[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201612152

www.whxb.pku.edu.cn

二硫化钼-碳复合材料用作钠离子电容电池负极材料

赵立平^{1,3} 孟未帅¹ 王宏宇² 齐 力^{2,*}⁽¹⁾ 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001;² 中国科学院长春应用化学研究所, 电分析国家重点实验室, 长春 130022; ³ 东北师范大学化学学院, 长春 130024)

摘要: 采用水热方法合成了二硫化钼-碳复合材料(MoS₂-C)。使用X射线衍射, 扫描电子显微镜, 透射电子显微镜, 氮气吸-脱附和热重分析等手段对材料进行了物性表征。研究了MoS₂-C储钠机理, 将其用作有机系钠离子电容电池负极材料, 组装了MoS₂-C/AC电容电池, 研究了电容电池的电化学性能。测试结果显示电容电池具有较高比能量和比功率, 也表现出了较好的循环稳定性, 经1000次循环后容量保持率高达96%。

关键词: 二硫化钼; 活性炭; 钠离子; 负极材料; 电容电池

中图分类号: O646

MoS₂-C Composite as Negative Electrode Material for Sodium-Ion Supercapattery

ZHAO Li-Ping^{1,3} MENG Wei-Shuai¹ WANG Hong-Yu² QI Li^{2,*}

⁽¹⁾ College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning Province, P. R. China; ² State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, P. R. China; ³ College of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, P. R. China)

Abstract: A molybdenum disulfide-carbon composite (MoS₂-C) was prepared by a hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), and N₂ adsorption-desorption tests were employed to characterize the physical properties of the composite. The charge storage mechanism of the MoS₂-C was also investigated. The MoS₂-C can be used as the negative electrode for supercapatteries using Na⁺-based organic electrolytes. A supercapattery of MoS₂-C/AC (activated carbon) was constructed and its electrochemical performance was studied. The fabricated supercapattery exhibited relatively high energy density and power density. It also showed high cycle stability, displaying a 96% capacity retention after 1000 cycles.

Key Words: Molybdenum disulfide; Activated carbon; Sodium-ion; Negative electrode material; Supercapattery

1 引言

锂离子电池已经成功地商业化很多年, 很多优秀的锂离子电池电极材料¹⁻³和电解液⁴⁻⁶被报道出来。然而, 地球上的锂资源日渐短缺, 限制了

锂离子电池的发展。所以有许多研究人员将目光投向了钠离子储能装置⁷⁻⁹。由于放电平台低、可逆放电容量大, 硬碳成为最早被研究的钠离子电池电极材料。但是, 硬碳的大部分容量需要放电

Received: October 18, 2016; Revised: December 15, 2016; Published online: December 15, 2016.

*Corresponding author. Email: qil@ciac.ac.cn; Tel: +86-431-85262915.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21571173) and Talent Scientific Research Fund of Liaoning Shihua University, China (2016XJJ-020).

国家自然科学基金(21571173)及辽宁石油化工大学引进人才科研启动基金资助项目(2016XJJ-020)

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

电势低至接近 0 V (vs Na/Na⁺) 时才能被释放出来¹⁰⁻¹², 但较低的电势容易造成金属钠沉积和电池爆炸, 存在严重的安全隐患。所以, 寻找安全、性能优良的钠离子储能装置电极材料迫在眉睫。虽然现在已经有许多钠离子储能装置和有潜力的电极材料被报道出来¹³⁻²⁴。但是与成熟的锂离子电池体系相比, 综合性能还是不够理想。

经过大量尝试, 在众多材料中, 具有独特层状结构和电化学性能的二硫化钼成功吸引了我们的关注。二硫化钼的层与层之间通过范德华力连接, 这种结构非常有利于锂离子、钠离子的储存。实际上, 早在二十世纪八十年代, 二硫化钼就被应用于锂离子电池中^{25,26}。为了延长电池寿命, 其放电电势始终保持在 1 V (vs Li/Li⁺) 以上, 否则材料的层状结构容易遭到破坏^{27,28}。在近些年的研究中, 人们尝试将电势降至更低(接近金属锂), 来提高放电容量, 这样能将放电容量提高到大于 1000 mAh·g⁻¹²⁹。然而, 这样低的电势容易发生置换反应(单质锂置换钼), 使材料的化学结构遭到不可逆的破坏。为了缓解置换反应的负面影响, 人们开始尝试合成尺寸更小的纳米材料。众所周知, 纳米结构具有许多优点, 比如大的比表面积会使电极材料和电解液能更好的接触, 为离子插嵌提供更多的空间, 同时也缩短了离子迁移路径。所以一些纳米尺寸的二硫化钼材料被设计和报道出来³⁰⁻³⁵。但是, 二硫化钼存在一个致命的缺陷, 就是二硫化钼是半导体材料, 它的导电性能并不是十分理想, 所以研究人员又开始合成二硫化钼-碳复合材料³⁶⁻⁴⁶。碳的加入能够提高材料的导电性能和稳定性, 改善电池循环性能。

我们团队已经发表了一篇以 MoS₂-C 为负极, 石墨为正极组装的钠离子储能装置的文章⁴⁶。在本文中, 我们改变了材料的合成条件, 得到了性能更优良的 MoS₂-C 负极材料, 并将其作为负极, 活性炭(AC)作为正极, 组装了钠离子电容电池。活性炭与石墨虽都是两种常见的碳材料, 但两者的储能机理完全不同。石墨是利用层状结构插嵌机理储能, 而活性炭是利用大的比表面积吸附机理储能。正极石墨被活性炭取代后, 比功率和倍率特性都能被很大程度的提高。

虽然关于 MoS₂-C 的报道有很多, 但是将其用作钠离子电容电池负极材料还是第一次。这篇文章的新颖性就在于首次采用 MoS₂-C 作为负极材料

组装了钠离子电容电池。更重要的是, 电容电池表现出了优良的电化学性能, 我们将会证明这个体系会是锂离子电池很好的一个替代。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

无水钼酸钠(Na₂MoO₄)购于英国 Alfa Aesar 有限公司; 硫脲(CH₄N₂S), 购于北京益利精细化学品有限公司; 蔗糖, 购于北京益利精细化学品有限公司。正极材料 AC(PW15M13130), 购于日本 Kureha 公司; 溶剂 PC, 购于美国 Sigma Aldrich 公司; 电解质盐六氟磷酸钠(NaPF₆), 购于英国 Alfa Aesar 公司; 电解液为碳酸丙烯酯(PC), 购于汕头金光高科有限公司。

2.2 MoS₂-C 复合材料的制备

首先将化学计量的 Na₂MoO₄、CH₄N₂S 和蔗糖溶于 50 mL 去离子水中, 搅拌均匀, 转入不锈钢反应釜中, 180 °C 水热反应 36 h。产物经去离子水离心洗涤, 干燥。放入氢气和氮气混合气(体积比 1 : 9)中 850 °C 煅烧 2 h。

反应方程式如下:

2.3 MoS₂-C 表征

采用德国 BRUKER 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu K_α)对 MoS₂-C 进行测试, 波长为 0.154 nm, 扫描范围为 0°–70°, 扫描速率为 4 (°)·min⁻¹。采用荷兰飞利浦公司的 XL-30 ESEM 型扫描电子显微镜(SEM)测试 MoS₂-C 形貌和颗粒尺寸, 加速电压为 20 kV。X 射线能谱(EDX)测试在相同的仪器上进行。采用日本 Hitachi 公司 H-8100 型透射电子显微镜(TEM)测试 MoS₂-C 内部结构, 加速电压 200 kV。采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型物理吸附仪测试 MoS₂-C 比表面积和孔径分布。采用德国耐驰公司 STA 449 F3 Jupiter 型热分析仪测试 MoS₂-C 中碳的质量分数, 温度范围: 室温–900 °C, 升温速率 10 °C·min⁻¹。采用德国 BRUKER 公司的 AVANCE III 400 WB 型固体超导核磁共振谱仪对 MoS₂-C 进行 ²³Na 的固态核磁表征。

2.4 电极制作

将活性物质(AC 或 MoS₂-C)和 TAB (teflonized acetylene black)按质量比 2 : 1 均匀混合后压到面积

为 1.0 cm^2 的不锈钢网上, 再在 130°C 真空干燥 5 h。

2.5 电池组装和电化学性能测试

(1) 半电池组装: $\text{MoS}_2\text{-C}$ 电极为正极, 金属 Na 电极为负极。(2) 电容器组装: 分别以 AC 和 $\text{MoS}_2\text{-C}$ 电极为正、负极。(3) 三电极组装: 分别以 AC 和 $\text{MoS}_2\text{-C}$ 电极作为正、负极, Na 电极作为参比电极。(4) 螺旋式电池组装: 分别以 $\text{MoS}_2\text{-C}$ 电极作为正、负极。

上述扣式电池均采用两层玻璃纤维为隔膜, 电池壳型号为 CR2032, 组装环境为 O_2 和 H_2O 含量均小于 0.5×10^{-6} (体积分数), 充满 Ar 气手套箱 (Mikrouna 有限公司), 测试温度为室温, 采用 LAND CT2001A 电池测试系统进行电化学性能测试, 测试质量比电流为 $0.17 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (Ragone plots 特性测试除外), $\text{MoS}_2\text{-C}/\text{AC}$ 电容器充放电电压范围为 $0\text{--}3.3 \text{ V}$, Na/ $\text{MoS}_2\text{-C}$ 半电池充放电电压范围为 $0\text{--}3 \text{ V}$, AC/AC 对称电容器充放电电压范围为 $0\text{--}2.7 \text{ V}$ 。使用 PARSTAT2273 电化学综合测试系统对 $\text{MoS}_2\text{-C}$ 进行电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 表征, 测试体系为螺旋式电池, 使用对称电极。测试频率范围: $10^{-3}\text{--}10^6 \text{ Hz}$, EIS 谱图通过 ZSimp Win 软件拟合解析。电解液均采用 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaPF}_6\text{-PC}$ 。

3 结果与讨论

3.1 $\text{MoS}_2\text{-C}$ 表征

$\text{MoS}_2\text{-C}$ 的 XRD 图谱见图 1a。特征衍射峰可以归属为 2H-MoS_2 (JCPDS 37-1492) 和无定形碳 (JCPDS 75-2078)。 2θ 在 10.2° , 34.2° , 43.4° , 49.2° , 58.1° 和 60.1° 的特征衍射峰分别对应 MoS_2 的 (002), (101), (006), (105), (110) 和 (008) 晶面。 2θ 在 26.3° , 46.5° 和 49.6° 的特征衍射峰分别对应碳的 (111), (100) 和 (110) 晶面。碳的特征衍射峰宽且强度较弱, 说明碳以无定形碳形式存在。

$\text{MoS}_2\text{-C}$ 的 EDX 图谱见图 1b。图中清晰可见 Mo、S 和 C 的峰, 其中 Mo 和 S 的峰由于位置较近, 重合在一起。由此结果可见, $\text{MoS}_2\text{-C}$ 复合材料中并无杂质存在。因为 $\text{MoS}_2\text{-C}$ 的导电性并不十分优良, 因此需要对样品进行喷金处理, 所以图谱中除了 Mo、S 和 C 的峰外, 还有金元素的峰出现。

图 2 是 $\text{MoS}_2\text{-C}$ 的 SEM 和 TEM 照片。从 SEM 照片可见, 形貌中有一些不规则的片状和纳米尺寸的球体。其中片状结构为 MoS_2 , 堆积在一起的

图1 $\text{MoS}_2\text{-C}$ 的 XRD (a) 和 EDX (b) 图谱

Fig.1 X-ray diffraction (XRD) pattern (a) and energy dispersal X-ray spectroscopy (EDX) (b) of $\text{MoS}_2\text{-C}$

球体可以判断为无定形碳。在图 2c 和 2d 的 TEM 照片中, 可以清晰地看到 MoS_2 的层状结构和碳的无规结构, 其中细长且颜色较深的区域是 MoS_2 相, 颜色浅的区域是无定形碳。

图 3 是 $\text{MoS}_2\text{-C}$ 的氮气吸-脱附曲线和孔径分布曲线。吸附等温线是典型的 IUPAC IV 型等温线。相对压力 (p/p_0) 在 $0.4\text{--}1.0$ 区间有一个明显的迟滞环和吸附/脱附平台, 说明 $\text{MoS}_2\text{-C}$ 的表面具有丰富的介孔结构。插图是 $\text{MoS}_2\text{-C}$ 的孔径分布曲线, 测试表明, 此种方法合成的 $\text{MoS}_2\text{-C}$ 孔径分布在 $2\text{--}20 \text{ nm}$, 尤其集中在 3.8 nm 。比表面积约为 $150.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 此数值明显高于之前发表的文章中的材料的比表面积数值 ($135.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)⁴⁶。由此可见, 改进材料的合成方法后, 材料的比表面积得到了提高, 材料的电化学性能也势必会得到改善。

图 4 是 $\text{MoS}_2\text{-C}$ 的热重曲线。材料失重由两部分组成, 一部分是碳氧化为二氧化碳, 另一部分是高温处理下 MoS_2 转化为 MoO_3 。碳的氧化发生在 $350\text{--}500^\circ\text{C}$ 区间, 而 MoS_2 会在 400°C 氧化为 MoO_3 。如图中所示, $350\text{--}500^\circ\text{C}$ 区间的质量损失约为 41% 。将 MoS_2 转化为 MoO_3 的质量损失刨除,

图2 MoS₂-C的SEM (a, b)和HRTEM (c, d)照片
Fig.2 Scanning electron microscope (SEM) (a, b) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) (c, d) images of MoS₂-C

图3 MoS₂-C的氮气吸-脱附曲线和孔径分布曲线
Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of MoS₂-C

最终确定 MoS₂-C 复合材料中, 碳的质量分数为 35% (w)。此数值略高于之前发表的文章(31% (w) ⁴⁶)。

3.2 MoS₂-C 的电化学行为分析

MoS₂-C 的储钠能力通过 Na/MoS₂-C 半电池的充放电曲线分析, 见图 5。在 0–3 V 的电压范围内, 质量比电流为 0.17 A·g⁻¹, MoS₂-C 首次放电(钠嵌入)容量和充电(钠释放)容量分别为 439.3 和 181.7 mAh·g⁻¹。与之前发表文章相比, 首次充电容量得到提高, 且首次库伦效率得到提高。首次放电曲线分别在 0.4、0.6、1.0 和 2.3 V 处出现 4 个平台, 首次充电曲线有一些小的不明显的平台。

图4 MoS₂-C 的热重曲线
Fig.4 Thermogravimetry (TG) curve of MoS₂-C

图5 Na/MoS₂-C 电池的充放电曲线
Fig.5 Charge/discharge curves for Na/MoS₂-C battery

从第二次循环开始, 放电曲线发生了很显著的变化, 0.4 V 处的平台消失, 其他的平台也变得不那么明显。以往文献中报道过相应 Li/MoS₂ 半电池的充放电曲线, 只会出现一个放电平台, 由此可见, MoS₂-C 储存锂离子和钠离子采用的是不同的机理。

图 6 是 MoS₂-C 在扫描范围 0–3 V, 扫描速率为 0.2 mV·s⁻¹ 下的循环伏安曲线。首次循环曲线出现 4 个还原峰(0.36、0.63、0.96、2.25 V)和 4 个氧化峰(1.44、1.86、2.23、2.58 V)。从第二次循环开始, 0.36 V 处的还原峰消失, 其他氧化还原峰强度逐渐减弱, 与容量对应的积分面积也逐渐减小。循环伏安结果与充放电结果能很好的对应。但对于每个氧化还原峰的机理, 现阶段还不能够很好地解释清楚。

3.3 MoS₂-C/AC 电容电池的充放电性能

以活性炭(AC)为正极, MoS₂-C 为负极, 组装了 MoS₂-C/AC 电容电池, 充放电电压范围为 0–3.3 V, 质量比电流为 0.17 A·g⁻¹, 正负极活性材料

图6 MoS₂-C电极的循环伏安曲线Fig.6 Cyclic voltammogram (CV) curves of MoS₂-C electrode

质量相等, 充放电曲线见图7a。在MoS₂-C/AC电容电池中, 正极活性炭利用大的比表面积吸附PF₆⁻阴离子, 属于电容机理储能; 而MoS₂-C负极则是利用Na⁺在其层状结构中的插层行为储能, 属于电池机理储能, 这就是为什么将MoS₂-C/AC储能装置称为“电容电池”的原因, 目前已有类似的文章被发表出来⁴⁷。负极的插层行为会使充放电曲线发生弯曲, 不同于完全利用吸附机理储能时表现

出的倾斜直线。为了分别研究正极AC和负极MoS₂-C的储能机理, 在MoS₂-C/AC电容电池中引入一个金属钠参比电极, 组装成三电极体系。对MoS₂-C/AC电容电池进行恒流充放电测试, 能分别得到负极MoS₂-C和正极AC相对金属钠的电势变化情况, 见图7b。在0–3.3 V的充放电范围内, 正极AC相对金属钠的电势从2.9 V缓慢升至最高点4.8 V, 这是因为AC的比表面积比较大, 在此过程中, 发生的是PF₆⁻阴离子被吸附到AC表面。相对应的, MoS₂-C负极在刚开始的阶段, 电势先迅速降至2.4 V, 然后电势下降速率变慢, 直至缓慢降至最低点1.5 V。后一个过程是Na⁺插层进入MoS₂-C层状结构的过程。由此我们知道了在MoS₂-C/AC电容电池循环过程中, 正极和负极分别的电势变化情况。实际上, 在MoS₂-C/AC电容电池循环过程中, 负极MoS₂-C的电势始终保持在1.5 V以上, 结合图5a中Na/MoS₂-C半电池的充放电曲线, 当放电电势为1.5 V时, 放电容量约为43 mAh·g⁻¹, 经过计算, 这时1 mol的MoS₂-C插层Na⁺约0.26 mol。因此负极MoS₂-C发生的变化可以表述如下:

这种插层实际上是非常微弱和浅层的, 不会造成MoS₂-C电极结构被破坏。所以我们预测MoS₂-C/AC电容电池会有一个比较好的循环性能。

为了优化MoS₂-C/AC电容电池的 electrochemical 性能, 我们考察了放电容量与正、负极活性材料质量比的关系, 见图8a。随着正、负极质量比的增大, 放电容量会逐渐增大, 直到质量比增至4, 放电容量达到饱和, 并保持不变。无论如何增大正、负极质量比, 放电容量始终保持在80 mAh·g⁻¹以内。图8b是MoS₂-C/AC电容电池的1000次循环稳定性曲线。刚开始的阶段, 放电容量会有所下降, 直到约100次循环后, 容量变得稳定。当正、负极质量比为2时, 经1000次循环后, 放电容量保持在约32 mAh·g⁻¹, 容量保持率约为第100次循环的96%。而当正、负极质量比为4时, 经1000次循环后, 放电容量保持在37 mAh·g⁻¹, 容量保持率约为第100次循环的87%。为了突出MoS₂-C/AC电容电池的长循环性能, 我们还给出了分别以AC为正负极组装的AC/AC对称电容器的长循环曲线。与MoS₂-C/AC电容电池相比, AC/AC对称电容器放电容量比较平稳, 但放电容量较

图7 MoS₂-C/AC电容电池的充放电曲线(a)和三电极曲线(b)Fig.7 Charge-discharge curves (a) and potential profiles (b) of MoS₂-C/AC supercapattery

图8 (a) MoS₂-C/AC 电容电池放电容量与正负极质量比关系图, (b) MoS₂-C/AC 电容电池和 AC/AC 电容器 (0.17 A·g⁻¹) 的循环曲线

Fig.8 (a) Relationship between the discharge capacity and the mass ratios of MoS₂-C/AC, (b) cycling performance of MoS₂-C/AC supercapattery and AC/AC capacitor (0.17 A·g⁻¹)

低, 只有约 18 mAh·g⁻¹ 左右, 充放电电压范围也较窄 (0–2.7 V)。通过对比, MoS₂-C/AC 不对称电容电池具有较宽的充放电电压范围, 更大的放电容量, 因此也必然拥有更大的比能量。由此可见, MoS₂-C/AC 电容电池的性能明显优于 AC/AC 对称电容器。

为了进一步探讨 MoS₂-C 的储能机理, 尝试对 MoS₂-C 电极进行不同阶段的交流阻抗测试。图 9 是 MoS₂-C 电极在不同阶段的交流阻抗图谱。由图可见, MoS₂-C 电极在初始状态 (ocv 状态) 时和放电到 0 V 后, 状态发生了很显著的变化。并且当重新充电到 ocv 后并不能复原到初始状态。交流阻抗结果显示深度放电会造成 MoS₂-C 电极结构被不可逆的改变。

我们还尝试对 MoS₂-C 电极进行非现场的固态核磁测试, 取未进行充放电的 MoS₂-C 电极和放电到 0 V 的 MoS₂-C 电极进行固态核磁测试, 得到的

Na²³ 谱见图 10。由图可见, 两个状态的图谱明显不同, 与初始状态相比, 当放电到 0 V 后, Na²³ 的化学位移由 -34 eV 左移到 -30 eV, 且在 20 eV 左右出现一个新的化学位移。固态核磁结果显示初始状态的 MoS₂-C 电极和深度放电到 0 V 的 MoS₂-C 电极中 Na²³ 的化学环境发生了变化, 间接说明深度放电会使 MoS₂-C 的结构发生不可逆的破坏。

图 11 是 MoS₂-C/AC 电容电池的 Ragone plots 曲

图9 MoS₂-C 在不同阶段的电化学阻抗图谱
Fig.9 Electrochemical impedance spectra (EIS) of MoS₂-C at different stages

图10 MoS₂-C 在不同阶段的固态核磁图谱
Fig.10 Solid state NMR spectra of MoS₂-C at different stages

图 11 MoS₂-C/AC 电容电池(0-3.3 V)的 Ragone plots 曲线

Fig.11 Ragone plots of MoS₂-C/AC supercapattery (0-3.3 V)

线。把正、负极活性材料(MoS₂-C 和 AC)的质量都考虑进去, 电容器的最大比能量和比功率分别可达到 27 Wh·kg⁻¹ 和 974 W·kg⁻¹, 结果比较理想。与之前发表的 MoS₂-C/graphite 储能装置相比, 比功率得到提高。

4 结 论

通过简单的水热方法合成了 MoS₂-C 复合材料, 并将其用作负极, 与活性炭正极组装成有机系钠离子不对称电容电池。在电容电池循环过程中, 负极 MoS₂-C 利用 Na⁺ 插嵌机理储能, 插嵌发生在一个很表层的程度, 不会引起负极材料结构被破坏。因此电容电池电化学性能优良, 具有理想的循环性能, 比较高的比能量和比功率, 具有实用价值。

References

- (1) Zhang, Q. M.; Shi, Z. C.; Li, Y. X.; Gao, D.; Chen, G. H.; Yang, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27 (2), 267. [张秋美, 施志聪, 李益孝, 高 丹, 陈国华, 杨 勇. 物理化学学报, **2011**, 27 (2), 267.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110217
- (2) Wang, Z.; Wu, F.; Su, Y. F.; Bao, L. Y.; Chen, L.; Li, N.; Chen, S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28 (4), 823. [王 昭, 吴 峰, 苏岳峰, 包丽颖, 陈 来, 李 宁, 陈 实. 物理化学学报, **2012**, 28 (4), 823.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201202102
- (3) Ding, P.; Xu, Y. L.; Sun, X. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, 29 (2), 293. [丁 朋, 徐友龙, 孙孝飞. 物理化学学报, **2013**, 29 (2), 293.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201211142
- (4) Lü, X. J.; Wu, G.; Howard, J. W.; Chen, A. P.; Zhao, Y. S.; Daemen, L. L.; Jia, Q. X. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11520. doi: 10.1039/c4cc05372a
- (5) Ma, X. G.; Huang, X. L.; Gao, J. D.; Zhang, S.; Peng, Z. L.; Deng Z. H.; Suo, J. S. *J. Power Sources* **2014**, 272, 259. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.069
- (6) Liao, X. L.; Huang, Q. M.; Mai, S. W.; Wang, X. S.; Xu, M. Q.; Xing, L. D.; Liao, Y. H.; Li, W. S. *J. Power Sources* **2014**, 272, 501. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.117
- (7) Kim, S. W.; Seo, D. H.; Ma, X. H.; Ceder, G.; Kang, K. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 710. doi: 10.1002/aenm.201200026
- (8) Ellis, B. L.; Nazar, L.F. *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* **2012**, 16, 168. doi: 10.1016/j.cossms.2012.04.002
- (9) Palomares, V.; Serras, P.; Villaluenga, I.; Hueso, K. B.; Carretero-Conzález, J.; Rojo, T. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5884. doi: 10.1039/C2EE.02781J
- (10) Stevens, D. A.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147 (4), 1271.
- (11) Stevens, D. A.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147 (12), 4428.
- (12) Alcántara, R.; Lavela, P.; Ortiz, G. F.; Tirado, J. L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8(4), A222. doi: 10.1149/1.1870612
- (13) Huang, W.; Wu, C. Y.; Zeng, Y. W.; Jin, C. H.; Zhang, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, 32 (6), 1489. [黄 威, 郭春阳, 曾跃武, 金传洪, 张 泽. 物理化学学报, **2016**, 32 (6), 1489.] doi: 10.3866/PKU.WHXB2016032802
- (14) Chen, C. C.; Zhang, N.; Liu, Y. C.; Wang, Y. J.; Chen, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, 32 (1), 349. [陈程成, 张 宁, 刘永畅, 王一菁, 陈 军. 物理化学学报, **2016**, 32 (1), 349.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201512073
- (15) Zhao, L. P.; Qi, L.; Wang, H. Y. *Chin. J. Appl. Chem.* **2013**, 30 (10), 1189. doi: 10.3724/SP.J.1095.2013.20562
- (16) Komaba, S.; Takei, C.; Nakayama, T.; Ogata, A.; Yabuuchi, N. *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 355. doi: 10.1016/j.elecom.2009.12.033
- (17) Zhao, L. P.; Qi, L.; Wang, H. Y. *J. Power Sources* **2013**, 242, 597. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.132
- (18) Abouimrane, A.; Weng, W.; Eltayeb, H.; Cui, Y.; Niklas, J.; Poluektov, O.; Amine, A. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9632. doi: 10.1039/c2ee22864e
- (19) Komaba, S.; Murata, W.; Ishikawa, T.; Yabuuchi, N.; Ozeki, T.; Nakayama, T.; Ogata, A.; Gotoh, K.; Fujiwara, K. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3859. doi: 10.1002/adfm.201100854
- (20) Jin, J.; Yu, S. J.; Shi, Z. Q.; Wang, C. Y.; Chong, C. B. *J. Power Sources* **2014**, 272, 800. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.119
- (21) Ge, Y. Q.; Jiang, H.; Fu, K.; Zhang, C. H.; Zhu, J. D.; Chen, C.; Lu, Y.; Qiu, Y. P.; Zhang, X. W. *J. Power Sources* **2014**, 272, 860. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.131
- (22) Si, L. L.; Yuan, Z. Q.; Hu, L.; Zhu, Y. C.; Qian, Y. T. *J. Power Sources* **2014**, 272, 880. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.046
- (23) Lee, J. W.; Chen, Y. M.; Zhu, Y.; Vogt, B. D. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2014**, 6, 21011. doi: 10.1021/amSOS8037
- (24) Billaud, J.; Clement, R. J.; Armstrong, A. R.; Canales-Vazquez, V.; Rozier, P.; Grey, C. P.; Bruce, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17243. doi: 10.1021/ja509704t
- (25) Haering, R. R.; Stiles, J. A. R.; Brand, K. Battery Cathode and

- Method of Making Same. US Patent 4281048, 1981.
- (26) Zhao, L. P.; Wang, H. Y.; Qi, L. *Chin. J. Inorg. Mater.* **2013**, *28* (8), 831. doi: 10.3724/SP.J.1077.2013.12630
- (27) Laman, F. C.; Brandt, K. *J. Power Sources* **1988**, *24* (3), 195. doi: 10.1016/0378-7753(88)80115-0
- (28) Kumai, K.; Ikeya, T.; Ishihara, K.; Iwahara, T.; Imanishi, N. Takeda, Y.; Yamamoto, O. *J. Power Sources* **1998**, *702*, 235. doi: 10.1016/S0378-7753(97)02678-5
- (29) Chang, K.; Chen, W. X. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (43), 17175. doi: 10.1039/c1jm12942b
- (30) Tang, P.; Xiao, J. J.; Zheng, C.; Wang, S.; Chen, R. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29* (4), 667. [汤 鹏, 肖坚, 郑 超, 王 石, 陈润锋. 物理化学学报, **2013**, *29* (4), 667.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201302062
- (31) Yang, Z. X.; Yang, J. X.; Liu, Q.; Xie, Y. X.; Xiong, X.; Ouyang, F. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29* (8), 1648. [杨志雄, 杨金新, 刘 琦, 谢禹新, 熊 翔, 欧阳方平. 物理化学学报, **2013**, *29* (8), 1648. doi: 10.3866/PKU.WHXB201305211
- (32) Li, H.; Li, W. J.; Ma, L.; Chen, W. X.; Wang, J. M. *J. Alloy. Compd.* **2009**, *471* (1–2), 442. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.03.133
- (33) Xiao, J.; Wang, X. J.; Yang, X. Q.; Xun, S. D.; Liu, G. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (15), 2840. doi: 10.1002/adfm.201002752
- (34) Chen, Y.; Lu, J.; Wen, S.; Lu, L.; Xue, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17857. doi: 10.1039/c4ta03770g
- (35) Nandi, D. K.; Sen, U. K.; Choudhury, D.; Mitra, S.; Sarkar, S. K. *Electrochim. Acta* **2014**, *146*, 706. doi: 10.1016/j.electacta.2014.08.077
- (36) Ma, L.; Ye, J. B.; Chen, W. X.; Chen, D. Y.; Lee, J. Y. *Nano Energy* **2014**, *10*, 144. doi: 10.1016/j.nanoen.2014.09.006
- (37) Wan, Z. M.; Shao, J.; Yun, J. J.; Zheng, H. Y.; Gao, T.; Shen, M.; Qu, Q. T.; Zheng, H. H. *Small* **2014**, *10* (23), 4975. doi: 10.1002/smll.201401286
- (38) Chang, K.; Chen, W. X.; Ma, L.; Li, H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (17), 6251. doi: 10.1039/c1jm10174a
- (39) Yuan, H. H.; Li, J. Y.; Yuan, C.; He, Z. *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1828. doi: 10.1002/celec.201402150
- (40) Liu, W. H.; He, S. L.; Wang, Y.; Dou, Y.; Pan, D. J.; Feng, Y.; Qian, G.; Xu, J. Z.; Miao, S. D. *Electrochim. Acta* **2014**, *144*, 119. doi: 10.1016/j.electacta.2014.08.075
- (41) Zhao, C. Y.; Kong, J. H.; Yang, L. P.; Yao, X. Y.; Phua, X. L.; Lua, X. H. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9672. doi: 10.1039/c4cc04099f
- (42) Li, H. S.; Wang, X. Y.; Ding, B.; Pang, G.; Nie, P.; Shen, L. F.; Zhang, X. G. *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1118. doi: 10.1002/celec.201402056
- (43) Wang, Y.; Xing, G. Z.; Han, Z. J.; Shi, Y. M.; Wong, J. I.; Huang, Z. H.; Ostrikov, K.; Yang, H. Y. *Nanoscale* **2014**, *6*, 8884. doi: 10.1039/c4nr01553c
- (44) Wang, Y. X.; Chou, S. L.; Wexler, D.; Liu, H. K.; Dou, S. X. *Chem. -A Eur. J.* **2014**, *20*, 9607. doi: 10.1002/chem.201402563
- (45) Hu, L. R.; Ren, Y. M.; Yang, H. X.; Xu, Q. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2014**, *6*, 14644. doi: 10.1021/am503995s
- (46) Zhao, L. P.; Qi, L.; Wang, H. Y. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 15431. doi: 10.1039/c4ra14868a
- (47) Padmanathan, N.; Shao, H.; McNulty, D.; Odwyer, C.; Razeeb, K. M. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 4820. doi: 10.1039/c5ta10407f