

单斜层状 LiMnO_2 的球磨-离子交换法合成及其电化学性能研究

许天军 叶世海* 王永龙 梁霍秀 高学平 宋德瑛

(南开大学材料化学系, 新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 通过球磨促进固相反应法合成出了具有单斜层状结构的前驱物 NaMnO_2 , 随后通过离子交换得到了单斜层状 LiMnO_2 。XRD 测试结果显示产物为单相。扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)观测结果显示 LiMnO_2 的粒子尺寸为 300~500 nm, HRTEM 分析显示干扰条纹的间距为 0.485 nm, 基本对应于 $m\text{-LiMnO}_2$ 的(001)晶面间距。红外吸收光谱(IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)被用来测量 $m\text{-LiMnO}_2$ 中 Mn-O 键的伸缩和弯曲振动吸收和 Mn 元素的价态。合成的 $m\text{-LiMnO}_2$ 在电化学充放电循环初期表现了较好的电化学性能, 但其循环寿命仍需要进一步改善。

关键词: 球磨; 单斜晶系; 层状 LiMnO_2 ; 电化学性能

中图分类号: O611.4; O614.111; TM912

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-0993-06

Synthesis and Electrochemical Properties of Monoclinic Layered LiMnO_2 via Ball-milling and Ion Exchange Reaction

XU Tian-Jun YE Shi-Hai* WANG Yong-Long LIANG Huo-Xiu GAO Xue-Ping SONG De-Ying

(Institute of New Energy Material of Chemistry, Department of Materials Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: The precursor compound of NaMnO_2 with a layered monoclinic structure was synthesized by a method of ball-milling-promoted solid-state reaction. And then pure LiMnO_2 with fine structure was obtained via a subsequent ion exchange reaction. The LiMnO_2 material was detected as a single phase with a layered monoclinic structure by X-ray diffraction (XRD). The particle size of the $m\text{-LiMnO}_2$ material was about 300~500 nm by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The well-resolved interference fringe spacing is about 0.485 nm from HRTEM, which is consistent with the (001) plane in monoclinic LiMnO_2 phase. Infrared (IR) and X-ray Photoelectron Spectra (XPS) were used to measure the stretching and bending vibrations of Mn-O bond and valence state of Mn element in $m\text{-LiMnO}_2$ material. The obtained $m\text{-LiMnO}_2$ was shown to have a good electrochemical performance as a cathode material for lithium ion batteries.

Key words: ball-milling; monoclinic; layered lithium manganese oxide; electrochemical performance

锂锰氧化物由于其价格低廉、比容量高、无记忆效应且对环境无污染等特点, 被认为最有希望能替代现在已经工业化了的锂离子二次电池正极材料钴氧化物。目前对锂锰氧化物的研究主要集中在尖晶石型 LiMn_2O_4 和层状 LiMnO_2 上, 尖晶石 LiMn_2O_4 在电化学充放电过程中, 由于 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应^[1,2], 使晶体由立方尖晶石转变为四面体尖晶石。在此相转变过程中, 尖晶石结构发生形变, 导致容量会

发生衰减, 因此循环性能差是制约尖晶石 LiMn_2O_4 发展的主要原因。由于层状 LiMnO_2 的理论比容量高达 $285 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[3,4], 接近尖晶石 LiMn_2O_4 ($148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 的二倍。因此对层状 LiMnO_2 的研究显得更有现实意义。层状结构 LiMnO_2 又分为单斜层状结构和正交扭曲层状结构两种, 其中对单斜层状结构的研究尤其吸引了广大研究者们的兴趣。

与正交结构的 LiMnO_2 相比, 单斜层状 LiMnO_2

收稿日期: 2004-12-01。收修改稿日期: 2005-02-12。

国家重点基础研究发展规划(No.2002CB211800)和国家自然科学基金(No.90206043)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: yeshihai@nankai.edu.cn

第一作者: 许天军, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 材料化学。

的制备一般比较困难,因此目前制约着单斜层状 LiMnO_2 发展的主要因素是在合成方面。如果采用固相反应结合离子交换反应两步合成方法,前驱物钠锰氧化物的合成需要较长的时间和较高的温度^[2,5,6],合成的一般温度为 900 °C,反应时间为 30~48 h。本文采用球磨促进固相反应法成功地在 750 °C 下制备出了单斜层状结构的 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 前驱体,再进行离子交换,合成出了单相、超精细结构的单斜层状 LiMnO_2 。经电化学测试显示了材料较好的电化学性能。

1 实验部分

1.1 层状 LiMnO_2 的合成及结构表征

原料为无水 NaCO_3 (A.R., >99.8%) 和 800 °C 空气中焙烧 MnO_2 (A.R., 90.0%) 15 h 后得到的 Mn_2O_3 , 以球料质量比为 15:1 的比例配置相应质量的钢球,将原料和钢球放置于球磨罐中,球磨罐内充入氩气保护气体,在 QM-ISP 行星式球磨机上以 250 rpm 的速度球磨。由于球磨过程中原料易结块而影响球磨效果,因此每间隔 5 h 左右将结块的原料粉碎,累计球磨时间为 80 h。将球磨后的 Na_2CO_3 和 Mn_2O_3 按化学计量比(1:1)混合,研磨后,在 30 MPa 的压力下将混合物压成片状,在高温管式炉中于 750 °C 焙烧 24 h,保护气为氩气。焙烧完成后,随炉冷却至室温,于充满氩气保护气体的厌氧手套箱中研磨即得到前驱物。

合成层状 LiMnO_2 采用的是熔融离子交换法(Li^+ 过量 9 倍)。将合成得到的层状 NaMnO_2 浸渍在 LiNO_3 (A.R., 99.8%) 和 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (A.R., >97.0%) 的混合熔融盐中 (LiNO_3 和 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的重量百分比为 88:12), 于 300 °C 下交换 4 h。随熔融盐自然冷却后,用蒸馏水洗涤数次,过滤后,将得到的固体物质于 80 °C 下真空干燥即得到正极材料单斜层状 LiMnO_2 ($m\text{-LiMnO}_2$)。

样品物相和晶胞参数采用日本理学 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪进行测定,测试条件为: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,石墨单色器, $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$, 40 kV 管压,电流为 45 mA,扫速 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用扫描电镜(HITACHI S-3500N)和透射电镜(FEI Tecnai 20, 200 kV 加速电压)对合成最终产品的形貌和微观结构进行表征。采用 PHI-5300ESCA 能谱仪对最终产品进行 XPS 测试。用 $\text{Mg K}\alpha$ 辐射作为激发源(1253.6 eV),功率为 250 W,入射角 45° ,扫描方式为全谱带扫描。傅立叶

红外光谱(FTIR)采用 FTS-60V 光谱仪(BIO-RAD)测试。分辨率为 4 cm^{-1} 。测试范围为中红外区域($4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$)。测试前将样品均匀分散在 KBr 粉末中(3%~4%),压制成透明薄片。

1.2 电化学性能测试

将活性物质单斜层状 LiMnO_2 、乙炔黑、粘结剂 PTFE 按质量比 70:25:5 混合,用无水乙醇作为分散剂将其碾压成片状,然后裁切成直径为 8 mm 的圆片,于真空下 80 °C 干燥 24 h,即得所需要的正极极片。电解质溶液使用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{PC}(10\%)+\text{EC}(30\%)+\text{DEC}(60\%)$ 的有机混合溶液。负极使用锂单质小片。在干燥箱内用角刀刮去表面氧化膜,然后裁切成圆片。锂离子电池的组装是在干燥箱内,相对湿度在 5% 以下。使用铜片作为负极集流体,铝片作为正极集流体,将极片压制在铝片上制成正极。隔膜为 Celguard 2400。组装完毕后腊封,以防止水分和空气进入电池影响电解质的性能和避免电解质的挥发对电池的性能造成破坏。

将组装好的电池静置 12 h 以上后,在 Land CT2001A 电池测试系统上进行比容量和循环性能的测试。充放电倍率为 0.05 C。测试温度为室温。充放电电压范围为 2.0~4.5 V。循环伏安实验采用 CHI 600 电化学接口与计算机联机测试,扫描速度为 $0.2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围为 2.0~4.5 V。

2 结果与讨论

2.1 NaMnO_2 的 XRD 测试和 SEM 分析

由表 1,合成前驱物的主要特征衍射晶面间距和衍射角均很好地对应了 JCPDS-720830 卡片上的值,证明合成的 NaMnO_2 为层状结构,晶系为单斜晶系($\alpha\text{-NaMnO}_2$),空间群为 $C2/m$ 。图中的箭头表示痕量杂质峰($\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$),这是由于 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 在空气中不稳定,受空气中水分子的作用会发生晶格上的重排,而转化成为缺钠型的化合物 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ ^[7]。因此出现此峰的原因是在 XRD 测试过程中,样品暴露在空气中所致。计算合成前驱物的晶胞参数为 $a=0.563\,76\text{ nm}$, $b=0.286\,79\text{ nm}$, $c=0.578\,77\text{ nm}$, $\beta=112.88^\circ$,晶胞体积为 $0.086\,21\text{ nm}^3$;JCPDS-720830 卡片上标准的晶胞参数为 $a=0.563\text{ nm}$, $b=0.286\text{ nm}$, $c=0.577\text{ nm}$, $\beta=112.9^\circ$,晶胞体积为 $0.855\,8\text{ nm}^3$,说明产物的结晶良好。前驱物 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 的 XRD 测试如图 1 所示。图 2(a)为 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 的表面形貌扫描图,由图可以看出,前驱物的颗粒尺寸为 200~500 nm,颗

表 1 实验测量晶面间距和衍射角值与 JCPDS-720830 卡片上的值比较
Table 1 Comparison between the observed and JCPDS-720830 values

$h\ k\ l$	$d_{\text{hkl}}(\alpha\text{-NaMnO}_2) / \text{nm}$		$2\theta / (^\circ)$	
	Observed	JCPDS	Observed	JCPDS
0 0 1	0.535 52	0.531 52	16.540	16.666
0 0 2	0.267 12	0.265 76	33.520	33.697
-2 0 2	0.238 41	0.237 44	37.700	37.860
1 1 1	0.212 34	0.211 73	42.540	42.668
2 0 2	0.157 99	0.157 48	58.360	58.568
-3 1 1	0.157 01	0.156 64	58.760	58.913

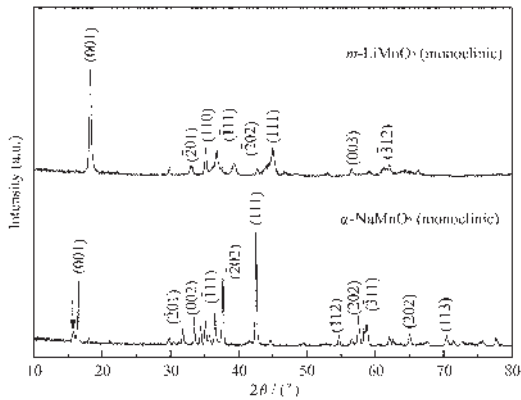


图 1 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 和 $m\text{-LiMnO}_2$ 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of $\alpha\text{-NaMnO}_2$ and $m\text{-LiMnO}_2$

粒的粒度分布不是很均匀。

2.2 LiMnO_2 的 XRD 测试

JCPDS-871255 卡片上记录的晶胞参数为 $a=0.543\ 8\ \text{nm}$, $b=0.280\ 8\ \text{nm}$, $c=0.538\ 7\ \text{nm}$, $\beta=116.00^\circ$, 晶胞体积为 $0.073\ 93\ \text{nm}^3$; 计算合成得到 $m\text{-LiMnO}_2$ 的晶胞参数为 $a=0.541\ 81\ \text{nm}$, $b=0.281\ 47\ \text{nm}$, $c=5.388\ 0\ \text{nm}$, $\beta=115.67^\circ$, 晶胞体积为 $0.074\ 06\ \text{nm}^3$, 与卡片上记录的数据基本一致。 $m\text{-LiMnO}_2$ 的 XRD 测试如图 1 所示。

由表 2, 比较实际测量值与 JCPDS-871255 卡片上的标准值, 合成产物的特征衍射间距和衍射角均能很好地相对应, 说明合成的产物为单相层状 LiMnO_2 , 晶系为单斜晶系, 空间群为 $C2/m$ 。且 XRD

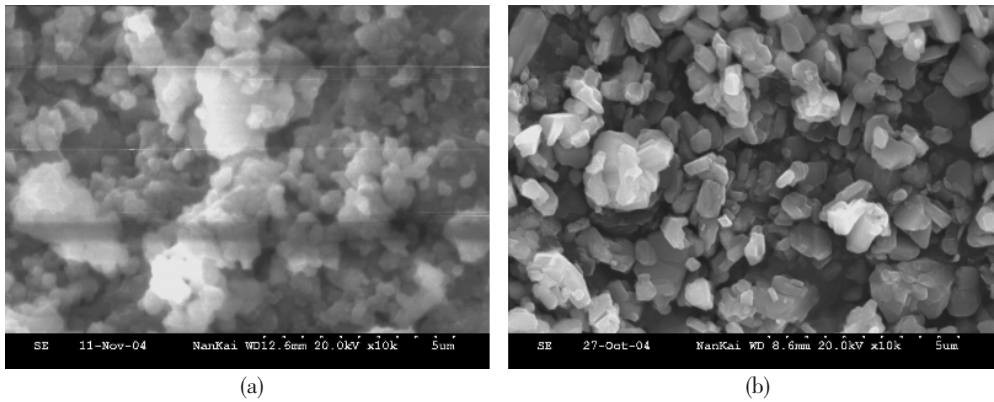


图 2 样品 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 和 $m\text{-LiMnO}_2$ 的 SEM 图
Fig.2 SEM images of $\alpha\text{-NaMnO}_2$ (a) and $m\text{-LiMnO}_2$ (b)

表 2 实际测量晶面间距和衍射角值与 JCPDS-871255 卡片上的值比较
Table 2 Comparison between the observed and JCPDS-871255 values

$h\ k\ l$	$d_{\text{hkl}}(m\text{-LiMnO}_2) / \text{nm}$		$2\theta / (^\circ)$	
	Observed	JCPDS	Observed	JCPDS
0 0 1	0.484 92	0.484 22	18.280	18.307
1 1 0	0.244 03	0.243 52	36.800	36.881
-1 1 1	0.239 51	0.239 57	37.520	37.511
-2 0 2	0.228 95	0.229 53	39.320	39.218
1 1 1	0.201 20	0.200 67	45.020	45.146

图中没有 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 的特征峰出现, 证明离子交换反应基本上反应完全。

2.3 产品的形貌和微观结构分析

由图 2(b)可以看出所合成电极材料 $m\text{-LiMnO}_2$ 的表面形貌很好, 与前驱体 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 相比, $m\text{-LiMnO}_2$ 粒度分布更加均匀。图 3 为 $m\text{-LiMnO}_2$ 的 TEM 和 HRTEM 图。TEM 显示颗粒尺寸为 300~500 nm。HRTEM 显示单个晶粒的结晶较为完整, 计算得到的层间距为 0.485 nm, 基本对应于 $m\text{-LiMnO}_2$ 的 (001) 晶面间距。

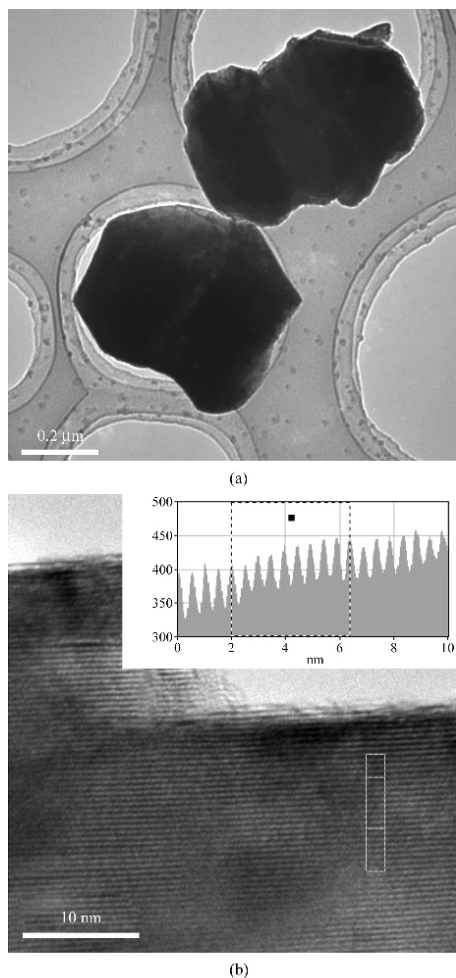


图 3 $m\text{-LiMnO}_2$ 颗粒的 TEM(a)和局部 HRTEM 图(b)

Fig.3 TEM (a) and HRTEM (b) images of $m\text{-LiMnO}_2$ particles

2.4 产品的 XPS 分析和 FTIR 结构表征

2.4.1 产品的 XPS 分析

图 4 为 $\text{Mn}2p$ 的 XPS 谱图, 由图可知, 测得的 Mn 元素的电子结合能为 641.98 eV, 比较 LiMn_2O_4 ^[8] 中 Mn^{3+} 的 641.7 eV 和 Mn_2O_3 ^[9] 中 Mn^{3+} 的 641.8 eV, 可推测合成产品 LiMnO_2 中 Mn 元素的价态为 +3。

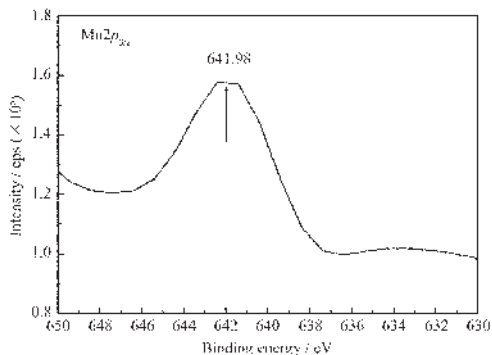


图 4 $m\text{-LiMnO}_2$ 中 $\text{Mn}2p$ 的 XPS 谱图

Fig.4 $\text{Mn}2p$ XPS spectra of $m\text{-LiMnO}_2$

2.4.2 产品的 FTIR 结构表征

对于单斜层状 LiMnO_2 来说, 可以把 MnO_6 八面体看作是孤立的, 也就是说, 它们的内部振动几乎不受 Li-O 键力常数的影响。Madhavi 等研究者^[10-12]曾检测出层状结构的 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) 中 MO_6 八面体在 400~800 cm^{-1} 范围内有强的伸缩和弯曲振动吸收, Richardson^[13]等人曾观察到尖晶石 LiMn_2O_4 八面体中 Mn-O 键在 619 cm^{-1} 和 526 cm^{-1} 处有两个特征吸收峰。 $m\text{-LiMnO}_2$ 的红外光谱图如图 5 所示。结合 XPS 和红外光谱分析结果可知, 单斜层状 LiMnO_2 在 500~650 cm^{-1} 范围内存在一个很强的吸收峰, 此峰可归结为由 Mn^{3+} 所形成的 Mn-O 键的伸缩振动吸收峰, 吸收峰的中心位置位于 574.78 cm^{-1} 处。

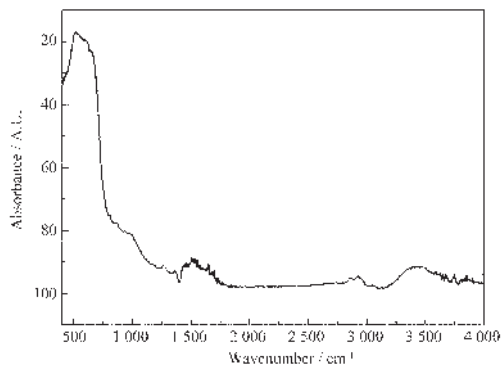


图 5 $m\text{-LiMnO}_2$ 的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of $m\text{-LiMnO}_2$

2.5 电化学性能测试

图 6 为以 $m\text{-LiMnO}_2$ 为正极的锂离子二次电池的循环伏安曲线。由图可知第 1 周阳极过程中, 锂离子从电极材料 $m\text{-LiMnO}_2$ 中脱嵌, 在 4.1 V 左右有一个很宽的峰, 说明首次充电时大部分的锂离子都能够脱嵌出来。而阴极过程中, 峰强度较弱, 说明第 1

周锂离子可逆嵌入/脱出的效率相对较低。从结构和元素价态上分析,在第 1 周随着锂离子的脱嵌,根据电中性原理,结构中的 Mn^{3+} 可能会转变成为 Mn^{4+} , 由于单斜结构中的 Mn^{3+} 存在 Jahn-Teller 效应,此转变为不可逆转变,因此充电的过程实际上是 Mn^{3+} 的不可逆转变过程。随着结构中 Mn^{3+} 含量的减少,原来的单斜层状结构难以维持其初始结构而不发生变化,因此从第一次充电结束后,单斜层状结构就已经发生变化^[14],原来便于锂离子脱嵌的层间通道故也发生了变化,在以后的循环过程中,结构趋于稳定,锂离子嵌入/脱出效率明显提高。

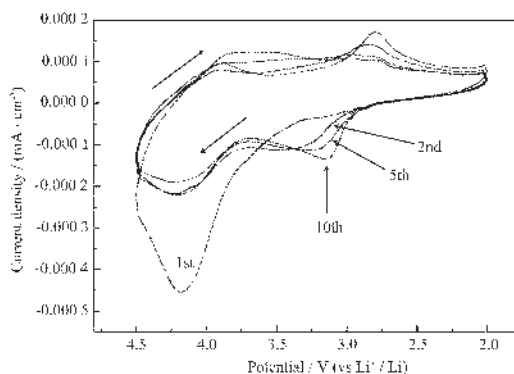


图 6 以 $m\text{-LiMnO}_2$ 为正极的锂离子二次电池的循环伏安曲线

Fig.6 CV curves of $m\text{-LiMnO}_2$ as the cathode of lithium ion rechargeable battery

关于层状结构在充放电过程中的结构变化问题, Croguennec^[14] 和 Jang^[15] 等人认为层状结构在充放电过程中会逐渐向类尖晶石型结构转化。由循环伏安曲线可知,随着循环的进行,阴极过程中在 3.15 V 左右的峰强度依次增大,在 4.2 V 左右的峰强度变化是先减小后增大,而这两个平台与尖晶石 LiMn_2O_4 的充电平台是相似的。阳极过程中在 2.8 V 左右的峰强度逐渐增强,3.9 V 左右的峰强度也呈增强趋势,这与尖晶石的放电性质也是相似的,说明充放电过程中,单斜层状结构会逐渐向尖晶石结构转化,但是这种尖晶石结构相对传统的尖晶石结构而言,在电化学性能上有其更好的循环性能,这与 Croguennec 等人的结论一致。

由图 7 可知,第 1 周期充电时在 4.1 V 左右有一个很长的平台,说明大部分 Li^+ 的脱嵌反应都是在此电压下进行的。而放电时基本上没有明显的平台,同时放电比容量不到充电比容量的一半,说明首次充放电过程有不可逆反应发生。这与循环伏安测试

的第 1 周期的循环曲线是一致的。随着循环的进行,2.8 V 左右的放电平台越来越明显,在 3.0 V 左右和 3.9 V 左右的充电平台也变长。充放电循环实验所反映的平台电压与循环伏安测试中第 2, 5 和 10 周期的循环伏安曲线上所对应的阳极峰和阴极峰的峰位置基本上相同。

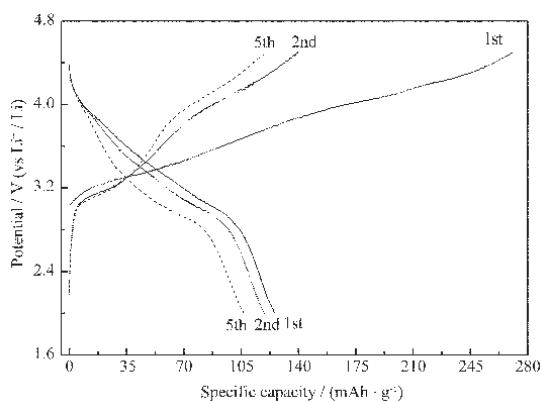


图 7 $m\text{-LiMnO}_2$ 的充放电曲线

Fig.7 Charge and discharge curves of $m\text{-LiMnO}_2$

根据图 8, $m\text{-LiMnO}_2$ 在第 1 周期后, 放电比容量出现比较大的衰减, 但是第 3 周期后放电比容量基本上维持在一个比较稳定的水平, 而没有发生较为严重的衰减。首次放电比容量为 $125.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。第 4 周期的放电比容量为 $108.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 15 周期后为 $100.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 显示了较好的循环性能。循环伏安测试中第 2, 5 和 10 周期的循环伏安曲线形状基本类似, 说明材料在初始充放电循环过程中有较好的循环保持性, 这就证明了循环伏安测试结果与循环寿命测试结果是相吻合的。但是随着充放电

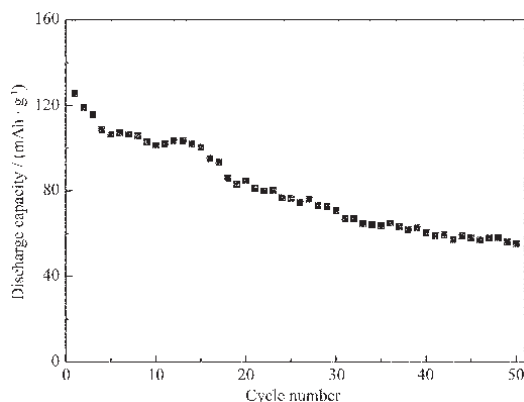


图 8 以 $m\text{-LiMnO}_2$ 为正极的锂离子二次电池的循环寿命曲线

Fig.8 Cycle life of the lithium rechargeable battery with $m\text{-LiMnO}_2$ as the cathode

循环的继续进行,容量发生衰减,因此还需要进一步改善电极的循环寿命。

2.6 充放电实验后极片 XRD 测试

为进一步验证电化学测试实验的结果,我们将 $m\text{-LiMnO}_2(\text{Li}^+/\text{Li})$ 进行充放电循环 1 周后,取出正极极片进行 XRD 测试,XRD 结果如图 9 所示。由图可以看出极片中含有尖晶石相 LiMn_2O_4 , 其对应的晶面衍射峰和衍射角均对应了 JCPDS-881749 卡片上的值,具体的主要衍射晶面如图 9 所示。这与上述电化学实验分析所得到的结果是一致的。

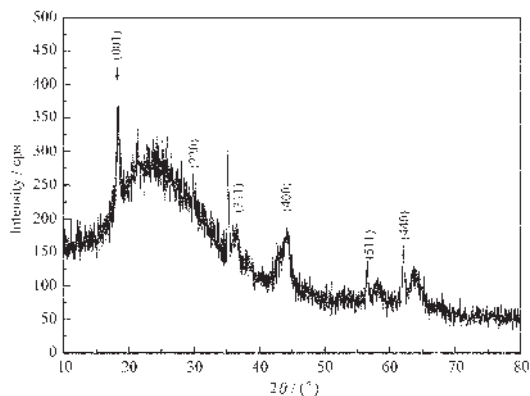


图 9 充放电循环 1 周后正极极片的 XRD 测试图

Fig.9 XRD pattern of $m\text{-LiMnO}_2$ cathode after 1 cycle

但是尖晶石相在(111)晶面上的最强衍射峰在图中没有观测到。由于尖晶石相在(111)晶面上的衍射角与单斜相在(001)晶面上(图中箭头所示)的衍射角大致相同,且都是最强衍射峰所对应的衍射角,这里尖晶石相的最强衍射峰没有出现的原因可能是因为单斜相在(001)晶面上的衍射峰太强而掩盖了尖晶石相的衍射峰。

3 结 论

通过球磨促进高温固相反应制备出前驱物单斜 $\alpha\text{-NaMnO}_2$,进而得到了单相、超精细结构的单斜层状 LiMnO_2 ,初始放电容量为 $125.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,第 4 周期后容量基本上没有严重的衰减,第 15 周期后的放

电比容量为 $100.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,显示了较好的电化学循环性能。循环伏安测试表明,层状结构在充放电过程中逐渐向类尖晶石结构转变,而在此转变过程中,比容量会发生一定程度上的衰减。且层状结构完全转变成类尖晶石后,随着充放电循环的进行,比容量仍不可避免地会发生衰减。因此要想使层状结构在充放电循环过程中保持不变,而获得理想的电化学性能,对其进行改性同样是今后研究单斜层状 LiMnO_2 材料的重要内容。

参考文献:

- [1] Armstrong A R, Bruce P G. *Nature*, **1996**,**381**:499~500
- [2] Capitaine F, Gravereau P, Delmas C. *Solid State Ionics*, **1996**,**89**:197~202
- [3] Sun Y K, Yoon C S, Lee Y S. *Electrochim. Acta*, **2003**,**48**:2589~2592
- [4] Davidson I J, Mcllan R J, Murray J J, et al. *J. Power Sources*, **1995**,**54**:232~235
- [5] LU Yan-Luo(路艳罗), WEI Min(卫 敏), YANG Wen-Sheng(杨文胜), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese. Univ.)*, **2002**,**23**(11):2021~2025
- [6] Vitins G, West K. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**:2587~2592
- [7] Ramesh Chitrakar, Hirofumi Kanoh, Yang-Soo Kim, et al. *J. Solid State Chem.*, **2001**,**160**:69~76
- [8] Treuil N, Labrugere C, Menetrier M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**(12):2100~2106
- [9] Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdari B V R. *Solid State Ionics*, **2002**,**152~153**:69~81
- [10] Madhavi S, Rao G V S, Chowdari B V R, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**:A1279~A1286
- [11] Huang W, Frech R. *Solid State Ionics*, **1996**,**86~88**:395~400
- [12] Julien C. *Solid State Ionics*, **2000**,**136~137**:887~896
- [13] Richardson T J, Ross P N. *Mater. Res. Bull.*, **1996**,**31**:935~941
- [14] Croguennec L, Deniard P, Brec R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**:3323~3330
- [15] Jang Y I, Huang B Y, Chiang Y M, et al. *Electrochem. Solid State Lett.*, **1998**,**1**:13~16