

水热法制备 LiMnPO_4 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料 及其改善的电化学特性

仇光超^{1,2} 夏丙波² 孙洪丹² 方国清² 刘伟伟² 李德成^{*2} 魏 杰^{*1}

(¹ 苏州科技学院化学与生物工程学院, 苏州 215009)

(² 苏州大学化学电源研究所, 江苏省锂离子电池材料重点实验室, 苏州 225300)

摘要: 通过水热合成的方法制备了不同质量百分比的 LiMnPO_4 包覆 LiMn_2O_4 的复合材料, 并且利用 XRD、拉曼光谱、SEM、TEM 以及充放电测试等手段, 对其结构和电化学性能进行了表征。研究表明, 适当量的 LiMnPO_4 包覆, 不仅可以增加材料的可逆比容量, 还可以有效提高材料在 55 °C 下的循环特性。1wt% LiMnPO_4 包覆的 LiMn_2O_4 在 55 °C 下的可逆容量为 $109 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 是其初始容量的 96%。此外, 1wt% LiMnPO_4 包覆的 LiMn_2O_4 与未包覆的 LiMn_2O_4 相比, 在倍率特性上也有明显的改善。

关键词: 水热法; 锂离子电池; LiMnPO_4 ; 包覆; LiMn_2O_4 ; 高温特性

中图分类号: TM911; O646; O614.111; O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0437-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.063

Improvement of Electrochemical Properties of LiMn_2O_4 Cathode Material by LiMnPO_4 Coating via Hydrothermal Method

QIU Guang-Chao^{1,2} XIA Bing-Bo² SUN Hong-Dan²

FANG Guo-Qing² LIU Wei-Wei² LI De-Cheng^{*2} WEI Jie^{*1}

(¹ College of Chemical and Biological Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, Jiangsu 215009, China)

(² Key Laboratory of Lithium-ion Battery Materials of Jiangsu Province,
Institute of Chemical Power Sources, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: LiMnPO_4 coated LiMn_2O_4 with different contents were prepared via hydrothermal method, and their structural and electrochemical properties were characterized by XRD, Raman, SEM, TEM and charge-discharge test. Generally, the modification of LiMnPO_4 on the surface of the LiMn_2O_4 could not only increase the reversible capacity, but also upgrade its cyclic performances when cells were operated at 55 °C. In the case of the 1wt% LiMnPO_4 coated LiMn_2O_4 , its reversible capacity is about $109 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ when cell was operated at 55 °C, which is about 96% of its initial capacity. Moreover, 1wt% LiMnPO_4 coated LiMn_2O_4 exhibits an improved rate capability compared with that of the bare LiMn_2O_4 .

Key words: hydrothermal method; lithium-ion battery; LiMnPO_4 ; coated; LiMn_2O_4 ; high-temperature properties

随着能源和环境问题的日益突出^[1-2], 锂离子电池作为一种电化学能源的存储与转换媒介, 得到了越来越多人的研究与重视^[3-4]。锂离子电池目前广泛地应用于便携式消费电子产品^[5], 如手机, MP4 播放

器, 数码相机, 平板电脑等等^[6]。层状 LiCoO_2 是商业上使用最多的锂离子电池正极材料, 但是其存在着成本过高, 对环境有污染, 在锂离子过度脱嵌的情况下会导致结构的不稳定等^[7]一系列问题, 因此限

收稿日期: 2012-07-23。收修改稿日期: 2012-10-12。

江苏省“青蓝工程”; 江苏省“六大人才高峰”; 江苏省高校优势学科建设工程资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lidecheng@suda.edu.cn; jwei@mail.usts.edu.cn

制了其在电动汽车等方面的应用。

尖晶石结构的正极材料 LiMn_2O_4 , 由于其具有制备工艺简单, 价格低廉, 环境友好等诸多优点^[8], 其市场份额也在逐年提高。不过, LiMn_2O_4 也有一些缺点需要克服, 比如其循环性能和高温(50 °C及以上)特性较差等等^[9]。对于 LiMn_2O_4 材料容量衰减的机理, 学术界展开了广泛的研究, 主要包括以下几个方面的原因: 锰离子的溶解^[10]; Jahn-Teller 效应^[11]; 循环时晶型的缺失以及电解液的分解^[12]。

异种金属的取代是改善 LiMn_2O_4 性能的有效方法。有文献报道掺杂金属离子如: $\text{Li}^{[13]}$, $\text{Co}^{[14]}$, $\text{Ni}^{[15]}$, $\text{Cr}^{[16]}$, $\text{Al}^{[17]}$, $\text{Sm}^{[18-19]}$, $\text{In}^{[20]}$ 等可以提高循环效率和稳定晶体结构, 却不能解决锰离子溶解的问题, 所以随着循环次数的增加以及环境温度的升高, 容量衰减较为严重。

对 LiMn_2O_4 材料进行表面修饰是改善其电化学性能的另一种行之有效的途径。在文献中使用的包覆材料包括: Li_3PO_4 ^[21], AlPO_4 ^[22], FePO_4 ^[23], CeO_2 ^[24], La_2O_3 ^[25], $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ ^[26], $\text{Co}-\text{Al}^{[27]}$, $\text{Ni}^{[28]}$ 和 YF_3 ^[29]等。尽管这些表面修饰可以部分改善其电化学性能, 但是以上材料均为电化学惰性材料, 而 LiMnPO_4 是一种橄榄石结构的新型锂离子电池正极材料^[30-31], 具有结构稳定、廉价、环保等诸多优点, 其理论容量约为 $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。如果制备 LiMnPO_4 包覆的 LiMn_2O_4 , 也许既能改善其电化学特性, 又能够提高容量。

水热法具有合成温度较低、容易操作等优点, 在本研究中, 通过水热合成的方法制备了一系列 LiMnPO_4 包覆的 LiMn_2O_4 复合材料。并对 LiMnPO_4 包覆的 LiMn_2O_4 进行了结构与电化学性能的研究。

1 实验部分

1.1 LiMnPO_4 包覆的 LiMn_2O_4 的制备

本实验所使用的 LiMn_2O_4 为商业化产品 (购于山东无界科技)。

通过水热合成法制备 LiMnPO_4 包覆的 LiMn_2O_4 的过程如下: 选取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR, 95.0%), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR, 99.0%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (AR, 99.0%) 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (AR, 99.5%) (所有药品均购于国药集团) 作为 LiMnPO_4 的原料。首先, 将锂源、锰源、磷源和柠檬酸按照物质的量比 3:1:1:1 称取并溶解在去离子水中, 再加入 LiMn_2O_4 , 磁力搅拌 4 h。然后, 转移至 100 mL 聚四氟乙烯的水热内胆中, 加水至内胆的 80%, 放入不锈钢反应釜, 至于真空烘箱, 在 200 °C

的条件下反应 12 h。最后, 当反应釜自然冷却至室温时, 进行多次离心分离与洗涤后, 将所得产物在 110 °C 下干燥 12 h, 取出后研磨即得到 LiMnPO_4 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料。

LiMnPO_4 与 LiMn_2O_4 的质量比分别为 1%, 3%, 5% 和 10%。

1.2 材料的结构分析与表征

样品的晶体结构采用 X 射线衍射分析仪 (Rigaku Rint 1000, 日本产) 测试, 测试条件为铜靶, $K\alpha$ 射线, 扫描速率 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$; 拉曼光谱由激光拉曼仪 (Lab-Ram, 法国产) 测得, 激光光谱波长为 514.5 nm; 采用扫描电子显微镜 (Hitachi S-4700, 日本产) 观察样品的微观形貌; 透射电子显微镜 (Tecnai G220, 美国产) 观察其表面包覆情况。

1.3 材料的电化学性能测试

电池正极片的制备, 以适量 NMP (N-甲基吡咯烷酮) 作为分散剂, 将不同比例包覆 LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 正极活性物质、Super-P (导电碳) 和 PVDF (聚偏氟乙烯) 按质量比 8:1:1 混合, 在磁力搅拌器下搅拌 10 h, 调成浆状后, 涂覆在铝箔上, 在 110 °C 真空干燥 12 h 后, 进行切片, 最终得到正极片。以金属锂片 (天津产) 为负极, Celgard 2320 膜 (美国产) 为隔膜, 电解液为张家港国泰华荣生产的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 1:1:1)。

在充满氩气的手套箱中 ($\leq 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ O}_2$, $\leq 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$) 将正极片、隔膜与金属锂片组装成 CR2016 型扣式电池。

电池性能的测试是在蓝电 CT2001A (武汉产) 电池测试系统上进行的。测试温度分别为 25 °C 和 55 °C, 采用 1C 倍率进行充放电测试, 充放电电压区间为 3.4~4.3 V。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

图 1 是未包覆的 LiMn_2O_4 和包覆不同比例 LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 正极材料的 XRD 图。从图 1 可以看出, 未包覆的样品具有典型的尖晶石结构, 其衍射图谱与 LiMn_2O_4 标准图谱完全相符^[32]。对于 LiMnPO_4 包覆的样品而言, 当包覆量在 5wt% 以下时, 样品的 XRD 图没有杂峰的出现或者峰位的偏移, 这个结果表明 LiMnPO_4 只是包覆在 LiMn_2O_4 的表面, 并没有改变 LiMn_2O_4 的晶体结构。但是, 当包

覆量增加至 10wt% 时,在 $2\theta=20^\circ\sim 35^\circ$ 区间可以发现一系列微弱的衍射峰,将其放大后进行相分析,发现这些弱的衍射峰属于 LiMnPO_4 ,而其他属于 LiMn_2O_4 的衍射峰的峰位则没有变化。由这些结果可以推断出,利用水热法可以制备 LiMnPO_4 包覆的 LiMn_2O_4 复合材料,且生成的 LiMnPO_4 只分布在 LiMn_2O_4 的表面上。

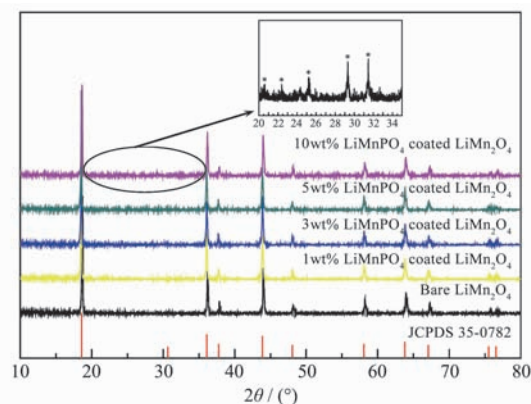


图1 未包覆与包覆不同比例 LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 正极材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the bare LiMn_2O_4 and the LiMnPO_4 -coated LiMn_2O_4 with different contents

图2是 LiMn_2O_4 与 LiMnPO_4 修饰的 LiMn_2O_4 的拉曼图谱。由图2可知,在 620 cm^{-1} 处的衍射峰是属于 LiMn_2O_4 的拉曼振动峰,对应于 LiMn_2O_4 中的 MnO_6 空间群的 M-O 的伸缩振动^[33-34]。在 LiMnPO_4 包覆的样品中,只在包覆量为 3wt% 的样品中发现了属于 PO_4^{3-} 的振动带^[35],分布在 $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 之间,且强度很弱。众所周知,拉曼光谱只能检测样品局

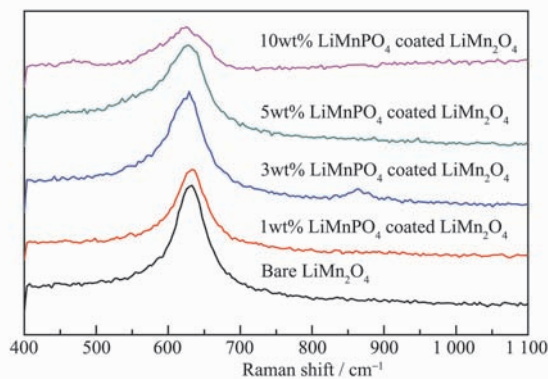


图2 未包覆与包覆不同比例 LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 正极材料的拉曼图谱

Fig.2 Raman spectra of the bare LiMn_2O_4 and the LiMnPO_4 -coated LiMn_2O_4 with different contents

部的表面,因此我们推测利用水热法生成的 LiMnPO_4 并没有在 LiMn_2O_4 的表面形成连续均匀的包覆层。

为了进一步揭示 LiMnPO_4 在 LiMn_2O_4 表面的分布状态,采用扫描电镜对样品进行了形貌学研究,其结果如图3所示。未包覆的 LiMn_2O_4 样品颗粒均

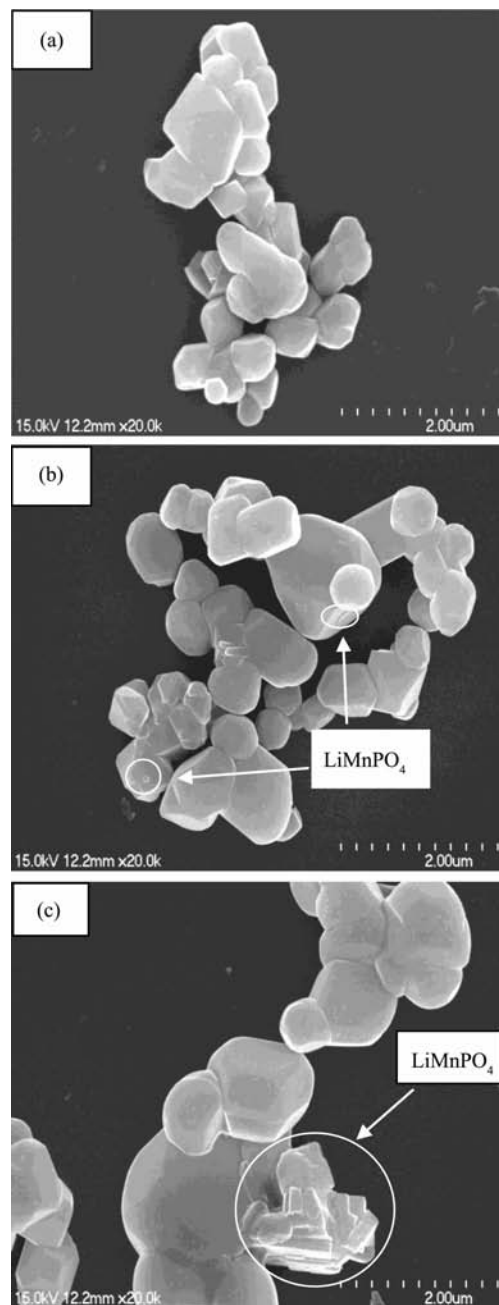


图3 样品的 SEM 图:(a) 未包覆 LiMn_2O_4 ;(b) 包覆 1wt% LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 ;(c) 包覆 10wt% LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4

Fig.3 SEM images of samples: (a) bare LiMn_2O_4 ; (b) 1wt% LiMnPO_4 -coated LiMn_2O_4 ; (c) 10wt% LiMnPO_4 -coated LiMn_2O_4

匀,分散性好,一次粒径大约为 200~600 nm 之间,且为典型尖晶石的八面体结构。晶粒表面光滑,边界清晰(见图 3(a))。图 3(b)则是 LiMnPO_4 包覆量为 1wt% 的样品,可以清楚地看见 LiMn_2O_4 的表面及其

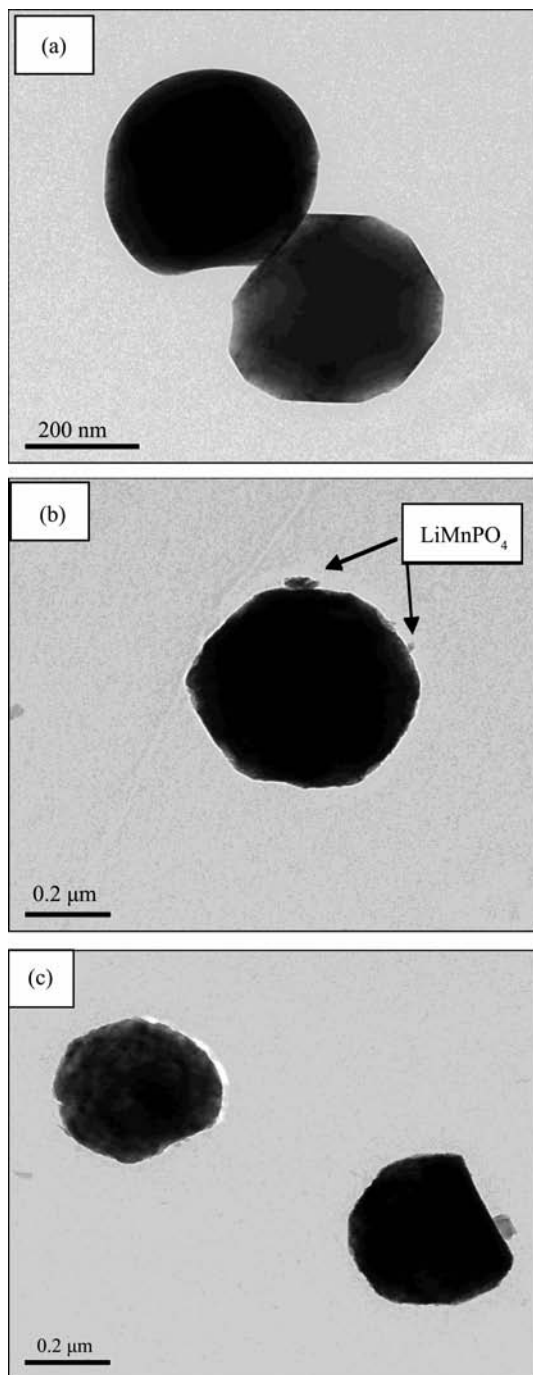


图 4 样品的 TEM 图:(a) 未包覆 LiMn_2O_4 ;(b) 包覆 1wt% LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 ;(c) 包覆 10wt% LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4

Fig.4 TEM images of samples: (a) bare LiMn_2O_4 ;
(b) 1wt% LiMnPO_4 -coated LiMn_2O_4 ;
(c) 10wt% LiMnPO_4 -coated LiMn_2O_4

边缘变得粗糙且模糊,而且有一些粒径约为 20~30 nm 的小颗粒散布在 LiMn_2O_4 的表面,这表明生成的 LiMnPO_4 仅仅是沉积在 LiMn_2O_4 的表面上,且是不连续的。当包覆量达到 10wt% 时,如图 3(c)所示,我们可以清楚的看见有颗粒较大的 LiMnPO_4 附着在 LiMn_2O_4 的表面上,表明此时的 LiMnPO_4 更加倾向于形成较大颗粒,而并不是均匀的包覆在 LiMn_2O_4 的表面上。这与先前讨论的拉曼光谱的结论是相符的。

图 4 是未包覆 LiMn_2O_4 与包覆 1wt% 和 10wt% LiMnPO_4 的样品的 TEM 图。当 LiMnPO_4 的包覆量为 1wt% 时, LiMn_2O_4 的整体结构没有发生变化, LiMnPO_4 只是孤立的沉积在其表面。而当 LiMnPO_4 的包覆量增加至 10wt% 时,如图 4(c)所示,可以发现 LiMn_2O_4 表面变得更加粗糙,表面沉积的物质尺寸也变得更更大,数量更多。

2.2 电化学性能

图 5 是未包覆与包覆不同比例 LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 在室温(25 °C)条件下的首次充放电曲线与循环特性图。如图 5(a)所示,所有样品的充放电曲线都具有 LiMn_2O_4 材料的特征形状^[36]。但是,与未包覆的样品相比,包覆的样品其充放电曲线间的电压降则随着 LiMnPO_4 包覆量的增加,表现出先减小后增大的趋势。首次充放电比容量方面,在 1C 充放电的条件下,未包覆的 LiMn_2O_4 的首次放电容量为 $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而 1wt% LiMnPO_4 包覆的 LiMn_2O_4 的首次放电容量为 $114 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,增加了 10% 左右。而当包覆量为 3wt%、5wt% 和 10wt% 时,其首次放电容量分别为 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $95 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $51 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,低于未包覆的样品。关于放电比容量下降的原因,我们知道,纯的 LiMnPO_4 的导电性能较差,接近于绝缘体^[31],因此,包覆量大幅增加后(如图 4(c)所示),表面被其覆盖较多,必然导致该复合材料的导电性能下降,因此影响材料的比容量。

图 5(b)则是各样品在室温下的循环特性图。由于采用的是商业级的 LiMn_2O_4 ,从循环特性上来看,未包覆与包覆的材料都表现出良好的循环性,仅仅是在可逆容量上有一些区别。未包覆的 LiMn_2O_4 首次及第 50 次循环的放电比容量分别为 $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $97 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 92%。而包覆 1wt% LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 首次及第 50 次循环的放电比容量分别为 $114 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $109 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 96%。继续增加至 5wt% 和 10wt% 时,尽管首次

放电比容量有所降低,但其容量保持率可达 95% 和 98%, 高于未包覆的样品。这些结果表明,在 LiMn_2O_4 表面适当包覆 LiMnPO_4 不仅可以提高其可逆容量,还可以提高材料的容量保持率。

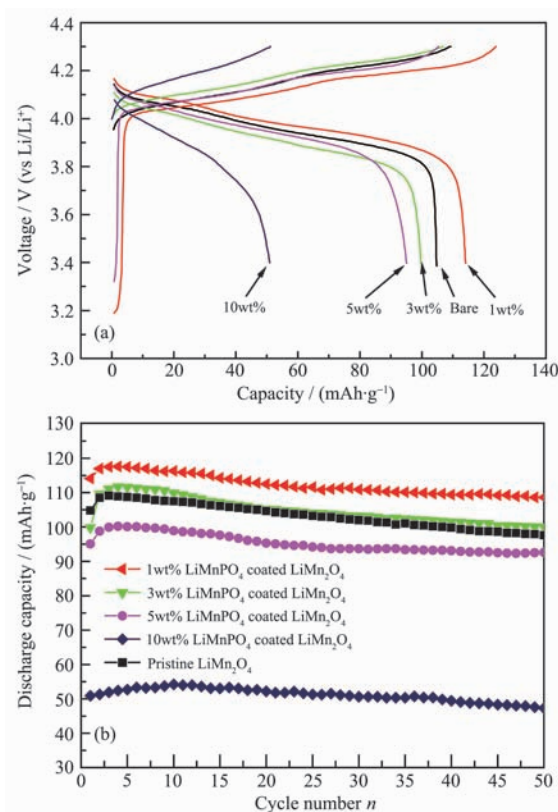


图5 未包覆与包覆不同比例 LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 在室温(25 °C)下的首次充放电曲线(a)以及循环图(b)

Fig.5 Electrochemical properties of the bare LiMn_2O_4 and the LiMnPO_4 -coated LiMn_2O_4 with different contents: (a) initial charge and discharge curves at 25 °C; (b) cyclic performances at 25 °C

若将电池的环境温度再升高至 55 °C 后继续循环,其充放电曲线以及循环特性如图 6 所示。从图 6 (a)中可以看出,充放电曲线的形态以及电压平台并没有较大的变化。但是,可以看出除了包覆 10wt% LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 以外,其他各包覆量的放电比容量都要高于未包覆的 LiMn_2O_4 。我们认为,这是由于随着环境温度的升高, LiMnPO_4 的导电性会有所提高,因此会表现出一定的容量。而 LiMnPO_4 的克比容量要高于 LiMn_2O_4 的克比容量,因此平均比容量会有所增加。在循环特性方面,如图 6(b)显示,未包覆的 LiMn_2O_4 在该温度下再循环 50 次后,其最终容量为 $80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,为其初始容量的 76%。对于包

覆的样品而言,除了包覆量为 10wt% 的样品其可逆容量低于未包覆样品外,其他样品的可逆容量均高于未包覆样品,且都表现出良好的循环特性。以包覆量为 1wt% 的样品为例,其在高温下再经过 50 次循环后的最终容量为 $109 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,是其初始容量的 96%,远高于未包覆样品的容量保持率。这些结果表明在 LiMn_2O_4 表面适当的包覆 LiMnPO_4 可以有效地提高样品在高温下的电化学特性。

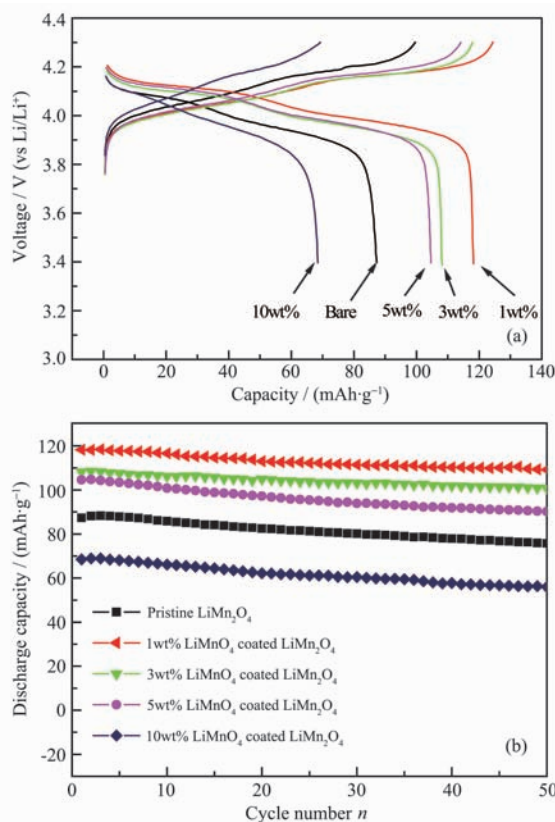


图6 未包覆与包覆不同比例 LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 在高温(55 °C)充放电曲线(a)以及循环图(b)

Fig.6 Electrochemical properties of the bare LiMn_2O_4 and the LiMnPO_4 -coated LiMn_2O_4 with different contents: (a) charge and discharge curves at 55 °C; (b) cyclic performances at 55 °C

图 7 为各样品在室温(25 °C)下的倍率放电图。所有的半电池都以 0.1C 的电流密度充电至 4.3 V,然后在不同放电倍率下放电至 3.4 V 并循环 5 次。放电倍率分别为 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C 和 10C。当在低倍率(0.1C~0.2C)下放电的时候,未包覆 LiMn_2O_4 , 包覆 1wt% 和 3wt% LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 的放电循环曲线并没有较大的区别,但是随着放电倍率进一步提高 (0.5C 及其以上) 时,可以发现包覆 1wt% LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 的倍率性能明显优于其

他组分。由此,可以说明包覆适量的 LiMnPO_4 同样也可以有效地改善 LiMn_2O_4 的倍率特性。

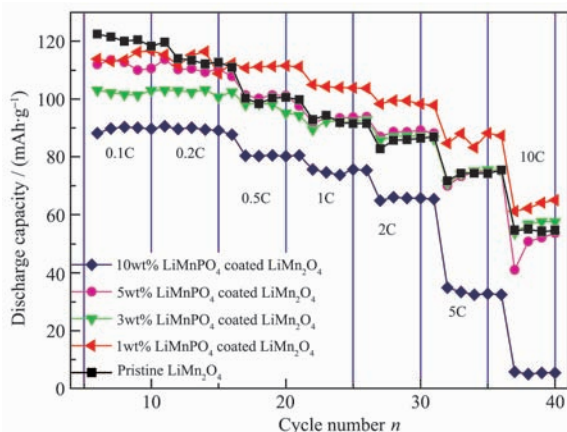


图 7 未包覆与包覆不同比例 LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 在不同倍率条件下的循环特性

Fig.7 Cyclic performances of the bare LiMn_2O_4 and the LiMnPO_4 -coated LiMn_2O_4 with different contents operated at different discharge rates

3 结 论

通过低温水热反应成功制备了表面包覆 LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 复合正极材料。研究发现包覆量为 1wt% LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 无论在 25 °C 或 55 °C 下,电化学性能都有较大的改善。在 1C 的倍率下,首次放电比容量高达 $114 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经过常温下 50 次循环后容量保持率高达 96%。再升温至 55 °C 继续循环 50 次,其最终容量为 $109 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,为初始容量的 96%。倍率循环测试的结果表明,包覆 1wt% LiMnPO_4 的 LiMn_2O_4 正极材料同样具有优良的倍率特性。所以,用水热合成的方法在 LiMn_2O_4 的表面进行适量的 LiMnPO_4 包覆是一种简单有效的提高商用 LiMn_2O_4 正极材料的手段。

参考文献:

- [1] CONG Chang-Jie(从长杰), ZHANG Xiang-Jun(张向军), LU Shi-Gang(卢世刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(7):1319-1323
- [2] ZHANG Meng-Xiong(张孟雄), ZHANG You-Xiang(张友祥). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(10):2065-2070
- [3] Cheng F Y, Wang H B, Zhu Z Q, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**:3668-3675
- [4] WANG Wen-Hui(王文辉), CHEN Zhen-Yu(陈振宇), DAI Chang-Song(戴长松), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(5):1070-1074
- [5] LI Xiao-Wei(李晓伟), LIN Ying-Bin(林应斌), LIN Ying(林莹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(4):643-648
- [6] Arumugam D, Kalaigan G P. *Thin Solid Films.*, **2011**,**520**:338-343
- [7] Li Y M, Lin Z Z, Li Y L, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2011**,**46**:2450-2455
- [8] Izumi T, Norifumi F, Muxina K. *Powder Technology*, **2008**, **181**:228-236
- [9] LIU Dong-Qiang(刘东强), YU Ji(吁霁), SUN Yu-Heng(孙玉恒), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(1):41-45
- [10] LIU Yun-Jian(刘云健), GUO Hua-Jun(郭华军), LI Xin-Hai(李新海), et al. *Rare Metals. (Xiyou Jinshu)*, **2011**,**30**(2):120-125
- [11] Li X F, Xu Y L. *Electrochemistry Communications*, **2007**,**9**:2023-2026
- [12] Liu J X, Wang H E, Zhou G L, et al. *J. Power Sources*, **2012**,**198**:51-257
- [13] Gao Y, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(1):100-114
- [14] Zhao S L, Chen H Y, Wen J B, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**474**:473-476
- [15] Sergio B, Valentina G, Priscilla R, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:9792-9799
- [16] Li G H, Ikuta H, Uchida T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(1):178-182
- [17] Lee J F, Yin W T, Raman S, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119-121**:721-726
- [18] Siva R K, Devarajan M, Subramani S, et al. *Ionics*, **2010**, **16**:351-360
- [19] ZHANG Qiu-Ming(张秋明), QIAO Yu-Qing(乔玉卿), ZHAO Min-Shou(赵敏寿), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(1):67-73
- [20] WANG Chao(王超), LIU Xing-Quan(刘兴泉), LIU Hong-Ji(刘宏基), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(9):1835-1842
- [21] Li X W, Yang R, Cheng B, et al. *Mater. Lett.*, **2012**,**66**:168-171
- [22] Liu D Q, He Z Z, Liu X Q. *Mater. Lett.*, **2007**,**6**:4703-4706
- [23] Qing C B, Bai Y, Yang J M, et al. *Electroch. Acta*, **2011**,**56**:6612-6618
- [24] Ha H W, Nan J Y, Keon K H. *Electroch. Acta*, **2007**,**52**:3236-3241
- [25] Arumugam D, Kalaigan G P. *Mater. Res. Bull.*, **2010**,**45**:1825-1831
- [26] Sahan H L, Hüseyin G, Saban P, et al. *Solid State Ionics*, **2008**,**178**:1837-1842

- [27]Yang Z X, Yang W S, Evans D G, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**189**:1147-1153
- [28]Hung F Y, Lui T S, Liao H C. *Appl. Surface Sci.*, **2007**,**253**: 7443-7448
- [29]CAO Ji-Na(曹继娜), CAO Gao-Shao(曹高劭), YU Hong-Ming(于洪民), et al. *Rare Metals(Xiyou Jinshu)*, **2011**,**30**(1): 39-43
- [30]Liu B, Zhang Q, He S C, et al. *Electroch. Acta*, **2011**,**56**: 6748-6751
- [31]Wang Y R, Yang Y F, Yang Y B, et al. *Solid State Commun.*, **2010**,**150**:81-85
- [32]Li Y M, Lin Z Z, Li Y L, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2011**,**46**: 2450-2455
- [33]Julien C, Camacho-Lopez M A. *Solid State Ionics*, **2000**, **135**:241-248
- [34]Dokko K, Anzue N. *Electrochem. Commun.*, **2004**,**6**:384-388
- [35]Masashi K, Yuta M. *Phosph. Rese Bull.*, **2010**,**24**:12-15
- [36]Zhou W J, He B L, Li H L. *Mater. Res. Bull.*, **2008**,**43**:2285-2294