

利用固相合成的硼掺杂碳点调控 锂负极的有序沉积

倪佳文, 黄遵辉, 宋天兵, 马千里, 何天乐, 张熙荣, 熊焕明
(复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 上海 200438)

摘要 通过固相合成方法制备了一种硼掺杂的碳点(B-CDs), 并将其作为锂电池的电解液添加剂. 在空气中催化热解碳源制备碳点, 具有产量大、产率高、安全可控和操作方便等优点. 以间苯三酚和硼酸为原料合成的硼掺杂碳点, 在碳酸酯类电解液中具有良好的分散性. 掺杂的硼原子作为缺电子中心, 可通过路易斯酸碱作用结合含氟阴离子基团, 从而诱导锂离子均匀沉积到锂金属负极上. 当B-CDs的添加量为0.3 mg/mL时, 锂对称电池在电流为0.5 mA/cm², 电沉积量为0.5 mA·h/cm²的测试条件下可稳定循环2500 h, 说明该碳点添加剂极大提升了锂沉积/溶解的可逆性. 使用B-CDs添加后的电解液组装磷酸铁锂全电池, 初始容量为144.4 mA·h/g, 100次循环后容量保留率可以达到95.1%.

关键词 碳点; 硼掺杂; 电化学储能; 电解液添加剂; 锂金属负极

中图分类号 O646 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240185

Ordered Lithium Deposition on Lithium Metal Anode Controlled by Boron-doped Carbon Dots from Solid-state Synthesis

NI Jiawen, HUANG Zunhui, SONG Tianbing, MA Qianli, HE Tianle,
ZHANG Xirong, XIONG Huanming*

(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry,
Fudan University, Shanghai 200438, China)

Abstract Boron-doped carbon dots (B-CDs) synthesized *via* solid-phase method were employed as electrolyte additives for lithium metal batteries. The carbon dots were prepared through the catalytic pyrolysis of carbon sources in air, highlighting high yield, efficiency, safety, and convenience. Synthesized from 1, 3, 5-trihydroxy-benzen and boric acid, the B-CDs exhibited excellent dispersibility in carbonate-based electrolytes. The doped boron atoms, serving as electron-deficient centers, could engage fluorinated anion groups through Lewis acid-base interactions, thus inducing uniform lithium-ion deposition on the lithium anode. At an additive concentration of 0.3 mg/mL, a lithium symmetric cell demonstrated stable cycling for 2500 h under a current density of 0.5 mA/cm² and a plating capacity of 0.5 mA·h/cm², indicating that the carbon dot additive significantly enhanced the reversibility of lithium deposition/dissolution. When these carbon dots were incorporated into electrolytes of a LiFePO₄ full cell, an initial capacity of 144.4 mA·h/g was achieved, with a capacity retention of 95.1% after 100 cycles.

Keywords Carbon dots; Boron doping; Electrochemical energy storage; Electrolyte additive; Lithium metal anode

收稿日期: 2024-04-12. 网络首发日期: 2024-05-08.

联系人简介: 熊焕明, 男, 博士, 教授, 主要从事多功能纳米杂化材料方面的研究. E-mail: hmxiang@fudan.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21975048)和上海市自然科学基金(批准号: 19DZ2270100)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21975048) and the Natural Science Foundation of Shanghai, China (No.19DZ2270100).

电解液添加剂对于锂金属电池(LMBs)而言是一种常见且至关重要的电池优化技术. 由于其成本效益高且对电解液主要性能的影响小, 这些添加剂通常被誉为电池中的“维他命”^[1-3]. 它们在不损害电解液关键特性(如离子的传输能力)的前提下, 有效地优化了电池的性能, 使其更加经济和高效^[4]. 随着电解液工程的不断发展, 电解液添加剂不仅能改进锂离子的溶剂化环境和优化固态电解质界面(SEI)结构, 还能有效地控制锂的沉积行为, 从而促进锂离子的均匀沉积. 其中, 含硼添加剂倍受关注, 它们可以促进稳定的电极界面层的形成、抑制阳极氧化、预防电池膨胀以及提高锂离子扩散性和结构稳定性, 对提升锂电池的整体性能有显著的贡献^[5, 6].

碳点作为一种新兴的碳纳米材料, 因其高比表面积、出色的化学稳定性以及结构的可调控性, 在各类电化学储能器件中有着广阔的应用前景^[7-13]. 作为锂金属电池的电解液添加剂, 碳点也展现了其特殊的作用: 氮掺杂碳点加入商用电解液作为添加剂, 其表面负电荷和亲锂基团可以与锂离子相互作用, 有助于锂的均匀沉积^[14], 可以抑制锂枝晶的形成并改善锂离子在电解液中的传输^[15]. 不仅如此, 石墨烯量子点可以与锂共沉积, 有助于电池高倍率充放电的动力学^[16]. 另外, 硫氮共掺杂的碳点加入电解液, 也对于提升锂-硫电池^[17]和锌离子电池^[18]的容量有辅助作用.

本文介绍了一种易于大规模制备的硼掺杂碳点, 其合成过程简单、官能团丰富、兼备碳点和含硼小分子添加剂的优点. 这种硼掺杂碳点被添加入锂离子电池电解液中, 其能显著提高锂离子沉积过程的稳定性. 在合适的浓度下, 加入碳点的电解液所组装的锂对称电池, 在 0.5 mA/cm² 电流密度和 0.5 mA·h/cm² 的沉积量下, 能够实现长达 2500 h 的稳定运行, 并且可以与多种正极材料相适配, 组装成高效稳定的锂金属全电池.

1 实验部分

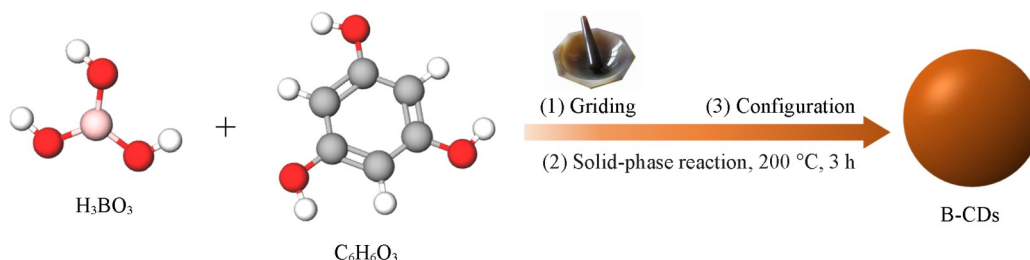
1.1 试剂与仪器

间苯三酚(C₆H₃O₃, 纯度 99.0%)和五氧化二钒(V₂O₅, 分析纯), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 硼酸(H₃BO₃)和无水乙醇, 分析纯, 上海大合化学品有限公司; 锂片、磷酸铁锂和钴酸锂(电池级)、扣式电池壳 CR 2032 和 Celgard 2500 隔膜, 东莞市科路德实验器材有限公司; 导电炭黑(Super-P), 工业级, 上海惠普化学品有限公司; 聚偏氟乙烯(PVDF, 工业级), 国药集团化学试剂有限公司; 锂离子电解液, 1 mol/L 六氟磷酸锂(LiPF₆)的碳酸二乙酯(DEC)/碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)(1:1:1, 体积比)溶液(MJS-303), 电池级, 南京莫杰斯科技能源有限公司.

Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 美国 ThermoFisher 公司); D2 PHASER 型 D2 X 射线多晶衍射仪(XRD, 德国 Bruker 公司); Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo 公司); JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司); CT3002A 型蓝电电池测试系统(武汉市蓝电电子股份有限公司); Fluoromax-4 型荧光光谱仪(PL, 美国 Horiba Jobin Yvon 公司); CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司).

1.2 实验过程

硼掺杂碳点的合成如 Scheme 1 所示, 将硼酸和间苯三酚按摩尔比 1:1 研磨混合, 然后转移到 100 mL 烧杯中, 在 200 °C 下加热 3 h. 待自然冷却至室温后, 用乙醇多次离心洗涤产物(转速 6000 r/min, 时长为 5 min). 收集离心得到的产物并在 60 °C 下真空干燥 12 h. 得到的产物研磨后为橙色的粉



Scheme 1 Synthesis of boron-doped carbon dots

末,即为硼掺杂碳点,记作B-CDs.

硼掺杂碳点的电解液配制:将0.1 g制备的硼掺杂碳点溶解于1 mL锂离子电解液中,得到碳点浓度为100 mg/mL的电解液.将该溶液逐级稀释后得到碳点添加剂浓度分别为0.1, 0.3和0.5 mg/mL的电解液.

极片的制作:将电极材料(磷酸铁锂、五氧化二钒或钴酸锂)、Super-P和PVDF按质量比8:1:1进行混合.采用涂布法使其均匀覆盖在铝箔的表面.在60 °C烘箱内烘干12 h后,裁成直径16 mm的圆片并放于手套箱内备用.

锂金属电池的组装:按照正极壳、正极、电解液(75 μ L)、隔膜、负极、垫片和弹片的顺序安装,确认安装平整后压紧密封,准备进行电化学性能测试.

1.3 电化学性能测试

交流阻抗法:在电化学工作站上进行交流阻抗测试,频率范围为0.01~10⁶ Hz,振幅为0.005 V,记录结果,得到电池的Nyquist图.

对称电池测试:在蓝电电池测试系统上测试,在0.5 mA/cm²电流密度、0.5 mA·h/cm²电沉积量的条件下轮流进行充放电循环.

电化学窗口测量:在电化学工作站上进行线性扫描伏安(LSV)测量,测试在2.5~5.0 V电压区间内进行,扫描速率为0.1 mV/s.

循环伏安法:在电化学工作站上进行测试,扫描速率为0.1 mV/s.使用磷酸铁锂作为正极材料时,测试电压区间为2.5~3.8 V;使用五氧化二钒作为正极材料时,测试电压区间为2~4 V;使用钴酸锂作为正极材料时,测试电压区间为2.5~4.2 V.

2 结果与讨论

2.1 硼掺杂碳点的表征

碳点的纳米尺寸以及表面丰富的官能团是其能够在各类电化学储能设备上得到应用的基础^[19].使用TEM观察得到的碳点(图1),碳点的平均粒径为2.88 nm.并且在高分辨TEM照片中可以看到石墨晶格的存在(图1插图),利用高分辨TEM照片,经过快速傅里叶变换(FFT)处理,得以测量碳点内核石墨晶格间距,为0.21 nm(图2),与石墨(100)晶面相匹配^[20,21].

由图3(A)中B-CDs的XRD谱图可见,2 θ =24°附近的宽峰也证明了石墨化碳核的存在^[22].从B-CDs的粒径分布可见,碳点的粒径分布较

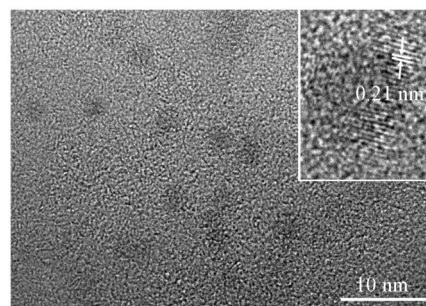


Fig. 1 TEM image of the B-CDs

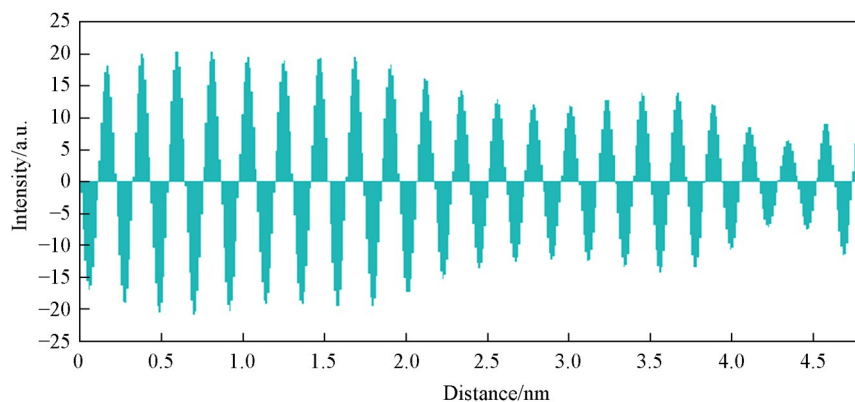


Fig. 2 FFT results of B-CDs

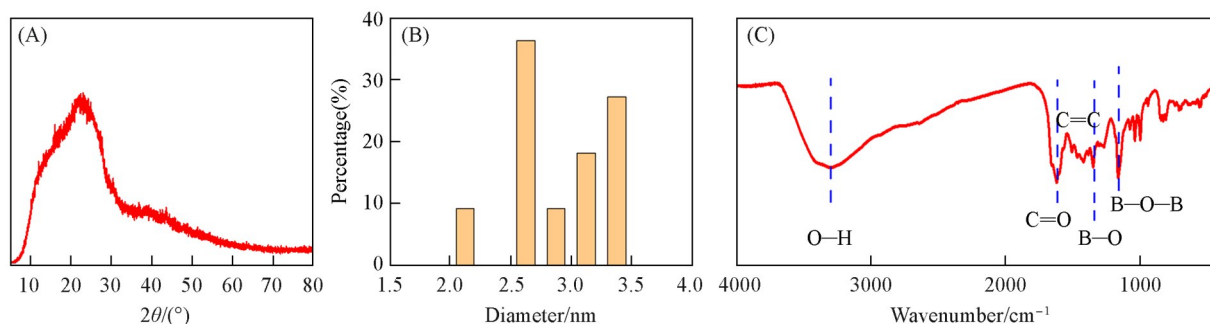


Fig. 3 XRD pattern(A), size distribution results(B) and FTIR spectrum of B-CDs(C)

窄, 基本在 2.5~3.5 nm 之间[图 3(B)].

B-CDs 的官能团采用 FTIR 光谱进行分析[图 3(C)]. 由图 3(C) 可见, 在 3295 cm^{-1} 处显示了一个宽吸收峰, 归属于 O—H 的伸缩振动. 而 1619 cm^{-1} 处的峰对应 C=O 的伸缩振动, C=C 的伸缩振动则在 $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 处^[23]. 1348 cm^{-1} 处的峰证明 B—O 键的存在^[24], 而 1163 cm^{-1} 处的峰源于 B—O—B 结构中四面体硼和四面体硼对于中心氧的非对称伸缩^[25], 这两个峰的存在可以证明 B 原子确实掺杂到碳点的结构中.

进一步通过 XPS 分析了 B-CDs 的化学组成. 结果与上述红外测试结果吻合. XPS 的全谱确认了 B-CDs 由 C (69.19%), O (26.52%) 和 B (4.29%) 元素组成[图 4(A)], 表明硼已成功掺杂到了碳点中. C_{1s} 的高分辨 XPS 谱中 284.1, 284.6, 286.5, 289.3 和 291.7 eV 处的峰分别归属于 C—B, C=C, C—O, C=O 和 O—C=O 官能团[图 4(B)]. 由图 4(C) 可见, B_{1s} XPS 谱可以被分为两个峰, 分别代表 B—O 和 B—C 结构的存在, 其峰位置分别位于 192.8 和 194.1 eV 处^[26]. 由图 4(D) 可见, O_{1s} XPS 谱也包括 531.5, 533.0, 533.7 和 534.7 eV 处 4 个峰, 分别对应 C=O, C—O—H/B, O—C=O 和 HO—C=O 结构^[27]. 这些结果进一步阐明了 B-CDs 的组成和官能团分布, 对于理解其在电解液中的化学行为提供了参考.

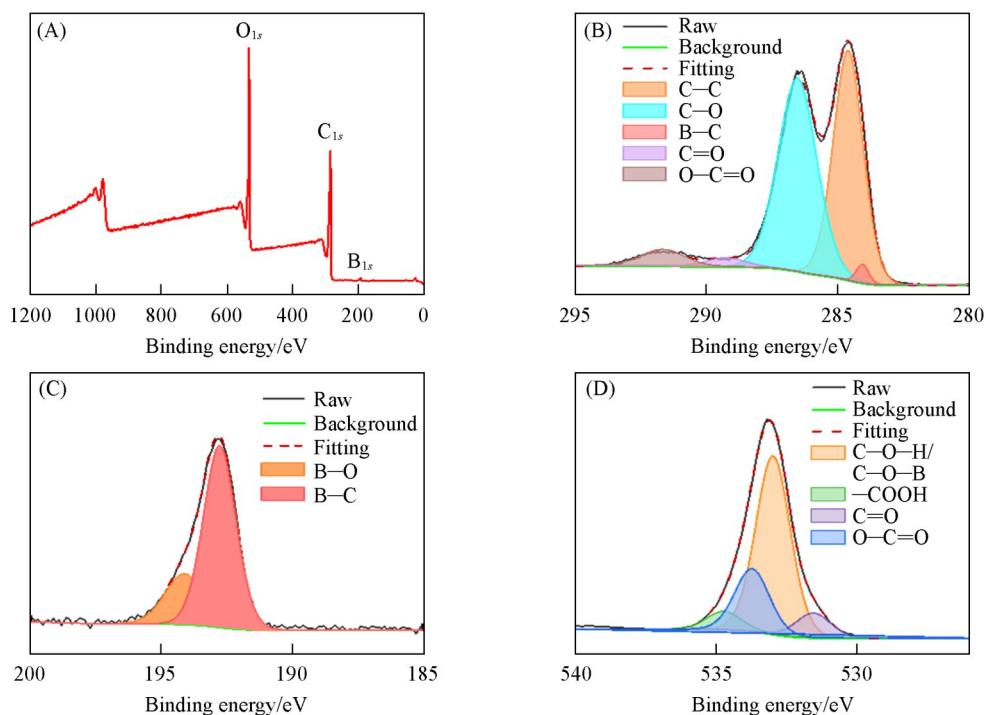


Fig. 4 XPS spectra of survey(A), C_{1s} (B), B_{1s} (C) and O_{1s} (D) of B-CDs

2.2 硼掺杂碳点电解液添加剂的性能

通过固相合成得到的碳点具有高度官能化的表面, 因此, 在各类溶剂中可以体现出良好的分散

性. 这是B-CDs能够作为添加剂加入到锂电池电解液的重要前提条件. 配制了碳点浓度分别为0.1, 0.3和0.5 mg/mL的电解液, 溶液颜色逐渐变深[图5(A)]. 在紫外灯下观察到了溶液荧光的变化, 表明碳点浓度过高时会发生团聚, 荧光有猝灭衰减的现象. 进一步对含不同浓度碳点添加剂的电解液荧光光谱进行测试[图5(B)]. 可见, 六氟磷酸锂电解液在460 nm左右存在自身的荧光信号^[28], 而在B-CDs加入后, 荧光峰的位置出现红移, 证明碳点的存在影响了锂离子的溶剂化环境, 改变了发光结构. 并且随碳点浓度的提升荧光强度不断降低, 出现了荧光的浓度猝灭现象. 随后, 将上述配制好的电解液用于组装锂对称电池, 并采用交流阻抗法对其进行初步测试, 得到了Nyquist图[图5(C)]. Nyquist图可用于分析电解液的欧姆阻抗和电荷转移阻抗. 与未添加碳点的对照组相比, 添加B-CDs的锂对称电池初始阻抗有所上升, 也证实了碳点添加剂在电解液中的存在^[14]. 此外, 为了探究碳点掺杂结构对于电解液电化学性能的影响, 制备了间苯三酚和硼酸摩尔比分别为4:1, 1:1和1:4的3种硼掺杂碳点, 并加入到电解液中测试其电导率[图5(D)]. 随着合成过程中硼掺杂结构的不断增加, 电解液的电导率不断降低, 这可能是由于杂原子的存在对于碳点结构导电性的抑制^[29]. 考虑到保留硼掺杂结构和电解液导电性能的平衡, 选用间苯三酚和硼酸摩尔比为1:1的碳点作为最终的添加剂.

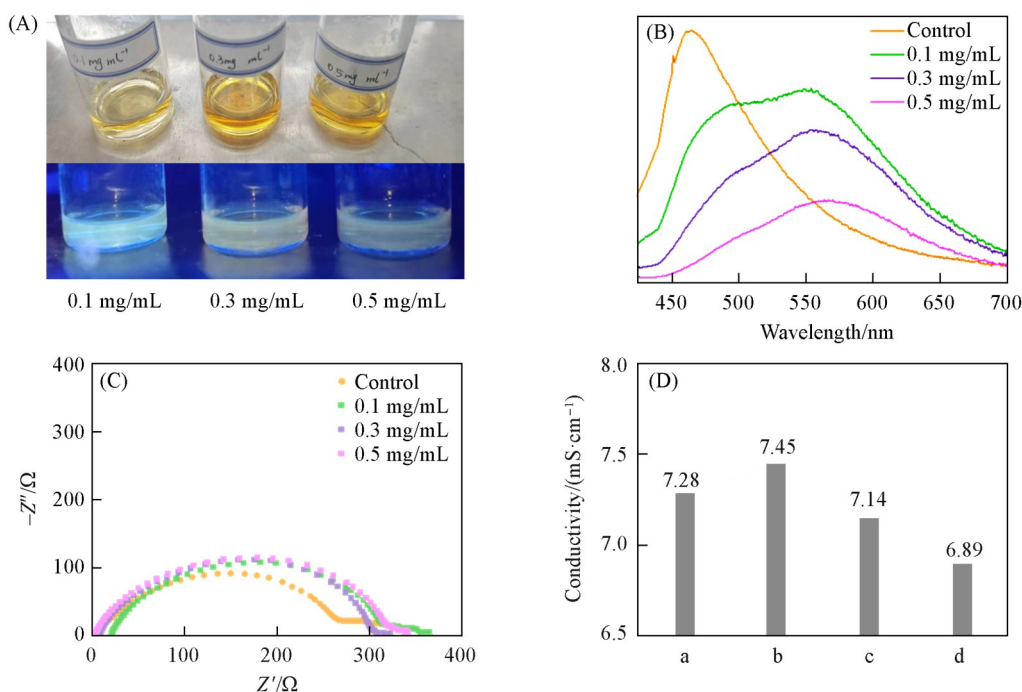


Fig. 5 Optimal and fluorescence picture(A), PL spectra(B), impedance test results(C) of electrolytes with different CDs concentrations, conductivities of MJS-303(a) and electrolytes with different B-CDs of $n(1,3,5\text{-trihydroxy-benzen})/n(\text{boric acid})=4:1, 1:1, 1:4$ (b—d)(D)

随后, 对组装好的对称电池进行了充放电测试, 电流密度为0.5 mA/cm², 单次电沉积量为0.5 mA·h/cm², 旨在评估锂离子在锂金属表面沉积和剥离的稳定性和寿命. 图6(A)为对称电池寿命测试结果, 可见, 在未添加碳点的情况下, 对称电池的过电位高达400 mV, 并且在约250 h后出现了短路. 当碳点加入后, 虽然表现出较大的初始阻抗. 但是循环一段时间后, 过电位明显降低, 这归因于碳点及其硼掺杂结构促进了锂沉积动力学和有利于SEI的形成. 当碳点浓度为0.1 mg/mL时, 对称电池表现出800 h的稳定循环, 但随后过电位急剧上升, 可能是由于电解质消耗和副反应增加. 当将碳点浓度控制在0.3 mg/mL时, 对称电池能够以100 mV的过电位稳定工作2500 h. 然而, 将碳点浓度进一步增加至0.5 mg/mL后, 虽然过电位有所降低, 但副反应增加, 导致充放电曲线不平滑, 并在450 h后出现电压骤降, 显示出电池内部出现短路现象. 因此, 0.3 mg/mL的碳点浓度为合适的添加量, 既能稳定锂离子沉积, 又能避免活性碳点引发的其它副反应. B-CDs的加入对对称电池寿命的提升可以归因于碳

点中硼元素作为缺电子中心,起到路易斯酸的作用,可以通过与六氟磷酸阴离子相互作用释放自由离子,从而加速离子迁移[图6(B)]^[30].然而,过量的硼可能会导致碳酸酯基电解质的聚合,影响电池寿命^[31].此外,碳点的纳米结构对于稳定电化学循环过程也有一定的辅助作用.纳米尺度的碳点在电解液中的均匀分布可以控制锂沉积过程中的成核尺寸,诱导锂沉积过程的均一化^[14].

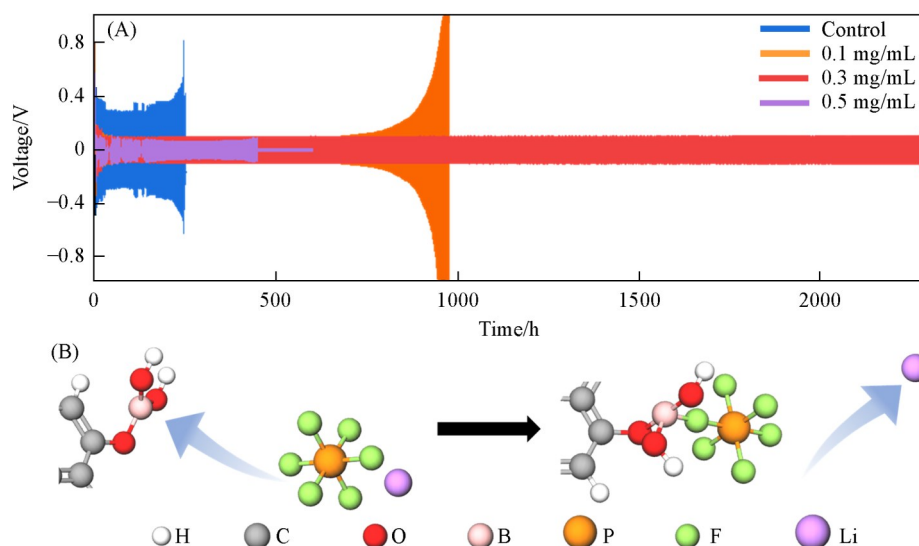


Fig. 6 Comparison of cycling performance of symmetrical batteries with electrolyte of different B-CDs concentrations at 0.5 mA/cm^2 current and $0.5 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ capacity(A), scheme of the interaction between boron-doped structures and fluorine-containing anions(B)

另外,测试含B-CDs的电解液在全电池中应用的可能性,首先进行了电化学窗口(ESW)测试(图7).从图7(A)可见,该电解质的电化学窗口上限为4.3 V.因此,选择了3种工作电压在电解质工作区间内的正极材料:磷酸铁锂(2.5~3.8 V)、五氧化二钒(2~4 V)、钴酸锂(2.5~4.2 V),分别将它们组装成全电池进行循环伏安(CV)测试.由图7(B)可见,磷酸铁锂全电池在3.6和3.3 V处出现一对氧

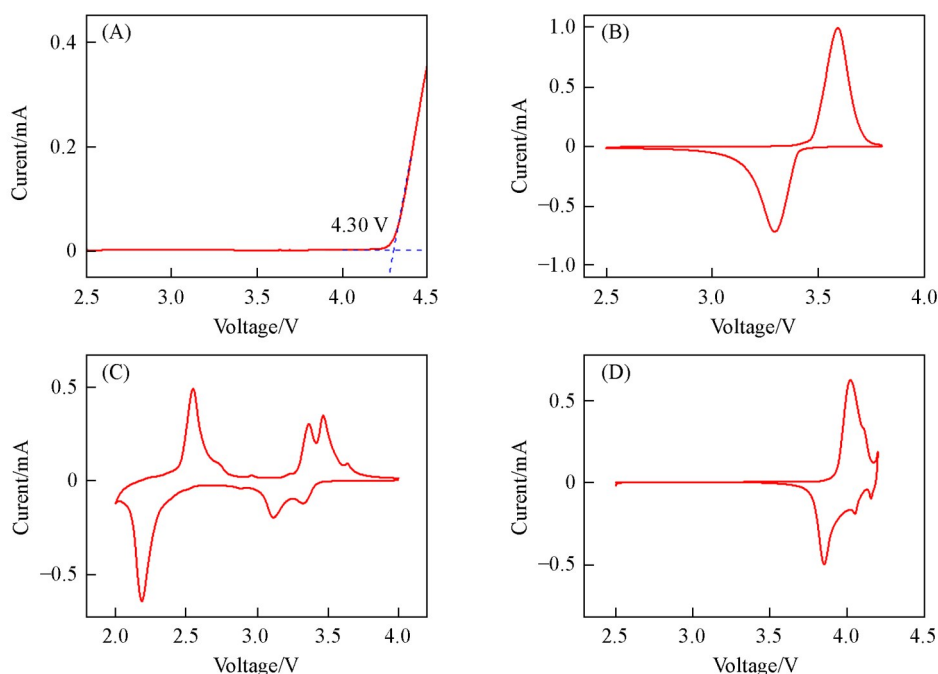


Fig. 7 ESW of electrolyte with 0.3 mg/mL B-CDs(A), CV curves of full cell with LiFePO_4 (B), V_2O_5 (C) and LiCoO_2 (D) cathodes at a scan rate of 0.1 mV/s

化还原峰. 而五氧化二钒全电池在 2.5, 3.4 和 3.6 V 处存在 3 个氧化峰, 对应锂在五氧化二钒材料中的分步插层过程, 相应的还原峰则分别出现在 2.2, 3.1 和 3.3 V 处[图 7(C)]^[32]. 图 7(D) 显示了钴酸锂全电池在 4.0 V 下氧化过程和 3.8 V 下还原过程^[33]. 这些结果表明, 添加了碳点后的电池对于不同种类的正极材料均具有良好的适应性.

在验证了 B-CDs 的添加对于传统嵌入型正极材料的匹配性后, 测试了不同电解液的 LiLiFePO₄ 电池的循环性能(图 8), 可见, 含 0.3 mg/mL B-CDs 的 LiLiFePO₄ 电池以 1C 倍率测试时, 初始容量高达 144.4 mA·h/g, 循环 100 次后, 容量保留率为 95.1%. 而不含碳点的对照组初始容量仅有 93.7 mA·h/g, 在循环后也出现了明显的容量衰减. 这一结果证明硼掺杂碳点在全电池中也能稳定锂在正极材料内的嵌入脱出.

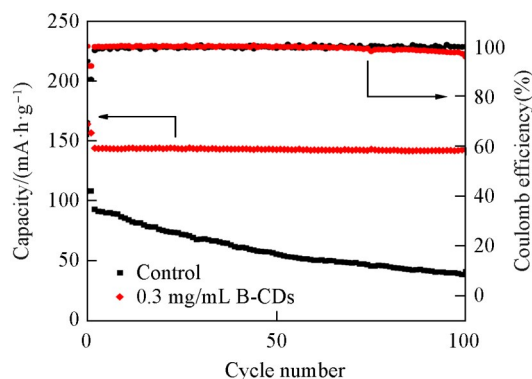


Fig. 8 Cycling performance of LiLiFePO₄ cells cycled in electrolytes with or without B-CDs

3 结 论

开发了一种硼掺杂的碳点(B-CDs), 其可以通过固相法大量合成, 并显示出优良的电化学特性. 将这种碳点用作锂离子电池电解液的添加剂时, 可促进锂离子的均匀沉积和防止锂枝晶形成. 优选碳点浓度为 0.3 mg/mL 时, 可以显著提高对称电池的循环稳定性, 在 0.5 mA/cm² 电流密度下可以达到 2500 h 的稳定充放电, 并且可以与磷酸铁锂、五氧化二钒、钴酸锂等正极材料相适配. 使用碳点添加后的电解液组成磷酸铁锂全电池时, 在 1C 充放电倍率下, 初始容量为 144.4 mA·h/g, 100 次循环后容量保留率为 95.1%. 这一成果展示了具有合适官能化结构的碳点能够有效优化电解液的性能.

参 考 文 献

- [1] Zhao X. Y., Wang J. L., Yan X. D., Zhang L. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, 40(6), 1258—1264 (赵欣悦, 汪靖伦, 闫晓丹, 张灵芝. 高等学校化学学报, **2019**, 40(6), 1258—1264)
- [2] Ai S. J., Zong C. X., Wu W., Feng J. J., Jin C., Fu F. Z., Liu J., Sun D. L., Zheng Q., Guo Y. P., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(11), 2520—2528 (艾淑娟, 宗成星, 吴为, 冯京京, 金灿, 付凤至, 刘靖, 孙冬兰, 郑琴, 郭也平. 高等学校化学学报, **2018**, 39(11), 2520—2528)
- [3] Wang F. C., Zhou W. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(11), 2529—2533 (王凤春, 周万里. 高等学校化学学报, **2018**, 39(11), 2529—2533)
- [4] Li S., Luo Z., Li L., Hu J., Zou G., Hou H., Ji X., *Energy Storage Mater.*, **2020**, 32, 306—319
- [5] Cha J., Han J. G., Hwang J., Cho J., Choi N. S., *J. Power Sources*, **2017**, 357, 97—106
- [6] Li L., Wang D., Xu G., Zhou Q., Ma J., Zhang J., Du A., Cui Z., Zhou X., Cui G., *J. Energy Chem.*, **2022**, 65, 280—292
- [7] Wei J. S., Zhu Z. Y., Zhao X., Song T. B., Huang J. H., Zhang Y. X., Liu X., Chen L., Niu X. Q., Wang Y. G., Xiong H. M., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 425, 130660
- [8] Song T. B., Ma Q. L., Zhang X. R., Ni J. W., He T. L., Xiong H. M., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 471, 144735
- [9] Song T. B., Huang Z. H., Niu X. Q., Zhang X. R., Wei J. S., Xiong H. M., *ChemSusChem*, **2022**, 15(6), e202102390
- [10] Huang Z. H., Wei J. S., Song T. B., Ni J. W., Wang F., Xiong H. M., *SmartMat*, **2022**, 3(2), 323—336
- [11] Guo R. T., Li L., Wang B. W., Xiang Y. E., Zou G. Q., Zhu Y. R., Hou H. S., Ji X. B., *Energy Storage Mater.*, **2021**, 37, 8—39
- [12] Wang S. Y., Jing W., Chang J. W., Lu S. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(5), 20220733 (王斯阳, 敬稳, 常江伟, 卢思宇. 高等学校化学学报, **2023**, 44(5), 20220733)
- [13] Wu Z. F., Sun Z. N., Xiong H. M., *Chin. J. Chem.*, **2023**, 41(16), 2035—2046
- [14] Hong D., Choi Y., Ryu J., Mun J., Choi W., Park M., Lee Y., Choi N. S., Lee G., Kim B. S., Park S., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(35), 20325—20334
- [15] Wang W. C., Song Y. H., Yang G. D., Jiao R., Zhang J. Y., Wu X. L., Zhang J. P., Li Y. F., Tong C. Y., Sun H. Z., *Small*, **2023**, e2206597
- [16] Hu Y., Chen W., Lei T. Y., Jiao Y., Wang H. B., Wang X. P., Rao G. F., Wang X. F., Chen B., Xiong J., *Nano Energy*, **2020**, 68, 104373



- [17] Li S., Luo Z., Tu H. Y., Zhang H., Deng W. N., Zou G. Q., Hou H. S., Ji X. B., *Energy Storage Mater.*, **2021**, *42*, 679—686
- [18] Song T. B., Huang Z. H., Zhang X. R., Ni J. W., Xiong H. M., *Small*, **2023**, e2205558
- [19] Song T. B., Huang Z. H., Niu X. Q., Liu J., Wei J. S., Chen X. B., Xiong H. M., *ChemNanoMat*, **2020**, *6*(10), 1421—1436
- [20] Qu S. N., Zhou D., Li D., Ji W. Y., Jing P. T., Han D., Liu L., Zeng H. B., Shen D. Z., *Adv. Mater.*, **2016**, *28*(18), 3516—3521
- [21] Dong X. Y., Niu X. Q., Wei J. S., Xiong H. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(6), 1288—1292(董向阳, 牛晓青, 魏济时, 熊焕明. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(6), 1288—1292)
- [22] Tu H. Y., Li S., Luo Z., Xu L. Q., Zhang H., Xiang Y. E., Deng W. T., Zou G. Q., Hou H. S., Ji X. B., *Chem. Commun. (Camb)*, **2022**, *58*(44), 6449—6452
- [23] Niu X. Q., Song T. B., Xiong H. M., *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, *32*(6), 1953—1956
- [24] Lei W., Portehault D., Dimova R., Antonietti M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(18), 7121—7127
- [25] Li W., Zhou W., Zhou Z. S., Zhang H. R., Zhang X. J., Zhuang J. L., Liu Y. L., Lei B. F., Hu C. F., *Angew Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*(22), 7278—7283
- [26] Kim K. H., Ahn H. J., *Int. J. Energy Res.*, **2022**, *46*(6), 8367—8375
- [27] Chang Y. N., Li J. W., Ma J., Liu Y., Xing R., Wang Y. Q., Zhang G. X., *Sci. China Mater.*, **2022**, *65*(5), 1276—1284
- [28] Cabo-Fernandez L., Neale A. R., Braga F., Sazanovich I. V., Kostecki R., Hardwick L. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*(43), 23833—23842
- [29] Chen Y. M., Hsu S. T., Tseng Y. H., Yeh T. F., Hou S. S., Jan J. S., Lee Y. L., Teng H., *Small*, **2018**, *14*(12), e1703571
- [30] Prakash Reddy V., Blanco M., Bugga R., *J. Power Sources*, **2014**, *247*, 813—820
- [31] Qin Y., Chen Z. H., Lee H. S., Yang X. Q., Amine K., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*(35), 15202—15206
- [32] Wu H. Y., Qin M. L., Li X. L., Cao Z. Q., Jia B. R., Zhang Z. L., Zhang D. Y., Qu X. H., Volinsky A. A., *Electrochim. Acta*, **2016**, *206*, 301—306
- [33] Takamatsu D., Koyama Y., Orikasa Y., Mori S., Nakatsutsumi T., Hirano T., Tanida H., Arai H., Uchimoto Y., Ogumi Z., *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, *161*(9), A1447

(Ed.: Y, K, S)