

文章编号: 1674-9669(2017)01-0080-06

DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2017.01.014

溶胶 - 凝胶制备 ZnTiO_3 粉体及其表征

冯汉坤, 蔡宗英, 田薇, 李杰, 李运刚

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063000)

摘要:以钛酸丁酯、硝酸锌、乙醇和乙酸为原料,采用溶胶-凝胶工艺制备了纯净六方 ZnTiO_3 粉体。利用 TG-DTA、XRD 和 FE-SEM 等检测手段对前驱体凝胶的热分解、相变以及粉体结构和形貌进行研究。结果表明: ZnTiO_3 凝胶前驱体热分解分 3 个阶段,第 1 阶段在 262 °C 以下主要为有机物的分解过程;第 2 阶段为 262~700 °C,此时的粉体为非晶态立方相 ZnTiO_3 ;六方 ZnTiO_3 相的生成发生在第 3 阶段 700~900 °C。获得纯净六方 ZnTiO_3 相的较为合适的工艺条件为:前驱体在 60 °C 进行溶胶,然后在 700~900 °C 煅烧 2 h。

关键词:粉体; ZnTiO_3 ;溶胶-凝胶;陶瓷

中图分类号:TB34 **文献标志码:**A

Characterization of ZnTiO_3 powders prepared by sol-gel process

FENG Hankun, CAI Zongying, TIAN Wei, LI Jie, LI Yungang

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063000, China)

Abstract: The pure hexagonal ZnTiO_3 powders were prepared by sol-gel process using tetrabutyl titanate ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$), zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), anhydrous ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) and glacial acetic (CH_3COOH) as the raw materials. The thermal behavior and phase transformation of the precursor xerogel were investigated by thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA) and X-ray diffraction (XRD). The crystalline phase, morphology and grain size of the powders were characterized by XRD and field emission scanning electron microscope (FE-SEM). The thermal behavior of precursor xerogel was divided into three stages in the TG-DTA analysis. The first stage was below 262 °C with the decomposed organic solvents. Amorphous cubic ZnTiO_3 was obtained at the second stage at about 262~700 °C, and hexagonal ZnTiO_3 appeared at the last stage, i.e. 700~900 °C. The purity hexagonal ZnTiO_3 powders can be prepared by heat treatment at 700~900 °C for 2 h of the precursor xerogel, which was obtained by the sol reaction at 60 °C.

Keywords: powders; ZnTiO_3 ; sol-gel process; ceramics

随着移动通信和卫星通信技术的迅猛发展,高性能微波介质陶瓷已成为当今材料领域的研究重点之一。钛酸锌是一种重要的钛铁矿微波介质材料,曾作为颜料、吸附剂、催化剂以及发光材料等使用^[1-3]。在钛酸锌(ZnO-TiO_2)体系中,一般认为存在 3 种相:立方 Zn_2TiO_4 相,立方 ZnTiO_3 相和六方 ZnTiO_3 相^[4]。 Zn_2TiO_4 是面心立方尖晶石结构,为热力学最稳定相,

制备容易。立方 ZnTiO_3 在很多文献中以 $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ 形式出现,是六方 ZnTiO_3 的低温(820 °C 以下)存在形式,在高温下会转变为六方 ZnTiO_3 相。事实上,国际衍射数据中心(ICDD)的 $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ 的谱图(ICDD PDF 13-0471)在 1987 年已被 Yamaguchi 等^[5]测定的立方 ZnTiO_3 谱图(ICDD PDF 39-0190)取代,其晶体结构同 Zn_2TiO_4 非常相似,不易区分。 ZnTiO_3 属于钛铁矿

收稿日期:2016-07-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51274082, 51474088);河北省杰出青年培育基金项目(E2015209021)

通信作者:蔡宗英(1977-),男,博士,副教授,主要从事材料物理化学相关方面的研究,E-mail: czy1106@sina.com.

型六方晶体结构,具有优良的介电性能,使其在微波介质材料方面具有广阔的应用前景^[6-8]。但六方 ZnTiO_3 相在 945 °C 左右易分解为立方 Zn_2TiO_4 和金红石型 TiO_2 ,极大地影响了陶瓷的微波介电性能。随着微波电路集成化、小型化的要求,加之三相之间转变复杂^[9-10],使得纯六方钛铁矿相 ZnTiO_3 粉体的制备成为人们研究的热点。

传统的陶瓷粉体一般采用固相法高温煅烧制备,该法工艺简单,生产成本低^[11-12]。但该法合成六方 ZnTiO_3 相极易分解,且存在组分不均匀,粒度分布宽,粉体纯度低等缺点,难以满足微波介质陶瓷的质量要求,因此该法不适合该复杂氧化物体系陶瓷粉体的制备。熔盐法^[13-15]、化学沉淀法^[16-17]、水热合成法^[18]以及溶胶-凝胶法等^[4-5]由于前驱体实现了分子水平的混合,制备出的粉体纯度高、化学成分均一而被广泛应用。近年来,溶胶-凝胶法在制备 ZnTiO_3 粉体上显示出明显的优势,相对研究也较多,但对于其合成机理及相变过程研究不多。为了获得单一纯净的 ZnTiO_3 粉体,实验采用溶胶-凝胶法制备 ZnTiO_3 粉体,对其形貌进行表征,探讨溶胶反应温度及煅烧工艺对 ZnTiO_3 粉体的合成及形貌的影响。

1 实验方法

实验原料均为分析纯试剂,主要原料为钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)和冰醋酸(CH_3COOH)。称取一定量的钛酸丁酯溶于同摩尔量的冰醋酸中,并不断搅拌获得淡黄色透明的钛酸丁酯-醋酸溶液;按照(Zn:Ti)摩尔比1:1称取硝酸锌溶于适量无水乙醇中,获得无色透明的硝酸锌-无水乙醇溶液,然后将硝酸锌-无水乙醇溶液缓慢倒入钛酸丁酯-醋酸溶液中,并不断搅拌获得浅黄色透明前驱体溶液。前驱体溶液在 60 °C 水浴加热搅拌后获得浅黄色透明溶胶,静置陈化 24 h 后溶胶转变为凝胶,凝胶经 80 °C 干燥后获得钛酸锌前驱体干凝胶。钛酸锌前驱体干凝胶经 400~900 °C 煅烧,煅烧时间为 2~8 h,获得不同晶型结构的钛酸锌粉体。

粉体相结构利用日本 Rigaku D/Max2500 型 X 射线衍射仪(XRD)进行分析,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$,测量范围 $20^\circ\sim 80^\circ$ 。形貌采用美国 FEI 公司的 Quanta-650-FEG 场发射扫描电镜(FE-SEM)进行表征。前驱体干凝胶热分析(TG-DTA)采用北京恒久综合热分析仪 HCT-1 进行,测试条件:升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,温度

范围:室温至 980 °C,氩气气氛,刚玉坩埚,参比物为光谱纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2 结果与讨论

2.1 前驱体热稳定性分析

图 1 所示为 ZnTiO_3 凝胶前驱体在室温至 980 °C 的热重-差热(TG-DTA)曲线。由图 1 可以看出前驱体的整个热分解过程主要分为 3 个阶段,它表明了干凝胶在不同温度下的相变及反应过程。室温至 262 °C 为第 1 阶段,此阶段 3 个明显的吸热峰且失重迅速,总失重量为 53 %。在 61 °C 附近吸热峰可归因于干凝胶中残余有机溶剂乙醇的挥发过程;在 240 °C 和 262 °C 附近的吸热峰主要对应于凝胶中吸附的水和残余有机溶剂的挥发以及 NO_3^- 的分解过程。262~700 °C 为第 2 阶段,此阶段失重缓慢,总失重量为 12 %,在 393 °C 附近有一弱的吸热峰,表明在该温度下有新相开始生成,所以煅烧最低温度定在 400 °C。从 700 °C 开始为第 3 阶段,此阶段前驱体重量基本保持不变,说明此时前驱体有机物已经分解完毕。在 792 °C 附近有一弱的放热峰出现,说明此时 ZnTiO_3 晶体相完全生成。温度继续升高未出现 ZnTiO_3 分解或相变峰,这是由于分解反应热效应较小,仪器精度不足所致。该结果同时也表明溶胶-凝胶前驱体在实验温度范围内煅烧可以获得单一纯净六方 ZnTiO_3 陶瓷粉体,粉体的热稳定性较高。

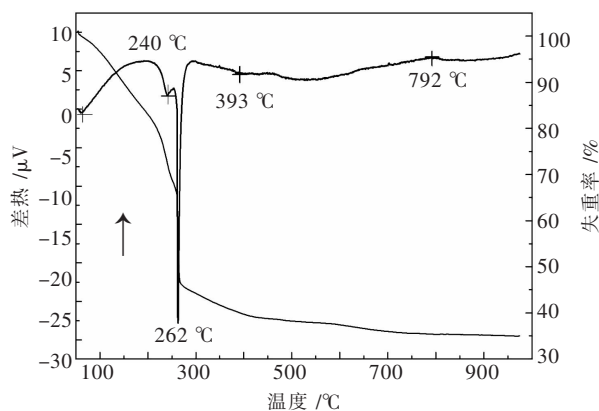


图 1 ZnTiO_3 前驱体凝胶 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of ZnTiO_3 precursor xerogel

2.2 物相分析

2.2.1 煅烧温度对物相的影响

图 2 所示为前驱体凝胶在 400~900 °C 煅烧 2 h 后的产物 XRD 图谱。由图 2 可以看出,随着煅烧温度的升高,前驱体凝胶在煅烧过程中发生了从非晶态到晶态以及一种晶型到另一种晶型的转变。在 400~500 °C

范围内煅烧产物以非晶态立方 ZnTiO_3 相和锐钛矿相为主,但衍射峰强度不高,同时产物中有少量的有机物残余,说明前驱体凝胶在 400 °C 开始发生化学反应,结晶过程正在进行,还没有完全结束,这和 TG-DTA 分析结果一致.该温度范围内随温度升高立方 ZnTiO_3 相增多,锐钛矿相减少,说明温度升高有利于立方 ZnTiO_3 相的生成.这是因为前驱体首先要经过 Ti-OH 的脱羟基作用和硝酸锌的分解产生 TiO_2 和 ZnO ,然后生成的氧化物在一定温度下发生化学反应才能生成钛酸锌粉体^[4].温度继续升高到 500 °C 时,XRD 图谱上已有对应于六方 ZnTiO_3 (104)晶面的衍射峰出现,但此时峰值较弱,说明其晶粒细小.当煅烧温度升高到 600 °C 时,主晶相转变峰型尖锐的六方 ZnTiO_3 相和痕迹量的立方 ZnTiO_3 相,非晶态锐钛矿相消失.当煅烧温度继续升高至 700 °C,产物峰型变得更加尖锐,此时立方 ZnTiO_3 相完全消失,仅有晶型发育良好六方 ZnTiO_3 相存在.上述分析表明在 500~700 °C 范围内, ZnTiO_3 粉体发生了由立方(cubic)到六方(hexagonal)相的转变,而热分析曲线未发现明显的热效应峰与之对应,可能是由于晶型转变温度范围较宽,热效应相对较弱导致仪器灵敏度降低有关.温度继续升高,除主晶相衍射峰强度更强之外,产物 XRD 图谱未发现明显变化,说明晶粒发育完全,晶型趋于完整,这和 TG-DTA 分析结果一致.因此在该实验条件下,为了获得纯净的六方 ZnTiO_3 粉体,需在 700~900 °C 范围内进行煅烧.这和许多科研工作者在 900 °C 煅烧会出现立方 Zn_2TiO_4 相的结果不同^[4,19],这是由于实验原料以及煅烧工艺不同引起的.整个煅烧过程中发生化学反应如下:

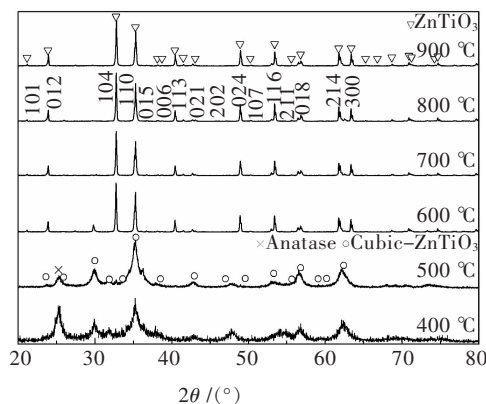
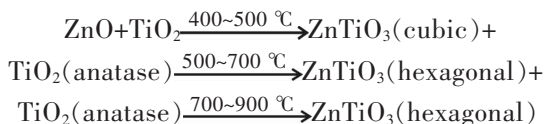
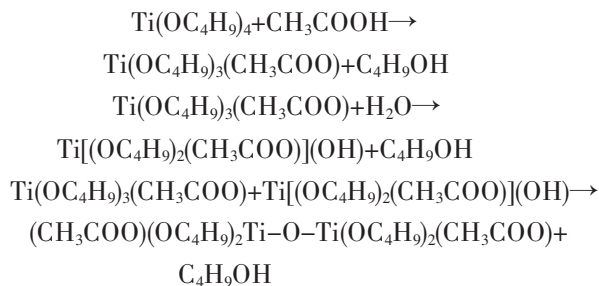


图2 ZnTiO_3 前驱体在不同温度煅烧产物 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of ZnTiO_3 precursor calcined at different temperatures

2.2.2 溶胶反应温度对物相的影响

溶胶形成过程中,反应温度影响着溶胶质量,并最终影响获得产物物相.一般认为溶胶水解温度过高,溶胶黏度随时间增加的太快,溶胶越不稳定.而水解温度过低时,水解缩聚反应发生动力学条件不足,反应缓慢且不利于粉体的制备^[20].为了对比溶胶温度对产物的影响,实验选用 30 °C 和 60 °C 作为溶胶温度进行对比.

图2、图3所示分别为 60 °C 和 30 °C 不同水浴温度下获得凝胶前驱体不同温度煅烧产物 XRD 图谱.由图2和图3可以看出,凝胶前驱体在煅烧过程中均发生了从非晶态到晶态的转变.在 400 °C 煅烧 2 种前驱体时,XRD 图谱在 30.03° 和 35.38° 均出现对应于立方 ZnTiO_3 (PDF 39-0190) 的 (220) 和 (311) 峰,同时伴随少量的锐钛矿相.但是 30 °C 溶胶产物以立方 ZnTiO_3 相为主,而 60 °C 溶胶产物锐钛矿含量较高(图2).随着煅烧温度的提高,立方 ZnTiO_3 相强度逐步增强的同时,在 23.92° 和 32.79° 出现了明显的衍射峰,35.31° 的衍射峰强度开始减弱,这与六方 ZnTiO_3 (PDF 26-1500) 相的 (012)、(104) 和 (110) 晶面衍射强度一致.但 60 °C 溶胶前驱体在 700~900 °C 获得了单一钛铁矿相 ZnTiO_3 相(图2),而 30 °C 溶胶产物获得了钛铁矿相 ZnTiO_3 相和少量立方 ZnTiO_3 和金红石相.这是由于温度升高,钛酸丁酯与硝酸锌水解速率增大,胶粒动能增大,相互之间碰撞几率增大,缩聚反应增加,溶胶更加均匀,促进了溶胶反应的进行.前驱体中钛酸丁酯遇水后迅速分解,为使其在水解过程中形成稳定溶胶,使用冰醋酸作为溶剂降低其水解速率.钛酸丁酯和冰醋酸发生反应生成配合物后,再发生水解缩聚反应,起到控制水解的作用,具体反应过程如下:



而低温溶胶反应动力不足,反应缓慢,钛酸丁酯和空气接触发生分解生成部分非晶态二氧化钛导致化学计量比偏移所致.值得注意的是 30 °C 溶胶获得前驱体在 800 °C 和 900 °C 煅烧时,出现了 Zn_2TiO_4 和金红石型 TiO_2 ,这和 60 °C 溶胶获得产物完全不同.由于立方 ZnTiO_3 和 Zn_2TiO_4 同为尖晶石型立方晶体结构,衍射峰很相似且不易区分,这种晶体结构的相似性导

致了高温下部分立方 ZnTiO_3 直接转化为 Zn_2TiO_4 和 TiO_2 [21]。对比图 2、图 3 可以看出, 60°C 溶胶时六方 ZnTiO_3 相的稳定存在温度为 $600\sim 900^\circ\text{C}$, 而 30°C 溶胶时六方 ZnTiO_3 相在的稳定存在温度为 $700\sim 900^\circ\text{C}$, 这说明较高的溶胶温度不仅促进溶胶反应的发生, 同时有利于六方 ZnTiO_3 相的生成。因此, 采用溶胶-凝胶制备 ZnTiO_3 粉体时, 选用溶胶温度为 60°C , 这样既缩短了反应时间, 同时又有利于 ZnTiO_3 粉体的制备。

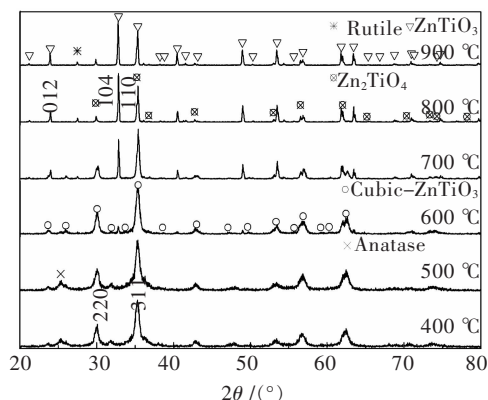
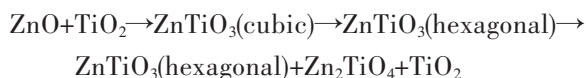


图 3 30°C 溶胶前驱体不同温度煅烧产物 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of 30°C sol precursor calcined at different temperatures

2.2.3 保温时间对物相的影响

图 4 所示为前驱体凝胶在 800°C 进行煅烧 1~4 h 后获得产物 XRD 图谱。由图 4 可以看出, 随着保温时间的延长, 前驱体在煅烧后物相发生了明显的变化。前驱体凝胶在 800°C 煅烧 1 h 后, 粉体为结晶良好的六方 ZnTiO_3 相和少量立方 ZnTiO_3 相, 这说明立方 ZnTiO_3 相的存在温度范围较宽, 这可能是由于工艺条件不同所致。随着保温时间的延长, 立方 ZnTiO_3 相消失, 获得了单一的六方 ZnTiO_3 相。当保温时间达到 4 h 后, 六方 ZnTiO_3 相含量降低, 立方 Zn_2TiO_4 相开始出现。煅烧过程是一个先升温后保温的过程, 因此首先生成低温稳定立方 ZnTiO_3 相, 当温度达到 800°C 进行保温时, 晶体会向该温度下热力学更稳定的晶型转变, 因此保温 1 h 会出现六方 ZnTiO_3 相和少量残余未转换完全的立方 ZnTiO_3 相。随着保温时间的延长, 六方 ZnTiO_3 在高温下活性增强, 会发生部分分解, 整个过程中 ZnTiO_3 会发生如下变化:



在 800°C 进行煅烧 4 h 的产物 XRD 图谱中未发现 TiO_2 出现, 这可能是其含量过低所致。因此, 在该工艺制备 ZnTiO_3 粉体过程中以煅烧时间 2 h 为宜。

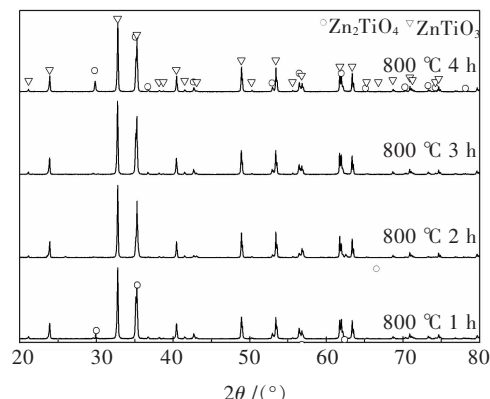


图 4 前驱体 800°C 下煅烧不同时间产物 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of precursor calcined at 800°C for different times

2.3 形貌分析

溶胶-凝胶合成 ZnTiO_3 前驱体在煅烧过程中发生了从非晶态到晶态、立方到六方晶相的转变过程, 故而粉体形貌也发生了相应转变。图 5 所示为凝胶前驱体于 500°C 煅烧 2 h 获得立方 ZnTiO_3 粉体扫描电镜照片。由图 5 可知立方 ZnTiO_3 粉体发生了明显的团聚现象, 团聚体尺寸可达 $3\sim 5\ \mu\text{m}$, 这是由于煅烧温度较低, 样品中还存在少量的有机物残余导致。随着煅烧温度的升高, 粉体物相发生转变, 同时粉体形貌发生了很大变化, 如图 6 所示。

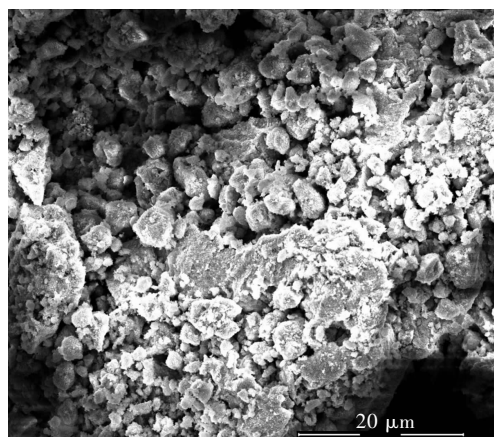


图 5 500°C 煅烧获得立方 ZnTiO_3 粉体 FE-SEM 显微照片
Fig. 5 FE-SEM micrograph of cubic ZnTiO_3 powders calcined at 500°C

图 6 所示为前驱体在 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 煅烧获得六方 ZnTiO_3 粉体 SEM 照片。由图 6 可以看出, 随着煅烧温度提高到 600°C 以后, 粉体形貌由大的团聚体转变为 $300\ \text{nm}$ 左右的六边形片状颗粒团聚在一起, 不易分开。此时的晶体结构已经由立方相转变成了六方相, 且产物中有少量无有机物残余。根据晶体生长理论可知, 粉体颗粒发育成球形为扩散机制控制, 而颗粒按一定取向生长则为界面反应控制。这说明随着

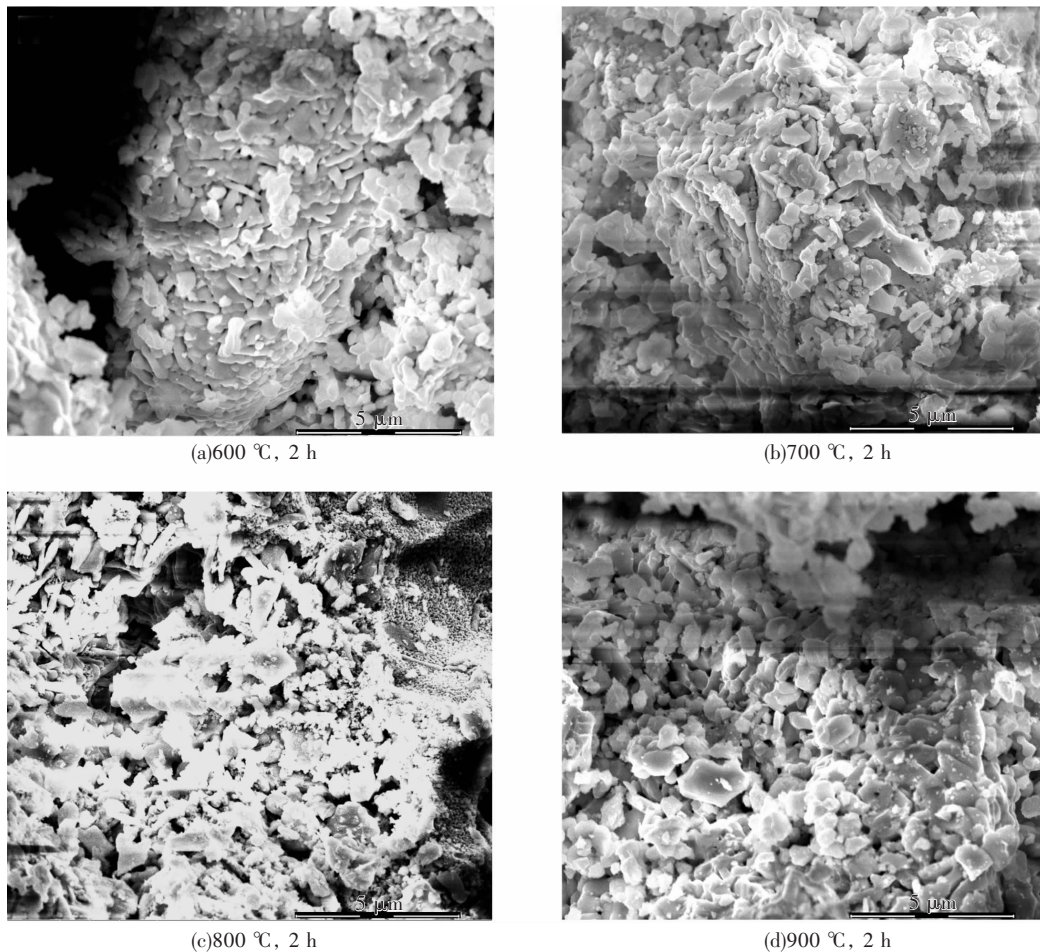


图 6 不同温度煅烧获得 ZnTiO_3 粉体显微形貌

Fig. 6 FE-SEM micrographs of ZnTiO_3 powders calcined at different temperatures

煅烧温度的提高,晶体不仅发生了物相的转变,同时晶体生长过程也由扩散控制机制转向界面反应控制机制。随着温度继续升高,粉体尺寸略有增大,900 °C 中有晶粒异常长大现象。这说明随着温度的升高,晶粒逐渐发育完全,晶型不断趋于完整,这与 XRD 检测结果一致。

3 结 论

采用溶胶-凝胶法在 700~900 °C 保温 2 h 获得了纯六方相 ZnTiO_3 粉体,粉体为六方片状颗粒团聚在一起,六方片状颗粒尺寸大小均匀。溶胶反应温度对产物的物相具有较大的影响,适宜的溶胶温度为 60 °C。凝胶前驱体在低于 600 °C 煅烧时生成立方 ZnTiO_3 粉体,该粉体发生了明显的团聚现象,该立方 ZnTiO_3 相可存在的温度范围可达到 800 °C。随着煅烧温度的升高,立方相逐渐向六方相转变,同时晶体生长过程也由扩散控制机制转向界面反应控制机制。

在 800 °C 保温 2 h 获得了纯净的六方 ZnTiO_3 相,保温时间过长,会导致部分六方相分解为立方 Zn_2TiO_4 相和 TiO_2 。

参考文献:

- [1] SURENDAR T, KUMAR S, SHAKER V. Influence of La-doping on phase transformation and photocatalytic properties of ZnTiO_3 nanoparticles synthesized via modified sol-gel method[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16: 728-735.
- [2] 李文虎. 钛酸锌粉体制备方法研究进展[J]. 中国陶瓷, 2014, 50 (5): 1-4.
- [3] BUDIGI L, NASINA M R, SHAIK K, et al. Structural and optical properties of zinc titanates synthesized by precipitation method[J]. Journal of Chemical Sciences, 2015, 127 (3): 509-518.
- [4] 喻佑华,夏萌,吴伟杰. 纯六方相钛酸锌粉体的制备与表征[J]. 中国陶瓷, 2012, 48(7):51-53.
- [5] OSAMU Y, MASAMI M, HIDENAO K, et al. Formation and transformation of ZnTiO_3 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1987, 70 (5):97-98.
- [6] LI E, ZHANG P, DUAN S. et al. Low temperature sintering of low-

- loss ZnTiO_3 microwave dielectric ceramics with Zn-B-Si glass [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647:866–872.
- [7] HYU T K, YOONHO K. Titanium incorporation in Zn_2TiO_4 spinel ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(5): 1081–1086.
- [8] 喻佑华,杨俊瑞,王相惠,等. ZnO-xTiO_2 系微波介质陶瓷的合成和介电性能[J]. 中国陶瓷, 2008, 44(5):42–45.
- [9] STANLEY F B, RICHARD A S. Compound formation and crystal structure in the system ZnO-TiO_2 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1961, 44(10):493–499.
- [10] LABIB S, REFAI H S, IMAIL S M. Effect of heat treatment on structure evolution and properties of nano zinc titanate ceramics [J]. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2014, 45(3):169–176.
- [11] 刘向春,谢述峰,陈晓龙,等. ZnO-TiO_2 系微波介质陶瓷的相结构及研究进展[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(6):47–50.
- [12] NINA O, NEBOJSA M, VLADIMIR P. Structural and electrical properties of sintered zinc-titanate ceramics[J]. Ceramics International, 2009, 35:35–37.
- [13] 喻佑华,李海南,夏萌. 溶盐法制备 ZnTiO_3 粉体的研究[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(4): 10–12.
- [14] 文小强,王玉香,周健,等. 熔盐法制备 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb})\text{PO}_4$ 的工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4 (4):111–116.
- [15] 钟盛文,封志芳,谢敏. 熔盐法合成 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 及 AA 电池的电化学性能[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(1):9–13.
- [16] 曾东,刘晓林,陈建峰,等. 沉淀法制备纳米钛酸锌粉体的研究[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32 (5):39–42.
- [17] 徐静,朱秀慧,王开明,等. 纳米 ZnTiO_3 粉体的制备[J]. 鞍山科技大学学报, 2007, 30(5):453–455.
- [18] WANG C, CHU H, KO H, et al. Phase formation mechanism of the zinc titanate precursor powders prepared at various pH using a hydrothermal process[J]. Ceramics International, 2015, 41: 2028–2041.
- [19] CHAI Y, CHANG Y, CHEN G, et al. The effects of heat-treatment on the structure evolution and crystallinity of ZnTiO_3 nano-crystals prepared by Pechini process[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43:1066–1073.
- [20] 余丽芳,喻佑华,袁玲玲,等. 溶胶-凝胶法制备钛酸锌微波介质陶瓷粉体影响因素的研究[J]. 陶瓷学报, 2011, 32(4):519–522.
- [21] 李哲,张萍,赵子琪,等. 沉淀法制备纯立方相偏钛酸锌纳米粉及表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(增刊 1):303–306.

(上接第 55 页)

- [8] KIM J S, JOHNSON C S, VAUGHEY J T, et al. Pre-conditioned layered electrodes for lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2006, 153: 258–264.
- [9] LUO S Q, WALID A D. Recent progress in organic-inorganic halide perovskite solar cells: Mechanisms and material design[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(17): 8992–9010.
- [10] CHEN Y, XU G, LI J, et al. High capacity $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ cathode material via a fast co-precipitation method[J]. Electrochimica Acta, 2013, 87: 686–692.
- [11] 徐宝和,吴甜甜,钟盛文,等. Si^{4+} 掺杂对富锂 $\text{Li}[\text{Li}_{0.15}\text{Mn}_{0.575}\text{Ni}_{0.275}]\text{O}_2$ 的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(2): 24–27.
- [12] 钟胜文,黎明旭,张骞,等. 富锂锰基正极材料的高温储存性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(3): 46–49.
- [13] JO Y N, PRASANNA K, PARK S J, et al. Characterization of Li-rich $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_{1-y-z}]\text{O}_2$ as cathode active materials for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 108: 32–38.
- [14] IDEMOTO Y, NARAI H, KOURA N. Crystal structure and cathode performance on oxygen content of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as a cathode material for secondary lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119/120/121: 125–129.
- [15] CHO J, KIM Y J, PARK B. Novel LiCoO_2 cathode material with Al_2O_3 coating for a Li ion cell [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12: 3788–3791.
- [16] WANG G X, BEWLAY S, YAO J, et al. Multiple-ion-doped lithium nickel oxides as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119: 189–194.
- [17] 钟盛文,钟凤娣,张骞. 锂离子正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的合成与掺杂 Al 的性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(4): 11–16.
- [18] 宋晋阳,叶红齐,董虹,等. 正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 Mg 掺杂及电化学性能[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(3): 30–33.
- [19] JANG Y H, CHIANG Y M. Stability of the monoclinic and orthorhombic, phases of LiMnO_2 with temperature, oxygen partial pressure and Al doping[J]. Solid State Ionics, 2000, 130: 53–59.
- [20] WANG G X, BEWLAY S, YAO J, et al. Multiple-ion-doped lithium nickel oxides as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119: 189–194.
- [21] SHI S R, IZUMI N, TOSHIO T. Effect of the elevated temperature on the local structure of lithium manganese oxide studied by in situ XAFS analysis[J]. Journal of Power Sources, 1999, 81–82: 571–574.
- [22] LIU Y J, LI X H, GUO H J, et al. Electrochemical performance and capacity fading reason of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{graphite}$ batteries stored at room temperature[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 721–725.
- [23] IDEMOTO Y, NARAI H, KOURA N. Crystal structure and cathode performance on oxygen content of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as a cathode material for secondary lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119/120/121: 125–129.