

PACS numbers: 61.41.+e, 81.07.Wx, 82.30.Fi, 82.45.Fk, 82.45.Gj, 82.45.Yz, 82.47.-a

Сучасні напрями розвитку технології літій-йонних акумуляторів

Д. О. Третяков

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Генерала Наумова, 13,
03164 Київ, Україна

Представлено основні напрями розвитку літій-йонних перезарядних систем накопичення енергії. Показано спроби вдосконалення катодних та анодних матеріалів. Зазначено переваги та недоліки наноструктурованих активних матеріалів і спроби використання покриттів різних типів. Розглянуто напрями вдосконалення рідких, полімерних і твердих електролітів. Описано найпоширеніші технології переробки літій-йонних акумуляторів.

The main directions of development of the lithium-ion rechargeable energy storage systems are presented. Attempts to improve the cathode and anode materials are shown. Advantages and disadvantages of nanostructured active materials and attempts to use coatings of various types are indicated. The directions of improvement of liquid, polymer, and solid electrolytes are considered. The most common technologies for processing the lithium-ion batteries are described.

Ключові слова: літій-йонний акумулятор, анодний матеріал, катодний матеріал, нанотехнології, наноструктурований матеріал, полімерний електроліт, твердий електроліт.

Key words: lithium-ion battery, anode material, cathode material, nanotechnologies, nanostructured material, polymer electrolyte, solid electrolyte.

(Отримано 18 жовтня 2019 р.)

1. ВСТУП

Літій-йонні акумулятори (ЛІА) широко застосовуються в електромобілях, стаціонарних системах зберігання енергії та інших електронних пристроях. Сучасними напрямками вдосконалення, окрім підвищення питомої енергії, є також поліпшення безпеки, збіль-

шення потужности та ресурсу циклування наявних типів ЛІА з метою відповідности сучасним вимогам. Останні дослідження [1–10] показують, що поліпшення властивостей ЛІА тісно пов'язане з використанням нанотехнологій в області катодних та анодних матеріалів.

2. КАТОДНІ МАТЕРІАЛИ

Питома ємність основних типів катодних матеріалів ЛІА за деяким виключенням не перевищує 200 мА·год/г. Теоретична ємність типового матеріалу аноди, — графіту, — складає 372 мА·год/г. Поряд з цим, є обмеження, пов'язані з ресурсом циклування та питомою потужністю. На сьогоднішній час запропоновано декілька типів катодних матеріалів ЛІА, але прогрес в їх комерціалізації достатньо повільний. Найбільш широко вживані катодні матеріали ЛІА мають шарувату структуру, структуру шпінелі й олівіну. Наприклад, до шаруватої структури належать такі матеріали як кобальтит літію LiCoO_2 (LCO) — катодний матеріал, на основі якого компанія Sony випустила в 1991 р. перший комерційний ЛІА, літію–ніклю–кобальту–мангану оксид ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ — NCM), літію–ніклю–кобальту–алюмінію оксид ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ — NCA); до структури шпінелі — літію–мангану оксид (LiMn_2O_4 — LMO), літію–мангану–ніклю оксид ($\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ — LMNO); до структури олівіну — літію–феруму фосфат (LiFePO_4 — LFP). Стосовно катода, спроби збільшення питомої енергії ЛІА можна поділити на два напрями: зміщення області робочих потенціалів у більш позитивний бік і збільшення питомої ємности катодного матеріалу. Катодні матеріали з високим робочим потенціалом (4,5–5,0 В відносно Li/Li^+) розглядають в якості потенційних кандидатів для підвищення енергії ЛІА.

Сполуки $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ зі структурою шпінелі, LiCoPO_4 та LiNiPO_4 зі структурою олівіну та LiNiVO_4 зі структурою зворотної шпінелі є типовими представниками «високовольтних» катодних матеріалів. Їх розроблено з метою досягнення більш високого потенціалу заряду завдяки більш глибокому рівню деінтеркаляції йонів Літію. Серед них слід відмітити катодний матеріал $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, який має значний ресурс циклування у діапазоні 4,7–4,8 В. Також цей матеріал є термічно стабільним до температури у 250°C , що позитивним чином впливає на безпеку системи. Однак однією з головних проблем використання катодних матеріалів з високим потенціалом заряду є електрохімічний розклад електроліту, оскільки широкоживані електроліти з використанням органічних карбонатів є нестабільними при потенціалах вище $\cong 4,4$ В [11–13].

У напрямі збільшення питомої ємности особлива увага приділяється шаруватим оксидним катодним матеріалам з надлишковим

вмістом Li, які часто представляють у вигляді $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiTO}_2$ (T — Mn, Ni, Co). Такі матеріали являють собою інтегровану структуру двох чітко виражених кристалографічних фаз Li_2MnO_3 (моноклінна, $C2/m$) і LiTO_2 (тригональна, $R3m$), де T — $3d$ -перехідні метали [14–16]. Основними перевагами багат шарових оксидних матеріалів перехідних металів, збагачених Li, є теоретична ємність (> 250 мА·год/г) при високому хемічному потенціалі ($> 4,6$ В відносно Li/Li^+), підвищена термостабільність і нижча вартість у порівнянні з традиційними катодними матеріалами (наприклад, LCO, NMC, NCA). Однак для вказаних матеріалів характерна значна необоротна втрата ємності на першому циклі (40–100 мА·год/г) [17–19]. Пониження потенціалу заряду–розряду при подальшому циклуванні — ще один головний недолік таких матеріалів [20–21].

Електрохімічна поведінка збагачених Li матеріалів може характеризуватися двостадійною реакцією, що проявляється на гальваностатичній кривій першого циклу. Плато при $\cong 4,5$ В відносно Li/Li^+ відповідає окиснювально-відновній реакції $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ і $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. При більш високих потенціалах на першому циклі плато виникає в діапазоні 4,5–4,8 В, де відбувається деінтеркаляція Літію з фази Li_2MnO_3 . Необоротну втрату ємності на першому циклі відносять до виділення оксиду літію (Li_2O) зі структури Li_2MnO_3 , що, в свою чергу, приводить до утворення шаруватого MnO_2 . Аналогічно матеріалу NMC, для збагаченого Li катодного матеріалу при заряді відбувається фазовий перехід від шаруватої структури до структури шпінелі, пов'язаний з виділенням Li_2O , що, в свою чергу, викликає деформацію ґратниці [18, 19, 22, 23]. Окиснювально-відновні пари перехідних металів є найважливішим чинником досягнення високої ємності катодного матеріалу ЛІА. Недавні дослідження збагаченого Li матеріалу з переходом $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ із введенням катіону з високою валентністю (Nb^{5+} , Ti^{4+}) з частковою заміною O^{2-} на F^- довели, що такий підхід уможлиблює підвищити ємність (> 300 мА·год/г) і питому енергію (~ 1000 Вт·год/кг) [24].

Ще одним класом катодних матеріалів ЛІА високої ємності є шаруваті оксидні матеріали, збагачені Ni. Швидкий розвиток технологій електромобілів привів до відновлення інтересу до катодних матеріалів типу NMC з більш високою концентрацією Ni, таких як $\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}]\text{O}_2$ (NMC532), $\text{Li}[\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}]\text{O}_2$ (NMC433), $\text{Li}[\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}]\text{O}_2$ (NMC622), $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) та $\text{Li}[\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}]\text{O}_2$ (NMC811), завдяки більшій питомій ємності (215–220 мА·год/г) і меншій вартості порівняно з LCO та мангановими шпінелями. Збільшення концентрації Ni в електродному матеріалі істотно сприяє зростанню ємності завдяки двоетапній зміні ступеня окиснення $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ і $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$. Однак робота в діапазоні високих потенціалів ($\cong 4,5$ – $4,8$ В відносно Li/Li^+) приводить до деградації, пов'язаної зі структурними переходами. Одним з підходів

для зменшення такої деградації є синтез наноструктурованих високоенергетичних катодних матеріалів з градієнтом концентрації Ni, Mn та Co між шарами [25] (рис. 1).

Основні тенденції досліджень наноструктурованих матеріалів спрямовано на підвищення ефективності ЛІА наступного покоління. У нанорозмірних частинок максимальне відношення поверхні до об'єму. Це означає збільшення площі взаємодії між електролітом і частинками електродного матеріалу, що приводить до зменшення поляризації, скорочення довжини дифузії та збільшення ступеня використання електродного матеріалу. Однак збільшення площі поверхні взаємодії може спричинити проблеми з наноструктурованими електродними матеріалами при контакті з електролітом, що призводить до збільшення деградації поверхні електроди. У цьому випадку використання покриттів уможлиблює зменшити взаємодію між активним матеріалом і електролітом. Наприклад, вуглецеве покриття достатньо ефективно стабілізує поверхню активного матеріалу. Покриття наночастинок катодного матеріалу з низькою електронною провідністю шаром вуглецю підвищує електронну провідність електроди. Вуглецеве покриття виступає в ролі розподіленого колектору струму та забезпечує безперервний шлях для швидкого переміщення електронів у структурі електроди. Таким чином, контактний опір між сусідніми частинками істотно знижується [10]. Тонкі вуглецеві покриття, як правило, є проникними для йонів Літію і не понижують швидкість їхньої дифузії в активний матеріал. Пониження внутрішнього опору композитної катоди приводить до зменшення поляризації при високій густині струму і, отже, підвищення потужності. Надлишок вуглецю в ком-

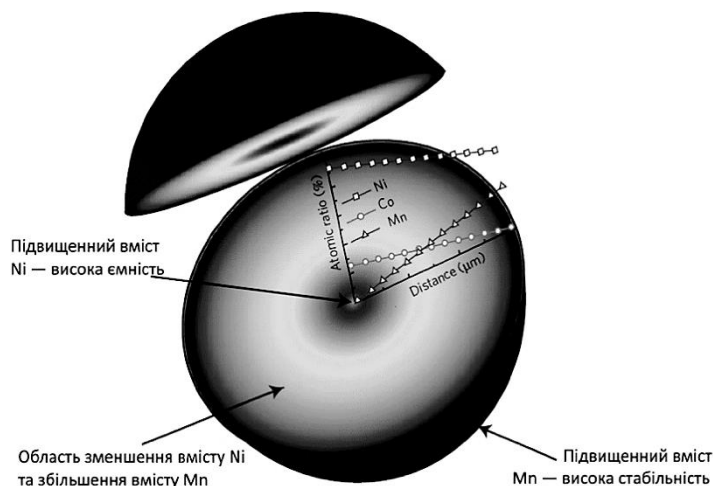


Рис. 1. Градієнтний катодний матеріал.¹

позитних електродах зменшує сумарну енергію електроди. Таким чином, кількість вуглецю має бути оптимальною.

На сьогодні багато оксидів металів (таких як TiO_2 , ZrO_2 й Al_2O_3 та ін.) успішно використовують в якості поверхневих покриттів активних матеріалів [26–32]. Їхня функціональна роль полягає у запобіганні прямому контакту катодних матеріалів з електролітом із збереженням рівня йонної провідності, пригніченні виділення кисню та реалізації фазового переходу із зменшенням кількості вивільнених катіонів у кристалічних ділянках [33, 34]. Наприклад, покриття TiO_2 на LCO механічною метою уможливило одержати більш високі показники циклування [35]. Для LCO з покриттям ZrO_2 одержано ліпші показники роботи акумулятора в порівнянні з вихідним матеріалом за кімнатної температури та при підвищеній температурі до 55°C [28]. Показано, що тонке покриття Al_2O_3 на LiCO приводить до істотного підвищення оберненої ємності порівняно з поверхнею без покриття [30]. З трьох різних конфігурацій покриття поверхні, а саме, товстого покриття, покриття структури оболонки (shell structure coating) і покриття ультратонкою плівкою [32], перша не може повністю покрити катодний матеріал, незайнята область залишає катоду вразливою до побічних реакцій з електролітом. Для порівняння, другий вибір є успішним у повному покритті катодного матеріалу. На жаль, одержані покриття часто дуже товсті та тим самим перешкоджають транспорту йонів Літію й електронів. Тому ультратонке плівкове покриття зазвичай вважають найперспективнішим підходом завдяки одержанню суцільних плівок з повним захистом від електроліту [32]. Для виконання такого процесу приділяють все більше уваги методі осадження атомарних шарів (ALD), що пов'язано з її унікальними можливостями у нанесенні керованих тонких плівок високої якості на атомарному рівні. Широко описано осадження оксидів металів методом ALD на різних субстратах. Багато зусиль було зосереджено на покриттях методом ALD на катодних матеріалах [36–41], анодних матеріалах [42–44] і сепараторах [45] для підвищення електрохімічних показників ЛІА.

3. АНОДНІ МАТЕРІЯЛИ

Вуглецеві анодні матеріали (в першу чергу, графіт) є найбільш відомими та комерціалізованими анодними матеріалами, в яких реалізується механізм реакції інтеркаляції–деінтеркаляції. Інші найбільш визнані типи анодних матеріалів, які працюють за тим же механізмом, представляють собою титанат літію ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) та діоксид титану (TiO_2). Багато зусиль зосереджено на дослідженні вуглецевих наноматеріалів у різних морфологіях, таких як вуглецеві нанотрубки, вуглецеві нановолокна, ксерогель вуглецю, вуг-

лецеві нанопружини, вуглецеві нанострижні, стосовно можливості використання їх в якості анодних матеріалів. Найбільш дослідженим типом нанорозмірних вуглецевих матеріалів є вуглецеві нанотрубки, для яких встановлено, що ефективність інтеркаляції–деінтеркаляції Літію визначається морфологією та структурою нанотрубок [46–60]. Для вуглецевих нанотрубок одержано підвищені, в порівнянні з графітом, значення ємності на першому циклі близько 1000 мА·год/г для багатостінних нанотрубок і близько 500 мА·год/г для одностінних нанотрубок. Але інтеркаляція Літію приводить до змін структури, а в результаті — до значної втрати ємності (до 80%) для перших 10 циклів. Допування, наприклад, Бором уможливорює підвищити обернену ємність [61]. Вуглецеві нановолокна привертають увагу завдяки можливості одержання значного ступеня графітизації за низьких температур, що має великі переваги для можливості використання в якості анодного матеріалу ЛІА. Графітизовані вуглецеві нановолокна (CNF), одержані методом хемічного осадження з газової фази при температурі у 550–700°C, демонструють ємність на першому циклі в діапазоні 297–431 мА·год/г, значна частина якої припадає на область потенціалів, близьких до металічного літію, з кулонівською ефективністю на першому циклі близько 60% [62].

Одним з підходів підвищення електрохімічних властивостей таких матеріалів є допування Нітрогеном або ж Оксигеном. CNF з Нітрогеновим або Оксигеновим допантами мають деформації у графітовій структурі та можуть демонструвати початкові ємності у 2000 та 755 мА·год/г при струмах у 5 та 10 А/г відповідно. Навіть після 500 циклів допований матеріал зберігає ємність приблизно у 1250 і 305 мА·год/г при 0,5 і 10 А/г відповідно [63]. Одним з досліджуваних типів нанорозмірних вуглецевих матеріалів є нанопружини, що представляють собою спіральну нанотрубку з радіусом вуглецевого кільця приблизно у 50 нм. [64]. Морфологія пружини з розміром близько 150 нм представляє собою структуру з високою еластичністю, яка може ефективно компенсувати зміни об'єму в результаті інтеркаляції Літію, що підвищує ресурс циклування. Для анодного матеріалу з вуглецевих нанопружин одержано обернену ємність у 160 мА·год/г при струмі 3 А/г. Після декількох циклів не спостерігали істотних втрат ємності для аноди як при низькій, так і при високій густині струму.

Графен є дуже популярним матеріалом з винятковими властивостями та потенційним застосуванням у широкому спектрі технологій. Стосовно використання графенових шарів в якості анодного матеріалу ЛІА, показано, що їх недоцільно використовувати в якості основного активного матеріалу через велику необернену ємність і низьку кулонівську ефективність. Допування в деякій мірі поліпшує фізичні й електрохімічні властивості графенових шарів,

але більш перспективним є використання їх у складі композитів з іншими активними матеріялами, такими як оксиди перехідних металів, силіцій і цина. В останні роки досліджують можливість використання графенових шарів в якості капсулювального компонента для вказаних матеріялів. Графен як допоміжний матеріял активних наноструктурованих металів або оксидів металів, розподілених на його поверхні або між графеновими шарами, є дуже перспективним, враховуючи великі питому площу графенової поверхні ($2630 \text{ м}^2/\text{г}$), механічні властивості й електричну провідність [65–70].

Одним із найбільш багатообіцяючих матеріялів аноди ЛІА є силіцій з високою теоретичною ємністю у $4200 \text{ мА}\cdot\text{год}/\text{г}$, що приблизно в десять разів перевищує теоретичну ємність графіту ($372 \text{ мА}\cdot\text{год}/\text{г}$). Крім того, силіцій при літіюванні має плато в діапазоні $0,2\text{--}0,3 \text{ В}$ відносно Li/Li^+ ($< 0,1 \text{ В}$ відносно Li/Li^+ для графіту), що потенційно уможлиблює уникнути небажаного осадження металічного літію та можливого утворення дендритів [71–83]. Промислове використання силіцію в якості аноди потребує вирішення цілої низки питань. Найбільшою проблемою є дуже велике збільшення об'єму в результаті літіювання силіцію (280%) [84–100]. Така велика зміна об'єму призводить до негативних наслідків, як правило, включаючи розтріскування та розрив силіційової аноди, руйнування та постійне оновлення шару твердого електроліту (SEI) на поверхнях розломів і пониження електронної провідності. Ці чинники та їхні наслідки загалом називають хеміко-механічним ефектом, що безпосередньо сприяє швидкому падінню ємності акумуляторної системи. Для вирішення цих проблем протягом останніх кількох років з'явилися інноваційні концепції використання наноструктур, таких як нанотрубки Si, нановолокна Si, композит Si–вуглець і пористі структури Si. Подібні підходи створюють основу для використання оптимізованого матеріялу на основі Si в якості аноди ЛІА з підвищеними характеристиками. З метою стабілізації наночастинок Si в процесі літіювання робляться спроби використання металічних покриттів [88] або покриттів з електропровідних полімерів [75].

Одним з підходів одержання аноди з наночастинок Si є використання композиту на основі силіцію та вуглецю для підвищення електропровідності та зменшення впливу розширення об'єму. Розроблено композити Si–C з наночастинками Si, що включені у матрицю з вуглецевого волокна [72]. Однак встановлено, що вуглецева матриця не здатна компенсувати напруги, що створюються при об'ємному розширенні частинок Si при літіюванні. Літіювання частинок Si всередині вуглецевого волокна викликає розтріскування вуглецевих волокон. Розрив вуглецевого волокна незмінно призводить до появи нових поверхонь, на які витрачається електроліт для

утворення SEI на цій поверхні. Крім того, утворення тріщин і руйнування вуглецевої матриці призводять до втрати електричного контакту усередині аноди. Цей механізм підкреслює необхідність вільного простору в матеріалі для компенсації зміни об'єму, щоб наночастинки Si могли вільно розширюватися в ході літіювання. Також для вдосконалення подібних матеріалів доцільне використання покриттів з метою додаткової стабілізації SEI, але шар має бути дуже тонким, щоб не уповільнювати процес інтеркаляції Літію. Однією зі спроб контролювати SEI на поверхні нанотрубок Si є використання нанотрубок з подвійними стінками. Передбачається, що проникний для йонів Літію шар оксиду силіцію на зовнішній оболонці трубки виступає в ролі матриці, яка може ефективно запобігти розширенню зовнішньої трубки Si; натомість інтеркаляція приводить до внутрішнього розширення трубки. Через те, що внутрішня стінка нанотрубки Si не піддається впливу рідкого електроліту, на зовнішній стороні трубки утворюється стійкий міжфазний шар твердого електроліту. Продемонстровано, що макети ЛІА з подібним матеріалом мають ємність приблизно у вісім разів більше у порівнянні зі звичайною графітовою анодою, і падіння ємності досягає 85% після більш ніж 6000 циклів [100]. Крім того, завдяки високій площі поверхні нанотрубок Si істотно підвищується швидкість заряду. Така концепція демонструє зменшення впливу хеміко-механічного ефекту.

Оригінальним підходом до вирішення проблеми об'ємного розширення Si при літіюванні з контролем SEI є композит Si-C з умовною назвою «жовток-оболонка» ('yolk-shell'; рис. 2) [96, 97, 101]. В

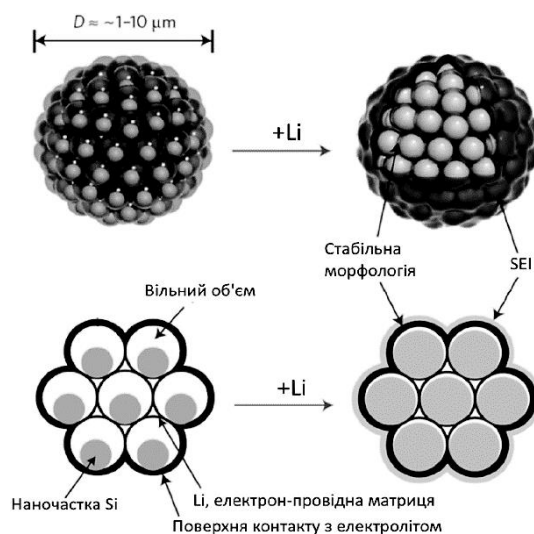


Рис. 2. Композит Si-C «жовток-оболонка».²

якості «жовтка» виступає наночастинка силіцію, тоді як «шкарлупа» — це оболонка, що складається з тонкого шару вуглецю. Найголовніше, що між «жовтком» Si і вуглецевою оболонкою є достатньо вільного простору, що уможливило «жовтку» Si розширюватися без руйнування чи то подрібнення. Порожнина між «жовтком» Si та оболонкою C заповнюється під час літіювання Si. Вуглецева оболонка підтримує структурну стійкість і цілісність з мінімальною зміною об'єму в ході літіювання. Таким чином підтримується електричний контакт «жовтка» з вуглецевою оболонкою. Через те, що вуглецева оболонка знаходиться в контакті з рідким електролітом, шар SEI, що утворюється на вуглецевій оболонці, майже не руйнується при циклуванні. Така концепція матеріялу аноди уможливило циклувати матеріял без помітного зменшення потужності, при якому композитна структура аноди зберігає 100% ємності протягом перших 300 циклів. Після 1000 циклів значення ємності становить 74% [97].

У напрямі поєднання вуглецевих матеріялів з силіцієм також досліджують композитні матеріяли ксерогелю вуглецю (CX) з оксидом силіцію (SiO), що представляє собою матеріял на основі вуглецю з суцільною нанопористою структурою з низькою густиною. Такі композитні матеріяли представляють собою поєднання активованого вуглецю, графіту, SiO та дисперсного Si [102]. В літературі наведено результати електрохімічних досліджень композиту CX–SiO, в яких ємність CX–SiO у порівнянні з вуглецевими матеріялами збільшується, головним чином, в результаті інтеркаляції Li в структуру Si–SiO. Результати досліджень підтверджують, що композити CX–SiO є перспективними анодними матеріялами ЛІА високої ємності.

Аналогічно силіцію, цина вступає в обернену реакцію з літієм з утворенням ступу з вмістом Літію до 4,4 на один атом Стануму з теоретичною ємністю у 993 мА·год/г. Однак, як і у випадку силіцію, при цьому відбувається істотне збільшення об'єму до 260%. З метою нівелювання змін об'єму робляться спроби використання оксиду стануму, що приводить до утворення цупкої сітки з оксиду літію, яка має стабілізувальний вплив. Проведено численні дослідження композитів графен–SnO₂ [103–110]. На цей час є вдалі спроби одержати обернену ємність близько 500 мА·год/г для понад 100 циклів. Але використання оксиду стануму призводить до значної втрати ємності на першому циклі, яка сягає практично половини теоретичної ємності, за рахунок утворення оксиду літію. Тому більш перспективним виглядає використання композиту графен–Sn. Наприклад, для композиту графен (10–20 шарів)–покриті вуглецем наночастинки Sn–Sb (50–150 нм) одержано достатньо високу обернену ємність близько 700 мА·год/г при густині струму у 1,6 А/г [111], що істотно перевищує результати, одержані для індивідуальних гра-

фенових шарів і цини.

4. ЕЛЕКТРОЛІТИ

Електроліт є одним з найважливіших компонентів ЛІА. Основною функцією електроліту є забезпечення йонної провідності між анодою та катодою, одночасно ізолюючи електронну провідність. Присутність електроди з високим відновним потенціалом (негативна електрода) та з високим окиснювальним потенціалом (позитивна електрода), що є невід'ємною частиною всіх високоенергетичних хемічних джерел струму, накладає суворі вимоги до складу електролітів, стабільна робота яких можлива лише за рахунок пасивації поверхні електрод шляхом розкладання певних компонентів електроліту. Утворення SEI на межі електрода–електроліт у ЛІА є найбільш помітним прикладом такої пасивації. Подібна міжфазна стабілізація разом з іншими властивостями, включаючи високу йонну провідність, низьку вартість, стабільність у робочому діапазоні напруги та безпеку, є необхідними параметрами електроліту для практичного використання. Останні дослідження нових електролітів зосереджено на досягненні найліпшого поєднання цих ключових властивостей, що в кінцевому підсумку уможливить розробити вдосконалені акумулятори зі збільшеним ресурсом, енергією та потужністю. Крім того, розробки нових електродних матеріалів з метою розширення робочих меж акумуляторів вимагають одночасної розробки електролітів, адаптованих до вимог, необхідних для забезпечення ефективності роботи цих систем зберігання енергії. На даний момент у розвитку електролітів ЛІА можна виділити три основні напрями: вдосконалення складу рідких електролітів, розробки полімерних електролітів, розробки твердих керамічних електролітів.

Вдосконалення складу рідких електролітів можливе за рахунок різних поєднань органічних розчинників та електропровідних компонентів, а також за рахунок функціональних домішок, необхідних для утворення плівок на поверхні електрод. Взаємозв'язок між утворенням стабільного SEI та ресурсом і безпекою ЛІА підтверджується численними публікаціями. Необхідність використання функціональних добавок, у першу чергу, актуальна для ЛІА з анодою на основі графіту, що на даний час домінують за використанням серед інших типів ЛІА.

В області розробок утворення стабільного SEI на поверхні графіту можна виділити використання сполук, що мають у складі ненасичений зв'язок Карбон–Карбон. Найбільш популярною з подібних сполук є вініленкарбонат (VC). Використання VC у складі електроліту в концентрації 2% у деяких випадках уможливорює збільшити ресурс ЛІА з 300 циклів до 2000–3000 циклів за температури у

40°C до падіння ємності на 20%. Доведено ефективність використання сумішей добавок, таких як 2% VC + 1% етиленсульфату або 2% фторетиленкарбонату + 1% LiPO_2F_2 для систем графіт–NCM532. Але необхідно відмітити, що склад добавок, який ефективно працює з одним поєднанням матеріалів позитивної–негативної електрод, не обов'язково буде ефективним з іншим хемічним складом електрод, навіть у випадку невеликої відмінності між типами електрод. З метою підвищення безпеки ЛІА проводяться дослідження анізольних сполук, біфенільних сполук, галогенобензольних сполук та алкілбензольних сполук в якості добавок для запобігання перезаряду, а також фосфатних сполук і фосфазенових сполук в якості добавок для пониження легкозаймистості.

Для анод з металічного літію тверді електроліти вважають потенційними заміниками органічних рідких електролітів. Вони забезпечують чудові механічні властивості, завдяки яким може бути пригнічене явище осадження дисперсного металічного літію [112, 113]. Їх можна поділити на три основні категорії: неорганічний твердий електроліт, твердий полімерний електроліт і тонкоплівковий твердотільний електроліт [114]. В даний час в якості заміників рідких органічних електролітів робляться численні спроби використання полімерних електролітів, а також твердих літійових електролітів, що містять неорганічні керамічні або склоподібні матеріали [113, 115]. Тверді полімерні електроліти складаються з полімерної матриці, в якій розчинено літійову сіль. Переважно використовують полімерні матриці з відповідними донорними атомами (O, N), які координують катіони для формування комплексів полімер–сіль [116].

На даний час в якості матриці полімерних електролітів досліджено велику різноманітність структур полімерів, включаючи гомополімери (лінійний ланцюг) і сополімери (лінійні, з розвиненою структурою та зшиті) [117–125], наприклад, поліетиленоксид (PEO), поліметилметакрилат (PMMA), поліакрилонітрил (PAN), полівініліденфторид (PVDF) або сополімери, такі як PVDF–HFP, PEO–PMMA, PEO–PS. PEO в комбінації з солями літію, привертають значну увагу завдяки тому, що є нетоксичними, мають низьку вартість і достатньо високу хемічну стійкість [126, 127]. Однак провідність йонів Літію ($\sim 10^{-7}$ См·см⁻¹) за кімнатної температури істотно нижча, ніж для рідких електролітів на основі органічних карбонатів [128]. Підвищення провідності твердих електролітів є ключовою проблемою протягом тривалого часу, і досі залишається незрозумілим, чи можуть кристалічні або аморфні структури мати достатньо високу провідність йонів. Використання полімерів в якості твердих електролітів має загальні переваги у вигляді еластичності та високої хемічної стійкості до металічного Li, але для них характерна низька термічна стабільність, низька йонна провідність і

достатньо низький хемічний потенціал окиснення. Ці питання потребують істотного дослідження для практичного використання твердих полімерних електролітів. Полімерні електроліти на основі РЕО мають недостатню йонну провідність через більшу частку контактних йонних пар, йонних агрегатів [129, 130] або велику кількість кристалічних домен. Тим не менш, для таких електролітів одержані значення йонної провідності $> 0,1 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ за температури у 70°C . В якості йоногенного компонента у різних полімерних матрицях широко застосовують $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI), оскільки аніон TFSI^- є молекулою з високою делокалізацією заряду та низькою енергією ґратниці, що запобігає кристалізації полімерного ланцюга [131]. На відміну від рідких електролітів, тверді електроліти можуть одночасно виступати в якості сепаратора та провідника йонів Літію, для чого електроліту необхідна достатня механічна стійкість [132]. Полімерні електроліти часто класифікують по типах: сухі полімерні електроліти та гелеві електроліти [133, 134] в залежності від наявності або відсутності рідкої фази. Сухі полімерні електроліти є твердими за своєю природою і не містять пластифікаторів або рідких складових, тоді як гелеві полімерні електроліти складаються з багатьох компонентів, включаючи рідкі. Значну кількість наукових досліджень зосереджено на зменшенні ступеня кристалічності полімера за рахунок додавання наповнювача або зшивання з метою підвищення переносу йонів або за рахунок посилення руху сегментів полімерних ланцюгів, або ускладнення реорганізації полімерних ланцюгів.

З метою підвищення йонної провідності полімерних електролітів широко використовують нанорозмірні оксидні наповнювачі. Інертні наповнювачі, такі як $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-LiAlO}_2$ та цеоліт, розглядають в якості «нерозчинної фази» для посилення механічної цілісності, міжфазної адгезії, електрохімічної стійкості та транспортних властивостей за рахунок збільшення частки аморфної фази [135, 136]. Полімерні композитні електроліти можуть бути змішані з іншими неорганічними керамічними частинками, що мають йонну провідність (наприклад, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$). Однак підвищений опір на межі зерен і неоднорідний розподіл частинок за розміром залишаються основними проблемами.

Твердий електроліт є ключовим компонентом, який уможливорює розвивати напрям твердотільних акумуляторних систем (solid-state battery). Незважаючи на переваги неорганічних керамічних-склоподібних твердих електролітів у порівнянні з рідкими електролітами, використання їх ставить перед собою істотні проблеми. До них належать: технологічність, порівняно висока вартість, опір на межі зерен, низька йонна провідність і побічні реакції з металічним літієм аноди [113, 137]. Для деяких твердих керамічних електролітів концентрація йонів Літію може бути надзвичайно високою,

що збільшує необхідність використання надлишку Li, а також передбачає високу вартість цих матеріалів. Серед найбільш популярних досліджуваних неорганічних твердих електролітів можна виділити сполуки з гранатоподібною структурою (наприклад, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) [138], типу NASICON (наприклад, $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ та $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$) [139, 140], сульфідного типу (на основі $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ або $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$) [131, 132] та зі структурою перовськіту ($\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$) [143, 144]. Серед них найбільший інтерес викликають оксидні матеріали (гранати, NASICON і перовськіти), оскільки вони мають певні переваги для твердотільних акумуляторних систем, а саме, високу хемічну стійкість, гарні механічні властивості та високу безпеку при відносно достатньому рівні електропровідності ($10^{-4}-10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) [114]. Незважаючи на переваги, їхні нееластичність і висока вартість при великомасштабному виробництві перешкоджають успішній комерціалізації.

З іншого боку, електроліти сульфідного типу мають високу електропровідність ($10^{-2} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$), гарні механічні властивості та гнучкість, низький опір на межі зерен [114, 145]. Однак недоліками таких матеріалів є низька стійкість при потенціалах окиснення, стабільність і недостатня сумісність з електродними матеріалами. Крім того, водна гідроліза з виділенням газу H_2S також обмежує можливість експлуатації такої системи [145]. Тонкошарові тверді електроліти також привертають увагу у напрямі розвитку тонкоплівкових акумуляторів, які мають більшу густину енергії, потенційно більш безпечні та більш компактні порівняно зі звичайними типами ЛІА. Для осадження тонких плівок електролітів використовують методи височастотного напорошення (RFS) [146], імпульсно-лазерного осадження (PLD) [137], хемічного осадження з газової фази (CVD) [148] та осадження атомарних шарів (ALD) [149, 150]. Одним із широко досліджених тонкошарових електролітів для перезарядних систем є літій-фосфорнітроксид (LiPON) [141]. LiPON може бути виготовлений методом магнетронного напорошення, використовуючи Li_3PO_4 в якості мішені в атмосфері азоту. Основна перевага використання LiPON — висока стійкість з металічним літійом і деякими катодними матеріалами. Область електрохімічної стабільності LiPON становить від 0–5,5 В відносно Li/Li^+ [152]. LiPON також є досить твердим і має достатню термічну стабільність [153]. Акумуляторна система на основі LiPON $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{Li}$ може забезпечити ресурс у 10000 циклів із збереженням ємності до 90% при нарузі до 5 В [154]. LiPON останнім часом став загальнозживаним твердотільним електролітом для твердотільних тонкоплівкових акумуляторів. Для подальшого вдосконалення тонкоплівкових акумуляторів високої ємності необхідно подолати відносно нижчу йонну провідність у порівнянні з оксидними матеріалами.

5. ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ЛІА

Зростаючі об'єми використання літій-йонних акумуляторів вимагають збільшення потужності їхнього виробництва та мінімізації їхнього екологічного впливу. Крім того, на темпи розширення виробництва негативно впливає зростання цін на сировину. Зменшення матеріальних витрат можливе, в тому числі за рахунок переробки відпрацьованих літій-йонних акумуляторних батарей, особливо з електромобілів, і повернення сировини у цикл виробництва матеріалів.

На сьогодні розроблено ряд технологій переробки ЛІА. Найпоширенішими технологіями переробки ЛІА є так звані пірометалургійний процес (компанія Umicore), механічно-гідрометалургійний (компанія Toxco) та вдосконалений механічно-гідрометалургійний (компанія Dusenfeld) [155]. Пірометалургійний процес переробки представляє собою пірометалургійне очищення Ni та Co [156] у топильній печі. Цей процес уможливорює виділити компоненти з найбільшою вартістю, такі як кобальт, нікель і мідь, що дає змогу синтезувати нові електродні матеріали. Однак інші матеріали, включаючи літій, попадають у шлак і тому втрачаються для подальшого використання в процесі виробництва акумулятора. Компанією Toxco розроблено механічно-гідрометалургійний процес переробки ЛІА. ЛІА охолоджують рідким азотом до температури приблизно у -160°C , що робить безпечним наступний процес подрібнення. ЛІА подрібнюють на невеликі шматочки, механічним способом відділяють залишки металічних колекторів струму та відправляють на оброблення технологічним розчином з високим рН. В результаті оброблення Літій осаджують у вигляді Li_2CO_3 . З нерозчиненого продукту можна виділити Ni і Co при використанні процесу компанії Umicore [157]. Процес компанії Dusenfeld на сьогоднішній час є найбільш вдосконалим і поєднує електричне, механічне, м'яке термічне та гідрометалургійне оброблення з метою виділення майже всіх цінних матеріалів ЛІА різних типів [158, 159]. В цьому процесі метали нікель, кобальт або манган осаджують з розчину за допомогою зміни рН. Літій також виділяють за допомогою кристалізації з розчину у вигляді карбонату та гідроксиду. Органічні розчинники виділяють при пониженому тиску в ході подрібнення. Якість одержаних в цьому процесі матеріалів уможливорює подальше використання для виготовлення ЛІА.

6. ВИСНОВКИ

Вдосконалення ЛІА у напрямі збільшення питомої енергії, окрім розробок нових типів катодних та анодних матеріалів, часто пов'язане з переходом до нанорозмірних структур. В більшості ви-

падків це уможливило підвищити стабільність електрохімічної системи за рахунок компенсації змін об'єму внаслідок інтеркаляції–деінтеркаляції, але вимагає контролю побічних реакцій взаємодії активного матеріалу з електролітом внаслідок збільшення площі поверхні. Пониження такої взаємодії можливе за рахунок використання покриттів активних матеріалів і вдосконалення електроліту, у тому числі з використанням полімерних і твердих електролітів. Дуже актуальним аспектом розвитку технологій ЛІА є процес їхньої подальшої переробки з можливістю повернення сировини у цикл виробництва.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. P. Alaboina, M. Uddina, and S. Cho, *Nanoscale*, **9**: 15736 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7NR02600E>
2. H. Liu, G. Wang, Z. Guo, J. Wang, and K. Konstantinov, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, No. 1: 1 (2006); <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.103>
3. Y. Abu-Lebdeh and I. Davidson, *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries* (Springer: 2013); <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4605-7>
4. A. Eftekhari, *Nanostructured Materials in Electrochemistry* (Wiley-VCH: 2008).
5. C. Jiang, E. Hosono, and H. Zhou, *Nanotoday*, **1**, No. 4: 28 (2006); [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(06\)70114-1](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(06)70114-1)
6. I. Stenina and A. Yaroslavtsev, *Pure and Applied Chemistry*, **89** (2017). <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1204>
7. Y. Sun, N. Liu, and Y. Cui, *Nature Energy*, **1**: 16071 (2016); <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.71>
8. Q. Cui, Y. Zhong, L. Pan, and H. Zhang, *Adv. Sci.*, **5**: 1700902 (2018); <https://doi.org/10.1002/advs.201700902>
9. D. Zhao, Y. Wang, and Y. Zhang, *Nano-Micro Letters*, **3**, No. 1: 62 (2011); <https://doi.org/10.3786/nml.v3i1.p62-71>
10. D. Ku, J. Lee, S. Lee, M. Koo, and B. Lee, *Surface and Coatings Technology*, **376**: 25 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.082>
11. T. Kim, W. Song, D. Y. Son, L. K. Ono, and Yabing Qi, *J. Mater. Chem. A*, **6**: 14449 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8TA02622J>
12. M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, **104**: 4271 (2004); <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
13. S. W. Oh, S. H. Park, J. H. Kim, Y. C. Bae, and Y. K. Sun, *J. Power Sources*, **157**: 464 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.056>
14. M. Rossouw and M. Thackeray, *Mater. Res. Bull.*, **26**: 463 (1991); [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(91\)90186-P](https://doi.org/10.1016/0025-5408(91)90186-P)
15. M. M. Thackeray, S. H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, and S. A. Hackney, *Electrochem. Commun.*, **8**: 1531 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.06.030>
16. M. M. Thackeray, S. H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedek, and S. A. Hackney, *J. Mater. Chem.*, **17**: 3112 (2007); <https://doi.org/10.1039/B702425H>
17. R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Novak, C. S. Johnson, S. H. Kang,

- M. M. Thackeray, and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**: 8694 (2006); <https://doi.org/10.1021/ja062027>
18. D. Mohanty, S. Kalnaus, R. a. Meisner, K. J. Rhodes, J. Li, E. A. Payzant, D. L. Wood, and C. Daniel, *J. Power Sources*, **229**: 239 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.144>
 19. P. K. Nayak, J. Grinblat, M. Levi, B. Markovsky, and D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, **161**: A1534 (2014); <https://doi.org/10.1149/2.0101410jes>
 20. M. Sathiya, A. M. Abakumov, D. Foix, G. Rouse, K. Ramesha, M. Saubanere, M. L. Doublet, H. Vezin, C. P. Laisa, A. S. Prakash, D. Gonbeau, G. VanTendeloo, and J. M. Tarascon, *Nat. Mater.*, **14**: 230 (2015); <https://doi.org/10.1038/nmat4137>
 21. J. R. Croy, D. Kim, M. Balasubramanian, K. Gallagher, S. H. Kang, and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **159**: A781 (2012); <https://doi.org/10.1149/2.080206jes>
 22. M. Gu, I. Belharouak, J. Zheng, H. Wu, J. Xiao, A. Genc, K. Amine, S. Thevuthasan, D. R. Baer, J. G. Zhang, N. D. Browning, J. Liu, and C. Wang, *ACS Nano*, **7**: 760 (2013); <https://doi.org/10.1021/nn305065u>
 23. D. Mohanty, A. S. Sefat, S. Kalnaus, J. Li, R. a. Meisner, E. A. Payzant, D. P. Abraham, D. L. Wood, and C. Daniel, *J. Mater. Chem. A*, **1**: 6249 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3TA10304H>
 24. J. Lee, D. A. Kitchaev, D.-K. Kwon, C.-W. Lee, J. K. Papp, Yi-Sheng Liu, Z. Lun, R. J. Clement, T. Shi, J. McCloskey, M. Guo, M. Balasubramanian, and G. Ceder, *Nature*, **556**: 185 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0015-4>
 25. Y. K. Sun, Z. Chen, H. J. Noh, D. J. Lee, H. G. Jung, Y. Ren, S. Wang, C. S. Yoon, S. T. Myung, and K. Amine, *Nat. Mater.*, **11**: 942 (2012); <https://doi.org/10.1038/nmat3435>
 26. W. Hong and C. Ming-Cai, *Electrochem. Solid State Lett.*, **9**: A82 (2006); <https://doi.org/10.1149/1.2151167>
 27. X. Li, J. Liu, X. Meng, Y. Tang, M. N. Banis, J. Yang, Y. Hua, R. Li, M. Cai, and X. Sun, *J. Power Sources*, **247**: 57 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.042>
 28. B. J. Hwang, C. Y. Chen, M. Y. Cheng, R. Santhanam, and K. Ragavendran, *J. Power Sources*, **195**: 4255 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.040>
 29. Z. Zhang, Z. Gong, and Y. Yang, *J. Phys. Chem. B*, **108**, No. 45: 17546 (2004); <https://doi.org/10.1021/jp046980h>
 30. Y. Bai, Y. Yin, N. Liu, B. Guo, H. Shi, J. Liu, Z. Wang, and L. Chen, *J. Power Sources*, **174**: 328 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.023>
 31. I. D. Scott, Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, Y. F. An, A. C. Dillon, S. M. George, and S. H. Lee, *Nano Lett.*, **11**: 414 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl1030198>
 32. Z. H. Chen, Y. Qin, K. Amine, and Y. K. Sun, *J. Mater. Chem.*, **20**: 7606 (2010); <https://doi.org/10.1039/C0JM00154F>
 33. C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fu, H. Liu, Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, and H. Q. Wu, *Electrochim. Acta*, **51**: 3872 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.015>
 34. H. Li, Z. Wang, L. Chen, and X. Huang, *Adv. Mater.*, **21**: 4593(2009); <https://doi.org/10.1002/adma.200901710>
 35. W. Hong and C. Ming-Cai, *Electrochem. Solid State Lett.*, **9**: A82 (2006); <https://doi.org/10.1149/1.2151167>
 36. H. M. Cheng, F. M. Wang, J. P. Chu, R. Santhanam, J. Rick, and S. C. Lo,

- J. Phys. Chem. C*, **116**: 7629 (2012); <https://doi.org/10.1021/jp210551r>
37. X. N. Luan, D. S. Guan, and Y. Wang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**: 7113 (2012); <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6577>
38. J. T. Lee, F. M. Wang, C. S. Cheng, C. C. Li, and C. H. Lin, *Electrochim. Acta*, **55**: 4002 (2010); <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6577>
39. Y. S. Jung, P. Lu, A. S. Cavanagh, C. Ban, G. H. Kim, S. H. Lee, S. M. George, S. J. Harris, and A. C. Dillon, *Adv. Energy Mater.*, **3**: 213 (2013); <https://doi.org/10.1002/aenm.201200370>
40. M. Bettge, Y. Li, B. Sankaran, N. D. Rago, T. Spila, R. T. Haasch, I. Petrov, and D. P. Abraham, *J. Power Sources*, **233**: 346 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.082>
41. X. Meng, X. Q. Yang, and X. Sun, *Adv. Mater.*, **24**: 3589 (2012); <https://doi.org/10.1002/adma.201200397>
42. L. A. Riley, A. S. Cavanagh, S. M. George, Y. S. Jung, Y. Yan, S. H. Lee, and A. C. Dillon, *Chem. Phys. Chem.*, **11**: 2124 (2010); <https://doi.org/10.1002/cphc.201000158>
43. X. C. Xiao, P. Lu, and D. Ahn, *Adv. Mater.*, **23**: 3911 (2011); <https://doi.org/10.1002/adma.201101915>
44. Y. He, X. Q. Yu, Y. H. Wang, H. Li, and X. J. Huang, *Adv. Mater.*, **23**: 4938 (2011); <https://doi.org/10.1002/adma.201102568>
45. Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, and L. Gedvilas, *Adv. Energy Mater.*, **2**: 1022 (2012); <https://doi.org/10.1002/aenm.201100750>
46. Y. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono, and H. Zhou, *Nanoscale*, **8**: 1294 (2010); <https://doi.org/10.1039/C0NR00068J>
47. X. Wang, D. Liu, Q. Weng, J. Liu, Q. Liang, C. Zhang, *NPG Asia Mater.*, **7**: 1 (2015); <https://doi.org/10.1038/am.2015.23>
48. F. M. Courtel, H. Duncan, Y. Abu-Lebdeh, and I. J. Davidson, *J. Mater. Chem.*, **21**: 10206 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0JM04465B>
49. A. Khalajhedayati, Z. Pan, and T. Rupert, *J. Nat. Commun.*, **7**: 1 (2016); <https://doi.org/10.1038/ncomms10802>
50. H. Zhang, C. Mao, J. Li, and R. Chen, *RSC Adv.*, **7**: 33789 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7RA04370H>
51. Z. Yu, L. Tetard, L. Zhai, and J. Thomas, *Energy Environ. Sci.*, **8**: 702 (2015); <https://doi.org/10.1039/C4EE03229B>
52. M. Okubo, E. Hosono, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou, and I. Honma, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 7444 (2007); <https://doi.org/10.1021/ja0681927>
53. H. Uchlyama, E. Hosono, I. Honma, H. Zhou, and H. Imai, *Electrochem. Commun.*, **10**: 52 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.10.018>
54. A. D. Robertson, A. R. Armstrong, and P. G. Bruce, *Chem Mater.*, **13**: 2380 (2001); <https://doi.org/10.1021/cm000965h>
55. Y. Fan, Q. Zhang, Q. Xiao, X. Wang, and K. Huang, *Carbon*, **59**: 264 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.017>
56. L. Cheng, H. J. Liu, J. J. Zhang, H. M. Xiong, and Y. Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, **153**: A1472 (2006); <https://doi.org/10.1149/1.2204872>
57. M. Zikalova, J. Prochazka, A. Zukal, J. H. Yum, L. Kavan, and M. Graetzel, *J. Electrochem. Soc.*, **157**: H99 (2010); <https://doi.org/10.1149/1.3250958>
58. Y. G. Guo, J. S. Hu, and L. J. Wan, *Adv. Mater.*, **20**: 2878 (2008); <https://doi.org/10.1002/adma.200800627>
59. N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M. T. McDowell, H. W. Lee, W. Zhao, and Y. Cui, *Nat.*

- Nanotech.*, **9**: 187 (2014); <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.6>
60. L. S. Roselin, R. S. Juang, C. Hsieh, S. Sagadevan, A. Umar, R. Selvin, and H. H. Hegazy, *Materials*, **12**, No. 8: 1229 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12081229>
61. I. Mukhopadhyay, N. Hoshino, S. Kawasaki, F. Okino, W. K. Hsu, and H. Touhara, *J. Electrochem. Soc.*, **149**: A39 (2002); <https://doi.org/10.1149/1.1426397>
62. S. H. Yoon, C. W. Park, H. Yang, Y. Korai, I. Mochida, R. T. K. Baker, and N. M. Rodriguez, *Carbon*, **42**: 21 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.021>
63. T. Wang, S. Shi, Y. Li, Zhao, X. Chang, D. Wu, H. Wang, L. Peng, P. Wang, and G. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**: 33091 (2016); <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11996>
64. X. L. Wu, Q. Liu, Y. G. Guo, and W. G. Song, *Electrochem. Commun.*, **11**: 1468 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.05.033>
65. Z. Yang, J. Ren, Z. Zhang, X. Chen, G. Guan, L. Quiu, Y. Zhang, and H. Peng, *Chem. Rev.*, **115**: 5159 (2015); <https://doi.org/10.1021/cr5006217>
66. R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, and B. Scrosati, *Nat. Mater.*, **14**: 271 (2015); <https://doi.org/10.1038/nmat4170>
67. K. Chen, S. Song, F. Liu, and D. Xue, *Chem. Soc. Rev.*, **44**: 6230 (2015); <https://doi.org/10.1039/c5cs00147a>
68. C. Casas and W. Z. Li, *J. Power Sources*, **208**: 74 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.013>
69. G. Wang, X. Leng, S. Han, Y. Shao, S. Wei, S. Liu, J. Lian, and Q. Jiang, *J. Mater. Res.*, **32**: 16 (2017); <https://doi.org/10.1557/jmr.2016.330>
70. X. Li and L. Zhi, *Chem. Soc. Rev.*, **47**: 3189 (2018); <https://doi.org/10.1039/c7cs00871f>
71. M. Ge, J. Rong, X. Fang, and C. Zhou, *Nano Lett.*, **12**: 2318 (2012); <https://doi.org/10.1021/nl300206e>
72. M. Gu, Y. Li, X. Li, S. Hu, X. Zhang, W. Xu, S. Thevuthasan, D. R. Baer, J. G. Zhang, J. Liu, and C. Wang, *ACS Nano*, **6**: 8439 (2012); <https://doi.org/10.1021/nn303312m>
73. M. Gu, L. R. Parent, B. L. Mehdi, R. R. Unocic, M. T. McDowell, R. L. Sacci, W. Xu, J. G. Connell, P. Xu, P. Abellan, X. Chen, Y. Zhang, D. E. Perea, J. E. Evans, L. J. Lauhon, J. G. Zhang, J. Liu, N. D. Browning, Y. Cui, I. Arslan, and C. M. Wang, *Nano Lett.*, **13**: 6106 (2013); <https://doi.org/10.1021/nl403402q>
74. M. Gu, Z. Wang, J. G. Connell, D. E. Perea, L. J. Lauhon, F. Gao, and C. Wang, *ACS Nano*, **7**: 6303 (2013); <https://doi.org/10.1021/nn402349j>
75. M. Gu, X. C. Xiao, G. Liu, S. Thevuthasan, D. R. Baer, J. G. Zhang, J. Liu, N. D. Browning, and C. M. Wang, *Sci. Rep.*, **4**: 3684 (2014); <https://doi.org/10.1038/srep03684>
76. M. Gu, H. Yang, D. E. Perea, J. G. Zhang, S. Zhang, and C. M. Wang, *Nano Lett.*, **14**: 4622 (2014); <https://doi.org/10.1021/nl501680w>
77. Y. He, D. M. Piper, M. Gu, J. J. Travis, S. M. George, S. H. Lee, A. Genc, L. Pullan, J. Liu, S. X. Mao, J. G. Zhang, C. Ban, and C. Wang, *ACS Nano*, **8**: 11816 (2014); <https://doi.org/10.1021/nn505523c>
78. L. Hu, H. Wu, Y. Gao, A. Cao, H. Li, J. McDough, X. Xie, M. Zhou, and Y. Cui, *Adv. Energy Mater.*, **1**: 523 (2011); <https://doi.org/10.1002/aenm.201100056>
79. J. Y. Huang, L. Zhong, C. M. Wang, J. P. Sullivan, W. Xu, L. Q. Zhang,

- S. X. Mao, N. S. Hudak, X. H. Liu, A. Subramanian, H. Fan, L. Qi, A. Kushima, and J. Li, *Science*, **330**: 1515 (2010); <https://doi.org/10.1126/science.1195628>
80. D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edstrom, J. C. Jumas, and J. M. Tarascon, *J. Mater. Chem.*, **17**: 3759 (2007); <https://doi.org/10.1039/B705421C>
81. S. W. Lee, M. T. McDowell, L. A. Berla, W. D. Nix, and Y. Cui, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **109**: 4080 (2012); <https://doi.org/10.1073/pnas.1201088109>
82. S. W. Lee, M. T. McDowell, J. W. Choi, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **11**: 3034 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl201787r>
83. X. Li, M. Gu, S. Hu, R. Kennard, P. Yan, X. Chen, C. Wang, M. J. Sailor, J. G. Zhang, and J. Liu, *Nat. Commun.*, **5**: 4105 (2014); <https://doi.org/10.1038/ncomms5105>
84. M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **13**: 758 (2013); <https://doi.org/10.1021/nl3044508>
85. M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix, and Y. Cui, *Adv. Mater.*, **25**: 4966 (2013); <https://doi.org/10.1002/adma.201301795>
86. M. T. McDowell, S. W. Lee, I. Ryu, H. Wu, W. D. Nix, J. W. Choi, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **11**: 4018 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl202630n>
87. M. T. McDowell, I. Ryu, S. W. Lee, C. Wang, W. D. Nix, and Y. Cui, *Adv. Mater.*, **24**: 6034 (2012); <https://doi.org/10.1002/adma.201202744>
88. M. T. McDowell, S. W. Lee, C. Wang, and Y. Cui, *Nano Energy*, **1**: 401 (2012); <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.03.004>
89. M. H. Park, M. G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, and J. Cho, *Nano Lett.*, **9**: 3844 (2009); <https://doi.org/10.1021/nl902058c>
90. M. Gu, Y. He, J. Zheng, and C. Wang, *Nano Energy*, **17**: 366 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.025>
91. C. Wang, H. Wu, Z. Chen, M. T. McDowell, Y. Cui, and Z. Bao, *Nat. Chem.*, **5**: 1042 (2013); <https://doi.org/10.1038/nchem.1802>
92. J. W. Wang, Y. He, F. Fan, X. H. Liu, S. Xia, Y. Liu, C. T. Harris, H. Li, J. Y. Huang, S. X. Mao, and T. Zhu, *Nano Lett.*, **13**: 709 (2013); <https://doi.org/10.1021/nl304379k>
93. Z. Wang, M. Gu, Y. Zhou, X. Zu, J. G. Connell, J. Xiao, D. Perea, L. J. Lauhon, J. Bang, S. Zhang, C. Wang, and F. Gao, *Nano Lett.*, **13**: 4511 (2013); <https://doi.org/10.1021/nl402429a>
94. H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. McDowell, S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, and Y. Cui, *Nat. Nano*, **7**: 310 (2012); <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.35>
95. M. Wu, X. Xiao, N. Vukmirovic, S. Xun, P. K. Das, X. Song, P. Olalde-Velasco, D. Wang, A. Z. Weber, L. W. Wang, V. S. Battaglia, W. Yang, and G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**: 12048 (2013); <https://doi.org/10.1021/ja4054465>
96. X. Xiao, W. Zhou, Y. Kim, I. Ryu, M. Gu, C. Wang, G. Liu, Z. Liu, and H. Gao, *Adv. Funct. Mater.*, **25**: 1426 (2015); <https://doi.org/10.1002/adfm.201403629>
97. H. Yang, S. Huang, X. Huang, F. Fan, W. Liang, X. H. Liu, L. Q. Chen, J. Y. Huang, J. Li, T. Zhu, and S. Zhang, *Nano Lett.*, **12**: 1953 (2012); <https://doi.org/10.1021/nl204437t>
98. Y. Yao, N. Liu, M. T. McDowell, M. Pasta, and Y. Cui, *Energy Environ. Sci.*, **5**: 7927 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2EE21437G>
99. Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **11**: 2949 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl201470j>

100. M. Zeilinger, I. M. Kurylyshyn, U. Häussermann, and T. F. Fässler, *Chem. Mater.*, **25**: 4623 (2013); <https://doi.org/10.1021/cm4029885>
101. G. Liu, S. Xun, N. Vukmirovic, X. Song, P. Olalde-Velasco, H. Zheng, V. S. Battaglia, L. Wang, and W. Yang, *Adv. Mater.*, **23**: 4679 (2011); <https://doi.org/10.1002/adma.201102421>
102. X. Yuan, Y. J. Chao, Z. F. Ma, and X. Deng, *Electrochem. Commun.*, **9**: 2591 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.08.004>
103. Z. Du, X. Yin, M. Zhang, and T. Wang. *Mat. Lett.*, **64**, No. 19: 2076 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.06.039>
104. J. Yao, X. Shen, B. Wang, H. Liu, and G. Wang, *Electrochem. Commun.*, **11**: 1849 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.035>
105. N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu, and S. Xu, *Carbon*, **48**: 255 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.09.013>
106. X. Wang, X. Zhou, K. Yao, J. Zhang, and Z. Liu, *Carbon*, **49**: 133 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.052>
107. S. Liang, X. Zhu, P. Lian, W. Yang, and H. Wang, *J. Solid State Chem.*, **184**: 1400 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.052>
108. B. Zhao, G. Zhang, J. Song, Y. Jiang, H. Zhuang, P. Liu, and T. Fang, *Electrochim. Acta*, **56**: 7340 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.037>
109. X. Zhu, Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, and R. S. Ruoff, *J. Power Sources*, **196**: 6473 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.015>
110. K. Chang, Z. Wang, G. Huang, H. Li, W. Chen, and J. Y. Lee, *J. Power Sources*, **201**: 259 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.132>
111. S. Chen, P. Chen, M. Wu, D. Pan, and Y. Wang, *Electrochem. Commun.*, **12**: 1302 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.07.005>
112. R. van Eldik and W. Macyk, *Materials for Sustainable Energy* (San Diego: Elsevier Science & Technology: 2018).
113. J. W. Fergus, *J. Power Sources*, **195**, No. 15: 4554 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.076>
114. R. Chen, W. Qu, X. Guo, L. Li, and F. Wu, *Mater. Horizons*, **3**: 487 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6MH00218H>
115. T. Kim, W. Song, D. Son, L. K. Ono, and Y. Qi, *J. Mater. Chem. A*, **7**: 2942 (2019); <https://doi.org/10.1039/C8TA10513H>
116. F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications* (New York: Wiley-VCH: 1991).
117. J. Huang and S. R. Turner, *Polymer*, **116**: 572 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.020>
118. D. Devaux, D. Glé, T. N. T. Phan, D. Gimes, E. Giroud, M. Deschamps, R. Denoyel, and R. Bouchet, *Chem. Mater.*, **27**, No. 13: 4682 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01273>
119. A. Pelz, T. S. Dörr, P. Zhang, P. W. de Oliveira, M. Winter, H.-D. Wiemhöfer, and T. Kraus, *Chem. Mater.*, **31**, No. 1: 277 (2019); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04686>
120. T. He, Z. Zhou, W. Xu, F. Ren, H. Ma, and J. Wang, *Polymer*, **50**, No. 13: 3031 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.04.015>
121. F. M. Gray, J. R. MacCallum, and C. A. Vincent, *Solid State Ionics*, **18–19**: 282 (1986); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90127-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90127-X)
122. G. S. MacGlashan, Y. G. Andreev, and P. G. Bruce, *Nature*, **398**: 792 (1999); <https://doi.org/10.1038/19730>
123. K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **137**: 1657 (1990);

- <https://doi.org/10.1149/1.2086749>
124. H. S. Choe, J. Giaccai, M. Alamgir, K. M. Abraham, *Electrochim. Acta*, **40**: 2289 (1995); [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00180-M](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00180-M)
125. G. B. Appetecchi, F. Croce, and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **40**: 991 (1995); [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00345-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00345-2)
126. G. Mao, M. L. Saboungi, D. L. Price, M. B. Armand, and W. S. Howells, *Phys. Rev. Lett.*, **84**: 5536 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5536>
127. O. Borodin and G. D. Smith, *Macromolecules*, **39**: 1620 (2006); <https://doi.org/10.1021/ma052277v>
128. E. Quartarone and P. Mustarelli, *Chem. Soc. Rev.*, **40**: 2525 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0CS00081G>
129. M. Smith, *Solid State Ionics*, **140**, Nos. 3–4: 345 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00815-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00815-3)
130. L. Yue, J. Ma, J. Zhang, J. Zhao, S. Dong, Z. Liu, G. Cui, and L. Chen, *Energy Storage Mater.*, **5**: 139 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.07.003>
131. J. Mindemark, M. J. Lacey, T. Bowden, and D. Brandell, *Prog. Polym. Sci.*, **81**: 114 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004>
132. S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **164**, No. 1: 351 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.065>
133. A. M. Stephan, *Eur. Polym. J.*, **42**, No. 1: 21 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017>
134. L. Long, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, *J. Mater. Chem. A*, **4**, No. 26: 10038 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6TA02621D>
135. A. Manuel Stephan and K. S. Nahm, *Polymer*, **47**, No. 16: 5952 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.069>
136. E. Quartarone, *Solid State Ionics*, **110**, Nos. 1–2: 1 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00114-3)
137. A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang, *Nat. Rev. Mat.*, **2**, No. 4: 16103 (2017); <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>
138. V. Thangadurai, H. Kaack, and W. J. F. Weppner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**: 437 (2003); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03318.x>
139. M. Zhang, K. Takahashi, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, B. Chi, J. Pu, and J. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **159**: A1114 (2012); <http://dx.doi.org/10.1149/2.080207jes>
140. J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, and J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, **11**: 203 (1976); [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5)
141. J. H. Kennedy, S. Sahami, S. W. Shea, and Z. Zhang, *Solid State Ionics*, **18–19**: 368 (1986); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90142-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90142-6)
142. B. Tae Ahn and R. A. Huggins, *Solid State Ionics*, **46**: 237 (1991); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90221-V](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90221-V)
143. Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, and M. Wakihara, *Solid State Commun.*, **86**: 689 (1993); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
144. Y. J. Shan, Y. Inaguma, and M. Itoh, *Solid State Ionics*, **79**: 245 (1995); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00069-I](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00069-I)
145. C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, *Nano Energy*, **33**: 363 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.028>
146. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, *J. Power Sources*, **43**: 103 (1993); [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80106-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y)

147. H. Tabata, H. Tanaka, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, **65**: 1970 (1994); <https://doi.org/10.1063/1.112837>
148. M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne, *J. Appl. Phys.*, **90**: 5308 (2001); <https://doi.org/10.1063/1.1410322>
149. T. Aaltonen, M. Alnes, O. Nilsen, L. Costelle, and H. Fjellveg, *J. Mater. Chem.*, **20**: 2877 (2010); <https://doi.org/10.1039/B923490J>
150. X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G. T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E. D. Wachsman, and L. Hu, *Nat. Mater.*, **16**: 572 (2017); <https://doi.org/10.1038/nmat4821>
151. J. Bates, N. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. Evans, *Solid State Ionics*, **135**: 33 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00327-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00327-1)
152. X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, and F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **144**: 524 (1997); <https://doi.org/10.1149/1.1837443>
153. R. W. Larson and D. E. Day, *J. Non. Cryst. Solids*, **88**: 97 (1986); [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(86\)80091-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(86)80091-6)
154. J. Li, C. Ma, M. Chi, C. Liang, and N. J. Dudney, *Adv. Energy Mater.*, **5**: 1401 (2015); <https://doi.org/10.1002/aenm.201401408>
155. *Recycling of Lithium-Ion Batteries* (Eds. A. Kwade and J. Diekmann) (Cham: Springer: 2018); <https://doi.org/10.1007/978-3-319-70572-9>.
156. D. Cheret and S. Santen, *United States Patent*, **7**, No. 169: 206 (2005).
157. J. Tytgat, *Recycling of Li-Ion and NiMH Batteries from Electric Vehicles: Technology and Impact on Life Cycle* (Belgian Platform EV: 2013).
158. J. Diekmann, C. Hanisch, L. Froböse, G. Schällicke, T. Loellhoeffel, A. S. Fölster, and A. Kwad, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, No. 1: A6184 (2017); <https://doi.org/10.1149/2.0271701jes>
159. C. Hanisch, C. J. Diekmann, A. Stieger, W. Haselrieder, and A. Kwade, *Handbook of Clean Energy Systems* (Ed. J. Yan) (UK: Wiley: 2015), vol. 5, pt. 5, p. 2865; <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces221>

*Institute of Sorption and Endoecology Problems, N.A.S. of Ukraine,
13, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Gradient cathode material.

² Fig. 2. Composite Si-C ‘yolk-shell’.