

钨掺杂对锂离子电池 LiNiO_2 正极材料性能的影响

孔祥泽 李东林* 王子匀 贺 欣 李童心 周小荣 樊小勇 苟 蕾

(长安大学材料科学与工程学院, 新能源材料与器件研究所, 西安 710064)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了钨掺杂镍酸锂正极材料($\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$, $x=1\%$ 、 3%), 研究了钨掺杂对 LiNiO_2 正极材料电化学性能的影响。结果表明, 钨掺杂明显地改善了 LiNiO_2 的充放电循环性能, 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度和 $2.5 \sim 4.5 \text{ V}$ 电压范围的测试条件下, $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 材料循环 400 次后的容量保持率为 62.51% , 而 LiNiO_2 在相同循环条件下的保持率仅为 47.06% 。同时, 钨掺杂也提升了 LiNiO_2 的充放电倍率性能, 掺杂材料在每一个倍率下放电比容量均高于未掺杂材料。

关键词: 锂离子电池; LiNiO_2 ; 钨掺杂; 电化学性能

中图分类号: O614.111; O614.61+3; O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)07-1169-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.147

Effect of W-Doping on Electrochemical Performance of LiNiO_2 Cathode for Lithium-Ion Batteries

KONG Xiang-Ze LI Dong-Lin* WANG Zi-Yun HE Xin

LI Tong-Xin ZHOU Xiao-Rong FAN Xiao-Yong GOU Lei

(New Energy Materials and Devices Laboratory, School of Materials Science
and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: W-doping LiNiO_2 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$, $x=1\%$ and 3%) cathode materials were prepared by sol-gel method. The effects of W-doping on electrochemical performances of LiNiO_2 materials were studied. The results showed that W-doping significantly improved the cycle performance of LiNiO_2 during charge-discharge process. The capacity retention of the $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ was 62.51% at a current density of $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ after 400 cycles in the voltage of $2.5 \sim 4.5 \text{ V}$, while the LiNiO_2 was only 47.06% . In addition, the rate performance of LiNiO_2 was improved at the same current rates.

Keywords: Li-ions batteries; LiNiO_2 ; W-doping; electrochemical performance

0 引 言

自索尼公司发明出第一批商用锂离子电池后, 锂离子电池便迅速引起了人们的广泛关注^[1-2]。近年来人们致力于研究高能量密度的锂离子电池, 但目前限制其能量密度的主要因素是正极材料^[3]。迄今为止, 已商品化的锂离子电池正极材料主要有 LiFePO_4 和 LiCoO_2 , 其中, LiFePO_4 的能量密度较低,

很难满足电动汽车的续航要求; LiCoO_2 性能稳定、倍率性能良好, 但是实际容量较低(仅 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右)。与 LiFePO_4 和 LiCoO_2 相比, 富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni} \dots$)^[4-5] 虽具有高达 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量, 但结构复杂^[6-8], 致命缺点是随着充放电过程的进行放电平台急速衰减^[9-12]。因此, 需要寻找其他性能稳定的高能量正极材料。值得一提的是, LiNiO_2 正极材料具有和

收稿日期: 2018-12-26。收修改稿日期: 2019-05-06。

国家自然科学基金(No.21473014, 21073021)资助项目。

*通信联系人。E-mail: dlli@chd.edu.cn

LiCoO₂ 类似的层状结构和较高的理论比容量(274 mAh·g⁻¹),还克服了 LiCoO₂ 价格昂贵、资源短缺、污染严重等缺点。但 LiNiO₂ 的循环稳定性还不能满足新一代动力电池的要求,因此,有必要对 LiNiO₂ 进行更为深入的研究。

为了解决 LiNiO₂ 循环性能差的问题,同时能提高 LiNiO₂ 材料的倍率性能,人们主要是采用掺杂方法对其改性。掺杂可以提高材料体系的导电性,稳定晶体结构,提高电化学性能。例如,Al^[13-14]、Sn^[15]、Zr^[16]、Mg^[17]、Ga^[18]、Ti^[19]、Zn^[20]等都已经成功掺杂于 LiNiO₂ 中。目前所报道的性能相对较好的 LiNiO₂ 是由 Yoon 等^[9]采用共沉淀法制备了钨掺杂 LiNiO₂,获得了高达 247.5 mAh·g⁻¹ 的放电初始容量,在 90 mA·g⁻¹ 的电流密度下循环 100 次的容量保持率为 81%,但对于更多次数的循环性能未见报道。

钨掺杂可改善 LiFePO₄^[21]、锐钛矿 TiO₂(WTO)纳米粒子^[22]和 Li₃V_{2-x}W_x(PO₄)₃^[23]等电极材料的电化学性能。目前还没有关于将钨掺杂于 LiNiO₂ 体系中的报道。本文采用溶胶-凝胶法合成 LiNiO₂ 正极材料,并研究了钨掺杂对 LiNiO₂ 体系电化学性能的影响,结果显示,钨掺杂明显改善了 LiNiO₂ 材料的循环稳定性和倍率性能。

1 实验部分

采用溶胶-凝胶法制备 LiNiO₂ 及钨掺杂 LiNi_{1-x}W_xO₂($x=1\%, 3\%(n/n)$)正极材料。典型制备过程如下,按化学计量比将 CH₃COOLi·2H₂O、Ni(CH₃COO)₂·4H₂O 溶解于无水乙醇中,得到 LiNiO₂ 溶液。将化学计量比的偏钨酸铵作为掺杂 W 源溶于适量去离子水后加入到已经溶解好的 LiNiO₂ 溶液中,乙酰丙酮为溶液络合剂。将溶液于 85 °C 水浴中蒸干溶剂得到绿色透明凝胶,经 100 °C 烘干后进行热处理。以 2 °C·min⁻¹ 的升温速率于马弗炉 450 °C 保温 3 h,研磨均匀后再于管式炉流动氧气气氛下 700 °C 保温适宜时间,便得到 LiNiO₂ 以及 W 掺杂 LiNi_{1-x}W_xO₂ 材料。

采用德国生产的 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相,以 Cu 靶 K α 为辐射源, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,管电流为 40 mA,管电压为 40 kV,扫描范围为 $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$; 采用 GSAS/EXPGUI 程序进行 XRD 结构精修; 采用日本电子 JSM-4800 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对合成的样品进行形貌分析,工作电压为 5 kV,工作电流为 10 μA ; 采用 X 射线光电子能谱仪(AXIS ULTRA, Kratos, UK,

Al K α 线,功率 100 W)测试样品的 X 射线光电子能谱(XPS),键能用 284.8 eV 处的 C1s 峰校准。

以合成材料为正极活性物质、乙炔黑为导电剂、聚偏氟乙烯(PVDF)为粘结剂,并按质量比 7:2:1 的比例混合,加入适量 *N*-甲基吡啶-2-吡咯烷酮(NMP)作分散剂,铝箔为集流体。涂布后在氩气气氛下 100 °C 干燥 12 h 后作为正极极片,以金属锂片为对电极,聚丙烯微孔膜为隔膜,电解液(1 mol·L⁻¹ LiPF₆ 的 DMC(碳酸甲乙酯)-EC(乙烯碳酸酯)-EMC(碳酸甲乙酯)溶液中, $V_{\text{DMC}}:V_{\text{EC}}:V_{\text{EMC}}=1:1:1$),在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池。通过充放电测试仪测试材料在不同倍率下的充放电性能和循环稳定性,通过电化学工作站进行材料的循环伏安(CV)测试和电化学阻抗谱(EIS)测试。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

由图 1 的 XRD 图可知, LiNiO₂ 和钨掺杂 LiNi_{1-x}W_xO₂ 材料的衍射峰与 LiNiO₂(PDF No.74-0919)标准卡片吻合,符合 LiNiO₂ 空间群 $R\bar{3}m$ 。在 LiNi_{1-x}W_xO₂ 材料的衍射图中未发现其它杂质峰,无杂相生成,说明钨的加入没有引起 LiNiO₂ 体系晶体结构的变化。

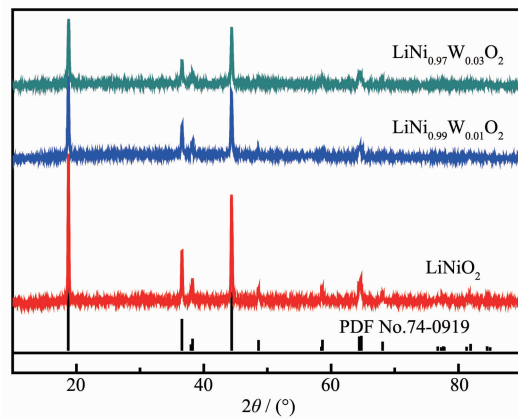


图 1 LiNiO₂ 及 LiNi_{1-x}W_xO₂ 材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of LiNiO₂ and LiNi_{1-x}W_xO₂ materials

为了进一步分析钨在 LiNiO₂ 中的作用,对 XRD 结果进行了结构精修(图 2)。图中 R_{wp} 为可靠性因子, χ^2 为拟合优度^[24],精修结果可靠的判断标准为 $R_{\text{wp}} < 10\%$, $\chi^2 < 2$ 。精修结果的各个参数列于表 1,由表可知,随着掺杂量增加,晶格参数 a 减小, c 变大,晶胞体积变大,这会增加 Li⁺ 在 LiNiO₂ 晶体中的扩散速度^[25]; c/a 值变大,意味着二维层状结构的更好发展^[26]。

表 1 LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 的晶胞参数
Table 1 Lattice parameters of LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$

Materials	a / nm	c / nm	c/a	Cell volume / nm^3
LiNiO_2	0.288 3	1.421 3	4.929 9	0.102 120
$\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$	0.288 1	1.422 3	4.936 8	0.102 295
$\text{LiNi}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_2$	0.287 9	1.422 9	4.942 3	0.102 347

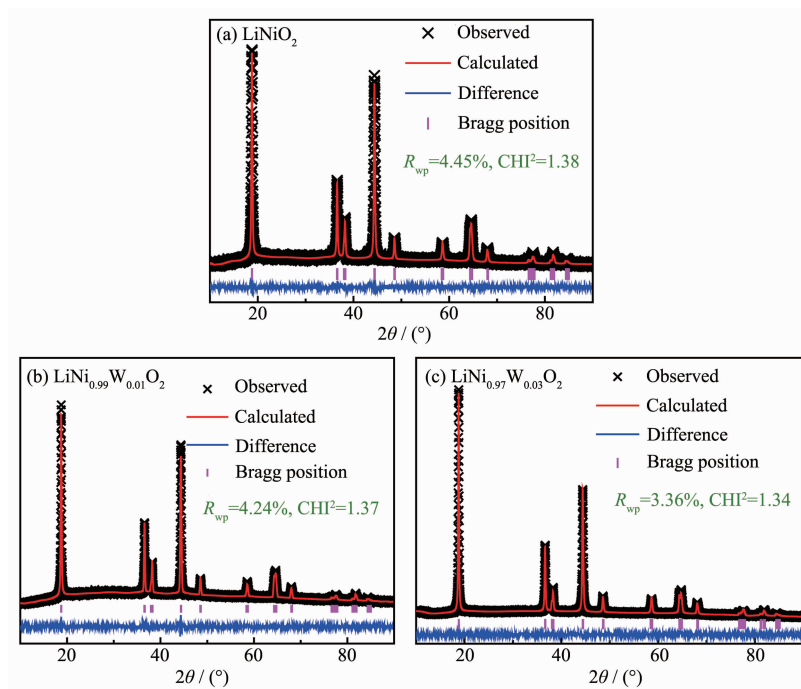


图 2 XRD 精修结果

Fig.2 Rietveld renement results for XRD data

2.2 形貌分析

图 3 为材料的 SEM 图。由图可知,不同材料的微观形貌都呈现出不规则多边形颗粒形状,钨掺杂材料的微晶尺寸略有减小,这可能是由于 W 作为异质元素存在,与 LiNiO_2 晶格结构的不完全匹配导致生长过程中的扩散速率降低所致。因此,与未掺杂的 LiNiO_2 材料相比,在相同的热处理温度下颗粒生长的更为缓慢。对比图 3(b,d,f)发现钨掺杂材料是由数个细小的一次晶粒组合为稍大的二次颗粒,而不像 LiNiO_2 材料整体团聚十分严重,这将有利于电解液的润湿并缩短 Li^+ 在活性材料中的扩散距离。

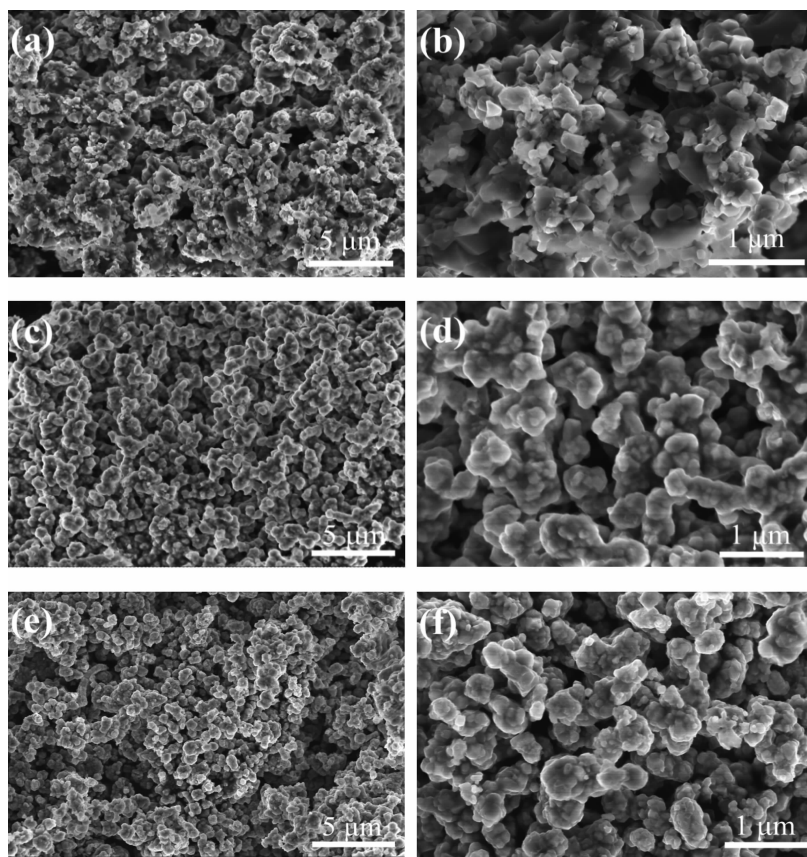
2.3 XPS 分析

为研究材料在掺杂前后的内部电子结构变化,对 LiNiO_2 及 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 的新鲜粉末做了 XPS 测试。图 4(a)是 2 种材料的全谱图,插图放大部分可清楚看出钨元素的特征峰,说明钨被成功掺入 LiNiO_2 材料。图 4(b,c)分别是 LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 材料的 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 光谱,855.31 和 855.50 eV 处的主峰对应

于 Ni^{3+} ,这与文献中的结果是相一致的^[27-29]。2 个材料的 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 光谱未分成 2 个峰^[30],这说明制备材料中 Ni 是以 Ni^{3+} 存在的,钨的加入没有影响到 Ni^{3+} 的价态。图 4(d)是 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 材料 W4f 峰的 XPS 图谱,谱峰位于 36.7($\text{W}2f_{5/2}$)和 34.7 eV($\text{W}2f_{7/2}$)且清晰的分离,表明所有的 W 原子都处于相同的氧化态。这些值大于 W^{4+} 的结合能^[31],与 W^{5+} 的结合能数值一致^[32],证明 W 在 LiNiO_2 中是以高氧化态 W^{5+} 存在的。

2.4 电化学性能分析

图 5 是材料在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的首次充放电曲线。 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_2$ 的首次放电比容量分别为 202.8、197.3 和 184.98 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。掺杂后材料的放电容量有所下降,这可能是由于 W 掺杂降低了电化学活性元素 Ni^{3+} 的含量,因此放电容量降低。从充放电曲线来看,截止电压区域内曲线有多个电压平台,这对应充放电过程中的相变过程:六方相 $\text{H}_1 \rightleftharpoons$ 单斜相 $\text{M} \rightleftharpoons$ 六方相 $\text{H}_2 + \text{H}_3 \rightleftharpoons$ 六方相 H_3 ^[33-34]。 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 的首次充电曲线中,3.7、



LiNiO₂ (a, b), LiNi_{0.99}W_{0.01}O₂ (c, d) and LiNi_{0.97}W_{0.03}O₂ (e, f)

图 3 样品的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of samples

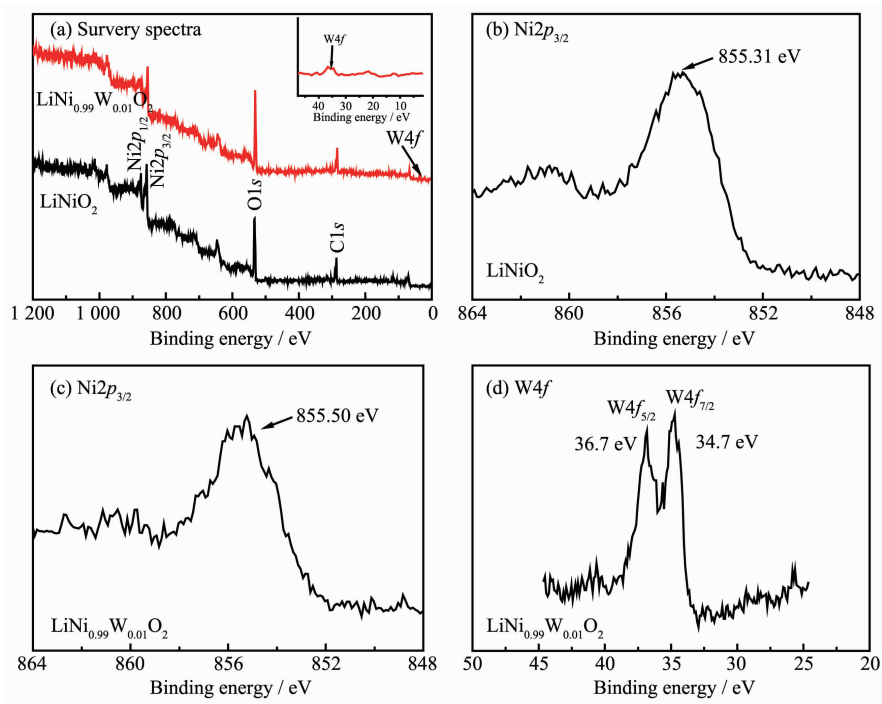


图 4 LiNiO₂ 和 LiNi_{0.99}W_{0.01}O₂ 的 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of LiNiO₂ and LiNi_{0.99}W_{0.01}O₂

4.0 和 4.2 V 附近分别出现电压平台,首次放电曲线中在对应位置 4.2、4.0 和 3.6 V 附近出现了电压平台。值得注意的是,掺杂前后的样品在首次充电曲线上有明显的差别,掺杂后样品的充电平台明显低于未掺杂的材料,这意味着钨掺杂材料中的极化减小, Li^+ 在充电过程中更容易脱出,这与后文循环伏安 CV 曲线结果一致。

为了进一步验证材料的氧化还原反应机制,对 LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 材料进行循环伏安测试(图 6)。CV 曲线的氧化还原峰位与充放电曲线中平台电位相对应。 LiNiO_2 材料首圈 CV 曲线氧化峰位于 4.21 V,而 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 首圈第 1 个 CV 氧化峰位于

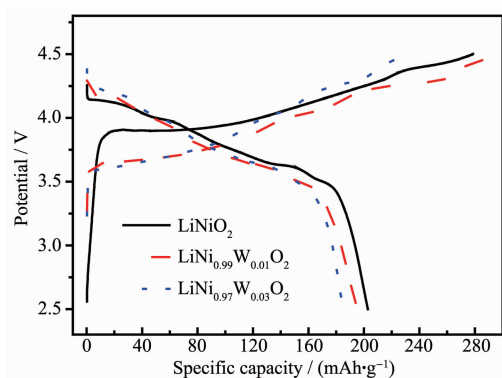


图 5 LiNiO_2 与 $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 材料的首次充放电曲线
Fig.5 Initial charge-discharge curves of LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$

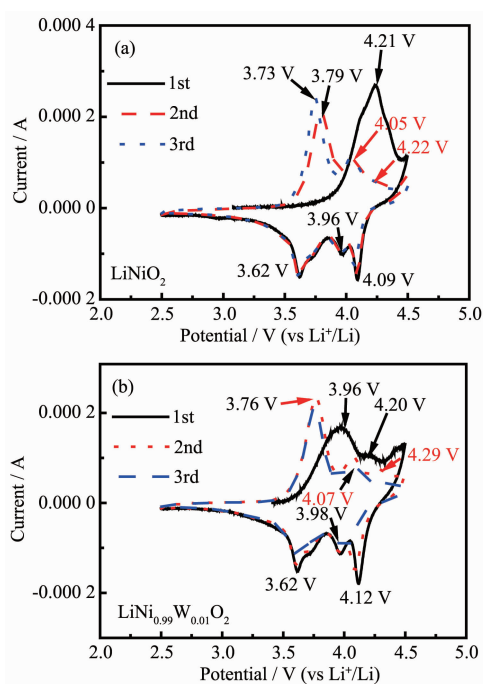


图 6 (a) LiNiO_2 和 (b) $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 的 CV 曲线
Fig.6 CV curves of (a) LiNiO_2 and (b) $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$

3.96 V, 这一结果对应于掺杂后的材料充电曲线平台的降低(图 5)。2 个电极第 2 和 3 圈的 CV 曲线中分别有 3 对氧化还原峰。 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 的氧化峰分别位于 3.76、4.07 和 4.29 V, 相应的还原峰分别为 4.12、3.98 和 3.62 V, 同样对应着氧化还原过程中的相变。循环伏安曲线从第 2 圈开始, 曲线在氧化还原过程中大部分重叠, 表明所制备材料电化学反应具有良好的可逆性。

图 7 是 LiNiO_2 及 $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 材料在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的长循环测试结果。 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_2$ 材料在 400 次循环后容量保持率分别为 62.51%、56.66%, 而 LiNiO_2 材料在相同条件下经过 400 次循环后容量保持率仅为 47.06%。 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 材料的循环性能最好, 这可能是由于 W 是异质元素, 当取代量过多(3%)时, W 存在的位置不完全是理想的层间位置, 导致某些部分的晶格畸变相比于掺杂量为 1% 时的更大, 导致结构稳定性低于 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 的材料。此外, $\text{LiNi}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_2$ 的容量也低于 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 材料, 这是由于掺杂元素并不参与电化学反应, 所以 Ni 被更多的 W 取代是以牺牲容量为前提的。

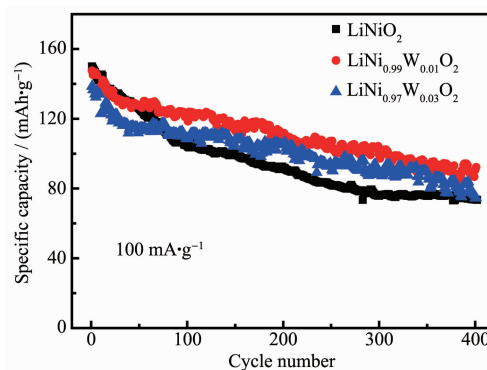


图 7 LiNiO_2 与 $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 材料的放电循环性能
Fig.7 Discharge cycle performance of LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$

对于 LiNiO_2 循环过程中容量的衰减, 研究表明是由于 $\text{Ni}^{3+}(r_{\text{Ni}^{3+}}=0.056 \text{ nm})$ 半径小于 $\text{Li}^+(r_{\text{Li}^+}=0.076 \text{ nm})$, 且在脱锂过程中存在的 Ni^{3+} 被氧化为半径更小的 $\text{Ni}^{4+}(r_{\text{Ni}^{4+}}=0.048 \text{ nm})$, 导致层间局部结构塌陷, 使得 Li^+ 很难再嵌入塌陷的位置, 造成材料的容量损失^[35]。掺杂 $\text{W}^{5+}(r_{\text{W}^{5+}}=0.062 \text{ nm})$ 后, 在充放电过程中稳定了 LiNiO_2 的晶格结构, 使得在锂离子脱嵌的过程中保持结构稳定不坍塌, 保证更多 Li^+ 的脱嵌, 提升了材料的循环稳定性。

为了进一步验证掺杂对长循环性能的影响,对比了 LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 材料在 400 次循环过程中的第 1、200 和 400 次的充放电曲线(图 8)。掺杂后材料中的平台衰减以及容量衰减有明显改善,直观说明了掺杂使 LiNiO_2 材料的循环稳定性提升。

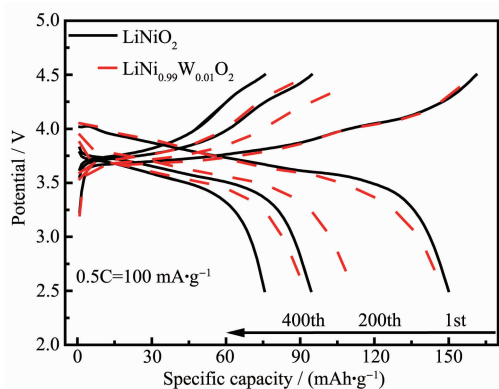


图 8 LiNiO_2 与 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 材料在 0.5C 的倍率下的不同循环圈数的充放电曲线对比

Fig.8 Comparison of charge and discharge curves of LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ at different cycles at 0.5C rate

钨掺杂不但能改善 LiNiO_2 材料的循环稳定性,还能提高其倍率性能。图 9(a)为 2 种电极材料的倍率循环图。随着电流密度的增加,在不同倍率下 $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 材料的放电比容量均高于 LiNiO_2 材料,在大倍率下的放电比容量提升尤为明显,如 $\text{LiNi}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_2$ 在 10C ($1\text{C}=200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 倍率下的性能明显优于 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 的材料,这是由于 $\text{LiNi}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_2$ 材料中 W^{5+} 价态高于 Ni^{3+} 且钨含量更多,材料中电子转移数增大的效应会更明显^[36],同时也对应着后文中 $\text{LiNi}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_2$ 材料具有更低的阻抗(图 10)。图 9(b)为 LiNiO_2 与 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 两种电极材料在 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C、10C 倍率下的充放电曲线,选取每个倍率下的第 2 次充放电曲线作图。可以看出,随着电流密度的增大, $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 材料的平台以及放电比容量的衰减程度明显降低。

图 10 为 LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 材料循环 400 次后的电化学阻抗结果(EIS)。3 种材料的 Nyquist 图均由近似高频区的半圆部分和低频区的斜线部分组成,拟合的等效电路图由以下几个部分构成:电荷转移阻抗 R_{ct} 与常相位角元件 CPE 并联,再与 Warburg 阻抗 Z_w 串联,最后与电解液和隔膜的欧姆阻抗 R_s 串联。高频范围内的半圆部分对应于正极材料的 R_{ct} , $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 材料表现出的高频区的半圆直径明

显小于 LiNiO_2 材料,说明掺杂后材料具有更小的 R_{ct} ,提高了材料的导电性,有效减小了材料内部的极化。

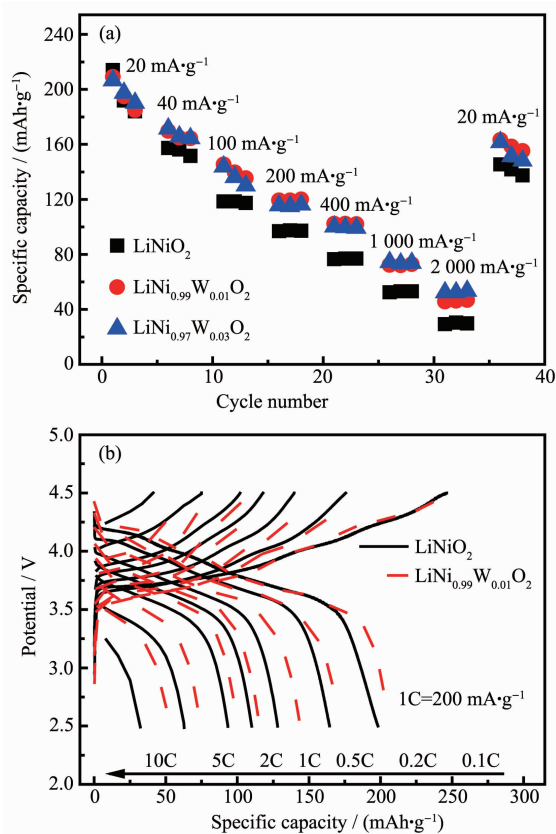


图 9 (a) LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 材料的倍率性能;
(b) LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 材料在不同倍率下的充放电曲线图

Fig.9 (a) Rate performance of LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$;
(b) Charge-discharge curves of LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ at different rates

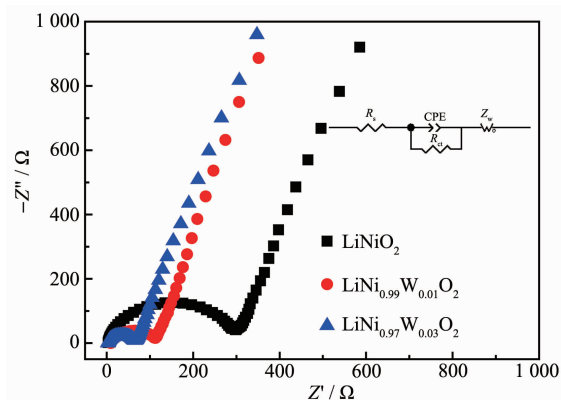


图 10 LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 材料循环 400 次后的 Nyquist 曲线

Fig.10 Nyquist plots of LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ after 400 cycles

3 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了 LiNiO_2 及钨掺杂 $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 正极材料。钨掺杂对 LiNiO_2 正极材料的循环性能及倍率有明显改善。这是因为在充放电过程中钨的存在稳定了镍酸锂材料的晶体结构,减小了材料内部极化,降低了材料体系的电荷转移阻抗。所制备的钨掺杂镍酸锂材料展现出良好的电化学性能,为今后合成性能优异的 LiNiO_2 正极材料提供了方向。

参考文献:

- [1] Li J, Klöpsch R, Stan M C, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(10):4821-4825
- [2] Yabuuchi N, Yoshii K, Myung S T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(12):4404-4419
- [3] Park K S, Cho M H, Jin S J, et al. *Solid State Ionics*, **2004**,**171**(1/2):141-146
- [4] Martha S K, Nanda J, Veith G M, et al. *J. Power Sources*, **2012**,**199**:220-226
- [5] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(30):3112-3125
- [6] Ogasawara T, Débart A, Holzapfel M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(4):1390-1393
- [7] Toprakci O, Toprakci H A K, Li Y, et al. *J. Power Sources*, **2013**,**241**:522-528
- [8] Wu F, Wang Z, Su Y F, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**247**:20-25
- [9] Mohanty D, Kalnaus S, Meisner R A, et al. *J. Power Sources*, **2013**,**229**:239-248
- [10] Gallagher K G, Croy J R, Balasubramanian M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2013**,**33**:96-98
- [11] Croy J R, Gallagher K G, Balasubramanian M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**,**117**(13):6525-6536
- [12] Bloom I, Trahey L, Abouimrane A, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**249**:509-514
- [13] Sang H P, Park K S, Yang K S, et al. *Electrochim. Acta*, **2002**,**46**(8):1215-1222
- [14] Liu Z C, Zhen H H, Kim Y, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(23):10201-10206
- [15] Cui P, Jia Z J, Li L Y, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2011**,**72**(7):899-903
- [16] Yoon C S, Choi M J, Jun D W, et al. *Chem. Mater.*, **2018**,**30**(5):1808-1814
- [17] Muto S, Tatsumi K, Kojima Y, et al. *J. Power Sources*, **2012**,**205**(2):449-455
- [18] Nishida Y, Nakane K, Satoh T. *J. Power Sources*, **1997**,**68**(2):561-564
- [19] Cho G B, Choe H J, Kim B M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**488**(1):L17-L20
- [20] Kwon S N, Song J, Mumm D R. *Ceram. Int.*, **2011**,**37**(5):1543-1548
- [21] LIU Hong-Fei(刘红飞), JIA Tie-Kun(贾铁昆). *Journal of Ningxia University: Natural Science Edition*(宁夏大学学报:自然科学版), **2011**,**32**(2):144-146
- [22] Wang Y D, Chen T, Mu Q Y. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**(16):6006-6013
- [23] Xia A, Huang J H, Tan G Q, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**(9):14845-14850
- [24] ZHENG Zhen-Huan(郑振环), LI Qiang(李强). *Introduction to Rietveld Refinement with X-Ray Powder Diffraction Data GSAS Software*(X射线多晶衍射数据 Rietveld 精修及 GSAS 软件入门). Beijing: China Building Materials Press, **2016**.
- [25] Zeng X L, Wu P, Luo F L, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2010**,**71**(9):1404-1409
- [26] Gupta A, Chemelewski W D, Buddie Mullins C, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**(39):6063-6067
- [27] Amine K, Tukamoto H, Yasuda H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(5):1607-1613
- [28] Mansour A N. *Surf. Sci. Spectra*, **1994**,**3**(3):279-286
- [29] Shaju K M, Rao G V S, Chowdari B V R. *Electrochim. Acta*, **2003**,**48**(11):1505-1514
- [30] Carley A F, Jackson S D, O'shea J N, et al. *Surf. Sci.*, **1999**,**440**(3):L868-L874
- [31] Blackman C S, Piccirillo C, Binions R, et al. *Thin Solid Films*, **2009**,**517**(16):4565-4570
- [32] Qi H, Wang C Y, Liu J J. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(5):411-414
- [33] Kubo K, Fujiwara M, Yamada S, et al. *J. Power Sources*, **1997**,**68**(2):553-557
- [34] Li W, Reimers J N, Dahn J R. *Solid State Ionics*, **1993**,**67**(1/2):123-130
- [35] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N, et al. *J. Power Sources*, **1995**,**54**(1):99-102
- [36] ZHANG Na(张娜), TANG Zhi-Yuan(唐致远), HUANG Qing-Hua(黄庆华), et al. *Chemistry Online*(化学通报网络版), **2005**,**68**(1):1-5