

鸟巢状分级结构 LiFePO_4 的合成及其电化学性能研究

黄富勤¹ 唐新村^{*1} 肖元化² 龚美丽¹ 郑贞苗¹ 晋 媛¹

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 河南省表界面科学重点实验室, 郑州 450002)

摘要: 采用溶剂热法, 以乙二醇为溶剂, P123 为软模板剂, 制备了锂离子电池正极材料磷酸铁锂(LiFePO_4), 其振实密度约为 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和 BET 对样品的成分、晶型、形貌和孔结构进行了表征。结果表明: 鸟巢状 LiFePO_4 由单晶纳米片组成, 具有开放的三维多孔分级结构。通过时间单因素实验探讨鸟巢状分级结构 LiFePO_4 的生长机理, 其生长过程可以概括为: 成核——定向生长——团聚——定向生长。电化学性能测试结果表明材料在 0.1C 倍率下充放电时, 其首次放电比容量达 $132.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: LiFePO_4 ; 溶剂热; 机理; 鸟巢状; 锂离子电池

中图分类号: O614.111; O614.81+1; O613.62 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)02-0235-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.051

Synthesis and Electrochemical Properties of LiFePO_4 Hierarchically Nest-Like Microstructures

HUANG Fu-Qin¹ TANG Xin-Cun^{*1} XIAO Yuan-Hua² GONG Mei-Li¹ ZHENG Zhen-Miao¹ JIN Yuan¹

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(²State Laboratory of Surface and Interface Science and Technology,

School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The cathode material LiFePO_4 with tap density of *ca.* $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ was synthesized by solvothermal method, using P123 as soft template and ethylene glycol as solvent. The composition, crystal shape, morphology and pore structure of the as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET). The results show that the nest-like LiFePO_4 consists of single-crystalline nanoplates with an open three-dimensional porous hierarchical structure. A reasonable formation mechanism is proposed based on time dependent experiments. The main evolving process involves the following steps: nucleation, oriented growth, aggregation and oriented growth. The electrochemical testing results show that the initial discharge specific capacities of nest-like LiFePO_4 reach to $132.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.1C.

Key words: LiFePO_4 ; solvothermal; mechanism; nest-like; Li ion battery

锂离子电池, 由于其能量密度高、使用寿命长、体积小和质量轻等优点, 已经被广泛用于移动电话、笔记本电脑、混合动力车(HEV)和纯电动

车(EV)的动力电源^[1-3]。锂离子电池的能量密度又取决于正极材料^[4], 因此对锂离子电池正极材料的研究也与日俱增。在众多的锂离子正极电极材

收稿日期: 2013-08-03。收修改稿日期: 2013-09-27。

国家自然科学基金(No.21276286)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tangxincun@163.com

料^[5-7]之中,橄榄石型 LiFePO_4 正极材料由于其理论容量高($170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、环境友好、价格低廉、热稳定性高、安全无毒等优点,被认为是最有潜力取代 LiCoO_2 的市场主导地位而成为 HEV 和 EV 的理想电源^[8-9]。然而, LiFePO_4 低的电导率($<10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)和锂离子扩散速率($10^{-14}\sim 10^{-16} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$),在一定程度上又限制了它的应用^[10-11]。

目前,研究者们通过表面导电化合物包覆、高价金属离子掺杂、控制合成特定形貌的磷酸铁锂颗粒来克服材料本身所固有的缺点,改善其倍率性能^[12-15]。近来,通过控制合成特定形貌的磷酸铁锂颗粒以缩短电子和 Li^+ 在内部的迁移距离,从而改善其电化学性能的研究已成为热点^[16-17]。研究表明,片状结构磷酸铁锂具有优异的电化学性能, Kim^[18]等合成的尺寸在 $20\sim 50 \text{ nm}$ 的磷酸铁锂纳米片在 60C 倍率下的放电容量达到了 $78 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,此外, Wang 等^[16]亦合成了具有优异电化学性能的片状结构 LiFePO_4 。然而,片状结构 LiFePO_4 之间的无序桥架作用严重影响材料的振实密度^[19],而块体材料虽具有较高的振实密度,但电解液很难渗透进去,导致电子和 Li^+ 迁移距离过长。近来的研究表明,分级结构材料具有优异的物理和化学性能^[20-23],由纳米片组装成的纳-微米分级结构 LiFePO_4 不但保持了纳米片状 LiFePO_4 的特点,而且还能减少纳米片之间的无序桥架作用,使得材料拥有相对较高的振实密度。Wang^[24]等使用水热法合成的单分散 LiFePO_4 微米球具有开放的三维多孔分级结构,振实密度达到了 $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,并且显示出优异的电化学性能。然而,三维分级结构 LiFePO_4 的合成依然面临巨大的挑战,关于分级结构 LiFePO_4 晶体的生长机理亦不清楚。

在众多合成 LiFePO_4 的方法^[9,16,25-28]中,溶剂热法被证明是一种有效控制合成 LiFePO_4 晶体的方法。在本文中,我们使用溶剂法一步合成了鸟巢状三维多孔分级结构 LiFePO_4 ,该分级结构 LiFePO_4 由纳米片组装而成,具有较好的流动性,颗粒之间易形成紧密堆积,保证振实密度,并且开放的多孔结构还有利于电解液迅速渗透到颗粒内部,使锂离子和电子的扩散距离缩短。探讨了鸟巢状分级结构 LiFePO_4 的生长机理。电化学

性能研究表明材料具有优异的电化学性能。

1 实验部分

1.1 材料的制备

将 $5 \text{ mmol CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司), $5 \text{ mmol FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司), $2.5 \text{ mmol NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (国药集团化学试剂有限公司), $2.5 \text{ mmol H}_3\text{PO}_4$ (长沙市有机试剂厂),加入到含有 0.5 mL P123 (聚氧丙烯聚氧乙烯共聚物,北京百灵威科技有限公司)的 35 mL 乙二醇中,磁力搅拌 6 h 后,转入到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中,密闭后置入恒温鼓风干燥箱中,于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h 。自然冷却后,用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次。 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h ,得 LiFePO_4 样品。

1.2 材料的表征

采用日本理学 Rigaku 公司生产的 D/Max 2500VB+ X 线衍射分析仪 ($\text{Cu K}\alpha, \lambda=0.154 \text{ 056 nm}$,管电压 40 kV ,管电流 250 mA ,扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim 85^\circ$)对产物进行物相分析;采用美国 FEI 公司生产的 QUANTA 200 环境扫描电子显微镜观察粒子的粒径和形貌;采用日本电子公司生产的 JEM-2100F 场发射高分辨透射电子显微镜观察样品的微观结构和晶型;采用美国康塔公司生产的 Monosorb Autosorb 比表面积孔分析仪分析样品的比表面积及孔结构。

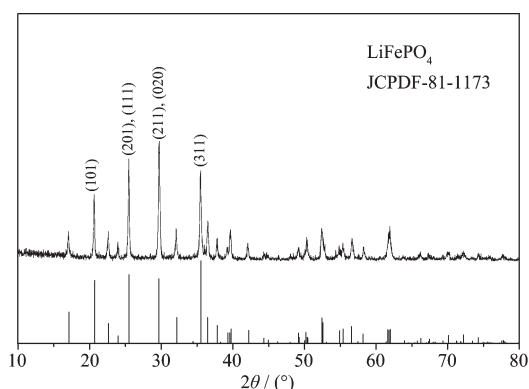
1.3 电化学性能测试

以上述实验方法制备的 LiFePO_4 做为正极材料、乙炔黑为导电剂、PTFE 为粘结剂,上述 3 种物质按质量比 $80:10:10$ 混合均匀,充分混合干燥后压制在 140 目的不锈钢钢网上,制成正极片, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h 。以金属锂片为负极,泡沫镍为负极集流体, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (质量比为 $1:1$)为电解液,在手套箱中组装成双电极电池。采用 LANHE 2001CT 电池测试系统测试电池在 $2.5\sim 4.2 \text{ V}$ 范围内的充放电性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为溶剂热法合成的 LiFePO_4 样品的 XRD 图。产物表现出与标准 JCPDF 卡片(No.81-

图1 溶剂热法合成的 LiFePO_4 样品 XRD 图Fig.1 XRD pattern of the LiFePO_4 sample by solvothermal

1173)相同的衍射峰位置,其主要衍射峰可指标化为(101)、(201)、(020)、(311),与文献报道的结果相吻合。样品衍射峰尖锐,且峰强度高,背底较平整,说明其结晶度比较高。

2.2 SEM 和 TEM 表征

图2为样品的SEM图和TEM图,从图2a和图2b可以看出,样品是由许多厚度为70 nm 纳米片相互交织在一起形成的具有开放孔的鸟巢

状分级结构,长5~11 μm ,直径3~7 μm 。相比于不规则形貌的 LiFePO_4 材料,这种结构拥有较好的流动性,有利于电池的组装和提高材料的振实密度,测得样品的振实密度为 $1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;开放的多孔结构还有利于电解液渗入到颗粒内部。另外,鸟巢状结构也有利于电解液溶液快速到达材料中心部位,增加材料的利用率,缩短中心锂离子在内部的扩散距离,增加材料的电化学性能。

为了进一步分析鸟巢状 LiFePO_4 的结构信息,我们对分级结构 LiFePO_4 做了TEM,HRTEM以及SAED表征。图2c为鸟巢形状磷酸铁锂的局部TEM图,从图中可以看出,产物是由一些光滑的纳米片叠加而成的,这与SEM分析结果一致。图2d为单个 LiFePO_4 纳米片的HRTEM图,从图中可看出其晶格条纹十分清晰;图2d中的插图为其选区电子衍射(SAED)图,从其选区电子衍射花样可知纳米片为单晶结构,暴露(100)晶面;综上表明,鸟巢状分级结构 LiFePO_4 是由一些结晶性很好的单晶纳米片组装而成。

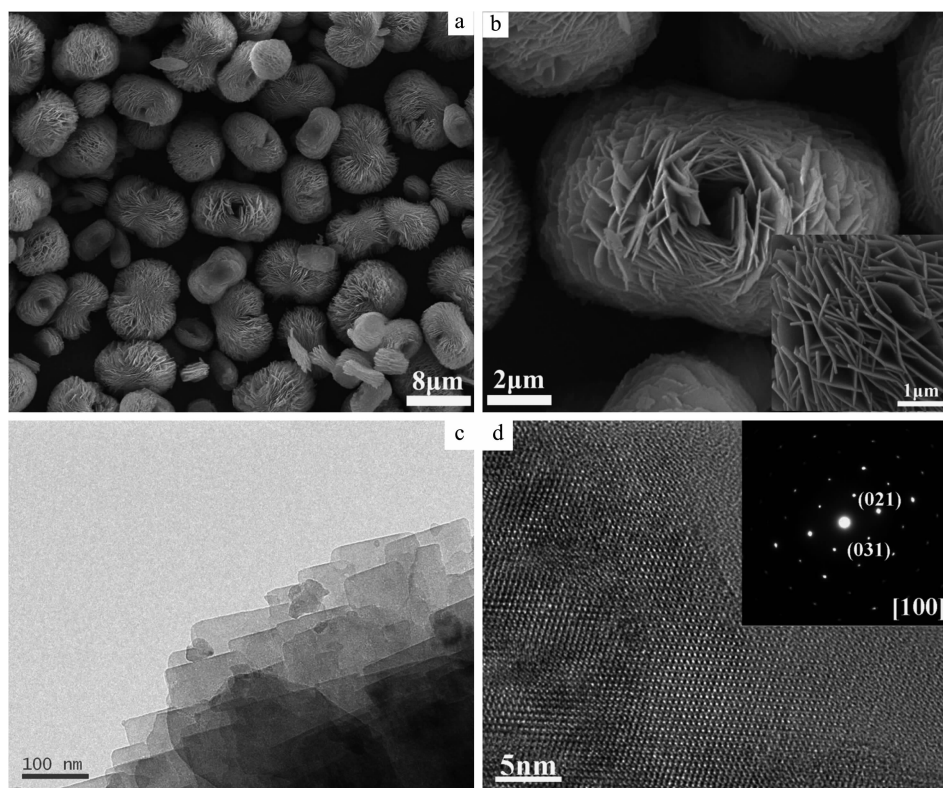


图2 样品的扫描电镜图(a, b);透射电镜图(c);单晶纳米片的高分辨透射电镜图(d)和纳米片的SAED图(d插图)

Fig.2 SEM (a, b), TEM (c) and HRTEM (d) images of the sample (Inset in (d) to be SAED image)

2.3 BET 表征

为了研究鸟巢状分级结构 LiFePO_4 的内部构造,我们对样品做了 N_2 吸附脱附测试,图 3 是样品的氮气吸附脱附曲线和 BJH 孔径分布曲线。由图可知,该吸脱附等温线属 IUPAC 分类中的 IV 型^[29-30],在 $p/p_0=0.4\sim 0.9$ 范围内存在着明显的滞后环,表明材料中存在着介孔,平均孔径分布在 20 nm, BJH 吸附累积孔容积为 $0.032 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。样品的 BET 比表面积为 $6.86 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

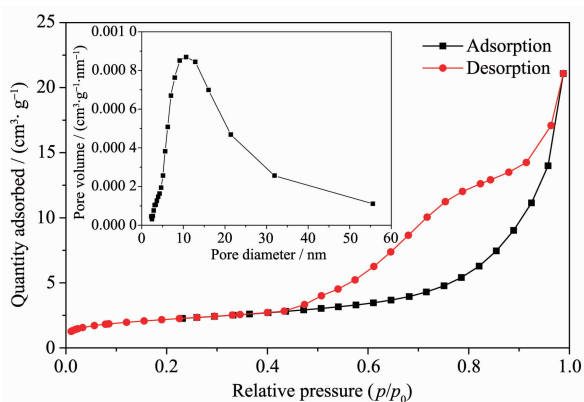


图 3 LiFePO_4 样品的 N_2 吸附脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线

Fig.3 N_2 adsorption and desorption isotherms and BJH pore size distribution curve of LiFePO_4 samples

2.4 P123 对产物形貌的影响

为了研究 P123 在溶剂热反应过程中所起到的作用,保持其他条件不变,在不加入 P123 的情况下做了一组对比实验。图 4 为不加入 P123 情况下溶剂热反应 24 h 获得的样品 SEM 图,由图可知,在不加入 P123 的情况下获得的产物是由一些纳米片通过叠加方式组成的饼状结构。通过这个对比实验可知,P123 在鸟巢状分级结构的形成过程中起到了十分重要的作用。

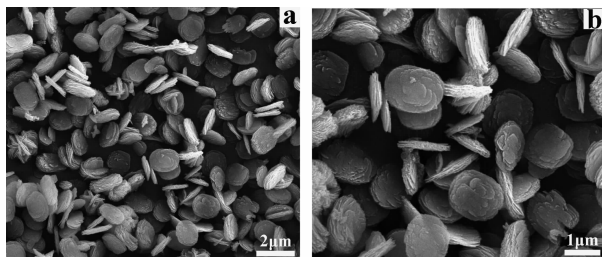


图 4 不加入 P123 的情况下得到的产物 SEM 图

Fig.4 SEM images of the sample obtained without the addition of P123

2.5 LiFePO_4 晶体的结构和形貌演变过程

LiFePO_4 的形貌对其电化学性能有着非常重要的影响,为了在合成过程中更好的控制其形貌,研究 LiFePO_4 晶体的生长过程是非常重要的。我们通过调控溶剂热反应时间,获得了不同反应时间下产物的 XRD 图和 SEM 图,探究鸟巢状分级结构 LiFePO_4 的结构变化及形貌演变过程。图 5 列出了不同反应时间的 XRD 图。当反应时间为 1 h 和 2 h 时,由所得产物的 XRD 图可知,样品没有明显的衍射峰,说明样品为无定型形态。当反应进行到 4 h 时,样品在 2θ 为 25.6° , 29.7° 和 35.6° 处的衍射峰可归属为 LiFePO_4 的 (201)、(020) 和 (311) 衍射峰,这说明 LiFePO_4 相已经形成;但是衍射峰强度不高,即样品的结晶度不高。继续延长反应时间,样品的结晶度明显提高,当反应至 24 h 时, XRD 基线已变得较为平整,这说明我们已经获得了结晶度较高的 LiFePO_4 晶体。图 6 列出了不同反应时间制得的产物的 SEM 图,在反应的最初阶段 (1 h 和 2 h, 分别对应图 6a 和图 6b),产物是由一些细小颗粒组成的团聚物。当反应进行到 4 h 时,产物中出现纳米片组成的哑铃状分级结构(如图 6c 所示),这些哑铃状分级结构的表面还包裹着一层团聚物。当反应进行到 8 h 时,团聚物基本消失(如图 6d 所示)。随着反应时间延长到 16 h,产物由哑铃状分级结构演变成鸟巢状分级结构 (如图 6e 所示)。继续延长反应时间,产物的形貌和尺寸并未发生明显变化,结合前文中 XRD 分析来看,这一阶段主要是材料结

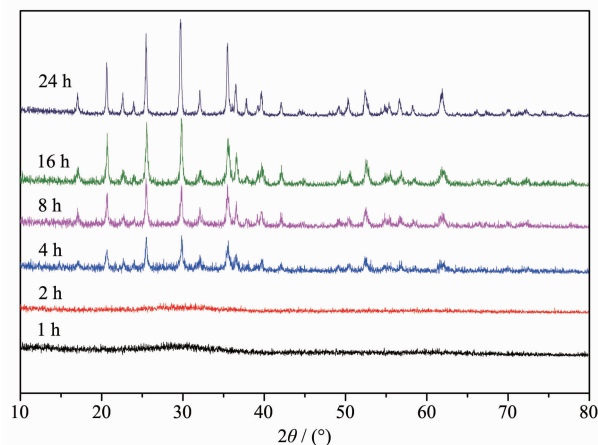
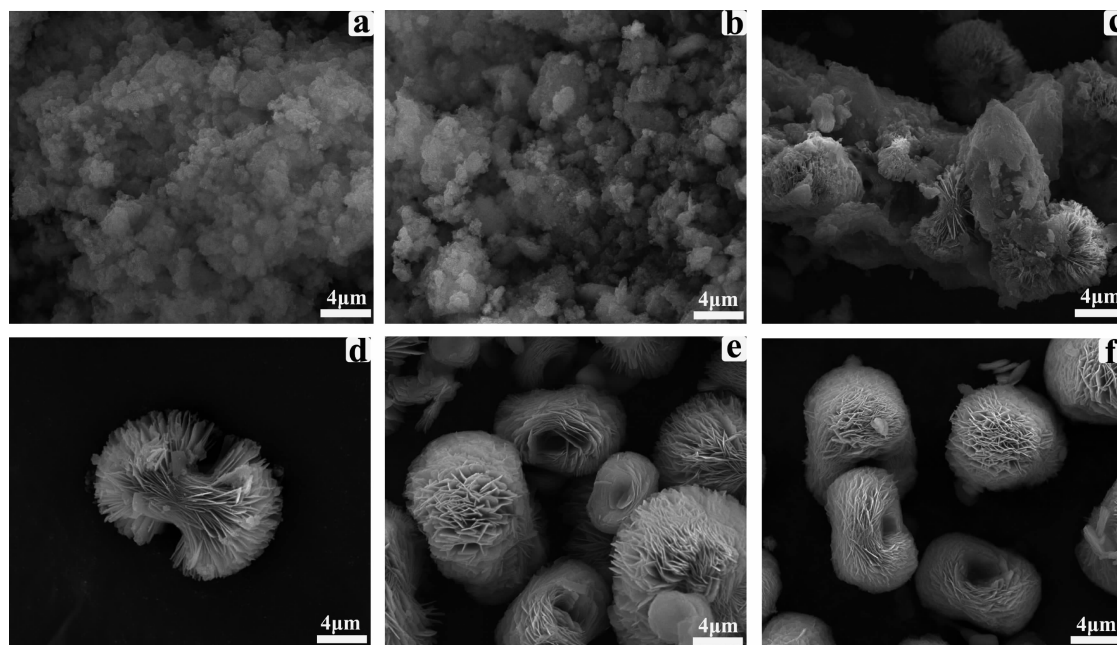


图 5 不同溶剂热反应时间下样品的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of samples treated by solvothermal for different time



(a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 16 h, (f) 24 h

图 6 不同溶剂热反应时间下样品的 SEM 图

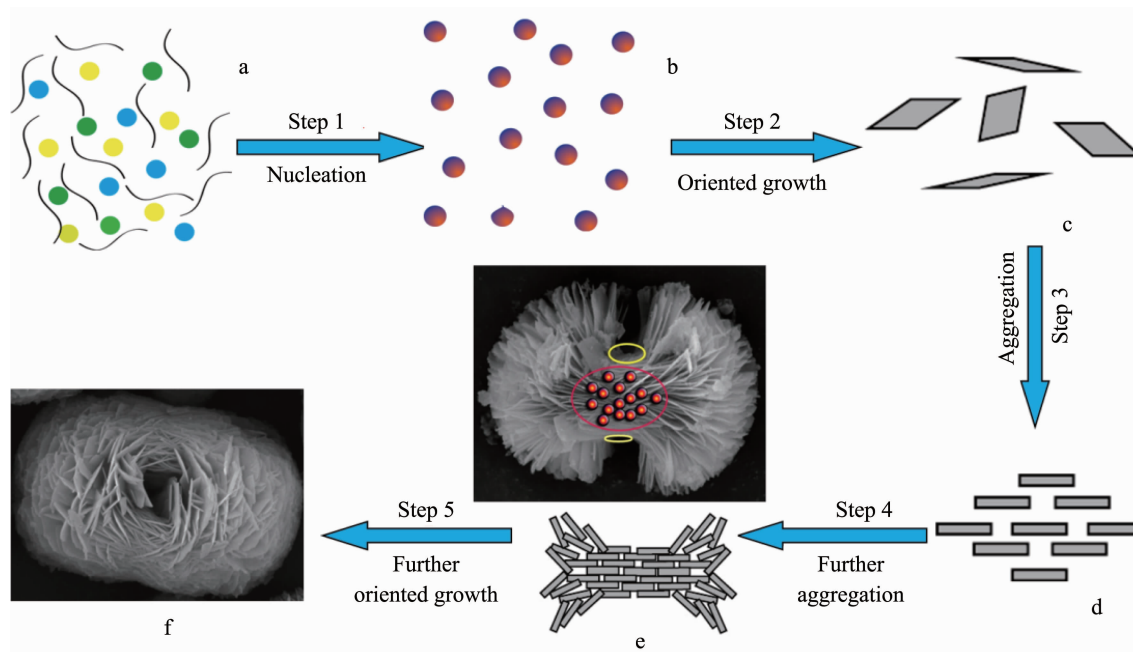
Fig.6 SEM images of samples after different heating times

晶度提高的过程。

2.6 鸟巢状分级结构 LiFePO_4 晶体的生长机理

通过对不同时间获得产物的 SEM 图和 XRD 数据分析,我们推测鸟巢状分级结构 LiFePO_4 晶体的生长主要经过如下几个阶段(如图 7 所示): (1) 成核和生长:由 XRD 分析(图 5)可知,在溶剂

热反应的最初阶段,溶解在溶液中的 Li^+ , Fe^{2+} , PO_4^{3-} 与结晶水以及溶剂分子等形成磷酸铁锂前驱体沉淀;在溶剂热条件下,前驱体沉淀不断转变成磷酸铁锂晶相形成晶核(step 1),这些晶核随后各向异生长成细小的片状结构(step 2)。(2) 团聚:从热力学角度出发,为了降低体系的表面能,

图 7 鸟巢形状分级结构 LiFePO_4 生长机理示意图Fig.7 Schematic illustration of the growth mechanism of nest-like LiFePO_4 hierarchical structures

LiFePO_4 纳米片在 P123 分子的作用下,定向团聚在一起形成图 7d 所示的结构(step 3),在这个过程中,P123 的作用与 Yang^[31]等报道合成哑铃状 LiFePO_4 中的“PVP 效应”和 Zhang^[19]等报道合成球形 LiFePO_4 中的“P123 效应”相类似。随着溶剂热反应的进一步延长,片状结构边缘部分存在的片层之间的张力以及晶面间的相互作用力又使得片结构向两端倾斜,图 7d 所示的结构进一步团聚(step 4)形成图 5e 所示哑铃状分级结构。(3) 定向生长:随着反应时间的进一步延长,这些哑铃状分级结构最后生长成鸟巢状分级结构(step 5)。这可以解释为:在哑铃状结构晶体中,图 7 红色椭圆内可能由于磷酸铁锂表面终端与乙二醇和 P123 的相互作用较弱,使得此区域存在活性位,而在黄色椭圆框内却不存在这样的活性位,在溶剂热条件下,磷酸铁锂晶体便在这些活性位上定向生长,最终形成鸟巢状分级结构磷酸铁锂晶体。文献^[31-33]已报道过类似的晶体生长过程,

即:成核——各向异生长——团聚。

2.7 电化学性能测试

图 8 为 LiFePO_4 样品在不同倍率下的充放电性能曲线。在 0.1C 倍率下充放电时,未添加 P123 和添加 P123 所制得的 LiFePO_4 样品的首次放电比容量分别为 105, 132.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 0.2C、0.5C 和 1C 下放电时,未添加 P123 制得的 LiFePO_4 样品的放电比容量分别为 76.7、57.3 和 30.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,保持了 0.1C 倍率时容量的 73.0%、54.5% 和 28.9%。在 0.2C、0.5C 和 1C 下放电时,添加 P123 制得的 LiFePO_4 样品的放电比容量分别为 108.6、81.0 和 56.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,保持了 0.1C 倍率时容量的 81.9%、61.1% 和 42.6%。同时,与文献^[34-36]报道合成的 LiFePO_4 相比,我们合成的鸟巢状分级结构 LiFePO_4 性能也有所提高。以上说明:添加 P123 制备的分级结构材料能有效缩短 Li^+ 在材料内部的扩散距离,增加材料的界面反应活性面积,提高材料的导电率。

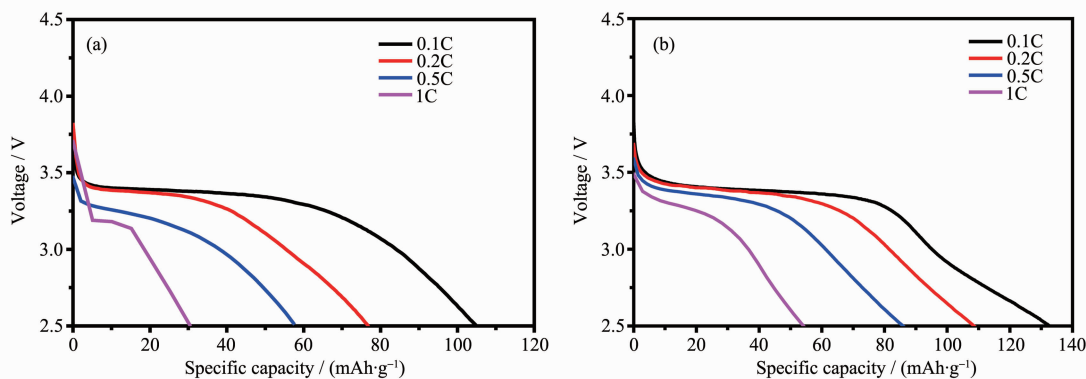


图 8 LiFePO_4 样品在不同倍率下的放电曲线, (a) 未添加 P123; (b) 添加 P123

Fig.8 Discharge curves at different current rates of the LiFePO_4 samples without the addition of P123 (a), and the LiFePO_4 samples with the addition of P123

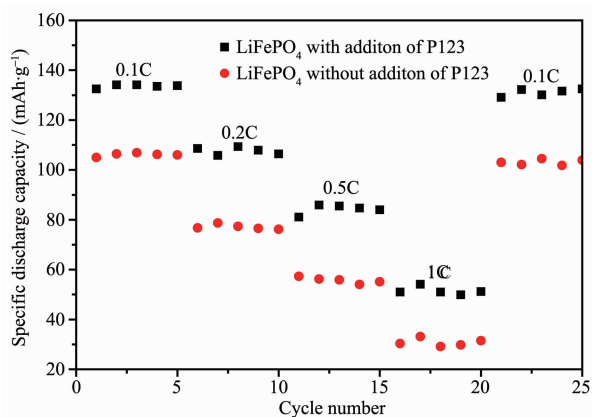


图 9 LiFePO_4 样品的循环性能

Fig.9 Cycling performance of as-prepared LiFePO_4

图 9 为 LiFePO_4 样品的循环性能测试,在 0.1C、0.2C、0.5C 和 1C 倍率下放电时,未添加 P123 所制得 LiFePO_4 样品的容量分别保持在约 105、77、57 和 30 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,添加 P123 所制得 LiFePO_4 样品的容量分别保持在约 132、107、84 和 54 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在经过循环测试之后,在 0.1C 倍率下对 LiFePO_4 进行恢复,容量都没有明显衰减。说明材料具有较好的稳定性和循环性能。

3 结 论

以 P123 为软模板剂,在乙二醇溶剂中采用溶

剂热法合成鸟巢状分级结构 LiFePO_4 。该鸟巢形状分级结构 LiFePO_4 长 $5\sim 11\ \mu\text{m}$, 直径 $3\sim 7\ \mu\text{m}$, 由厚度为 $70\ \text{nm}$ 的单晶纳米片叠加交织而成, 其振实密度为 $1.2\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, BET 比表面积 $6.86\ \text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径主要分布在 $20\ \text{nm}$, BJH 吸附累积孔容积为 $0.032\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。基于时间单因素影响实验, 对鸟巢形状分级结构 LiFePO_4 生长机制进行分析, 其演化过程为纳米片——哑铃状分级结构——鸟巢状分级结构。鸟巢状分级结构 LiFePO_4 在 0.1C 、 0.2C 、 0.5C 和 1C 时倍率放电时, 其放电比容量分别为 132.5 、 108.6 、 81.0 和 $54.1\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环性能测试表明样品具有较好的稳定性和循环性能。

参考文献:

- [1] Sasaki T, Ukyo Y, Novák P. *Nat. Mater.*, **2013**,**12**(6):569-575
- [2] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, **2001**,**414**(6861):359-367
- [3] Goodenough J B, Kim Y. *Chem. Mater.*, **2009**,**22**(3):587-603
- [4] Malik R, Zhou F, Ceder G. *Nat. Mater.*, **2011**,**10**(8):587-590
- [5] Goodenough J B, Park K S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**(4):1167-1176
- [6] HUANG Xue-Jie(黄学杰). *Mater. China*(中国材料进展), **2010**,**29**(8):46-51
- [7] ZHANG Wei-Min(张卫民), YANG Yong-Hui(杨永会), SUN Si-Xiu(孙思修), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2000**,**16**(6):873-877
- [8] CONG Xiang-Jie(丛向杰), ZHANG Xiang-Jun(张向军), LU Shi-Gang(卢世刚) et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(7):1319-1323
- [9] Qin X, Wang X, Xiang H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(39):16806-16812
- [10] Deng H G, Jin S L, Zhan L, et al. *J. Power Sources*, **2012**,**220**:342-347
- [11] Li L X, Tang X C, Liu H T, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**,**56**(2):995-999
- [12] Hu L H, Wu F Y, Lin C T, et al. *Nat. Commun.*, **2013**,**4**(4):1687
- [13] Li H Q, Zhou H S. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**(9):1201-1217
- [14] Wang Z L, Sun S R, Xia D G, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(44):17450-17455
- [15] Ju S Y, Peng H R, Li G C, et al. *Mater. Lett.*, **2012**,**74**:22-25
- [16] Wang L, He X M, Sun W T, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**(11):5632-5636
- [17] Sun C W, Rajasekhara S, Goodenough J B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(7):2132-2135
- [18] Kim D H, Kim J. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006**,**9**(9):A439-A442
- [19] Zhang C J, He X, Kong Q S, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**(13):4344-4349
- [20] Xiao Y H, Liu S J, Li F, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**,**22**(19):4052-4059
- [21] He Z Y, Chen Z H, Li Y G, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**(7):2557-2565
- [22] Xiao Y H, Zhang A Q, Liu S J, et al. *J. Power Sources*, **2012**,**219**:140-149
- [23] ZHANG Bo(张波), ZHAO Ai-Wu(赵爱武), WANG Da-Peng(王大朋), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2010**,**31**(8):1491-1495
- [24] Wang Q, Deng S X, Wang H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2013**,**553**:69-74
- [25] Ju S H, Kang Y C. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**,**107**(2):328-333
- [26] Kim J K, Choi J W, Chauhan G S, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**,**53**(28):8258-8264
- [27] Oh S W, Bang H J, Myung S T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**,**155**(6):A414-A420
- [28] Chen Z H, Ren Y, Qin Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**(15):5604-5609
- [29] Pierotti R A, Rouquerol J. *Pure Appl. Chem.*, **1985**,**57**(4):603-619
- [30] ZHU Jian-Xi(朱建喜), HE Hong-Ping(何宏平), YAN Dan(杨丹), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2004**,**19**(2):324-328
- [31] Yang H, Wu X L, Cao M H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(8):3345-3351
- [32] Nie P, Shen L F, Zhang F, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**(13):4284-4288
- [33] Su J, Wei B Q, Rong J P, et al. *J. Solid State Chem.*, **2011**,**184**(11):2909-2919
- [34] Carriazo D, Rossell M D, Zeng G, et al. *Small*, **2012**,**8**(14):2231-2238
- [35] Popovic J, Demir-Cakan R, Törnqvist J, et al. *Small*, **2011**,**7**(8):1127-1135
- [36] MacNeil D D, Devigne L, Michot C, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**,**157**(4):A463-A468