

# 氟氮共掺杂多孔碳纳米片的制备及其储钾性能研究

蒋江民<sup>a,b</sup> 郑欣冉<sup>a</sup> 孟雅婷<sup>a</sup> 贺文杰<sup>d</sup> 陈亚鑫<sup>a</sup>  
庄全超<sup>a</sup> 袁加仁<sup>\*,c</sup> 鞠治成<sup>\*,a</sup> 张校刚<sup>\*,b</sup>

(<sup>a</sup> 中国矿业大学 材料与物理学院 徐州 221116)

(<sup>b</sup> 南京航空航天大学 材料科学与技术学院 南京 211106)

(<sup>c</sup> 南昌大学 物理与材料学院 南昌 330038)

(<sup>d</sup> 河南理工大学 材料科学与工程学院 焦作 454003)

**摘要** 钾离子电容器是一种新型的电化学储能器件, 碳基材料被认为是最有前途的储钾候选材料之一. 然而,  $K^+$  半径较大使得迁移速率缓慢, 脱嵌过程中材料的结构易破坏, 导致性能显著下降. 因此, 开发出低成本的碳材料来适应  $K^+$  扩散的热力学与动力学需求, 已成为当前发展的瓶颈. 煤沥青是煤焦油经蒸馏提取液体馏分后得到的残余物, 它的组成主要为稠环芳烃, 具有高的含碳量、可塑性好、资源集中、价格低廉等显著优点, 是一种优质的碳基材料前驱体. 鉴于此, 本工作采用煤沥青作为碳源、聚四氟乙烯为氟源, 氯化钠为模板剂, 通过直接高温碳化的策略制备了氟氮共掺杂的多孔碳纳米片(FNCPC). 研究表明, 纳米片层的结构设计有效缩短了离子的传输路径, F、N共掺杂拓宽了碳的层间距, 缓解了体积膨胀问题, 并且形成更多的表面缺陷, 可为  $K^+$  的存储提供更多的反应活性位点. 此外, 电化学动力学分析和密度泛函理论(DFT)表明, FNCPC 具备显著的赝电容特性和强的对  $K^+$  吸附能. 得益于结构和化学性质的协同优化, FNCPC 负极展现出优异的储钾能力(2 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下具有 212.8 mAh·g<sup>-1</sup> 的比容量)和循环稳定性. 进一步将商业化活性炭(AC)为正极, FNCPC 为负极构筑了钾离子电容器(AC//FNCPC), 该器件能实现最大的能量密度为 87.5 Wh·kg<sup>-1</sup>, 并且在循环 3000 次后具有 86.1% 的容量保持率, 展现出广阔的应用前景.

**关键词** 钾离子电容器; 碳纳米片; 煤沥青; 氟氮共掺杂; 吸附能

## Research on the Preparation and Potassium Storage Performance of F, N Co-doped Porous Carbon Nanosheets

Jiang, Jiangmin<sup>a,b</sup> Zheng, Xinran<sup>a</sup> Meng, Yating<sup>a</sup> He, Wenjie<sup>d</sup> Chen, Yaxin<sup>a</sup>  
Zhuang, Quanchao<sup>a</sup> Yuan, Jiaren<sup>\*,c</sup> Ju, Zhicheng<sup>\*,a</sup> Zhang, Xiaogang<sup>\*,b</sup>

(<sup>a</sup> School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(<sup>b</sup> School of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

(<sup>c</sup> School of Physics and Materials, Nanchang University, Nanchang 330038, China)

(<sup>d</sup> School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

**Abstract** Potassium-ion capacitor (PIC) is a new type of electrochemical energy storage device, and carbon-based materials are considered as one of the most promising candidate anode materials for  $K^+$  storage. However, the migration rate of  $K^+$  is slow and the material structure is easy to be damaged during the intercalation and de-intercalation processes because the  $K^+$  has a larger radius, resulting in a significant decline in performance. Therefore, the development of low-cost carbon materials to meet the thermodynamic and kinetic requirements of  $K^+$  diffusion has become the bottleneck of current development. In this work, the F and N co-doped porous carbon nanosheets (FNCPC) were prepared by direct high-temperature carbonization, in which the low-cost coal pitch as the carbon source, polytetrafluoroethylene as the fluorine source and sodium chloride as the template agent. The structure design of the nanosheet effectively shortens the transport path of ions, and the co-doping of F and N widens the layer spacing of carbon, alleviates the volume expansion problem, and also forms more surface defects, which provides more reactive sites for  $K^+$  storage. In addition, electrochemical kinetic analysis and density functional theory (DFT) show that the FNCPC has remarkable pseudocapacitance characteristics and strong  $K^+$  adsorption energy. Benefiting from the synergistic optimization of structure and chemical properties, the FNCPC anode exhibits excellent potassium storage capacity (a high specific capacity of 212.8 mAh·g<sup>-1</sup> at 2 A·g<sup>-1</sup>) and good cyclic stability. Furthermore, the PIC (AC//FNCPC) was constructed by using commercial activated carbon (AC) as cathode electrode and FNCPC as anode electrode, which

\* E-mail: jryuan@ncu.edu.cn; juzc@cumt.edu.cn; azhangxg@nuaa.edu.cn

Received December 12, 2022; published March 28, 2023.

**Supporting information** for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (22209204, 22279162, 21975283), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20221140) and the China Postdoctoral Science Foundation (2022M713364).

国家自然科学基金(22209204, 22279162, 21975283)、江苏省自然科学基金(BK20221140)和中国博士后科学基金(2022M713364)资助.

delivers a maximum energy density of 87.5 Wh·kg<sup>-1</sup>, and has a capacity retention rate of 86.1% after 3000 cycles, showing a very broad application prospect.

**Keywords** potassium-ion capacitor; carbon nanosheet; coal tar pitch; fluorine nitrogen co-doping; adsorption energy

## 1 引言

为推动能源低碳化和绿色发展,我国提出了“碳达峰、碳中和”的战略目标,在这场新的能源革命中,电化学储能技术迎来了大有可为的战略机遇.锂离子电池和超级电容器是目前应用最为广泛的电化学储能器件<sup>[1-4]</sup>.但由于它们二者只能满足高能量或者高功率单一方面的需求,在某些领域中的应用依然受到一定限制.为此,Amatucci等<sup>[5]</sup>在2001年首次构建并报道了锂离子电容器,这种新型器件将电池型材料和电容型材料进行“内部交叉”,充放电的过程中不仅发生氧化还原反应,同时还发生物理吸脱附的过程,因此兼具电池和电容器的优点.基于这种混合机制的优势,锂离子电容器近些年来受到了研究者的广泛关注<sup>[6-11]</sup>.

然而,锂资源在地壳含量低以及分布不均的问题极大地限制了锂离子电容器的发展,这与锂离子电池相类似.由于金属钠/钾资源丰富,并且它们与锂元素处于同一主族,因此具有相似的物理化学特性<sup>[12-14]</sup>.这其中金属钾( $-2.93\text{ V}_{\text{SHE}}$ )的标准电极电位相比于钠( $-2.71\text{ V}_{\text{SHE}}$ )更接近于锂( $-3.04\text{ V}_{\text{SHE}}$ ),因而基于钾的电化学储能体系相比于钠基体系具有更高的电极电位和能量密度<sup>[15-17]</sup>,发展低成本的钾离子电容器具有重要意义.钾离子电容器的储能机制与锂离子电容器相似,然而, $\text{K}^+$ 的半径大于 $\text{Li}^+$ , $\text{K}^+$ 的迁移速率不仅缓慢,并且在反复脱嵌过程中容易引起电极材料的结构破坏,导致器件性能显著下降<sup>[18-21]</sup>.因此,开发出低成本的电极材料来适应 $\text{K}^+$ 扩散的热力学与动力学需求,已成为当前钾离子电容器发展的瓶颈.

考虑到成本、化学稳定性和环境可持续性,碳基材料被认为是最有前途的钾离子电池负极的候选材料之一.石墨是一种典型的锂离子电池负极材料,该材料可以进行可逆储钾( $\text{KC}_8$ ),具有 $279\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量.然而, $\text{K}^+$ ( $0.136\text{ nm}$ )相比于 $\text{Li}^+$ ( $0.076\text{ nm}$ )更大的半径会引起更剧烈的体积膨胀( $61\%\text{ KC}_8$  vs.  $10\%\text{ LiC}_6$ )<sup>[22-25]</sup>,导致石墨储钾表现出不理想的倍率性能和循环稳定性.为此,研究学者们通过不同碳前驱的选择、形貌的设计、结构的调控来优化碳基材料的储钾性能<sup>[26-31]</sup>.除此之外,在碳骨架中引入杂原子也是提高碳基材料性能的有效方法.由于氮原子比碳原子具有更高的电负性,能增强碳基材料的不对称价电荷、自旋密度和电子转移能力,这已经被广泛研究<sup>[32-36]</sup>.虽然单原子掺杂在一定程度上能改性碳基材料的电化学性能,但多原子的共掺杂可发挥整体与碳材料的协同效应,进而进一步提升性能<sup>[37-40]</sup>.其中,氟原子的电负性比氮原子更强,理论上氟氮共掺杂的设计能提升碳基材料的储钾性能.但目前关于氟氮

共掺杂碳材料的储钾研究报道相对较少,缺乏深入的认识.

煤沥青是煤焦油经蒸馏提取液体馏分后得到的残余物,其含量约占煤焦油总质量的55%,属大宗产品.其主要成分为多环芳烃,还含有少量O、N等元素的杂环化合物组分,具有资源集中、价格低廉等显著优点.本工作采用煤沥青作为碳源和原位氮源、聚四氟乙烯为氟源,氯化钠为模板剂,通过直接高温碳化处理制备了氟氮共掺杂的多孔碳纳米片(FNCPC).模板剂的引入能诱导碳材料形成纳米片层结构,F、N共掺杂能拓展碳材料的层间距,并且提高赝电容贡献和对 $\text{K}^+$ 吸附能,因而FNCPC展现出非常不错的储钾性能.此外,我们以商业化活性炭(AC)为正极,制备的FNCPC为负极,构筑了低成本、高性能的钾离子电容器,并对其电化学性能进行了评测.

## 2 结果与讨论

煤沥青为前驱所制备的四种碳材料的形貌如图1所示,CPC(纯煤沥青衍生的碳材料)呈现出大尺寸的块状形貌,其直径可达 $10\text{ }\mu\text{m}$ (图1a).当引入模板后,所制备的NCPC(引入NaCl模板的煤沥青衍生碳材料)具有片层状交联的形貌结构(图1b).当引入聚四氟乙烯(PTFE)掺杂剂后,FCPC(氟掺杂的煤沥青衍生碳材料)表现出颗粒或块状结构,其直径相比CPC有明显减小(图1c),可见F掺杂能修饰碳材料的表面,增加其表面缺陷和粗糙化,其主要是高温碳化过程中生产的氟气对碳材料表面刻蚀形成的,这有利于电解液的浸润和 $\text{K}^+$ 的存储<sup>[41-42]</sup>.当模板剂和掺杂剂同时引入后,FNCPC呈现出大尺寸的纳米片层形貌(图1d),由此可见模板剂的引入对于煤沥青衍生碳材料的结构形貌起着决定性的作用.这种纳米片层的结构能增大碳材料与电解液的接触面积,暴露更多的反应活性位点,并且还能有效缓解电极材料在充放电过程中的体积膨胀.

为了进一步探究FNCPC的微观结构,我们对该样品进行了透射电子显微镜(TEM)表征测试.如图1e所示,FNCPC表现出典型的纳米片层结构,其尺寸可达微米级.碳纳米片层上还附着有少量的黑色颗粒,这可能是由于煤沥青前驱中的化合物杂质所引起的.高分辨透射电子显微镜(HRTEM)可以看出碳材料无序化程度高,呈无定形结构,且在碳纳米片表面上存在大量的孔(图1f),这将能容纳更多的 $\text{K}^+$ 存储活性位点,获得更高的比容量.此外,从X射线能谱分析(EDS)图中可以看出C、O、N、F元素均匀地分布在碳纳米片的表面(图1g~1j),说明这种制备方法可以实现N与F原子的共掺杂.

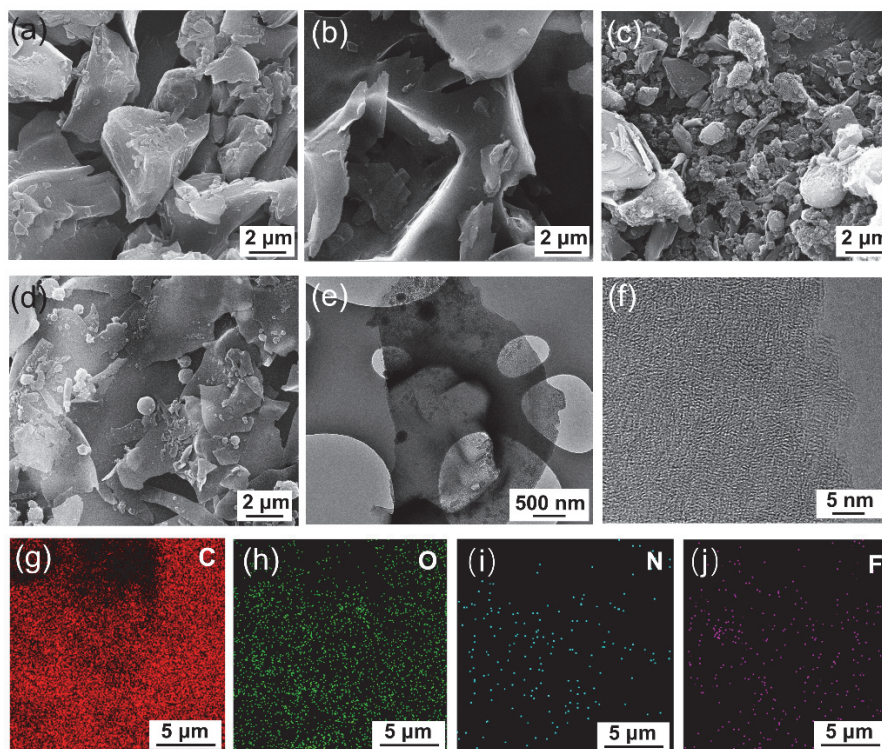


图1 (a) CPC, (b) NCPC, (c) FCPC 和(d) FNCPC 的扫描电子显微镜(SEM)照片. FNCPC 的(e, f) TEM 照片及相对应的(g) C, (h) O, (i) N 和(j) F 元素的EDS 能谱图

Figure 1 SEM images of (a) CPC, (b) NCPC, (c) FCPC and (d) FNCPC. (e, f) TEM images of FNCPC and the corresponding (g) C, (h) O, (i) N and (j) F elemental mapping

为了探究四种碳材料的晶型结构, 分别对其进行了X射线衍射(XRD)表征(图2a). 所有样品在  $25^\circ$  和  $42^\circ$  附近均出现了明显的衍射峰, 分别对应于石墨相的(002)和(100)晶面<sup>[43]</sup>. 值得说明的是, NCPC, FCPC 与 FNCPC 的(002)衍射峰相比于 CPC 样品均偏移至更低的角度, 其中 FNCPC 的左移最为明显. 根据经典布拉格方程可知, 衍射角越小, 层间距则越大, 这表明 F、N 共掺杂能拓宽 FNCPC 的层间距, 这将更加有利于  $K^+$  的脱嵌过程<sup>[44]</sup>. Raman 测试可以看出, 所有样品在  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D 峰, 代表具有  $sp^3$  缺陷碳特征的  $A_{1g}$  振动模式)和  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G 峰, 代表具有  $sp^2$  石墨碳特征的  $E_{2g}$  振动模式)出现两个明显的特征峰(图2b)<sup>[45]</sup>. D 峰与 G 峰的强度比 ( $I_D/I_G$ )可以反映碳材料的缺陷与石墨化程度, 其中 CPC, NCPC, FCPC 与 FNCPC 的  $I_D/I_G$  比值分别为 0.82、0.88、0.89 和 0.92, 这表明 F、N 共掺杂提高了碳材料的无序度, 形成了更多的表面缺陷, 因而能有效提升 FNCPC 的储钾能力<sup>[46-47]</sup>.

采用 X 射线光电子能谱(XPS)技术进一步研究了样品的元素组成, 如图 S1 和表 S1 (见支持信息)所示, 基于煤沥青衍生的碳材料都能原位形成 N 掺杂的结构, 其占比约为 2%~3%, 这主要是由于煤沥青是煤焦油经蒸馏提取液体馏分后得到的残余物, 其主要成分为多环芳烃, 并且含有少量 O、N 等元素的杂环化合物组分<sup>[48-50]</sup>. 此外, 掺杂剂 PTFE 的引入能成功实现 F 原子的共掺杂,

这一点从样品 FCPC 和 FNCPC 中都能体现出来. FNCPC 是由 C、O、N 和 F 四种元素组成, 说明没有其他杂质存在, 它们的原子质量百分数分别为 92.73%、4.33%、2.31%和 0.63%, 其中 F 的掺杂含量相对较低, 这可能是由于高温碳化的过程中破坏了 PTFE 中的大量的 C—F 键. 其中, C 1s 可拟合成三个峰(图2c), 分别位于 284.8、286.2 和 289.3 eV, 归属于 C=C/C—C、C—O、O=C—O/O—C—N/C—F 离子键<sup>[51]</sup>. 它的 N 1s 可以拟合成三个峰(图2d), 分别位于 398.2、400.3 和 403.2 eV, 对应于吡啶-N (N-6)、吡咯-N (N-5)和季铵-N (N-Q)<sup>[52]</sup>. 掺杂的 F 1s 可拟合成两个峰(图2e), 分别对应于 C—F 共价键和 C—F 半离子键, 其中 C—F 共价键是 C 与 F 原子以  $sp^3$  杂化的形式连接, 而 C—F 半离子键是 C 与 F 原子以  $sp^2$  杂化的形式连接<sup>[41,53]</sup>. 由于 C—F 共价键的占比更高, 因而 PTFE 可作为氟化剂能将 C 原子的杂化状态从  $sp^2$  向  $sp^3$  转变, 并且杂原子的引入同样会有这样的趋势, 导致晶体结构发生形变, 无序度增加, 这与前面 TEM 和 Raman 的表征结果相吻合.

碳材料的比表面积和孔径分布是非常重要的参数, FNCPC 的氮气吸附-脱附等温曲线和孔径分布如图 2f 所示, 可以看出它呈现出 IV 型等温线的明显特征, 并具有 H3 型滞后环<sup>[54]</sup>. FNCPC 的比表面积为  $33.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均孔径为 8.4 nm, 孔体积为  $0.07\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , 其大于沥青直接碳化后的比表面积(约为  $2.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[44]</sup>. 从孔径分布

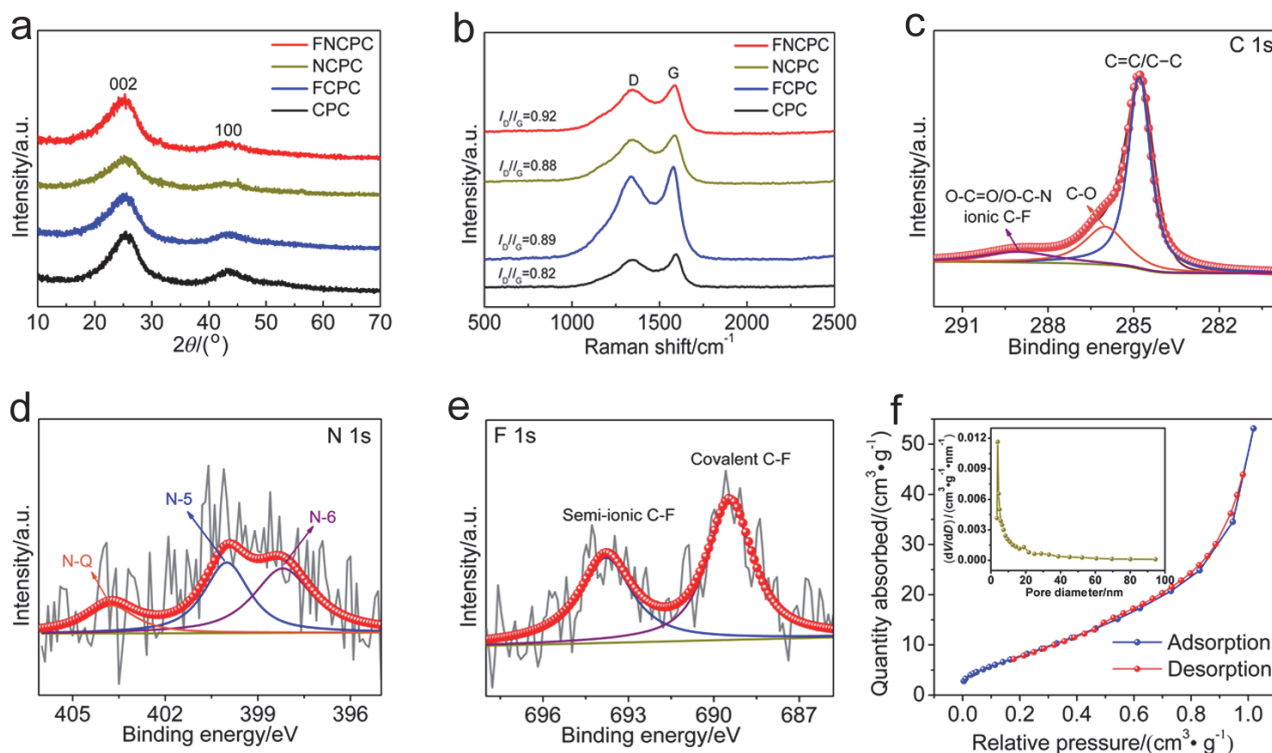


图2 CPC、NCPC、FCPC 和 FNCPC 的(a) XRD 和(b) Raman 图谱. FNCPC 的(c) C 1s, (d) N 1s 和(e) F 1s 的分峰拟合图以及(f)氮气吸附-脱附等温曲线及其孔径分布图

**Figure 2** (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of the CPC, NCPC, FCPC and FNCPC. High-resolution XPS spectra of (c) C 1s, (d) N 1s and (e) F 1s of the FNCPC. (f)  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and pore diameter distribution of the FNCPC

图可以看出改性后的 FNCPC 具有多孔的结构, 主要是一些介孔和大孔的存在. 其中, 介孔可以提供更多的离子扩散通道和电化学反应界面, 促进离子的快速传递, 而大孔可以进一步促进离子传递和电解液的浸润性, 从而优化煤沥青衍生碳材料的电化学性能.

将煤沥青衍生的碳材料作为负组组装了钾离子半电池, 并对其储钾性能进行评测. 如图 3a, 3b 所示, CPC 和 FNCPC 的循环伏安(CV)曲线在  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫速下均表现出典型的碳材料基本特征, 它们首圈循环在  $0.2 \text{ V}$  附近出现了还原峰, 这是由于电极材料与电解液反应形成固体电解质界面(SEI)膜所引起的, 并在后来的循环过程中几乎消失<sup>[55]</sup>. 此外, 它们在  $0.01 \text{ V}$  处均出现了尖锐的还原峰, 这对应于  $K^+$  在石墨层间的嵌入形成的插层化合物( $KC_8$ ). 值得注意的是, 首圈扫描后, 后面的 CV 曲线几乎重叠, 说明碳材料具有良好的循环稳定性. 随后进一步对 CPC 和 FNCPC 进行了电化学阻抗谱(EIS)测试, 它们的奈奎斯特曲线均由半圆和斜线组成, 其中高频区域的半圆代表电荷传递过程, 其直径与转移电阻相关, 而低频区倾斜的直线代表离子扩散过程, 其斜率与扩散电阻相关<sup>[56]</sup>. 图 3c 可以看出 FNCPC 相比于 CPC 具有更小的半圆直径和更大的斜率, 表现出更小的电荷转移阻抗和更快的扩散动力学, 这表明 F、N 的共掺杂相比于单原子的掺杂能进一步提高碳材料的电子导电

性和离子传输能力, 因而更具有优势.

CPC、NCPC、FCPC 和 FNCPC 展现出相似的充放电曲线(图 3d, 3e 和支持信息图 S2), 它们在  $0.05 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的首次放电/充电比容量分别为  $463.9/261.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $826.9/388.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $600.0/313.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $723.0/401.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 相对应的首次库伦效率(ICE)分别为 56.4%、46.9%、52.2%和 55.5%. 可见杂原子的掺杂、多孔结构和缺陷的引入可以提供更多的反应活性位点, 提升碳材料的储钾容量, 但 ICE 也会有所降低, 这与 CV 曲线的结果相一致, 而在随后的循环过程中库伦效率能显著提升. 倍率性能测试如图 3f 所示, FNCPC 在  $0.05$ 、 $0.1$ 、 $0.2$ 、 $0.5$ 、 $1$ 、 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下分别具有  $438.5$ 、 $389.8$ 、 $349.6$ 、 $296.2$ 、 $261.3$ 、 $212.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高比容量. 而 CPC、NCPC 和 FCPC 在  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的大电流密度下的比容量分别仅为  $74.5$ 、 $138.4$  和  $156.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 它们的比容量远不如 FNCPC. 此外, 得益于 F、N 共掺杂提高材料的电子导电性和电化学反应动力学, 当电流密度从大电流( $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ )恢复至  $0.05 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时, FNCPC 的比容量可恢复至  $413.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 明显高于其他三种碳材料, 表现出最优的倍率性能.

碳材料的循环稳定性测试首先以  $0.05 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的小电流密度下对电极材料进行预循环, 使其形成稳定的 SEI 膜, 然后以  $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度进行循环. 如图 3g 所

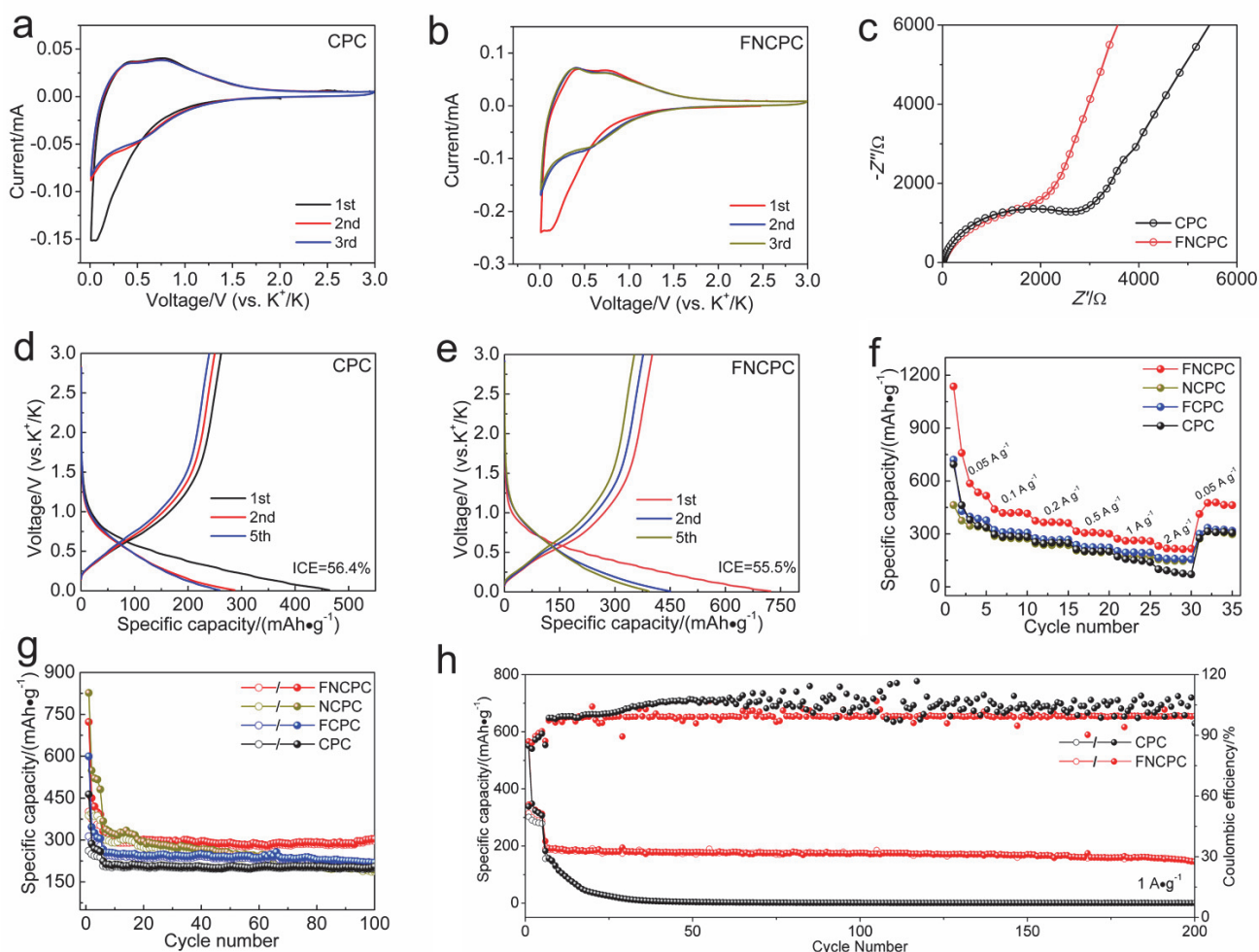


图3 CPC和FNCPC的(a, b) CV曲线, (c)奈奎斯特曲线以及(d, e)充放电曲线。煤沥青衍生碳材料的(f)倍率性能和(g, h)循环稳定性  
**Figure 3** (a, b) CV curves, (c) Nyquist curves, and (d, e) charge-discharge curves of CPC and FNCPC. (f) Rate performance and (g, h) cycling stability of the coal tar pitch-derived carbon materials

示, CPC、NCPC、FCPC和FNCPC经100圈循环的可逆比容量分别为202.8、187.5、215.9和304.1  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率分别为85.4%、61.6%、87.5%和97.7%。我们进一步对材料的循环稳定性进行测试, 在  $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的大电流密度下, 可以发现CPC在循环30圈左右容量就开始急剧下降, 并且库伦效率波动很大, 非常不稳定(图3h)。这主要是 $\text{K}^+$ 的离子半径相比 $\text{Li}^+$ 更大, 而CPC的块体结构难以缓冲 $\text{K}^+$ 快速脱嵌过程带来的体积膨胀, 导致材料结构破坏, 循环性能衰减。经过模板结构调节或单原子(F)的掺杂后, NCPC和FCPC在大电流密度下的循环稳定性有所提升, 但循环后的比容量较低(支持信息图S3), 依然不够理想。得益于结构的调控和F、N双掺杂改性, FNCPC的层间距得到拓宽且暴露出更多的反应活性位点, 它在  $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下能稳定循环200圈, 循环后的可逆比容量约为  $150.0\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 并且库伦效率接近100%, 其储钾性能优于目前已报道的一些碳基材料(支持信息表S2)。

为了揭示FNCPC电化学性能与赝电容贡献之间的内在联系, 我们分别对CPC和FNCPC的电化学动力学

进行了探究。如图4a和图S4a(见支持信息)所示, CPC与FNCPC在不同扫速下的CV曲线具有相似的形状。一般地, 电流密度( $i$ )和扫速( $v$ )之间的对数关系可通过公式(1)、(2)进行线性拟合<sup>[57]</sup>:

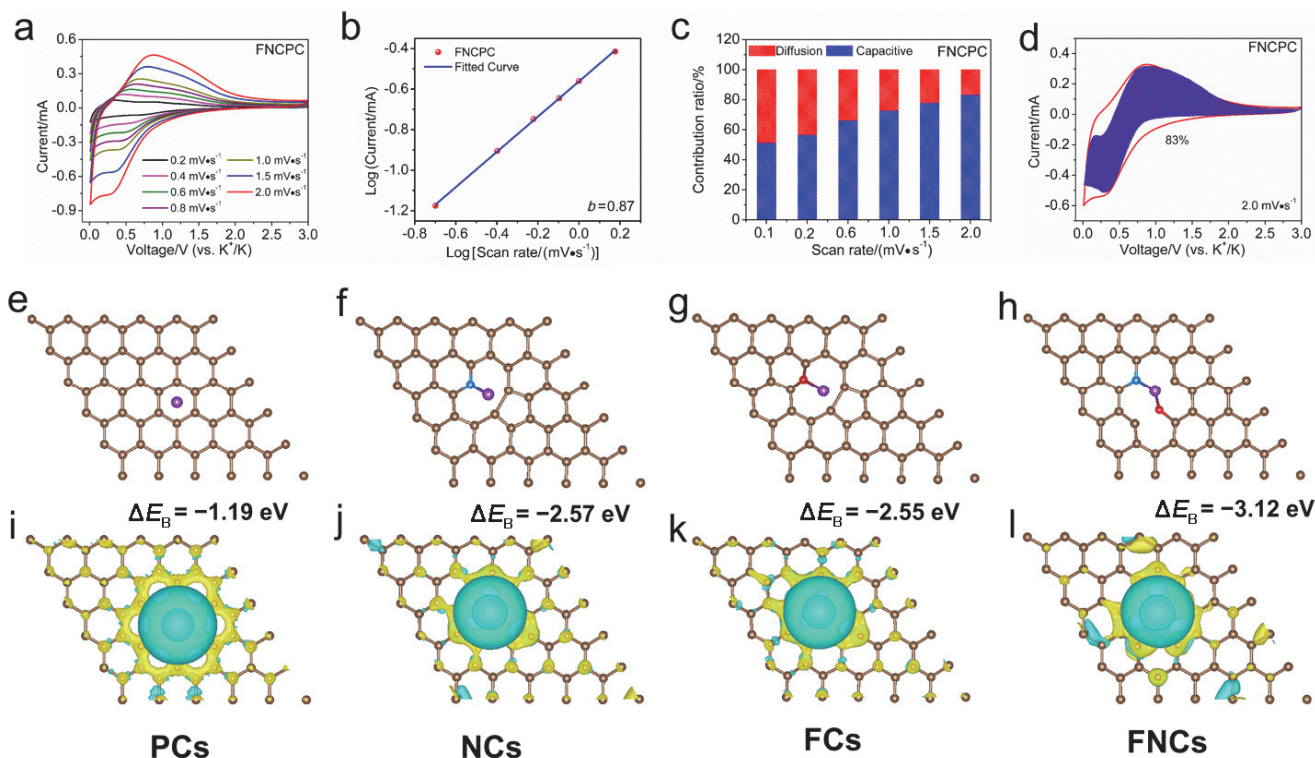
$$i = av^b \quad (1)$$

$$\log(i) = b\log(v) + \log(a) \quad (2)$$

其中 $i$ 表示电流密度,  $v$ 表示扫速。 $a$ 和 $b$ 是参数。 $b$ 值可以从 $\log(v)$ 与 $\log(i)$ 的斜率拟合得出, 理想的扩散控制型和电容控制型的 $b$ 值分别为0.5和1.0。CPC与FNCPC的扫描速率和峰值电流的对数均具有良好的线性关系(图4b和支持信息图S4b), 它们的 $b$ 值分别为0.83和0.87, 表明FNCPC具有更高的赝电容特性, 因而具有更快的储钾能力。为了进一步量化扩散控制和赝电容控制的比例, 它们的赝电容贡献计算见公式(3)<sup>[58]</sup>:

$$i(V) = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (3)$$

其中 $k_1$ 和 $k_2$ 是常数。具有相应电位( $V$ )的响应电流( $i$ )可以分别量化为受控的 $k_1v$ (电容型)和 $k_2v^{1/2}$ (扩散型)。如图4c和支持信息图S4c所示, 它们的赝电容贡献占比



**图 4** FNCPC 在不同扫速下的(a) CV 曲线, (b)  $b$  值拟合曲线, (c) 多扫速下的赝电容贡献, (d)  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  下的赝电容贡献. DFT 计算中的(e) PCs, (f) NCs, (g) FCs 和(h) FNCs 的模型, 及其(i~l) K 原子吸附在四种模型的电荷密度差. 绿色和黄色区域表示电荷差异的增强和降低(棕色, 蓝色, 红色和紫色的球分别代表 C, N, F 和 K 原子)

**Figure 4** (a) CV curves, (b)  $b$  value fitted curves, (c) pseudocapacitance contribution ratios, and (d) the pseudocapacitance contribution at  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  for the FNCPC. DFT calculations with the models of (e) PCs, (f) NCs, (g) FCs and (h) FNCs, respectively. Charge density difference of a K atom adsorbed on (i) PCs, (j) NCs, (k) FCs and (l) FNCs, respectively. Green and Yellow areas represent increased and decreased charge differences (brown, blue, red and purple balls represent the C, N, F and K atoms)

均会随着扫描速率的增加而逐渐提高. 当扫描速率为  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  时, CPC 和 FNCPC 的赝电容贡献分别为 80.0% 和 83.3%(图 4d 和支持信息图 S4d), 表明 F、N 共掺杂能有效提高 FNCPC 的赝电容行为, 这将有利于  $\text{K}^+$  快速的存储和长循环稳定性.

为了明确 F、N 共掺杂碳基材料储钾性能优异的内在原因, 我们采用密度泛函理论(DFT)对不同的碳材料结构进行了建模. 具有通过周期性重复的石墨烯单元构建了四种模型, 包括 PCs(纯碳), NCs(N 掺杂碳), FCs(F 掺杂碳)和 FNCs(F, N 共掺杂碳). 当 K 原子在这些模型上吸附时, 优化得到最稳定的模型结构(图 4e~4h), 其相应的结合能( $\Delta E_B$ )可通过如下的公式计算<sup>[53]</sup>:

$$\Delta E_B = E_K - E_{\text{Sub}} \quad (4)$$

其中  $E_K$  代表吸附在石墨烯系统上的 K 原子的总能量.  $E_{\text{Sub}}$  代表孤立的 K 原子和相应衬底的总能量. 可以看出, K 原子更倾向于吸附在石墨烯体系的六边形中心, 其中 PCs 的  $\Delta E_B$  为  $-1.19 \text{ eV}$ (图 4e). N 与 F 原子的引入将不可避免在石墨烯层中产生缺陷, 这样不仅会增加活性位点, 而且还会提供电子缺陷, 从而提高对 K 结合能, NCs 和 FCs 的  $\Delta E_B$  分别为  $-2.57 \text{ eV}$  和  $-2.55 \text{ eV}$ (图 4f, 4g), 均高于未掺杂的碳结构(支持信息图 S5). 特别的,

得益于 N 和 F 共掺杂的协同效应, FNCs 表现出了最高的结合能( $-3.12 \text{ eV}$ , 图 4h), 因而具有最优异的储钾能力, 电化学性能最佳. 为了进一步探究吸附 K 的电子结构和成键特性, 电荷差分密度可通过如下的公式计算<sup>[59]</sup>:

$$\Delta\rho = \rho(\text{K} + \text{substrate}) - \rho(\text{K}) - \rho(\text{substrate}) \quad (5)$$

其中  $\Delta\rho$  代表电荷差分密度,  $\rho(\text{K} + \text{substrate})$  代表钾原子吸附在衬底上的电荷密度,  $\rho(\text{K})$  代表单个钾原子的电荷密度,  $\rho(\text{substrate})$  代表衬底的电荷密度. 如图 4i~4l 所示, 构建的系统模型中 K 原子都会失去电子, 并且在 K 原子和石墨烯之间的中间区域会发生电荷积累, 表明吸附的 K 原子与相邻原子之间形成了离子键. 具体地, PCs 的电荷已经开始转移到键合的碳上, 而低结合能表现出较弱的电荷转移(图 4i). 相比之下, NCs 和 FCs 模型表现出电子聚集的趋势, 电荷密度更倾向于在 N 或 F 掺杂的位点积累(图 4j, 4k). 值得说明的是, FNCs 将 F, N 共掺杂位点与电子缺陷相结合, 模型表现更加具有接受电子和成键的趋势(图 4l). 因此, FNCs 具有更强的 K 吸附能力和更快的电荷转移动力学.

为了进一步探究 FNCPC 在器件中的实际应用情况, 我们将其作为负极, 商业化 AC 为正极构筑了钾离子电

容器(AC//FNCPC, 图5a). 其中, 商业化AC呈不规则的块状形貌(支持信息图S6), 具有大量的微孔和高的比表面积, 可以进行快速的离子吸脱附. 这种基于物理吸脱附机制的AC在 $0.05 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下具有 $72.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 并且在 $0.05 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下依然具有 $50.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量保持, 并且表现出优异的循环稳定性(支持信息图S7和S8). 需要说明的是, 由于FNCPC充放电过程中出现较大的首次不可逆容量损失, 因而器件构筑之前需要通过小电流对其进行预循环, 实现预钾化处理<sup>[60]</sup>.

如图5b所示, 构建出钾离子电容器的CV曲线没有表现出理想的矩形电容形状, 也没有明显氧化还原峰, 并且器件的恒电流充放电曲线呈准对称的三角形形状(图5c), 说明这是一种混合的存储机制<sup>[61]</sup>. 具体而言, 充电时 $\text{K}^+$ 嵌入FNCPC负极(法拉第反应),  $\text{PF}_6^-$ 吸附在AC表面(吸附过程), 而放电过程正好相反. 基于正、负电极的活性物质的总质量计算可知, 器件在 $205 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 功率密度下的最大能量密度为 $87.5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 并且在 $10250 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高功率密度下, 依然可以实现 $42.0 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高能量密度(图5d). 此外, 构筑的钾离子电容器在电流密度为 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环3000次的容量保持率为86.1%, 并且库伦效率接近于100%(图5e), 展现出极为广阔的应用前景.

### 3 结论

采用廉价的煤沥青为碳前驱, 引入适当的模板剂和掺杂剂, 通过直接高温碳化的方法制备了F、N共掺杂的多孔碳纳米片材料. 纳米片层的结构有效缩短了离子的传输路径, F、N共掺杂拓宽了碳的层间距, 缓解了体

积膨胀问题, 并且可形成更多的表面缺陷, 这为 $\text{K}^+$ 的存储提供更多的反应活性位点. 此外, 电化学动力学分析和DFT计算表明, FNCPC具备显著的赝电容特性和快速的 $\text{K}^+$ 储存能力. 得益于结构和化学性质的协同优化, FNCPC负极在 $0.05 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下具有 $438.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 在 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下依然具有 $212.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量保持(CPC仅有 $74.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 并且表现出优异的循环稳定性. 不仅如此, 我们将商业化AC为正极, FNCPC为负极构筑了钾离子电容器(AC//FNCPC), 该器件的最大能量密度为 $87.5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 并且在循环3000次具有86.1%的容量保持率, 展现出广阔的应用前景.

## 4 实验部分

### 4.1 材料的制备

将1 g煤沥青, 10 g氯化钠, 1 g聚四氟乙烯(PTFE)在研钵中进行研磨, 然后转移至球磨罐中球磨4 h, 使其均匀地混合, 接着将上述物料在管式炉中进行高温碳化. 碳化是在氩气的气氛中进行, 先从室温以 $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温1 h, 然后再以 $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温2 h, 最后自然冷却至室温. 将碳化处理的物料用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸进行酸洗, 然后用去离子水洗涤至中性, 最后在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的鼓风干燥箱中干燥一晚得到F、N共掺杂的多孔碳纳米片, 将这种氟氮双掺杂的煤沥青衍生碳材料命名为FNCPC. 作为实验的对照样, CPC为纯煤沥青衍生的碳材料, FCPC为氟掺杂的煤沥青衍生碳材料, NCPC为引入NaCl模板的煤沥青衍生碳材料.

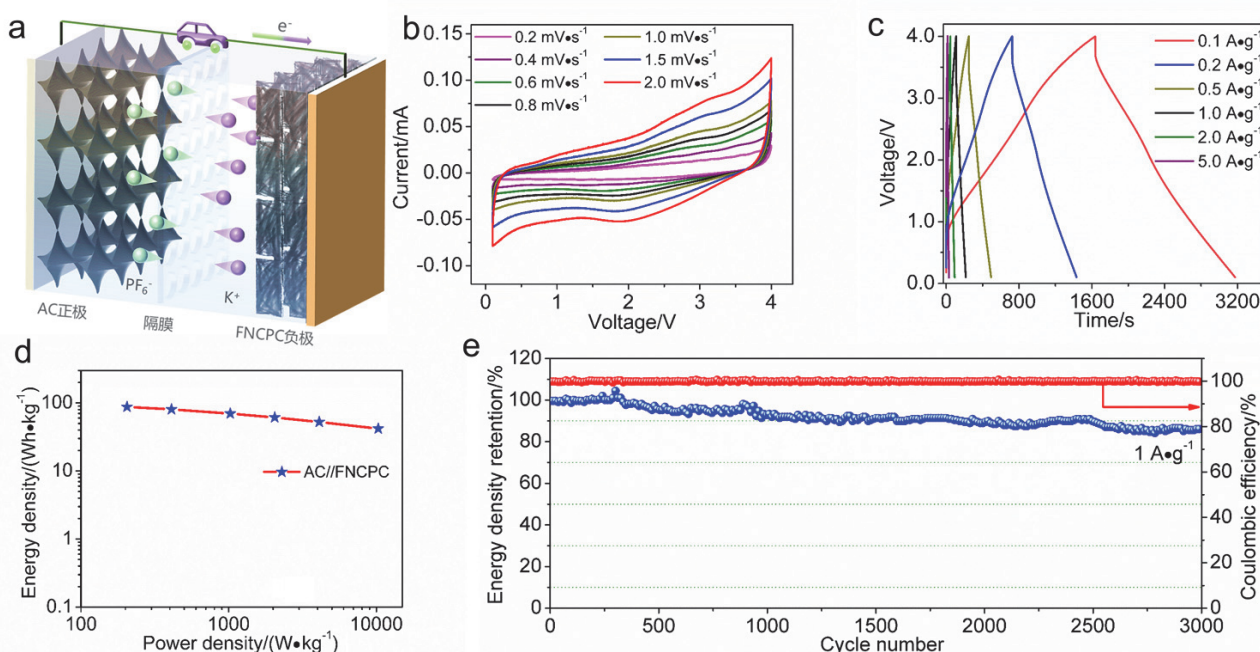


图5 钾离子电容器(AC//FNCPC)的(a)器件组装示意图, (b) CV曲线, (c)充放电曲线, (d)能量密度-功率密度曲线, (e)循环性能图

Figure 5 (a) Schematic illustration of the assembled device, (b) CV curves, (c) charge-discharge curves, (d) energy-power density curves, and (e) cycling performance of the constructed PIC (AC//FNCPC)

## 4.2 材料的表征

采用场发射电子显微镜(FESEM, TESCAN MA-IA3)、透射电子显微镜(HRTEM, TECNAI G2 F20)和能量色散 X 射线光谱(EDS)对样品的微观形貌和结构进行表征. X 射线衍射谱(XRD)是采用 Bruker D8 Advance 通过使用 Cu K $\alpha$  激发源测试的, 并使用 HORIBA Scientific Lab RAM HR 拉曼光谱仪系统进行 Raman 光谱测试. X 射线光电子能谱(XPS)的测试分析是在具有 Al K $\alpha$  (1486.6 eV)激发源的 PerkinElmer PHI 550 光谱仪上进行的, 并采用 ASAP-2020 表面积分析仪对样品进行氮气吸附-脱附等温线和孔径分布的测试.

## 4.3 电极的制备

负极的电极制备是将合成的碳材料(CPC、NCP、FCPC、FNCPC)、乙炔黑和羧甲基纤维素钠(CMC)以质量比为 7:2:1 均匀地分散在去离子水中进行球磨 4 h 混浆, 然后把混合好的浆料刮涂到铜箔集流体, 然后在真空下 80 °C 干燥 12 h. 正极的电极制备类似于负极, 区别在于分别使用商业化活性炭(AC)和铝箔作为活性物质和集流体. 半电池的组装是在充满氩气的手套箱中完成的, 分别使用煤沥青衍生碳或 AC 作为工作电极, 钾金属作为对电极和参比电极. 0.8 mol·L<sup>-1</sup> 的 KPF<sub>6</sub> 溶解在碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)混合溶剂(体积比为 1:1)中作为电解液, 并使用玻璃纤维膜(Whatman, GF/C)作为隔膜.

## 4.4 器件的组装与性能测试

钾离子电容器(AC//FNCPC)的组装采用预钾化处理的 FNCPC 负极和 AC 正极, 并使用与半电池相同的有机电解液. 其中, 负极的预钾化处理是采用电化学预钾化策略, 先将负组组装成半电池, 并以 0.05 A·g<sup>-1</sup> 的小电流密度对其进行充放电 5 圈, 然后拆出手套箱中拆开电池, 得到预钾化后的负电极, 再进行器件组装. 循环伏安曲线(CV)和电化学阻抗(EIS)是在电化学工作站(CHI 760E)测试完成的. 恒电流充放电和循环寿命测试是使用 CT20001A 电池测试仪(LAND)进行的. 器件的能量密度和电流密度是基于活性材料的总质量计算的, 并且所有的电化学测试和电荷存储机理研究均是在室温下进行的.

## 4.5 密度泛函理论计算

密度泛函理论计算(DFT)是采用 VASP 软件系统运行的, 其中具有 Perdew-Burke-Ernzerhof 功能的广义梯度逼近(GGA)用于描述交换相关性的电子相互作用能. 计算中使用了 Grimme 的半经验 DFT-D3 方案, 方便用于描述范德华相互作用的长距离, 并且计算中的平面波基能量截止值设定为 450 eV. 此外, 在几何优化过程中, 将原子上的 Hellmann-Feynman 力收敛准则设置为低于 0.2 eV·nm<sup>-1</sup>. 自洽计算的公差至少达到总能量的 10<sup>-1</sup> eV. 对于单层模型, 采用 Monkhorst-Pack 方法以 3×3×

1 k 点对布里渊区进行了采样. 同时在沿垂直于片层的 *c* 轴方向选择了 1.3 nm 的真空层, 以避免周期性的相互作用.

## References

- [1] Wang, C.; Liu, T.; Yang, X.; Ge, S.; Stanley, N. V.; Rountree, E. S.; Leng, Y.; McCarthy, B. *Nature* **2022**, *611*, 485.
- [2] Yang, Z.; Zhang, J.; Kintner-Meyer, M. C. W.; Lu, X.; Choi, D.; Lemmon, J. P.; Liu, J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577.
- [3] Bi, S.; Banda, H.; Chen, M.; Niu, L.; Chen, M.; Wu, T.; Wang, J.; Wang, R.; Feng, J.; Chen, T.; Dinca, M.; Kornyshev, A. A.; Feng, G. *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 552.
- [4] Chang, Z.; Qiao, Y.; Yang, H.; Deng, H.; Zhu, X.; He, P.; Zhou, H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 139 (in Chinese). (常智, 乔羽, 杨慧军, 邓瀚, 朱星宇, 何平, 周豪慎, 化学学报, **2021**, *79*, 139.)
- [5] Amatucci, G. G.; Badway, F.; Du Pasquier, A.; Zheng, T. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A930.
- [6] Ding, J.; Hu, W.; Paek, E.; Mitlin, D. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6457.
- [7] Li, B.; Zheng, J.; Zhang, H.; Jin, L.; Yang, D.; Lv, H.; Shen, C.; Shellikeri, A.; Zheng, Y.; Gong, R.; Zheng, J. P.; Zhang, C. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705670.
- [8] Aravindan, V.; Gnanaraj, J.; Lee, Y.; Madhavi, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11619.
- [9] Naoi, K.; Ishimoto, S.; Miyamoto, J.; Naoi, W. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9363.
- [10] Shao, M.; Li, C.; Li, T.; Zhao, H.; Yu, W.; Wang, R.; Zhang, J.; Yin, L. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2006561.
- [11] Gu, X.; Hong, Y.; Ai, G.; Wang, C.; Mao, W. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 644 (in Chinese). (顾晓瑜, 洪晔, 艾果, 王朝阳, 毛文峰, 化学学报, **2018**, *76*, 644.)
- [12] Wu, L.; Gu, M.; Feng, Y.; Chen, S.; Fan, L.; Yu, X.; Guo, K.; Zhou, J.; Lu, B. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2109893.
- [13] Hu, Y.; Fan, L.; Rao, A. M.; Yu, W.; Zhuoma, C.; Feng, Y.; Qin, Z.; Zhou, J.; Lu, B. *Natl. Sci. Rev.* **2022**, *9*, nwaa134.
- [14] Fan, L.; Hu, Y.; Rao, A. M.; Zhou, J.; Hou, Z.; Wang, C.; Lu, B. *Small Methods* **2021**, *5*, 202101131.
- [15] Liu, S.; Kang, L.; Henzie, J.; Zhang, J.; Ha, J.; Amin, M. A.; Hossain, M. S. A.; Jun, S. C.; Yamauchi, Y. *ACS Nano* **2021**, *15*, 18931.
- [16] Dong, S.; Lv, N.; Wu, Y.; Zhu, G.; Dong, X. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2100455.
- [17] Wang, B.; Zhang, Z.; Yuan, F.; Zhang, D.; Wang, Q.; Li, W.; Li, Z.; Wu, Y. A.; Wang, W. *Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, 131093.
- [18] Zhang, D.; Li, L.; Deng, J.; Gou, Y.; Fang, J.; Cui, H.; Zhao, Y.; Shang, K. *ChemSusChem* **2021**, *14*, 1974.
- [19] Sajjad, M.; Cheng, F.; Lu, W. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 25450.
- [20] Liu, M.; Chang, L.; Le, Z.; Jiang, J.; Li, J.; Wang, H.; Zhao, C.; Xu, T.; Nie, P.; Wang, L. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 5837.
- [21] Dong, Q.; Wu, F.; Bai, Y.; Wu, C. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1461 (in Chinese). (董瑞琪, 吴锋, 白莹, 吴川, 化学学报, **2021**, *79*, 1461.)
- [22] Vaalma, C.; Buchholz, D.; Passerini, S. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *9*, 41.
- [23] Pramudita, J. C.; Sehwat, D.; Goonetilke, D.; Sharma, N. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602911.
- [24] Eftekhari, A.; Jian, Z.; Ji, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 4404.
- [25] Fan, L.; Ma, R.; Zhang, Q.; Jia, X.; Lu, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 10500.
- [26] Wang, J.; Wang, H.; Zang, X.; Zhai, D.; Kang, F. *Batteries & Supercaps* **2021**, *4*, 554.
- [27] Wu, X.; Chen, Y.; Xing, Z.; Lam, C. W. K.; Pang, S.; Zhang, W.; Ju, S. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900343.
- [28] Ye, J.; Simon, P.; Zhu, Y. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 191.
- [29] Kumar, R.; Sahoo, S.; Joanni, E.; Singh, R. K.; Kar, K. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 20306.
- [30] Ding, H.; Zhou, J.; Rao, A. M.; Lu, B. *Natl. Sci. Rev.* **2021**, *8*, nwaa276.
- [31] Li, S.; Deng, H.; Chu, Z.; Wang, T.; Wang, L.; Zhang, Q.; Cao, J.; Cheng, Y.; Huang, Y.; Zhu, J.; Lu, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 50005.
- [32] Sun, Y.; Wang, H.; Wei, W.; Zheng, Y.; Tao, L.; Wang, Y.; Huang, M.; Shi, J.; Shi, Z.; Mitlin, D. *ACS Nano* **2021**, *15*, 1652.

- [33] Deng, H.; Wang, L.; Li, S.; Zhang, M.; Wang, T.; Zhou, J.; Chen, M.; Chen, S.; Cao, J.; Zhang, Q.; Zhu, J.; Lu, B. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2107246.
- [34] Yuan, F.; Sun, H.; Zhang, D.; Li, Z.; Wang, J.; Wang, H.; Wang, Q.; Wu, Y.; Wang, B. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *611*, 513.
- [35] Li, Q.; Sun, Y.; Shi, K.; Li, J.; Jian, W.; Zhang, W.; Li, H.; Wu, M.; Dang, H.; Liu, Q. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 14401.
- [36] Liu, M.; Chang, L.; Wang, J.; Li, J.; Jiang, J.; Pang, G.; Wang, H.; Nie, P.; Zhao, C.; Xu, T.; Wang, L. *J. Power Sources* **2020**, *469*, 228415.
- [37] Li, Z.; Lin, J.; Li, B.; Yu, C.; Wang, H.; Li, Q. *J. Energy Storage* **2021**, *44*, 103437.
- [38] Zhang, C.; Li, Q.; Wang, T.; Miao, Y.; Qi, J.; Sui, Y.; Meng, Q.; Wei, F.; Zhu, L.; Zhang, W.; Cao, P. *Nanoscale* **2022**, *14*, 6339.
- [39] Gao, J.; Wang, G.; Wang, W.; Yu, L.; Peng, B.; El-Harairy, A.; Li, J.; Zhang, G. *ACS Nano* **2022**, *16*, 6255.
- [40] Ghosh, S.; Barg, S.; Jeong, S. M.; Ostrikov, K. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001239.
- [41] Huang, L.; Luo, Z.; Luo, M.; Zhang, Q.; Zhu, H.; Shi, K.; Zhu, S. *J. Energy Storage* **2021**, *38*, 102509.
- [42] Wang, P.; Gong, Z.; Wang, D.; Hu, R.; Ye, K.; Gao, Y.; Zhu, K.; Yan, J.; Wang, G.; Cao, D. *Electrochim. Acta* **2021**, *389*, 138799.
- [43] Zhang, T.; Mao, Z.; Shi, X.; Jin, J.; He, B.; Wang, R.; Gong, Y.; Wang, H. *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 158.
- [44] Guo, W.; Geng, C.; Sun, Z.; Jiang, J.; Ju, Z. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *623*, 1075.
- [45] Chen, Y.; Xi, B.; Huang, M.; Shi, L.; Huang, S.; Guo, N.; Li, D.; Ju, Z.; Xiong, S. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2108621.
- [46] Huang, S.; Li, Z.; Wang, B.; Zhang, J.; Peng, Z.; Qi, R.; Wang, J.; Zhao, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1706294.
- [47] Jiang, J.; Yuan, J.; Nie, P.; Zhu, Q.; Chen, C.; He, W.; Zhang, T.; Dou, H.; Zhang, X. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 3956.
- [48] Wei, F.; He, X.; Ma, L.; Zhang, H.; Xiao, N.; Qiu, J. *Nano Micro Lett.* **2020**, *12*, 1.
- [49] Li, S.; Liu, P.; Zheng, X.; Wu, M. *Electrochim. Acta* **2022**, *428*, 140921.
- [50] Ghosh, S.; Bhattacharjee, U.; Patchaiyappan, S.; Nanda, J.; Dudney, N. J.; Martha, S. K. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2100135.
- [51] Na, W.; Jun, J.; Park, J. W.; Lee, G.; Jang, J. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 17379.
- [52] Jiang, J.; Nie, P.; Ding, B.; Zhang, Y.; Xu, G.; Wu, L.; Dou, H.; Zhang, X. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 23283.
- [53] Sim, Y.; Kim, S. J.; Janani, G.; Chae, Y.; Surendran, S.; Kim, H.; Yoo, S.; Seok, D. C.; Jung, Y. H.; Jeon, C.; Moon, J.; Sim, U. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *507*, 145157.
- [54] Jiang, Y.; Yang, Y.; Xu, R.; Cheng, X.; Huang, H.; Shi, P.; Yao, Y.; Yang, H.; Li, D.; Zhou, X.; Chen, Q.; Feng, Y.; Rui, X.; Yu, Y. *ACS Nano* **2021**, *15*, 10217.
- [55] Lu, X.; Pan, X.; Fang, Z.; Zhang, D.; Xu, S.; Wang, L.; Liu, Q.; Shao, G.; Fu, D.; Teng, J.; Yang, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 41619.
- [56] Zhuang, Q.; Yang, Z.; Zhang, L.; Cui, Y. *Prog. Chem.* **2020**, *32*, 761.
- [57] Shen, L.; Lv, H.; Chen, S.; Kopold, P.; van Aken, P. A.; Wu, X.; Maier, J.; Yu, Y. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700142.
- [58] Le, Z.; Liu, F.; Nie, P.; Li, X.; Liu, X.; Bian, Z.; Chen, G.; Wu, H. B.; Lu, Y. *ACS Nano* **2017**, *11*, 2952.
- [59] Valencia, F.; Romero, A. H.; Ancilotto, F.; Silvestrelli, P. L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14832.
- [60] Jin, L.; Shen, C.; Shellikeri, A.; Wu, Q.; Zheng, J.; Andrei, P.; Zhang, J.; Zheng, J. P. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 2341.
- [61] Li, J.; Hu, X.; Zhong, G.; Liu, Y.; Ji, Y.; Chen, J.; Wen, Z. *Nano Micro Lett.* **2021**, *13*, 1.

(Cheng, B.)