



Ricerca di Sistema elettrico

Preparazione di Elettro Catalizzatori Nanocompositi per la Riduzione dell'Ossigeno al Catodo delle Celle Litio Aria

Julia Amici, Silvia Bodoardo, Carlotta Francia



Politecnico
di Torino



PREPARAZIONE DI ELETTROCATALIZZATORI NANOCOMPOSITI PER LA RIDUZIONE DELL'OSSIGENO AL CATODO DELLE CELLE LITIO-ARIA

Julia Amici, Silvia Bodoardo, Carlotta Francia

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: *Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti*

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA64 - Sintesi di membrane polimeriche per batterie post litio-ione 2*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosinì ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione ENEA-POLITO per una attività di ricerca dal titolo: *"Protezione anodica e membrane polimeriche per batterie litio-aria"*

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Margherita Moreno

Responsabile scientifico UNICAM: Prof.ssa Silvia Bodoardo

Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	4
1 RISULTATI SPERIMENTALI	5
1.2 PROCEDURA DI CARATTERIZZAZIONE DEL CATALIZZATORE COMPOSITO $\text{SnO}_2/\text{C45}$	5
1.3 PROCEDURA DI CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEL CATALIZZATORE $\text{SnO}_2/\text{C45}$ NELLE CELLE LITIO-OSSIGENO.	7
1.4 CICLAZIONI GALVANOSTATICHE IN PRESENZA DEL CATALIZZATORE $\text{SnO}_2/\text{C45}$ NELLE CELLE LITIO-OSSIGENO.....	10
2 CONCLUSIONI.....	12
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13

Sommario

Tra i vari fattori che incidono sulle prestazioni della cella Li-ossigeno si è già evidenziato precedentemente come l'utilizzo del litio metallico all'anodo comporti una serie di problematiche associate alla formazione di dendriti. Per tale motivo sono state preparate delle membrane polimeriche in grado di limitarne lo sviluppo durante i cicli di scarica e carica della cella, garantendo tuttavia una conducibilità ionica soddisfacente. Nondimeno, nelle celle litio-ossigeno, il catodo riveste un ruolo fondamentale in quanto vi è la necessità di aumentare le cinetiche di reazione associate alla riduzione dell'ossigeno (ORR) e alla sua evoluzione (OER) durante la ricarica della batteria, utilizzando principalmente dei catalizzatori bifunzionali. L'obiettivo del progetto di ricerca ha riguardato lo sviluppo di catalizzatori nanostrutturati che presentino una attività catalitica soddisfacente rispetto ai processi catodici, ma che non contengano metalli nobili o metalli critici, quali Pt, Pd, Ru, Co, Ni che vengono comunemente impiegati nei catodi delle celle litio-ossigeno. Tali metalli presentano infatti alcuni svantaggi dovuti agli alti costi di produzione del catalizzatore (Pt, Pd, Ru), elevata tossicità e scarsa reperibilità (Co, Ni). Proponiamo quindi una nuova strategia di sintesi che permette la produzione a basso costo di catalizzatori sostenibili a base di diossido di stagno. La sintesi risulta facilmente scalabile ed impiega precursori che sono già ampiamente utilizzati nella produzione delle batterie al litio. In particolare, abbiamo sfruttato le caratteristiche del C-ENERGYTM Super C45, un carbon-black commerciale, utilizzato comunemente nelle batterie litio-ione come additivo per la preparazione di elettrodi con leganti acquosi. Il C45 presenta dei gruppi carbossilici, ossidrilici e carbonilici sulla sua superficie che facilitano i processi di idrolisi / ossidazione del precursore SnCl_2 e favoriscono la nucleazione e crescita di nanoparticelle di SnO_2 che risultano ancorate e finemente disperse sulla matrice carboniosa, portando all'ottenimento di un elettrocatalizzatore nanocomposito efficiente per la riduzione dell'ossigeno nelle celle litio-ossigeno e che possa essere accoppiato con le membrane polimeriche precedentemente sviluppate.

Introduzione

Allo stato attuale, lo sviluppo dei materiali catodici per le celle litio-ossigeno ha riguardato la sintesi di materiali elettro-catalitici a base di carbonio [1-3], metalli e ossidi di metalli [4-6], materiali compositi [7-8]. Come esempio tipico di ossido metallico, il diossido di stagno trova svariate applicazioni nella produzione di sensori di gas e come anodo nelle batterie agli ioni di litio data la sua elevata capacità teorica. Il diossido di stagno presenta molti vantaggi in quanto è un materiale poco costoso, non tossico e facilmente reperibile. In combinazione con metalli e ossidi di metalli, il diossido di stagno è stato utilizzato nella preparazione di catalizzatori per l'ossidazione dell'etanolo [9], per l'ossidazione del monossido di carbonio e del metano [10]. Recentemente, il diossido di stagno ha trovato impiego come efficace catalizzatore nelle celle litio-ossigeno sotto forma di materiale nanocomposito SnO_2/C [11]. Dai risultati elettrochimici si è evidenziata una maggiore reversibilità dei processi di riduzione/evoluzione dell'ossigeno (ORR/OER) in presenza di SnO_2/C e quindi una efficace attività catalitica dovuta alla dispersione delle particelle di SnO_2 che possono agire da effettivi centri catalitici, inoltre la struttura porosa del materiale facilita la diffusione dell'ossigeno e permette una maggior bagnabilità da parte dell'elettrolita, nonché una buona conducibilità elettronica è garantita dalla presenza del carbone conduttore. Un miglioramento nelle cinetiche dei processi catodici e del trasferimento di carica è stato anche osservato tramite l'uso di nanotubi di carbonio (CNT) decorati con diossido di stagno [12]. In questo caso si è riscontrata una diversa morfologia e composizione del litio perossido Li_2O_2 prodotto durante il processo di scarica, che di fatto presentava delle vacanze dovute agli ioni di litio ($\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$). Tale specie è risultata più facile da decomporre nella successiva carica, con conseguente riduzione dei fenomeni di polarizzazione della cella (voltage gap). Sulla base di queste considerazioni, proponiamo la sintesi di nanoparticelle di diossido di stagno disperse sulla superficie del C45, che contiene una elevata concentrazione di gruppi funzionali ossigenati (quali gruppi carbossilici e carbonilici) [13]. Tramite impregnazione umida del C45 con una soluzione di SnCl_2 avviene l'idrolisi/ossidazione diretta del precursore sulla superficie del carbone senza la necessità di ulteriori trattamenti acidi, che si rendono necessari nelle sintesi per via idrotermale [14].

1 Risultati sperimentali

1.1 Sintesi del catalizzatore SnO₂/C45

La sintesi proposta, che è molto semplice, sfrutta la reazione di idrolisi del cloruro stannoso idrato direttamente sulla superficie del C45, attraverso la formazione di una sospensione acquosa colloidale che porta alla formazione di idrossido stannoso, il quale in presenza di ossigeno, si ossida a diossido di stagno, che precipita sotto forma di nanoparticelle sulla superficie del C45. La presenza di gruppi funzionali contenenti ossigeno sulla superficie del C45 favorisce il processo ossidativo e l'ancoraggio delle particelle attraverso interazioni chimiche. In particolare, la sintesi prevede due semplici passaggi, la deposizione in situ del diossido di stagno sul C45 e la successiva purificazione del composito. Si parte da una soluzione acquosa di SnCl₂·2H₂O (98+%, Sigma-Aldrich) a cui si aggiunge il C45 (carbon black Super C45, TIMCAL C-ENERGY™) in rapporto in massa Sn/C = 2/3, si ottiene una sospensione che viene trattata a 80°C per 24 ore in muffola. Le quantità dei reagenti che utilizzate per la sintesi sono state: 1.920mg di C45, 2.433,51mg di SnCl₂·2H₂O, 24.133,2mg H₂O. Successivamente il composito è stato sottoposto a vari trattamenti di lavaggio con acqua distillata in centrifuga (10000 rpm per 10 minuti) fino ad ottenere un valore di pH pari a 4.0. Si è eseguito un successivo trattamento termico a 80 °C per 12 ore.

1.2 Procedura di caratterizzazione del catalizzatore composito SnO₂/C45.

La caratterizzazione del catalizzatore a base di diossido di stagno è stata effettuata a partire dall'analisi termogravimetrica (TGA), riportata **Figura 1**. Tale analisi è stata condotta per valutare il contenuto di SnO₂. Il test è stato eseguito in aria da 30° a 800°C a 5°C/min. Dal residuo a 800°C si è ottenuta una percentuale di SnO₂ di **48,70%**.

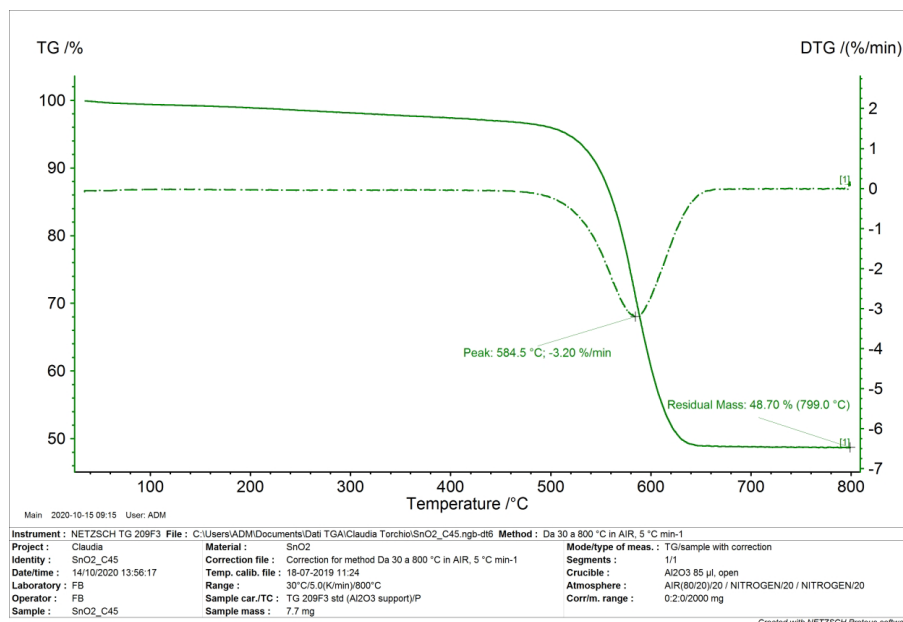


Figura 1. Analisi TGA del composito SnO₂/C45.

L'analisi XRD dei campioni, mostrata in **Figura 2** a, evidenzia i picchi del C45 a 25° e 44° che corrispondono ai piani (002) e (101) tipici del carbonio grafítico. Nello spettro XRD del campione SnO₂/C45, si osservano tre picchi a 26.5°, 33.9° e 51.8° che corrispondono ai piani (110), (101) e (211) della fase rutilo-tetragonale dell'SnO₂ (JCPDS card No. 41-1445). La bassa intensità e l'allargamento di questi picchi è dovuta alle dimensioni ridotte delle particelle di SnO₂, le cui dimensioni medie sono state valutate di circa 5.0 nm,

attraverso l'equazione di Scherrer. Lo spettro RAMAN dei campioni in **Fig. 2b** evidenzia i due picchi D (a 1342 cm^{-1}) e G (a 1585 cm^{-1}) relativi al carbonio "disordered" e "grafitico", rispettivamente. Nello spettro Raman del composito, si evidenzia anche una banda tra $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ che è tipica del diossido di stagno. Il rapporto ID/IG dei picchi del C45 si riduce da 1.05 a 0.97 nel materiale composito $\text{SnO}_2/\text{C45}$. La diminuzione di tale rapporto indica che l'ordine o la cristallinità all'interno del C45 si è ridotta, e suggerisce che la precipitazione del diossido di stagno policristallino coinvolge la formazione di legami chimici con il C45 e non solamente un adsorbimento di tipo fisico [15]. Attraverso le isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto si è potuta valutare la distribuzione dei pori che è riportata in **Figura 2c**. In questo caso non si riscontrano grandi variazioni di porosità nel campione composito rispetto alla distribuzione della porosità per il C45. Entrambe i campioni presentano una struttura micro-mesoporosa. Anche i valori di BET calcolati sono molto simili e pari a $52\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ per il C45 e $65\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ per $\text{SnO}_2/\text{C45}$, per cui la superficie geometrica delle particelle di C45 è quella che contribuisce maggiormente all'area superficiale BET del materiale composito.

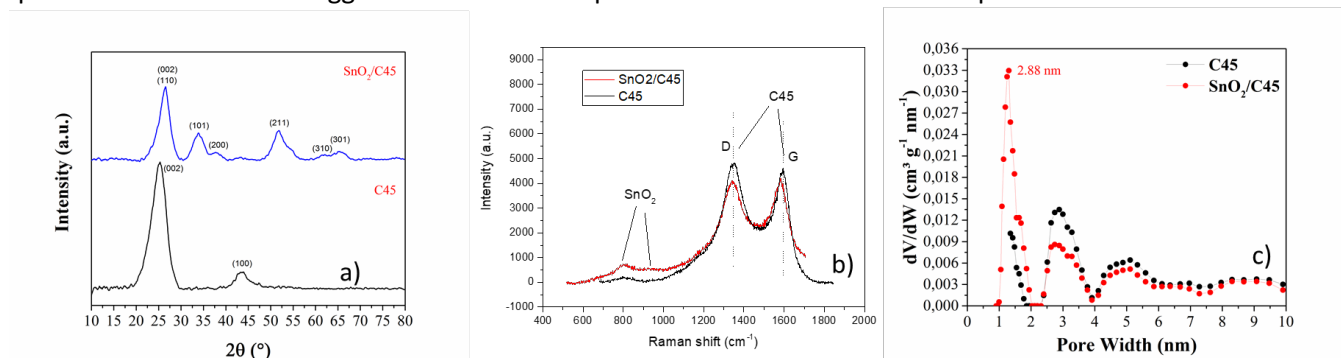


Figura 2. Analisi XRD del C45 e del composito $\text{SnO}_2/\text{C45}$ a); analisi RAMAN del C45 e del composito $\text{SnO}_2/\text{C45}$ b); distribuzione dei pori ricavata dall'analisi BET del C45 e del composito $\text{SnO}_2/\text{C45}$ c).

In **Figura 3**. si riportano le micrografie FESEM del C45 e del catalizzatore composito $\text{SnO}_2/\text{C4}$, che confermano una buona dispersione delle particelle di diossido di stagno sul C45. Il C45 è formato da particelle primarie, che hanno un diametro medio di $40 - 60\text{ nm}$. Ad alta risoluzione, la superficie del C45 appare liscia, mentre quella del composito è rugosa, dovuta all'ancoraggio delle particelle di diossido di stagno. Come si può vedere le dimensioni medie delle particelle di SnO_2 sono minori di 10 nm e centrate su un valore medio di 5 nm .

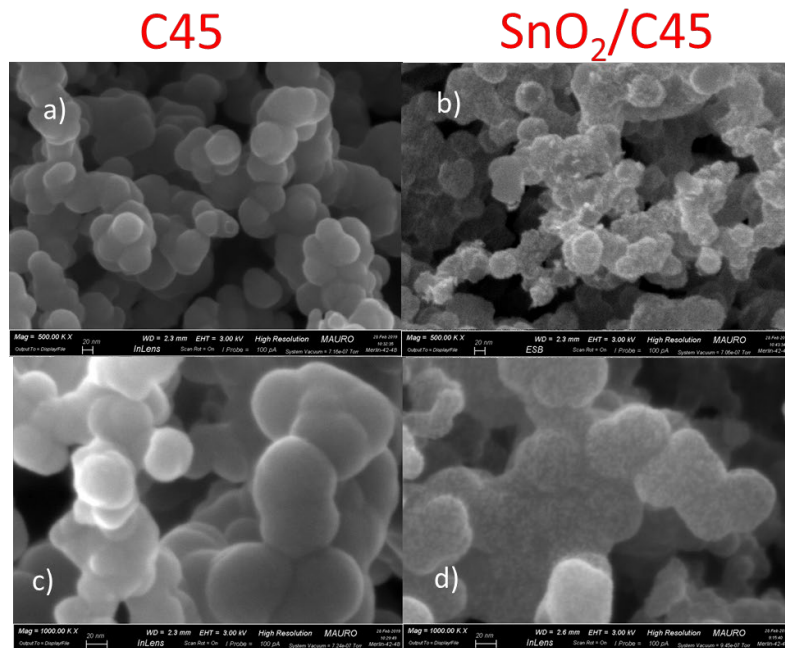


Figura 3. Micrografie FESEM del C45 (a,c) e del catalizzatore composito SnO₂/C45 (b,d) a differenti ingrandimenti.

In **Figura 4** si riportano le micrografie TEM del composito, dove si evidenzia l'elevato carattere cristallino del diossido di stagno e le dimensioni delle particelle, che risultano essere mediamente inferiori ai 10 nm come già discusso dall'analisi XRD e dal FESEM. Come si può osservare dalla Figura 4, le particelle di diossido di stagno sono omogeneamente distribuite sulla superficie del carbone e hanno dimensioni nanometriche, caratteristiche importanti per garantire un'efficiente attività elettro-catalitica.

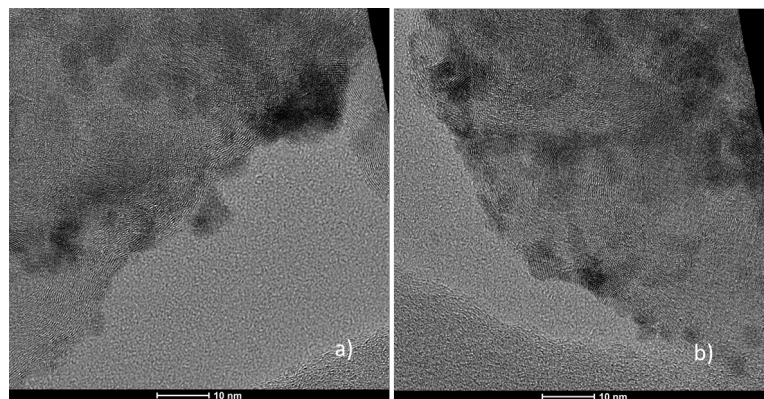


Figura 4. Analisi TEM del campione SnO₂/C45.

1.3 Procedura di caratterizzazione elettrochimica del catalizzatore SnO₂/C45 nelle celle litio-ossigeno.

A seguito della caratterizzazione strutturale e morfologica del catalizzatore, sono stati preparati dei catodi con un contenuto di SnO₂ pari al 25%, 10% PTFE e 65% C45, la cui composizione precisa è la seguente:

- 51,335% di SnO₂@C45;
- 38,665% di C45;
- 10% di PTFE da dispersione acquosa al 60% (quindi 16,667% di dispersione);

- 1200uL di una soluzione 50:50 etanolo e milliQ ogni 100mg di materiale attivo.

Per confronto sono stati preparati dei catodi privi di SnO₂, la cui composizione è la seguente:

- 90% di C45;
- 10% di PTFE da dispersione acquosa al 60% (quindi 16,667% di dispersione);
- 1400uL di etanolo ogni 100mg di materiale attivo.

In entrambi i casi lo spessore dello strato catalitico è risultato essere di 200um.

La quantità di materia attiva è stata fissata a 0,5 mg/cm²

Le polveri di catalizzatore e binder sono state miscelate con un vibromulino e stese sotto forma di ink su un gas diffusion layer commerciale GDL24BC- Sigracet.

Al fine ultimo di accoppiare tale catodo con le membrane polimeriche sviluppate in precedenza, per tutte le prove elettrochimiche si è utilizzato come elettrolita una soluzione 0,5M LiTFSI in DMSO.

Per quanto riguarda la caratterizzazione elettrochimica, è stato fatto un test di linear sweep voltammetry - LSV per osservare la finestra di stabilità dell'elettrolita su una cella SS/elettrolita+separator/Li. I parametri impiegati sono i seguenti:

- Tensione tra 0 e 6 V vs Li/Li⁺;
- Velocità di scansione 5x10⁻⁴V/s;
- 2s quiet time;
- 0,001A/V sensitivity.

In **Figura 5** si riportano i risultati ottenuti per la determinazione della finestra di stabilità dell'elettrolita utilizzato.

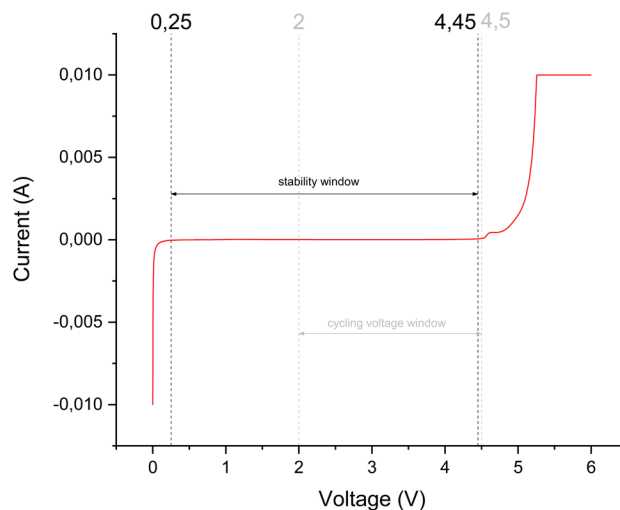


Figura 5. Determinazione della finestra di stabilità dell'elettrolita tramite voltammetria a scansione lineare.

Si può osservare come la finestra di stabilità dell'elettrolita a contatto con il litio metallico sia quindi compresa tra 0.25 e 4.45V.

È poi stata eseguita una voltammetria ciclica su una cella completa, che è riportata in **Figura 6**, utilizzando i seguenti parametri sperimentali:

- Tensione tra 2 e 4.5 V vs Li/Li⁺;
- velocità di scansione: 5x10⁻⁴V/s;

- Rest di 6h con ossigeno a una portata di 4ml/s;
- Tensione iniziale pari all'OCV;

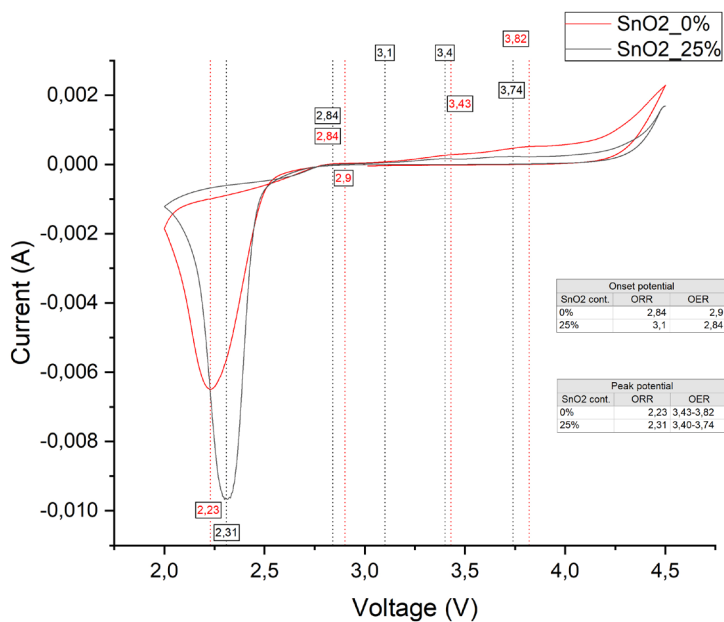


Figura 6. Primo ciclo di voltammetria ciclica in assenza e in presenza di catalizzatore, in elettrolita saturo di ossigeno.

Gli "onset potential", visibili tramite gli ingrandimenti sottostanti, indicano i potenziali a cui iniziano i processi ORR e OER. Per l'ORR il catodo contenente catalizzatore mostra un potenziale superiore indicando una tensione iniziale di scarica più alta. La differenza tra i due è di circa 260mV. Per quanto riguarda l'"onset potential" di OER, è il catodo non catalizzato a mostrare il valore più alto, indicando che il processo di carica inizia a potenziali inferiori per il catodo non catalizzato. In questo caso la differenza è più contenuta (60mV). Per quanto riguarda i potenziali di picco, in ORR si può osservare il picco a 2.23V per il catodo non catalizzato e a 2.31V per il catodo catalizzato. Un valore più elevato di potenziale di picco indica generalmente una cinetica più rapida compatibile con l'effetto catalitico. La differenza in questo caso è di 80mV. In OER il profilo di corrente mostra due picchi in entrambi i catodi testati. Il primo picco risulta praticamente sovrapponibile (differenza di 30mV) a circa 3.4V. Il secondo picco, collocato a circa 3.8V, presenta una differenza contenuta tra i picchi (80mV). In entrambi i casi, i valori più elevati corrispondono al catodo non catalizzato. Questo indica un plateau di carica a tensioni più elevate per il catodo non catalizzato (**Figura 7**).

Complessivamente il catodo catalizzato risulta avere tensione di scarica superiore e tensione di carica inferiore (anche se in carica non si distingue un effetto così marcato) compatibili con un effetto catalitico dell'SnO₂/C45.

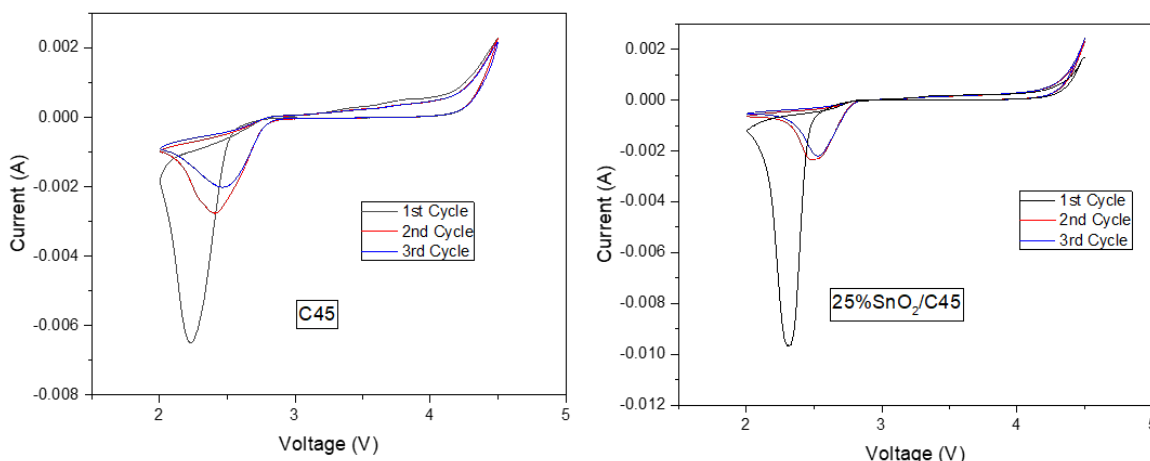


Figura 7. Voltammetria ciclica in assenza e in presenza di catalizzatore, in elettrolita saturo di ossigeno.

1.4 Ciclazioni galvanostatiche in presenza del catalizzatore SnO₂/C45 nelle celle litio-ossigeno.

Al fine di analizzare l'effetto del catalizzatore SnO₂/C45, la cella litio ossigeno è stata sottoposta a una scarica galvanostatica a una densità di corrente pari a 0.1 mA/cm² imponendo un potenziale di cut-off di 1.8 V. Si osserva che la capacità riferita alla superficie dell'elettrodo aumenta in presenza del catalizzatore SnO₂/C45.

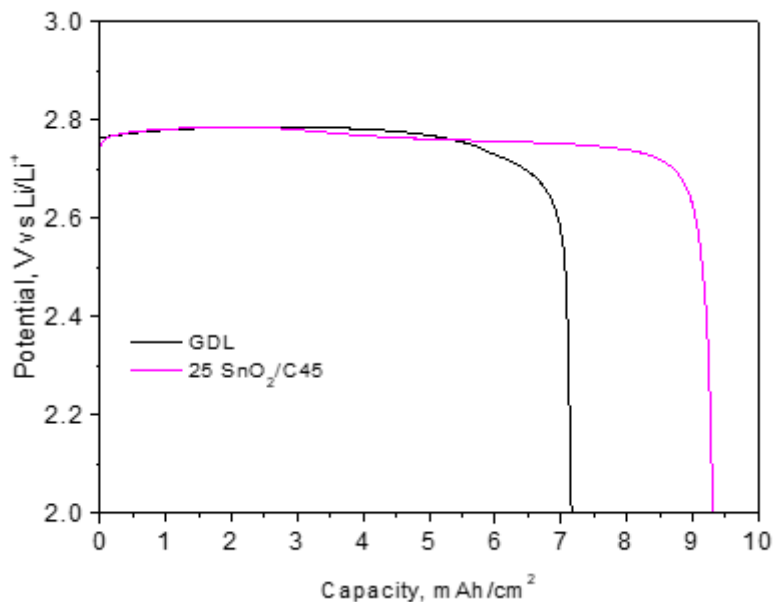


Figura 8. Curva potenziale vs capacità relativa alla scarica completa di una cella litio-ossigeno a densità di corrente costante pari a 0.1mA/cm², con catodi non catalizzati (GDL: substrato, SnO₂/C45 catodo catalizzato).

La **Figura 8** riporta le curve di scarica del substrato (GDL) e del catodo catalizzato con SnO₂/C45, che mettono in evidenza una capacità maggiore pari a 9.3 mAh/cm² per il catodo catalizzato rispetto al substrato (GDL) che presenta una capacità di 7.1 mAh/cm². Andando ad analizzare come si presenta la superficie del catodo dopo il processo di scarica completa (**Figura 9**) attraverso l'analisi FESEM, si osservano delle differenze nella morfologia del litio perossido che ricopre la superficie del catodo al termine del processo di scarica. In particolare, la superficie del catodo non catalizzato risulta essere estremamente compatta e poco porosa

(ingrandimento a 50 μm), dovuta a deposizione di materiale derivante dalla decomposizione dell'elettrolita. Al di sotto di queste "placche" si possono individuare delle regioni in cui compaiono le particelle di litio perossido che presentano una forma toroidale tipica e che sono mostrate nei successivi ingrandimenti a 5 μm e 2 μm . La superficie del catodo catalizzato invece è totalmente ricoperta da particelle di litio perossido che risultano essere agglomerati secondari di particelle primarie di dimensioni nanometriche (come si può osservare nell'ingrandimento a 2 μm).

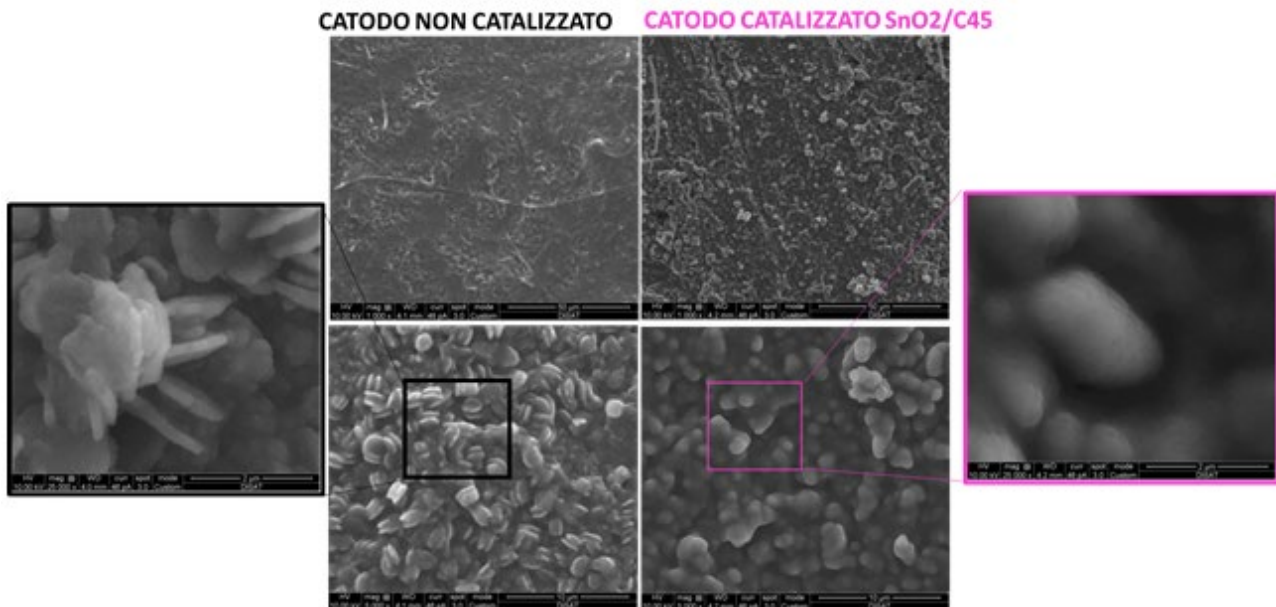


Figura 9. Micrografie FESEM del catodo catalizzato (a destra) e del substrato (a sinistra) dopo scarica completa a 0.1 mA/cm².

Per valutare la capacità di scarica e ricarica del catodo catalizzato rispetto a quello non catalizzato le celle litio-ossigeno sono state sottoposte a una serie di successive ciclagioni galvanostatiche eseguite imponendo una densità di corrente pari a 0.1 mA/cm², in cui ogni step di carica/scarica ha durata di 40 ore che corrisponde a una capacità fissata di 2.5mAh/cm².

Si riporta **Figura 10** l'andamento della curva di tensione rispetto alla capacità e il grafico complessivo della capacità in funzione del numero di cicli. Durante la scarica il profilo di tensione è simile tra i due campioni al primo ciclo. Il profilo di carica differisce invece in modo più consistente man mano che il numero di cicli aumenta. Si osserva una riduzione del plateau di carica per la cella che contiene il catodo catalizzato per cui vi è una diminuzione di sovratensione (il ΔV diminuisce da 1.22V al primo ciclo fino a 0.84V al ventesimo ciclo). Il plateau di carica è indice che l'energia fornita alla cella è effettivamente impiegata per dissociare i prodotti di reazione favorendo la reazione inversa a quella di scarica. Un profilo di carica a tensione crescente indica una decomposizione dei prodotti della scarica sempre più complessa e dispendiosa da un punto di vista energetico. Quindi si può dedurre che la differente morfologia del litio perossido prodotto in scarica (**Figura 9**) in presenza del catalizzatore condiziona il valore del potenziale di carica riducendo la sovratensione. Osservando l'andamento della capacità in funzione del numero di cicli, si osserva una progressiva perdita di capacità durante la carica per il catodo non catalizzato, che inizia intorno al sedicesimo ciclo, mentre la capacità per il catodo catalizzato si mantiene stabile per 25 cicli.

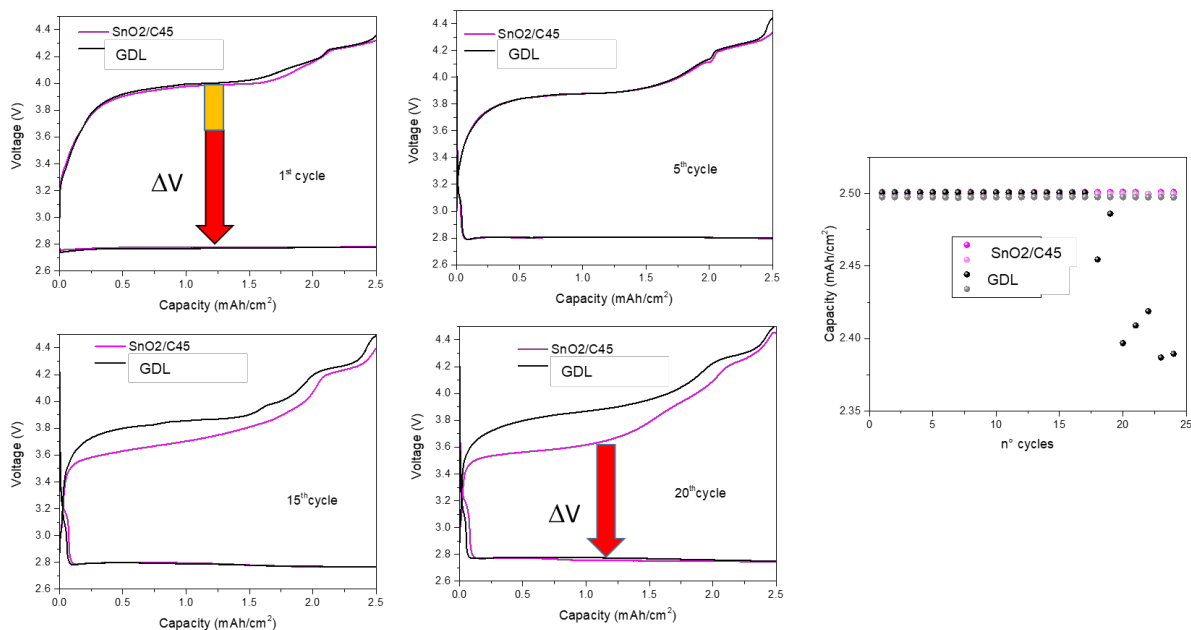


Figura 10. Andamento tensione capacità delle celle litio-ossigeno con catodo catalizzato SnO₂/C45, confronto con catodo non catalizzato (GDL).

La diminuzione della capacità di carica nel tempo per il catodo non catalizzato è dovuta al fatto che la cella, con il progredire dei cicli, si polarizza raggiungendo il limite massimo dei 4.40 V prima che siano effettivamente trascorse 40h probabilmente a causa dei prodotti di scarica difficilmente decomponibili durante la ricarica dovuti alla decomposizione dell’elettrolita come precedentemente osservato.

2 Conclusioni.

Nel progetto è stato sviluppato un catalizzatore bifunzionale per le celle litio-ossigeno a basso costo, basato sul diossido di stagno che non rappresenta un materiale “critico” in quanto non è tossico, facilmente reperibile, molto poco costoso. Tale catalizzatore è un materiale composito in cui le nanoparticelle di diossido di stagno sono ancorate tramite interazioni chimiche alla superficie del carbon black C45, commerciale. Il C45 è un particolare carbon black la cui superficie risulta essere funzionalizzata (con presenza di gruppi carbossilici, carbonilici e ossidrilici) per permetterne l’utilizzo come additivo nella preparazione di catodi e anodi con binder acquosi nelle celle litio ione. Il catalizzatore è stato sintetizzato attraverso una sintesi molto semplice, per via umida e facilmente scalabile, che sfrutta appunto i gruppi funzionali presenti sulla superficie del C45 per permetterne la miscibilità in solventi polari come l’acqua. I gruppi funzionali presenti sulla superficie del carbone creano un’interazione che favorisce l’idrolisi e l’ossidazione del SnCl₂ sulla superficie del carbon black, con formazione nanoparticelle finemente disperse di diossido di stagno. Il catalizzatore è risultato efficiente sia per la riduzione dell’ossigeno, ma soprattutto per la l’evoluzione di ossigeno (OER), dimostrando sovratensioni più basse e prestazioni migliori durante i cicli di scarica e carica.

3 Riferimenti bibliografici

- [1] Tan, P.; Shyy, W.; Wei, Z. H.; An, L.; Zhao, T. S. *Electrochim. Acta* 2014, 147, 1–8.
- [2] Soavi, F.; Monaco, S.; Mastragostino, M., *J. Power Sources* 2013, 224, 115–119.
- [3] Lin, X.; Zhou, L.; Huang, T.; Yu, J. *Mater. Chem. A* 2013, 1, 1239–1245.
- [4] Lu, Y. C.; Xu, Z.; Gasteiger, H. A.; Chen, S.; Hamad-Schifferli K.; Shao-Horn, Y. J. *Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 12170–1217.
- [5] Şener, T.; Kayhan, E.; Sevim, M.; Metin, Ö. *J. Power Sources* 2015, 288, 36–41T.
- [6] Lv, H.; Jiang, R.; Li, Y.; Zhang, X.; Wang, J. *Ceram. Int.* 2015, 41, 8843–8848.
- [7] Selvaraj, C.; Kumar, S.; Munichandraiah, N.; Scanlon, L. G. *J. Electrochem. Soc.* 2014, 161, A554–A560.
- [8] Jian, Z.; Liu, P.; Li, F.; He, P.; Guo, X.; Chen, M.; Zhou, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, 53, 442–446.
- [9] E. Antolini, F. Colmati, E. R. Gonzalez, *Journal of Power Sources*, 2009, 193, 555-561.
- [10] J. Yu, D. Zhao, X. Xu, X. Wang, N. Zhang, *ChemCatChem*, 2012, 4, 1122-1132.
- [11] D. Mei, X. Yuan, Z. Ma, P. Wei, X. Yu, J. Yang, Z-F. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 12804–12811.
- [12] J. Fu, X. Guo, H. Huo, Y. Chen, T. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 14803–14809.
- [13] M.E. Spahr, D. Goers, A. Leone, S. Stallone, E. Grivei, *J. Power Sources* 2011, 196, 3404.
- [14] A. B. Bogeat, M.A. Franco, C. F. González, A. M. García, V. G. Serrano, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016 55,18, 5200.
- [15] Y.Fu, R. Ma, Y. Shu, Z. Cao, X. Ma, *Materials Letters*, 2009, 63, 1946-1948.