

Своеобразный вариант 3D полностью твердотельного литий-ионного аккумулятора представляет собой прозрачный (или полупрозрачный) гибкий аккумулятор. Концепция полупрозрачного аккумулятора с непрозрачными активными материалами электродов была предложена в 2011 г. [31] и развита позднее [32]. Концепция основана на принципе электродов с сетчатой структурой. Отличительной особенностью этой сетчатой конструкции является тот факт, что размеры электродов ниже разрешения человеческого глаза, и, таким образом, вся батарея кажется прозрач-

ной. В работе [31] описан тонкопленочный аккумулятор электрохимической системы $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с гель-полимерным электролитом, тогда как в работе [32] описан аккумулятор системы LiCoO_2/Si с электролитом LiPON. Прозрачность обоих аккумуляторов близка к 60%.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Материалы для электролитов. Электролиты твердотельных тонкопленочных аккумуляторов принципиально отличаются от электролитов традиционных литий-ионных аккумуляторов, и разработке и совершенствованию таких электролитов посвящено довольно много исследований (см., например, обзоры [33–42]).

Электролиты для твердотельных тонкопленочных аккумуляторов должны обладать высокой ионной и низкой электронной проводимостью при рабочей температуре (предпочтительно, комнатной), широким окном электрохимической стабильности, технологичностью, совместимостью с электродами. Последняя особенность предполагает, что электролит должен быть устойчив к взаимодействию с электродами, особенно с электродами из лития и его сплавов, и иметь одинаковые коэффициенты теплового расширения с обоими электродами. В качестве твердых электролитов используются как кристаллические, так и аморфные материалы. Типичным представителем аморфного (стеклообразного) электролита для твердотельных тонкопленочных аккумуляторов является уже упомянутый LiPON. Другими примерами аморфных твердых электролитов являются оксидные и сульфидные стекла. Кристаллические твердые электролиты представлены твердыми растворами со структурой перовскита, литий-ионными проводниками типа NASICON, LISICON и тлио-LISICON, а также литий-ионными проводниками типа граната.

Интересный пример LiPON-подобного стеклообразного электролита – так называемый LiSON с типичным составом $\text{Li}_{0.29}\text{S}_{0.28}\text{O}_{0.35}\text{N}_{0.09}$ и ионной проводимостью около 2×10^{-5} См/см [43]. Этот материал был изготовлен методом ВЧ-магнетронного распыления с использованием мишени Li_2SO_4 в атмосфере чистого азота. Такой же проводимостью обладает и другой аналогичный стеклообразный электролит, известный как LiPOS ($6\text{LiI}-4\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$) [44].

Сульфидные стеклообразные твердые электролиты, особенно с высокой концентраци-

ей ионов Li^+ , обладают в целом более высокой проводимостью, чем LiPON -подобные электролиты. В системе $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ при содержании Li_2S более 70 мол. % электролиты имеют проводимость более 10^{-4} См/см, что на полтора порядка выше проводимости LiPON -подобных аналогов. Правда, синтез сульфидных стекол с достаточно высокой концентрацией ионов Li^+ затруднен из-за легкой кристаллизации в процессе охлаждения, поэтому такие стекла изготавливают методом двухвалковой быстрой закалки или механического фрезерования. Добавление галогенидов, боргидрида или ортофосфата лития приводит к повышению проводимости стекол до 10^{-3} См/см при комнатной температуре. Например, электролит состава $95(80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5) + 5\text{LiI}$ имеет проводимость 2.7 мСм/см [45], электролит состава $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ со структурой аргиродита – 10.2 мСм/см [46], а электролит состава $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ – 8.4 мСм/см [47].

Своего рода паллиатив представляют промежуточные формы, так называемые стеклокерамические электролиты. Их проводимость выше, чем у аморфных, но ниже, чем у кристаллических электролитов. Такие стеклокерамические электролиты можно получить кристаллизацией настоящих стеклоэлектролитов. Выделение термодинамически стабильных кристаллических фаз из исходного стекла приводит к снижению межзеренного сопротивления. Например, в [48] описаны стеклокерамические электролиты, полученные термообработкой стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. Максимальная проводимость 1.3 мСм/см достигнута в системе, термообработанной при температуре 950°C .

Еще более высокой проводимостью обладают стеклокерамики составов $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ [49], $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ [50], $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ [51] и $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [51]. Стеклокерамику $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ синтезировали термообработкой соответствующего стекла при температуре около 240°C (несколько выше температуры кристаллизации). Такая обработка привела к увеличению проводимости при комнатной температуре до 3.2 мСм/см. Проводимость стеклокерамики $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ составляет 0.74 мСм/см. Стеклокерамики $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ и $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ демонстрируют проводимость при комнатной температуре 1.3 и 17 мСм/см (!) Стеклокерамический электролит $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ($70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$) характеризуется не только самой высокой проводимостью, но и самой низкой энергией активации проводимости 17 кДж/моль при комнатной температуре (и,

следовательно, самой слабой температурной зависимостью проводимости).

Наиболее популярные кристаллические электролиты семейства перовскитов типа (ABO_3) с $\text{A} = \text{Li}, \text{La}$ и $\text{B} = \text{Ti}$ – это твердые растворы с общей формулой $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (где квадрат обозначает вакансию решетки) [52]. Обычно $0.04 < x < 0.17$, в этом случае используется сокращение LLTO. Такие электролиты имеют проводимость при комнатной температуре порядка 1 мСм/см. Еще более высокую проводимость имеют обогащенные литием оксигалогениды со структурой антиперовскита. Например, соединение $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ демонстрирует удельную проводимость около 2 мСм/см при комнатной температуре и около 5 мСм/см при температуре 230°C [53].

Классическим примером электролита со структурой NASICON является $\text{NaA}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}$ и Zr . Такую структуру можно представить как каркас $[\text{A}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^-$, состоящий из октаэдров AO_6 и тетраэдров PO_4 . Наиболее популярным Li^+ -проводящим электролитом с NASICON-подобной структурой является $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), принадлежащий к семейству с общей формулой $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{V}, \text{Sc}$). Среди Li^+ -проводящих электролитов с NASICON-подобной структурой наибольшую проводимость при комнатной температуре 3 мСм/см имеет $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP). Представляет интерес кремнийзамещенный электролит, в котором часть фосфора заменена на кремний $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{PO}_4)_{3-y}$.

Аналог электролитов со структурой NASICON – LISICON с формулой $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ обладает слишком низкой проводимостью и не представляет практического интереса. В то же время очень привлекательным является тито-LISICON [54]. Наибольшую проводимость – 2.2 мСм/см – проявляет электролит состава $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ (который можно рассматривать как $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}$ с $x=0.75$). В то же время электролиты $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ оказались несовместимыми с графитовым отрицательным электродом. Для решения этой проблемы авторы работы [55] предложили конструкцию аккумулятора с двухслойным твердым электролитом. Слой, обращенный к отрицательному (графитовому) электроду, представляет собой стекло $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, а слой, обращенный к положительному (LiCoO_2) электроду, – кристаллический материал $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$. Известно, что первый электролит устойчив к электрохимическому восстановлению, а второй – к окислению.

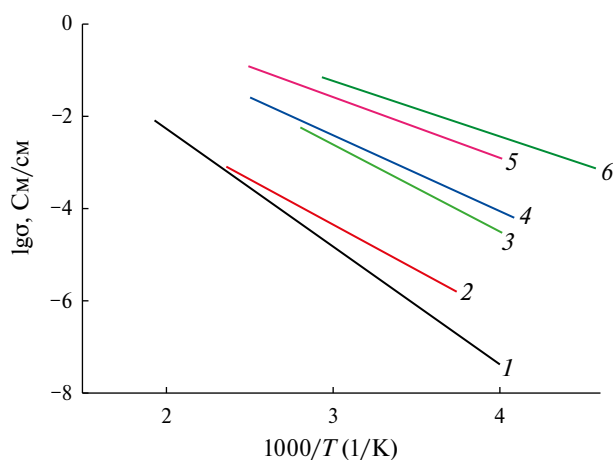


Рис. 4. Температурная зависимость удельной проводимости твердых электролитов. 1 – LiPON, 2 – $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$, 3 – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, 4 – стеклокерамический $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 5 – $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, 6 – $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$.

Еще более высокую проводимость – 12 мСм/см – имеет аналогичный суперионный проводник состава $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ со специальной кристаллической структурой [56].

Особое внимание в последнее время уделяется твердым электролитам со структурами, близкими к гранату. Идеальные гранаты можно представить общей формулой $\text{A}_3\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$, где $\text{A} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Y}, \text{La}$ или редкоземельные элементы; $\text{B} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Mn}, \text{Ni}$ или V ; $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ или Al . Важнейшей особенностью структуры граната является способность внедрять в структуру ионы Li^+ . Гранаты обычно содержат от пяти до семи атомов Li на формульную единицу. Увеличение числа атомов лития в формульной единице до пяти, как, например, в $\text{Li}_5\text{La}_3\text{B}'_2\text{O}_{12}$ ($\text{B}' = \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Na}, \text{Ta}$), приводит к увеличению ионной проводимости на три порядка до 2×10^{-5} См/см [57]. Частичная замена Zr в литий-обогащенном гранате $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ на Nb позволяет получить материал с литий-ионной проводимостью до 0,8 мСм/см [58]. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, легированный Ga , имеет ионную проводимость 0,54 мСм/см [59]. Для замещенного граната $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ сообщалось о проводимости при комнатной температуре 0,9 мСм/см [60]. Легирование электролита со структурой граната бромид-анионом приводит к увеличению проводимости ионов Li^+ в 2–3 раза.

На рис. 4 приведены сводные данные о температурной зависимости проводимости различных твердых электролитов. Как правило, эти зависимости хорошо описываются уравнением Аррениуса (в отличие от многих жидких электролитов). Рисунок 4 наглядно показывает также, как по-

высилась проводимость новых электролитов по сравнению с LiPON.

Материалы для отрицательных электродов. Как уже указывалось, существенное преимущество твердотельных тонкопленочных аккумуляторов состоит в возможности использования металлического лития в качестве отрицательного электрода. Литий имеет максимальную теоретическую удельную емкость и наиболее отрицательный равновесный потенциал, поэтому использование металлического лития при прочих равных условиях обеспечивает наибольшее разрядное напряжение. Однако использование металлического лития в качестве перезаряжаемого отрицательного электрода в аккумуляторах с жидким апротонным электролитом наталкивается на известные фундаментальные проблемы дендритообразования и инкапсуляции. Обе проблемы приводят к резкому сокращению срока службы.

При контакте металлического лития с твердым электролитом проблемы дендритообразования не играют такой решающей роли, как в случае жидких электролитов. Это утверждение наглядно подтверждается успешной коммерциализацией полностью твердотельных аккумуляторов с металлическим литиевым отрицательным электродом, реализованной в Оак-Риджской национальной лаборатории (США) в начале текущего тысячелетия, а также в таких компаниях, как STMicroelectronics, CymbetTM Corp., Front Edge Technology, Inc., Exxellatron и др. Например, компания STMicroelectronics заявляла, что ресурс ее тонкопленочных аккумуляторов достигает 4000 циклов. Для борьбы с дендритообразованием на границе с твердыми электролитами применяют те же приемы, что были отработаны в системах с жидким электролитом, в первую очередь создание литиефильной подложки-токоотвода и нанесение искусственных SEI (solid electrolyte interface, пассивная пленка) [61].

Как правило, литиевые электроды наносятся методом термического испарения или магнетронного распыления непосредственно на твердый электролит [62]. Типичная толщина литиевого тонкопленочного электрода составляет 2–5 мкм, что соответствует емкости 0,4–1,0 мА ч/см².

Серьезным недостатком аккумуляторов с металлическим литиевым отрицательным электродом является ограниченная рабочая температура, определяемая температурой плавления лития (180,54°C). Поскольку тонкопленочные твердотельные аккумуляторы предназначены в первую очередь для микроэлектронных устройств,

эти аккумуляторы используются в современной полупроводниковой технике, т.е. должны быть пригодны для пайки при более высоких температурах. Достаточно остроумным вариантом, позволившим решить эту проблему, является так называемая “безлитиевая конструкция” [63]. Такой безлитиевый аккумулятор собирается без металлического лития (и, следовательно, выдерживает процедуры высокотемпературного оплавления припоем), но с некоторым избытком активного материала положительного электрода. В ходе первого заряда на токоотводе осаждается необходимое количество лития. (В этом отношении “безлитиевые” аккумуляторы подобны популярным в последнее время так называемым “безанодным” аккумуляторам.) Для правильного функционирования безлитиевого аккумулятора очень важно, чтобы материал токоотвода отрицательного электрода не образовывал интерметаллических соединений с литием. Наиболее подходящим материалом в этом отношении является медь, которая используется в качестве токоотводов в обычных литий-ионных аккумуляторах, хотя обсуждаются и некоторые альтернативные материалы, такие как Ti, Co и TiN.

Другой подход к повышению рабочей температуры тонкопленочных твердотельных аккумуляторов заключается в замене чистого лития литиевым сплавом, например сплавом с магнием. Температура плавления такого сплава в зависимости от содержания магния колеблется от 200°C при содержании магния 4 ат. % до 400°C при содержании магния 40 ат. %.

Однако более фундаментальным решением проблемы является замена литиевого электрода электродом, типичным для литий-ионных аккумуляторов, т.е. электродом, в котором ионы лития обратимо внедряются в некоторую матрицу. В качестве таких матриц (как и в традиционных литий-ионных аккумуляторах) могут использоваться элементы 4-й группы Периодической системы (углерод, кремний, германий, олово), оксиды и некоторые другие соединения.

Кремний, как известно, обладает рекордной способностью к обратимому внедрению лития. При внедрении лития в кремний образуются интерметаллические сплавы, а самым богатым литием интерметаллическим соединением является $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$), что соответствует удельной емкости 4200 мА ч/г. Такой сплав образуется только при повышенных температурах. При комнатной температуре самым богатым литием интерметаллидом является $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$), что соответствует

удельной емкости 3590 мА ч/г. Следует подчеркнуть, что указанные значения удельной емкости относятся к процессу внедрения лития в кремний, т.е. к заряду отрицательного электрода. При разряде, т.е. при извлечении лития из интерметаллида $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$, удельная емкость составляет 1852 мА ч/г (напомним, что удельная емкость чистого лития равна 3828 мА ч/г). Внедрение лития в кремний протекает при потенциалах, близких к потенциалу лития, а его анодное извлечение — в основном в интервале 0.3–0.5 В (Li^+/Li).

Принципиальная возможность длительного функционирования кремниевого электрода в контакте с твердым электролитом (LiPON) была экспериментально подтверждена в работе [64]. В [65] был использован электролит LiPON, допированный бором. В более поздней работе [66] показана совместимость пористого кремния с стеклообразным электролитом состава $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$. В этой работе на протяжении 100 циклов емкость кремниевого электрода составляла почти 3000 мА ч/г. В работах [67, 68] показана работоспособность электродов из аморфного кремния в контакте со стекло-керамическим электролитом состава $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$. В [69] описаны характеристики монолитного кремниевого электрода толщиной 1 мкм в контакте с электролитом со структурой граната ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ допированный 3 вес. Al_2O_3). Здесь достигнута удельная емкость 2685 мА ч/г. Увеличение толщины электрода до 2 и 3 мкм привело к ожидаемому снижению емкости до 1700 и 830 мА ч/г. Стабильное циклирование кремниевых электродов со столбчатой структурой в контакте с аргиродито-подобным электролитом состава $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ доложено в [70]. Близкие результаты для электродов из микрочастиц кремния приводятся в [71–73]. В последней работе также показано, что введение в состав сульфидного электролита небольшого количества LiI приводит к повышению эластичности электролита и предохраняет частицы кремния от разрушения при литировании-делитировании.

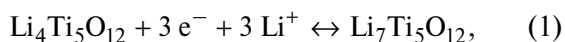
Электроды в виде пленок из смеси кремния с FeS толщиной до 1 мкм в контакте с вышеупомянутым сульфидным стеклокерамическим электролитом демонстрировали удельную емкость 3000 и 2200 мА ч/г при разряде в режимах C/10 и 10 C [74].

Известно, что при внедрении достаточно большого количества лития в кремний происходит значительное увеличение удельного объема, приводящее к возникновению внутренних напряжений и разрушению материала. Для пре-

дотвращения этого разрушения в традиционных литий-ионных аккумуляторах с жидким электролитом широко используются наноматериалы на основе кремния и его сплавов. Обычно используют разнообразные наноформы (нанопорошки, нановолокна, тонкие пленки и т.д.) Особый интерес представляют многослойные структуры, в которых тонкие слои кремния перемежаются слоями других материалов [75–81]. Слоистые структуры Si–O–Al, хорошо зарекомендовавшие себя в контакте с твердым электролитом LiPON, описаны в работах [82–87]. Из других композиционных материалов на основе кремния, использованных в качестве отрицательных электродов в контакте с твердыми электролитами, следует упомянуть композиты с углеродом [88], оловом [89] и даже таким экзотическим материалом, как $\text{Li}_x\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ [90, 91].

При использовании кремния в виде микро- и нанопорошков в состав активной массы электрода вводят твердый электролит [92, 93]. Хорошую способность к циклированию в контакте с твердым электролитом показывают также пленки аморфного кремния [94, 95].

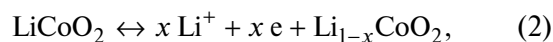
Если максимальной удельной емкостью по внедрению лития обладает кремний, то лучшая циклируемость свойственна титанату лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Отличительной особенностью этого материала является практическое постоянство его удельного объема при полном литировании (и обратном делитировании) и, как следствие, отсутствие внутренних напряжений при циклировании электродов [96]. Процесс обратимого литирования/делитирования описывается уравнением



следовательно, теоретическая удельная емкость этого процесса составляет 175 мА ч/г. Титанат лития, как таковой и в виде различных допированных производных, нашел очень большое применение в аккумуляторах с жидким электролитом. Примеры его использования в контакте с твердыми электролитами довольно редки. В [97, 98] приводятся характеристики модельного аккумулятора с отрицательным электродом из сплава лития с индием и положительным электродом из композита $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, стеклокерамического электролита ($70\text{Li}_2\text{S} \cdot 29\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 1\text{P}_2\text{S}_3$) и электропроводной добавки из углеродного волокна. На зарядных и разрядных характеристиках такой модели отмечались почти горизонтальные прямые (что характерно для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Модели выдержали 700 циклов при плотности тока 10 мА/см² без заметной

деградации. Удельная емкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ составила в данном случае 140 мА ч/г. В [99] описаны макеты аккумуляторов с сульфидными электролитами составов $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ и $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$. В этих макетах в качестве положительного электрода использована смесь LiCoO_4 с электролитом и электропроводной добавкой (ацетиленовой сажей), а в качестве отрицательных электродов – смесь композита $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с графитом, электролита и электропроводной добавки. Докладывается о достижении феноменальных результатов – стабильное циклирование до 1000 циклов в режимах до 0.9 С при температуре –30°C и в режимах до 150 С и 1500 С при температурах, соответственно, 25 и 100°C.

Материалы для положительных электродов. Наиболее популярным активным материалом для положительных электродов полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов остается литированный оксид кобальта LiCoO_2 (уже упоминавшийся в ссылках [20, 32, 40, 56, 63, 79, 99]). К сожалению, глубокое циклирование (делитирование при потенциалах выше 4.2 В, что означает извлечение примерно 50% или более Li) приводит к необратимым искажениям кристаллической решетки LiCoO_2 от гексагональной до моноклинной симметрии, и это изменение ухудшает характеристики циклирования. Реально при циклировании извлекается только около 50% лития, т.е. электродный процесс описывается уравнением



где $0 < x < 0.5$.

Теоретическая удельная емкость LiCoO_2 составляет 273 мА ч/г, тогда как реальные значения не превышают 140 мА ч/г. Несмотря на это, LiCoO_2 все-таки используется в тонкопленочных аккумуляторах с различными твердыми электролитами [100–114]. Именно с такими положительными электродами были созданы гибкие полупрозрачные аккумуляторы [100, 102]. Определенную проблему составило, однако, взаимодействие LiCoO_2 с сульфидными электролитами [104–106]. При контакте этих материалов происходит взаимная диффузия и образование некоего промежуточного слоя, затрудняющего межфазный транспорт. Один из путей борьбы с этим неприятным явлением – это нанесение на поверхность электрода из LiCoO_2 тончайшего (несколько монослоев) покрытия из различных материалов, в том числе Al_2O_3 [107], LiNbO_3 [108], $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [109] и даже Nb [110].

Радикальным методом увеличения удельной емкости (т.е. глубины циклирования) электродов на основе LiCoO_2 , а также снижения их стоимости является использование смешанных литий-содержащих оксидов, т.е. литированных оксидов кобальта, в которых часть ионов кобальта заменена ионами одного или двух других металлов. Было исследовано довольно много различных многокомпонентных литированных оксидов, из которых наиболее популярными являются системы $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NMC) и $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA), в частности $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. Оба материала в настоящее время считаются экологически чистыми, достаточно дешевыми продуктами с высокой удельной емкостью и хорошей циклируемостью. NMC и NCA очень широко используются в литий-ионных аккумуляторах с жидким электролитом, а примеры их применения в полностью твердотельных аккумуляторах ограничены (например, [115–119]).

Теоретическая удельная емкость NMC составляет 278 мА ч/г, на практике достигается до 230 мА ч/г. NMC имеет ту же структуру, что и LiCoO_2 , т.е. он принадлежит к типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$ слоистой структуры каменной соли. С формальной точки зрения NMC можно рассматривать как твердый раствор $\text{LiCoO}_2\text{--LiNiO}_2\text{--LiMnO}_2$ (1:1:1). В исходном состоянии никель, кобальт и марганец в NMC находятся соответственно в состоянии 2+, 3+ и 4+, при циклировании реализуются переходы Ni (2+/4+) и Co (3+/4+), причем в ходе делитирования сначала происходит переход $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ (при увеличении x в формуле $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ от 0 до 1/3), затем переход $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ (при x в диапазоне $1/3 < x < 2/3$) и, наконец, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ (при увеличении x от 2/3 до 1). Именно такая схема окислительно-восстановительных процессов обеспечивает указанное выше значение теоретической удельной емкости.

Стабильное циклирование NMC обусловлено незначительным изменением кристаллической решетки. При экстракции 60% общего количества лития, содержащегося в $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, объем кристаллической ячейки не изменяется и составляет 0.1 нм^3 , а при его практически полном удалении уменьшается всего до 0.095 нм^3 .

Практическая удельная емкость NCA также превышает 200 мА ч/г, а циклируемость таких электродов не уступает традиционным электродам на основе LiCoO_2 .

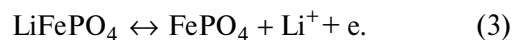
При контакте и NMC и NCA с сульфидными твердыми электролитами так же, как и в слу-

чае с LiCoO_2 , тоже образуется переходный слой с повышенным сопротивлением. На поверхность NMC и NCA также наносят тонкие защитные слои из различных материалов, в том числе из алмазоподобного углерода [115], $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [116], HfO_2 [118].

В начальный период развития традиционных литий-ионных аккумуляторов широкое распространение в качестве активного материала положительного электрода получили литий-марганцевые шпинели состава, близкого к LiMn_2O_4 , а также литированные смешанные никель-марганцевые оксиды. Важное преимущество литий-марганцевых шпинелей перед другими материалами состоит в их относительно низкой стоимости. Соединения марганца гораздо менее токсичны, чем соединения кобальта, а содержание марганца в земной коре также намного больше, чем содержание кобальта. В полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторах литированные оксиды марганца применяются гораздо меньше [19, 62, 114, 120, 121], правда, с разными типами электролитов (LiPON [19, 62, 120], типа граната [114], фосфатный [121]).

Очень широкое распространение в аккумуляторах с жидким электролитом получили электроды из феррофосфата лития (LiFePO_4), относящегося к классу полианионных соединений. Теоретическая удельная емкость LiFePO_4 составляет 170 мА ч/г. Важнейшие преимущества феррофосфата лития состоят в относительно низкой стоимости, доступности, нетоксичности, безопасности в работе, а главное – в хорошей циклируемости. Основной недостаток – чрезвычайно низкая электронная проводимость и малый коэффициент диффузии лития, что вынуждает использовать его в виде наноматериала с тонким (порядка 3 нм) покрытием из углерода, а также прибегать к допированию другими катионами, или анионами фторида и хлорида.

Обратимый процесс экстракции и внедрения лития (в ходе заряда и разряда электрода) описывается простым уравнением:



LiFePO_4 и FePO_4 изоструктурны, поэтому протекание реакции (3) не сопровождается какими-нибудь структурными изменениями, что и обеспечивает очень хорошую циклируемость электродов на основе феррофосфата лития и возможность форсированных зарядов и разрядов. Взаимная растворимость LiFePO_4 и FePO_4 незначительна, поэтому процесс (3) протекает по двухфазному механизму. В этом отношении систе-

ма $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ очень похожа на описанную выше систему $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. На гальваностатических кривых, полученных на электродах из феррофосфата лития, также регистрируются практически горизонтальные участки (участки с постоянным потенциалом), соответствующие существованию двух контактирующих фаз Li_8FePO_4 и $\text{Li}_{1-\delta}\text{FePO}_4$. Примером использования электродов на основе LiFePO_4 в системе с твердым электролитом может служить работа [122], в которой описана конструкция 3D-аккумулятора с отрицательными электродами из наностержней кремния, LiPON в качестве электролита и положительным электродом из композита LiFePO_4 с углеродом. Другие примеры использования LiFePO_4 – это работы [123, 124]. Последняя работа примечательна тем, что в ней описан макет литий-ионного аккумулятора, в котором положительный электрод из LiFePO_4 сочетается с отрицательным электродом из $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Ванадифосфат лития $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ может функционировать и как отрицательный электрод (тогда в нем реализуется редокс-система $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ с рабочим потенциалом около 1.8 В (Li/Li^+)), и как положительный электрод (в этом случае реализуется редокс-система $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ с рабочим потенциалом, близким к 4 В). В статье [125] описан симметричный твердотельный аккумулятор, в котором в разряженном состоянии оба электрода имеют состав $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Электролитом здесь служит фосфат $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON. При заряде один электрод окисляется до $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$, а другой восстанавливается до $\text{Li}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с переносом двух электронов и двух ионов Li^+ .

Вообще, способность ванадия менять свою валентность в оксидных соединениях в диапазоне от +2 до +5 делает заманчивым использовать оксиды ванадия в качестве положительных электродов литий-ионных аккумуляторов. Теоретически удельная емкость пентоксида ванадия может достигать 883.5 мА ч/г, что намного превышает удельную емкость других соединений. V_2O_5 , действительно, использовался в первых образцах полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов [18, 19, 126–128]. К сожалению, внедрение лития в кристаллическую решетку оксида ванадия связано со значительными структурными изменениями. Уже при внедрении 2 молей лития на моль V_2O_5 появляется фаза $\gamma\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ с необратимым изменением структуры. В отличие от феррофосфата лития материалы на основе оксидов ванадия работают в довольно широком

диапазоне потенциалов, что представляет определенный недостаток.

Существенно меньшее распространение в качестве активных материалов положительного электрода полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов получили сульфиды, в том числе сульфиды никеля [129, 130], титана [131] и молибдена [132].

ПРОИЗВОДСТВО ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Масштабы коммерческого производства полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов до сих пор довольно скромные. В некоторых случаях такое производство существовало несколько лет, а затем закрывалось.

Symbet Corp. (США) выпускала миниатюрные аккумуляторы (с габаритными размерами $1.7 \times 2.25 \times 0.2$ мм и $5.7 \times 6.1 \times 0.2$ мм) номинальной емкостью 5 и 50 мкА ч. Front Edge Technology Inc. (США) выпускала аккумуляторы системы $\text{LiCoO}_2|\text{LiPON}|\text{Li}$ размерами $25 \times 20 \times 0.1$ мм и $25 \times 20 \times 0.3$ мм емкостью 100 и 1000 мкА ч. Аналогичные аккумуляторы емкостью 1000 мкА ч выпускались фирмами Infinity Power Solutions (США), STMicroelectronics (Франция) и Excellatron (США) [82].

Сообщалось [7], что фирмы Fuji film Co. и Samsung выпускали аккумуляторы с сульфидным электролитом в ламинатном корпусе. Аккумуляторы Samsung имели удельную энергию 175 Вт ч/кг, в них использовались положительные электроды на основе NMC и отрицательные электроды на основе графита.

В 2016 г. фирма Sony выпустила аккумуляторы с электролитом LiPON [7]. ProLogium Corporation (Китай) объявила о выпуске аккумуляторов с керамическим электролитом, имеющих удельную энергию 810 Вт ч/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то что полностью твердотельные тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы представляет собой особую, относительно небольшую по объему производства категорию аккумуляторов, потребность в них возрастает, особенно в последние десятилетия. Эта потребность обусловлена как бурным развитием микроэлектроники и вообще высоких технологий, так и принципиальными преимуществами полностью твердотельных аккумуляторов в сравнении с традиционными аккумуляторами с жидкими

электролитами (повышенной пожаро- и взрыво-безопасностью, возможностями использования электродов из металлического лития, возможностями применения технологий, совместимых с технологией изготовления интегральных микросхем и иных полупроводниковых устройств).

Казалось бы, что такие неоспоримые преимущества будут стимулировать развитие крупномасштабного производства полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов, однако, как отмечено в разделе “Производство твердотельных литий-ионных аккумуляторов”, до реального промышленного производства дошли только относительно малогабаритные изделия емкостью не более 1 мА ч. Причины такого отставания промышленного производства как от потребительских запросов, так и от результатов фундаментальных исследований, неоднократно обсуждались в литературе (см., например, [2, 13, 133]). Наряду с упомянутыми преимуществами полностью твердотельных аккумуляторов, им присущи и определенные недостатки, в частности технологические проблемы, причем масштабирование, т.е. переход к все более энергоемким единичным изделиям, сопровождается ужесточением технологических проблем [134]. Например, относительно малая электронная проводимость твердых неорганических электролитов диктует необходимость максимального снижения их толщины; при этом с ростом площади единичного изделия заметно возрастает риск неравномерности толщины и других показателей, а также риск появления дефектов, в частности сквозных пор.

С увеличением площади электродов в единичном аккумуляторе заметно возрастает вероятность возникновения локальных превышений межфазного сопротивления на границе электрода с твердым электролитом (что невозможно в системах с жидким электролитом) [135]. Увеличение размеров (и емкости) единичных изделий наталкивается также на определенные экономические проблемы [136, 137].

Прогресс в развитии твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов определяется, прежде всего, усовершенствованиями твердых электролитов, а также усовершенствованиями функциональных электродных материалов. В будущем можно ожидать появление твердых электролитов с повышенной проводимостью, числом переноса лития, близким к единице. Особый фундаментальный интерес представляет исследование процессов на границе электрода и твердого электролита. В технологи-

ческом отношении особый интерес представляет развитие 3D-конструкций и использование 3D-печати.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulova, T., Mironenko, A., Rudy, A., and Skundin, A. *All Solid State Thin-Film Lithium-Ion Batteries: Materials, Technology, and Diagnostics*, CRC Press. Taylor & Francis Group. 2021. 214 p. ISBN 9780367086824
2. Guo, Y., Wu, S., He, Y., Kang, F., Chen, L., Li, H., and Yang, Q., Solid-state lithium batteries: Safety and prospects, *eScience*, 2022, vol. 2, p. 138. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.02.008>
3. Patil, A., Patil, V., Shin, D.W., Choi, J., Paik, D., and Yoon, S., Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Mat. Res. Bull.*, 2008, vol. 43, p. 1913. DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.08.031
4. Oudenhoven, J.F.M., Baggetto, L., and Notten, P.H.L., All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts, *Adv. Energy Mater.*, 2011, vol. 1, p. 10. <https://doi.org/10.1002/aenm.201000002>
5. Zhou, Y., Xue, M., and Fu, Z., Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries, *J. Power Sources*, 2013, vol. 234, p. 310. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.183>
6. Ko, J. and Yoon, Y.S., Lithium phosphorus oxynitride thin films for rechargeable lithium batteries: Applications from thin-film batteries as micro batteries to surface modification for large-scale batteries, *Ceram. Int.*, 2022, vol. 48, p. 10372. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.173>
7. Sun, C., Liu, J., Gong, Y., Wilkinsone, D.P., and Zhang, J., Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries, *Nano Energy*, 2017, vol. 33, p. 363. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.028>
8. Patil, A., Patil, V., Choi, J., Kim, J., and Yoon, S., Solid Electrolytes for Rechargeable Thin Film Lithium Batteries: A Review, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2017, vol. 17, p. 29. DOI: 10.1166/jnn.2017.12699
9. Xu, R.C., Xia, X.H., Zhang, S.Z., Xie, D., Wang, X.L., and Tu, J.P., Interfacial challenges and progress for inorganic all-solid-state lithium batteries, *Electrochim.*

- Acta*, 2018, vol. 284, p. 177.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.191>
10. Moitzheim, S., Put, B., and Vereecken, P.M., Advances in 3D Thin-Film Li-Ion Batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 6, article # 1900805.
 DOI: 10.1002/admi.201900805
 11. Clement, B., Lyu, M., Kulkarni, E.S., Lin, T., Hua, Y., Lockett, V., Greig, C., and Wanga, L., Recent Advances in Printed Thin-Film Batteries, *Engineering*, 2022, vol. 13, article # 238.
<https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.04.002>
 12. Yu, Y., Gong, M., Dong, C., and Xu, X., Thin-film deposition techniques in surface and interface engineering of solid-state lithium batteries, *Next Nanotechnol.*, 2023, vol. 3–4, article # 100028.
<https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2023.100028>
 13. Machín, A., Morant, C., and Márquez, F., Advancements and Challenges in Solid-State Battery Technology: An In-Depth Review of Solid Electrolytes and Anode Innovations, *Batteries*, 2023, vol. 10, article # 29.
<https://doi.org/10.3390/batteries10010029>
 14. Jetybayeva, A., Aaron, D.S., Belharouak, I., and Mench, M.M., Critical review on recently developed lithium and non-lithium anode-based solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2023, vol. 566, article # 232914.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232914>
 15. Wu, D., Chen, L., Li, H., and Wu, F., Solid-state lithium batteries—from fundamental research to industrial progress, *Prog. Mater. Sci.*, 2023, vol. 139, article # 101182.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101182>
 16. Shalaby, M.S., Alziyadi, M.O., Gamal, H., and Hamdy, S., Solid-state lithium-ion battery: The key components enhance the performance and efficiency of anode, cathode, and solid electrolytes, *J. Alloys Comp.*, 2023, vol. 969, article # 172318.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172318>
 17. 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.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90442-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90442-R)
 18. Bates, J.B., Dudney, N.J., Gruzalski, G.R., Zuhr, R.A., Choudhury, A., Luck, C.F., and Robertson, J.D., Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries, *J. Power Sources*, 1993, vol. 43/44, p. 103.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80106-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y)
 19. Bates, J.B., Dudney, N.J., Lubben, D.C., Gruzalski, G.R., Kwak, B.S., Yu, X., and Zuhr, R.A., Thin-film rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, p. 58.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02040-A](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02040-A)
 20. Wang, B., Bates, J.B., Hart, F.X., Sales, B.C., Zuhr, R.A., and Robertson, J.D., Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 3203.
 DOI: 10.1149/1.1837188
 21. Notten, P.H.L., Roozeboom, F., Niessen, R.A.H., and Baggetto, L., 3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries, *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, p. 4564.
 DOI: 10.1002/adma.200702398
 22. Ferrari, S., Loveridge, M., Beattie, S.D., Jahn, M., Dashwood, R.J., and Bhagat, R., Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 286, p. 25.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.133>
 23. Long, J.W., Dunn, B., Rolison, D.R., and White, H.S., Three-dimensional battery architectures, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4463.
<https://doi.org/10.1021/cr0207401>
 24. Edstrom, K., Brandell, D., Gustafsson, T., and Nyholm, L., Electrodeposition as a Tool for 3D Microbattery Fabrication, *Interface*, 2011, vol. 20, no. 2, p. 41.
 DOI: 10.1149/2.F05112if [open access]
 25. Roberts, M., Johns, P., Owen, J., Brandell, D., Edstrom, K., El Enany, G., Guery, C., Golodnitsky, D., Lacey, M., Lecoœur, C., Mazor, H., Peled, E., Perre, E., Shajjumon, M.M., Simon, P., and Taberna, P.-L., 3D lithium ion batteries – from fundamentals to fabrication, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 9876.
 DOI: 10.1039/c0jm04396f
 26. Arthur, T.S., Bates, D.J., Cirigliano, N., Johnson, D.C., Malati, P., Mosby, J.M., Perre, E., Rawls, M.T., Prieto, A.L., and Dunn, B., Three-dimensional electrodes and battery architectures, *MRS Bull.*, 2011, vol. 36, p. 523.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2011.156>
 27. Rolison, D.R., Long, J.W., Lytle, J.C., Fischer, A.E., Rhodes, C.P., McEvoy, T.M., Bourga, M.E., and Lubbers, A.M., Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, p. 226.
<https://doi.org/10.1039/B801151F>
 28. Zhang, F., Wei, M., Viswanathan, V.V., Swart, B., Shao, Y., Wu, G., and Zhou, C., 3D printing technologies for electrochemical energy storage, *Nano Energy*, 2017, vol. 40, p. 418.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.037>
 29. Sun, K., Wei, T.-S., Ahn, B.Y., Seo, J.Y., Dillon, S.J., and Lewis, J.A., 3D Printing of Interdigitated Li-Ion Microbattery Architectures, *Adv. Mater.*, 2013, vol. 25, p. 4539.
 DOI: 10.1002/adma.201301036
 30. Wei, M., Zhang, F., Wang, W., Alexandridis, P., Zhou, C., and Wu, G., 3D direct writing fabrication of electrodes for electrochemical storage devices, *J. Power Sources*, 2017, vol. 354, p. 134.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.042>
 31. Yang, Y., Jeong, S., Hu, L., Wu, H., Lee, S.W., and Cui, Y., Transparent Lithium-Ion Batteries, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2011, vol. 108, p. 13013.
www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1102873108

32. Oukassi, S., Baggetto, L., Dubarry, C., Le Van-Jodin, L., Poncet, S., and Salot, R., Transparent Thin Film Solid-State Lithium Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, p. 683. DOI: 10.1021/acsami.8b16364
33. Zhang, Z., Shao, Y., Lotsch, B., Hu, Y.S., Li, H., Janek, J., Nazar, L.F., Nan, C., Maier, J., Armand, M., and Chen, L., New horizons for inorganic solid state ion conductors, *Energy Environ. Sci.*, 2018, vol. 11, p. 1945. DOI: 10.1039/c8ee01053f
34. Takada, K., Progress in solid electrolytes toward realizing solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 394, p. 74. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.003>
35. Campanella, D., Belanger, D., and Paoletta, A., Beyond garnets, phosphates and phosphosulfides solid electrolytes: New ceramic perspectives for all solid lithium metal batteries, *J. Power Sources*, 2021, vol. 482, article # 228949. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228949>
36. Thangadurai, V., Narayanan, S., and Pinzaru, D., Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, p. 4714. DOI: 10.1039/c4cs00020j
37. Guo, R., Zhang, K., Zhao, W., Hu, Z., Li, S., Zhong, Y., Yang, R., Wang, X., Wang, J., Wu, C., and Bai, Y., Interfacial Challenges and Strategies toward Practical Sulfide-Based Solid-State Lithium Batteries, *Energy Mater. Adv.*, 2023, vol. 4, article #0022. <https://doi.org/10.34133/energymatadv.0022>
38. Liu, D., Zhu, W., Feng, Z., Guerfi, A., Vijh, A., and Zaghbi, K., Recent progress in sulfide-based solid electrolytes for Li-ion batteries, *Mat. Sci. Eng. B*, 2016, vol. 213, p. 169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.03.005>
39. Zhang, X., Wang, J., Hu, D., Du, W., Hou, C., Jiang, H., Wei, Y., Liu, X., Jiang, F., Sun, J., Yuan, H., and Huang, X., High-performance lithium metal batteries based on composite solid-state electrolytes with high ceramic content, *Energy Storage Mater.*, 2024, vol. 65, article # 103089. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.103089>
40. Zhang, Z., Wang, X., Li, X., Zhao, J., Liu, G., Yu, W., Dong, X., and Wang, J., Review on composite solid electrolytes for solid-state lithium-ion batteries, *Mater. Today Sustainability*, 2023, vol. 21, article # 100316. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100316>
41. Devaraj, L., Thummalapalli, S.V., Fonseca, N., Nazir, H., Song, K., and Kannan, A.M., Comprehending garnet solid electrolytes and interfaces in all-solid lithium-ion batteries, *Mater. Today Sustainability*, 2024, vol. 25, article # 100614. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100614>
42. Han, Y., Chen, Y., Huang, Y., Zhang, M., Li, Z., and Wang, Y., Recent progress on garnet-type oxide electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Ceram. Int.*, 2023, vol. 49, p. 29375. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.153>
43. Joo, K.H., Sohn, H.J., Vinatier, P., Pecquenard, B., and Levasseur, A., Lithium Ion Conducting Lithium Sulfur Oxynitride Thin Film, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, vol. 7, p. A256. DOI: 10.1149/1.1769317
44. Jones, S.D., Akridge, J.R., and Shokoohi, F.K., Thin film rechargeable Li batteries, *Solid State Ionics*, 1994, vol. 69, p. 357. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90423-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90423-5)
45. Ujiie, S., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., Preparation and ionic conductivity of $(100-x)(0.8\text{Li}_2\text{S}_{0.2}\text{P}_2\text{S}_5)_x\text{LiI}$ glass-ceramic electrolytes, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, p. 675. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1900-7>
46. Jung, W.D., Kim, J., Choi, S., Kim, S., Jeon, M., Jung, H., Chung, K.Y., Lee, J., Kim, B., Lee, J., and Kim, H., Superionic Halogen-Rich Li-Argyrodites Using In Situ Nanocrystal Nucleation and Rapid Crystal Growth, *Nano Lett.*, 2020, vol. 20, p. 2303. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04597>
47. Zhang, Z., Wu, L., Zhou, D., Weng, W., and Yao, X., Flexible Sulfide Electrolyte Thin Membrane with Ultrahigh Ionic Conductivity for All-Solid-State Lithium Batteries, *Nano Lett.*, 2021, vol. 21, p. 5233. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01344>
48. Fu, J., Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 96, p. 195. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00018-0)
49. Mizuno, F., Hayashi, A., Tadanaga, K., and Tatsumisago, M., New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Glasses, *Adv. Mater.*, 2005, vol. 17, p. 918. DOI: 10.1002/adma.200401286
50. Tatsumisago, M., Glassy materials based on Li_2S for all-solid-state lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 175, p. 13. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.012>
51. Seino, Y., Ota, T., Takada, K., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 627. DOI: 10.1039/c3ee41655k
52. Stramare, S., Thangadurai, V., and Weppner, W., Lithium Lanthanum Titanates: A Review, *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, p. 3974. <https://doi.org/10.1021/cm0300516>
53. Bohnke, O., The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, p. 9. DOI: 10.1016/j.ssi.2007.12.022
54. Kanno, R. and Murayama, M., Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ System, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. A742. DOI: 10.1149/1.1379028

55. Takada, K., Inada, T., Kajiyama, A., Sasaki, H., Kon-do, S., Watanabe, M., Murayama, M., and Kanno, R., Solid-state lithium battery with graphite anode, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 158, p. 269.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00823-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00823-8)
56. Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., and Matsui, A., A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.*, 2011, vol. 10, p. 682. DOI: 10.1038/NMAT3066
57. Murugan, R., Weppner, W., Schmid-Beurmann, P., and Thangadurai, V., Structure and lithium ion conductivity of bismuth containing lithium garnets $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Bi}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Bi}_2\text{O}_{12}$, *Mater. Sci. Eng. B.*, 2007, vol. 143, p. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.07.009>
58. Ohta, S., Kobayashi, T., and Asaoka, T., High lithium ionic conductivity in the garnet type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 3342.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.089>
59. El Shinawi, H. and Janek, J., Stabilization of cubic lithium-stuffed garnets of the type “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” by addition of gallium, *J. Power Sources*, 2013, vol. 225, p. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.111>
60. Allen, J.L., Wolfenstine, J., Rangasamy, E., and Sakamoto, J., Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *J. Power Sources*, 2012, vol. 206, p. 315.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.131>
61. Shen, Y., Zhang, Y., Han, S., Wang, J., Peng, Z., and Chen L., Unlocking the Energy Capabilities of Lithium Metal Electrode with Solid-State Electrolytes, *Joule*, 2018, vol. 2, p. 1674.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.021>
62. Dudney, N., Thin film micro-batteries, *Interface*, 2008, no. 3, p. 44. DOI: 10.1149/2.F040831F
63. 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
64. Baggetto, L., Niessen, R.A.H., and Notten, P.H.L., On the activation and charge transfer kinetics of evaporated silicon electrode/electrolyte interfaces, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 5937. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.05.070
65. 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.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201200104>
66. Sakabe, J., Ohta, N., Ohnishi, T., Mitsuishi, K., and Takada, K., Porous amorphous silicon film anodes for high-capacity and stable all-solid-state lithium batteries, *Commun. Chem.*, 2018, vol. 1, article # 24.
<https://doi.org/10.1038/s42004-018-0026-y>
67. Miyazaki, R., Ohta, N., Ohnishi, T., Sakaguchi, I., and Takada, K., An amorphous Si film anode for all-solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 272, p. 541.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.109>
68. Miyazaki, R., Ohta, N., Ohnishi, T., and Takada, K., Anode properties of silicon-rich amorphous silicon suboxide films in all-solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, 2016, vol. 329, p. 41.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.070>
69. Ping, W., Yang, C., Bao, Y., Wang, C., Xie, H., Hitz, E., Cheng, J., Li, T., and Hu, L., A silicon anode for garnet-based all-solid-state batteries: Interfaces and nanomechanics, *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 21, p. 246.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.024>
70. Cangaz, S., Hippauf, F., Reuter, F.S., Doerfler, S., Abendroth, T., Althues, H., and Kaskel, S., Enabling High-Energy Solid-State Batteries with Stable Anode Interphase by the Use of Columnar Silicon Anodes, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, article # 2001320. DOI: 10.1002/aenm.202001320
71. Tan, D.H.S., Chen, Y., Yang, H., Bao, W., Sreenarayanan, B., Doux, J., Li, W., Lu, B., Ham, S., Sayahpour, B., Scharf, J., Wu, E.A., Deysher, G., Han, H.E., Hah, H.J., Jeong, H., Lee, J.B., Chen, Z., and Meng, Y.S., Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes, *Science*, 2021, vol. 373, p. 1494. DOI: 10.1126/science.abg7217
72. Okuno, R., Yamamoto, M., Terauchi, Y., and Takahashi, M., Stable cyclability of porous Si anode applied for sulfide-based all solid-state batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, p. 7005. DOI: 10.1021/acsaem.9b01517
73. Kato, A., Yamamoto, M., Sakuda, A., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., Mechanical properties of $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ glasses with lithium halides and application in all-solid-state batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, p. 1002. DOI: 10.1021/acsaem.7b00140
74. Cervera, R.B., Suzuki, N., Ohnishi, T., Osada, M., Mitsuishi, K., Kambara, T., and Takada, K., High performance silicon-based anodes in solid-state lithium batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 662.
<https://doi.org/10.1039/c3ee43306d>
75. Рогинская, Ю.Е., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Брук, М.А., Клочихина, А.В., Козлова, Н.В., Кальнов, В.А., Логинов, Б.А. Структура и свойства нового типа наноструктурных композитных электродов для литий-ионных аккумуляторов. Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 1852. [Roginskaya, Yu.E., Kulova, T.L., Skundin, A.M., Bruk, M.A., Klochikhina, A.V., Kozlova, N.V., Kal'nov, V.A., and Loginov, B.A., The Structure and Properties of a New Type of Nanostructured Composite Si/C Electrodes for Lithium Ion Accumulators, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2008, vol. 82, p. 1655.] DOI: 10.1134/S0036024408100063

76. Рогинская, Ю.Е., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Брук, М.А., Жихарев, Е.Н., Кальнов, В.А., Логинов, Б.А. Новый тип наноструктурированных композитных Si/C-электродов. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 1289. [Roginskaya, Yu.E., Kulova, T.L., Skundin, A.M., Bruk, M.A., Zhikharev, E.N., Kal'nov, V.A., and Loginov, B.A., New Type of the Nanostructured Composite Si/C Electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 1197.] DOI: 10.1134/S1023193508110025
77. Li, W., Yang, R., Wang, X., Wang, T., Zheng, J., and Li, X.J., Intercalated Si/C films as the anode for Li-ion batteries with near theoretical stable capacity prepared by dual plasma deposition, *J. Power Sources*, 2013, vol. 221, p. 242. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.042>
78. Kim, J.-B., Lim, S.-H., and Lee, S.-M., Structural Change in Si Phase of Fe/Si Multilayer Thin-Film Anodes during Li Insertion/Extraction Reaction, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, p. A455. DOI: 10.1149/1.2158567
79. Hwang, C.-M. and Park, J.-W., Electrochemical characterizations of multi-layer and composite silicon-germanium anodes for Li-ion batteries using magnetron sputtering, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 6772. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.061>
80. Demirkan, M.T., Trahey, L., and Karabacak, T., Cycling performance of density modulated multilayer silicon thin film anodes in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, p. 52. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.027>
81. Demirkan, M.T., Yurukcu, M., Dursun, B., Demircan, R., and Karabacak, T., Evaluation of double-layer density modulated Si thin films as Li-ion battery anodes, *Mater. Res. Express*, 2017, vol. 4, article # 106405. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8f88>
82. Рудый, А.С., Мироненко, А.А., Наумов, В.В., Скундин, А.М., Кулова, Т.Л., Федоров, И.С., Васильев, С.В. Твердотельный литий-ионный аккумулятор: структура, технология и характеристики. *Письма в ЖТФ*. 2020. Т. 46. № 5. С. 15. DOI: 10.21883/PJTF.2020.05.49101.18083 [Rudy, A.S., Mironenko, A.A., Naumov, V.V., Skundin, A.M., Kulova, T.L., Fedorov, I.S., and Vasil'ev, S.V., A Solid-State Lithium-Ion Battery: Structure, Technology, and Characteristics, *Tech. Phys. Lett.*, 2020, vol. 46, no. 3, p. 217.] DOI: 10.1134/S1063785020030141
83. Кулова, Т.Л., Мазалецкий, Л.А., Мироненко, А.А., Рудый, А.С., Скундин, А.М., Торцева, Ю.С., Федоров, И.С. Экспериментальное исследование влияния пористости тонкопленочных анодов на основе кремния на их зарядно-разрядные характеристики. *Микроэлектроника*. 2021. Т. 50. № 1. С. 49. DOI: 10.31857/S0544126920060071 [Kulova, T.L., Mazaletsky, L.A., Mironenko, A.A., Rudy, A.S., Skundin, A.M., Tortseva, Yu.S., and Fedorov, I.S., Experimental Study of the Influence of the Porosity of Thin-Film Silicon-Based Anodes on Their Charge-Discharge Characteristics, *Russ. Microelectron.*, 2021, vol. 50, no. 1, p. 45.] DOI: 10.1134/S1063739720060074
84. 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. № 5. 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, no. 5, p. 333.] DOI: 10.1134/S106373972105005X
85. Kurbatov, S., Mironenko, A., Naumov, V., Skundin, A., and Rudy, A., Effect of the Etching Profile of a Si Substrate on the Capacitive Characteristics of Three-Dimensional Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Batteries*, 2021, vol. 7, Article # 65. <https://doi.org/10.3390/batteries7040065>
86. Rudy, A.S., Kurbatov, S.V., Mironenko, A.A., Naumov, V.V., Skundin, A.M., and Egorova, Yu.S., Effect of Si-Based Anode Lithiation on Charging Characteristics of All-Solid-State Lithium-Ion Battery, *Batteries*, 2022, vol. 8, Article # 87. <https://doi.org/10.3390/batteries8080087>
87. Rudy, A.S., Skundin, A.M., Mironenko, A.A., and Naumov, V.V., Current Effect on the Performances of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries – Peukert's Law, *Batteries*, 2023, vol. 9, article # 370. <https://doi.org/10.3390/batteries9070370>
88. Dunlap, N.A., Kim, S., Jeong, J.J., Oh, K.H., and Lee, S., Simple and inexpensive coal-tar-pitch derived Si-C anode composite for all solid-state Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 324, p. 207. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.013>
89. Whiteley, J.M., Kim, J.W., Piper, D.M., and Se-Hee Lee, S., High-Capacity and Highly Reversible Silicon-Tin Hybrid Anode for Solid-State Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. A251. DOI: 10.1149/2.0701602jes
90. Son, S.B., Kim, S.C., Kang, C.S., Yersak, T.A., Kim, Y.C., Lee, C.G., Moon, S.H., Cho, J.S., Moon, J.T., Oh, K.H., and Lee, S.H., A Highly Reversible Nano-Si Anode Enabled by Mechanical Confinement in an Electrochemically Activated Li_xTi₄Ni₄Si₇ Matrix, *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, p. 1226. DOI: 10.1002/aenm.201200180
91. Yersak, T.A., Son, S.B., Cho, J.S., Suh, S.S., Kim, Y.U., Moon, J.T., Oh, K.H., and Lee, S.H., An All-Solid-State Li-Ion Battery with a Pre-Lithiated Si-Ti-Ni Alloy Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, p. A1497. DOI: 10.1149/2.086309jes
92. Yamamoto, M., Terauchi, Y., Sakuda, A., and Takahashi, M., Slurry mixing for fabricating silicon-com-

- posite electrodes in all-solid-state batteries with high areal capacity and cycling stability, *J. Power Sources*, 2018, vol. 402, p. 506.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.070>
93. Kim, D.H., Lee, H.A., Song, Y.B., Park, J.W., Lee, S., and Jung, Y.S., Sheet-type $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -infiltrated Si anodes fabricated by solution process for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2019, vol. 426, p. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.028>
94. Kanazawa, S., Baba, T., Yoneda, K., Mizuhata, M., and Kanno, I., Deposition and performance of all solid-state thin-film lithium-ion batteries composed of amorphous Si/LiPON/VO-LiPO multilayers, *Thin Solid Films*, 2020, vol. 697, article # 137840.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137840>
95. Chai, L., Wang, X., Su, B., Li, X., and Xue, W., Insight into the decay mechanism of non-ultra-thin silicon film anode for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 448, article # 142112.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142112>
96. Ohzuku, T., Ueda, A., and Yamamoto, N., Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, p. 1431.
 DOI: 10.1149/1.2048592
97. Minami, K., Hayashi, A., Ujiie, S., and Tatsumisago, M., Electrical and electrochemical properties of glass-ceramic electrolytes in the systems $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{S}_3$ and $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, p. 122.
 DOI: 10.1016/j.ssi.2010.06.018
98. Tatsumisago, M. and Hayashi, A., Superionic glasses and glass-ceramics in the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ system for all-solid-state lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 342.
 DOI: 10.1016/j.ssi.2012.03.013
99. Kato, Y., Hori, S., Saito, T., Suzuki, K., Hirayama, M., Mitsui, A., Yonemura, M., Iba, H., and Kanno, R., High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nano Energy*, 2016, vol. 1, article # 16030.
 DOI: 10.1038/NENERGY.2016.30
100. Song, S., Hong, S., Park, H.Y., Lim, Y.C., and Lee, K.C., Cycling-Driven Structural Changes in a Thin-Film Lithium Battery on Flexible Substrate, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2009, vol. 12, p. A159.
 DOI: 10.1149/1.3139530
101. 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, article # 106494.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106494>
102. Koo, M., Park, K., Lee, S.H., Suh, M., Jeon, D.Y., Choi, J.W., Kang, K., and Lee, K.J., Bendable Inorganic Thin-Film Battery for Fully Flexible Electronic Systems, *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, p. 4810.
[dx.doi.org/10.1021/nl302254v](https://doi.org/10.1021/nl302254v)
103. Xiao, D., Tong, J., Feng, Y., Zhong, G., Li, W., and Yang, C., Improved performance of all-solid-state lithium batteries using LiPON electrolyte prepared with Li-rich sputtering target, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 324, p. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.011>
104. Haruyama, J., Sodeyama, K., Han, L., Takada, K., and Tateyama, Y., Space-Charge Layer Effect at Interface between Oxide Cathode and Sulfide Electrolyte in All-Solid-State Lithium-Ion Battery, *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 4248.
<https://doi.org/10.1021/cm5016959>
105. Haruyama, J., Sodeyama, K., and Tateyama, Y., Cation Mixing Properties toward Co Diffusion at the LiCoO_2 Cathode/Sulfide Electrolyte Interface in a Solid-State Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 286.
 DOI: 10.1021/acsami.6b08435
106. Sakuda, A., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., Interfacial Observation between LiCoO_2 Electrode and $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Transmission Electron Microscopy, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 949.
 DOI: 10.1021/cm901819c
107. Woo, J.H., Trevey, J.E., Cavanagh, A.S., Choi, Y.S., Kim, S.C., George, S.M., Oh, K.H., and Lee, S., Nanoscale Interface Modification of LiCoO_2 by Al_2O_3 Atomic Layer Deposition for Solid-State Li Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. A1120.
 DOI: 10.1149/2.085207jes
108. Ohta, N., Takada, K., Sakaguchi, I., Zhang, L., Ma, R., Fukuda, K., Osada, M., and Sasaki, T., LiNbO_3 -coated LiCoO_2 as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 1486.
 DOI: 10.1016/j.elecom.2007.02.008
109. Ohta, N., Takada, K., Zhang, L., Ma, R., Osada, M., and Sasaki, T., Enhancement of the High-Rate Capability of Solid-State Lithium Batteries by Nanoscale Interfacial Modification, *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 2226.
 DOI: 10.1002/adma.200502604
110. Kato, T., Hamanaka, T., Yamamoto, K., Hirayama, T., Sagane, F., Motoyama, M., and Iriyama, Y., *In-situ* $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ interface modification for advanced all-solid-state battery, *J. Power Sources*, 2014, vol. 260, p. 292.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.102>
111. Ohta, S., Kobayashi, T., Seki, J., and Asaoka, T., Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte, *J. Power Sources*, 2012, vol. 202, p. 332.
 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.064
112. Kotobuki, M., Suzuki, Y., Munakata, H., Kanamura, K., Sato, Y., Yamamoto, K., and Yoshida, T., Fab-

- rication of Three-Dimensional Battery Using Ceramic Electrolyte with Honeycomb Structure by Sol-Gel Process, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. A493. DOI: 10.1149/1.3308459
113. Li, C., Zhang, B., and Fu, Z., Physical and electrochemical characterization of amorphous lithium lanthanum titanate solid electrolyte thin-film fabricated by e-beam evaporation, *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, p. 1886. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.07.026
114. Kotobuki, M., Suzuki, Y., Munakata, H., Kanamura, K., Sato, Y., Yamamoto, K., and Yoshida, T., Compatibility of LiCoO₂ and LiMn₂O₄ cathode materials for Li_{0.55}La_{0.35}TiO₃ electrolyte to fabricate all-solid-state lithium battery, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 5784. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.004
115. Visbal, H., Aihara, Y., Ito, S., Watanabe, T., Park, Y., and Doo, S., The effect of diamond-like carbon coating on LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ particles for all solid-state lithium-ion batteries based on Li₂SeP₂S₅ glass-ceramics, *J. Power Sources*, 2016, vol. 314, p. 85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.088>
116. Seino, Y., Ota, T., and Takada, K., High rate capabilities of all-solid-state lithium secondary batteries using Li₄Ti₅O₁₂-coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ and a sulfide-based solid electrolyte, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 6488. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.090
117. Sakuda, A., Takeuchi, T., and Kobayashi, H., Electrode morphology in all-solid-state lithium secondary batteries consisting of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and Li₂S-P₂S₅ solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 2016, vol. 285, p. 112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.010>
118. Kutsche, D., Tang, Y., Ma, Y., Goonetilleke, D., Sann, J., Walther, F., Bianchini, M., Janek, J., and Brezesinski, T., High Performance All-Solid-State Batteries with a Ni-Rich NCM Cathode Coated by Atomic Layer Deposition and Lithium Thiophosphate Solid Electrolyte, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, p. 7338. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01487>
119. Ding, J., Sun, Q., and Fu, Z., Layered Li(Ni_{1/4}Co_{1/2}Mn_{1/3})O₂ as Cathode Material for All-Solid-State Thin-Film Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2010, vol. 13, p. A105. DOI: 10.1149/1.3432254
120. Neudecker, B.J., Zuhr, R.A., Robertson, J.D., and Bates, J.B., Lithium Manganese Nickel Oxides Li_x(Mn_yNi_{1-y})_{2-x}O₂. II. Electrochemical Studies on Thin-Film Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, p. 4160. DOI: 10.1149/1.1838930
121. Hoshina, K., Yoshima, K., Kotobuki, M., and Kanamura, K., Fabrication of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thin film cathode by PVP sol-gel process and its application of all-solid-state lithium ion batteries using Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ solid electrolyte, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 209–210, p. 30. DOI: 10.1016/j.ssi.2011.12.018
122. Lethien, C., Zegaoui, M., Roussel, P., Tilmant, P., Rolland, N., and Rolland, P.A., Micro-patterning of LiPON and lithium iron phosphate material deposited onto silicon nanopillars array for lithium ion solid state 3D micro-battery, *Microelectron. Eng.*, 2011, vol. 88, p. 3172. DOI: 10.1016/j.mee.2011.06.022
123. Dobbelaere, T., Mattelaer, F., Dendooven, J., Verbeecken, P., and Detavernier, C., Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Iron Phosphate as a Positive Electrode for 3D Lithium-Ion Microbatteries, *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 3435. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00853
124. Aboulaich, A., Bouchet, R., Delaizir, G., Seznec, V., Tortet, L., Morcrette, M., Rozier, P., Tarascon, J.-M., Viallet, V., and Dollé, D., A New Approach to Develop Safe All-Inorganic Monolithic Li-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2011, vol. 1, p. 179. DOI: 10.1002/aenm.201000050
125. Kobayashi, E., Plashnitsa, L.S., Doi, T., Okada, S., and Yamaki, J., Electrochemical properties of Li symmetric solid-state cell with NASICON-type solid electrolyte and electrodes, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 894. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.04.014
126. Huang, F., Fu, Z.W., Chu, Y.Q., Liu, W.Y., and Qin, Q.Z., Characterization of Composite 0.5Ag: V₂O₅ Thin-Film Electrodes for Lithium-Ion Rocking Chair and All-Solid-State Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, vol. 7, p. A180. DOI: 10.1149/1.1736591
127. Jeon, E.J., Shin, Y.W., Nam, S.C., Cho, W.I., and Yoon, Y.S., Characterization of All-Solid-State Thin-Film Batteries with V₂O₅ Thin-Film Cathodes Using *Ex Situ* and *In Situ* Processes, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. A318. DOI: 10.1149/1.1354609
128. Navone, C., Baddour-Hadjean, R., Pereira-Ramos, J.P., and Salot, R., Sputtered Crystalline V₂O₅ Thin Films for All-Solid-State Lithium Microbatteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. A763. DOI: 10.1149/1.3170922
129. Matsumura, T., Nakano, K., Kanno, R., Hirano, A., Imanishi, N., and Takeda, Y., Nickel sulfides as a cathode for all-solid-state ceramic lithium batteries, *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, p. 632. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.168
130. Aso, K., Sakuda, A., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using NiS-Carbon Fiber Composite Electrodes Coated with Li₂S-P₂S₅ Solid Electrolytes by Pulsed Laser Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, p. 686. dx.doi.org/10.1021/am302164e

131. Jones, S.D. and Akridge, J.R., Development and performance of a rechargeable thin-film state microbattery, *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, p. 63. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02041-Z](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02041-Z)
132. Chen, M., Yin, X., Reddy, M.V., and Adams, S., All-solid-state $\text{MoS}_2/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}/\text{In-Li}$ batteries as a novel type of Li/S battery, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 10698. DOI: 10.1039/c5ta02372f
133. Mauger, A., Julien, C.M., Paoletta, A., Armand, M., and Zaghbi, K., Building Better Batteries in the Solid State: A Review, *Materials*, 2019, vol. 12, article # 3892. DOI: 10.3390/ma12233892
134. Singer, C., Schnell, J., and Reinhart, G., Scalable Processing Routes for the Production of All-Solid-State Batteries – Modeling Interdependencies of Product and Process, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, article # 2000665. <https://doi.org/10.1002/ente.202000665>
135. Xiao, Y., Wang, Y., Bo, S., Kim, J.C., Miara, L.J., and Ceder, G., Understanding interface stability in solid-state batteries, *Nat. Rev. Mater.*, 2020, vol. 5, p. 105. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0157-5>
136. Fan, L., He, H., and Nan, C., Tailoring inorganic–polymer composites for the mass production of solid-state batteries, *Nat. Rev. Mater.*, 2021, vol. 6, p. 1003. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00320-0>
137. Banerjee, A., Wang, X., Fang, C., Wu, E.A., and Meng, Y.S., Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes, *Chem. Rev.*, 2020, vol. 120, p. 6878. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00101>
- vol. 234, p. 310. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.183>
6. Ko, J. and Yoon, Y.S., Lithium phosphorus oxynitride thin films for rechargeable lithium batteries: Applications from thin-film batteries as micro batteries to surface modification for large-scale batteries, *Ceram. Int.*, 2022, vol. 48, p. 10372. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.173>
7. Sun, C., Liu, J., Gong, Y., Wilkinsone, D.P., and Zhang, J., Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries, *Nano Energy*, 2017, vol. 33, p. 363. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.028>
8. Patil, A., Patil, V., Choi, J., Kim, J., and Yoon, S., Solid Electrolytes for Rechargeable Thin Film Lithium Batteries: A Review, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2017, vol. 17, p. 29. DOI: 10.1166/jnn.2017.12699
9. Xu, R.C., Xia, X.H., Zhang, S.Z., Xie, D., Wang, X.L., and Tu, J.P., Interfacial challenges and progress for inorganic all-solid-state lithium batteries, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 284, p. 177. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.191>
10. Moitzheim, S., Put, B., and Vereecken, P.M., Advances in 3D Thin-Film Li-Ion Batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 6, article # 1900805. DOI: 10.1002/admi.201900805
11. Clement, B., Lyu, M., Kulkarni, E.S., Lin, T., Hua, Y., Lockett, V., Greig, C., and Wang, L., Recent Advances in Printed Thin-Film Batteries, *Engineering*, 2022, vol. 13, article # 238. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.04.002>
12. Yu, Y., Gong, M., Dong, C., and Xu, X., Thin-film deposition techniques in surface and interface engineering of solid-state lithium batteries, *Next Nanotechnol.*, 2023, vol. 3–4, article # 100028. <https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2023.100028>
13. Machín, A., Morant, C., and Márquez, F., Advances and Challenges in Solid-State Battery Technology: An In-Depth Review of Solid Electrolytes and Anode Innovations, *Batteries*, 2023, vol. 10, article # 29. <https://doi.org/10.3390/batteries10010029>
14. Jetybayeva, A., Aaron, D.S., Belharouak, I., and Mench, M.M., Critical review on recently developed lithium and non-lithium anode-based solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2023, vol. 566, article # 232914. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232914>
15. Wu, D., Chen, L., Li, H., and Wu, F., Solid-state lithium batteries—from fundamental research to industrial progress, *Prog. Mater. Sci.*, 2023, vol. 139, article # 101182. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101182>
16. Shalaby, M.S., Alziyadi, M.O., Gamal, H., and Hamdy, S., Solid-state lithium-ion battery: The key components enhance the performance and efficiency of anode, cathode, and solid electrolytes, *J. Alloys Comp.*, 2023,

REFERENCES

1. Kulova, T., Mironenko, A., Rudy, A., and Skundin, A. *All Solid State Thin-Film Lithium-Ion Batteries: Materials, Technology, and Diagnostics*, CRC Press. Taylor & Francis Group. 2021. 214 p. ISBN 9780367086824.
2. Guo, Y., Wu, S., He, Y., Kang, F., Chen, L., Li, H., and Yang, Q., Solid-state lithium batteries: Safety and prospects, *eScience*, 2022, vol. 2, p. 138. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.02.008>
3. Patil, A., Patil, V., Shin, D.W., Choi, J., Paik, D., and Yoon, S., Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Mat. Res. Bull.*, 2008, vol. 43, p. 1913. DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.08.031
4. Oudenhoven, J.F.M., Baggetto, L., and Notten, P.H.L., All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts, *Adv. Energy Mater.*, 2011, vol. 1, p. 10. <https://doi.org/10.1002/aenm.201000002>
5. Zhou, Y., Xue, M., and Fu, Z., Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries, *J. Power Sources*, 2013,

- vol. 969, article # 172318.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172318>
17. 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.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90442-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90442-R)
 18. Bates, J.B., Dudney, N.J., Gruzalski, G.R., Zuhr, R.A., Choudhury, A., Luck, C.F., and Robertson, J.D., Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries, *J. Power Sources*, 1993, vol. 43/44, p. 103.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80106-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y)
 19. Bates, J.B., Dudney, N.J., Lubben, D.C., Gruzalski, G.R., Kwak, B.S., Yu, X., and Zuhr, R.A., Thin-film rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, p. 58.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02040-A](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02040-A)
 20. Wang, B., Bates, J.B., Hart, F.X., Sales, B.C., Zuhr, R.A., and Robertson, J.D., Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 3203.
DOI: 10.1149/1.1837188
 21. Notten, P.H.L., Roozeboom, F., Niessen, R.A.H., and Baggetto, L., 3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries, *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, p. 4564.
DOI: 10.1002/adma.200702398
 22. Ferrari, S., Loveridge, M., Beattie, S.D., Jahn, M., Dashwood, R.J., and Bhagat, R., Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 286, p. 25.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.133>
 23. Long, J.W., Dunn, B., Rolison, D.R., and White, H.S., Three-dimensional battery architectures, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4463.
<https://doi.org/10.1021/cr0207401>
 24. Edstrom, K., Brandell, D., Gustafsson, T., and Nyholm, L., Electrodeposition as a Tool for 3D Microbattery Fabrication, *Interface*, 2011, vol. 20, no. 2, p. 41.
DOI: 10.1149/2.F05112if [open access]
 25. Roberts, M., Johns, P., Owen, J., Brandell, D., Edstrom, K., El Enany, G., Guery, C., Golodnitsky, D., Lacey, M., Lecoeur, C., Mazor, H., Peled, E., Perre, E., Shaijumon, M.M., Simon, P., and Taberna, P.-L., 3D lithium ion batteries – from fundamentals to fabrication, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 9876.
DOI: 10.1039/c0jm04396f
 26. Arthur, T.S., Bates, D.J., Cirigliano, N., Johnson, D.C., Malati, P., Mosby, J.M., Perre, E., Rawls, M.T., Prieto, A.L., and Dunn, B., Three-dimensional electrodes and battery architectures, *MRS Bull.*, 2011, vol. 36, p. 523.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2011.156>
 27. Rolison, D.R., Long, J.W., Lytle, J.C., Fischer, A.E., Rhodes, C.P., McEvoy, T.M., Bourga, M.E., and Lubbers, A.M., Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, p. 226.
<https://doi.org/10.1039/B801151F>
 28. Zhang, F., Wei, M., Viswanathan, V.V., Swart, B., Shao, Y., Wu, G., and Zhou, C., 3D printing technologies for electrochemical energy storage, *Nano Energy*, 2017, vol. 40, p. 418.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.037>
 29. Sun, K., Wei, T.-S., Ahn, B.Y., Seo, J.Y., Dillon, S.J., and Lewis, J.A., 3D Printing of Interdigitated Li-Ion Microbattery Architectures, *Adv. Mater.*, 2013, vol. 25, p. 4539.
DOI: 10.1002/adma.201301036
 30. Wei, M., Zhang, F., Wang, W., Alexandridis, P., Zhou, C., and Wu, G., 3D direct writing fabrication of electrodes for electrochemical storage devices, *J. Power Sources*, 2017, vol. 354, p. 134.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.042>
 31. Yang, Y., Jeong, S., Hu, L., Wu, H., Lee, S.W., and Cui, Y., Transparent Lithium-Ion Batteries, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2011, vol. 108, p. 13013.
www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1102873108
 32. Oukassi, S., Baggetto, L., Dubarry, C., Le Van-Jodin, L., Poncet, S., and Salot, R., Transparent Thin Film Solid-State Lithium Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, p. 683.
DOI: 10.1021/acsami.8b16364
 33. Zhang, Z., Shao, Y., Lotsch, B., Hu, Y.S., Li, H., Janek, J., Nazar, L.F., Nan, C., Maier, J., Armand, M., and Chen, L., New horizons for inorganic solid state ion conductors, *Energy Environ. Sci.*, 2018, vol. 11, p. 1945.
DOI: 10.1039/c8ee01053f
 34. Takada, K., Progress in solid electrolytes toward realizing solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 394, p. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.003>
 35. Campanella, D., Belanger, D., and Paoella, A., Beyond garnets, phosphates and phosphosulfides solid electrolytes: New ceramic perspectives for all solid lithium metal batteries, *J. Power Sources*, 2021, vol. 482, article # 228949.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228949>
 36. Thangadurai, V., Narayanan, S., and Pinzaru, D., Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, p. 4714.
DOI: 10.1039/c4cs00020j
 37. Guo, R., Zhang, K., Zhao, W., Hu, Z., Li, S., Zhong, Y., Yang, R., Wang, X., Wang, J., Wu, C., and Bai, Y., Interfacial Challenges and Strategies toward Practical Sulfide-Based Solid-State Lithium Batteries, *Energy Mater. Adv.*, 2023, vol. 4, article #0022.
<https://doi.org/10.34133/energymatadv.0022>
 38. Liu, D., Zhu, W., Feng, Z., Guerfi, A., Vijh, A., and Zaghib, K., Recent progress in sulfide-based solid electrolytes for Li-ion batteries, *Mat. Sci. Eng. B*, 2016,

- vol. 213, p. 169.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.03.005>
39. Zhang, X., Wang, J., Hu, D., Du, W., Hou, C., Jiang, H., Wei, Y., Liu, X., Jiang, F., Sun, J., Yuan, H., and Huang, X., High-performance lithium metal batteries based on composite solid-state electrolytes with high ceramic content, *Energy Storage Mater.*, 2024, vol. 65, article # 103089.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.103089>
 40. Zhang, Z., Wang, X., Li, X., Zhao, J., Liu, G., Yu, W., Dong, X., and Wang, J., Review on composite solid electrolytes for solid-state lithium-ion batteries, *Mater. Today Sustainability*, 2023, vol. 21, article # 100316.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100316>
 41. Devaraj, L., Thummalapalli, S.V., Fonseca, N., Nazir, H., Song, K., and Kannan, A.M., Comprehending garnet solid electrolytes and interfaces in all-solid lithium-ion batteries, *Mater. Today Sustainability*, 2024, vol. 25, article # 100614.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100614>
 42. Han, Y., Chen, Y., Huang, Y., Zhang, M., Li, Z., and Wang, Y., Recent progress on garnet-type oxide electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Ceram. Int.*, 2023, vol. 49, p. 29375.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.153>
 43. Joo, K.H., Sohn, H.J., Vinatier, P., Pecquenard, B., and Levasseur, A., Lithium Ion Conducting Lithium Sulfur Oxynitride Thin Film, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, vol. 7, p. A256.
 DOI: 10.1149/1.1769317
 44. Jones, S.D., Akridge, J.R., and Shokoohi, F.K., Thin film rechargeable Li batteries, *Solid State Ionics*, 1994, vol. 69, p. 357.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90423-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90423-5)
 45. Ujiie, S., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., Preparation and ionic conductivity of $(100-x)(0.8\text{Li}_2\text{S}_{0.2}\text{P}_2\text{S}_5):x\text{LiI}$ glass-ceramic electrolytes, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, p. 675.
<https://doi.org/10.1007/s10008-012-1900-7>
 46. Jung, W.D., Kim, J., Choi, S., Kim, S., Jeon, M., Jung, H., Chung, K.Y., Lee, J., Kim, B., Lee, J., and Kim, H., Superionic Halogen-Rich Li-Argyrodites Using In Situ Nanocrystal Nucleation and Rapid Crystal Growth, *Nano Lett.*, 2020, vol. 20, p. 2303.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04597>
 47. Zhang, Z., Wu, L., Zhou, D., Weng, W., and Yao, X., Flexible Sulfide Electrolyte Thin Membrane with Ultrahigh Ionic Conductivity for All-Solid-State Lithium Batteries, *Nano Lett.*, 2021, vol. 21, p. 5233.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01344>
 48. Fu, J., Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 96, p. 195.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00018-0)
 49. Mizuno, F., Hayashi, A., Tadanaga, K., and Tatsumisago, M., New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Glasses, *Adv. Mater.*, 2005, vol. 17, p. 918.
 DOI: 10.1002/adma.200401286
 50. Tatsumisago, M., Glassy materials based on Li_2S for all-solid-state lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 175, p. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.012>
 51. Seino, Y., Ota, T., Takada, K., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 627.
 DOI: 10.1039/c3ee41655k
 52. Stramare, S., Thangadurai, V., and Weppner, W., Lithium Lanthanum Titanates: A Review, *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, p. 3974.
<https://doi.org/10.1021/cm0300516>
 53. Bohnke, O., The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, p. 9.
 DOI: 10.1016/j.ssi.2007.12.022
 54. Kanno, R. and Murayama, M., Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ System, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. A742.
 DOI 10.1149/1.1379028
 55. Takada, K., Inada, T., Kajiyama, A., Sasaki, H., Kon-do, S., Watanabe, M., Murayama, M., and Kanno, R., Solid-state lithium battery with graphite anode, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 158, p. 269.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00823-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00823-8)
 56. Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., and Matsui, A., A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.*, 2011, vol. 10, p. 682.
 DOI: 10.1038/NMAT3066
 57. Murugan, R., Weppner, W., Schmid-Beurmann, P., and Thangadurai, V., Structure and lithium ion conductivity of bismuth containing lithium garnets $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Bi}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Bi}_2\text{O}_{12}$, *Mater. Sci. Eng. B.*, 2007, vol. 143, p. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.07.009>
 58. Ohta, S., Kobayashi, T., and Asaoka, T., High lithium ionic conductivity in the garnet type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 3342.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.089>
 59. El Shinawi, H. and Janek, J., Stabilization of cubic lithium-stuffed garnets of the type “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” by addition of gallium, *J. Power Sources*, 2013, vol. 225, p. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.111>
 60. Allen, J.L., Wolfenstine, J., Rangasamy, E., and Sakamoto, J., Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *J. Power Sources*, 2012, vol. 206, p. 315.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.131>
 61. Shen, Y., Zhang, Y., Han, S., Wang, J., Peng, Z., and Chen L., Unlocking the Energy Capabilities of Lithium Metal Electrode with Solid-State Electrolytes, *Joule*,

- 2018, vol. 2, p. 1674.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.021>
62. Dudney, N., Thin film micro-batteries, *Interface*, 2008, no. 3, p. 44.
DOI: 10.1149/2.F04083IF
63. 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
64. Baggetto, L., Niessen, R.A.H., and Notten, P.H.L., On the activation and charge transfer kinetics of evaporated silicon electrode/electrolyte interfaces, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 5937.
DOI: 10.1016/j.electacta.2009.05.070
65. 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.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201200104>
66. Sakabe, J., Ohta, N., Ohnishi, T., Mitsuishi, K., and Takada, K., Porous amorphous silicon film anodes for high-capacity and stable all-solid-state lithium batteries, *Commun. Chem.*, 2018, vol. 1, article # 24.
<https://doi.org/10.1038/s42004-018-0026-y>
67. Miyazaki, R., Ohta, N., Ohnishi, T., Sakaguchi, I., and Takada, K., An amorphous Si film anode for all-solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 272, p. 541.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.109>
68. Miyazaki, R., Ohta, N., Ohnishi, T., and Takada, K., Anode properties of silicon-rich amorphous silicon suboxide films in all-solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, 2016, vol. 329, p. 41.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.070>
69. Ping, W., Yang, C., Bao, Y., Wang, C., Xie, H., Hitz, E., Cheng, J., Li, T., and Hu, L., A silicon anode for garnet-based all-solid-state batteries: Interfaces and nanomechanics, *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 21, p. 246.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.024>
70. Cangaz, S., Hippauf, F., Reuter, F.S., Doerfler, S., Abendroth, T., Althues, H., and Kaskel, S., Enabling High-Energy Solid-State Batteries with Stable Anode Interphase by the Use of Columnar Silicon Anodes, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, article # 2001320.
DOI: 10.1002/aenm.202001320
71. Tan, D.H.S., Chen, Y., Yang, H., Bao, W., Sreenarayanan, B., Doux, J., Li, W., Lu, B., Ham, S., Sayahpour, B., Scharf, J., Wu, E.A., Deysher, G., Han, H.E., Hah, H.J., Jeong, H., Lee, J.B., Chen, Z., and Meng, Y.S., Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes, *Science*, 2021, vol. 373, p. 1494.
DOI: 10.1126/science.abg7217
72. Okuno, R., Yamamoto, M., Terauchi, Y., and Takahashi, M., Stable cyclability of porous Si anode applied for sulfide-based all solid-state batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, p. 7005.
DOI: 10.1021/acsaem.9b01517
73. Kato, A., Yamamoto, M., Sakuda, A., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., Mechanical properties of $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ glasses with lithium halides and application in all-solid-state batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, p. 1002.
DOI: 10.1021/acsaem.7b00140
74. Cervera, R.B., Suzuki, N., Ohnishi, T., Osada, M., Mitsuishi, K., Kambara, T., and Takada, K., High performance silicon-based anodes in solid-state lithium batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 662.
<https://doi.org/10.1039/c3ee43306d>
75. Roginskaya, Yu.E., Kulova, T.L., Skundin, A.M., Bruk, M.A., Klochikhina, A.V., Kozlova, N.V., Kal'nov, V.A., and Loginov, B.A., The Structure and Properties of a New Type of Nanostructured Composite Si/C Electrodes for Lithium Ion Accumulators, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2008, vol. 82, p. 1655.
DOI: 10.1134/S0036024408100063
76. Roginskaya, Yu.E., Kulova, T.L., Skundin, A.M., Bruk, M.A., Zhikharev, E.N., Kal'nov, V.A., and Loginov, B.A., New Type of the Nanostructured Composite Si/C Electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 1197.
DOI: 10.1134/S1023193508110025
77. Li, W., Yang, R., Wang, X., Wang, T., Zheng, J., and Li, X.J., Intercalated Si/C films as the anode for Li-ion batteries with near theoretical stable capacity prepared by dual plasma deposition, *J. Power Sources*, 2013, vol. 221, p. 242.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.042>
78. Kim, J.-B., Lim, S.-H., and Lee, S.-M., Structural Change in Si Phase of Fe/Si Multilayer Thin-Film Anodes during Li Insertion/Extraction Reaction, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, p. A455.
DOI: 10.1149/1.2158567
79. Hwang, C.-M. and Park, J.-W., Electrochemical characterizations of multi-layer and composite silicon-germanium anodes for Li-ion batteries using magnetron sputtering, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 6772.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.061>
80. Demirhan, M.T., Trahey, L., and Karabacak, T., Cycling performance of density modulated multilayer silicon thin film anodes in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, p. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.027>
81. Demirhan, M.T., Yurukcu, M., Dursun, B., Demircan, R., and Karabacak, T., Evaluation of double-layer density modulated Si thin films as Li-ion battery anodes, *Mater. Res. Express*, 2017, vol. 4, article # 106405.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8f88>
82. Rudyi, A.S., Mironenko, A.A., Naumov, V.V., Skundin, A.M., Kulova, T.L., Fedorov, I.S., and Vasil'ev, S.V., A Solid-State Lithium-Ion Battery: Structure, Technology, and Characteristics, *Tech. Phys. Lett.*, 2020, vol. 46, no. 3, p. 217.
DOI: 10.1134/S1063785020030141

83. Kulova, T.L., Mazaletsky, L.A., Mironenko, A.A., Rudy, A.S., Skundin, A.M., Tortseva, Yu.S., and Fedorov, I.S., Experimental Study of the Influence of the Porosity of Thin-Film Silicon-Based Anodes on Their Charge-Discharge Characteristics, *Russ. Microelectron.*, 2021, vol. 50, no. 1, p. 45.
DOI: 10.1134/S1063739720060074
84. 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 $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON/Si@Al}$ System, *Russ. Microelectron.*, 2021, vol. 50, no. 5, p. 333.
DOI: 10.1134/S106373972105005X
85. Kurbatov, S., Mironenko, A., Naumov, V., Skundin, A., and Rudy, A., Effect of the Etching Profile of a Si Substrate on the Capacitive Characteristics of Three-Dimensional Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Batteries*, 2021, vol. 7, article # 65.
<https://doi.org/10.3390/batteries7040065>
86. Rudy, A.S., Kurbatov, S.V., Mironenko, A.A., Naumov, V.V., Skundin, A.M., and Egorova, Yu.S., Effect of Si-Based Anode Lithiation on Charging Characteristics of All-Solid-State Lithium-Ion Battery, *Batteries*, 2022, vol. 8, article # 87.
<https://doi.org/10.3390/batteries8080087>
87. Rudy, A.S., Skundin, A.M., Mironenko, A.A., and Naumov, V.V., Current Effect on the Performances of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries – Peukert's Law, *Batteries*, 2023, vol. 9, article # 370.
<https://doi.org/10.3390/batteries9070370>
88. Dunlap, N.A., Kim, S., Jeong, J.J., Oh, K.H., and Lee, S., Simple and inexpensive coal-tar-pitch derived Si-C anode composite for all solid-state Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 324, p. 207.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.013>
89. Whiteley, J.M., Kim, J.W., Piper, D.M., and Se-Hee Lee, S., High-Capacity and Highly Reversible Silicon-Tin Hybrid Anode for Solid-State Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. A251.
DOI: 10.1149/2.0701602jes
90. Son, S.B., Kim, S.C., Kang, C.S., Yersak, T.A., Kim, Y.C., Lee, C.G., Moon, S.H., Cho, J.S., Moon, J.T., Oh, K.H., and Lee, S.H., A Highly Reversible Nano-Si Anode Enabled by Mechanical Confinement in an Electrochemically Activated $\text{Li}_x\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ Matrix, *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, p. 1226.
DOI: 10.1002/aenm.201200180
91. Yersak, T.A., Son, S.B., Cho, J.S., Suh, S.S., Kim, Y.U., Moon, J.T., Oh, K.H., and Lee, S.H., An All-Solid-State Li-Ion Battery with a Pre-Lithiated Si-Ti-Ni Alloy Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, p. A1497.
DOI: 10.1149/2.086309jes
92. Yamamoto, M., Terauchi, Y., Sakuda, A., and Takahashi, M., Slurry mixing for fabricating silicon-composite electrodes in all-solid-state batteries with high areal capacity and cycling stability, *J. Power Sources*, 2018, vol. 402, p. 506.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.070>
93. Kim, D.H., Lee, H.A., Song, Y.B., Park, J.W., Lee, S., and Jung, Y.S., Sheet-type $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -infiltrated Si anodes fabricated by solution process for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2019, vol. 426, p. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.028>
94. Kanazawa, S., Baba, T., Yoneda, K., Mizuhata, M., and Kanno, I., Deposition and performance of all solid-state thin-film lithium-ion batteries composed of amorphous Si/LiPON/VO-LiPO multilayers, *Thin Solid Films*, 2020, vol. 697, article # 137840.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137840>
95. Chai, L., Wang, X., Su, B., Li, X., and Xue, W., Insight into the decay mechanism of non-ultra-thin silicon film anode for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 448, article # 142112.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142112>
96. Ohzuku, T., Ueda, A., and Yamamoto, N., Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, p. 1431.
DOI: 10.1149/1.2048592
97. Minami, K., Hayashi, A., Ujiie, S., and Tatsumisago, M., Electrical and electrochemical properties of glass-ceramic electrolytes in the systems $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{S}_3$ and $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, p. 122.
DOI: 10.1016/j.ssi.2010.06.018
98. Tatsumisago, M. and Hayashi, A., Superionic glasses and glass-ceramics in the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ system for all-solid-state lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 342.
DOI: 10.1016/j.ssi.2012.03.013
99. Kato, Y., Hori, S., Saito, T., Suzuki, K., Hirayama, M., Mitsui, A., Yonemura, M., Iba, H., and Kanno, R., High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nano Energy*, 2016, vol. 1, article # 16030.
DOI: 10.1038/NENERGY.2016.30
100. Song, S., Hong, S., Park, H.Y., Lim, Y.C., and Lee, K.C., Cycling-Driven Structural Changes in a Thin-Film Lithium Battery on Flexible Substrate, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2009, vol. 12, p. A159.
DOI: 10.1149/1.3139530
101. 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, article # 106494.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106494>
102. Koo, M., Park, K., Lee, S.H., Suh, M., Jeon, D.Y., Choi, J.W., Kang, K., and Lee, K.J., Bendable Inorganic Thin-Film Battery for Fully Flexible Electronic Systems, *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, p. 4810.
[dx.doi.org/10.1021/nl302254v](https://doi.org/10.1021/nl302254v)

103. Xiao, D., Tong, J., Feng, Y., Zhong, G., Li, W., and Yang, C., Improved performance of all-solid-state lithium batteries using LiPON electrolyte prepared with Li-rich sputtering target, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 324, p. 202.
https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.011
104. Haruyama, J., Sodeyama, K., Han, L., Takada, K., and Tateyama, Y., Space-Charge Layer Effect at Interface between Oxide Cathode and Sulfide Electrolyte in All-Solid-State Lithium-Ion Battery, *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 4248.
https://doi.org/10.1021/cm5016959
105. Haruyama, J., Sodeyama, K., and Tateyama, Y., Cation Mixing Properties toward Co Diffusion at the LiCoO₂ Cathode/Sulfide Electrolyte Interface in a Solid-State Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 286.
DOI: 10.1021/acsami.6b08435
106. Sakuda, A., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., Interfacial Observation between LiCoO₂ Electrode and Li₂S–P₂S₅ Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Transmission Electron Microscopy, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 949.
DOI: 10.1021/cm901819c
107. Woo, J.H., Trevey, J.E., Cavanagh, A.S., Choi, Y.S., Kim, S.C., George, S.M., Oh, K.H., and Lee, S., Nanoscale Interface Modification of LiCoO₂ by Al₂O₃ Atomic Layer Deposition for Solid-State Li Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. A1120.
DOI: 10.1149/2.085207jes
108. Ohta, N., Takada, K., Sakaguchi, I., Zhang, L., Ma, R., Fukuda, K., Osada, M., and Sasaki, T., LiNbO₃-coated LiCoO₂ as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 1486.
DOI: 10.1016/j.elecom.2007.02.008
109. Ohta, N., Takada, K., Zhang, L., Ma, R., Osada, M., and Sasaki, T., Enhancement of the High-Rate Capability of Solid-State Lithium Batteries by Nanoscale Interfacial Modification, *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 2226.
DOI: 10.1002/adma.200502604
110. Kato, T., Hamanaka, T., Yamamoto, K., Hirayama, T., Sagane, F., Motoyama, M., and Iriyama, Y., *In-situ* Li₇La₃Zr₂O₁₂/LiCoO₂ interface modification for advanced all-solid-state battery, *J. Power Sources*, 2014, vol. 260, p. 292.
http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.102
111. Ohta, S., Kobayashi, T., Seki, J., and Asaoka, T., Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte, *J. Power Sources*, 2012, vol. 202, p. 332.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.064
112. Kotobuki, M., Suzuki, Y., Munakata, H., Kanamura, K., Sato, Y., Yamamoto, K., and Yoshida, T., Fabrication of Three-Dimensional Battery Using Ceramic Electrolyte with Honeycomb Structure by Sol–Gel Process, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. A493.
DOI: 10.1149/1.3308459
113. Li, C., Zhang, B., and Fu, Z., Physical and electrochemical characterization of amorphous lithium lanthanum titanate solid electrolyte thin-film fabricated by e-beam evaporation, *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, p. 1886.
DOI: 10.1016/j.tsf.2006.07.026
114. Kotobuki, M., Suzuki, Y., Munakata, H., Kanamura, K., Sato, Y., Yamamoto, K., and Yoshida, T., Compatibility of LiCoO₂ and LiMn₂O₄ cathode materials for Li_{0.55}La_{0.35}TiO₃ electrolyte to fabricate all-solid-state lithium battery, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 5784.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.004
115. Visbal, H., Aihara, Y., Ito, S., Watanabe, T., Park, Y., and Doo, S., The effect of diamond-like carbon coating on LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ particles for all solid-state lithium-ion batteries based on Li₂SeP₂S₅ glass-ceramics, *J. Power Sources*, 2016, vol. 314, p. 85.
http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.088
116. Seino, Y., Ota, T., and Takada, K., High rate capabilities of all-solid-state lithium secondary batteries using Li₄Ti₅O₁₂-coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ and a sulfide-based solid electrolyte, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 6488.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.090
117. Sakuda, A., Takeuchi, T., and Kobayashi, H., Electrode morphology in all-solid-state lithium secondary batteries consisting of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and Li₂S–P₂S₅ solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 2016, vol. 285, p. 112.
http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.010
118. Kitsche, D., Tang, Y., Ma, Y., Goonetilleke, D., Sann, J., Walther, F., Bianchini, M., Janek, J., and Brezesinski, T., High Performance All-Solid-State Batteries with a Ni-Rich NCM Cathode Coated by Atomic Layer Deposition and Lithium Thiophosphate Solid Electrolyte, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, p. 7338.
https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01487
119. Ding, J., Sun, Q., and Fu, Z., Layered Li(Ni_{1/4}Co_{1/2}Mn_{1/3})O₂ as Cathode Material for All-Solid-State Thin-Film Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2010, vol. 13, p. A105.
DOI: 10.1149/1.3432254
120. Neudecker, B.J., Zuh, R.A., Robertson, J.D., and Bates, J.B., Lithium Manganese Nickel Oxides Li_x(Mn_yNi_{1-y})_{2-x}O₂. II. Electrochemical Studies on Thin-Film Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, p. 4160.
DOI: 10.1149/1.1838930
121. Hoshina, K., Yoshima, K., Kotobuki, M., and Kanamura, K., Fabrication of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thin film cathode by PVP sol–gel process and its application of all-solid-state lithium ion batteries using Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ solid electrolyte, *Solid State Ion-*

- ics, 2012, vol. 209–210, p. 30.
DOI: 10.1016/j.ssi.2011.12.018
122. Lethien, C., Zegaoui, M., Roussel, P., Tilmant, P., Rolland, N., and Rolland, P.A., Micro-patterning of LiPON and lithium iron phosphate material deposited onto silicon nanopillars array for lithium ion solid state 3D micro-battery, *Microelectron. Eng.*, 2011, vol. 88, p. 3172.
DOI: 10.1016/j.mee.2011.06.022
123. Dobbelaere, T., Mattelaer, F., Dendooven, J., Verrecken, P., and Detavernier, C., Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Iron Phosphate as a Positive Electrode for 3D Lithium-Ion Microbatteries, *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 3435.
DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00853
124. Aboulaich, A., Bouchet, R., Delaizir, G., Sez nec, V., Tortet, L., Morcrette, M., Rozier, P., Tarascon, J.-M., Viallet, V., and Dollé, D., A New Approach to Develop Safe All-Inorganic Monolithic Li-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2011, vol. 1, p. 179.
DOI: 10.1002/aenm.201000050
125. Kobayashi, E., Plashnitsa, L.S., Doi, T., Okada, S., and Yamaki, J., Electrochemical properties of Li symmetric solid-state cell with NASICON-type solid electrolyte and electrodes, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 894.
DOI: 10.1016/j.elecom.2010.04.014
126. Huang, F., Fu, Z.W., Chu, Y.Q., Liu, W.Y., and Qin, Q.Z., Characterization of Composite 0.5Ag: V₂O₅ Thin-Film Electrodes for Lithium-Ion Rocking Chair and All-Solid-State Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, vol. 7, p. A180.
DOI: 10.1149/1.1736591
127. Jeon, E.J., Shin, Y.W., Nam, S.C., Cho, W.I., and Yoon, Y.S., Characterization of All-Solid-State Thin-Film Batteries with V₂O₅ Thin-Film Cathodes Using *Ex Situ* and *In Situ* Processes, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. A318.
DOI: 10.1149/1.1354609
128. Navone, C., Baddour-Hadjean, R., Pereira-Ramos, J.P., and Salot, R., Sputtered Crystalline V₂O₅ Thin Films for All-Solid-State Lithium Microbatteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. A763.
DOI: 10.1149/1.3170922
129. Matsumura, T., Nakano, K., Kanno, R., Hirano, A., Imanishi, N., and Takeda, Y., Nickel sulfides as a cathode for all-solid-state ceramic lithium batteries, *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, p. 632.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.168
130. Aso, K., Sakuda, A., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using NiS-Carbon Fiber Composite Electrodes Coated with Li₂S–P₂S₅ Solid Electrolytes by Pulsed Laser Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, p. 686.
dx.doi.org/10.1021/am302164e
131. Jones, S.D. and Akridge, J.R., Development and performance of a rechargeable thin-film state microbattery, *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, p. 63.
https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02041-Z
132. Chen, M., Yin, X., Reddy, M.V., and Adams, S., All-solid-state MoS₂/Li₆PS₅Br/In–Li batteries as a novel type of Li/S battery, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 10698.
DOI: 10.1039/c5ta02372f
133. Mauger, A., Julien, C.M., Paoletta, A., Armand, M., and Zaghbi, K., Building Better Batteries in the Solid State: A Review, *Materials*, 2019, vol. 12, article # 3892.
DOI: 10.3390/ma12233892
134. Singer, C., Schnell, J., and Reinhart, G., Scalable Processing Routes for the Production of All-Solid-State Batteries – Modeling Interdependencies of Product and Process, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, article # 2000665.
https://doi.org/10.1002/ente.202000665
135. Xiao, Y., Wang, Y., Bo, S., Kim, J.C., Miara, L.J., and Ceder, G., Understanding interface stability in solid-state batteries, *Nat. Rev. Mater.*, 2020, vol. 5, p. 105.
https://doi.org/10.1038/s41578-019-0157-5
136. Fan, L., He, H., and Nan, C., Tailoring inorganic–polymer composites for the mass production of solid-state batteries, *Nat. Rev. Mater.*, 2021, vol. 6, p. 1003.
https://doi.org/10.1038/s41578-021-00320-0
137. Banerjee, A., Wang, X., Fang, C., Wu, E.A., and Meng, Y.S., Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes, *Chem. Rev.*, 2020, vol. 120, p. 6878.
https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00101