

类球形正交 LiMnO_2 的制备、微结构和电化学性能

范广新 曾跃武* 陈荣升 吕光烈
(浙江大学分析测试中心, 杭州 310028)

摘要: 以共沉淀法得到的类球形 MnCO_3 为前驱物, 制备了类球形正交 $\text{LiMnO}_2(\text{So-LiMnO}_2)$, 采用 XRD、SEM 和 N_2 吸附技术对样品进行表征; 与非球形正交 $\text{LiMnO}_2(\text{No-LiMnO}_2)$ 进行了对比研究。结果表明: $o\text{-LiMnO}_2$ 的堆垛层错度、结晶状况、颗粒形貌和大小与前驱物的微结构密切相关; 在 80 次电化学循环测试过程中, So-LiMnO_2 经 15 次循环可达最大的放电容量 $152 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其容量衰减平均每次循环 $0.58 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 而 No-LiMnO_2 要经过 38 次循环才能达到最大放电容量 $128 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量衰减平均每次循环高达 $1.24 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。TEM 和 EDS 分析证明: 由一次粒子团聚的类球形 So-LiMnO_2 能有效地抑制电解液对材料的腐蚀、减少 Mn 的溶解, 从而提高了电化学循环能力。

关键词: 共沉淀法; 正交 LiMnO_2 ; 类球形颗粒; 电化学循环能力

中图分类号: O614.111; TM911; O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)06-0963-06

Preparation, Microstructure and Electrochemical Properties of Spherical-like Orthorhombic LiMnO_2

FAN Guang-Xin ZENG Yue-Wu* CHEN Rong-Sheng LU Guang-Lie
(Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

Abstract: Spherical-like morphology orthorhombic LiMnO_2 (So-LiMnO_2) powders were prepared using spherical MnCO_3 precursors obtained by a carbonate co-precipitation method. The materials were characterized using XRD, SEM and low temperature nitrogen adsorption desorption. Non-spherical orthorhombic $\text{LiMnO}_2(\text{No-LiMnO}_2)$ powders were also studied for comparison. The characteristics of $o\text{-LiMnO}_2$ such as the stacking faults, crystallization, particles morphology and size were significantly dependent on the microstructure of precursors. The electrochemical performances of $o\text{-LiMnO}_2$ -based cathodes were tested during 80 cycles. The So-LiMnO_2 cathode had a maximum capacity of $152 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ on the 15th cycle, and exhibited an average capacity decay of approximately $0.58 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ per cycle. By contrast, the No-LiMnO_2 sample had a maximum capacity of $128 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ on the 38th cycle, and experienced an average capacity decay of $1.24 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ per cycle. TEM observation and EDS analysis confirmed that So-LiMnO_2 particle, agglomerated by primary particles, could reduce the erosion of positive material by electrolytes and the dissolution of manganese, which results in the enhanced electrochemical cycleability.

Key words: co-precipitation method; orthorhombic LiMnO_2 ; spherical-like particle; electrochemical cycleability

0 引 言

锂离子二次电池因其容量大、工作电压高、循环寿命长等优点而广泛用作便携式电子产品的电

源^[1]。因目前广泛使用的以 LiCoO_2 为正极材料的锂离子二次电池成本高、毒性大、容量不能满足多功能便携式电子产品对高能量密度电源的需求, 促使人们不断地研究寻找新的正极材料。正交层状 LiMnO_2

收稿日期: 2006-12-28。收修改稿日期: 2007-02-12。

国家自然科学基金项目(No.50372058)。

*通讯联系人。E-mail: ywzeng@zju.edu.cn

第一作者: 范广新, 男, 36 岁, 博士研究生; 研究方向: 锂电池正极材料。

(简称为 o -LiMnO₂) 由于能量密度和理论容量高(285 mAh·g⁻¹),加上 Mn 的资源丰富、价廉和环保等原因,是目前被研究的新型高容量正极材料之一^[2-5]。

o -LiMnO₂ 的微观结构与其电化学性能密切相关^[6,7]。一般来说,结晶完整、堆垛层错少、颗粒大的 o -LiMnO₂ 活化慢、放电容量较低,但有较好的电化学循环能力;相反,结晶差、堆垛层错多、颗粒小的 o -LiMnO₂ 有较高的活化速度和较大的放电容量,但容量衰减严重^[8]。为了能够获得同时具备高容量和良好循环能力的 o -LiMnO₂, 科研工作者进行了大量的研究(如:掺杂^[3]、包覆^[8,9]等),虽然有所改善,但至今仍未有较好的结果。我们在研究 o -LiMn_{0.95}Cr_{0.05}O₂ 中发现^[10],由于小颗粒的团聚,正极活性材料在保持较高容量的前提下,循环能力有明显提高。此外,由一次粒子团聚而成的二次球形颗粒的 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂^[11,12]、LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂^[13-15]等正极材料在获得较高放电容量的同时能保持优异的循环能力。同时,由球形大颗粒组成的材料有较高的振实密度,可以提高电池的体积比容量。因此,制备球形颗粒的 o -LiMnO₂ 是获得该类材料良好电化学性能的有效途径。

本文利用共沉淀法首先制备出类球形 MnCO₃ 前驱物,进而得到了类球形 o -LiMnO₂,并对其结构和性能进行了研究,同时与非球形 o -LiMnO₂ 作了对比。

1 实验部分

1.1 材料制备

类球形 MnCO₃(以下简称 S -MnCO₃)的制备过程如下:分别用恒流泵将浓度为 2.0 mol·L⁻¹ 的 MnCl₂·4H₂O(工业级, ≥99.5%)和 NH₄HCO₃(分析纯)水溶液加入到容积为 5 L、带有搅拌器的反应器中。搅拌器的转速恒定在 200 r·min⁻¹, 反应液 pH 值控制在 9.5~11, 在 40 °C 下反应 10 h, 经过滤、洗涤后于 100 °C 温度下烘干 1 h 即得。非球形 MnCO₃(以下简称 N -MnCO₃)的制备与 S -MnCO₃ 的制备过程相同,只是搅拌器的转速减小为 50 r·min⁻¹。

两种 o -LiMnO₂ 的制备采用相同的工艺。首先置 MnCO₃ 于马弗炉中在 600~900 °C 煅烧 3~5 h, 经分解得到 Mn₂O₃。然后,按 $n_{Li}:n_{Mn}=1.03:1$ 的比例将 LiOH·H₂O(分析纯)和 Mn₂O₃ 混合均匀,将混合物置入通有氩气气流的水平管式炉中,在 700 °C 煅烧 5 h,之后随炉冷却至室温得到粉末状样品。

1.2 材料表征

样品的 X 射线衍射 (XRD) 数据采集在 Rigaku

D/Max-2500/PC 型衍射仪上进行;采用 Cu K α 辐射,功率 40 kV×300 mA,衍射线束通过石墨单色器以除去 $K\beta$, 在 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$ 范围内采用连续扫描方式,扫描速度 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品的颗粒形貌在 Hitach S-570 扫描电镜(SEM)上进行观察。粉体的 BET 比表面积用 N₂ 吸附法在 OMNISORP-100CS 型吸附仪上进行测量。电化学循环后,分别用 JEM-2010 透射电镜(TEM)和能谱(EDS)(EDAX, PV9900, 探测元素范围 $Z\geq 11$)对正极活性材料和负极锂片表面上沉积物进行分析。

1.3 电化学测试

电化学性能测试采用锂负极模拟电池。以 LiMnO₂ 为正极活性材料、乙炔黑为导电剂、聚四氟乙烯(PTFE)为粘结剂,质量比为 75:15:10,在 N -甲基吡咯烷酮中分散,充分混合后均匀地涂覆在铝片上,压膜后制成电极片,在 100 °C 下真空干燥 10 h。以金属锂片为负极,聚丙烯微孔膜(Celgard-2300)为隔膜,电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC)+二甲基碳酸酯(DMC),EC 与 DMC 体积比为 1:1。在充满氩气的手套箱中装配成 2025 扣式电池。在室温下采用 PCBT-138-32D 多通道电池程控测试仪进行恒流充放电测试,电流密度为 15 mA·g⁻¹,电压范围 2.0~4.4 V。采用 Solartron 1255B 型频响仪和 1237 型电位仪进行交流阻抗测试,交流电压振幅为 5 mV,频率范围为 $10^6\sim10^{-2}$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 前驱物 MnCO₃ 的微结构特征

图 1 所示 40 °C、不同搅拌速度、反应 10 h 后的 MnCO₃ 粉末 XRD 图。由图可知,2 种粉末均为单一的 MnCO₃ 相。但图 2 的 SEM 像显示,它们的显微颗

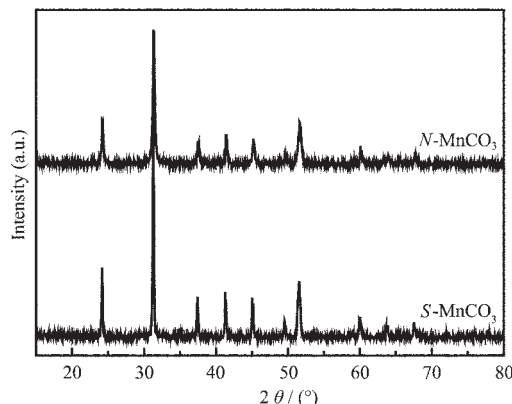


图1 MnCO₃ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of MnCO₃ powders

粒形貌有较大差异,即 $S\text{-MnCO}_3$ 粉末由尺寸小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的一次粒子紧密团聚而成的二次类球形颗粒组成,二次颗粒直径大小约为 $10\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ (图 2a);而 $N\text{-MnCO}_3$ 粉末则由尺寸约 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的单颗粒子组成,尽管有部分团聚现象,但非常松散(图 2b)。

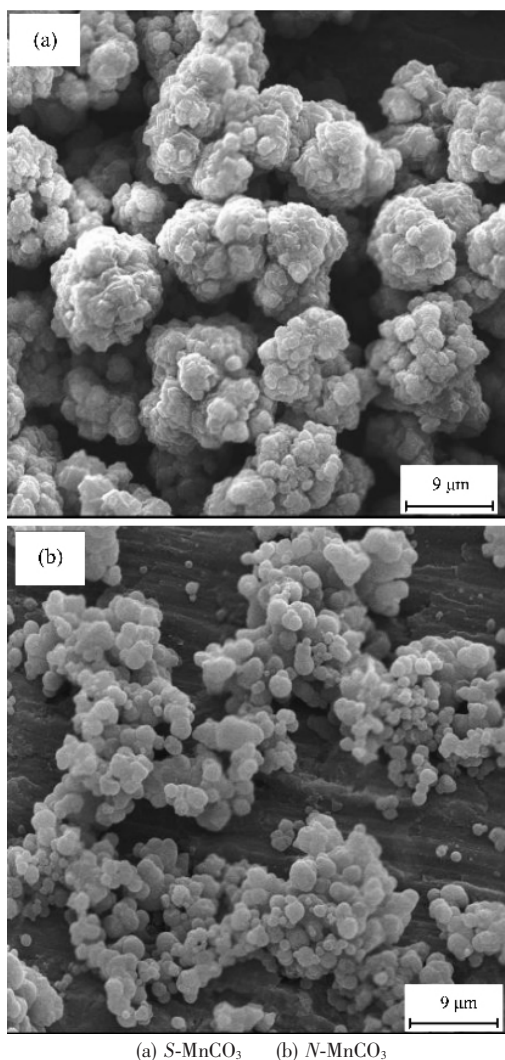


图 2 前驱物 MnCO_3 的 SEM 像

Fig.2 SEM photographs of precursor MnCO_3

2.2 α -LiMnO₂ 的微结构特征

2.2.1 *o*-LiMnO₂ 的 XRD 特征

图 3 是以上述 2 种 MnCO_3 为前驱物制备的 $o\text{-LiMnO}_2$ 的 XRD 图。以 $S\text{-MnCO}_3$ 和 $N\text{-MnCO}_3$ 为前驱物所制备的 $o\text{-LiMnO}_2$ 分别简写为 $So\text{-LiMnO}_2$ 和 $No\text{-LiMnO}_2$ (在图中已标出)。由图 3 可知, 2 种 $o\text{-LiMnO}_2$ 均为单一的正交结构相, 空间群为 $Pnmm(\text{No.}59)$ 。但二者图谱的 (110) 峰差异明显, 即 $So\text{-LiMnO}_2$ (110) 峰强度低、宽化严重, 而 $No\text{-LiMnO}_2$ 的 (110) 峰强度高且尖锐。在 $o\text{-LiMnO}_2$ 中, (110) 峰的半高宽 (FWHM) 反映

的是由阳离子 Li 和 Mn 的局域无序引起的该晶面的堆垛层错度,并对电化学性能有直接影响^[6,16~18]。图 3 中 *So*-LiMnO₂ (110)峰的 FWHM(0.615(4)°)约为 *No*-LiMnO₂ (110)峰 FWHM(0.135(9)°)的 4.5 倍,表明在 *So*-LiMnO₂ 中存在更多的堆垛层错。为了进一步研究 2 种 *o*-LiMnO₂ 微结构上的差别,对二者主要峰的 FWHM 进行了仔细分析(见表 1)。可以看出,*So*-LiMnO₂ 主要峰的 FWHM 都比 *No*-LiMnO₂ 的大。由谢乐公式计算得出 *So*-LiMnO₂ 和 *No*-LiMnO₂ 的基本晶粒平均尺寸分别为 48 nm 和 72 nm。上述结果表明 *So*-LiMnO₂ 的结晶不如 *No*-LiMnO₂ 完整。引起 2 种 *o*-LiMnO₂ 微结构不同的原因可能与其前驱物微结构的差异有关。在固相反应中,颗粒尺寸越小,反应体系比表面积越大,反应界面和扩散界面也相应增加,因此反应和扩散能力增强、反应速率增大^[19]。因前驱物 *N*-MnCO₃ 的颗粒尺寸较 *S*-MnCO₃ 的小,所以在随后的固相反应中形成的 *No*-LiMnO₂ 结晶完整、堆垛层错少,而 *So*-LiMnO₂ 的结晶相对较差、堆垛层错也较多。

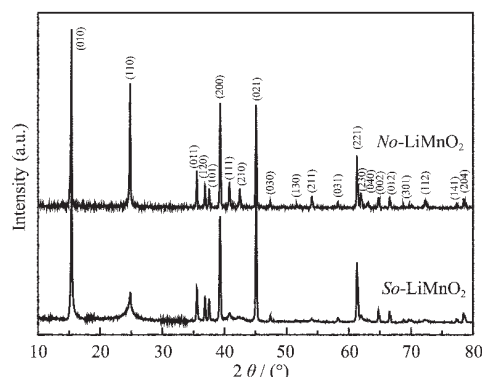


图 3 $o\text{-LiMnO}_2$ 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of as-prepared *o*-LiMnO₂

表 1 2 种 α -LiMnO₂ XRD 图主要峰的半高宽(FWHM)

Table 1 FWHM of the main peaks from two *o*-LiMnO₂ XRD patterns

hkl	FWHM / (°)	
	<i>So</i> -LiMnO ₂	<i>No</i> -LiMnO ₂
010	0.171(1)	0.110(5)
110	0.615(4)	0.135(9)
011	0.213(2)	0.130(1)
120	0.182(2)	0.141(2)
101	0.165(2)	0.125(2)
200	0.188(6)	0.166(9)
021	0.189(2)	0.141(3)
221	0.165(3)	0.130(3)

2.2.2 o -LiMnO₂ 的形貌观察和比表面积测试

图 4(a)和(b)分别是以 2 种不同形貌 MnCO₃ 为前驱物制备的 o -LiMnO₂ 的 SEM 照片。由图看出,尽管晶体结构已经发生了变化,但 So -LiMnO₂ 基本上保留了前驱物 S -MnCO₃ 的形貌特征,即二次类球形颗粒仍为由一次粒子团聚而成,只是略有收缩,尺寸约为 9~11 μm , 其一次粒子的尺寸仍小于 1 μm ;而在 No -LiMnO₂ 中,颗粒的堆积变得更为松散,形状也由原来的小球形变成棒状及其他不规则形状,部分颗粒明显长大,尺寸约为 2~5 μm 。由此看来, o -LiMnO₂ 的颗粒形貌特征、尺寸与前驱物 MnCO₃ 颗粒的形貌和大小紧密相关。

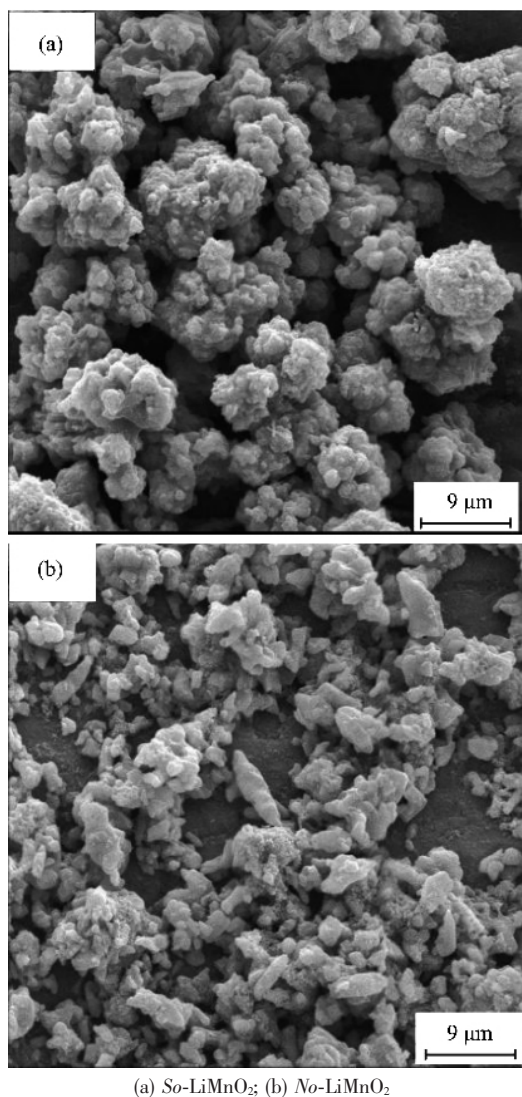


图 4 o -LiMnO₂ 的 SEM 照片

Fig.4 SEM photographs of as-prepared o -LiMnO₂

用 N₂ 吸附法测得 So -LiMnO₂ 和 No -LiMnO₂ 的 BET 比表面积分别为 1.06 m²·g⁻¹ 和 3.44 m²·g⁻¹, 这

一结果说明, 由一次粒子团聚而成的二次类球形大颗粒能有效地减小材料的比表面积。

2.3 o -LiMnO₂ 的电化学特性

图 5 为 2 种 o -LiMnO₂ 首次循环的充放电曲线。该图显示,两者有相同的变化规律,在充电初始阶段 o -LiMnO₂/Li 电池从开路电压迅速升到一超过 3.4 V 的平台,然后逐渐上升到 4.4 V;放电阶段都只有一个较短的 3 V 平台。两者的明显差异在于充电平台电压和充放电容量。 So -LiMnO₂ 和 No -LiMnO₂ 的首次充电平台分别为 3.46 V 和 3.65 V, 充/放电容量分别为 151 mAh·g⁻¹/52.5 mAh·g⁻¹ 和 90.17 mAh·g⁻¹/32.6 mAh·g⁻¹。

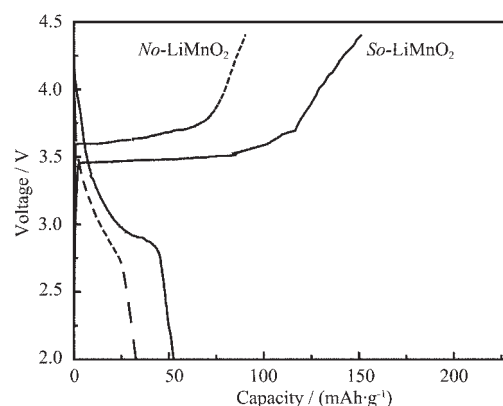


图 5 o -LiMnO₂ 首次充放电曲线

Fig.5 First charge and discharge curves for o -LiMnO₂

图 6 描述了 2 种 o -LiMnO₂ 放电比容量随循环次数的变化关系。该图显示,2 种 o -LiMnO₂ 的初始容量都较低,随着循环次数的增加,放电容量不断增大,当放电容量达到最大后又出现了衰减。其中, So -LiMnO₂ 经过 15 次循环达到了最大的放电容量 152 mAh·g⁻¹, 然后经历了容量的衰减过程,到 80 次循环时容量为 114 mAh·g⁻¹, 平均每次循环容量衰减

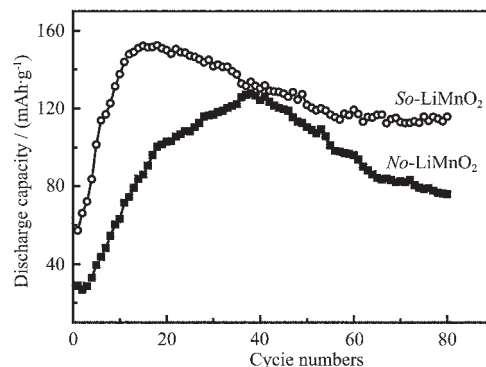


图 6 o -LiMnO₂ 放电比容量随循环次数的变化关系

Fig.6 Specific discharge capacity as a function of cycle number for o -LiMnO₂

$0.58 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 而 No-LiMnO_2 经过 38 次循环才达到了最大放电容量 $128 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 到 80 次循环时容量仅为 $76 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均每次循环容量衰减高达 $1.24 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (约为前者的 2.1 倍)。

图 7 为 2 种 o-LiMnO_2 在充放电前和电化学循环 80 次后的交流阻抗谱。由图可见, 在电化学循环前后两种试样的阻抗谱都由一个压扁的高频半圆和一条低频直线构成, 说明它们具有相似的阻抗特征。高频半圆反映的是固液界面的阻抗大小^[20], 在循环前 So-LiMnO_2 的高频半圆的 Z' 值 (为 160Ω) 比 No-LiMnO_2 (为 250Ω) 的要小, 意味着 So-LiMnO_2 材料与电解液形成的界面阻抗小, 有利于后续的电化学循环过程中锂离子在固液界面的扩散, 这归因于它的低比表面积和小尺寸晶粒。低比表面积减少了正极材料与电解液的接触面, 降低了它们之间形成的固液界面膜 (SEI) 阻抗, 而小尺寸晶粒又使得锂离子嵌入和脱出容易^[21,22]。因此, 在首次充电过程中, So-LiMnO_2 具有相对低的充电平台, 这表明其阻抗特征反映的结果与图 5 所示的充放电曲线是相符合的。经过 80 次循环后 2 种材料的 Z' 值较循环前都有所增大, 且 No-LiMnO_2 的 Z' 值明显高于 So-LiMnO_2 。这一结果表明, 随循环次数的增加, 2 种材料的固液界面阻抗增大, 使锂离子扩散能力降低, 最终导致容量衰减^[22]。因此, 在 80 次循环过程中, 高固液界面阻抗的 No-LiMnO_2 容量衰减要比 So-LiMnO_2 的严重。

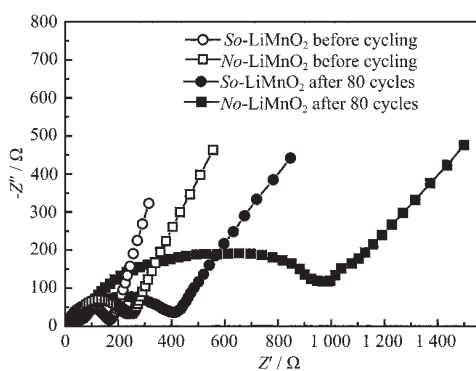


图 7 o-LiMnO_2 电化学循环前后的交流阻抗谱

Fig.7 Electrochemical impedance plots of o-LiMnO_2 before and after cycling

上述 2 种 o-LiMnO_2 电化学性能的差异同样可归因于它们微结构上的不同。对 o-LiMnO_2 而言, 堆垛层错多, 在电化学循环过程中容易发生相转化, 达到最大放电容量所需的循环次数少 (活化快) 且容量高^[9]。与 No-LiMnO_2 相比, So-LiMnO_2 的基本晶粒和

一次粒子都较小、堆垛层错度也高, 所以有较快的活化速度和较大的放电容量。而以往研究表明, 放电容量高、活化快的 o-LiMnO_2 在电化学循环过程中容量的衰减也较快^[16]。但是, 这里需要指出的是: 尽管 So-LiMnO_2 的活化速度和放电容量都优于 No-LiMnO_2 , 但前者的循环稳定性却能大大高于后者, 其主要原因可能与它们的颗粒形貌特征有关。虽然 So-LiMnO_2 的一次粒子较小, 但团聚为类球形二次颗粒后, 比表面积大为减小 (见 2.2.2), 有效地降低了电池中正极材料受电解液腐蚀的机会, 从而减少 Mn 的溶解, 降低了电池阻抗, 所以能保持较好的循环稳定性。而 No-LiMnO_2 , 尽管结晶完整、堆垛层错少以致活化慢、容量也低, 但其非团聚的形貌, 使它的比表面积大, 增大了与电解液接触的机会, 使 Mn 的溶解较快, 电池阻抗明显增大, 所以容量的衰减也较为严重^[9,10,23]。为了进一步验证以上推断, 将循环 80 次后的电池在 1.3 述及的手套箱中拆开, 正负极材料晾干后又分别进行了如下研究。

2.4 TEM 观察

图 8 给出的是 2 种 o-LiMnO_2 循环后的 TEM 像。由图可见, 经过 80 次循环后, No-LiMnO_2 的颗粒表面呈现出大小和深浅不一的坑状, 颗粒边缘轮廓也模糊 (图 8b); 而 So-LiMnO_2 颗粒表面尽管也有凹凸现象出现, 但不明显, 颗粒边缘轮廓清晰。这一现象表明 No-LiMnO_2 颗粒表面受电解液腐蚀的程度明显比 So-LiMnO_2 颗粒严重。

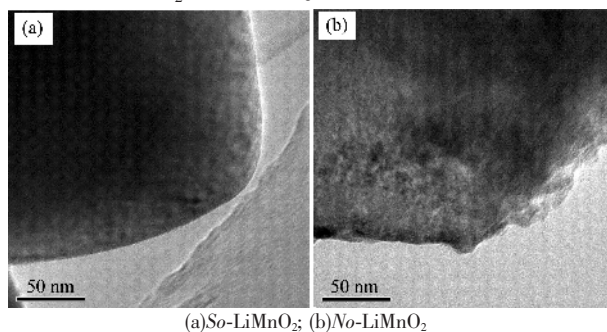


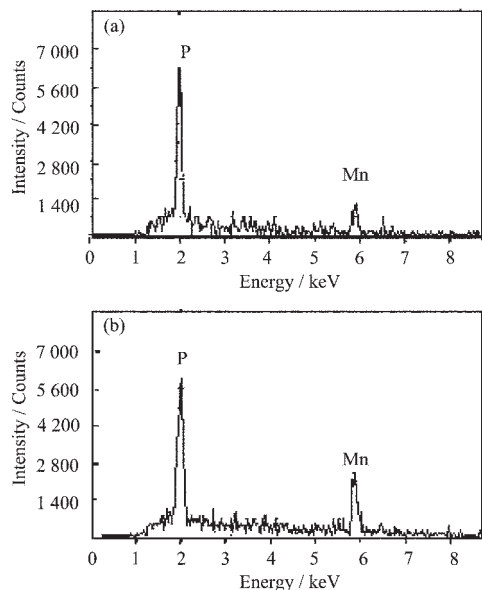
图 8 循环 80 次后 o-LiMnO_2 颗粒的 TEM 像

Fig.8 TEM images of o-LiMnO_2 particles after 80 cycles

2.5 负极能谱分析

在 SEM 放大 30 倍率下, 对 80 次电化学循环后与隔膜接触的两电池负极锂片表面中心区域进行能谱分析, 收谱时间均为 100 s, 结果如图 9。在 So-LiMnO_2 的负极表面上 Mn 的含量明显低于 No-LiMnO_2 , 表明经 80 次循环后 So-LiMnO_2 中 Mn 的溶解量远少于 No-LiMnO_2 , 这进一步肯定了上述 TEM

的观察结果。由此可见,由一次粒子团聚而成的类球形 α - LiMnO_2 大颗粒材料,能有效地抑制电解液对材料的腐蚀、减少 Mn 的溶解,从而有利于保持较高的电化学循环能力。



Lithium metal foils in (a) $\text{So-LiMnO}_2/\text{Li}$ and (b) $\text{No-LiMnO}_2/\text{Li}$ cells, respectively.

图 9 对循环 80 次后负极锂片表面进行的能谱分析图

Fig 9 EDS analysis for anode surface of lithium metal foil after 80 cycles

3 结 论

(1) 用共沉淀法合成了类球形 S-MnCO_3 前驱物,进而制备了电化学性能优良的类球形 So-LiMnO_2 。 α - LiMnO_2 的结晶状况、堆垛层错度、颗粒形貌和尺寸与前驱物的微结构密切相关。

(2) So-LiMnO_2 有较高的放电比容量同时,能保持优良的电化学循环能力,其原因是由一次粒子团聚而成的类球形二次大颗粒 So-LiMnO_2 具有较小的晶粒尺寸和比表面积,这一特性既有利于电化学循环过程中锂离子的扩散,又能有效地降低电解液对材料的腐蚀、减少 Mn 的溶解。

参考文献:

- [1] Whittingham M S. *Chem. Rev.*, **2004**,**104**:4271~4301
- [2] Guo Z P, Konstantinov K, Wang G X. *J. Power Sources*, **2003**, **119**~**121**:221~225
- [3] Sakurai T, Kimura T, Sugihara T. *J. Power sources*,**2001**,**97**~**98**:366~370
- [4] Robertson A D, Armstrong A R, Bruce P G. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:2380~2386
- [5] Kim K S, Lee S W, Moon H S, et al. *J. Power Sources*, **2004**, **129**:319~323
- [6] Croguennec L, Deniard P, Brec R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**:3323~3330
- [7] Croguennec L, Deniard P, Brec R, et al. *Solid State Ionics*, **1996**,**89**:127~137
- [8] Cho J, Kim Y J, Kim T J, et al. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, **149**(2):A127~132
- [9] Cho J, Kim Y J, Kim T J, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:18~20
- [10] Tu X Y, Lu G L, Zeng Y W. *J. Mater. Sci. Technol.* **2006**, **22**:1~3
- [11] Gong Z L, Liu H S, Guo X J, et al. *J. Power Sources*, **2004**, **136**:139~144
- [12] Ying J, Wan C, Jiang C, et al. *J. Power Sources*, **2001**,**99**: 78~84
- [13] Lee M H, Kang Y J, Myung S T, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**,**50**:939~948
- [14] Chao T H, Park S M, Yoshio M, et al. *J. Power Sources*, **2005**, **142**:306~312
- [15] Park S H, Shin H S, Myung S T, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:6~8
- [16] Kim J M, Chung H T. *J. Power Sources*,**2003**,**115**:125~130
- [17] Kim T J, Son D, Cho J, et al. *J. Power Sources*,**2006**,**154**:268~272
- [18] LI Yi-Bing(李义兵), CHEN Bai-Zhen(陈白珍), HU Yong-Jun (胡拥军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(6): 983~987
- [19] HU Zhi-Qiang(胡志强). *Fundamentals Textbook of Inorganic Material Science* (无机材料科学基础教程). Beijing: China Chemical Industry Press, **2004**.
- [20] ZHUANG Quan-Chao(庄全超), FAN Xiao-Yong(樊小勇), XU Jin-Mei(许金梅), et al. *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2006**,**22**(2):234~238
- [21] Na S H, Kim H S, Moon S I. *Solid State Ionics*, **2005**,**176**: 313~317
- [22] Lu C H, Wang H C. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**,**24**:717~723
- [23] Myung S T, Komaba S, Kumagai N. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47**:3287~3295