

锂离子电池的正极材料

汤宏伟 陈宗璋* 钟发平#

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082 #长沙力元新材料股份有限公司 长沙 410100)

摘 要 综述了近几年发展起来的一些锂离子电池正极材料。对锂钴氧化物、锂镍氧化物和尖晶石锰氧化物的特点、制备和改性方法作了介绍。并简介了其它一些新正极材料的发展情况。

关键词 锂离子电池 正极材料

Research Progress in Cathode Material for Lithium-Ion Battery

Tang Hongwei, Chen Zongzhang*, Zhong Faping#

(Department of Chemistry and Chemical Engineering of Hunan University Changsha 410082

#Changsha Liyuan New Material CO., LTD Changsha 410082)

Abstract A review is given on several kinds of cathode material for lithium-ion batteries. The properties, preparation and modification methods of the lithium cobalt oxide, lithium nickel oxide and lithium manganese oxide are introduced. The development of some new cathode materials is also briefly described.

Key words Lithium-ion battery, Cathode material

当前世界电池工业的发展有以下显著特点：绿色环保电池迅猛发展，这是人类社会发展的需要；一次电池向二次电池转化，着眼于节约地球有限的资源，符合可持续发展的战略；电池进一步向小、轻、薄方向发展。锂离子电池是 20 世纪 90 年代初才实现产业化的绿色高能可充电池，具有工作电压高、比能量大、自放电小、循环寿命长、无记忆效应、无环境污染等突出优点，因而倍受国际、国内的关注^[1]。

电极材料是研制锂离子电池的基础，锂离子电池的特性和价格都与它的正极材料密切相关。一般而言，正极材料应满足：(1)在所要求的充放电电位范围内，具有与电解质溶液的电化学相容性；(2)温和的电极过程动力学；(3)高度可逆性；(4)全锂状态下在空气中稳定性能好。随着锂离子电池的发展，高性能、低成本的正极材料研究工作在不断地进行。目前，研究主要集中于锂钴氧化物、锂镍氧化物和锂锰氧化物等锂的过渡金属氧化物^[2]（见表 1）。其它一些新材料也值得关注。

表 1 锂离子电池三种主要正极材料的比较

Tab.1 Comparison of three kinds of cathode materials for lithium ion secondary battery

项目	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiMn ₂ O ₄
晶型	α-NaFeO ₂	α-NaFeO ₂	尖晶石型
理论比容量/(mAh·g ⁻¹)	274	274	148

实际比容量/(mAh·g ⁻¹)	<140	<140	约 110
工作电压/V	3.0~4.3	2.8~4.1	3.5~4.3
循环能力	优	优	优
合成	易	难	难
过渡金属资源	贫乏	较丰富	丰富
原料成本	很高	中等	低
环保	含有毒的钴	含镍	无害

1 锂钴氧化物

锂钴氧化物 (LiCoO₂) 属于 α-NaFeO₂ 型结构, 具有二维层状结构, 适宜锂离子的脱嵌, 其结构如图 1 所示。由于其制备工艺较为简便、性能稳定、比容量高、循环性能好, 目前商品化的锂离子电池大都采用 LiCoO₂ 作为正极材料。其合成方法主要有高温固相合成法和低温固相合成法, 还有草酸沉淀法、溶胶凝胶法、冷热法、有机混合法等软化学方法。

高温固相合成法是以 Li₂O₃ 和 CoCO₃ 为原料, 按 $n(\text{Li}):n(\text{Co})=1:1$ 配制, 在 700~900℃ 下, 空气氛围中灼烧而成; 低温固相合成法是将混合好的 Li₂CO₃ 和 CoCO₃ 在空气中匀速升温至 400℃, 保温一周, 以生成单相产物^[3]。章福平用酒石酸法合成了 LiCoO₂ 并研究了其结构^[4]; 齐力等用草酸沉淀法合成了 LiCoO₂ 并对其合成条件与 LiCoO₂ 组成及晶体结构之间的关系进行了研究^[5]。夏熙等用低热固相反应法和溶胶凝胶法制得纳米 LiCoO₂ 材料, 具有良好的循环寿命和较高的放电平台^[6]; 彭正顺等用纤维素——柠檬酸钴锂复合物热分解法制备了 LiCoO₂^[7], Li 等用喷雾干燥法制得 LiCoO₂ 超细粉, 放电容量可达 135mA·h/g^[8]。Myung 等用乳胶干燥法合成了 LiCoO₂ 粉末^[9]; Paulsen 等用离子交换法合成了 O₂ 结构的 LiCoO₂ 并对其性能进行了研究^[10]; Iriyama 等用脉冲激光沉积法合成了 LiCoO₂^[11]; Han 等采用熔盐合成法合成了 LiCoO₂^[12]; Kanga 等采用柠檬酸盐 Sol-gel 法合成了 LiCoO₂ 并对其性能进行了研究^[13]。

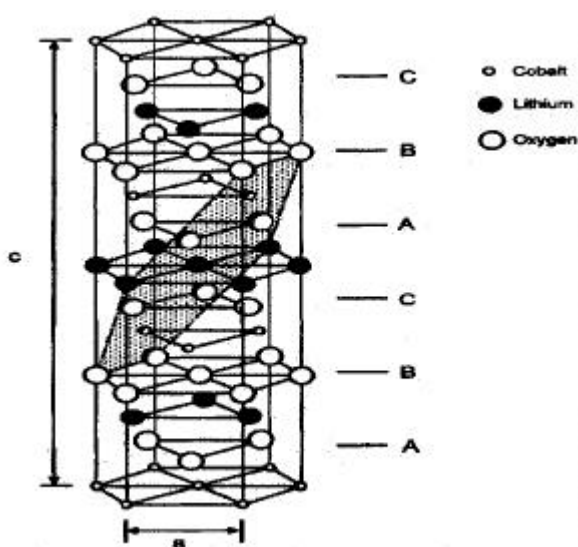


图 1 LiCoO₂ 的结构示意图

Fig.1 The crystal structure of the layered form of LiCoO₂

在反复的充放电过程中, 由于锂离子的反复嵌入与脱出, 使活性物质的结构在多次收缩和膨胀后发生改变, 同时导致 LiCoO_2 发生粒间松动而脱落, 使内阻增大, 容量减小。提高 LiCoO_2 的容量及其循环性能可采取以下的方法: 通过引入磷、钒等杂原子, 使 LiCoO_2 的晶体结构部分变化, 提高电极结构变化的可逆性^[14]; 引入非晶物如 H_3PO_3 、 SiO_2 及 Sb 的化合物等, 导致 LiCoO_2 的结构向无定形转化, 可改变循环性能和容量^[15]; 与 Li_xMnO_2 共混, 可以抵消两种材料在嵌锂时不同的体积效应, 从而极大地改善电极材料的循环性能^[16]; 通过引入 Ca^{2+} 化合物或酸处理 LiCoO_2 , 能够提高其导电性; 通过引入过量的锂, 增加电极的可逆容量; 高压氧处理 LiCoO_2 , 可减少晶体中的氧缺陷数, 增大层间距, 从而改善其循环性能^[17]; 对电极表面修饰, 抑制电解液的分解^[18]。

2 锂镍氧化物

锂镍氧化物 (LiNiO_2) 为岩盐型结构化合物 (见图 2), 它具有良好的高温稳定性。由于自放电率低、对电解液的要求低、不污染环境、资源相对丰富且价格适宜, 是一种很有希望代替锂钴氧化物的正极材料, 现在已经被法国 SAFT 公司和加拿大的 Moli 能源公司所采用^[19]。

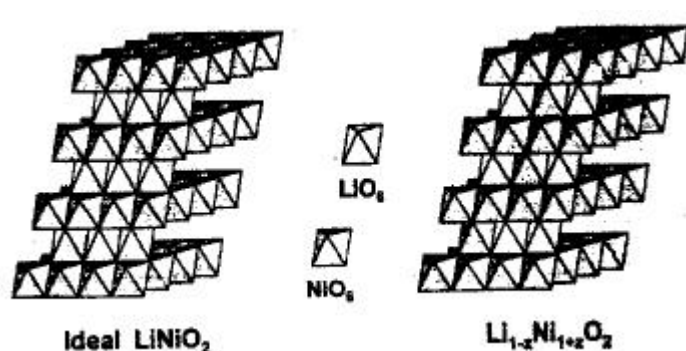


图 2 LiNiO_2 的结构框架示意图

Fig.2 Schematic framework illustrations of layered LiNiO_2 structure

目前 LiNiO_2 主要通过 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCO_3 、 NiOOH 和 LiOH 、 LiNO_3 及 Li_2CO_3 经固相反应合成。 LiNiO_2 的合成比 LiCoO_2 困难, 其主要原因是在高温条件下化学计量比的 LiNiO_2 容易分解为 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$, 过量的镍离子处于 NiO_2 平面之间的锂层中, 妨碍了锂离子的扩散, 将影响材料的电化学活性, 同时由于 Ni^{3+} 比 Co^{3+} 难得到, 因此 LiNiO_2 的合成必须在氧气气氛中进行^[20]。以 LiOH 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作原料, 反应温度、反应时间、 Li/Ni 物质的量之比对产物的结构有较大的影响, $n(\text{Li}):n(\text{Co})=1.1\sim 1.5$, 在 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 下, 于氧气氛围中处理 $5\sim 16\text{ h}$, 生成的 LiNiO_2 具有很好的循环性能^[21]。此外, Leea 等采用己二酸助剂凝胶溶胶法合成了 LiNiO_2 ^[22]; Bianchia 采用共沉淀法^[23]制得准化学的 LiNiO_2 ; 最近 Marutaa 等采用直接氧化法低温合成 LiNiO_2 ^[24]。

LiNiO_2 电子导电性好, 伴随着充电, 电位增加很小, 容易发生过充电。过充电会导致 Li^+ 脱离, 还会伴随电解液的分解, 缩短电池寿命。通常在 LiNiO_2 正极材料中添加钴、锰、铝等元素来增加其稳定性, 提高充放电容量和循环寿命。也有人电极表面进行修饰, 阻碍电解液的分解, 从而提高其电性能^[25]。

LiNiO_2 可逆循环性能较差, 同时, Ni 有较弱的毒性, 且 LiNiO_2 不容易制成排列有序的材料, 为了改善其性能, 可以在其中添加 Fe 形成 $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$; 也可在其中添加 Mg 形成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, 防止结构塌陷, 循环性能较好; 也可在其中添加 Al 形成 $\text{LiNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$, 研究表明掺杂铝有利于维持晶体的二维结构, 阻碍锂脱嵌时晶体由层状向单斜晶体的转变^[26]; 在其中添加 Ti 形成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{TiO}_2$, Ti^{4+} 的取代使材料保持结构完整性, 防止 Ni^{2+} 迁移到锂相, 材料表现出好的循环性能^[27]; 在其中添加 Co 形成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, 它比 LiCoO_2 便宜, 并具有 LiCoO_2 的多项优点, Julien 研究了不同低温技术制备的 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 结构和电化学性能^[28]; Lee 研究了初期循环时 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 的电化学和结构性能^[29]; Cho 研究了制备方法对 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 的化学结构和电极性能的影响, 认为随着化合物中钴含量的增加, c/a 的比值增大, 电化学稳定性增强^[30]; Gover 研究了烧结温度与 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 结构及电化学性能的关系^[31]; Levi 对 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 阻抗进行了测定^[32]; Montoro 对 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 的电子结构进行了研究, 表明 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 中钴为 Co^{2+} , 镍为 Ni^{2+} , 而不是常见的 Ni^{3+} ^[33]; 刘人敏采用热重分析方法并配合中间产物及最终产物的 X 射线衍射物相鉴定, 研究了 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 的合成过程机理及产物的结构和性能^[34]。 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 的循环性能明显优于 LiNiO_2 , 并比 LiCoO_2 显示更高的容量。其改进的原因在于 Co 的添加改进了迁移金属层内的粘合度, 限制了金属镍离子在该化合物自身层内的移动, 而镍离子的移动对材料本身循环寿命和稳定性是有影响的。

3 锂锰氧化物

锂锰氧化物是传统正极材料的改性物, 目前应用较多的是尖晶石型 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (见图 3), 它具有三维隧道结构, 更适宜锂离子的脱嵌, 其特性和电容量列于表 2。锂锰氧化物原料丰富、成本低廉、无污染、耐过充性及安全性更好, 对电池的安全保护装置要求相对较低, 被认为是最具有发展潜力的锂离子电池正极材料, 在近几年进行了大量的研究。

表 2 部分尖晶石结构氧化锰锂结构特征及电容量

Tab.2 Structural characteristics and electrode capacities of some lithium manganese oxides with spinel phases

化合物	尖晶石结构	Mn 的平均价态	理论容量
LiMnO_2	$\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$	3.5	148
$\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$	$[\text{Li}_{0.89}\square_{0.11}][\text{Mn}_{1.78}\square_{0.22}]\text{O}_4$	4.0	213
$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}]\text{O}_4$	4.0	163

常用的锂锰氧化物的方法有高温固相反应法和被称为“软化学”的低温方法。后者包括共沉淀法、溶胶-凝胶法、Pechini 法和熔体浸渍法、乳液-干燥法等。此外还有燃烧法、机械化学法、微波合成法等新方法。高温固相法一般以 Li_2CO_3 和电解 MnO_2 为原料, 温度为 $650\sim 950^\circ\text{C}$, 其烧结和冷却速度对其电化学的性质影响很大。高温固相反应所得的 LiMn_2O_4 正极材料导电性和可逆性较差, 比容量也不太高。共沉淀法是将锂锰源化合物溶解后, 加入其它化合物以析出沉淀, 干燥后制备出共沉淀物, 焙烧共沉淀物合成正尖晶石 LiMn_2O_4 的方法, Naghash 采用此法得到电化学容量高、循环寿命长的 LiMn_2O_4 正极材料^[35]。康慨采用固相配位反应法合成了 LiMn_2O_4 , 结果表明该法在合成温度、煅烧时间、粒度大小及分布等方面均优于传统的高温固相反应法^[36]; 通过控制合适的温度、加热时间等条件, Farrington 采用 Pechini 法合成出令人满意的锂锰氧化物^[37]。刘培松等采用柠檬酸络合法合成 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 正极材料, 简化了反应步骤, 并

且效果较好^[38]；彭正顺等采用溶胶-凝胶法制备了 LiMn_2O_4 超细粉，该法反应温度低，反应时间短，金属离子分散均匀，所合成的样品具有大的比表面积和均匀的粒度，循环性能好^[39]；Kosova 采用机械化学法合成了高分散的化学计量 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和非化学计量的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 正极材料^[40]。杨书廷等使用微波加热技术合成了纳米尖晶石 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 粉体，该法制备的正极材料颗粒细小、分散均匀、无团聚现象，在充电过程中与锂离子有较大的接触面，是锂离子嵌入/脱嵌自由度较大，因此电池性能较好^[41]。

层状结构 LiMnO_2 由于其理论容量 ($285\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 比尖晶石结构 LiMn_2O_4 ($148\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 高出近一倍，近来受到了人们的广泛关注^[42]。目前，层状结构 LiMnO_2 主要通过离子交换法将 Li^+ 离子取代结构相对稳定的层状结构 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 中的 Na^+ 离子而制得^[43]。通过热处理直接合成出的层状结构 LiMnO_2 样品，都含有非电化学活性的尖晶石结构 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 杂质相，降低了 LiMnO_2 的充放电容量；同时层状结构 LiMnO_2 在充放电循环过程中部分转变为尖晶石结构 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ，降低了材料的循环性能。

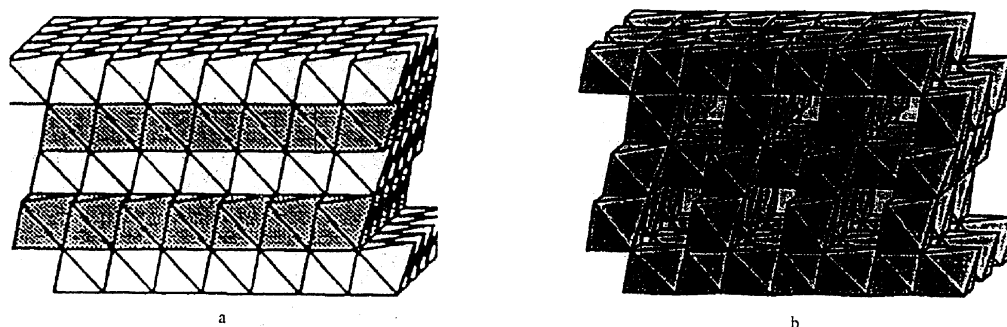


图3 层状 LiMnO_2 和尖晶石 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的结构框架示意图

Fig.3 Schematic framework illustrations of layered LiMnO_2 structure (a) and spinel $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (b)

化学修饰锂锰氧化物 CDMO 是由层状结构的 LiMn_2O_3 和隧道结构的 $\gamma\text{-}\beta\text{MnO}_2$ 两种化合物组成，它具有 3V 的平稳工作电压、放电容量大、循环寿命长的特点，故研究非常活跃。最近，Kim 等合成的纳米复合材料由 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ 和 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 两相组成，在 2.3~4V 间的放电容量为 $200\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，且循环性能稳定，放电曲线比较平稳^[44]。他们认为层状化合物与尖晶石的纳米级混合，引入的局部应力场缓冲了尖晶石由立方相转变为四方相时所产生的应变，保持了电极结构的完整性，从而改善了尖晶石的循环性能。

研究表明，Mn 溶解、Jahn-Teller 效应及电解液的分解是导致锂锰氧化物为正极材料的锂离子电池容量损失的最主要原因。为了改善电池性能，人们对 LiMn_2O_4 正极材料进行了改性：(1) 合成缺陷性的“富锂”氧化物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ，可以改善其循环性能；(2) 掺其它过渡金属离子杂质可抑制 Jahn-Teller 畸变，改善尖晶石的循环性能，研究表明掺杂也有利于抑制电解液分解和 Mn 的溶解。掺杂离子不参与锂离子(4V 区)嵌/脱过程的电化学变化，只对尖晶石结构起支撑和“钉扎”作用，使其始终保持立方对称，这样才能保证晶体单胞在结构不变条件下的膨胀和收缩，其较小的体积变化保证了较长的循环寿命，其次，掺杂离子与氧离子之间的键的强度高于 Mn—O 键，使得 $[\text{MnO}_6]$ 八面体更加稳定，而且充电末期残存的锂离子也有利于保持晶胞结构的完整性，这些因素均有利于改善电极在循环过程中的稳定性，减缓容量的衰减现象；(3) 表面包覆

改性,可改善电池性能。

4 其它正极材料

作为锂离子电池用的正极材料除上述几种主要氧化物外,还有其它一些新材料。据报道反沸石结构的 Li_6CoO_4 、 Li_5FeO_4 、 Li_6MnO_4 也可作为锂离子电池的正极材料^[45]; 钒的氧化物如 V_2O_5 、 LiVMO_6 、 $\text{K}_{0.04}\text{V}_2\text{O}_{4.96}$ 、 LiNiVO_4 作为锂离子电池的正极材料,引起人们极大的兴趣^[46]; 具有层状结构的化合物 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)$ 、 Li_2PtO_3 、 $\text{Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 等作为锂离子电池的正极材料的探索也在进行^[47~49]; CuFeO_2 等氧化物用作锂离子电池正极材料的研究也有报道^[50]; 用 LiMMn_3O_8 ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Cu)作正极材料可显著提高锂离子电池的容量^[51]; 纳米正极材料 CuS_2 和 FeS_2 的高空隙率为锂离子的嵌入与脱出及有机溶剂的迁移提供了足够的空间,在动力学上具有明显的优势,相对于尺寸较大的电极,循环性能明显改善^[52]; 氟化物 LiCaCoFO_6 、 LiCdFO_6 等作为锂离子电池正极材料的探索也在进行^[53]; 硫氧化物如 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.98}\text{S}_{0.02}$ 、 $\text{Li}_{1.03}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_{3.96}\text{S}_{0.04}$ 、 $\text{LiCr}_{0.19}\text{Mn}_{1.81}\text{O}_{3.98}\text{S}_{0.02}$ 、 $\text{Li}_{1.02}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.99}\text{S}_{0.01}$ 等用作锂离子电池正极材料的研究也有报导,少量硫取代氧,有利于在循环过程中维持结构稳定,克服 Jahn-Teller 效应^[54]; 不溶 $\text{Fe}(\text{VI})$ 化合物 K_2FeO_4 、 BaFeO_4 及二茂铁等也可以作为锂离子电池正极材料,经过苯胺改性后的氧基氯化铁(FeOCl)具有较高的放电平台,有望作为锂离子电池的正极材料^[55],最近 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 用作锂离子电池的正极材料的研究也有报道^[56]; 此外,也有人用有机化合物聚苯胺、环状二硫化物结构的聚酰胺作为锂离子电池的正极材料^[57~58]。

5 结论

锂钴氧化物的研究已经比较成熟,短期内仍然被广泛采用; 锂镍氧化物具有价格和储能的优胜,但制备困难,工作电压低; 掺钴的锂镍氧化物 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 具备二者的优点,成为研究的热点; 锂锰氧化物价格低廉,具有最好的工业应用前景; 其他正极材料的兴起,为锂离子电池的发展注入了活力。

参考文献

- [1] Johnson B A, White R E. J Power Sources,1998,70:48~54.
- [2] Venkatraman S, Subramanian V. Electrochemical Communications,2000,2:18~22.
- [3] 钟俊辉. 电源技术,1997,21(4):174~177.
- [4] 章福平. 电化学,1995,1(1):70~77.
- [5] 齐力 等. 功能材料,1998,29(6):263~265.
- [6] 夏熙 等. 应用化学,1999,20(12):1847~1849.
- [7] 彭正顺 等. 第十届全国电化学元素论文集[C]. 杭州,1999:B129.
- [8] Li Y, Wan C. J. Power Sources,2000,85:294~298.
- [9] Myung S T, Kumagal N. J. Applied Electrochemistry,2000,30:1081~1085.
- [10] Paulsen J M, Mueller-Neuhaus J R. J. Eletrochem. Soc., 2000,147(2):508~516.
- [11] Iriyama Y, Inaba M. J. Power Souces,2001,94(2):175~181.
- [12] HanC H, Hong Y S. J. Power Sources, 2001, 92(1-2):95~101.
- [13] Kang S G, Kang S Y. Solid State Ionics, 1999,120(1-4):155~161.
- [14] Kamauchi M. EP:0571 858,1993.
- [15] Idoto Y. EP:0567149,1993.
- [16] Katsuya H, Yasue H. J. Power Sources,1997,68(2):316~319.
- [17] Imanishiaa N, Fujiiia M, Hiranoa A. Solid State Ionics,2001,140(1-2):45~53.
- [18] Endo E, Yasuda T. J. Eletrochem Soc., 2000,147(4):1291~1294.
- [19] Broussely M. J. Power Souces,1999,81-82:140~143.

- [20] 解晶莹 等. 电源技术, 1997,21(5):185~189.
- [21] 高虹 等. 功能材料, 1998,29(5):555~557.
- [22] Leea Y S, Sunb Y K. Solid State Ionics,1999,118(1-2):149~157.
- [23] Bianchi V, Caurant D. Solid State Ionics,2001,140(1-2):1~17.
- [24] Marutaa J, Yasuda H. J. Power Souces,2000,90(1):89~94.
- [25] Endoaa E, Yasudaa T. J. Power Sources,2001,93(1-2):87~92.
- [26] Stoyanova R, Zhencheva E. Solid State Ionics,2000,128(1-4):1~10.
- [27] Kim J, Amine K. Electrochemistry Communications,2001,3(2):52~55.
- [28] Julien C, Michael S S. The international Journal of Inorganic Materials,1999,1:129~37.
- [29] Lee K K, Kim K B. J. Eletrochem. Soc., 2000,147(5):1709~1717.
- [30] Cho J, Kim G, J. Eletrochem. Soc., 1999,146(10):3571~3576.
- [31] Gover R K B, Kanno R. J. Eletrochem. Soc., 2000,147(11):4045~4051.
- [32] Levi M D, Kgamolsky. Electrochimica Acta,2000,45:1781~1789.
- [33] Montoro L A, Abbate M. J. Eletrochem. Soc., 2000,147(5):1651~1657.
- [34] 刘人敏 等. 电源技术, 1998,22(3):104.
- [35] Naghash A R, Lee J Y. J. Power Sources,2000,85:284~293.
- [36] 康慨 等. 功能材料, 2000,31(3):283~286.
- [37] Liu W, Farrington G C. J. Electrochem. Soc.,1995,143:879.
- [38] 刘培松 等. 应用化学, 2000,17(1):60~62.
- [39] 彭正顺 等. 功能材料,1999,30(4):379~381.
- [40] Kosova N V, Uvarov N F. Solid State Ionics,2000,135(1-4):107~114.
- [41] 杨书廷 等. 无机材料学报, 2000,15(2):309~314.
- [42] Yoshio M, Nakamura H. Electrochimica Acta,1999,44:273~283.
- [43] Shao-Horn Y, Hackney S A. J. Eletrochem. Soc.,1999,146(7):2404~2412.
- [44] Kim J, Manthiram A. Electrochem and Solid-State Letters,1998,1:207.
- [45] Narukawaa S, Takedaac Y. Solid State Ionics,1999,122(1-4):59~64.
- [46] Liu P, Zhang J G. J.Power Sources, 2001, 92(1-2):204~211.
- [47] 林原 等. 电化学, 1997,3(4):378~384.
- [48] Okada S. Electrochimica Acta,1999,45:329~334.
- [49] Paulsen J M, Larcher D. J. Electrochem. Soc., 2000,147(8):2862~2867.
- [50] Sukesni A D. Solid state Ionics,2000,128:35~41.
- [51] 陈志国 等. 材料导报, 2000,14(9):14~16.
- [52] 李泓 等. 电化学, 2000,6(2):131~145.
- [53] Koyama Y, Tanaka I. J. Electrochem. Soc., 2000,147(10):3633~3636.
- [54] Park S H, Park K S. J.Power Sources, 2001, 92(1-2):244~249.
- [55] 陈震 等. 电源技术, 1995,19(2):33~37.
- [56] Anderssona A S, Kalskab B, Eyoba C P. Solid State Ionics,2001,140(1-2):63~70.
- [57] Venancioa E C, Motheoaa A J. J.Power Souces,2001,94(1):36~39.
- [58] Tsutsumia H. J.power Sources,2001,92(1-2):228~233.