

正交层状 LiMnO_2 在电化学循环过程中的相变和活化特性

范广新^{*1} 曾跃武² 陈荣升² 吕光烈²

(¹ 河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

(² 浙江大学分析测试中心, 杭州 310028)

摘要: 用高精度非原位 XRD 结合 Rietveld 结构精修对固相法制备的正交层状 LiMnO_2 (简称为 $o\text{-LiMnO}_2$) 在电化学循环过程中的相变进行了研究。结果表明: 首次循环就出现相变, 循环 5 次后 $o\text{-LiMnO}_2$ 相变完全; 产物中除了有类尖晶石型锰酸锂($\text{Li}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}$)($\text{Mn}_{0.92}\text{Li}_{0.08}$) $_2\text{O}_4$ ($Fd3m$)外, 还证实了文献的理论计算和晶体学推测出的岩盐型锰酸锂(Li,Mn) O_2 ($Fm\bar{3}m$)的存在; 并定量计算了两物相的相含量。证实两物相均参与了电化学循环, 其中类尖晶石型锰酸锂对电化学容量的变化起主要作用; 岩盐型锰酸锂在电化学循环过程中逐渐向类尖晶石型锰酸锂转变, 使电极的放电容量不断增加, 这种转变停止时, 放电容量达到最大, 活化过程结束。

关键词: 正交层状 LiMnO_2 ; 电化学循环; 相变; 活化特性

中图分类号: O611.4; O614.111; O614.7¹¹; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-0944-06

Phase Transformations and Activation Characteristics of Layered Orthorhombic LiMnO_2 during Electrochemical Cycling

FAN Guang-Xin^{*1} ZENG Yue-Wu² CHEN Rong-Sheng² LÜ Guang-Lie²

(¹School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454000)

(²Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

Abstract: Layered Orthorhombic LiMnO_2 ($o\text{-LiMnO}_2$) was synthesized via a solid-state reaction. The phase transformation of the material during electrochemical process was investigated using ex-situ high-resolution X-ray diffraction and Rietveld refinement. The results reveal that partial phase transition has been appeared on $o\text{-LiMnO}_2$ cathode during the first cycling. After five cycles, $o\text{-LiMnO}_2$ has been completely transformed to other products. Two phases as suggested by computational methods (density functional theory) and crystallography in literatures, i.e. spinel-like($\text{Li}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}$)($\text{Mn}_{0.92}\text{Li}_{0.08}$) $_2\text{O}_4$ ($Fd3m$), and rock-salt phase(Li,Mn) O_2 ($Fm\bar{3}m$), have been confirmed to be present in the products. Quantitative analysis was carried out on the abundances of the above two phases. Both of the two phases are proved to be involved in the electrochemical process, and the contribution of discharge capacity of the spinel phase to the process is more than that of the rock-salt one. The rock-salt lithium manganese gradually transforms to spinel one during electrochemical cycling. With the increase of the content of the latter, the discharge capacity of the cathode increases. After the phase transition ceases, the cathode reaches the maximum discharge capacity, and the process of capacity activation ends.

Key words: layered orthorhombic LiMnO_2 ; electrochemical cycling; phase transform; activation characteristics

锂离子电池因工作电压高、循环寿命长等特点已经成为笔记本电脑、移动电话等便携式电子产品的首选电源^[1-4]。目前, 广泛使用于锂离子电池中的

正极材料 LiCoO_2 由于价格、安全和环保等原因, 促使人们不断地研究和开发新的可替代 LiCoO_2 的正极材料^[4-6]。锂锰氧化物由于资源丰富、价廉、环保和

收稿日期: 2008-02-18。收修改稿日期: 2008-04-23。

国家自然科学基金(No.50372058)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fanfgx@163.com

第一作者: 范广新, 男, 37 岁, 博士; 研究方向: 锂电池正极材料。

安全性能优异等引起了人们的重视。其中,对尖晶石结构的 LiMn_2O_4 研究较为成熟。虽然该材料已在部分领域使用,但其实际容量仅为 $110\sim 120\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,仍不能满足人们对大容量电池的需要^[4,7]。可作为锂离子电池正极材料的正交层状 LiMnO_2 (简称为 $o\text{-LiMnO}_2$)理论容量为 $285\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,实际容量也可高达 $200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上,具有诱人的应用前景^[8-10]。

$o\text{-LiMnO}_2$ 的电化学性能存在着活化的特点:它的首次放电容量较低,随着循环的进行放电容量逐渐增加,达到最大后(活化过程结束)出现容量衰减^[11-15]。文献报道认为, $o\text{-LiMnO}_2$ 与电解液反应是其容量衰减的原因之一^[14,15],而对于其容量活化的原因目前还没有明确的解释。

$o\text{-LiMnO}_2$ 具有动态的不稳定性,在电化学循环过程中会不可逆地发生相变,实验已经证实相变终产物中有类尖晶石 LiMn_2O_4 ,这一点也被广泛接受^[16-18]。然而,Wei 等^[19]最近在 $o\text{-LiMnO}_2$ 向类尖晶石相转变的过程中发现了一个新相(phase II),但该新相的结构不清楚。可见,目前人们对 $o\text{-LiMnO}_2$ 在电化学循环过程中相变的认识还不够,相变及相变产物对性能的影响仍有待进一步深入研究。只有弄清楚了这些影响该材料电化学性能的内在机制,才可能对其性能加以改善。

本工作通过非原位 X 射线粉末衍射采集了高精度衍射数据,利用 Rietveld 结构分析法对固相法制备的 $o\text{-LiMnO}_2$ 在电化学循环过程中的相变进行了研究,并对相变与电化学性能之间的关系进行了分析。

1 实验部分

1.1 材料制备

将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 Mn_2O_3 (将 MnCO_3 放置于马弗炉中在空气气氛下 $600\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h 得到)按照物质的量的比: $\text{Li}:\text{Mn}=1.05:1$ 的比例混合均匀后,置于通入 Ar 气流的水平管式炉中,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 10 h,得到粉末状 $o\text{-LiMnO}_2$ 样品。

以 $o\text{-LiMnO}_2$ 为正极材料、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 $n\text{-甲基吡咯烷酮}$ 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;以金属锂片为负极,聚丙烯微孔膜(Celgard-2300)为隔膜,电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 /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 $15\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$,电压范围 $2.0\sim 4.4\text{ V}$ 。放电结束后,在上述的手套箱中将电池拆开,把正极材料刮下、晾干,用于分析。

1.2 材料表征

样品的 XRD 数据采集在 Rigaku D/Max-2500/PC 型衍射仪上进行; $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,石墨弯晶单色器,射线波长为 0.15406 nm ,功率为 $40\text{ kV}\times 300\text{ mA}$,对初始合成样品采用连续扫描方式,扫描范围: $10^\circ\sim 80^\circ$,速度: $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。循环后正极材料的 XRD 数据采集采用阶梯扫描方式,阶宽 $2\theta=0.02^\circ$,每步停留时间 6 s ,扫描范围: $2\theta=10^\circ\sim 140^\circ$ 。物相检索和 Rietveld 结构精修采用 Jade6.5 软件。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 特征

图 1 为合成 $o\text{-LiMnO}_2$ 的 XRD 图。所有衍射峰都对应于空间群为 $Pnmm(\text{No.59})$ 的正交结构,晶胞参数: $a=0.4581(3)\text{ nm}$, $b=0.5746(3)\text{ nm}$, $c=0.2805(2)\text{ nm}$,与 PDF 卡片 35-0749 基本一致^[20]。

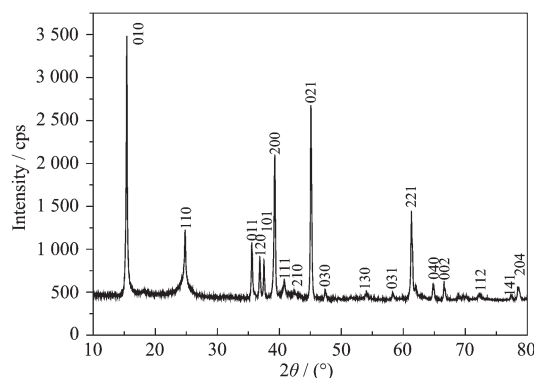
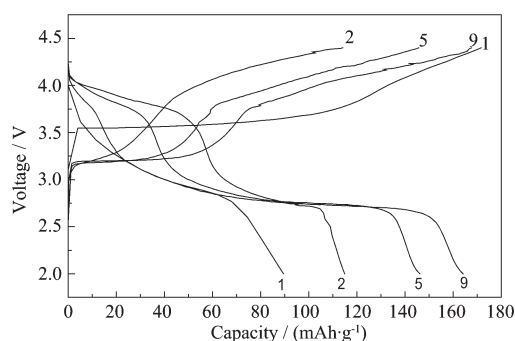


图 1 $o\text{-LiMnO}_2$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the as-prepared $o\text{-LiMnO}_2$

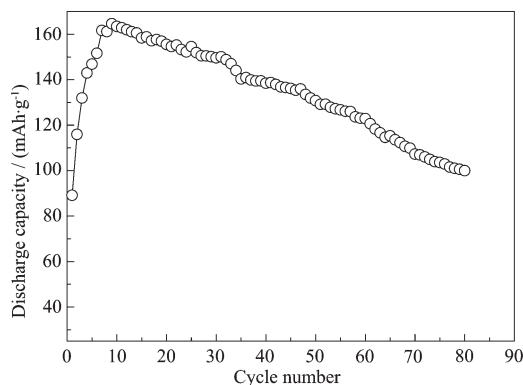
2.2 电化学性能

图 2 为不同循环阶段的充放电曲线。由图可知,在首次循环中,充电阶段有较长的 3.5 V 左右的电压平台,之后电压缓慢上升到 4.4 V ,而放电阶段有 1 个极短的 3.8 V 平台和 1 个 2.9 V 左右电压平台,充放电容量分别为 171.2 和 $89.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从第二次循环开始,充电阶段的 3.5 V 平台消失,充放电曲线都有 2.9 V 和 3.8 V 2 个电压平台,这是 $o\text{-LiMnO}_2$ 发生相变的标志^[21];充放电曲线上的 2.9 V 和 3.8 V 的电压平台分别对应于 Li^+ 在新生成类尖晶石相八

图 2 o -LiMnO₂ 在不同循环阶段的充放电曲线Fig.2 Charge and discharge curves of o -LiMnO₂ on different cycles

面体 16d 位和四面体 8a 位的脱嵌^[22]。随着循环次数的增加两个平台逐渐变长,放电容量逐渐变大。

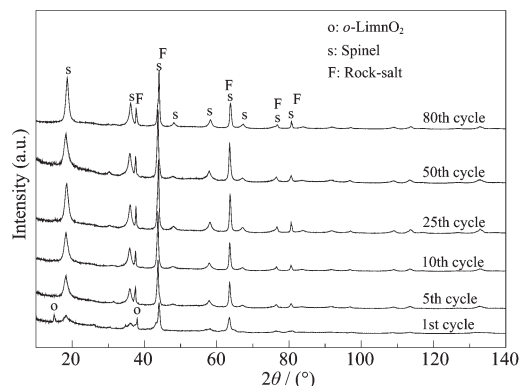
放电容量随循环的活化关系在图 3 给出。该图显示, o -LiMnO₂ 的首次放电容量较低,随着循环放电容量逐渐增大,经 10 次循环活化后放电容量达到最大,该图与图 2 描述的容量变化规律相同;之后容量出现缓慢衰减。

图 3 o -LiMnO₂ 的放电容量随循环的变化关系Fig.3 Specific discharge capacity as a function of cycle number for the o -LiMnO₂

2.3 o -LiMnO₂ 在电化学循环过程中的相变及相结构

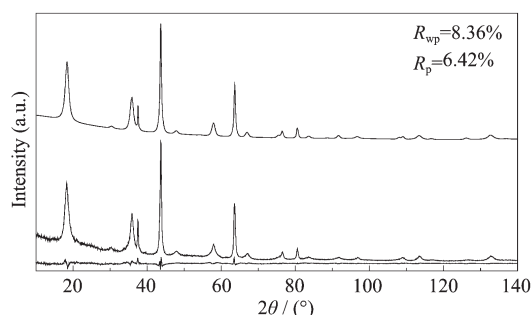
不同电化学循环阶段收集的非原位 XRD 图如图 4 所示。可以看出,循环 1 次后除了 o -LiMnO₂ 的特征峰外,还出现了新的衍射峰,说明经首次循环已经发生相变,与由图 2 得出的结论一致。循环 5 次后 o -LiMnO₂ 的特征峰全部消失,表明此时 o -LiMnO₂ 已经完全转变为其它结构。与循环 5 次的 XRD 衍射峰相比,循环 10 次以后各 XRD 衍射峰的位置没有变化,只是峰宽和峰的强度有所不同,表明经 5 次循环后,不再有新的物相产生。

为了对新产生物相进行鉴别,对循环 10 次后样

图 4 o -LiMnO₂ 不同循环阶段的非原位 XRD 图Fig.4 Ex-situ XRD patterns of o -LiMnO₂ at different cycle stages

品的 XRD 图进行了分析。当限定在 Li、Mn、O 三元素进行物相检索时,找到的是尖晶石型 LiMn₂O₄ [空间群: $Fd\bar{3}m$ (No.227)]。可是仔细分析发现该图的最强峰在 $2\theta=43.7^\circ$ 处,而不是尖晶石 LiMn₂O₄ 最强峰 ((111) 峰) 所在的 $2\theta=18.6^\circ$ 处。另外,在 $2\theta=43.8^\circ$ 、 37.5° 和 63.6° 处的衍射峰也都与尖晶石 LiMn₂O₄ 在该处对应的衍射峰强度比例反常,它们都不能简单归为 LiMn₂O₄。因此,可以判断相变产物中除了类尖晶石 LiMn₂O₄ 外,还存在其它物相。进一步分析如下:首先采用 Rietveld 分析法,把尖晶石相的衍射线从衍射图中区分出来,当限定在 $2\theta=37.5^\circ$ 、 43.7° 和 63.6° 处衍射峰进行物相搜配时,找到了空间群为 $Fm\bar{3}m$ (225) 的物相,并且,峰强比例也吻合较好。

基于以上初步判断,对 XRD 衍射图进行多相 Rietveld 分析。新物相以空间群为 $Fm\bar{3}m$ (No.225) 的 LiTiO₂ 为模型,采用同晶置换法^[23],将 LiTiO₂ 中占 4a 位的过渡金属原子 Ti 换为 Mn,得到一新相初始结构。然后,进行新一轮的多相 Rietveld 分析,经过几轮循环,确定新相结构和化学式,在完成上述分析后,再仔细检查 Rietveld 图,查找是否还存在没有相归属的衍射峰,若存在,鉴定其物相,并把相应的结构模型加到多相 Rietveld 分析中。Rietveld 精修图如图 5 所示,Rietveld 分析的指标: $R_{wp}=8.36\%$, $R_p=6.24\%$,从图中可知,计算图与实验图在全图范围吻合是好的,表明物相鉴定、相组成和结构修正是成功的,结构分析结果见表 1。由表 1 的结果可知, o -LiMnO₂ 经过电化学循环完全相变后,形成了类尖晶石型锰酸锂和岩盐型锰酸锂两物相,类尖晶石型锰酸锂的空间群: $Fd\bar{3}m$ (No.227),晶胞参数为 $a=0.8248(2)\text{nm}$,其中 91.84% 的 Mn 原子和 8.16% 的 Li 原子共同占据



From top to bottom: calculated XRD pattern, observed XRD pattern, and the difference

图 5 $o\text{-LiMnO}_2$ 循环 10 次后样品 XRD 的 Rietveld 精修图

Fig.5 XRD Rietveld refinement pattern for 10th discharged sample of $o\text{-LiMnO}_2$

16d 位置, 86.01% 的 Li 原子和 13.99% 的 Mn 原子共同占据 8a 位置, O 原子单独占据 32e 位置, 化学式可写为 $(\text{Li}_{0.86}\text{Mn}_{0.14})[\text{Mn}_{0.92}\text{Li}_{0.08}]_2\text{O}_4$; 岩盐型锰酸锂的空

间群: $Fm\bar{3}m$ (No.225), 晶胞参数为 $a=0.412\,3(1)\,\text{nm}$, 其中的 Li 和 Mn 原子几乎以 1:1 的比例共同占据 4a 位置, O 原子单独占据 4b 位置, 其化学式可写为 $(\text{Li}, \text{Mn})\text{O}_2$ 。

$o\text{-LiMnO}_2$ 属热力学亚稳定相。在充电过程中, 随着 Li 离子的脱出, 当有 50% 的 Mn 离子从 $o\text{-LiMnO}_2$ 的八面体 2a 位移向 Li 层时, 发生相变^[20]。相变产物中的类尖晶石 LiMn_2O_4 已被广泛证实^[8,19-21], 而 Wei 等^[19]发现的未知结构的新相 (Phase II), 极有可能就是本文确定的岩盐型结构的锰酸锂 (Li, Mn) O_2 。Reed 等^[24]利用密度泛函理论计算得出, 从层状 LiMnO_2 向类尖晶石相转变的过程中会出现一个过渡相。Chiang 等^[24]从晶体学上分析认为层状 LiMnO_2 向 LiMn_2O_4 转变的过程中要经过一个 (阳离子无序但对称性高于尖晶石结构的过渡结构) 空间群为 $Fm\bar{3}m$ 的岩盐型结构, 如图 6 所示。本文实验结果与理论计算和晶体学推测结论一致。

表 1 $o\text{-LiMnO}_2$ 循环 10 次后 XRD Rietveld 精修获得的结构参数

Table 1 Structural parameters obtained from XRD Rietveld refinement of $o\text{-LiMnO}_2$ cathode after 10 cycles

Phase	Space group	Cell parameter a/nm	Atom	site	Atom position			Occupancy
					x	y	z	
LiMn_2O_4	$Fd\bar{3}m$	0.824 8(2)	Li ₁	8a	1/8	1/8	1/8	0.816(4)
			Mn ₁	8a	1/8	1/8	1/8	0.139(2)
			Li ₂	16d	1/2	1/2	1/2	0.918(2)
			Mn ₂	16d	1/2	1/2	1/2	0.082(4)
			O	32e	0.265 1	0.265 1	0.265 1	1.00
(Li, Mn) O_2	$Fm\bar{3}m$	0.412 3(1)	Li	4a	0	0	0	0.52(5)
			Mn	4a	0	0	0	0.48(5)
			O	4b	1/2	1/2	1/2	1.00

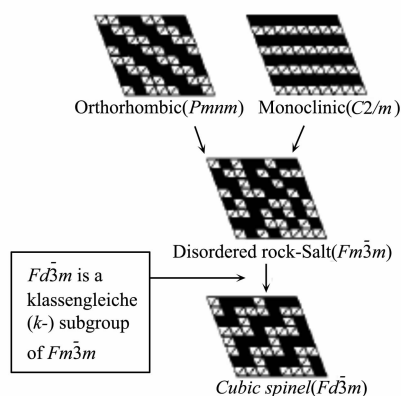


图 6 层状 LiMnO_2 在电化学循环过程向尖晶石相转变的晶体学推测示意图^[24]

Fig.6 Crystallography of the transformation from layered LiMnO_2 to spinel upon electrochemical cycling^[22]

为了获得更加详细的物相变化信息, 本文对(如图 4 所示的) 其它循环阶段样品的 XRD 图进行了 Rietveld 精修, 并对结果进行了分析。相含量定量结果表明, 经初次循环后产物中存在 3 种物相, 即未发生相变的 $o\text{-LiMnO}_2$ 、类尖晶石型锰酸锂和岩盐型锰酸锂, 其中类尖晶石型锰酸锂和岩盐型锰酸锂的含量分别为 44.8% 和 42.6%。循环 5 次后正交相完全转变, 此时产物中类尖晶石相含量增大为 64.9% 而岩盐相的含量减小为 35.1%。到 10 次后上述两相的含量分别为 76.4% 和 23.6%, 从第 10 次到 80 次循环两相比比例几乎不变, 循环 80 次后它们的含量分别为 78.5% 和 21.5%, 直观的变化关系如图 7 所示。可见, 在循环过程中, 除了 $o\text{-LiMnO}_2$ 发生相变外, 岩盐相也逐渐向类尖晶石相转变, 循环初始阶段岩盐相

向类尖晶石相转变迅速。

可是,由图 7 显示,80 次循环结束后仍有岩盐型锰酸锂存在,这是因为层状 LiMnO_2 的相变要经历两个步骤:第一步是形成一个(从层状到尖晶石相的)过渡相,即岩盐型锰酸锂;第二步是形成尖晶石相。第二步变化需要的能量比第一步更高,加之层状 LiMnO_2 在循环过程中产生的反相畴会阻碍相变过程中锂离子的迁移^[22,24],使层状锰酸锂不能全部转化为尖晶石锰酸锂,结果,产物中仍有岩盐型锰酸锂存在。

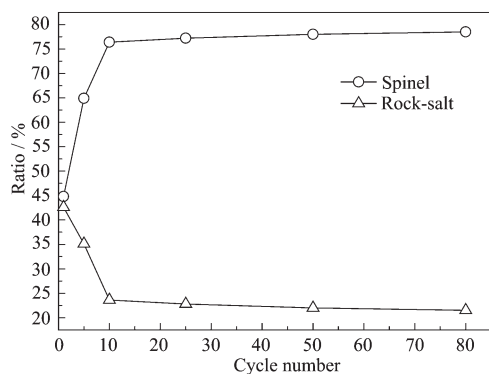
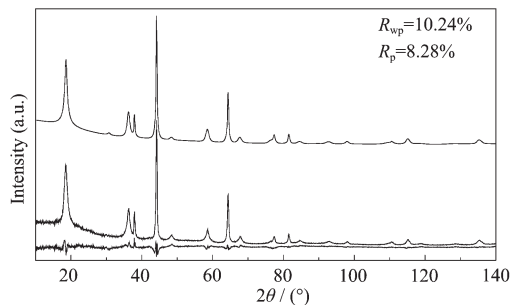


图 7 各物相含量随循环的变化

Fig.7 Phase abundances as function of the number of cycles

2.4 电化学性能和结构的关系

为了确定新形成各相在电化学循环中的作用,本文对循环 10 次后的电极材料又充电到 4.4 V 进行了 Rietveld 分析,如图 8 所示。结果表明,在充电态类尖晶石相和岩盐相的晶胞参数分别为:0.8162(3) nm 和 0.408 1(1) nm,明显小于各自在放电态的晶胞参数。晶胞参数变小是由于在充电过程中 Li^+ 的脱出,据此



From top to bottom: calculated XRD pattern, observed XRD pattern, and the difference

图 8 $o\text{-LiMnO}_2$ 循环 10 次后充电态(4.4 V)样品 XRD 的 Rietveld 精修图

Fig.8 XRD Rietveld refinement patterns of $o\text{-LiMnO}_2$ at 4.4 V charge state after 10 cycles

判断,由 $o\text{-LiMnO}_2$ 转变而来的类尖晶石相和岩盐相均参与了电化学循环,从相含量和晶胞参数的变化程度判断类尖晶石锰酸锂在电化学过程中起主要作用。

图 7 中经相变后产生的类尖晶石型锰酸锂相含量的变化(前 10 次)与图 3 中(前 10 次)容量的变化规律非常相似,即类尖晶石相含量与电极容量的增加趋势一致。首次循环后产物中仍存在有 $o\text{-LiMnO}_2$,且类尖晶石相的含量较少,放电容量较低。随着 $o\text{-LiMnO}_2$ 逐渐相变和产物中类尖晶石相的含量不断增加,放电容量也在逐步增大。循环 5 次后,虽然正交相已经完全消失,但岩盐相仍继续向类尖晶石相转变,放电容量继续增加。10 次循环后类尖晶石相的含量几乎恒定,即产物中岩盐相向类尖晶石相转变几乎停止时,放电容量达到了最大。据此判断, $o\text{-LiMnO}_2$ 的活化过程不仅是它本身发生相变的过程,也是岩盐型锰酸锂向类尖晶石型锰酸锂不断转变的过程。随着(由 $o\text{-LiMnO}_2$ 转变而来的)岩盐型锰酸锂向类尖晶石型锰酸锂不断转变,放电容量逐渐增加,当这一转变停止时,放电容量达到最大,活化过程结束。基于上述结果,本文认为,作为锂离子电池正极材料的 $o\text{-LiMnO}_2$ 本身电化学活性较差,它主要作为活性物质的前驱体而存在。由 $o\text{-LiMnO}_2$ 相变而来的岩盐型锰酸锂和类尖晶石型锰酸锂,才是电极中的活性物质。因此,将 $o\text{-LiMnO}_2$ 作为正极材料,应当采取措施加速其相变,而不应当对其相变加以抑制。

3 结 论

(1) $o\text{-LiMnO}_2$ 向类尖晶石锰酸锂相转变的过程中,产生一个空间群为 $Fm\bar{3}m(\text{No.225})$,化学式可写为 $(\text{Li},\text{Mn})\text{O}_2$ 的过渡相。在电化学循环过程中该相向类尖晶石相转变,在循环初始阶段转变迅速。

(2) 作为锂离子电池正极材料的 $o\text{-LiMnO}_2$ 本身的电化学活性较差,它主要作为活性物质的前驱体而存在。由 $o\text{-LiMnO}_2$ 相变而来的岩盐型和类尖晶石型锰酸锂,才是电极中的活性物质。 $o\text{-LiMnO}_2$ 的电化学活化过程不仅是它本身发生相变的过程,也是岩盐型锰酸锂向类尖晶石型锰酸锂转变的过程。随着(由 $o\text{-LiMnO}_2$ 转变而来的)岩盐型锰酸锂向类尖晶石型锰酸锂不断转变,放电容量逐渐增加,当这一转变停止时,放电容量达到最大,活化过程结束。

参考文献:

- [1] Whittingham M S. *Chem. Rev.*, **2004**,**104**:4271~4301
- [2] Liu Q, Mao D, Chang C. *J. Power Sources*, **2007**,**173**:538~534
- [3] Julien C M. *Mater. Sci. Eng.*, **2003**,**R40**:47~102
- [4] Ritchie A G. *J. Power Sources*, **2004**,**136**:285~289
- [5] Choi S, Manthiram A. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149** (9): A1157~A1163
- [6] Baetz C, Buhrmester Th, Bramnik N N, et al. *Solid State Ionics*, **2005**,**176**:1647~1652
- [7] Wu H M, Tu J P, Yuan Y F, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **161**:1260~1263
- [8] Jang Y-II, Huang B, Wang H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**,**146**(9):3217~3223
- [9] Wang Q, Sun J, Chen C. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**,**154**(4): A263~A267
- [10] Xia H, Meng Y S, Lu L, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, **154**(8):A737~A743
- [11] Wu M Q, Zhang Q Y, Lu H P, et al. *Solid State Ionics*, **2004**,**169**:47~50
- [12] LI Yi-Bing(李义兵), CHEN Bai-Zhen(陈白珍), HU Yong-Jun(胡拥军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(6):983~987
- [13] Lee Y S, Sun Y K, Adachi K, et al. *Electrochimica Acta*, **2003**,**48**:1031~1039
- [14] Cho J, Kim Y J, Kim T J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(2):A127~132
- [15] Cho J, Kim Y J, Kim T J, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:18~20
- [16] Molenda J, Ziemnicki M, Marzec J, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**173**:707~711
- [17] Wu S, Yu M. *J. Power Sources*, **2007**,**165**:660~665
- [18] Ammundsen B, Paulsen J. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**(12~13):943~956
- [19] Wei Y J, Ehrenberg H, Bramnik N N, et al. *Solid State Ionics*, **2007**,**178**:253~257
- [20] Wang G X, Yao P, Zhong S, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **1999**, **29**:1423~1426
- [21] Croguennec L, Deniard P, Brec R, et al. *Solid State Ionics*, **1996**,**89**:127~137
- [22] Chiang Y M, Wang H F, Jang Y II. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**: 53~63
- [23] Young R A. *The Rietveld Method*. New York: Oxford University Press, **1993**.236~253
- [24] Reed J, Ceder G, Van Der Ven A. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**,**4**:A78~A81