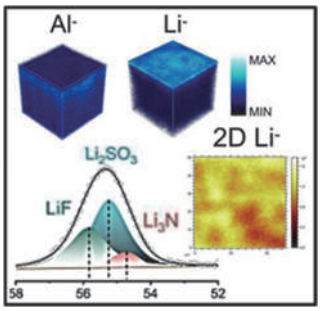
УДК 544.6.018:544.72 doi: 10.15407/hftp17.03.334

С.Х. Бі [1] (https://orcid.org/0009-0005-5237-3727), **С.П. Куксенко** [1, 2] (https://orcid.org/0000-0002-6942-5512), **П.С. Ян** [1] (https://orcid.org/0000-0003-0383-3297)

РФЕС і ЧП-МСВІ ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ АНОДА З АЛЮМІНІЄВОЇ ФОЛЬГИ ПІСЛЯ ЦИКЛУВАННЯ У ЛОКАЛІЗОВАНОМУ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНОМУ Li^+-ЕЛЕКТРОЛІТІ

[1] Харбінський технологічний інститут
вул. Сідажі, 92, Харбін, Хейлунцзян,150001, Китай
[2] Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Олега Мудрака, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: sergii.kuksenko@nas.gov.ua



Традиційні розведені $LiPF_6$-органокарбонатні електроліти, які використовуються в літій-іонних акумуляторах (ЛІА) із графітовим анодом, не здатні забезпечити безпеку, довгий строк служби та потужність новітніх високоенергоємних літієвих акумуляторів (ЛА), у тому числі тих, які спочатку не мають літію на анодному колекторі струму. Покращені властивості демонструють висококонцентровані електроліти (ВКЕ), але надвисока концентрація солі призводить до низької іонної провідності та поганої змочуваності електродів. У цій роботі вперше показана здатність локалізованих висококонцентрованих електролітів (ЛВКЕ), на прикладі 1.5 М розчину $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSI) в 1,2-диметоксиетані (ДМЕ), розрідженому 1,1,2,2-тетрафторетил-2,2,3,3-тетрафторпропилетером (TTE), кардинально збільшити ресурс циклування анода з дешевої та високоенергоємної алюмінієвої фольги (як активного матеріалу та колектора струму) до 1200 циклів навантаженою ємністю 1 мАгод см$^{-2}$ та струмом 1 мА см$^{-2}$, із середньою кулонівською ефективністю циклів (CE_{av}) 99.2 %, навіть без попереднього літіювання. Більше того, Al анод у цьому електроліті витримує циклування струмом 10 мА см$^{-2}$, а також здатен до роботи при –20 °C без погіршення електрохімічних параметрів. Ці досягнення стають можливими завдяки формуванню високоефективного пасивуючого шару з функцією твердого електроліту (SEI) на поверхні. Для її характерізації використана рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС) та часопролітна мас-спектрометрія вторинних іонів (ЧП-МСВІ), які вказують на неорганічну природу SEI нанометрової товщини, збагаченого сполуками LiF, Li_3N та Li_2SO_3. Він не лише швидко переносить іони Li^+, але й також функціонує як міцний самозаживлюючий щит, забезпечуючи покращену міжфазну стабільність. Крім іншого, дослідження показує можливасті та обмеження застосованих методів аналізу.

***Ключові слова**: рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, часопролітна мас-спектрометрія вторинних іонів, локалізовані висококонцентровані органічні Li^+-електроліти, алюмінієва фольга, анод, літієві та літій-іонні акумулятори*

ВСТУП

Завдяки унікальним властивостям літію, хімічні джерела струму на його основі знаходяться в авангарді шляху до найвищої питомої енергії [1]. У той час як питома енергія сучасних ЛІА з графітовим анодом сягає ~ 300 Вт·год/кг, навіть часткова заміна графіту в аноді на кремній дозволяє досягти вже 400 Вт·год/кг, а ЛА без металевого літію на анодному колекторі струму [2] (він з'являється на ньому під час заряду, покидаючи літійованний катодний матеріал) здатні до генерації набагато вищої питомої енергії. Але звичайні 1.0−1.5 М $LiPF_6$-органо-карбонатні електро-літи (діссоційовані з утворенням Li^+-(ЕК)$_{3–5}$ іонних оболонок, де ЕК – етиленкарбонат), які використовуються в ЛІА із графітовим анодом впродовж останніх трьох десятиліть, не можуть забезпечити безпеку, довгий строк служби та потужність новітніх високо-енергоємних ЛА. Для цього потрібні альтернативні електролітні системи. Справа в тому, що електроліт не лише переносить мігруючі іони−носії заряду для

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)
© С.Х. Бі, С.П. Куксенко, П.С. Ян, 2026

електрохімічних реакцій, які відбуваються на межі електроліт | електрод. У гонитві за високою питомою енергією процес розкладання електроліта (через високі негативні та позитивні електрохімічні редокс потенціали електродів) є термодинамічно неминучим, але він також може бути самообмежуючим, якщо відбувається кінетична стабілізація поверхні електродів із формуванням на них захисних пасивуючих шарів з функцією твердого електроліту [3]. Са́ме завдяки ним з'являється можливість досягнення оборотного (де)літіювання електродів ЛА та ЛІА. Продукти розкладання «ідеального електроліта» повинні формувати нерозчинні, однорідні, ультратонкі, електроізолюючі та іоннопровідні пасивуючі шари (так звані «SEI» на аноді та «CEI» на катоді). Крізь них відбувається міграція іонів, але вони блокують перенесення електронів, таким чином запобігаючи паразитним реакціям електродів з електролітом. Са́ме пасивуючи шари критично впливають на безпеку ЛІА та ЛА, їхній строк служби та потужність.

Зі збільшенням концентрації солі літію до певного порогового значення, іони Li^+, аніони та молекули розчинника об'єднуються іонними або координаційними зв'язками, а «вільних» (тобто не координованих катіоном літію) молекул розчинника в електроліті майже не залишається. У порівнянні зі звичайними розведеними електролітами, висококонцентровані електроліти (ВКЕ, інша назва – суперконцентровані електроліти) демонструють покращені властивості: підвищену анодну стабільність, меншу волатильність та займистість, ліпшу сумісність з анодом (особливо при використанні етерів замість естерів) [4, 5]. Сіль у ВКЕ переважно існує у вигляді іонних пар «розчинник–Li^+–аніон», із входженням аніонів до сольватних оболонок. Особлива сольватна структура ВКЕ сприяє участі аніонів у формуванні SEI на аноді, що кардинально впливає на його властивості [6, 7].

Як колектор струму аноду ЛІА та ЛА, включно із тими, що не мають літію до першого заряду, зазвичай використовують доволі вартісну та важку (8.96 г $см^{-3}$) мідну фольгу [8]. При кожному заряджанні останніх це призводить до осадження дендрітного літію, із значною втратою оборотності, та розкладання електроліту, особливо коли струм та/або навантажена ємність перевищують відповідно 0.5 мА $см^{-2}$ та 1 мАгод $см^{-2}$ [9, 10]. Метали, які утворюють сплави з літієм як двофазне співіснування електрохімічно активного та неактивного шарів, здатні вирішити ці проблеми [11–13]. Застосування алюмінієвої фольги як «ідеального матеріалу для Al електрода» ЛІА та ЛА вперше запропоновано у 2011 році в роботі [14]. Було показано, що алюмінієва фольга товщиною 21 мкм має дуже високу навантажувальну (повну) ємність – 5.6 мАгод $см^{-2}$. Таким чином, для забезпечення комерційно придатної навантаженої ємності 2 мАгод $см^{-2}$ [15] достатньо лише 7.5 мкм активного шару (~ 2 $мг_{Al}$ $см^{-2}$), аби сформувався монолітний LiAl@Al електрод [16] (навантажена ємність є частиною навантажувальної ємності, яку теоретично може дати електрод). Для порівняння: товщина електроосадженого на мідну фольгу літію з ємністю 2 мАгод $см^{-2}$ теоретично складає ~ 10 мкм [2], а товщина електродного шару графіту має бути ~ 70 мкм (при цьому він містить ~ 5.6 $мг_{Gr}$ $см^{-2}$) [17]. Економічна ефективність [18] та підвищена безпека ЛА із анодом з алюмінієвої фольги як активного матеріалу (це її поверхневий шар, який накопичує та вивільняє атоми літію при циклуванні) та колектора струму (основний шар, який підтримує структурну стабільність та електропровідність) роблять їх ще привабливішими.

На відміну від традиційних низькоконцентрованих електролітів типу 1M $LiPF_6$ / ЕК – ЕМК (етилметилкарбонат) – ДМК (диметилкарбонат) (1 : 1 : 1 об.) та 1M $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSI) / ДМЕ (диметоксиетан), застосування ВКЕ у вигляді 5M LiFSI / ДМЕ в напівелементах Li||Al фольга (товщиною 40 мкм) дозволило отримати рекордний ресурс циклування у майже 400 циклів зарядною (навантаженою) ємністю 1 мАгод $см^{-2}$ зі струмами заряду і розряду 1 мА $см^{-2}$ (але після попереднього літіювання ємністю 3 мАгод $см^{-2}$) [19]. Проте, ВКЕ має недоліки: надвисока концентрація солі призводить до отримання розчинів з високою в'язкістю і, як наслідок, до низької іонної провідності та поганої змачуваності електродів та традиційних сепараторів з

поліолефіну. Більше того, за низької температури можливе фазове розділення ВКЕ. Щоб позбутися недоліків ВКЕ, були розроблені локалізовані висококонцентровані електроліти (ЛВКЕ) шляхом уведення особливого розріджувача із низькою полярністю та/або донорним числом (але не надто низькими, аби унеможливити фазове розділення), низькою в'язкістю, високою хімічною та електрохімічною стабільністю [20–24]. При цьому первинна взаємопов'язана мережа комплексів «розчинник–Li^+–аніон» розпадається на малі іонні кластери (їх розглядають як мікроскопічні краплі, розподілені в розріджувачі), текучість та іонна провідність електролітів кардинально збільшуються, а змочуваність ними електродів та сепараторів істотно зростає. Завдяки унікальній сольватаційній структурі ЛВКЕ, аніони солі літію, молекули розчинника і навіть розріджувача можуть бути синергетично задіяні у формуванні високоефективного (однорідного, тонкого, щільного, міцного та стабільного у часі) SEI з високою Li^+-провідністю. Раніше ЛВКЕ були успішно апробовані у ЛІА з графітовим анодом [23], а також у ЛА типу Li||S [25] та Li||O_2 [26].

У цій роботі ми вперше демонструємо здатність ЛВКЕ, на прикладі 1.5 М розчину LiFSI в суміші ДМЕ–ТТЕ (1 : 2.5 об.), кардинально збільшити ресурс циклування анода з алюмінієвої фольги (завтовшки 50 мкм) до 500 циклів комерційно придатною навантаженою ємністю 2 мАгод $см^{-2}$ та до 1200 циклів ємністю 1 мАгод $см^{-2}$ зі струмами заряду і розряду 1 мА $см^{-2}$ (CE_{av} при цьому досягає 99.2 %), причому без її попереднього літіювання. Більше того, Al анод успішно заряджається та розряджається струмом 10 мА $см^{-2}$, а також здатен до циклування при –20 °C без погіршення електрохімічних параметрів. Ці досягнення можливі виключно завдяки формуванню високоефективного пасивуючого шару SEI на його поверхні. Розуміння природи SEI потребує передових методів її характерізації. З метою вивчення особливостей стану поверхні Al анода після тривалого електрохімічного оборотного сплавоутворення алюмінію з літієм у ЛВКЕ, ми провели комбінований аналіз спектрів РФЕС і ЧП-МСВІ та отримали детальну інформацію про хімічну природу, склад і просторове розподілення сполук у пасивуючому шарі, що важливо для розуміння процесів деградації аноду з алюмінієвої фольги.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Матеріали. У роботі використовували алюмінієву фольгу (Chang Sha Xin Kang Co.) завтовшки 50 мкм (Al_{50}) для виготовлення Al анодів та звичайну харчову фольгу завтовшки 20 мкм (Al_{20}) для нанесення на Li-протиелектроди з літієвої фольги, товщина якої складала 250 мкм (Ke Lu De). Щоб поверхня фольги Al_{50} стала однорідною, проводили електрополірування напругою 10 В у суміші кислот CH_3COOH та $HClO_4$ (4 : 1 об.). Сепаратором слугувала плівка мікропористого поліпропилену Celgard-2500 завтовшки 25 мкм. Як ЛВКЕ застосовували 1.5 М розчин LiFSI у суміші ДМЕ–ТТЕ (1 : 2.5 об.). Вміст води в електроліті не перевищував 20 ppm (титрування за Фішером). Контактний кут поверхні Al фольги із електролітом вимірювали на аналізаторі форми краплі KRÜSS DSA100.

Електрохімічна характеризація. Електрохімічну характеризацію Al анодів здійснювали у напівелементах монетного типу R2025. З фольги Al_{50} та літієвої фольги висікали відповідно диски робочих електродів та Li-протиелектродів/електродів порівняння (одночасно). При розміщенні на літії (з боку просоченого електролітом сепаратора) диску Al_{20} його поверхня *in situ* збагачується надстехіометричним сплавом $Li_{1+x}Al$. Цей метод усуває неоднорідність поверхні літію та створює буферну зону між активним літієм та рідким органічним електролітом. Такий електрод ($Li@Li_{1+x}Al$) має рівноважний потенціал Li-електрода та поводиться як літієвий, але з набагато меншою та стабільною полярізацією при циклуванні напівелементів з досліджуваними робочими електродами високим струмом та великою навантаженою ємністю [10]. Напівелементи збирали у сухому боксі в атмосфері аргону ($p(H_2O)/p < 1$ ppm, $p(O_2)/p < 1$ ppm). Об'єм електроліту у напівелементах не перевищував 50 мкл. Після герметизації напівелементи витримували не менше 24 год без навантаження. Для отримання заряд – розрядних кривих та визначення ресурсу циклування Al анода використовували Neware battery testing system CT-4008. Циклування напівелементів здійснювали у трьох режимах: зі збільшенням струму заряду – розряду (1, 2, 4, 6,

8 та 10 мА см$^{-2}$) кожні 10 циклів при зарядній (навантаженій) ємності 2 мАгод см$^{-2}$ у кожному циклі; струмом 1 мА см$^{-2}$ із зарядною ємністю 1 мАгод см$^{-2}$; струмом 1 мА см$^{-2}$ із зарядною ємністю 2 мАгод см$^{-2}$. У кожному циклі напівелементи (у всіх режимах) розряджали до 0.9 В. Циклування виконували при кімнатній температурі (за замовчуванням) та при –20 °C.

РФЕС і ЧП-МСВІ характеризація. Для РФЕС-з'ясування хімічного складу поверхні Al анода після тривалого циклування використовували спектрометр ESCALAB 250Xi із монохроматичним Al K_α-випромінюванням (1486.6 eV); потужність рентгенівського джерела становила 225 Вт, а напруга променя – 15 кВ. Досліджуваний анод був електрично ізольований непровідною стрічкою і його переносили до приладу у спеціальному заповненому аргоном контейнері. Площа досліджуваної ділянки складала 0.3 мм^2. Оцінку даних виконували за допомогою програмного забезпечення CasaXPS.

ЧП-МСВІ аналіз профіля складу по глибині Al анода та 3D-картографування його інтерметалідного шару були проведені на приладі TOF-SIMS 5 (ION-TOF GmbH), оснащеному кластерною первинною іонною гарматою Bi^+ напругою 30 кВ для аналізу та дводжерельною колоною із низько-енергетичними гарматами Ar^+ та Cs^+ для глибинного профілювання. Для покращеного виявлення фрагментів негативних вторинних іонів використовували розпилюючі іонні проміні Cs^+ напругою 2 кеВ. Швидкість розпилення була ~ 0.2 нм с$^{-1}$. Зони розпилення та аналізу складали відповідно 200 мкм × 200 мкм та 50 мкм × 50 мкм. Для перенесення чутливого до навколишнього середовища Al анода з атмосферного тиску в надвисокий вакуум приладу TOF-SIMS 5, запобігаючи одночасно впливу кисню та води, використовували спеціальний перехідний контейнер. Оцінку даних здійснювали за допомогою програмного забезпечення SurfaceLab 7.0 (ION-TOF GmbH).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Представлені на рис. 1 *a–d* оптичні фотографії та СЕМ-мікрофотографії Al фольги свідчать про усунення механічних дефектів її поверхні після електрополірування, що повинно сприяти формуванню гомогенного пасивуючого шару оксиду (Al_2O_3). Контактний кут електроліту 1.5 M LiFSI / ДМЕ–ТТЕ (1 : 2.5 об.) із поверхнею полірованої Al фольги є доволі низьким – 12.7° (рис. 1 *e*). Це свідчить про повне покриття поверхні Al анода електролітом, що має полегшити досягнення однорідності у змінах об'єму при заряді – розряді для покращення його електрохімічних параметрів. Але навіть за таких умов у першому заряд – розрядному циклі виявляється електрохімічно неактивна поверхня (світлі області), це спричиняє неоднорідность реакції оборотного сплавоутворення (темні області) у масштабі десятків мікрометрів (рис. 1 *f*). Така поведінка може бути пов'язана із особливостями депасивації Al анода: катіони Li^+ проникають до поверхні алюмінію через щільний пасивуючий шар оксиду (деякі дослідники стверджують, що він створює сильний енергетичний бар'єр [27]) у найтонших та/або механично напружених місцях (можливим є також незворотне споживання літію із утворенням сполук Li−Al−O (Li_xAlO_y) [28–31]); на зернах гранецентрованої фази α-(Al) виникають літійовані зародки, на яких зростає об'ємно-центрована кубічна фаза β-LiAl; її зростання супроводжується значним розбуханням (теоретично на 96 %, що відповідає збільшенню параметра кристалічної ґратки від 4.05 до 6.37 Å); розбухання створює механічну напругу, яка викликає розтріскування пасивуючого шару оксиду. На зарядній кривій першого циклу (рис. 1 *g*) це проявляється як стрімкий та глибокий провал електродного потенціалу, потім його швидке зростання та поступова стабілізація.

Питання участі Al_2O_3 у цих процесах є суперечливим. Хоча електрохімічно отриманий шар Li−Al−O може сприяти рівномірній міграції катіонів Li^+ [28], ряд дослідників розглядає Al_2O_3 як електрохімічно неактивний матеріал, який фізично пригнічує розбухання та структурне руйнування активної зони Al анода [14, 27, 32, 33]. Зі збільшенням числа циклів електрохімічно активна зона – область формування сплаву LiAl – розширюється, а неактивна – зменшується. Вже у другому циклі полярізація Al анода при заряді суттєво слабшає. Як видно із рис. 1 *g*, *h*, тоді Al анод можна заряджати – розряджати струмом 10 мА см$^{-2}$ і навіть

більше. Збільшення струму циклування (кожні 10 циклів) супроводжується передбачуваним падінням розрядної ємності, але непередбачуваним наступним її зростанням до більш високих величин, ніж при попередньому струмі (вставка на рис. 1 *g*).

Кулонівська ефективність першого циклу (рис. 1 *i*, *j*) є не дуже високою: при зарядних ємностях 2 та 1 мАгод см$^{-2}$ зі струмами заряду – розряду 1 мА см$^{-2}$ вона дорівнює відповідно 87.5 і 87 % (85 % при –20 °C). Активація Al аноду (протягом ~ 30 циклів при зарядній ємності 2 мАгод см$^{-2}$) супроводжується зростанням CE до відносно стабільної величини. Щоб уберегти колекторний шар Al аноду від поступового залучення до електрохімічного процесу сплавоутворення, кулонівська ефективність циклів має сягати 100 %. У випадку, коли використовується навантажена ємність 2 мАгод см$^{-2}$, Al анод здатен до стабільного циклування впродовж 500 циклів (на рис. 1 *i* показані лише перші 150 циклів), а його CE_{av} сягає 98.8 %. Зі зменшенням зарядної (навантаженої) ємності до 1 мАгод см$^{-2}$, його циклічний ресурс зростає до рекордних 1200 циклів із ще вищою CE_{av} – 99.2 % (рис. 1 *j*). Навіть за низької температури (–20 °C) CE_{av} залишається досить високою – 99.15 % (вставка на рис. 1 *j*). Такі величини CE_{av} є співмірними з результатами циклування Si-вмісних анодів призначених для ЛІА [34, 35].

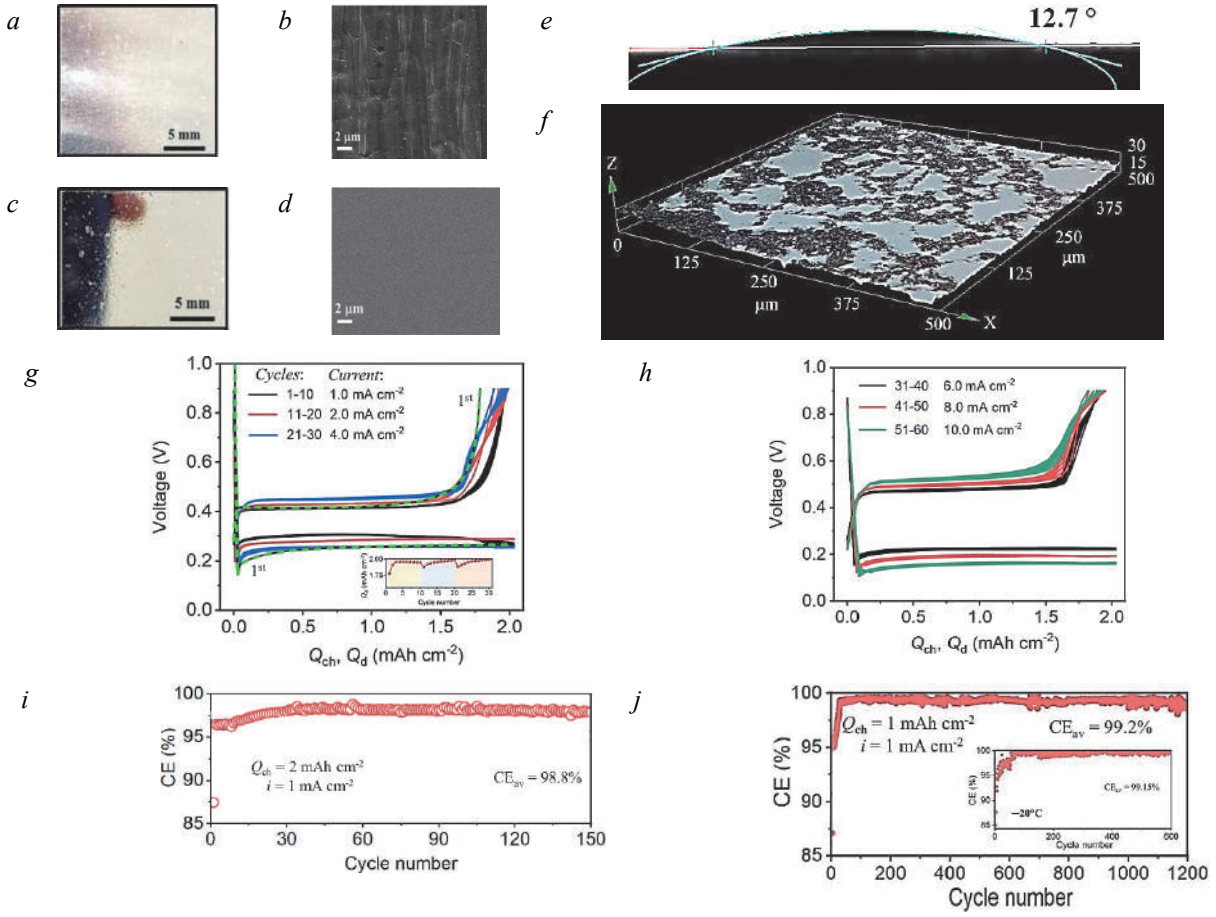


Рис. 1. (Мікро)фотографії анода з Al фольги, його змочуваність та електрохімічна поведінка у ЛВКЕ. *a–d*) Фотографії та СЕМ-мікрофотографії Al фольги до і після полірування. *e*) Кут контакту поверхні Al фольги із електролітом. *f*) ОМ-мікрофотографія поверхні Al анода після першого циклу літіювання – делітіювання зі струмами заряду та розряду 1 мА см$^{-2}$ навантаженою ємністю 2 мАгод см$^{-2}$ і розрядом до 0.9 В. *g*, *h*) Заряд – розрядні криві при збільшенні струму циклування кожні 10 циклів (вставка – залежність розрядної ємності від номера циклу). *i*, *j*) Кулонівська ефективність циклів в залежності від зарядної (навантаженої) ємності (вставка – циклування при мінус 20 °C)

Щоб краще зрозуміти як ЛВКЕ (складу 1.5 M LiFSI / ДМЕ–ТТЕ (1 : 2.5 об.)) впливає на стабільність циклування Al анода, ми розібрали напівелементи $Al_{50}||Li@Li_{1+x}Al$ після 30 циклів заряду – розряду струмами 1 мА см$^{-2}$ із зарядною (навантаженою) ємністю 2 мАгод см$^{-2}$ та розрядом до 0.9 В для подальшої характерізації Al анода (в делітійованному стані) методами РФЕС та ЧП-МСВІ.

Аналіз поверхні анода з Al фольги за результатами РФЕС. Теоретично, фотонні промені РФЕС майже не пошкоджують дослідний зразок, що вважається стандартним засобом характеристики SEI та забезпечує насичені хімічні сігнали. Тому РФЕС було використано для з'ясування елементного складу SEI на поверхні Al анода, включно із спектрами Li1s, F1s, S2p, N1s, C1s, O1s та Al2p, як показано на рис. 2. Спектри елементів містять широкий пік у спектрі Li1s із внесками від піків при 55.8, 55.3 та 54.7 еВ, які відносяться до сполук LiF, Li_2SO_3 та Li_3N відповідно. Спектр F1s містить піки при 684.8 та 688.1 еВ, що узгоджується з присутністю LiF та LiFSI із ТТЕ, як компонентів електроліту. Присутність останнього також проявляється у вигляді піків C–F (289.9 еВ) та C–C/C–H (284.8 еВ) у спектрі C1s. Спектр S2p містить домінантний пік SO_2F (169.1 еВ) та два невеликих, які можна віднести до Li_2SO_3 (167.3 еВ) і LiFSI (170.4 еВ). Великий пік при ~532 еВ (S=O/Li_xAlO_y)у спектрі O1s свідчить про значну присутність на поверхні сполук Li_xAlO_y. Спектр N1s складається із двох великих піків, а саме LiFSI (400.0 еВ) та сполук із N–SO_x (398.5 еВ), а також невеликого піку при 396 еВ, характерного для Li_3N. Широкий пік у спектрі Al2p розкладається на великий пік при 74.4 еВ та малий пік при 75.3 eV, які відповідають заявленим значенням для Li_xAlO_y [30] та Al_2O_3 [36]. Це означає, що товщина шару SEI, який сформувався на Al аноді за 30 циклів, менша за доступну для РФЕС глибину ~ 10 нм [37]. При цьому SEI складається виключно з неорганічних сполук за рахунок відновлення аніона FSI^-, а органічних продуктів відновлення розчинника ДМЕ або розріджувача ТТЕ у спектрах РФЕС не виявлено.

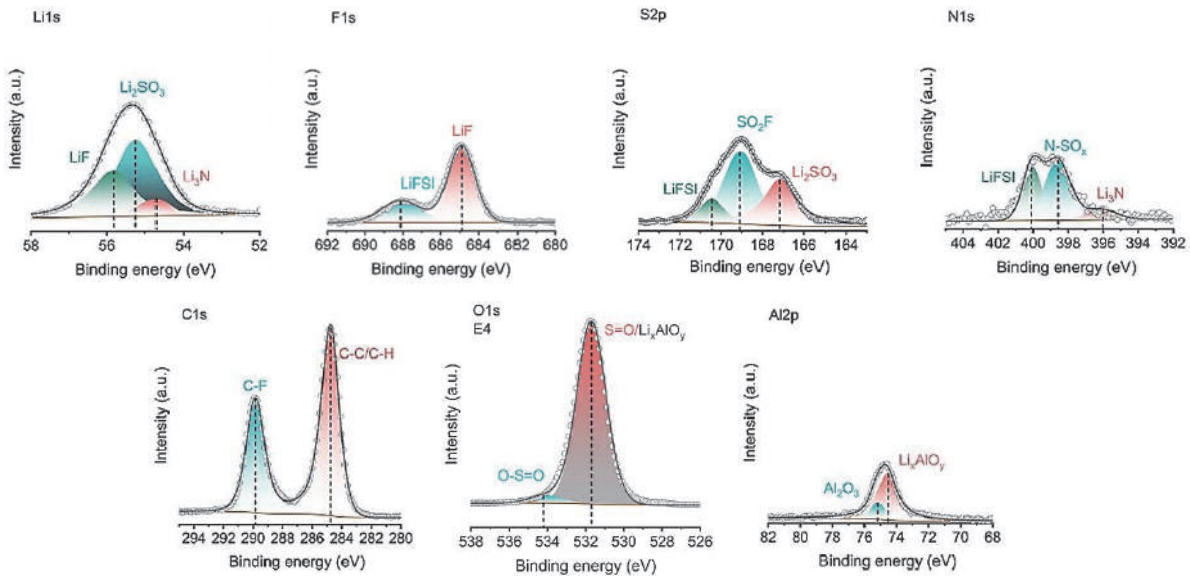


Рис. 2. РФЕС характерізація поверхні Al анода після 30 оборотних циклів у ЛВКЕ (зі струмами заряду та розряду 1 мА см$^{-2}$ навантаженою ємністю 2 мАгод см$^{-2}$ і розрядом до 0.9 В). Отримані експериментальні дані (показані кружечками) були пристосовані за допомогою функцій Лоренца/Гауса (кольорові області) для виявлення окремих компонентів

Глибинне профілювання ЧП-МСВІ поверхні анода з Al фольги. Хоча за допомогою РФЕС-аналізу можна доволі надійно виявити основні сполуки у пасиваційному шарі на аноді з алюмінієвої фольги, його бічна та глибинна роздільна здатність досить низька. Однак, шар SEI є 3D структурою. Це вимагає методів характерізації з відносно високою роздільною здатністю. Тому використання тільки XPS для з'ясування просторової структури SEI здається сумнівним. Для отримання більше інформації про тривимірний розподіл сполук у пасиваційному шарі, ми застосували ЧП-МСВІ із його вищою чутливістю до атомів літію, а також чудовою бічною та глибинною роздільною здатністю. ЧП-МСВІ дає можливість провести аналіз різних іонів через невелику кількість вторинних іонів з поверхні дослідного зразка. Використовуючи його чутливість до сигналів від атомів літію, ЧП-МСВІ також є ефективним інструментом для оцінювання процесів погіршення електрохімічного оборотного сплавоутворення алюмінію з літієм. Окрім циклічного механічного руйнування, слід враховувати також необоротні електрохімічні процеси споживання літію на межі електрод|електроліт. Через складність моніторінгу сполук літію за їхньої мікроскопічної активності, такі дослідження стикаються із суттєвими перешкодами. У цьому контексті ЧП-МСВІ була використана для з'ясування реакцій формування SEI (тобто пов'язаних із необоротним споживанням літію). Через матричні ефекти результати характерізації поверхні Al анода за допомогою ЧП-МСВІ є лише напівкількісними та по суті не є специфічними для певної сполуки, тому наші інтерпретації базуються на поєднанні результатів РФЕС із сігналами у профілі глибини ЧП-МСВІ.

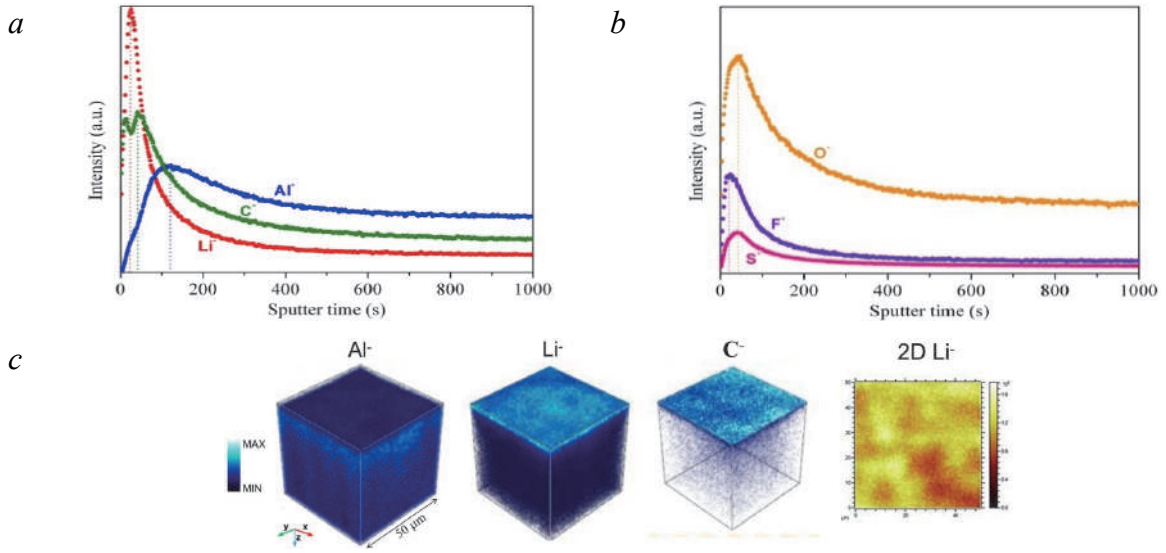


Рис. 3. ЧП-МСВІ характерізація поверхні Al анода після 30 оборотних циклів у ЛВКЕ (зі струмами заряду та розряду 1 мА см$^{-2}$ навантаженою ємністю 2 мАгод см$^{-2}$ і розрядом до 0.9 В). *a*, *b*) Профілі глибини в режимі спектрометрії негативних іонів Al^-, C^-, Li^-, O^-, F^- та S^-. *c*) 3D-реконструкція розподілення фрагментів вторинних аніонів Al^-, Li^-, C^- та 2D-карта Li^-

На рис. 3 представлені профілі ЧП-МСВІ глибини поверхні Al анода в режимі спектрометрії вторинних аніонів Al^-, C^-, Li^-, O^-, F^- та S^- (*a*, *b*) із 3D-реконструкцією просторового розподілення аніонів Al^-, Li^-, C^- та 2D-картою вторинних аніонів Li^- на поверхні (*c*). Як видно, сигнали вторинних аніонів Li^- та F^-, які переважно походять з шару SEI, мають високу інтенсивність вже на початку розпилення та різко зменшуються від фронту літіювання. 2D-карта підтверджує рівномірний розподіл Li^- на поверхні, тобто її повну електрохімічну активність. Сигнали вторинних іонів Al^- з'являються досить швидко. Це можна пояснити тим, що шар SEI, сформований при циклуванні, є дуже тонким

(визначити реальну товщину SEI майже неможливо, тому що деякі його компоненти можуть розчинятися в електроліті). Вертикальний розподіл іонів Al^- достатньо рівномірний, що свідчить про ефективне збереження цілісності колекторної частини анода з Al фольги. Отже, можна зробити висновок, що щільний та тонкий SEI, утворений в електроліті 1.5 M LiFSI / ДМЕ–ТТЕ (1 : 2.5 об.), є ефективним у придушенні паразитних реакцій на межі електрод|електроліт, а також у протистоянні деформації через розширення та стискання під час циклування Al анода.

Сукупний аналіз інтенсивності сигналів вторинних іонів Al^-, Li^- та O^- вказує на присутність під шаром SEI, безпосередньо на поверхні алюмінію, шару Li_xAlO_y як продукта літіювання природного Al_2O_3. В цілому профілі ЧП-МСВІ збігаються із результатами РФЕС, демонструючи, що пасивація через утворення сульфіту Li_2SO_3 є глибшою, ніж пасивація фторидом LiF. Це свідчить про двошарову структуру пасивації. Специфічний розподіл вторинних аніонів C^- може бути пов'язаний із адсорбцією розчинника ДМЕ на поверхнях SEI та Li_xAlO_y.

Обговорення пасиваційного шару SEI на поверхні анода з Al фольги. Завдяки унікальній сольватаційній структурі ЛВКЕ, тонкий щільний SEI формується виключно за рахунок відновлення аніона FSI^- (робочі потенціали Al анода знаходяться значно вище потенціалів відновлення розчинника ДМЕ) та містить високовідновлені неорганічні компоненти – LiF та Li_3N, а також Li_2SO_3 (які створюють самозаживлюючий щит) із часткою проміжних сполук (SO_2F та $N–SO_x$). Можливі шляхи електрохімічного відновлення аніона $^-N(SO_2F)_2$ через розірвання відповідних зв'язків [38] можна записати у спрощеному вигляді:

$$(S–F) \rightarrow LiF \quad (1)$$

$$(N–S) \rightarrow NSO_x + SO_2F\ (\rightarrow Li_3N + LiF + Li_2SO_3) \quad (2)$$

$$(S=O) \rightarrow Li_2S + Li_2O. \quad (3)$$

Ми не отримали експериментальних даних, які б свідчили про реалізацію шляху (3) з розривом зв'язків S=O. Схематичне зображення утворення компонентів пасиваційного шару SEI на поверхні анода з Al фольги у 1.5 M LiFSI / ДМЕ–ТТЕ (1 : 2.5 об.) представлено на рис. 4.

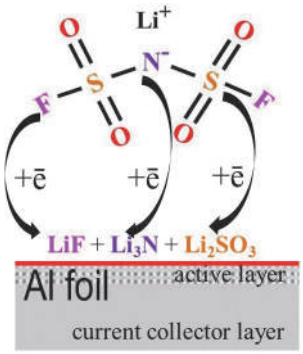


Рис. 4. Схематичне зображення утворення компонентів пасиваційного шару SEI на поверхні аноду з Al фольги у ЛВКЕ складу: 1.5 M LiFSI / ДМЕ–ТТЕ (1 : 2.5 об.)

Як відомо, LiF є ізолятором із широкою забороненою зоною (13.6 еВ) [39]. Тому LiF може обмежувати тунелювання електронів з Al анода. Висока механічна міцність LiF (69.0 гПа) [40] сприяє структурній стабільності SEI. Іонна провідність LiF є низькою ($10^{-12} \sim 10^{-14}$ Ом$^{-1}$ см$^{-1}$) [41] і теоретично він начебто не повинен давати помітного внеску у переносі іонів Li^+. Але треба брати до уваги ту обставину, що LiF осаджується у вигляді наночастинок, а іони Li^+ можуть переноситися межею їхніх зерен. Це навіть дає перевагу для рівномірної дифузії іонів Li^+ по всьому SEI [42]. Тим часом, Li_3N з його високою іонною провідністю (5.77×10^{-4} S cm^{-1} [43]) також покращує перенесення іонів Li^+. Самі по собі окремі компоненти SEI не забезпечують її бажаного функціонування. Однак, вони можуть посилювати деякі функції один одного, коли

співіснують у SEI, утворюючи гетерогенну структуру. Так, швидкість дифузії іонів Li^+ у змішаних фазах LiF/Li_2CO_3 [39] та LiF/Li_2O [42], з яких складаються шари SEI, значно прискорюється у порівнянні з окремими компонентами. Більше того, такі SEI також ефективно запобігають подальшому електровідновленню електроліту. Варто зазначити, що формування шару SEI неминуче супроводжується споживанням електричного заряду, що є основним джерелом незворотної ємності [34, 35]. Саме присутністю у SEI проміжних сполук SO_2F та $N–SO_x$ можна пояснити дещо меншу за 100 % середню кулонівську ефективність циклів Al анода у досліджуваному ЛВКЕ.

ВИСНОВКИ

Проведено комплексний аналіз електрохімічної поведінки анода з Al фольги та складу і структури SEI на ньому, який формується в локалізованому висококонцентрованому електроліті із аніон-домінуючою сольватаційною структурою, на прикладі 1.5 M LiFSI / ДМЕ–ТТЕ (1 : 2.5 об.). Отримані результати підкреслюють ключову роль, яку відіграють склад і властивості SEI у підтримці структурної стабільності Al анода. Експериментальні дані, отримані з використанням РФЕС та ЧП-МСВІ, свідчать, що після ряду реакцій відновлення аніона $^-N(SO_2F)_2$ на Al аноді виникає стабільний двошаровий SEI, збагачений високовідновленими сполуками LiF, Li_3N та Li_2SO_3. Такий SEI дозволяє швидкий перенос іонів Li^+ та демонструє вражаючу структурну стійкість, ефективно зменшуючи механічне навантаження на Al анод під час фазового переходу α-(Al) в β-LiAl. В результаті, аноди з Al фольги завтовшки 50 мкм забезпечують навіть без попереднього літіювання рекордні 1200 циклів зі струмами заряду і розряду 1 мА см$^{-2}$ з навантаженою (зарядною) ємністю 1 мАгод см$^{-2}$ при середній кулонівській ефективності 99.2 %, а також демонструють здатність до циклування струмом 10 мА см$^{-2}$. Поглиблене розуміння ролі SEI у стабілізації анода з Al фольги має потенціал для подальшої оптимізації складу ЛВКЕ, що полегшить його практичне використання у широкому спектрі систем накопичення енергії.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

XPS and TOF-SIMS characterization of the surface of aluminum foil anode after cycling in a localized high-concentration Li^+-electrolyte

Sihai Bi [1] (https://orcid.org/0009-0005-5237-3727), **S.P. Kuksenko** [1, 2] (https://orcid.org/0000-0002-6942-5512), **Peixia Yang** [1] (https://orcid.org/0000-0003-0383-3297)

[1] Harbin Institute of Technology
School of Chemistry and Chemical Engineering
92 Xidazhi Str., Harbin, Heilongjiang 150001, China
[2] Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 Oleg Mudrak Str., Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: sergii.kuksenko@nas.gov.ua

Traditional dilute $LiPF_6$-organocarbonate electrolytes used in lithium-ion batteries (LIB) with graphite anode are unable to provide the safety, long service life, and power of the novel high-energy lithium batteries (LB), including those that initially have not lithium metal on the anode's current collector. Improved properties are demonstrated by high concentration electrolytes (HCE), but the ultra-high salt concentration leads to low ionic conductivity and poor electrode wettability. This study shows for the first time the capability of localized high-concentration Li^+-electrolyte (LHCE), such as 1.5 M $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSI) solution in 1,2-dimethoxyethane (DME) diluted with 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (TTE), dramatically increase the cycling of a cheap and high-energy aluminum foil anode (as an active material and current collector) to 1200 cycles with capacity loading 1 mAh cm^{-2} and current density 1 mA cm^{-2}, with average Coulombic efficiency of cycles (CE_{av}) equal to 99.2 %, even without prelithiation. Moreover, the Al anode in this electrolyte withstands cycling with 10 mA cm^{-2}, and is also capable of operating at –20 °C without deterioration of electrochemical parameters. These achievements are made possible by

the formation of a highly effective passivating layer with the function of a solid electrolyte (SEI) on the surface. For its characterization X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) were used, which indicate inorganic nature of the nanometer-thick SEI enriched with LiF, Li_3N, and Li_2SO_3. Not only does it rapidly transport ions, but it also functions as a strong self-healing shield, providing improved interfacial stability. Among other things, the study shows the possibilities and limitations of the applied analysis methods.

***Key words**: X-ray photoelectron spectroscopy, time-of-flight secondary ion mass spectrometry, localized high-concentration Li^+-electrolytes, aluminum foil, anode, lithium and lithium-ion batteries*

ЛІТЕРАТУРА

1. *Wu F., Maier J., Yu Y.* Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries // Chem. Soc. Rev. –2020. –V.49, N 5. – P. 1569–1614.
2. *Huo S., Wang L., Su B. et al*. Anode-free Li metal batteries: Feasibility analysis and practical strategy // Adv. Mater. – 2025. – V. 36, N 47. – P. 2411757–2411785.
3. *Peled E., Menkin S.* Review–SEI: Past, present and future // J. Electrochem. Soc. – 2017. – V. 164, N 11. – P. A1703–A1719.
4. *Yamada Y., Wang J., Ko S. et al*. Advances and issues in developing salt-concentrated battery electrolytes // Nat. Energy. – 2019. – V. 4, N 4. – P. 269–280.
5. *Jia H., Xu Y., Burton S.D. et al*. Enabling ether-based electrolytes for long cycle life of lithium-ion batteries at high charge voltage // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – V. 12, N 49. – P. 54893–54903.
6. *Qian J., Henderson W.A., Xu W. et al*. High rate and stable cycling of lithium metal anode // Nat. Commun. – 2015. – V. 6. – P. 6362–6371.
7. *Wang J., Yamada Y., Sodeyama K. et al*. Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery // Nat. Commun. – 2016. – V. 7. – P. 12032–12041.
8. *Zhou J., Qin J., Zhan H*. Copper current collector: The cornerstones of practical lithium metal and anode–free batteries // ChemPhysChem. – 2024. – V. 25. – P. e202400007–e202400021.
9. *Wang H., Yu Z., Kong X. et al*. Liquid electrolyte: The nexus of practical lithium metal batteries // Joule. – 2022. – V. 6, N 3. – P. 588–616.
10. *Bi S., Kuksenko S., Li R. et al*. A lithium metal foil counter/reference electrode with surface enriched by $Li_{1+x}Al$ alloy // *J. Power Sources*. – 2023. – V. 581. – P. 233492–233503.
11. *Boles S.T., Tahmasebi M.H.* Are foils the future of anodes? // Joule. – 2020. – V. 4, N 7. – P. 1342–1349.
12. *Heligman B.T., Manthiram A*. Elemental foil anodes for lithium-ion batteries // ACS Energy Lett. – 2021. – V. 6, N 8. – P. 2666–2672.
13. *Wang R., Sun S., Xu C. et al*. The interface engineering and structure design of an alloying-type metal foil anode for lithium ion batteries: A review // Mater. Horiz. – 2024. – V. 11, N 4. – P. 903–922.
14. *Kuksenko S.P*. Aluminium foil as anode material of lithium-ion batteries: Effect of electrolyte compositions on cyclic parameters // Russ. J. Electrochem. – 2013. – V. 49, N 1. – P. 67–75.
15. *Kuksenko S.P*. Silicon-containing anodes with high capacity loading for lithium–ion batteries // Russ. J. Electrochem. – 2014. – V. 50, N. 6. – P. 537–547.
16. *Ji B., Zhang F., Sheng M. et al*. A novel and generalized lithium-ion-battery configuration utilizing Al foil as both anode and current collector for enhanced energy density // Adv. Mater. – 2017. – V. 29, N 7. – P. 1604219–1604226.
17. *Kuksenko S.P*. Cycling parameters of MAG graphite as anode material for lithium-ion batteries // Russ. J. Appl. Chem. – 2010. – V. 83, N 4. – P. 648–652.
18. *Wang M., Zhang F., Lee C.-S., Tang Y*. Low-cost metallic anode materials for high performance rechargeable batteries // Adv. Energy Mater. – 2017. – V. 7. – P. 1700536–1700556.
19. *Tan R., Zhang J., Liu K. et al*. Highly fluorinated interphase enables the exceptional stability of monolithic Al foil anode for Li-ion batteries // Adv. Funct. Mater. – 2024. – V. 34, N 26. – P. 2316341–2316353.
20. *Chen S., Zheng J., Mei D. et al*. High-voltage lithium-metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes // Adv. Mater. – 2018. – V. 30, N 21. – P. 1706102–1706109.
21. *Takada K., Yamada Y., Yamada A*. Optimized nonflammable concentrated electrolytes by introducing a low-dielectric diluent // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – V. 11, N 39. – P. 35770–35776.

22. *Cao X., Gao P., Ren X. et al*. Effects of fluorinated solvents on electrolyte solvation structures and electrode/electrolyte interphases for lithium metal batteries // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 2021. – V. 118, N 9. – P. e2020357118– e2020357127.
23. *Zhang X., Zou L., Xu Y. et al*. Advanced electrolytes for fast-charging high-voltage lithium-ion batteries in wide-temperature range // Adv. Energy Mater. – 2020. – V. 10, N 22. – P. 2000368–2000379.
24. *Cao X., Jia X., Wu H., Zhang J.-G*. Review–Localized high-concentration electrolytes for lithium batteries // J. Electrochem. Soc. – 2021. – V. 168, N 1. – P. 010522–010537.
25. *Chen J., Yang H., Zhang X. et al*. Highly reversible lithium-metal anode and lithium-sulfur batteries enabled by an intrinsic safe electrolyte // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – V. 11, N 36. – P. 33419–33427.
26. *Kwak W.-J., Lim H.-S., Gao P. et al*. Effects of fluorinated diluents in localized high-concentration electrolytes for lithium–oxygen batteries // Adv. Funct. Mater. – 2021. – V. 31, N 2. – P. 2002927–2002934.
27. *Wells L., Pham T.A., Eshetu G.G. et al*. Unraveling the role and impact of alumina on the nucleation and reversibility of β-LiAl in aluminum anode based lithium-ion batteries // ChemElectroChem. – 2024. – V. 11, N 17. – P. e202400322– e202400331.
28. *Peng H., Sun H*. Electrochemical modified solid electrolyte with a Li−Al−O interface layer for improved room-temperature rate performance of solid-state lithium batteries // ACS Appl. Energy Mater. – 2022. – V. 5, N 6. – P. 7115−7123.
29. *Li D., Chu F., He Z. et al*. Single-material aluminum foil as anodes enabling high-performance lithium-ion batteries: The roles of prelithiation and working mechanism // Mater. Today. – 2022. – V 58. – P. 80−90.
30. *Qin B., Diemant T., Zhang H*. Revisiting the electrochemical lithiation mechanism of aluminum and the role of Li-rich phases ($Li_{1+x}Al$) on capacity fading // ChemSusChem. – 2019. – V. 12, N 12. – P. 2609−2619.
31. *Ryu J., Kang J., Kim H. et al*. Electrolyte-mediated nanograin intermetallic formation enables superionic conduction and electrode stability in rechargeable batteries // Energy Storage Mater. – 2020. – V. 33. – P. 164−172.
32. *Xia G., Zhang H., Liang M. et al*. Unlocking the lithium storage capacity of aluminum by molecular immobilization and purification // Adv. Mater. – 2019. – V. 31, N 24. – P. 1901372–1901380.
33. *Chang X., Xie Z., Liu Z. et al*. Enabling high performance lithium storage in aluminum: The double edged surface oxide // Nano Energy. – 2017. – V. 41. – P. 731–737.
34. *Kuksenko S.P*. Cycling parameters of silicon anode materials for lithium-ion batteries // Russ. J. Appl. Chem. – 2010. – V. 83, N 4. – P. 641–647.
35. *Wetjen M., Pritzl D., Jung R. et al*. Differentiating the Degradation Phenomena in Silicon-Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. – 2017. – V. 164, N 12. – P. A2840–A2852.
36. *Riggs W.M., Parker M.J*. Chapter 4. Surface Analysis by X-ray Photoelectron Spectroscopy // In: Methods of Surface Analysis. Czanderna A.W. (Ed.). – Elsevier: Amsterdam, 1975. – P. 103−158.
37. *Younesi R., Bardé F.* Electrochemical performance and interfacial properties of Li-metal in lithium bis(fluorosulfonyl)imide based electrolytes // Sci. Rep. – 2017. – V. 7. – P. 15925–15931.
38. *Yu W., Lin K.-Y., Boyle D.T. et al*. Electrochemical formation of bis(fluorosulfonyl)imide-derived solid-electrolyte interphase at Li-metal potential // Nat. Chem. – 2025. – V. 17. – P. 246–255.
39. *Zhang Q., Pan J., Lu P. et al*. Synergetic effects of inorganic components in solid electrolyte interphase on high cycle efficiency of lithium ion batteries // Nano Lett. – 2016. – V. 16, N 3. – P. 2011–2016.
40. *Wan G., Guo F., Li H. et al*. Suppression of dendritic lithium growth by in situ formation of a chemically stable and mechanically strong solid electrolyte interphase // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018. – V. 10, N 1. – P. 593–601.
41. *Yao X., Wang J., Lin S. et al*. Surface bromination of lithium metal anode for high cyclic efficiency // Adv. Energy Mater. – 2023. – V. 13, N 7. – P. 2203233–2203244.
42. *Tan J., Matz J., Dong P. et al*. A growing appreciation for the role of LiF in the solid electrolyte interphase // Adv. Energy Mater. – 2021. – V. 11, N 16. – P. 2100046–2100071.
43. *Chen X., Peng L., Wang L. et al*. Ether-compatible sulfurized polyacrylonitrile cathode with excellent performance enabled by fast kinetics via selenium doping // Nat. Commun. – 2019. – V. 10. – P. 1021–1030.

REFERENCES

1. Wu F., Maier J., Yu Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev*. 2020. **49**: 1569.
2. Huo S., Wang L., Su B., Xue W., Wang Y., Zhang H., Li M., Qiu J., Xu H., He X. Anode-free Li metal batteries: Feasibility analysis and practical strategy. *Adv. Mater*. 2025. **37**: 2411757.

3. Peled E., Menkin S. Review—SEI: Past, present and future. *J. Electrochem. Soc*. 2017. **164**(7): A1703.
4. Yamada Y., Wang J., Ko S., Watanabe E., Yamada A. Advances and issues in developing salt-concentrated battery electrolytes. *Nat. Energy*. 2019. **4**(4): 269.
5. Jia H., Xu Y., Burton S.D., Gao P., Zhang X., Matthews B.E., Engelhard M.H., Zhong L., Bowden M.E., Xiao B., Han K.S., Wang C., Xu W. Enabling ether-based electrolytes for long cycle life of lithium-ion batteries at high charge voltage. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. **12**(49): 54893.
6. Qian J., Henderson W.A., Xu W., Bhattacharya P., Engelhard M., Borodin O., Zhang J.-G. High rate and stable cycling of lithium metal anode. *Nat. Commun*. 2015. **6**: 6362.
7. Wang J., Yamada Y., Sodeyama K., Chiang C.H., Tateyama Y., Yamada A. Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery. *Nat. Commun.* 2016. **7**: 12032.
8. Zhou J., Qin J., Zhan H. Copper current collector: The cornerstones of practical lithium metal and anode–free batteries. *ChemPhysChem*. 2024. **25**: e202400007.
9. Wang H., Yu Z., Kong X., Kim S.C., Boyle D.T., Qin J., Bao Z., Cui Y. Liquid electrolyte: The nexus of practical lithium metal batteries. *Joule*. 2022 **6**(3): 588.
10. Bi S., Kuksenko S., Li R., Pan X., Zhang J., An M., Yang P. A lithium metal foil counter/reference electrode with surface enriched by $Li_{1+x}Al$ alloy. *J. Power Sources*. 2023. **581**: 233492.
11. Boles S.T., Tahmasebi M.H. Are foils the future of anodes? *Joule*. 2020. **4**(7): 1342.
12. Heligman B.T., Manthiram A. Elemental foil anodes for lithium-ion batteries. *ACS Energy Lett*. 2021. **6**(8): 2666.
13. Wang R., Sun S., Xu C., Cai J., Gou H., Zhang X., Wang G. The interface engineering and structure design of an alloying-type metal foil anode for lithium ion batteries: A review. *Mater. Horiz*. 2024. **11**(4): 903.
14. Kuksenko S.P. Aluminium foil as anode material of lithium-ion batteries: Effect of electrolyte compositions on cyclic parameters. *Russ. J. Electrochem*. 2013. **49**(1): 67.
15. Kuksenko S.P. Silicon-containing anodes with high capacity loading for lithium–ion batteries. *Russ. J. Electrochem*. 2014. **50**(6): 537.
16. Ji B., Zhang F., Sheng M., Tong X., Tang Y. A novel and generalized lithium-ion-battery configuration utilizing Al foil as both anode and current collector for enhanced energy density. *Adv. Mater*. 2017. **29**(7): 1604219.
17. Kuksenko S.P. Cycling parameters of MAG graphite as anode material for lithium-ion batteries. *Russ. J. Appl. Chem*. 2010. **83**(4): 648.
18. Wang M., Zhang F., Lee C.-S., Tang Y. Low-cost metallic anode materials for high performance rechargeable batteries. *Adv. Energy Mater*. 2017. **7**: 1700536.
19. Tan R., Zhang J., Liu K., Zhu X., Gao R., Zhang Q., Wang Y., Ai X., Qian J. Highly fluorinated interphase enables the exceptional stability of monolithic Al foil anode for Li-ion batteries. *Adv. Funct. Mater*. 2024. **34**(26): 2316341.
20. Chen S., Zheng J., Mei D., Han K.S., Engelhard M.H., Zhao W., Xu W., Liu J., Zhang J.-G. High-voltage lithium-metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes. *Adv. Mater*. 2018. **30**(21): 1706102.
21. Takada K., Yamada Y., Yamada A. Optimized nonflammable concentrated electrolytes by introducing a low-dielectric diluent. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. **11**(39): 35770.
22. Cao X., Gao P., Ren X., Zou L., Engelhard M.H., Matthews B.E., Hu J., Niu C., Liu D., Arey B.W., Wang C., Xiao J., Liu J., Xu W., Zhang J.-G. Effects of fluorinated solvents on electrolyte solvation structures and electrode/electrolyte interphases for lithium metal batteries. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2021. **118**(9): e2020357118.
23. Zhang X., Zou L., Xu Y., Cao X., Engelhard M.H., Matthews B.E., Zhong L., Wu H., Jia H., Ren X., Gao P., Chen Z., Qin Y., Kompella C., Arey B.W., Li J., Wang D., Wang C., Zhang J.-G., Xu W. Advanced electrolytes for fast-charging high-voltage lithium-ion batteries in wide-temperature range. *Adv. Energy Mater*. 2020. **10**(22): 2000368.
24. Cao X., Jia X., Wu H., Zhang J.-G. Review–Localized high-concentration electrolytes for lithium batteries. *J. Electrochem. Soc*. 2021. **168**(1): 010522.
25. Chen J., Yang H., Zhang X., Lei J., Zhang H., Yuan H., Yang J., Nuli Y., Wang J. Highly reversible lithium-metal anode and lithium-sulfur batteries enabled by an intrinsic safe electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. **11**(36): 33419.
26. Kwak W.-J., Lim H.-S., Gao P., Feng R., Chae S., Zhong L., Read J., Engelhard M.H., Xu W., Zhang J.-G. Effects of fluorinated diluents in localized high-concentration electrolytes for lithium–oxygen batteries. *Adv. Funct. Mater*. 2021. **31**(2): 2002927.
27. Wells L., Pham T.A., Eshetu G.G., Seidlmayer S., Ceccio G., Cannavo A., Vacík J., Mikitisin A., Müller-Buschbaum P., Gilles R., Figgemeier E. Unraveling the role and impact of alumina on the nucleation and reversibility of β-LiAl in aluminum anode based lithium-ion batteries. *ChemElectroChem*. 2024. **11**(17): e202400322.

28. Peng H., Sun H. Electrochemical modified solid electrolyte with a Li−Al−O interface layer for improved room-temperature rate performance of solid-state lithium batteries. *ACS Appl. Energy Mater*. 2022. **5**(6): 7115.
29. Li D., Chu F., He Z., Cheng Y., Wu F. Single-material aluminum foil as anodes enabling high-performance lithium-ion batteries: The roles of prelithiation and working mechanism. *Mater. Today.* 2022. **58**: 80.
30. Qin B., Diemant T., Zhang H., Hoefling A., Behm R.J., Tübke J., Varzi A., Passerini S. Revisiting the electrochemical lithiation mechanism of aluminum and the role of Li-rich phases ($Li_{1+x}Al$) on capacity fading. *ChemSusChem*. 2019. **12**(12): 2609.
31. Ryu J., Kang J., Kim H., Lee J.H., Lee H., Park S. Electrolyte-mediated nanograin intermetallic formation enables superionic conduction and electrode stability in rechargeable batteries. *Energy Storage Mater*. 2020. **33**: 164.
32. Xia G., Zhang H., Liang M., Zhang J., Sun W., Fang F., Sun D., Yu X. Unlocking the lithium storage capacity of aluminum by molecular immobilization and purification. *Adv. Mater*. 2019. **31**(24): 1901372.
33. Chang X., Xie Z., Liu Z., Zheng X., Zheng J., Li X. Enabling high performance lithium storage in aluminum: The double edged surface oxide. *Nano Energy.* 2017. **41**: 731.
34. Kuksenko S.P. Cycling parameters of silicon anode materials for lithium-ion batteries. *Russ. J. Appl. Chem*. 2010. **83**(4): 641.
35. Wetjen M., Pritzl D., Jung R., Solchenbach S., Ghadimi R., Gasteiger H.A. Differentiating the Degradation Phenomena in Silicon-Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc*. 2017. **164**(12): A2840.
36. Riggs W.M., Parker M.J. Chapter 4. Surface Analysis by X-ray Photoelectron Spectroscopy. In: *Methods of Surface Analysis*. Czanderna A.W. (Ed.). (Elsevier: Amsterdam, 1975).
37. Younesi R., Bardé F. Electrochemical performance and interfacial properties of Li-metal in lithium bis(fluorosulfonyl)imide based electrolytes. *Sci. Rep*. 2017. **7**: 15925.
38. Yu W., Lin K.-Y., Boyle D.T., Tang M.T., Cui Y., Chen Y., Yu Z., Xu R., Lin Y., Feng G., Huang Z., Michalek L., Li W., Harris S.J., Jiang J.-C., Abild-Pedersen F., Qin J., Cui Y., Bao Z. Electrochemical formation of bis(fluorosulfonyl)imide-derived solid-electrolyte interphase at Li-metal potential. *Nat. Chem*. 2025. **17**: 246.
39. Zhang Q., Pan J., Lu P., Liu Z., Verbrugge M.W., Sheldon B.W., Cheng Y.T., Qi Y., Xiao X. Synergetic effects of inorganic components in solid electrolyte interphase on high cycle efficiency of lithium ion batteries. *Nano Lett*. 2016. **16**(3): 2011.
40. Wan G., Guo F., Li H., Cao Y., Ai X., Qian J., Li Y., Yang H. Suppression of dendritic lithium growth by in situ formation of a chemically stable and mechanically strong solid electrolyte interphase. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. **10**(1): 593.
41. Yao X., Wang J., Lin S., Tao C., Zhang X., Wang W., Zhao C., Wang L., Bao J.L., Wang Y., Liu T. Surface bromination of lithium metal anode for high cyclic efficiency. *Adv. Energy Mater*. 2023. **13**(7): 2203233.
42. Tan J., Matz J., Dong P., Shen J., Ye M. A growing appreciation for the role of LiF in the solid electrolyte interphase. *Adv. Energy Mater*. 2021. **11**(16): 2100046.
43. Chen X., Peng L., Wang L., Yang J., Hao Z., Xiang J., Yuan K., Huang Y., Shan B., Yuan L., Xie J. Ether-compatible sulfurized polyacrylonitrile cathode with excellent performance enabled by fast kinetics via selenium doping. *Nat. Commun*. 2019. **10**: 1021.

Надійшло 24.11.2025
Прийнято 01.08.2026
Опубліковано 25.08.2026