

碳包覆对水系磷酸钛钠电化学性能的影响

赵平^{1,2}, 申亚举^{1,2,3}, 程杰^{2,3*}, 文越华², 杨裕生^{2,3}

(1. 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159; 2. 防化研究院, 北京 100191;
3. 张家港智电芳华蓄电研究所有限公司, 江苏 张家港 215600)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了纳米级磷酸钛钠($\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$),以聚乙烯醇为碳源对其进行碳包覆,研究了碳包覆量对 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 负极在硫酸钠水溶液中电化学性能的影响。结果表明,合成的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料为纳米级晶粒聚集而成。碳包覆量3.6%的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极表面包覆得较为均匀,表现出最佳的电化学性能。在高达4 C的倍率下,基于钠离子嵌入/脱出的首次放电比容量达到119 mAh/g,循环20次后容量未见明显衰减,受析氢副反应等影响库仑效率缓慢降低,这与碳包覆表面的破坏, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 在水溶液中的结构变化有关。

关键词:磷酸钛钠;碳包覆;电化学性能;水溶液

中图分类号:O646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)12-0070-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.12.017

Effect of carbon coating on the electrochemical properties of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ in aqueous solution

ZHAO Ping^{1,2*}, SHEN Ya-ju^{1,2,3}, CHENG Jie^{2,3*}, WEN Yue-hua², YANG Yu-sheng^{2,3}

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110159, China;
2. Research Institute of Chemical Defence, Beijing 100191, China; 3. Zhangjiagang Smartgrid Fanghua
Electrical Energy Storage Research Institute Co., Ltd., Zhangjiagang 215600, China)

Abstract: Sodium titanium phosphate ($\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$) anode materials are synthesized by sol-gel method and heat treatment in air. Polyvinyl alcohol is used as the carbon source to coat $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ by temperature-programmed calcination under nitrogen atmosphere. The crystalline structure and morphology of these materials are characterized by X-ray diffraction and SEM. Electrochemical performance of the carbon coated $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ with different carbon contents are investigated in 1.0 mol/L Na_2SO_4 aqueous solution by using cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge measurement. The results show that $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ exhibits about 80 nm of nano-sized crystalline with rhombohedral structure. The excellent electrochemical performance of the carbon coated $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ could be achieved with 3.6% of carbon coating. The initial discharge capacity is 119.0 mAh/g and there is almost no capacity degradation after 20 cycles at a 4C rate charge-discharge. But the columbic efficiency degrades slowly with charge-discharge cycles.

Key words: sodium titanium phosphate; carbon-coating; electrochemical performance; aqueous solution

锂离子电池自1990年商业化以来,因能量密度大,循环性能稳定和自放电效应低等优点发展迅速,作为便携式电源广泛应用于通讯产品,并且越来越多地作为动力型电源应用于混合动力车、电动车及航天航空等领域^[1-3]。现有商用锂离子电池均采用有机液体电解质,存在严重安全隐患^[4-6],尚不能很好满足电动汽车、大规模储能电站等领域的应用。同时,受制于全球的资源储量,锂离子电池的大规模储能应用还受到资源的限制。

水系钠离子电池具有安全性高,价格低廉,环境友好等优点,成为具有开发和应用潜力的新一代储能器件^[7-8]。水系钠离子电池利用水溶液电解液代替有机电解液,消除了有机系锂离子电池固有的安全隐患,成本也有望大幅降低。而钠资源储藏丰富,远期成本极低。从资源与环境方面考虑,钠离子电

池作为储能电池更具应用优势。用于水系钠离子电池的负极材料有 NaV_3O_8 ^[9-11]、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[12]和 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[13-14]等,其中钒基材料理论比容量高,但实际比容量低,衰减很快; $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 是较为稳定的负极材料,但电子导电性差,比容量不高,循环稳定性也比有机系电解液差。 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 理论嵌钠比容量为132.8 mAh/g,在硫酸钠水溶液中2 C倍率下首次放电比容量约为50 mAh/g,大大低于有机系(约为90 mAh/g),而且循环衰减很快^[13]。Milica Vujković等^[14]研究了 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 在硝酸盐水溶液中嵌锂和嵌钠的性能,嵌钠比容量约为55 mAh/g(2.57 C充放电),倍率性能较好。

制备纳米级 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 并合理包覆碳不但能够有效阻止 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 在水溶液发生的副反应,而且使 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 在1 C倍率下的可逆放电容量

收稿日期:2016-06-02

作者简介:赵平(1969-),男,博士,教授,主要从事化学电源及其关键材料研究,huagongzhao@139.com;程杰(1974-),男,博士,副研究员,主要从事化学电源及其关键材料研究,通讯联系人,chengjie_chj@126.com。

达到理论容量的 94.6%^[15-16]。为此,笔者以聚乙烯醇(PVA)为碳源,采用溶胶凝胶法合成了纳米 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$,在 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 表面包覆碳层,探讨了碳包覆量对 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 负极电化学性能的影响。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

试剂:无水碳酸钠,分析纯,西陇化工股份有限公司生产;双氧水,分析纯,北京化工厂生产;四异丙氧基钛、柠檬酸和聚乙烯醇 124(PVA)均为分析纯,北京恒业中远化工有限公司生产;硝酸(分析纯)、磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)_3$,分析纯)和氨水(分析纯),国药集团化学试剂有限公司生产。

仪器:采用扫描电子显微镜(S-4700型,日本HITACHI公司)表征材料的形态和微观结构;采用X射线衍射仪(荷兰帕纳科公司Empyrean锐影,CuK α)分析样品的晶相组成。

1.2 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备

采用类似文献[17]中所述的溶胶凝胶法制 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的方案制备 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 。室温下将100 mL 30%的双氧水加入到含有9 g四异丙氧基钛的300 mL烧杯中,不断搅拌下加入45 mL的氨水及13.31 g柠檬酸,形成澄清的橘黄色溶液A。将无水碳酸钠、磷酸氢二铵加入到20 mL去离子水中搅拌溶解形成溶液B(按与A溶液形成 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的化学计量比),在磁力搅拌下将B溶液缓慢加入到A液中,加入适量浓硝酸调节溶液pH范围为5~6,溶液显示为澄清的红褐色并继续搅拌30 min以上。加热搅拌上述溶液并控制温度为75~80℃至溶胶产生,冷却3~5 min后形成凝胶。在空气环境中,将凝胶放入马弗炉中以1℃/min升温至140℃并恒温1 h,自然冷却至室温后再以1℃/min升温至300℃并恒温2 h,自然冷却至室温,得到棕褐色泡状 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体。将 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体放入含有玛瑙珠的玛瑙球磨罐中球磨1 h,转移到坩埚中并放入马弗炉以2℃/min的速率升温至800℃并恒温4 h,自然冷却至室温,得到白色的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末。将3份各1.0 g的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末分别加入到溶解有0.15、0.33 g和0.66 g的PVA的去离子水(约20 mL)中后,超声30 min,在磁力搅拌器搅拌下加热除去水后移至管式炉中,在氮气保护下以2℃/min升温至800℃并恒温3 h,利用PVA在高温下碳化得到不同碳包覆量的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 。通过热重分析得到3种不同PVA含量下的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材

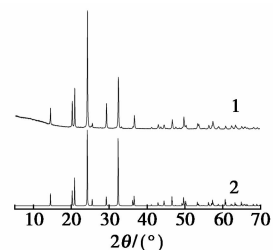
料,最终碳质量分数分别为1.9%、3.6%和6.0%。

1.3 电极制备及其电化学性能测试

将 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 、乙炔黑(纯度>99%,金普电源有限公司生产)和聚四氟乙烯(PTFE,乳液质量分数为60%,北京鑫鼎鹏飞科技发展有限公司生产)以质量比80:15:5混合均匀并擀压成片,在120℃烘箱中干燥12 h,裁成1 cm×1 cm的膜,压于不锈钢网上制成工作电极,每片电极的活性物质担载量约5 mg/cm²左右。循环伏安(CV)和恒电流充放电测试在通N₂保护的三电极体系中进行,其中大面积活性炭电极和饱和甘汞电极分别为对电极和参比电极,以pH为7的1 mol/L Na₂SO₄水溶液为电解液。CV测试采用CHI 608D型电化学工作站(上海辰华仪器公司生产),而恒流充放电则采用武汉Land CT2001A充放电测试仪。电极比容量只按照活性物质质量计算。

2 结果与讨论

$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体在800℃空气环境中高温煅烧4 h后所得到的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品的XRD图谱如图1所示。从图1中可以看出,所得产物的XRD图谱衍射峰符合JCPDS 33-1296所列 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的标准谱,与文献[13-14]中的报道一致。图谱中没有观察到任何杂相峰,样品具有较为尖锐的衍射峰,显示了良好的纯度;衍射峰的宽化比较明显,说明制备的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品微晶颗粒较小,晶粒小,晶界多,缺陷位多,电化学测试中将易于表现出较高的电化学活性。以Scherrer公式计算 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品最强峰(113)晶面的微晶大小^[18],结果表明,(113)晶面方向的晶粒厚度约80 nm(取Scherrer常数为1),(110)晶面方向的晶粒厚度约90 nm(取Scherrer常数为1),说明所合成的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品是由纳米级晶粒聚合堆积而成。晶胞参数拟合表明,制备的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品晶胞 $a = 8.4643, c = 21.7111$,比JCPDS 33-1296标



1— $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品;2—JCPDS 33-1296 标准谱

图1 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 XRD 图

准谱的晶胞参数略微偏低,这是由于高温烧结过程导致的晶格收缩。

不同 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品的 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a) 可以看出,未包覆碳的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 表面比较光滑,颗粒排列规整,颗粒大小在 300 nm 左右。由图 2(b) 可以看出,表面包覆不太均匀,颗粒表面未完全被碳包覆,且有碳颗粒聚集;由图 2(c) 可以看出,表面包覆的较为均匀,碳很好地分散并包覆在 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒的表面,没有明显的孤立碳颗粒;由图 2(d) 可以看出,此时的碳包覆量较多, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒表面有明显的碳颗粒聚集。分散碳源制得的含碳质量分数为 4% 左右的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒表面均匀地包覆了数纳米厚度的无定型碳层,包覆较为均匀,孤立碳颗粒较少^[19]。笔者按照同样的方法进行 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 表面包覆碳,含碳 3.6% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒表面包覆较好,与笔者先前的工作一致。

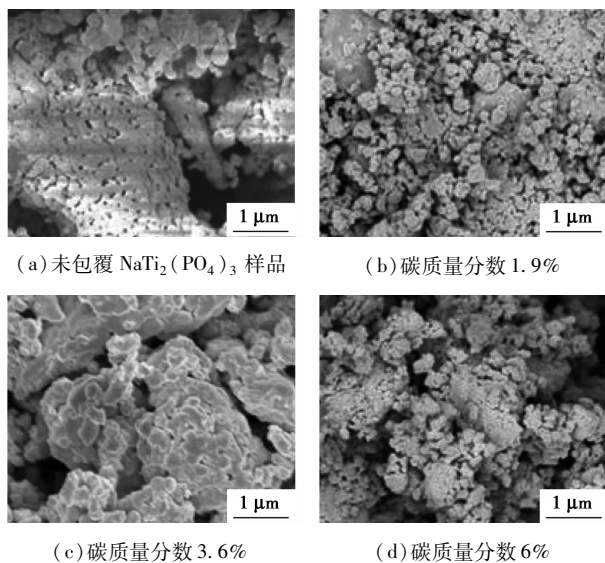
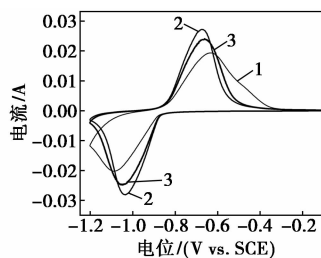


图 2 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品的 SEM 图

不同碳包覆量的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极在扫速为 5 mV/s 时的循环伏安曲线(循环伏安扫描第 5 周期,已稳定)如图 3 所示。由图 3 可以看出,碳包覆质量分数为 1.9% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极的氧化、还原峰宽化,峰电流最低,峰电位差最大;碳包覆质量分数为 6% 时的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极的氧化、还原峰居于碳包覆质量分数为 1.9% 和 3.6% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极之间;碳包覆质量分数为 3.6% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极的氧化、还原峰最尖锐且对称,峰电流最高,峰电位差最小。 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极的还原电位接近析氢电位,碳包覆质量分数为 1.9% 和 6% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极还原峰电位低,充电时易于析氢,电化学性能应以碳

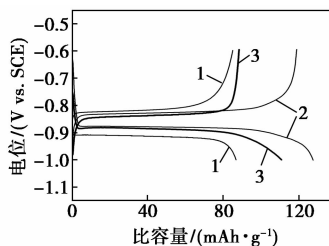
包覆质量分数为 3.6% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极为好。



1—碳质量分数 1.9%; 2—碳质量分数 3.6%; 3—碳质量分数 6%

图 3 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极循环伏安(5 mV/s)

不同碳包覆质量分数的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极在 4 C 倍率下(电极容量以所含 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的质量计算, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 理论比容量按 133 mAh/g 计算)单电极首次充放电曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,碳包覆质量分数为 1.9% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极首次充放电的库仑效率最高,库仑效率达 98.0%,但放电容量最低,为 85.22 mAh/g;碳包覆质量分数为 3.6% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极首次放电容量最高,为 119.0 mAh/g,库仑效率为 93.2%;碳包覆质量分数为 6% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极首次放电容量为 88.54 mAh/g,库仑效率最低,为 79.7%。从充放电平台对比看,碳包覆质量分数为 1.9% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极充放电平台电压差最大,碳包覆质量分数为 6% 和 3.6% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极充放电平台电压差接近相等。由此可见,碳包覆量高于一定值后电子导电性即可达到应用要求;碳包覆量过高反而导致电极副反应加剧,电极极化增大,容量和库仑效率明显降低,这是由于碳表面更易于析氢副反应所致。

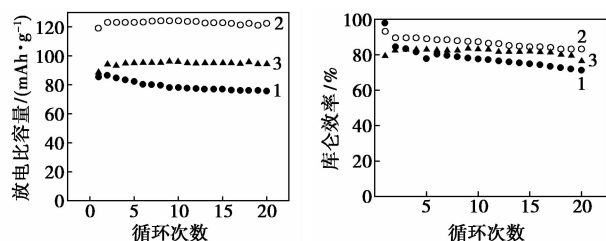


1—碳质量分数 1.9%; 2—碳质量分数 3.6%; 3—碳质量分数 6%

图 4 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极 4 C 下的首次充放电

不同碳包覆质量分数的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极在 4 C 倍率下的循环性能如图 5 所示。由图 5(a) 可以看出,碳包覆质量分数为 1.9% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极的放电比容量随循环次数降低最快,而碳包覆质量分数为 3.6% 和 6% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极的放电比容量在 20 次循环中基本没有衰减。由图 5(b) 可以看出,碳包覆质量分数为 1.9% 的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$

电极的充放电库仑效率随循环次数衰减较快;而碳包覆质量分数为3.6%和6%的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极的充放电库仑效率随循环次数衰减缓慢,其中碳包覆质量分数为3.6%的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极首次充放电后的库仑效率保持最高,20次循环后的库仑效率为83.3%。 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极的循环性能变差的主要原因是由于碳包覆表面的破坏以及 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体结构的畸变;严重的析氢副反应也会导致电极活性材料疏松,电接触变差。 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料在水溶液中的还原电位接近析氢电位, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极的充放电库仑效率明显低于其在有机介质中的容量和库仑效率,且容量衰减较快,说明水介质中钠离子的溶剂化较为严重且析氢副反应对电极性能有较大影响。而 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极的包碳效果不及 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极^[17],这是由于半径较大的钠离子脱嵌阻力更大所致,也表明碳包覆的方式和包覆质量分数都还需要进一步研究。



(a) 放电比容量随循环次数的变化

(b) 库仑效率随循环次数的变化

1—碳质量分数1.9%;2—碳质量分数3.6%;3—碳质量分数6%

图5 不同碳包覆质量分数的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极4C下的循环性能

3 小结

采用溶胶-凝胶法成功制备了纳米级磷酸钛钠($\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$),以聚乙烯醇为碳源,以搅拌加热的分散方式制得碳质量分数分别为1.9%、3.6%和6.0%的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料。结果表明,所合成的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品由纳米级晶粒聚合堆积而成。3.6%碳包覆量的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料表面包覆的较为均匀,碳很好地分散并包覆在 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒的表面。3.6%碳包覆量的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极的氧化、还原峰电位差最小,具有较好的电化学性能。充放电性能的测试表明,3.6%碳包覆质量分数的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极首次放电容量最高,达到119.0 mAh/g,循环20次后容量基本没有衰减,但库仑效率逐渐降低。这与碳包覆表面的破坏, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体结构的畸变以及析氢副反应有关。

参考文献

- [1] 彭佳悦,祖晨曦,李泓. 锂电池基础科学问题(I)——化学储能电池理论能量密度的估算[J]. 储能科学与技术,2013,2(1):55-63.
- [2] 杜柯,胡国荣. 锂离子电池正极材料富锂锰基固溶体的研究进展[J]. 科学通报,2012,57(10):794-804.
- [3] Marion Perrin, Philippe Malbranche, Elisabeth Lemaire-Potteau, et al. Temperature behaviour; Comparison for nine storage technologies Results from the INVESTIRE Network [J]. Journal of Power Sources,2006,154:545-549.
- [4] 李佳,何亮明,杜翀. 锂离子电池高温储存后的安全性能[J]. 电池,2010,40(3):158-160.
- [5] 吴凯,张耀,曾毓群,等. 锂离子电池安全性能研究[J]. 化学进展,2011,23(2/3):401-409.
- [6] 夏兰,李素丽,艾新平,等. 锂离子电池的安全性技术[J]. 化学进展,2011,23(2/3):328-335.
- [7] 杨汉西,钱江锋. 水溶液钠离子电池及其关键材料的研究进展[J]. 无机材料学报,2013,28(11):1165-1171.
- [8] Haegyeom Kim, Jihyun Hong, Kyu-Young Park, et al. Aqueous Rechargeable Li and Na Ion Batteries, dx. doi. org/10. 1021/cr500232y[J]. Chem Rev,2014,114(23):11788-11827.
- [9] Deng C, Zhang S, Dong Z, et al. 1D nanostructured sodium vanadium oxide as a novel anode material for aqueous sodium ionbatteries [J]. Nano Energy,2014,4:49-55.
- [10] Vujković M, Sljukić Paunković B, Stojković I, et al. Versatile insertion capability of $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ nanobelts in aqueous electrolyte solutions[J]. Electrochimica Acta,2014,147:167-175.
- [11] Wu Xianyong, Cao Yuliang, Ai Xinpeng, et al. A low-cost and environmentally benign aqueous rechargeable sodium-ion battery based on $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ intercalation chemistry [J]. Electrochemistry Communications,2013,31:145-148.
- [12] Nagasubramanian Arun, Vanchiappan Aravindan, Wong Chui Ling, et al. Carbon coated $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as new insertion anode for aqueous Na-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds,2014,603:48-51.
- [13] Zheng Li, Dorthe B Ravnsbæk, Kai Xiang, et al. $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ as a sodium-bearing anode for rechargeable aqueous sodium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications,2014,44:12-15.
- [14] Milica Vujković, Miodrag Mitrić, Slavko Mentus. High-rate intercalation capability of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite in aqueous lithium and sodium nitrate solutions[J]. Journal of Power Sources,2015,288:176-186.
- [15] Luo J Y, Xia Y Y. Aqueous lithium-ion battery $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with high power and energy densities as well as superior cycling stability[J]. Adv Func Mater,2007,17:3877-3884.
- [16] 张乃庆,李伟,柳志民,等. 水系电解质锂离子电池研究[J]. 稀有金属材料与工程,2012,41(2):372-376.
- [17] Colin Wessells, Fabio La Mantia, Heather Deshazer, et al. Synthesis and electrochemical performance of a lithium titanium phosphate anode for aqueous lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society,2011,158(3):A352-A355.
- [18] Cullity B D. Elements of X-ray Diffraction [M]. 2nd ed. New Jersey: Addison-Wesley, Reading, MA, 1978.
- [19] 赵平,文越华,程杰,等. 水系锂离子电池负极材料 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的合成与电化学性能[J]. 高等学校化学学报,2015,36(6):1180-1186. ■