

基于陶瓷/聚合物的准固态复合电解质的制备及电化学性能

孙秋实¹ 朱崇佳¹ 谢 健¹ 曹高劭¹ 赵新兵^{*,1} 郑 东²

金 源² 王康彦² 郭永斌² 屠芳芳³

(¹ 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

(² 浙江众泰汽车制造有限公司杭州分公司, 杭州 310018)

(³ 浙江南都电源动力股份有限公司, 杭州 311100)

摘要: 采用聚碳酸亚丙酯(PPC)、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(P(VDF-HFP))、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、磷酸钛铝锂($\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$)和锂离子电池三元电解液($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)-碳酸二甲酯(DMC)-碳酸甲乙酯(EMC)溶液, $V_{\text{EC}}:V_{\text{DMC}}:V_{\text{EMC}}=1:1:1$)制得准固态复合电解质, 其中液态电解质含量为 9%(w/w)。准固态复合电解质膜在 25 °C 下电导率达 $1.3\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。与 LiFePO_4 组装成准固态锂电池, 0.5C 倍率下首次放电比容量达 $128.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 充放电 50 次后容量保持率为 80%。与纯聚合物准固态电解质相比, 添加 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 可显著降低界面电阻。

关键词: 锂二次电池; 固态电解质; 磷酸钛铝锂; 偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物; 磷酸铁锂

中图分类号: Q152 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2019)05-0865-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.097

Preparation and Electrochemical Performance of Ceramic/Polymer-Based Quasi-Solid Composite Electrolyte

SUN Qiu-Shi¹ ZHU Chong-Jia¹ XIE Jian¹ CAO Gao-Shao¹ ZHAO Xin-Bing^{*,1}

ZHENG Dong² JIN Yuan² WANG Kang-Yan² GUO Yong-Bin² TU Fang-Fang³

(¹School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(²Hangzhou Branch, Zhejiang Zotye Automobile Corporation Limited, Hangzhou 310018, China)

(³Zhejiang Narada Power Source Corporation Limited, Hangzhou 311100, China)

Abstract: A quasi-solid composite electrolyte composed of polypropylene carbonate (PPC), vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer (P(VDF-HFP)), lithium bistrifluoroethanesulfonimide (LiTFSI), lithium titanium aluminum phosphate ($\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$) and ternary liquid electrolyte ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 in ethylene carbonate(EC)-dimethyl carbonate (DMC)-ethyl methyl carbonate (EMC), $V_{\text{EC}}:V_{\text{DMC}}:V_{\text{EMC}}=1:1:1$) was prepared, where the liquid electrolyte accounted for 9%(w/w) of the quasi-solid electrolyte. The electrolyte was flexible and free-standing with the thickness of 200~250 μm . The ionic conductivity at 25 °C was $1.3\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. The $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ cell with the quasi-solid electrolyte delivered specific capacities of 149.5, 128.4 and 113.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1C, 0.5C and 1C respectively, and obtained a capacity retention rate of 80% after 50 cycles at 0.5C. Compared with bare polymer-based quasi-solid electrolyte, the quasi-solid electrolyte with $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ obviously reduced interfacial resistance.

Keywords: lithium secondary batteries; solid electrolytes; $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$; P(VDF-HFP); LiFePO_4

收稿日期: 2018-12-19。收修稿日期: 2019-03-01。

国家自然科学基金(No.51572238)、浙江省自然科学基金(No.LY19E020013)和浙江大学-众泰汽车合作项目(No.P-ZH-2018-003)资助。

*通信联系人。E-mail: zhaobx@zju.edu.cn

0 引言

锂离子电池以其高能量密度、自放电小、无记忆效应和环境友好等特点,被广泛应用与电子数码产品中^[1]。然而目前液态锂离子电池存在安全隐患^[2],制约了其在新能源汽车领域中的应用。由于液态锂离子电池中含有有机电解液,不当充放电会引起电池温度升高,而电解液在高温下不稳定,易分解产生易燃气体,聚合物隔膜受热会皱缩,造成电池短路或爆炸等安全问题^[3]。而固态电解质的使用可以从根本上解决电池的安全问题,还可在一定程度上抑制锂枝晶生长;当其和高能量密度的锂金属相配合,可提高电池的能量密度^[3-4]。目前广为研究的固态电解质主要包括无机固态电解质和聚合物固态电解质^[5]。常用无机固态电解质包括锂超离子导体(LISICON)、钠超离子导体(NASICON)、钙钛矿类(Pervoskite)、石榴石类(Garnet)、LiPON 及硫化物等^[5-8]。NASICON 结构的磷酸钛铝锂,如 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP),在空气中十分稳定,有较好的锂离子电导率,且电化学窗口宽,耐高温,但容易被金属锂将 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} ^[9]。Garnet 类如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 对锂较稳定,但易与空气中的水和二氧化碳反应生成 Li_2CO_3 ,且锂枝晶可沿其晶界生长^[10]。硫化物类如 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等在空气中不稳定,易释放出 H_2S ,与金属锂反应也不稳定^[11]。无机电解质如硫化物虽然具有较大的锂离子电导率,但其机械性能不理想,将其与聚合物复合可兼具聚合物的柔性与无机电解质较高的离子电导率。Fan 等将聚氧化乙烯(PEO)与 LATP、聚丙烯腈(PAN)纳米复合纤维复合,通过聚合物和 LATP 的双相导锂,在 60 °C 离子电导率可达 $6.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[12]。Nan 等将石榴石结构 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 与偏氟乙烯-六氟丙烯(P(VDF-HFP))复合,通过 LLZTO 陶瓷与 P(VDF-HFP) 基体上 C=C 双键的耦合作用,室温下离子电导率可达 $5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[13]。尽管如此,全固态电解质存在与电极固-固接触界面电阻大、室温离子电导率不高等问题^[14]。因此,使用介于固态和液态之间的准固态电解质是一种潜在的解决方法^[15],保留少量液体电解液可提高电极界面的润湿性,提升离子电导率,而以固体为主体的结构可使电解质具有良好力学性能,在锂负极表面形成较稳定的 SEI 膜,抑制锂枝晶生长,实现准固态电池的良好的循环稳定性和安全性。Yoshima 等在 LLZO 陶瓷仅加入 4%(w/w)的

PAN 基凝胶电解质,室温电导率可达 $5.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,比纯 LLZO 陶瓷提高一个数量级,并显著降低离子传导活化能^[16]。

P(VDF-HFP)有很好的粘结性和成膜性,聚碳酸亚丙酯(PPC)有较高的离子电导率,同时使用这 2 种聚合物使固态电解质兼顾成膜性和电导率。同时,加入 LATP 纳米粉末,可增强聚合物电解质的机械性能和离子电导率^[17]。另外,通过加入少量液体电解质可进一步提高电导率和界面性能,使用准固态电解质的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池在室温下显示出较高的容量、较好倍率性能和循环稳定性。

1 实验部分

1.1 主要试剂

钛酸四异丙酯(97%,Aldrich),氨水(25%~28%(w/w),国药集团化学试剂有限公司),草酸(99.5%,上海美兴化工股份有限公司),硝酸锂(99%,上海风舜精细化工有限公司),九水合硝酸铝(98%,Alfa Aesar),磷酸氢二铵(99%,国药集团化学试剂有限公司),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,99%,国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(99.7%,国药集团化学试剂有限公司),P(VDF-HFP)($M_w=455\ 000$,Sigma Aldrich),PPC($M_w=50\ 000$,Sigma Aldrich),双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI,99%,Sigma Aldrich),磷酸铁锂(LiFePO_4),N-甲基吡咯烷酮(NMP,99.5%,Sigma Aladdin)。

1.2 LATP 的制备

采用改进的溶胶-凝胶法^[18]制备 LATP 纳米颗粒。先将氨水(19.6 mL)滴加到钛酸四异丙酯(10 mL)中,磁力搅拌 1 h 至完全沉淀,将沉淀物过滤并分散在去离子水(40 mL)中。随后加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液(80 mL),搅拌混合物至沉淀完全溶解。然后在充分搅拌的条件下,将 LiNO_3 (1.832 g)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.212 g)和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (7.751 g)加入到上述溶液中,得到 LATP 前驱体溶液。将表面活性剂 CTAB(6 g)溶解于 2 mL 无水乙醇中,在 40 °C 下搅拌 40 h,再将溶液加入到前驱体溶液中,并强烈搅拌。然后将溶液置于 80 °C 的油浴中蒸发溶剂,形成透明胶体。最后,将胶体置于氩气保护的管式炉中,以 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 600 °C,并保温 12 h,自然冷却到室温。

1.3 准固态电解质膜的制备

通过溶液浇注法^[19]制备准固态复合电解质膜

(QSCE)。将聚合物 PPC(0.8 g)和 P(VDF-HFP)(0.8 g) 加入到 NMP 溶剂(50 mL)中。在强烈搅拌下将混合物在 80 °C 的油浴中加热 3 h, 直至聚合物完全溶解。随后把 LiTFSI 锂盐(0.32 g)和 LATP 粉末(0.32 g) 加入上述溶液中,磁力搅拌 24 h。再将混合均匀的粘性液体倒入聚四氟乙烯容器中,在 60 °C 的烘箱中鼓风干燥 48 h,然后真空干燥 24 h。最后,在膜表面滴加 9%(w/w)的商用电解液 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 的 EC-DMC-EMC 溶液, $V_{\text{EC}}:V_{\text{DMC}}:V_{\text{EMC}}=1:1:1$), 静置待液体完全浸润固体膜, 随后再补充蒸发的电解液, 如此反复至电解液充分均匀浸润固态膜, 并通过随时称重控制加入的液体电解液重量, 得到 QSCE 膜。准固态聚合物电解质(QSPE)的制备方法与 QSCE 类似, 仅不添加 LATP。含 5%(w/w)液体电解质的准固态电解质(QSCE-1)制备方法与 QSCE 相同。

1.4 材料表征

采用 X 射线衍射(XRD)对产物作物相作分析, 所用仪器为理学电机 Rigaku D/Max-2550pc 粉末衍射仪, 使用 Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 250 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim60^\circ$ 。采用扫描电镜(SEM)对产物进行形貌分析, 所用仪器为日立 S-4800 扫描电子显微镜, 加速电压为 5 kV。

1.5 电化学性能测试

将活性物质 LiFePO_4 、导电剂(Super P)、聚偏氟

乙烯粘结剂(PVDF)和 LATP 按质量比 7.5:1:1:0.5 均匀混合, 加入适量 NMP, 磁力搅拌 12 h, 然后将浆料涂布于铝箔集流体上, 在 80 °C 下真空烘干 16 h, 经 10 MPa 压片后, 再在 110 °C 下真空烘干 12 h, 得到 LiFePO_4 电极。在充满氩气的手套箱内组装 CR2025 型纽扣电池, 包括不锈钢/电解质/不锈钢对称电池及 LiFePO_4 /电解质/Li 电池。采用新威电池测试系统对其进行恒电流充放电测试, 电压范围为 2.5~4.3 V。采用 CHI660C(上海辰华仪器公司)工作站进行电化学阻抗谱(EIS)测试, 测试频率范围为 $10^{-2}\sim10^5 \text{ Hz}$, 振幅为 5 mV。使用 VersaSTAT3 型电化学工作站对 LiFePO_4 /电解质/Li 电池进行循环伏安 (CV)测试, 初始电压为电池的开路电压, 扫描电势范围为 2.5~4.3 V, 扫描速率 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。所有电化学测量均在 25 °C 下进行。

2 结果与讨论

2.1 电解质的形貌与结构特征

图 1a 是 LATP 粉末的 XRD 图。由图可知, 制备的 LATP 与 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 PDF 卡片吻合很好, 说明得到纯相的 LATP 材料。图 1b 为 LATP 粉末的 SEM 照片表明 LATP 一次颗粒的粒径小于 100nm, 因为制备过程中表面活性剂 CTAB 可吸附在 LATP 前驱体表面, 其长碳链减弱了热处理过程中颗粒之间的

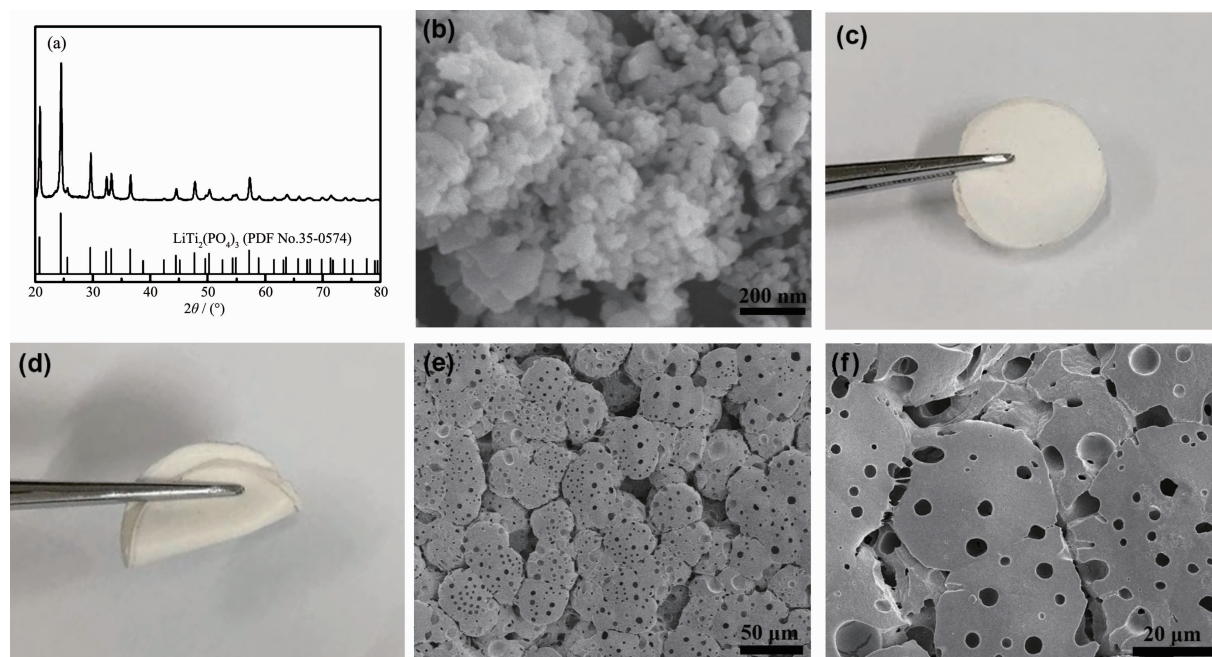


图 1 (a) LATP 粉末的 XRD 图, (b) LATP 粉末的 SEM 照片, (c, d) QSCE 的数码照片和(e, f) QSCE 的表面 SEM 照片

Fig.1 (a) XRD pattern of LATP, (b) SEM image of LATP, (c, d) optical image of QSCE, and (e, f) SEM images of the surface of QSCE

相互作用,使得颗粒不会烧结长大^[20]。图 1c 和 1d 是自撑的 QSCE 膜的数码照片,直径为 19mm,厚度为 200~250 μm ,重量约 110 mg,呈淡黄色,有很好的柔性。该膜的厚度约为商用隔膜的 10 倍,用于锂离子电池中体积能量密度不占优势。但在以金属锂为负极的高能量密度锂电池中(包括锂空气电池、锂硫电池、及使用含锂氧化物为正极的锂电池等)占有优势。今后还将进一步优化工艺,减小膜的厚度。QSCE 的微观形貌如图 1e 和 1f 所示。电解质膜表面较光滑平整,存在大量大小不一的孔洞,该孔洞可填充少量电解液,有利于锂离子在电解质膜中迁移^[21]。从图中看不到明显的 LATP 颗粒,表明聚合物可以很好地把纳米陶瓷包裹起来,从而缓解 LATP 与金属锂的直接接触,减少副反应的发生^[22]。

2.2 电解质的离子电导率

采用对称电池测试 QSCE、QSPE 和 QSCE-1 的室温离子电导率,其 Nyquist 图和等效电路如图 2 所示,图中 R_e 代表电解质的本体电阻, Q_1 代表几何电容,它们的并联特性对应高频的半圆弧。 Q_2 代表电解质-电极的界面电容,对应图中倾斜直线^[23-24]。计算得到 QSCE 的室温离子电导率为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,这是由于体系中 PPC 分子链上的羰基和醚键、P(VDF-HFP)上的 C-F 键等强极性官能团可很好地解离锂盐,因此离子电导率较高^[16];与传统的 Al_2O_3 、 SiO_2 等惰性填料相比,LATP 纳米填料具有锂离子传导功能,其加入后还可降低聚合物结晶度,提高聚合物链段的运动迁移能力^[13,25-26]。相比之下,QSPE 电解质电导率仅为 $6.9 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。另外,9% (w/w) 的液态电解质添加量既可提升电解质的电导率,又可缓和 PPC 与有机溶剂不相容问题。但过少的液态电解质含量(5%(w/w))会使电解质的电导率

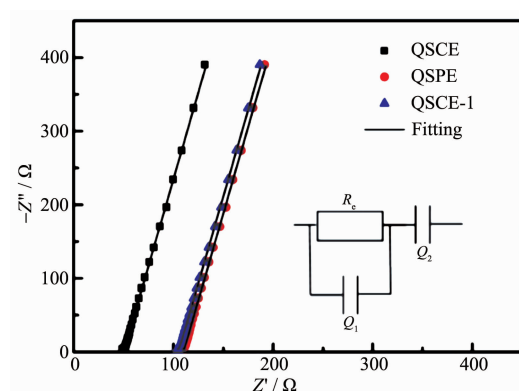


图 2 QSCE、QSPE 和 QSCE-1 的电化学阻抗谱

Fig.2 EIS of QSCE, QSPE and QSCE-1

下降,QSCE-1 的电导率仅为 $6.1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.3 电解质的电化学性能

分别将 QSCE 和 QSPE 与 Li 负极及 LiFePO_4 正极组装准固态电池,通过循环伏安法分析其反应机理,如图 3 所示。图 3a 中 CV 曲线光滑,仅有 1 对尖锐的氧化/还原峰,对应于锂离子在 LiFePO_4 中脱嵌,并且电流峰较强,而在图 3b 中,电流峰较宽且峰强较弱,表明锂离子在 LiFePO_4 中脱嵌的电化学动力学缓慢,这是因为 QSCE 电解质膜的本体离子电导率较高,而且反应过程中电荷转移电阻较小。

图 4 是使用 QSCE 和 QSPE 组装的准固态电池的电化学阻抗谱。图中等效电路中 R_e 代表电解质和集流体等部分的欧姆电阻,对应高频区圆弧与实轴的交点; R_t 和 Q_1 分别代表准固态电解质膜(SEI)电阻和松弛电容,对应高频区圆弧; R_a 和 Q_2 分别代表电荷转移电阻和双电层电容,对应中频区圆弧; Z_w 代表体相锂离子扩散相关的 Warburg 阻抗,对应低频区倾斜直线。三者的 R_e 符合离子电导率的测试结果,QSCE 与电极的界面电阻约 680 Ω ,是

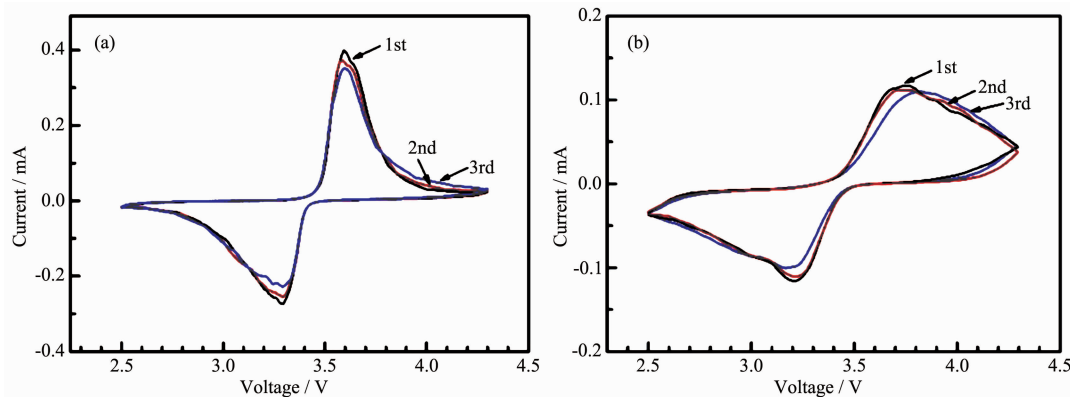


图 3 使用(a) QSCE 和(b) QSPE 组装的准固态电池的 CV 曲线

Fig.3 CV plots for quasi-solid battery using (a) QSCE and (b) QSPE

QSPE 电池($\sim 1450\ \Omega$)的 47%, QSCE-1 电池($\sim 970\ \Omega$)的 70%。这可能是因为加入 LATP 纳米填料和一定量的液体后改善了电极-电解质界面,从而减小了电池内阻。

图 5a 对比了 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 分别使用 QSCE、QSPE

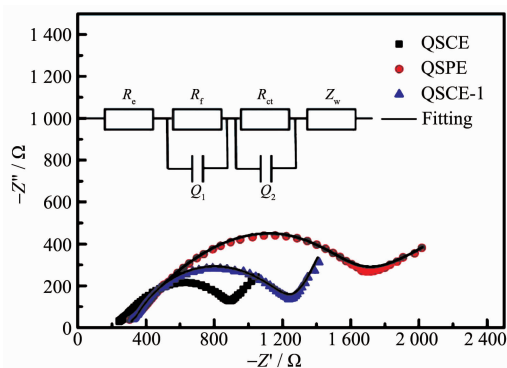


图 4 使用 QSCE、QSPE 及 QSCE-1 组装准固态电池的电化学阻抗谱

Fig.4 EIS of quasi-solid cells using QSCE, QSPE and QSCE-1

和 QSCE-1 电解质的 LiFePO_4 /电解质/Li 电池的倍率性能。QSCE 电池在 0.1C 下容量为 $149.5\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 0.5C 倍率下仍达到 $128.4\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 QSPE 电池在 0.1C 和 0.5C 下容量分别仅为 128.9 和 $65.5\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, QSCE-1 电池分别为 131.2 和 $105.5\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这说明含有 LATP 和适量液态电解液的 QSCE 电池内阻较小, 大电流下较充分地发挥性能, 这与 EIS 的结果相符。相比于 QSCE-1, QSPE 较差的倍率性能主要是由于其界面电阻较大。在 1C 和 5C 倍率下 QSCE 电池的容量仍分别有 113.7 和 $67.2\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明使用 QSCE 的准固态电池具有较好的倍率性能。图 5b 为 0.1C 电流下 3 种电池首次充放电曲线, 可以看出 QSCE 电池的充放电曲线比较光滑, 极化也较小, 而 QSPE 和 QSCE-1 电池的曲线出现波动, 极化也大于 QSCE 电池, 这和它们不同的电导率有关。图 5c 对比了在 25 $^{\circ}\text{C}$, 0.5C 电流下 QSPE 和 QSCE 电池的循环寿命。从图可知, 在较高电流下, QSCE 电池循环 50 次容量保持率为 80%。如图

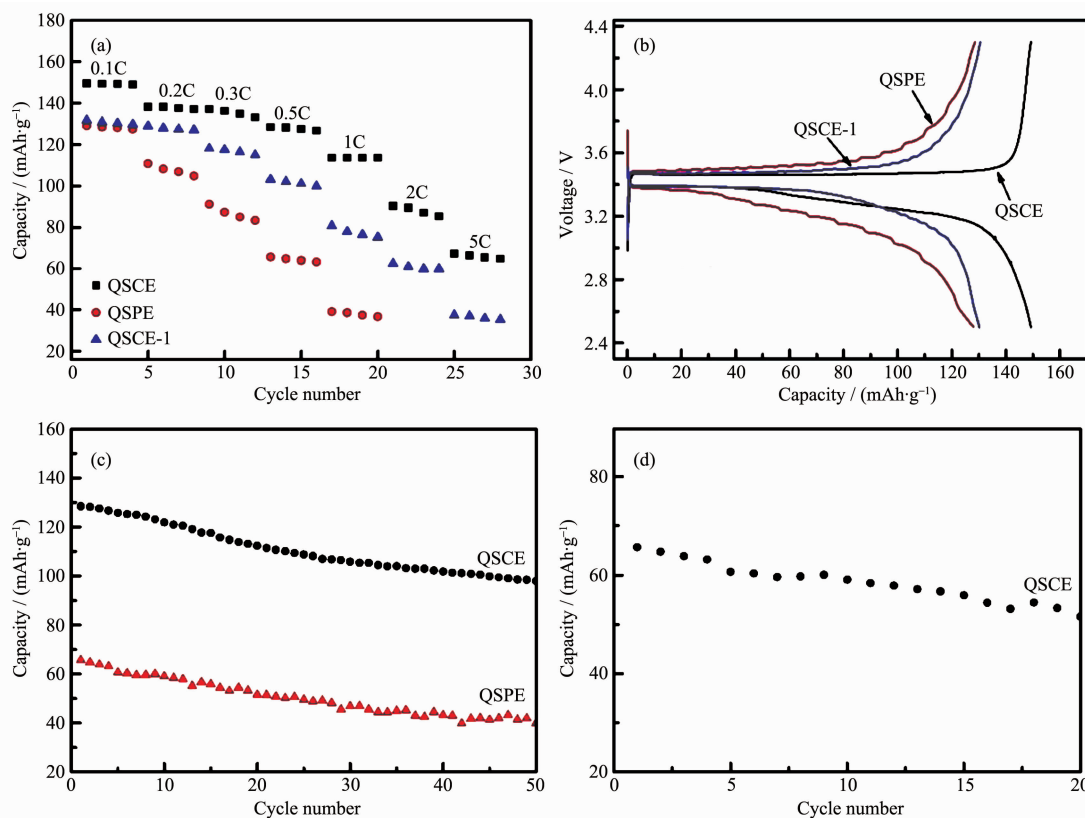


图 5 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下使用 QSCE、QSPE 和 QSCE-1 的准固态电池的 (a) 倍率性能, (b) 0.1C 下的首次充放电曲线, (c) 使用 QSCE 和 QSPE 的准固态电池在 0.5C 下的循环寿命, (d) 使用 QSCE 的准固态电池在 5C 下的循环寿命

Fig.5 Electrochemical performance of the quasi-solid cells at 25 $^{\circ}\text{C}$: (a) rate performance and (b) initial charge-discharge curves of the cells with QSCE, QSPE and QSCE-1 electrolytes at 0.1C, (c) cycling performance of the cells with QSCE and QSPE electrolytes at 0.5C, and (d) cycling performance of the cell with QSCE electrolyte

5d 所示,在 5C 电流下,使用 QSCE 的电池仍有较稳定在循环性能,这主要得益于 QSCE 的高电化学稳定性和界面稳定性。

3 结 论

制备了含有 LATP 纳米粉末、PPC 和 P(VDF-HFP)聚合物、及 LiTFSI 锂盐的复合固态电解质。通过在复合固态电解质中引入少量液态电解质(9%(w/w)),制备了准固态复合电解质。在室温下,准固态电解质离子电导率达 $1.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。研究发现,陶瓷电解质的加入可显著降低界面电阻,提高准固态电解质的电化学稳定性。采用准固态电解质的 LiFePO_4 /电解质/Li 电池在室温 0.1C 及 0.5C 倍率下显示出 149.5 和 $128.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量,0.5C 下充放电循环 50 次保持初始容量的 80%。准固态复合电解质能够保持较高的室温电导率,提升电池运行的安全性与稳定性,在以金属锂为负极的高能量密度电池中极具应用前景。

参考文献:

- [1] Goodenough J B, Kim Y. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**(3):587-603
- [2] Hu P, Chai J C, Duan Y L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**,**4**(26):10070-10083
- [3] Liu Y J, Li B J, Kitaura H, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(31):17307-17310
- [4] Kobayashi Y, Miyashiro H, Takeuchi T, et al. *Solid State Ionics*, **2002**,**152-153**:137-142
- [5] Varzi A, Raccichini R, Passerini S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**,**4**(44):17251-17259
- [6] Sun C W, Liu J, Gong Y D, et al. *Nano Energy*, **2017**,**33**:363-386
- [7] LI Wen(李文), WANG Miao(王淼), LI Zhen-Hua(李振华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**(12):2217-2221
- [8] Xia H, Wang H L, Xiao W, et al. *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, **2009**,**3**(1/2):23-43
- [9] Knauth P. *Solid State Ionics*, **2009**,**180**(14/15/16):911-916
- [10] Sun J Y, Zhao N, Li Y Q, et al. *Sci. Rep.*, **2017**,**7**:41217
- [11] Wan H L, Peng G, Yao X Y, et al. *Energy Storage Mater.*, **2016**,**4**:59-65
- [12] Li D, Chen L, Wang T S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**(8):7069-7078
- [13] Zhang X, Liu T, Zhang S F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**,**139**(39):13779-13785
- [14] Takada K, Ohno T, Ohta N, et al. *ACS Energy Lett.*, **2018**,**3**(1):98-103
- [15] Tan S J, Zeng X X, Ma Q, et al. *Electrochemical Energy Reviews*, **2018**,**1**(2):113-138
- [16] Yoshima K, Harada Y, Takami N. *J. Power Sources*, **2016**,**302**:283-290
- [17] Long L Z, Wang S J, Xiao M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**,**4**(26):10038-10069
- [18] Takase S, Kubo C, Aono R, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2016**,**79**(3):564-572
- [19] Tiankhon L, Hassan N H, Rahman M Y A, et al. *Solid State Ionics*, **2015**,**276**:72-79
- [20] Zhang J, Song B C, Peng W T, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2010**,**123**(2/3):606-609
- [21] Subramania A, Sundaram N T K, Priya A R S, et al. *J. Membr. Sci.*, **2007**,**294**(1/2):8-15
- [22] Key B, Schroeder D J, Ingram B J, et al. *Chem. Mater.*, **2012**,**24**(2):287-293
- [23] QI De-Jiang(齐德江), BI Xiao-Guo(毕孝国), RU Hong-Qiang(茹红强). *Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报), **2011**,**10**(2):125-135
- [24] YANG Pei-Xia(杨培霞), CUI Wen-Yu(崔闻宇), XING Dong-Jun(邢东军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(11):2143-2149
- [25] Li Q, Sun H Y, Takeda Y, et al. *J. Power Sources*, **2001**,**94**(2):201-205
- [26] Anurova N A, Blatov V A. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, **2009**,**65**:426-434