In situ Lithiophilic ZnO Layer Constructed using Aqueous Strategy for a Stable Li-Garnet Interface

Mingli Cai^{1,2}, Liu Yao^{1,2}, Jun Jin^{1,2}, Zhaoyin Wen^{1,2,*}

¹ CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China.

² Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China.

Abstract: Solid-state batteries have garnered significant attention, owing to their high safety and improved energy density. Among various solid-state electrolytes (SSEs), garnet-type SSEs are promising for application in solid-state batteries, owing to their high ionic conductivities (10^{-4} – 10^{-3} S·cm⁻¹) at room temperature and excellent stability against Li metal. However, the poor contact between the rigid ceramic and Li metal will result in high interfacial impedance and uneven lithium ion flux during cycling. Consequently, this will lead to rapid dendrite penetration along the grain boundary and eventual short circuit. Herein, inspired by the unique H⁺/Li⁺ exchange reaction of the garnet electrolyte, we propose a facile and efficient metal salt aqueous-solution-based strategy to construct an *in situ* lithiophilic ZnO layer on the garnet surface without employing any specific apparatus. A Zn(NO₃)₂ aqueous solution was selected to modify the garnet surface. Within one minute, LiOH spontaneously formed as a result of the H⁺/Li⁺ exchange reaction reacted with Zn(NO₃)₂ to produce homogeneous precipitates. After heat treatment, a lithiophilic ZnO layer was obtained. This was verified by the results of X-ray diffraction and attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy analyses. Furthermore, combined with scanning electron microscopy (SEM) images and corresponding elemental mapping, it was proved that a thin *in situ* interlayer can be successfully deposited on the garnet surface using our strategy. Moreover, the deposited ZnO nanoparticles were uniformly and densely distributed on the garnet surface. In the presence of the introduced layer, the wettability of the garnet-type SSE with molten Li was greatly improved. The introduced ZnO nanoparticles reacted with molten Li to form a LiZn alloy, achieving a tight and continuous contact at the Li–garnet interface, thereby greatly reducing the interfacial impedance to ~10 Ω·cm². In the case of the untreated SSE in contact with the molten Li, the cross-sectional SEM image shows obvious gaps at the interface, indicating poor contact with Li. This resulted in a large interfacial resistance of up to 1350 Ω·cm². Moreover, the slow ion transport at the interface reduces the capacity of the battery, and the uneven Li ion flux shortens the life of the cell. With a modified layer, the formed LiZn alloy interphase acting as a mixed ionic and electronic conductive interlayer ensures a uniform Li ion flux at the interface and an appreciable electrochemical performance. Symmetric Li cells with modified garnet-type electrolytes can achieve long cycling stability for approximately 1000 h at a current density of 0.1 mA·cm⁻² at room temperature (RT). The quasi solid-state batteries with LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ (NCM523) or LiFePO₄ cathodes can cycle stably for over 100 cycles at RT.

Key Words: Garnet electrolyte; Zn(NO₃)₂ aqueous solution; *In situ* modification; Interfacial stability; Solid-state Li battery

Received: September 1, 2020; Revised: September 24, 2020; Accepted: September 24, 2020; Published online: October 9, 2020.

*Corresponding author. Email: zywen@mail.sic.ac.cn; Tel.: +86-21-52411704.

The project was supported by the National Key R&D Program of China (2018YFB0905400), the National Natural Science Foundation of China (51772315), and the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (18DZ2280800).

国家重点研发项目(2018YFB0905400), 国家自然科学基金项目(51772315), 上海市科学技术委员会项目(18DZ2280800)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

水溶液法原位构建 ZnO 亲锂层稳定锂-石榴石电解质界面

蔡明俐^{1,2}, 姚柳^{1,2}, 靳俊^{1,2}, 温兆银^{1,2,*}¹ 中国科学院上海硅酸盐研究所, 能量转换材料重点实验室, 上海 200050² 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049

摘要: 固态电池以其高安全性和高能量密度而备受关注。石榴石型固体电解质(LLZO)由于具有较高的离子导电性和对锂金属的稳定性, 在固态电池中具有应用前景, 但陶瓷与锂金属较差的界面接触会导致高的界面阻抗和可能形成的枝晶穿透。我们利用LLZO表层独特的 H^+/Li^+ 交换反应, 提出了一种简便有效的金属盐类水溶液诱发策略, 在电解质表面原位构建ZnO亲锂层, 界面处LiZn合金化实现紧密连续的接触。引入改性层后, 界面阻抗可显著降低至约 $10 \Omega \cdot cm^2$, 对称电池能够在 $0.1 mA \cdot cm^{-2}$ 的电流密度下实现长达1000 h的长循环稳定性。匹配正极 $LiFePO_4$ (LFP)或 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (NCM523)的准固态电池在室温下能够稳定循环100次以上。

关键词: 石榴石电解质; $Zn(NO_3)_2$ 水溶液; 原位修饰; 界面稳定性; 固态锂电池

中图分类号: O646

1 引言

全固态锂金属电池被认为是有前景的下一代电池体系。固态电解质取代可燃有机电解液可确保电池的高安全性, 且固体电解质机械性能较强, 有利于抑制枝晶生长, 可匹配超高容量的金属锂(Li)负极, 提升电池的能量密度¹⁻⁴。在众多固体电解质中, 石榴石电解质(LLZO)由于其较高的离子电导率以及其对锂的化学稳定与热稳定性, 在固态电池中具有良好的应用前景⁵⁻⁹。然而, LLZO电解质对水分及空气敏感, 其表面覆盖 $LiOH$ 、 Li_2CO_3 等疏锂杂质, 导致LLZO与锂的润湿性较差¹⁰⁻¹³。电解质与金属锂之间较差的接触会导致高的界面电阻与界面处不均匀的锂离子(Li^+)流, 进一步导致枝晶渗透, 最终引发电池短路失效。

最近研究证明, LLZO是本征亲锂的, 因而表面的杂质是影响其亲锂性的关键^{14,15}。目前比较有效的研究大致可归纳为两大类: 去除杂质层清洁表面, 或忽略少许杂质直接引入亲锂层。高温碳热还原或酸还原处理能够有效地去除绝缘杂质层¹⁶⁻¹⁸。电子束热蒸发(EBE)或原子层沉积(ALD)等方法能够在电解质表面沉积亲锂材料(如Si、Mg、 Al_2O_3 等), 与锂反应形成合金中间层¹⁹⁻²¹。然而, 这些改性策略要求相对严格, 对于实际应用仍然存在局限性, 如去除杂质层所需的高温或腐蚀性环境和沉积亲锂层所需的昂贵设备等。

本文我们提出了一种简便有效的金属盐类水溶液诱发策略, 在电解质表层原位沉积了亲锂材料, 有效改善了负极界面接触, 实现了良好的电化学性能。

2 实验部分

2.1 石榴石电解质(LLZO)的制备

将化学计量比的 $LiOH \cdot H_2O$ 、 La_2O_3 、 ZrO_2 和 Ta_2O_5 混合球磨后于 $950^\circ C$ 煅烧6 h, 获得立方相Ta掺杂的 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ (LLZTO)粉末(图S1(Supporting Information)), 细化后在空气中于 $1250^\circ C$ 煅烧30 min^{22,23}。最终得到的陶瓷片约1.0 mm厚, 直径约13.5 mm。

2.2 材料性能表征

X射线衍射仪(XRD-Rigaku)用于表征改性后LLZO表层的物相组成、改性物质与锂的反应产物等。设备在40 kV, 30 mA下工作, 扫描速度 $5^\circ \cdot min^{-1}$, 范围为 $10^\circ - 80^\circ$ 。日立S-3400N扫描电子显微镜(SEM), 场发射扫描显微镜(FESEM, Magellan-400)和能谱X射线分析系统(EDS-Horiba250)用于表征样品的形貌及元素分布。用全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR, Bruker-Tensor27)技术对表面物质进行直接表征。

2.3 LFP/NCM523正极的制备及电池组装

将LFP/NCM523粉末、super-P、气相生长碳纤维(VGCF)和聚偏氟乙烯(PVDF)按8:0.5:0.5:1的质量比加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)中球磨6 h, 所得浆料涂覆在铝箔上完全干燥后切片。

采用 $1 mol \cdot L^{-1} Zn(NO_3)_2$ 水溶液处理LLZTO电解质表面, 反应1 min后用酒精冲洗并干燥, 再用加热台快速热处理3 min得到表面改性的固体电解质, 两侧改性后熔锂组装对称电池。单侧改性后负极熔锂, 正极界面滴加20 μL 碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)电解液润湿, 匹配LFP或NCM523正

图1 改性前后 LLZTO 表层物质的 XRD 及红外谱图

Fig. 1 XRD patterns and ATR-FTIR spectrums of surface materials on LLZTO surface with/without treatment.

(a) XRD patterns of surface powders after $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ treatment. (b) ATR-FTIR spectra of LLZTO surface with/without treatment.

极组装CR2025扣式电池。

2.4 电化学性能试验

使用电化学工作站 (Autolab PGSTAT302N Netherland) 测量电化学阻抗谱 (EIS), 频率范围为 10^5 – 0.1 Hz, 交流 (AC) 振幅为 10 mV。所有组装好的扣式电池在新威电池测试系统 (NEWARE BTS-4000) 上进行测试。

3 结果与讨论

3.1 改性后 LLZTO 表面物质的表征

收集改性后的 LLZTO 表层粉末进行 XRD 表征, 结果表明盐溶液处理后表层主要物质为 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (后简称为 Zn-5), 热处理后

该物质分解转化为 ZnO (图 1a), 与热重测试结果一致 (图 S2 (Supporting Information))^{24–26}。红外结果表明, 抛光后的 LLZTO 表面仍有 Li_2CO_3 残余²⁷, 而处理后的电解质表层未观察到 CO_3^{2-} 。在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 初始处理的表面红外光谱中, 3431 、 1638 cm^{-1} 处的谱峰来自物理吸附水分子的 O–H 拉伸以及 $\delta_{\text{H-O-H}}$ 弯曲振动。 ~ 3200 和 600 – 800 cm^{-1} 处的谱峰对应羟基的存在, 1369 cm^{-1} 处的强峰和 836 cm^{-1} 处的弱峰对应 NO_3^- 的振动, 470 和 427 cm^{-1} 两处的谱峰对应 Zn–OH 与 Zn–O 键 (图 1b)²⁸, 以上结果与 XRD 结果一致。热处理后, NO_3^- 与 OH^- 对应的峰消失, 只有 Zn–O 键 (400 – 600 cm^{-1}) 和吸附水的峰存在, 表明表面物质几乎完全转化为 ZnO。以上结果

图2 改性前后 LLZTO 表面形貌扫描图及元素分布图

Fig. 2 SEM images of treated LLZTO and corresponding elemental maps.

Top-view SEM images of LLZTO coated with (a) a Zn-5 layer and (b) a ZnO layer. The insets are images at higher magnification.

(c) Element mapping of Zn, O, La, Zr. (d) High-magnification SEM image of ZnO nanosheet.

(e) Cross-section image of LLZTO/ZnO interface, and (f) is the image at higher magnification.

图3 修饰前后 LLZTO 熔锂后断面扫描图及 ZnO 与 Li 的反应产物的 XRD 图谱

Fig. 3 SEM images of untreated/treated LLZTO/Li interface and XRD pattern of reaction products of ZnO and Li.

(a) SEM image of untreated/Li interface. (b) SEM image of treated LLZTO/Li interface. (c) XRD pattern of reaction products of ZnO and Li.

表明水溶液诱导表层离子交换产生OH⁻的同时与金属离子发生沉淀反应，快速热处理后在电解质表面成功构建了原位ZnO改性层。表面主要反应如下：

表面物质的形貌、亲锂材料的分布以及引入层的厚度如图2所示。可见，室温下表面均匀致密地分布着光滑的Zn-5纳米片层(图2a)。如图2b所示，加热后，纳米薄片出现裂纹与变形，放大后观

图4 基于修饰前后 LLZTO 锂对称电池的 EIS 图谱及恒流循环曲线

Fig. 4 EIS profiles and voltage–time profiles of symmetric Li cells based on LLZTO without/with Zn(NO₃)₂ treatment.

EIS profiles of symmetric Li cells with (a) untreated, (b) ZnO coated LLZTO. (c) Galvanostatic cycling of symmetric Li cell with ZnO modification, and (e) the enlarged curve from 496 to 502 h. (d) Voltage–time profile of symmetric Li cell with untreated LLZTO (0.1 mA·cm⁻², 25 °C).

观察到纳米薄片受热分解为直径约20 nm的纳米ZnO颗粒(图2d), 将具有良好的反应活性。图2e, f为改性后LLZTO的横截面SEM图像, 结果显示引入的改性层约3 μm 厚, 且该层与电解质保持连续紧密的接触。结合Zn元素的分布图(图2c), 可以得出, 我们的方法能够成功地在石榴石电解质表面原位沉积一层较薄的改性层, 且沉积材料在表面致密均匀分布。

3.2 界面润湿性的提升及锂润湿机理

引入改性层后, 石榴石固体电解质与熔融Li的润湿性显著提升。图3b是改性后金属锂润湿LLZTO的扫描横截面图像, 可以看出Li/LLZTO的微观界面接触紧密连续。相比之下, 未经处理的LLZTO锂润湿性较差, 微观界面处有较大的空隙(图3a)。以上结果证明, 原位引入的亲锂层能够显著改善锂金属与石榴石电解质之间的界面接触。

为了验证引入的中间层的亲锂机理, 我们模拟了表面反应, 将ZnO粉末压制成片, 在手套箱中与熔融Li反应, XRD表征反应产物。测试样品用Kapton胶带密封, 以防止样品在空气中发生反应。图3c为ZnO与熔融Li反应产物的XRD图谱, 谱峰与LiZn (PDF-03-0954)、Li₂O (PDF-12-0254) 和 ZnO (PDF-36-1451)等物相对应, 从而验证了以下反应机理:

即引入的ZnO能够与金属锂发生氧化还原反应, 形成LiZn合金中间层(图S3 (Supporting Information)), 实现良好的Li/LLZTO界面^{29,30}。

3.3 基于改性后LLZTO固态电池的电化学性能

通过组装对称锂电池及全电池来评价该改性方法对电化学性能的影响。采用电化学阻抗法(EIS)测量了界面处的接触电阻。图4a显示未修饰的对称电池的界面阻抗约为1350 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 说明界面接触较差, 界面处离子传输缓慢降低了电池的容量, 且锂离子通量不均匀缩短了电池的寿命。而Zn(NO₃)₂改性后的界面阻抗显著降低至约10 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ (具体拟合参数见表S1 (Supporting Information)), 表明界面接触得到了显著的改善。

通过恒流充放电试验测定了改性后界面的动态循环稳定性。图4c显示在0.1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 基于改性LLZTO的对称Li电池能够实现长达1000 h的稳定循环。相比之下, 未改性LLZTO的对称Li电池初始即表现出较大的电压极化, 并且在较短的周期内就出现了短路(图4d), 说明金属锂与LLZTO界面处的Li⁺通量不均匀, 导致不均匀锂沉积和枝晶生长。以上结果都证实了我们策略的有效性, 原位引入的亲锂层与熔融Li反应, 在界面处

图5 匹配 NCM523 或 LFP 正极的准固态电池的电电压-比容量曲线及循环性能曲线

Fig. 5 Voltage-capacity profiles and cycling performance of quasi-solid-state batteries with NCM523/LFP cathode.

(a) Voltage-capacity profiles and (b) cycling performance of quasi-solid-state batteries with NCM523 cathode at 0.25C, 25 °C.

(c) Voltage-capacity profiles and (d) cycling performance of cells with LiFePO₄ cathode at 0.5C, 25 °C.

实现紧密接触,显著降低了界面电阻。引入的LiZn合金中间层作为电子离子混合导体能够引导Li⁺均匀沉积,保证界面的动态稳定,从而有助于电化学性能的提高^{31,32}。

此外,我们还验证了这种改性在固态锂电池中的应用价值。分别匹配NCM523与LFP正极组装了准固态电池,电池在室温下能够稳定运行。如图5所示,NCM523|LLZTO/ZnO|Li电池在0.25C倍率下循环100次后仍能保持90%以上的良好容量,电池库伦效率接近100%。LFP|LLZTO/ZnO|Li电池在2.5–4.0 V间充放电稳定,电池极化较小,在0.5C倍率下循环200次容量基本保持稳定,库伦效率高达99.5%以上。以上结果表明负极界面具有动态稳定性,验证了该负极改性策略在固态锂金属电池中应用价值。

4 结论

我们选用Zn(NO₃)₂水溶液对LLZTO表面进行改性,获得均匀致密分布的亲锂纳米ZnO,有效地改善了固体电解质与熔融Li的润湿性。利用这种简单高效的方法,在LLZTO表面通过H⁺/Li⁺交换原位形成与基体良好接触的亲锂改性层,再与熔融Li反应形成合金中间相,使界面接触紧密,从而显著降低界面的阻抗,保证界面处均匀的Li⁺通量和良好的电化学性能。基于改性LLZTO的对称锂电池在电流密度0.1 mA·cm⁻²下可实现约1000 h的长稳定循环。匹配NCM523或LiFePO₄正极的准固态电池能够在室温下稳定运行。综上所述,利用石榴石电解质表面的H⁺/Li⁺交换并原位沉积亲锂层,为稳定的LLZO/Li界面开辟了新的策略。我们的方法在操作和效率上都表现了优势,在固态锂金属电池中显示出良好的应用前景。

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- Xu, W.; Wang, J.; Ding, F.; Chen, X.; Nasybutin, E.; Zhang, Y.; Zhang, J. G. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 513. doi: 10.1039/c3ee40795k
- Xin, S.; You, Y.; Wang, S.; Gao, H. C.; Yin, Y. X.; Guo, Y. G. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1385. doi: 10.1021/acsenenergylett.7b00175
- Wang, H.; An, H. W.; Shan, H. M.; Zhao, L.; Wang, J. J. *Acta Phys. - Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2007070. [王晗, 安汉文, 单红梅, 赵雷, 王家钧. 物理化学学报, **2021**, *37*, 2007070.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202007070
- Sun, C.; Ruan, Y.; Zha, W.; Li, W.; Cai, M.; Wen, Z. *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 1667. doi: 10.1039/d0mh00050g
- Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7778. doi: 10.1002/anie.200701144
- Chen, R.; Nolan, A. M.; Lu, J.; Wang, J.; Yu, X.; Mo, Y.; Chen, L.; Huang, X.; Li, H. *Joule* **2020**, *4*, 812. doi: 10.1016/j.joule.2020.03.012
- Liu, Q.; Geng, Z.; Han, C.; Fu, Y.; Li, S.; He, Y. B.; Kang, F.; Li, B. *J. Power Sources* **2018**, *389*, 120. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.019
- Thangadurai, V.; Narayanan, S.; Pinzaru, D. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4714. doi: 10.1039/c4cs00020j
- Li, Y.; Han, J. T.; Wang, C. A.; Xie, H.; Goodenough, J. B. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15357. doi: 10.1039/c2jm31413d
- Liu, C.; Rui, K.; Shen, C.; Badding, M. E.; Zhang, G.; Wen, Z. *J. Power Sources* **2015**, *282*, 286. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.050
- Xia, W.; Xu, B.; Duan, H.; Tang, X.; Guo, Y.; Kang, H.; Li, H.; Liu, H. *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100*, 2832. doi: 10.1111/jace.14865
- Cai, M.; Lu, Y.; Su, J.; Ruan, Y.; Chen, C.; Chowdari, B. V. R.; Wen, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 35030. doi: 10.1021/acsami.9b13190
- Brugge, R. H.; Hekselman, A. K. O.; Cavallaro, A.; Pesci, F. M.; Chater, R. J.; Kilner, J. A.; Aguadero, A. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 3704. doi: 10.1021/acs.chemmater.8b00486
- Wu, J.; Pu, B. W.; Wang, D.; Shi, S.; Zhao, N.; Guo, X.; Guo, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *11*, 898. doi: 10.1021/acsami.8b18356
- Sharafi, A.; Kazyak, E.; Davis, A. L.; Yu, S.; Thompson, T.; Siegel, D. J.; Dasgupta, N. P.; Sakamoto, J. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7961. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b03002
- Huo, H.; Chen, Y.; Zhao, N.; Lin, X.; Luo, J.; Yang, X.; Liu, Y.; Guo, X.; Sun, X. *Nano Energy* **2019**, *61*, 119. doi: 10.1016/j.nanoen.2019.04.058
- Ruan, Y.; Lu, Y.; Huang, X.; Su, J.; Sun, C.; Jin, J.; Wen, Z. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 14565. doi: 10.1039/c9ta01911a
- Li, Y.; Chen, X.; Dolocan, A.; Cui, Z.; Xin, S.; Xue, L.; Xu, H.; Park, K.; Goodenough, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6448. doi: 10.1021/jacs.8b03106
- Han, X.; Gong, Y.; Fu, K. K.; He, X.; Hitz, G.; Dai, J.; Pearse, A.; Liu, B.; Wang, H.; Rubloff, G.; et al. *Nat. Mater.* **2016**, *16*, 572. doi: 10.1038/nmat4821
- Luo, W.; Gong, Y.; Zhu, Y.; Fu, K. K.; Dai, J.; Lacey, S. D.; Wang, C.; Liu, B.; Han, X.; Mo, Y.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12258. doi: 10.1021/jacs.6b06777
- Fu, K. K.; Gong, Y.; Fu, Z.; Xie, H.; Yao, Y.; Liu, B.; Carter, M.; Wachsmann, E.; Hu, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14942. doi: 10.1002/anie.201708637

- (22) Huang, X.; Shen, C.; Rui, K.; Jin, J.; Wu, M.; Wu, X.; Wen, Z. *Jom* **2016**, 68, 2593. doi: 10.1007/s11837-016-2065-0
- (23) Lu, Y.; Huang, X.; Ruan, Y.; Wang, Q.; Kun, R.; Yang, J.; Wen, Z. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 18853. doi: 10.1039/c8ta07241h
- (24) Tavares, S. R.; Vaiss, V. S.; Wypych, F.; Leitao, A. A. *Appl. Clay Sci.* **2015**, 114, 103. doi: 10.1016/j.clay.2015.05.011
- (25) Nityashree, N.; Rajamathi, M. *J. Phys. Chem. Solids* **2013**, 74, 1164. doi: 10.1016/j.jpcs.2013.03.015
- (26) Zieba, A.; Pacuła, A.; Serwicka, E. M.; Drelinkiewicz, A. *Fuel* **2010**, 89, 1961. doi: 10.1016/j.fuel.2009.11.013
- (27) Choi, Y. K.; Chung, K.; Kim, W. S.; Sung, Y. E.; Park, S. M. *J. Power Sources* **2002**, 104, 132. doi: 10.1016/S0378-7753(01)00911-9
- (28) Ghotbi, M. Y. *J. Alloys Compd.* **2010**, 491, 420. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.10.214
- (29) Wang, J.; Wang, H.; Xie, J.; Yang, A.; Pei, A.; Wu, C.; Shi, F.; Liu, Y.; Lin, D.; Gong, Y.; *et al.* *Energy Storage Mater.* **2018**, 14, 345. doi: 10.1016/j.ensm.2018.05.021
- (30) Wang, C.; Gong, Y.; Liu, B.; Fu, K.; Yao, Y.; Hitz, E.; Li, Y.; Dai, J.; Xu, S.; Luo, W. *et al.* *Nano Lett.* **2016**, 17, 565. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04695
- (31) Huo, H.; Chen, Y.; Li, R.; Zhao, N.; Luo, J.; Pereira da Silva, J. G.; Mucke, R.; Kaghazchi, P.; Guo, X.; Sun, X. *Energy Environ. Sci.* **2020**, 13, 127. doi: 10.1039/c9ee01903k
- (32) Chen, Y.; He, M.; Zhao, N.; Fu, J.; Huo, H.; Zhang, T.; Li, Y.; Xu, F.; Guo, X. *J. Power Sources* **2019**, 420, 15. doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.085