文章编号:1004-0609(2011)04-0815-06

Li-Mn-Ti 复合氧化物的结构及其在酸介质中的稳定性

石西昌,马立文,陈白珍,张 文,杨喜云

(中南大学 冶金科学与工程学院,长沙 410083)

摘 要:采用固相法合成系列 Li-Mn-Ti 复合氧化物(理论化学式为 LiTi_xMn_{2-x}O₄,0 x 1);利用热重-差示扫描 量热法(TG-DSC)、X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等对其结构和形貌进行表征,并通过酸浸实验考察 其在弱酸性介质中的稳定性。结果表明:当x 0.5 时,Ti 能完全地纳入尖晶石晶格,并使晶胞参数增大、晶粒变 小;Li-Mn-Ti 复合氧化物酸浸前、后能够保持尖晶石的结构和形貌,具有结构稳定性,但其化学稳定性还有待进 一步提高。

关键词:锂离子筛;Li-Mn-Ti复合氧化物;结构;稳定性;酸介质 中图分类号:O614.111;O614.41;O614.71 文献标志码:A

Structure of Li-Mn-Ti composite oxides and its stability in acid medium

SHI Xi-chang, MA Li-wen, CHEN Bai-zhen, ZHANG Wen, YANG Xi-yun

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A series of spinel Li-Mn-Ti composite oxides with theoretical formula as $\text{LiTi}_x \text{Mn}_{2-x} O_4$ (0 x 1) were prepared by solid-state route. The thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to investigate their structure and morphology, and the structure and stability in acid medium were conducted as well. The results show that Ti can be brought into the spinel framework completely and form well-crystallized product when x is below 0.5 with the increase of cell parameters and the reduction of the grain size. The Li-Mn-Ti composite oxide can maintain the spinel structure and morphology after acid treatment, whereas its chemical stability should be improved.

Key words: lithium ion sieve; Li-Mn-Ti composite oxides; structure; stability; acid medium

锂是自然界中最轻的金属,在电池工业、陶瓷业、 玻璃业、铝工业、润滑剂、制冷剂、核工业及光电行 业等新兴领域应用广泛,具有极高的战略价值。随着 矿石锂资源逐渐面临枯竭,其开发成本越来越高,逐 渐不能满足社会发展的需要。于是,盐湖锂资源的开 发利用开始提上日程并不断深入^[1]。

在众多的盐湖卤水提锂方法中,较有前景的是无 机锂离子交换剂(锂离子筛)法提锂,因为该法具有工 艺简单、 回收率高、选择性好以及对环境无污染等优 点^[2]。目前,研究最多的锂离子筛主要是锰氧化物, 它由尖晶石型锂锰氧化物经过酸浸改型制备。在酸浸 改型的过程中,锂锰氧化物中的锂被抽出,从而形成 对锂具有特殊选择性的空位^[3]。然而,典型的锂离子 筛前驱体 LiMn₂O₄ 在酸浸改型过程中还存在 Mn^{3+} 的 歧化反应,生成 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} , Mn^{4+} 留在尖晶石骨架 中形成 λ -MnO₂, 而 Mn^{2+} 溶解于酸溶液。这个过程逐

收稿日期:2010-03-04;修订日期:2010-04-15

基金项目:国家科技支撑计划"十一五"重大项目(2008BAB35B04), 2010年湖南省博士科研创新项目(CX2010B111)

通信作者:石西昌,副教授,博士;电话:0731-88877352;E-mail:xichang.shi@gmail.com

步导致尖晶石结构被破坏,使锂离子筛的循环利用受 到限制,是锰氧化物锂离子筛制备技术要解决的关键 问 题^[4-5]。为此,研究者制备出了锰平均化合价接近 +4 价的富锂尖晶石 Li151Mn163O4[6-7],并将其制备成 离子筛,详细研究了其吸附行为。实验证明:富锂尖 晶石中 Mn 的溶损有所减小,吸附性能也得到改善。 除了锰氧化物锂离子筛以外,近年来,还有一些学者 对钛氧化物作为锂离子筛展开研究,发现它们也具有 尖晶石结构,并能嵌入/脱出 Li⁺ 而 Ti 的溶出很少^[8-9]。 但是,钛氧化物锂离子筛具有反应速度慢的缺点。由 于锰氧化物和钛氧化物单独作为锂离子筛各具缺点, 将二者结合起来,或许能够制备性能理想的离子筛材 料,而这方面的工作尚未见报道。在锂离子电池材料 研究领域,元素掺杂往往能够提高LiMn₂O₄结构的稳 定性以及提高 Li⁺迁移活性^[10-13],本文作者借鉴锂电 池材料掺杂的思路,采用固相法合成了一系列不同钛 含量的尖晶石 Li-Mn-Ti 复合氧化物,并通过 X 射线衍 射分析其结构变化规律和在酸性介质中的稳定性,以 期为改善锂离子筛前驱体在酸浸改型过程中的性能提 供指导。

1 实验

1.1 Li-Mn-Ti 复合氧化物的合成与检测

分别按理论化学组成(Li-Mn-Ti 复合氧化物理论 化学组成为 LiTi_xMn_{2-x}O₄,其中 x=0,0.1,0.2,0.3, 0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9,1.0)称取分析纯级 Li₂CO₃、 MnO₂和 TiO₂放入研钵中,加入适量无水乙醇做分散 剂研磨 2 h,得到均匀 Li-Mn-Ti 复合氧化物前驱体。将 该前驱体置于箱式炉中以 10 /min 速度升温至 800 保温 12 h,自然冷却后研磨,即得到系列样品,并按 照 Ti 含量的不同依次编号为 0、1、...、10。以样品 5 为代表,对 Li-Mn-Ti 复合氧化物前驱体进行 TG-DSC 分析(STA 449C 型综合热分析仪,德国生产),初步研 究合成过程中前驱体经历的物理化学变化,确定其最 佳的合成温度范围。将制备的 Li-Mn-Ti 复合氧化物进 行 XRD 检测(理学 D/max-2550X 射线衍射仪,日本 生产),分析其物相和结构信息。

1.2 Li-Mn-Ti 复合氧化物静态酸浸实验和分析

分别称取约0.1g样品0~10放入100 mL 0.5 mol/L 的盐酸中,在不同时间取上清液测定其中的金属阳离 子浓度,考察各阳离子的溶出情况。其中,Li和 Mn 含量用原子吸收分光光度计测定(TAS-999F 型原子吸 收分光光度计,北京生产),Ti 含量用可见分光光度计 测定(FWJ-7200型可见分光光度计,上海生产),并对 样品5酸浸前后进行XRD结构分析和SEM形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 Li-Mn-Ti 复合氧化物前驱体的 TG-DSC 分析

图 1 所示为样品 5 前驱体的 TG-DSC 曲线。从图 1 可以看出:在温度上升到 300 的过程中,TG 曲线 持续下降,且伴随两个吸热峰;100 的吸热峰表明 样品脱去吸附水;由于本实验所用的 MnO_2 为电解 MnO_2 ,其中含有一定量的结合水,故 250 左右的吸 热峰对应结合水的脱除;约 450 时出现一个放热峰, 质量只有微小变化,这对应于 γ - MnO_2 转化为 β 型。 在 530 左右的质量损失和吸热表明发生了 β - MnO_2 的热分解反应,生成了 Mn_2O_3 和 $O_2^{[14]}$;而随后 570 的吸热可能是因为 Li_2CO_3 (熔点 618)开始熔融。600

和 740 处两个强烈的放热峰可以认为是由尖晶石 Li-Mn-Ti 复合氧化物的生成引起的。其中在 690 附 近,因为 Li₂CO₃的分解导致质量显著减少,并吸热, 出现峰谷;750 之后,前驱体质量基本不变, Li-Mn-Ti 复合氧化物的晶型逐渐完善。根据 TG-DSC 分析 故 Li-Mn-Ti 复合氧化物的合成温度选为 800 。



图1 样品 5 前驱体的 TG-DSC 曲线



2.2 Li-Mn-Ti 复合氧化物的结构分析

分别对样品 0、3、5、7、10 进行 X 射线衍射分 析,结果如图 2 所示。由图 2 可知,在所检测样品中 均出现了明显的 Fd3m 型尖晶石特征峰,各峰分别用 晶面符号和三角符号标示。从样品 0、3、5 的 XRD 谱可以看出,形成了纯尖晶石相;对于样品 7,开始 出现含 Ti 的独立杂相 Li₄Ti₅O₁₂; 而样品 10 则形成了 更多的 Li₄Ti₅O₁₂杂相。Li₄Ti₅O₁₂的出现说明 Ti 含量超 过一定限度时,就不能继续纳入尖晶石 Li-Mn-Ti 复合 氧化物晶格中,而会形成含 Ti 的新相。本实验合成的 系列尖晶石型 Li-Mn-Ti 复合氧化物的最大 Ti 含量在 0.5 左右,当掺入量大于 0.5 时,将出现 Li₄Ti₅O₁₂相。 此外,从图 2 中还可以看出,随着 x 的增加,衍射峰 逐渐向低角度方向移动,说明尖晶石晶格由于 Ti 的掺 入而扩张。



图 2 样品 0、3、5、7 和 10 的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of samples 0, 3, 5, 7 and 10 (Noted diffraction peaks are characteristic peaks of $LiMn_2O_4$ spinel)

由于样品 0、3、5 为尖晶石纯相,对其 XRD 的数据进行深入的分析,可以得到物质结构方面的更多 信息。假定 Li-Mn-Ti 复合氧化物为理想的立方相结 构,借由 XRD 数据可以计算晶胞参数 *a*,并通过式(1) 和式(2)可以得到其平均原子间距 Mn—Mn(Ti)和 Mn(Ti)—O^[15]。

$$R_{\rm Mn(Ti)-O} = a(3u^2 - 2u + 0.375)^{0.5}$$
(1)

$$R_{\rm Mn-Mn(Ti)} = a \frac{\sqrt{2}}{4} \tag{2}$$

标, a 为晶胞常数, Å。

表1所列为样品0、3、5的一系列结构参数,包 括尖晶石(111)晶面主特征衍射峰的 2θ、d 值和晶胞参 数 a, 平均原子间距 Mn—Mn(Ti)、Mn(Ti)—O 以及衍 射峰的强度比 I(111)/I(311)和 I(111)/I(400)。从表 1 可 以看出:样品 0~5 的 XRD 衍射峰随着含 Ti 量的增加, 轻微向低角度方向移动,晶面间距 d 也不断增大,这 与晶胞参数 a 和平均原子间距的变化趋势吻合;随着 尖晶石中 Ti 含量的增加,晶胞参数和平均原子间距均 不断增加。这是由于 Ti⁴⁺的半径(0.061 nm)比 Mn⁴⁺的 (0.053 nm)大^[16], Ti 的掺入导致形成更多的 Ti—Mn(O) 键,致使 Mn—Mn(O)键相对比例减少,晶体的平均键 长增加。此外,由于 XRD 衍射峰的强度比 I(111)/I(311) 和 I(111)/I(400)可以表征阳离子互换程度和晶格有序 程度^[17], Li-Mn-Ti 系列复合氧化物的 I(111)/I(311)和 I(111)/I(400)峰强度比值随着尖晶石结构中 Ti 含量的 增大而减小,表明 Li、Mn、Ti 在晶格结构中的互换 程度减小,随着 Ti 含量的增加,在一定范围内晶格内 部排列变得更有序。

由 Scherrer 式^[18](式(3))还可以计算 Li-Mn-Ti 复合 氧化物的晶粒度,结果如表 2 所示。由表 2 可知,随 着 Ti 含量的增加,复合氧化物的晶粒有细化的趋势, 其中以 x=0.5 的样品晶粒最小; 当 x=0.7 时,由于出现 了含 Ti 杂相 $Li_4Ti_5O_{12}$, 尖晶石中的实际含 Ti 量减少, 晶粒又变大。这说明适当的 Ti 含量对样品晶粒的细化 有积极作用。而这将有利于改善样品作为锂离子筛前 驱体在酸浸过程中的动力学性质。

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \tag{3}$$

式中:L 为粒径, nm; K 为常数, 取 0.89; λ 是衍射 波长, 0.154 056 nm; β_{hkl} 是半峰宽(FWHM); θ 是衍 射角。

2.3 Li-Mn-Ti 复合氧化物的静态酸浸研究

分别取约 0.1 g 的样品 0~10 置于 100 mL 0.5 mol/L 的 HCl 溶液中,在不同时间取上清液,测定其中 Li⁺、 Mn²⁺、Ti⁴⁺的含量。根据式(4)计算 Li、Mn、Ti 的溶出 率随时间变化的规律,结果如图 3~5 所示。

表 1 样品 0、3 和 5 的(111)晶面 2θ 、d 值、晶胞参数 a 和其他相关参数

Table 1	Value of 2θ and d of	(111) plane.	cell parameters <i>a</i> an	d other relevant of	data for samples	0.3 and 5

			-		-		
Sample No.	2θ/(°)	d/Å	a/Å	$R_{\rm Mn-Mn(Ti)}$ /Å	R _{Mn(Ti)-O} /Å	<i>I</i> (111)/ <i>I</i> (311)	<i>I</i> (111)/ <i>I</i> (400)
0	18.690	4.743 6	8.238 5	2.912 8	1.943 9	100:29.8	100:24.6
3	18.538	4.782 3	8.265 2	2.922 2	1.950 2	100:36.4	100:30.8
5	18.439	4.807 7	8.306 5	2.938 5	1.961 1	100:39.9	100:33.8

Table 2 Ofalli Size of Salliples 0, 5, 5 and 7							
Sample No.	2 <i>θ</i> /(°)	FWHM	Grain size/nm				
0#	63.811	0.288	30.908				
3#	63.679	0.379	22.737				
5#	63.301	0.471	17.149				
7#	63.181	0.423	18.858				



图 3 样品 0~10 的 Li 溶出率—时间曲线

Fig.3 Li extraction ratio-time curves for samples 0-10



图 4 样品 0~10 的 Mn 溶出率—时间曲线



Fig.4 Mn extraction ratio—time curves for samples 0–10

Fig.5 Ti extraction ratio—time curves for samples 0–10

金属元素 M 的溶出率计算公式如下:

$$R_{\rm M} = \frac{n_{\rm M}}{\overline{n}_{0,\rm M}} \times 100\% \tag{4}$$

式中: *R*_M 是金属元素 M 的溶出率; *n*_M 是溶液中金属 元素 M 的摩尔量; *n*_{0,M} 是初始材料中金属元素 M 的 总摩尔量。

由图 3 可知,对于所有的样品,随着酸浸时间的 延长,Li的溶出率逐渐增大,2h后基本达到平衡。 达到平衡之后,Li平衡溶出率随着Li-Mn-Ti复合氧化 物含 Ti量的增大而减小。样品 0 和 1 中 Li 的平衡溶 出率最高,达 90%左右;样品 2~5 中 Li 的平衡溶出率 在 70%~80%之间;样品 6~10 中 Li 的平衡溶出率逐渐 减小至 40%以下。结合 XRD 谱推测其原因是:对于 样品 1~5,Ti 进入尖晶石晶格的同时也对 Li 的迁出存 在一定的位阻作用(Ti⁴⁺半径较大),导致 Li 溶出率逐 渐减小;而对于样品 6~10,由于逐渐生成的杂相 Li₄Ti₅O₁₂在酸中不易脱 Li,致使 Li 的平衡溶出率显著 降低^[19]。

同时可以看到,在未达到平衡的0~2 h内,样品 1~5中Li的溶出率均大于样品0和6~10中Li的溶出 率,这说明在一定的Ti含量范围内,与无Ti的锂锰 氧化物和过量Ti的复合锂锰钛氧化合物相比, Li-Mn-Ti复合氧化物的Li⁺迁出动力学性质更好。其 原因可能是由于Ti的加入,使得尖晶石的粒径变小, 比表面增大,导致锂迁出的速度增大。

由图 4 可知,和 Li 的溶出率变化一样,对于所有的样品,随着时间的延长,Mn 的溶出率逐渐增大, 2 h 后基本达到平衡。达到平衡后,含 Ti 样品中 Mn 的溶出率均较不含 Ti 的 LiMn₂O₄高,且只随 Ti 含量 的增加而微小增加,到 x 0.7 时又开始减小。这是因 为,当 Ti⁴⁺进入晶格时能够替代部分 Mn,但主要是替 代 Mn⁴⁺,这就降低了 Mn 的平均化合价,使得 Mn³⁺ 的相对含量增大,从而加剧 Mn 的歧化反应,导致 Mn 溶出更多。而当x增大到一定值时(x 0.7),样品中出 现了含 Ti 杂相,尖晶石结构中的实际 Ti 含量下降, Mn 的溶出率又因为 Mn³⁺相对含量的减少而下降。

在未达到平衡的 0~2 h内,样品 1~5 中 Mn 的溶 出速率很大,这也说明适量 Ti 含量 Li-Mn-Ti 复合氧 化物具有更小的晶粒度,从而具有更好的迁出动力学 性质。

由图 5 可知,和 Li、Mn 的溶出率变化规律一样, 对于所有的样品,随着时间的延长,Ti 的溶出率逐渐 增大,2 h 后基本达到平衡。达到平衡后,样品 1~5

 Table 2
 Grain size of samples 0, 3, 5 and 7

表2 样品0、3、5和7粒径

中 Ti 平衡溶出率基本相同,约为 20%;而样品 6~10 的 Ti 平衡溶出率则显著小于样品 1~5 的,均在 12% 以下。这说明随着 Mn 的溶出,进入锂锰氧晶格的 Ti 元素也会适当溶出(以样品 1~5 为代表),而当它形成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 相,并没有掺入锂锰氧晶格时(以样品 6~10 为例,尤其是样品 8~10),则不容易溶出。

2.4 Li-Mn-Ti 复合氧化物静态酸浸后的结构、形貌 分析

由于样品 5 中所含的杂相较少,而含 Ti 量最大, 故以它为代表,来研究 Li-Mn-Ti 复合氧化物酸浸后的 结构和形貌变化。对静态酸浸前后的样品 5 进行 XRD 分析,其结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,样品 5 酸浸前的衍射谱完全对应于尖晶石复合氧化物 Li(Mn_{0.8}Ti_{0.2})₂O₄的特征谱(PDF 卡片编号 88—1033), 说明得到的样品基本符合理论化学式。而酸浸后其 XRD 的衍射峰形状不变,只是峰位置向高角度偏移。 这说明酸浸过程中,样品 5 保持尖晶石结构,同时由 于发生了 Li⁺脱出的反应,Li-Mn-Ti 复合氧化物转型 为锂离子筛,晶格收缩,晶胞参数减小。



图 6 样品 5 酸浸前、后的 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of sample 5 before(a) and after(b) acid treatment

图 7 所示为样品 5 酸浸前、后的 SEM 像。从图 7 中可以看出 Li-Mn-Ti 复合氧化物酸浸之前晶粒分明、 表面平整、轮廓清晰,呈尖晶石的典型微观形貌。酸 浸之后,样品 5 的晶粒大小、形状几乎与酸浸之前一 样,只是晶粒表面不再平整、并且有轻微的团聚。这 证明酸浸 Li-Mn-Ti 复合氧化物的整体骨架,在酸浸改 型中没有被破坏,其结构和形貌具有稳定性。



图 7 样品 5 酸浸前、后的 SEM 像 Fig.7 SEM images of sample 5: (a) Before acid treatment; (b) After acid treatment

3 结论

1) 采用固相法合成了一系列不同钛含量的尖晶石 Li-Mn-Ti 复合氧化物(理论化学式为 LiTi_xMn_{2-x}O₄, 0 x 1),并研究其结构以及在酸性介质中的稳定性。

 通过 X 射线衍射详细分析 Li-Mn-Ti 复合氧化物的结构特点,发现 Ti 能纳入尖晶石晶格,并使晶格常数增大、晶粒变小,且其最大 Ti 含量为 0.5 左右, Ti 含量超过 0.5 时即逐步产生含 Ti 的独立杂相Li₄Ti₅O₁₂。

3) Li-Mn-Ti 复合氧化物酸浸前、后能够保持尖晶 石的结构和形貌,但 Ti 的加入基本不能抑制 Mn 的溶 损,Li-Mn-Ti 复合氧化物的化学稳定性还需进一步 改善。

REFERENCES

[1] 陈 婷, 闫书一, 康自华. 我国盐湖卤水提锂的研究进展[J].
 盐业与化工, 2006, 36(2): 19-21.

CHEN Ting, YAN Shu-yi, KANG Zi-hua. Progress on the extraction of lithium from the salt lake brine in China[J]. Salt

and Chemical Industry, 2006, 36(2): 19-21.

- [2] 陈白珍,马立文,石西昌,徐 徽,杨喜云. 锂离子筛前驱体 制备方法的研究进展[J]. 无机盐工业,2009,41(7):1-4.
 CHEN Bai-zhen, MA Li-wen, SHI Xi-chang, XU Hui, YANG Xi-yun. Research progress on preparation methods for precursors of lithium ion sieve[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(7): 1-4.
- [3] HUNTER J C. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: λ-MnO₂[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1981, 39(2): 142–147.
- [4] OOI K, MIYAI Y, SAKAKIHARA J, Mechanism of Li⁺ insertion in spinel-type manganese oxide — Redox and ion-exchange reactions[J]. Langmuir, 1991, 7(6): 1167-1171.
- [5] FENG Q, MIYAI Y, KANOH H, OOI K. Li⁺ extraction/insertion with spinel-type lithium manganese oxides—Characterization of redox-type and ion-exchange-type sites[J]. Langmuir, 1992, 8(7): 1861–1867.
- [6] WANG L, MENG C G, MA W. Study on Li⁺ uptake by lithium ion-sieve via the pH technique[J]. Colloids and Surfaces A, 2009, 334(1): 34–39.
- [7] WANG L, MENG C G, HAN M, MA W. Lithium uptake in fixed-pH solution by ion sieves[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 325(1): 31–40.
- [8] 董殿权,张凤宝,张国亮,刘亦凡.Li₄Ti₅O₁₂的合成及对Li⁺的 离子交换动力学[J].物理化学学报,2007,23(6):950-954.
 DONG Dian-quan, ZHANG Feng-bao, ZHANG Guo-liang, LIU Yi-fan. Synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ and its exchange kinetics with Li⁺[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(6): 950-954.
- [9] 钟 辉. 偏钛酸型锂离子交换剂的交换性质及从气田卤水中 提锂[J]. 应用化学, 2000, 17(3): 307-309.
 ZHONG Hui. Property of H₂TiO₃ type ion-exchangers and extraction of lithium from brine of natural gas wells[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2000, 17(3): 307-309.
- [10] SUN Bin, SHEN Guo-pei, HU Yan-long. High-rate capability of spinel LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O₄ cathode for Li-ion batteries prepared via coprecipitated precursor[J]. Transactions of Nonferrous Metals

Society of China, 2007, 17(S1): s937-s940.

- [11] KAKUDA T, UEMATSU K, TODA K, SATO M. Electrochemical performance of Al-doped LiMn₂O₄ prepared by different methods in solid-state reaction[J]. Journal of Power Sources, 2007, 167(2): 499–503.
- FONSECA C P, BELLEI M A, AMARAL F A, CANOBRE S
 C, NEVES S. Synthesis and characterization of LiM_xMn_{2-x}O₄ (M=Al, Bi and Cs ions) films for lithium ion batteries[J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50(6): 1556–1562.
- [13] HAGH N M, AMATUCCI G G. A new solid-state process for synthesis of LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_{4-δ} spinel[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(15): 5005–5012.
- [14] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 北京: 高等教 育出版社, 2004: 541-543.
 Teaching and Research Section of Inorganic Chemistry of Dalian University of Technology. Inorganic Chemistry[M]. Beijing: Advanced Education Press, 2004: 541-543.
- [15] OHZUKU T, KITAGAWA M, HIRAI T. Electrochemisty of manganese dioxide in lithium nonaqueous cell[J]. Journal of Electrochemical Society, 1990, 137(3): 769–775.
- [16] YANG S H, MIDDAUGH R L. Redox reactions of cobalt, aluminum and titanium substituted lithium manganese spinel compounds in lithium cells[J]. Solid State Ionics, 2001, 139(1/2): 13-25.
- [17] SU Y C, ZOU Q F, WANG Y W, YU P, LIU J Y. Structure and electrochemical behavior of LiCr_yMn_{2-y}O₄ compositions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 84(2/3): 302–307.
- [18] 廖立兵,李国武. X 射线衍射方法与应用[M]. 北京: 地质出版社, 2008: 113-114.
 LIAO Li-bin, LI Guo-wu. X-ray diffraction methods and their application[M]. Beijing: Geology Press, 2008: 113-114.
- [19] SIMON D R, KELDER E M, WAGEMAKER M, MULDER M F, SCHOONMAN J. Characterization of proton exchanged Li₄Ti₅O₁₂ spinel material[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(26/32): 2759–2768.

(编辑 龙怀中)