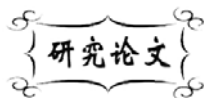


中图分类号: O613  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 01-0056-07  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.08.002



# 正极材料 $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ 的电场辅助烧结及其电化学性能

查文平, 阳敦杰, 张艳华, 沈强, 陈斐

武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

**摘要:**  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  为高含锂化合物, 具有低成本、高安全性、高电压平台、高理论质量比容量 (220 mAh/g) 等优点, 是一种理想的锂离子电池正极材料。针对目前传统固相烧结法存在的烧结温度高、烧结时间长等问题, 本文首次提出采用电场辅助烧结技术 (FAST) 来实现  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的低温、快速烧结, 通过优化工艺制备出了高纯度  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  电极材料。重点研究了 FAST 烧结工艺参数 (烧结温度、烧结时间) 以及原料锂锆比对产物化学组成和晶相结构的影响, 确定了  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的最佳烧结工艺为: 原料锂锆比 9:1, 烧结温度 800°C。与传统常压烧结方法相比, 电场辅助烧结大大降低了烧结温度, 缩短了烧结时间, 同时也提高了  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的纯度。 $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  材料的快速烧结制备和性能研究将为新型锂离子电池正极材料的发展提供科学依据及有益借鉴。

**关键词:**  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ; 正极材料; 电场辅助烧结技术 (FAST); 电化学性能

## Field Assisted Sintering and Electrochemical Performance of $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ Cathode

ZHA Wen-Ping, YANG Dun-Jie, ZHANG Yan-Hua, SHEN Qiang, CHEN Fei

State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,  
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

**Abstract:**  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  is proved to be a novel cathode material for lithium-ion battery (LIB), which has lots of advantages, such as low cost, high security, high voltage platform, high theoretical capacity (220 mAh/g), etc. Considering that the conventional solid-phase sintering has several shortcomings, including high sintering temperature, long sintering time, etc., field-assisted sintering (FAST) is proposed for the first time to realize the low temperature and fast sintering of  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ . In this paper, the effects of sintering process parameters (sintering time, sintering temperature) and lithium-to-mass ratio of raw materials on the chemical composition and crystal structure of the product were investigated. The optimum sintering process of  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  was determined: the ratio of lithium to zirconium was 9 : 1, sintering temperature was 800°C. Compared with the conventional sintering method, the sintering temperature and sintering time of field-assisted sintering are greatly

收稿日期: 2017-08-09

收到修改稿日期: 2018-01-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51402188)。

第一作者: 查文平 (1995 -), 女, 江西九江人, 硕士研究生。E-mail: 15207111569@163.com。

通讯作者: 陈斐 (1981 -), 男, 山东泰安人, 研究员。E-mail: chenfei027@whut.edu.cn。

reduced, and the purity of  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  is also improved. There is no doubt that the rapid sintering preparation and performance improvement of  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  will provide a scientific basis and useful reference for the development of new cathode materials for lithium-ion batteries.

**Keywords:**  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ; Cathode material; Field assisted sintering technology (FAST); Electrochemical performance

相比于其他种类的电池，锂离子电池具有更高的输出电压和能量储存密度，同时也更加环保，被广泛应用在各类便携式电子装备和电子交通工具中<sup>[1,2]</sup>。作为锂离子电池的核心构件，正极材料的选择将直接影响电池的电势输出、容量储存以及电池稳定性和安全性等特性<sup>[3]</sup>。与负极材料相比，目前发现的可作为（或有望作为）锂离子电池正极材料的种类较少。因此，具有优异电化学性能的新正极材料的发现将具有重要的时代意义。

$\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  属于层状结构，斜方六面体相，其中  $a = b = 5.483 \text{ \AA}$ ， $c = 15.45 \text{ \AA}$ 。氧离子形成紧密堆积面，锆离子占据八面体位置，锂离子占据四面体位置和八面体位置，其结构如图 1 所示<sup>[3]</sup>。由于结构中锂含量很高， $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  可被用作核聚变反应堆中的氚增殖材料<sup>[4]</sup>、固体电解质涂层<sup>[5]</sup>以及高温二氧化碳吸收剂<sup>[6-8]</sup>。最近，Huang 等人<sup>[3]</sup>从实验和理论上研究了  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  在充放电过程中的能量、结构变化及电荷流动，首次证明了  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  作为锂离子电池正极活性物质的可行性。实验结果表明  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  具有适于锂离子嵌入和脱嵌的层状结构，当从晶胞结构中脱嵌一个或两个锂离子时，它的体积和结构基本不会发生改变，因此  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的理论容量高达  $220 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。同时，与常规正极材料相比， $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  还具有低成本、高安全性、高电压平台等优点，因而是一种理想的锂离子电池正极材料。然而，氧化锂在高温下的热解和挥发使得  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  在合成过程中容易形成各类锆酸锂杂相，如  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{ZrO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  等<sup>[9]</sup>，这给  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的合成带来了较大困难，同时也严重影响了  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的应用。

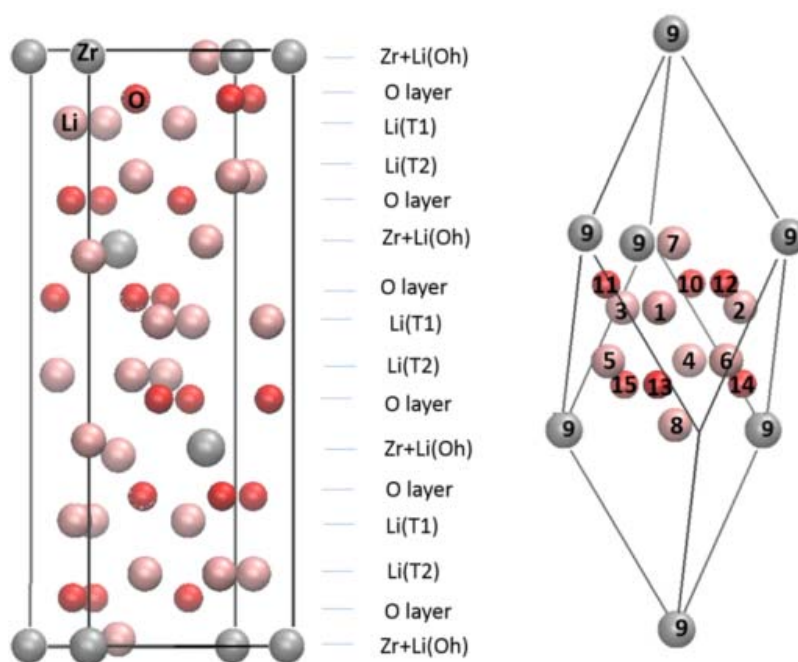


图 1  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的晶胞结构<sup>[3]</sup>

Figure 1 Conventional unit cell and primitive cell of  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$

虽然已有文献报道过高纯度  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的制备技术, 但这些制备方法对合成条件要求苛刻。由于各种化学组成和晶相结构的  $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$  系化合物 (包括  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{ZrO}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  等) 间容易相互转变, 使得高含锂  $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$  化合物的合成需要在一些特定的实验条件下进行, 合成较纯的物相存在一定的难度<sup>[10,11]</sup>。Wyers 等人<sup>[12]</sup>在真空条件下, 以  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{ZrO}_2$  为原料, 在金坩锅中高温煅烧制备得到了化学组成为  $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 、含有不同晶相组成的产物, 物相并不纯。Shin-mura 等人<sup>[4]</sup>用  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  在  $\text{H}_2$  气氛条件下利用高温固相反应法制备出了高纯度的  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ , 但这种制备方法的烧结时间需 100 h 以上, 且需要经过反复的球磨、煅烧过程, 对气氛、压力等烧结条件也有较高的要求。采用这类方法合成  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ , 高温烧结时间长、温度高, 导致在制备过程中锂的损失较严重, 需要额外加入更多的含锂原料来补充锂元素的损失, 导致该制备方法能耗大、成本高, 不适合用于大规模工业化生产。Yin 等人<sup>[7]</sup>采用  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiNO}_3$  为原料, 经过三步合成得到了纯度较高的  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  粉体。然而, 这种方法不仅工艺繁琐, 而且需要在  $900^\circ\text{C}$  下保温 72 h, 同样需要消耗大量的时间和能量。因此, 有必要开发一种新的方法来获得高纯度、结构稳定的  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ , 制备过程涉及较少的高温步骤或消耗较短的烧结时间, 并且能降低  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的烧结温度, 减少锂元素的损失。

针对目前传统固相烧结法存在的烧结温度高、烧结时间长等问题, 本研究首次提出采用电场辅助烧结 (Field Assisted Sintering Technology, FAST) 来实现高纯度  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  电极材料的低温、快速烧结。FAST 是一种新型的快速烧结制备技术, 它在加热、加压的同时通入脉冲电流, 利用原料粉体间的电火花放电除去颗粒表面的杂质并活化表面从而促进烧结, 有利于原料粉体的低温、快速致密化<sup>[13]</sup>。由于其烧结时间非常短, 可以有效地减少锂元素的损失。通过合理控制放电等离子烧结工艺参数 (温度、压力、保温时间和保护气氛等), FAST 可以实现陶瓷、金属等材料物相组成、微观结构 (如晶粒尺寸) 的精确控制, 所以这种方法应该非常适合于快速制备高纯度  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  电极材料。本文重点研究了 FAST 烧结工艺参数、原料锂锆比对产物化学组成和晶相结构的影响, 确定了  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的最佳场助烧结工艺。最后, 将制备得到的  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  材料应用于扣式电池中, 测试了其电化学性能。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ 的电场辅助烧结与表征

实验以高纯  $\text{Li}_2\text{O}$  (纯度 99.99%, 阿拉丁)、含 8 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的  $\text{ZrO}_2$  (纯度 99.9%, 东方锆业) 为原料。考虑到锂元素的损失, 按摩尔比  $\text{Li}:\text{Zr}$  为 8:1、9:1 及 10:1 分别称取  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{ZrO}_2$  粉体, 倒入氧化锆球磨罐中, 加入适量异丙醇和氧化锆球 (球料质量比为 10:1), 采用 QM-3SP2 型行星式球磨机以 300 r/min 的转速球磨 12 h, 使原料充分混合均匀。球磨完成后在  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 6 h。

称取 3 g 干燥好的原料粉体, 倒入直径为 16 mm 的石墨磨具中, 将石墨模具放入等离子体活化烧结设备 (PAS, ED-PASIII) 中进行一步烧结。以氩气为保护气体, 烧结温度为  $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $120^\circ\text{C}/\text{min}$ , 保温时间为 3min, 随炉冷却后直接得到所需样品。

采用日本理学株式会社的 Ultima III 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的物相结构, 测试条件为:  $\text{Cu}$  靶  $\text{K}\alpha$  辐射, 电压 40 KV, 电流 40 mA, 步长  $0.02^\circ$ , 扫描范围  $10^\circ$  到  $90^\circ$ , 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ 。采用日本日立株式会社的 S3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察了样品断面的微观形貌。

### 1.2 电池的组装与测试

将烧结得到的样品研磨成粉, 按质量比 80:10:10 称取活性物质、导电剂 (Super P)、粘接剂 (PVDF), 用分散剂 N 甲基吡咯烷酮 (NMP) 分散。磁力搅拌 6 h 后, 用刮刀将搅拌好的浆料均匀涂覆在铝集流体上, 在  $80^\circ\text{C}$  下鼓风干燥 12 h 后, 放入真空干燥箱  $120^\circ\text{C}$  干燥 12 h。用切片将其裁

剪成直径为 15 mm 的圆片，最后再用辊压机在 10 MPa 压力下对正极片进行压制。以制备好的正极片为正极、聚丙烯 (PP) 为隔膜、金属锂片为负极、1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$  为电解液，在充满氩气的惰性气体手套箱中 (氧气及水蒸气含量均小于 0.1 ppm) 将准备好的材料装配成 CR2025 型号的扣式电池。电池结构图如图 2 所示。

将装配好的扣式电池静置 6 h 以上。而后，在常温下用 LAND CT2001A 型充放电测试系统对电池进行充放电测试。充放电测试的电压范围为 1.3 V ~ 4.5 V。

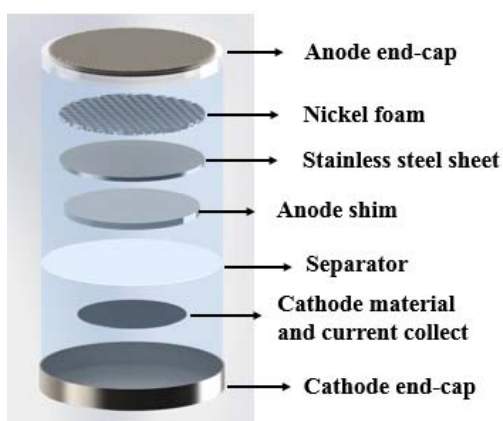


图 2 CR2025 扣式电池结构图  
Figure 2 The structure of CR2025 button cell

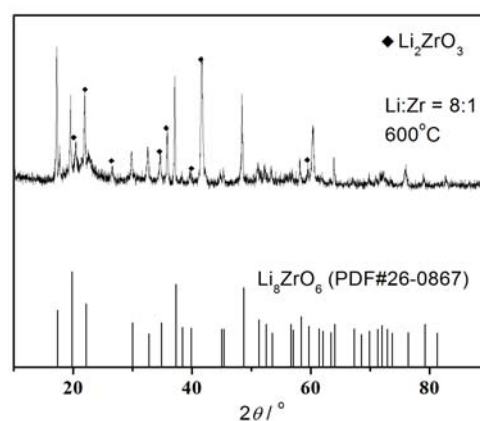


图 3 FAST 600°C 烧结样品 (锂锆比 8:1) 的 XRD 图谱  
Figure 3 XRD pattern of the sample prepared by FAST at 600°C (Li/Zr molar ratio at 8:1)

## 2 实验结果分析

当原料锂锆摩尔比为 8:1 时，在 600°C 下烧结得到样品的 XRD 图谱如图 3 所示。此时样品的主要物相为  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  和  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 。 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  的存在说明在烧结过程中出现了部分  $\text{Li}_2\text{O}$  的流失。考虑到锂元素的损耗，我们将原料的锂锆摩尔比从 8:1 分别提高至 9:1 和 10:1。图 4 (a) 和图 4 (b) 分别给出了原料锂锆摩尔比为 9:1 及 10:1 时，在 600°C ~ 900°C 温度范围内烧结的样品 XRD 图谱。固定其他的工艺参数 (升温速率 120°C/min, 保温时间 3 min) 不变，研究了烧结温度对 FAST 烧结得到  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$

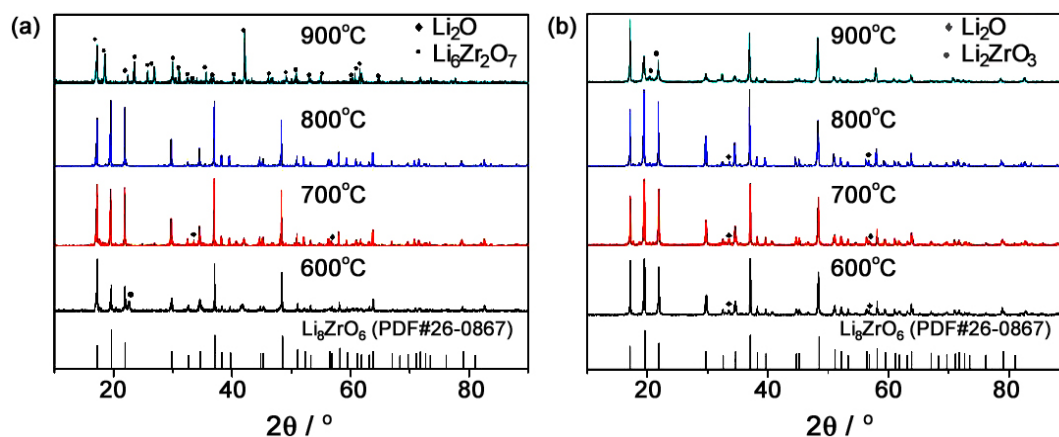


图 4 锂锆比为(a) 9:1 和 (b) 10:1 时不同温度下 FAST 烧结样品的 XRD 图谱  
Figure 4 XRD profiles of the samples prepared by FAST at different temperatures:  
(a) Li/Zr = 9:1; (b) Li/Zr = 10:1.

物相结构的影响。在这两张 XRD 图谱中, 温度范围为  $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  时, 样品的主相均为  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ 。当原料锂锆摩尔比为 9:1 时, 烧结温度为  $600^\circ\text{C}$  和  $700^\circ\text{C}$  时均检测到了少量的杂相, 而烧结温度为  $800^\circ\text{C}$  时未检测到任何杂相, 烧结温度继续升高至  $900^\circ\text{C}$ , 样品的物相由  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  向  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  转变。当原料锂锆摩尔比为 10:1 时, 虽然在  $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  下烧结得到样品的主要物相都是  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ , 但都含有少量的  $\text{Li}_2\text{O}$  杂相。随着温度的升高,  $\text{Li}_2\text{O}$  的最强峰逐渐减弱, 说明  $\text{Li}_2\text{O}$  含量在烧结温度为  $800^\circ\text{C}$  时最少, 对应  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的物相最纯。  $900^\circ\text{C}$  时的物相与其他三个温度点相比改变较大, 物相向  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  转变, 这可能与高温下锂元素的流失有关。

综合上述分析结果,  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的物相合成温度范围应该为  $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ , 其中在  $800^\circ\text{C}$  时样品的物相最纯; 原料锂锆摩尔比为 8:1 时锂含量偏低导致无法得到  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  纯相, 10:1 时锂含量偏高会产生多余的  $\text{Li}_2\text{O}$  杂相, 故最佳原料锂锆比为 9:1, 此时原料中的锂含量只过量 12.5%。根据不同反应温度下的物相组成可以推测  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的合成过程为:



或



为了探究烧结温度对  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  微观形貌的影响, 采用扫描电镜对原料锂锆比为 9:1 时不同温度下烧结得到样品断面进行了观察, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 不同温度烧结样品的断面形貌存在较小的差异, 这可能是由于杂相的存在引起的。随着温度的增加, 颗粒尺寸也会有小幅度增大,

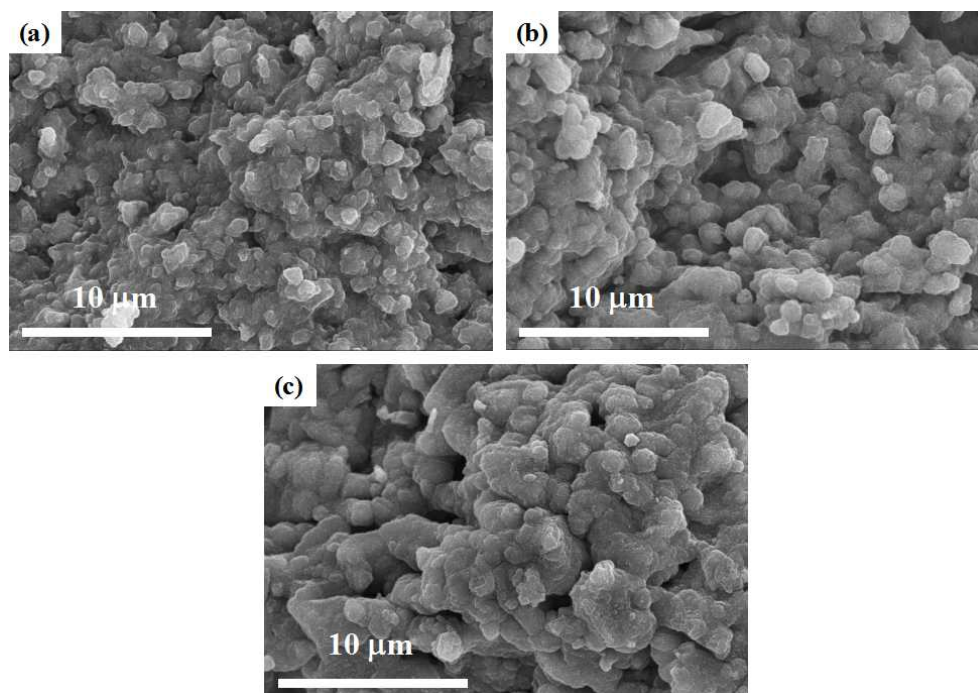


图 5 锂锆比为 9:1 时不同温度 FAST 烧结样品的 SEM 断面图: (a)  $600^\circ\text{C}$ ; (b)  $700^\circ\text{C}$ ; (c)  $800^\circ\text{C}$   
Figure 5 SEM micrographs of cross section of  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  samples sintered at various temperatures: (a)  $600^\circ\text{C}$ ; (b)  $700^\circ\text{C}$ ; (c)  $800^\circ\text{C}$ .

且纯相使晶粒更加均一。烧结温度为 800°C 时, 样品的颗粒尺寸约为 1 μm。由于场助烧结过程中没有额外加压, 所以样品的整体结构较为疏松, 这也更加方便后续研磨处理。

最后, 将制备得到的  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  材料研磨成粉运用到电池中进行电化学性能测试, 组装的电池在 0.1 C 倍率下, 前五圈的恒流充放电电压-容量曲线如图 6 (a) 所示。可以看出, 电池的充电平台大约在 4.2 V ~ 4.3 V, 放电平台在 1.7 V 左右。电池的首次充、放电容量分别为 72 mAh/g 和 46 mAh/g, 放电容量仅为理论容量的 20.9%, 且随着圈数的增加存在明显的容量衰减现象。与传统正极材料相比,  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  存在较大的禁带, 无多价态的金属离子, 计算表明它的还原电势大于 3.5 eV, 这些导致了  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的低电导率 ( $10^{-10}$  S/cm)<sup>[14, 15]</sup>, 这可能是电池容量较低的主要原因。

电池的交流阻抗图谱 (EIS) 如图 6 (b) 所示。由图可以看出电池的内阻高达 300 Ω/cm<sup>2</sup>, 比一般的商业化液态电池的内阻大得多, 可见正极的低电导率会对其电化学性能有较大的影响, 大大制约了电池的循环和倍率性能。为解决材料低电导率问题, 可以采用减小颗粒尺寸、对材料本身进行碳包覆改性等方法, 磷酸铁锂就是最好的范例<sup>[16, 17]</sup>。因此, 作为一种新型的锂离子电池正极材料, 为实现  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的高理论容量, 未来还需对  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  材料本身进行进一步的改性以克服其低电导率。

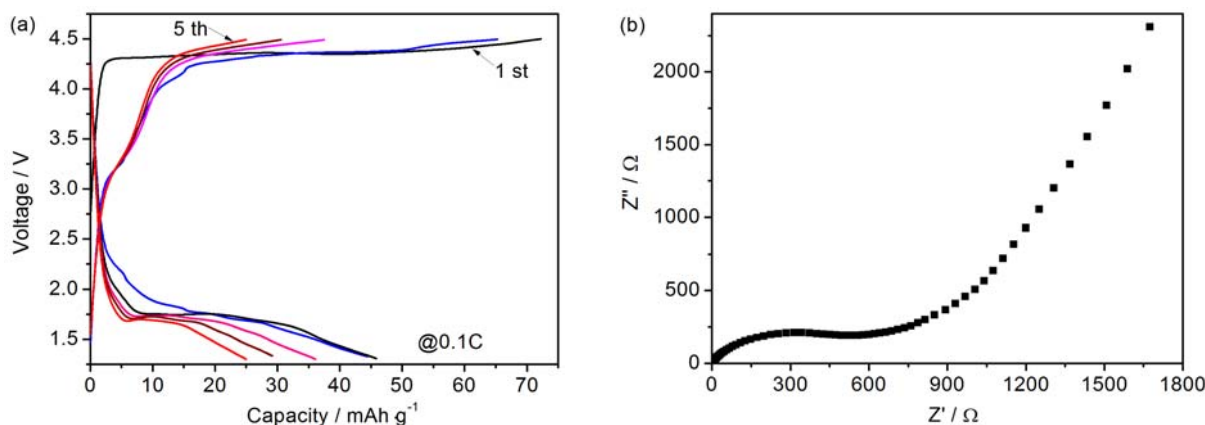


图 6 电池前五圈的循环充放电曲线 (a) 及 EIS 图谱 (b)

Figure 6 (a) The charge-discharge curves for first 5 cycles and (b) EIS spectra of the CR2025 battery

### 3 结论与展望

本文采用电场辅助烧结技术 (FAST) 制备了高纯  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  材料, 研究了 FAST 烧结工艺参数 (烧结温度)、原料锂锆比对产物化学组成和晶相结构的影响。研究表明,  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的合成温度范围为 600°C ~ 800°C, 其中在 800°C 时物相最纯, 且原料的最佳锂锆比为 9:1。相比传统的固相烧结, 电场辅助烧结技术可以用更短的时间 (由几十甚至几百小时缩短到 10 min)、更低的温度、更少的原料 (锂只需过量 12.5%)、更简单的工艺过程得到纯度更高的  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  材料, 大大降低了制备  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的能耗与成本, 这对于  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  的大规模商业化生产来说大有裨益。因此, 采用电场辅助烧结可实现  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  电极材料的低温、快速烧结, 以期锂离子电池的应用提供一种新型的、环境友好的、低成本的、高容量的正极材料。

### 参考文献

- [1] BRUCE PG, FREUNBERGER SA, HARDWICK LJ, et al.  $\text{Li}_2\text{O}_2$  and  $\text{Li}_2\text{S}$  batteries with high energy storage [J]. Nature Materials, 2012, 11 (1): 19–29.

- [2] DUAN B, TARASCON JM. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices [J]. *Science*, 2011, 334 (6058): 928–935.
- [3] HUANG S, WILSON BE, WANG B, et al. Y-doped  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ : a Li-ion battery cathode material with high capacity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (34): 10992–11003.
- [4] SHIN-MURA K, OTANI Y, OGAWA S, et al. Synthesis of high-purity  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  powder by solid state reaction under hydrogen atmosphere [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2016, 109–111: 1739–1743.
- [5] PANTYUKHINA MI, SHCHELKANNOVA MS, PLAKSIN SV. Synthesis and electrochemical properties of  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$  solid solutions [J]. *Physics of the Solid State*, 2013, 55 (4): 707–709.
- [6] DUAN Y. Structural and electronic properties of  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  and its  $\text{CO}_2$  capture capabilities: an ab initio thermodynamic approach [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15 (24): 9752–9760.
- [7] YIN XS, ZHANG QH, YU JG. Three-step calcination synthesis of high-purity  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  with  $\text{CO}_2$  absorption properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50 (7): 2844–2850.
- [8] YIN XS, LI SP, ZHANG QH, et al. Synthesis and  $\text{CO}_2$  adsorption characteristics of lithium zirconates with high lithia content [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93 (9): 2837–2842.
- [9] NAIR BN, BURWOOD RP, GOH VJ, et al. Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature  $\text{CO}_2$  separation [J]. *Progress in Materials Science*, 2009, 54 (5): 511–541.
- [10] HELLSTROM EE, GOOL WV. Li ion conduction in  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{ZrO}_4$ , and  $\text{LiScO}_2$  [J]. *Solid State Ionics*, 1981, 2 (1): 59–64.
- [11] ZOCCHI M, SORA IN, DEPERO LE, et al. A single-crystal X-ray diffraction study of lithium zirconate,  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ , a solid-state ionic conductor [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1993, 104 (2): 391–396.
- [12] WYERS GP, CORDFUNKE EHP. Phase relations in the system  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$  [J]. *Journal of Nuclear Material*, 1989, 168 (1–2): 24–30.
- [13] 郝晓明. 电场辅助烧结技术在 SOFC 烧结制备工艺中的应用[D]. 北京: 北京理工大学博士学位论文, 2015.
- [14] HUANG S, FANG Y, WANG B, et al. Conduction and surface effects in cathode materials:  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  and doped  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120 (18): 9637–9649.
- [15] HUANG S, WILSON BE, SMYRL WH, et al. Transition-metal-doped M- $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ce) as high-specific-capacity Li-ion battery cathode materials: synthesis, electrochemistry, and quantum mechanical characterization [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28 (3): 746–755.
- [16] 施志聪, 李晨, 杨勇.  $\text{LiFePO}_4$  新型正极材料电化学性能的研究[J]. *电化学*, 2016, 9 (1): 9–14.
- [17] NAOI K, KISU K, IWAMA E, et al. Ultrafast charge–discharge characteristics of a nanosized core-shell structured  $\text{LiFePO}_4$  material for hybrid supercapacitor applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9 (6): 2143–2151.