

# 锂离子电池正极材料 $\text{LiNiO}_2$ 的结构和性能\*

顾惠敏 翟玉春 田彦文 曹文玉

(东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004)

**摘要** 采用高温固相熔融加压法合成  $\text{LiNiO}_2$  正极材料,研究了助熔剂  $\text{LiNO}_3$  的加入量和反应体系中  $\text{O}_2$  压力对材料的结构和放电容量的影响.结果表明,随着  $\text{LiNO}_3$  加入量的增加,产物容量先增加后减小, $\text{LiOH}$  和  $\text{LiNO}_3$  摩尔比 0.9:0.1 时产物结构和容量性能最佳;增大反应体系中  $\text{O}_2$  压力,产物结构和放电容量均得到改善.对  $\text{LiNiO}_2$  进行循环性能检测,30 次循环后放电容量保持率为 81.8%,晶型保持很好,相变反应特征变得明显,但是充电平台电位降低.采用交流阻抗技术计算知  $\text{Li}^+$  在  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  活性材料中的扩散系数在  $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  数量级,扩散系数较大,因而在充放电过程中  $\text{Li}^+$  迁移扩散更容易,材料电化学活性提高.

**关键词** 无机非金属材料,锂离子电池,正极材料  $\text{LiNiO}_2$ ,高温固相熔融加压法,电化学性能,扩散系数

**分类号** TM912.9

**文章编号** 1005-3093(2007)01-0097-05

## Structure and properties of $\text{LiNiO}_2$ as cathode material for Li-ion battery

GU Huimin ZHAI Yuchun\*\* TIAN Yanwen CAO Wenyu

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

\* Supported by the Important Item of Science & Technology Department of Liaoning Province No.2003224005. Manuscript received October 31, 2006; in revised form December 24, 2006.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)83687731, E-mail:zhaiyc@smm.neu.edu.cn

**ABSTRACT**  $\text{LiNiO}_2$  cathode material was prepared through high-temperature solid-state melting pressuring method. The effects of  $\text{LiNO}_3$  addition and  $\text{O}_2$  pressure in reaction system on the structures and the discharge capacities of  $\text{LiNiO}_2$  products were investigated. The results showed that with the increasing of  $\text{LiNO}_3$  addition, discharge capacities of  $\text{LiNiO}_2$  products increased at first and then decreased. When the molar ratio of  $\text{LiOH}$  and  $\text{LiNO}_3$  is 0.9:0.1, the structure and discharge capacity are optimal. With the increasing of  $\text{O}_2$  pressure, structure and discharge capacity of  $\text{LiNiO}_2$  products were improved. Capacity conservation rate of  $\text{LiNiO}_2$  after 30 cycles is 81.8%, structure is kept very well, phase transformations are obvious, but the flat voltage in charge process decreased. Diffusion coefficients of  $\text{Li}^+$  in  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  calculated through AC method are at  $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  order, they are upper, which indicates that the transfer and diffusion of  $\text{Li}^+$  are easier during charge-discharge process, the electrochemical activity of material increases.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, Li-ion batteries, cathode material  $\text{LiNiO}_2$ , high-temperature solid-state melting pressuring method, electrochemical property, diffusion coefficient

$\text{LiNiO}_2$  是目前研究最广泛的一种锂离子电池用正极材料.一般多采用传统固相法合成<sup>[1~3]</sup>,以固体反应物为原料,在高温条件下直接反应生成电极材料. Tsutomu Ohzuku 等<sup>[1]</sup>使用传统固相法所得产物,放电过程工作电压为 3.5 V,放电容量为  $150\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Miaojun Wang<sup>[2]</sup>采用固相法合成

$\text{LiNiO}_2$ ,研究了合成过程中的反应,计算了产物的生成焓,但未做电化学性能研究. WEI Jinping 等<sup>[3]</sup>采用固相法分别在流动空气气氛和氧气气氛下合成  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_3$ ,通氧条件下制备的产物放电容量较高,为  $175\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .采用传统固相法,当温度超过  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{LiNiO}_2$ 分解生成  $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$ 和  $\text{O}_2$ ,部分  $\text{Ni}^{2+}$ 进入  $\text{Li}^+$ 的位置形成不具电化学活性的微小的局部立方岩盐相结构,从而使材料的性能降低;另一方面,进入锂位置的  $\text{Ni}^{2+}$ 阻碍  $\text{Li}^+$ 在锂单层中的二维固相扩散,阻碍电池反应的正常进行,导致  $\text{LiNiO}_2$

\* 辽宁省科技厅基金资助(2003224005)助项目.

2006年10月31日收到初稿;2006年12月24日收到修改稿.  
本文联系人:翟玉春,教授

不耐过充,热稳定性差,循环性能降低<sup>[4]</sup>.翟玉春等<sup>[5]</sup>以LiOH和Ni(OH)<sub>2</sub>为原料,采用传统固相法合成LiNiO<sub>2</sub>,Li/Ni摩尔比为1.15:1,当合成反应温度为750℃,反应时间12h时,所得理想产物的放电容量也只有140mAh·g<sup>-1</sup>.本文改进传统固相法,在原料中引入助熔剂LiNO<sub>3</sub>,提高在高温烧结过程中的O<sub>2</sub>压力,研究助熔剂加入量和氧压力对LiNiO<sub>2</sub>结构和性能的影响.

## 1 实验方法

按LiOH与LiNO<sub>3</sub>摩尔比0.95:0.05、0.9:0.1、0.85:0.15、锂与镍摩尔比1.1:1分别称取LiOH(AR)、LiNO<sub>3</sub>(AR)和NiO(AR),充分混合均匀后在30MPa的压力下压成直径25mm厚度5mm的压坯.将压坯置于刚玉瓷舟内在卧式管状炉中分两段烧结,采用程序控温仪自动控温.第一段烧结:以5℃·min<sup>-1</sup>的升温速度将压坯加热至650℃,在流动的氧气气氛中保温8h后随炉冷却,取出后研磨并压块,以便进行第二段烧结.第二段烧结:在加压条件下进行,反应体系内氧压为0.3~0.5MPa,升温速率5℃·min<sup>-1</sup>,恒温温度775℃,保温10h后压块随炉冷却,取出后研磨,即得到正极材料LiNiO<sub>2</sub>.

将制备出的正极材料LiNiO<sub>2</sub>与乙炔黑和PVDF按85:10:5(质量分数,%)的比例均匀混和,涂布在铝箔集流体上,制备正极片.以金属锂片为负极,以Celgard 2300型聚丙烯膜为隔膜,以1mol·L<sup>-1</sup>LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC(1:1)为电解液,组装出实验电池.用LAND CT2001A型电池测试系统(武汉金诺电子有限公司)测试实验电池的电化学容量和循环寿命.测试方法参照中华人民共和国国家标准GB/T 18287-2000中电池容量和寿命的测试制度进行.用日本D/MAX-3B型X射线自动衍射仪(CuK<sub>α</sub>)测定LiNiO<sub>2</sub>产物的XRD图谱,采用日本SSX-550型扫描电子显微镜观察产物的表面形貌,用1286电化学接口和1255高频响应分析仪进行交流阻抗(AC)研究.

## 2 结果与讨论

### 2.1 LiNO<sub>3</sub>加入量对LiNiO<sub>2</sub>结构和性能的影响

由图1可见,实验中得到的产物其衍射峰位置完

全符合JCPDS数据库中LiNiO<sub>2</sub>标准峰的位置,说明产物为六方晶系的层状化合物.随着LiNO<sub>3</sub>加入量的增大,I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub>的比值先增加后减小,大小符合完美结构的要求<sup>[1]</sup>,(I<sub>006</sub>+I<sub>102</sub>)/I<sub>101</sub>比值不变,相对应的首次循环放电容量先增加后减小,说明配料时加入部分LiNO<sub>3</sub>有利于提高材料放电比容量(表1).其原因是,在较低的温度下LiNO<sub>3</sub>分解生成Li<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>,NO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>都具有很强的氧化性,能促进合成反应过程中Ni<sup>2+</sup>向Ni<sup>3+</sup>的转变;同时,LiNO<sub>3</sub>在较低的温度下熔融<sup>[6]</sup>,熔融的LiNO<sub>3</sub>具有极强的渗透性,可以将反应物中两相固体颗粒表面湿润,大大增加反应物之间的有效接触,加速离子的扩散和迁移速度,使反应充分快速进行.但是,如果LiNO<sub>3</sub>加入量过大,熔融的LiNO<sub>3</sub>发生偏析,造成产物的物相组成不均,使实验电池的放电容量降低.在图1中,LiOH与LiNO<sub>3</sub>的摩尔比为0.9:0.1时产物的(006)、(102)和(018)、(110)两对衍射峰劈裂最明显,说明产物晶格发育完美,产物中阳离子排列有序,因此具有高的电化学活性.

### 2.2 氧压力不同对LiNiO<sub>2</sub>的结构和性能的影响

图2表明,随着氧压力的增加,I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub>、(I<sub>006</sub>+I<sub>102</sub>)/I<sub>101</sub>比值和产物首次循环放电比容量均增加,(006)、(102)和(018)、(110)两对衍射峰劈裂变得明显.高氧势易于将Ni<sup>2+</sup>氧化成Ni<sup>3+</sup>,减少了产

图1 不同LiNO<sub>3</sub>加入量时LiNiO<sub>2</sub>的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns for LiNiO<sub>2</sub> at different LiNO<sub>3</sub> additions

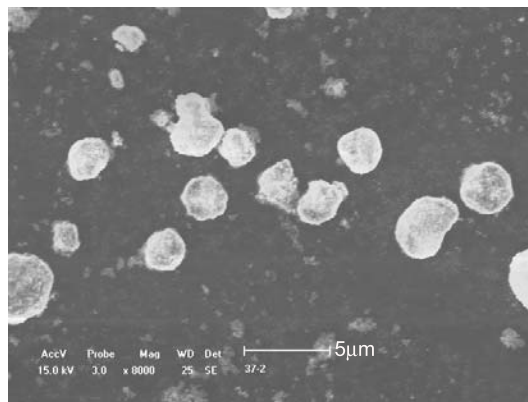
表1 I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub>和(I<sub>006</sub>+I<sub>102</sub>)/I<sub>101</sub>的比值和LiNiO<sub>2</sub>产物的首次循环放电比容量  
Table 1 Values of I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub>, (I<sub>006</sub>+I<sub>102</sub>)/I<sub>101</sub> and 1st discharge capacities of LiNiO<sub>2</sub> products

| Mole ratio of LiOH and LiNO <sub>3</sub>               | 0.95:0.05 | 0.9:0.1 | 0.85:0.15 |
|--|-----------|---------|-----------|
| I <sub>003</sub> /I <sub>104</sub>                     | 1.32      | 1.39    | 1.35      |
| (I <sub>006</sub> +I <sub>102</sub> )/I <sub>101</sub> | 0.63      | 0.68    | 0.69      |
| 1st discharge capacities/mAh·g <sup>-1</sup>           | 146.7     | 159.5   | 156.9     |

图 2 不同氧压力时  $\text{LiNiO}_2$  的 XRD 谱图Fig.1 XRD patterns for  $\text{LiNiO}_2$  at different  $\text{O}_2$  pressures表 2  $I_{003}/I_{104}$  和  $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$  的比值和  $\text{LiNiO}_2$  产物的首次循环放电比容量Table 2 Values of  $I_{003}/I_{104}$ ,  $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$  and 1st discharge capacities of  $\text{LiNiO}_2$  products

| $\text{O}_2$ pressure/MPa                                | 0.3   | 0.4   | 0.5   |
|--|-------|-------|-------|
| $I_{003}/I_{104}$  | 1.31  | 1.40  | 1.39  |
| $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$                              | 0.67  | 0.69  | 0.70  |
| 1st discharge capacities/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ | 142.2 | 160.6 | 161.8 |

物中阳离子混排的发生, 使产物晶格趋于完整, 产物中各种离子含量趋于化学计量比. 而且, 采取增加氧压力的方法还能有效抑制  $\text{LiNiO}_2$  的分解, 使产物的放电容量提高. 但是, 当反应体系中氧气压力达到 0.4 MPa 时, 产物晶格中离子排列已经很有序, 晶格结构已经很规则, 产物也具有较高的电化学性能, 因而再增加氧压力对材料性能影响不大, 首次放电容量仅提高  $1.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . (表 2).

图 3  $\text{LiNiO}_2$  产物的 SEM 图Fig.3 SEM photograph for  $\text{LiNiO}_2$  product

### 2.3 $\text{LiNiO}_2$ 产物的电化学性能

$\text{LiOH}$  与  $\text{LiNO}_3$  的摩尔比 0.9:0.1、反应体系氧分压 0.4 MPa 时,  $\text{LiNiO}_2$  产物的形貌规则、清晰, 呈类球形的颗粒 (图 3), 其流动性好, 易于匀浆涂覆制作正极片.

使用改进的固相法 (或高温固相熔融加压法),  $\text{LiNiO}_2$  产物的首次循环充放电容量分别为 224.9 和  $182.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 库仑效率为 80.9% (图 4a); 损失掉的 19.1% 是由于部分脱出的  $\text{Li}^+$  到达负极后, 在放电过程中在负极表面参与形成一层固体电解质界面层 (SEI 膜)<sup>[7]</sup>; 第 30 次充放电容量分别为 150.7 和  $149.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 库仑效率 98.9%, 不可逆容量很小, 容量保持率为 81.8% (图 5). 首次充电过程的容量微分曲线上有一个高峰, 对应电位 3.74 V, 说明充电过程的平台电位为 3.74 V (图 5). Megahed 等<sup>[8]</sup> 认为, 此时活性物质由六方晶型 (第一种六方晶型) 向单斜晶型转变. 放电过程中 3.69 V 处对应有一宽峰, 为活性物质放电时的还原峰, 说明放电过程的

图 4  $\text{LiNiO}_2$  产物第一次和第三十次循环充放电曲线 (a) 及容量微分曲线 (b)Fig.4 1st and 30th charge-discharge (a) and capacity differential (b) curves for  $\text{LiNiO}_2$  product

图5 LiNiO<sub>2</sub> 的循环特性曲线Fig.5 Cycling performance curve for LiNiO<sub>2</sub>图6 不同嵌锂量时 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 的阻抗谱图Fig.6 Impedance spectras for Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> at various lithium content *x*(a) *x*=0.1, (b) *x*=0.2, (c) *x*=0.4, (d) *x*=0.5

平台电位为 3.69 V, 此时活性物质由单斜晶型向第一种六方晶型转变. 充电过程容量微分曲线上 3.98 V 位置有一非常小的氧化峰, 此处活性位置晶型由单斜向第二种六方晶型转变, 相对应在放电容量微分曲线上 3.96 V 位置有一小的还原峰. 这两个峰都非常小, 几乎不可见, 说明用高温固相熔融加压法合成的材料在充放电过程中只有一对充放电平台, 从另一方面表明材料有非常好的晶体结构, 晶格中各种离子排列规整有序, 材料为接近化学计量比产物. 同时, 首次循环充电过程容量微分曲线上的高电位区, 4.20 V 和 4.23 V 位置还有两个小的氧化峰, 但在放电过程容量微分曲线上只有 4.17 V 位置有一小还原峰与 4.20 V 的氧化峰对应. 说明 4.23 V 处氧化峰是不可逆的, 即活性物质在初始放电时存在不可逆容量损失; 不可逆氧化峰小, 说明不可逆容量损失也小. 第 30 次循环放电过程容量微分曲线与第 1 次放电容量微分曲线相似, 说明 30 次循环后材料晶体结构保持很好, 没有塌陷和畸变, 但充电过程容量微分曲线氧化峰的位置变化很大. 第一种六方晶型向单斜晶型转变的电压由第 1

次循环时的 3.74 V 降到 3.59 V, 说明随着充放电循环的进行, 活性物质充电平台电位降低. 经过 30 次循环后, 氧化峰和还原峰的对称性增强, 说明活性物质充放电反应趋于平稳, 相变反应特征变得明显.

由图 6 可见, 高频区半圆的半径随着 Li<sup>+</sup> 插入量的增加而增加, 达到 0.5 后又随着 Li<sup>+</sup> 插入量的增大而减小. 说明在嵌锂初始阶段, 随着 Li<sup>+</sup> 插入量的增加, 材料的阻抗增大. 在初始阶段, 随着 Li<sup>+</sup> 插入量的增加, 材料晶格中离子数目增多, 离子排列逐渐有序化, 阳离子电荷之间的静电排斥作用增强, 使 Li<sup>+</sup> 在活性材料中的扩散变得困难, 阻抗增大; 当阻抗达到一定值后, 随着 Li<sup>+</sup> 的继续插入, 材料逐渐被活化, 阻抗降低.

使用公式  $\sqrt{D_{\text{Li}^+}} = \frac{V_m \cdot dU/dx}{\sqrt{2} \cdot ZFA\delta}$  可求取不同嵌锂量时 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 材料中 Li<sup>+</sup> 的扩散系数  $D_{\text{Li}^+}$ <sup>[9]</sup>, 其中  $V_m$  为活性材料的摩尔体积,  $dU/dx$  为放电电压 ( $U$ ) ~ Li<sup>+</sup> 插入量 ( $x$ ) 曲线的斜率,  $Z$  为扩散离子所带的电荷数,  $F$  为法拉第常数,  $A$  为电极的活性物质表面积,  $\delta$  为 Warburg 电阻系数. 根据公式  $Z_w = Z_i - jZ_j = \delta/\sqrt{\omega} - j\delta/\sqrt{\omega}$ , 用 Warburg 阻抗的实部 ( $Z_i$ ) 对  $\omega^{-1/2}$  作图, 曲线斜率即为  $\delta$ . 表 3 为不同锂插入量时 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 材料中 Li<sup>+</sup> 的扩散系数, 由表 3 可见, 随着 Li<sup>+</sup> 插入量的增加, Li<sup>+</sup> 在 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 活性材料中的扩散系数减小, 这是因为随着 Li<sup>+</sup> 的嵌入, 材料晶格中离子数目增多, 离子之间静电作用增强, Li<sup>+</sup> 扩散变得困难. 魏进平等<sup>[3]</sup> 使用 PSCA 方法计算出空气气氛下合成的 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 材料中 Li<sup>+</sup> 的脱出扩散系数为  $0.78 \times 10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , 在氧气氛中合成的材料脱出扩散系数为  $1.69 \times 10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , 比本实验结果小 3 个数量级. 这说明, 用高温固相熔融加压法制备的正极材料具有规整的晶体结构, 在充放电过程中 Li<sup>+</sup> 迁移扩散更容易, 材料具有更好的电化学活性. 文衍宣等<sup>[10]</sup> 采用 AC 方法计算 LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 材料中 Li<sup>+</sup> 的扩散系数在  $10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  数量级. 可见, Li<sup>+</sup> 在 Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub> 材料中的扩散系数基本在  $10^{-8} \sim 10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  数量级范围内.

表3 不同嵌锂量时 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 中 Li<sup>+</sup> 的扩散系数Table 3 Diffusion coefficients of Li<sup>+</sup> for Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> at different lithium content *x*

| <i>x</i>  | 0.1  | 0.2  | 0.4  | 0.5  |
|---|------|------|------|------|
| $D_{\text{Li}^+}/10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | 5.97 | 4.96 | 4.12 | 3.55 |

### 3 结 论

在传统高温固相法基础上, 向反应原料中加入助熔剂能够使反应充分快速进行, 得到的 LiNiO<sub>2</sub> 产物晶格更加规整, 放电容量明显提高. 但是 LiNO<sub>3</sub> 加入

量过多,使产物的物相组成不均,放电容量降低.提高反应体系中的氧压力能有效抑制  $\text{LiNiO}_2$  的分解,使产物的放电容量提高.30次循环后  $\text{LiNiO}_2$  的放电容量保持率为 81.8%,表明其晶体结构保持很好,没有塌陷和畸变.  $\text{Li}^+$  在  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  活性材料中的扩散系数在  $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  数量级,表明用高温固相熔融加压法制备的正极材料具有规整的晶体结构,具有更好的电化学活性.

### 参 考 文 献

- 1 Tsutomu Ohzuku, Atsushi Ueda, Masatoshi Nagayama. Electrochemistry and structural chemistry of  $\text{LiNiO}_2$  ( $R\bar{3}m$ ) for 4 volt secondary lithium cells[J], J. Electrochem. Soc., **140**, 1862(1993)
- 2 Miaojun Wang, Alexandra Navrotsky. Enthalpy of formation of  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  and their solid solution  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , Solid State Ionics, **166**, 167(2004)
- 3 WEI Jinping, WANG Xiaoyu, SUN Xin, ZHAI Jinling, YAN Jie, The effect of different synthesis condition on the structure and properties of  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$  cathode materials, Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis, **37**, 66 (2004)  
(魏进平, 王晓宇, 孙欣, 翟金铃, 阎杰, 合成条件对  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$  正极材料结构与性能的影响, 南开大学学报, **37**, 66(2004))
- 4 GUO Bingkun, XU Hui, *Li-ion Battery*, (Changsha: Central South University of Technology Press, 2002) p.93  
(郭炳琨, 徐徽, 锂离子电池, (长沙, 中南大学出版社, 2002) p.93)
- 5 TIAN Yanwen, ZHAI Xiuqing, GAO Hong, ZHAI Yuchun, Preparation and electrochemical behavior of  $\text{LiNiO}_2$  as cathode materials in secondary lithium ion battery, J. Inorganic Materials, **14**, 483(1999)  
(田彦文, 翟秀静, 高虹, 翟玉春, 锂离子电池正极材料  $\text{LiNiO}_2$  的制备和性能研究, 无机材料学报, **14**, 483(1999))
- 6 Chang Chunchieh, N. Scarr, P.N. Kumta. Synthesis and electrochemical characterization of  $\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Ni}, \text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ ) for rechargeable lithium ion batteries, Solid State Ionics, **112**, 329(1998)
- 7 ZHAO Yujuan, CHEN Yanbin, DU Cuiwei, YU Zhongbao, Study of  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  as cathode material for lithium-ion battery, Chinese J. Power Sources, **26**, 56(2002)  
(赵煜娟, 陈彦彬, 杜翠薇, 余仲宝, 锂离子蓄电池正极材料  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  的研究, 电源技术, **26**, 56(2002))
- 8 Sid Megahed, Bruno Scrosati, Lithium-ion rechargeable batteries, J. Power Sources, **51**, 79(1994)
- 9 C.Ho, I.D.Raistrick, R.A.Huggins. Application of AC techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films, J. Electrochem. Soc., **127**, 343 (1980)
- 10 WEN Yanxuan, ZHENG Jinping, TONG Zhangfa, XUE Minhua, Study on the capacity model of  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  in galvanostatic charge-discharge processes, Materials Review, **19**, 122(2005)  
(文衍宣, 郑锦平, 童张法, 薛敏华,  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  的恒流充放电容量模型研究, 材料导报, **19**, 122(2005))