• 研究论文 •

α -Fe₂O₃/C 复合材料的制备及性能研究

吴 超^{a,b} 庄全超^{*,a} 徐守冬^a
崔永丽^a 强颖怀^a 孙 智^a

(^a 中国矿业大学材料科学与工程学院锂离子电池实验室 徐州 221116)

(^b 中国矿业大学化学工程学院 徐州 221116)

摘要 采用高温固相反应法制备 α -Fe₂O₃/C 复合材料, 运用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、充放电测试、电化学阻抗谱对其结构和电化学性能进行了表征。充放电测试结果显示, α -Fe₂O₃/C 复合材料循环 50 周时可逆充电容量为 935.3 mAh·g⁻¹, 循环性能较商品化 α -Fe₂O₃ 有显著改善。电化学阻抗谱测试结果显示, α -Fe₂O₃/C 复合材料电极在首次嵌锂过程中分别出现了锂离子通过固体电解质相界面膜(SEI 膜)的迁移、材料的电子电导率、电荷传递过程相关的半圆, 并详细分析了它们的变化规律。

关键词 锂离子电池; α -Fe₂O₃/C 复合材料; 电化学阻抗谱; SEI 膜

Synthesis and Characterization of α -Fe₂O₃/C Composite Anode for Lithium Ion Batteries

Wu, Chao^{a,b} Zhuang, Quanchao^{*,a} Xu, Shoudong^a
Cui, Yongli^a Qiang, Yinghui^a Sun, Zhi^a

(^a Li-ion Batteries Lab, School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116)

(^b School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116)

Abstract The α -Fe₂O₃/C composite was prepared by high-temperature solid-state reaction, its structure and electrochemical performance were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), charge/discharge test and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The electrochemical test results indicated that the α -Fe₂O₃/C composite showed an reversible charge capacity of 935.3 mAh·g⁻¹ after 50 cycles, and had better cycle performance compared with commercial α -Fe₂O₃. Electrochemical impedance spectroscopy test indicated that there appeared three semicircles respectively representing the Li-ion migration in solid electrolyte interface film (SEI film), electrical conductivity and charge transfer in the first lithiation, and their evolutive principles were also investigated.

Keywords lithium ion battery; α -Fe₂O₃/C composite material; EIS; SEI film

目前商品化锂离子电池主要采用石墨类碳材料作为负极, 由于结构的限制, 锂离子的嵌入和脱出量有限,

* E-mail: zhuangquanchao@126.com; Tel: 13605215324

Received June 24, 2011; revised September 16, 2011; accepted September 26, 2011.

Project was supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos. 2010LKHX03, 2010QNB04, 2010QNB05) and the Science, Technology "Climbing" Program of CUMT (No. ON090237), the Research & Innovation Funds for Jiangsu Ordinary University Graduate (No. CX10B-153Z) and the Innovation & Ability Enhancement Funds for Fostering Subject of CUMT (No. 2011XK07).

中央高校基本科研业务费专项资金(Nos. 2010LKHX03, 2010QNB04, 2010QNB05)、中国矿业大学科技攀登计划(No. ON090237)、江苏省普通高校研究生科研创新计划(No. CX10B-153Z)及 2011 中国矿业大学培育学科创新能力提升基金(No. 2011XK07)资助项目。

较低的理论容量是制约锂离子电池作为未来动力电池的重要瓶颈, 因此寻求新一代的高比能负极材料一直是锂离子电池电极材料研究的热点问题. 自从 2000 年 Tarascon 课题组^[1~7]首先报道了简单过渡金属氧化物如 MnO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , Co_3O_4 , MnO , Cu_2O 等作为锂离子电池负极材料的电化学性能以来, 这类氧化物因能提供高达 700 mAh/g 以上的可逆容量而受到广泛的关注, 是极具潜力的新一代锂离子电池电极材料. 其中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为锂离子电池负极材料因具有高达 1007 mAh/g 的理论比容量和廉价、环境友好等优点而受到较多的研究^[8]. 困扰 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 获得实际应用的最大问题是^[9~11]: (1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 导电性较差, 存在严重的电压滞后现象, 导致较低的能量效率; (2) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在与锂离子反应时体积变化较大, 致使电极材料破碎、粉化, 易造成电极材料活性颗粒失去良好的电接触和机械接触, 以及电极表面固体电解质相界面膜(SEI 膜)的破裂, 失去对电极的保护, 导致其容量迅速衰减.

材料颗粒与锂反应时因体积膨胀而导致电极破碎、粉化, 保持材料颗粒良好的电接触是改善 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电化学性能的重要方法. 其中, 将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与碳材料复合制备成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料是改善其电化学性能的有效手段^[12~14]. 这是因为: (1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料中的碳可以增强 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的导电性, 降低了由于活性材料导电性能较差所导致的充放电过程中存在的较大极化现象; (2) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料中的碳可在一定程度上缓冲 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与锂离子反应时体积的变化, 增加复合材料的结构稳定性, 改善 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在循环过程中循环性能不佳的现象; (3) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料中的碳可降低活性材料颗粒与电解液的直接接触面积, 减少了活性材料颗粒表面 SEI 膜的形成, 有效抑制充放电过程中活性材料颗粒发生的团聚. 基于以上考虑, 本工作采用高温固相反应法制备了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料, 运用 XRD, SEM, 充放电测试和电化学阻抗谱对其结构和电化学性能进行了表征, 重点探讨了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料电极的电极界面反应机制.

1 实验部分

采用高温固相反应法制备了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料. 具体过程为: 商品化 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99%, 国药集团化学试剂有限公司)与蔗糖(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)按质量比 10:1 在行星式球磨机中球磨 12 h 混合均匀, 然后将混合物于管式炉中在动态氩气保护和 800 °C 下焙烧 12 h, 等温度自然降低到室温后, 将焙烧后的混合物从管式炉中取出后在研钵中研磨 1 h, 即得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料. 样品的 XRD 测试采用日本理学(Rigaku)公司生

产的 D/Max-3B 型 X 射线衍射仪, 测量条件为 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线, 石墨单色器, 管电压 35 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率为 3 (°)/min, 采样间隔为 0.02°. 其微观形貌用日本 Hitachi 公司生产的 S-3000N 型 SEM 进行观察.

充放电实验在 2032 扣式电池中完成, 金属锂片作为对电极, 未经碳包覆和经碳包覆的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负极均按 40% (w, 下同)的活性材料, 20% 的炭黑, 20% 的石墨 (99%, 深圳贝特瑞新能源材料股份有限公司, 下同)和 20% 的聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)粘合剂 (Kynar HSV900, Elf-atochem, USA, 下同)组成; 电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC/DMC (体积比 1:1, 下同) (张家港国泰华荣化工新材料公司). 充放电测试在新威电池检测系统(深圳新威电子仪器公司)上完成, 充放电电压范围是 0.005~3 V, 充放电倍率为 0.1 C.

EIS 测试在 CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上完成, 测试频率范围为 10⁵~10⁻² Hz, 交流信号振幅为 5 mV. 三电极体系装好后搁置 2 h 再进行测试, 以保证电解液对电极材料均匀湿润. 实验中获得的阻抗数据用 Zview 软件进行拟合.

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 SEM 分析

图 1 为未经碳包覆和经碳包覆的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图谱. 可以看出, 经碳包覆的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 特征衍射峰与未经碳包覆的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特征衍射峰基本上是一致的, 观察不到碳材料的特征峰, 说明所制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料中的碳是无定型碳.

图 1 (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料的 XRD 图
Figure 1 XRD pattern of (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ composite

图 2 为未经碳包覆和经碳包覆的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料的 SEM 图. 由图可以看出, 未经碳包覆的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒形貌不规则, 且颗粒出现团聚现象. 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材

料中, α -Fe₂O₃ 颗粒表面包覆一层无定型碳, 这种结构可以减少不稳定 SEI 膜的形成, 同时也可以在一定程度上减缓锂离子嵌入过程中电极材料体积的变化。

图2 (a) α -Fe₂O₃ 和(b) α -Fe₂O₃/C 复合材料的 SEM 图像
Figure 2 SEM images of (a) α -Fe₂O₃ and (b) α -Fe₂O₃/C composite

2.2 电化学性能测试及分析

图3给出了未经碳包覆和经碳包覆的 α -Fe₂O₃ 的前两周期充放电曲线。从图3中可以看到, 未经碳包覆的 α -Fe₂O₃ 的首次放电容量为 1808.5 mAh·g⁻¹, 其首次放电曲线在 1.5~0.9 V, 0.7 V 以下为两个斜坡在 1.7, 0.75 V 左右存在两个放电平台。一般认为: 1.7 V 左右的高电位放电平台对应于锂离子嵌入 α -Fe₂O₃ 生成六方相 α -Li_xFe₂O₃ ($x \leq 2$) 的过程, 此时 α -Fe₂O₃ 结构变化较小^[15]; 1.5~0.9 V 斜坡对应于生成的六方相 α -Li_xFe₂O₃ ($x \leq 2$) 与锂离子进一步反应生成立方相 Li₂Fe₂O₃ 的过程; 0.75 V 左右的低电位放电平台对应于立方相 Li₂Fe₂O₃ 与锂离子发生转化反应生成 Fe 和 Li₂O 的过程; 0.7 V 以下斜坡大约贡献了 758 mAh·g⁻¹ 的容量, 可能来自于 SEI 膜的形成和界面电荷储锂过程^[15~19]。因此, 锂离子与 α -Fe₂O₃ 反应的过程为连续的嵌入、转化反应两步机制, 可以表示为:

与未经碳包覆的 α -Fe₂O₃ 首次放电曲线不同, α -Fe₂O₃/C 复合材料首次放电曲线中不存在 1.7 V 左右的高电位放电平台, 只是在 1.7~0.7, 0.5 V 以下分别存在一个斜坡和一个较低的放电平台(0.6 V 左右), 表明碳包覆可以增强 α -Fe₂O₃ 的导电性, 且能改变其首次放电平台。 α -Fe₂O₃/C 复合材料首次放电容量为 754.1 mAh·g⁻¹, 低于未经碳包覆的 α -Fe₂O₃ 的首次放电容量, 可能与在首次放电过程中, 碳包覆在一定程度上限制了转化反应产生体积膨胀的同时也抑制了锂离子在纳米界面间的嵌入, 使得 α -Fe₂O₃ 活性材料未能充分与锂离子发生反应有关。

图3 (a) α -Fe₂O₃ 和(b) α -Fe₂O₃/C 复合材料的充放电曲线
Figure 3 Charge-discharge curves of (a) α -Fe₂O₃ and (b) α -Fe₂O₃/C composite

图4给出了未经碳包覆和经碳包覆的 α -Fe₂O₃ 首次充放电微分容量曲线。从图4a可以明显观察到, 未经碳包覆的 α -Fe₂O₃ 首次充电过程中在 1.6, 1.9 V 附近分别出现了 2 个氧化峰, 显示锂离子在 α -Fe₂O₃ 电极中的首次脱出过程是分 2 步进行的, 峰 III (1.6 V 附近) 对应于金属 Fe 发生氧化反应生成 Fe²⁺, 峰 IV (1.9 V 附近) 归于 Fe²⁺ 进一步发生氧化反应生成 Fe³⁺。首次放电过程, 未经碳包覆和经碳包覆的 α -Fe₂O₃ 都存在 2 个还原峰, 只是碳包覆的 α -Fe₂O₃ 还原峰值向低电位偏移, 这与

α -Fe₂O₃/C 复合材料中碳的存在有关.

图4 (a) α -Fe₂O₃ 和(b) α -Fe₂O₃/C 复合材料的微分容量曲线
Figure 4 Derivative curves of (a) α -Fe₂O₃ and (b) α -Fe₂O₃/C composite

图5给出了未经碳包覆和经碳包覆的 α -Fe₂O₃ 的循环性能曲线. 可以看出, 虽然未经碳包覆的 α -Fe₂O₃ 首次充电容量高达 1163.8 mAh·g⁻¹, 但其循环性能很差, 50次循环后充电容量为 501.3 mAh·g⁻¹, 容量保持率仅 43.1%. 虽然经碳包覆的 α -Fe₂O₃/C 复合材料首次充电容量只有 700.1 mAh·g⁻¹, 但是充电容量随着循环次数稳步提升, 50次循环后充电容量达到 935.3 mAh·g⁻¹. 上述

图5 (a) α -Fe₂O₃ 和(b) α -Fe₂O₃/C 复合材料的循环性能曲线
Figure 5 Cycling property curves of (a) α -Fe₂O₃ and (b) α -Fe₂O₃/C composite

结果表明, 碳包覆能大幅度提高 α -Fe₂O₃ 的循环性能.

2.3 α -Fe₂O₃/C 复合材料电极首次放电过程中的 EIS 谱基本特征

图6为 α -Fe₂O₃/C 复合材料电极首次放电过程中 EIS 谱特征随电极极化电位的变化. 可以观察到, 开路电位为 3.0 V 时, EIS 的 Nyquist 图由三部分组成, 即高频区域的一个半圆(HFS)、中频区域的一个半圆(MFS)和低频区域的一段圆弧. 随着电极极化电位的降低, 低频区域的一段圆弧曲率半径逐渐减少, 至 1.1 V 时, 低频区域的一段圆弧演变为低频区域的一个半圆和更低频区域的一条斜线, 此时 EIS 的 Nyquist 图由四个明显相互分离的部分组成, 即高频区域的一个半圆(HFS)、中频区域的一个半圆(MFS), 低频区域的一个半圆(LFS)和更低频区域的一条斜线. 先前我们在对尖晶石 LiMn₂O₄ 电极界面特性的研究工作中^[20], 也观察到类似的上述现象, 并将 HFS 和 MFS 分别归属为与锂离子通过 SEI 膜的迁移和与尖晶石 LiMn₂O₄ 材料的电子电导率有关的半圆, LFS 和低频区域的斜线则分别归属为与电荷传递过程和锂离子的固态扩散过程有关的半圆. 在电极极化电位进一步降低的过程中, 0.8 V 时, 低频区域的一个半圆(LFS)和更低频区域的一条斜线重新演变为低频区域的一段圆弧; 0.7 V 时, 低频区域的一段圆弧进一步演变为低频区域一条斜线, 0.7 V 以下 EIS 的谱特征随电极极化电位的变化未再出现明显的变化, 显示此时转化反应已经完成, 这与微分容量曲线的研究结果是一致的.

根据本实验结果, 我们提出 α -Fe₂O₃/C 复合材料电极首次放电过程中 EIS 等效电路如图7所示. 其中 R_s 代表欧姆电阻, R_{SEI} , R_e 和 R_{ct} 分别为 SEI 膜电阻、电子传输电阻和电荷传递电阻, C_{SEI} 为 SEI 膜电容、 C_e 为电子电阻相关电容、 C_{dl} 为双电层电容, 扩散阻抗分别用恒相角元件(CPE) Q_{SEI} , Q_e , Q_{dl} 和 Q_D 表示. 拟合过程中根据 EIS 谱特征调整 Q 和 R 等原件实现对不同电位下 EIS 谱的拟合.

2.4 α -Fe₂O₃/C 复合材料电极首次放电过程中的 EIS 等效电路分析

图8是 α -Fe₂O₃/C 复合材料首次放电过程中 R_{SEI} 随电极电位的变化. 可以看出, 电极极化电位在 3.0 至 1.2 V 之间, 随着电极极化电位的降低, R_{SEI} 基本保持不变, 表明此时 α -Fe₂O₃/C 复合材料表面不存在明显的 SEI 膜形成过程. 在 1.2 至 0.6 V 之间, R_{SEI} 随电极极化电位的降低快速增大, 表明 SEI 膜快速增厚. 对比充放电和充放电微分容量曲线研究结果, 可以得出 1.2 至 0.6 V 之间 SEI 膜的快速增厚显然应归因于锂离子嵌入反应和随后

图6 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料电极首次放电过程中 EIS 谱特征随电极极化电位的变化

Figure 6 Nyquist plots of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ composite electrode at various polarization potentials during the first discharge process

的转化反应发生过程中, 伴随着与锂离子反应程度的不断加深, 活性材料颗粒体积不断膨胀引起 SEI 膜破

裂^[21], 导致新的活性面产生和溶剂分子进一步发生还原反应以修复这些裂痕, 这种 SEI 膜的破坏和修复, 导

致 SEI 膜快速增厚, 这可能也是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料在首次充放电过程中仍然存在较大不可逆容量的主要原因. 在 0.6 至 0.2 V 之间, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与锂离子之间的转化反应已基本结束, 活性材料体积不再进一步发生膨胀, 因此 R_{SEI} 变化趋于平缓.

图 7 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料电极首次放电过程中 EIS 等效电路
Figure 7 Equivalent circuit proposed for analysis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ composite electrode in first discharge process

图 8 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料首次放电过程中 R_{SEI} 随电极极化电位的变化

Figure 8 Variations of R_{SEI} with electrode polarization potentials for $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ composite electrode in first discharge process

图 9 给出了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料首次放电过程中 R_e 随电极电位的变化. 可以看到, 电极极化电位在 3.0 V 至 1.4 V 之间, 随电极极化电位的降低, R_e 基本保持不变, 表明锂离子嵌入反应尚未发生, 这与充放电的研究结果一致. 由公式 $R = 1/\sigma S$ 计算得到对应的电极材料电子电导率 σ 数量级为 $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 较 Sarradin 等^[22,23]报道的在室温下纯相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的电子电导率 $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 有了很大程度的提高, 说明碳包覆能够明显提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的电子电导率. 1.4 至 1.3 V 之间, R_e 随电极极化电位的降低而减小, 这可能是由于少量锂离子的嵌入导致活性材料颗粒发生一定的体积膨胀, 使活性材料颗粒之间接触更紧密, 进而改善了电极的导电性能. 锂离子与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的反应为连续的嵌入、转化两步反应机制, 在转化反应机制中随着转化反应的进行, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 逐渐转变为 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}$ 纳米复合相, 电极体积不断膨胀, 因而这对电极的电子电导率会产生两个方面不同的影响: 一方面电极体积的膨胀造成的活性物质与导电剂和集流体的脱离以及活性材料自身体积的增加会导致电极电子

电导率降低; 另一方面 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}$ 纳米复合相的生成及锂离子在纳米界面间的嵌入又会使电极电子电导率增大. 1.3 至 0.9 V 之间, R_e 随电极极化电位的降低而快速增大, 表明此时 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料体积的膨胀引起电导率的降低大于因 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}$ 纳米复合相的生成引起的材料电子电导率的升高. 0.9 V 以下, R_e 随电极极化电位的降低而缓慢减小, 表明锂离子与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 已完全发生转化反应生成 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}$ 纳米复合相, 电极体积已基本稳定, 此时由复合材料体积的膨胀引起的电极电导率降低小于因 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}$ 纳米复合相生成及锂离子在纳米界面间的嵌入引起的电极电导率增大.

图 9 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 负极材料首次放电过程中 R_e 随电极极化电位的变化

Figure 9 Variations of R_e with electrode polarization potentials for $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ composite electrode in first discharge process

图 10 给出了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料首次放电过程中 R_{ct} 随电极极化电位的变化. 可以看出, R_{ct} 随着极化电位的降低而不断减小, 反映出 R_{ct} 对电极极化电位的依赖关系. 上述现象与先前我们在对石墨电极界面特性的研究工作中, 观察到的 R_{ct} 随电极极化电位的变化趋势基本相同^[24].

图 10 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料首次放电过程中 R_{ct} 随电极极化电位的变化

Figure 10 Variations of R_{ct} with electrode polarization potentials for $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ composite electrode in first discharge process

3 结论

采用高温固相反应法制备了 α -Fe₂O₃/C 复合材料, 并运用 XRD, SEM, 充放电测试、电化学阻抗谱对其结构和电化学性能进行了表征. XRD 研究结果表明, 所制备 α -Fe₂O₃/C 复合材料中的碳为无定型碳. 充放电研究结果显示, 碳包覆能够显著改善 α -Fe₂O₃ 的循环性能, α -Fe₂O₃/C 复合材料在充放电循环 50 周时仍具有 935.3 mAh/g 的可逆容量. EIS 研究表明, α -Fe₂O₃/C 复合材料首次放电过程中由于电极体积膨胀导致的 SEI 膜迅速增厚和电子电导率的降低可能是其首次充放电过程中存在较大不可逆容量和循环容量衰减的重要原因.

References

- 1 Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, 414(6861), 359.
- 2 Laik, B.; Poizot, P.; Tarascon, J. M. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149(3), A251.
- 3 Morcrette, M.; Pozier, P.; Dupont, L.; Mugnier, E.; Sannier, L.; Galy, J.; Tarascon, J. M. *Nature Mater.* **2003**, 2(11), 755.
- 4 Larcher, D.; Masquelier, C.; Bonnin, D.; Chabre, Y.; Masson, V.; Leriche, J. B.; Tarascon, J. M. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150(1), A133.
- 5 Dedryvere, R.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Poizot, P.; Gonbeau, D.; Tarascon, J. M. *Chem. Mater.* **2004**, 16(6), 1056.
- 6 Grugeon, S.; Laruelle, S.; Dupont, L.; Chevallier, F.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Gireaud, L.; Lascaud, S.; Vidal, E.; Yrieix, B.; Tarascon, J. M. *Chem. Mater.* **2005**, 17(20), 50417.
- 7 Taberna, P. L.; Mitra, S.; Poizot, P.; Simon, P.; Tarascon, J. M. *Nature Mater.* **2006**, 5(7), 567.
- 8 Zhao, T. P.; Gao, D. S.; Lei, G. T.; Li, Z. H. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67(17), 1957 (in Chinese).
(赵铁鹏, 高德淑, 雷钢铁, 李朝晖, 化学学报, **2009**, 67(17), 1957.)
- 9 Doe, R. E.; Persson, K. A.; Meng, Y. S.; Ceder, G. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5274.
- 10 Mitra, S.; Poizot, P.; Finke, A.; Tarascon, J. M. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16(17), 2281.
- 11 Li, H.; Wang, Z. X.; Chen, L. Q.; Huang, X. J. *Adv. Mater.* **2009**, 21(45), 4593.
- 12 Bui, T. H.; Shigeto, O.; Yamaki, J. *J. Power Sources* **2008**, 178, 402.
- 13 Bui, T. H.; Takayuki, D.; Shigeto, O.; Yamaki, J. *J. Power Sources* **2007**, 174, 493.
- 14 Bui, T. H.; Izumi, W.; Takayuki, D.; Shigeto, O.; Yamaki, J. *J. Power Sources* **2006**, 161, 1281.
- 15 Sun, B.; Horvat, J.; Kim, H. S.; Kim, W. S.; Ahn, J.; Wang, G. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 18753.
- 16 Li, J.; Dahn, H. M.; Krause, L. J.; Le, D. B.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155(11), A812.
- 17 Liu, H.; Wang, G. X.; Park, J.; Wang, J.; Liu, H.; Zhang, C. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 1733.
- 18 Jamnik, J.; Maier, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 5215.
- 19 Zhukovskii, Y. F.; Kotomin, E. A.; Balaya, P.; Maier, J. *Solid State Sci.* **2008**, 10, 491.
- 20 Zhuang, Q. C.; Wei, T.; Du, L. L.; Cui, Y. L.; Fang, L.; Sun, S. G. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 8614.
- 21 Mitra, S.; Poizot, P.; Finke, A.; Tarascon, J. M. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16(17), 2281.
- 22 Sarradin, J.; Guessous, A.; Ribes, M. *J. Power Sources* **1996**, 62, 149.
- 23 Sarradin, J.; Ribes, M.; Guessous, A.; Elkacemi, K. *Solid State Ionics* **1998**, 112, 35.
- 24 Zhuang, Q. C.; Chen, Z. F.; Dong, Q. F.; Jiang, Y. X.; Huang, L.; Sun, S. G. *Chin. Sci. Bull.* **2006**, 51(9), 1055 (in Chinese).
(庄全超, 陈作锋, 董全峰, 姜艳霞, 黄令, 孙世刚, 科学通报, **2006**, 51(9), 1055.)

(A1106242 Zhao, C.)