

采用复合锂源制备的 LiFePO_4/C 材料及其碳含量优化

吴 关 周盈科*

(武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘要: 采用 Li_2CO_3 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为复合锂源制备 LiFePO_4/C 材料, 同时优化了材料中的碳含量。由于氢氧化锂的熔点低于碳酸锂, 在同样的烧结温度下, 采用复合锂源可以获得更佳的熔融状态, 在高温合成过程中使锂离子具有更高的扩散性, 能够更顺利地得到高纯度的 LiFePO_4 晶相。通过优化碳包覆量达到提高导电性与控制晶粒尺寸的目的, 使材料晶相结构完整, 纯度高, 表现出优秀的加工性能与电化学性能。所制得的 LiFePO_4/C 材料放电克容量达到 $158.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在全电池中经过 100 d 存储后容量保持率仍然高于 94.0%, 具有优异的长期可靠性。

关键词: 磷酸铁锂; 锂源; 碳含量; 长期可靠性

中图分类号: O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)05-0850-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.118

Preparation by Employing Mixed Lithium Source and Carbon Content Optimization of LiFePO_4/C Materials

WU Guan ZHOU Ying-Ke*

(State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The LiFePO_4/C composites have been successfully synthesized by adopted Li_2CO_3 and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ as mixed lithium source, the carbon content of the as-prepared LiFePO_4/C materials have been optimized. Since the melting point of LiOH is lower than that of Li_2CO_3 , adopt mixed lithium source can achieve better melting state at the same temperature, and favors the conductivity of lithium ions during the high temperature synthetic process to obtain pure LiFePO_4 structure. The carbon content of LiFePO_4/C composites were optimized to improve the electroconductivity and control the particle size. The LiFePO_4/C cathode displayed excellent crystal structure, processability and electrochemical performances. The discharge capacity of the as-obtained LiFePO_4/C composites is as high as $158.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, after 100 days storage, the capacity retention of full cells is still maintained higher than 94.0%, representing the superior long-term reliability of the optimized LiFePO_4/C material.

Keywords: LiFePO_4 ; lithium source; carbon content; long-term reliability

0 引 言

锂离子电池在电动工具市场、电动汽车(EV)市场和储能系统(ESS)中的应用日益普遍, 从当前的发展趋势看, 未来锂离子电池在人们的日常生活中将被更加广泛地应用^[1-3]。迄今为止, 锂离子电池的性

能特征主要取决于所采用的正极材料^[4-6]。锂离子电池的能量密度、功率密度与使用寿命, 也主要受到正极材料动力学性能的制约。 LiFePO_4/C 材料作为一种具有优秀循环性能、高安全性能与低成本的正极材料, 已经较为成熟地商业化生产, 并应用于电动工具、电动汽车与储能系统等领域。目前, 固相合

收稿日期: 2017-12-19。收修改稿日期: 2018-03-12。

国家自然科学基金(No.51372178)和湖北省自然科学基金(No.2013CFA021)资助项目。

*通信联系人。E-mail: Zhouyingke@wust.edu.cn

成法仍然是商业化应用最广泛的 LiFePO_4/C 材料制备方法,这主要是由于固相合成法易于大规模复制生产,工业生产过程易于控制,生产成本较低廉^[7-10]。

由于 LiFePO_4 材料的本征电子电导率与锂离子扩散速率极低,需要在颗粒表面进行碳包覆以改善其动力学性能^[11]。包覆碳层的存在能够提高材料的电导率,控制材料的颗粒尺寸,但是碳包覆量会影响材料的比表面积与加工性能^[12-17]。因此优化碳包覆量是获得具有最优综合性能 LiFePO_4/C 材料的必要研究课题^[18-19]。本文以 FePO_4 为前驱物,创新地采用 Li_2CO_3 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为复合锂源,通过过固相合成法制备了具有不同碳含量的 LiFePO_4/C 材料,对所制备的 LiFePO_4/C 样品进行了全面的物理性质、加工性能与电化学性能测试,最终确定了 LiFePO_4/C 材料的最优碳包覆量。本文采用 Li_2CO_3 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为复合锂源制备 LiFePO_4/C 材料,不同于商业化 LiFePO_4/C 材料常用的固相合成法单纯使用 Li_2CO_3 为锂源。所制得的 LiFePO_4/C 材料晶相结构完整、纯度高、无杂相,表现出优秀的加工性能与电化学性能。

1 实验方法

1.1 LiFePO_4/C 材料的制备

以 $\text{FePO}_4(\geq 99.5\%(w/w))$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3(\geq 99.5\%(w/w))$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}(\geq 99.5\%(w/w))$ 与葡萄糖 $(\geq 99.5\%(w/w))$ 为原料,所采用的 FePO_4 原料中 $n_{\text{Fe}}:n_{\text{P}}=0.97:1$,复合锂源由 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 Li_2CO_3 按照质量比 2:8 混合而成,通过调节复合锂源的用量使 $n_{\text{Li}}:n_{\text{Fe}}:n_{\text{P}}=1.02:0.97:1$ 。将 FePO_4 、复合锂源、葡萄糖依次加入砂磨机中,以去离子水为溶剂,经过充分研磨后得到混合均匀的流态浆料,使用喷雾干燥器将浆料干燥后,在 N_2 气氛下升温至 720°C 进行煅烧并保温 10 h,最后经过气流粉碎机破碎得到 LiFePO_4/C 材料。在制备过程中通过控制葡萄糖的添加量,控制最终所得 LiFePO_4/C 材料的碳含量。本文共制备了 4 个具有不同碳含量的 LiFePO_4/C 样品,设计碳含量的质量百分数分别为 1%、2%、3% 与 4%,并分别将样品命名为 LFP-C-1、LFP-C-2、LFP-C-3 与 LFP-C-4。

1.2 LiFePO_4/C 样品表征

用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(XRD)测试 LiFePO_4/C 的晶型结构,使用波长 λ 为 $0.154\ 18\ \text{nm}$ 的 $\text{Cu K}\alpha$ 射线为发射源,在 $40\ \text{kV}$ 的管电压和 $100\ \text{mA}$ 的管电流, $2\theta=15^\circ\sim 85^\circ$ 的扫描范围内进行测试。

使用 TriStar II 3020 型比表面积测试仪,以氮气吸附-脱附的方法测试样品的比表面积,在实验前将粉体在 200°C 下真空处理 3 h 以排除表面吸附物质对实验的影响,采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法计算确定样品的比表面积大小。使用 Dekai HCS-140 型碳硫分析仪测试所得 LiFePO_4/C 样品中的碳含量,灼烧温度为 $1\ 200^\circ\text{C}$,采用红外光度法测算样品的碳含量。使用 ZEISS Sigma-02-33 型扫描电子显微镜(SEM)在 $10\ \text{kV}$ 工作电压下对所得样品进行测试。使用 FEI F20 型透射电镜(TEM)在 $10\ \text{kV}$ 工作电压下观测样品的微观形貌。

1.3 LiFePO_4/C 电化学性能测试

首先采用以单质锂作为对电极的模拟电池即半电池对所得样品进行电化学性能测试,扣式电池的充放电测试在 $2.0\sim 3.8\ \text{V}$ 电压范围内进行,采用 Land BTS-5V-50 mA 电池测试系统。扣式电池的制作方法如下:首先称取质量比为 90:5:5 的 LiFePO_4/C 、Super-P 和 PVDF,并充分搅拌形成浆料,将经过充分搅拌分散后的浆料涂覆于集流体铝箔上,随后将极片在 85°C 下干燥,并使用辊压机进行冷压获得均匀平整的极片。使用冲片机将极片制成直径为 $14\ \text{mm}$ 的圆片,并再次干燥。称量极片质量并计算活性物质质量后,将极片在使用高纯氩气保护的手套箱中组装成 2430 型扣式电池,正极极片中的活性材料质量为 $8.4\sim 9.1\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。扣式电池中使用的负极为金属锂片。

对所制得的扣式电池样品在 $2.0\sim 4.2\ \text{V}$ 电压范围内,使用 Bio-Logic VMP3B 型电化学工作站以 $0.1\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行循环伏安(CV)测试。采用 ZAHNER Im6ex 型电化学工作站以 $5\ \text{mV}$ 的外加交流信号幅值,在 $100\ \text{mHz}\sim 1\ \text{MHz}$ 扫描频率范围内对所制得的电极样品进行交流阻抗(EIS)测试。

为进一步确认所制得的样品在实际应用过程中的长期可靠性,还针对所得 LiFePO_4/C 材料制作以商业化人造石墨为负极的额定容量为 $2\ \text{Ah}$ 的软包全电池并测试其电化学性能。软包全电池制作方法如下:称取质量比为 94:2:4 的 LiFePO_4/C 、Super-P 和 PVDF,并在 NMP 溶液中均匀分散,通过调节 NMP 的加入量将浆料的固含量控制在 50%左右,黏度控制在 $5\ 000\sim 8\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右。再将搅拌均匀的浆料过筛后经过涂覆、干燥、冷压、分条得到活性物质为 LiFePO_4/C 的阴极极片。随后将阴极极片、隔离膜、活性物质为石墨的阳极极片卷绕成裸电芯,

使用铝塑膜进行塑封后,经过注液、老化、除气、再封装即得到待测的软包全电池。对所制得的软包全电池样品在 2.0~3.65 V 电压范围内,在 1C 倍率下,使用 Neware 5V30A 电池测试系统测试全电池的长期存储性能。

2 结果与讨论

2.1 物理特性测试

通过碳硫分析仪确认了 4 个样品的实际碳含量,LFP-C-1、LFP-C-2、LFP-C-3 与 LFP-C-4 样品的实测碳含量分别为 1.03%、1.95%、2.92%与 4.11% (*w/w*),与设计值十分接近。通过氮气吸附-脱附测试仪测得 LFP-C-1、LFP-C-2、LFP-C-3 与 LFP-C-4 材料的比表面积分别为 13、16、20 与 24 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,说明随着碳含量的增加,材料的比表面积也显著增加,这主要是由于包覆在 LiFePO_4 颗粒表面的有机裂解碳具有很高的比表面积, LiFePO_4/C 的比表面积增加主要是由于表面包覆碳导致的。

2.2 XRD 测试

图 1 为样品的 XRD 图,与标准卡片 PDF No. 83-2092 对比可知,4 个样品均能归属于橄榄石型结构 LiFePO_4 ^[20]。所有样品的 XRD 图中均没有出现杂峰,说明具有不同碳含量的 4 个 LiFePO_4/C 材料均显示出良好的晶型结构。尽管 4 个 LiFePO_4/C 样品具有不同的碳含量,但在 XRD 图中均未发现碳的特征峰,这主要是由于葡萄糖高温裂解后产生的碳大部分都是以无定形的状态存在且总量较低。

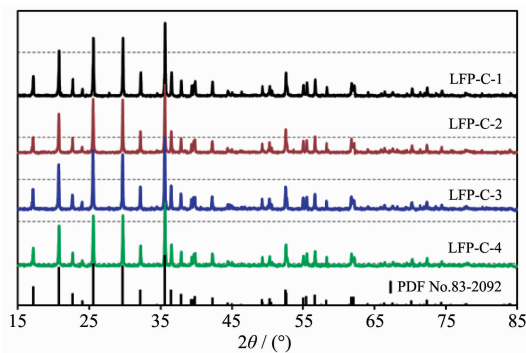


图 1 四个 LiFePO_4/C 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of as-prepared LiFePO_4/C samples

2.3 SEM 与 TEM 表征

图 2(a~d)分别为 LFP-C-1、LFP-C-2、LFP-C-3 与 LFP-C-4 材料的 SEM 图。材料的一次颗粒粒径随着碳含量的增加而减小,LFP-C-1 材料由于碳含量仅为 1.03%,样品中存在微米级的大颗粒。LFP-C-1 与

LFP-C-2 样品中均未发现明显过剩的残留碳,说明 LiFePO_4/C 材料中的碳含量低于 2%时包覆效果较好,颗粒表面状态较稳定。当碳含量提高至 3%左右时,LFP-C-3 样品中可观测到明显的残余裂解碳分布在颗粒表面,碳含量提高至 4%左右时,LFP-C-4 样品中的裂解碳已经严重过剩,这些过剩的碳材料并未较好地包覆 LiFePO_4 颗粒,反而直接导致了材料的比表面积显著增大,可能加剧材料与电解液之间的副反应,对循环与存储等电化学性能的发挥造成不利影响。因此, LiFePO_4/C 材料中的碳含量应尽量控制在 3%以内,减少样品中多余的裂解碳,使材料具有较高导电能力的同时,尽可能避免与电解液发生副反应,平衡导电率与综合电性能^[21-22]。

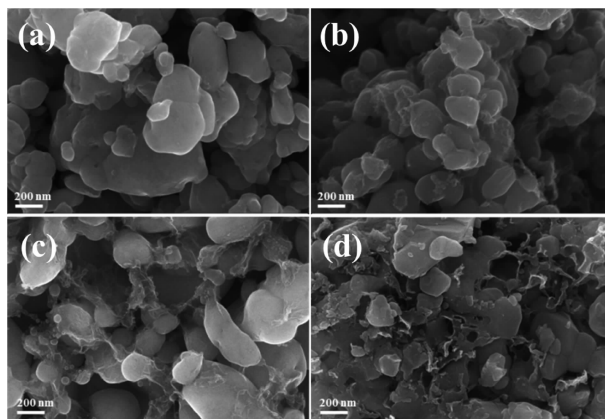


图 2 (a) LFP-C-1, (b) LFP-C-2, (c) LFP-C-3 和(d) LFP-C-4 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of (a) LFP-C-1, (b) LFP-C-2, (c) LFP-C-3 and (d) LFP-C-4

为了进一步验证不同碳含量对表面包覆状态的影响,分别对 4 个样品进行了 TEM 表征(图 3)。由于 LFP-C-1 材料的碳含量仅为 1.03%, LiFePO_4 颗粒表面包覆的碳层厚度仅为 1 nm 左右,且出现了表面包覆不连续的现象(图 3a),使得材料的导电能力得不到充分提高。碳含量为 2%左右的 LFP-C-2 材料的表面包覆碳层厚度为 3~5 nm,包覆效果连续且均匀,是包覆效果最佳的样品(图 3b)。而当碳含量进一步提高时,LFP-C-3 与 LFP-C-4 材料的颗粒表面均出现了明显的过剩碳材料(图 3(c,d)),这些过剩的碳材料并未紧密地包覆于 LiFePO_4 颗粒表面,不能达到显著提高材料导电性的目的,反而会增加副反应,恶化电化学性能。TEM 与 SEM 表征结果一致,证明当碳含量在 2%左右时, LiFePO_4 颗粒获得了最优的包覆效率与效果。

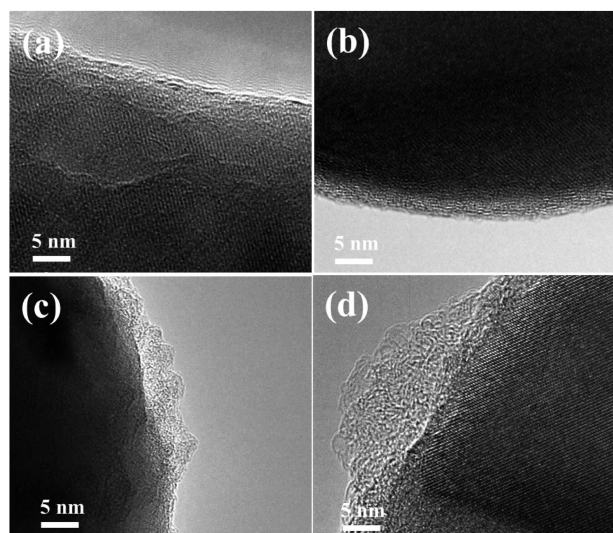


图3 (a) LFP-C-1, (b) LFP-C-2, (c) LFP-C-3, (d) LFP-C-4 的 TEM 图

Fig.3 TEM images of (a) LFP-C-1, (b) LFP-C-2, (c) LFP-C-3 and (d) LFP-C-4

2.4 扣式电池倍率性能测试

图 4(a~d)分别为 LFP-C-1、LFP-C-2、LFP-C-3 与 LFP-C-4 样品的扣式电池倍率放电性能曲线。对比倍率放电曲线可知,LFP-C-1 材料在大倍率放电时的电压平台最低,LFP-C-2 次之,而 LFP-C-3 与 LFP-C-4 材料在大倍率放电时均展现出较高的电压平

台,说明碳含量仅为 1.03%的 LFP-C-1 材料受限于动力学性能,在大倍率放电时表现出较大的极化,随着碳含量的增加,材料的导电性能得到提升,极化也随之减小。在大倍率放电时,4 个样品的放电克容量也随着碳含量的增加而增加,如 2C 放电时,LFP-C-1、LFP-C-2、LFP-C-3 与 LFP-C-4 的放电克容量分别为 104.0、128.3、138.7 与 138.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,5C 放电时,LFP-C-1、LFP-C-2、LFP-C-3 与 LFP-C-4 的放电克容量分别为 77.2、105.7、126.8 与 124.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,说明碳含量越高 LiFePO_4/C 材料的大倍率放电能力越强,而当碳含量达到 3%左右时,进一步提高碳含量已无法明显改善倍率性能。但是,在小倍率放电时,却出现了不同于大倍率放电时的规律,即碳含量为 1.95%的 LFP-C-2 样品表现出了较高的放电克容量。在 0.1C 倍率下放电时,LFP-C-1、LFP-C-2、LFP-C-3 与 LFP-C-4 的放电克容量分别为 148.9、158.7、157.2 与 158.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 0.2C 倍率放电时,LFP-C-1、LFP-C-2、LFP-C-3 与 LFP-C-4 的放电克容量分别为 145.6、156.5、152.6 与 153.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。结合前文的 SEM 形貌分析,这主要是由于当碳含量在 2%左右时, LiFePO_4 颗粒获得了最优的包覆效率与效果,使得小倍率下 LFP-C-2 具有最高的克容量,但由于 LFP-C-2 的总碳含量只有 1.95%,

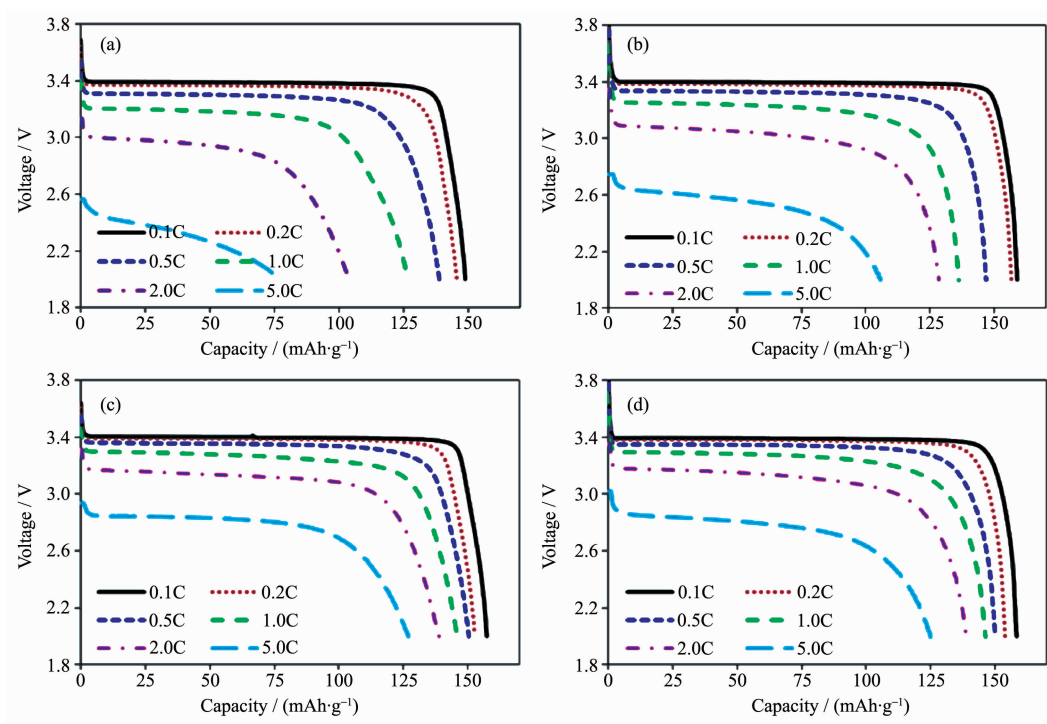


图4 (a) LFP-C-1, (b) LFP-C-2, (c) LFP-C-3, (d) LFP-C-4 的倍率性能图

Fig.4 Rate performances of (a) LFP-C-1, (b) LFP-C-2, (c) LFP-C-3 and (d) LFP-C-4

其实际导电能力低于碳含量分别为 2.92% 和 4.11% 的 LFP-C-3 和 LFP-C-4, 所以在大倍率下依然存在较大极化, 克容量低于 LFP-C-3 与 LFP-C-4。

2.5 扣式电池循环测试

图 5 为 4 个样品的 0.5C 充放电循环曲线对比图。4 个样品的循环测试均在 0.1C 倍率下经过 2 次循环活化后进行, 在进行了 60 次 0.5C 充放电循环后, LFP-C-1、LFP-C-2、LFP-C-3 与 LFP-C-4 材料的容量保持率分别为 91.3%、99.0%、97.0% 与 96.4%。相较而言, LFP-C-1 样品表现出的循环性能最差, 这是因为 LFP-C-1 的碳包覆量仅为 1.03%, 无法完全包覆 LiFePO_4 颗粒表面, 使得 LiFePO_4 颗粒本体与电解液直接接触发生副反应, 反应产物使内阻增大, 循环性能变差。LFP-C-3 与 LFP-C-4 材料中存在多余的裂解碳, 这部分裂解碳对提高材料的导电性能已无明显作用, 却大大提高了材料的比表面积, 为材料与电解液之间的副反应提供了大量的活性位点, 因此循环性能也受到不利影响。而 LFP-C-2 材料碳包覆量适中, 既保证了 LiFePO_4 颗粒被碳层较完整地包覆, 材料中又不存在多余的裂解碳, 具有优秀的表面结构稳定性, 因此表现出最优的循环性能。

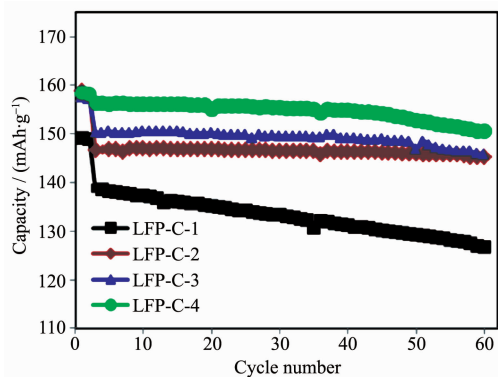


图 5 四个样品的循环性能曲线对比图

Fig.5 Comparative cyclic curves of four samples

2.6 扣式电池动力学性能测试

对 LiFePO_4 材料进行碳包覆的过程能够改善其电子导电性, 且碳包覆能够抑制 LiFePO_4 一次颗粒粒径的生长从而提高其锂离子扩散性^[23-24], 所以碳包覆量对材料的动力学性能有显著地影响。图 6(a, b) 分别为 4 个样品在 25 °C 与 0 °C 的 EIS 对比曲线, 图 7 为 4 个样品的 CV 对比曲线。在 25 °C 时, LFP-C-1、LFP-C-2、LFP-C-3、LFP-C-4 的电荷转移阻抗分别为 395、142、86、48 Ω; 在 0 °C 时, LFP-C-1、LFP-C-

2、LFP-C-3、LFP-C-4 的电荷转移阻抗分别为 493、197、136、69 Ω。碳含量越高的样品, 其电化学阻抗越低, 说明 LiFePO_4/C 的碳包覆量是影响其动力学性能的关键因素, 提高碳包覆量能够显著地降低材料的电化学阻抗。LFP-C-1 材料在不同温度下的阻抗均远大于其他 3 个样品, 其受温度的影响也非常明显, 说明 1.03% 的碳包覆量不能够满足材料的性能需求。

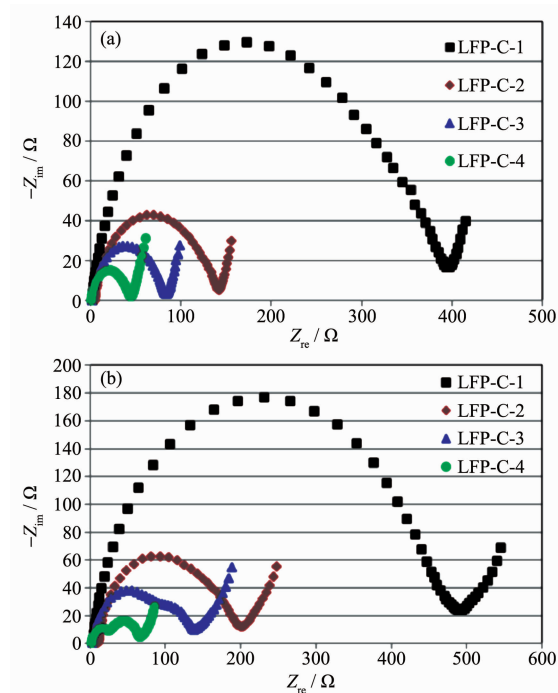


图 6 在(a) 25 和(b) 0 °C 下 4 个样品的 EIS 图谱

Fig.6 EIS spectra of four samples at (a) 25 and (b) 0 °C

由图 7 中可知, LFP-C-2、LFP-C-3 与 LFP-C-4 三个样品的 CV 曲线略有差异, 但整体处于同一水平内, LFP-C-1 样品的氧化还原峰最宽泛, 进一步表明了 LFP-C-1 材料的极化最大, LFP-C-3 样品的氧化还原峰最尖锐电压差值最小, 这主要是由于 LFP-C-

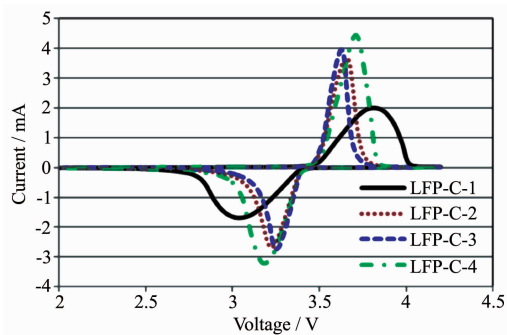


图 7 四个样品的 CV 图

Fig.7 CV curves of four samples

3 样品的碳含量较高,导电性能优于 LFP-C-2 材料,而由残余裂解碳引发的副反应较 LFP-C-4 材料少。

2.7 全电池长期存储性能测试

为了验证具有不同碳含量的 LiFePO_4/C 材料在实际应用时的性能表现,本文制作了软包全电池对 4 个样品分别进行实效性能测试,所制作的全电池使用商品化的石墨和电解液进行电芯体系匹配,软包全电池的额定容量为 2 000 mAh。

图 8(a,b)分别为 4 个样品在 25 与 60 $^{\circ}\text{C}$ 下的存储性能对比图,由测试结果可知,样品在常温与高温下的存储性能表现出一致的趋势,即存储性能与碳含量呈负相关,碳含量越高的材料存储性能越差^[25-26]。由于 LFP-C-1 材料的碳含量仅为 1.03%,比表面积也最小,其在存储过程中提供给电解液与材料发生表面副反应的活性位点最少,因此 LFP-C-1 材料在存储过程中损失的容量最少,表现出最优的存储性能。而 LFP-C-4 材料由于碳含量达到 4.11%,材料中存在大量多余的无定形热裂解碳,这些碳材料的比表面积相当大,显著增加了材料与电解液的接触面积,为材料与电解液之间的副反应提供了活性位点与反应场所,材料与电解液之间发生副反应会消耗体系内部的活性锂,造成容量损失,因此 LFP-C-4 存储性能差,且对温度敏感,高温下存储后

的容量保持率降幅更加明显。4 个样品在存储过程中表现出不同容量衰减速率,碳含量为 1.95% 的 LFP-C-2 材料的容量衰减速率较 LFP-C-1 材料略有增加。LFP-C-3 样品的碳含量达到 2.92%,存储性能明显恶化。在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下存储 78 d 后,碳含量较高的 LFP-C-3 与 LFP-C-4 样品的容量保持率分别仅为 87.1% 与 83.6%。结合存储测试与其他电化学性能测试结果可知, LiFePO_4/C 材料的包覆碳含量需要控制在一定范围内,以获得优秀的长期存储性能,同时兼顾其他电化学性能,采用本文介绍的固相合成法制备 LiFePO_4/C 材料时,应将碳含量的上限控制在 2% 左右。

3 结 论

本文使用固相合成法,以 FePO_4 为前驱物, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 Li_2CO_3 为复合锂源,葡萄糖为碳源,制备了 4 个具有不同碳含量的 LiFePO_4/C 材料。在测试表征过程中,4 个 LiFePO_4/C 材料由于碳含量的差异表现出了不同的电化学性能,通过对测试数据的系统分析,得出主要结论如下:

(1) 采用 Li_2CO_3 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为复合锂源合成 LiFePO_4/C 材料,在高温下可以具有良好的熔融状态,所制得的 LiFePO_4/C 材料具有优良的晶相结构与电化学性能;

(2) 适当提高 LiFePO_4/C 的碳包覆量能够改善材料的电导率,并有效地控制一次颗粒粒径从而提高锂离子扩散能力,改善动力性能;

(3) LiFePO_4/C 材料碳含量为 1% 左右时,包覆量过低,导致材料的导电性差,体系内阻大,循环性能不佳,而当碳含量为 3% 与 4% 左右时,包覆量过高,导致材料的比表面积过大,体系副反应多,也使得循环性能恶化,长期存储后的界面稳定性变差。而包覆碳含量为 1.95% 的 LFP-C-2 样品,表面包覆状态良好,碳包覆层在 LiFePO_4 颗粒表面均匀连续包覆,材料中不存在过剩的碳,表现出最优的电化学性能。

参考文献:

- [1] Sun C W, Rajasekhara S, Goodenough J B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(7):2132-2135
- [2] Prosini P P, Zane D, Pasquali M. *Electrochim. Acta*, **2001**, **46**(23):3517-3523

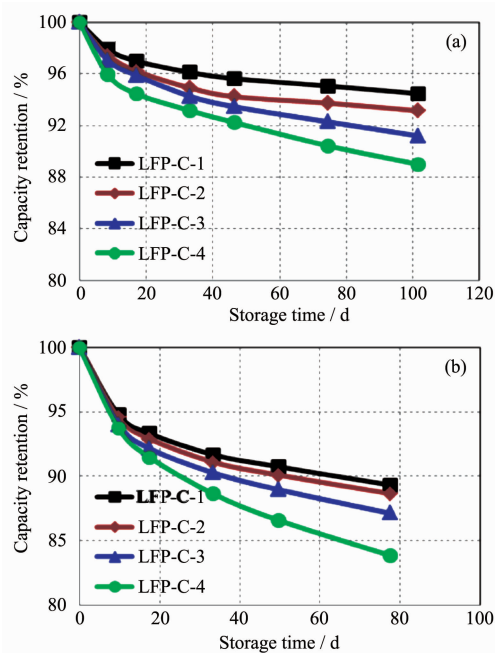


图 8 四个样品在(a) 25 和(b) 60 $^{\circ}\text{C}$ 下的全电池存储性能曲线

Fig.8 Storage curves of four samples at (a) 25 and (b) 60 $^{\circ}\text{C}$

- [3] WANG Xiao-Jian(王小建), REN Jun-Xia(任俊霞), LI Yu-Zhan(李宇展), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005**,**21**(2):249-252
- [4] CHEN Yu(陈宇), WANG Zhong-Li(王忠丽), YU Chun-Yang(于春洋), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2008**,**24**(8):1498-1502
- [5] Wilcox J D, Doeff M M, Marcinek M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**,**154**(5):A389-A395
- [6] Recham N, Dupont L, Courty M, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**(6):1096-1107
- [7] XIAO Zheng-Hui(肖正辉), LI Xue-Liang(李学良), CHEN Fei(陈飞), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), **2012**,**40**(12):1823-1827
- [8] ZHU Ling-Zhi(朱令之), WANG Chen-Xu(王晨旭), HAN En-Shan(韩恩山), et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展), **2010**,**29**(10):1927-1934
- [9] Liu H, Li C, Zhang H P, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**159**(1):717-720
- [10] Murugan A V, Muraliganth T, Manthiram A. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(112):46-54
- [11] LU Jun-Biao(卢俊彪), TANG Zi-Long(唐子龙), ZHANG Zhong-Tai(张中太), et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), **2005**,**20**(3):666-670
- [12] NI Jiang-Feng(倪江锋), ZHOU Heng-Hui(周恒辉), CHEN Ji-Tao(陈继涛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005**,**21**(4):472-476
- [13] Wang L, He X M, Sun W T, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**(11):5632-5636
- [14] Huang Y H, Park K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **2015**,**153**(12):A2282-A2286
- [15] Chueh W C, Gabaly F E, Sugar J D, et al. *Nano Lett.*, **2013**,**13**(3):866-872
- [16] Liu H, Xie J Y, Wang K. *J. Alloys Compd.*, **2008**,**459**(1):521-525
- [17] XIAO Zheng-Wei(肖政伟), HU Guo-Rong(胡国荣), DU Ke(杜柯), et al. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), **2007**,**17**(12):2040-2045
- [18] NI Jiang-Feng(倪江锋), ZHOU Heng-Hui(周恒辉), CHEN Ji-Tao(陈继涛), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2004**,**20**(6):582-586
- [19] Zhang X Y, Van H M, Singh D P, et al. *Nano Lett.*, **2014**,**14**(5):2279-2285
- [20] Lu F, Zhou Y C, Liu J, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**,**56**(24):8833-8838
- [21] YU Feng(于锋), ZHANG Jing-Jie(张敬杰), YANG Yan-Feng(杨岩峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(1):42-46
- [22] Lin C J, Xu S C, Li Z, et al. *J. Power Sources*, **2015**,**294**:633-642
- [23] Chang Y C, Peng C T, Hung I M. *J. Mater. Sci.*, **2014**,**49**(20):6907-6916
- [24] Wang J J, Sun X L. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**(1):5163-5185
- [25] Saravanan K, Reddy M V, Balaya P, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**19**(5):605-610
- [26] Popovic J, Demircakan R, Tornow J, et al. *Small*, **2011**,**7**(8):1127-1135