

多元掺杂尖晶石型 $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 正极材料的电化学特性

唐致远^{*,1} 卢星河^{1,2} 张娜¹

(¹ 天津大学化工学院, 天津 300072)

(² 河北工程学院理学院, 邯郸 056038)

关键词: 锂离子电池; 多元复合掺杂; 正极材料; 电化学性能

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1427-06

Electrochemistry Performance for the Multiple Doping Spinel Type $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$

TANG Zhi-Yuan^{*,1} LU Xing-He^{1,2} ZHANG Na¹

(¹ School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

(² College of Science, Hebei University of Engineering, Handan 056038)

Abstract: The effect of doping on the electrochemical performance was studied for spinel type $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ used as cathode material in lithium-ion battery. TG/DTA curves of the precursor (the raw materials) doped with different elements were studied. The spinel materials $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$, $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{Cl}_{0.02}\text{O}_{3.98}$, $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{La}_{1.02}\text{Mn}_{1.97}\text{Cl}_{0.02}\text{O}_{3.98}$, $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$, were prepared by solid-state reaction method after the pretreatment of conversion under low temperature and uniform mixing. X-ray diffraction patterns showed that all the samples had perfect spinel structure. SEM indicated that the particles of the samples had uniform size and were distributed evenly. The results of the charge/discharge curves showed that $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$ had better performance than other materials according to the inhibition of decline of reversible capacity of spinel $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$. Therefore, cycle performance had been improved so obviously that 93.9% of the initial capacity were preserved after 100 cycles. Furthermore, electrochemical impedance tests were carried out with the spinel $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$ as working electrode, Lithium as counter electrode and reference electrode. Results showed that this material possessed good charge/discharge reversible capability and had the lowest impedance in 3.95~4.25 V range (on the stage of charge / discharge).

Key words: lithium-ion batteries; multiple-composite doped spinel; cathode material; electrochemical characterization

0 引言

由于金属钴资源的短缺, 尤其是钴化合物对环境的污染以及钴酸锂正极材料大电流充放电的安全性等问题, 研发性能优良、可取代 LiCoO_2 的新一代

锂离子电池正极材料具有十分重要而深远的意义^[1-3]。研究发现^[4-7]: 尖晶石型锰酸锂 LiMn_2O_4 作为新一代正极材料具有诸多的优点: (1) 天然锰资源十分丰富、价格低廉且低毒污染小; (2) 该正极材料的合成工艺简单、易工业化^[1-7]; (3) 较高的放电电位和比

收稿日期: 2005-03-06。收修改稿日期: 2005-05-26。

国家自然科学基金(No.20273047)和教育部博士点基金(No.20020056045)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zytang@tju.edu.cn, Tel: 022-27892832

第一作者: 唐致远, 男, 59岁, 硕士, 教授, 博导; 研究方向: 电化学电源与绿色新型能源材料。

容量等。但目前尖晶石型锰酸锂材料也存在一些影响商业化应用的缺陷和不足,如充放电可逆容量衰减快、电化学性能不稳、锰的溶解以及材料结构的转变与“塌陷”、Jahn-Teller 效应等^[1,5-10]。近十几年的科研成果表明^[1-4,6,11-17],当在 LiMn_2O_4 中掺杂某些杂质离子 $\text{M}(\text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ 等)或 $\text{Q}(\text{F}^-, \text{Cl}^-$, 下同)等可较好改善材料的电化学特性。李建刚^[6]的研究结果表明掺杂 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 可增加材料的结构稳定性;Amatucci 等^[17]指出掺杂 F 的材料不仅能保持甚至可增加材料的充放电容量及稳定材料结构;我们^[2,3,13]也曾对掺杂 Co^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 La^{3+} 、 F^- 、 Cl^- 等元素的材料进行了研究,效果明显。结果还表明两种以上元素的掺杂会因协同作用可得到优良电化学性能的正极材料。本文采用同时多元素复合掺杂少量 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 La^{3+} 、 F^- 、 Cl^- 分别取代中 Mn^{3+} 、 O^{2-} ,并以高温固相法合成了尖晶石型正极材料 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_a\text{Cr}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ ($x=a+b+c=0, 0.01, 0.02, 0.04$; $y=0, 0.02$, 下同),XRD 表征了所合成材料的晶体结构,SEM 表征了材料的表观形状,并经过充放电循环实验等手段研究了掺杂材料的电化学性能和循环性能。

1 实验部分

1.1 多元素掺杂尖晶石型 $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 的制备

按照 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{Q}_{0.02}\text{O}_{3.98}$ 、 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{La}_{1.02}\text{Mn}_{1.97}\text{Cl}_{0.02}\text{O}_{3.98}$ 和 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ (Q 为 Cl 、 F) 的化学计量式配比称取相应重量的单水氢氧化锂(工业级)、四氧化三锰(工业级)和相应掺杂元素的氧化物或锂化物(均为分析纯)置于玛瑙研钵中研磨均匀;通过 TG-DTA 过程曲线(日本理学标准型 TG-DTA 分析仪,升温速率: $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;参比物: Al_2O_3 ;温度范围:室温~ $800\text{ }^\circ\text{C}$)分析研究了在升温过

程中原料的吸热和放热等热化学及相变特征(图 1),据此制定高温固相合成的工艺路线。先于 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 下预处理 $10\sim 24\text{ h}$,之后自然冷却至室温取出二次研磨;再将试样置于电阻炉中于 $750\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 48 h (空气气氛),再缓慢降至室温,经轻度研磨得活性正极材料。为了达到高温合成的良好效果和掺杂元素的均匀分散,视不同情况的需要再对材料进行相应的预处理,如压实等。

1.2 多元素掺杂尖晶石型 $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 的充放电实验

正极极片:将合成的活性正极材料、乙炔黑、PTFE 乳液按一定比例(比例: $85:10:5$, wt%)以乙醇为分散剂、经超声分散后混合均匀,低温下蒸发溶剂并制成面团状,擀压成约 0.5 mm 厚的薄片再裁成直径为 10 mm 的圆片,然后在 $12\sim 15\text{ MPa}$ 的压力下将其压于集流体 Al 箔上,于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下真空干燥 $12\sim 24\text{ h}$ 得正极极片;金属锂作为负极(材料)极片;电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6$ 的 EC+DEC+DMC ($1:1:1$, V:V)溶液,隔膜采用美国 Celgard 2300,在充满氟气气氛的干燥手套箱中组装成测试电池。充放电采用武汉金诺电子公司生产的兰电电池程控测试仪。电池充放电电压区间为 $3.0\sim 4.3\text{ V}$;充放电环境为室温($25\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温); 0.2 C 的充放电制度。

1.3 多元素掺杂尖晶石型 $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 的表征

XRD 采用日本理学 D/max-2500X 射线衍射分析仪对所合成的不同元素掺杂的锰酸锂材料进行了结构分析。所用参数为:Cu 靶、石墨单色器, $\lambda=0.15406\text{ nm}$, 40 kV 、 100 mA ,扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 、扫描范围 $5^\circ\sim 80^\circ$;SEM 采用日本电子(JEOL, Japan Electron Ltd.)公司的 JSM-6360 LV 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope);粒径分析采用 Malvern Instruments Ltd., Mastersizer 2000 型激光粒径分析仪;电池的交流阻抗测试仪器选用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660B 电化学工作站。扫描电压: 3.80 V , 3.95 V , 4.10 V , 4.25 V ;扫描频率: $0.005\sim 100\text{ kHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 的 X 射线衍射表征

图 2 为掺杂不同元素的 X 射线衍射图。由图可知,合成材料未出现杂质峰,各衍射峰均为尖晶石型立方晶系衍射峰,表明由该工艺合成的材料为良好

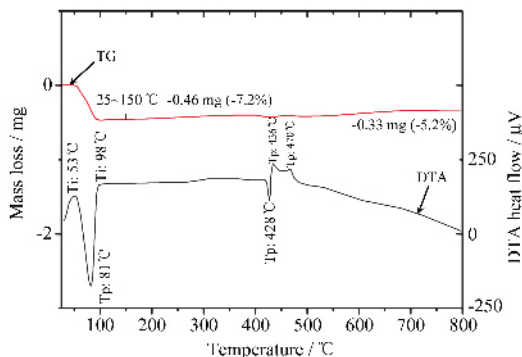


图 1 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$ 前驱体的热重差热图

Fig.1 TG-DTA curves of $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$

的固溶体,即尖晶石型锰酸锂材料。研究还发现,随着掺杂元素的增加,衍射峰的强度有所降低。经过计算得知,晶胞参数 a 随着掺杂元素的增加在逐渐减小,说明晶胞在逐渐收缩。这一结论与文献^[2,3,6,13,15]报道的相一致,证明采用本工艺合成的掺杂型尖晶石锰酸锂材料较未掺杂的具有更好的结构稳定性。

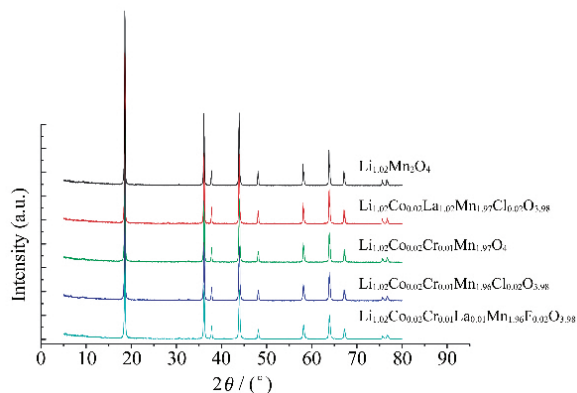


图2 $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$

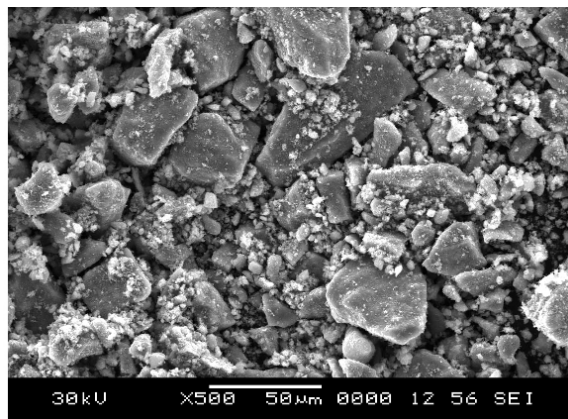
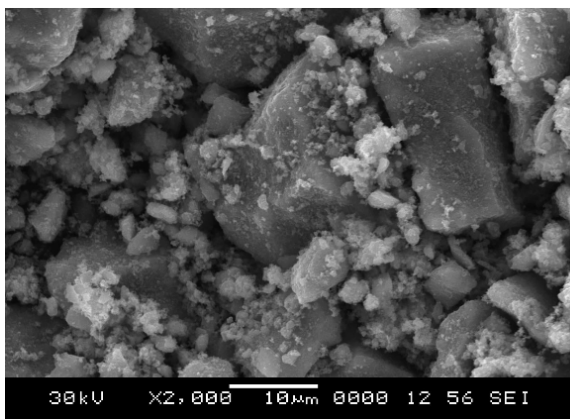


图3 经低温(400~500 °C)预处理后混合原材料($\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$)的 SEM 图

Fig.3 SEM images of raw materials($\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$) after low temperature treatment at 400~500 °C

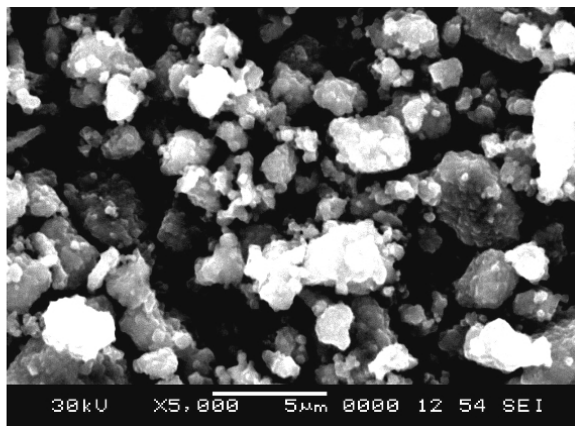
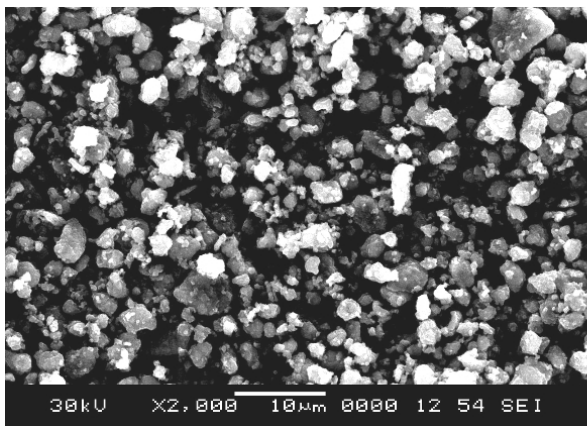


图4 合成材料尖晶石型锰酸锂 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$ 的 SEM 图

Fig.4 SEM images of synthesized spinel $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$

2.2 $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 的 SEM 表征

图3是混合原材料经低温(400~500 °C)预处理后的 SEM 图。由图可以看出,经低温处理后氢氧化锂已基本全部熔融并附着在 Mn_2O_3 上,为高温下合成均匀的锰酸锂尖晶石材料提供了基础条件。该结果也可以间接说明采取低温预处理工艺对合成尖晶石型锰酸锂材料的必要性和重要性。

本高温固相法合成的尖晶石型锰酸锂正极材料的 SEM 图(图4)表明,合成产物具有良好的均匀度和理想的颗粒形状(较理想的球形形状,也通过粒径测试予以了表征)。放大后的 SEM 图(5 000 倍)可清晰的看出尖晶石锰酸锂颗粒的表面特征。该合成产物的粒径一般在 2~4 μm 之间。

经进一步测试表明,合成的尖晶石材料具有较高的密度(真密度:~4.19 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 实密度:1.75~2.05 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和较好的粒径分布: $D(50\%)$ 为 2.85~3.10 μm ; 表面积平均粒径为 2.75~2.85 μm ; 体积平均粒径为 3.55~3.65 μm 。

2.3 不同元素掺杂的 $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 的充放电特征

由首次充放电曲线(图 5)可看出:不同掺杂元素锰酸锂 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 材料的充放电曲线均由两个平台组成,表明锂离子在尖晶石材料中的迁出是逐步进行的,这一结果与文献^[14-14]报道的结论完全一致;比较各种不同的合成材料,未掺杂元素的材料的首次充放电比容量最高(曲线 1,2;充放电容量为 124.8 和 122.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),阳离子(Co^{3+} , Cr^{3+})掺杂的材料首充放容量最低(曲线 5,6;充放电容量为 103.3 和 99.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),这可能是由于阳离子不参与充放电过程有关;适量掺杂的也有较好的充放电比容量(曲线 3,4 与 7,8;充放电容量在 110~120 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),多元复合掺杂材料具有较高的充放电比容量(曲线 9,10;充放电容量为 120.8 和 119.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。各种材料在各自相对应阶段的充放电电位(3.85~4.25 V)内非常接近,体现了尖晶石型锰酸锂的电化学特点^[6],可以认为不同掺杂量的电池材料在放电过程中锂离子的迁出具有相同作用机理^[3,6]。

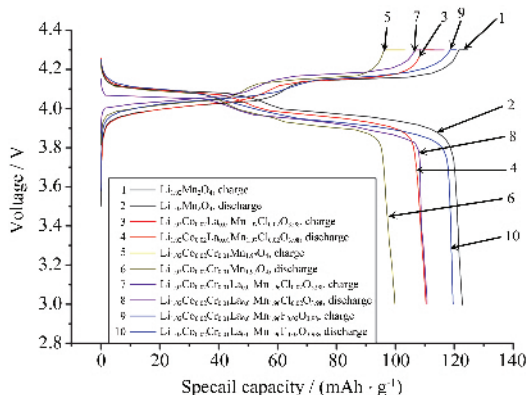


图 5 各种材料的首次充放电曲线

Fig.5 Charge/discharge curves of first cycle for various materials

图 6 是 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 材料的充放电循环曲线。由图可看出:富锂材料的比容量虽然初始较高,但循环十次以后迅速衰减;不同元素掺杂的正极材料均能保持较好的充放电循环性能:二元素阳离子掺杂的材料虽然循环性能较好,但充放电容量较低;三元素阴阳离子掺杂的材料表现出较高的充放电容量及较好的循环性能,但当充放电循环次数超过 85 次以后,材料的比容量下降较快,这可能是由于反复的锂离子脱嵌造成了尖晶石结构的塌陷所致^[13,6];本实验所合成的四元素阴阳离子复合掺杂的尖晶石型锰酸锂正极材料具有优良的充放电比容量和循环性

能,经 100 次循环后仍表现出较好的充放电循环性能,特别是 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$ 材料的充放电比容量(120.9/119.7~112.9/112.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)仍能保持 93.9%以上;从充放电效率分析,除首次充放电效率较低外其它各次都在 99.5%以上,表明多元掺杂的尖晶石型锰酸锂 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 作为锂离子电池的正极材料具有优良的充放电循环性能。

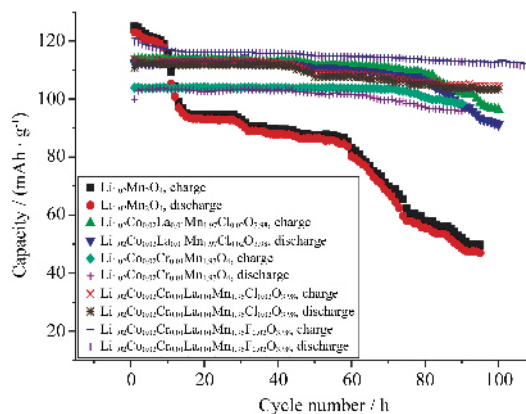


图 6 尖晶石材料 $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$

Fig.6 Cycle performance of spinel $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$

由首充放曲线和充放电循环曲线可以看出,经掺杂改性的尖晶石型锰酸锂材料较未掺杂的材料具有较好的电化学性能,多元掺杂的较二元掺杂的电化学性能好,阴阳离子复合掺杂的较仅阳离子掺杂的电化学性能优异。究其原因,可能是 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 La^{3+} 、 Cl^- 和 F^- 的掺杂部分取代了 Mn^{3+} 和(或) O^{2-} ,形成的 M-O 键和 M-F(M-Cl)键具有比 Mn-O 键更大的键能,形成的晶体具有更小的晶胞(晶胞参数减小),更加稳定地“支撑”尖晶石结构的作用^[3,6,13],抑制了 Li^+ 循环嵌脱引起晶格收缩和膨胀带来的结构破坏影响,也降低了 Jahn-Teller 效应;阴阳离子复合掺杂形成的均匀(改性)固溶体增强了材料在电解液中抵抗 HF 酸歧化的能力^[17],从而提高了尖晶石材料在循环过程中的稳定性。另外,多种不等价元素的掺杂所产生的额外电荷可通过 Mn 离子的价态变化得以补偿,例如 F 取代 O^{2-} 后产生的负电荷的减少可通过减少 Mn^{4+} 的比例保持晶体的电中性等等;多元(素)掺杂(尤其仅掺杂 Co^{3+} 、 Cr^{3+})材料的充放电比容量明显降低,这是由于掺杂的金属阳离子在充放电过程中不参与电荷转移(不提供充放电容量)的缘故;阴阳离子复合掺杂的容量较高,其可能的原因是因为掺杂的阴离子的电负性较高和离子极化率较小所致。例如,虽然 O^{2-} 与 F^- 的半径相差不大(0.132 nm/0.133

nm,有利于 F^- 的掺杂),与 O/O^{2-} 相比, F/F^- 具有较大电负性和更小的离子极化率(F^- 约为 O^{2-} 的 26.8%), F^- 的掺杂与阳离子 Mn^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 或 La^{3+} 结合所形成的价键更加牢固,当 O^{2-} 和 F^- 占据面心立方(32e)位作立方紧密堆积的时, Mn^{3+} 及掺杂的阳离子则占据尖晶石八面体(16d)的位置,占据尖晶石四面体(8a)位置的 Li^+ 可以直接通过由 O^{2-} 或 F^- 构成的四面体间歇位嵌入和脱出(对于 LiMn_2O_4 来讲,锂仅占据 64 个四面体间隙位(8a)的 1/8。所以,锂离子可以通过空着的相邻四面体和八面体间隙沿 8a-16c-8a 的通道在 $[\text{Mn}_2\text{O}_4]$ 的三维网络中脱嵌。当富锂量不是很大时,如 $x=0.02$,这种脱嵌的形式不应受到影响)。Amatucci 等^[15-17]研究发现, F^- 的掺杂既稳定了材料结构,还可以使少量 Mn^{4+} 在放电过程中还原为 Mn^{3+} 提高材料的循环特性和充放电容量。另外,与 Cl^- 相比 F^- 的掺杂在充放电过程中表现出更好的循环性能和电化学性能是因为 Cl^- 会影响电解液的稳定性问题^[6]; Cr^{3+} 的掺杂也更有利于提高合成材料的结构稳定性^[6]。因此,我们认为这是本实验中四元掺杂优于二元、三元掺杂材料的主要原因。

2.4 多元复合掺杂尖晶石型 $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 的交流阻抗特征

图 7 是 $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 材料在充放电范围内不同电压下的交流阻抗谱图。扫描电压:3.80 V, 3.95 V, 4.10 V, 4.25 V;扫描频率:0.05 Hz~100 kHz。由阻抗图谱可以看出,所合成的材料在充放电平台区间(3.95~4.25 V)内的某电压下(4.10 V;4.25 V;3.95 V)有较小的交流阻抗。由根据 Vogit-type, Frumkin 与 Melik-Gaykazyan(FMG)模型^[14-16]设计的等效电路以及所测试的交流阻抗图谱分析可知:这是由于在充放电平台附近锂离子嵌入和脱出活性材料的阻力较小

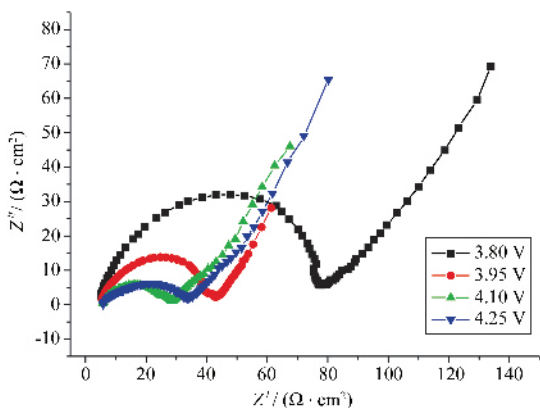


图 7 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$ 材料的交流阻抗图谱

Fig.7 AC impedance of $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$

所致,进一步从电池电化学反应方面分析可知:在电池充放电电压平台附近,由于发生了电化学反应会促进电子导电和离子迁移的进程,表现出较高的导电性和较小的电阻(或阻抗)。由此也可以间接证明本工艺所合成的正极材料在充放电平台有较好的充放电可逆性。

3 结 论

本方法合成的多元掺杂材料具有较好的尖晶石结构和粒径,该锰酸锂材料 $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Q}_y\text{O}_{4-y}$ 较富锂尖晶石或仅阳离子掺杂的材料表现出较高的电化学比容量和更好的电化学循环特性,能够较好地抑制锰酸锂尖晶石材料的可逆容量在充放电过程中的衰减,循环性能得到了较大的改善,是进行尖晶石型锰酸锂正极材料改性的有效途径。作为锂离子电池的正极材料,该多元复合掺杂材料有望成为众多取代钴酸锂材料中最具竞争力的材料之一。

参考文献:

- [1] Stanley Whittingham M. *Chem. Rev.*, **2004**,**104**:4271~4301
- [2] TANG Zhi-Yuan(唐致远), FENG Ji-Jun(冯季军). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phy. -Chim. Sin)*, **2003**,**19**(11):1025~1027
- [3] FENG Ji-Jun(冯季军). *Thesis for the Doctorate of Tianjin University*(天津大学博士学位论文). **2004**.
- [4] Xia Yongyao, Masaki Yoshio. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**: 825~829
- [5] Sun Yucheng, Zhaoxiang Wang, Liquan Chen, et al. *Journal of Power Sources*, **2004**,**132**:161~165
- [6] LI Jian-Gang(李建刚). *Thesis for the Doctorate of Tianjin University*(天津大学博士学位论文). **2001**.
- [7] FU Qiang(傅 强), CHEN Bin(陈 彬), HUANG Xiao-Wen(黄小文), et al. *Gaodeng Xuexiao Huanxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese University)*, **2004**,**25**(1):128~130
- [8] Luis Sanchez, Jose L., Tirado. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**: 1939~1943
- [9] Robertson A D, Lu S H, Averill W F, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**:3500~3505
- [10] Li Guohua, Ikuta H, Uchida, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(1):178~182
- [11] LI Guo-Hua(李国华). *Thesis for the Doctorate of Tianjin University*(天津大学博士学位论文). **1995**.53
- [12] TANG Zhi-Yuan(唐致远), LU Xing-He(卢星河), ZHANG Na(张 娜). *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **2005**,**68**(5):321~328

-
- [13]TANG Zhi-Yuan(唐致远), FENG Ji-Jun(冯季军). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2003**,**61**(8):1316~1318
- [14]Aurbach D, Levi M D. *J. Phys. Chem. B.*, **1997**,**101**(23):4630~4640
- [15]Aurbach D, Markovsky B, Schechter A, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(12):3809~3819
- [16]Aurbach D, Zaban A, Zinigrad E. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**(8):3089~3101
- [17]Amatucci G G, Pereira N, Zheng T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**(2):A171~A182