

УДК 542.06+544.6

## ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ БАТАРЕЙ НА ОСНОВЕ $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ МЕТОДОМ АЭРОЗОЛЬНОГО ОСАЖДЕНИЯ<sup>1</sup>

© 2019 г. Н. А. Овсянников<sup>a, b, \*</sup>, Г. В. Нечаев<sup>c</sup>, Д. В. Новиков<sup>c</sup>, А. А. Бельмесов<sup>a, \*\*</sup>, В. Е. Пуха<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Центр компетенции НТИ при Институте проблем химической физики РАН  
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии  
ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 51, Москва, 119992 Россия

<sup>c</sup>АО “ГК ИнЭнерджи”, 2-й Котляковский пер., д. 18, Москва, 115201 Россия

\*e-mail: nico.ovsyannikov@gmail.com

\*\*e-mail: belmesovaa@mail.ru

Поступила в редакцию 08.10.2018 г.

После доработки 17.12.2018 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

Разработана технология получения тонкопленочной твердотельной батареи на основе электрохимической системы серебро–йод методом аэрозольного осаждения в вакууме. Функциональные слои батареи исследованы методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Вольт-амперные характеристики полученного химического источника тока показали, что максимальный ток разряда превышает  $3 \text{ mA/cm}^2$ , что достаточно для электропитания большинства вживляемых электронных устройств медицинского назначения.

**Ключевые слова:** аэрозольное осаждение в вакууме, порошки, тонкопленочная технология, твердотельные источники тока, твердые электролиты

**DOI:** 10.1134/S0424857019060148

### ВВЕДЕНИЕ

В современной медицине используется множество электронных устройств с малым током потребления (кардио- и нейростимуляторы, дефибрилляторы – потребление 10–60 мкВт [1]), для которых необходимы имплантируемые химические источники тока (ХИТ) с большим сроком службы (порядка нескольких десятков лет) и малыми размерами [2]. Таким эксплуатационным условиям удовлетворяют твердофазные системы в тонкопленочном исполнении с твердым электролитом  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  и композитными материалами на его основе. Данный электролит имеет рекордно высокую ионную ( $0.25 \text{ См/см}$  при комнатной температуре) и низкую электронную (порядка  $10^{-9} \text{ См/см}$ ) проводимость, и вследствие этого ХИТ на его основе имеют незначительное внутреннее сопротивление и низкий ток саморазряда. Более того, в системах на основе  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  возможна перезарядка ХИТ, что может существенно увеличить срок службы устройства.

К недостаткам  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  следует отнести его низкую термическую стойкость (соединение пла-

вится с разложением при температуре  $\sim 503 \text{ K}$ , [3]) а также нестабильность в присутствии следов влаги и низкую стойкость к излучению, включая видимый свет. Вследствие перечисленных причин получение однофазного материала является весьма сложной задачей. Кроме того, это соединение неустойчиво в контакте с металлическим серебром [4]. Учитывая все эти особенности, можно заключить, что традиционные методы получения тонких пленок (например, магнетронное напыление) малопригодны для изготовления пленок из этого твердого электролита. Так, авторами работы [4] были получены пленки из  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  с проводимостью примерно на порядок ниже, чем у монокристаллических образцов. Снижение проводимости пленок авторы связывают с частичным разложением электролита в ходе напыления, что было подтверждено данными рентгенофазового (РФА) и термоанализа.

В настоящей работе для получения тонких слоев электролита и электродных слоев источника тока (катодного и анодного) успешно применен новый метод “холодного” аэрозольного осаждения в вакууме (АОВ) из сверхзвуковой струи аэрозоля твердых частиц. Этот метод разработан в конце 90-х годов прошлого века в Японии [5], и в его основе лежит процесс “ударной консолида-

<sup>1</sup> Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”. (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

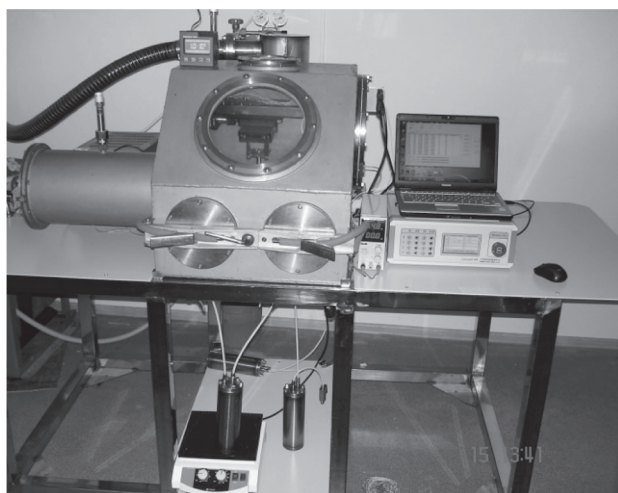
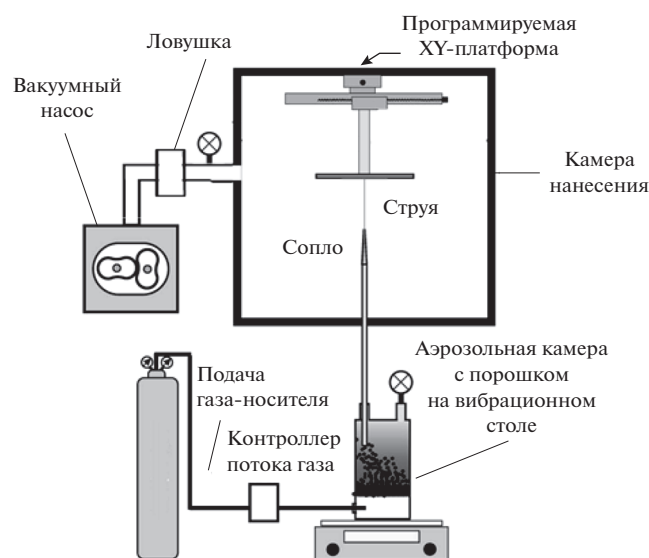


Рис. 1. Схема и общий вид установки, реализующей метод аэрозольного осаждения в вакууме.

ции при комнатной температуре” (room temperature impact consolidation – RTIC) [6]. После того, как была показана универсальная применимость АОВ для получения керамических покрытий и получены покрытия из ряда тугоплавких соединений ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  [6]), начался экспоненциальный рост количества публикаций по данной тематике. В настоящее время методом АОВ получены электролиты и электроды для топливных элементов и литиевых батарей, биосовместимые покрытия на основе гидроксипатита для костных имплантатов, а также термобарьерные и трибологические покрытия на основе  $\text{ZrO}_2$ , МАХ-фаз и др. [7–12]. Была показана возможность применения метода в сфере аддитивных технологий для получения сложных 2D- и 3D-структур [13]. АОВ позволяет получать композиты при совместном осаждении керамики и метал-

лических частиц [14], керамики и органических соединений [15, 16]. Так, композиты, полученные этим методом из керамики LSM-YSZ и поливинилиденфторида, использованы для производства пористых систем, которые могут служить катодом топливного элемента [8]. Покрытия, получаемые аэрозольным осаждением, обладают высокой адгезией к подложке, единой структурой и сплошностью, газонепроницаемы и не нуждаются в дополнительном отжиге для спекания частиц. Микротвердость керамических покрытий имеет величину, характерную для спеченной под давлением из исходного порошка керамики. Особый низкотемпературный механизм консолидации, реализуемый в этом методе, позволяет также осаждать покрытия из твердых легколетучих или легко разлагаемых соединений. Возможности и особенности АОВ, а также принципы его реализации подробно описаны в недавно вышедших обзорах [7, 17]

Для формирования функциональных слоев ХИТ на основе  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  наиболее интересны возможности АОВ, связанные с формированием композитных слоев из веществ с существенным различием механических, физических и химических свойств. Метод позволяет наносить такие композиты из смеси нескольких порошков [7]. Соотношение керамических, металлических [14] и полимерных компонентов [15, 16] в данных смесях может варьироваться в значительной степени. Подобные композиты являются необходимыми при конструировании пленочных электродов ХИТ, так как для снижения электросопротивления твердофазной границы электрод/электролит и достижения высоких токов разряда электродный материал представляет собой композит на базе металла и электролита с полимерной составляющей.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Установка для напыления покрытий методом аэрозольного осаждения, была предоставлена компанией “ИнЭнерджи” (Россия). Установка оснащена высокопроизводительной откачной группой на базе вакуумного двухроторного агрегата АД 150/25 со скоростью откачки 150 л/с в рабочем диапазоне давлений (50–600 Па).

Схема установки представлена на рис. 1. Покрытия осаждались в вакуумной камере объемом 0.3 м<sup>3</sup>, в которой с помощью сопла Лавалья аксиальной симметрии формировалась сверхзвуковая струя аэрозоля твердых частиц. Во время осаждения покрытия в камере поддерживалось давление порядка 200 Па. При взаимодействии ускоренных частиц с поверхностью подложки на ней формировалось твердое компактное покрытие. В качестве газа-носителя использовался азот. Генерация газопорошковой смеси производилась в аэрозольной камере с вихревыми потоками газа-

носителя при избыточном давлении 0.05 МПа. Аэрозольная камера устанавливалась на виброплатформу с круговыми вибрациями (шейкер Vibratax 100, Heidolph, Германия). Во всех экспериментах устанавливалась скорость круговой вибрации ~600 об./мин, которая была оптимальной для встряхивания порошка и образования аэрозоля.

Твердый электролит  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  был синтезирован механохимическим методом аналогично методике, описанной в [18]. Исходными веществами служили иодид рубидия  $\text{RbI}$  квалификации “х. ч.” и иодид серебра  $\text{AgI}$ , синтезированный из нитрата серебра (“х. ч.”) и иодида калия (“х. ч.”) путем обменной реакции. Синтез проводился в размольном стакане из диоксида циркония. Поскольку  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  в присутствии следов влаги неустойчив, то исходные компоненты перед синтезом сушили в вакууме и сразу переносили в перчаточный бокс с атмосферой сухого аргона, в котором и проводились дальнейшие операции. Приготовление стехиометрической смеси, ее механообработка и извлечение целевого продукта проводилось в инертной атмосфере при защитном освещении (красный свет). На рентгенограмме полученного соединения присутствовали только линии фазы  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  (рис. 2). Кроме того, однофазность материала была подтверждена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК): на кривых ДСК полученного электролита отсутствовали пики при 147 и 201°C, относящиеся к фазовому переходу в  $\text{AgI}$  и плавлению эвтектики  $\text{Ag}_2\text{RbI}_3 \cdot \text{Ag}_4\text{RbI}_5$  соответственно, а температура плавления составила 237°C, что хорошо согласуется с литературными данными [19]. Ионная проводимость полученного материала составила 0.25 См/см, электронная составляющая проводимости –  $2 \times 10^{-9}$  См/см.

Измельчение порошков и приготовление электродных смесей для последующего нанесения методом АОВ также производилось с помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 6. Порошок электролита приготавливался при скорости вращения 300–400 об./мин при использовании размольных шаров из диоксида циркония. Композитные порошки необходимого состава для напыления катода и анода изготавливались в тех же условиях, что и электролит – совместным помолком компонентов.

Оптическая микрофотография порошка электролита  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  после помола приведена на рис. 3. Частицы порошка неправильной формы имели средний размер ~5 мкм, т.е. оптимальный для аэрозольного напыления в вакууме [7]. С другой стороны, частицы порошка имеют сильную склонность к образованию агломератов с размерами до 100 мкм и более. Присутствие таких агломератов в сверхзвуковой струе приводит к образованию неплотных, рыхлых и механически непроч-

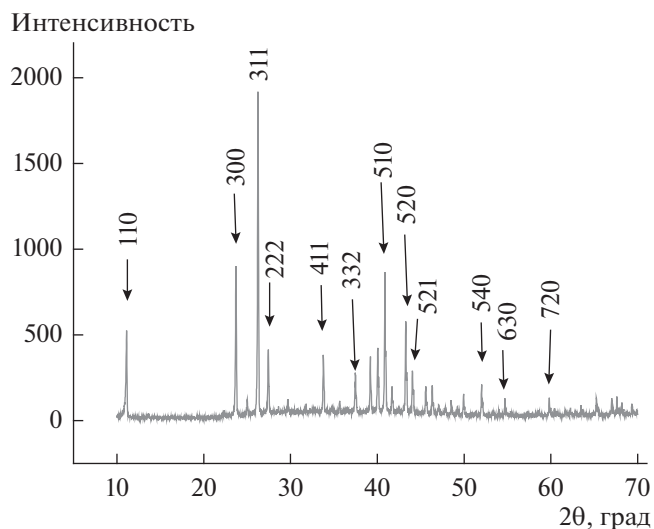


Рис. 2. Рентгенограмма твердого электролита  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ , синтезированного механохимическим методом.

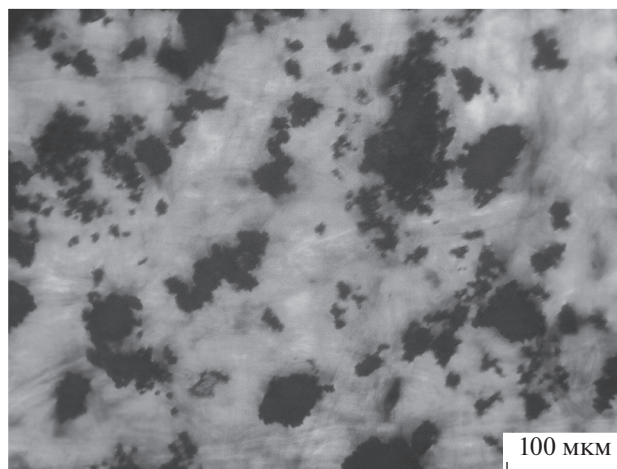
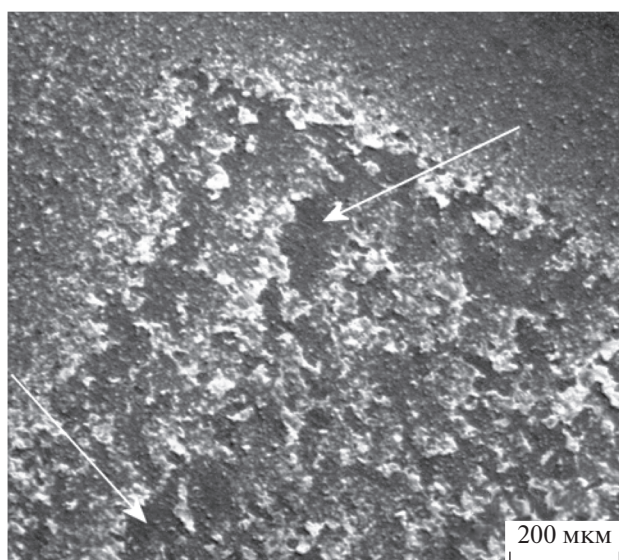


Рис. 3. Оптическая микрофотография порошка электролита  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  перед загрузкой в аэрозольную камеру. Крупные частицы размером в десятки микрон состоят из агломерированных частиц электролита микронного размера.

ных покрытий. Для уменьшения агломерирования порошка внутрь аэрозольной камеры добавлялись стеклянные шарики диаметром 1 мм, движение которых при работе шейкера производило микропомол агломерированного порошка.

В качестве подложек применялись графитовая бумага (графлекс) толщиной 0.3 мм и стандартный корпус для батареи пуговичного типа “coin cell” (CR-2016, нержавеющая сталь AI-SS304). Подложки при нанесении функциональных слоев имели температуру, близкую к комнатной. Для перемещения подложки в установке и формирования сплошных равномерных функциональных слоев использовалась моторизованная XY-платформа с





**Рис. 4.** Оптическое изображение нанесенного на дно корпуса батареи электролита.

компьютерным управлением (Jiangxi Liansheng Technology Co., Ltd). Подложка во время осаждения слоев осуществляла параллельное перемещение в виде растра с шагом 0.2 мм. Размеры растра выбирались оптимальным для каждого слоя, чтобы исключить короткое замыкание между катодом и анодом.

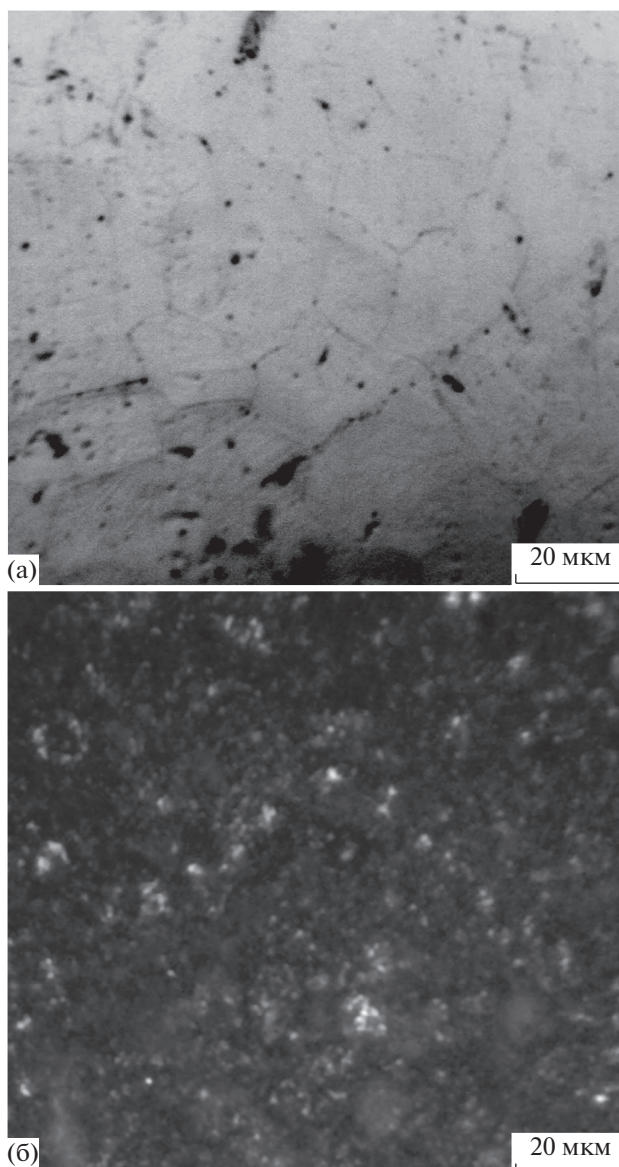
Нанесенные слои исследовались на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе с микроанализом Zeiss LEO SUPRA 25 (“GEMINI” колонна) с разрешением 1.5 нм (ЦКП ИПХФ РАН) и оптическом микроскопе Nikon SMZ 1000.

Для электрохимических измерений и тестирования макетов источников тока был использован потенциостат P-40X, Elins (Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

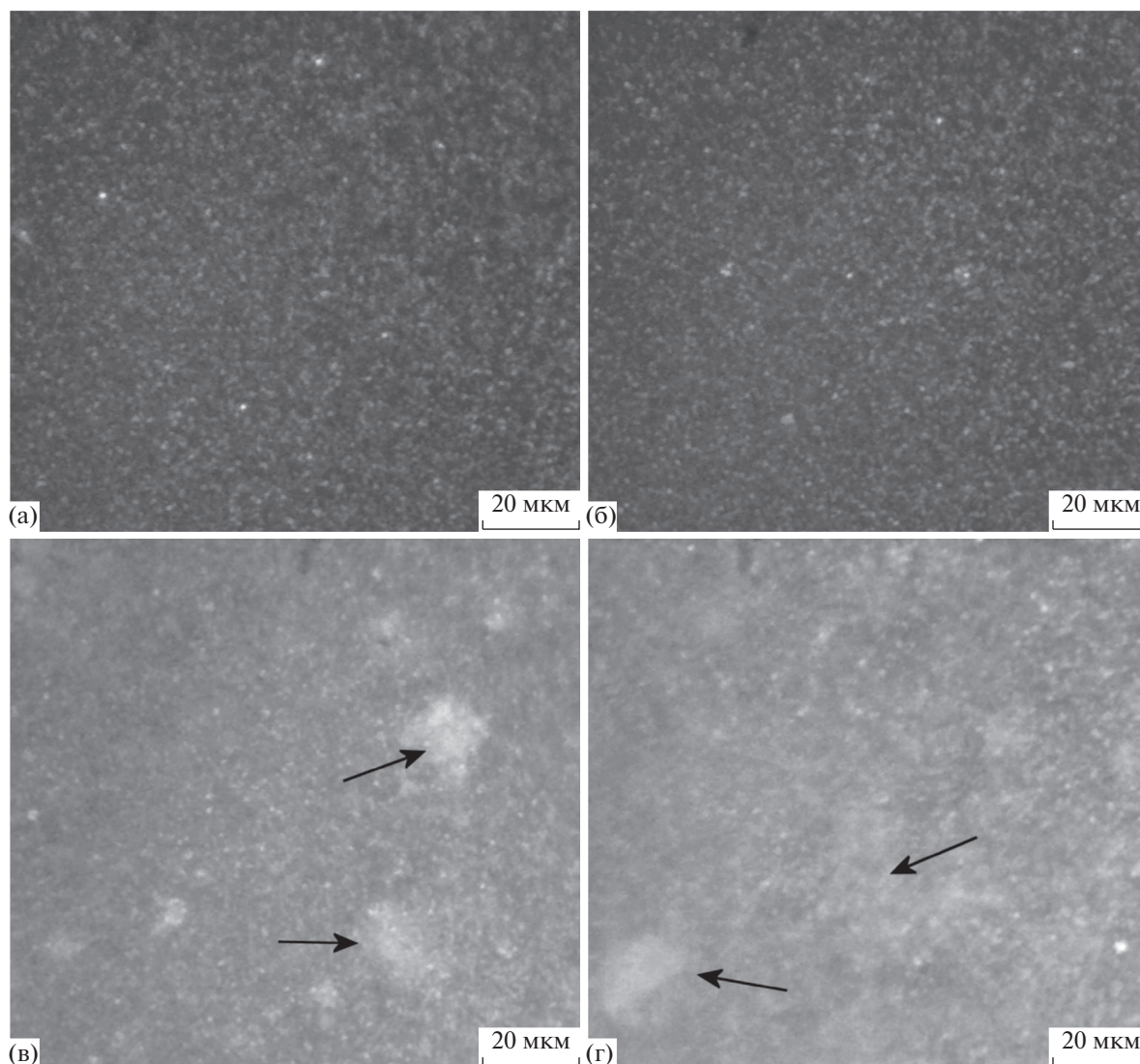
Нанесение слоя композитного анода и электролита непосредственно на дно корпуса ячейки coin cell показало их слабую адгезию к гладкой металлической поверхности и малый коэффициент прилипания частиц (малый коэффициент осаждения покрытия). На рис. 4 представлено оптическое изображение пленки электролита, который является также одной из основных составных частей композитного катода и анода. Стрелками показаны отслоения покрытия, связанные со слабой адгезией  $Ag_4RbI_5$ .

Попытка нанести одну из составных частей анода – серебряный порошок – на полированное дно ячейки также не привела к успеху по причине слабой адгезии. Мы связываем эти неудачи со сложностью формирования “якорного слоя” для случая, когда подложка (нержавеющая сталь) имеет большую твердость, чем налетающие ча-



**Рис. 5.** Оптические микрофотографии дна корпуса батареи (а) до и (б) после обработки титановым порошком.

стицы порошка. Улучшить адгезию можно, используя механическое запутывание материала покрытия и подложки [20], т.е., предварительно создавая развитый рельеф на подложке, либо нанося достаточно шероховатый “якорный” подслоем. Такой подслоем был создан методом АОВ нанесением титанового порошка типа ПТН с основной фракцией менее 40 мкм. На рис. 5 представлены оптические микрофотографии дна корпуса батареи до и после обработки титановым порошком. Возникновение рельефа с характерным размером элементов порядка нескольких микрон оказалось достаточным для закрепления на дне корпуса функциональных слоев ХИТ.



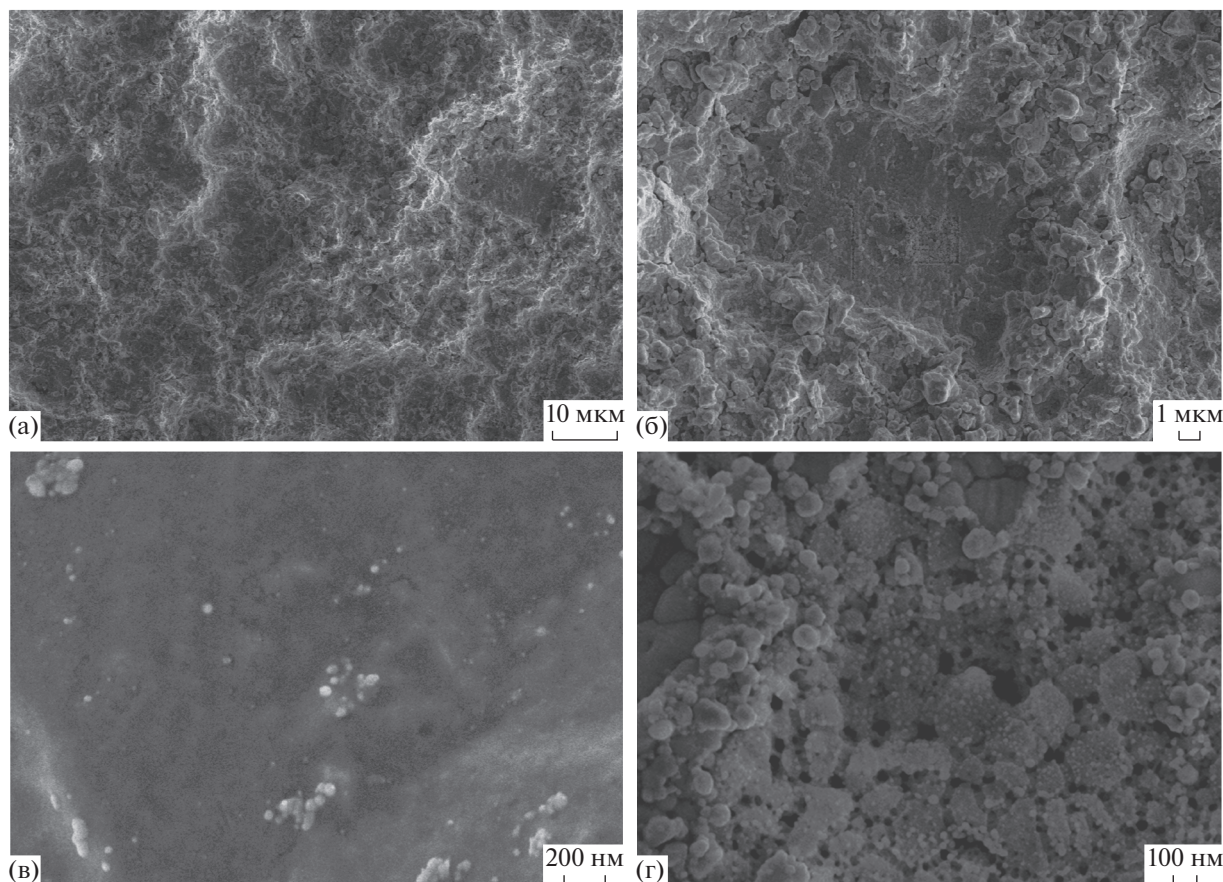
**Рис. 6.** Оптические микрофотографии: поверхности анодного слоя ХИТ, осажденного на Ti-покрытие (а), на графлекс (б), поверхности электролита осажденного на анодный слой на Ti (в) и на анодный слой на графлексе (г). Стрелками указаны элементы рельефа, высота которых превышает глубину резкости микроскопа при данном увеличении.

На графлексе, который имеет более мягкую поверхность и развитый рельеф, “якорный слой” возникает сразу и нет необходимости в дополнительной обработке поверхности для обеспечения высокой адгезии композитных покрытий.

Использование разных типов подложек (графлекс и обработанное сверхзвуковой струей аэрозоля титанового порошка дно корпуса батареи) практически не сказалось на рельефе анодного слоя ХИТ (рис. 6а, 6б). В обоих случаях образовалось сплошное покрытие с размером структурных элементов порядка нескольких мкм. Толщина покрытия составляет ~30 мкм, и при такой толщине микрорельеф поверхности подложки нивелируется в процессе осаждения микрочастиц, и формируется характерный для метода АОВ рельеф, связанный с ударами мик-

рочастиц и образованием в результате ударов кратеров [7]. Этот рельеф мезомасштабного уровня и характеризуется элементами (диаметр, глубина и расстояние между этими кратерами) порядка единиц микрон. Было высказано предположение, что кратеры образуются путем воздействия наибольших частиц или агломератов в распределении аэрозоля. Дальнейшее наращивание толщины покрытия за счет слоя электролита до толщины ~60 мкм приводит к огрублению рельефа и появлению элементов порядка 10 мкм (рис. 6), высота которых превышает глубину резкости микроскопа при данном увеличении (элементы показаны стрелками). Такого типа рельеф может быть связан с пластическими течениями при осаждении мягкого и вязкого слоя электролита [21].





**Рис. 7.** СЭМ-изображения поверхности слоя электролита с последовательным увеличением масштаба (а, б, в). Изображение (г) является частью участка (в), получившего большую дозу облучения электронами при формировании большего масштаба изображения в микроскопе.

На рис. 7 представлено изображение поверхности слоя электролита, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Поверхность имеет кратерообразную структуру с элементами рельефа характерным размером порядка 10 мкм. Последовательное увеличение масштаба изображения (рис. 7а–7в) показывает, что электролит при осаждении образует бездефектное покрытие (трещины и несплошности отсутствуют). Определение структуры покрытия  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  методами СЭМ осложнено тем, что под действием электронного пучка образуются кристаллы Ag, и в результате этого сильно изменяется морфология поверхности слоя (рис. 7г).

Исходя из предварительных исследований, результаты которых представлены выше, были выбраны две схемы изготовления ХИТ (рис. 8). Возможно формирование батареи как непосредственно в корпусе coin cell, так и на подложке из граффлекса. В первом случае для улучшения адгезии анодной пленки на полированный материал корпуса был предварительно нанесен слой титана. Далее был нанесен слой композитного анода на основе Ag, электролит  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  и затем компо-

зитный катод. Процесс нанесения функциональных слоев ХИТ проходит без непосредственного извлечения образца из вакуумной камеры нанесения: установка оборудована тремя соплами для каждого из компонентов. Ввиду разложения электролита под действием видимого света, процесс напыления проводили в камере, освещаемой красными светодиодами.

Были получены вольт-амперные характеристики (ВАХ) изготовленных методом АОВ единичных тонкопленочных ячеек. На рис. 9 приведена ВАХ ячейки, полученной на подложке из граффлекса. Значение ЭДС ячейки (0.65 В) совпадает с теоретически рассчитанным, что может говорить об отсутствии утечек тока. Максимальный ток разряда составил  $3.3 \text{ mA/cm}^2$ . Вблизи потенциала разомкнутой цепи (0.6 В) полученная ячейка обладает мощностью  $300 \text{ мкВт/cm}^2$ , что значительно превосходит потребности имплантируемых медицинских устройств (энергопотребление современных кардио- и нейростимуляторов не превышает  $60 \text{ мкВт}$ ).

В результате дальнейшей работы методом АОВ была успешно получена батарея, состоящая из

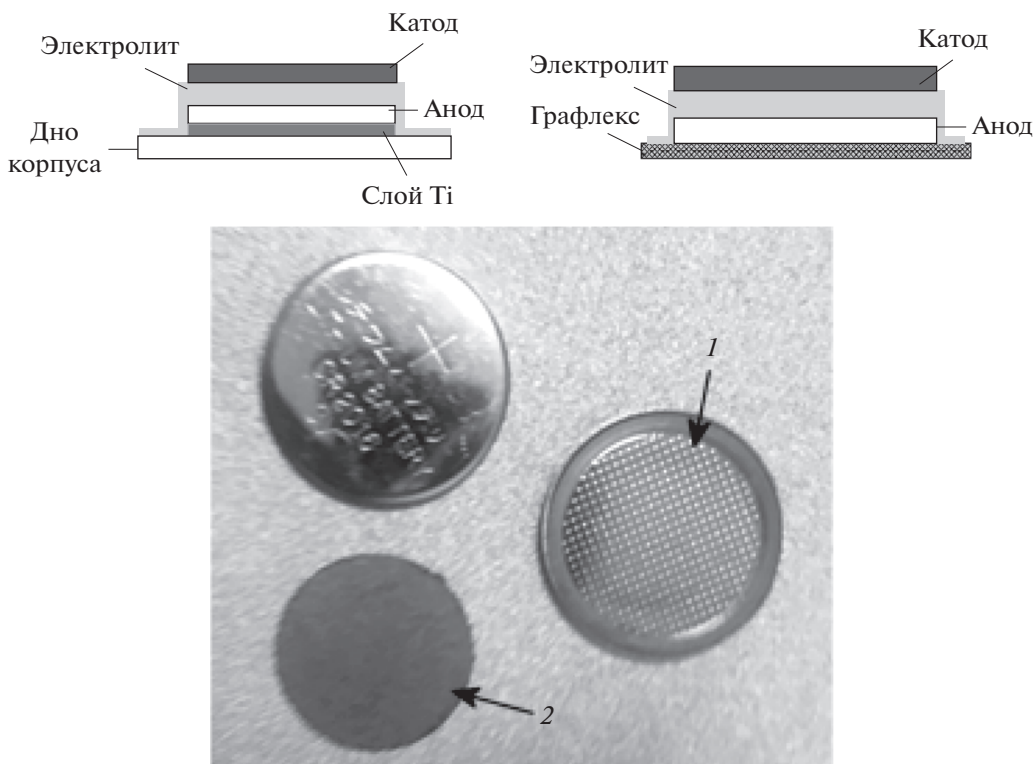


Рис. 8. Схемы ХИТ: при нанесении на дно корпуса coin cell (слева) и при нанесении на графлекс (справа). Ниже приведен вид подложек перед нанесением: 1 – корпус coin cell; 2 – шайба из граффлекса.

последовательно соединенных трех ячеек, сформированных в одном корпусе coin cell. НРЦ полученной батареи составило 1.8 В, что весьма близко к теоретическому значению ЭДС для системы  $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5 | \text{Me}_4\text{NI}_9 - 0.65 \text{ В}$  для единичной ячейки

или 1.95 В для сборки из трех ячеек [22]. На рис. 10 (сверху) приведена схема такой батареи. Также на рис. 10 (снизу) изображена схема возможной реализации чисто пленочной батареи из

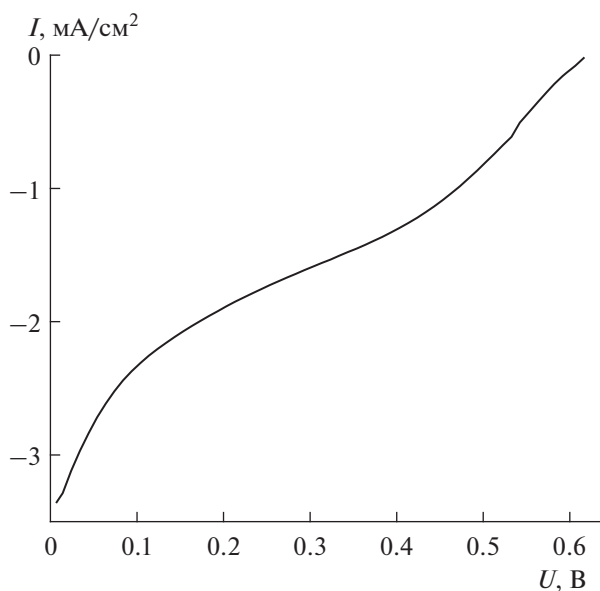


Рис. 9. Вольт-амперная характеристика ХИТ на основе  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ . Скорость развертки – 5 мВ/с.

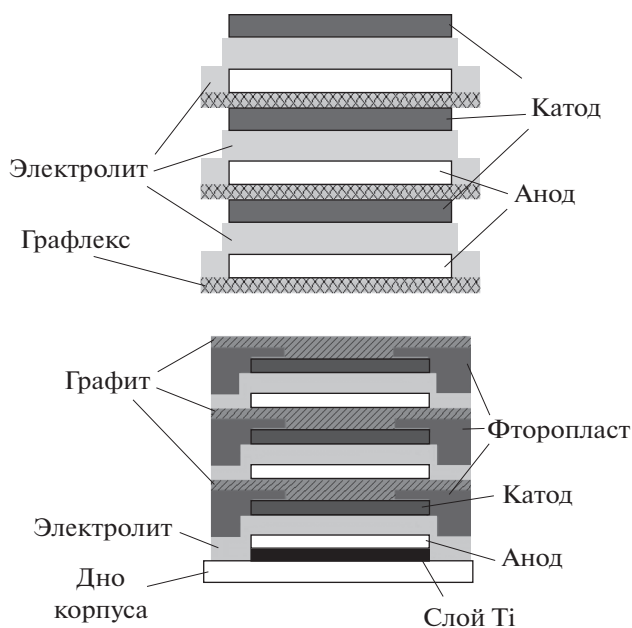
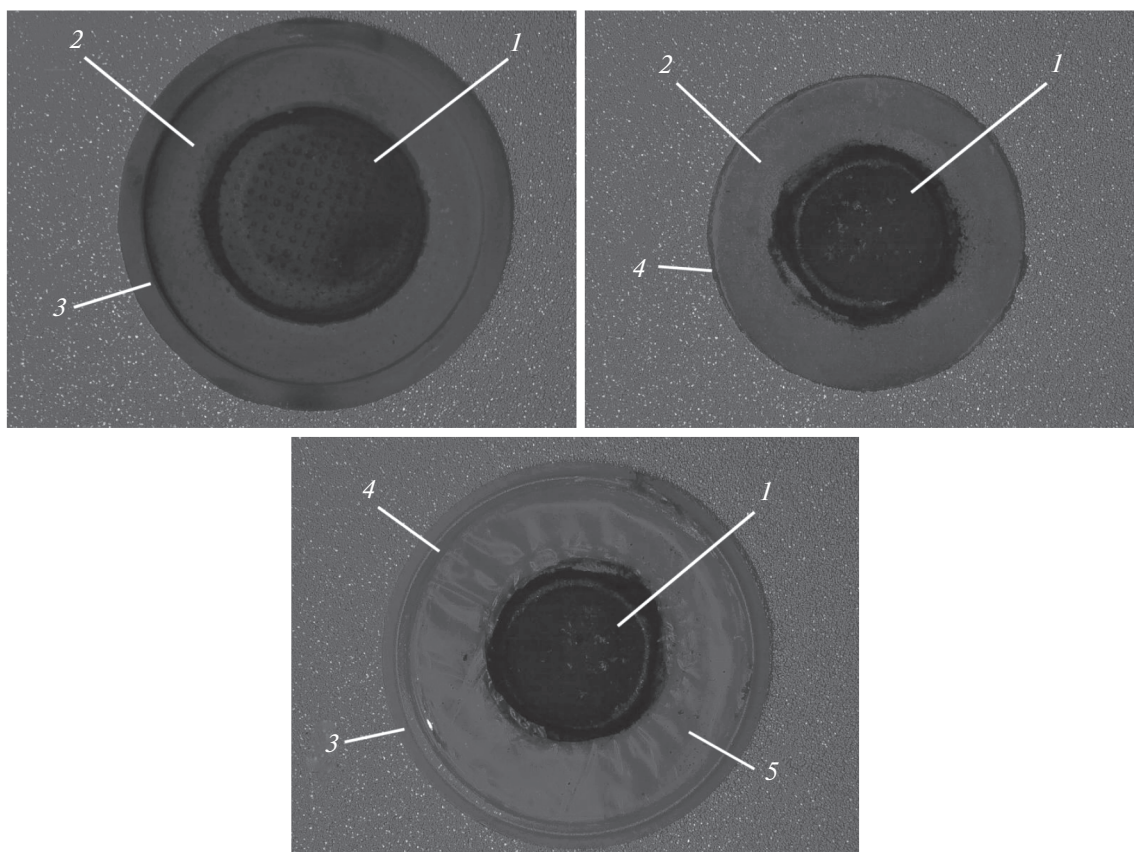


Рис. 10. Схема батареи, собраной из трех ячеек на граффлексе (сверху) и схема возможной реализации чисто пленочной батареи из трех ХИТ (снизу).





**Рис. 11.** Оптические изображения ХИТ, полученных при последовательном нанесении слоев на корпус coin cell (вверху слева) и при нанесении на графлекс (вверху справа); оптическое изображение готовой батареи, собранной из трех ячеек на графлексе (внизу). Обозначения на рисунке: 1 – катод, 2 – электролит, 3 – корпус, 4 – графлекс, 5 – фторопластовая прокладка.

трех ХИТ: вместо использования дополнительных подложек между катодом ниже стоящего ХИТ и анодом выше стоящего ХИТ будет нанесен слой инертного электронного проводника (например, графита), а также дополнительный слой изолятора (например, фторопласта).

На рис. 11 представлены оптические изображения пленочной ячейки при нанесении функциональных слоев на корпус coin cell, при нанесении на подложку из графлекса, а также изображение готовой батареи из трех ячеек на графлексе, собранных в одном корпусе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показана возможность получения тонкопленочного полностью твердофазного ХИТ на основе системы  $\text{Ag}-(\text{CH}_3)_4\text{NI}_9$ , а также батареи из трех ХИТ данной конструкции методом АОВ. Разработана оригинальная методика нанесения бездефектных пленок каждого из функциональных компонентов источника тока (анод, электролит и катод). Вольт-амперные характеристики единичной ячейки, а также батареи

из трех ячеек указывают на отсутствие утечек тока, а полученное максимальное значение разрядного тока ( $3.3 \text{ mA/cm}^2$ ) соответствует техническим требованиям, предъявляемым к ХИТ для электропитания имплантируемых устройств медицинского назначения.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта Фонда поддержки проектов Национальной технологической инициативы (договор № 6/1251/2018).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mond H.G. and Freitag G., The cardiac implantable electronic device power source: evolution and revolution. 2014, Dec; 37, 12, 1728, p. 45. doi 10.1111/pace.12526



2. Khanna, V.K., *Batteries for Implants, Implantable Medical Electronic, Springer, Cham*, 2016, p. 167.
3. Бабанлы, М.Б., Машадиева, Л.Ф., Велиева, Г.М., Имамалиева, С.З., Шыхыев, Ю.М. Термодинамическое исследование систем Ag–As–Se и AgSI методом ЭДС с твердым электролитом  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ . *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 424. [Babanly, M.B., Mashadieva, L.F., Velieva, G.M., Imamalieva, S.Z., and Shykhyev, Y.M., Thermodynamic study of the Ag–As–Se and Ag–SI systems using the EMF method with a solid  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, no. 4, p. 399.]
4. Деспотули, А.Л., Личкова, Н.В., Миненкова, Н.А., Носенко, С.В. Получение и некоторые свойства тонких пленок твердых электролитов  $\text{CsAg}_4\text{Br}_3-x\text{I}_{2+x}$  и  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . *Электрохимия*. 1990. Т. 26. С. 1524. [Despotuli, A.L., Lichkova, N.A., Minenkova, S.V., and Nosenko, S.V., Synthesis and some properties of  $\text{CsAg}_4\text{Br}_3-x\text{I}_{2+x}$  and  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  solid electrolyte thin films, *Elektrokhimiya* (in Russian), 1990, no. 26, p. 1524.]
5. Akedo, J., Room temperature impact consolidation (RTIC) of fine ceramic powder by aerosol deposition method and applications to microdevices, *J. Thermal Spray Technol.*, 2008, vol. 17, no. 2, p. 181.
6. Akedo, J. and Lebedev, M., Microstructure and electrical properties of lead zirconate titanate ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{52}/\text{Ti}_{48})\text{O}_3$ ) thick films deposited by aerosol deposition method, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 38, no. 9S, p. 5397.
7. Hanft, D., Exner, J., Schubert, M., Stöcker, T., Fuierer, P., and Moos, R., An overview of the aerosol deposition method: Process fundamentals and new trends in materials applications, *J. Ceram. Sci. Technol.*, 2015, vol. 6, no. 3, p. 147.
8. Baek, S.W., Jeong, J., Schlegel, H., Azad, A.K., Park, D.S., Baek, U.B., and Kim, J.H., Metal-supported SOFC with an aerosol deposited in-situ LSM and 8YSZ composite cathode, *Ceramics International.*, 2016, vol. 42, no. 2, p. 2402.
9. Hahn, B.D., Park, D.S., Choi, J.J., Ryu, J., Yoon, W.H., Choi, J.H., and Kim, S.G., Preparation and in vitro characterization of aerosol-deposited hydroxyapatite coatings with different surface roughnesses, *Appl. Surface Sci.*, 2011, vol. 257, no. 17, p. 7792.
10. Piechowiak, M.A., Henon, J., Durand-Panteix, O., Etchegoyen, G., Coudert, V., Marchet, P., and Rossignol, F., Growth of dense  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  MAX phase films elaborated at room temperature by aerosol deposition method, *J. Europ. Ceramic Soc.*, 2014, vol. 34, no. 5, p. 1063.
11. Seto, N., Hirose, S., Tsuda, H., and Akedo, J., *Formation of tough foundation layer for electrical plating on insulator using aerosol deposition method of Cu– $\text{Al}_2\text{O}_3$  Mixed Powder, Advances in multifunctional materials and systems II*: John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2014, p. 17.
12. Akedo, J., Aerosol deposition method for fabrication of nano crystal ceramic layer, *Materials Sci. Forum. – Trans Tech Publ.*, 2004, vol. 449, p. 43.
13. Пуха, В.Е., Овсянников, Н.А. Аддитивные 2D и 3D технологии композитов на основе металлических и керамических систем с использованием аэрозольного осаждения. *Станкоинструмент*. 2018. Т. 12. № 3. С. 44–54. [Pukha, V. and Ovsyannikov, N., Additive 2D and 3D technologies of composites based on metallic and ceramic systems using aerosol, *Stankoinstrument* (in Russian), 2018, no. 3(12), p. 44.]
14. Choi, J.J., Hahn, B.D., Ryu, J., Yoon, W.H., Lee, B.K., and Park, D.S., Preparation and characterization of piezoelectric ceramic–polymer composite thick films by aerosol deposition for sensor application. *Sensors and Actuators A: Physical.*, 2009, vol. 153, no. 1, p. 89.
15. Kwon, O.Y., Na, H.J., Kim, H.J., Lee, D.W., and Nam, S.M., Effects of mechanical properties of polymer on ceramic–polymer composite thick films fabricated by aerosol deposition, *Nanoscale research letters*, 2012, vol. 7, no. 1, p. 261.
16. Kim, H.J., Yoon, Y.J., Kim, J.H., and Nam, S.M., Application of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based polyimide composite thick films to integrated substrates using aerosol deposition method. *Materials Science and Engineering, B*, 2009, vol. 161, nos. 1–3, p. 104.
17. Akedo, J., Ryu, J., Jeong, D.Y., and Johnson, S.D., *Aerosol Deposition (AD) and Its Applications for Piezoelectric Devices. Advanced Piezoelectric Materials (Second Edition)*, 2017, p. 575.
18. Machida, N., Peng, H., and Shigematsu, T., Mechanochemical synthesis of  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  and  $\text{KAg}_4\text{I}_5$  crystals and their silver-ion conducting properties, *J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy*, 2002, vol. 49, p. 69.
19. Загороднев, В.Н., Личкова, Н.В. Получение твердого электролита  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  из расплава при направленной кристаллизации. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1983. Т. 19. № 6. С. 1031. [Zagorodnev, V.N. and Lichkova, N.V., Synthesis of the solid electrolyte  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  by directional crystallization of the melt, *Inorganic materials* (in Russian), 1983, vol. 19, no. 6, p. 1031.]
20. Lee, D.W., Kwon, O.Y., Cho, W.J., Song, J.K., and Kim, Y.N., Characteristics and mechanism of Cu films fabricated at room temperature by aerosol deposition, *Nanoscale research letters*, 2016, vol. 11, no. 1, p. 162.
21. Bae, H., Choi, J., and Choi, G.M., Electrical conductivity of Gd-doped ceria film fabricated by aerosol deposition method, *Solid State Ionics*, 2013, vol. 236, p. 16.
22. Михайлова, А.М., Укше, Е.А. Электрохимические цепи с твердыми электролитами в системе серебро–комплексный йодный электрод. *Электрохимия*. 1987. Т. 23. С. 685. [Mikhailova, A.M. and Ukshche, E.A., Electrochemical circuits with solid electrolytes in the system silver–complex iodine electrode, *Elektrokhimiya* (in Russian), 1987, no. 23, p. 685.]