

三维花状 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 微米球的水热制备及电化学性能

郑 浩^{1,2} 李 琳^{1,2} 高 虹^{2,3} 张 晴^{2,3} 王石泉^{2,3} 冯传启^{*,1,2,3}

(¹ 安顺学院功能材料与资源化学重点实验室, 安顺 561000)

(² 有机化工新材料湖北省协同创新中心, 武汉 430062)

(³ 湖北大学有机功能分子合成与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

摘要: 以 $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2MoO_4 为原料, 采用水热合成法制备三维花状 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 微米球。探讨不同合成温度对样品形貌的影响, 利用 XRD、SEM 和 EDS 等分析技术对样品的结构、形貌进行了表征, 对该材料的电化学性能进行了测试。结果表明: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 微米球是由二维纳米片自组装而成的花状结构, 合成温度为 160 °C 时, 制备的样品具有良好的电化学性能, 当电流密度为 100 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次放电比容量为 1 431 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 并具有较好的循环性能和倍率性能。并对 160 °C 合成样品表现较好电化学性能的原因进行了探讨。

关键词: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; 水热合成; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: O614.81⁺1; O614.61⁺2; TB331

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)12-2761-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.374

3D Flower-Like $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ Micron-Spheres: Synthesis and Applications in Lithium-Ion Batteries

ZHENG Hao^{1,2} LI Lin^{1,2} GAO Hong^{2,3} ZHANG Qing^{2,3}

WANG Shi-Quan^{2,3} FENG Chuan-Qi^{*,1,2,3}

(¹Key Laboratory of Functional Materials and Chemistry for Performance and Resource of Guizhou Education Department, Anshun University, Anshun, Guizhou 561000, China)

(²Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, Hubei University, Wuhan 430062, China)

(³Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, Ministry of Education, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: 3D flower-like $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ micron-spheres were hydrothermally prepared using $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and Na_2MoO_4 as raw materials. The structure and morphology were characterized by XRD, SEM, and EDS techniques, and the electrochemical performances were also studied. The results show that the samples are 3D flowerlike micron-spheres composed of nanosheets with width about 100 nm. The 3D flower-like $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ micron-spheres synthesized at 160 °C exhibit the best electrochemical properties with a initial capacity of 1431 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at an current density of 100 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$. The reasons for outstanding electrochemical property of the samples prepared at 160 °C were discussed also in this work.

Key words: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; hydrothermal synthesis; lithium ion batteries; anode material

收稿日期: 2014-06-13。收修改稿日期: 2014-07-22。

贵州省科学技术厅、安顺市人民政府、安顺学院联合基金项目(NO.LKA [2013]17)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: cfeng@hubu.edu.cn, Tel: 027-88662747

0 引言

目前已经产业化的锂离子电池的负极材料主要是石墨化碳材料。石墨材料满足作为理想负极材料的大部分要求,即低电位、对电解液稳定、电子和锂离子导电性好及环境友好等^[1-2]。但是,石墨负极材料相对低的能量密度(理论容量 $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和功率密度不能满足下一代高性能锂离子电池的需求,受高能量密度和高功率密度锂离子电池市场需求的驱动,原有的碳负极材料受到其的限制,开发高性能的锂离子电池负极材料成为当今一项十分紧迫的任务^[3]。过渡金属氧化物 M_xO_y 具有高的可逆比容量和能量密度,因而对过渡金属氧化物取代传统石墨作为锂离子电池负极材料进行了深入研究^[4-10]。

近些年来,钼的氧化物(MoO_2 和 MoO_3)由于其 $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$ 通过氧化还原反应可以相互转化、比容量高(MoO_3 理论比容量高达 $1\,117 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, MoO_2 理论比容量高达 $838 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)^[11]、能量密度大等优点而得到了广泛的研究。然而,由于过渡金属氧化物导电性差、锂离子嵌入和脱出过程中体积效应大和嵌脱锂离子的速度慢、倍率和循环性能差等问题。通过掺杂^[12]、合成特殊形貌的纳米结构^[13]和碳基复合材料^[14]等方法来提高其电化学性能。

由于 $\text{M}_x(\text{MoO}_4)_y$ 材料具有独特的结构和多变的性质,作为锂离子电池负极材料具有非常大的潜在应用价值^[15-20]。 $\text{M}_x(\text{MoO}_4)_y$ 的合成方法主要有高温固相合成法^[21]、溶胶-凝胶法^[22]、水热合成法等^[23],Ding 等^[17]用水热法合成了 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 纳米颗粒、 ZnMoO_4 纳米片、 MnMoO_4 纳米棒、 CoMoO_4 纳米线。目前,三元钼基氧化物被研究开发作为锂离子电池负极材料^[25-28],由于结构的不可逆性,使得充放电反应过程中可逆容量较小且容量衰减严重。Leyzerovich 等^[25]以 MoO_3 和 $\text{MO}(\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Fe})$ 为原料,以丙酮为溶剂,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 72 h 后得到相应的 $\text{MMoO}_4(\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Fe})$,当充放电电流密度为 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, $\alpha\text{-CuMoO}_4$ 在电压为 $0.5\sim 3.0\text{ V}$,电流密度为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,首次放电容量为 $600 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; ZnMoO_4 的首次放电可嵌入 0.8 mol 的 Li^+ ,对应的放电容量为 $260 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,但到第 7 圈容量几乎衰减完,放电比容量仅为 $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 FeMoO_4 的首次放电容量为 $260 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而 Yu 等^[17]采用水热法结合热处理工艺制备一维 $\text{AMoO}_4(\text{A}=\text{Ni}, \text{Co})$ 纳米棒, NiMoO_4 首次充放电容量可达到为 $850 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。纳米颗粒可以缩

短锂离子迁移距离,缓解锂离子嵌入和脱出过程中的体积效应。结晶态的 MnMoO_4 首次比容量高达 $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[26]。通过热分解聚合物前驱体制备了相连接的 CoMoO_4 网络结构的碳基复合材料,从而提高复合物的电子导电性和结构稳定性,在 0.1C 充放电电流密度下,比容量高达 $990 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,并且在 50 次充放电循环内保持稳定的性能^[27]。

本工作采用水热合成法制备 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 电极材料。研究不同的水热合成温度对微观形貌的影响,通过样品形貌表征和电化学性能测试,对样品微观形貌与电化学性能的关系进行研究,并探讨提高电极电化学性能的微观形貌调控方法。

1 实验部分

1.1 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 样品的合成

实验选用的试剂均为分析纯,将 1.5 mL 浓 HCl 加入 15 mL 的 $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液中,磁力搅拌使反应物充分混合,然后滴加 15 mL $0.12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2MoO_4 溶液,磁力搅拌 5 min ,将混合后的反应物转移到 50 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中,在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h ,充分反应。自然冷却后,用去离子水 and 无水乙醇冲洗数遍,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱内干燥后,即得到棕黄色粉末状的产物。

1.2 样品的表征

用 D/MaX2400 射线衍射仪作材料的 XRD 分析,以 Cu 靶 $K\alpha$ 为辐射源($\lambda=0.154\,18\text{ nm}$),采用步进扫描,扫描速度 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,管流 30 mA ,管压 40 kV ,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用 SEM (Hitachi, S-4800 Scanning Electron Microscope) 对样品的微观形貌进行观察,并对样品进行 EDS 元素分析,确定样品的组成。

1.3 电化学测试

将活性物质、乙炔黑、聚四氟乙烯(PVDF)按 70:20:10 的质量比混合,加入异丙醇溶剂,在玛瑙研钵进行研细,调和均匀,得易压成膜的膏状混合物,然后在压膜机上压成膜,将压好的电极膜在真空干燥箱中控温 $125\text{ }^\circ\text{C}$,干燥 24 h ,取出后切割成面积约为 1 cm^2 的小膜,压在不锈钢或镍网上,放入干燥器中备用。在充满氩气的手套箱中装配扣式电池 (2032),电解液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DEC})(1:2, \text{V/V})$,隔膜为 Celgard2400 微孔聚丙烯膜,对电极为金属锂片,在 LAND 电池综合测试系统(CT2001A)上进行充放电实验。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构与形貌分析

图 1 为不同温度下合成 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的 XRD 图, 由图可知, 所有样品的衍射峰均与 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的标准衍射卡(PDF No.35-0183)相比较可知, 所得样品的 XRD 衍射峰与标准卡相符, 这说明所制备的 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 样品已经合成, 而且结晶度良好。

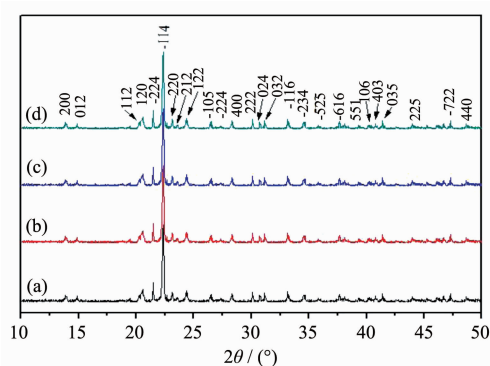


图 1 样品(a) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -100、(b) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -120、(c)

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -140 和(d) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for (a) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -100, (b) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -120, (c) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -140, and (d) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160

图 2 为 160 °C 下合成三维花状 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 微米球的 SEM 和 TEM 图。由图 2a 低倍 FESEM 可以看出, 产物是由直径约为 15~20 μm 的微米球组成的。对该微米球的更进一步的观察, 如图 2b,c 所示。从中

可以看出这些得到的三维花状 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 微米球是由长约 0.2~1 μm 、宽为 0.1~1 μm 、厚度约为 50 nm 不规则的纳米片所组成的, 这些纳米片相互合并在一起, 组成了微米球。图 2e 为三维花状 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 微米球的样品在 SEM 上的能量散射图。从图中可得知, 制备的样品的元素成分有 Fe、Mo、O、C、Cu, 其中 C、Cu 和部分的 O 来自于测试所用的导电胶和金属铜柱。由图中显示的数据, 且考虑到误差的存在, 测出 Fe、Mo 和 O 原子间的比例为 2.3:3.1:12, 与钼酸铁的组成基本一致。

为了更好地理解自组装三维花状 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 微米球材料的生长过程, 我们运用扫描电子显微镜 (FESEM) 对在不同反应温度的样品进行分析。图 3a, b 显示了水热温度 100 °C 制备样品的扫描电子显微镜照片。在反应初期阶段, 得到的是大量不规则的 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 纳米颗粒, 随着反应的进行, 微小的 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粒子生长为晶体, 晶体在溶液中沿着一定的轴向生长, 得到 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 纳米片, 在大量纳米颗粒中出现了一些薄的二维纳米片状结构, 但纳米颗粒仍然占据主导地位。当温度升至 120 °C 时, 得到的样品以二维纳米片为主(如图 3c,d)。同时, 当反应温度升至 140 °C 时(图 3e,f), 小纳米粒子几乎完全消失, 样品全部是二维纳米片自组装形成的三维花状微米球物质, 当反应时间继续延长后, 得到产物的尺寸和形貌都不再发生变化。

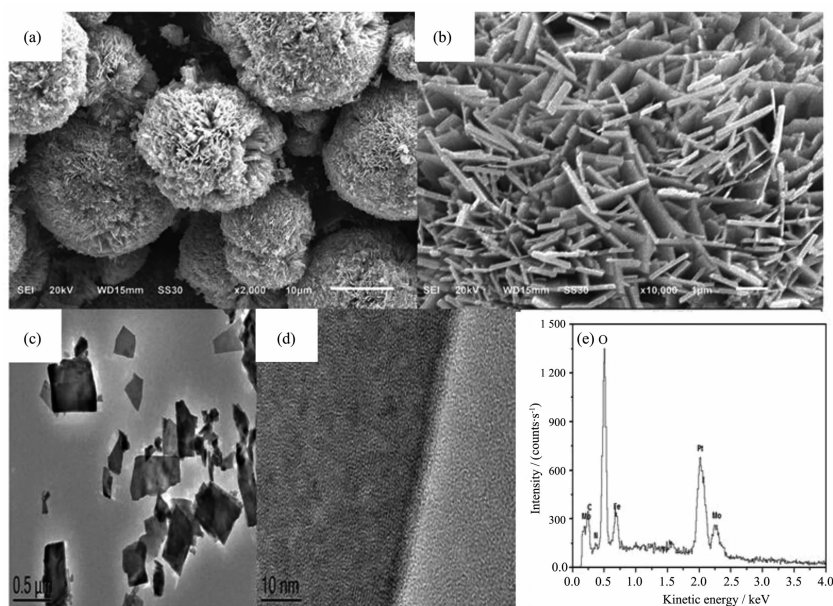


图 2 样品 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 在不同放大倍数下的 SEM(a,b)、TEM(c,d) 和 EDS(e) 图

Fig.2 SEM(a,b), TEM(c,d), and EDS(e) images of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 at different amplification

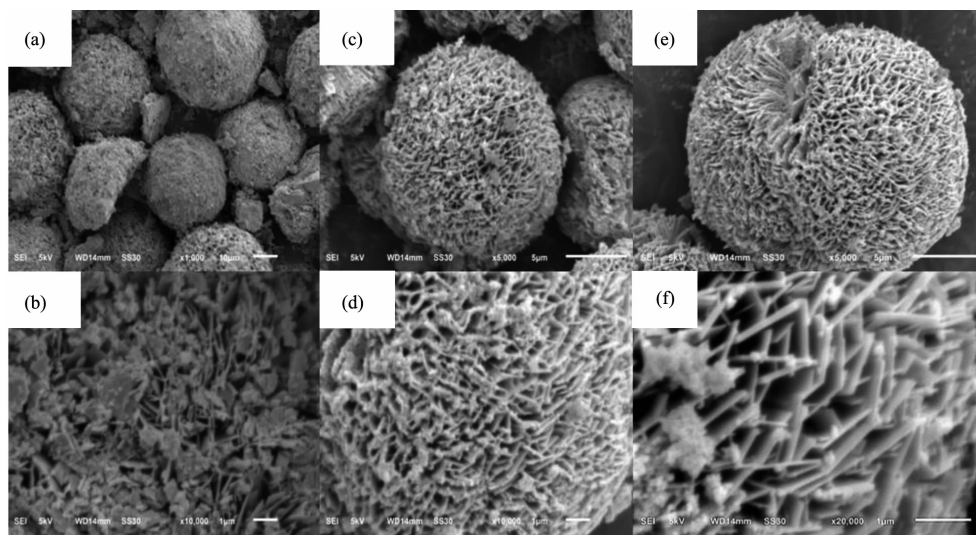


图 3 样品(a, b) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -100、(c, d) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -120 和(e, f) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -140 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig.3 SEM images of (a, b) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -100, (c, d) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -120, and (e, f) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -140 at different amplifications

2.2 电化学性能

图 4 为用水热法制备的样品的充放电曲线和循环性能图。电压范围为 0~3 V, 电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图中可以看出每个样品的首次放电曲线在 1.6 和 0.8 V 附近有 2 个平台, 在随后的循环中, 样品在 0.8 V 附近的平台变得越来越明显; 每个样品的首次充电曲线则在 1.5 V 附近显示一个比较短的倾斜平

台, 随着循环圈数的增加, 充电曲线的平台出现在 1.5 V 附近。每个样品都表现出高的放电能力。由图 4 可知, 当水热温度升高时, 材料首次放电比容量升高、循环性能变好。FMO-120 的首次放电比容量分别为 $879 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 经过 50 次循环后, 放电比容量降到 $206 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与其它样品相比, 低温合成的 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -120 样品电化学性能最差, 可能与其结晶不

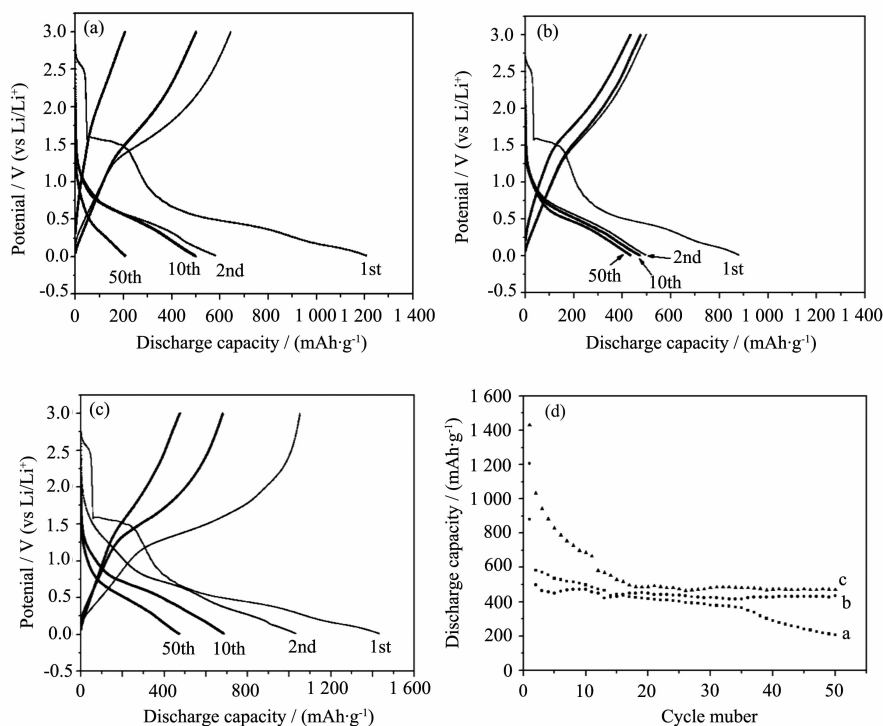
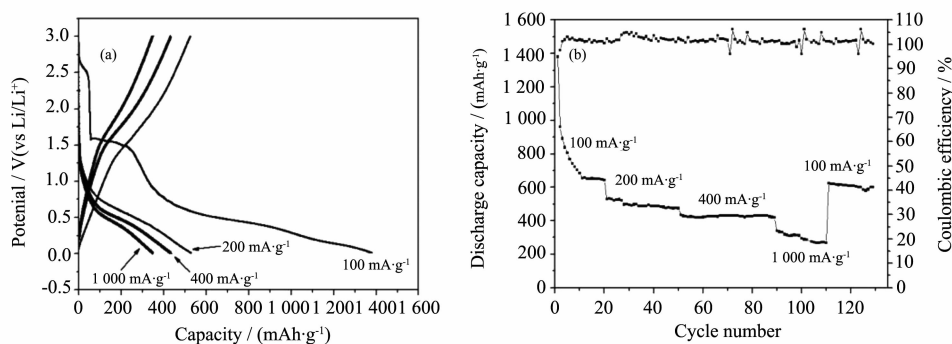


图 4 样品 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的充放电曲线: (a) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -120; (b) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -140; (c) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 和(d)循环性能图

Fig.4 Typical discharge/charge curves and cycling performance of the (a) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -120, (b) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -140, and (c) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160

图 5 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 在不同倍率的倍率性能图(a)及库伦效率图(b)Fig.5 Typical discharge/charge curves, cycling performance (a) and coulombic efficiency (b) of the $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 electrode at various current densities

够完全,极化现象较严重有关,从 XRD 和 SEM 图中也可以证实这一点。 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -140 和 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 样品的首次放电比容量分别为 $1\,207$ 和 $1\,431\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 样品的可逆比容量 $1\,033\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 50 次循环后, 放电比容量降到 $471\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

图 5 是样品 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 倍率性能图及库伦效率图,从图中可以看出,材料 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 的倍率性能比较好,在低电流密度 100 和 $200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,材料的首次放电比容量分别为 $1\,380$ 和 $530\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 当电流密度增加到 $400\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,首次放电比容量为 $434\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 40 次循环后,放电比容量降到 $418\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 96.4% ; 在 $1\,000\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流下测试,其可逆比容量保持在 $332\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。电流密度再次降到 $100\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,首次放电比容量回到 $624\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。虽然首次循环时库伦效率较低,但随着循环的进行提升很快,从第 2 次循环开始库伦效率保持在 100% 以上。从图中可以观察到,增大充放电电流密度,会降低样品的放电容量,但是仍然表现出良好的循环性能。这说明所合成的 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 电极具有良好的循环性能和倍率性能。

图 6 为不同条件下制备的样品的交流阻抗谱。测试频率范围是 $0.01\sim 100\text{ kHz}$, 为了尽量减小误差,使各个活性物质颗粒表面积的总和一致。从图中可以看出 EIS 在高频区有一个半圆形曲线,这段曲线代表了锂离子在 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 电极材料主体结构表面的迁移以及负极锂片/电解液界面的阻抗;另外在低频区有不同斜率的直线,这段直线段反映了锂离子在 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 电极材料主体结构中的扩散所产生的阻抗,即 Warburg 阻抗;更低频区的直线则反映了锂

离子 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 在晶格中的积累。由图可知,水热温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 样品 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 阻抗($175\text{ }\Omega$)最小,相对于低温合成的样品 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -120 和 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -140 的阻抗分别为 346 和 $427\text{ }\Omega$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 曲线所对应的半径最小,说明不同的合成温度对材料的电荷传输电阻有一定的影响,其中 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 样品的电荷传输电阻最小,电导率最大,说明 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 样品在充、放电过程中,电极极化程度较小,故该样品应具有较好的电化学性能,这一结果与前面的电化学循环性能完全吻合。

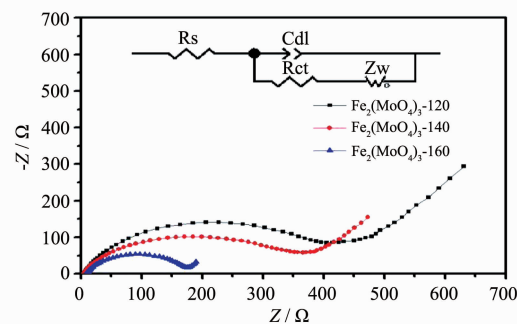


图 6 样品的交流阻抗谱图

Fig.6 Electrochemical impedance spectra (EIS) of the $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ samples

3 结 论

采用水热合成法制备三维花状 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 微米球。通过 XRD、TEM、SEM 技术对合成材料的晶体结构和微观形貌进行表征;发现样品的晶体结构、形貌及电化学性能与合成温度有密切联系。电化学测试结果显示,水热温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 微米球具有较高的可逆比容量和优良的倍率性能,样品的可逆比容量为 $1\,033\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;在当电流密度为 $400\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,首次放电比容量为 $434\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经

过 40 次循环后,放电比容量降到 $418 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 96.4%; 经过 130 次循环在电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,放电比容量达到 $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时交流阻抗谱表明 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 样品具有较小电荷传输阻抗,说明 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -160 样品在充、放电过程中,电极极化程度较小,故具有较好的电化学性能。

参考文献:

- [1] Amine K, Belharouak I, Chen Z, et al. *Adv. Mater.*, **2010**, **22**:3052-3057
- [2] Long J W, Dunn B, Rolison D R, et al. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**:4463-4492
- [3] Chen J, Cheng F Y. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, **42**:713-723
- [4] Kim M G, Cho J. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, **19**:1497-1514
- [5] Kim G P, Park S, Nam I, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:3872-3876
- [6] Lei D N, Zhang M, Qu B H, et al. *Nanoscale*, **2012**, **4**:3422-3426
- [7] Pan A Q, Wu H B, Zhang L, et al. *Energy. Environ. Sci.*, **2013**, **6**:1476-1479
- [8] Li W J, Fu Z W. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, **256**:2447-2452
- [9] Santos-Pen J, Brousse T, Sanchez L, et al. *J. Power Sources*, **2001**, **97-98**:232-234
- [10] Wen Z G, Feng Z, Liu K L. *Mater. Lett.*, **2012**, **68**:469-471
- [11] Reddy M V, Subba G V, Chowdari B V R. *Chem. Rev.*, **2013**, **113**:5364-5457
- [12] Leroux F, Goward G R, Power W P, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1998**, **1**:255-258
- [13] Zhao X Y, Cao M H, Hu C W. *Mater. Res. Bull.*, **2013**, **48**:2289-2295
- [14] Feng C Q, Gao H, Zhang C F, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**, **93**:101-106
- [15] Vilminot S, Andre G, Kurmoo M. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**:2687-2692
- [16] Chu W G, Wang H F, Guo Y J, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**:1243-1249
- [17] Ding Y, Wan Y, Min Y L, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:7813-7823
- [18] Rodriguez J A, Chaturvedi S, Hanson J C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**:1347-1345
- [19] Yu S H, Liu B, Mo M S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, **13**:639-647
- [20] Cui X J, Yu S H, Li L L, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**, **10**:218-223
- [21] Swanson H E, Morris M C, Stinchfield R P, et al. *NBS Monogr.*, **1963**, **25**:24-30
- [22] Bonanni M, Spanhel L, Lerch M, et al. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**:304-310
- [23] Cui J X, Wang W S, Zhen L, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**:7025-7030
- [24] Leyzerovich N N, Bramnik K G, Buhrmester T, et al. *J. Power Sources*, **2004**, **127**:76-84
- [25] Komaba S, Kumagai N, Kumagai R, et al. *Solid State Ionics*, **2002**, **152**:319-326
- [26] Kim S S, Ogura S, Ikuta H, et al. *Solid State Ionics*, **2002**, **146**:249-256
- [27] Cherian C T, Reddy M V, Haur S C, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, **5**:918-923
- [28] Kim S S, Ogura S, Ikuta H, et al. *Chem. Lett.*, **2001**, **30**:760-761