

高容量有机正极材料杯[4]醌在离子液体中的储锂性能

孙会民^{#,1,2} 周文君^{#,1} 黄苇苇^{*,1} 王丽秋^{*,1}

(¹燕山大学环境与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

(²秦皇岛职业技术学院, 秦皇岛 066100)

摘要: 选用理论容量高达 $446 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的杯[4]醌(calix[4]quinone, C4Q)作为正极材料, 研究其储锂性能。由于 C4Q 在常规有机电解液中的溶解问题会在一定的程度上限制其性能最大化, 我们选用 Li[TFSI]/[PY13][TFSI]([PY13][TFSI]: 1-丙基-1-甲基吡咯烷鎓双三氟甲基磺酰亚胺)离子液体电解液与 C4Q 进行匹配组装锂离子电池, 较大程度地提升了其循环稳定性和倍率性能。在 0.1C 的电流密度下, 循环 100 圈后的放电比容量为 $280 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 1 000 圈后的容量保持率高达 72%。当电流密度增加至 1C 时, 放电容量仍有 $154 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 电化学; 有机正极; 杯[4]醌; 离子液体; 锂离子电池

中图分类号: O646.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2020)09-1701-06

DOI: 10.11862/CJIC.2020.199

High Capacity Organic Cathode Calix[4]quinone in Ionic Liquids Electrolyte for Lithium-Ion Batteries

SUN Hui-Min^{#,1,2} ZHOU Wen-Jun^{#,1} HUANG Wei-Wei^{*,1} WANG Li-Qiu^{*,1}

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

(²Qinhuangdao Vocational and Technical College, Qinhuangdao, Hebei 066100, China)

Abstract: In this work, calix[4]quinone (C4Q), with a high theoretical capacity up to $446 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, was selected as the cathode for lithium-ion batteries (LIBs). While the solubility issue in conventional organic electrolytes would prevent its electrochemistry properties from being fully exploited. To this end, the Li[TFSI]/[PY13][TFSI] ([PY13][TFSI]: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidiniumbis(trifluoromethanesulfonyl)amide) electrolyte was chosen to match C4Q cathode to assemble LIBs, which made positive progress in cycling stability and rate capability. At the current density of 0.1C, the discharge specific capacity was $280 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (77% of initial capacity) after 100 cycles, and the capacity retention rate was as high as 72% after 1 000 cycles. At 1C, the capacity could be still maintained at about $154 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

Keywords: electrochemistry; organic cathode; calix[4]quinone; ionic liquids; lithium-ion battery

0 引言

锂离子电池由于其能量密度高、质量轻、电化学窗口宽、无记忆效应等优点被广泛应用于手机、电脑、电动车等便携产品^[1-3]。但是,其现阶段的能

量密度难以满足电动汽车、智能电网等大型储能装置的要求^[4-6]。而正极材料的容量和电池的安全性一直是限制锂离子电池发展的短板,探索高容量的正极材料和安全的电池体系是推动锂离子电池更好商业化的有效手段。

收稿日期:2020-03-18。收修改稿日期:2020-07-02。

国家自然科学基金(No.21403187, 21875206)和河北省自然科学基金(No.B2019203500)资助项目。

*共同第一作者。

*通信联系人。E-mail: huangweiwei@ysu.edu.cn, liqiuwang@tom.com

现有商业化的锂离子电池正极材料以无机金属氧化物和磷酸盐为主,如 LiMO_2 、 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Mn}$ 、 Co 、 Ni 等)和 LiMnO_4 等,这些材料的实际容量较低,大约在 $140\sim 170\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,且制备工艺大多在高温高压下进行,价格高、安全性低。此外, Mn 、 Co 等重金属的使用容易造成环境污染^[7-9]。

相比传统的无机材料,有机材料由于其资源丰富可再生、环境友好、结构可设计性强,尤其理论比容量高等优点成为下一代锂离子电池正极材料的研究热点^[10-13]。南开大学陈军院士课题组^[14]成功合成了理论比容量高达 $957\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的醌类化合物环己六酮(C_6O_6),使有机正极材料的理论比容量达到了一个新的水平。醌类化合物是以羰基为活性位点,其氧化还原机理是基于羰基上电子的自由转移,理论上不受电池体系的限制,同时具有较快的电化学反应速率,是下一代可充电电池正极材料的有力竞争者^[15-19]。杯[4]醌(calix[4]quinone, C4Q)是由4个对苯醌单元通过亚甲基间位相连得到的一种环状醌类化合物,理论比容量高达 $446\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。利用亚甲基作为连接单元避免了由于非活性结构过大造成的容量损失,同时减小了多个羰基活性位点之间的空间位阻,因此它的8个活性位点都能参加氧化还原反应^[20-22]。

然而,和大多数醌类化合物一样,根据相似相溶原理,C4Q为弱极性分子,易溶于常规有机电解液,导致电池的循环稳定性大幅下降,从而限制它们在实际生产中的应用价值。改善这一问题的简单有效方法是改变电解液的极性,以减少活性物质的溶解损失^[22]。在这种状况下,一种新型电解液——离子液体引起了研究者的广泛关注。离子液体是一种呈液态的盐类,其本质是由复杂的阴、阳离子构成的一种处于平衡状态的液体物质,具有许多有机电解液基体所无法比拟的优点。在不破坏平衡状态的情况下,进一步改变阴、阳离子的官能团及组合,可以达到改变离子液体电化学特性的目的,结构可设计性强;同时较宽的液相范围($-100\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$)、强耐热性和较低的蒸气压使其具有极低的可燃性;另外,离子液体具有较高的离子电导率和宽的电化学窗口。这些优点使得离子液体广泛应用于各种电池体系中^[14,23-27]。采用极性较大的离子液体替代有机电解液不仅可以显著改善有机活性物质的溶解问题,还可以提高电池体系的安全性。王省超^[28]将 $\text{Na}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]/(\text{Na}[\text{TFSI}]$;

双三氟甲基磺酰亚胺钠, $[\text{PY13}][\text{TFSI}]$:1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓双三氟甲基磺酰亚胺)离子液体用于有机钠离子电池中,以C4Q为正极材料,在抑制活性物质的溶解问题上取得了良好的成效。在 0.29C 的电流密度下,循环300圈后电池的放电容量能够保持在 $130\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而在传统电解液 $\text{Na}[\text{TFSI}]/\text{DME}$ (DME:乙二醇二甲醚)中循环100圈后容量基本衰减完全。

为了研究 $[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ 离子液体在锂离子电池中是否匹配,我们测试了不同浓度 LiTFSI (双三氟甲基磺酰亚胺锂)锂盐离子液体的电导率,最终选用了浓度为 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ 的电解液和C4Q组装成锂离子电池。正如预期的一样,C4Q在离子液体中表现出了良好的循环和倍率性能。在 0.1C 电流密度下,循环100圈后的放电比容量为 $280\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;循环1000圈后仍有 $262\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当电流密度从 0.1C 经过40次循环后逐渐增加到 1C 时,放电容量仍可以保持在 $154\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂和材料包括:*N*-甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯,天津光复精细化工研究所)、科琴碳(KB, EC-600JD,日本狮王株式会社)、聚偏氟乙烯(PVDF,电池级,Aladdin试剂有限公司)、离子液体 $[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ (中科院兰州化物所)、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ (LiPF_6 :六氟磷酸锂;EC:碳酸乙烯酯;DMC:碳酸二甲酯)电解液(多多试剂网)、铝箔(电池级,深圳科晶智达科技有限公司)、锂片(电池级,天津中能有限公司)、聚丙烯多孔薄膜(Celgard 2400,太原力源锂电科技中心)、扣式电池配件(CR 2032,深圳科晶智达科技有限公司)、电子分析天平(瑞士Mettler Toledo仪器有限公司)、脱泡搅拌机(AR-100,日本TNINKY公司)、真空干燥箱(DZF-6020,郑州予华仪器制造有限公司)、裁片机(SZ-50-10,深圳市科晶智达科技有限公司)、液压扣式电池封装机(MSK-110,深圳市科晶智达科技有限公司)、LAND电池测试系统(CT2001C,武汉蓝电电子公司)、电化学工作站(CHI 660E,上海辰华仪器有限公司)、超级净化智能手套箱(上海米开罗那机电技术有限公司)、红外波谱仪(FT-IR650,天津港东仪器有限公司)、核磁共振波谱(UNITY-plus 300 MHz,美国Varian公司)、质谱(MS, Finnigan LCQ,美国Finnigan公司)。

1.2 电极片的制备

按照文献方法^[29]合成C4Q。用电子分析天平按照质量比6:3:1分别称取C4Q、KB和PVDF置于玛瑙研钵中,少量多次加入NMP作为溶剂,混合研磨均匀。然后将研磨好的浆料放入脱泡搅拌机中进行脱泡处理。再将处理好的浆料用刮刀均匀地涂布在铝箔上,80℃下真空干燥10 h。最后,将干燥好的带有活性物质的铝箔用裁片机裁成直径为12 mm的电极片,称重记录后,放入充满氩气的手套箱中备用。此过程制备的电极片上活性物质的负载量约为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

1.3 电解液的配制及电池的组装和测试

向离子液体[PY13][TFSI]中加入一定量的LiTFSI配制成 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Li[TFSI]/[PY13][TFSI]电解液。传统电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆-EC/DMC(1:1, V/V)。在手套箱中以负极壳、锂片、隔膜、电解液、正极片、垫片、弹片、正极壳的顺序组装成2032扣式锂离子电池。在室温下进行了电化学性能测试。循环伏安测试(电压区间1.5~3.5 V,扫速 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)和电导率测试(电化学阻抗)在CHI 660E电化学工作站上进行;充放电测试(电流密度0.1C)和倍率测试(0.1C~1C)在LAND电池测试系统上进行。

2 结果与讨论

2.1 C4Q的结构表征

IR(KBr, ν_{max}): 1655 cm^{-1} (C=O), 1300 cm^{-1} (CH₂)。 ¹H NMR(DMSO-d₆): δ 6.70(s, 8, CH=C), 3.49(s, 8, CH₂)。 ¹³C NMR(DMSO-d₆): δ 187.50, 185.28(C=O), 146.17(C-CH), 134.10(C=CH), 29.18(CH)。MS(EI): m/z =480(M⁺)。表征数据与文献报道一致^[21-22]。

2.2 C4Q的电化学表征

LiTFSI作为离子液体的添加剂,能够显著地提升锂离子电池的循环性能^[30]。然而并非锂盐添加剂越多,电解液的导电性越好。向[PY13][TFSI]离子液体中加入LiTFSI,研究在不同锂盐(LiTFSI)浓度下的电解液电导率,结果如图1所示。电导率随着锂盐浓度的增加出现先增大后减小的趋势,在浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时出现最大值为 $1.68 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。因此,我们选择 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Li[TFSI]/[PY13][TFSI]作为电解液来研究C4Q的储锂性能,这和已报道的用于钠离子电池的电解液浓度一致^[28]。

采用不同的测试手段研究了电池的性能。首先在1.5~3.5 V电压区间, $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速下进行

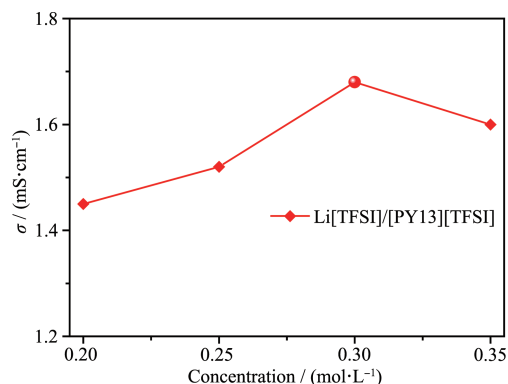


图1 不同LiTFSI浓度下的Li[TFSI]/[PY13][TFSI]电解液的电导率

Fig.1 Conductivities of Li[TFSI]/[PY13][TFSI] electrolyte with different LiTFSI concentrations

了循环伏安(CV)测试。如图2a所示,C4Q在 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Li[TFSI]/[PY13][TFSI]电解液中有2组明显的氧化还原峰。羰基的还原峰出现在2.80 V左右,并伴随着2.53 V左右较宽的肩峰,对应的氧化峰出现在2.91 V并伴有一个2.67 V左右的肩峰。CV曲线显示出高度的重叠性,这可能与C4Q的8个羰基结构(图2b)在循环过程中发生的“多步”氧化还原反应有关。另外,CV测试中氧化还原峰的位置并未发生明显的偏移且它们之间的电势差很小,表明C4Q电极在离子液体电解液中具有良好的电化学稳定性和可逆性。接着,在0.1C电流密度下进行了充放电测试,如图2c所示。该电池的首圈放电比容量为 $363 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环100圈后容量衰减为 $280 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为77%。尽管容量在前期有轻微衰减,但是1000圈后容量仍保留在 $262 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,说明电池的容量衰减在后期已经非常缓慢,趋于稳定。通过观察图2d中电极片分别在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆-EC/DMC普通酯类和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Li[TFSI]/[PY13][TFSI]离子液体电解液中浸泡5 d的溶解情况,也可证明后者在抑制C4Q的溶解问题上成效显著。

图3则直观展示了离子液体电解液对提升C4Q电化学性能的作用。在0.1C的电流密度下,对比了C4Q分别在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆-EC/DMC和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Li[TFSI]/[PY13][TFSI]电解液中的电池性能。前者的电池容量迅速下降,100圈后电池容量几乎衰减完全,而后者在100圈后容量稳定在 $280 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,且随着循环圈数的增加,容量基本保持平稳。后者容量保持率从100圈的77%缓慢减小至1000圈的72%。在此过程中,该电池的库仑效率一直维持在

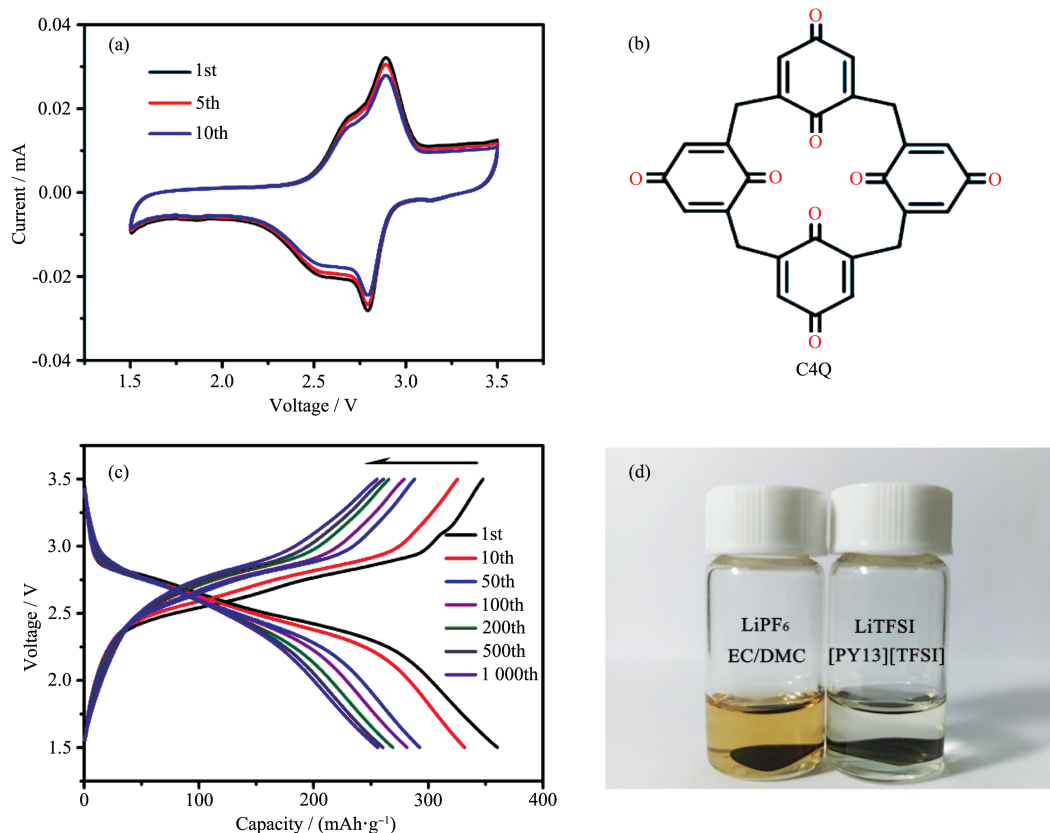


图2 (a) C4Q在 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的CV曲线; C4Q的(b)结构式和(c)在 0.1C 下的充放电曲线图(测试均在 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ 电解液中进行); (d) C4Q电极片分别在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ 和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ 电解液中浸泡5 d后的溶解度对比

Fig.2 (a) CV curves at $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) Structural and (c) discharge-charge curves of C4Q (all tests were conducted in $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ electrolyte at 0.1C); (d) Solubility comparison of C4Q cathodes soaked in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ and $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ electrolytes for 5 d, respectively

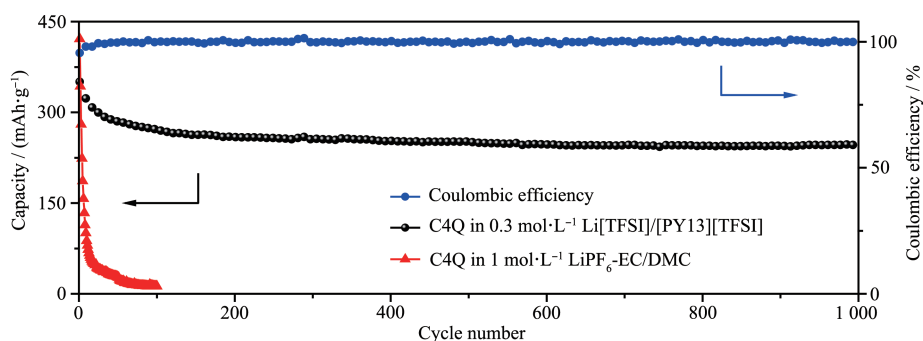


图3 C4Q在 0.1C 下分别在 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ 电解液中的循环性能以及在 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ 电解液中的库伦效率

Fig.3 Cycling performance of C4Q in $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ and $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ electrolytes and coulombic efficiency in $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ electrolyte at 0.1C rate

100%左右,这也充分证明了醌类化合物C4Q在电解液 $[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ 中超强的循环稳定性,溶解问题得到解决。需要说明的是,后者的首圈放电容量较前者低,造成这一结果的可能原因是离子液体具有较

大的粘度,润湿性较差,使得电池初始放电容量与理论容量有一定的差距。尽管如此,离子液体作为电解液,其强极性可使有机电池获得稳定长循环性能的优势仍然十分明显。

接着,又对C4Q电池在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ 和 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ 电解液中的倍率性能进行了测试。如图4a所示,在 $0.1\text{C}\sim 1\text{C}$ 的倍率下两者的容量都随着电流密度的增加而减小;从第3圈循环开始,C4Q在 $[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ 中的容量明显在高于 EC/DMC 中的容量,在 0.2C 、 0.3C 和 0.5C 的倍率下,容量分别保持在 280 、 245 和 $220\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当电流密度增加到 1C ,后者的容量仍然可达 $154\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,而前者的容量衰减近乎完全。当电流密度经过90次循环又返回到 0.1C 时($0.1\text{C}\sim 1\text{C}\sim 0.1\text{C}$),后者的容量又回升到 $260\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。显然,C4Q在 $[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ 中不仅具有良好的循环稳定性,同时具有出色的倍率性能。

最后,对比了不同改性方法对C4Q锂离子电池

性能提升效果(表1)。从表1的数据可知,物理吸附固载活性物质的方法对电池性能提升的效果没有离子液体明显,而且大量使用多孔碳会降低电池的能量密度。从本质上讲,该方法只是减缓了活性物质的溶解速率,并没有从根本上解决溶解问题。准固态电解质^[22]和我们的离子液体策略均大幅度地提高了活性物质C4Q的含量($\sim 60\%$)和电池的能量密度,极大提升了电池的循环稳定性,它们的低可燃性也保证了电池的安全性能。 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ 离子液体的突出优点是制备简单、极性较大,可以有效抑制活性物质的溶解,避免准固态/全固态电解质与活性物质的固-固界面效应及离子在固体物质中较低的传输动力学和电导率较低的问题^[32-33]。

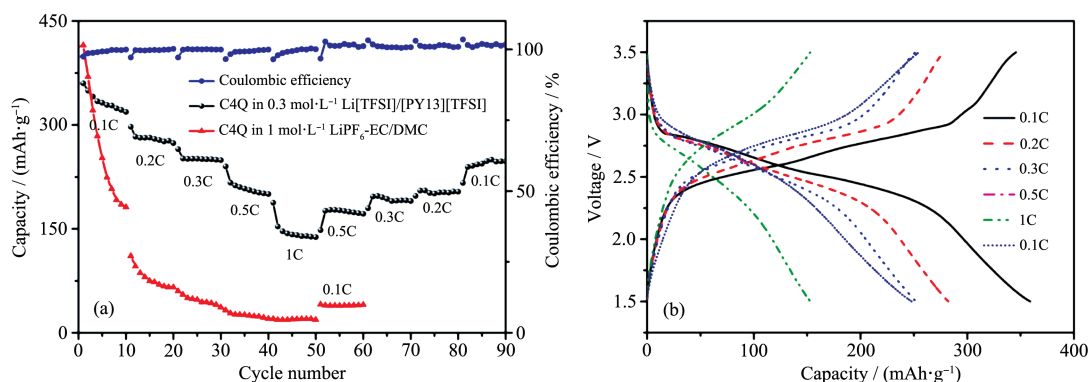


图4 C4Q分别在(a) $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ 和 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ 电解液中的倍率性能;

(b) C4Q在 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ 电解液中不同倍率下的充放电曲线

Fig.4 (a) Rate performance of C4Q in $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ and $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ electrolytes;

(b) Discharge-charge curves in $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$ at different current densities for C4Q

表1 不同改性方法对C4Q锂离子电池性能的提升效果

Table 1 Different modification methods to improve the electrochemical properties of C4Q LIBs

Cathode composition	Mass ratio	Electrolyte	Electrical conductivity / ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Capacity / ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), cycle number, current density	Ref.
C4Q/PPL:PVDF	(45:45):10	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$	$\sim 1.14\times 10^{-2}$	228, 100, 0.1C	[20,31]
C4Q/CMK-3:super P: PVDF	(20:40):5:15	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$	$\sim 1.14\times 10^{-2}$	251, 100, 0.1C	[21]
C4Q:PCBS:SWCNTs: PVDF	62:30:3:5	PMA/PEG-based GPE	$\sim 5.7\times 10^{-4}$	379, 100, 0.2C	[22]
C4Q:KB:PVDF	60:30:10	$0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Li}[\text{TFSI}]/[\text{PY13}][\text{TFSI}]$	$\sim 1.68\times 10^{-3}$	262, 1 000, 0.1C	This work

PPL: porous tubular carbon with *Physalis Peruviana L.* as raw material; CMK-3: ordered mesoporous carbon; super P: conductive carbon black; PCBS: porous carbon black spheres; PMA: poly(methacrylate); PEG: poly(ethylene glycol); GPE: gel polymer electrolyte; SWCNTs: single-walled carbon nanotubes.

3 结 论

我们研究了有机醌类化合物 C4Q 在 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Li[TFSI]/[PY13][TFSI] 离子液体电解液中的储锂性能。结果表明,使用离子液体替代传统电解液的方法不仅解决了 C4Q 在循环过程中的溶解问题,而且展现出优异的循环稳定性。在 0.1 C 的电流密度下,该电池循环 100 圈时容量保持率为 77%,1 000 圈后容量仍有在 $262 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该工作有力推进了有机电极材料在储能方面的实用化进程。

参考文献:

- [1] Yoshino A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*:5798-5800
- [2] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. *Nature*, **2000**, *407*:496-499
- [3] Manthiram A. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*:176-184
- [4] Li M, Lu J, Chen Z W. *Adv. Mater.*, **2018**, *30*:1800561
- [5] Lu Y, Zhang Q, Chen J. *Sci. China Chem.*, **2019**, *62*:533-548
- [6] Yao C J, Xie J, Wu Z Z, et al. *Chem. Asian J.*, **2019**, *14*:2210-2214
- [7] Croce F, D'Epifanio A, Hassoun J, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**, *5*:47-50
- [8] Yaroslavtsev S, Novikova S, Rusakov V, et al. *Solid State Ionics*, **2018**, *317*:149-155
- [9] Li J H, Li X H, Hu Q Y, et al. *Hydrometallurgy*, **2009**, *99*:7-12
- [10] Zhao Q, Lu Y, Chen J. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, *7*:1601792
- [11] Wang S W, Wang L J, Zhang K, et al. *Nano Lett.*, **2013**, *13*:4404-4409
- [12] Liang Y L, Tao Z L, Chen J. *Adv. Energy Mater.*, **2012**, *2*:742-769
- [13] XIONG Wen-Xu(熊文旭), ZHANG Xue-Qian(掌学谦), HUANG Wei-Wei(黄苇苇). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**, *35*:269-275
- [14] Lu Y, Hou X S, Miao L C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*:7020-7024
- [15] Zhu Z Q, Hong M L, Guo D S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*:16461-16464
- [16] Zhang X Q, Zhou W J, Zhang M, et al. *J. Energy Chem.*, **2020**, *52*:28-32
- [17] Renault S, Brandell D, Edstrom K. *ChemSusChem*, **2014**, *7*:2859-2867
- [18] Lu Y, Chen J. *Nat. Rev. Chem.*, **2020**, *4*:127-142
- [19] Huang W W, Zheng S B, Zhang X Q, et al. *Energy Storage Mater.*, **2020**, *26*:465-471
- [20] Huang W W, Zhang M, Cui H M, et al. *Chem. Asian J.*, **2019**, *14*:4164-4168
- [21] Zheng S B, Sun H M, Yan B, et al. *Sci. China Mater.*, **2018**, *61*:1285-1290
- [22] Huang W W, Zhu Z Q, Wang L J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*:9162-9166
- [23] Karlsson C, Strietzel C, Huang H, et al. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, *1*:6451-6462
- [24] Lahiri A, Borisenko N, Endres F. *Top. Curr. Chem.*, **2018**, *376*:55-83
- [25] Eshetu G, Mecerreyes D, Forsyth M, et al. *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2019**, *4*:294-309
- [26] Ma Z, Forsyth M, MacFarlane D R, et al. *Green Energy Environ.*, **2019**, *4*:146-153
- [27] ZENG Yu-Qun(曾毓群), GUO Yong-Sheng(郭永胜), WU Bing-Bin(吴冰斌), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015**, *31*:1351-1358
- [28] Wang X C, Shang Z F, Yang A K, et al. *Chem*, **2019**, *5*:364-375
- [29] Reddy P A, Kashyap R P, Watson W H, et al. *Isr. J. Chem.*, **1992**, *32*:89-96
- [30] Sharova V, Moretti A, Diemant T, et al. *J. Power Sources*, **2018**, *375*:43-52
- [31] Christopher L B, Patrice P, Laure T, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, *180*:778-787
- [32] Lu Y, Li L, Zhang Q, et al. *Joule*, **2018**, *2*:1747-1770
- [33] Chen R S, Li Q H, Yu X Q, et al. *Chem. Rev.*, **2019**, *120*(14):6820-6877