——— ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ——— ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 544.6; 621.355

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2024 г. Т. Л. Кулова^{а, *}, И. М. Гаврилин^а, А. М. Скундин^а, Е. В. Ковтушенко^а, Ю. О. Кудряшова^а

^аИнститут физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071, Россия

e-mail: tkulova@mail.ru

Поступила в редакцию 02.08.2023 После доработки 02.08.2023 Принята к публикации 18.08.2023

Разработаны две новые электрохимические системы для натрий-ионных аккумуляторов с положительным электродом на основе феррофосфата натрия, допированного марганцем (NaFe $_{0.5}$ Mn $_{0.5}$ PO $_4$), и отрицательным электродом на основе наноструктуры CoGe $_2$ P $_{0.1}$, а также с положительным электродом на основе ванадофосфата натрия, допированного железом (Na $_3$ V $_{1.9}$ Fe $_{0.1}$ (PO $_4$) $_3$), и отрицательным электродом на основе наноструктуры CoGe $_2$ P $_{0.1}$. Результаты циклирования макетов аккумуляторов показали, что удельная энергия электрохимических систем NaFe $_{0.5}$ Mn $_{0.5}$ PO $_4$ /CoGe $_2$ P $_{0.1}$ и Na $_3$ V $_{1.9}$ Fe $_{0.1}$ (PO $_4$) $_3$ /CoGe $_2$ P $_{0.1}$ составляет около 165 и 167 Вт ч/кг соответственно.

Ключевые слова: натрий-ионный аккумулятор, ванадофосфат натрия, феррофосфат натрия, наноструктуры германий—кобальт—фосфор, удельная энергия.

DOI: 10.31857/S0044453724040164, EDN: QEJOGK

ВВЕДЕНИЕ

Натрий-ионные аккумуляторы относятся к так называемым пост-литий-ионным аккумуляторам. Прогнозируется, что удельная энергия натрий-ионных аккумуляторов будет ниже удельной энергии литий-ионных аккумуляторов из-за меньшего разрядного напряжения и меньшей удельной емкости катодных и анодных материалов. Однако с учетом меньшей стоимости натрийсодержащего сырья ожидается, что стоимость натрий-ионных аккумуляторов будет ниже стоимости литий-ионных аккумуляторов и они смогут заменить вредные для окружающей среды свинцово-кислотные или никель-кадмиевые аккумуляторы [1, 2]. В настоящее время не существует широкомасштабного промышленного производства натрий-ионных аккумуляторов, и нет общепризнанных электрохимических систем. В качестве материалов положительного электрода натрий-ионных аккумуляторов рассматриваются натрийсодержащие слоистые оксиды [3, 4], а также ванадофосфаты

[5, 6] и феррофосфаты натрия [7, 8]. В качестве материалов отрицательного электрода наиболее популярным в настоящее время рассматривается твердый углерод [9, 10]. Следует отметить, что многочисленные публикации по электродным материалам для натрий-ионных аккумуляторов не содержат информации об аккумуляторах в целом, то есть о совместимости материалов разноименных электродов (в отличие от литературы по активным материалам литий-ионных аккумуляторов, где такая информация приводится и анализируется).

Теоретическая удельная емкость натрийсодержащих слоистых оксидов составляет около 150 мАч/г, но на практике удается достичь несколько меньших значений. Теоретическая удельная емкость ванадофосфата натрия составляет 117 мАч/г. Этот катодный материал характеризуется практической емкостью, близкой к теоретической и стабильностью при циклировании. Феррофостат натрия имеет теоретическую удельную емкость около 170 мАч/г, практическая емкость может достигать 150 мАч/г. Твердый углерод на практике показывает значения около 350 мА/г.

Удельную энергию любого химического источника тока можно рассчитать по формуле:

$$W_{\text{hat}} = Q_{\text{hat}} U_{\text{hat}}, \tag{1}$$

где $W_{\rm bat}$ — удельная энергия аккумулятора (Втч/кг), $Q_{\rm bat}$ — удельная емкость аккумулятора (Ач/кг), $U_{\rm bat}$ — напряжение аккумулятора (В). Следует подчеркнуть, что удельная энергия относится к аккумулятору в целом, а не к отдельным активным материалам, участвующим в токообразующем процессе.

Теоретическая удельная емкость аккумулятора зависит от теоретических удельных емкостей положительного (катода) и отрицательного (анода) электродов и может быть рассчитана по формуле:

$$\frac{1}{Q_{\text{bat}}^{t}} = \frac{1}{Q_{\text{cat}}^{t}} + \frac{1}{Q_{\text{an}}^{t}},\tag{2}$$

где $Q_{\rm bat}^t$ — теоретическая удельная емкость аккумулятора, $Q_{\rm cat}^t$ — теоретическая удельная емкость катода, $Q_{\rm an}^t$ — теоретическая удельная емкость анода. Уравнение (2) справедливо только при строго стехиометрическом соотношении количеств активных материалов на электродах

Расчет теоретической удельной емкости натрий-ионного аккумулятора с углеродным анодом в зависимости от катодного материала дает значения от 89 до 116 мАч/г в расчете на суммарную массу анодного и катодного материалов. Замена анодного материала на более высокоемкий, чем твердый углерод, приведет к повышению теоретической удельной емкости аккумулятора. Например, для электрохимических систем с анодами на основе германия их теоретическая емкость будет превышать 150 мАч/г.

Величины удельной энергии будут зависеть от напряжения аккумулятора и требуют практического подтверждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление положительных электродов *(катодов)*

Для изготовления катодов использовали порошок допированного железом ванадофосфата

натрия $(Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3)$, а также порошок феррофосфата натрия, допированного марганцем (NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄, NFMP). Подробное описание синтеза $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/C$ и $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_{4}$ представлено в [11 и 12] соответственно. Катоды для макетов аккумуляторов были изготовлены следующим образом. Порошки катодных материалов $(Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3)$ и NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄,) предварительно сушили под вакуумом при температуре 120 °C в течение 8 ч. Далее порошки смешивали с сажей (Тітcal), тщательно перетирали в агатовой ступке и добавляли в полученную смесь 3%-ный раствор поливинилиденфторида (Sigma-Aldrich) в N-метилпиролидоне (Sigma-Aldrch). Соотношение катодного материала, сажи и поливинилиденфторида составляло 80:10:5 по массе. При необходимости в полученную катодную массу дополнительно добавляли N-метилпиролидон для получения сметанообразной массы. Далее катодную массу гомогенизировали в течение 15 с с помощью ультразвукового гомогенизатора Sonics vibra cell (США).

Подложки для положительных электродов (катодов) натрий-ионных аккумуляторов изготавливали из алюминиевой фольги («Русал», Россия) толщиной 20 мкм. Перед нанесением катодной массы фольгу обезжиривали ацетоном. Равномерное нанесение слоя катодной массы на подложку обеспечивали с помощью автоматической намазочной машины с подогревом (MSK-AFA-II-Automatic Thick Film Coater, Китай). После нанесения катодной массы на одну сторону алюминиевой фольги, катодную пластину сушили 4 часа при температуре 80 °C, далее катодную массу наносили на противоположную сторону алюминиевой фольги и повторно сушили. Из готовых катодных пластин вырезали катоды размером 2×3 см². Катоды прессовали давлением 1 т/см². Масса катодного материала на подложке была рассчитана с учетом разрядной емкости катодного материала.

Изготовление отрицательных электродов (анодов)

Отрицательные электроды для макетов натрий-ионных аккумуляторов были изготовлены по технологии, описанной ранее в [13]. Размер анодов составлял 2×3 см². Количество активного вещества на аноде $CoGe_2P_{0.1}$ составляло

около 0.4 мг/см^2 . Активное вещество $\text{CoGe}_2 P_{0.1}$ было синтезировано на одной стороне титановой фольги.

Сборка электрохимических ячеек и макета аккумулятора

Сборку трехэлектродных герметичных электрохимических ячеек и макета аккумулятора проводили в боксе с атмосферой аргона («Спектроскопические системы», Россия). Содержание воды и кислорода в боксе не превышало 1 ppm. Рабочими электродами служили $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/C$, $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ или $GeCoP_{0.1}$. Вспомогательный электрод и электрод сравнения изготавливали из металлического натрия. Электроды разделяли сепаратором толщиной 18 мкм (НПО «Уфим», Россия).

Макет аккумулятора содержал один двусторонний катод и два односторонних анода. Между электродами помещали полипропиленовый сепаратор толщиной 18 мкм (НПО «Уфим», Россия). Алюминиевый и никелевый токовыводы к катоду и анодам, соответственно, приваривали с помощью ультразвуковой сварки. Электродную сборку помещали в корпус, изготовленный из ламинированной алюминиевой фольги толщиной 115 мкм (MTI Corporation) и сушили под вакуумом при температуре 90 °C в течение 8 ч. Заполнение макета аккумулятора электролитом и окончательную запайку корпуса проводили в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона. Содержание воды и кислорода в боксе не превышало 1 ррт. Для запайки корпуса использовали вакуумирующий запайщик (Mini Jumbo, Henkelman). В качестве электролита использовали 1 M NaClO₄ в смеси пропиленкарбоната и этиленкарбоната (1:1). Содержание воды в электролите, определенное методом кулонометрического титрования по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm, Herisau, Switzerland), He превышало 15 ррт.

Тестирование электрохимических ячеек и макетов аккумуляторов

Для тестирования электрохимических ячеек и макетов аккумуляторов использовали многоканальный потенциостат РХ-8 («Элинс», Россия). Тестирование катодных материалов проводили при режимах циклирования 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 С. Режим циклирования 0.1 С

соответствовал токам 117MA/r и 150 MA/r для $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ соответственно. Тестированаие анодного материала проводили в режимах 0.05, 0.1, 0.2 и 1 С. Режим циклирования 0.1 С соответствовал току 50 MA/r для GeCoP.

При тестировании макетов натрий-ионных аккумуляторов первые два формировочных цикла проводили в следующем режиме: заряд при постоянном токе 0.1 С до напряжения 4.1 В, далее следовал заряд при постоянном напряжении до спада тока до 0.05 С, разряд при постоянном токе 0.1 С до напряжения 0.4 В. Последующие циклы проводили в таком же режиме при токах 2, 0.4, 1 и 2 С. Ток, равный 2 мА, соответствовал режиму 1 С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения пределов циклирования макетов натрий-ионных аккумуляторов с различными катодами предварительно эти катодные материалы были протестированы в трехэлектродных ячейках. На рис. 1 представлены результаты циклирования $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$ и $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_{4}$. Из рис. 1а хорошо видно, что при малых плотностях тока заряд и разряд $Na_3V_{19}Fe_{0.1}(PO_4)_3/C$ протекает при постоянном потенциале в диапазоне 3.3-3.4 В. Такая зависимость потенциала от емкости характерна для двухфазных систем. Повышение плотности тока приводит к увеличению поляризации, что выражается в увеличении зарядного потенциала и снижению разрядного потенциала. При повышении плотности тока форма зарядно-разрядных кривых $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$ меняется, а именно – четкие горизонтальные зарядные и разрядные кривые становятся более пологими. На рис. 16 представлены зарядно-разрядные кривые NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄, которые качественно отличаются от зарядно-разрядных кривых $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$, в частности, заряд и разряд протекает при постоянно меняющемся потенциале, что характерно для фаз переменного состава.

На рис. 1в, г представлены зависимости изменения разрядной емкости $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$ и $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ от режима циклирования. Видно, что $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$ характеризуется очень стабильным циклированием и способностью работать при высоких плотностях тока до 25 С. Разрядная емкость $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$

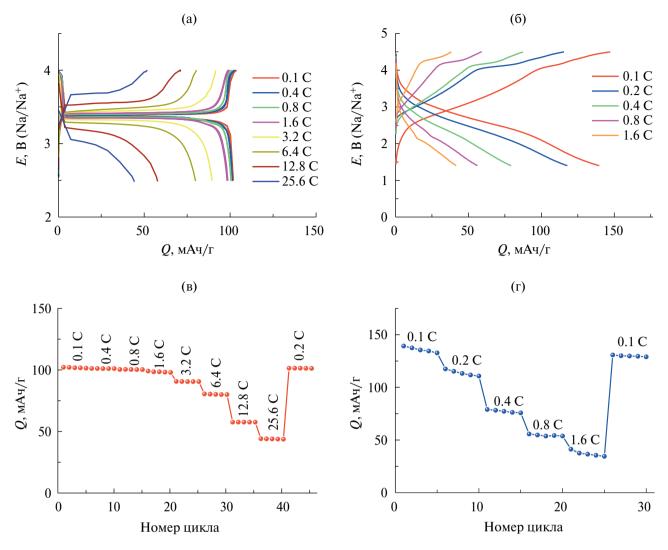


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые (а, б) и зависимость разрядной емкости от плотности тока (в, г) различных катодных материалов: $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$ (а, в), $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ (б, г). Режимы циклирования указаны на рисунках.

при токе 0.1 С составляет 106 мАч/г, что соответствует 90% от теоретической удельной емкости. Зависимость удельной разрядной емкости $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_{4}$ от плотности тока показывает, что этот катодный материал постепенно деградирует при циклировании. Разрядная емкость на первом цикле при токе 0.1 С составляет 140 мАч/г, что на 34% превышает разрядную емкость $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$ при такой же плотности тока. Однако NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ показывает более сильную деградацию при циклировании и более сильную зависимость разрядной емкости от плотности тока. Так, увеличение плотности тока почти на порядок от 0.1 С до 0.8 С не приводит к существенному снижению разрядной емкости $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$, а для $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ разрядная емкость уменьшается на 60%.

Результаты циклирования отрицательных электродов в трехэлектродных электрохимических ячейках представлены на рис. 2.

На рис. 2 представлены результаты циклирования анодного материала — $CoGe_2P_{0.1}$. Как видно из рис. 2, при малых плотностях тока (0.05 C) разрядная емкость GeCoP составляет около 425 мАч/г. Увеличение плотности тока приводит к снижению разрядной емкости. Необратимая емкость на первом цикле, связанная с формированием твердоэлектролитной пленки (SEI) на $CoGe_2P_{0.1}$, составила около 12%.

Результаты циклирования отдельных электродов (катодов и анода) были использованы для расчета соотношения масс положительного и отрицательного электродов в аккумуляторах систем $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/CoGe_2P_{0.1}$

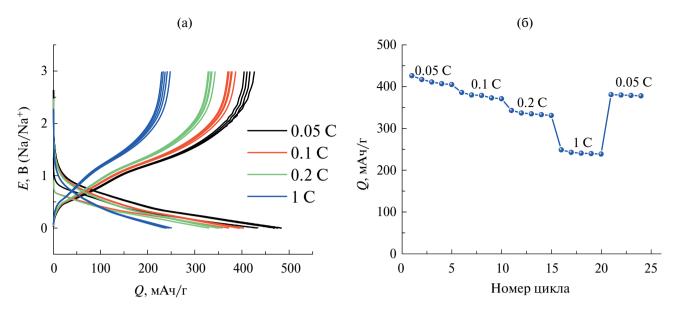


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые (а) и зависимость разрядной емкости от плотности тока (б) $CoGe_2P_{0.1}$. Режимы циклирования указаны на рисунках.

и $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4/CoGe_2P_{0.1}$. Для аккумулятора номинальной емкостью 2 мАч при токе циклирования 0.2 мА (0.1 С) необходимо 5.48 мг GeCoP, так как удельная разрядная емкость этого анодного материала составляет около 365 мАч/г при токе 0.1 С (рис. 2). С учетом необратимой емкости СоGe₂P_{0.1} на первом цикле, которая составляет около 12% от обратимой емкости и удельной разрядной емкости $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$ (106 MA4/r), macca $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}$ $(PO_4)_3$ в аккумуляторе должна быть в 3.9 раза больше массы СоGe₂P_{0.1}, или около 21.4 мг. Как было показано в экспериментальной части, навеска CoGe₂P_{0.1} составляла 0.4 мг/см². Следовательно, общая площадь анода в аккумуляторе номинальной емкостью 2 мАч должна составлять около 13.7 см², что соответствует двум односторонним анодам с габаритными размерами 2.2×3.2 см². Навеска $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$ в этом случает должна составлять 1.6 мг/см2. Таким образом, натрий-ионный аккумулятор электрохимической системы $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/$ CoGe₂P_{0.1} номинальной емкостью 2 мАч содержал 1 двусторонний катод и 2 односторонних анода с габаритными размерами 2.2×3.2 см².

Аналогичные расчеты для натрий-ионного аккумулятора электрохимической системы $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/CoGe_2P_{0.1}$ номинальной емкостью 2 мАч показали, что навеска $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ составила около 1.2 мг/см²

(общее количество $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ в аккумуляторе — 16.44 мг).

Результаты циклирования макетов аккумуляторов с различными катодами представлены на рис. 3. Среднее напряжение разряда макета аккумулятора системы $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/$ $CoGe_{2}P_{0.1}$ составило около 2.4 В. При низких токах разряда (0.1 С) разрядная емкость на первом цикле составила 1.88 мАч, что составляет около 94% от номинальной емкости. Среднее напряжение разряда макета аккумулятора системы $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4/CoGe_2P_{0.1}$ составило около 1.98 В. При низких токах разряда (0.1 С) разрядная емкость на первом цикле составила 1.85 мАч, что составляет около 92% от номинальной емкости. Удельная энергия аккумулятора $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/CoGe_2P_{0.1}$ в расчете на массы активных веществ составила 165 Втч/кг. Удельная энергия аккумулятора в расчете на массы активных веществ NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄/CoGe₂P_{0.1} составила 167 Втч/кг. Таким образом, по величине удельной энергии при малых плотностях тока (0.1 С) две электрохимические системы оказались одинаковыми. В то же время при повышенных плотностях тока (2 С) электрохимическая система $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/CoGe_2P_{0.1}$ показала более высокие характеристики.

Реальная удельная энергия аккумулятора всегда меньше теоретической удельной энергии электрохимической системы из-за влияния массы электролита и конструкционных деталей.

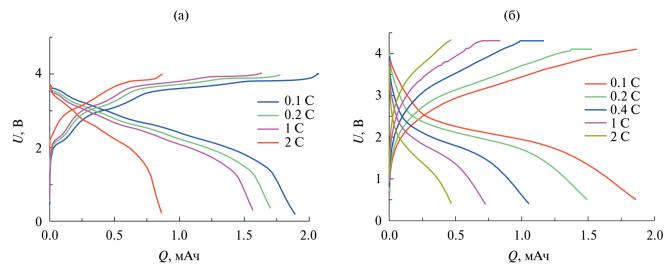


Рис. 3. Зарядно-разрядные кривые макетов аккумуляторов для двух электрохимических систем $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}$ (PO_4)₃/ $CoGe_2P_{0.1}$ (a), $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ / $CoGe_2P_{0.1}$ (б). Режимы циклирования указаны на рисунках.

Например, авторы [14] показали, что соотношение удельной энергии электрохимической системы к удельной энергии прототипа коммерческого аккумулятора равно приблизительно 0.66. Таким образом, можно ожидать, что удельная энергия прототипа коммерческого натрий-ионного аккумулятора электрохимических систем $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/CoGe_2P_{0.1}$ (a), $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4/CoGe_2P_{0.1}$ (б) будет составлять около 110 Втч/кг.

их удельная энергия (в расчете на массу активных электродных материалов) составляет 165–170 Втч/кг, что заметно превышает соответствующий показатель для электрохимических систем с отрицательным электродом на основе твердого углерода. Электрохимическая система с положительным электродом на основе ванадофосфата натрия отличается повышенной мощностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые оцениваются характеристики новых электрохимических систем для натрий-ионных аккумуляторов. В обеих системах в качестве активного материала отрицательного электрода используется разработанный недавно наноструктурированный композит СоGe₂P_{0.1}. Активным материалом в одной электрохимической системе служит ванадофосфат натрия, допированный железом $(Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3)$, а в другой электрохимической системе - ферроманганофосфат натрия (NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄). Сопоставление электрохимических характеристик индивидуальных электродов с характеристиками лабораторных макетов аккумуляторов показывает хорошую совместимость композита CoGe₂P_{0.1} с обоими материалами положительного электрода при использовании перхлоратного электролита на основе смеси пропиленкарбоната с этиленкарбонатом. По результатам циклирования лабораторных макетов аккумуляторов обеих электрохимических систем установлено, что

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда. Проект № 21-13-00160.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Скундин А.М., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 2. С. 131. [Skundin A.M., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 2. Р. 113. DOI: 10.1134/S1023193518020076]
- 2. *Кулова Т.Л., Скундин А.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 8. 1329. [*Kulova T.L., Skundin A.M.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2017. V. 66. № 8. P. 1329. https://doi.org/10.1007/s11172-017-1896-3]
- Ding F., Zhao C., Zhou D. et al. // Energy Storage Mater. 2020. V. 30. P. 420.
 DOI: 10.1016/j.ensm.2020.05.013.

- 4. Garg U., Rexhausen W., Smith N. et al. // J. Power 10. Jin Q., Wang K., Li H. et al. // Chem. Eng. J. 2021. Sources. 2019. V. 431. P. 105. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.05.025.
- Kuganathan N., Chroneos A. // Solid State Ionics. 2019. V. 336. P. 75. DOI: 10.1016/j.ssi.2019.03.025.
- Huang H., Luo S., Liu C. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 487. P. 1159. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.224.
- Oh S., Myung S., Hassoun J. et al. // Electrochem. Commun. 2012. V. 22. P. 149. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.06.014.
- 8. Kapaev R., Chekannikov A., Novikova S. et al. // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. Issue 8. P. 2373. DOI 10.1007/s10008-017-3592-5
- Cheng D., Zhou X., Hu H. et al. // Carbon. 2021. V. 182. P. 758. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.06.066.

- V. 417. A. 128104. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128104.
- 11. Новикова С.А., Ларкович Р.В., Чеканников А.А. $u \partial p$. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 8. C. 839. DOI: 10.1134/S0002337X18080146 [Novikova S.A., Larkovich R.V., Chekannikov A.A. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 8. P. 794. DOI: 10.1134/S0020168518080149].
- 12. Kudryashova Yu.O., Gavrilin I.M., Kulova T.L. et al. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 318. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.04.006.
- 13. Kulova T.L., Skundin A.M., Gavrilin I.M. et al. // Batteries, 2022, V. 8, A, 98, DOI: 10.3390/batteries8080098.
- 14. Barker J., Coowar F., Fullenwarth J., Monconduit L. // J. Power Sources. 2022. V. 541. A. 231702. DOI:10.1016/j.jpowsour.2022.231702.