

镁二次电池正极材料纳米 Fe_3S_4 的电化学性能

张若然 吴晓梅* 曾小勤 邹建新 丁文江

(上海交通大学材料科学与工程学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘要: 首次将尖晶石相的纳米 Fe_3S_4 材料用作镁二次电池的正极材料。采用水热法一步合成了具有纳米结构的 Fe_3S_4 材料, 并采用 XRD、SEM 测试手段对产物的物相、形貌进行了表征。实验结果表明, 在 160 °C 能够合成纯相的 Fe_3S_4 材料, 该材料具有银耳状纳米结构。电化学测试结果显示, 水热法合成的纳米 Fe_3S_4 材料能够在镁二次电池体系中进行有效的可逆充放电, 放电平台电压为 0.9 V, 首次放电容量高达 $267 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次循环后衰减至 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。电化学交流阻抗测试结果表明镁离子能够在 Fe_3S_4 晶格中扩散。

关键词: 镁电池; 正极材料; Fe_3S_4 ; 纳米材料

中文分类号: O646.21; O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)07-1351-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.182

Electrochemical Properties of Nanostructured Greigite (Fe_3S_4) as a Cathode Material in Rechargeable Magnesium Battery

ZHANG Ruo-Ran WU Xiao-Mei* ZENG Xiao-Qin ZOU Jian-Xin DING Wen-Jiang

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and
Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Nanostructured greigite (Fe_3S_4) prepared by hydrothermal method was firstly used as a cathode material for rechargeable magnesium battery. The as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge cycling tests showed that the obtained Fe_3S_4 could be reversibly cycled in rechargeable magnesium battery. The discharge voltage plateau located at 0.9 V. The nanostructured Fe_3S_4 electrode exhibited a high capacity of $267 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ during the first discharge process, then the capacity gradually dropped to $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 50 cycles. Electrochemical impedance spectroscopy tests showed that Mg^{2+} can diffuse in the lattice of Fe_3S_4 .

Key words: magnesium battery; cathode material; Fe_3S_4 ; nanostructured material

自 2000 年以色列科学家 Aurbach 在 Nature 上发表了关于镁二次电池的研究^[1]以来, 镁二次电池便引起了研究者的广泛关注。相比于研究成熟的锂电池, 镁二次电池具更高的体积比容量(金属镁 $3\,833 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$, 金属锂 $2\,061 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[2], 而且镁在大部分有机电解液中不易形成枝晶^[3], 使用安全性更高; 此外, 金属镁还有操作安全性高, 储量丰

富, 价格低廉, 环境友好等优势^[2,4-5]。然而, 镁离子和锂离子离子半径相当, 却具有更高的电荷量, 所以镁离子具有更强的极化作用, 难以嵌入大部分基质材料中^[6-7], 给正极材料的选择带来很大困难。目前, 只有 Chevrel 相 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{T}_8$ (M =主族或过渡金属, $\text{T}=\text{S}, \text{Se}; x=1, 2$) 化合物用作镁二次电池正极材料时具有良好的电化学性能^[1,8-10]。新型正极材料的开发是镁

收稿日期: 2015-02-06。收修改稿日期: 2015-04-28。

国家自然科学基金(No.51274140)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wuxiaomei@sjtu.edu.cn

二次电池研究的热点,其研究主要集中于过渡金属氧化物(如 V_2O_5 ^[11-12], MoO_3 ^[13], MnO_2 ^[14]等),过渡金属硫化物(如 TiS_2 ^[15], MoS_2 ^[16-18]等),聚阴离子型磷酸盐材料^[19]和硅酸盐材料(如 $\text{Mg}_2\text{FeSiO}_4$ ^[20-23])等。本文对价格低廉、环境友好的 Fe_3S_4 材料在镁二次电池中的电化学性能进行了初步探索。

Fe_3S_4 作为一种具有尖晶石结构的磁性材料和生物材料而被人们熟知^[24-26],它被选作镁离子可逆嵌入/脱出的基质材料的原因如下:首先,尖晶石相的 Fe_3S_4 具有 AB_2S_4 型晶体结构(图 1a),能够提供二价阳离子的嵌入位置。 Fe_3S_4 的 AB_2S_4 结构中,四面体间隙 A 位置被三价铁离子占据(占据率 0.125),八面体间隙 B 位置由二价和三价铁离子共同占据(占据率 0.25)^[26-27],研究表明 Ni^{2+} 、 Ti^{2+} 等二价阳离子能够嵌入 Fe_3S_4 的晶体结构的 A 位置和 B 位置^[28-29]。其次, Fe_3S_4 的晶体结构允许电子在二价和三价铁离子间跃迁,因此该材料具有高于半导体材料的半金属性的导电性^[30-31],这一特性使得嵌入电荷的再分布变得更容易,可以减弱客体离子嵌入/脱出造成的材料结构的变化。再者,相对于氧化物材料,硫化物材料中化学键的离子性较弱,客体离子嵌入过程受到的阻力较小^[5]。最后,Paolella 等曾成功将 Fe_3S_4 应用到锂离子电池中^[32],促使我们对 Fe_3S_4 在镁二次电池中的电化学性能进行探索。相对研究成熟的 Chevrel 相正极材料, Fe_3S_4 的相对分子质量更低,能够提供更高的理论比容量($C=nF/M$);而且铁元素的储量远高于钼,这使得 Fe_3S_4 的价格更为低廉;能够在低温下合成的 Fe_3S_4 材料,相对于只能在高温下合成的 Chevrel 相材料能耗更低。

纳米结构的电极材料一般具有较大的比表面积,有利于电解液和活性材料的有效接触^[33];而且纳米材料颗粒较小,能够有效缩短离子/电子的扩散程,因而能提高插层材料的电化学性能^[34]。本文采用水热法一步合成了具有纳米结构的 Fe_3S_4 材料,并对其在镁二次电池中的电化学性能进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 Fe_3S_4 材料的合成和表征

纳米 Fe_3S_4 材料的合成参考文献^[25]的合成方法:将 8 mmol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 32 mmol *L*-半胱氨酸(*L*-cysteine) 溶解于 160 mL 去离子水中,剧烈搅拌 30 min 后,将液体转移到容量为 200 mL 的具有聚四氟

乙烯内衬的水热反应釜中。将密封的水热反应釜加热到 140~180 °C,保温 12 h,随炉冷却至室温,离心分离,用无水乙醇和去离子水将固体产物反复洗涤,随后在 80 °C 真空条件下烘干 10 h,得到黑灰色粉末。水热反应产物的物相和形貌分别采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max 2550VL/PCX)和场发射扫描电镜(FESEM, JSM7600F)进行表征。XRD 使用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154$ nm)射线源,管电压为 40 kV,扫描步长 0.01°,扫描速率 4°·min⁻¹。

1.2 电池的组装和电化学性能测试

将水热反应产物、导电剂(super-P 碳粉)、粘结剂(聚偏二氟乙烯(PVDF))按照质量比 8:1:1 混合,充分研磨后,加入适量 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂,充分搅拌制得均一的黏胶,均匀涂覆在直径为 15 mm 的圆形碳纸上,60 °C 真空干燥 5 h,制得工作电极。采用打磨光亮的金属镁片(纯度 99.9%)作为对电极,0.25 mol·L⁻¹ $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ ^[1]溶液为电解液, Celgard 2400 隔膜,与工作电极一起在手套箱中组装扣式电池(CR2032),室温陈化 12 h 后进行电化学测试。手套箱水氧含量均低于 0.1 μL·L⁻¹。

所有电化学性能测试均在室温下进行。恒流充放电测试在 Land 电池测试系统上进行,充放电电流密度为 20 mA·g⁻¹,充放电截止电压分别为 0.3 和 2.0 V。循环伏安测试(CV)和电化学交流阻抗测试(EIS)在 CHI660E 电化学工作站上完成。电池陈化 12 h 后直接进行 CV 测试,扫描速率为 0.1 mV·s⁻¹,扫描电压范围为 0.3~2.0 V。EIS 测试扫描频率范围为 100 kHz~1 MHz。

材料结构稳定性测试:在完全放电状态下停止充放电测试,静置 20 min 后,在手套箱中拆开电池,取出正极片用四氢呋喃多次冲洗;在手套箱中自然晾干后,轻轻刮下活性物质,封入特制的 XRD 样品台中进行 XRD 测试,测试条件与 1.1 部分相同。

2 结果与讨论

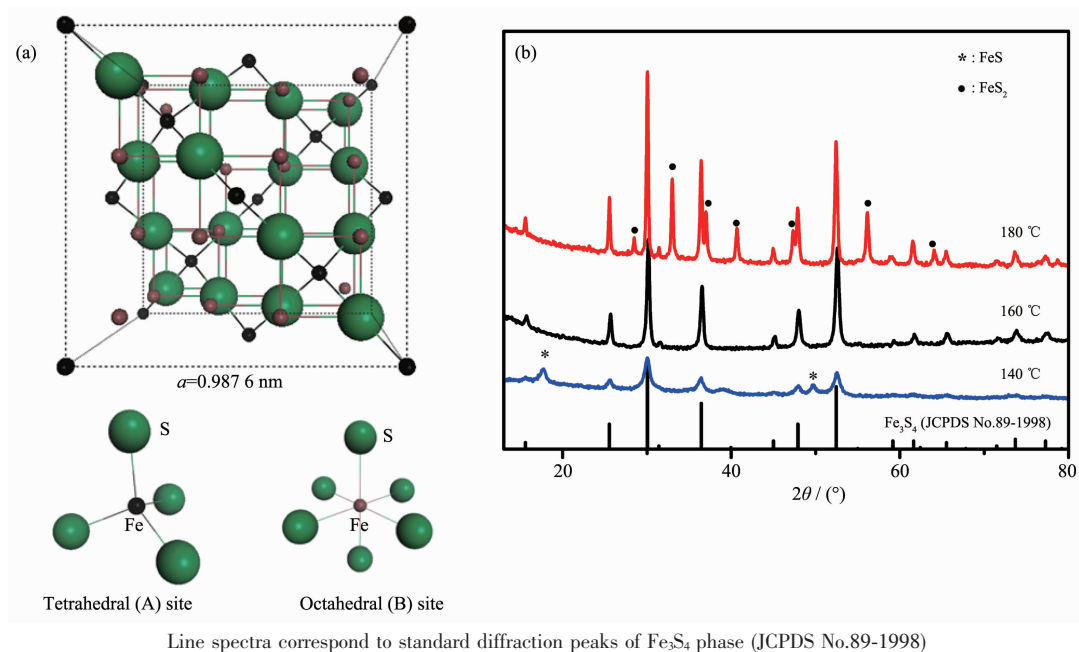
2.1 水热法合成的纳米 Fe_3S_4 材料的表征

不同温度下合成的 Fe_3S_4 材料的 XRD 图如图 1b 所示,从中可以看出,140 °C 温度下合成的产物中含有 FeS 杂质相,180 °C 合成的材料中含有 FeS_2 杂质相,而 160 °C 水热反应产物的所有 XRD 衍射峰都对应于立方 Fe_3S_4 相(JCPDS No.89-1998),没有杂质峰出现,表明该温度下的水热反应产物是纯相的 Fe_3S_4 。可见,温度过高或过低都会有杂质相生成,

只有在 160 °C 温度下能够获得纯相的 Fe_3S_4 材料。 Fe_3S_4 具有如图 1a 所示的尖晶石相晶体结构, 类似于常用作锂离子电池正极材料的尖晶石相 LiMn_2O_4 材料^[35], Fe_3S_4 也能提供 A-B-A 类型的离子扩散通道, 我们推测在电化学作用下比 Ni^{2+} 、 Ti^{2+} 等半径更小的 Mg^{2+} 应该能够可逆的嵌入 Fe_3S_4 的框架结构中。

160 °C 水热反应合成的 Fe_3S_4 材料的微观形貌

如图 2 所示。从图 2a 可以看出, 水热法合成的 Fe_3S_4 具有银耳状的微观形貌, 这种多孔结构有利于电解液的渗透, 而且能够提供较高的表面积从而提高 Fe_3S_4 材料的电化学活性。从高倍扫描照片(图 2b)中可以看出, Fe_3S_4 材料银耳状的结构是由厚度约 30 nm 的片状纳米结构相互交叉组成的, 这种较薄的片状纳米结构能够大幅缩短离子扩散程, 从而提高 Fe_3S_4 材料的电化学性能。



Line spectra correspond to standard diffraction peaks of Fe_3S_4 phase (JCPDS No.89-1998)

图 1 (a) Fe_3S_4 的晶体结构示意图; (b) 不同温度下合成的 Fe_3S_4 材料的 XRD 图

Fig.1 (a) Schematic crystal structure of Fe_3S_4 ; (b) XRD patterns of the Fe_3S_4 products prepared by hydrothermal method at different temperatures

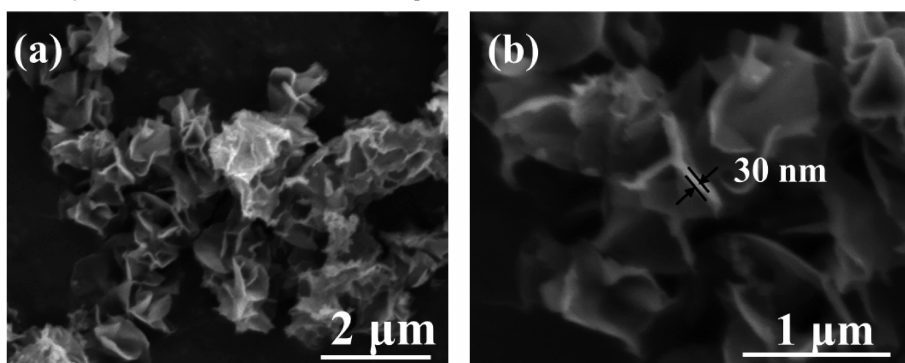


图 2 (a) 160 °C 水热法合成的 Fe_3S_4 材料的 SEM 图; (b) 高倍 SEM 图

Fig.2 (a) low and (b) high magnification SEM images of the Fe_3S_4 product prepared by hydrothermal method at 160 °C

2.2 纳米 Fe_3S_4 材料的电化学性能研究

160 °C 水热反应合成的纳米 Fe_3S_4 材料在镁二次电池中的 CV 曲线如图 3 所示。首次阴极极化扫描过程中, 在 1.3 V 处出现还原峰; 从 0.9 V 起还原电流迅速增加, 在 0.5 V 处达到最大值, 并保持该电

流至 0.3 V。在第二、三次循环中, 1.3 V 的还原峰消失, 0.9~0.3 V 电流增加到极值的现象也不再出现, 这是由于首次阴极极化过程中在 Fe_3S_4 电极上发生了不可逆的电化学反应, 该现象类似于 K- α - MnO_2 (potassium-stabilized manganese dioxide) 正极材料在

镁二次电池体系中首次放电过程形成表面膜((Mg, Mn)O 化合物)的现象^[14]。在之后的循环扫描中,2 个氧化峰先后出现在 1.3 和 1.8 V;与之对应的 2 个还原峰相互重合,出现在 0.75 V 位置。随着循环次数增加,2 个氧化峰都向低电压方向偏移,而还原峰的位置不变,氧化峰和还原峰的电压差变小,说明随着循环次数增加,电化学反应的可逆性增加。根据 Haider 等^[28]的研究,Fe₃S₄ 晶格的 A 位置和 B 位置都能够被二价阳离子嵌入,因此, CV 曲线中的两对可逆的氧化还原峰是对应于镁离子在 A 位置和 B 位置的嵌入/脱出。宽化的氧化还原峰是由材料的纳米效应造成的,较薄的纳米片能够大幅缩短离子扩散程,使离子嵌入脱出更加容易,导致 CV 曲线中的峰形不够尖锐^[32,36]。

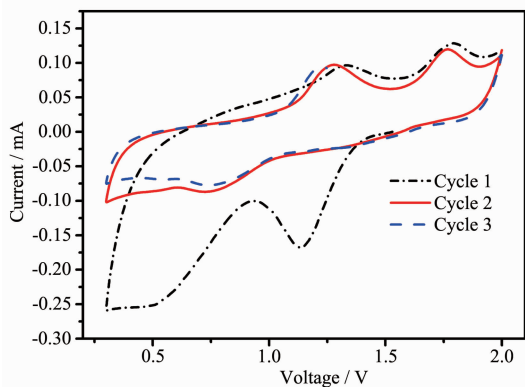


图 3 纳米 Fe₃S₄ 材料的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of the fresh cell fabricated with Fe₃S₄ working electrode

纳米 Fe₃S₄ 材料的恒流充放电曲线和循环-放电比容量曲线如图 4 所示。电池经 12 h 陈化后,开路电压仍然保持在 1.5 V 左右。从图 4a 的恒流充放电曲线中可以看出,首次放电过程中,在 1.3 V 处出现了明显的电压平台,电压降至 0.9 V 时,电压下降斜率明显降低;之后的充放电循环中,1.3 V 处的放电平台消失,在 0.9 V 出现放电平台,充电平台出现在 1.3 和 1.8 V。这一现象和 CV 测试结果一致,首次放电过程发生了不可逆的表面化学反应,之后的充放电过程对应于镁离子在 Fe₃S₄ 晶格中嵌入和脱出。从图 4b 的放电比容量-循环曲线可以看出:首次循环放电容量高达 267 mAh·g⁻¹,第二次循环降低到 215 mAh·g⁻¹,放电比容量在后续的循环中缓慢衰减,50 次循环后衰减至 110 mAh·g⁻¹,库仑效率约 90%。镁二次电池的研究还处于初期阶段,相对于其他大量新型正极材料^[37-39],Fe₃S₄ 材料具有较高

的首次放电比容量和比较好的循环稳定性。造成可嵌入电极材料容量衰减的原因主要有^[40-41]:活性材料的相转变,活性材料的溶解,电解液的分解,电极表面钝化膜的形成等。本文对充放电循环中电极材料的物相变化进行了分析,如图 5 所示,可以看出材料的结构没有发生显著变化。从充放电曲线(图 4a)还可以看出,多次充放电循环中电压平台位置没

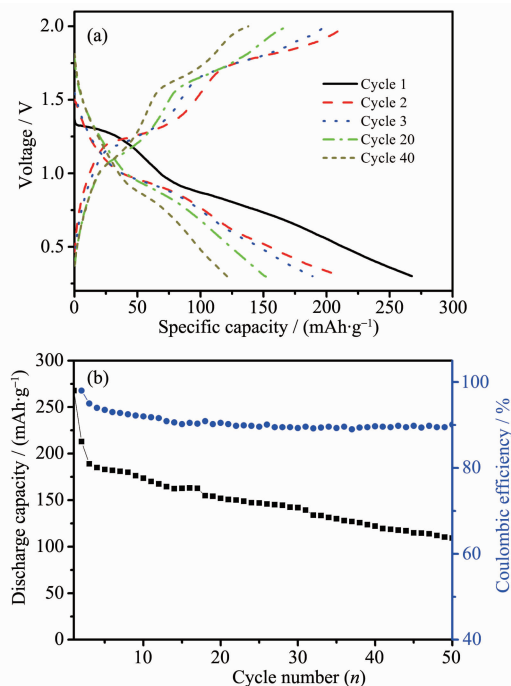


图 4 (a) 纳米 Fe₃S₄ 材料在不同循环中的充放电曲线; (b) 纳米 Fe₃S₄ 材料的恒流充放电循环-放电比容量曲线

Fig.4 (a) Selected galvanostatic charge-discharge voltage profiles of nanostructured Fe₃S₄; (b) Galvanostatic charge-discharge cycling profiles of Fe₃S₄ electrode

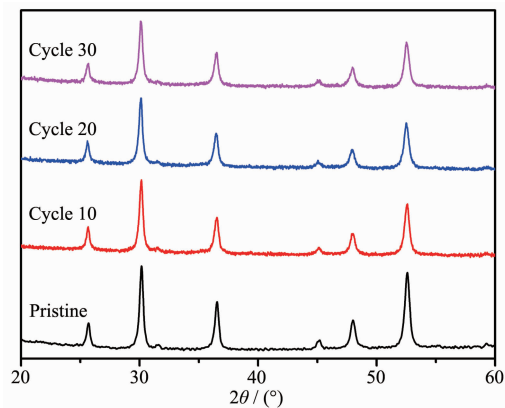
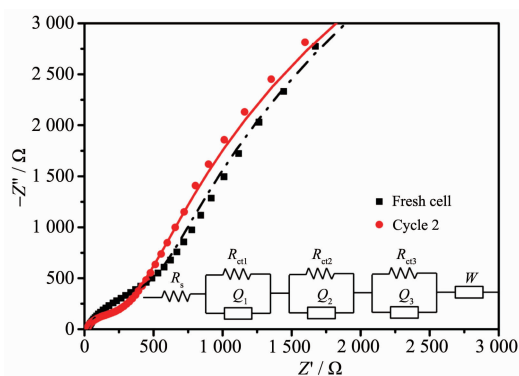


图 5 Fe₃S₄ 电极在不同循环中的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of the Fe₃S₄ electrode in the selected cycles

有明显变化,从另一角度反映了活性材料在循环过程中结构稳定性。所以本实验中造成电池容量衰减的原因并不是活性材料的相转变,可能是活性材料的溶解,电解液的分解,钝化膜的形成等原因。

交流阻抗测试是一种常用的探究电极电化学反应的测试方法, Fe_3S_4 材料在镁二次电池中的电化学交流阻抗谱如图 6 所示。陈化 12 h 的新鲜电极和第二次循环放电至 1.5 V 的电极 Nyquist 图形状和锂离子电池相似^[42-45]:由代表电荷转移阻抗的中高频半圆和代表扩散阻抗的低频斜线组成。图 5 也给出了和阻抗谱对应的等效电路图,其中 R_s 代表溶液阻抗, $(QR_{ct})_i (i=1, 2, 3)$ 代表在电极表面多层膜中的电荷转移阻抗^[46-48](Q 为固定相角元素, R_{ct} 为电荷转移电阻), W 代表离子固态扩散的 Warburg 阻抗。等效电路能够很好的拟合实验结果,表明 Fe_3S_4 电极上的电化学反应过程包括:镁离子在电解液中迁移,镁离子在电极表面多层膜中的电荷转移以及镁离子在 Fe_3S_4 晶格中的固态扩散。从图 5 可以看出新鲜电极的电荷转移阻抗值大于经过一次充放电循环后的电极的电荷转移阻抗值,说明首次放电过程形成表面膜后,电极表面的电荷转移过程更加容易。新鲜电极的 Warburg 阻抗为 4Ω , 经过一次充放电循环后, Warburg 阻抗增加为 $1\ 282 \Omega$ 。这一结果表明电极表面膜形成过程中,离子的固态扩散并不是主要的反应过程,仅有微量的镁离子嵌入到 Fe_3S_4 晶格中所以 Warburg 阻抗值极小;经过一次充放电循环之后, Warburg 阻抗值有了显著的增加,表明镁离子能够在 Fe_3S_4 晶格中进行有效的扩散。



Inset is the equivalent electrical circuit; Symbols represent experimental spectra and continuous lines represent fitted data

图 6 新鲜 Fe_3S_4 电极和第二次放电至 1.5 V 的电极的 Nyquist 图和模拟电路图

Fig.6 Nyquist plots of the fresh Fe_3S_4 electrode and the electrode discharged to 1.5 V in the second cycle

3 结 论

本文采用水热法合成了 Fe_3S_4 纳米材料,并对其在镁二次电池中的电化学性能进行研究,得到如下结论:

(1) 采用水热法在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 可一步合成纯相的 Fe_3S_4 材料,该材料具有银耳状纳米结构,片层厚度约为 30 nm 。

(2) 纳米 Fe_3S_4 正极材料能够在镁二次电池中进行可逆的充放电循环,放电电压平台为 0.9 V , 电化学阻抗测试表明镁离子能够在 Fe_3S_4 晶格中扩散。

(3) Fe_3S_4 正极材料的首次放电容量高达 $267\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次循环后衰减至 $110\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。纳米 Fe_3S_4 作为镁二次电池正极材料,具有较高的首次放电比容量和较好的循环稳定性。

参考文献:

- [1] Aurbach D, Lu Z, Schechter A, et al. *Nature*, **2000**,**407**:724-727
- [2] Saha P, Datta M K, Velikokhatnyi O I, et al. *Prog. Mater. Sci.*, **2014**,**66**:1-86
- [3] Muldoon J, Bucur C B, Oliver AG, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**:5941-5950
- [4] SHEN Jian(沈健), PEN Bo(彭博), TAO Zhan-Liang(陶占良), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2010**,**22**(2/3):515-521
- [5] Yoo H D, Shterenberg I, Gofer Y, et al. *Energ. Environ. Sci.*, **2013**,**6**:2265-2279
- [6] Levi E, Levi M D, Chasid O, et al. *J. Electroceram.*, **2009**, **22**:13-19
- [7] Levi E, Gofer Y, Aurbach D. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**:860-868
- [8] Levi E, Mitelman A, Aurbach D, et al. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**:5131-5142
- [9] Levi E, Mitelman A, Aurbach D, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:7528-7535
- [10] Levi E, Gershinshy G, Aurbach D, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**:1390-1399
- [11] Imamura D, Miyayama M. *Solid State Ionics*, **2003**,**161**:173-180
- [12] Gershinshy G, Yoo H D, Gofer Y, et al. *Langmuir*, **2013**,**29**: 10964-10972
- [13] JIAO Li-Fang(焦丽芳). *Thesis for the Doctorate of Nankai University*(南开大学博士学位论文). **2005**.
- [14] Arthur T S, Zhang R, Ling C, et al. *Acs. Appl. Mater. Inter.*, **2014**,**6**:7004-7008

- [15] Tao Z L, Xu L N, Gou X L, et al. *Chem. Commun.*, **2004**, **18**:2080-2081
- [16] Liang Y, Feng R, Yang S, et al. *Adv. Mater.*, **2011**, **23**:640-643
- [17] Liu Y, Jiao L, Wu Q, et al. *Nanoscale*, **2013**, **5**:9562-9567
- [18] Liu Y, Jiao L, Wu Q, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:5822-5826
- [19] Huang Z D, Masese T, Orikasa Y, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**:8598-8603
- [20] Nuli Y N, Yang J, Wang J L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:12594-12597
- [21] NuLi Y N, Zheng Y, Wang F, et al. *Electrochem. Commun.*, **2011**, **13**:1143-1146
- [22] Sun J Z. *Asian J. Chem.*, **2012**, **24**(5):1909-1911
- [23] Sun J Z. *Monatsh. Chem.*, **2014**, **145**:103-106
- [24] Spender M R, Coey J M D, Morrish A H. *Can. J. Phys.*, **1972**, **50**:2313-2326
- [25] Cao F, Hu W, Zhou L, et al. *Dalton Trans.*, **2009**, **42**:9246-9252
- [26] Chang L, Rainford B D, Stewart J R, et al. *J. Geophys. Res.*, **2009**, **114**:B07101
- [27] Coey J, Spender M, Morrish A. *Solid State Commun.*, **1970**, **8**:1605-1608
- [28] Haider S, Grau-Crespo R, Devey A J, et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2012**, **88**:275-282
- [29] Martic M, Jakab-Simon I N, Haahr L T, et al. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2013**, **18**:261-276
- [30] Roberts A P, Chang L, Rowan C J, et al. *Rev. Geophys.*, **2011**, **49**:RG1002
- [31] Dekkers M J, Passier H F, Schoonen M A. *Geophys. J. Int.*, **2000**, **141**:809-819
- [32] Paolella A, George C, Povia M, et al. *Chem. Mater.*, **2011**, **23**:3762-3768
- [33] Guo Y G, Hu J S, Wan L J. *Adv. Mater.*, **2008**, **20**:2878-2887
- [34] Devan R S, Patil R A, Lin J H, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, **22**:3326-3370
- [35] Tarascon J M. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, **134**(6):1345-1351
- [36] Reddy M V, Yu T, Sow C H, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, **17**(15):2792-2799
- [37] Mizuno Y, Okubo M, Hosono E, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:13055-13059
- [38] Zhang R, Yu X, Nam K W, et al. *Electrochem. Commun.*, **2012**, **23**:110-113
- [39] Yu L, Zhang X. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **278**:160-165
- [40] TANG Zhi-Yuan(唐致远), RUAN Yan-Li(阮艳莉). *Prog. Chem.*(化学进展), **2005**, **17**(1):1-7
- [41] MA Ling(马苓), DU Guang-Yuan(杜光远), XU Qiang(徐强), et al. *Chinese J. Power Sources*(电源技术), **2014**, **38**(3):553-556
- [42] ZHUANG Quan-Chao(庄全超). *Thesis for the Doctorate of Xiamen University*(厦门大学博士学位论文). **2007**.
- [43] WANG Lian-Liang(王连亮), SUN Zhi-Zhong(孙志中), YI Wen-Tao(伊文涛), et al. *J. Salt Lake Res.*(盐湖研究), **2008**, **16**(4):21-26
- [44] ZHUANG Quan-Chao(庄全超), XU Shou-Dong(徐守冬), QIU Xiang-Yun(邱祥云), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2010**, **22**:1044-1057
- [45] QIU Xiang-Yun(邱祥云). *Thesis for the Doctorate of China University of Mining*(中国矿业大学博士学位论文). **2013**.
- [46] Aurbach D, Levi M D, Levi E. *Solid State Ionics*, **2008**, **179**:742-751
- [47] Aurbach D, Gofer Y, Schechter A, et al. *J. Power Sources*, **2001**, **97**:269-273
- [48] Levi M D, Gizbar H, Lancry E, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, **569**:211-223