

# 磷酸铁锂锂离子电池正极材料

吕正中 周震涛

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510641)

**摘 要** 从材料的制备、改性、粒径控制、结构与性能等几方面综述了近年来对橄榄石型磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )锂离子电池正极材料的研究进展。材料的粒度大小及其分布、离子和电子的传导能力以及其中  $\text{Fe(III)}$  的含量对产品的电化学性能影响很大。在制备时, 采用惰性气氛、掺杂导电材料和控制晶粒生长制备纳米粉体是获得性能优良的  $\text{LiFePO}_4$  的有效方法。

**关键词** 锂离子电池 正极材料 磷酸铁锂 改性

## $\text{LiFePO}_4$ Cathode Materials for Lithium-ion Batteries

Lü Zhengzhong, Zhou Zhentao

(College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

**Abstract** Research progress in recent years on the preparation, modification, how to control crystal size, relationship between structure and performance, and prospect of olivine-type lithium iron phosphate  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials for the lithium-ion batteries was reviewed. Particle size and its distribution, ionic and electronic conductivity, and the content of  $\text{Fe(III)}$  have much effect on the performance of the samples. The use of inert gas, the addition of conductive dope, and the control of crystal size to gain nano-powder are the useful way to improve the electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4$ .

**Key words** Lithium-ion batteries, Cathode materials, Lithium iron phosphate, Modification

锂的过渡金属氧化物如层状结构的  $\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ ) 和尖晶石型结构的锰酸锂 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 是目前广泛研究的锂离子电池正极材料<sup>[1,2]</sup>。其中, 钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 的成本较高、资源贫乏、毒性大<sup>[3,4]</sup>; 镍酸锂 ( $\text{LiNiO}_2$ ) 的制备困难、热稳定性差<sup>[5]</sup>;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的容量较低、循环稳定性较差<sup>[6-8]</sup>。橄榄石型磷酸铁锂 ( $\text{LiFePO}_4$ ) 作为锂离子电池新型正极材料, 尽管制备较困难、导电性能有待改善, 但其安全性和热稳定性好、价格便宜、无环境污染, 而且充放电效率高。因此,  $\text{LiFePO}_4$  引起了人们极大的关注, 被认为是极有应用潜力的锂离子电池特别是动力锂离子电池正极材料之一<sup>[9]</sup>。

本文主要从  $\text{LiFePO}_4$  的制备、改性、粒径控制、结构与性能等几个方面简要地总结了近年来  $\text{LiFePO}_4$  作为锂离子电池正极材料的研究进展。

## 1 $\text{LiFePO}_4$ 的结构与性能

$\text{LiFePO}_4$  具有有序的橄榄石结构, 属于正交晶系 ( $D_{2h}^{16}$ ,  $\text{Pmnb}$ )。每个晶胞中有 4 个  $\text{LiFePO}_4$

吕正中 男, 33 岁, 博士生, 现从事锂离子电池电极材料的研究。\*联系人 E-mail: lzzmytan@163.com

2003-05-30 收稿, 2003-08-31 接受

单元,其晶胞参数为  $a=6.008\text{\AA}$ ,  $b=10.324\text{\AA}$  和  $c=4.694\text{\AA}$ <sup>[10]</sup>。图 1 为  $\text{LiFePO}_4$  的立体结构示意图<sup>[11]</sup>。在  $\text{LiFePO}_4$  中,氧原子近似于六方紧密堆积,磷原子在氧四面体的 4c 位(浅黑色),铁原子、锂原子分别在氧八面体的 4c 位(深黑色)和 4a 位。在  $b$ - $c$  平面上,  $\text{FeO}_6$  八面体通过共点连结起来。一个  $\text{FeO}_6$  八面体与两个  $\text{LiO}_6$  八面体和一个  $\text{PO}_4$  四面体共棱,而一个  $\text{PO}_4$  四面体则与一个  $\text{FeO}_6$  八面体和两个  $\text{LiO}_6$  八面体共棱。 $\text{Li}^+$  在 4a 位形成共棱的连续直线链,并平行于  $c$  轴,从而  $\text{Li}^+$  具有二维可移动性,使之在充放电过程中可以脱出和嵌入。强的 P-O 共价键形成离域的三维立体化学键,使  $\text{LiFePO}_4$  具有很强的热力学和动力学稳定性,其密度也较大( $3.6\text{g/cm}^3$ )<sup>[12,13]</sup>。Tucker 等<sup>[14]</sup>利用幻角自旋-核磁共振(MAS-NMR)技术研究了  $\text{LiFePO}_4$  的结构与电化学性能(工作电压、充放电倍率和容量保持率等)之间的相互关系。该工作对材料的结构设计和制备有一定的指导意义。

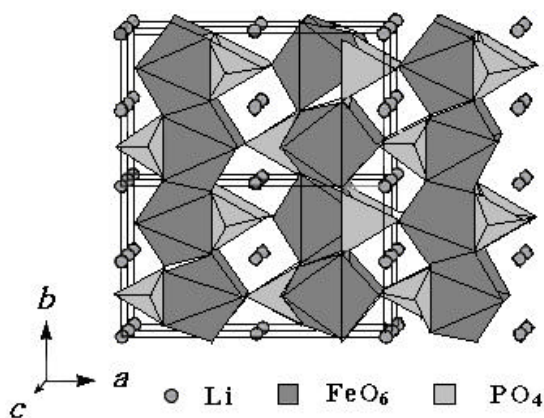


图 1 磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )的立体结构图<sup>[11]</sup>

Fig.1 The structure of  $\text{LiFePO}_4$ /triphylite viewed along the  $c$ -axis<sup>[11]</sup>

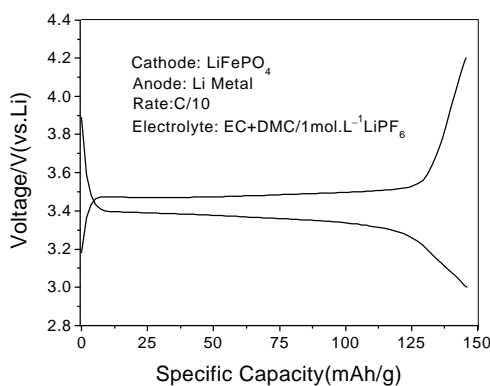


图 2  $\text{LiFePO}_4$  在室温下的充放电曲线图

Fig.2 The charge/discharge profiles of  $\text{LiFePO}_4$  at room temperature

$\text{LiFePO}_4$  作为锂离子电池正极材料,具有较高的理论比容量(约  $170\text{mAh/g}$ )和工作电压(3.4V 左右)<sup>[9]</sup>。用  $\text{LiFePO}_4$  作为正极活性物质组装成实验电池,以 C/10 倍率恒流充放电,所得的电压-比容量曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,  $\text{LiFePO}_4$  以小电流恒流充放电时,充电电压平台在

3.45~3.50V 之间,放电电压平台在 3.4V 左右,并且充、放电电压变化非常平缓。由于纯的  $\text{LiFePO}_4$  的离子传导和电子传导率均较低,而且在充放电时,  $\text{Li}^+$  在  $\text{LiFePO}_4$ - $\text{FePO}_4$  两相之间的扩散系数也不大,因此,纯的  $\text{LiFePO}_4$  大电流充放电性能较差,在室温下,即使以小电流充放电,其放电比容量都很难达到理论比容量。笔者合成的纯  $\text{LiFePO}_4$  以 C/10 倍率进行恒流充放电,其首次放电比容量为 146.5mAh/g,约理论比容量的 85%(图 2 所示)。

表 1 为  $\text{LiFePO}_4$  及其充电态的  $\text{FePO}_4$  中锂、铁和磷原子与氧原子间的距离<sup>[11]</sup>。从表中可以看出,  $\text{LiFePO}_4$  充放电时, Fe-O 和 P-O 原子之间的距离变化不大,也就是说,在充放电过程中该材料的体积变化较小(约 6%),而且这种变化刚好与碳负极在充放电过程所发生的体积变化相抵消。 $\text{LiFePO}_4$  与有机电解液的反应活性很低。Andersson 等<sup>[15]</sup>研究发现,从室温到 85°C 范围内,  $\text{LiFePO}_4$  不会与含  $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$  或  $\text{LiPF}_6$  的 EC/PC 或 EC/DMC 电解液发生反应。因此,以  $\text{LiFePO}_4$  作正极材料的锂离子电池具有很好的循环可逆性能,特别是高温循环可逆性能,而且提高使用温度还可以改善它的高倍率放电性能<sup>[10]</sup>。

表 1  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{FePO}_4$  中原子间的距离<sup>[11]</sup>  
Tab.1 Inter-atomic distances (in Å) for  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{FePO}_4$ <sup>[11]</sup>

M-O	$\text{LiFePO}_4/\text{Å}$	$\text{FePO}_4/\text{Å}$
Li-O(1)×2	2.171(1)	—
Li-O(2)×2	2.087(1)	—
Li-O(3)×2	2.189(1)	—
Fe-O(1)	2.204(2)	1.945(7)
Fe-O(2)	2.108(2)	1.874(10)
Fe-O(3)×2	2.251(1)	2.143(6)
Fe-O(3)'×2	2.064(2)	2.040(5)
P-O(1)	1.524(2)	1.545(12)
P-O(2)	1.538(2)	1.540(13)
P-O(3)×2	1.556(1)	1.551(8)

$\text{LiFePO}_4$  及其充电(脱锂)后形成  $\text{FePO}_4$  的热稳定性非常好,  $\text{FePO}_4$  在 210~410°C 的温度范围内所放出的热量仅为 210J/g<sup>[16]</sup>;而目前普遍使用的  $\text{LiCoO}_2$  的充电态( $\text{CoO}_2$ )开始分解产生氧气的温度为 240°C,所放出的热量约为 1000J/g<sup>[16,17]</sup>。因此,在目前所发现的锂离子电池正极材料中,  $\text{LiFePO}_4$  的安全性能最好。

## 2 $\text{LiFePO}_4$ 的制备

由于  $\text{LiFePO}_4$  的离子传导和电子传导率均较低,充放电时  $\text{Li}^+$  在  $\text{LiFePO}_4$ - $\text{FePO}_4$  两相之间的扩散系数也不大,制备  $\text{LiFePO}_4$  时 Fe(II)易氧化成 Fe(III)以及晶粒生长不易控制等不足。因此,人们在制备该正极材料的过程中,采用惰性气氛保护来抑制 Fe(II)的氧化,通过控制晶粒生长来控制材料的粒径大小和提高材料的比表面积来强化离子传导,以及添加导电剂来提高材料的电导率等措施来改善其电化学性能。

### 2.1 制备方法

$\text{LiFePO}_4$  的制备方法主要有高温固相反应法、水热法和氧化-还原法等。高温固相反应法以  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  为原料,在  $\text{N}_2$  气氛中 300°C 左右加热 3~6h 进行预处理,然后在 500~800°C 煅烧 4~24h,再以一定的速率冷却即得目标产物<sup>[9,17-19]</sup>。Yamada 等<sup>[18]</sup>以

$\text{FeAc}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  为原料合成了  $\text{LiFePO}_4$ ，并用 X 射线衍射(XRD)、比表面积测量技术(BET)、穆斯堡尔(Mössbauer)光谱和粒度分析等手段研究了制备工艺对产物性能的影响。研究表明，采用均相前驱体，以中等温度( $500\sim 600^\circ\text{C}$ )煅烧得到产物的放电比容量在室温下可达  $160\text{mAh/g}$ 。煅烧温度大于  $600^\circ\text{C}$  时，其产物的粒径较大、比表面积较小，导电性能差；温度小于  $500^\circ\text{C}$  时，材料中存在 XRD 检测不出的非晶或纳米状态的  $\text{Fe}^{3+}$  相，对产物的电化学性能有较大的影响<sup>[20,21]</sup>。

水热法是以可溶性亚铁盐、锂盐和磷酸为原料，在水热条件下直接合成  $\text{LiFePO}_4$ 。由于氧气在水热体系中的溶解度很小，水热体系为  $\text{LiFePO}_4$  的合成提供了一个优良的情性环境，因此，水热合成不再需要情性气体保护。Yang 等<sup>[22]</sup>以可溶性的二价铁盐、 $\text{LiOH}$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  为原料，在  $120^\circ\text{C}$  下，采用水热法短时间(5h)内合成了  $\text{LiFePO}_4$ 。XRD 分析和氧化-还原滴定结果表明，所合成的材料为单一的  $\text{LiFePO}_4$  相，平均粒径约为  $3\mu\text{m}$ 。这种材料以  $0.14\text{mA/cm}^2$  的电流密度充放电，容量为  $100\text{Ah/kg}$ 。在该合成研究中，使用氢氧化锂( $\text{LiOH}$ )作沉淀剂，这需要多消耗 200% 的  $\text{LiOH}$ ，从而增加了原料的成本。选用其它廉价沉淀剂，如氨水、碳铵、尿素等也是将来工艺改进的方向之一。

氧化-还原法是将可溶性  $\text{Fe(II)}$  氧化成  $\text{Fe(III)}$ ，使之形成  $\text{FePO}_4$  沉淀，然后用化学方法把  $\text{FePO}_4$  还原成  $\text{LiFePO}_4$ 。该方法所制得的  $\text{LiFePO}_4$  晶粒为纳米级颗粒，而且粒径分布很均匀。Prosini 等<sup>[23]</sup>以  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  为原料，在溶液中用  $\text{H}_2\text{O}_2$  把  $\text{Fe(II)}$  氧化成  $\text{Fe(III)}$ ，使之形成  $\text{FePO}_4$  沉淀，然后将过滤所得的沉淀浸泡在  $1\text{mol/L}$  的  $\text{LiI}$  溶液中(乙腈作溶剂)，持续搅拌使之反应 24h，经过滤后，再在  $550^\circ\text{C}$  下煅烧 1h 即得产物。所制得的产物以 C/10 和 3C 倍率充放电，其放电比容量分别为  $164\text{mAh/g}$ 、 $140\text{mAh/g}$ ；以 3C 倍率进行充放电循环，首次循环的能量密度为  $391\text{Wh/kg}$ ，平均每次容降小于 0.25%。

高温固相法的优点是工艺简单、易实现产业化，但产物粒径不易控制、分布不均匀，形貌也不规则，并且在合成过程中需要使用惰气保护。与高温固相法相比，水热法可以直接得到  $\text{LiFePO}_4$ ，不需要情性气氛，产物的晶型和粒径易于控制；但水热法需要耐高温高压设备，工业化生产的困难要大一些。氧化-还原法能得到电化学性能优良的纳米级的  $\text{LiFePO}_4$  粉体，但其工艺很复杂，不能大量生产，只适于实验室研究。

## 2.2 改性研究

$\text{LiFePO}_4$  的导电能力比较差，因此，提高它的电导性能是制备研究的重点。目前主要是通过掺杂导电材料来提高  $\text{LiFePO}_4$  的电导性能。没有掺杂导电材料的  $\text{LiFePO}_4$  正极材料不仅导电性能差，而且比容量也低，只有  $70\sim 100\text{mAh/g}$ <sup>[9,10,18]</sup>。Prosini 等<sup>[24]</sup>通过加入高比表面积的碳黑制备了性能优良的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料。当碳黑为 10(wt)%时，在  $80^\circ\text{C}$  下以 C/10 倍率充放电，其放电比容量为  $170\text{mAh/g}$ ；在  $20^\circ\text{C}$  下以 1C 倍率充放电，放电比容量也可达  $100\text{mAh/g}$  左右。Huang 等<sup>[25]</sup>分别以碳凝胶和部分氧化的碳黑为导电添加剂制备了  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料，后者在室温下以 C/10 倍率充放电，放电比容量为  $130\text{mAh/g}$ ；前者在室温下分别以 C/10、C/5、C/2 和 5C 倍率充放电，其首次放电比容量分别为 161、158、153 和  $120\text{mAh/g}$ ；以 C/5 倍率充放电，循环 100 次后容量损失小于 1%，5C 循环 800 次以上容量损失为 8%。原因是加入碳黑使  $\text{LiFePO}_4$  的粒径明显减少、 $\text{Li}^+$  扩散路径缩短、晶粒之间的离子和电子传导能力大大增强、阻抗明显减小，

从而提高了电导率。

$\text{LiFePO}_4$  的  $\text{Li}^+$  扩散受限制和电子传导性能差这两个问题可以通过减小粒径和加入导电添加剂的方法来解决。然而,在实际应用中,除了要求材料有优良的高倍率充放电性能外,能量密度也是正极材料最重要的特性之一。如果  $\text{LiFePO}_4$  粒径变小了,材料的比表面积也同时增大,表面积增加则包覆所需要碳的量也就增加了。由于碳为非活性物质,仅为导电添加剂,体积又大,因此,在 Huang 等<sup>[25]</sup>的研究中, $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料中含有 15% 的碳,这大大降低了材料的能量密度。因此, Croce 等<sup>[26]</sup>提出在合成  $\text{LiFePO}_4$  过程中添加 1(wt)% 左右的金属(如铜或者银)超细粉体作为成核添加剂,来控制  $\text{LiFePO}_4$  晶粒的生长。研究表明,分散在  $\text{LiFePO}_4$  中的金属超微粉体不会影响  $\text{LiFePO}_4$  的微观结构,但有助于使  $\text{LiFePO}_4$  的晶粒粒度变小,并且大大降低了晶粒之间的阻抗。加入金属超微粉体对材料的能量密度影响很小,但材料的高倍率充放电性能明显提高。

在制备  $\text{LiFePO}_4$  时加入其它过渡金属盐(如锰盐、镍盐或钴盐),合成出掺杂的  $\text{LiM}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  有助于提高材料的工作电压,从而提高电池的比能量。Li 等<sup>[16]</sup>采用高温固相法通过添加碳黑,以  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  为原料,合成了性能优良的  $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$  复合正极材料。当  $y=0.75$  时,在室温下材料的平均放电电压为 3.63V,放电比容量为 164mAh/g。碳的加入有效地抑制了晶粒的生长,同时增加了电子导电性能。该材料具有高的热力学稳定性,因此其高温性能相当优良。Yamada 等用 XRD、Mössbauer 谱、EXAFS 等技术研究了  $\text{Li}(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$  和  $(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$  的晶体化学<sup>[13,27,28]</sup>。由于高自旋状态的  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的离子半径差别很小,因此由  $\text{LiFe}(\text{II})\text{PO}_4$ - $\text{LiMn}(\text{II})\text{PO}_4$  二元体系形成的  $\text{Li}(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ (放电态)在  $0 \leq y \leq 1.0$  范围内是单一相固溶体;但在  $\text{Fe}(\text{III})\text{PO}_4$ - $\text{Mn}(\text{III})\text{PO}_4$  二元体系形成的  $(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ (充电态)中,由于存在  $\text{Mn}(\text{III})$  的 Jahn-Teller 效应,所以  $y > 0.8$  的富锰  $(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$  是不稳定的。目前是通过合成  $\text{Li}(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$  ( $y \leq 0.6$ ) 来利用 4V 平台的容量。4V 平台的容量随锰含量的增加而增加,其中  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$  的容量大于 160mAh/g<sup>[13]</sup>。所以富锰橄榄石型正极材料的合成是一个很有意义的研究方向。

### 2.3 粒径控制

$\text{LiFePO}_4$  的离子和电子传导率都很低,减小粒径、增大比表面积有利于离子和电子传导。目前,在制备  $\text{LiFePO}_4$  过程中减小粒径的方法主要有控制煅烧温度、用高比表面积超细导电粒子作为成核促进剂以及合成时采用均相前驱体等。适宜的煅烧温度有利于控制产物的晶粒生长,但很难得到超细粉体和纳米粉体<sup>[29,30]</sup>。用超细导电粒子作为成核促进剂不但产物的粒径小,而且还可以提高材料的电导率,但难以得到纳米粉体。而采用均相前驱体可以得到分布均匀的纳米粉体,但不能同时提高材料电导率。

Prosini 等<sup>[13]</sup>将高比表面积的碳黑加入  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  原料中,充分研磨后煅烧,制备出  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料。未加碳黑所合成材料的粒径较大、形貌不规则;而在合成过程中添加了碳黑所得到的材料的粒径小于 10 $\mu\text{m}$ ,粒径分布均匀,并且碳黑均匀分布在  $\text{LiFePO}_4$  的表面,其导电性能明显提高。Chen 等<sup>[29]</sup>以  $\text{FeAc}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $\text{LiAc}$  为原料,用导电碳凝胶作为成核促进剂制备了粒径为 100~200nm 的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料。材料的放电比容量超过 160mAh/g,并且其高倍率充放电性能优于 Prosini 等<sup>[24]</sup>所制备的复合材料。因此,以均

相前驱体为原料, 利用导电材料的纳米空间合成  $\text{LiFePO}_4$  纳米粉体是获得高性能复合正极材料的有效途径之一。

### 3 展望

人们对 $\text{LiFePO}_4$ 锂离子电池正极材料的研究始于1997年<sup>[9]</sup>, 远不如对 $\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ ) 和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等材料的研究时间久远。由于 $\text{LiFePO}_4$ 具有原料来源丰富、价格低廉、较高的比容量(理论容量为 $170\text{mAh/g}$ )和工作电压( $3.4\text{V}$ )、优良的循环性能、高温性能和安全性能, 越来越受到人们的重视, 被认为是动力锂离子电池首选正极材料。今后对 $\text{LiFePO}_4$ 的研究, 以下几个方面值得人们的重视: 新的合成方法研究, 特别是既能提高材料电导率又能降低材料粒径的制备方法研究; 纳米级 $\text{LiFePO}_4$ 正极材料的制备与性能的研究; 制备过程中材料结构的演变规律研究;  $\text{Li}^+$ 的脱嵌机理及材料在充放电过程中微观结构的变化规律研究等等。

### 参考文献

- [1] 詹 晖, 周运鸿. 电源技术, 1999, 23 (增刊): 102~105.
- [2] D Aurbach, K Gamolsky, B Markovsky et al. J. Electrochem. Soc., 2000, 147(4): 1322~1331.
- [3] A Van der Ven, M K Anyinor, G Ceder. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(6): 2149~2155.
- [4] 吴宇平, 方世璧, 刘昌炎 等. 电源技术, 1997, 21(5): 208~209, 226.
- [5] 唐致远, 李建刚, 薛建军 等. 电池, 2001, 31(1): 10~13.
- [6] Y Hisayuki, I Takao, F Miho et al. J. Power Sources, 2001, 99: 60~65.
- [7] J Cho, M M Thackeray. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(10): 3577~3581.
- [8] 唐致远, 李建刚, 薛建军. 化学通报, 2000, (8): 10~14.
- [9] A K Padlhi, K S Nanjundaswamy, J B Goodenough. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(4): 1188~1194.
- [10] A K Padlhi, K S Nanjundaswamy, C Masquelier et al. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(5): 1609~1613.
- [11] A S Andersson, O Thomas. J. Power Sources, 2001, 97-98: 498~502.
- [12] A S Andersson, B Kalska, H ÖLennart et al. Solid State Ionics, 2000, 130: 41~52.
- [13] A Yamada, S Chung. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(8): A960~A967.
- [14] M C Tucker, M M Doeff, T J Richardson et al. Electrochemical and Solid-state Letters, 2002, 5(5): A95~98.
- [15] A S Andersson, J O Thomas, B Kalska et al. Electrochemical and Solid-state Letters, 2000, 3(2): 66~68.
- [16] G Li, H Azuma, M Tohda. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(6): A743~A747.
- [17] P Arora, R E White, M Doyle. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(10): 3647~3667.
- [18] A Yamada, S C Chung, K Hinokuma. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(3): A224~A229.
- [19] G Li, H Azuma, M Tohda. Electrochemical and Solid-state Letters, 2002, 5(6): A135~A137.
- [20] P P Prosini, M Lisi, S Scaccia et al. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(3): A297~A301.
- [21] C Masquelier, P Reale, C Wurm et al. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(8): A1037~A1044.
- [22] S Yang, P Y Zavalij, M S Whittingham. Electrochem. Commun., 2001, (3): 505~508.
- [23] P P Prosini, M Carewska, S Scaccia et al. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(7): A886~890.
- [24] P P Prosini, D Zane, M Pasquali. Electrochimica Acta, 2001, 46: 3517~3523.
- [25] H Huang, S C Yin, L F Nazra. Electrochemical and Solid-state Letters, 2001, 4(10): A170~A172.
- [26] F Croce, A D Epifanio, J Hassoun et al. Electrochemical and Solid State Letters, 2002, 5(3): A47~A50.
- [27] A Yamada, Y Kudo, K Liu. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(7): A747~A754.
- [28] A Yamada, Y Kudo, K Liu. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(10): A1153~A1158.
- [29] Z Chen, J R Dahn. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(9): A1184~A1189.
- [30] O Shigeto, S Shoichiro, E Monato et al. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 430~432.