

普鲁士蓝正极材料的离子交换法制备及电化学储钾性能

孙云坡¹ 谢 健^{*,1} 赵新兵¹ 庄大高² 张根林²

(¹ 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

(² 上海汉行科技有限公司, 上海 201322)

摘要: 采用氯化钾(KCl)和钠基普鲁士蓝(NPB)材料 $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过离子交换法制备了掺钠钾基普鲁士蓝(NKPB)材料 $\text{K}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ 。电化学测试表明, 与用传统共沉淀法制备的钾基普鲁士蓝(KPB)材料 $\text{K}_{1.85}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98}\square_{0.02} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ($\square$ 代表 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 空位)相比, 采用离子交换法制备的 NKPB 具有更高的容量(0.1C 首次放电容量达 $136.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、较好的循环稳定性(0.5C 经过 100 次循环, 容量保持率为 96.1%)和优异的倍率性能(5C 和 10C 容量分别为 87.6 和 $68.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。NKPB 优异的电化学性能与其高的钾含量、完整的晶体结构、钠离子掺杂、纳米级的颗粒尺寸, 以及独特的开放框架结构有关。

关键词: 钾离子电池; 正极材料; 普鲁士蓝材料; 离子交换法; 电化学性能

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2020)01-0106-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.008

Prussian Blue Cathode Material: Preparation by Ion-Exchange Method and Electrochemical Potassium-Storage Performance

SUN Yun-Po¹ XIE Jian^{*,1} ZHAO Xin-Bing¹ ZHUANG Da-Gao² ZHANG Gen-Lin²

(¹*School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

(²*Shanghai Han Xing Science and Technology Co., Ltd., Shanghai 201322, China*)

Abstract: Na-doped K-based Prussian blue (NKPB) material ($\text{K}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$) was prepared by ion-exchange method using KCl and Na-based Prussian blue (NPB) material ($\text{Na}_{2-x}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$) as the precursors. The electrochemical tests reveal that compared with the K-based Prussian blue (KPB) material $\text{K}_{1.85}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98}\square_{0.02} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ($\square$ is the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vacancy) prepared by a conventional coprecipitation route, the NKPB prepared by ion-exchange method shows higher capacity (the initial discharge capacity at 0.1C reached $136.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), longer cycle life (the capacity retention after 100 cycles at 0.5C was 96.1%), and better rate capability (the capacities at 5C and 10C were 87.6 and $68.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively). The outstanding electrochemical performance of the NKPB material is ascribed to its high K content, good crystal integrity, Na-ion doping, nanosized particles and the unique open framework structure.

Keywords: potassium-ion battery; cathode material; Prussian blue material; ion-exchange method; electrochemical performance

锂离子电池凭借其优异的电化学性能, 已在电动汽车领域取得了巨大的成功^[1]。但是锂资源在地壳中储量有限且分布不均, 导致锂离子电池的成本较高, 限制了其在大规模储能领域中的应用。为克服

以上不足, 与锂元素化学性质相近的钠元素和钾元素逐渐进入研究者的视野^[2-3]。钠和钾元素在地壳中储量丰富, 分布广泛, 成本低廉, 基于钠和钾元素的电池在储能领域具有重要的应用前景^[4-6]。

收稿日期: 2019-07-04。收修改稿日期: 2019-11-11。

国家自然科学基金(No.51572238)和浙江省自然科学基金(No.LY19E020013)资助。

*通信联系人。E-mail: xiejian1977@zju.edu.cn

相对于锂离子,钠离子和钾离子由于其较大的离子半径,限制了它们在同类型正极材料中的电化学活性和迁移速度^[7]。因此,寻找合适的钠离子电池和钾离子电池正极材料是目前国内外研究的热点和难点。常见的钠(钾)离子电池正极材料有层状过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物、钠超离子导体(NASICON)和普鲁士蓝类化合物等^[8-11]。在这些正极材料中,普鲁士蓝类正极材料由于其相对低廉的成本、简单的制备方法、特殊的开放框架结构、较高的比容量等优点,受到了广泛关注^[12-18]。

目前广泛使用的普鲁士蓝类材料的制备方法为水溶液共沉淀法,反应物混合后在一定温度下发生反应,生成普鲁士蓝沉淀。由于在水溶液中发生反应,产物中会不可避免地引入一定结晶水、晶体缺陷等,导致产物实际的钠或钾含量低于其理论值,从而降低材料的比容量^[19-20]。在本工作中,以钠基普鲁士蓝(NPB)和氯化钾(KCl)为原料,在水溶液中采用离子交换法制备了掺钠钾基普鲁士蓝材料 $\text{Na}_{0.1}\text{K}_{1.9}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ (NKPB)。相比于采用共沉淀法制备的钾基普鲁士蓝材料 $\text{K}_{1.85}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98}\square_{0.02} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ (KPB, $\square$ 代表 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 空位),采用离子交换法制备的NKPB表现出更好的电化学性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂

氯化钾(99.5%,国药集团化学试剂有限公司),氯化钠(99.5%,国药集团化学试剂有限公司),十水合亚铁氰化钠(99%,国药集团化学试剂有限公司),三水合亚铁氰化钾(99%,国药集团化学试剂有限公司),一水合硫酸锰(99%,国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(99.7%,国药集团化学试剂有限公司),聚偏氟乙烯(PVDF, $M_n=1\,000\,000$,上海东氟化工科技有限公司),科琴黑(工业级,广州新稀冶金化工有限公司),*N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 99.5%, Aladdin),玻璃纤维隔膜(GF/D, Whatman),金属钾(99%, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 KPB/NPB 的共沉淀法制备

本实验中,先采用水溶液共沉淀法制备 NPB 和 KPB 材料。先按化学计量比称取 3 mmol 的亚铁氰化钠/亚铁氰化钾,0.24 mol 的氯化钠/氯化钾,溶于 100 mL 去离子水中,配制亚铁氰化钠/亚铁氰化钾和氯化钠/氯化钾的混合溶液 A。再称取 6 mmol 的硫酸锰,配成 100 mL 硫酸锰水溶液 B。把溶液 A 转

移至三颈烧瓶,通入氮气,使用油浴加热到 85 ℃,直到氯化钠/氯化钾完全溶解。然后通过蠕动泵,以 1 mL·min⁻¹ 的速度把溶液 B 转移至三颈烧瓶中,并进行磁力搅拌,发生共沉淀反应,生成白色 NPB/KPB 沉淀。反应完成后,保持 85 ℃,在氮气保护和磁力搅拌下陈化 2 h。最后在 5 000 r·min⁻¹ 的速度下离心分离所得产物,用去离子水和无水乙醇与固体混合后各离心 2 次,然后在 110 ℃下常压干燥 2 h 后再真空干燥 12 h,得到 NPB/KPB 产物。

1.3 NKPB 的离子交换法制备

以上述共沉淀法制备的 NPB 和氯化钾为原料,通过离子交换法制备钾离子电池普鲁士蓝正极材料 NKPB。分别称取 1 mmol 的 NPB 和 0.4 mol 的氯化钾溶于去离子水中,配制 100 mL 的 NPB 和氯化钾的混合溶液。使用油浴将混合溶液加热到 60 ℃,并磁力搅拌 12 h,然后离心分离,并用去离子水和无水乙醇各清洗产物 1 次,常压 80 ℃干燥 2 h 后再真空干燥 12 h,得到 NKPB 材料。

1.4 材料表征

采用 X 射线粉末衍射法(XRD)对产物进行物相分析,所用仪器为理学电机 Rigaku D/Max-2550pc 粉末衍射仪,Cu $K\alpha$ 辐射源, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$,工作电压为 40 kV,工作电流为 250 mA,扫描步长 0.02°,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim60^\circ$ 。采用扫描电子显微镜(SEM)对产物进行形貌分析,所用仪器为日立 S-4800 扫描电子显微镜,加速电压为 5 kV,观察前样品进行 60 s 的喷金处理。采用透射电子显微镜(TEM)和高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)对粉末样品进行微观结构分析,同时采用 X 射线能量色散谱仪(EDS, Phoenix)对样品元素进行面扫分析,所用仪器为 FEI Titan G2 80-200 ChemiSTEM,加速电压为 200 kV。采用 X 射线光电子能谱(XPS)对样品元素化学态进行分析,所用仪器为 Shimadzu KRATOS AXIS ULTRA-DLD,射线源为 Al $K\alpha(h\nu=1\,486.6\text{ eV})$ 。采用热重(TG)测定样品中的水含量,所用仪器为 Netzsch LFA467,在氮气氛下,将样品从室温以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速率升温至 400 ℃。采用电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)测定试样中 Na、K、Mn、Fe 元素的含量,使用仪器型号是 IRIS Intrepid II XSP。

1.5 电化学性能测试

在浆料制备前,将活性物质 KPB/NKPB、导电剂科琴黑、粘结剂聚偏二氟乙烯在 80 ℃下真空干燥

10 h,以除去材料中的水分。再按照质量比 7:2:1 称取活性物质、导电剂和粘结剂,在研钵中研磨混匀后,转移到称量瓶中,添加 NMP,经磁力搅拌得到均匀浆料。然后将浆料涂覆于铝集流体上,在 110 °C 真空烘干 12 h,经 10 MPa 压力压片,得到工作电极。氩气保护下,在手套箱内装配 CR2025 型纽扣半电池。使用的电解液为 0.8 mol·L⁻¹ KPF₆ 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)溶液,并以 5%(体积分数)氟代碳酸乙烯酯(FEC)为电解液添加剂。纽扣电池使用玻璃纤维纸为隔膜,金属钾为对电极。采用新威电池测试系统对静置 12 h 后的半电池进行恒电流充放电测试,并定义电流密度 1C=150 mA·g⁻¹。在 CHI660C(上海辰华仪器公司)工作站上进行交流阻抗(EIS)和循环伏安(CV)测试。EIS 测试频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz,振幅为 10 mV。CV 测试扫描电压范围为 2.0~4.5 V,扫描速率 0.1 mV·s⁻¹。所有电化学测试均在 25 °C 下进行。

2 结果与讨论

2.1 材料的组成和结构特征

图 1a 为 KPB 和 NKPB 样品的 XRD 图和 KPB

的标准 PDF 卡片图,从图中可以看出,制备的 KPB 和 NKPB 样品 XRD 图的峰位与峰强和 K₂Mn[Fe(CN)₆]·2H₂O 的标准 PDF 卡片十分吻合,都具有空间群为 *P2₁/n* 的单斜结构^[21]。这说明通过传统的水溶液共沉淀法可制备出纯相的 KPB 样品,同时说明以 NPB 原料采用离子交换法也可制备出纯相的 NKPB。普鲁士蓝材料独特的开放框架结构、较高的 KCl 浓度、以及高的离子交换温度促进了离子交换反应的进行。另外,理论计算也表明,普鲁士蓝结构对钾离子的嵌入也具有优先性^[22]。图 1b 是 KPB 和 NKPB 材料的热重曲线,可以看到在氮气保护下加热到 400 °C 的时候,KPB 材料的失重为 3.50%,而 NKPB 材料的失重仅为 1.84%,含水量比用共沉淀法制备的 KPB 低 1.64%,这说明用离子交换法制备的材料晶体结构更加完整。图 1c 和 1d 为 KPB 和 NKPB 样品的 XPS 能谱。从图 1c 可以看出 NKPB 材料的 Fe2p 分谱在 708.6 和 721.6 eV 处出现了 2 个分峰,KPB 材料的 Fe2p 分谱在 708.8 和 721.7 eV 处出现了 2 个分峰,都分别对应于 Fe²⁺2p_{3/2} 和 Fe²⁺2p_{1/2} 自旋态。另外,分谱中并没有对应 Fe³⁺的峰,表明化合物中的 Fe 主要以 +2 价态存在,即 Fe²⁺在离子交

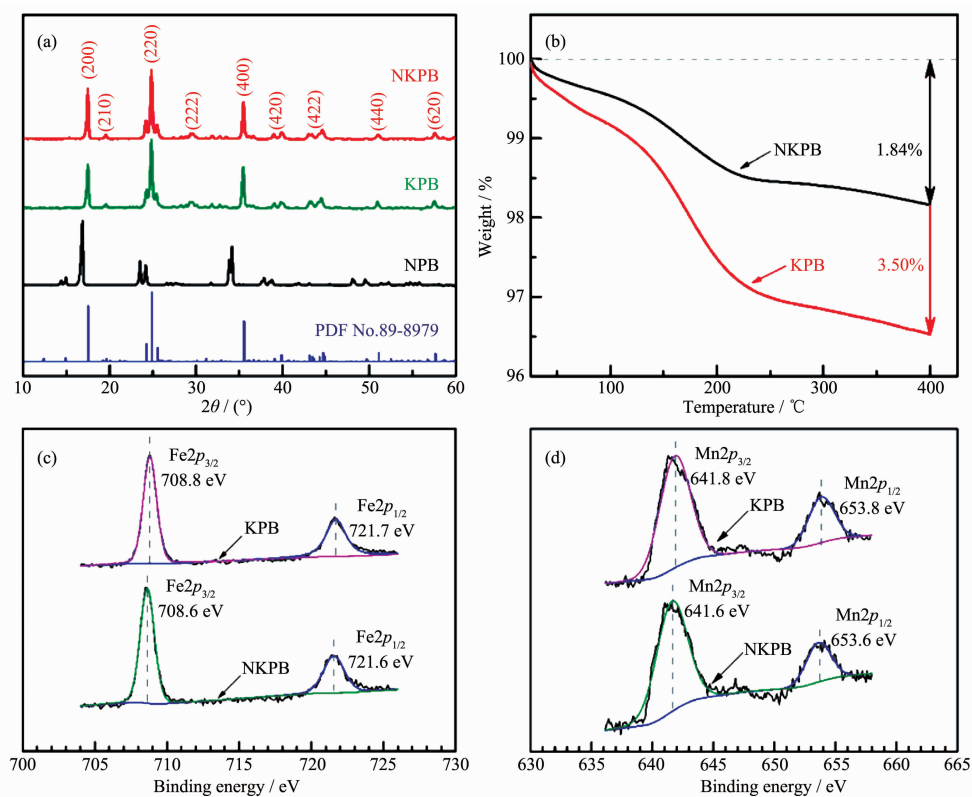


图 1 KPB 与 NKPB 的 XRD 图 (a)、TG 曲线 (b) 及 Fe2p (c) 和 Mn2p (d) XPS 图谱

Fig.1 XRD patterns (a), TG curves (b), Fe2p (c) and Mn2p (d) XPS spectra of KPB and NKPB

换过程中未被氧化^[23]。图 1d 中 NKPB 材料的 Mn2p 分谱在 641.6 和 653.6 eV 处出现了 2 个分峰, KPB 材料的 Mn2p 分谱在 641.8 和 653.8 eV 处出现了 2 个分峰, 都分别对应于 $\text{Mn}^{2+}2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}^{2+}2p_{1/2}$ 自旋态。另外还发现 12 eV 的自旋分离能, 这表明化合物中的 Mn 也主要以 +2 价态存在^[24]。通过 ICP-AES 并结合 TG 分析, 可得出 NKPB 和 KPB 的化学式分别为 $\text{Na}_{0.1}\text{K}_{1.9}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_{1.85}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98}\square_{0.02} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$, 即离子交换法所得产物 NKPB 具有比传统共沉淀法制备的 KPB 更高的 K 含量、更低的结

晶水含量及更完整的晶体结构。

2.2 材料的形貌和微结构

图 2a 和 2b 为 NKPB 样品的 SEM 照片, 可以看出 NKPB 样品的颗粒分布比较均匀, 粒径为 100~500 nm, 颗粒呈现不规则形状, 与单斜结构的低对称性相吻合。从图中还可看出, 大部分 NKPB 粒径在 150~300 nm, 纳米级的颗粒有利于 K^+ 的快速脱嵌。采用 TEM 和 EDS 对 NKPB 的形貌和微结构作进一步分析。图 3a 为 NKPB 的 TEM 照片, 可以看出 NKPB 主要由粒径为 150~300 nm 的不规则颗粒组

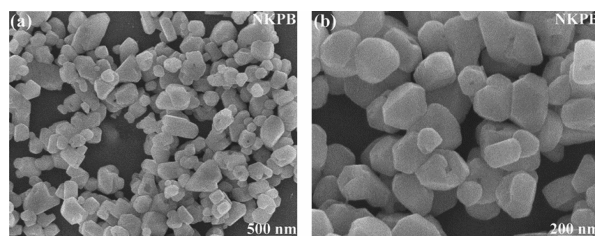


图 2 NKPB 的低倍 (a) 和高倍 (b) SEM 照片

Fig.2 Low-magnification (a) and high-magnification (b) SEM images of NKPB

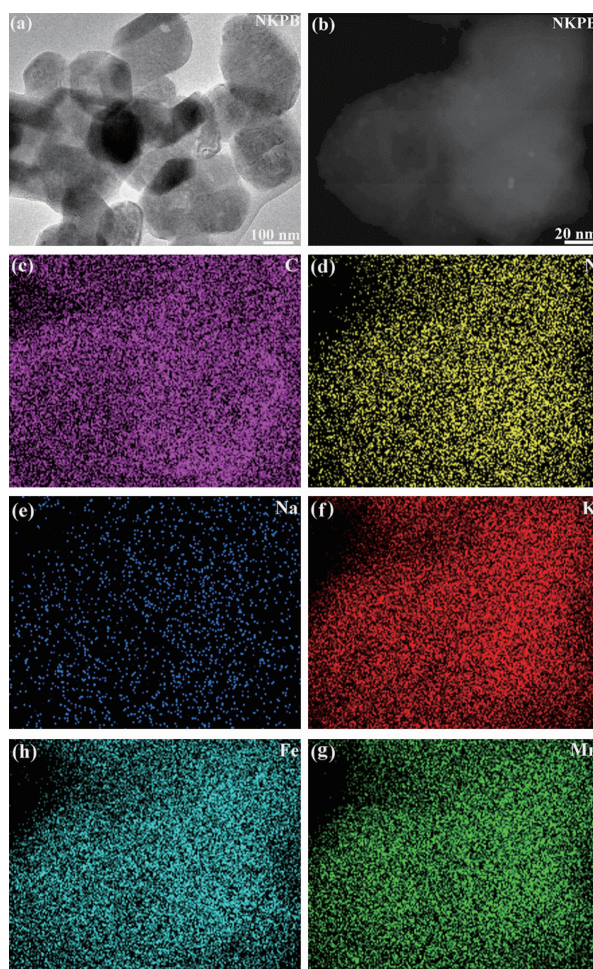


图 3 NKPB 的 TEM 照片(a), HAADF-STEM(b)照片和 EDS 面扫(c~h)

Fig.3 TEM (a), HAADF-STEM images (b) and EDS mapping of NKPB (c~h)

成,与扫描电镜结果相吻合。图 3b~3h 为 NKPB 颗粒的 HAADF-STEM 照片和对应的 EDS 元素分布图,可以看出各元素在 NKPB 颗粒中均匀分布,这表明通过离子交换法得到了均匀的普鲁士蓝材料。

2.3 材料的电化学性能

图 4a 和 4b 为 NKPB 和 KPB 在 0.1C 时的充放电曲线及在 0.5C 充电电流和不同放电电流下的充放电曲线。NKPB 和 KPB 材料在 0.1C 的小电流下具有 136.3 和 126.5 mAh·g⁻¹ 的容量, NKPB 更高的容量与其更高的钾离子含量和更完整的晶体结构有关。另外,在离子交换过程对其内部的三维通道有一定的疏通作用,有利于钾离子的扩散和容量的提高。

从图 4a 和 4b 还可看出, NKPB 材料具有比 KPB 材料更高的工作电压(0.1C 时平均放电平台达 3.85 V; 而 KPB 在 0.1C 时平均放电平台为 3.65 V), 结合其更高的容量可知该材料具有更高的能量密度。从图中可知,在 5C 和 10C 的倍率下, KPB 材料的放电容量分别为 76.9 和 40.8 mAh·g⁻¹, 而 NKPB 还能分别保持 87.6 和 68.4 mAh·g⁻¹ 的放电容量, 这得益于离子交换过程中残留的 Na⁺ 和扩大的三维扩散通道, 以及普鲁士蓝材料独特的开放的框架结构。另外, 纳米级的颗粒尺寸也有利于 K 离子的快速脱嵌。图 4c 为 NKPB 的循环伏安曲线, 可以发现在 4.3~4.4 V 之间存在 1 个尖锐的氧化峰, 该峰对应于图 4a 两个

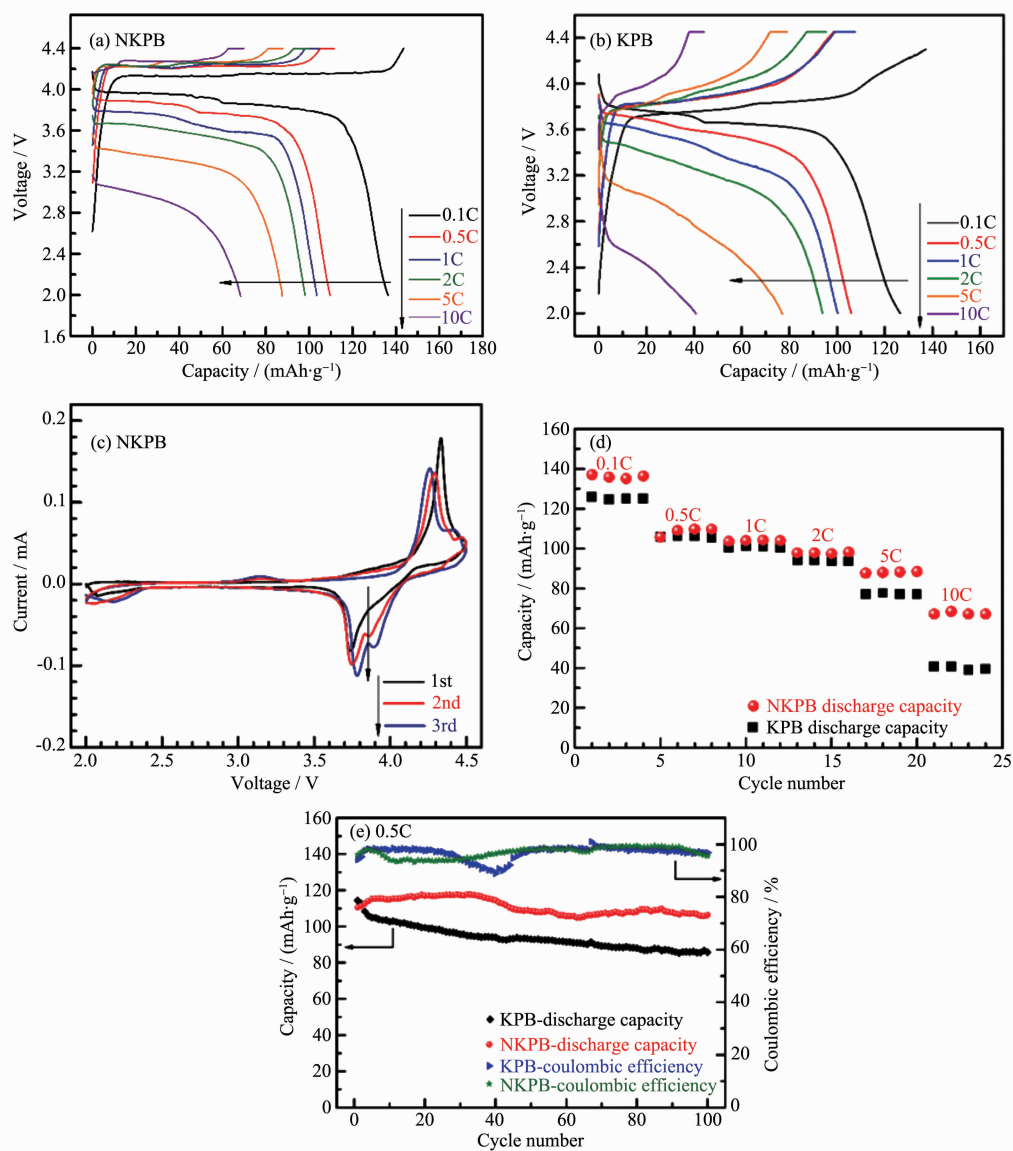


图 4 NKPB (a) 和 KPB (b) 的充放电曲线; NKPB 的 CV 曲线 (c); NKPB 和 KPB 的倍率性能 (d) 和循环性能 (e) 对比
Fig.4 Voltage profiles of NKPB (a) and KPB (b); CV plots of NKPB (c); rate capability (d) and cycling performance (e) of KPB and NKPB

电压比较接近的充电平台。在 3.6~3.9 V 之间出现了 2 个还原峰,其中 1 个较强的还原峰对应于 Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 的转变;另外有 1 个较弱的还原峰,则对应于 Mn^{3+} 到 Mn^{2+} 的转变。尖锐的峰表明钾离子脱嵌的反应动力学较快,这与 NKPB 独特的组成和结构有关。

图 4d 是 NKPB 和 KPB 的倍率性能。从图中可知,虽然随着电流密度的增加,容量呈现下降趋势。但在 1C 电流密度下,两者的容量仍高于 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,这与普鲁士蓝材料独特的开放框架结构有关。考虑到钾离子较大的离子半径,该数值仍具有较大的优势。结合图 4a 的分析,表明 NKPB 材料同时具有较好的能量密度和功率密度。图 4e 比较了共沉淀法制备的 KPB 和离子交换法制备的 NKPB 在 0.5C 电流下的循环性能。在 0.5C 电流下,NKPB 和 KPB 的初始放电比容量分别为 110.7 和 $116.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经活化后,NKPB 的最高放电比容量为 $117.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在活化过程中,NKPB 材料的库伦效率有较大的波动,这可能与其结构内水含量的变化有关^[22]。经过 100 次充放电循环,KPB 的放电容量降到 $85.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 73.3%,而 NKPB 的放电容量仍保持在 $106.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,是最高放电容量($117.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)的 90.3%,初始容量 ($110.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)的 96.1%,即离子交换法制备的 NKPB 表现出较好的循环性能,这一方面与其完整的晶体结构有关^[23],另一方面得益于在充放电过程中停留在晶体中的钠离子对 NKPB 的框架结构的稳定作用^[22]。

图 5 对比了 KPB 和 NKPB 两种材料的电化学阻抗谱,并使用插图中的等效电路对谱图进行了拟合,拟合结果列于表 1。图中每个图谱由高频和中频

区的半圆和低频区的斜线组成,其中高频和中频区的不规则半圆是由两个半圆叠加而成。在等效电路中, R_e 代表欧姆电阻,即图谱与实轴的交点,包含活性物质间的接触电阻、电解液电阻和集流体及电解液间接触电阻等; R_f 和 Q_1 和分别是固态电解质膜(SEI)的电阻和对应的松弛电容,对应图谱中的高频半圆; R_{ct} 和 Q_2 分别代表电荷转移电阻和电解液及正极之间的双电层电容,对应谱图中的中频半圆; Z_w 是钾离子在电极内部的扩散电阻,对应于低频的斜线。结果表明,NKPB 的 SEI 膜电阻 R_f 和电荷转移电阻 R_{ct} 和 KPB 相比有明显的不同,KPB 的 R_{ct} 为 $1\,604.0 \, \Omega$, R_f 为 $150.6 \, \Omega$ 。而 NKPB 的 R_{ct} 仅有 $750.8 \, \Omega$, R_f 为 $89 \, \Omega$,即 NKPB 具有更低的 R_f 和 R_{ct} 电阻,这充分表明离子交换法制备的 NKPB 样品具有更高的电化学反应动力学,这与两者的电化学性能测试结果一致。

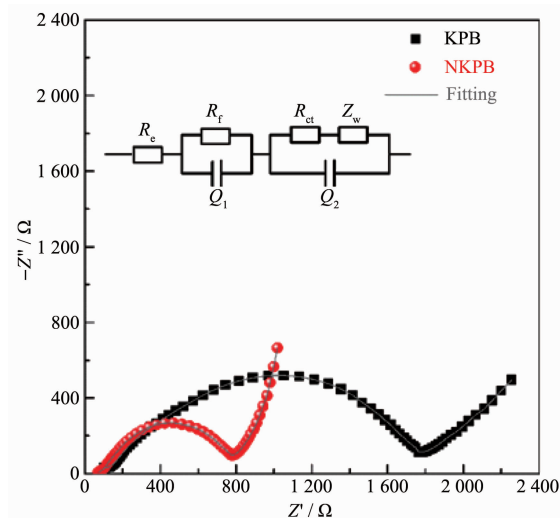


图 5 KPB 和 NKPB 的电化学阻抗谱

Fig.5 EIS of KPB and NKPB

表 1 KPB 和 NKPB 的阻抗谱的拟合结果

Table 1 Fitting results of EIS plots for KPB and NKPB

Sample	R_e / Ω	R_f / Ω	Q_1		R_{ct} / Ω	Q_2	
			Y	n		Y	n
KPB	1.2	150.6	1.2×10^{-5}	0.44	1 604.0	1.3×10^{-5}	0.69
NKPB	1.8	89.0	1.7×10^{-5}	0.41	750.8	5.6×10^{-5}	0.74

3 结 论

采用钠基普鲁士蓝材料和氯化钾为原料,通过离子交换法制备了掺钠钾基普鲁士蓝材料 $\text{Na}_{0.1}\text{K}_{1.9}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ 。与传统共沉淀法制备的钾基普鲁士蓝 KPB 相比,离子交换法所得产物 NKPB 具有更高的钾含量,更完整的晶体结构,更低

的结晶水含量。产物用作钾离子电池的正极材料时,显示出比 KPB 更高的容量、更优异的倍率性能和更长的循环寿命。在 0.1C 时,容量达到 $136.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,电流密度高达 10C 时,容量仍保持在 $68.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 0.5C 循环 100 次,容量保持在 $106.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,保持率达到 96.1%,优于采用共沉淀法制备的钾基普鲁士蓝材料。同时,与 KPB 相比(0.1C 时平均放电平

台为 3.65 V), 该材料具有高的工作电压(0.1C 时平均放电平台达到 3.85 V)。掺钠钾基普鲁士蓝材料高的容量、优异的倍率性能和循环性能与其高的钾含量、完整的晶体结构、钠离子掺杂, 以及纳米级的颗粒尺寸相关。该材料优异的电化学性能使其作为钾离子电池新型正极材料具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Reinhardt R, Christodoulou I, Gassó-Domingo S, et al. *J. Environ. Manage.*, **2019**, **245**:432-446
- [2] Chu S, Cui Y, Liu N. *Nat. Mater.*, **2016**, **16**(1):16-22
- [3] Chen M Z, Liu Q N, Wang S W, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2019**, **9**(14):1803609
- [4] Wang Y R, Chen R P, Chen T, et al. *Energy Storage Mater.*, **2016**, **4**:103-129
- [5] Zhang J D, Liu T T, Cheng X, et al. *Nano Energy*, **2019**, **60**:340-361
- [6] ZHANG Ning (张宁), LIU Yong-Chang (刘永畅), CHEN Cheng-Cheng (陈程成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**, **31**(9):1739-1750
- [7] Kubota K, Dahbi M, Hosaka T, et al. *Chem. Rec.*, **2018**, **18**(4):459-479
- [8] Eftekhari A, Jian Z L, Ji X L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, **9**(5):4404-4419
- [9] Pramudita J C, Sehwat D, Goonetilleke D, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, **7**(24):1602911
- [10] Xu G L, Amine R, Abouimrane A, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, **8**(14):1702403
- [11] Kim H, Kim J C, Bianchini M, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, **8**(9):1702384
- [12] Bie X F, Kubota K, Hosaka T, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**(9):4325-4330
- [13] Shadike Z, Shi D R, Wang T, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**(14):6393-6398
- [14] Xue L G, Li Y T, Gao H C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**(6):2164-2167
- [15] Shen Z L, Guo S H, Liu C L, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, **6**(12):16121-16129
- [16] Li W J, Han C, Cheng G, et al. *Small*, **2019**:e1900470
- [17] Baioun A, Kellawi H, Falah A. *Curr. Nanosci.*, **2018**, **14**(3):227-233
- [18] CHEN Xin (陈新), XU Li (徐丽), SHEN Zhi-Long (沈志龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**, **31**(9):1739-1750
- [19] Song J, Wang L, Lu Y H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**(7):2658-2664
- [20] Jiang X L, Liu H J, Song J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**(41):16205-16212
- [21] Jiang X, Zhang T R, Yang L Q, et al. *ChemElectroChem*, **2017**, **4**(9):2237-2242
- [22] Jiang P, Shao H Z, Chen L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**(32):16740-16747
- [23] Chen T, Jin G P, Meng G J, et al. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2019**, **7**(1):102799
- [24] Bhatt P, Banerjee S, Anwar S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, **6**(20):17579-17588
- [25] Bie X F, Kubota K, Hosaka T, J. et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**(9):43254330