第 48 卷第 6 期
2020 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 6
June，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190575

莫来石–堇青石质匣钵的制备及侵蚀机理

解华婧，任　耘，肖国庆，丁冬海

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055)

摘　要：以莫来石、堇青石、α-Al_2O_3、滑石和高岭土为原料制备莫来石–堇青石质匣钵，研究了匣钵的常温力学性能、抗热震性能以及 $LiCoO_2$ 合成过程对匣钵的侵蚀机理。结果表明：1 350 ℃烧成匣钵试样的常温力学性能和抗热震性均较好，抗折强度为 11.18 MPa，热震循环 3 次后的残余强度保持率为 44.8%。碳酸锂分解产生的 Li_2O 与试样反应生成 $LiAlSiO_4$、Li_4SiO_4 和 $LiAlO_2$。随着反应进行，Li_2O 沿气孔向试样内部扩散，反应后的渗透层结构更为致密，可阻碍 Li_2O 进一步侵蚀试样，匣钵因而具有较强抗侵蚀性。

关键词：钴酸锂；匣钵；莫来石–堇青石质；侵蚀机理
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)06–0931–08
网络出版时间：2020–03–24

Preparation and Erosion Mechanism of Mullite–cordierite Saggar

XIE Huajing, *REN Yun*, *XIAO Guoqing*, *DING Donghai*
(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi′an 710055, China)

Abstract: A mullite-cordierite saggar was prepared with mullite, cordierite, α-Al_2O_3, talc and Kaolin clay, and the room-temperature mechanical properties, thermal shock resistance and erosion mechanism of saggar in sintering process of $LiCoO_2$ were investigated. The results show that the better mechanical properties and thermal shock resistance of the saggar can be obtained when sintering at 1 350 ℃. The bending strength of sample is 11.18 MPa and its residual strength retention rate after three cycles of thermal shock is 44.8%. In the process of sintering $LiCoO_2$, a mullite-cordierite saggar is attacked by Li_2O, producing $LiAlSiO_4$, Li_4SiO_4 and $LiAlO_2$. Li_2O diffuses into the sagger along the pores, and the structure of the permeation layer is denser after the reaction, which can hinder Li_2O from further attacking the sagger, thus giving a good erosion resistance of mullite-cordierite sagger.

Keywords: lithium cobaltate; saggar; mullite–cordierite; erosion mechanism

锂电池具有能量密度高、储存寿命长、对环境友好等优点，广泛应用于军事、航空航天、医药等各个领域[1–3]。锂电池一般选用过渡性金属氧化物为正极材料，常见的有钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂等[4]，钴酸锂因具有储量和价格上的优势，在正极材料发展中有较大的潜力。钴酸锂生产中，最常用的制备方法为高温固相合成法，但制备过程中会产生渗透性极强的 Li_2O，对匣钵有侵蚀作用，既影响匣钵的使用性能，又污染正极材料，所以对匣钵的抗侵蚀性有较高要求。此外，正极材料的制备是冷热循环的过程，在热冲击的反复作用下，易出现热应力集中导致微裂纹形成，因此还要求匣钵具有良好的抗热震性。

目前使用的匣钵主要有非氧化物类和氧化物类[5]。非氧化物类主要有碳化硅和氮化硅结合的碳化硅质等，氧化物类主要有堇青石质、堇青石–莫来石质、刚玉质等。其中，SiC 强度高且抗热震性和抗侵蚀性好，但抗氧化能力差，生产成本较高，并未广泛应用。氧化物匣钵中，单一材料难以满足实际生产的需求，更多是制备复合材料，充分发挥各

收稿日期：2019–08–21。　修订日期：2019–11–07。
基金项目：国家自然科学基金(51572212，51502236，51772236)；陕西省教育厅重点实验室科研计划(15JS053)。
第一作者：解华婧(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：任　耘(1967—)，女，副教授。

Received date: 2019–08–21.　**Revised date:** 2019–11–07.
First author: XIE Huajing (1995–), female, Master candidate.
E-mail: xiehuajing369@163.com
Correspondent author: REN Yun (1967–), female, Associate Professor.
E-mail: renyun67@163.com

组分优势，获得性能优异的匣钵，莫来石–堇青石质匣钵就是目前应用最广的匣钵材料之一。

莫来石($3Al_2O_3·2SiO_2$)具有良好的抗侵蚀性和体积稳定性，但热膨胀系数偏高($5.3×10^{-6}$/℃)，抗热震性不好[6]；堇青石($2Al_2O_3·2MgO·5SiO_2$)的热膨胀系数为 $1.5×10^{-6}$/℃(25~1 000 ℃)，抗热震性好[7–8]，但力学性能不高。因此更多的是制备莫来石–堇青石质匣钵，使其兼具高温力学性能、抗热震性和抗侵蚀性，既延长匣钵使用寿命，同时又能保证正极材料的质量。陈宁等[9]以莫来石和堇青石为骨料，1 370 ℃保温 3 h，制得的堇青石–莫来石复合材料常温抗折强度为 9.11 MPa。WEN 等[10]将高岭土、工业氧化铝和滑石混合并添加 V_2O_5，原位反应烧成了莫来石–堇青石材料，材料的热膨胀系数为 $2.91×10^{-6}$/K，1 000 ℃热震后残余强度保持率在 50%以上。

近年来，越来越多的学者研究了正极材料对匣钵的侵蚀机理，为提高匣钵使用寿命提供理论依据。黄宏等[11]研究了 $LiCoO_2$ 合成过程对镁铝尖晶石匣钵的侵蚀机理，认为含锂化合物先对镁铝尖晶石匣钵进行侵蚀并形成 $Li_xM_yO_z$(M=Al/Mg)化合物，含钴化合物进一步侵蚀渗透形成 $Li_xM'_yO_z$(M′=Al/Mg/Co)化合物并从 $Li_xM_yO_z$(M=Al/Mg)化合物中析出，侵蚀 5 次后的平均侵蚀深度约 100 μm。ZHAI 等[12]研究了三元电池阳极材料($LiNi_xCo_yMn_{1–x–y}O_2$)对莫来石质匣钵的侵蚀机理，结果表明：Li_2O 与莫来石反应主要生成 $LiAlSiO_4$ 和 $LiAlSi_2O_6$，反应产物与匣钵材料之间的热膨胀失配导致微裂纹产生，最终匣钵表面剥落。ZHAI 等[13–14]研究了三元电池阳极材料对含 MgO 耐火材料的侵蚀机理，结果表明：匣钵材料中 SiO_2 含量越高，抗侵蚀性能越差，其中镁铝尖晶石混合试样的抗侵蚀性最好，且当含量为 6%时，常温抗折强度和耐压强度分别达到了 12.2 和 82.6 MPa 以上，在 1 100 ℃热震一次的抗折强度保持率约 50%。陈洋等[15]以堇青石、莫来石为主要原料，加入电熔氧化镁、活性氧化铝和硅微粉为辅助原料，所制备的堇青石–莫来石质匣钵经 1 100 ℃热震 5 次后的残余抗折强度在 3.0~4.5 MPa 之间，且在 800 ℃具有良好的抗侵蚀性($Li_2[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_x$)。虽然已经有很多研究者研究了正极材料对匣钵侵蚀的机理，但更多的是钴酸锂对单相匣钵的侵蚀，以及三元电池阳极材料对匣钵的侵蚀。

以莫来石、堇青石为主要原料，氧化铝、滑石和高岭土等为辅助原料制备了堇青石–莫来石质匣钵，并通过固相合成钴酸锂对试样进行侵蚀实验。通过对试样进行物相分析、物理性能测试及显微结构表征，探讨了钴酸锂合成过程中对匣钵的侵蚀机理。

1 实验

1.1 样品制备

所用原料[纯度均大于 95%(质量分数)]为莫来石(3~1 mm，1~0 mm)，堇青石(1~0 mm)，α-Al_2O_3(≤0.044 mm)，滑石(≤0.044 mm，辽宁艾海)，高岭土(≤0.044 mm)；结合剂选择纸浆废液[16](主要成分为木质素磺酸钠)。原料中 α-Al_2O_3、滑石和高岭土根据堇青石的理论化学计量比(51.3%SiO_2，34.9%Al_2O_3，13.8%MgO)进行配料，实验配方及原料化学组成如表 1 和表 2 所示。

表 1 实验配方

Table 1 Experimental formula

Raw material	Partical size/mm	*w*/%
Mullite	3.000–1.000	40
	1.000–0.000	10
Cordierite	1.000–0.000	10
α-Al_2O_3	≤0.044	11
Talc	≤0.044	14
Kaolin	≤0.044	15

w—Mass fraction.

按表 1 配比称取 α-Al_2O_3、滑石和高岭土，使用行星式球磨机干法球磨混料 40 min 后与骨料混合，外加纸浆废液作为结合剂(3.0%)，将混合均匀的原料装入塑封袋中密封陈腐 24 h，以保证原料与结合

表 2 原料化学组成

Table 2 Chemical composition of raw materials *w*/%

Raw material	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MnO	P_2O_5	Ignition lost
Mullite	56.40	40.00	0.06	0.74	0.45	1.60	0.09	0.40	0.16	0.10	
Cordierite	13.51	34.53	48.95	0.47	0.26	0.46	0.05	0.45	0.07	0.07	1.18
α-Al_2O_3	0.34	99.33	0.04	0.03	0.07		0.09	0.05	0.01	0.04	
Talc	65.04	1.92	31.62	0.13	0.01	0.02	0.12	1.04	0.01	0.09	
Kaolin	46.93	39.23	0.02	0.24	0.30	0.56	0.07	0.14	0.01	0.21	12.30

剂充分接触。将陈腐后的原料置于模具中，使用液压压力机压制成 140 mm×25 mm×25 mm 的条状试样和外径 ϕ=50 mm、内径 ϕ=20 mm 的圆柱状坩埚试样，成型压力为 100 MPa。将成型后的试样自然干燥 24 h，再放到烘箱中 110 ℃烘干 24 h。将烘干后的试样放入高温箱式电阻炉中，分别在 1 320、1 350 和 1 380 ℃保温 3 h 处理，最终制得莫来石–堇青石质匣钵试样。

1.2　样品表征

1.2.1　侵蚀实验　　固相合成钴酸锂的原料为碱式碳酸钴(化学纯，$[2CoCO_3·3Co(OH)_3]·xH_2O$)和碳酸锂(分析纯，$Li_2CO_3$)。首先将碱式碳酸钴和碳酸锂按照原子比 n(Li):n(Co)=1 进行配料，在研钵中机械混合 10 min，取定量混合均匀的粉体在 2 MPa 压力下压制成 ϕ=20 mm，h=10 mm 的圆柱并置于坩埚试样中，将坩埚试样放到中温炉中 900 ℃保温 2 h，侵蚀次数分别为 1 和 3 次。侵蚀实验结束后，在侵蚀 3 次后试样的反应层和渗透层分别取样并研磨进行 XRD 物相分析，并将坩埚试样沿中线纵向切割，对剖面进行渗胶、打磨、抛光后表征试样的显微结构。

为了研究锂离子电池正极材料对匣钵的侵蚀机理，将碱式碳酸钴、碳酸锂分别与莫来石粉、堇青石粉按质量比 3:7 混合均匀，在 900 ℃保温 6 h，对热处理后的粉体进行 XRD 物相分析，确定各物相与正极材料原料反应后的产物。

1.2.2　物相分析　　使用 D/MAX2400 型衍射仪进行物相表征，X 射线为 Cu 靶 K_α 辐射，波长为 0.154 056 nm，扫描速率为 0.02 (°)/s。结合 XRD 物相分析结果并利用 Jade 软件对试样各物相进行半定量分析。

1.2.3　性能测试和微观结构　　用 XQK–01 型显气孔体密测定仪测定试样的体积密度和显气孔率。用 WDW–100J 型电子万能试验机测试试样的抗折强度和耐压强度，其中，抗折强度采用三点弯曲法测定，跨距为 125 mm。用 SU6600 型场发射扫描电子显微镜对产物进行微观形貌表征。用 KRZ–S03 型自动抗热震试验机测试试样的抗热震性，测试方法为 900 ℃~室温(水冷)循环 3 和 5 次，以热震后的残余强度和残余强度保持率来表征试样的抗热震性。

2　结果与讨论

2.1　物相分析

图 1 为试样在 1 320、1 350 和 1 380 ℃烧成后的 XRD 谱。从图 1 可以看出，烧结后试样的主要物相均为莫来石相和堇青石相，此外还伴随有少量刚玉相和镁铝尖晶石相。

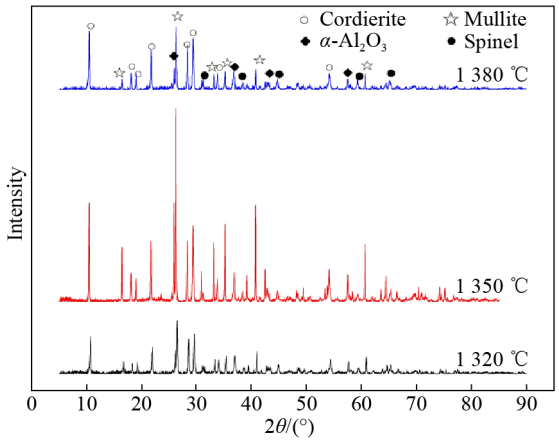


图 1　不同烧成温度试样的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of samples after sintering at different temperatures

表 3 为 1 320、1 350 和 1 380 ℃烧成后试样中各物相的相对含量，不同温度烧成后试样中堇青石相的含量在 25%~35%之间，而配方中堇青石添加量仅为 10.0%，说明以高岭土、滑石和 α-Al_2O_3 为辅助原料在基质中原位生成了堇青石相。当烧成温度为 1 320 和 1 350 ℃时，堇青石的含量最多，XRD 衍射图谱中堇青石相衍射峰较为尖锐，说明此温度条件下堇青石的晶粒发育更完全。当烧成温度继续升高到 1 380 ℃时，堇青石的含量减少，这是因为堇青石合成温度范围较窄，只有 30 ℃左右，当烧成温度超出合成温度范围时，部分堇青石发生分解。

表 3　不同烧成温度试样中各物相的含量

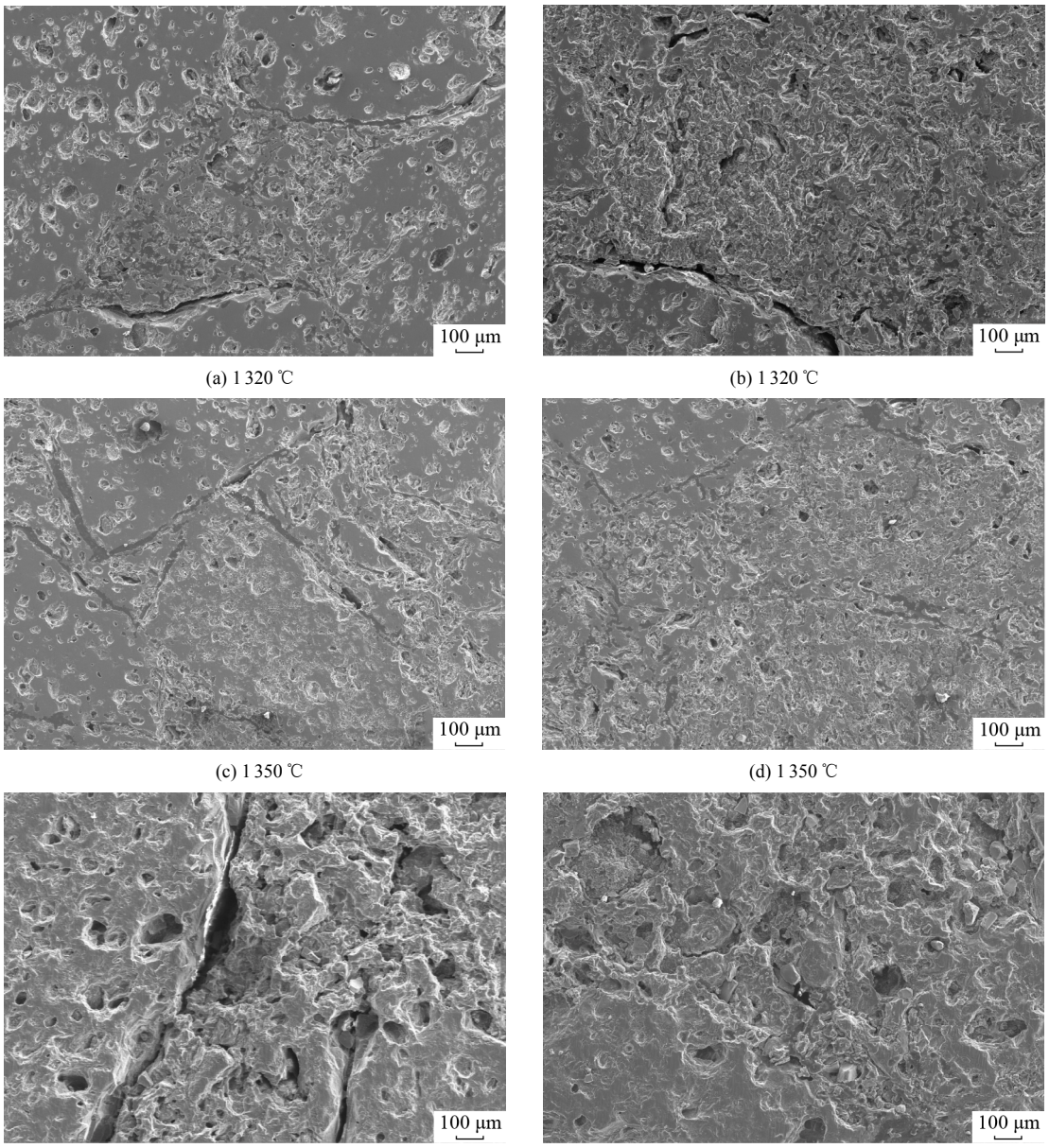
Table 3　Contents of phases in firing samples at different temperatures　　w/%

Phase	1 320 ℃	1 350 ℃	1 380 ℃
Cordierite	35	34	25
Mulite	45	57	57
α-Al_2O_3	11	4	11
Magnesia-alumina spinel	9	5	7

2.2　微观结构表征

图 2 为试样分别在 1 320、1 350 和 1 380 ℃烧成试样的显微结构照片。试样烧成时，基质中原位合成堇青石，会伴随有约 2.01%~9.12%的体积膨胀，因此不同温度烧成的试样内部均出现微裂纹。从图 2a 和图 2b 可以看出，1 320 ℃烧成试样中颗粒与基质结合较为紧密，但仍存在少量裂纹，且基质结构较为疏松，有一些圆形和条状孔隙。在

1 350 ℃烧成试样(图 2c~图 2d)中颗粒与基质结合更为紧密，结构内部气孔的数量和形状明显减小，且多为近似圆形的闭气孔，均匀分布在基质中，这有利于试样缓解应力集中，提高试样的强度。而 1 380 ℃烧成试样(图 2e~图 2f)的内部结构疏松多孔，裂纹数量与宽度明显增加，颗粒与基质之间结合较弱，因而影响材料的使用强度。结合 XRD 衍射结果可知，温度升高到 1 380 ℃，堇青石开始分解，基质中出现大量裂纹与孔隙，结构疏松，与颗粒之间结合减弱。



(a) 1 320 ℃　(b) 1 320 ℃

(c) 1 350 ℃　(d) 1 350 ℃

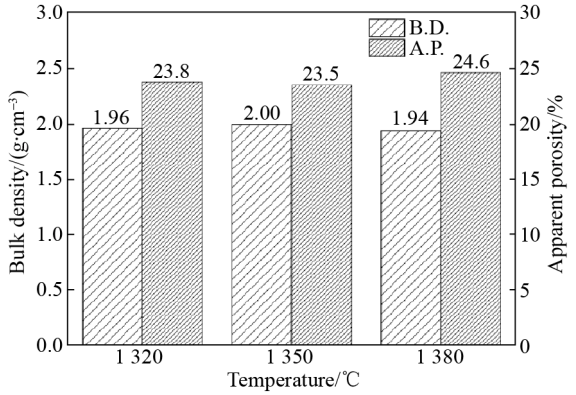
(e) 1 380 ℃　(f) 1 380 ℃

图 2　不同烧成温度试样的显微结构照片

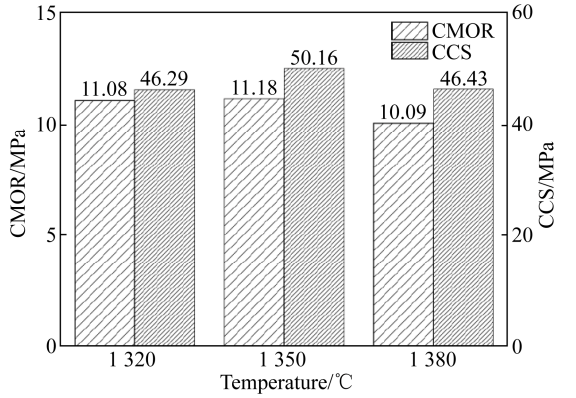
Fig. 2　Microstructure of samples sintered at different temperatures

2.3　性能测试

图 3 为试样的各项物理性能测试结果。由图 3 可见，烧成温度升高，试样的体积密度和显气孔率变化并不明显，体积密度在 1.94~2.00 g·cm^{-3} 之间，显气孔率在 23.5%~24.6%之间。升温过程中，结合剂分解及水分挥发在试样内部产生孔隙，烧结时产生的液相不断填充孔隙，使得试样产生了少许的收缩，最终使颗粒与基质的结合更为紧密，保证试样具有一定的强度。随烧成温度的升高，试样的抗折强度和耐压强度先增大后减小，其中 1 350 ℃时试样的强度最大，常温抗折强度和耐压强度分别为 11.18 和 50.16 MPa。



(a) Bulk density (B.D.) and apparent porosity (A.P.)



(b) Cold flexural strength (CMOR) and compressive strength (CCS)

图 3　不同烧成温度下试样的物理性能

Fig. 3　Physical properties of samples at different sintering temperatures

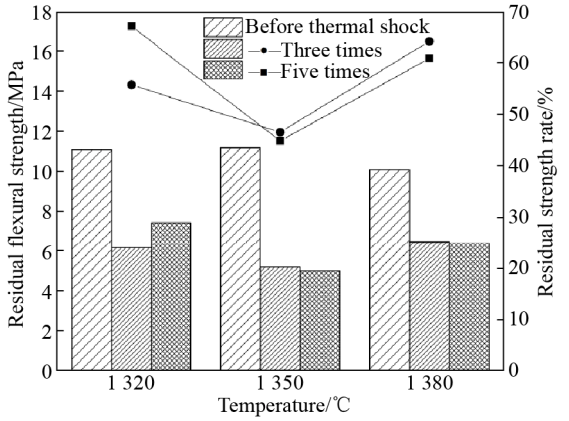


图 4　不同烧成温度下试样的残余强度和残余强度保持率

Fig. 4　Residual strength and residual strength retention rate of samples at different sintering temperatures

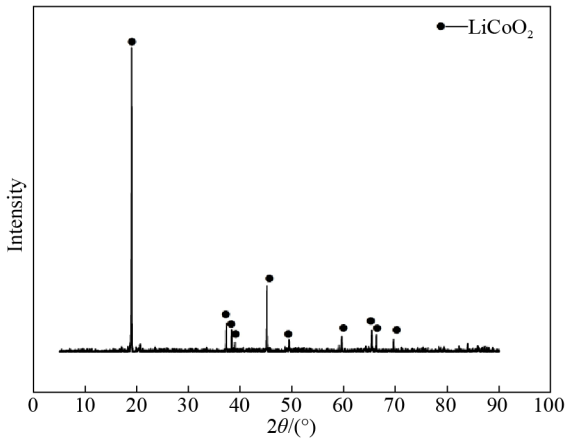


图 5　钴酸锂粉体的 XRD 谱

Fig. 5　XRD pattern of lithium cobalt oxide powder

不同烧成温度下试样热震 3 次和 5 次后的残余强度和残余强度保持率如图 4 所示。从图 4 可以看出，在热震 3 次后试样的残余强度均有下降，分别为 6.17、5.20 和 6.47 MPa，其中 1 350 ℃烧成试样的残余强度保持率最低，1 380 ℃试样最高；热震 5 次后，1 350 和 1 380 ℃烧成试样的残余强度均继续下降，而 1 320 ℃烧成试样的残余强度出现了上升，可能是因为微裂纹增加，缓解了试样在热震过程中产生的内应力，也促使试样在热震试验初期强度增加[17]。

2.4　抗侵蚀实验分析

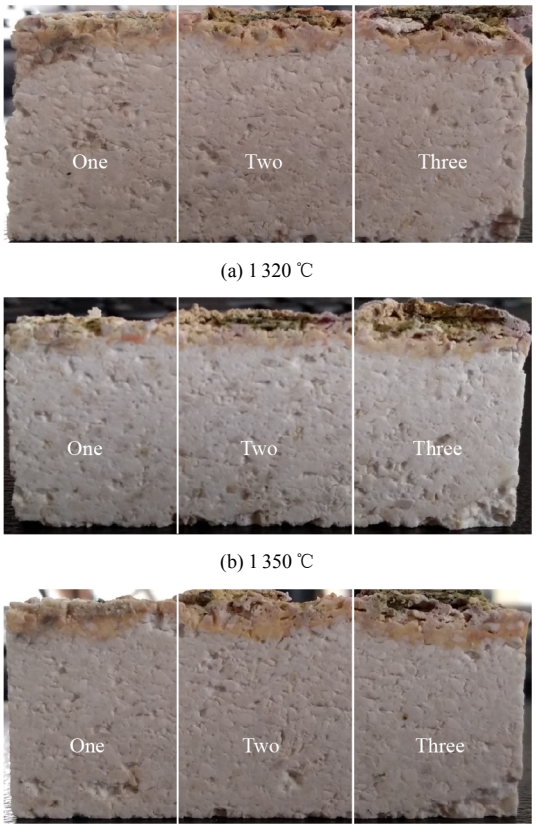
图 5 为固相合成钴酸锂粉体的 XRD 谱。从图 5 可以看出，以碱式碳酸钴和碳酸锂按原子比 n(Li):n(Co)=1 配料，在 900 ℃热处理 2 h 可以得到较纯的钴酸锂粉体，反应式如式(1)。

$$2CoCO_3{\cdot}3Co(OH)_3{\cdot}xH_2O+5/2Li_2CO_3=5LiCoO_2+5/2CO\uparrow+2CO_2\uparrow+6H_2O \quad (1)$$

在抗侵蚀实验前先对不同温度烧成试样进行抗侵蚀预实验，侵蚀结果如图 6 所示(从左至右分别为侵蚀 1、2 和 3 次)。从图 6 可以看出，侵蚀相同次数时 1 320 和 1 380 ℃烧成试样的渗透深度较大，抗侵蚀性较差；而 1 350 ℃烧成试样的渗透深度较小，且渗透深度随侵蚀次数变化不大。结合物理性能测试结果，最终选择 1 350 ℃烧成试样进行坩埚法抗侵蚀实验并研究其抗侵蚀机理。

图 7 为 1 350 ℃烧成试样分别侵蚀 1 和 3 次后的断面图。由图 7 可以看出，钴酸锂侵蚀 3 次后的渗透深度及面积明显大于侵蚀 1 次的试样，侵蚀 1 次后试样表面依旧平整，而侵蚀 3 次后的试样表面已发生变化，界面处侵蚀现象明显且与正极材料粘连严重，经测量侵蚀 1 次后的渗透深度约为 2.90 mm，随着侵蚀次数的增加，反应深度不断增大，侵蚀 3 次后的渗透深度约为 4.86 mm。

侵蚀试样的断面主要分为 3 个层次：反应层、渗透层和原砖层。图 8 为试样反应层与渗透层的 XRD 谱。从图 8 可以看出，试样反应层中堇青石相、



(a) 1 320 ℃

(b) 1 350 ℃

(c) 1 380 ℃

图 6　不同烧成温度试样的抗侵蚀实验

Fig. 6　Erosion resistance experiments of samples with different firing temperatures

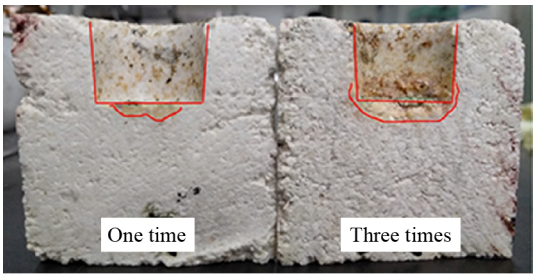


图 7　试样侵蚀 1 次和 3 次的断面图

Fig. 7　Sectional drawing of the samples after one and three erosions

莫来石相的量较原砖层都大大减少，峰值也有明显降低，这是因为侵蚀反应中起主要作用的 Li_2O 呈碱性，而试样主要物相中莫来石和堇青石均含有酸性氧化物 SiO_2 和两性氧化物 Al_2O_3，侵蚀反应消耗了莫来石和堇青石，衍射峰强度降低。此外，侵蚀试样反应层中还检测到了硅酸锂(Li_4SiO_4)、铝酸锂($LiAlO_2$)、锂霞石(β-$LiAlSiO_4$)及少量 α-Al_2O_3，均为侵蚀反应的产物，并未发现含 Co 的化合物。

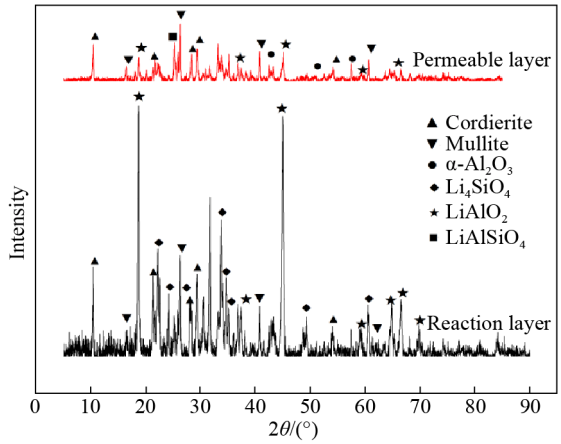


图 8　反应层与渗透层的 XRD 谱

Fig. 8　XRD pattern of reaction layer and permeable layer

图 9 为碱式碳酸钴分别与堇青石、莫来石混合后经 900 ℃热处理 6 h 后的物相分析结果。从图 9 可以看出，热处理后的混合试样仅含有 Co_3O_4 和莫来石或堇青石，这说明碱式碳酸钴并不参与侵蚀反应，而是在热处理过程中生成了 Co_3O_4。

图 10 为莫来石和堇青石分别与 Li_2CO_3 混合粉体热处理后的物相分析结果。热处理过程中，Li_2CO_3 受热分解成 Li_2O(反应式 4)，Li_2O 分别与莫来石、堇青石反应生成 $LiAlO_2$、β-$LiAlSiO_4$、Li_4SiO_4。

侵蚀过程中，试样原始物相与反应产物的体积密度不同，堇青石、莫来石、Li_4SiO_4、β-$LiAlSiO_4$ 和 $LiAlO_2$ 的体积密度分别为 2.61[18]、3.21~3.26[19]、1.16~1.19、2.66[20]和 2.61 g·cm^{-3}[21]，反应过程产生体积变化，在反应层出现剥落起皮现象(图 11a)，且反应层结构疏松(图 11b)。除发生侵蚀反应外，试样与钴酸锂粘连严重，不易剥离，生产中会污染正极

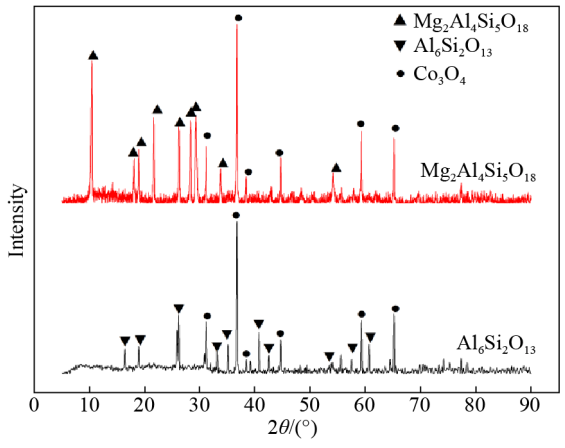


图 9　碱式碳酸钴和莫来石、堇青石混合粉体热处理后 XRD 谱

Fig. 9　XRD pattern of basic cobalt carbonate mixed powder with mullite and cordierite after heat treatment

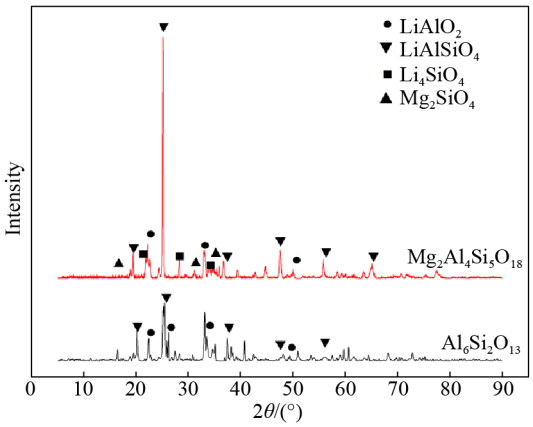
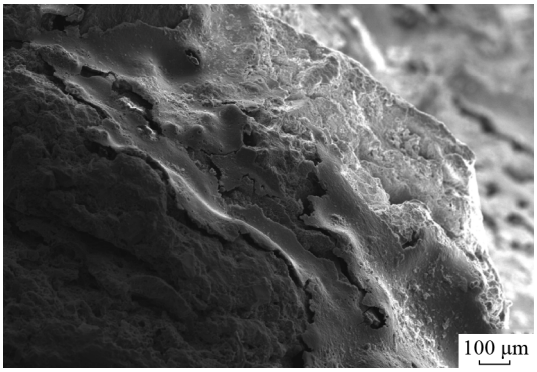


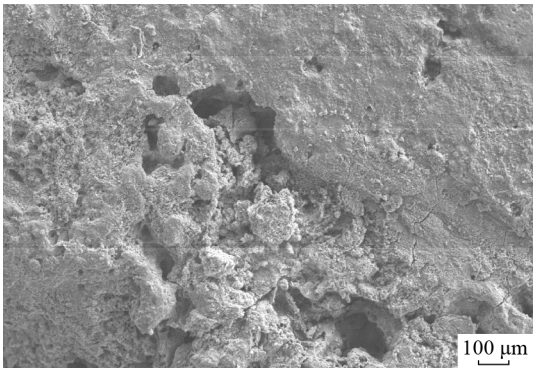
图 10　碳酸锂和莫来石、堇青石混合粉体热处理后 XRD 谱

Fig. 10　XRD patterns of Li_2CO_3 mixed powder with mullite and cordierite after heat treatment

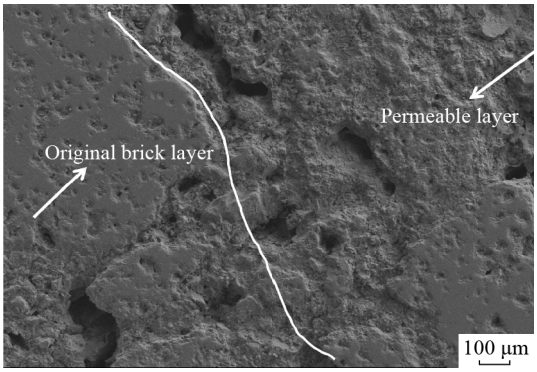
材料。由于 Li_2O 的渗透性极强，易沿气孔向试样内部扩散(图 11e)，随反应温度的升高，扩散加快，侵蚀反应持续进行。从图 11c 可以看出，渗透层颗粒与基质熔融为一体(左侧为原砖层，右侧为渗透层)，颗粒边缘钝化，反应生成的新相填充气孔，使渗透层气孔率降低，这一结构可以抑制 Li_2O 继续扩散与内部结构反应。匣钵损毁的实质上是侵蚀与热震共同作用，除侵蚀反应过程中存在体积变化外，新旧两相的热膨胀系数不同，在循环侵蚀过程中受到反复热冲击时易产生微裂纹，最终导致试样内部出现横向裂纹(图 11d)，裂纹宽度约为 200 μm，这在一定程度上会影响材料的使用性能。



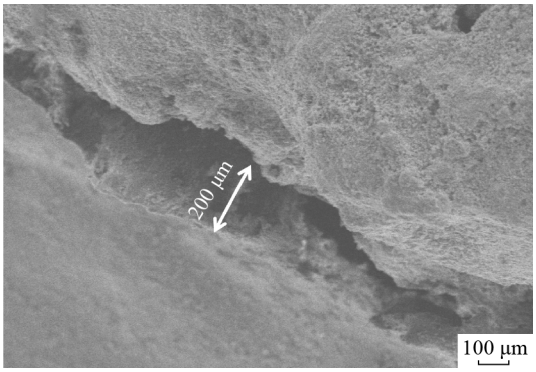
(a) Spalling on sample surface



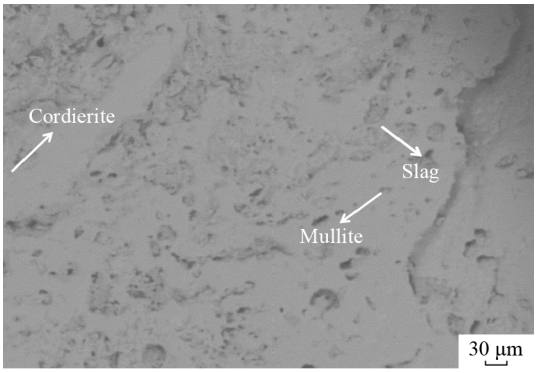
(b) Reaction layer



(c) Structure of permeable layer and original brick layer



(d) Internal cracks in samples



(e) Distribution of Li_2O in permeable layer

图 11　试样侵蚀 3 次后的显微结构照片

Fig. 11　Microstructure photos of the sample after three times of erosion

3 结论

1) 以莫来石、堇青石为主要原料，高岭土、滑石和 α-Al_2O_3 为辅助原料，1 350 ℃保温 3 h 原位生成堇青石，制备莫来石–堇青石质匣钵，其结构较为致密，且内部均匀分布着近似圆形的闭气孔，具有良好的力学性能和抗热震性，常温抗折强度达到 11.18 MPa，热震 5 次后残余强度保持率为 44.8%。

2) 钴酸锂合成过程对匣钵的侵蚀主要是 Li_2O 造成的，侵蚀产物主要为 Li_4SiO_4、β-$LiAlSiO_4$ 和 $LiAlO_2$。侵蚀反应产生的体积变化及新旧两相之间热膨胀失配，导致试样表面出现剥落且内部产生横向微裂纹，影响试样的使用性能。

3) 随着侵蚀反应的进行，莫来石、堇青石颗粒与基质熔融为一体，颗粒边缘钝化，新相填充气孔，渗透层较侵蚀前致密。渗透层的结构变化可能会抑制 Li_2O 的继续扩散，削弱侵蚀反应对匣钵造成的破坏。

参考文献:

[1] 郎丰饶. 锂电池发展现状及应用研究[J]. 统计与管理, 2015(8): 92–93.
LANG Fengrao. J Statist Manage (in Chinese), 2015(8): 92–93.

[2] 赵世玺, 郭双桃, 赵建伟, 等. 锂离子电池低温特性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(1): 19–28.
ZHAO Shixi, GUO Shuangtao, ZHAO Jianwei, et al. J Chin Chem Soc, 2016, 44(1): 19–28.

[3] 刘嘉铭, 张英杰, 董鹏, 等. 锂离子电池正极材料高镍 $LiNi_{(1-x-y)}Co_xMn_yO_2$ 研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(7): 931–941.
LIU Jiaming, ZHANG Yingjie, DONG Peng, et al. J Chin Chem Soc, 2016, 44(7): 931–941.

[4] 蒋兵. 锂离子电池正极材料的发展现状和研究进展[J]. 湖南有色金属, 2011, 27(1): 39–42.
JIANG Bing. J Hunan Nonferrous Met (in Chinese), 2011, 27(1): 39–42.

[5] 张伟奇, 丁颖颖, 陈宁, 等. 窑具材料的研究现状及展望[J]. 中国陶瓷, 2018, 54(5): 6–10.
ZHANG Weiqi, DING Yingying, CHEN Ning, et al. J Chin Ceram (in Chinese), 2018, 54(5): 6–10.

[6] SCHNEIDER H, SCHREUER J, HILDMANN B. Structure and properties of mullite-A review[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28(2): 329–344.

[7] BANJURAIZAH J, MOHAMAD H, AHMAD Z A. Thermal expansion coefficient and dielectric properties of non-stoichiometric cordierite compositions with excess MgO mole ratio synthesized from mainly kaolin and talc by the glass crystallization method[J]. J Alloys Compd, 2010, 494(1–2): 0–260.

[8] GHITULICA C, ANDRONESCU E, NICOLA O, et al. Preparation and characterization of cordierite powders[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(2–3): 711–713.

[9] 陈宁, 李素平, 丁颖颖, 等. 烧成工艺对堇青石–莫来石窑具材料性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2017, 53(1): 86–90.
CHEN Ning, LI Suping, DING Yinging. J Chin Ceram (in Chinese), 2017, 53(1): 86–90.

[10] WEN Haiqin, XI Hong'an, ZHANG Jizhou, et al. In situ reaction sintering and characterization of mullite-cordierite composites[J]. J Chin Chem Soc, 2010, 38(2): 347–351.

[11] 黄宏, 黄朝晖, 房明浩, 等. $LiCoO_2$ 合成过程对镁铝尖晶石陶瓷侵蚀的研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(3): 515–518.
HUANG Hong, HUANG Zhaohui, FANG Minghao, et al. J Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2011, 30(3): 515–518.

[12] ZHAI Pengtao, CHEN Liugang, YIN Yiming, et al. Interactions between mullite saggar refractories and Li–ion battery cathode materials during calcination[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 2145–2151.

[13] ZHAI Pengtao, CHEN Liugang, HU Shuhe, et al. Comparison of interactions of MgO-based refractories with Li-ion battery cathode materials during calcination[J]. Int J Appl Ceram Tec, 2019, 16(1): 287–293.

[14] 翟鹏涛. 耐火材料匣钵与三元电池阳极材料界面反应行为的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
ZHAI Pengtao. D, Zheng Zhou: Zhengzhou University, 2018.

[15] 陈洋, 邓承继, 丁军, 等. 堇青石–莫来石质匣钵材料抗热震性和抗侵蚀性研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(5): 1550–1555.
CHEN Yang, DENG Chengji, DING Jun. J Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2019, 38(5): 1550–1555.

[16] 徐超, 聂建华, 梁永和, 等. 结合剂对堇青石–莫来石窑具材料性能与结构的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(10): 3063–3066.
XU Chao, NI Jianhua, LIANG Yonghe, et al. J Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2015, 34(10): 3063–3066.

[17] 刘新, 曲殿利, 李志坚, 等. 莫来石制品热震后强度异常变化原因分析[C]//第五届国际耐火材料学术会议, 辽宁科技大学, 2007: 179–181.
LIU Xin, QU Dianli, LI Zhijian, et al. C 5th ISR(2007), 2007: 179–181.

[18] 张巍. 堇青石合成的研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 2014, 33(4): 747–762.
ZHANG Wei. J Acta Petrol Miner (in Chinese), 2014, 33(4): 747–762.

[19] MAZDIYASNI K S, BROWN L M. Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate (mullite)[J]. J Am Ceram Soc, 1972, 55(11): 548–552.

[20] RAMIREZ, ISAIAS J, MATSUMARU K, et al. Development of a near zero thermal expansion porous material[J]. J Ceram Soc Jpn, 2006, 114(1336): 1111–1114.

[21] HIRANO S I, HAYASHI T, KAGEYAMA T. Synthesis of $LiAlO_2$ powder by hydrolysis of metal alkoxides[J]. J Ame Ceram Soc, 1987, 70(3): 171–174.