

混合工艺对氧化物/硫化物复合固态电解质电化学性能的影响

张冠华^{*,a} 杨子涵^a 马越^{*,b}

(^a 西北工业大学伦敦玛丽女王大学工程学院 西安 710100)

(^b 西北工业大学材料科学与工程学院 西安 710100)

摘要 随着新能源汽车的普及,全固态电池由于其高安全性和高能量密度而受到广泛关注.氧化物/硫化物复合固态电解质兼具硫化物的低晶界电阻、室温加工性与界面电阻以及氧化物优异的电化学稳定性和低成本等优点,成为研究的热点.但是目前复合固态电解质中氧化物的质量分数过低($w < 10\%$),限制了成本的进一步下降和稳定性的进一步提高.以 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)/ $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$ (LPS) 复合电解质作为示例性体系,通过对不同混合工艺的探究,成功制备了氧化物粒径细小且分散均匀的复合固态电解质,获得更高的离子电导率和对锂循环性能.以此组装的全固态电池在 100 次循环后,容量保持率高达 99%,显示出卓越的电化学稳定性.

关键词 氧化物固态电解质; 硫化物固态电解质; 全固态电池; 变速球磨; 锂离子电导率

Effect of Mixing Strategy on Electrochemical Performance of Oxide/Sulfide Solid Electrolyte

Zhang, Guanhua^{*,a} Yang, Zihan^a Ma, Yue^{*,b}

(^a Queen Mary University of London Engineering School, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710100)

(^b School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710100)

Abstract With the widespread development of new energy vehicles, all-solid-state batteries have attracted wide attention because of their high safety and high energy density. The oxide/sulfide solid electrolyte is expected to combine the low grain boundary resistance, room temperature workability and low interfacial resistance of sulfide with the excellent electrochemical stability and low cost of oxides. However, the lack of reliable preparation techniques for composite solid electrolytes with higher oxide content limits the further reduction of cost and the further improvement of stability. In this work, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)/ $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$ (LPS) electrolyte was employed as an example system for the synthesis of sulfide-based solid electrolyte with high oxide content via grinding and subsequent hot compressing. The LATP and LPS was mixed through normal grinding (Gr), low speed ball grinding (LB) and variable speed ball grinding (VB). The results showed that grain refinement of oxide and the decrease of pore content were achieved by VB. In addition, the distribution of S and Ti elements proved that LATP was uniformly dispersed in the VB-LATP/LPS (LATP/LPS prepared by VB). According to the X-ray diffraction (XRD) pattern, the distortion of LATP and LPS lattice in VB-LATP/LPS was attributed to the mutual diffusion of oxygen and sulfur atoms at the interface. As a result, VB-LATP/LPS exhibited high lithium ion conductivity ($3.35 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), low electron conductivity ($1.53 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) and relatively low lithium ion migration activation energy ($11.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) at room temperature. Besides, the good interfacial bonding state and addition of hard oxides contributed to the high stability of the electrolyte/lithium interface. Furthermore, the all-solid-state battery assembled by VB-LATP/LPS showed a high capacity retention rate of 99% after 100 cycles, demonstrating excellent electrochemical stability. Such synthesis idea of combination with soft sulfide electrolyte and hard oxide electrolyte provides a feasible strategy for the synthesis of cost effective composite solid electrolytes.

Keywords oxide solid electrolyte; sulfide solid electrolyte; all-solid-state battery; variable speed ball mill; lithium-ion conductivity

1 引言

全固态电池令人鼓舞的特性在相关研究领域引发了巨大的研发热情^[1-5]. 目前, 硫化物或氧化物固体电解质的最高室温离子电导率已经超过 $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[6-7]. 吴等^[8-9]已经在实验室条件下实现了硫化物固态电池超长

循环寿命. 然而, 固态电解质单纯具有高离子电导率难以实现其在全固态电池的产业化应用^[10]. 阻碍固态电解质产业化的原因通常有: (i) 高性能硫化物固态电解质的成本高昂^[11-12]; (ii) 无法实现固态电解质晶粒界面间的良好结合^[13-14]; (iii) 固态电解质与固体电极之间的刚性界面接触导致反应动力学迟缓和“化学机械故障”^[15].

* E-mail: guanhua20010926@mail.nwpu.edu.cn, mayue04@nwpu.edu.cn

Received May 5, 2023; published August 14, 2023.

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

上述挑战已成为先进固体无机电解质研究需要攻克的重要问题^[16-19].

复合化已成为解决固态电解质产业化障碍的可行路径之一. 氧化物/硫化物复合电解质旨在结合氧化物和硫化物固态电解质的各自优点, 形成具有高离子电导率、低成本、良好加工性能以及循环稳定性的电解质体系^[20-21]. Rangasamy 等^[22]在 2014 年成功制备了 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 和 Li_3PS_4 (LPS) 的复合固态电解质, 提高了母体电解质的离子电导率, 并增强了固态电解质与金属锂的相容性. 但是该研究中氧化物固态电解质的质量分数低于 10%, 而提高氧化物含量有利于降低全固态电池的成本以实现产业化应用. 提高复合固态电解质中氧化物的关键在于实现氧化物固态电解质的均匀分散并改善氧化物与硫化物之间的界面结合.

为了获得稳定的锂离子界面传输通道, 本工作构建了以硫化物作为主体材料, 氧化物颗粒镶嵌在其中的复合电解质模型. 但为了避免复合电解质在拥有两者优点的同时, 具备两者的缺点, 电解质的选取应当满足以下要求: (i) 硫化物应当具有较好的化学稳定性, 以避免与正负极之间发生强烈的副反应; (ii) 复合电解质中应当存在玻璃相, 改善两相界面; (iii) 氧化物与硫化物之间应当具有相似的晶体结构, 且离子电导率较高. thio-LISICON II 型的玻璃陶瓷相 $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$ 中不含有高价金属原子且 $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ 含量较高, 循环时在界面处能够形成稳定的钝化层^[23]. 而 NaSICON 型 LATP 具有与之相似晶体结构, 且室温离子电导率在 0.3 mS 以上^[24]. 因此本工作以 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{-Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)/ $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$ (LPS) 复合电解质作为示例性体系, 探究了混合工艺对于 LATP 粒

径、分散性和界面结合方式的影响. 此外还讨论了变速球磨得到的复合固态电解质的锂离子传导机理和以此组装的全固态电池的循环稳定性.

2 结果与讨论

2.1 LATP/LPS 复合固态电解质的形貌结构特征

氧化物固态电解质晶粒“坚硬”, 机械加工性能差, 但是价格低廉且空气稳定性好, 而硫化物固态电解质晶粒“柔软”, 机械加工性能好, 但是价格高昂. 如图 1 所示, 通过研磨、低速球磨和变速球磨三种方法分别制备 LATP 质量分数为 20% 的 LATP/LPS 复合固态电解质, 分别标记为 Gr-LATP/LPS、LB-LATP/LPS 和 VB-LATP/LPS.

图 2 为不同混合工艺制备的复合固态电解质的扫描电子显微镜(SEM)形貌和能谱图(EDS). 从图 2a 可以发现, Gr-LATP/LPS 中存在直径超过 20 μm 的晶粒聚集区, 由能谱图可知, 聚集区内 Ti 元素富集, 而 S 元素缺失, 说明聚集区内为 LATP 的二次晶粒. 这表明研磨法无法实现 LATP 在 LPS 中的均匀分散, 此外 LATP 晶粒的聚集会严重阻断锂离子在电解质中的传播路径. 图 2a 显示 LATP 晶粒相比于硫化物的棱角更加尖锐, 对图 2b, 2c 中红圈内部进行点扫描发现其 Ti 元素更加富集, 表明该位置存在 LATP 晶粒. 图 2b 显示 LB-LATP/LPS 中 LATP 分散较为均匀, 但存在粒径较大的二次晶粒, 同时由于 LATP 和 LPS 在冷却过程中所受到的热应力不同, 这些较大的晶粒容易成为裂纹和孔隙的起源. 图 2c 为 VB-LATP/LPS 形貌, 在视野范围内未发现粒径较

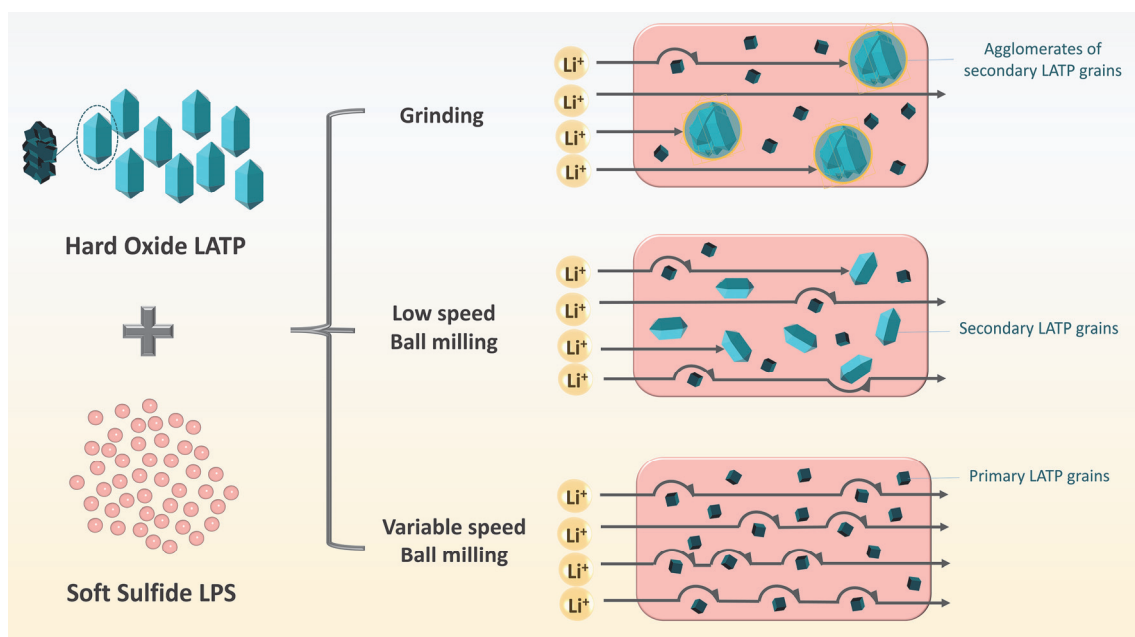


图 1 不同混合工艺的 LATP/LPS 复合固态电解质示意图

Figure 1 Schematic diagram of LATP/LPS solid electrolyte by different mixing processes

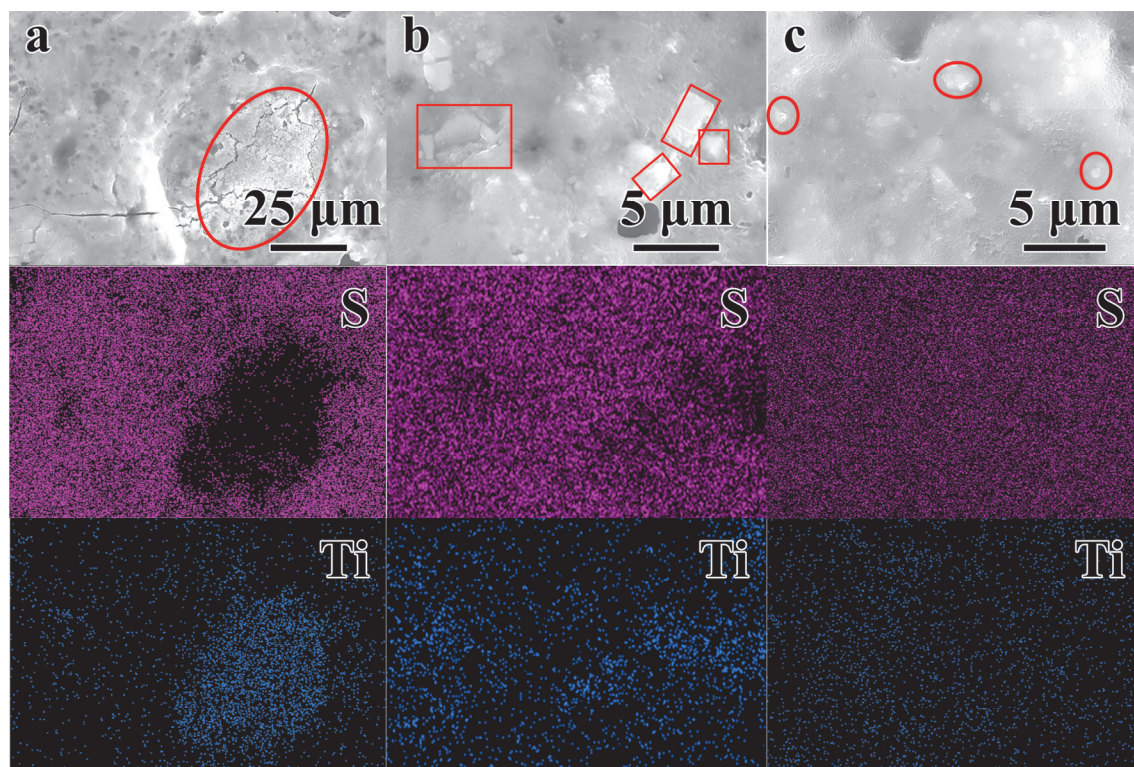


图2 不同混合工艺的 LATP/LPS 复合固态电解质的扫描电子显微镜(SEM)形貌及能谱图(EDS)

(a) Gr-LATP/LPS; (b) LB-LATP/LPS; (c) VB-LATP/LPS

Figure 2 SEM and EDS images of LATP/LPS solid electrolytes prepared by different mixing processes

(a) Gr-LATP/LPS, (b) LB-LATP/LPS and (c) VB-LATP/LPS

大的二次晶粒,说明变速球磨后 LATP 的晶粒粒径相比于研磨和低速球磨出现一定程度的减小.而如图 S1(见支持信息)所示,仅使用高能球磨无法实现 LATP 的均匀分布.此外,根据 Rangasamy 等^[22]的研究可知,在氧化物/硫化物复合固态电解质中存在三种不同的锂离子迁移方式:即氧化物固态电解质内迁移、硫化物固态电解质内迁移和界面迁移.其中,界面迁移的速率最快,而较小的粒径有利于增大界面的接触面积同时有利于较少锂离子的迁移路径.

图3为X射线衍射(XRD)对不同混合工艺复合固态电解质的测试结果,与 LPS 标样和 LATP (#35-0754)卡片相比,Gr-LATP/LPS、LB-LATP/LPS 和 VB-LATP/LPS 中未出现新的衍射峰,这说明混合工艺未导致新相的出现.但是,相比于 LB-LATP/LPS 和 VB-LATP/LPS,Gr-LATP/LPS 中 LATP 衍射峰的强度明显更大,这说明 Gr-LATP/LPS 中 LATP 无法在热处理过程中被 LPS 包裹,从而暴露出来,这与 SEM 结果相一致.此外,对 23.5° 到 25° 位置的衍射峰进行放大分析发现,Gr-LATP/LPS、LB-LATP/LPS 和 VB-LATP/LPS 中 LATP(113)晶面衍射峰的位置分别为 24.7°、24.5° 和 24.3°.同时,硫化物衍射峰(≈27.3°)的位置向右偏移.这说明在变速球磨和热处理过程中会出现硫原子和氧原子之间的相互扩散,造成 LATP 的晶面间距的变大和硫化物晶面间距变小,这

有利于进一步改善界面电荷层从而提高离子电导率.氧化物固态电解质的加入会导致硫化物中部分位置的硫原子被氧原子所取代,而掺氧硫化物相比于纯硫化物具有更高的对磷酸铁锂(LFP)稳定性^[25].另一方面,衍射峰半峰宽的宽度由大到小分别为 VB-LATP/LPS、LB-LATP/LPS 和 Gr-LATP/LPS,而半峰宽增大说明粒径的减小,这与 SEM 中的结果相一致.

2.2 LATP/LPS 复合固态电解质的电化学性能

图 4a~4c 显示了 Gr-LATP/LPS、LB-LATP/LPS 和 VB-LATP/LPS 在不同温度下的交流阻抗(EIS).固态电解质圆片的离子电导率(σ)计算公式为: $\sigma = d/(RS)$ ^[26-27],其中 R 为 EIS 测得的电阻(图 4a~4c), d 为固态电解质圆片的厚度(0.12 cm), S 为固态电解质圆片与金属锂的接触面积(2 cm²).因此,Gr-LATP/LPS、LB-LATP/LPS 和 VB-LATP/LPS 的室温离子电导率分别为 0.22、2.87 和 3.35 mS·cm⁻¹.这说明变速球磨获得了均匀分散的 LATP 一次晶粒,能够有效提高锂离子在固态电解质中的迁移速率.此外,根据 Arrhenius 方程(Eq. 1)^[28],

$$\sigma = \frac{A}{T} n \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

$\lg \sigma T$ 与 $1/T$ 之间可以建立线性关系,其中 σ 为离子电导

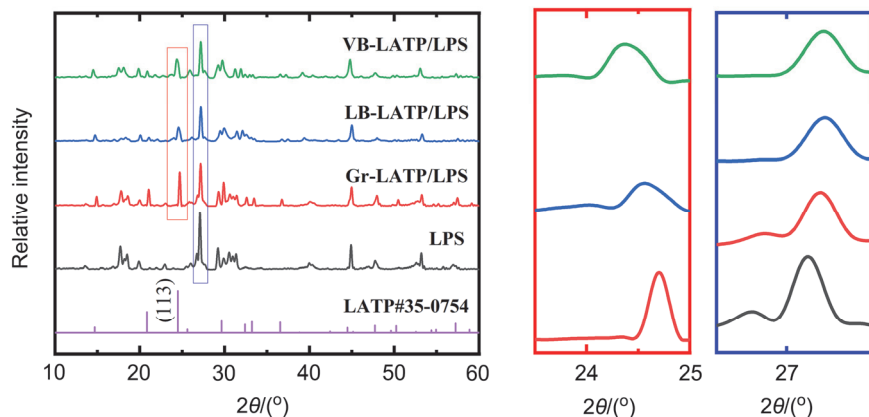


图3 不同混合工艺的 LATP/LPS 复合固态电解质的 X 射线衍射(XRD)图谱
Figure 3 XRD patterns of LATP/LPS solid electrolytes with different mixing processes

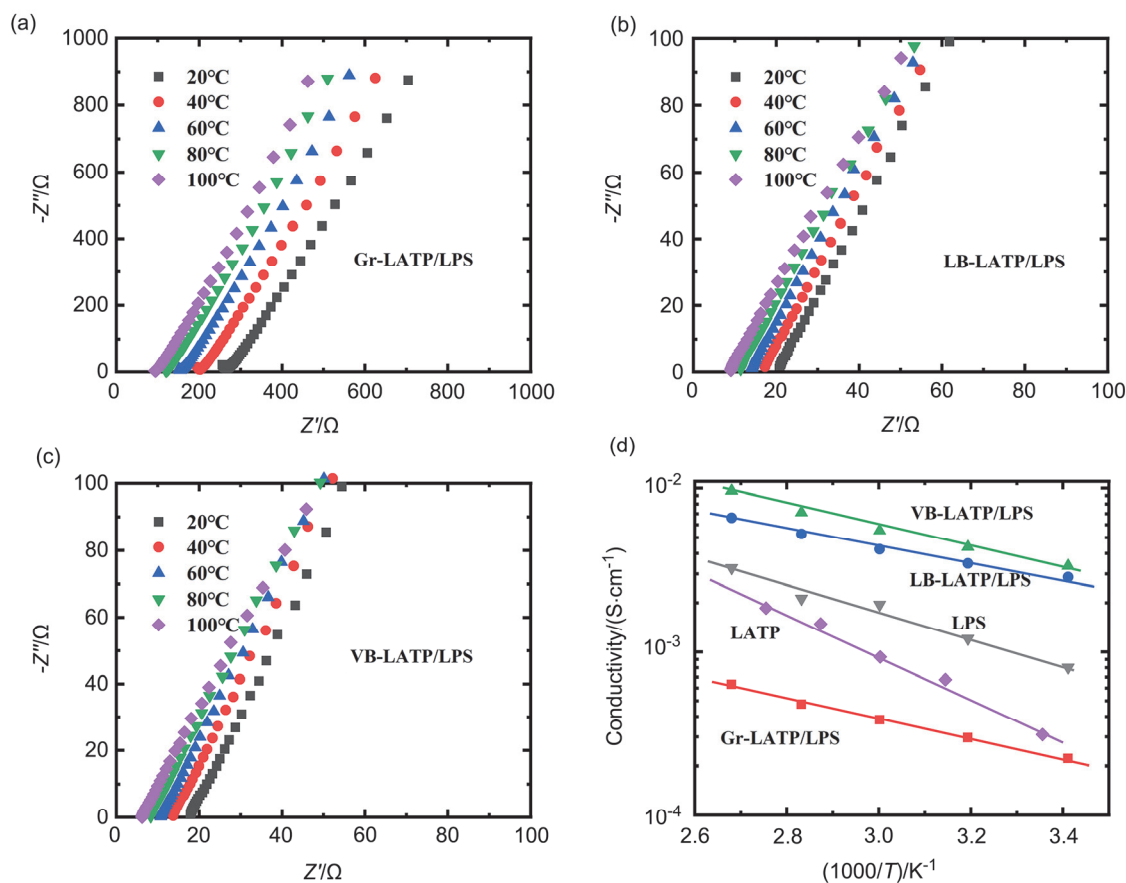


图4 不同混合工艺的 LATP/LPS 复合固态电解质的交流阻抗图(a~c)和离子电导率(d)
Figure 4 EIS (a~c) and ionic conductivity (d) of LATP/LPS solid electrolytes with different mixing processes

率, T 为温度, A 为指前因子, n 为迁移载流子浓度, E_a 为热活化过程的活化度, k_B 为玻尔兹曼常数. 由此可知, Gr-LATP/LPS、LB-LATP/LPS 和 VB-LATP/LPS 的锂离子迁移激活能分别为 11.66、10.40 和 11.75 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这说明不同混合工艺所造成的离子激活能的差异较小. XRD 显示在 VB-LATP/LPS 中, 两相间存在硫原子和氧

原子的相互扩散, 这会导致界面处硫氧原子的混乱排布. 同时, 硫原子和氧原子对锂离子的吸引力不同有利于两相界面处锂离子空位的形成, 减少锂迁移过程中所遇到的阻力. 因此, 如图 4d 所示, 相比于 LATP 和 LPS, VB-LATP/LPS 的锂离子迁移激活能更低, 并展现出更高的室温离子电导率.

进一步的, 对 VB-LATP/LPS 在 0.1 mA/cm^2 的条件下进行了 70 h 的锂对称电池测试. 从图 5 中可以看出, 该固态电解质的极化电压较小. 相比于硫化物固态电解质^[29], 氧化物复合后的复合固态电解质展现出更好的循环稳定性. 在纯硫化物中, 锂枝晶优先沿着硫化物的晶界生长, 在大电流下甚至会刺穿晶粒, 导致晶粒细化^[30]. 而由于氧化物相比于硫化物更“硬”, 同时氧原子和硫原子之间的相互扩散增加了晶界处的结合强度^[22], 使得锂枝晶的生长受到更大的阻力. 同时, 氧原子掺杂后的硫化物固态电解质在充放电过程中会与金属锂电极反应生成氧化锂, 从而在两者界面处形成稳定的钝化层. 此外, 如图 S2(见支持信息)所示, VB-LATP/LPS 的电子电导率为 $1.53 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而 LPS 的电子电导率为 $3.15 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 正如 Han 等^[31]证明的那样, 低的电子导率有利于锂枝晶的形成. 当然, 经过 30 h 循环后对称电池的极化电压小幅度增加了 0.02 V, 这是由于金属锂与 LPS 反应形成惰化层所引起的. 在此后的 40 h 的循环过程中, 极化电压保持稳定, 这说明该惰化层为自限型, 惰化层并不会进一步加宽.

2.3 LATP/LPS 复合固态电解质在全固态电池中的应用

为了进一步验证 LATP/LPS 复合固态电解质的实用性, 组装了全固态电池并进行循环性能测试, 而为了避

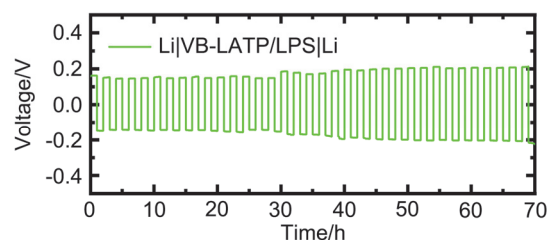


图 5 采用 VB-LATP/LPS 固态电解质的锂对称电池沉积剥离曲线
Figure 5 Plating/stripping curves of VB-LATP/LPS lithium symmetric cells

免硫化物与高压正极之间的剧烈副反应, 通过电解液浸泡法在正极表面构建正极-电解质界面膜(cathode/electrolyte interface, CEI 膜), 以此组装了 LFP|VB-LATP/LPS|Li 固态电池. 图 6a、6b 分别显示了 LB-LATP/LPS 和 VB-LATP/LPS 的充放电曲线. 工作电压为 2.5~3.8 V. LB-LATP/LPS 在第 1、5 和 10 圈的放电比容量分别为 116、98 和 69 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 而 VB-LATP/LPS 在第 1、5 和 10 圈的放电比容量相近, 没有发生容量的衰减, 同时其放电平台也高于 LB-LATP/LPS, 这说明该固态电解质在循环过程中的极化较小. 同时 VB-LATP/LPS 中氧化物固态电解质和硫化物固态电解质之间氧原子和硫原子存在相互扩散, 使得掺氧硫化物对 LFP 的稳定性相

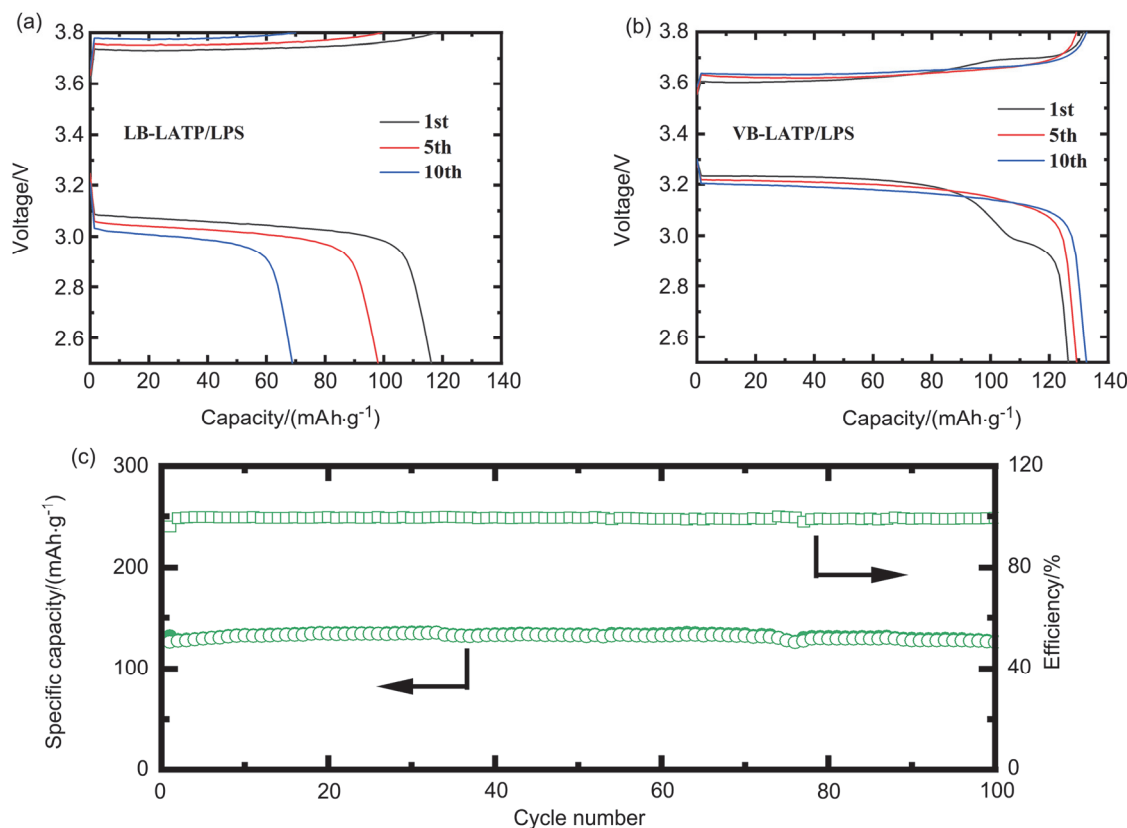


图 6 LFP|LATP/LPS|Li 固态电池的电化学性能

(a) LFP|LB-LATP/LPS|Li 的充放电曲线; (b) LFP|VB-LATP/LPS|Li 的充放电曲线; (c) LFP|VB-LATP/LPS|Li 的循环曲线

Figure 6 Electrochemical performance of LFP|LATP/LPS|Li solid state batteries

(a) Charge and discharge curves of LFP|LB-LATP/LPS|Li, (b) charge and discharge curves of LFP|VB-LATP/LPS|Li, (c) cycle curve of LFP|VB-LATP/LPS|Li

比于纯硫化物会有一定程度的改善^[25]. 因此, 图 6c 为 LFP|VB-LATP/LPS|Li 的循环曲线, 室温首圈放电比容量为 126.42 mAh·g⁻¹, 在经过 100 圈循环后几乎没有容量衰减. 同时, 除首圈外, 电池的库伦效率均接近 100%, 说明电池有着较好的可逆性.

3 结论

通过本工作的研究发现, 使用变速球磨法制备的 LATP/LPS 复合固态电解质中 LATP 分散均匀粒径小, 同时存在部分硫原子进入 LATP 晶粒内部从而改善两相界面, 获得更高的离子电导率和对锂循环性能. 以此组装的全固态电池在 100 次循环后, 容量保持率为 99%, 显示出卓越的电化学稳定性.

4 实验部分

4.1 试剂信息

Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP)和 Li₈P₂S₉ (LPS)分别根据金等^[32]和贾等^[23]的方法制备, LiFePO₄ (LFP)、Li 等试剂从阿拉丁公司购买, 球磨机为南京南大仪器有限公司购买的 QM-3SP2 行星式球磨机. 所有实验过程均在手套箱中进行.

4.2 LATP/LPS 复合固态电解质的制备

将 LPS 和 LATP 固态电解质按照 4:1 的质量比研磨预混合, 取 1 g 混合物放入 50 mL 的球磨罐(内衬为 Al₂O₃ 的不锈钢球磨罐)中, 加入 5 颗直径为 10 mm 和 15 颗直径为 5 mm 的 Al₂O₃ 磨珠. 在 120 r/min 条件下双向球磨 3 h. 低速球磨停止 1 h 后, 在 370 r/min 的条件下双向球磨 3 h. 之后将得到电解质粉末转移到热压模具中, 在 500 MPa 和 280 °C 热压条件处理 6 h(以获得高离子导体相并促进界面原子扩散), 冷却至室温后脱模即可得到复合固态电解质, 标记为 VB-LATP/LPS. 而仅进行低速球磨得到的复合电解质标记为 LB-LATP/LPS, 仅进行研磨得到的复合电解质标记为 Gr-LATP/LPS.

4.3 固态电池的组装

(1)正极的制备: 正极的制备方式与液态电池中正极的制备方式相同^[33]. 将活性材料磷酸铁锂(LFP)、导电剂(多壁碳纳米管)和粘结剂(聚偏氟乙烯, PVDF)按照 6:3:1 的质量比混合, 之后涂覆在铝箔上, 干燥后裁剪得到直径为 12 mm 的正极片, 该正极片中 LFP 的含量约为 0.5 mg·cm⁻². 此外, 为避免硫化物与高压正极的直接接触, 在正极片使用前需要在锂硫电解液[1 mol/L 双三氟甲基磺酰亚胺锂(LITFSI)+1,3-二氧环戊烷(DOL)/1,2-二甲氧基乙烷(DME) (V:V=1:1)+LiNO₃ (w=1%)]中浸泡 5 s, 用滤纸吸干后在 40 °C 下干燥 5 min.

(2)固态电池的组装: 在测试模具中依次放入正极片、复合电解质和表面抛光的锂金属. 之后在 130 °C, 500 MPa 的条件下进行热压 1 h, 得到固态电池.

4.4 测试设备

SEM 图像由 Merlin Compact 在 15 kV 的工作电压下测试得到(应保证样品从惰性气体环境中取出到真空室的真空度下降至 0.1 MPa 中间的时间间隔小于 10 s). XRD 采用 Rigaku D/max-2000(使用德恩光学定制的圆槽, 并用聚酰亚胺胶带密封以保证测试过程中隔绝空气)X 射线衍射仪. 扫速为 2 (°)/min, 步长为 0.02°. 离子电导率采用 CHI604d 进行测试, 测试压力为 500 MPa, 频率为 10⁶~1 Hz. LFP|VB-LATP/LPS|Li 全固态电池的循环性能使用 NEWARE BTS-610 恒流充放电仪测试, 对锂和固态电池循环测试的测试压力为 500 MPa, 测试温度为 40 °C.

References

- [1] Tian, S. W.; Zhou, L. X.; Zhang, B. Q.; Zhang, J. J.; Du, X. F.; Zhang, H.; Hu, S. J.; Yuan, Z. X.; Han, P. X.; Li, S. L.; Zhao, W.; Zhou, X. H.; Cui, G. L. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1410 (in Chinese). (田宋炜, 周丽雪, 张秉乾, 张建军, 杜晓璠, 张浩, 胡思伽, 苑志祥, 韩鹏献, 李素丽, 赵伟, 周新红, 崔光磊, 化学学报, **2022**, *80*, 1410.)
- [2] Zheng, L.; Yi, R.; Zheng, N.; Shen, Y.; Chen, L. *Chin. J. Chem.* **2023**, *41*, 814.
- [3] Qu, X.; Guo, Y.; Liu, X. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 2559.
- [4] Zhang, X.; Liu, R.; Wang, L.; Fu, H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 670 (in Chinese). (张欣欣, 刘荣, 王蕾, 付宏刚, 化学学报, **2021**, *79*, 670.)
- [5] Li, Z.; Peng, Z.; Sun, R.; Qin, Z.; Liu, X.; Wang, C.; Fan, H.; Lu, S. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 2599.
- [6] Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsui, A. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682.
- [7] Liang, Q.; Guo, Y.; Guo, J.; Xiang, M.; Liu, X.; Bai, W.; Ning, P. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1526 (in Chinese). (梁其梅, 郭昱娇, 郭俊明, 向明武, 刘晓芳, 白玮, 宁平, 化学学报, **2021**, *79*, 1526.)
- [8] Li, Y.; Wu, Y.; Ma, T.; Wang, Z.; Gao, Q.; Xu, J.; Chen, L.; Li, H.; Wu, F. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2201732.
- [9] Ma, T. H.; Wang, Z. X.; Wu, D. X.; Lu, P. S.; Zhu, X.; Yang, M.; Peng, J.; Chen, L. Q.; Li, H.; Wu, F. *Energy Environ. Sci.* **2023**, *16*, 2142.
- [10] Sun, C. W.; Liu, J.; Gong, Y. D.; Wilkinson, D. P.; Zhang, J. J. *Nano Energy* **2017**, *33*, 363.
- [11] Zhang, Q.; Cao, D. X.; Ma, Y.; Natan, A.; Aurora, P.; Zhu, H. L. *Adv. Mater.* **2019**, *31*.
- [12] Jia, Z.; Zhang, X.; Qian, M.; Jin, Y.; Xiong, Y. *Electrochem. Commun.* **2023**, *147*, 107438.
- [13] Yang, X.; Luo, J.; Sun, X. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2140.
- [14] Seino, Y.; Ota, T.; Takada, K.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 627.
- [15] Jiang, P. F.; Du, G. Y.; Cao, J. Q.; Zhang, X. Y.; Zou, C. C.; Liu, Y. T.; Lu, X. *Energy Technol.-Ger.* **2023**, *11*, 2201288.
- [16] Kwak, H.; Wang, S.; Park, J.; Liu, Y. S.; Kim, K. T.; Choi, Y.; Mo, Y. F.; Jung, Y. S. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 1776.
- [17] Johari, S.; Tajuddin, N. A.; Hanibah, H.; Deraman, S. K. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2021**, *16*, 211049.
- [18] Tian, J. X.; Guo, H. J.; Wan, J.; Liu, G. X.; Yan, H. J.; Wen, R.; Wan, L. J. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1197 (in Chinese). (田建鑫, 郭慧娟, 万静, 刘桂贤, 严会娟, 文锐, 万立骏, 化学学报, **2021**, *79*, 1197.)
- [19] Liang, S.; Kang, S.; Yang, D.; Hu, J. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1264 (in Chinese). (梁世硕, 康树森, 杨东, 胡建华, 化学学报, **2022**, *80*, 1264.)
- [20] Li, M. R.; Kolek, M.; Frerichs, J. E.; Sun, W.; Hou, X.; Hansen, M. R.; Winter, M.; Bieker, P. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 11314.
- [21] Cao, C. C.; Zhong, Y. J.; Shao, Z. P. *Chin. J. Chem.* **2023**, *41*, 1119.
- [22] Rangasamy, E.; Sahu, G.; Keum, J. K.; Rondinone, A. J.; Dudney, N.

- J.; Liang, C. D. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 4111.
- [23] Jia, Z.; Zhang, X.; Qian, M.; Jin, Y.; Xiong, Y. *Chem. Eng. J.* **2022**, 435, 134663.
- [24] Baltash, Y.; Mashekova, A.; Yegamkulov, M.; Trussov, I.; Bakenov, Z.; Mukanova, A. *Ionics* **2023**, 29, 2647.
- [25] Liu, D.; Wang, Q.; Ma, X.; Liu, Q.; Zhou, X.; Lei, Z. *J. Alloy Compd.* **2022**, 926, 166731.
- [26] Zhao, F. P.; Zhao, Y.; Wang, J.; Sun, Q.; Adair, K.; Zhang, S. M.; Luo, J.; Li, J. J.; Li, W. H.; Sun, Y. P.; Li, X. N.; Liang, J. W.; Wang, C. H.; Li, R. Y.; Huang, H.; Zhang, L.; Zhao, S. Q.; Lu, S. G.; Sun, X. L. *Energy Storage Mater.* **2020**, 33, 139.
- [27] Jung, S. Y.; Rajagopal, R.; Ryu, K. S. *J. Energy Chem.* **2020**, 47, 307.
- [28] Dietrich, C.; Weber, D. A.; Culver, S.; Senyshyn, A.; Sedlmaier, S. J.; Indris, S.; Janek, J.; Zeier, W. G. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 6681.
- [29] Wu, J.; Liu, S.; Han, F.; Yao, X.; Wang, C. *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2000751.
- [30] Luo, S. T.; Wang, Z. Y.; Li, X. L.; Liu, X. Y.; Wang, H. D.; Ma, W. G.; Zhang, L. Q.; Zhu, L. Y.; Zhang, X. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 6968.
- [31] Han, F.; Westover, A. S.; Yue, J.; Fan, X.; Wang, F.; Chi, M.; Leonard, D. N.; Dudney, N.; Wang, H.; Wang, C. *Nat. Energy* **2019**, 4, 187.
- [32] Jin, Y. M.; Liu, C. J.; Jia, Z. G.; Zong, X.; Li, D.; Fu, M. Y.; Wei, J. H.; Xiong, Y. P. *J. Alloy Compd.* **2021**, 874, 159890.
- [33] Jia, Z. G.; Zhang, X. X.; Zhong, J.; Tian, H.; Xiong, Y. P. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, 856, 113659.

(Zhao, C.)