

УДК 541.138

СИНТЕЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ LiPON И LiPON–LLTO–LiPON

© 2014 г. А. Г. Белоус, О. И. Вьюнов¹, Л. Л. Коваленко, О. Бонке*, К. Бонке*

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
03680, Киев-142, просп. Палладина, 32/34, Украина*

**Институт молекул и материалов
72085, Ле-Мане, бульв. Оливье Мессиана, корп. 9, Франция*

Поступила в редакцию 21.02.2013 г.

Тонкие литийпроводящие аморфные пленки фосфороксинитрида лития (LiPON) были получены методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного напыления. Исследовано влияние условий нанесения (ВЧ-мощность, температура подложки, давление рабочего газа и время осаждения) на микроструктуру пленок LiPON. Были определены оптимальные режимы ВЧ-магнетронного напыления, при которых возможно образование плотных, однородных, без трещин, устойчивых на воздухе аморфных тонких пленок LiPON. На основе керамики $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLTO), которая характеризуется высокой проводимостью по ионам лития, но нестабильна в контакте с металлическим литием, и пленки LiPON изготовлен композиционный твердый электролит LiPON–LLTO–LiPON и исследованы его микроструктура и электрофизические свойства. Установлено, что пленка LiPON препятствует химическому взаимодействию металлического лития с твердым электролитом LLTO. Благодаря высокой химической стойкости и высокой проводимости композиционный твердый электролит на основе LiPON–LLTO–LiPON может быть использован в электрохимических устройствах.

Ключевые слова: пленка LiPON, высокочастотное магнетронное напыление, композиционный твердый электролит LiPON–LLTO–LiPON, литиевые аккумуляторы

DOI: 10.7868/S0424857014060024

ВВЕДЕНИЕ

Твердотельные литиевые аккумуляторы представляют значительный научный и практический интерес. Это объясняется рядом уникальных свойств, которыми обладают твердотельные литиевые аккумуляторы, в частности отсутствие жидкого электролита; широкий диапазон температур эксплуатации ($-20...+140^\circ\text{C}$), могут иметь любую форму и размер; полностью безопасны при любых режимах работы [1]. Основными компонентами твердотельного литиевого аккумулятора является анод (как правило, это металлический литий), катод (LiCoO_2 , V_2O_5 и др.) и твердый электролит, который должен иметь высокую проводимость по ионам лития и быть стабильным в контакте с металлическим литиевым анодом.

На сегодняшний день одним из перспективных электролитов для твердотельных литиевых аккумуляторов является пленка LiPON ($\text{Li}_3\text{PO}_4-x\text{N}_y$), полученная методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного напыления [2]. Пленки LiPON ста-

бильны в контакте с металлическим литием, однако при комнатной температуре имеют проводимость по ионам лития $\sigma = 10^{-6} - 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [2].

На электрические свойства и микроструктуру тонкой пленки LiPON влияют условия ее напыления: ВЧ-мощность, температура подложки, давление рабочего газа и время напыления. Следует отметить, что в литературе часто исследуется влияние одного из условий напыления на электрические свойства полученных пленок LiPON. Например, было показано, что проводимость пленки LiPON существенно повышается при уменьшении давления азота [3]. Это объяснялось тем, что понижение давления азота во время напыления ведет к увеличению концентрации трижды координированных атомов азота $-\text{N}<$ (условное обозначение – Nt) по сравнению с дважды координируемыми атомами азота $-\text{N}=\text{}$ (условное обозначение – Nd) в пленке LiPON. При этом проводимость увеличивалась с ростом соотношения (Nt)/(Nd). Информация о влиянии ВЧ-мощности напыления на проводимость пленок LiPON носит противоречивый характер. С одной стороны, авторы [4, 5] наблюдали увеличение проводимости при уменьшении мощ-

¹ Адрес автора для переписки: vyunov@ionc.kiev.ua (О.И. Вьюнов).

ности напыления. В то же время авторы [6] наблюдали уменьшение проводимости при уменьшении ВЧ-мощности напыления. Увеличение температуры при осаждении пленки LiPON приводит к увеличению проводимости [7]. Это объясняется тем, что повышение температуры во время осаждения ведет к увеличению концентрации как общего количества азота, так и трижды координированного азота $-N<$. При этом наблюдалось уменьшение количества мостикового кислорода. Показано также, что проводимость пленки LiPON растет с увеличением скорости потока азота, достигая максимума $3 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [8]. В то же время совокупное влияние изменения условий ВЧ-магнетронного напыления (ВЧ-мощность, температура подложки, давление рабочего газа и времени осаждения) на процесс формирования микроструктуры пленки LiPON в литературе не описано.

Для повышения технических параметров твердотельных литиевых аккумуляторов целесообразно применять в качестве электролитов материалы с наиболее высокой проводимостью по ионам лития. В настоящее время известны материалы со структурой дефектного перовскита $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLTO), которые обладают значительно большей проводимостью по ионам лития ($\sigma \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) по сравнению с LiPON [9]. Однако, они нестабильны в контакте с металлическим литием [10]. Поэтому, целесообразно выяснить возможность создания двухслойного твердого электролита, состоящего из LLTO, обладающего высокой проводимостью по литию, и тонкой пленки LiPON, которая находилась бы между литиевым анодом и электролитом на основе LLTO и предотвращала бы взаимодействие электролита LLTO с металлическим литиевым анодом. В литературе есть сведения об исследовании композиционных структур, состоящих из пленки LiPON и электролита LLTO [11]. В этой работе получали электролит LLTO в виде пленок, которые имели островковую структуру. Дополнительное напыление на пленку LLTO пленки LiPON позволяло получить многослойную структуру LiPON–LLTO–LiPON не содержащую сквозных незапыленных областей. Однако, как замечают сами авторы, в полученной системе LiPON–LLTO–LiPON сложно контролировать химический состав и, следовательно, интерпретировать полученные данные о проводимости. Авторы только сделали предположение, что многослойная структура LiPON–LLTO–LiPON перспективна для использования в качестве электролита, для разделения анода и катода. Кроме этого, композиционный электролит LiPON–LLTO–LiPON может быть более перспективным по сравнению с электролитом LLTO, из-за химического взаимодействия LLTO не только с металлическим литиевым анодом, но и с материалом катода (напри-

мер: LiNiO_2 , LiCoO_2) [12]. Это дополнительно ограничивает применение LLTO в качестве электролита в твердотельных литиевых устройствах.

Целью данной работы было исследование влияния условий ВЧ-магнетронного напыления (ВЧ-мощность, температура подложки, время напыления, давление рабочего газа) на микроструктуру и электрофизические свойства пленки LiPON. Исследование микроструктуры, электрофизических свойств и химической стабильности в контакте с металлическим литием композиционной системы LiPON–LLTO–LiPON.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения пленок LiPON методом ВЧ-магнетронного напыления использовали мишени ортофосфата лития Li_3PO_4 , синтезированные методом нейтрализации ортофосфорной кислоты избытком насыщенного раствора гидроксида лития (все квалификации “х. ч.”). Полученный осадок высушивали при 150°C в течение 5 ч с последующей прокалкой при температуре 650°C в течение 2 ч. После гомогенизирующего помола прессовали заготовки и спекали в воздушной атмосфере при температуре 850°C в течение 2 ч. Напыление пленки LiPON проводили на установке ВЧ-магнетронного напыления на базе ВУП-5М, которую дополнительно модифицировали для регулировки основных технологических параметров (мощность магнетрона, температура подложки, давление рабочего газа азота в камере, время напыления) в широких диапазонах. Напыление проводили в атмосфере азота [2] на различные подложки: *n*-Si (для РФА и ИК), поликор $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (для получения пленок LiPON при высоких температурах), LLTO (для создания композиционного твердого электролита). Для напыления Pt-электродов использовали установку Sputter Coater SC7620.

Подложки LLTO были синтезированы методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали оксиды Li_2CO_3 , La_2O_3 и TiO_2 (рутил) квалификации “ос. ч.”. Методика синтеза подробно описана в работах [13, 14]. Полученные подложки полировали на станке Triefus surfex 83201 с постепенным уменьшением размеров полирующих частиц до 1 мкм.

Структуру и фазовый состав мишени Li_3PO_4 и пленки LiPON исследовали рентгеновским методом (дифрактометр ДРОН-4-07, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) проводилась на спектрометре Bruker IFS 66 с использованием DTGS детектора. Спектры были записаны в спектральном диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} . Толщину пленок определяли профилометром Veeco, Deklax 8, Stylus Profilometer, их микроструктуру изучали при помощи микроскопа JEOL JSM-6510, а рас-

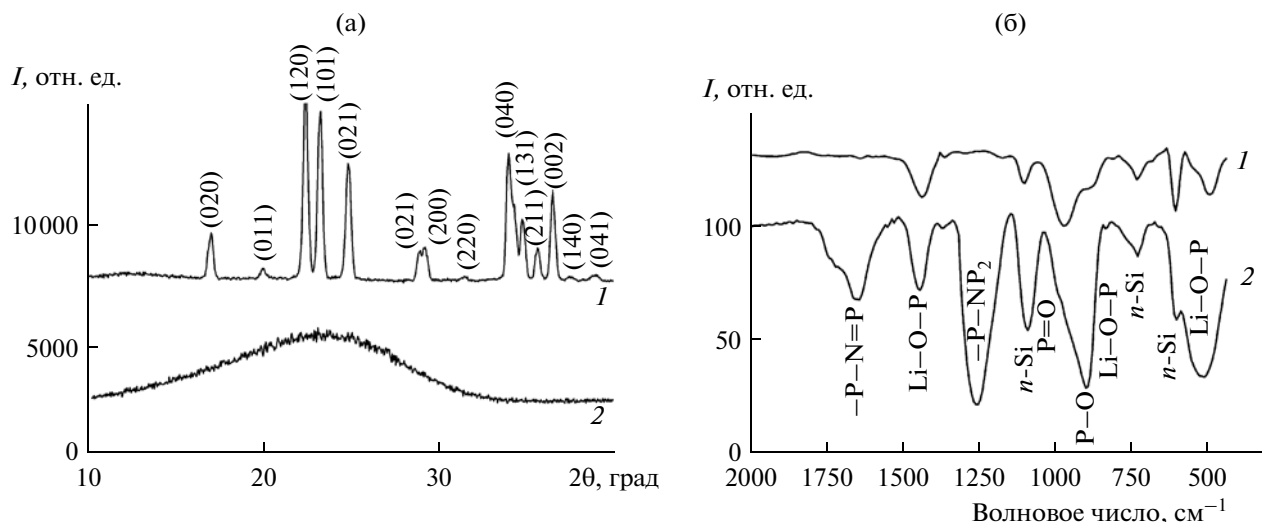


Рис. 1. а – рентгенограммы мишени Li_3PO_4 (1), пленки LiPON на n -Si-подложке (2). б – ИК-спектры пленок Li_3PO_4 (1), LiPON (2) на n -Si-подложке.

пределение и соотношение элементов – методом энергодисперсионного анализа (EDX). Взаимодействие исследуемых образцов с металлическими литиевыми электродами осуществляли в боксе с атмосферой аргона. Потенциометрические исследования проводили при помощи Bio-Logic SA Model VSP, импедансные исследования в диапазоне 1 МГц–1 Гц – на анализаторе импеданса 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Электрическую эквивалентную схему и значения ее компонентов определяли при помощи компьютерной программы ZView.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма исходной керамической мишени Li_3PO_4 представлена на рис. 1а, кривая 1. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о наличии орторомбической высокотемпературной γ -модификации Li_3PO_4 (пространственная группа Pmnb: $a = 0.6114$ нм, $b = 1.047$ нм, $c = 0.4922$ нм [15]). На рис. 1а, кривая 2, показана дифрактограмма пленки LiPON, напыленной на n -Si. Образец не содержит каких-либо дифракционных максимумов, характерных для кристаллических фаз. Широкий пик в диапазоне $2\theta = 15^\circ$ – 35° свидетельствует об аморфном характере пленки, как описано в литературе [16, 17]. На рис. 1б показаны инфракрасные (ИК) спектры пленок Li_3PO_4 и LiPON, напыленных на подложках n -Si. ИК-спектр пленки Li_3PO_4 на подложке n -Si (рис. 1б, кривая 1) содержит пики подложки и пики нанесенной пленки. Они отнесены к группам Li–O–P (450 – 585 cm^{-1} , 850 – 925 cm^{-1} , 1450 – 1500 cm^{-1} [18]), P=O (1000 – 940 cm^{-1}), P–O (915 – 880 cm^{-1} [18, 19]). На ИК-спектрах пленки LiPON

интенсивности пиков фосфатных групп и Li–O–P-групп (850 – 925 cm^{-1}) изменились (см. рис. 1б, кривая 2). В ИК-спектре пленки LiPON наблюдаются новые пики в диапазоне 1300 – 1250 cm^{-1} и 1680 – 1600 cm^{-1} . Эти пики отнесены к следующим группам: –P–N=P (1680 – 1610 cm^{-1}), –P–NP₂ (1300 – 1250 cm^{-1}) [20–22].

Пленки LiPON наносили также на подложки α - Al_2O_3 , используя ВЧ-мощность 2.2 Вт cm^{-2} в течение 2 ч под давлением азота 13 Па. На рис. 2а–2в представлены микрофотографии пленок LiPON на подложках α - Al_2O_3 без нагрева и при температурах 200 и 400°C соответственно, а на рис. 2а'–2в' представлены графики соотношения основных элементов: кислорода (с пленки и подложки), фосфора (с пленки) и алюминия (с подложки), полученные энергодисперсионным анализом EDX. На фотографиях видно, что пленка, полученная без нагрева подложки (рис. 2а), имеет сравнительно плотную структуру. При температуре подложки 200°C , пленка имеет островковую структуру (рис. 2б). При дальнейшем повышении температуры подложки до 400°C в пленке происходит рост сформированных островков (рис. 2в). Согласно методу EDX, пленка без нагрева подложки (рис. 2а') содержит максимальное количество фосфора, что указывает на максимальное количество LiPON. При температуре подложки 200°C в пленке количество фосфора снижается (рис. 2б'). Снижение общего содержания фосфора наблюдается также при дальнейшем повышении температуры подложки до 400°C (рис. 2в'). Согласно литературным данным [2, 4, 5, 23], соотношение содержания кислорода и фосфора O/P в структуре пленки LiPON в диапазоне мак-

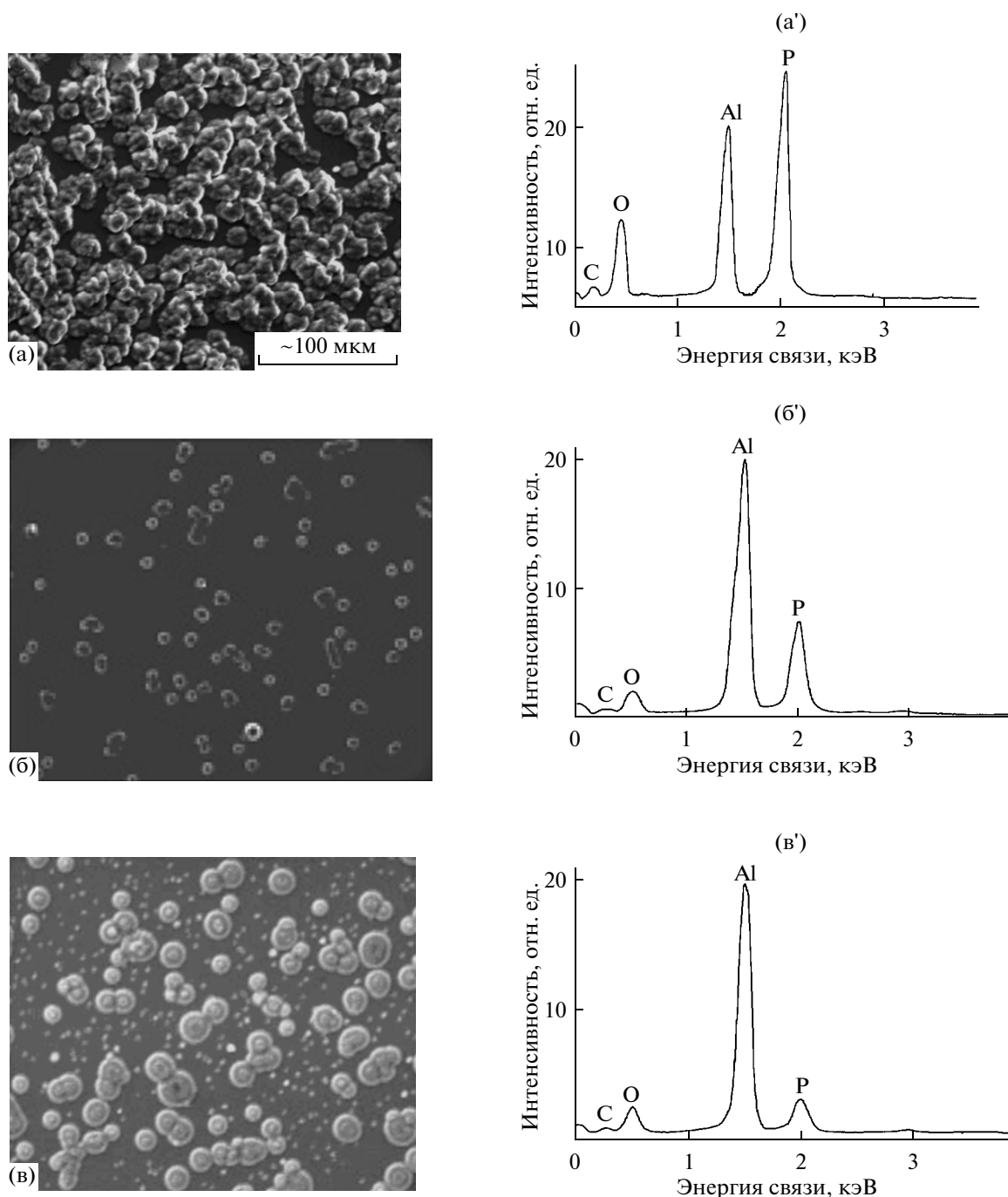


Рис. 2. Микрофотографии пленок LiPON на подложках α - Al_2O_3 , напыленных при температурах: без нагрева (а), 200°C (б), 400°C (в). Распределение основных элементов пленок LiPON на подложках α - Al_2O_3 , напыленных при температурах: без нагрева (а'), 200°C (б'), 400°C (в').

симальной проводимости (около $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) может изменяться только в пределах 1.77–1.875. Согласно нашим экспериментальным данным, при повышении температуры подложки до 400°C соотношение О/Р изменяется в пределах 2–3. Такой широкий интервал изменения соотношения О/Р не может быть объяснен только изменением структуры LiPON. Поэтому мы считаем, что вто-

рым фактором, влияющим на изменение соотношения О/Р, может быть изменение микроструктуры пленки.

На основании проведенных нами исследований установлено, что с повышением температуры подложки формируется островковая микроструктура пленки LiPON.

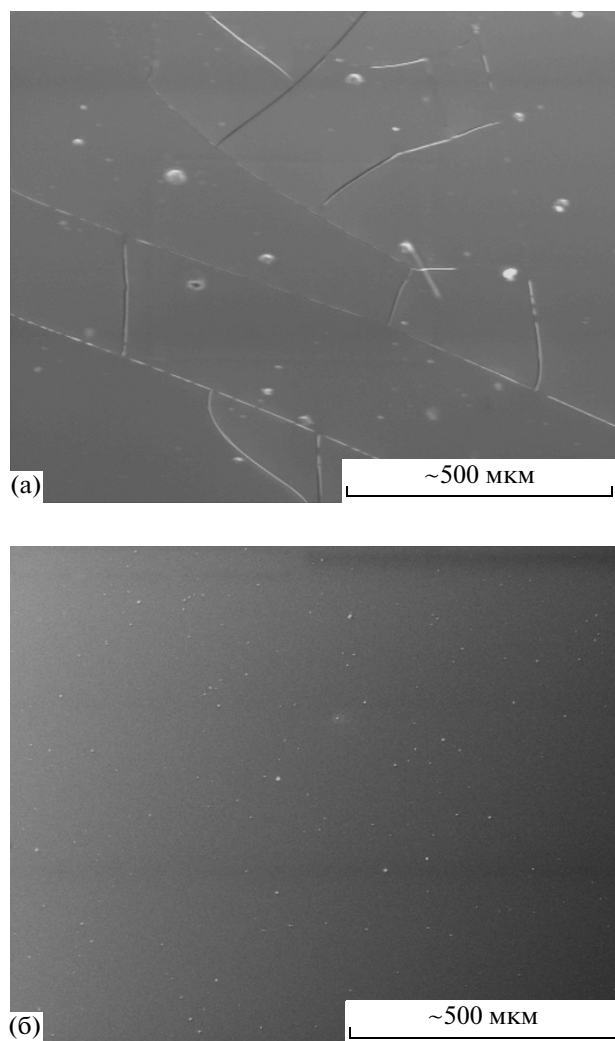


Рис. 3. Пленка LiPON, нанесенная на стеклянную подложку без нагрева, при ВЧ-мощности 2.2 Вт см^{-2} и давлении N_2 13 Па в течение 10 ч (а) и 5 ч (б).

На следующем этапе пленки наносили на подложку без нагрева в течение 10 ч при различных ВЧ-мощностях (0.7 , 2.2 и 4.4 Вт см^{-2}). При малой ВЧ-мощности (0.7 Вт см^{-2}) толщина нанесенной

пленки LiPON была менее 1 мкм и пленка имела островковую структуру. При высокой ВЧ-мощности (4.4 Вт см^{-2}) толщина нанесенной пленки была больше 3 мкм . Пленка была нестабильна во времени, при хранении на воздухе в ней возникали трещины. Это объясняется тем, что при высокой ВЧ-мощности и, следовательно, относительно высокой скорости осаждения атомы азота не только замещают кислород в $\text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_{(y+2x)/3}$, но также могут быть захвачены в пленку в виде молекул газа N_2 , и его выход во время хранения приводит к трещинам [5, 8]. Как показали наши исследования, при величинах ВЧ-мощности 2.2 Вт см^{-2} формируются плотные, однородные, без трещин, устойчивые на воздухе аморфные пленки.

Для исследования влияния давления азота во время напыления на образование LiPON, пленки наносили при ВЧ-мощности 2.2 Вт см^{-2} без нагрева подложки и при давлениях азота 1.3 и 13 Па . Время нанесения в обоих случаях составляло 5 и 10 ч . При давлении 13 Па толщина пленки возрастала со временем, скорость формирования была постоянной, около 5 нм/мин . Пленки после 5 ч напыления имели толщину 1.5 мкм , а после 10 ч — 3.1 мкм . После 10 ч напыления образуется сплошная пленка, в которой присутствуют трещины (рис. 3а). Величина трещин в пленке LiPON уменьшается с уменьшением времени напыления до 5 ч (рис. 3б). При давлении 1.3 Па после 5 ч напыления пленка имела толщину 1.6 мкм , а после 10 ч — 3.5 мкм . Скорость формирования составляла 5.3 нм/мин , что близко к предыдущим значениям. Однако полученные в данных условиях пленки после 5 ч нанесения не имели трещин. В то же время толстая пленка (после 10 ч напыления) имела небольшие трещины. Характеристики микроструктуры пленок LiPON в зависимости от режимов ВЧ-магнетронного напыления представлены в таблице.

Для выяснения возможности использования пленки LiPON в качестве защитного слоя ее напыляли на предварительно синтезированный керамический проводник по ионам лития, поли-

Характеристики микроструктуры пленок LiPON в зависимости от режимов высокочастотного магнетронного распыления (ВЧ-мощность 2.2 Вт см^{-2} , без внешнего нагрева подложки)

Режимы напыления		Толщина, мкм	Трещины	Однородность	Островковая микроструктура
давление азота, Па	время напыления, ч				
13	5	1.5	Да	Да	Да
13	10	3.1	Да	Да	Нет
1.3	5	1.6	Нет	Да	Нет
1.3	10	3.5	Маленькие	Да	Маленькие

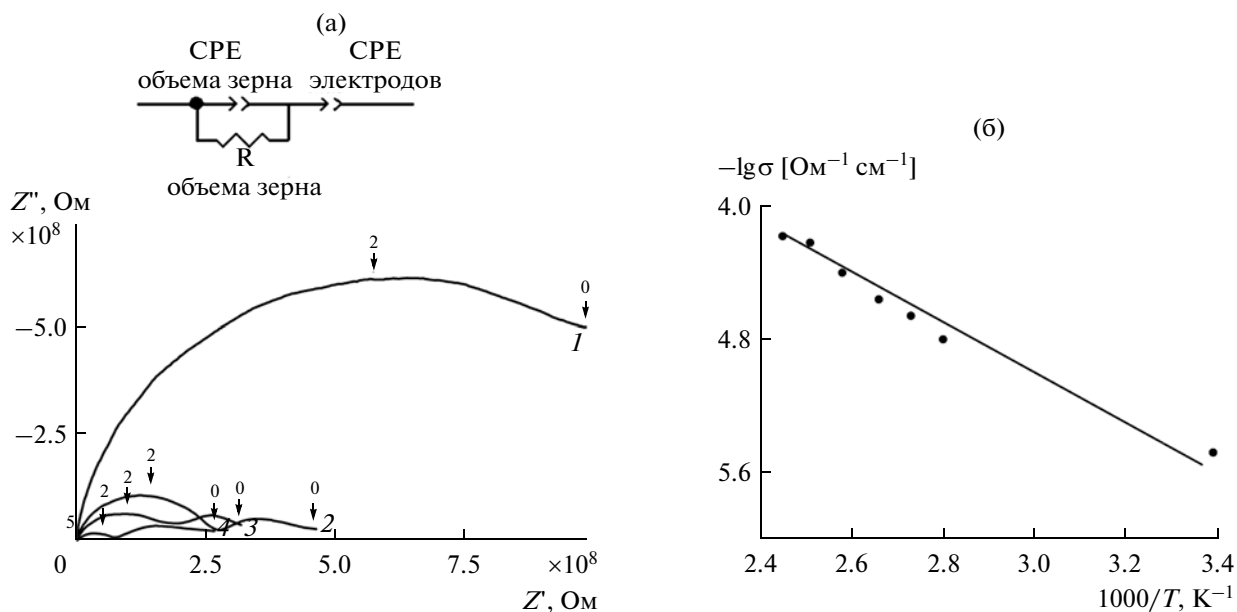


Рис. 4. а – Диаграммы комплексного импеданса в координатах Найквиста пленки LiPON при температурах: 20°C (1), 80°C (2), 100°C (3), 130°C (4). Цифры над кривой – логарифм частоты; б – температурная зависимость проводимости пленки LiPON.

рованный с двух сторон LLTO (система LiPON–LLTO–LiPON). На поверхности керамики LLTO в результате полировки наблюдаются углубления, которые вызваны сколами зерен. Напыленная на поверхность LLTO пленка LiPON однородная. При напылении пленки происходит “залечивание” краев сколов зерен, полировочных борозд на поверхности керамики LLTO. Анализ полученных EDX-данных показывает, что разложение пленки LiPON на подложке LLTO во время напыления не происходит.

Проводимость пленок LiPON, полученных ВЧ-магнетронным напылением на подложку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, исследовали методом импедансной спектроскопии. На рис. 4а представлены температурные диаграммы комплексного импеданса в координатах Найквиста пленки LiPON. Дополнительный низкочастотный пик на диаграммах комплексного импеданса связан с емкостным вкладом приэлектродной области. Проводимость пленки при 20°C имела величину $3.2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. На основании полученных данных была построена температурная зависимость проводимости пленки LiPON (рис. 4б), а также рассчитана энергия активации, которая составляет 0.27 эВ. Значения проводимости пленки LiPON и энергии активации согласуются с литературными данными [24].

Проводимость пленки LiPON в многослойной системе LiPON–LLTO–LiPON также определяли методом комплексного импеданса (рис. 5а, кривая 2). Для сравнения были проведены импедансные исследования подложек LLTO без пленок (рис. 5а, кривая 1). Согласно расчету на основе

диаграмм комплексного импеданса в системе Pt–LiPON–LLTO–LiPON–Pt, проводимость пленки LiPON составляла $5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Для того чтобы выяснить, защищает ли пленка LiPON керамику LLTO от химического взаимодействия с металлическим литием, были изучены электрофизические свойства систем Li–LLTO–Li и Li–LiPON–LLTO–LiPON–Li.

В системе Li–LLTO–Li наблюдалось взаимодействие металлического лития с LLTO, сопровождающееся значительным ростом электронной проводимости. Это приводит к существенному снижению сопротивления образца Li–LLTO–Li (рис. 5б, кривая 1) [10]. Рост электронной проводимости происходит в результате окислительно-восстановительного процесса, который сопровождается частичным переходом $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$. Присутствие парамагнитных центров Ti^{3+} вызывает изменение цвета (почернение) образцов.

В системе Li–LiPON–LLTO–LiPON–Li не наблюдается почернение образцов со временем, сопротивление образца в течение длительного времени не изменяется (рис. 5б, кривая 2). Полученные результаты указывают на то, что пленка LiPON препятствует химическому взаимодействию литиевого проводника LLTO с металлическим литием.

Для определения электрохимической стабильности пленки LiPON были проведены потенциодинамические исследования систем Pt–LLTO–Pt и Pt–LiPON–LLTO–LiPON–Pt в диапазоне потенциалов 0–9 В (рис. 6). Полученные экспери-

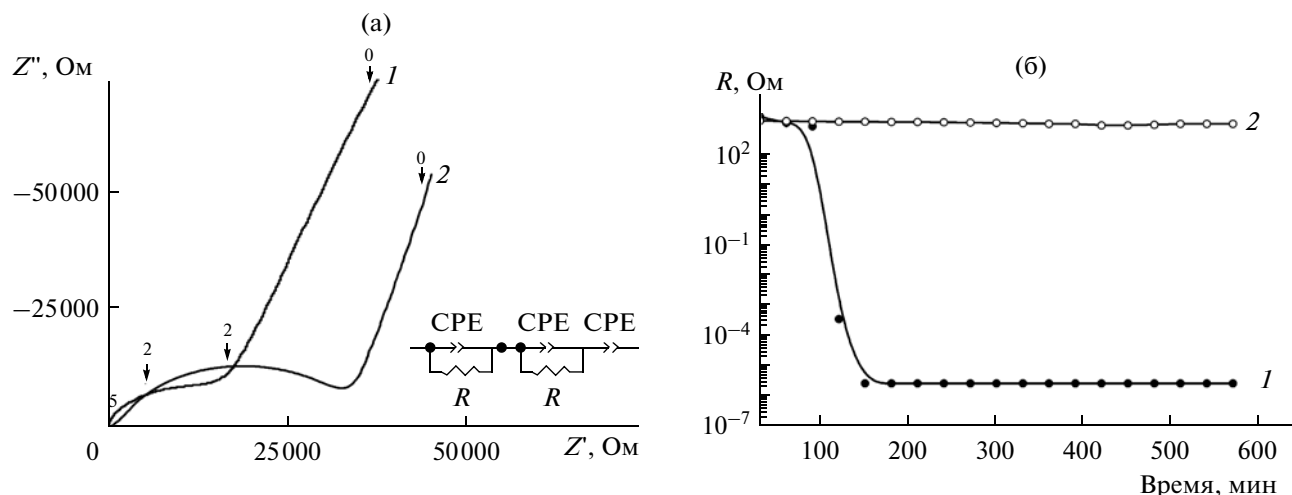


Рис. 5. а – Диаграммы комплексного импеданса в координатах Найквиста систем Pt–LLTO–Pt (1) и Pt–LiPON–LLTO–LiPON–Pt (2). Цифры над кривой – логарифм частоты; б – временная зависимость сопротивления объема зерна систем Li–LLTO–Li (1) и Li–LiPON–LLTO–LiPON–Li (2).

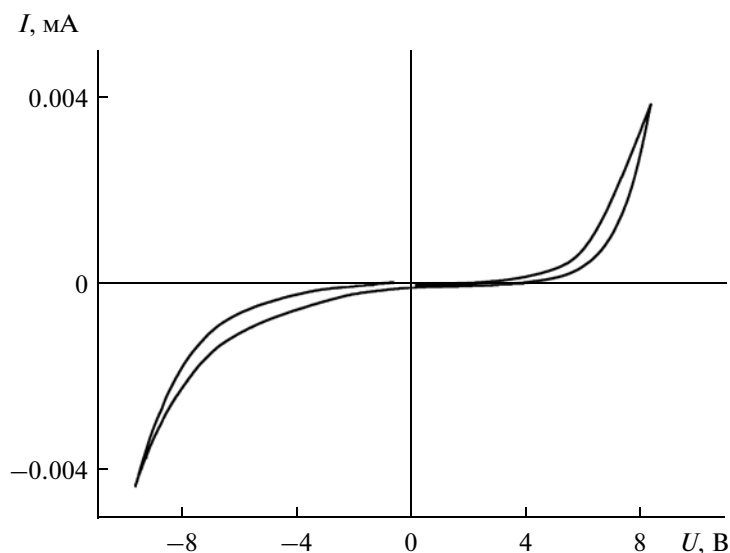


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма системы Pt–LiPON–LLTO–LiPON–Pt. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

ментальные данные показывают, что система Pt–LiPON–LLTO–LiPON–Pt является электрохимически стабильной в диапазоне 0.0–4.5 В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании проведенных исследований установлены взаимосвязи между условиями напыления, микроструктурой, химическим составом и проводимостью пленок LiPON при ВЧ-магнетронном напылении. Установлено, что при условиях напыления: ВЧ-мощность 2.2 Вт см^{-2} , скорость осаждения 5.3 нм/мин, давление в рабочей камере газа азота 13 Па, толщина меньше критического значения (около 3 мкм)

формируются пленки LiPON с высоким значением проводимости $3.2 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Установлено, что пленка LiPON, нанесенная на подложку твердого электролита $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLTO) методом ВЧ-магнетронного напыления, образует литий-проводящий защитный слой, который повышает химическую стабильность электролита LLTO при контакте с металлическим литием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Va D., Mount J. // Thin film batteries. Vacuum Technology and coating. 2007. P. 73.

2. Bates J.B., Dudney N.J., Gruzaiski G.R., Zuhr R.A., Choudhury A., Luck C.F., Robertson J.D. // J. Power Sources. 1993. V. 43–44. P. 103.
3. Hu Z., Xie K., Wie D., Ullah N. // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 7588.
4. Hamon Y., Douard A., Sabary F., Marcel C., Vinactier P., Pecquenard B., Lenarrer A. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 257.
5. Choi C.H., Cho W.I., Cho B.W., Kim H.S., Yoon Y.S., Tak Y.S. // Electrochem. and Solid-State Lett. 2002. V. 5. P. A14.
6. Roh N.-S., Lee S.-D., Kwon H.-S. // Scr. Mater. 2000. V. 42. P. 43.
7. Jancke S., Song J., Dimesso L., Brotz J., Becker D., Jaegerman W. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 6911.
8. Fleutot B., Pecquenard B., Mrtinez H., Letellier M., Levasscur A. // Solid State Ionics. 2011. V. 186. P. 29.
9. Belous A.G., Novitskaya G.N., Polyanetskaya S.V., Gornikov Y.I. // Izv. Akad. Nauk SSSR. Inorg. Mater. 1987. V. 23. № 3. P. 470.
10. V'yunov O.I., Gavrilenko O.N., Kovalenko L.L., Cherenukhin S.A., Vasilechko L.O., Kobilyanskaya S.D., Belous A.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 93.
11. Lee J., Kim S., Tak Y., Yoon Y. // J. Power Sources. 2006. V. 163. P. 173.
12. Liao C., Wen C., Fung K. // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 432. P. L22.
13. Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 407.
14. Rivera A., Leo'n C., Santamari'a J., Va'rez A., V'yunov O., Belous A., Alonso J., Sanz J. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 5148.
15. Liu H.C., Yen S.K. // J. Power Sources. 2006. V. 159. P. 245.
16. Yu X., Bates J.B., Ellison G.E., Hart F.X. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 524.
17. Pichonat T., Lzthien C., Tiercelin N., Godey S., Pichonat E., Roussel P., Colmont M., Rolland P.A. // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 123. P. 321.
18. Kim B., Cho Y.S., Lee J.G., Joo K.H., Jung K.O., Oh J., Park B., Sohn H.J., Kang T., Cho J., Park Y.S., Oh J.Y. // J. Power Sources. 2002. V. 109. P. 214.
19. Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Малашонок И.Е. Атлас инфракрасных спектров фосфатов: Конденсированные фосфаты. М.: Наука, 1985. 235 с.
20. Nyquist R.A., Kagel R.O. Infrared spectra of inorganic compounds (3800–45 cm⁻¹). N. Y.; L.: Acad. Press, 1971. 800 p.
21. Vasilev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. Infrared spectroscopy of organic and natural products: the manual. S.-Petersburg: State Forest-Technical Acad., 2007. 320 p.
22. Socrates G. Infrared characteristic group frequencies. Chichester. New York; Brisbane; Toronto: J. Wiley & Sons, 1980. 124 p.
23. Kim Y., Wadley H. // J. Power Sources. 2009. V. 187. P. 591.
24. West W.C., Whitacre J.F., Lim J.R. // J. Power Sources. 2004. V. 126. P. 134.