

高容量锂离子电池正极复合材料 pillar[5]quinone/CMK-3 的制备

熊文旭¹ 掌学谦² 黄苇苇^{*,1}

(¹ 燕山大学环境与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

(² 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

摘要: 以有机醌类化合物柱[5]醌(pillar[5]quinone, P5Q)作为锂离子电池的正极材料, 探索了其储锂性能。实验结果表明, P5Q 首圈放电容量达到了 $431 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 显示出 100% 的活性位点利用率。然而, P5Q 在电解液中的溶解会导致循环过程中容量的衰减。采用超声法将 P5Q 填入有序介孔碳 CMK-3 的孔道, 制备了 P5Q/CMK-3 复合材料, 以此减少 P5Q 与电解液的接触, 从而减缓了 P5Q 的溶解速率, 提高了电池的循环稳定性。P5Q/CMK-3 复合材料 100 次充放电循环后容量为 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 保持率高达 71%, 说明了该优化方法效果显著, 提高了 P5Q 在锂离子电池中的实际应用价值。

关键词: 柱[5]醌; 固载; 锂离子电池; 高容量

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)02-0269-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.033

Preparation of Cathode Composites Pillar[5]quinone/CMK-3 for High-Capacity Lithium-Ion Batteries

XIONG Wen-Xu¹ ZHANG Xue-Qian² HUANG Wei-Wei^{*,1}

(¹ School of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China)

(² State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China)

Abstract: Quinone compound called pillar[5]quinone (P5Q) was chosen as cathode to explore lithium storage performance. Experimental data indicated that the initial capacity reached $431 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, displaying 100% utilization rate of active sites. Nevertheless, P5Q was easily dissolved when exposed to the electrolyte, which resulted in rapid decay of capacity. For addressing this issue, encapsulation method was employed. We chose CMK-3 as porous carbon material in this study for its uniform pores and moderate pore size. Herein, P5Q was filled into the holes of CMK-3, and then obtaining the P5Q/CMK-3 nanocomposites. The experiment results showed that the pouring method effectively slowed the dissolution of P5Q in electrolyte. After 100 cycles, the discharge capacity of P5Q/CMK-3 composites maintained at $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, the retention was as high as 71%, and coulombic efficiency was around 100% during the test period.

Keywords: pillar[5]quinone; immobilization; lithium-ion battery; high capacity

0 引言

锂离子电池为电子产品的快速发展做出了巨大贡献, 为人们的生活带来许多便利^[1-3]。传统的锂离子

电池以无机过渡金属材料为正极, 输出电压高、稳定性好、制作工艺成熟, 已在小型设备领域得到广泛应用^[4-8]。然而, 它们较低的比容量不能满足大型装备的储能要求, 材料中含有的重金属也带来严重的环境

收稿日期: 2019-07-29。收修改稿日期: 2019-12-09。

国家自然科学基金(No.21403187, 21875206)和中国博士后科学基金(No.2015T80229)资助。

*通信联系人。E-mail: huangweiwei@ysu.edu.cn

污染问题,后期需要繁琐而昂贵的过程来处理和回收^[9]。因此,容量更高、环境友好的电极材料亟待开发。相比之下,有机材料来源丰富、绿色环保、可循环利用,是目前非常具有开发利用价值的电极材料^[10-12]。在已报道的有机电极材料的研究中^[13-17],醌类化合物展示出了优异的电化学性能。基于此,本研究选用醌类化合物柱[5]醌(P5Q)作为锂离子电池的正极材料。如图 1 所示,P5Q 是由 5 个对苯醌单元通过亚甲基对位相连形成的大环分子,对称性高。它拥有半径为 0.412 8 nm 的空穴结构,空间位阻较小,适合电子的迁移;它还拥有 10 个羰基活性位点,理论比容量高达 446 mAh·g⁻¹^[13],远大于目前市场化锂离子电池的容量。然而,P5Q 在锂离子电池中的应用也存在较为突出的问题,即溶于有机电解液和电导率低,阻碍了其在电池中的应用和发展^[18-19]。

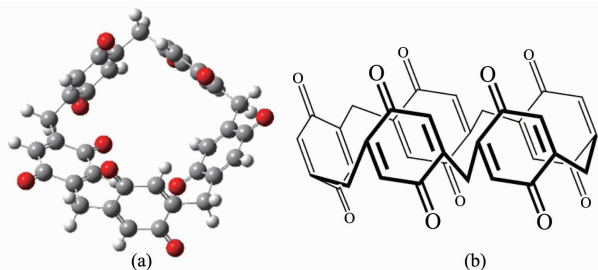


图 1 (a) 在 RB3LYP/6-31G[d]水平计算 P5Q 优化结构和(b) 分子结构式

Fig.1 (a) Optimized structure calculated at the RB3LYP/6-31G[d] level and (b) molecular structure for P5Q

对于解决有机材料在电解液中的溶解问题,目前报道的方法大致分为两方面:其一,优化电解质体系,使用固态^[18]、准固态^[19]或离子聚合物^[20]电解质代替传统有机电解液;其二,优化正极材料,如活性材料的聚合、成盐和包覆等。固态/准固态及离子聚合物电解质一般是以高分子材料为基体,制作工艺复杂、成本高,目前难以实现商业化生产。由于聚合反应过程复杂,副反应多,且引入连接基团,会增加材料的“死质量”,导致其理论比容量不高^[21];将活性材料修饰成含有锂盐的结构以增加分子极性,虽然在一定程度上减缓了溶解的发生,但同时也会降低电池的工作电压;包覆则是将活性物质填充至多孔材料孔道内,减小与电解液的接触面积,从而减缓活性材料的溶解与容量的衰减,该操作简便,施行成本低廉,改性效果明显^[16]。在固载碳材料中,有序介孔碳 CMK-3 是一种典型的固载材料,因其孔隙均匀,孔道空间大小适中而被广泛使用,可用于 P5Q 的包覆。

本文以有机-无机复合材料 P5Q/CMK-3 为正极组装电池,并探索其储锂性能。实验结果表明,在 0.1C 的倍率下,P5Q/CMK-3 复合材料首圈容量达到 420 mAh·g⁻¹,经过 100 次充放电循环后容量仍为 300 mAh·g⁻¹,容量保持率为 71%,显示了 P5Q 在锂离子电池中潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 实验试剂

合成所用试剂均为分析纯;*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)购于天津光复精细化工研究所;有序介孔碳 CMK-3(孔径 3~10 nm)购于南京吉仓纳米科技有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF)为电池级,购于 Aladdin 试剂有限公司。

1.2 仪器与方法

在 10°~80°的 2 θ 范围内以 5°·min⁻¹ 的扫速记录了 P5Q 和 P5Q/CMK-3 复合材料的 XRD 图(Rigaku D/MAX-2500/PC, Cu K α 辐射, λ =0.154 06 nm,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA)。采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM7500F, HV 15 kV)和透射电子显微镜(TEM, HT7700 100 kV, HV 100 kV)观察 P5Q 及其复合材料的表面形貌。根据氮气吸附-脱附等温线,在 Belsorp-Mmini 仪器上分析了 77 K 时复合材料的表面积和孔隙体积。

1.3 材料的制备

参照文献方法合成 P5Q,以对苯二酚为原料,经成环和氧化两大步合成 P5Q^[22]。采用多种方法对合成的 P5Q 进行了结构表征。其中,核磁共振氢谱、核磁共振碳谱与质谱的测试结果与之前报道一致^[22]。

参照文献方法制备 P5Q/CMK-3 复合材料^[16]。首先将含有 6 mL 50 mg P5Q 的 NMP 溶液和 6 mL 50 mg CMK-3 的 NMP 溶液分别超声处理 30 min;然后将 CMK-3 的 NMP 溶液逐滴加至 P5Q 的 NMP 溶液中,再将此悬浮液继续超声处理 2 h;最后将样品置于真空干燥箱 100 °C 下干燥 72 h 除去溶剂。

取 15 mg P5Q、30 mg Super-P 和 5 mg PVDF 于研钵中制备 P5Q 电池;取 30 mg P5Q/CMK-3 (质量比为 1:1 和 1:2)、15 mg Super-P 和 5 mg PVDF 于研钵中制备 P5Q/CMK-3 复合材料电池。研磨 15 min 后,加入 220 μ L NMP,继续研磨 15 min,然后把浆料涂在铝箔上,厚度为 75 μ m,置于 100 °C 下真空干燥 10 h 以除去溶剂,最后将其裁成直径为 12 mm 的圆片作为正极(面积质量载荷约为 1.3 mg·cm⁻²)。

1.4 电池组装及测试

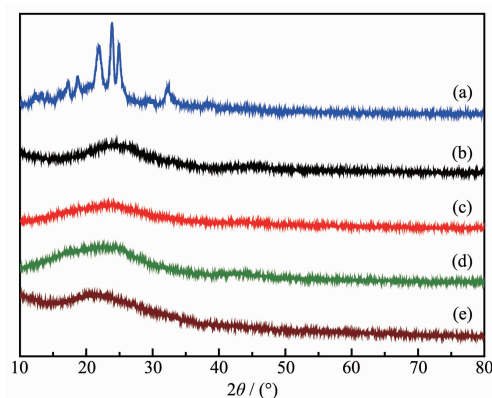
电解液为含有 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)(体积比为 1:1)/氟代碳酸乙烯酯(FEC, 5%(w/w))溶液。以 Celgard 2400 为隔膜,将它们组装成 CR 2032 型扣式电池。室温下,在 Land CT2001A 电池测试系统(武汉蓝电电子有限公司),0.1C 倍率下进行充放电循环测试,电压窗口为 1.3~3.8 V。在电化学工作站(CHI600E)上进行循环伏安测试,扫速为 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围为 1.3~3.8 V。

2 结果与讨论

2.1 样品形貌表征

首先对 P5Q 和 P5Q/CMK-3 复合材料进行了 XRD 表征,结果如图 2 所示,P5Q 显示出相互独立的细小尖峰,表明了其良好的结晶形态。CMK-3 则显示出微晶物质宽的特征峰,与文献报道^[23-25]相符。P5Q/CMK-3 复合材料不再展现出 P5Q 的尖峰,而是宽峰,这是由于在复合材料的制备过程中,P5Q 经历了溶于 NMP、吸附到 CMK-3 孔道后又干燥析出的过程,导致其晶形消失,变为无定形态。为了验证这一结论,将 P5Q 溶于 NMP 后直接烘干,P5Q 也不再显示出细小尖峰。

CMK-3 和 P5Q/CMK-3 纳米复合材料的 N_2 吸



(a) P5Q; (b) CMK-3; (c) P5Q/CMK-3 (1:2); (d) P5Q/CMK-3 (1:1); (e) non-crystalline treated P5Q

图2 P5Q、CMK-3 和 P5Q/CMK-3 复合材料的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of P5Q, CMK-3, and P5Q/CMK-3 composites

附-脱附和孔径分布如图 3^[25]所示。由氮气吸附-脱附等温线和孔径分布(PSD)曲线可知,CMK-3 的比表面积为 $1330 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔隙体积为 $1.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,P5Q 与 CMK-3 以质量比 1:2 复合后以上参数分别减小至 $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,表明了 P5Q 在 CMK-3 中填充良好。CMK-3 与 P5Q/CMK-3 (1:2)纳米复合材料的 TEM 图也显示被 P5Q 填充后的 CMK-3 不再呈现纳米孔道结构(图 4)。

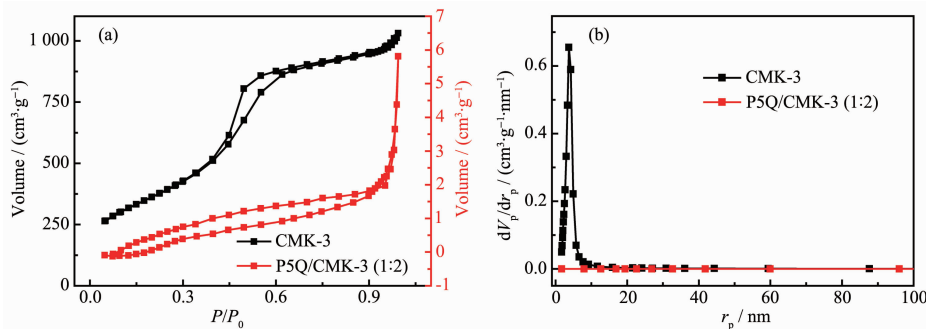


图3 CMK-3 和 P5Q/CMK-3 (1:2)的(a) 氮气吸附-脱附曲线和(b) 孔径分布图^[25]

Fig.3 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) corresponding pore-size distribution curves of CMK-3 and P5Q/CMK-3 (1:2)^[25]

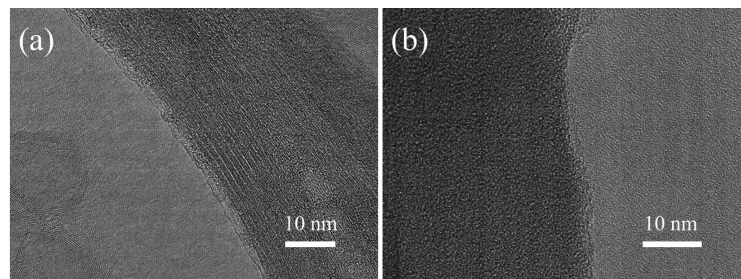
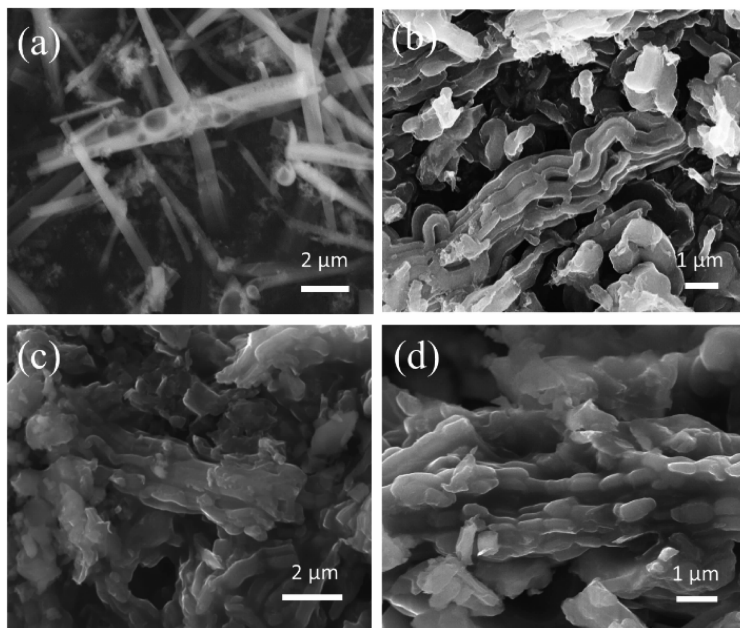


图4 (a) CMK-3 和(b) P5Q/CMK-3 (1:2)的 TEM 图

Fig.4 TEM images of (a) CMK-3 and (b) P5Q/CMK-3 (1:2)

利用 SEM 图可观察样品的表面形貌。如图 5(a, b) 所示, 结晶的 P5Q 和 CMK-3 的分别呈针状和簇状。当复合质量比为 1:1 时(图 5c), 在 CMK-3 的表面可以观察到少量的无定型 P5Q 球状或片状的颗粒,

表明此时 P5Q 并没有完全填充到 CMK-3 孔隙中。当复合质量比为 1:2 时(图 5d), CMK-3 的外表面基本无球状的 P5Q 出现, 说明 P5Q 完全填充进 CMK-3 的孔道中, 表明了 1:2 的包覆效果相对 1:1 更好。



(a) P5Q; (b) CMK-3; (c) P5Q/CMK-3 (1:1); (d) P5Q/CMK-3 (1:2)

图 5 P5Q 和 P5Q/CMK-3 复合材料的 SEM 图

Fig.5 SEM images of P5Q and P5Q/CMK-3 composites

2.2 电化学性能测试

在 1.3~3.8 V 范围内对 P5Q 锂离子电池进行了循环伏安测试, 如图 6 所示, 在 2.89、3.28 和 2.83 V 处分别出现 2 个氧化峰和 1 个还原峰, 对应于充放电曲线中的电压平台。P5Q/CMK-3 复合材料的 2 处氧化峰宽均明显大于纯 P5Q, 说明复合材料中参与电极反应的 P5Q 更多, 相应的氧化反应叠加后展现出更宽的峰^[13], 即复合材料中的 CMK-3 减小了 P5Q 与电解液的接触面积, 起到了减缓溶解的作用。随着

循环次数的增加, 氧化还原峰的位置没有改变, 峰面积略有减小, 说明 P5Q 表现出良好的可逆性。P5Q/CMK-3 复合材料的 CV 曲线与 P5Q 基本一致。

图 7(a~c) 分别为 P5Q 及其复合材料在 0.1C 倍率下的充放电曲线。在相同倍率下进行 100 次循环后, P5Q 的放电容量从 $431 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 减少至 $59 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (容量保持率为 14%), P5Q/CMK-3 (1:1) 材料的容量则由 $428 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 减少至 $244 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 57%; P5Q/CMK-3 (1:2) 的容量从 $420 \text{ mAh} \cdot$

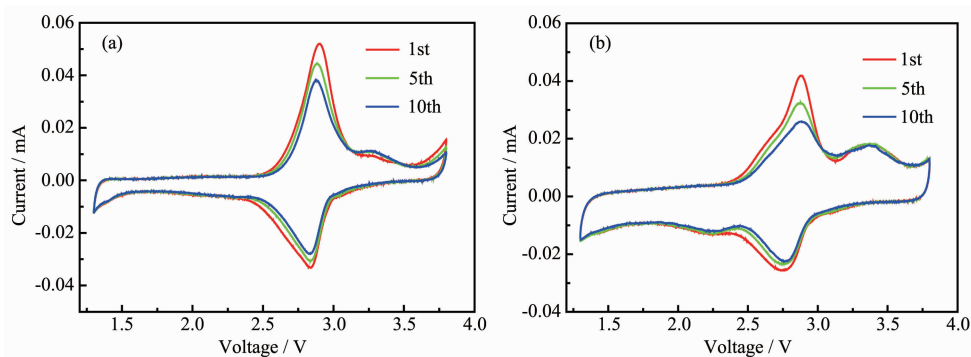


图 6 (a) P5Q 和 (b) P5Q/CMK-3 (1:2) 的 CV 曲线

Fig.6 CV curves of (a) P5Q and (b) P5Q/CMK-3 (1:2)

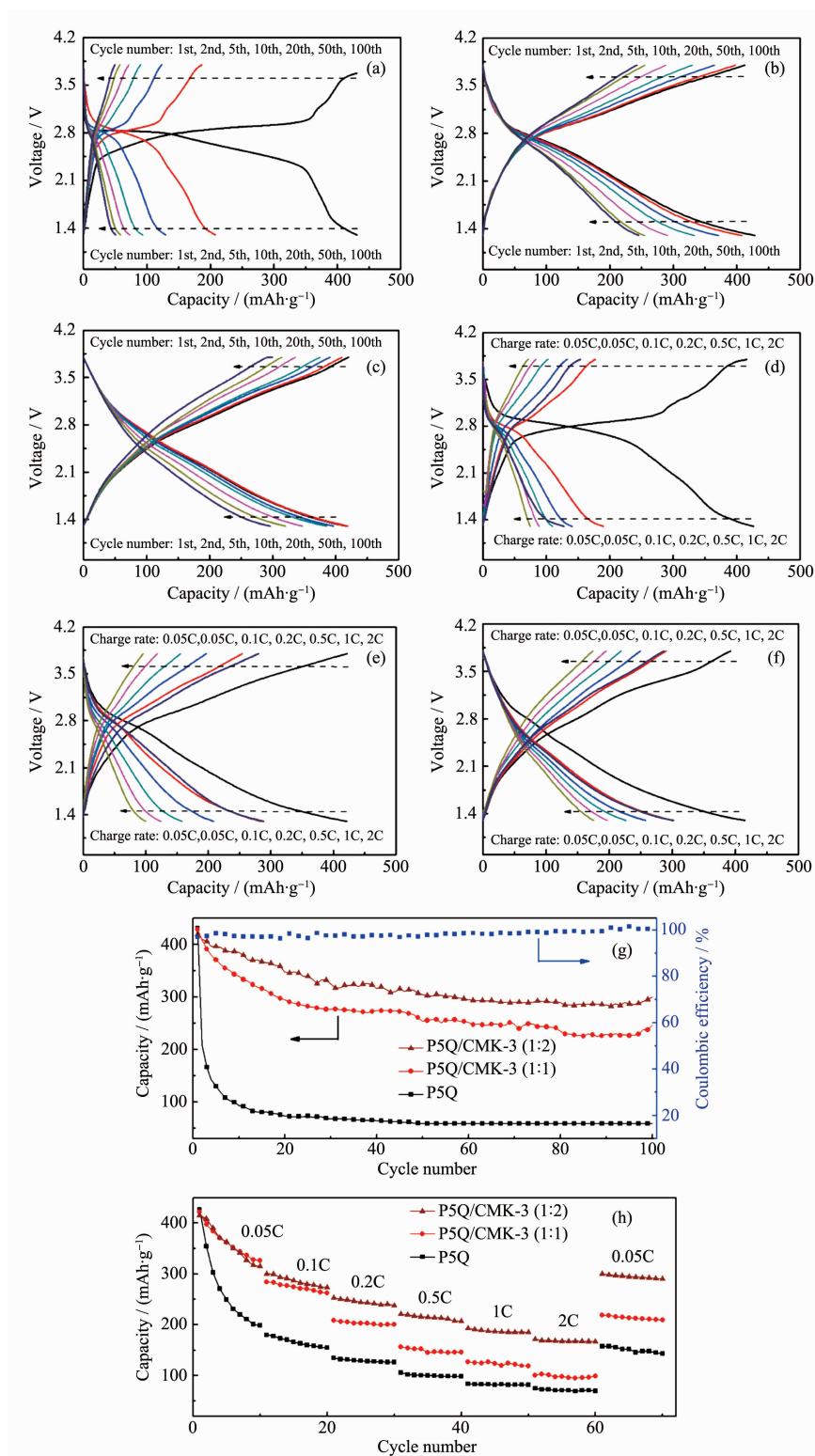


图 7 (a) P5Q、(b) P5Q/CMK-3 (1:1)和(c) P5Q/CMK-3 (1:2)的充放电循环图; (d) P5Q、(e) P5Q/CMK-3 (1:1)和(f) P5Q/CMK-3 (1:2)在不同倍率下的充放电循环图; (g) P5Q/CMK-3 (1:2)的库伦效率及 P5Q 与 P5Q/CMK-3 的放电容量图; (h) P5Q 和 P5Q/CMK-3 的倍率性能图

Fig.7 (a) Charge-discharge cycles of pure P5Q, P5Q/CMK-3 (1:1) and (c) P5Q/CMK-3 (1:2); (d) Charge-discharge cycles of P5Q, P5Q/CMK-3 (1:1) and (f) P5Q/CMK-3 (1:2) at different rates; (g) Coulombic efficiency of P5Q/CMK-3 (1:2) and its discharge capacity comparison with P5Q; (h) Rate performance of P5Q and P5Q/CMK-3

g^{-1} 缓慢减少到 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (容量保持率为 71%), 且后期衰减的速率明显放缓, 这一明显的对比表明 CMK-3 的固载作用非常好。同时, P5Q/CMK-3 的库仑效率也始终保持在 100% 上下, 充分证明了复合材料的循环稳定性和良好的可逆性(图 7g)。

图 7(d~f) 分别为 P5Q 与复合材 P5Q/CMK-3 的倍率性能图。在倍率为 0.05C、0.1C、0.2C、0.5C、1C 和 2C 时, P5Q 和 P5Q/CMK-3 的放电容量随电流密度的增加下降, 但后者下降的幅度比较小, 且 P5Q/CMK-3 (1:2) 的容量高于 P5Q/CMK-3 (1:1), 证明了 CMK-3 的加入提高了 P5Q 的导电性, 且 1:2 复合材料的包覆效果要优于 1:1, 这说明 CMK-3 的加入使 P5Q 拥有了较好的倍率性能。图 7h 是 P5Q 与复合材料在不同倍率下的充放电性能的对比图。

表 1 是对含有相同结构单元的 P5Q、C4Q 以及它们的复合材料电化学性能的总结 (电解液均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 的 EC/DMC 溶液, 应用于锂离子电池)。由表 1 可知, 在最初的充放电循环中, 正极材料 P5Q 和 C4Q 的放电容量都非常接近理论值, 但循环稳定性较差。在 P5Q (C4Q)/CMK-3 复合材料中, 1:2

比例的材料所表现出的循环稳定性要优于 1:1 比例的, 且 P5Q/CMK-3 (1:2) 材料具有最佳的循环稳定性, 容量保持率为 71%; 在 2C 的高倍率下仍展示出 $173 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量。

为评价锂离子在 P5Q 和 P5Q/CMK-3 中的电荷转移和电解质扩散, 对其进行电化学阻抗测试。测试的工作电压为 3.0 V, 频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 。阻抗测试及其等效电路如图 8(a~c) 所示。在 Z 轴上截距的距离表示溶液阻力 (R_s), 半圆弧表示电荷转移电阻 (R_{ct}) 的大小, R_{ct} 越低, 电极表面的电荷转移越容易。直线代表 Warburg 阻抗 (Z_w), 表示锂离子的扩散过程 (表 2)。由表 2 中数据对比可知, P5Q 与复合材料循环 50 圈后的 R_s 值均减小, 且 P5Q/CMK-3 的值小于 P5Q, 表明 CMK-3 的存在可以有效降低 LIBs 的溶剂阻力。由 P5Q 与复合材料的 R_{ct} 值可以看出, P5Q 的初始值比复合材料小, 但经过 50 次循环后其值大幅增加, 增幅明显大于 P5Q/CMK-3, 表明 P5Q 的导电性随着循环次数的增加显著降低。而 P5Q/CMK-3 则不同, 由于 CMK-3 的存在, 电极与电解液接触面形成了稳定的 CEI 膜^[26], 该膜起初不利于电荷转移, 但

表 1 醌类正极材料的主要参数及电化学性能总结

Table 1 Main parameters and electrochemical performance of quinone cathode materials

Electrode composition	Mass ratio	Reversible capacity at 0.1C / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Capacity retention after 100 cycles at 0.1C / %	Current rate	Reversible capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Voltage / V	Reference
P5Q:Super p:PVDF	30:60:10	431	14	2C	75	1.3~3.8	This work
P5Q:CMK-3:Super p:PVDF	30:30:30:10	428	57	2C	100	1.3~3.8	This work
P5Q:CMK-3:Super p:PVDF	20:40:30:10	420	71	2C	173	1.3~3.8	This work
C4Q:CMK-3:SWCNTs:PVDF	30:30:30:10	438	55	1C	260	1.5~3.5	[14]
C4Q:CMK-3:Super p:PVDF	27:53:5:15	427	59	1C	177	1.5~3.5	[14]

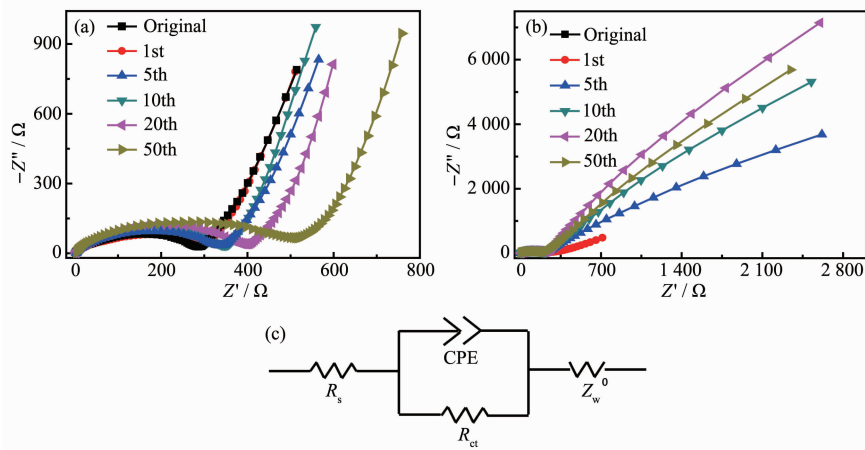


图 8 (a) P5Q 和 (b) P5Q/CMK-3 (1:2) 的电化学阻抗谱; (c) 等效电路图

Fig. 8 Electrochemical impedance spectra of (a) P5Q and (b) P5Q/CMK-3 (1:2); (c) Equivalent circuit diagrams

表 2 Zview 拟合得到的 P5Q 和 P5Q/CMK-3 复合材料的 R_s 、 R_{ct} 和 Z_w 值
Table 2 R_s , R_{ct} and Z_w data of P5Q and P5Q/CMK-3 composites fitting by Zview

Sample	Cycle number	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	Z_w / Ω
P5Q	1	2.202	110.9	126.4
	50	1.796	482.1	398.0
P5Q/CMK-3 (1:2)	1	1.777	201.4	110.5
	50	1.388	208.5	188.9

是经过 50 次循环后 R_{ct} 值变动不大, 且远小于 P5Q 材料, 表明复合材料导电性较稳定。50 次循环后, P5Q 的 Z_w 值增幅较大, 而 P5Q/CMK-3 的增加较少, 并且远小于 P5Q 的, 说明 CMK-3 在复合材料中起到提供离子通道、提高导电性的作用。

3 结 论

采用简单可行的固载方法, 制备了 P5Q/CMK-3 复合材料, 并对其复合比例进行了讨论。电化学结果表明, 该正极材料在 0.1C 倍率下具有 $420 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始容量。该方法克服了 P5Q 在电解液中的溶解问题, 在充放电过程中保持了高容量, 有效改善了 P5Q 电池的循环稳定性, 100 次循环后的容量保持在 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (71%)。因此, 这一研究推动了 P5Q 在锂离子电池实际应用的进程。

参考文献:

- [1] Goodenough J B, Park K S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(4): 1167-1176
- [2] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. *Science*, **2011**, **334**(6058): 928-935
- [3] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, **2008**, **451**(7179):652-657
- [4] Li L, Qu W J, Zhang X X, et al. *J. Power Sources*, **2015**, **282**: 544-551
- [5] Swain B. *Sep. Purif. Technol.*, **2017**, **172**:388-403
- [6] Choi J W, Aurbach D. *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, **1**(4):16013
- [7] Zhang G Z, Yang Y, Chen Y H, et al. *Small*, **2018**, **14**(29): 1801189
- [8] Lim Y R, Shojaei F, Park K, et al. *Nanoscale*, **2018**, **10**(15): 7047-7057
- [9] Zheng X H, Zhu Z W, Lin X, et al. *Engineering*, **2018**, **4**(3): 361-370
- [10] Song Z P, Zhou H S. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, **6**(8):2280-2301
- [11] Nishida S, Yamamoto Y, Takui T, et al. *ChemSusChem*, **2013**, **6**(5):794-797
- [12] Huang W W, Zheng S B, Zhang X Q, et al. *Energy Storage Mater.*, **2019**, doi:10.1016/j.ensm.2019.11.020
- [13] ZHU Zhi-Qiang(朱智强), GUO Dong-Sheng(郭东升), TAO Zhan-Liang(陶占良), et al. *Sci. China: Chem.* (中国科学: 化学), **2014**, **44**(7):1175-1180
- [14] Zheng S B, Sun H M, Yan B, et al. *Sci. China Mater.*, **2018**, **61**(10):1285-1290
- [15] Huang W W, Zhu Z Q, Wang L J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, **52**(35):9162-9166
- [16] Zhu Z Q, Hong M L, Guo D S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(47):16461-16464
- [17] Huang W W, Zhang X Q, Zheng S B, et al. *Sci. China Mater.*, **2019**, doi:10.1007/s40843-019-1185-2
- [18] Zhao Q, Lu Y, Chen J. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, **7**(8):1601792
- [19] Gu S, Wu S F, Cao L J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, **141**(24):9623-9628
- [20] He X, Yan B, Zhang X, et al. *Nat. Commun.*, **2018**, **9**(1): 5320
- [21] WANG Shi-Wen(王诗文), TAO Zhan-Liang(陶占良), CHEN Jun(陈军). *Chin. Sci. Bull.* (科学通报), **2013**, **58**(31):3132-3139
- [22] Cao D R, Kou Y H, Liang J Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**(51):9721-9723
- [23] Li H, Duan W C, Zhao Q, et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2014**, **1**(2):193-199
- [24] Zheng S B, Hu J Y, Huang W W. *Inorg. Chem. Front.*, **2017**, **4**(11):1806-1812
- [25] Xiong W X, Huang W W, Zhang M, et al. *Chem. Mater.*, **2019**, **31**(19):8069-8075
- [26] Zhang S S, Ding M S, Xu K, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**, **4**(12):A206-A208