

• 研究论文 •

层状锰酸锂衍生物的阳离子价态与锂电池的电化学性能研究

唐爱东 黄可龙*

(中南大学化学化工学院功能材料化学研究所 长沙 410083)

摘要 采用溶胶-凝胶法, 通过锂盐、镍盐、钴盐与锰盐生成锂镍钴锰氧化化合物的前驱体, 随后采用高温固相法合成了 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$. 借助于 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)、循环伏安(CV)及充放电测试等现代测试手段研究了材料的晶型结构、离子价态及电化学性能. 前驱体经 950 °C 煅烧可获得晶体结构完整、晶胞参数为 $a=0.2864$ nm, $c=1.4235$ nm 的六方层状 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 化合物; XPS 结果表明 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 化合物表面上的 Mn, Ni 和 Co 分别以 Mn^{4+} , Ni^{2+} 和 Co^{3+} 存在; 材料的高温放电比容量比室温要高, 在 55 °C 下, 在 2.5~4.6 V 电压范围内, 电流密度为 28 mA/g 时材料首次放电容量 195 mAh/g, 循环 10 次后容量保持在 170 mAh/g; 循环伏安曲线上 3.7 V 和 4.4 V 的氧化还原过程对应于 $\text{Ni}^{2+/4+}$ 和 $\text{Co}^{3+/4+}$ 氧化还原电对的反应.

关键词 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$; 高温固相合成; 晶体结构; 表面分析; 电化学性能

Cationic Ion Value State of Layered Lithium Manganate Derivative and Electrochemical Properties of Lithium Battery

TANG, Ai-Dong HUANG, Ke-Long*

(Institute of Functional Material Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract The cathode material for lithium batteries $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ has been synthesized by sol-gel technique followed by high temperature solid state reaction. The crystalline structure, ionic value and electrochemical properties of the material were investigated via X-ray photoelectron spectra, X-ray diffraction, cyclic voltammetry and charge-discharge cycling. The hexagonal lattice parameters of the compound by calcining the precursor at 950 °C are: $a=0.2864$ nm, $c=1.4235$ nm. XPS studies indicate that the oxidation states of manganese, nickel and cobalt in the $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ surface region are largely $4+$, $2+$ and $3+$ respectively with small content of Ni^{2+} ion. Initial discharge capacity of 195 mAh/g at 55 °C was obtained in the range 2.5~4.6 V and at a specific current of 28 mA/g and under the same conditions 170 mAh/g was retained at the end of the 10th cycles. From the voltage profile and cyclic voltammetry, the redox processes occurring at ~3.7 and ~4.4 V were assigned to the $\text{Ni}^{2+/4+}$ and $\text{Co}^{3+/4+}$ couples, respectively.

Keywords $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$; high temperature solid state reaction; crystal structure; surface analysis; electrochemical property

LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiCoO_2 是最有应用前景的三种锂离子电池正极活性物质, 这三种化合物单独作为正极材料存在循环过程中结构变化导致循环容量下降、高温性

能不稳定等问题^[1-4], 对其进行掺杂改性是稳定其结构、提高其快速充放电能力、增强材料导电性、增加电极的可逆容量的良好办法, 而掺杂改性研究已经考察了

* E-mail: huangkelong@yahoo.com.cn

Received December 8, 2004; revised January 24, 2005; accepted March 4, 2005.

国家十五“863”高科技资助项目(No. 2002AA323100)、教育部高校博士点基金(No. 20030533001)资助项目.

几乎遍及半个周期表的元素^[1-5]。以锰系氧化物为基体, 其中掺钴镍氧化物的性能最优越, 由于钴、镍与锰是位于同一周期的相邻元素, 具有相似的核外电子排布, 且LiNiO₂和LiCoO₂同属 α -NaFeO₂型化合物, 因此可以将镍、钴以任意比例混合并保持产物的 α -NaFeO₂型层状结构^[6-10]。在Li⁺脱/嵌过程中, 材料Li_{1-x}(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂的结构变化与LiMnO₂, LiNiO₂, LiCoO₂相比要小得多^[7]。总之, LiNi_yCo_{1-2y}Mn_yO₂兼备镍、锰和钴系材料的优点, 制备条件比较温和, 材料的成本较低, 同时, 电化学性能及循环性能优良, 已成为近期研究的重点。

Yoshio等^[8]用固相法在700~900℃煅烧20h合成得到LiCo_yMn_xNi_{1-x-y}O₂, 具有156mAh/g的放电比容量和较好的循环稳定性。Kang等^[9]也采用固相法合成了LiNi_{0.495}Co_{0.05}Mn_{0.495}O₂, 经XPS分析结构中Ni与Mn分别为+2, +4价, 放电比容量为140mAh/g, 综合性能优于LiNiO₂和LiCoO₂。Yabuuchi^[10]及Shaju^[11]等用氢氧化物在空气气氛中1000℃下烧结12h所得LiNi_yCo_{1-2y}Mn_yO₂同样具有优良性能, 但采用高温固相法合成LiNi_yCo_{1-2y}Mn_yO₂的过程中各固相反应物难以混合均匀, 因此本文报道了采用溶胶凝胶法以使钴、镍、锰、锂反应物达到分子、原子级混合, 在空气气氛中合成Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂的相关研究, 并重点分析确定了Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂结构中锰、钴、镍的价态, 研究了Li/Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂模拟电池在室温与高温下的电化学性能。

1 实验部分

将适量的硝酸镍、硝酸钴、乙酸锰和硝酸锂按摩尔比Li:M=1.15, Co:Ni:Mn=0.33:0.33:0.33溶于一定量的水中混合均匀, 边搅拌边加入柠檬酸, 使之形成均匀透明的溶液, 加热蒸除部分水后, 最终形成粉红色溶胶。将溶胶在120℃下烘干, 形成凝胶。将凝胶研细后得到前驱体, 将前驱体置于瓷烧舟放入微波马弗炉, 以1℃/min加热, 于950℃恒温8h, 并以1℃/min冷却得到目标产物。

采用Rigaku D/max 2550型X射线衍射仪进行物相分析。工作条件: 管压40kV, 管流150mA, Cu K α 线, $\lambda=0.154056$ nm, 采用石墨单色器, 步宽0.02°, 停留时间0.2s, 扫描范围10°<2 θ <90°。

采用X射线光电子能谱Microlab MK II光电子能谱仪(XPS) (Mg K α , $E_b=1253.6$ eV; Al K α , $E_b=1486.6$ eV) 进行表面元素存在价态及相对含量分析。

将制得的正极活性物质、乙炔黑和聚四氟乙烯(PTFE)粘结剂按一定质量的比例(85:10:5)充分混合

均匀, 在容器中80~100℃下干燥24h消除水分后, 涂于不锈钢网上, 用油压机在20kPa的压力下压成厚度均匀的正极膜。以金属锂片为负极, 电解液为1mol/L LiPF₆的EC:DMC:EMC=1:1:1(w:w)混合溶液, 水分含量小于9.34 $\times 10^{-6}$ g/L, 游离酸HF含量小于2.55 $\times 10^{-6}$ g/L。用自制的电池模具在惰性气体手套箱(UNILAB MBRAUN 德国产)内组装模拟电池, 手套箱操作系统为高纯Ar气氛, 水与氧的含量均小于1 $\times 10^{-6}$ g/L, 组装好的模拟电池在室温或高温下进行测试。用电池程控测试仪(PCBT138型, 武汉力兴生产)检测充放电容量及循环稳定性, 采用恒流充恒流放的模式, 充放电电流均为28mA/g, 充放电电压范围为2.5~4.6V。用电化学工作站(CHI660, 上海辰华生产)进行循环伏安测试, 参比电极和辅助电极均为锂片, 扫描速度为1mV/s, 扫描电压范围为2.5~4.6V。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构及表面分析

据Yoshio等^[8]的报道, 在锂镍钴氧化物中钴含量较大、煅烧温度高的情况下, 锂镍混排现象得到抑制, 因此, 我们选择在950℃的高温下煅烧前驱体, 图1为950℃烧结8h后产物Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂化合物的XRD图, 由图1可见, 合成得到的Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂化合物XRD衍射线形尖锐, 表明结晶完整, 呈单一相, 结构稳定, 所合成的锂钴镍锰氧化物正极材料与LiCoO₂一样, 同属于六方层状结构, 为 $R\bar{3}m$ 空间群^[11]。采用硅标拟合的结构参数为 $a=0.2864$ nm, $c=1.4235$ nm, 与文献[10]报道的结果极为接近。其中锂离子位于3a位, 过渡金属离子钴、镍、锰位于3b位, 氧离子位于6c位。在这种层状化合物中, 由于Ni²⁺ (0.069 nm)与Li⁺ (0.067 nm)的离子半径较接近, 3a位与3b位容易出现锂离子与镍离子混排现象, 而锂镍离子混排会导致材料电化学性能变差^[10]。根据Shaju等^[11]的报道, 氧沿层状六方结构中“c”轴方向产生的扭曲变形而引起的(102), (006)及(108), (110)两组分裂峰是层状结构的特征, 对于具有层状结构的六方晶系正极材料, 003峰与104峰的强度比值R通常被用来衡量材料阳离子混排的程度, R值越大, 表明材料的阳离子混排程度小, 预示材料具有优良的电化学性能, Zhao等^[12]发现LiCo_xNi_{1-x}O₂的R值随煅烧温度的升高而增大。本实验所得正极材料的R值较大为1.15, (102), (006)及(108), (110)两组峰分裂明显, 说明采用溶胶-凝胶法制备前驱体, 然后在高温下煅烧可以很容易地制备得到层状Li_y(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂产物。

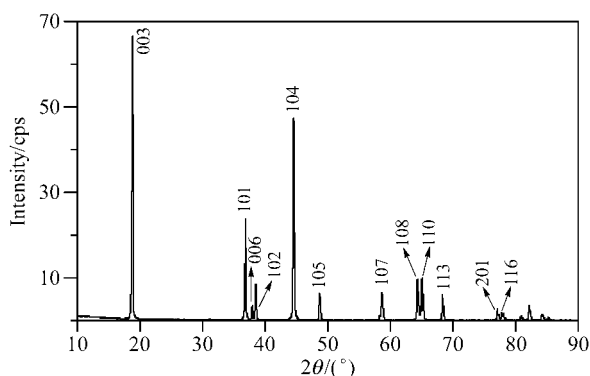


图1 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 的 XRD 图
Figure 1 XRD pattern of $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$

图2为对 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 化合物进行宽能量范围扫描获得的XPS全谱图,从图中可以确定化合物的组成是Li, Mn, Ni, Co, O, C等元素,谱图中较小的C谱是空气中 CO_2 中的C.图3为Co, Ni, Mn的单谱拟合结果.在Ni的XPS谱图中,在860.3 eV附近有一个卫星峰与 $\text{Ni}(2p_{3/2})$ 峰连在一起,类似的卫星峰在其它镍的氧化物(如 NiO , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$)^[11,13,14]的XPS谱中也存在.经拟合,得到最好的 $\text{Ni}(2p_{3/2})$ 谱有两个峰值,主峰为854.0 eV,另一个很小的次峰在855.5 eV,分别与文献[14]中报道的 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 中的 Ni^{2+} 和 LiNiO_2 中的 Ni^{3+} 的峰值相吻合.XPS结果表明产物 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 中Ni的主要价态为2价,化合物中含有很少的 Ni^{3+} ,根据拟合曲线的面积计算 Ni^{3+} 的量小于5%.在 $\text{Co}(2p_{3/2})$ 和 $\text{Mn}(2p_{3/2})$ 的XPS谱图中,拟合都得到单个峰值,分别为779.5 eV和641.0 eV,分别与 LiCoO_2 中的 Co^{3+} 及 MnO_2 中的 Mn^{4+} 电子结合能一致^[15,16],表明表面层中Mn以 Mn^{4+} 方式存在,Co以 Co^{3+} 方式存在.

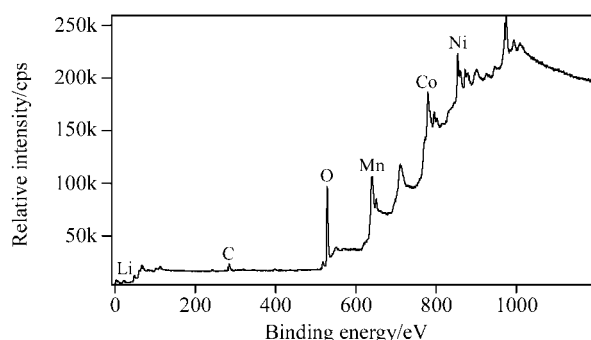


图2 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 的 XPS 图
Figure 2 XPS spectrum of $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$

图4为样品的CV曲线.在3 V附近没有出现 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原峰,说明在 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 化合物中Mn不是活性成分,正如XPS结果显示的那样Mn以 Mn^{4+} 形式存在.通常锰盐或锰的氧化物经950 °C高

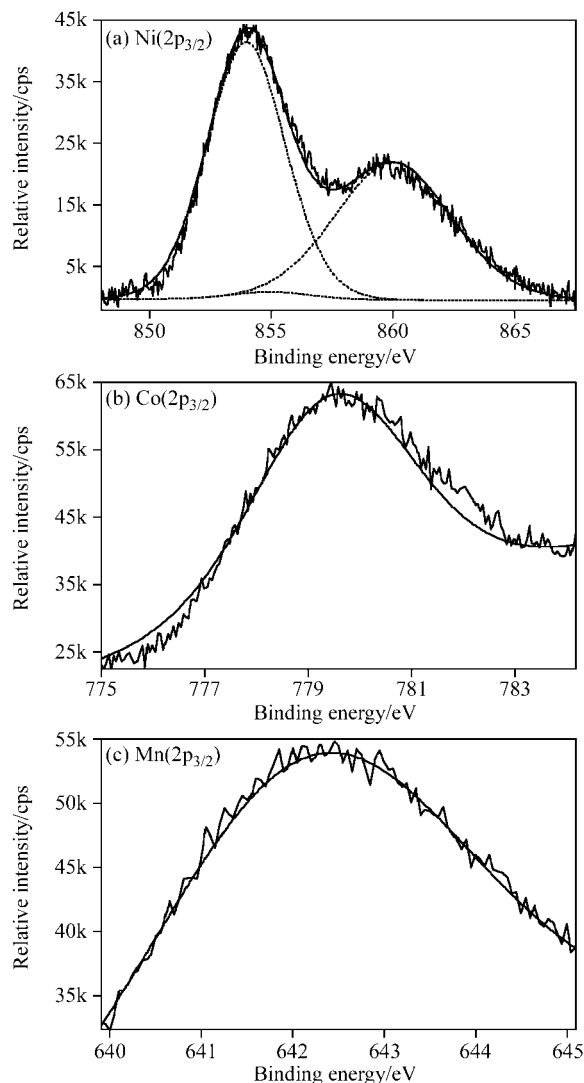


图3 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 中 (a) $\text{Ni}(2p_{3/2})$, (b) $\text{Co}(2p_{3/2})$, (c) $\text{Mn}(2p_{3/2})$ 的 XPS 图
Figure 3 XPS spectra of (a) $\text{Ni}(2p_{3/2})$, (b) $\text{Co}(2p_{3/2})$ and (c) $\text{Mn}(2p_{3/2})$ in $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$

温煅烧后, Mn 以低价态形式存在,如 Mn_3O_4 中Mn以2价和3价共存,但在 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 中,由于Ni, Co和Mn都是位于同一周期的相邻元素,具有相似的核外电子排布,且 LiNiO_2 和 LiCoO_2 同属 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型化合物,因此可以将镍、钴、锰以任意比例混合而形成固溶体,并保持产物的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构,从离子价态来看,Li为1价,氧为2价,其中过渡金属离子总的价态应保持3价,XPS结果表明Co为3价,等量的 Ni^{2+} 与 Mn^{4+} 可维持离子总价态为3价,但在XPS分析结果中,发现约有5%的 Ni^{3+} 存在,这可能是由于锂镍混排引起的,少量锂占据了3b位,少量镍占据了3a位,其中 Li^+ 与 Ni^{3+} 的存在仍能保证过渡金属离子总的价态保持3价.因此,整个固溶体仍能保持电中性, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 可以写成 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}^{4+}\text{Co}_{1/3}^{3+}\text{Ni}_{1/3}^{2+})\text{O}_2$. Kim等^[17]基于中子衍射及精细X射线吸收光谱研究发现 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 电对的氧化

反应在 3.75 V 附近的电位进行, 但 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的氧化反应似乎贯穿了脱出 Li 的整个过程, Koyama 等^[7]采用第一原理计算并预测 $\text{Li}_{1-x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 的氧化反应分别为 $0 \leq x \leq 1/3$ 对应 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的氧化反应, $1/3 \leq x \leq 2/3$ 对应 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化反应, $2/3 \leq x \leq 1$ 对应 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的氧化反应, 从循环伏安曲线(图 4)可知, 在氧化脱锂过程中在 4 V 左右出现一个明显的氧化峰, 这个氧化峰是不对称的, 在高于 4 V 处还有一个氧化过程存在, 这个氧化过程的存在使得高于 4 V 区的氧化峰宽化, 并且即使达到 4.6 V, 氧化电流仍占峰电流的 50%, 说明仍有氧化反应发生, 从还原嵌锂过程中, 可观察到 4.4 和 3.7 V 处两个连续的还原过程, 因此, 我们认为在 CV 曲线中氧化还原过程分别对应低电位区 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和高电位区 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的氧化还原反应。

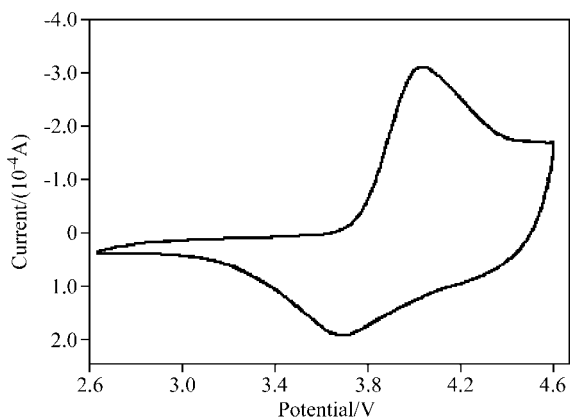


图 4 $\text{Li}/\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 的循环伏安曲线

Figure 4 Cycle voltammetry curve of $\text{Li}/\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$

对锰系材料来说, 其高温循环性能是商业化进程中的一个难题, 使其实际应用受到限制. 图 5 所示是 950 °C 煅烧后所得样品 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 在室温与高温下的首次充放电曲线, 采用的充放电电流为 28 mA/g, 电压在 2.5~4.6 V 之间, 在 55 °C 下考察其循环性能. 从图中可以观察到, 在 2.5~4.6 V 之间存在平缓的充放电平台, 室温与高温下的充电比容量分别为 208.6 mAh/g 和 239.4 mAh/g, 放电比容量分别为 179.4 mAh/g 和 195.7 mAh/g, 放电效率均为 81.6%. 可见, 材料的首次不可逆容量较大. Kim 等^[18]采用原位 XAS 研究发现, Ni^{4+} 不能完全还原为 Ni^{2+} 是首次不可逆容量大的主要原因, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 在 2.8~4.2, 4.4, 4.7 V 电压范围内的首次不可逆容量从 28~56.5 mAh/g, 表明截止电压高, 材料的首次不可逆容量也增大^[19]. 我们的试验结果表明材料在高温下的首次不可逆容量比室温下要大 14.5 mAh/g.

平均充放电电压的差值反映了半电池的极化大小, 由于 Li^+ 在材料中嵌/脱反应的速度控制步骤为 Li^+ 的固

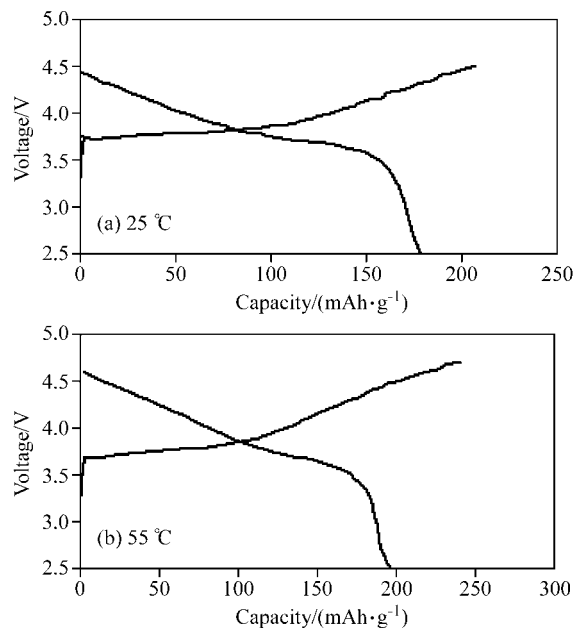


图 5 $\text{Li}/\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 高温与室温下的首次充放电曲线
Figure 5 Initial charge-discharge curves of $\text{Li}/\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ at (a) 25 °C and (b) 55 °C

相扩散步骤, 因而极化的相对大小可以初步反映出不同条件下 Li^+ 扩散系数的相对大小. 图 5 中, 材料在室温与高温下的平均充放电电压的差值分别为 0.581 和 0.151 V, 高温比室温初始极化要小, 反映出 Li^+ 在高温下具有更大的扩散系数, 可能的原因是在高温下, 离子的运动速度加快, 因而使 Li^+ 的扩散速度加快.

图 6 为材料的室温与高温电化学循环寿命曲线, 高温的首放电容量比室温高约 16.3 mAh/g. 材料首次不可逆容量较大, 但随后的循环中电极材料在充放电过程中表现出良好的循环可逆性, 事实上材料的高温循环稳定性不仅取决于材料的结构稳定性和化学稳定性, 而且与电解液及锂负极的稳定性直接相关. 许多研究^[20,21]表明, 高价态过渡金属离子对电解液的催化分解作用是造成高温容量衰减的主要原因, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 中镍、锰、钴相互作用的结果是镍与锰分别以 2 价与 4 价共存, 钴以 3 价形式存在, 可能相当于用镍、钴取代 $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ 中 3(b) 位置的部分 Li 和 Mn 并分布在 $\text{Li}(\text{LiMn})\text{O}_3$ 基体中, 在充、放电过程中当 Li^+ 从材料基体中脱出时, 材料中低价的 Ni^{2+} 与 Co^{3+} 被氧化为 Ni^{3+} 或 Ni^{4+} 及 Co^{4+} , 当锂离子嵌入基体时, 则高价态的钴与镍被还原, 基体中锰以 4 价形式存在, 不参与电化学反应, 由于充电至 4.6 V 时, 镍、钴都为高价态, 因此, 容易引起电解液氧化分解, 特别是在 55 °C 条件下, 容易造成高温时的容量衰减, 有关如何解决高温下容量衰减较快的问题有待进一步深入研究.

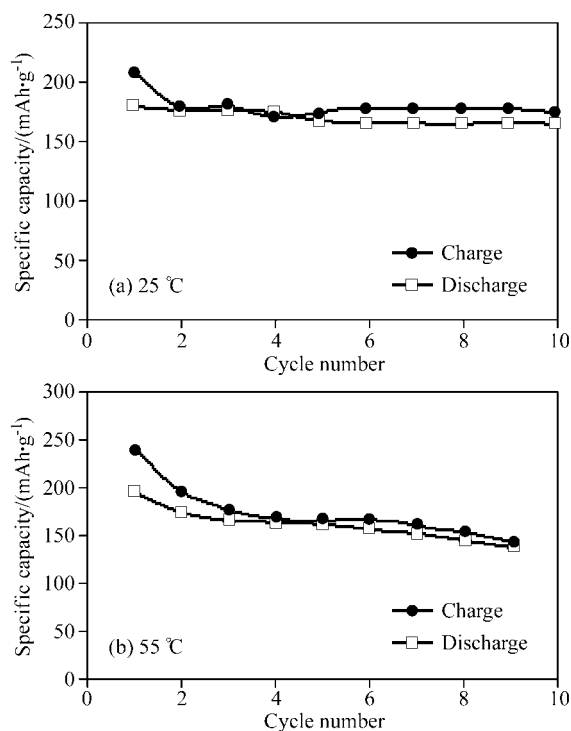


图6 Li/Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂的室温与高温循环寿命曲线
Figure 6 Cycling stability curves of Li/Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂ at (a) 25 °C and (b) 55 °C

3 结论

采用溶胶-凝胶法使各原料达到分子、原子级混合, 随后采用高温固相法于 950 °C 合成了单相六方层状结构的 Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂; XPS 结果表明 Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂ 化合物表面上的 Mn, Ni 和 Co 分别以 Mn⁴⁺, Ni²⁺ 和 Co³⁺ 存在; 材料的高温放电比容量比室温要高, 在 55 °C 下, 在 2.5~4.6 V 电压范围内, 电流密度为 28 mA/g 时材料首次放电容量 195 mAh/g, 循环 10 次后容量保持在 170 mAh/g; 循环伏安曲线上 3.7 和 4.4 V 的氧化还原过程对应于 Ni^{2+/4+} 和 Co^{3+/4+} 氧化还原电对的反应。

References

- Scrosat, B. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2461.
- Ritchie, A. G. *J. Power Sources* **2001**, *96*, 1.
- Armstrong, A. R.; Gitzendanner, R.; Robertson, A. D. *Chem. Commun.* **1998**, 1833.
- Tang, Z. Y.; Feng, J. J.; Xu, G. Q. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1316 (in Chinese).
(唐致远, 冯季军, 徐国祥, 化学学报, **2003**, *61*, 1316.)
- Zhao, J. C.; Huang, K. L.; Zhang, L. *Chin. J. Power Source* **2002**, *26*, 388 (in Chinese).
(赵家昌, 黄可龙, 张玲, 电源技术, **2002**, *26*, 388.)
- Lu, Z.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A815.
- Argue, S.; Davidson, I. J.; Ammundsen, B.; Paulsen, J. *J. Power Sources* **2003**, *119*~*121*, 644.
- Yoshio, M.; Noguchi, H.; Itoh, J. I. *J. Power Sources* **2000**, *90*, 176.
- Kang, S.-H.; Kim, J.; Stoll, M. E.; Abraham, D.; Sun, Y. K.; Amine, K. *J. Power Sources* **2002**, *112*, 41.
- Yabuuchi, N.; Ohzuku, T. *J. Power Sources* **2003**, *119*~*121*, 171.
- Shaju, K. M.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R. *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 145.
- Zhao, Y. J.; Xia, D. G.; Liu, Q. G. *Chin. J. Chem.* **2004**, *22*, 1148.
- Hewston, T. A.; Chamberland, B. L. *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, *48*, 97.
- Shaju, K. M.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1505.
- Shaju, K. M.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R. *Solid State Ionics* **2002**, *152*~*153*, 69.
- Ardizzone, S.; Bianchi, C. L.; Tirelli, D. *Colloids Surf. A* **1998**, *134*, 305.
- Kim, J. M.; Chung, H. T. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3573.
- Kim, J. M.; Chung, H. T. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 937.
- Zhong, H.; Xu, H. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1123 (in Chinese).
(钟辉, 许惠, 化学学报, **2004**, *62*, 1123.)
- Aurbach, D.; Markovsky, B.; Levi, M. D.; Levi, E.; Schechter, A.; Moshkovich, M.; Cohen, Y. *J. Power Sources* **1999**, *81*~*82*, 95.
- Yoshi, M.; Xia, Y. Y.; Kumada, N.; Kumada, N.; Ma, S. *J. Power Sources* **2001**, *101*, 79.

(A0412087 PAN, B. F.; ZHENG, G. C.)