

锂金属负极界面修饰及其在硫化物全固态电池中的应用

梁世硕^{a,b} 康树森^{*,b} 杨东^a 胡建华^a

(^a 聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200438)

(^b 欣旺达电动汽车电池有限公司 深圳 518107)

摘要 随着我国新能源产业的快速发展,全固态电池由于其理论上的高能量密度和高安全性受到广泛关注,而硫化物全固态电池具有离子电导率高的优势成为目前的研发热点,但是金属锂负极的锂枝晶生长和与硫化物电解质之间的不稳定性严重阻碍了硫化物全固态电池的研发. 本工作在高温 150 °C 下制备了均匀的 LiF 界面层来抑制金属锂负极/硫化物电解质之间的界面反应和锂枝晶. LiF/Li 之间具有较高的界面能,所以可以有效抑制锂枝晶的生长. LiNbO₂@LiCoO₂/Li₆PS₃Cl/LiF@Li (LNO@LCO/LPSCI/LiF@Li) 全电池 0.05 C, 0.1 C, 0.2 C 和 0.5 C 倍率的正极放电克容量分别为 138.4 mAh/g, 105.0 mAh/g, 80.3 mAh/g 和 60.4 mAh/g, 0.05 C 循环 50 周后,正极容量保持率为 80.2%. 该方法为后续金属锂负极在全固态电池中的应用提供了新的方案.

关键词 界面修饰; 硫化物电解质; LiF 人工固态电解质界面层; 锂金属负极; 全固态电池

Interfacial Engineering of Lithium Metal Anode for Sulfide Solid State Batteries

Liang, Shishuo^{a,b} Kang, Shusen^{*,b} Yang, Dong^a Hu, Jianhua^a

(^a State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers and Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200438, China)

(^b Sunwoda Electric Vehicle Battery Company, Shenzhen 518107, China)

Abstract Lithium metal anode is recognized as the “Holy Grail” electrode because of its high specific capacity (3860 mAh/g) and low reduction potential (−3.04 V vs. standard hydrogen electrode), which is meaningful for batteries systems. Remarkable improvement of ionic conductivity of sulfide electrolyte exceeding 10 mS/cm at room temperature has opened up the opportunity to realized the commercialization of lithium metal anode. However, the practical implement of Li anode in solid-state batteries is hindered by the poor cycle stability and the low energy efficiency stemming from the unstable interfaces due to the ultrahigh reactivity of lithium metal. At the anode interface, the lithium dendrite growth and solid electrolytes (SE) reduction by lithium metal are serious challenges for lithium metal anode. To suppress the interfacial reactions and lithium dendrite formation at the sulfide electrolyte/Li metal anode interface, various strategies have been implemented by researchers, such as *in situ* formed robust SEI (solid electrolyte interface), surface modification and SE modification, etc. In this article, we focus on the artificial solid electrolyte interface (ASEI) to strengthening the Li metal and solid electrolyte interface. We fabricate the uniform LiF-rich ASEI using CF₃(CF₂)₃OCH₃ by heating at a temperature of 150 °C for 6 h. LiF layer at the interface between Li and sulfide electrolyte could prevent Li dendrite growth. Compared to the Li/sulfide electrolyte interface, the Li/LiF/sulfide electrolyte interface is more stable. The symmetrical cell LiF@Li/Li₆PS₃Cl/LiF@Li (LiF@Li/LPSCI/LiF@Li) does not short-circuit after 40 cycles at the current density of 0.1 mAh/cm² with a lower polarization potential. A solid-state battery LiNbO₂@LiCoO₂/LPSCI/LiF@Li (LNO@LCO/LPSCI/LiF@Li) employing LiF coated Li metal as anode shows a high reversible discharge capacity of 138.4 mAh/g at 0.05 C and retains 110.9 mAh/g after 50 cycles. This interfacial engineering for lithium metal and sulfide solid electrolyte provides new opportunity to commercialize the Li metal batteries.

Keywords interfacial engineering; sulfide solid electrolyte; LiF artificial solid electrolyte interface; lithium metal anode; solid-state battery

1 引言

锂金属负极具有超高的克比容量(3860 mAh/g), 最低的电化学电位(−3.045 V vs. 标准氢电极)和较低的密度(0.534 g/cm³)等优势^[1], 一直被认为是最理想的高比能量锂电池负极材料^[2], 受到研究人员的广泛关注^[3-5].

但是锂金属负极的低库伦效率^[6]、锂枝晶生长^[7]、循环寿命短^[8]和安全问题^[9]严重限制了金属锂负极的商业化应用. 为了解决锂金属电池的上述问题, 各种优化策略被用于金属锂负极的改性, 例如液态电解液添加剂优化^[10]、固态电池及电解质优化^[11]、负极集流体改性^[12]、

* E-mail: kshusen@163.com

Received April 1, 2022; published May 22, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51773042, 51973040).

项目受国家自然科学基金(Nos. 51773042, 51973040)资助.

界面修饰改性^[13]、负极合金化^[14]等,但是都无法满足商业化应用.在上述金属锂负极优化方案中,固态电池及电解质优化和界面修饰改性是常用的方法,固态电解质具有较高的机械强度可以有效地抑制锂枝晶的生长^[15],界面修饰可以降低电解质和金属锂负极之间的界面反应^[16],是目前被认为最可行的优化方案.

固态电解质是固态电池的核心材料,需要具有高离子电导率($>1\text{ mS/cm}$)^[17]、宽的电化学窗口($>5\text{ V vs. Li/Li}^+$)、较低的电导和稳定的化学兼容性.硫化物固态电解质具有最高的室温离子电导率($>2 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$)^[18],例如 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)^[19], $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCl)^[20], $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ (LiSiPSCl)^[21]等,是目前最具产业化前景的固态电解质体系,被广泛研究.但是硫化物电解质/金属锂界面极为不稳定,易发生不可逆的化学和电化学反应,生成离子电子双导通界面层,不停地消耗锂金属和电解质^[22],造成锂枝晶的生长,导致电池短路失效.因此,在硫化物全固态电池中需要进行金属锂负极界面修饰来保证电池的循环性能.

在硫化物固态电池中,理想的负极固态电解质界面(SEI)层需要具有良好的化学和电化学稳定性,不与金属锂负极和硫化物电解质发生反应^[23],较好的机械强度可以承受充放电循环过程中的电极的体积变化^[24],均匀的锂离子传输通道防止局部电流过大抑制锂枝晶的形成^[25].SEI主要的制备方法有真空蒸镀法^[26]、旋涂法^[27]、浸泡法^[28]和原位制备法^[29].主要的SEI层成分可以分为聚合物SEI^[30](聚偏氟乙烯(PVDF)、聚氧化乙烯(PEO)等)、无机SEI^[31]($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)、Ag、LPSCl、LiF等)和有机无机复合SEI^[32](PEO/LLZO,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/ SiO_2 等).在上述方法中,LiF无机SEI由于具有较高的离子电导率、电子绝缘性和良好的机械强度可以有效抑制枝晶生长,所以被广泛研究^[33].但是在以往的研究中LiF无机SEI韧性差,所以其在金属锂负极的充放电循环过程中易破裂,造成锂负极的持续消耗,具有寿命短、首效低等缺点^[34].

针对上述问题,我们优化金属锂负极界面SEI制备方法,使用甲氧基全氟丁醚(HFE)在高温下制备均匀的SEI.来抑制锂枝晶的生长和锂负极的消耗.该方法制备LiF包覆层具有良好的均匀性,可以有效防止局部电流密度过大,有效提升了金属锂负极在全固态电池中的稳定性,LiF@Li//LPSCl//LiF@Li对称电池在 0.1 mA/cm^2 , 0.1 mAh/cm^2 的条件下,可以稳定循环大于80 h,远超未修饰的Li//LPSCl//Li对称电池.使用 LiNbO_3 (LNO)包覆的 LiCoO_2 (LCO)作为正极制备全固态电池, 0.05 C , 0.1 C , 0.2 C 和 0.5 C 正极克容量分别为 138.4 mAh/g , 105.0 mAh/g , 80.3 mAh/g 和 60.4 mAh/g ,循环50周后容量保持率为80.2%.该工作为以后锂负极的应用提供了思路和解决方案.

2 结果与讨论

2.1 LiF@Li 基本特征

在没有界面层的Li/硫化物电解质界面,由于金属锂负极的高还原性,硫化物电解质与金属锂接触后会被还原成 Li_2S 和 Li_3P ,由于 Li_2S 和 Li_3P 不能进行锂离子的传导,所以会导致高的界面阻抗,而且还会形成锂枝晶,导致硫化物固态锂金属电池的失效^[35].基于此,我们利用甲氧基全氟丁醚高温下和金属锂反应制备了均匀的LiF界面层,来抑制金属锂和硫化物电解质之间的副反应和枝晶生长,其制备过程如图1所示.金属锂和甲氧基全氟丁醚蒸汽在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应6 h,过程中金属锂与甲氧基全氟丁醚蒸汽剧烈反应生成LiF包覆在金属锂表面,金属锂由银白色变为黑色,如图2C所示,这表明了LiF@Li制备成功.通过扫描电子显微镜(SEM)观察形貌发现,未包覆金属锂表面均匀有少量缺陷,如图2A和2B所示,而包覆LiF后的LiF@Li表面形貌更为不规则,如图2D和2E所示,这也说明了LiF@Li的制备成功.LiF@Li的表面形貌较为不规则是因为Li在与甲氧基全氟丁醚反应生产LiF时,由于二者密度不同会发生较大的体积变化所造成的.通过能量色散谱(EDS)分析LiF@Li表面可以看出其表面F元素分布均匀(图2F).

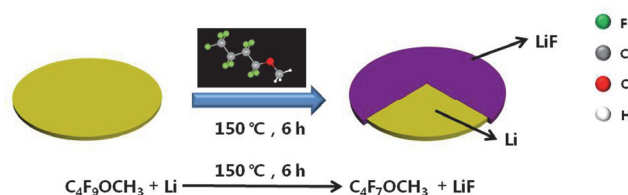


图1 甲氧基全氟丁醚修饰金属锂实验示意图

Figure 1 Schematic diagram of the process for the surface coating of LiF on Li anode

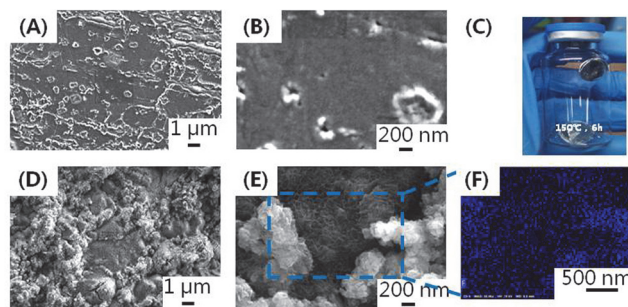


图2 (A), (B)金属锂的SEM图像, (C)制备的LiF@Li照片, (D), (E) LiF@Li的SEM图像, (F) LiF@Li表面F元素分布

Figure 2 (A) and (B) SEM images of Li, (C) photo of LiF@Li, (D) and (E) SEM images of LiF@Li, (F) F element mapping on the surface of LiF@Li

通过 X 射线衍射(XRD)检测 LiF@Li 表面晶体结构如图 3 所示. 与修饰前的金属锂相比, LiF@Li 表面出现了多个新的衍射峰, 经过与 LiF 的标准 XRD 衍射峰对比, 在 38.05° 和 45.26° 的衍射峰为 LiF 的 XRD 衍射峰^[36]. 这说明 LiF 层成功包覆在了金属锂表面. 图 3 中也存在 LiOH 和 Li_2O 的 XRD 衍射峰, 是金属锂表面残留的 LiOH 和 Li_2O 导致的.

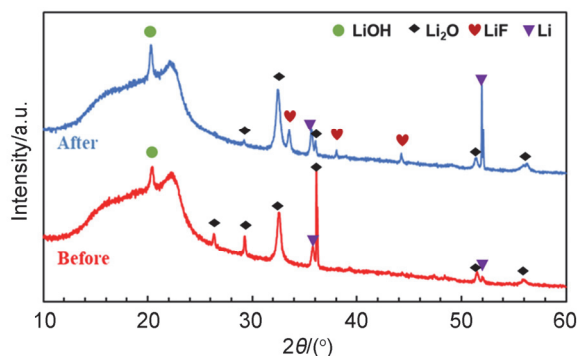


图 3 甲氧基全氟丁醚修饰金属锂前后 X 射线衍射图谱
Figure 3 XRD patterns of the LiF@Li and Li

2.2 LiF@Li 电化学性能

我们组装了对称电池来测试甲氧基全氟丁醚高温下与金属锂反应制备的 LiF 界面层的阻抗和对锂枝晶的抑制效果. 对称电池直径 10 mm, 金属锂电极贴在 LPSCI 电解质的两侧.

对称电池的锂沉积剥离循环是常用的分析锂金属界面稳定性的方法. Li//LPSCI/Li 和 LiF@Li//LPSCI//LiF@Li 对称电池的锂沉积剥离循环性能如图 4(A)所示, 充放电电流面密度为 0.1 mA/cm^2 , 充放电容量面密度为 0.1 mAh/cm^2 . 从图中可以看出 LiF@Li//LPSCI//LiF@Li 对称电池具有较小的极化电压, 为 0.011 V , 而 Li//LPSCI/Li 对称电池的极化电压较大, 为 0.018 V , 这说明该对称电池界面阻抗小于 Li//LPSCI/Li 电池的界面阻抗, 这是由于 Li//LPSCI/Li 对称电池中 Li 会还原 LPSCI 生成 Li_3P 和 Li_2S , 离子传导能力差, 所以其阻抗值较高. 而 LiF@Li//LPSCI//LiF@Li 对称电池中 LiF 具有良好的离子传导能力, 所以界面阻抗小, 极化电压小. 而且 LiF@Li//LPSCI//LiF@Li 对称电池的库伦效率明显高于 Li//LPSCI/Li 对称电池, 这是因为 Li//LPSCI/Li 对称电池在循环过程中界面发生持续的副反应所导致的库伦效率低, 而 LiF@Li//LPSCI//LiF@Li 对称电池中由于 LiF 层的稳定性良好, 所以其库伦效率较高. LiF@Li//LPSCI//LiF@Li 对称电池最终可以稳定循环 80 h, 极化电压无明显变化, 远远高于 Li//LPSCI/Li 对称电池, 这也说明了 LiF@Li 负极具有较好的稳定性, 可以防止副反应的发生, 抑制锂枝晶的生长.

该对称电池的界面阻抗通过电化学阻抗谱(EIS)进行分析, 测试前加压确保电极和电解质接触紧密. 其中高频区阻抗是固态电解质的本征阻抗, 半圆阻抗是由于

各种界面所造成的界面阻抗. 通过 EIS 测试(图 4(B))可以看出, LiF@Li//LPSCI//LiF@Li 对称电池, 界面阻抗仅为 48.9Ω , 且只有一个半圆阻抗, 这是锂离子在固态电解质和金属锂负极界面沉积剥离所造成的, 这说明该界面化学性能相对稳定, 并无新的界面产生. 而 Li//LPSCI/Li 的 EIS 图谱中可以看出其本征阻抗与 LiF@Li//LPSCI//LiF@Li 接近, 这说明硫化物电解质层厚度均一稳定, 但是 Li//LPSCI/Li 电池的界面阻抗较大, 这是由于硫化物电解质与金属锂稳定性差, 被金属锂还原所造成的, 而且由于还原后界面较多, 所以其 EIS 图谱中也具有多个半圆呈现, 而且硫化物固态电解质和金属锂负极之间形成的新的界面层具有较低的离子电导率, 所以导致了较大的界面阻抗. 从 EIS 图谱中可以看出 LiF@Li 在硫化物全固态电池中的负极界面稳定性要高于未包覆修饰的 Li 电极, 锂枝晶的生长和界面副反应被 LiF 界面修饰层有效抑制, 降低了相对的界面阻抗. 由于 LiF 均匀稳定, 可以有效均衡电极电流分布, 且具备较高的电化学稳定窗口, 所以可以有效抑制锂枝晶的生长.

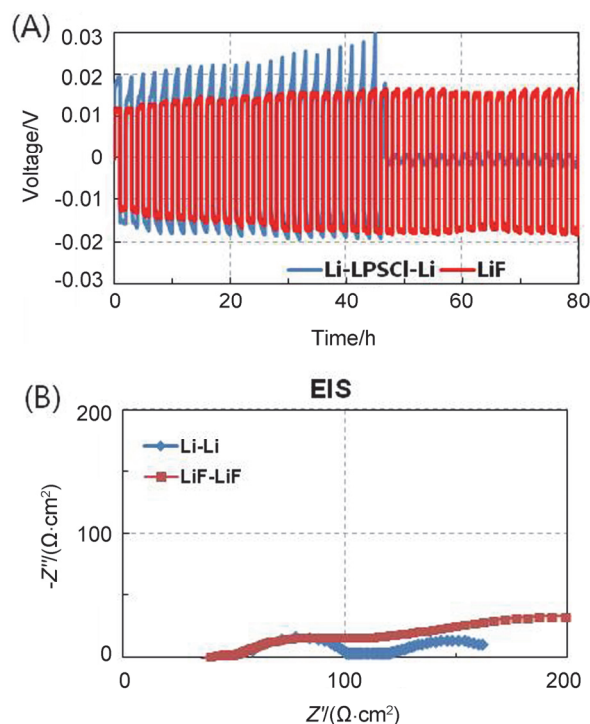


图 4 (A) Li//LPSCI/Li 和 LiF@Li//LPSCI//LiF@Li 对称电池锂离子沉积剥离曲线. (B) Li//LPSCI/Li 和 LiF@Li//LPSCI//LiF@Li 的 EIS 曲线
Figure 4 (A) Normalized voltages of Li//LPSCI/Li and LiF@Li//LPSCI//LiF@Li symmetrical cells as a function of time during Li plating/stripping. (B) EIS curves of Li//LPSCI/Li and LiF@Li//LPSCI//LiF@Li

2.3 LiF@Li 在硫化物全固态电池中的应用

以 LiNbO_3 包覆的 LCO (LNO@LCO)作为正极, 组装全固态模型电池 $\text{LNO@LCO//LPSCI//LiF@Li}$ 和 $\text{LNO@LCO//LPSCI//Li}$ 来对比研究全固态硫化物电池中

LiF@Li 负极的循环稳定性. LNO@LCO 的面密度为 8.9 mg/cm^2 , 正极中活性物质与硫化物电解质的质量比为 $7:3$, 负极为 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 的金属锂箔, 模型电池的电极面积为 0.785 cm^2 . 如图 5 所示, 两个模型电池室温下 $2.5 \sim 4.2 \text{ V}$, 0.05 C 下的充放电曲线出现明显差异. LNO@LCO//LPSCI//Li 室温 0.05 C 的正极首圈放电克容量为 135.4 mAh/g , 首圈充电克容量为 151.4 mAh/g , 首圈库伦效率为 89.4% , 之后循环过程中正极克容量快速衰减, 到第四圈时, 正极放电克容量仅有 14.9 mAh/g . 而 LNO@LCO//LPSCI//LiF@Li 模型电池首圈正极充电克容量为 152.6 mAh/g , 首圈放电克容量为 138.4 mAh/g , 首次充放电库伦效率为 90.7% , 而且循环 3 圈之后电池充放电曲线无明显衰减, 对比看出使用 LiF@Li 的负极时, 全固态电池的首圈正极充电克容量, 放电克容量, 库伦效率都略高于 LNO@LCO//LPSCI//Li 电池, 这是由于 LiF 降低了界面阻抗, 且 LiF 层相对稳定, 降低了全电池首圈充放电过程中形成 SEI 对活性锂的消耗. 从图 5 中我们也可以看出 LNO@LCO//LPSCI//Li 模型电池具有较高的极化电压, 而 LNO@LCO//LPSCI//LiF@Li 模型电池的极化电压较小, 这也说明了 LiF@Li 负极副反应少, 稳定性好. 而循环稳定性 LNO@LCO//LPSCI//LiF@Li 则是明显地优于 LNO@LCO//LPSCI//Li, 这说明 LiF@Li 负极在硫化物全固态电池中可以有效抑制锂枝晶的生长, 防止界面反应的发生, 保证电池的循环稳定性.

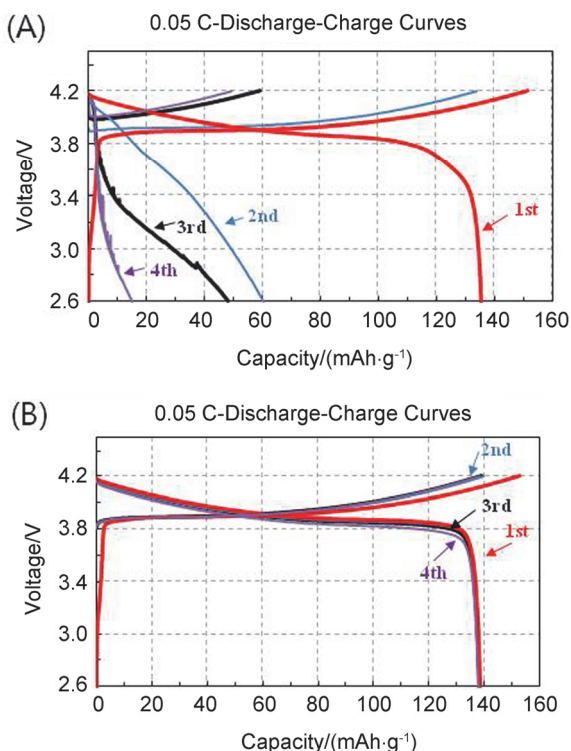


图 5 LNO@LCO//LPSCI//Li (A) 和 LNO@LCO//LPSCI//LiF@Li (B) 的充放电曲线

Figure 5 Charge and discharge curves of LNO@LCO//LPSCI//Li (A) and LNO@LCO//LPSCI//LiF@Li (B)

LNO@LCO//LPSCI//LiF@Li 模型电池的倍率性能和循环性能如图 6 所示, 室温下, 在 0.05 C , 0.1 C , 0.2 C 和 0.5 C 倍率下进行充放电循环, 其放电容量分别为 138.4 mAh/g , 105.0 mAh/g , 80.3 mAh/g 和 60.4 mAh/g . 在室温 0.05 C 充放电循环 50 次后, 其容量保持率为 80.2% , 放电容量为 110.9 mAh/g . LNO@LCO//LPSCI//LiF@Li 模型电池的倍率性能和循环性能都明显优于 LNO@LCO//LPSCI//Li 模型电池, 说明了 LiF@Li 负极可以有效抑制锂枝晶的生长和界面副反应, 提升硫化物全固态电池的循环稳定性. 而 0.05 C 循环 50 周后, 由于充放电过程中的体积变化导致 LiF 修饰层逐渐破坏, 导致电池容量降低.

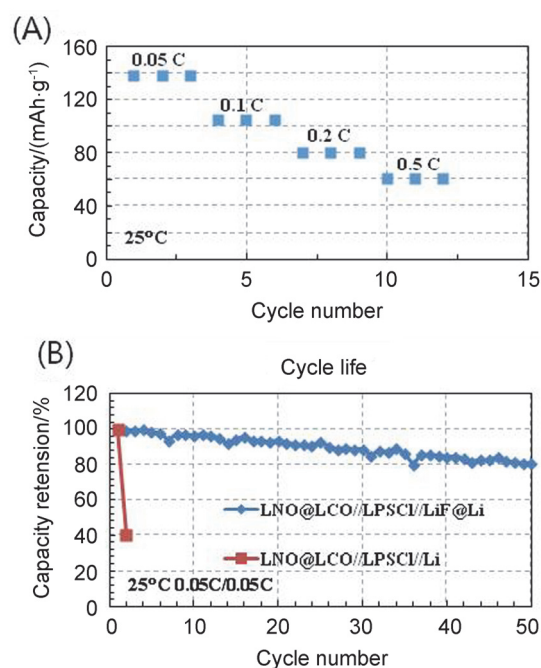


图 6 (A) 不同倍率下的 LNO@LCO//LPSCI//LiF@Li 正极放电克容量, (B) LNO@LCO//LPSCI//Li 和 LNO@LCO//LPSCI//LiF@Li 的容量保持率图

Figure 6 (A) Discharge capacity of LNO@LCO//LPSCI//LiF@Li at different rates, (B) cycling performance of LNO@LCO//LPSCI//Li and LNO@LCO//LPSCI//LiF@Li

3 结论

通过本工作的研究, 在高温下使甲氧基全氟丁醚和金属反应制备均匀的 LiF 修饰层, 可以有效地抑制负极界面局部电流过大从而抑制全固态硫化物电池中锂枝晶的生成, 增加电池寿命. 所制备的硫化物全固态电池 LNO@LCO//LPSCI//LiF@Li 在 0.05 C 、 0.1 C 、 0.2 C 、 0.5 C 正极放电容量为 138.4 mAh/g , 105.0 mAh/g , 80.3 mAh/g , 60.4 mAh/g , 在 0.05 C 倍率下循环 50 次, 容量保持率为 80.2% . 该界面修饰层方法可以有效提升硫化物全固态电池的性能, 加速其研发进程.

4 实验部分

4.1 试剂信息

Li、甲氧基全氟丁醚等试剂从阿拉丁试剂公司购买, LCO 购买自厦门钨业有限公司, LPSCl 采购自江西赣锋锂业有限公司, 所有试验过程都是在手套箱中进行。

4.2 LiF@Li 制备流程

直径 10 mm 金属锂片抛光后置于盛有甲氧基全氟丁醚溶液的西林瓶中, 然后封口, 加热到 150 °C, 并保持 6 h。反应结束获得 LiF@Li。

4.3 模型电池组装方法

LPSCl 和 LCO 按照 3 : 7 的质量比混合后仔细研磨, 使之完全混合均匀。称量 LPSCl 100 mg 后, 置于直径为 10 mm 的电池模具中, 然后加压至 360 MPa, 保持 1 min。打开模具, 在一侧加入 10 mg LPSCl 和 LCO 的混合正极, 组装模具加压至 420 MPa, 保持 1 min。然后在模具另一侧加入 Li 负极或者 LiF@Li。之后封装待测。

4.4 测试设备

EIS 测试采用 VSP-300 在室温进行测试, 频率采用 10⁷~1 Hz。充放电测试及对锂稳定性测试采用蓝电充放电测试系统。XRD 采用 X 射线衍射仪, 帕纳科 Empyrean, 测试范围 10°~60°。SEM 采用场发射扫描电镜 LABDJ-001。

References

- [1] Niu, C.; Pan, H.; Xu, W.; Xiao, J.; Zhang, J.; Luo, L.; Wang, C.; Mei, D.; Meng, J.; Wang, X.; Liu, Z.; Mai, L.; Liu, J. *Nat. Nanotechnol.* **2019**, *14*, 594.
- [2] Han, B.; Xu, D.; Chi, S.; He, D.; Zhang, Z.; Du, L.; Gu, M.; Wang, C.; Meng, H.; Xu, K.; Zheng, Z.; Deng, Y. *Adv. Mater.* **2020**, *2004793*.
- [3] Lin, D.; Liu, Y.; Cui, Y. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 194.
- [4] Hao, Z.; Wu, Y.; Zhao, Q.; Tang, J.; Zhang, Q.; Ke, X.; Liu, J.; Jin, Y.; Wang, H. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 2102938.
- [5] Lin, X.; Chu, C.; Li, Z.; Zhang, T.; Chen, J.; Liu, R.; Li, R.; Li, P.; Li, Y.; Zhao, J.; Huang, Z.; Feng, X.; Xie, Y.; Ma, Y. *Nano Energy* **2021**, *89*, 106351.
- [6] Adams, B. D.; Zheng, J.; Ren, X.; Xu, W.; Zhang, J. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 1702097.
- [7] He, Y.; Zhang, Y.; Wang, Z.; Li, X.; Lu, Z.; Huang, X.; Liu, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 2101737.
- [8] Luo, Y.; Li, T.; Zhang, H.; Liu, W.; Zhang, X.; Yan, J.; Zhang, H.; Li, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 11718.
- [9] Liu, D.; Bai, Z.; Li, M.; Yu, A.; Luo, D.; Liu, W.; Yang, L.; Lu, J.; Amine, K.; Chen, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 5407.
- [10] Zhang, X. Q.; Cheng, X. B.; Chen, X.; Yan, C.; Zhang, Q. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1605989.
- [11] Kang, S.; Yang, C.; Yang, Z.; Wu, N.; Zhao, S.; Chen, X.; Liu, F.; Shi, B. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1441 (in Chinese). (康树森, 杨程响, 杨泽林, 吴宁宁, 赵珊, 陈晓涛, 刘富亮, 石斌, 化学学报, **2020**, *78*, 1441.)
- [12] Wu, S.; Zhang, Z.; Lan, M.; Yang, S.; Cheng, J.; Cai, J.; Shen, J.; Shi, B. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705830.
- [13] Zhao, Y.; Goncharova, L. V. Sun, Q.; Li, X.; Lushington, A.; Wang, B.; Li, R.; Dai, F.; Cai, M.; Sun, X. *Small Methods* **2018**, *2*, 1700417.
- [14] Tang, W.; Yin, X.; Kang, S.; Chen, Z.; Tian, B.; Teo, S. L.; Wang, X.; Chi, X.; Loh, P. K.; Lee, H. W.; Zheng, G. W. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1801745.
- [15] Kang, S.; Yang, Z.; Yang, C.; Zhao, S.; Wu, N.; Chen, X.; Liu, F.; Shi, B. *Ionics* **2021**, *27*, 2037.
- [16] Li, N.; Shi, Y.; Yin, Y.; Zeng, X.; Li, J.; Li, C.; Wan, L.; Wen, R.; Guo, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 1505.
- [17] Liu, Q.; Geng, Z.; Han, C.; Fu, Y.; Li, S.; He, Y.; Kang, F.; Li, B. *J. Power Sources* **2018**, *389*, 120.
- [18] Zhang, Q.; Cao, D.; Ma, Y.; Natan, A.; Aurora, P.; Zhu, H. *Adv. Mater.* **2019**, 1901131.
- [19] Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsu, A. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682.
- [20] Haruyama, J.; Sodeyama, K.; Tateyama, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 286.
- [21] Zhou, L.; Assoud, A.; Zhang, Q.; Wu, X.; Nazar, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19002.
- [22] Chen, H.; Wang, C.; Dong, W.; Lu, W.; Du, Z.; Chen, L. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 798.
- [23] Zhamu, A.; Chen, G.; Liu, C.; Neff, D.; Fang, Q.; Yu, Z.; Xiong, W.; Wang, Y.; Wang, X.; Jang, B. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5701.
- [24] Kasemchainan, J.; Zekoll, S.; Spencer, D.; Ning, Z.; Hartley, G.; Marrow, J.; Bruce, P. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 1105.
- [25] Nagao, M.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M.; Kanetsuku, T.; Tsuda, T.; Kuwabata, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18600.
- [26] Kazyak, E.; Wood, K.; Dasgupta, N. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6457.
- [27] Zhu, B.; Jin, Y.; Hu, X.; Zheng, Q.; Zhang, S.; Wang, Q.; Zhu, J. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603755.
- [28] Bai, M.; Xie, K.; Yuan, K.; Zhang, K.; Li, N.; Shen, C.; Lai, Y.; Vajyan, P.; Wei, B. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1801213.
- [29] Liu, Q.; Xu, J.; Yuan, S.; Chang, Z.; Xu, D.; Yin, Y.; Li, L.; Zhong, H.; Jiang, Y.; Yan, J.; Zhang, X. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5241.
- [30] Lang, L.; Long, Y.; Qu, J.; Luo, X.; Wei, H.; Huang, K.; Zhang, H.; Qi, L.; Zhang, Q.; Li, Z.; Wu, H. *Energy Storage Mater.* **2019**, *16*, 85.
- [31] Han, X.; Gong, Y.; Fu, K.; He, X.; Hitz, G.; Dai, J.; Pearse, A.; Liu, B.; Wang, H.; Rubloff, G.; Mo, Y.; Thangadurai, V.; Wachsman, E.; Hu, L. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 572.
- [32] Liu, Y.; Tzeng, Y.; Lin, D.; Pei, A.; Lu, H.; Melosh, N.; Shen, Z.; Chu, S.; Cui, Y. *Joule* **2018**, *2*, 1595.
- [33] Xu, R.; Cheng, X.; Yan, C.; Zhang, X.; Xiao, Y.; Zhao, C.; Huang, J.; Zhang, Q. *Matter* **2019**, *1*, 317.
- [34] Wang, M.; Peng, Z.; Luo, W.; Ren, F.; Li, Z.; Zhang, Q.; He, H.; Ouyang, C.; Wang, D. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *12*, 1802912.
- [35] Wang, S.; Fang, R.; Li, Y.; Liu, Y.; Xin, C.; Richer, F.; Nan, C. *J. Mater. Chem.* **2021**, *7*, 209.
- [36] Xu, R.; Han, F.; Ji, X.; Fan, X.; Tu, J.; Wang, C. *Nano Energy* **2018**, *5*, 958.

(Cheng, B.)