

水系锌离子电池正极材料碲化铋层间质子可逆运输的原位观测

彭磊^{1,2,3} 王娟^{1,2,3} 何燕^{1,2,3} 杨科^{1,2,3}

1(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2(中国科学院大学 北京 100049)

3(中国科学院上海高等研究院 上海同步辐射光源 上海 201204)

摘要 可充电水系锌离子电池因具备低成本、高安全性、无毒环保等优点备受关注,具有高比容量和工作电压的新型正极材料则是水系锌离子电池研究的热点之一,而碲化铋正是这样一种新兴材料。本工作采用一步水热法剥离碲化铋(Bi_2Te_3)粉末获得稳定的碲化铋纳米结构材料,并首次探索将其作为正极材料应用于水系锌离子电池中。扫描电镜和原子力显微镜测试结果均表明合成的碲化铋具有纳米片形貌,厚度仅为3~5 nm。为了进一步深入研究其反应机理,利用同步辐射原位X射线衍射技术,实时表征碲化铋纳米片正极在电池充放电过程中的微观结构变化,并实时观察到碲化铋纳米片反应过程中高度可逆的质子插层现象,证实了质子在碲化铋正极材料中的可逆运输特性。

关键词 水系锌离子电池, 碲化铋纳米片, 原位同步辐射X射线衍射, 可逆质子插层

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.060103

In-situ observation of reversible proton transport through Bi_2Te_3 anode of aqueous zinc-ion battery

PENG Lei^{1,2,3} WANG Juan^{1,2,3} HE Yan^{1,2,3} YANG Ke^{1,2,3}

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3(Shanghai Advanced Research Institute, Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

Abstract [background] The rechargeable aqueous zinc-ion batteries have attracted increasing attention due to their low cost, high safety, non-toxicity and environmental protection. The exploitation of new anode materials with high specific capacity and working voltage is one of research hotspots of aqueous zinc-ion battery whilst bismuth telluride is such an emerging materials. [Purpose] This study aims to observe the reversible proton transport in Bi_2Te_3 anode of aqueous zinc-ion battery. [Method] First of all, bismuth telluride nanostructure was obtained by one-step hydrothermal exfoliating of bismuth telluride powder, and the bismuth telluride nanostructure was applied first time as anode material to aqueous zinc-ion battery. Then, both the scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) were employed to observe the nanosheets morphology and measure the thickness of synthesized

中国科学挑战专项(No.TZ2018001)资助

第一作者: 彭磊, 男, 1995年出生, 2018年毕业于南华大学, 现为硕士研究生, 研究领域为水系锌离子电池正极材料研究

通信作者: 王娟, E-mail: wangjuan@zjlab.org.cn

收稿日期: 2021-02-25, 修回日期: 2021-03-23

Supported by Science Challenge Project of China (No.TZ2018001)

First author: PENG Lei, male, born in 1995, graduated from University of South China in 2018, master student, focusing on cathode materials of aqueous zinc-ion battery

Corresponding author: WANG Juan, E-mail: wangjuan@zjlab.org.cn

Received date: 2021-02-25, revised date: 2021-03-23

Bi_2Te_3 nanosheets. Finally, in-situ synchrotron radiation X-ray diffraction (XRD) technique was used to track the changes of structure of Bi_2Te_3 nanosheets during the charge-discharge process of the battery. **[Result]** The thickness of synthesized Bi_2Te_3 nanosheets measured by AFM is about 3~5 nm, and a highly reversible proton intercalation disclosed by in-situ synchrotron radiation based XRD during the reaction process is responsible for the practical battery operation. **[Conclusions]** This study confirms the reversible transport properties of protons in bismuth telluride cathode materials.

Key words Aqueous zinc-ion battery, Bismuth telluride nanosheets, *In-situ* synchrotron radiation X-ray diffraction, Reversible proton intercalation

可再生能源的开发是当今社会一直备受关注的热点问题之一。其中,建立大规模的能源存储设备(例如可充电电池)是可再生能源开发一个重要研究方向。锂离子电池(LIBs)因能量密度高、循环稳定性好已在我们日常能源使用中占据主导地位,然而有机系电解液使用中存在的安全隐患问题^[1-3],以及锂资源开采成本的不断增高造成锂离子电池价格的持续增长,限制了锂离子电池的大规模商业应用。因此,急需研发新型的绿色二次电池来逐步替代LIBs。其中,使用不可燃的水系电解液的锌离子电池(ZIBs)被认为是最具有发展前景的储能电池之一^[4-7]。水系锌离子电池正极材料种类繁多,常见的有锰基材料^[8-10]、钒基化合物^[11-13]和普鲁士蓝类似物^[14-15]等。然而,容量低、结构变形、电压平台低等缺点削弱了这些新型正极材料的广泛应用^[16]。例如,锰基材料在循环过程中易发生溶解,且放电过程中会发生相转变^[17-18],钒基材料在放电过程中活性物质会快速溶解,且电压平台较低^[19,13],普鲁士蓝类似物具有高放电电压(1.7 V),但其放电比容量一般不足 130 mAh·g⁻¹^[20]。目前可用的正极材料的性能均不太理想,因此,研制高性能的锌离子电池正极材料对于水系锌离子电池的发展与应用尤为重要。

近年来,二维半导体纳米结构因其独特的物理性质及其在各种功能器件领域的潜在应用而引起了人们的广泛关注^[21-24],其中,碲化铋(Bi_2Te_3)及其衍生结构材料被认为是最优异的热电材料,同时也成为了制备高性能半导体器件的候选材料,如晶体管和光电探测器^[25-26]。碲化铋是一种具有六面体层状结构的窄能隙二维半导体材料,六方晶胞由沿[001]轴的Te-Bi-Te-Bi-Te组成,层与层之间通过范德华力粘合在一起^[27],层间作用力弱,有利于离子的可逆输运和存储。同时,这种二维材料能够缓解电池充放电过程引起的体积膨胀和收缩,提高材料的稳定性^[28],因此 Bi_2Te_3 纳米片在水系锌离子电池正极材料的应用方面具有较大潜力,探索它在离子电池中的应用能为电极材料的研发提供新的思路^[29]。此外, Bi_2Te_3 具有拓扑物性^[30],将其作为离子电池的电极材料,

研究可逆离子插层导致的离子和电子掺杂能为拓扑物性的研究和探索提供新的调控维度。

本文首次使用 Bi_2Te_3 作为锌离子电池的正极材料,并利用原位同步辐射X射线衍射技术(X-ray Diffraction, XRD)动态分析了 Bi_2Te_3 在锌离子电池充放电循环过程中的结构变化,观测到了电池反应过程中存在可逆质子插层现象,离线扫描电镜表征结果也进一步证实了这种质子可逆插层现象的存在。

1 实验部分

1.1 材料电极与制备

水热方法制备 Bi_2Te_3 纳米片:乙二醇作为还原剂和溶剂,锂离子容易溶于溶剂中,并嵌入到 Bi_2Te_3 晶体的范德华层间去形成 $\text{Li}_y\text{Bi}_2\text{Te}_3$,锂插层的 Bi_2Te_3 粉末暴露在去离子水中,中间层的Li原子与水发生反应生成氢气将块体的 Bi_2Te_3 粉末剥离成纳米片。具体如下^[31]: 30 mL氢氧化锂乙二醇溶液(浓度为8 g·L⁻¹)和150 mg块状的 Bi_2Te_3 放入反应釜中200 °C热处理24 h后抽滤,并用酒精和去离子水清洗,最后60 °C干燥5 h。

Bi_2Te_3 纳米片、导电剂(乙炔黑)和粘接剂(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)按质量比7:2:1,加入一定量的N-甲基吡咯烷酮(1-methyl-2-pyrrolidone, NMP)在烧杯中混合均匀后刮涂在碳纸上,80 °C真空干燥12 h后裁切成直径为6 mm的小圆片,极片活性材料的载量约为1.0 mg·cm⁻²。

1.2 材料表征与电化学测试

利用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM, Carl Zeiss Gemini SEM 300, 工作电压15 kV),透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM, JEM-2100, 管加速电压为200 kV),原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM, CSPM-5500)表征材料和极片的形貌,利用XRD分析仪(D8 Advance, Cu K_α射线, $\lambda=1.54184$ nm, 管电压为40 kV, 管电流为40 mA, 扫描

范围为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$)测试分析得到材料的结构和组成。

采用待测圆片作为正极, 锌片为负极, 玻璃纤维膜为隔膜, $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸锌水溶液为电解液, 外加垫片组装成扣式全电池。使用蓝电电池测试仪(CT2001A)电池测试系统进行了充放电曲线测试, CHI 760E 电化学工作站(Chenhua 仪器)进行循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)测试。扫描速率设置为 $0.2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电压窗口为 $0.2\sim 1.7\text{ V}$ 。原位XRD测试是在上海同步辐射设施(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF)的光束线BL02U2(表面衍射实验站, 波长为 0.08219 nm)利用Pilatus2M探测器(每 4 min 采集一张XRD谱图)进行的。原位电池的阴极和阳极电池壳的中间各有一个用聚酰亚胺胶带密封的观察孔(半径约 2 mm), 以保证X射线能在电池循环过程中穿透活性物质。

2 结果与讨论

制成 Bi_2Te_3 纳米片的XRD谱线如图1(a)所示, 衍射峰尖锐, 表明合成样品的结晶度高; 衍射峰的位置与六角晶系的 Bi_2Te_3 (JCPDS No.15-0863)完全吻合, 表明锂离子插层 Bi_2Te_3 后剥离出的样品依然为 Bi_2Te_3 , 并未发生结构转变。

为了确定制备 Bi_2Te_3 纳米片的微观形貌及元素分布, 对样品进行SEM和能谱(SEM-EDX)测试, 结果如图1(b)所示, 制备样品为片状, 横向尺寸约 $1.2\text{ }\mu\text{m}$; Bi和Te元素分布的位置、形状及尺寸完全一致, 表明Bi和Te元素均匀分布在纳米片中。利用高分辨透射电子显微镜(High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)表征了 Bi_2Te_3 纳米片的微观晶体结构信息, 结果如图1(c)、(d)所示, 横向尺寸约为 $1.2\text{ }\mu\text{m}$, 与SEM结果一致; 晶格间距约为 0.22 nm , 对应于 Bi_2Te_3 的(110)晶面; 选区电子衍射图(Selected Area Electron Diffraction, SAED, 图1(d)中插图)进一步证实了合成的 Bi_2Te_3 纳米片结晶性较好, 与XRD结果一致。利用AFM表征 Bi_2Te_3 纳米片的厚度, 并任意选取多个不同的纳米片进行高度图剖面分析, 结果如图1(e)所示, Bi_2Te_3 纳米片的厚度为 $3\sim 5\text{ nm}$ 。由此可见, 所制备的样品为大小约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、厚度 $3\sim 5\text{ nm}$ 的二维 Bi_2Te_3 纳米片。

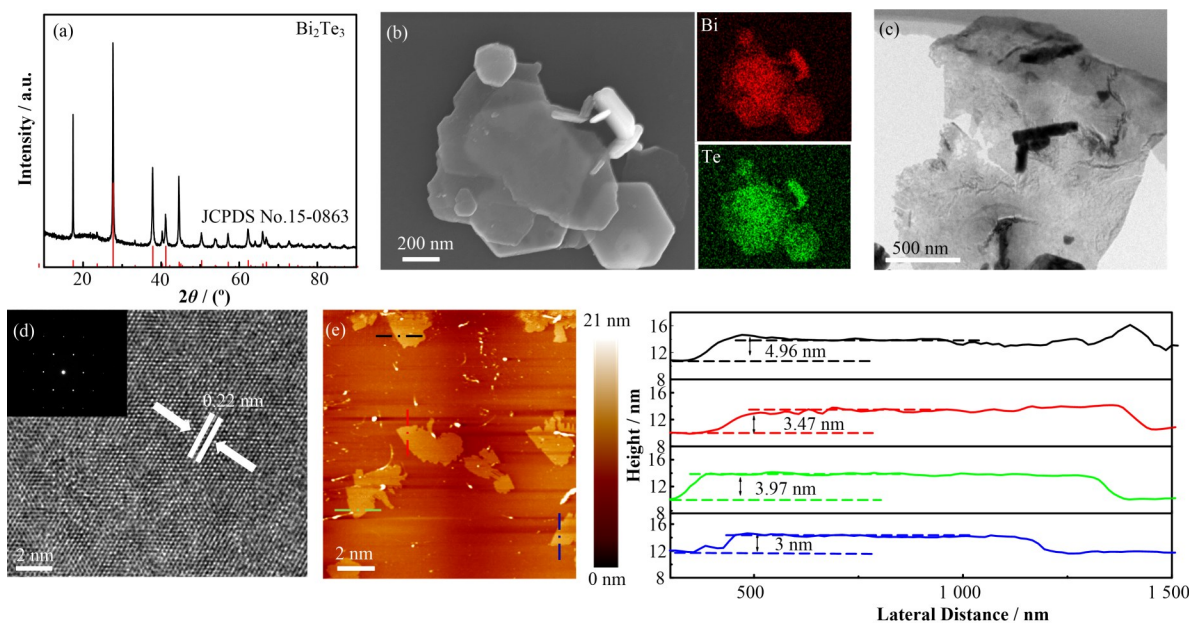


图1 Bi_2Te_3 纳米片的XRD图谱(a), 扫描电镜和能谱分析图(b), 透射电镜图(c), 高分辨透射电镜和选区电子衍射图(d), 原子力显微镜图和对应有高度线图(e)

Fig.1 XRD patterns (a), SEM image and EDS mapping (b), TEM image (c), high-resolution TEM image, inset: the corresponding SAED pattern (d), AFM images and corresponding AFM height profiles (e) of the Bi_2Te_3 nanosheets

以 Bi_2Te_3 纳米片为正极, 商业金属锌片为负极, 使用 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnSO_4 的水溶液作为电解液组装锌离子电池, 并测试了它的电化学性能。图2(a)为二维 Bi_2Te_3 的循环伏安曲线, 位于 $0.7/0.6\text{ V}$ 的还原峰和位于 1.2 V 的氧化峰应归因于离子的嵌入/脱出。为了研究材料在电化学充放电过程中的稳定性, 以

$100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度对电池进行了恒电流循环充放电测试。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Zn}$ 电池充放电过程中电极材料逐渐活化^[32], 因此恒电流充放电循环初期出现了容量增加的现象(图2(b)), 最大放电比容量为 $133.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在经过50圈循环后充电比容量为 $98.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率73.2%。

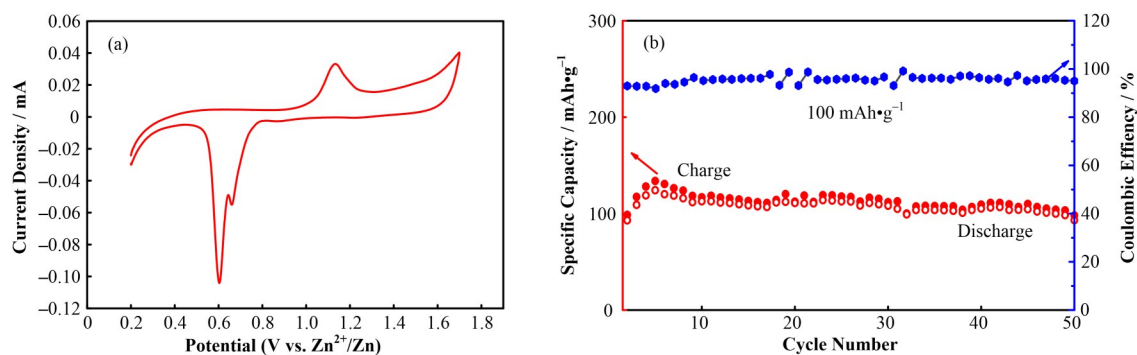


图2 $\text{Bi}_2\text{Te}_3//\text{Zn}$ 电池在 $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 图(a), $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环性能曲线(b)
Fig.2 CV diagram of $\text{Bi}_2\text{Te}_3//\text{Zn}$ battery at a scanning rate of $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a), and cycling performance of $\text{Bi}_2\text{Te}_3//\text{Zn}$ battery at a current density of $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (b)

晶体结构决定了材料内在的物理化学性质^[33], 对电极材料储能机制的研究离不开对反应过程中材料晶体结构变化的实时表征。利用同步辐射原位 XRD 技术能实时动态分析离子电池充放电循环过程中电极材料的结构变化, 为精确揭示电池反应机理提供更好的实验依据^[34-36]。为更清晰了解 Bi_2Te_3 正极材料在电池充放电过程中的晶体结构变化, 我们利用同步辐射原位 XRD 技术对 Bi_2Te_3 正极材料在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3//\text{Zn}$ 电池充放电 ($50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度) 过程中的晶体结构变化进行了实时的动态检测。电池放电过程中, 在 4.45° 的地方出现新的衍射峰(图 3(b))。该峰对应于 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 (001) 晶面^[37-39], 并在放电过程中逐渐增强, 在充电过程中逐渐消失。这表明在放电和充电过程中分别存在 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的产生和分解。位于 14.65° 处的衍射峰(对应 Bi_2Te_3 (015) 面)的峰位在放电过程中

向低角度方向微弱偏移, 并在充电过程中逐渐恢复。考虑到硫酸锌电解液的弱酸性和 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在放电/充电过程中的产生/分解, 可以确定放电过程中正极发生质子插层现象, 导致 Bi_2Te_3 晶面间距的微弱增大, 而充电过程中质子逐渐脱出 Bi_2Te_3 的晶面间距逐渐恢复。由此可以推测: 电池放电到 $0.7/0.6 \text{ V}$ 附近时大量的质子插层输入进入 Bi_2Te_3 内部, 致使电极材料表面电解液的酸碱失衡, 使电解液中出现过量游离的 OH^- , 电极材料表面呈现碱性环境, 与电解液溶质硫酸锌络合, 生成碱式硫酸锌 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 副产物, 团聚在电极材料表面, 出现显著的衍射峰; 充电过程中, 质子逐渐从正极材料中脱出, 电极表面逐渐恢复为初始状态的弱酸性环境, $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在弱酸性环境下分解, 衍射峰逐渐消失。

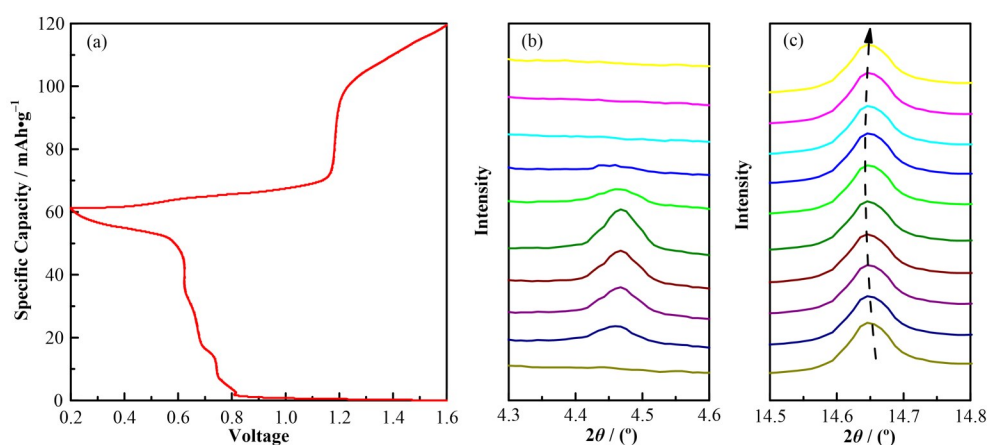


图3 Bi_2Te_3 原位同步辐射 XRD 表征(波长为 0.8217 nm) Bi_2Te_3 正极材料的恒电流放电/充电曲线(a), 放电/充电过程中: $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (001) 衍射峰的变化(b)和 Bi_2Te_3 的 (015) 衍射峰的变化(c)

Fig.3 *In-situ* synchrotron radiation based XRD characterization (wavelength: 0.8217 nm) (a) Galvanostatic charge-discharge curves of Bi_2Te_3 nanosheets cathode, *in-situ* XRD patterns of: (b) the (001) Bragg peak of the $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ byproduct and (c) (015) Bragg peak of the Bi_2Te_3 nanosheets during the discharge-charge scan

对所制备的 Bi_2Te_3 正极材料分别放电到 0.7 V 和 0.2 V 时进行 SEM 离线表征, 结果如图 3 所示。初

始 Bi_2Te_3 电极是团聚在一起的电极材料颗粒(图 4(a)); 电池放电至 0.7 V 时 Bi_2Te_3 电极表面出现团聚

在一起的微小片状物(图4(b));当电池放电至0.2 V时 Bi_2Te_3 电极表面沉积的片状物进一步聚集尺寸增大(图4(c)),SEM-EDS显示薄片由 Bi_2Te_3 电极材料上的Zn、O、S等元素构成(图4(d))。表明在电池放电过程中生成片状 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 并不断聚集、沉积于电极表面,与原位XRD的观察结果一致。

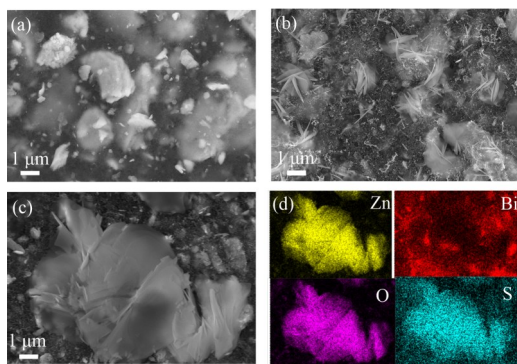


图4 初始 Bi_2Te_3 电极的SEM图(a),放电至0.7 V, Bi_2Te_3 电极的SEM图(b),放电至0.2 V的SEM图(c)和对应的能谱分析图(d)

Fig.4 SEM images of Bi_2Te_3 nanosheets at different states: as-prepared electrode (a), discharged to 0.7 V (b), discharged to 0.2 V (c) and the corresponding EDS analysis of Bi, Zn, O and S (d)

综上所述,我们首次将 Bi_2Te_3 纳米片作为水系锌离子电池的正极材料,并利用原位同步辐射X射线衍射技术和离线SEM技术观测到 $\text{Bi}_2\text{Te}_3//\text{Zn}$ 电池充放电过程中存在可逆的质子插层现象:放电过程中,质子插层并进入 Bi_2Te_3 内部,使电解液中出现过量游离的 OH^- , OH^- 与电解液溶质硫酸锌络合,生成碱式硫酸锌 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 副产物,并团聚在电极材料表面;充电过程中,插层的质子从正极材料中脱出,使电极表面环境恢复到初始状态的弱酸性, $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分解并逐步消失。

3 结语

本工作通过水热插层/剥离方法大规模制备了大小约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、厚度 $3\sim 5\text{ nm}$ 的碲化铋(Bi_2Te_3)纳米片,并首次将该纳米片应用作为锌离子电池正极材料。电化学测试表现:在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下材料的最大放电比容量可达到 $133.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;50圈循环后容量保持率达73.2%。利用同步辐射XRD技术对 Bi_2Te_3 正极材料在充放电过程中的结构变化进行了原位表征,发现 $\text{Bi}_2\text{Te}_3//\text{Zn}$ 水系电池在放电/充电过程中具有高度可逆的质子插层过程:放电过程中质子插层进入正极材料,并在电极表面形成 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 薄片;而在充电过程中插层的质子逐渐脱出,同时 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 薄片消失。

致谢 感谢上海同步辐射光源BL02U2的机时和工作人员的帮助。

参考文献

- 1 Alias N, Mohamad A A. Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: a review[J]. Journal of Power Sources, 2015, **274**: 237 - 251. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.009.
- 2 Xiong P, Zhang F, Zhang X Y, *et al.* Strain engineering of two-dimensional multilayered heterostructures for beyond-lithium-based rechargeable batteries[J]. Nature Communications, 2020, **11**: 3297. DOI: 10.1038/s41467-020-17014-w.
- 3 Zhang Y, Liu S Q, Ji Y J, *et al.* Emerging nonaqueous aluminum-ion batteries: challenges, status, and perspectives[J]. Advanced Materials, 2018, **30**(38): 1706310. DOI: 10.1002/adma.201706310.
- 4 Chen Z, Yang Q, Mo F N, *et al.* Aqueous zinc-tellurium batteries with ultraflat discharge plateau and high volumetric capacity[J]. Advanced Materials, 2020, **32** (42): 2001469. DOI: 10.1002/adma.202001469.
- 5 Lee B, Lee H R, Kim H, *et al.* Elucidating the intercalation mechanism of zinc ions into $\alpha\text{-MnO}_2$ for rechargeable zinc batteries[J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2015, **51**(45): 9265 - 9268. DOI: 10.1039/c5cc02585k.
- 6 Wan F, Niu Z Q. Design strategies for vanadium-based aqueous zinc-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, **58**(46): 16358 - 16367. DOI: 10.1002/anie.201903941.
- 7 Xu C J, Li B H, Du H D, *et al.* Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, **51**(4): 933 - 935. DOI: 10.1002/anie.201106307.
- 8 Tan Q Y, Li X T, Zhang B, *et al.* Valence engineering via *in situ* carbon reduction on octahedron sites Mn_3O_4 for ultra-long cycle life aqueous Zn-ion battery[J]. Advanced Energy Materials, 2020, **10**(38): 2001050. DOI: 10.1002/aenm.202001050.
- 9 Zhai X Z, Qu J, Hao S M, *et al.* Layered birnessite cathode with a displacement/intercalation mechanism for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. Nano-Micro Letters, 2020, **12**(1): 1 - 15. DOI: 10.1007/s40820-020-0397-3.
- 10 Zhang T S, Tang Y, Fang G Z, *et al.* Electrochemical activation of manganese-based cathode in aqueous zinc-

- ion electrolyte[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(30): 2002711. DOI: 10.1002/adfm.202002711.
- 11 He P, Zhang G B, Liao X B, *et al.* Sodium ion stabilized vanadium oxide nanowire cathode for high-performance zinc-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8** (10): 1702463. DOI: 10.1002/aenm.201702463.
- 12 Tang B Y, Fang G Z, Zhou J, *et al.* Potassium vanadates with stable structure and fast ion diffusion channel as cathode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2018, **51**: 579 - 587. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.07.014.
- 13 Wang X, Xi B J, Ma X J, *et al.* Boosting zinc-ion storage capability by effectively suppressing vanadium dissolution based on robust layered Barium vanadate[J]. *Nano Letters*, 2020, **20**(4): 2899 - 2906. DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c00732.
- 14 Ma L T, Chen S M, Long C B, *et al.* Achieving high-voltage and high-capacity aqueous rechargeable zinc ion battery by incorporating two-species redox reaction[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9**(45): 1902446. DOI: 10.1002/aenm.201902446.
- 15 Yi H C, Qin R Z, Ding S X, *et al.* Structure and properties of Prussian blue analogues in energy storage and conversion applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(6): 2006970. DOI: 10.1002/adfm.202006970.
- 16 Zhang N, Cheng F, Liu J, *et al.* Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities[J]. *Nature Communications*, 2017, **8**(1): 405. DOI: 10.1038/s41467-017-00467-x.
- 17 Alfaruqi M H, Gim J, Kim S, *et al.* A layered δ -MnO₂ nanoflake cathode with high zinc-storage capacities for eco-friendly battery applications[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, **60**: 121 - 125. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.08.019.
- 18 Alfaruqi M H, Mathew V, Gim J, *et al.* Electrochemically induced structural transformation in a γ -MnO₂ cathode of a high capacity zinc-ion battery system[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, **27**(10): 3609 - 3620. DOI: 10.1021/cm504717p.
- 19 Li W J, Han C, Gu Q F, *et al.* Electron delocalization and dissolution-restraint in vanadium oxide superlattices to boost electrochemical performance of aqueous zinc-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(48): 2001852. DOI: 10.1002/aenm.202001852.
- 20 Zhang L Y, Chen L, Zhou X F, *et al.* Towards high-voltage aqueous metal-ion batteries beyond 1.5 V: the zinc/zinc hexacyanoferrate system[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**(2): 1400930. DOI: 10.1002/aenm.201400930.
- 21 Kong D S, Dang W H, Cha J J, *et al.* Few-layer nanoplates of Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃ with highly tunable chemical potential[J]. *Nano Letters*, 2010, **10**(6): 2245 - 2250. DOI: 10.1021/nl101260j.
- 22 Tan C L, Cao X H, Wu X J, *et al.* Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. *Chemical Reviews*, 2017, **117**(9): 6225 - 6331. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00558.
- 23 Wang Q S, Safdar M, Xu K, *et al.* Van der waals epitaxy and photoresponse of hexagonal tellurium nanoplates on flexible mica sheets[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(7): 7497 - 7505. DOI: 10.1021/nn5028104.
- 24 Wang T, Shi X Y, Wang J, *et al.* Nonlinear photoresponse of metallic graphene-like VSe₂ ultrathin nanosheets for pulse laser generation[J]. *Science China Information Sciences*, 2019, **62**(12): 1 - 8. DOI: 10.1007/s11432-019-2677-9.
- 25 Goldsmid H J. Bismuth telluride and its alloys as materials for thermoelectric generation[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2014, **7**(4): 2577 - 2592. DOI: 10.3390/ma7042577.
- 26 Hu L P, Zhu T J, Liu X H, *et al.* Point defect engineering of high-performance bismuth-telluride-based thermoelectric materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**(33): 5211 - 5218. DOI: 10.1002/adfm.201400474.
- 27 Huang B L, Kaviani M. Ab initio and molecular dynamics predictions for electron and phonon transport in bismuth telluride[J]. *Physical Review B*, 2008, **77**(12): 125209. DOI: 10.1103/physrevb.77.125209.
- 28 Ji L W, Lin Z, Alcoutlabi M, *et al.* Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(8): 2682. DOI: 10.1039/c0ee00699h.
- 29 Jing Y M, Huang S Y, Wu J X, *et al.* A single-electron transistor made of a 3D topological insulator nanoplate[J]. *Advanced Materials*, 2019, **31**(42): 1903686. DOI: 10.1002/adma.201903686.
- 30 Rienks E D L, Wimmer S, Sánchez-Barriga J, *et al.* Large magnetic gap at the Dirac point in Bi₂Te₃/MnBi₂Te₄ heterostructures[J]. *Nature*, 2019, **576**(7787): 423 - 428. DOI: 10.1038/s41586-019-1826-7.

- 31 Ren L, Qi X, Liu Y D, *et al.* Large-scale production of ultrathin topological insulator bismuth telluride nanosheets by a hydrothermal intercalation and exfoliation route[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(11): 4921. DOI: 10.1039/c2jm15973b.
- 32 Wei T Y, Liu Y Y, Yang G Z, *et al.* Aluminum vanadate hollow spheres as zero-strain cathode material for highly reversible and durable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, **30**: 130 - 137. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.04.039.
- 33 Zheng J X, Ye Y K, Pan F. 'Structure units' as material genes in cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *National Science Review*, 2020, **7**(2): 242 - 245. DOI: 10.1093/nsr/nwz178.
- 34 龚正良, 张炜, 吕东平, 等. 电化学原位同步辐射技术在锂离子电池电极材料研究中的应用[J]. *电化学*, 2013, **19**(6): 512 - 522. DOI: 10.13208/j.electrochem.130361.
GONG Zhengliang, ZHANG Wei, LYU Dongping, *et al.* Application of synchrotron radiation based electrochemical *in situ* techniques to study of electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013, **19**(6): 512 - 522. DOI: 10.13208/j.electrochem.130361.
- 35 Li W H, Li M S, Hu Y F, *et al.* Synchrotron-based X-ray absorption fine structures, X-ray diffraction, and X-ray microscopy techniques applied in the study of lithium secondary batteries[J]. *Small Methods*, 2018, **2**(8): 1700341. DOI: 10.1002/smt.201700341.
- 36 吴颜如, 张念, 章辉, 等. 组分比例对 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ 正极材料结构及其电化学性能影响的机理研究[J]. *核技术*, 2019, **42**(11): 110102. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.110102.
WU Yanru, ZHANG Nian, ZHANG Hui, *et al.* Study on the mechanism of the influence of component proportion on the structure and electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Nuclear Techniques*, 2019, **42**(11): 110102. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.110102.
- 37 Wu F F, Gao X B, Xu X L, *et al.* MnO_2 nanosheet-assembled hollow polyhedron grown on carbon cloth for flexible aqueous zinc-ion batteries[J]. *ChemSusChem*, 2020, **13**(6): 1537 - 1545. DOI: 10.1002/cssc.201903006.
- 38 Wu Y Z, Tao Y, Zhang X F, *et al.* Self-assembled $\alpha\text{-MnO}_2$ urchin-like microspheres as a high-performance cathode for aqueous Zn-ion batteries[J]. *Science China Materials*, 2020, **63**(7): 1196 - 1204. DOI: 10.1007/s40843-020-1293-8.
- 39 Zhao Q H, Song A Y, Zhao W G, *et al.* Boosting the energy density of aqueous batteries via facile grotthuss proton transport[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(8): 4169 - 4174. DOI: 10.1002/anie.202011588.