水热法合成高功率锂离子二次电池用球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料

闫 慧 张 欢 张 鼎 朱 智 其 鲁*

(北京大学化学与分子工程学院, 应用化学系, 新能源材料与技术实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

摘要: 以球形 TiO_2 和 LiOH 溶液为反应物, 通过水热法合成了尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 并使用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱、扫描电镜(SEM)和激光粒度分布(PSD)对其结构、形貌和电化学性能进行了表征. 结果表明: 通过该法得到的产品颗粒大小均匀, 粒度分布狭窄, 结构与标准 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 谱图一致. 实验选定温度下所得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 均表现出良好的电化学性能. 其中, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理所得样品的电化学性能最好, 室温下, 以 $35\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度进行充放电, 其可逆容量达到 $162\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 同时这种材料也表现出良好的倍率性能, 即使在 $720\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度条件下进行充放电, 其可逆容量仍可达到 $124\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

关键词: 水热法合成; 球形; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 电化学性能; 锂离子二次电池

中图分类号: O646

Hydrothermal Synthesis of Spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material for High Power Lithium-Ion Secondary Battery

YAN Hui ZHANG Huan ZHANG Ding ZHU Zhi QI Lu*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, New Energy Materials and Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: Pure spinel-type lithium titanate, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, was successfully fabricated by a facile hydrothermal route using anatase TiO_2 and LiOH solution as raw materials. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and laser particle size distribution (PSD) analysis. The results showed that a spherical well-crystallized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oxide was obtained at a calcination temperature of $800\text{ }^\circ\text{C}$. The optimal $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ also has excellent electrochemical performance, which reached $162\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $35\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ and a good rate capability with a capacity reached $124\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ even at a current density of $720\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

Key Words: Hydrothermal synthesis; Spherical; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; Electrochemical performance; Lithium-ion secondary battery

1 引言

目前以碳质材料为负极的小型锂离子电池已广泛应用于手机、数码相机和笔记本电脑等小型数码产品, 但由于这些小型锂电池在快速充放电过程中, 锂离子的不可逆成分迅速增加, 阻碍了电池的大电流充放电能力, 缩短了使用寿命, 并容易引发

燃烧、爆炸等安全性问题, 严重限制了其在大型用电设备如电动汽车和电力储能设备等中的应用. 近年来, 众多研究者积极寻找性能优良能够替代碳材料的负极材料, 在各种可替代的材料中,¹⁻⁵ 具有较高嵌锂电位的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1.5 V vs Li/Li^+) 材料拥有独特的物理化学性质, 尤其是其极佳的循环稳定性, 在

Received: March 28, 2011; Revised: May 17, 2011; Published on Web: July 4, 2011.

*Corresponding author. Email: qilu@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62751000.

The project was supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863) (2008AA11A102).

国家高技术研究发展计划项目(863) (2008AA11A102)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

多次充放电过程中晶胞常数几乎不发生任何变化, 因此成为人们关注的焦点。

研究表明, 尽管 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料具有循环充放电使用寿命长、安全性好等特点, 但它低的导电率、锂离子扩散速率以及低密度制约了其大规模的应用。通过对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 进行掺杂和导电包覆,^{6,7} 虽然加快了锂离子的扩散速率, 获得倍率性能更好的材料。但材料的粒径和形貌同样影响电池的电化学性能。微米甚至纳米级颗粒可以缩短锂离子在材料中的扩散路径, 增加材料的容量, 提高材料的倍率性能。⁸⁻¹⁰ 目前, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备方法主要是固相法¹¹⁻¹³ 和液相法。^{9,10,14-19} 其中, 固相法适合大规模生产, 但所得材料颗粒尺寸大且分布不均匀; 溶胶-凝胶法、微乳液法和喷雾沉积法等液相法可以制备尺寸可控的小粒径材料, 但其步骤繁琐、时间较长且所用原料对环境有污染。

本文以锐钛矿型 TiO_2 和 LiOH 溶液为反应物, 通过水热反应得到中间体产物, 之后进行高温热处理得到球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。对所得的材料进行了 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱、扫描电镜(SEM)、激光粒度分布(PSD)等分析测试, 并将其装配成 R2032 型扣式电池进行了电化学性能的测试。

2 实验部分

2.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成

2.1.1 固相法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

按化学计量比称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 汕头市西陇化工厂有限公司)与 TiO_2 (优级, 上海跃江钛白化工制品有限公司)在玛瑙研钵中, 加入适量的无水乙醇研磨 1 h, 随后再置于 100°C 烘箱中干燥后再研磨 10–15 min。将所得混合物于 500°C 下进行热处理 6 h 后取出, 加入适当无水乙醇进行研磨 30 min。随后再置于 100°C 烘箱中干燥后研磨 10–15 min。将所得样品于 850°C 高温下处理 2–15 h。

2.1.2 水热法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

硫酸钛(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司)溶于蒸馏水, 得到 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 将硫酸钛溶液与正丙醇(分析纯, 北京益利精细化学品有限公司)以 1:1(体积比)的比例混匀, 之后将其在 80°C 的水浴中水解得到球形 TiO_2 。²⁰

称取一定量的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 汕头市西陇化工厂有限公司)溶于蒸馏水得到氢氧化锂溶液。按

化学计量比称取自制的球形 TiO_2 , 将其与氢氧化锂溶液在水热反应釜中混合均匀, 将反应釜置于 100°C 的烘箱中反应 20 h。

将水热反应所得的中间体研磨, 置于马弗炉, 空气中 800°C 热处理 2 h, 得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品。

2.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的物理化学性能测试

通过 X 射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku, D/max-2500, 日本)对产物的晶体结构进行测定, 测试条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 石墨单色器, 扫描速率为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 10° – 80° 。通过红外光谱仪(FTIR-8400, SHIMADZU, 日本)对反应物、水热反应中间体和产物进行了红外光谱分析。产物的形貌采用扫描电镜(SEM, JSM-5600LV, 日本)进行表征。产物粒径分析通过激光粒度分析仪(PSD, LS 230, 美国 BECKMAN COULTER)进行。

2.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池的制备

将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、导电剂、聚偏氟乙烯(PVDF)按 90:4:6 的质量比混合均匀, 搅拌成一定粘度的电极浆料, 涂覆在铝箔上, 经过烘干、碾压、裁剪等步骤制成研究电极。以金属锂作为对电极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 /碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)+碳酸甲乙酯(EMC)(质量比 1:1:1)溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成 R2032 型两电极电池。

2.4 电化学性能测试

将组装好的电池于 25°C 下放置 24 h, 采用电池测试仪(Land-2001A, 武汉金诺电子有限公司)进行恒流充放电, 评价电池的充放电性能、功率性能和循环性能等, 充放电电压范围为 2.5 – 1.0 V (vs Li^+)。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 固相合成法与水热合成法的比较

图 1 为 TiO_2 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应混合物及其在不同温度下热处理不同时间的 XRD 图, 从图中的(a)曲线可以看出, 在 25.3° 处出现了 TiO_2 的强衍射峰, 30° – 35° 之间出现了一系列非常弱的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 衍射峰; 反应物经 500°C 处理 6 h 后出现了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相, 但仍有未反应的 TiO_2 等原料存在, 在 500°C 处理 6 h 的基础上再经过 850°C 处理才形成完整的尖晶石相, 且热处理时间大于 10 h 所得产物的 XRD 图才无明显的杂质峰。

图 2 为水热法合成的中间体经不同热处理温度所得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 图谱。从图中可以看出, 三

图1 固相法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 谱图Fig.1 XRD patterns of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtained after solid-state reaction

(a) TiO_2 and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ raw materials, (b) 500°C , 6 h, (c) b+ 850°C , 2 h, (d) b+ 850°C , 5 h, (e) b+ 850°C , 10 h, (f) b+ 850°C , 15 h

图2 中间体分别经不同温度热处理所得 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the precursors after calcination at different temperatures

(a) precursors; $T/^\circ\text{C}$: (b) 800, (c) 850, (d) 900

个不同热处理温度下所得材料的 XRD 谱图几乎一样, 其 2θ 值分别在 18.4° 、 35.6° 、 43.3° 、 47.4° 、 57.2° 、 62.8° 和 66.1° 等处出现了衍射峰, 与标准 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 衍射峰一致. 这表明产物具有单一的立方尖晶石相结构, 未出现杂质相. 结果表明, 800°C 处理 2 h 便可得到纯相的结晶度较好的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 在这样低的热处理温度和短的热处理时间下就可得到高纯度、无杂质的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 说明水热反应法对于合

图3 样品的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra of samples

(a) TiO_2 , (b) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, (c) precursors, (d) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

成纯相的钛酸锂材料是有效的.

3.2 FTIR 光谱分析

图3所示为水热反应中的反应物、中间体和 800°C 热处理中间体 2 h 所得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ FTIR 谱图. 由图可见, TiO_2 和 LiOH 溶液进行水热反应后所得的中间体与 TiO_2 谱图无明显区别, 但无 LiOH 的吸收带. 经 800°C 处理后所得样品的红外光谱在 2359.7 和 668.3 cm^{-1} 处出现两个吸收峰, 分别对应尖晶石中 $\text{Ti}-\text{O}$ 键和 $\text{MO}_6(\text{TiO}_6)$ 八面体的伸缩振动.^{17,21} 1622.0 cm^{-1} 处的吸收峰是由材料吸附了空气中的 CO_2 引起的, 由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料吸附了水, 所以在 3429.2 cm^{-1} 附近出现了吸收峰.^{17,22}

3.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的表面形貌分析

图4是自制球形 TiO_2 和经过不同热处理温度所得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 SEM 照片. 从图中可以很明显地看到, 随着热处理温度的逐渐升高, 所得材料的颗粒尺寸逐渐增大. 不同的热处理温度下, 所得材料粒径分布均匀一致, 集中在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 900°C 处理所得样品有轻微的烧结现象, 这表明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的平均颗粒大小和粒径分布是由热处理温度决定的, 在较高温度下材料容易烧结长大. SEM 结果说明, 水热合成法所得材料的粒径可控, 并可以轻松得到颗粒

图4 TiO_2 原料(a)在不同温度下热处理所得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b-d) 的 SEM 照片Fig.4 SEM images of the spherical TiO_2 (a) and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ calcined at different temperatures (b-d)

$T/^\circ\text{C}$: (b) 800, (c) 850, (d) 900

分布均匀一致的微米级材料,这相比于传统固相法所得材料粒径大且不均匀有一定的优势.

3.4 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的粒径分析

图5是水热反应的中间体经不同热处理温度所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒的激光粒度分布图.从图中可以看出,当热处理温度从 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 所得材料的粒径从 $0.99\text{ }\mu\text{m}$ 增加到了 $1.99\text{ }\mu\text{m}$. 经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的所得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒径呈单一分布,主要集中在 $1\text{ }\mu\text{m}$. 而 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 所得的样品除了颗粒粒径有所增大外,粒径分布图上出现了双峰且峰宽逐渐增大,表明随着热处理温度的提高,颗粒粒径逐渐增大并出现一定程度的烧结且随温度的升高而加重,这与SEM图所示结果一致.

3.5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电化学性能

图6所示为各样品在室温下以 $35\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的恒电流进行充放电的放电容量-循环图.从图中可以看出,首次循环中出现了不可逆容量,但在接下来的循环中并没有出现容量衰减,热处理温度是影响

图5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料粒度分布图

Fig.5 Particle size distribution of as-obtained $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ materials

图6 在 $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理所得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的放电容量-循环图

Fig.6 Cycle performance of as-obtained $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ after calcination at $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$

图7 $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在不同放电电流密度下的放电比容量-循环图

Fig.7 Cycling performance of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples obtained between $800\text{ }^\circ\text{C}$ and $900\text{ }^\circ\text{C}$ at various current densities

所得材料放电容量的重要因素之一. 经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 处理所得的两种 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料放电容量相近, 约为 $160\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理所得的材料放电容量要比 800 和 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 所得样品的低, 只有 $135\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 这与不同热处理温度下所得的材料粒径大小不同有关. $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后颗粒烧结严重, 粒径比 800 和 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的大, 对 Li^+ 的扩散有所阻碍, 使其不能在短时间内迅速扩散到颗粒内部, 使材料的容量不能完全发挥出来.^{15,23-25} 但不同温度下所得的三个样品都表现出较好的循环性能, 几乎无衰减, 即使 50 个循环后三个材料的容量仍分别有 162 、 159 和 $135\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

为了测试材料的倍率性能, 我们以 $35\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.2C)– $720\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (4C) 的电流密度对电池进行测试, 结果见图7. 从图中可以看出, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 所制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表现出了良好的倍率性能, 在 $720\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电电流密度下仍可放出 $124\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量. 这之前SEM图和PSD图中所示样品由粒径均匀、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右的球形颗粒组成, 锂离子在其中需要的扩散距离较短相一致. 而 850 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 所得样品由于颗粒粒径随热处理温度升高逐渐增大, 同时烧结加重, 大电流下充放电能力较差. 尤其是 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下所得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在 $720\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电电流密度下只有 $60\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右的容量.

4 结 论

以自制球形 TiO_2 和 LiOH 溶液为反应物, 通过水热反应制得 Li-Ti-O 中间体, 将所得中间体在 $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 得到了纯相的微米级球形尖晶石

Li₄Ti₅O₁₂材料. 其中, 800 °C所得的样品形貌均匀、一致, 其可逆容量达到 162 mAh·g⁻¹, 循环性能稳定; 而 850 和 900 °C 热处理所得的材料颗粒粒径有所增大, 其可逆容量较 800 °C 所得的样品低, 大倍率下进行充放电时, 容量衰减较快, 在 720 mA·g⁻¹ 的放电电流密度过下分别只有 100 和 60 mAh·g⁻¹ 左右的容量, 这与高温处理后颗粒粒径增大, 锂离子扩散速度慢有关. 所得结果表明, 水热合成法所得的 Li₄Ti₅O₁₂材料颗粒均匀, 电化学性能好, 多次循环几乎无衰减, 容量保持率达 99% 以上. 该法与固相法和溶胶-凝胶相比, 不需长时间进行高温热处理和有污染昂贵的有机试剂, 且有利于大规模生产, 简单易行.

References

- (1) Ohzuku, T.; Ueda, A.; Yamamoto, N. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1431.
- (2) Abraham, K. M.; Pasquariello, D. M.; Willstaedt, E. B. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 743.
- (3) Courtney, I. A.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2045.
- (4) Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J. M. *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 235.
- (5) Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J. M. *Nature* **2000**, *407*, 496.
- (6) Wang, G. J.; Gao, J.; Fu, L. J.; Zhao, N. H.; Wu, Y. P.; Takamura, T. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1109.
- (7) Yao, J. W.; Wu, F. *J. Funct. Mater.* **2007**, *38* (8), 1294. [姚经文, 吴 锋. 功能材料, **2007**, *38* (8), 1294.]
- (8) Pasquier, A. D.; Huang, C. C.; Spitler, T. *J. Power Sources* **2009**, *186*, 508.
- (9) Venkateswarlu, M.; Chen, C. H.; Do, J. S.; Lin, C. W.; Chou, T. C.; Hwang, B. J. *J. Power Sources* **2005**, *146*, 204.
- (10) Wang, D.; Ding, N.; Song, X. H.; Chen, C. H. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 198.
- (11) Yang, J. W.; Zhong, H.; Zhong, H. Y.; Li, J.; Dai, Y. Y. *J. Cent. South Univ.* **2005**, *36* (1), 55. [杨建文, 钟 晖, 钟海云, 李 荐, 戴艳阳. 中南大学学报, **2005**, *36* (1), 55.]
- (12) Zaghib, K.; Simoneau, M.; Armand, M.; Gauthier, M. *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 300.
- (13) Guerfia, A.; Seignya, S.; Lagace, M.; Hovington, P.; Kinoshita, K.; Zaghib, K. *J. Power Sources* **2003**, *119-121*, 88.
- (14) Bach, S.; Pereira-Ramos, J. P.; Baffier, N. *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 273.
- (15) Jiang, C. H.; Ichihara, M.; Honma, I.; Zhou, H. S. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 6470.
- (16) Li, J. R.; Tang, Z. L.; Zhang, Z. T. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 894.
- (17) Li, Y.; Zhao, H. L.; Tian, Z. H.; Qiu, W. H.; Li, X. *J. Alloy. Compd.* **2008**, *455*, 471.
- (18) Yu, Y.; Shui, J. L.; Chen, C. H. *Solid State Commun.* **2005**, *135*, 485.
- (19) Nakahara, K.; Nakajima, R.; Matsushima, T.; Majima, H. *J. Power Sources* **2003**, *117*, 131.
- (20) Hong, K. P.; Young, T. M.; Do, K. K.; Chong, H. K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 2727.
- (21) Allen, G. C.; Paul, M. *Appl. Spectrosc.* **1995**, *49*, 451.
- (22) Gao, L.; Chen, J. Y.; Huang, J. H.; Yan, D. S. *J. Inorg. Mater.* **1995**, *10* (4), 421. [高 濂, 陈锦元, 黄军华, 严东生. 无机材料学报, **1995**, *10* (4), 421.]
- (23) Lai, C.; Dou, Y. Y.; Li, X.; Gao, X. P. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3676.
- (24) Rahman, M. M.; Wang, J. Z.; Hassan, M. F.; Chou, S. L.; Wexler, D.; Liu, H. K. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4297.
- (25) Yao, X. L.; Xie, S.; Chen, C. H.; Wang, Q. S.; Sun, J. H.; Li, Y. L.; Lu, S. X. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4076.