



## Tổng hợp vật liệu composite silicon trên nền g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> làm vật liệu anode cho pin sạc lithium-ion

### Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based layered silicon as an anode material for lithium-ion batteries

Nguyễn Đức Nhân, Phạm Thị Nhung, Phan Thị Thùy Trang, Nguyễn Thị Lan, Nguyễn Văn Thắng, Võ Viễn\*

Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

\*Email: [vovien@qnu.edu.vn](mailto:vovien@qnu.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 21/2/2023

Accepted: 28/5/2023

Published: 30/9/2023

#### Keywords:

Silicon, lithium-ion batteries, anode material, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

#### ABSTRACT

The Si/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite was prepared by a hydrothermal method using Si and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as precursors, in which Si and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were obtained from CaSi<sub>2</sub> and melamine, respectively. This composite was used as an anode material for Lithium ion battery, which delivered a specific capacity of 135.6 mAh.g<sup>-1</sup> at current density of 1000 mA.g<sup>-1</sup> and exhibited a stable cycling performance. This improvement compared to the pure Si anode is ascribed to the key role of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in relieving the structure stress induced by the large volume variation during lithiation/delithiation. Additionally, the observable enhancement in rate behavior of Si/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> anode (108.8 mAh.g<sup>-1</sup> at current density of 5000 mA.g<sup>-1</sup>) demonstrates the superiority of this composite in electronic and ionic conductivity which is clarified by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) result. This result shows g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a promising support to overcome the issue of large volume variation when using pure Si as an anode material.

#### Giới thiệu chung

Các loại pin sạc lithium-ion (Lithium-ion batteries-LIBs) đã trở thành một phần quan trọng trong việc hiện thực hóa xe điện, cũng như xe điện lai và xe điện lai với sạc điện. Vì các nguồn năng lượng tái tạo ngày càng tăng trên toàn thế giới, các hệ thống lưu trữ năng lượng hiệu quả cao chẳng hạn như nhà máy điện sẽ đóng một vai trò lớn hơn trong tương lai [1]. Công suất cao hơn cho phép thời gian sạc ngắn hơn, đây là một khía cạnh quan trọng đối với những nhà khoa học xem xét chuyển từ xe chạy bằng động cơ đốt trong sang xe điện. Mật độ công suất tăng sẽ làm giảm thời gian sạc pin [2]. Việc tăng mật độ năng lượng của LIBs có thể

đạt được bằng cách sử dụng các vật liệu hoạt động cathode điện áp cao làm điện cực hoặc bằng cách phát triển các vật liệu điện cực anode và cathode có dung lượng cao. Một trong những trở ngại chính để thiết kế cathode điện áp cao trong LIBs là sự phân hủy chất điện phân xảy ra ở điện thế lớn hơn 4,2 V (so với Li/Li<sup>+</sup>) [3]. Vì vậy, các nghiên cứu hiện nay tập trung phát triển vật liệu điện cực anode có dung lượng cao.

Một trong những vật liệu anode hiện đang được sử dụng rộng rãi là graphite nhờ những tính chất ưu việt của nó như chi phí thấp, thể làm việc thấp so với lithium, khả năng duy trì năng lượng nạp/xả cao [4]. Tuy nhiên, pin sử dụng vật liệu carbon làm anode có

mật độ năng lượng thấp [5]. Trong số các ứng viên cho vật liệu làm anode, silicon (Si) có đồng thời dung lượng riêng theo khối lượng ( $4200 \text{ mAh.g}^{-1}$ ,  $\text{Li}_{22}\text{Si}_{15}$ ) và dung lượng theo thể tích cao nhất ( $9786 \text{ mAh.cm}^{-3}$ ) [6]. Bên cạnh đó, silicon có giá thành rẻ và thân thiện với môi trường. Nhưng việc sử dụng Si làm anode trong LIBs gặp phải vấn đề khó khăn. Thứ nhất, việc thay đổi thể tích lớn ( $\sim 400\%$ ) trong quá trình sạc/xả làm cho khả năng duy trì năng lượng sạc/xả kém và dung lượng bất thuận nghịch. Thứ hai, sự hình thành các hợp chất của Si tại bề mặt điện phân rấn ức chế quá trình tạo hợp kim/khử hợp kim. Những thay đổi về thể tích này dẫn đến khả năng duy trì năng lượng sạc xả ngắn và giảm dần dung lượng. Để khắc phục những vấn đề này, rất nhiều nỗ lực đã được tập trung vào Si cấu trúc nano, đặc biệt là về khía cạnh hình thái của chúng.

Các nghiên cứu gần đây cho rằng cấu trúc độc đáo của silicon dạng lớp có thể tăng khả năng trao đổi ion lithium và giảm đáng kể sự thay đổi thể tích điện cực trong quá trình sạc/xả. Năm 2016, Park và cộng sự [7] đã chế tạo thành công các tấm silicon bằng cách khử đất sét tự nhiên và sử dụng chúng làm cực dương cho pin lithium. Theo nghiên cứu của Hong và cộng sự [8], các tấm silicon được phủ một lớp graphene oxide dạng khử có thể cải thiện đáng kể hiệu suất Coulomb và mật độ năng lượng điện cực.

Bên cạnh đó, vật liệu composite chứa Si làm giảm sự giãn nở thể tích của các hạt nano Si, đồng thời làm tăng độ dẫn các ion và điện tử [9], và cung cấp nhiều các tâm lưu trữ lithium, đặc biệt là trên vật liệu nền graphite carbon nitride [10].

Trên cơ sở đó, nghiên cứu này tập trung điều chế các vật liệu dựa trên silicon bằng phương pháp loại Ca và tách lớp Si từ  $\text{CaSi}_2$  trong môi trường HCl và phân tán chúng lên trên chất nền  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  thông qua phương pháp thủy nhiệt để dùng làm điện cực anode cho LIBs với hy vọng sẽ mang lại nhiều ưu điểm vượt trội so với anode thương mại hiện nay chỉ làm từ graphite.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Nguyên liệu và hóa chất

Các hóa chất được sử dụng bao gồm: calcium silixide ( $\text{CaSi}_2$ ) (98%, Aldrich), hydrochloric acid (HCl) (35 – 37%), ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (99,5%), melamine ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ) của Xilong, Trung Quốc.

### Tổng hợp Si và $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Cho từ từ 35 mL dung dịch HCl đậm đặc (35 – 37%) vào 0,2 gam calcium silixide ( $\text{CaSi}_2$ ), khuấy liên tục trong 24 giờ. Ly tâm, rửa mẫu với ethanol để loại hydrochloric acid (HCl) dư và các sản phẩm tạo thành. Mẫu được sấy chân không ở  $80^\circ\text{C}$ , 12 giờ. Sản phẩm có màu vàng xanh kí hiệu là Si.

Nghiền mịn 2 gam melamine, sau đó cho vào cốc sứ và bọc kín nhiều lớp bằng giấy nhôm. Nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ . Tiếp tục nâng lên  $520^\circ\text{C}$  và giữ nhiệt độ này thêm 2 giờ nữa, sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng, nghiền mịn. Sản phẩm thu được ký hiệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

### Tổng hợp $\text{Si/g-C}_3\text{N}_4$

Cho 40 mL ethanol, 40 mL nước cất, 0,3 gam Si và 0,9 gam  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  vào autoclave, khuấy đều trong vòng 5 giờ. Sau đó, cho autoclave vào tủ sấy, nâng lên  $180^\circ\text{C}$ , và giữ ở nhiệt độ này trong vòng 12 giờ. Để nguội autoclave đến nhiệt độ phòng, thu và rửa mẫu vài lần bằng nước cất. Cuối cùng sấy chân không mẫu ở  $80^\circ\text{C}$  trong vòng 12 giờ, thu được mẫu kí hiệu  $\text{Si/g-C}_3\text{N}_4$ .

### Đặc trưng vật liệu

Các vật liệu được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Bruker D8 Advance, ống phát tia X bằng Cu có bước sóng  $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$ , điện áp 30 kV cường độ dòng ống phát 0,01 A. Phổ hồng ngoại (IR) được ghi trên phổ kế IRAffinity-1S (Shimadzu) với số sóng trong khoảng 400 đến  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

Đặc trưng điện hóa được thực hiện trên một thiết bị đo điện hóa 3 điện cực, trong đó điện cực đối (counter electrode) và điện cực so sánh (reference electrode) được làm bằng kim loại liti tinh khiết. Đối với điện cực làm việc (working electrode), bao gồm vật liệu hoạt động (trong trường hợp này là Si,  $\text{Si/g-C}_3\text{N}_4$ ), tác nhân dẫn điện (carbon đen) và một chất kết dính (polyvinylidene difluoride, PVDF, Aldrich) theo tỉ lệ 75:15:10 (theo khối lượng). Chất điện giải được sử dụng là  $\text{LiPF}_6$  1,0 M trong hỗn hợp dung môi ethylene carbonate và diethyl carbonate có tỉ lệ 1:1 theo khối lượng.

Quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện trong khoảng điện áp 0,1 đến 3,0 V ở tốc độ quét  $50 \mu\text{V.s}^{-1}$  bằng cách sử dụng máy đo MPG2 (Biologic). Đặc tính phóng nạp được đánh giá trong dải điện áp 0,1 – 3,0 V với dòng điện  $100 \text{ mA.g}^{-1}$  trong năm chu kỳ đầu tiên và  $1000 \text{ mA.g}^{-1}$  cho các chu kỳ tiếp theo. Các tế bào điện hóa cũng được phóng nạp ở các mật độ dòng thay đổi, cụ thể là 100/200/500/1000/2000/5000

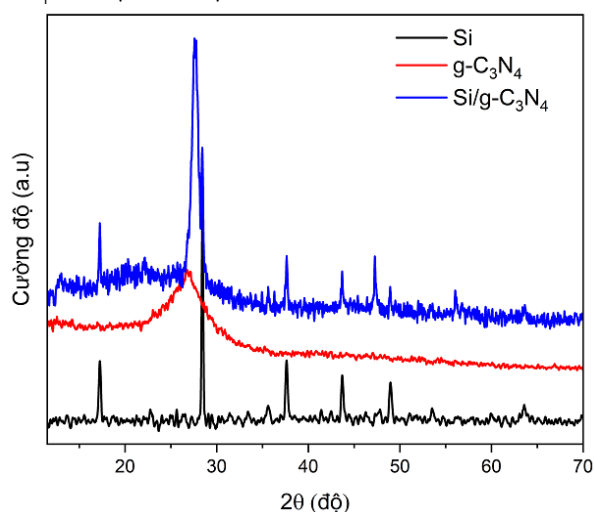
<https://doi.org/10.51316/jca.2023.053>

$\text{mA.g}^{-1}$  để đánh giá hiệu suất tốc độ của chúng bằng cách sử dụng hệ thống kiểm tra pin LAND CT – 2001A. Phổ tổng trở điện hóa (EIS) được thực hiện trên máy đo pin VSP3 (Biologic). Tín hiệu hình sin có biên độ 10,0 mV và tần số thay đổi theo cấp số nhân từ 100 kHz đến 10 MHz.

## Kết quả và thảo luận

### Đặc trưng vật liệu

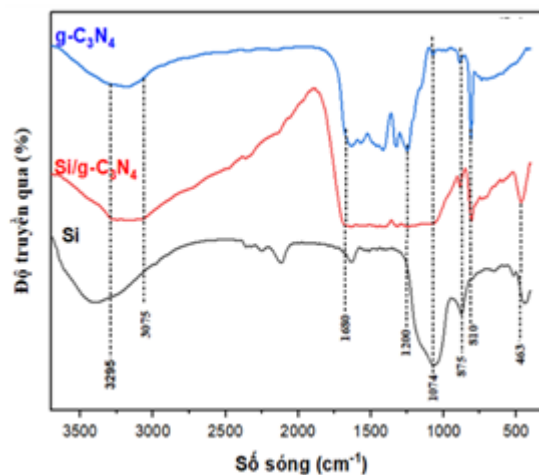
Cấu trúc tinh thể của các vật liệu Si,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Si/g-C}_3\text{N}_4$  được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả được thể hiện trên hình 1.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu Si,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Si/g-C}_3\text{N}_4$

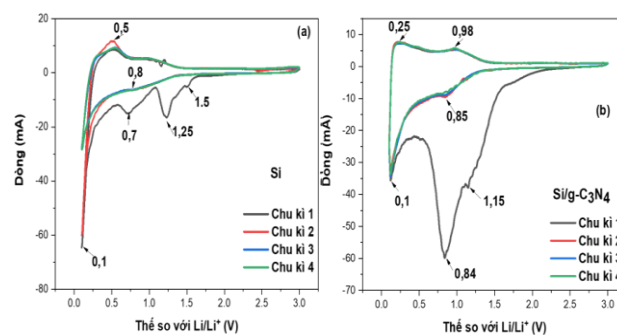
Theo đó, giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  xuất hiện hai pic đặc trưng tại  $2\theta = 27,3^\circ$  có cường độ mạnh đặc trưng cho  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  [11]. Bên cạnh đó, mẫu Si thể hiện các pic có giá trị  $2\theta = 28,4; 47,2; 56,1$  và  $76,3^\circ$  ứng với Si tinh thể [12]. Ngoài ra, mẫu Si cũng xuất hiện các pic đặc trưng xuất hiện ở  $2\theta = 14; 27,9; 47,65$  và  $48,95^\circ$  với cường độ bé tương ứng pha siloxen được tạo thành từ quá trình loại calcium của  $\text{CaSi}_2$  [12]. Với mẫu  $\text{Si/g-C}_3\text{N}_4$ , trên giản đồ nhiễu xạ tia X có đầy đủ các pic đặc trưng tương ứng của các cấu tử  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và Si. Đáng chú ý, không thấy xuất hiện các pic đặc trưng của  $\text{SiO}_2$  trong khoảng  $2\theta$  từ  $20^\circ - 25^\circ$ . Phổ hồng ngoại các mẫu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , Si,  $\text{Si/g-C}_3\text{N}_4$  được trình bày trong Hình 2. Với mẫu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , dao động hóa trị của liên kết N – H được quan sát trong khoảng  $3295 - 3075 \text{ cm}^{-1}$  [13], một pic hấp thụ rộng được quan sát trong khoảng  $1680 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của các liên kết C = N và C – N trong dị vòng  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  [14]. Một pic hấp thụ tại  $810 \text{ cm}^{-1}$  được gán cho dao động của các trietiazine [14]. Những kết quả trên

chứng tỏ vật liệu tổng hợp có cấu trúc  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Phổ hồng ngoại của vật liệu composite đều có các dấu hiệu đặc trưng của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và silicon. Theo đó, ngoài pic nhọn đặc trưng cho dao động Si – Si tại  $463 \text{ cm}^{-1}$  [15], còn pic  $1074 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết Si – O – Si [16]. Liên kết này có thể do sự oxi hóa một phần nhỏ trên bề mặt của vật liệu.



Hình 2: Phổ hồng ngoại của các mẫu vật liệu Si,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Si/g-C}_3\text{N}_4$

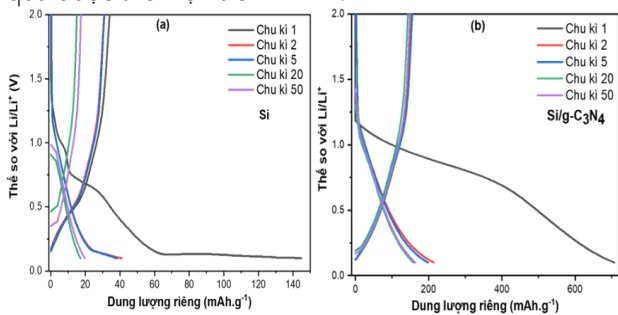
Tính chất điện hóa của vật liệu Si và  $\text{Si/g-C}_3\text{N}_4$  được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV). Đường CV của điện cực Si và  $\text{Si/g-C}_3\text{N}_4$  được mô tả trong Hình 3 cho thấy chu kỳ đầu tiên của các vật liệu khá khác so với chu kỳ tiếp theo.



Hình 3: Quét thế vòng tuần hoàn của các điện cực (a) Si và (b)  $\text{Si/g-C}_3\text{N}_4$

Trong Hình 3a, quá trình quét thế cathode lần thứ nhất, vật liệu Si có các pic không thuận nghịch có cường độ bé tại 1,5V và 1,25V được gán cho sự khử của chất điện phân và các tạp chất trên bề mặt (chẳng hạn như  $\text{SiO}_2$ ) để chuẩn bị cho sự hình thành lớp điện phân rắn (SEI) [17]. Trong lúc đó, quá trình này tương ứng với pic tại 1,15V đối với vật liệu  $\text{Si/g-C}_3\text{N}_4$  (hình 3b). Hiện tượng này có thể dẫn đến mất công suất không thể phục hồi và hiệu suất coulomb thấp [18]. Pic rộng tại 0,7 V đối với Si (hình 3a) và 0,84V đối với  $\text{Si/g-C}_3\text{N}_4$  (hình 3b) có thể ứng với sự khử chất điện phân trên điện cực, sự hình thành lớp SEI [19] và quá trình tinh

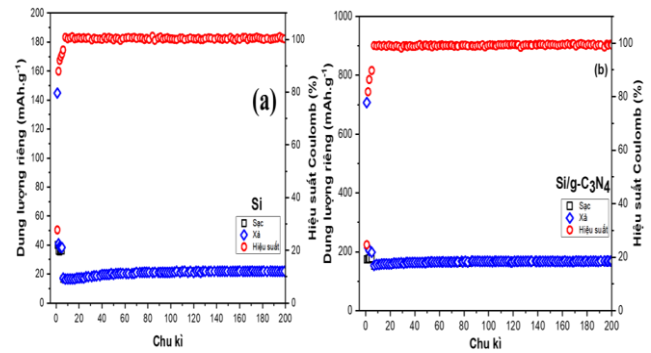
thể silicon chuyển hóa thành  $Li_xSi$  vô định hình [20]. Sau chu trình thứ nhất chỉ còn các pic nhỏ ở vị trí 0,8 V và 0,85 V tương ứng của điện cực Si và Si/g- $C_3N_4$  với sự khử các chất điện phân, chứng tỏ lớp điện phân rắn SEI tương đối ổn định. Điều đáng chú ý là các vật liệu Si và Si/g- $C_3N_4$  có một pic nhọn tương ứng với khoảng từ 0,3 V – 0,1 V (hình 3a) và 0 V – 0,2 V (hình 3b) ứng với quá trình cài và chèn ion lithium vào trong cấu trúc của vật liệu anode, thực hiện chuyển pha  $Li_xSi$  vô định hình thành tinh thể  $Li_7Si_3$  và  $Li_{3,16}Si$  tại xung quanh 0,1 V [18, 21]. Trong suốt quá trình quét thế anode, một pic cường độ cao từ 0,1 V – 0,5 V quan sát được có thể giải thích cho việc tách lithium từ hợp kim Li – Si thành Si vô định hình [21], tuy nhiên xuất hiện pic ở 0,98 V ở vật liệu Si/g- $C_3N_4$  cho thấy sự có mặt của g- $C_3N_4$  ảnh hưởng đến quá trình tách lithium. Để đánh giá tiềm năng của vật liệu Si và Si/g- $C_3N_4$  khi làm điện cực anode cho LIBs, hiệu suất điện hóa của vật liệu đối với quá trình chèn/giải chèn Li đã được khảo sát và kết quả được thể hiện trên hình 4.



Hình 4: Đường cong sạc xả ứng với các chu kỳ khác nhau của các điện cực (a) Si và (b) Si/g- $C_3N_4$

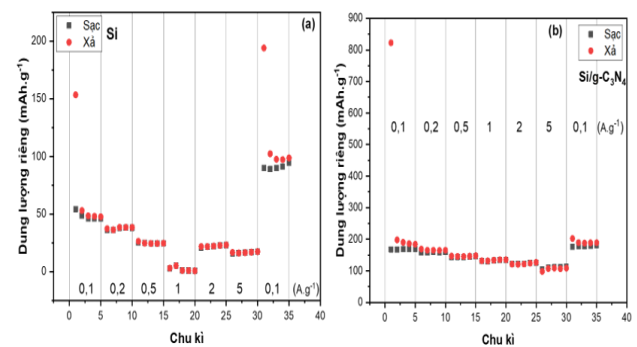
Có thể thấy chu kỳ xả đầu tiên của điện cực Si (Hình 4a) được chia thành ba vùng: một vùng dốc trên 0,7 V, một vùng từ 0,7 V – 0,5 V và một vùng rộng tương đối bằng phẳng từ 0,2 V – 0,1 V. Các giá trị này đều phù hợp tốt với kết quả quét thế vòng của vật liệu Si tương ứng với các quá trình khử chất điện phân, hình thành lớp điện phân rắn (SEI), quá trình đan cài và điền đầy lithium vào vật liệu anode. Từ những đường cong này, có thể thấy rằng trong quá trình chèn lithium làm điện áp giảm nhanh chóng xuống 0,2 V và sau đó giảm rất ít và gần như nằm ngang, cho thấy lithium đan cài vào silicon chủ yếu xảy ra dưới 0,2 V. Riêng mẫu Si/g- $C_3N_4$  (hình 4b) đường cong nạp/xả có hơi khác, đặc biệt dưới 0,2 V đường nạp/xả ngắn, dốc cho thấy quá trình lithium chèn vào vật liệu anode bị hạn chế làm cho dung lượng ban đầu của các vật liệu ban đầu thấp, thấp hơn cả so với vật liệu composite. Trong chu kỳ đầu, dung lượng sạc của mẫu Si và Si/g- $C_3N_4$  lần lượt là 144,8 và 707,2  $mAh.g^{-1}$  ứng với hiệu suất coulomb ban đầu là 27,7% và 24,66%. Điều đó cho thấy chất

nền g- $C_3N_4$  thể hiện tốt trong vai trò hỗ trợ Si cho việc lưu trữ lithium trong quá trình sạc/xả. Cụ thể, trong hình 5, dung lượng trao đổi lithium của mẫu Si/g- $C_3N_4$  không giảm như của Si mà giữ ổn định và tăng sau 100 vòng sạc/xả. Điều này chứng tỏ g- $C_3N_4$  giúp làm bền vững cấu trúc vật liệu và hỗ trợ khả năng lưu trữ Li nhiều hơn so với Si tinh khiết.



Hình 5: Sự thay đổi dung lượng riêng và hiệu suất Coulomb theo chu kỳ của các điện cực (a) Si và (b) Si/g- $C_3N_4$

Để khảo sát độ bền của điện cực với tốc độ nạp/xả khác nhau, dung lượng riêng của 5 chu kỳ với mật độ dòng khác nhau được thể hiện ở Hình 6.

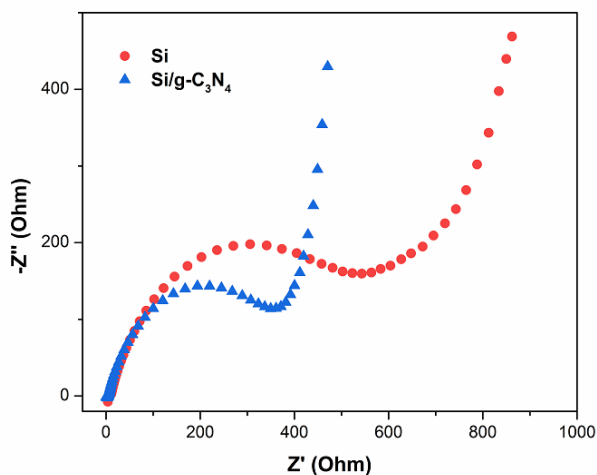


Hình 6: Dung lượng riêng theo số chu kỳ trong các vùng thế khác nhau của các điện cực (a) Si và (b) Si/g- $C_3N_4$

Hình 6a cho thấy dung lượng lưu trữ lithium tại cuối mỗi chu trình ứng với các mật độ dòng 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 và 5,0  $A.g^{-1}$  của điện cực Si lần lượt là 54,2; 35,9; 25,1; 2,7; 20,6 và 15,8  $mAh.g^{-1}$ . Trong Hình 6b, vật liệu Si/g- $C_3N_4$  có dung lượng lưu trữ ứng với các mật độ dòng 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 và 5,0  $A.g^{-1}$  lần lượt là 184,4; 165,6; 148,0; 135,6; 127,2 và 108,8  $mAh.g^{-1}$ . Kết quả cho thấy, khi mật độ dòng tăng thì dung lượng lưu trữ giảm. Tuy nhiên, khi mật độ dòng giảm trở lại 0,1  $A.g^{-1}$  thì dung lượng lưu trữ phục hồi nhanh chóng. Khả năng phục hồi của điện cực Si/g- $C_3N_4$  là 189,2  $mAh.g^{-1}$  cao hơn so với đơn chất Si chỉ đạt 89,8  $mAh.g^{-1}$ . Điều này cho thấy vật liệu Si/g- $C_3N_4$  có khả năng duy trì

dung lượng tốt và khả năng phục hồi cao so Si tinh khiết ở các mật độ dòng khác nhau.

Để hiểu thêm về hiệu suất của các quá trình điện hóa, phép đo tổng trở của các điện cực được thể hiện trong Hình 7.



Hình 7: Phổ tổng trở của các điện cực Si và Si/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Kết quả ở Hình 7 thể hiện đồ thị Nyquist của các điện cực Si và Si/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đều có hình dạng chung bao gồm hai vùng: một hình bán nguyệt lõm xuống và một đường thẳng. Vùng đầu tiên phản ánh điện trở chuyển điện tích tại mặt phân cách điện cực và vùng sau tương ứng với sự khuếch tán ion lithium trong vật liệu hoạt động. Tại vùng hình bán nguyệt, vật liệu Si/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có bán kính nhỏ hơn so với đơn chất Si chứng tỏ chất nền g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã giúp làm tăng độ dẫn điện cho vật liệu composite. Hơn nữa, ở vùng thứ hai, đường thẳng của Si/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dốc hơn so với Si thể hiện ion lithium được khuếch tán nhanh. Các kết quả đều phù hợp với các phân tích hiệu suất điện hóa ở trên.

## Kết luận

Vật liệu silicon đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đơn giản từ việc xử lý CaSi<sub>2</sub> trong dung dịch HCl đậm đặc. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thu được bằng xử lý nhiệt 2 bước từ nguồn nguyên liệu melamine. Trên cơ sở đó, composite Si/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu Si/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thể hiện đặc tính điện hóa tốt hơn so với Si dạng đơn chất cả về độ bền và dung lượng. Điều này cho thấy chất nền g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thể hiện tốt trong vai trò hỗ trợ cho Si trong việc làm điện cực anode cho LIBs. Do đó, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là một vật liệu nền đáng quan tâm cho việc khắc phục những hạn chế

thay đổi thể tích khi sử dụng các chất tinh khiết làm điện cực anode cho LIBs.

## Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện nội dung bài báo thqua đề tài mã số B2021-DQN-04.

## Tài liệu tham khảo

- Scrosati B, Garche J, Journal of Power Sources 195 (2010) 2419-2430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
- Arico AS, Bruce P, Scrosati B, Tarascon J-M, Van Schalkwijk W, Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group (2011) 148-159. <https://doi.org/10.1038/nmat1368>
- Lee KT, Jeong S, Cho J, Accounts of chemical research 46 (2013) 1161-1170. <https://doi.org/10.1021/ar200224h>
- Girishkumar G, McCloskey B, Luntz AC, Swanson S, Wilcke W, The Journal of Physical Chemistry Letters 1 (2010) 2193-2203. <https://doi.org/10.1021/jz1005384>
- Persson K, Sethuraman VA, Hardwick LJ, et al, The journal of physical chemistry letters 1 (2010) 1176-1180. <https://doi.org/10.1021/jz100188d>
- Wu H, Cui Y, Nano today 7 (2012) 414-443. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.004>
- Ryu J, Hong D, Choi S, Park S, Acs Nano, 10 (2016) 2843-2851. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b07977>
- Kim W-S, Hwa Y, Shin J-H, Yang M, Sohn H-J, Hong S-H, Nanoscale 6 (2014) 4297-4302. <https://doi.org/10.1039/C3NR05354G>
- Bian Z, Tang Z, Xie J, et al, Frontiers in Energy 14 (2020) 759-766. <https://doi.org/10.1007/s11708-020-0810-0>
- Wang G, Wen Z, Yang Y-E, et al, Journal of Materials Chemistry A 6 (2018) 7557-7565. <https://doi.org/10.1039/C8TA00539G>
- Xia P, Zhu B, Yu J, Cao S, Jaroniec M, Journal of Materials Chemistry A 5 (2017) 3230-3238. <https://doi.org/10.1039/C6TA08310B>
- Dettlaff-Weglikowska U, Hönlé W, Molassioti-Dohms A, Finkbeiner S, Weber J, Physical Review B

- (1997) 13132. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.13132>
13. Lyth SM, Nabae Y, Moriya S, et al, The Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 20148-20151. <https://10.1021/jp907928j>
14. Xu J, Xu Y, Tang G, Tang H, Jiang H, Applied Surface Science 492 (2019) 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.139>
15. Jannat A, Lee W, Akhtar MS, Li ZY, Yang O-B, IEEE (2015) 1-3. <https://10.1109/PVSC.2015.7356325>
16. Fuchs H, Stutzmann M, Brandt M, et al, Physical Review B 48 (1993) 8172. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.8172>
17. Etacheri V, Haik O, Goffer Y, et al, Langmuir, 28 (2012) 965-976. DOI:10.1021/la203712s
18. Tian H, Tan X, Xin F, Wang C, Han W, Nano Energy 11 (2015) 490-499. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.031>
19. Arreaga-Salas DE, Sra AK, Roodenko K, Chabal YJ, Hinkle CL, The Journal of Physical Chemistry C 116 (2012) 9072-9077. <https://doi.org/10.1021/jp300787p>
20. Yu Y, Gu L, Zhu C, Tsukimoto S, Van Aken PA, Maier J, Advanced materials 22 (2010) 2247-2250. <https://10.1002/adma.200903755>
21. Reyes Jiménez A, Klöpsch R, Wagner R, et al, ACS nano 11 (2017) 4731-4744. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00922>