



快离子导体的机械化学合成

彭会芬^{*1} 范志新² 梁艳峰² 町田信也³ 重松利彦³

(¹ 河北工业大学材料学院, 天津 300130)

(² 河北工业大学理学院, 天津 300130)

(³ 甲南大学理工学部, 神户 658, 日本)

摘要: 快离子导体是二次高能电池及其他全固体电化学器件研制与开发的重要材料, 常规方法由于存在原材料选择受限以及原料对容器侵蚀等技术问题, 致使一些高性能快离子导体的制备受到很大限制。为此, 人们将目标转移到不需加热、在室温条件下即可实现这一材料制备的机械化学合成法。本文总结了近年来利用这种方法在制备快离子导体方面取得的一些最新研究成果。

关键词: 快离子导体; 固体电解质; 机械化学合成; 高能球磨技术

中图分类号: O614.122; O613.4; O613.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0779-06

Mechanochemical Synthesis of Superionic Conducting Materials

PENG Hui-Fen^{*1} FAN Zhi-Xin² LIANG Yan-Feng² MACHIDA Nobuya³ SHIGEMATSU Toshihiko³

(¹School of Material Science & Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

(²School of Sciences, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

(³Department of Science & Engineering, Konan University, Kobe 658 Japan)

Abstract: Superionic conductors are powerful materials for the fabrication of the secondary high-energy solid-state batteries and other solid-state electrochemical parts. However, there exist some problems in the preparation of those materials. Mechanochemical synthesis, i.e. the high-energy ball-milling process, has been paid more attention in order to simplify the process and to prepare the new high-conductivity materials. In this paper, researches on the application of mechanochemical synthesis to the preparation of superionic conductors are reviewed. We expect this process will play more and more important roles on the preparation of superionic conducting materials used for all solid-state batteries, electrochemical sensors and so on.

Key words: superionic conductor; solid state electrolyte; mechanochemical synthesis; high-energy ball-milling process

离子电导率接近熔盐和电解质溶液的一类固体材料被称为固体电解质或快离子导体。因其在高能密度电池、陶瓷膜燃料电池、传感器、高温膜反应器、电致发光器件以及电化学催化等固体电化学器件具有诱人的应用前景而受到广泛关注。其中, 无机固体

电解质因具有不可燃、化学稳定性高、使用温度范围宽等优点而备受青睐。

无机固体电解质又分为晶态和非晶态两种。对于晶体快离子导体, 常用的制备方法是粉末烧结法。为了获得均匀一致的材料, 需要研磨、压片以及热处理。

收稿日期: 2005-12-26。收修改稿日期: 2006-03-23。

天津市应用基础研究(No.043605011), 河北省教委博士基金(No.B2003103), 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: peng@webmail.hebut.edu.cn

第一作者: 彭会芬, 女, 43 岁, 博士, 教授; 研究方向: 快离子导体的制备与表征。

理等一系列复杂过程。上述过程往往需要重复几次,而且样品制备过程中还很容易混入杂质,致使材料电导率下降。对于非晶(玻璃)快离子导体,常用的制备方法是熔融淬火法。为了提高电导率,通常希望向玻璃中加入较多的改性剂和掺杂剂^[1],但这些物质的引入降低了玻璃熔体的稳定性,致使玻璃相的形成范围(尤其是高离子浓度一侧)变窄^[2]。另外,某些原料化学活性很高,在加热过程中对容器腐蚀性很强,而另一些低熔点组分(如: P_2S_5 、 B_2S_3)挥发程度大,往往需要在真空条件下将其密封在耐热玻璃管中加热,给材料的制备带来很大困难^[3]。因此寻求简便快捷的制备方法是这些材料投入实际应用要解决的一个突出问题。

高能球磨技术,也称机械化学合成法,是利用球磨机的高速转动或振动使硬质磨球对原材料进行强烈的冲击、研磨、粉碎、粘合等过程,从而合成新材料的一种方法。Benjammin 等人^[4]最早利用它成功制备了氧化物弥散强化高温合金,后来人们又利用此方法进行了固溶体、难溶合金、非晶合金以及准晶等金属材料的合成^[5]。既然机械研磨力能够将材料中的金属键打开、使其重新组合形成新的金属键,那么它也应能够将材料中的离子键或共价键打开,使其重新组合形成新的离子键或共价键。因此,这种方法逐渐被用于许多新材料的合成^[6,7]。

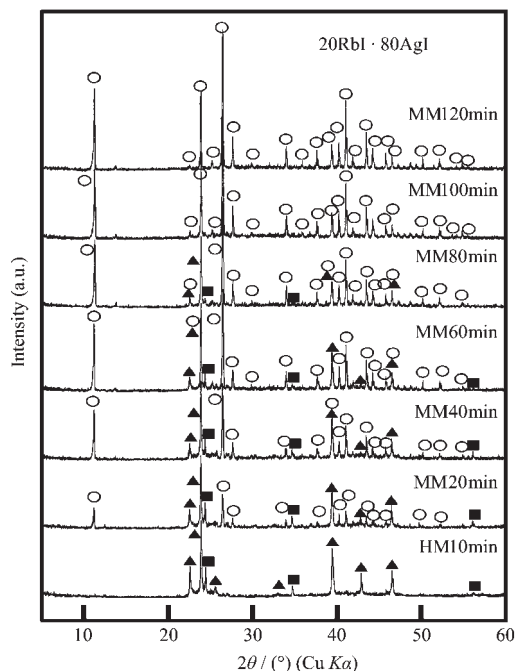
基于上述工作,人们探讨了利用高能球磨技术制备快离子导体的可能性,并发现运用此方法制备快离子导体有以下优点:(1) 材料的整个制备过程基本在室温下进行,对原材料及容器限制较少,便于操作,也有利于在较宽范围内选择研究体系;(2) 所制备的细小粉末状样品,不需研磨可直接用于全固体电池、传感器以及其他电化学器件的制作。而且,由于电极和电解质界面接触状况的改善,器件的工作效率会进一步提高;(3) 研磨在样品中产生的大量晶体缺陷有望成为离子的传导通道,有助于材料离子导电性能的提高。(4) 可能实现新的高离子电导率介稳化合物的合成。本文从以下 3 个方面总结了近年来利用高能球磨技术制备快离子导体取得的一些最新研究成果,希望能对我国开展此方面的研究工作有所帮助。

1 热力学稳定化合物的合成

MAg_4I_5 ($M=Rb, K$) 卤化物在室温下具有 $2.0\sim 2.7 S\cdot m^{-1}$ 的 Ag^+ 离子电导率^[8,9],这是人们已知的在室温

条件下具有最高离子电导率的化合物。这类材料传统的制备方法是将原材料 AgI 和 $RbI(KI)$ 按适当比例混合后压片,密封在真空玻璃管中进行热处理。为了获得均匀一致的材料,上述过程往往需要重复几次进行。然而利用高能球磨技术可使上述制备过程大大减化。

以直径 10 mm 的玛瑙球为研磨介质,将其和按适当比例混合的原料 AgI 和 RbI (物质的量比为 4:1) 密封在充有干燥 N_2 气的研磨罐中,然后于 Fritsch P-7 型行星式球磨机以 $380 r\cdot min^{-1}$ 的速度进行机械研磨。样品的 X-射线衍射图变化情况如图 1 所示。仅 20 min 机械研磨就有少量 $RbAg_4I_5$ 晶相产生,而 120 min 机械研磨处理的样品则完全由这种化合物组成^[10]。



▲: β - AgI , ■: RbI , ○: $RbAg_4I_5$

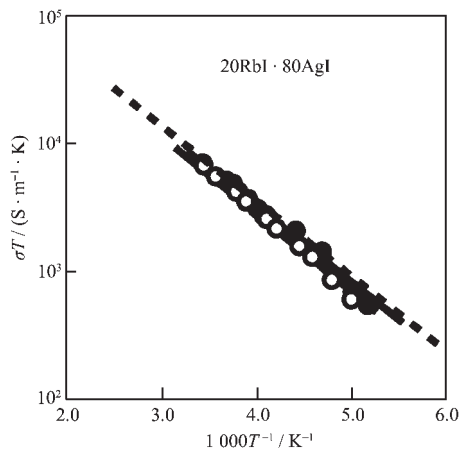
HM: hand milling in mortar, MM: mechanical milling

图 1 AgI 和 RbI 混合物经不同时间机械研磨后的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for the 20 AgI ·80 AgI samples after various ball-milling time

利用这种方法制备的 $RbAg_4I_5$ 的离子电导率如图 2 所示,其中“○”代表机械研磨 120 min 样品的电导率,“●”表示样品经 120 min 机械研磨再于 $150^\circ C \times 5 h$ 热处理的电导率,而“---”则是 Owens 报道的利用粉末冶金方法制备 $RbAg_4I_5$ 化合物的电导率^[8,9]。几条曲线基本重叠在一起,说明利用高能球磨法制备材料的电导率与传统的粉末冶金法相差无

几,热处理对球磨材料的导电性能未有明显改变,表明机械化学合成法制备样品的状态与传统方法很接近。



○: ball-milling for 120 min, ●: ball-milling for 120 min and then heat treatment at 150 °C for 5 h, ---: RbAg₄I₃ reported by Owens et al.

图 2 20RbI·80AgI(mol%)混合物经不同工艺处理后的电导率

Fig.2 Temperature dependence of conductivities for the 20RbI·80AgI(mol%) samples after different processing

对于 KAg₄I₃ 和 Rb₄Cu₁₆Cl₇I₁₃ 快离子导体也可采取同样的方法进行合成,而且所制备材料基本具有和传统制备方法相同的性能^[10,11]。

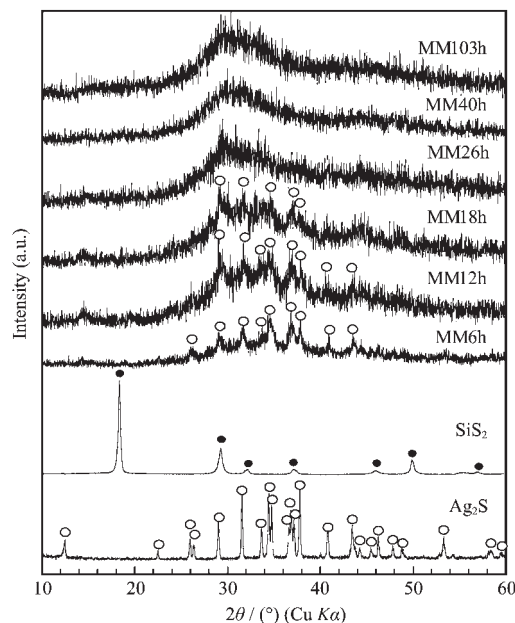
虽然在某些场合利用机械研磨不能直接合成一种新相,如用锂和铝掺杂的具有类 NASICON 结构的磷酸钛——Li₃Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃,但是对其原料 TiO₂、Li₂CO₃、Al(OH)₃ 和 NH₄H₂PO₄ 混合物采用 AGO-2 型行星式球磨机在 660 r·min⁻¹ 的转速下机械研磨 30 s~10 min 后再烧结,不仅使材料的烧结温度降低 200 °C(800 °C即可),而且所制备产物的室温电导率比未经机械研磨的高 2 个数量级,达到 10⁻³~10⁻⁴ S·cm⁻¹。产生这一可喜变化的主要原因是机械研磨显著降低了材料的晶界电阻,因此使其成为空气中稳定的无机物固态锂电池用固体电解质的首选材料^[12]。对用作 CO₂ 传感器的 Na⁺离子固体电解质——Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ 进行机械研磨处理也收到了相同的效果^[13]。

2 非晶快离子导体的合成

与其他材料相比,快离子导电玻璃因具有各向同性、化学成分和性能在一定范围内连续可调、不可燃等优点,被认为是实现高能二次电池“全固体化”

的理想电解质材料。目前,世界许多国家的科学家都在致力于这方面的研究,并在很多体系合成了快离子导电玻璃^[14~16]。但是某些体系由于高温熔体的不稳定性,以致于使采用常规熔融淬火法很难制成玻璃。例如,人们寄希望具有很高离子电导率的 Ag₂S-SiS₂ 二元玻璃却由于高温熔体的不稳定性,Pradel 等人^[17]利用对辊快速淬火技术仅能在 Ag₂S 物质的量分数 $x_{\text{Ag}_2\text{S}}$ 为 40%~50%很窄的成分范围内制成玻璃。同时由于 Ag₂S 含量较少,玻璃中 Ag⁺离子浓度较低,致使材料的电导率也不高。

以 Ag₂S、SiS₂ 为原料、直径 10 mm 的 ZrO₂ 磨球为研磨介质,将其密封在充有干燥 Ar 气的研磨罐中,以 350 r·min⁻¹ 的速度在 Fritsch P-7 型行星式球磨机上进行研磨。图 3 是 60Ag₂S·40SiS₂ 混合物经不同时间机械研磨后的 X-射线衍射图。仅 6 h 机械研磨原料 SiS₂ 的衍射峰完全消失,同时原料 Ag₂S 的衍射峰也明显变宽,26 h 研磨基本看不到原材料 Ag₂S、SiS₂ 的衍射峰。当研磨时间为 40 h 时,仅在 2θ=30°附近存在一个很宽的漫散射峰。时间再延长,X-射线衍射谱没有明显的变化,说明已形成单一稳定的非晶相。对于 $x_{\text{Ag}_2\text{S}} \leq 60\%$ 的样品也都获得了类似的结果^[18]。当 $x_{\text{Ag}_2\text{S}} > 60\%$ 时,虽仅需 20 h 的机械研磨就能形成非晶相,但这一非晶相不太稳定。时间延



●: SiS₂ crystal, ○: Ag₂S crystal

图 3 60Ag₂S·40SiS₂ 经不同时间机械研磨后的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns for the 60Ag₂S·40SiS₂ samples ball-milled for different time

长,有 Ag_8SiS_6 晶体相的析出,导致材料的电导率下降^[19,20]。

图 4 是利用不同工艺在 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 二元体系中形成非晶(玻璃)相的化学成分范围示意图。对辊快淬技术虽然急冷能力很强,也仅能在 $x_{\text{Ag}_2\text{S}}=40\%\sim 50\%$ 很窄的范围内形成玻璃^[17],而高能球磨技术则能在 $x_{\text{Ag}_2\text{S}}=0\%\sim 80\%$ 很宽的范围内形成非晶材料。研究表明: $60\text{Ag}_2\text{S}\cdot 40\text{SiS}_2$ 稳定非晶相具有 $6.9\times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 高的室温离子电导率, $80\text{Ag}_2\text{S}\cdot 20\text{SiS}_2$ 介稳非晶相的室温离子电导率则高达 $2.1\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$,这一数值几乎是已知的二元硫化物 Ag^+ 离子导电玻璃中电导率最高的数值^[18,21-23]。并且, $60\text{Ag}_2\text{S}\cdot 40\text{SiS}_2$ 非晶材料还具有高达 2.5 V 的电化学势能窗,这是目前已知的 Ag^+ 离子快离子导电玻璃中,电化学稳定性较高的非晶材料。

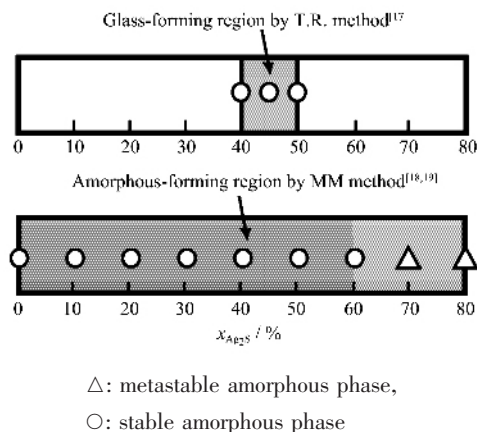


图 4 不同方法在制备 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 二元体系玻璃(非晶相)的化学成分范围

Fig.4 Glass (amorphous) forming region by different processing methods

虽然 $60\text{Li}_2\text{S}\cdot 40\text{SiS}_2$ 玻璃是全固态高能二次锂电池研制与开发过程中最具竞争力的固体电解质材料,但由于主要原料 Li_2S 和 SiS_2 很容易吸湿、在空气中不稳定,采用熔融淬火法制备玻璃时要求整个处理过程均在充有干燥气体(N_2 和 Ar)的手套箱(箱内水的体积分数不超过百万分之几)中进行。并且,由于 SiS_2 对石英玻璃管的侵蚀作用,通常将原料装入石墨坩埚内,再将石墨坩埚装入石英玻璃管中密封加热冷却。上述操作过程不能使玻璃与空气或水分有任何接触,否则材料的电导率显著下降,这无形中给高性能快离子导电玻璃的制备增加了许多困难。利用高能球磨技术可使 $60\text{Li}_2\text{S}\cdot 40\text{SiS}_2$ 非晶固体电解质的制备过程大大简化。Morimoto 等人^[24-26]利

用高能球磨技术对成分为 $60\text{Li}_2\text{S}\cdot 40\text{SiS}_2$ 的二元系混合物以及掺有少量 Li_4SiO_4 或 Li_3PO_4 的三元系混合物进行机械研磨,结果表明 20 h 就能使这些材料形成非晶。这些非晶材料不仅具有与熔融淬火法玻璃几乎相同的离子电导率,而且还拥有电化学势能窗大于 10 V 好的电化学稳定性,为以后这类材料的工业化应用提供了很好的技术支持。

最近,Machida 等人^[27]利用高能球磨技术对掺有少量 P_2S_3 (物质的量分数 5%,取代 P_2S_5)的 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5\cdot 5\text{P}_2\text{S}_3$ 混合物进行 50 h 机械研磨,所形成非晶材料的室温电导率比未掺杂样品的提高 1 个数量级,达到 $6.2\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。利用这一非晶材料装配的全固态锂电池循环 30 次,充放电曲线基本没有变化,而且在电流密度为 $64\sim 1024\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的范围内进行测试,充放电效率几乎为 1。尤其是在 $1024\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高电流密度下,电池容量高达 $110\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,这一数值几乎是已报道的全固态锂电池容量的最高数据^[28,29]。然而,利用熔融淬火法却无法使这一成分的材料形成玻璃,因此也谈不上材料电性能的改善。

3 新型介稳态快离子导体的合成

在 $\text{AgI}-\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 二元体系,对应化学成分 $80\text{AgI}\cdot 20\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 存在一快离子导电化合物 $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$,其室温离子电导率为 $1.9\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ^[30]。然而在利用 Fritsch P-7 型高能球磨机对这一成分的混合物在干燥的 N_2 气中进行机械研磨(以直径 10 mm 的 ZrO_2 磨球为研磨介质)的过程中,却得到了完全不同的研究结果。图 5 是 $80\text{AgI}\cdot 20\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 混合物经不同时间机械研磨的 X-射线衍射图,经过 30 h 机械研磨原料 AgI 由 β 相转化为 γ 相,而且 110 h 机械研磨样品的 X-射线衍射峰与 30 h 的相比明显变宽、漫散射峰逐渐加强。说明已有部分非晶相产生。继续研磨却发现有新的衍射峰出现(>MM190h,以“○”表示)。时间继续延长,这些新的衍射峰逐渐变强,原料的衍射峰消失。这些新的 X-射线衍射峰既不同于原料 AgI 和 Ag_3PO_4 的 X-射线衍射峰,也与我们已知的对应该成分的热力学稳定化合物 $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$ 的 X-射线衍射峰不同,说明所形成的这种化合物是一个新相。由于很难确定其准确的结构,故称其为新的介稳未知相^[31]。

对上述机械研磨样品进行 ^{31}P MAS-NMR 测定,结果如图 6 所示^[31]。当研磨时间较短时($\leq 70\text{ h}$),在 $\delta=28.6\text{ ppm}$ 出现的同位素峰与原料 Ag_3PO_4 的相

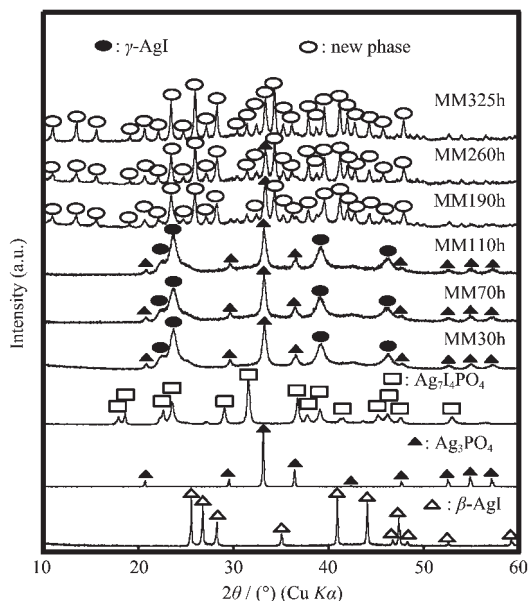


图5 机械研磨不同时间后 $80\text{AgI} \cdot 20\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 样品的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns for the $80\text{AgI} \cdot 20\text{Ag}_3\text{PO}_4$ samples ball-milled for various times

同,说明它对应于不含桥氧的 P-O 四面体结构(即 Q^0 单体)。研磨时间不超过 110 h 时,在 $\delta=21$ ppm 附近又出现一新的很宽同位素峰,这一同位素峰强度随研磨时间的延长而逐渐加强,这一峰与 $\text{AgI}-\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 二元系中玻璃相的 NMR 谱相同^[32],说明研磨产物已有部分非晶相产生,它对应于玻璃(非晶)相中的正磷酸盐单元,这一结果已在 X-射线衍射图上反映出来(衍射峰变宽)。当研磨时间超过 190 h 时,在 $\delta=23.2$ ppm 和 13.3 ppm 处又出现了 2 个新的同位素

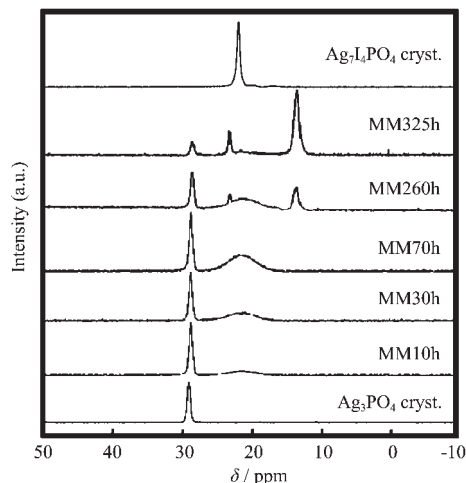


图6 $80\text{AgI} \cdot 20\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 机械研磨样品的 ^{31}P MAS-NMR 谱

Fig.6 ^{31}P MAS-NMR spectra for the $80\text{AgI} \cdot 20\text{Ag}_3\text{PO}_4$ samples after ball milling

峰,这 2 个峰的强度随研磨时间的延长而逐渐加强,同时原来的 $\delta=28$ ppm 尖峰和 $\delta=21$ ppm 宽峰强度减弱。这 2 个新峰与 X-射线衍射图上的新介稳未知相有关。说明新的介稳未知相是在研磨时间大于 190 h 后形成的,而且它至少含有 2 种不同类型的磷酸盐单元。

图 7 是在室温条件下测定的 $80\text{AgI} \cdot 20\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 混合物离子电导率随研磨时间的变化曲线,时间延长,材料的离子电导率逐渐增加,并且在室温能够获得 $6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 很高的离子电导率。这一数值是我们已知的同成分 $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$ 晶体相离子电导率($1.9 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)的 3 倍之多。

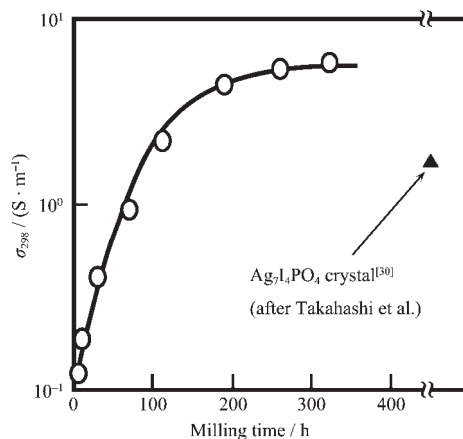


图7 研磨时间对 $80\text{AgI} \cdot 20\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 样品室温电导率的影响

Fig.7 Ball-milling time dependence of ion conductivities at 298 K for the $80\text{AgI} \cdot 20\text{Ag}_3\text{PO}_4$ samples

4 结束语

以上研究结果表明高能球磨技术不仅可用于快离子导电稳定化合物、非晶材料的制备,而且也能用于高离子导电性能的介稳新材料的合成。尽管目前我国对固体电解质的研究主要集中在燃料电池等方面^[33],对常温下工作的全固体电化学器件的电解质研究还较少^[34,35],随着人们环保意识和安全意识的不断加强以及我们所面临的严重能源危机,相信我国在这方面的研究会越来越多。

参考文献:

- [1] Tatsumisago M, Yoneda K, Machida N, et al. *J. Non-Crystall. Solids*, **1987**,**95&96**:857~864
- [2] Kennedy J H, Zhang Z, Eckert H. *J. Non-Crystall. Solids*, **1990**,**123**:328~338

- [3] Pradel A, Ribes M. *Mater. Chem. Phys.*, **1989**, **23**:121~142
- [4] Benjamin J S. *Metall. Trans.*, **1970**, **1**:2943~2951
- [5] Koch C, Cabin O B, Mckamey C G, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1983**, **43**:1017~1019
- [6] Fukunaga T, Kajikawa S, Hokari Y, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, **232~234**:465~469
- [7] Wang J, Junmin X, Dongmei W, et al. *Solid State Ionics*, **1999**, **124**:271~279
- [8] Owens B B, Argue G R. *Science*, **1967**, **157**:308~312
- [9] Owens B B, Argue G R. *J. Electrochem. Soc.*, **1970**, **117**:898~900
- [10] Peng H, Machida N, Shigematsu T. *J. Jpn. Powder & Powder Metall.*, **2002**, **49**:69~74
- [11] Miyada S, Machida N, Peng H. 粉体および粉末冶金学報 (*Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*), **2001**, **48**:836~842
- [12] Fuents R O, Figueiredo F M, Soares M R, et al. *J. European Ceram. Soc.*, **2005**, **25**:455~462
- [13] Kosova N, Devyatkina E. *Solid State Ionics*, **2004**, **172**:181~184
- [14] Minami T, Imazawa K, Tanaka M. *J. Non~Cryst. Solids*, **1980**, **42**:469~476
- [15] Schiraldi A, Pezzati E. *Mater. Chem. Phys.*, **1989**, **23**:75~84
- [16] Mercier R, Malugani J P, Fahys B, et al. *Solid State Ionics*, **1981**, **5**:663~666
- [17] Pradel A, Taillades G, Ribes M, et al. *J. Non~Cryst. Solids*, **1995**, **188**:75~86
- [18] Peng H, Machida N, Shigematsu T. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**:1094~1098
- [19] PENG Hui-Fen(彭会芬), GU Nan-Ju(谷南驹), MACHIDA Nobuya(町田信也), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2003**, **18**(6):1245~1249
- [20] Peng H, Gu N, Machida N, et al. *Electrochimica Acta*, **2003**, **48**:1893~1897
- [21] Kawamoto Y, Nishida M. *J. Non-Cryst. Solids*, **1976**, **20**:393~404
- [22] Robinal E, Carette B, Ribes M. *J. Non-Cryst. Solids*, **1983**, **57**:49~58
- [23] Sun H W, Tangu Y B, Réau J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1987**, **22**:923~933
- [24] Morimoto H, Yamashita H, Tatsumisago M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, **82**:1352~1354
- [25] Tatsumisago M, Yamashita H, Hayashi A, et al. *J. Non-Crystalline Solids*, **2000**, **374**:30~38
- [26] Tatsumisago M, Morimoto H, Yamashita H, et al. *Solid State Ionics*, **2000**, **136~137**:483~488
- [27] Machida N, Yamamoto H, Asano S, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:473~479
- [28] Tatsumisago M. *J. Ceram. Soc. Jp.*, **2001**, **109**:809~814
- [29] Hayashi A, Yamashita H, Tatsumisago M, et al. *Solid State Ionics*, **2002**, **148**:381~389
- [30] Takahashi T, Kuwabara K, Yamamoto O. *J. Electrochem. Soc.*, **1969**, **116**:357~360
- [31] Machida N, Nishida S, Shigematsu T, et al. *Solid State Ionics*, **2000**, **136~137**:381~386
- [32] Machida N, Ueda A, Tanaka H, et al. *J. Non-Crystall. Solids*, **1995**, **192~193**:326~329
- [33] ZHOU Li(周 利), CHENG Hong-Jie(程洪杰), YI Bao-Lian(衣宝廉). *Dianchi(Chinese Battery)*, **2005**, **20**(1):63~65
- [34] XU Xiao-Xiong(许晓雄), WEN Zhao-Yin(温兆银). *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese Inorg. Mater.)*, **2005**, **20**(1):21~26
- [35] NI Jiang-Feng(倪江锋), ZHOU Heng-Hui(周恒辉), CHEN Ji-Tao(陈继涛), et al. *Huaxue Jinzhan(Chinese Progress in Chemistry)*, **2004**, **16**(3):335~342