

固化剂对喷雾干燥-焙烧法制备快离子导体 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的影响

杨 波, 李新海, 郭华军, 王志兴, 吴飞翔

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用喷雾干燥法合成 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的前驱体, 将所得前驱体在不同温度下焙烧得到锂离子固态电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, 研究固化剂 PEG-6000 对合成过程的影响。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、热重分析(TG-DTA)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)对合成样品进行表征。结果表明: 喷雾干燥法得到的前驱体均为球形颗粒, 粒度为 2~5 μm , 添加固化剂的前驱体颗粒更细; 固化剂降低前驱体合成纯相 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的焙烧温度; 无固化剂的前驱体在 800 $^\circ\text{C}$ 下焙烧得到纯相 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$; 添加固化剂的前驱体在 700 $^\circ\text{C}$ 下得到纯相 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 。

关键词: $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$; 快离子导体; 喷雾干燥法

中图分类号: TM912

文献标志码: A

Effect of solidifying agent on preparation of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ by spray-drying and post-calcining method

YANG Bo, LI Xin-hai, GUO Hua-jun, WANG Zhi-xing, WU fei-xiang

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

Abstract: The solid state electrolyte $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ was prepared by post-calcining the precursors obtained through spray-drying method. The effect of PEG-6000 addition on the microstructure and calcination temperature of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ was studied. The prepared samples were characterized by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and differential thermal analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. The results show that the precursors obtained by spray-drying are spherical particles with the average size of 2–5 μm . With the addition of PEG-6000, the decomposition and crystallinity temperature decrease, the particle sizes of the powders become smaller. The precursors without PEG-6000 calcined at 800 $^\circ\text{C}$ are well crystallized while the precursors with PEG-6000 are also well crystallized at only 700 $^\circ\text{C}$.

Key words: $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$; fast ionic conductor; spray-drying

固态电解质具有较高的离子电导率, 以固态电解质组成的全固态锂离子电池可用于高温环境, 从而广泛应用于各种类型的化学电源、电化学传感器等领域, 这些优点使得固态电解质成为锂离子电研究的热点之一。 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 是典型的锂离子型氧化物导体, 具有钠离子快导体 Nasicon 的结构, 其晶体结构由 TiO_6 八

面体和 PO_4 四面体共用一个角而形成 $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$ 刚性结构, 锂离子可在三维结构隧道中迁移导电^[1-3]。AONO 等^[4-5]发现 Al^{3+} 掺杂能提高其离子电导率, 其中以 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的室温锂离子电导率最大, 为 $7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。研究报道的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 合成方法有固相反应法和溶胶-凝胶法, 固相反应法^[6-8]通常

是将锂盐(Li_2CO_3 、 LiOH 和 $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等)、 Al_2O_3 、 TiO_2 和 $(\text{NH}_4)_3\text{HPO}_4$ 为原料经充分混合后,在 $900\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下经长时间煅烧而成。固相法所制备的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 颗粒不均匀、形貌不规则,反应过程中锂易损失,不易得到纯相的产物。溶胶-凝胶法^[9-10]中用到大量有机溶剂,需要较长的干燥时间,并伴随复杂的反应过程,生产工艺条件不易控制,成本较高。基于上述现状,本文作者提出喷雾干燥法制备 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的新工艺,喷雾干燥合成法流程简单,过程可控^[11-14],并避免使用大量的有机溶剂,产物形貌规整,性能优良。本文作者研究喷雾过程中溶液成分,后期烧结温度对合成 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的影响,并通过 DSC-TGA、XRD、SEM 等方法对产物进行表征。

1 实验

1.1 实验过程

将化学计量比的 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中,配成溶液 I,将 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 HNO_3 、 H_3PO_4 和 H_2O_2 配制成溶液 II,溶液 I 和 II 混合并不断搅拌得到混合均匀的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体溶液,然后进行喷雾干燥处理,得到 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体粉末 A,前驱体焙烧后即得到固态电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 。

在溶液 II 内添加固化剂 PEG-6000,其他配比不变,按上述同样步骤配制添加了固化剂 PEG-6000 的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体溶液,然后进行喷雾干燥处理,得到含有固化剂 PEG-6000 的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体粉末 B,不同温度下焙烧得到一系列的固态电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粉体。

1.2 结构与性能测试

采用扫描电镜(SEM,日本 JEOL 公司的 JSM-5600 LV 扫描电子显微镜)对样品的表面形貌进行观察;采用 SDT-Q600 热分析仪(英国),在空气气氛中对前驱体进行 TGA-DSC 分析,升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;用 Rigaku D/max2550VB⁺18KW 转靶 X 射线衍射仪(日本)分析样品物相, Cu K_α 辐射, 40 kV , 电流 50 mA , 步宽 0.02° , 扫描速度 $10\text{ }^\circ/\text{min}$, 扫描范围 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。

FTIR-ATR 红外光谱可以提供聚合物表面的化学组成及结构信息,特别是对于一些特定功能基团的分析快捷、有效。在本研究中,采用美国 Nicolet 公司生产的傅里叶红外光谱仪 Nicolet 6700, ATR 反射单元

为金刚石,底角 45° ,本征折射指数为 1.5,红外内反射角 45° 。实验中所采用的 FTIR-ATR 红外光谱测量范围在 $400\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$,采集次数为 32 次,分辨率为 2 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 前驱体粉末的形貌

图 1 所示为喷雾干燥法制备所得 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体 A 和 B 的 SEM 像。图 1(a)所示为无添加剂的前驱体 A,图 1(b)所示为有添加剂的前驱体 B。由图 1 可以看出,喷雾干燥法制备出的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体为球形,无固化剂的前驱体粒径为 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$,有固化剂的前驱体粒径较细,粒径为 $1\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 。喷雾干燥过程中前驱体溶液在一定温度下被瞬间雾化形成小液滴,液滴中的水在高温气流的作用下气相蒸发,溶液小液滴被干燥成颗粒粉末。固化剂 PEG-6000 是高分子聚合物,在喷雾干燥过程中,PEG-6000 混合填充在前驱体粉末之间,在高温气流的作用下,高分子的支链不断断裂挥发,隔离了前驱体颗粒之间的聚合,且高分子聚合物在雾化过程中能增加颗粒的表面活性,从而降低了雾化液滴聚合力,因

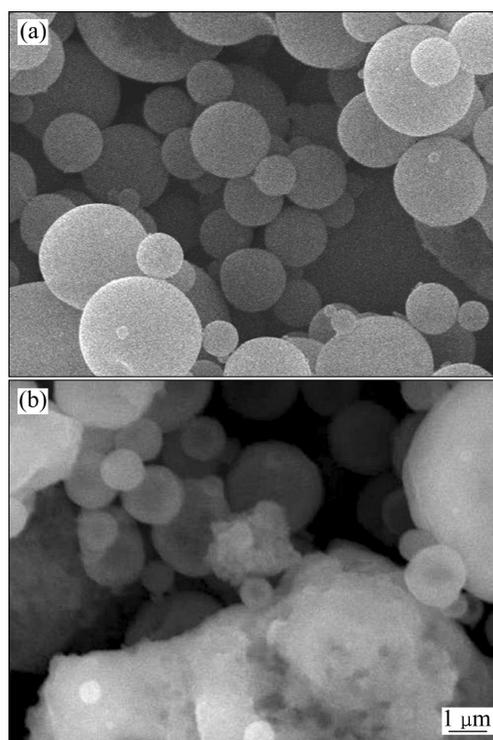


图 1 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体的 SEM 像
Fig. 1 SEM images of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ precursors: (a) Precursor A; (b) Precursor B

此, 在固化剂 PEG-6000 存在时, 喷雾干燥所得的前驱体颗粒较细, 分散性较好, 但粉末的致密度稍差。

2.2 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体的 XRD 谱

图 2 所示为喷雾制得 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体的 XRD 谱。由图 2 中可见, 两种前驱体均为无定形相。前驱体 B 的 XRD 谱有 PEG-6000 的特征峰^[15]。

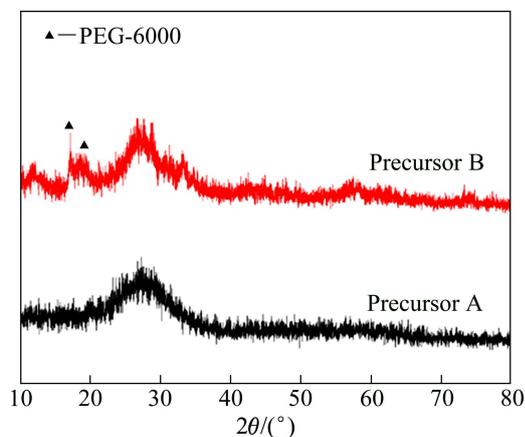


图 2 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ precursors

2.3 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体的 TGA-DSC 分析

图 3 所示为喷雾制得 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体的热分析结果。由图 3 中可见, 前驱体没有添加固化剂时, 样品的质量损失在 400 °C 时基本完成, 在添加了固化剂时, 质量损失在 350 °C 时就完成了。两种前驱体在 150 °C 之前的质量损失是样品中水分的挥发所致, 对应于差热曲线中的吸热峰。有固化剂 PEG-6000 存在时, 图 3(b) 中在 180 °C 左右有一个尖锐的放热峰, 是由于固化剂 PEG-6000 分解。图 3(a) 中 650 °C 左右有一个明显的放热峰, 对应于分解反应晶型调整温度, 由于添加了固化剂 PEG-6000, 前驱体 B 的颗粒变细, 分解反应晶型调整对应的放热峰位置前移, 对应的温度为 580 °C, 且晶型调整时放出的热量较前驱体 A 的少。

2.4 不同温度下焙烧所得 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的 SEM 像

图 4 所示为不同前驱体在 600~900 °C 焙烧处理 2 h 所得产物 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的 SEM 像。从图 4 可以看出, 前驱体 A 在 600 °C 下焙烧 2 h 之后产物维持球型形态不变; 前驱体 A 在 700 °C 的焙烧产物仍呈球型但表面不再光滑; 当焙烧温度为 800 °C 时, 产物细

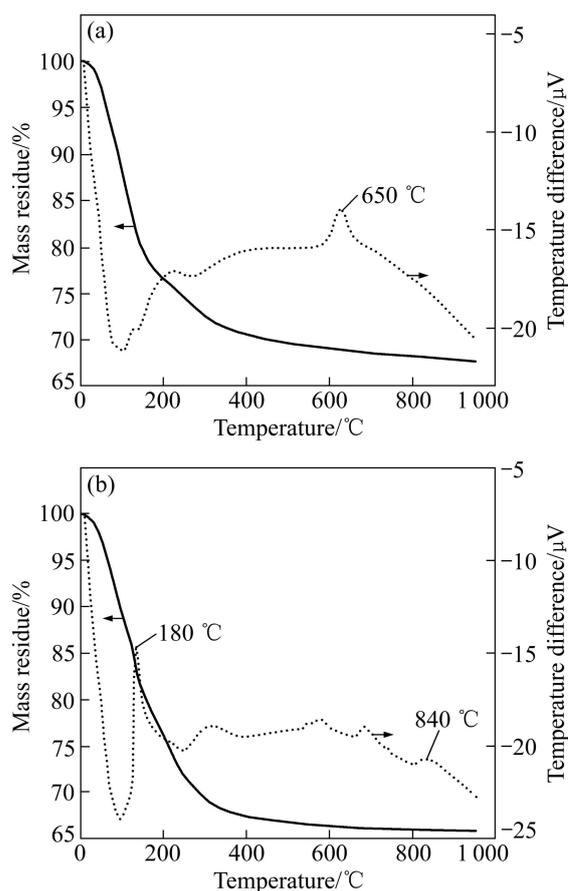


图 3 不同 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体的 TGA-DSC 曲线

Fig. 3 TGA-DSC curves for $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ precursors: (a) Precursor A; (b) Precursor B

化, 基本不再为球型; 经 900 °C 焙烧后, 产物颗粒完全破碎粒径进一步变细。前驱体 B 在 600 °C 下焙烧产物颗粒为球型外貌被轻微破坏; 700 °C 时, 产物粒径变小; 当焙烧温度为 800 °C 时, 产物颗粒大小趋于一致, 粒度 1 μm 左右; 在 900 °C 焙烧时, 产物团聚较明显, 颗粒变大, 小颗粒在高温下熔融长大变为大晶粒。结合图 3(a), 600 °C 时, 前驱体 A 分解反应并未发生, 因此可以维持球型形貌不变; 700 °C 时, 分解反应已经发生但并未完成, 故前驱体颗粒由于分解反应形貌发生变化; 800 °C 焙烧 2 h 时, 粒径较大的颗粒由于分解反应破碎变成小颗粒, 产物颗粒的粒径大小趋于一致, 900 °C 时, 分解反应基本已经完成, 焙烧产物球型形貌完全被破坏。而前驱体 B 在 580 °C 时已经发生了分解反应, 故图 4 中前驱体 B 在 600 °C 产物的球型形貌由于发生了分解反应球体表面不再光滑。图 3(b) 中 840 °C 时有一个放热峰, 从图 4 中前驱体 B 在 800 °C 和 900 °C 的形貌可知, 此放热峰对应晶体小颗粒的长大过程。

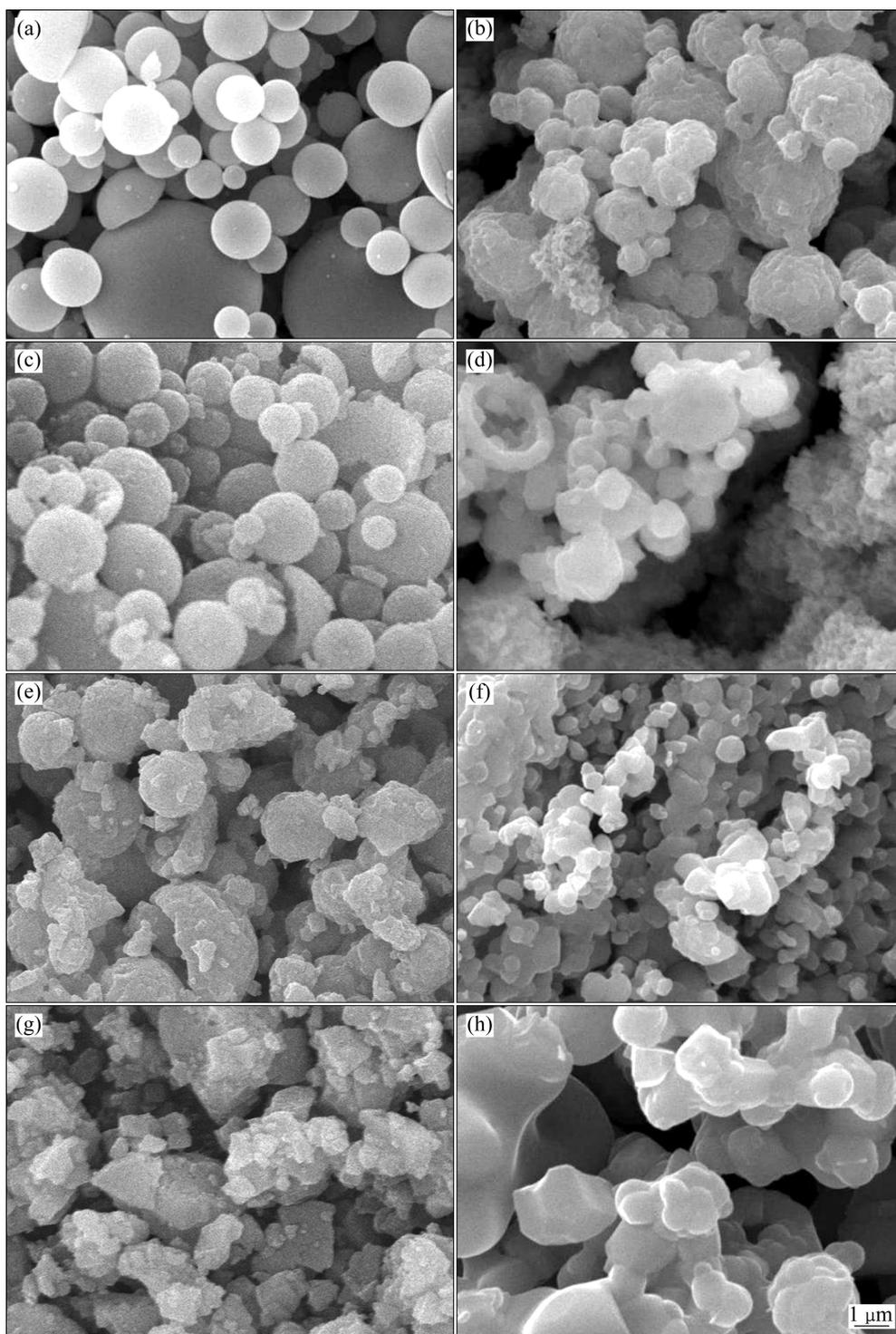


图 4 不同温度下焙烧所得 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ under different calcining temperatures: (a) Precursor A, 600 °C; (b) Precursor B, 600 °C; (c) Precursor A, 700 °C; (d) Precursor B, 700 °C; (e) Precursor A, 800 °C; (f) Precursor B, 800 °C; (g) Precursor A, 900 °C; (h) Precursor B, 900 °C

2.5 不同温度下焙烧所得 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的 XRD 谱

图 5 所示为前驱体 A 和 B 分别在 600、700、800 和 900 °C 焙烧处理 2 h 所得产物 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的

XRD 谱。从图 5 中可以看出, 当焙烧温度为 600 °C 时, 出现了 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 相。由于喷雾干燥法合成前驱体所用原料的化学计量比符合 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的配比, 由于 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 是由 Al^{3+} 取代 Ti^{2+} 形成固溶体,

所以 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有相同的晶格结构, 特征峰在同一角度, 因而, XRD 谱对应于 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 晶相。从图 5 可以看出, 2 种前驱体在 600°C 焙烧时晶型结构均不完整, 在 $2\theta=24^\circ$ 的位置有杂相峰 AlPO_4 存在。前驱体 B 在 700°C 焙烧时, 杂相消失, 形成纯相 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 。当焙烧温度为 800°C 和 900°C 时, 两种前驱体的焙烧产物均为纯相 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, 焙烧温度越高, 衍射峰的强度越高, 这说明随着焙烧温度的升高, 产物的晶型越完整。以上结果表明, 加入固化剂 PEG-6000 后, 焙烧 2 h 前驱体 B 在 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 之间可得到结晶完整、纯相的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 产物。随着焙烧温度的升高, 特征峰的位置都向大角度发生了偏移, 晶格常数变小, 晶胞变小。

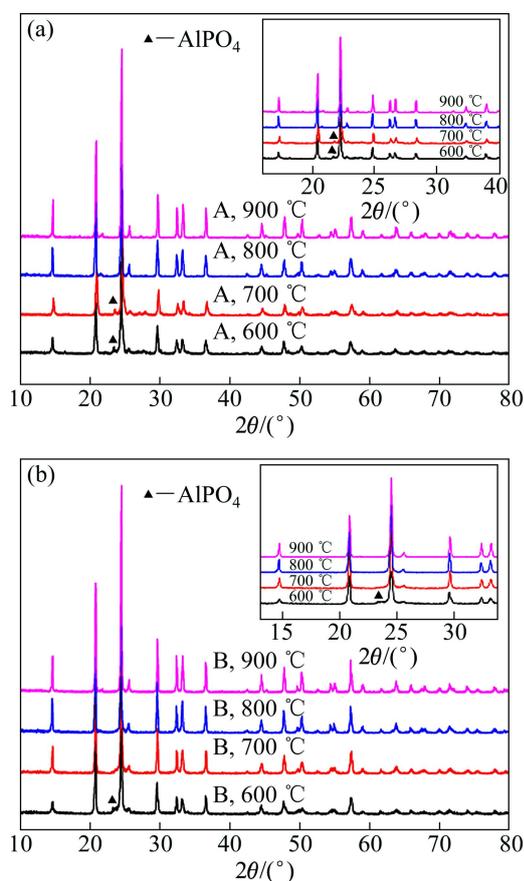


图 5 不同温度下焙烧所得 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ under different calcining temperatures

2.6 红外光谱分析

图 6 所示为两种不同的前驱体在 900°C 下焙烧合成产物 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的红外吸收光谱。由图 6 可看出: 在 1635 cm^{-1} 附近有一弱的吸收峰, 对应于 $-\text{OH}$ 的吸收峰, 是样品吸附空气中的水分形成的。

1384 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{Al}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, 结合图 5 中 XRD 对产物物相的表征结果可知, 产物为纯相, 没有其他的杂相峰, 这表明 Al^{3+} 已经部分取代 Ti^{2+} 进入 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶格中形成了固溶体。在 1033 cm^{-1} 附近为 PO_4^{3-} 的伸缩振动吸收峰, 表明在样品中存在 PO_4 四面体。 $615\sim 719\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为钛氧八面体的特征吸收峰, 八面体格子的对称和不对称伸缩振动引起了峰的分裂, 这可能是由于 Al^{3+} 的掺入而导致钛氧八面体不对称性增加而出现的分裂^[10], 红外分析结果表明: Al^{3+} 已经固溶到了 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶格中。从图 6 中的曲线可以看出, 添加了固化剂 PEG-6000 的前驱体 B 在 900°C 焙烧下得到的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 产物红外光谱的强度比前驱体 A 所得产物的强度高, 钛氧八面体的特征吸收峰的分裂情况也较明显, 说明在固化剂的左右下, 前驱体 B 的颗粒较细更有利于的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的合成, 焙烧过程中, 较细的前驱体颗粒使得 Al^{3+} 更容易扩散进入到 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶格中。

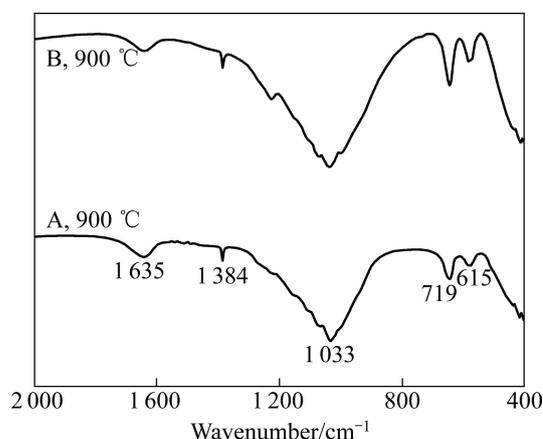


图 6 900°C 焙烧合成的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的红外光谱
Fig. 6 FTIR spectra of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ calcined at 900°C

3 结论

1) 采用喷雾干燥-焙烧法合成了纯相的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粉体, 整个过程简单可控, 合成产物呈球型、颗粒均匀。

2) 在固化剂 PEG-6000 作用下, 喷雾产物颗粒变细, 得到纯相 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的焙烧温度更低, Al^{3+} 更易进入到 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶格中。

3) 前驱体 A 在焙烧温度 800°C , 前驱体 B 在 700°C 时都能合成晶型完整的产物, 喷雾干燥法制备前驱体时加入固化剂 PEG-6000 能显著降低焙烧过程中

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的合成温度。

REFERENCES

- [1] FORSYTH M, WONG S, NAIRN K M, BEST A S, NEWMAN P J, MACFARLANE D R. NMR studies of modified nasicon-like, lithium conducting solid electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 124(3/4): 213–219.
- [2] TAKADA K, TANSHO M, YANASE I, BEST A S, NEWMAN P J, MACFARLANE D R. Lithium ion conduction in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 139: 241–247.
- [3] 庞明杰, 王严杰, 曹涯路, 王利, 徐灿阳, 潘颐. 锂快离子导体 $\text{Li}_{3-2x}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ 的合成与表征[J]. *材料科学与工程学报*, 2005, 23(5): 545–548.
- PAN Ming-jie, WANG Yan-jie, CAO Ya-lu, WANG Li, XU Can-yang, PAN Li. Preparation and properties of lithium in conductor $\text{Li}_{3-2x}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2005, 23(5): 545–548.
- [4] AONO H, SUGIMOTO E, SADAOKA Y. Ionic conductivity of the lithium titanium phosphate ($\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, M=Al, Sc, Y, and La) systems[J]. *J Electrochem Soc*, 1989, 136(2): 590–591.
- [5] AONO H, SUGIMOTO E, SADAOKA Y. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate[J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(4): 1023–1027.
- [6] ARBI K, ROJO JM, SANZ J. Lithium mobility in titanium based Nasicon $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ and $\text{LiTi}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ materials followed by NMR and impedance spectroscopy[J]. *J European Ceramic Society*, 2007, 27: 4215.
- [7] CRETIN M, FABRY P. Comparative study of lithium ion conductors in the system $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{A}_{2-x}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ with $\text{A}^{\text{IV}}=\text{Ti}$ or Ge and $0 < x < 0.7$ for use as Li^+ sensitive membranes[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19: 2931–2940.
- [8] BEST A S, FORSYTH M, MACFARLANE D R. Stoichiometric changes in lithium conducting materials based on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: impedance, X-ray and NMR studies[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 136/137: 339–344.
- [9] 郭小伟, 贾晓林, 户赫龙, 张海军. 溶胶-凝胶微波加热合成 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 超细粉[J]. *材料导报*, 2007, 21(11): 68–70.
- GUO Xiao-wei, JIA Xiao-lin, HU He-long, ZHANG Hai-jun. Synthesis of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ultrafine powder by sol-gel and microwave heating method[J]. *Materials Review*, 2007, 21(11): 68–70.
- [10] 户赫龙, 毋雪梅, 鲁占灵, 贾晓林. 溶胶-凝胶、微波加热合成 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粉体[J]. *人体晶体学报*, 2009, 38(4): 948–951.
- HU He-long, WU Xue-mei, LU Zhan-ling, JIA Xiao-lin. Synthesis of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ powders by sol-gel and microwave heating method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, 38(4): 948–951.
- [11] 孙学磊, 戴永年, 姚耀春. 球形磷酸铁锂正极材料制备中试研究[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(12): 2202–2206.
- SUN Xue-lei, DAI Yong-nian, YAO Yao-chun. Pilot scale production of spherical LiFePO_4/C cathode material[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(12): 2202–2206.
- [12] 刘涛, 范景莲, 成会朝, 田家敏. 溶胶-喷雾干燥 W-Cu 前驱体粉末煅烧过程中的相变[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(1): 125–131.
- LIU Tao, FAN Jing-lian, CHENG Hui-chao, TIAN Jia-min. Phase transformation of sol-spray dried W-Cu precursor powder during calcining[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(1): 125–131.
- [13] ZHONG Sheng-kui, WU Ling, ZHENG Jun-Chao, LIU Jie-qun. Preparation of high tap-density $9\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode material by spray drying and post-calcining method[J]. *Powder Technology*, 2012, 219: 45–48.
- [14] WU H M, TU J P, YUAN Y F, LI Y, ZHAO X B, CAO G S. Structural, morphological and electrochemical characteristics of spinel LiMn_2O_4 prepared by spray-drying method[J]. *Scripata Materialia*, 2005, 52: 513–517.
- [15] 李凤前, 胡晋红, 王慧, 朱全刚, 孙华君, 蔡溱. PEG6000 固体分散体系对难溶性药物水飞蓟素的增溶作用与晶格变化的关系[J]. *药学学报*, 2002, 37(4): 294–298.
- LI Feng-qian, HU Jin-hong, WANG Hui, ZHU Quan-gang, SUN Hua-jun, CAI Qi. Relativities between lattice changes and the function of dissolution improvement of poorly soluble drug silymarin based upon PEG 6000 solid dispersion system[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 2002, 37(4): 294–298.

(编辑 李艳红)