

锂离子电池用 5 V 正极材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 的性能张春玲¹ 江卫军¹ 张晶¹ 其鲁^{1,2,*}

(¹ 中信国安盟固利新能源科技有限公司, 北京 102200; ² 北京大学化学与分子工程学应用化学系, 新能源材料与
技术实验室, 北京 100871)

摘要: 以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用液相共沉淀法合成尖晶石结构 5 V 正极材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 。所制备的材料在电压范围为 3.0–5.0 V, 放电电流密度为 $0.50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 采用两段法制备的材料的首次放电容量最高, 其首次放电容量可达 $129.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 放电电流密度为 $2.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 最大放电容量可达 $127.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 采用三段法制备的材料循环性能最好, 50 次循环之后容量没有衰减。材料的振实密度可达 $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。初步探索了高电压正极材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 在以石墨为负极时的循环性能。在放电电流密度为 $2.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 200 次循环后容量保持率为 67%, 平均每次衰减率为 1.7%。

关键词: 锂离子电池; 共沉淀; 5 V 正极材料; 尖晶石 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

中图分类号: O646

Performance of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ as 5 V Cathode Material for Lithium-ion Battery

ZHANG Chun-Ling¹ JIANG Wei-Jun¹ ZHANG Jing¹ QI Lu^{1,2,*}

(¹CITIC Guoan Mengguli New Engery Technology Co. Ltd., Beijing 102200, P. R. China; ²New Energy Material and
Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, College of Chemical and Molecular Engineering, Peking
University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: The product $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ with cubic spinel structure was synthesized by a chemical co-precipitation method. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ were used as the initial materials. The $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ powder was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, tap density testing and electrochemical testing. The $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ material synthesized by two-stage process delivers a discharge capacity of $129.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and $127.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ in the range of 3.0–5.0 V at the discharge current density of $0.50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $2.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ individually. The material synthesized by three-stage process has a perfect cycle performance. Its discharge capacity can retain more than 98% of the initial capacity after 50 cycles between 3.0 and 5.0 V. Tap density of the material synthesized by three-stage process reaches $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. In addition, the cycle performance of material synthesized was discussed with graphite as the anode. The average numerical decrement of discharge capacity is 1.7% after 200 cycles at the discharge current density of $2.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Key Words: Lithium ion battery; Co-precipitation; 5 V Cathode material; Spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

目前所使用的锂离子电池正极材料如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 以及新型的镍钴锰三元材料的电压大约为 4 V^[1,2], 需要较高电压时, 必须将多个以上述材料作为正极的电池串联在一起使用, 这样会为维护和使用带来诸多的不便。如果能将正极材料的电压提高,

从而提高电池的输出电压, 那么就可以减少电池串联的个数, 而且可以大幅提高电池的功率密度。研究发现, 阳离子如 Cr、Co、 Ni^{3+} 、Cu、 Fe^{4+} 取代尖晶石结构的 LiMn_2O_4 中部分锰离子后所形成的 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$, 除在 4 V 区域有一电压平台外, 在 5 V 附近会出现

*Corresponding author. Email: qilu@pku.edu.cn; Tel: +8610-62751000

一个较大的电压平台. 而 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 则消除了 4 V 平台, 只有 5V 电压平台. 研究发现, 在这些材料中, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电化学性能相对较好^[5]. 但是单纯的 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 的循环性能较差, 而且其倍率性能还不能满足要求, 需要进一步提高大电流放电性能^[6]. 在国内, 高电压正极材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 以碳为负极时的电化学性能很少有报道. 日本曾报道过 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 以碳为负极时的电化学性能. 本文以 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 为基础, 通过在此材料中掺杂元素铜, 改善了材料的循环性能, 同时也提高了其在较大电流下放电性能, 此材料在以碳为负极时的循环性能相对较好.

1 实验

1.1 材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 的制备

将硫酸锰、硫酸镍和氯化铜按照不同比例混合后溶解在去离子水中, 配制成总浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液, 将 NaOH ($4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制成混合溶液作为沉淀剂, 将硫酸锰、硫酸镍和氯化铜的混合溶液与沉淀剂同时使用恒流泵加入到盛有 1000 mL 去离子水的反应釜中进行反应. 反应过程中严格控制体系的温度、pH、搅拌速度和滴加速度, 反应结束后生成的沉淀经洗涤、过滤后, 在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 得到镍锰铜的复合氢氧化物 $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25-x}\text{Cu}_x(\text{OH})_2$.

将上述所制备的镍锰铜复合氢氧化物与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按一定比例混合均匀后在空气气氛中进行高温反应, 产物随炉冷却至室温后研磨过筛. 采用三段法制备 1# 样品, 将上述所得到的镍锰铜复合氢氧化物与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合后在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h, 冷却研磨后在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 再反应 2 h, 最后在 $880 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行高温反应 7 h 后随炉冷却, 研磨过筛, 得到 1# 样品; 采用两段法制备 2# 样品, 将镍锰铜复合氢氧化物与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合后在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h, 然后在 $880 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行高温反应 7 h 后随炉冷却, 研磨过筛, 得到 2# 样品; 采用直接反应法制备 3# 样品, 将镍锰铜复合氢氧化物与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合后直接在 $880 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行高温反应 7 h 后随炉冷却, 研磨过筛, 得到 3# 样品.

1.2 材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 的电化学性能测试

将上述所制备的材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 与导电碳黑(4%)和 PVDF(聚偏二氟乙烯)(6%)混合后, 涂在铝箔上, 作为电池的正极; 以金属锂片或石墨作为

负极; 隔膜为 PP(聚丙烯)/PE(聚乙烯)/PP 三层复合材料; 电解液是 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 (六氟磷酸锂)/EC(乙烯碳酸酯)+EMC(碳酸甲乙酯)+DMC(碳酸二甲酯)(1:1:1). 在充满氩气的手套箱中组装成模拟电池. 用蓝电 CT-2001A 检测仪进行常温恒流充放电测试. 首次放电电流密度为 $0.50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (以石墨为负极时前 5 次充放电电流密度为 $0.50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 循环放电电流密度为 $2.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电压范围 3.0–5.0 V.

1.3 材料形貌和结构分析

采用扫描电子显微镜 (JEOL JSM-5600LV) 观察产物的形貌; 产物的结构采用 X 射线衍射仪 (MultiFlex) 进行测试.

1.4 产物的振实密度测试

将样品装入 20 mL 量筒中, 记录样品的质量, 然后振动至样品体积不再变化为止, 记录样品的体积, 即可计算出样品的振实密度.

2 结果与讨论

2.1 产物的形貌和结构分析

在不同条件下制备三个样品 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 的 XRD 谱图如图 1 所示. 根据 Kim 等^[7] 的研究, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 是立方尖晶石结构 ($F3dm$), Li 占据 8a 位置, Ni 和 Mn 占据 16d 位置, 氧占据 32e 位置. Cu 取代部分 Ni 后进入八面体的 16d 位置. 由图 1 可以看出, 所制备的样品具有立方尖晶石结构, 由单一相组成, 不含有杂质相. 在 1# 样品和 2# 样品的 XRD 谱图中, (220) 衍射峰完全消失. LiMn_2O_4 谱图上 (220) 衍射峰的存在标志着尖晶石骨架中有部分的阳离子, 即 Li^+ 和 Mn^{3+} 晶格位置混排, Li^+ 出现在

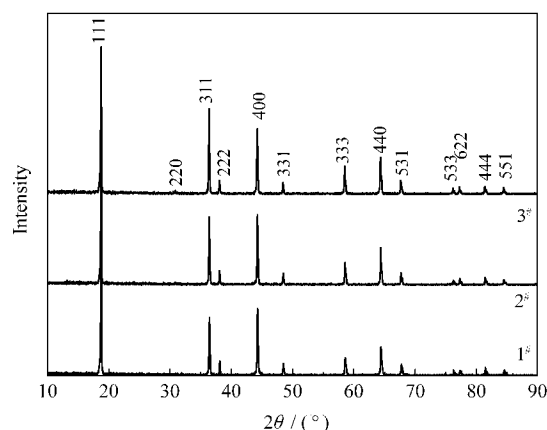


图 1 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 的 XRD 图谱
Fig.1 X-ray diffraction patterns (XRD) of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

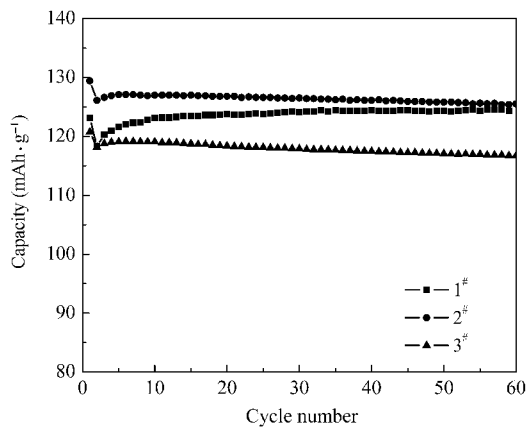


图 2 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 以锂为负极时的循环性能曲线
Fig.2 Cycle behavior of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ synthesized by different process with lithium as anode

16d 位, 而 Mn^{3+} 则存在于 8a 位。(220)峰完全消失, 说明在这两个样品中, Li^+ 和少量 Mn^{3+} 的分布排列有序, 它们分别处于四面体的 8a 位置和八面体 16d 位置^[9]。由 Powderx 软件计算出 1#、2# 和 3# 样品的晶胞参数, 如表 1 所示。3#、2#、1# 样品的晶胞参数依次降低。利用三段法制备的 1# 材料的晶胞参数最小, 其循环性能最好(材料在刚开始放电时容量随循环的进行不断的上升, 计算容量保持率是以第五次的放电容量为基准), 50 次循环之后容量基本保持不变。在循环过程中充放电状态的体积变化减小有利于充放电时尖晶石结构的稳定, 稳定的结构保证了循环性能提高^[9]。晶胞参数收缩, 提高了 Mn—O 键的强度, 也使得尖晶石材料的三维隧道结构更为牢固, 所以其循环性能最好。而直接进行高温反应所得的 3# 样品的晶胞参数最大, 在充放电过程中体积变化较大, 破坏了材料的尖晶石结构, 因此循环性能较差。三个样品的循环性能曲线如图 2 所示。

提高材料的压实密度可以大幅度提高电池的体积比能量, 而振实密度的大小与压实密度有紧密的关系, 所以提高材料的振实密度可以提高电池的体

表 1 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 的晶胞参数、容量保持率和振实密度

Table 1 Lattice constants, capacity retention and tap density of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

Sample	Lattice constant	Capacity retention after 50 cycles	Tap density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
1#	8.1765	100%	2.1
2#	8.1808	99.60%	2.0
3#	8.1865	98%	1.9

积比能量。如表 1 所示。采用三段法制备的样品的振实密度最大, 可达到 $2.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 直接进行高温反应所得样品的振实密度最小。样品的 SEM 如图 3 所示。由图 3 可以看出, 产物呈球形颗粒, 粒径主要集中在 $8\text{--}10 \mu\text{m}$ 之间。颗粒内部由微小晶粒聚集在一起。1# 样品和 2# 样品的晶粒聚集的比较密实, 而 3# 样品的晶粒聚集的比较疏松, 这也是导致其振实密度较小的原因。

2.2 样品的电化学性能

图 3 是样品在室温下的容量循环曲线。充放电电压范围为 $3.0\text{--}5.0 \text{ V}$, 首次充放电电流密度为 $0.50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 循环充放电电流密度分别为 1.00 和 $2.00 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。1#、2# 和 3# 样品的初始放电容量分别为 123.4 , 129.4 和 $121.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。循环 50 次后各自的容量保持率如表 1 所示。从图 2 可以看出, 放电电流密度为 $2.00 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 初始放电容量较低, 随着循环次数的增加, 容量有所增加, 达到最大值后慢慢衰减。而 1# 样品在 50 次循环之后放电比容量仍未达到最大值。

循环初期, 在充电过程中 Li^+ 从四面体的 8a 位置发生脱嵌, 但并不是所有的 Li^+ 都从正极材料中脱嵌而迁移到金属锂负极, 有一部分锂离子没有发生脱嵌而留在正极材料中。随着循环的进行, 材料中锂离子所占据的 8a 位置发生活化, 原来不能进行脱出的 Li^+ 也发生脱嵌使得材料的充电容量不断升高。

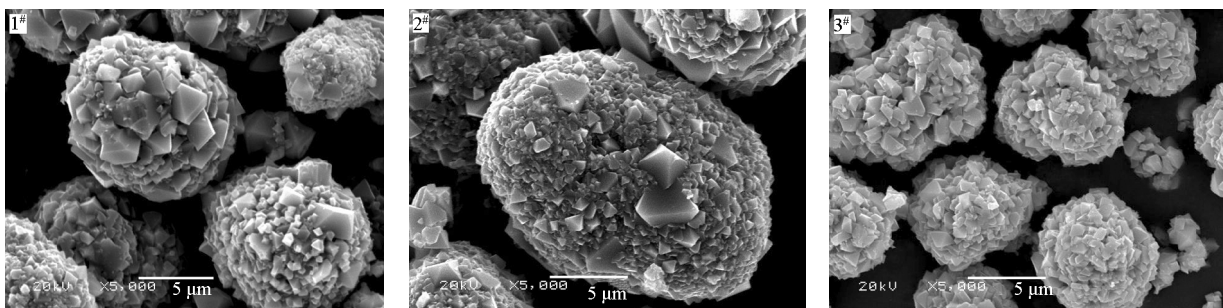


图 3 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ obtained by different synthesis process

在放电过程中, 沉积在金属锂负极表面的锂不断溶解而迁移到正极, 在这一过程中基本不存在锂的损失(早期已经形成 SEI 膜), 充电容量与放电容量相当, 充放电效率都在 99% 以上, 所以其放电容量也随着循环的进行而不断升高. 经过一段时间的循环, 能够参与在正负极之间迁移的 Li^+ 在正极材料中已完全发生脱嵌和嵌入, 放电容量达到最大值. 在以后的循环中, 材料的放电容量发生正常的衰减.

图 4 是 1# 样品在不同的放电电流密度下的放电曲线(材料已经在 $2.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下循环 50 次). 由图 4 可以看出, 采用三段法所制备的材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 随着放电电流密度的增加, 其放电比容量略有降低, 在大电流($4.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)下放电性能较好, 其放电容量为电流密度 $0.30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的 97.5%. 电压平台随着放电电流密度的增加而略有下降, 可能是因为放电电流密度增加, 电极的极化加剧, 而电荷运动速度往往大于电极反应速度, 在电极反应中极化作用超过去极化作用而占主导地位, 电极反应的不可逆程度越来越大, 电压随着电流的增加而降低.

2.3 材料以石墨为负极时的电化学性能

图 5 是样品在以石墨为负极时的首次充放电曲线. 在以石墨为负极时, 电流密度为 $0.50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 材料的首次放电容量为 $107 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次充放电效率为 85.1%. 电压平台在 4.5 V 左右. 在首次充电过程中, 从正极材料脱嵌的锂离子有一部分提供给石墨负极在其表面形成 SEI 膜, 其余的锂离子才是真正参与正负极间嵌入-脱出所需要的锂, 使得电池的

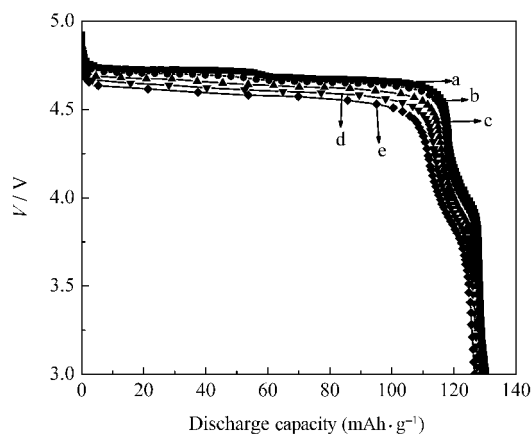


图 4 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 在不同放电电流密度下的放电曲线
Fig.4 Discharge curves of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ at different discharge current density with lithium as anode

a) $0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; b) $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; c) $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; d) $3.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; e) $4.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; lithium as cathode

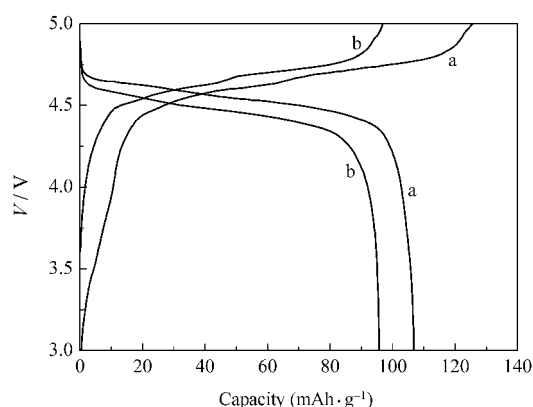


图 5 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 以石墨为负极时的充放电曲线
Fig.5 Charge and discharge curves of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ with graphite as the anode
a) $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; b) $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

首次效率较低. 另外, 石墨负极的首次充放电效率(约 88%)较低, 也是电池的首次充放电效率偏低的原因. 电流密度为 $2.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 首次放电容量为 $95.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电效率为 98.8%. 电压平台在 4.4 V 左右. 经过前五次充放电 ($0.50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 循环过程, 在石墨负极表面形成了较为稳定的 SEI 膜, 锂离子的嵌入-脱出基本稳定, 不存在其他的锂离子损失, 所以其充放电效率较高.

图 6 是 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 分别以金属锂和以石墨为负极时的循环性能曲线(电流密度: $2.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 约 1.3C). 以金属锂为负极时循环性能很好, 经过 200 次循环后容量没有衰减, 以石墨为负极时, 50 次循环之后容量保持率在 90% 以上, 200 次循环之后容量保持率为 67%, 平均每次衰减率为 1.7‰. 在

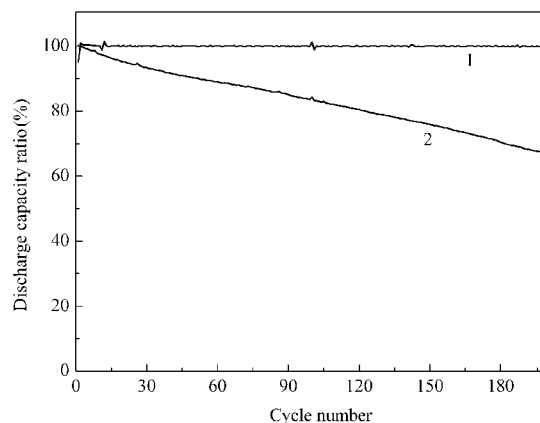


图 6 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 以金属锂和石墨为负极的循环性能

Fig.6 Cycle behavior of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ with lithium and graphite as the anode individually

1) lithium as anode; 2) graphite as anode

以金属锂为负极时,锂离子在负极发生的是沉积-溶解过程,除了形成 SEI 膜所需的锂外,不存其他的锂离子损失,而充放电初期已经形成了稳定的 SEI 膜,所以在以后的循环过程中,容量基本没有变化.而在以石墨为负极时,锂离子在负极发生的是插入-脱插过程,在充放电过程中,电解液与负极和正极之间发生较为复杂的化学反应造成其容量衰减较快,具体原因有待进一步研究.未掺杂铜的材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 在经过 30 次充放电循环之后,其放电容量只有初始放电容量的 30% 左右,容量衰减很快,而掺杂铜元素的材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 在经过 30 次循环之后容量保持率为 93.4%,其容量保持率比未掺杂铜的材料提高了 2 倍.因此,掺杂铜元素之后,材料在以碳为负极时的循环性能得到了很大的改善.

3 结 论

采用不同的方法合成的材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 具有立方尖晶石结构,且为单一相.在以金属锂为负极时的循环性能较好,采用三段法所制备的材料循环性能最好,而且其振实密度最大,可达到 $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.材料在大电流下(电流密度为 $4.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)放电性能较好,其放电容量是电流密度为 $0.30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时放电容量的 97.5%,表现出较好的倍率放电性能.材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 在以石墨为负极时,200 次循环后容量平均每次衰减率为 1.7‰,其容量

保持率比未掺铜的材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 提高了近 2 倍,其电压平台在 4.4 V 左右,是一种很有应用前景的锂离子电池正极材料.

References

- 1 Ye, N. Q.; Liu, C. J.; Shen, S. Y. *Journal of Inorganic Materials*, **2004**, **19**(6): 1217 [叶乃清,刘长久,沈上越.无机材料学报, **2004**, **19**(6): 1217]
- 2 Zhou, Y. F.; Zhong, H. *Development and Application of Materials*, **2003**, **18**(2): 34 [周燕芳,钟辉.材料开发与应用, **2003**, **18**(2): 34]
- 3 Wu, X.; Kim, S. *J. Power Sources*, **2002**, **109**: 53
- 4 Shigemura, H.; Sakaebe, H.; Kageyam, H.; Kobayashi, H.; West, A.; Kanno, R.; Mormoto, S.; Nasu, S.; Tabuchi, M. *J. Electrochem Soc.*, **2001**, **148**: A730
- 5 Wu, Y. P.; Dai, X. B.; Ma, J. Q.; Cheng, Y. J. *Lithium-ion secondary battery—Practice and application*. Beijing: Chemistry Industry Press, 2004: 206–208 [吴宇平,戴晓兵,马军旗,程预江.锂离子电池——应用与实践.北京:化学工业出版社, 2004: 206–208]
- 6 Ariyoshi, K.; Yamamoto, S.; Ohzuku, T. *Journal of Power Sources*, **2003**, **119-121**: 959
- 7 Kim, J. H.; Myung, S. T.; Yoon, C. S.; Kang, S. G.; Sun, Y. K. *Chem. Master*, **2004**(16): 906
- 8 Zhan, H.; Zhou, Y. H. *Electrochemistry*, **2002**, **8**(2): 165 [詹晖,周运鸿.电化学, **2002**, **8**(2): 165]
- 9 Yi, T. F.; Hu, X. G.; Huo, H. B.; Gao, K. *Rare Metal Material and Engineering*, **2006**, **35**(9): 1350 [伊廷锋,胡信国,霍慧彬,高昆.稀有金属材料与工程, **2006**, **35**(9): 1350]