[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

凝胶燃烧法合成 5 V 级正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 及其高倍率放电性能

代克化 毛 景 翟玉春*

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要: 采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为络合剂和燃料以凝胶燃烧法制备了具有优异高倍率放电性能的亚微米 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料. 用热重/差热分析(TG/DTA)研究了凝胶的燃烧过程, 用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和循环伏安(CV)研究了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的结构和形貌. 结果表明材料为结晶良好的纯尖晶石相结构, 由 5 μm 左右的二次颗粒组成, 颗粒大小分布均匀, 一次晶粒发育良好, 粒径在 500 nm 左右. 充放电测试表明材料的倍率性能和循环性能十分优异. 在 3.5 至 4.9 V 进行充放电测试, 0.5C、1C、4C、8C 和 10C 倍率下放电容量分别为 131.9、127.6、123.4、118.4 和 113.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 在 10C 大倍率放电条件下循环 100、500 和 1000 次的容量保持率分别为 91.4%、80.9%和 73.5%.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; 凝胶燃烧法; 聚乙烯吡咯烷酮

中图分类号: O646

High Rate Capability of 5 V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Materials Synthesized *via* a Gel-Combustion Method

DAI Ke-Hua MAO Jing ZHAI Yu-Chun*

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, P. R. China)

Abstract: Sub-micron $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with excellent high rate performance was synthesized by a polyvinylpyrrolidone-assisted gel-combustion method. Thermogravimetric and differential thermal analyses (TG/DTA) were used to determine the nature of the combustion process of the gel. The structure and morphology of the as-prepared materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and cyclic voltammetry (CV). The results showed that the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ powders were single-phase spinel and consisted of uniform secondary particles (5 μm), which were formed by small primary particles (500 nm). Galvanostatic charge-discharge tests indicated that the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ had an excellent rate capability and cyclic performance. When discharged at a rate of 0.5C, 1C, 4C, 8C, and 10C between 3.5 and 4.9 V, the discharge capacity is 131.9, 127.6, 123.4, 118.4, and 113.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Upon long cycling under a high discharge rate of 10C, the capacity retentions after 100, 500, and 1000 cycles were 91.4%, 80.9%, and 73.5%, respectively.

Key Words: Lithium ion battery; Cathode material; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; Gel-combustion method; Polyvinylpyrrolidone

锂离子电池特别是锂离子动力电池对正极材料性能的要求越来越高, 如更高的能量密度, 更低廉的成本, 更长的寿命^[1]. 尖晶石结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材

料理论容量为 146.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 实际容量为 130 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 在 4.7 V 有一个稳定电压平台, 与 LiFePO_4 或 LiMn_2O_4 相比电压和能量密度更高, 与

Received: January 21, 2010; Revised: April 7, 2010; Published on Web: June 10, 2010.

*Corresponding author. Email: zhaiyc@smm.neu.edu.cn; Tel/Fax: +86-24-83687731.

The project was supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20090042120013) and Special Funds for Development of Human Resources of Shenyang, China (2009010103040).

高等学校博士学科点专项科研基金(20090042120013)和沈阳市人才资源开发专项资金(2009010103040)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 相比,成本较低,是一种非常有前途的高能量密度正极材料^[2-3]。另外, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料拥有更高的电压,在组成电池组时可以串联更少的单体电池,对于简化电池管理系统,提高电池组寿命也十分有利。虽然目前缺乏合适的电解液限制了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在小型电池中的商业化应用,但是尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 可以与嵌锂电位在 1.5 V 左右的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 或 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 负极材料组成 3 V 级高功率电池,电压与现有的电解液完全匹配,有望在电动车和电动工具^[4-5]上使用。因此高电压材料的研究和开发是目前的研究热点之一^[6-9]。

动力锂离子电池要求电极材料具备优良的倍率放电性能和循环性能,这就要求选择合适的合成方法,控制材料的化学成分、晶体结构和颗粒的形貌^[10-11]。目前研究人员已经发展了多种合成方法制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料,例如高温固相反应法^[2,12-14]、熔盐法^[15-16]、溶胶-凝胶法^[17-18]、共沉淀法^[19]、复合碳酸盐法^[20-21]、微乳液法^[22]、超声喷雾热解法^[23]和燃烧法^[24-28]。许多报道旨在得到高容量的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料,但高倍率下的放电性能欠佳。合成纳米或亚微米材料,从而缩短锂离子和电子的扩散路径,促进锂离子传输是常用的提高倍率性能的策略之一^[6,29-32]。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种水溶性酰胺类高分子,可通过酰胺基团配位络合金属离子,又能通过高分子链的缠绕作用形成胶体,常用于制备薄膜电极^[33]。本文采用 PVP 作为络合剂和燃料,以凝胶燃烧法制备亚微米 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料,并对其结构和电化学性能进行研究。

1 实验部分

1.1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的制备

将 LiNO_3 (AR, 0.0200 mol, 1.38 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 0.0100 mol, 2.91 g) 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR, 0.0300 mol, 7.53 g) 以及 13.9 g PVP(AR)溶解在 150 mL 去离子水中,搅拌下 90 °C 水浴加热至粘稠,120 °C 干燥得黄色干凝胶。然后在万用电炉上加热引发燃烧反应得到黑色疏松前驱体粉末。该粉末在马弗炉中 450 °C 焙烧 2 h 后,再升温至 850 °C 焙烧 6 h,随炉自然冷却,得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品。

1.2 材料表征与测试

采用美国 TA 公司的 SDT-2960 同步 TG/DTA(热重和差热联用)热分析仪分析了干凝胶的氧化燃

烧过程。样品量为 10 mg,空气气氛,升温速率为 10 °C·min⁻¹。样品的晶体结构测试由 X 射线衍射分析(XRD, Rigaku D/Max-2500PC)完成。X 射线源为 Cu K_α 辐射,镍滤波器,扫描范围为 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$,步长为 0.02°。采用扫描电子显微镜(Shimadzu, SSX-550)观察产物的形貌。在上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660A 型电化学工作站上测量样品的循环伏安曲线,扫描速率为 0.1 mV·S⁻¹。

电化学测试通过 CR2025 型扣式电池进行。将质量比为 80:10:10 的正极材料,乙炔黑和粘结剂聚偏二氯乙烯(溶解在 1-甲基-2-吡咯烷酮中)混合并搅拌 4 h,将得到的浆体用专用刮刀涂在铝箔上,120 °C 烘干后冲成直径为 13 mm 的圆形极片。在压机上用 4 MPa 的压力压片后将其转移至氩气气氛的手套箱(MBRAUN LABSTAR)内,以其为正极,锂片为负极,1 mol·L⁻¹ LiPF_6 溶解于 EC/DMC/EMC(体积比为 1:1:1)为电解液(苏州诺莱特公司),正、负极间采用 Celgard 2400 隔膜,加不锈钢垫片和弹簧片组装扣式电池。用 Land2001 电池测试仪进行了恒流充放电性能测试,测试电压范围 3.5–4.9 V。

2 结果与讨论

2.1 燃烧过程分析

图 1 为干凝胶的热分析曲线,200 °C 以下缓慢失重 10% 对应干凝胶中水分的蒸发。200 到 220 °C 之间失重约 20%,对应 DTA 曲线上 220 °C 附近的小放热峰。这时的反应为硝酸盐的分解,实验中可以观察到干凝胶体积迅速膨胀,有大量黄烟生成。280 到 310 °C 之间失重约 20%,对应 DTA 曲线上 300 °C 附近的放热峰,这可能是 PVP 的部分热分解。300 到 450 °C 之间失重约 35%,对应 DTA 曲线上 450 °C 的

图 1 干凝胶的 TG 和 DTA 曲线

Fig.1 TG and DTA curves of the dried gel precursors

强放热峰, 该过程中 PVP 分解残余物发生自燃烧反应, 释放大量的热, 并促进尖晶石相形成. 450 °C 以后体系基本不再失重, 燃烧完的样品的 XRD 图证实燃烧过程中已经生成了初步的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石相.

2.2 产物结构和形貌分析

图 2 为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品的 XRD 谱图, 由图 2 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 衍射峰强度依次提高, 表明结晶度依次提高. 干凝胶燃烧完的前驱体粉末(a)已生成初步的尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 相, 但是衍射峰较宽, 衍射强度低, 说明结晶度低. 450 °C 热处理 2 h 除掉残余的有机碳化物后(b), 衍射强度有所提高. 而 850 °C 高温反应 6 h 后得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品(c)衍射峰峰形尖锐, 衍射强度高, 说明结晶度高, 晶体发育完善. 衍射峰分布与标准尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (JCPDS-ICDD, 80-2184) 完全吻合.

根据文献报道^[2], 合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 时易生成 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ($2\theta=44^\circ$) 杂相. 从图 2 样品(c)的衍射图上可以看到 44° 处 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 的衍射峰极小, 说明 PVP 凝胶燃烧法很容易得到高纯度的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料. 这是因为 PVP 高分子链上的酰胺基具有螯合作用, 可以将 Li、Ni 和 Mn 离子固定在高分子链上, 实现了 Li、Ni 和 Mn 在溶液和凝胶中分子尺度上的高度均匀混合, 快速地燃烧原位生成了复合氧化物相, 随后短暂的高温热处理则最大程度地避免了杂质相的生成.

一般来说, 电极材料的表面形貌和颗粒大小与粒径分布对电化学性能影响极大. 图 3 为 850 °C 焙烧后所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品的 SEM 图, 从图 3a 可看出, 合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料由 5 μm 左右的二

图 2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ samples

(a) burned precursor, (b) sample after calcination at 450 °C for 2 h, (c) sample after calcination at 850 °C for 6 h

图 3 850 °C 焙烧后所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ samples calcinated at 850 °C

次颗粒组成, 颗粒大小分布均匀. 而从图 3b 则可看出, 一次晶粒发育良好, 呈现规则的几何外形, 粒径在 500 nm 左右, 属于亚微米材料. 亚微米的材料往往集合了纳米颗粒(能承受高倍率)和微米颗粒(容量高, 低倍率循环性能好)的优点^[34].

2.3 电化学分析

图 4 是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料在 0.5C 小倍率下的首次充放电曲线. 由图可知, 放电容量为 131.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 4.7 V 附近有两个相差 50 mV 的电压平台. 据文献报道, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 可形成无序 $Fd3m$ 相(Ni

图 4 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 0.5C 首次充放电曲线

Fig.4 The first charge-discharge curves of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ at 0.5C rate

1C=130 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$

图 5 室温下 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的循环伏安曲线Fig.5 Cyclic voltammogram of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ at room temperature

和 Mn 在八面体间隙 16d 位置上的分布是随机的无序的)和有序 $P4_332$ 相 (Ni 和 Mn 在 16d 位置上的分布是有序的). 其中有序 $P4_332$ 相在 4.7 V 只有一个连续且平坦的放电平台, 而无序 $Fd3m$ 相则在 4.7 V 附近有两个明显的平台^[12,35-36]. 从 0.5C 充放电曲线上看, 我们合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料在 4.7 V 处有两个差别明显的平台, 说明其结构为无序 $Fd3m$ 相. 文献报道无序 $Fd3m$ 相的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料倍率和循环性能要优于有序 $P4_332$ 相的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料^[10,32,35,37-38].

图 5 是用 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 装配的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ 扣式电池在 3.5–4.9 V 之间的循环伏安图, 扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 从图中能观察到在 4.7 V 附近有 2 组明显的相差 50 mV 的可逆峰, 其中 4.75/4.63 V 处的峰对应 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 电对的氧化还原, 4.80/4.68 V 处的峰对应 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 电对的氧化还原. 在 4 V 附近有一很小的峰, 说明合成的材料中含有很少量的 Mn^{3+} ,

图 6 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品在不同放电倍率下的室温放电曲线Fig.6 Discharge profiles of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ at different discharge rates at room temperature 图 7 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品在 10C 放电倍率下的循环性能Fig.7 Cyclic performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ at a discharge rate of 10C

可能是氧缺陷造成的^[39].

2.4 电化学性能测试

图 6 是样品在 3.5–4.9 V 电压区间不同倍率下的放电曲线, 充电倍率均为 1C. 样品在 1C、4C、8C 和 10C 下的放电容量分别为 127.6 、 123.4 、 118.4 和 $113.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电中值电压分别为 4.70、4.60、4.55 和 4.50 V. 其中 4C/1C、8C/1C 和 10C/1C 的容量保持率分别为 96.7%、92.8%和 89.1%, 表明样品具有优异的倍率性能, 在大电流放电条件下仍能保持较高的放电容量和较高的放电中值电压. 如此优秀的倍率放电性能, 源自样品颗粒较小和粒径分布均匀, 有效地缩短了锂离子和电子的扩散路径, 减少了大电流条件下的极化, 从而提高了倍率性能.

动力电池需要经常在高倍率条件下工作, 所以材料在高倍率放电条件下的循环性能也十分重要. 图 7 表征了材料在 10C 放电倍率下的循环性能. 从图中可知, 前 100、500 和 1000 次的容量保持率分别为 91.4%、80.9%和 73.5%. 前 100 次容量衰减较快, 达 8.6%, 平均每次循环衰减 0.086%. 接下来的 400 次循环容量衰减了 10.5%, 平均每次循环衰减 0.026%. 再接下来的 500 个循环容量衰减了 7.4%, 平均每次循环衰减率为 0.015%. 这可能是因为一开始有部分电解液分解在正极颗粒表面形成了保护膜^[31], 所以后面的循环容量衰减逐渐变慢.

3 结论

采用 PVP 辅助凝胶燃烧法合成了倍率和循环性能优异的亚微米级 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料. 该方法工艺简单, 制备的干凝胶在空气中简单加热即可引发燃烧反应得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 前驱体粉末, 再进行短

暂的高温热处理即可得倍率性能和循环性能优异的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料. 材料由 5 μm 左右的二次颗粒组成, 颗粒大小分布均匀, 一次晶粒发育良好, 呈现规则的几何外形, 粒径在 500 nm 左右. 充放电测试数据表明材料具有优异的倍率放电性能, 在 10C 倍率下放电容量仍然可达 113.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 10C 放电循环 1000 次容量保持率为 73.5%, 说明材料还具有优异的高倍率循环性能. 今后将对燃烧过程的机理、循环性能的改善机理进行更深入的研究, 并将该方法扩展到其他锂离子电池正负极材料的合成.

References

- 1 Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2008**, *47*: 2930
- 2 Zhong, Q. M.; Bonakdarpour, A.; Zhang, M. J.; Gao, Y.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*: 205
- 3 Amine, K.; Tukamoto, H.; Yasuda, H.; Fujita, Y. *J. Power Sources*, **1997**, *68*: 604
- 4 Ariyoshi, K.; Yamamoto, S.; Ohzuku, T. *J. Power Sources*, **2003**, *119*: 959
- 5 Patoux, S.; Daniel, L.; Bourbon, C.; Lignier, H.; Pagano, C.; Le Cras, F.; Jouanneau, S.; Martinet, S. *J. Power Sources*, **2009**, *189*: 344
- 6 Arrebola, J. C.; Caballero, A.; Cruz, M.; Hernán, L.; Morales, J.; Castellón, E. R. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*: 1904
- 7 Talyosef, Y.; Markovsky, B.; Lavi, R.; Salitra, G.; Aurbach, D.; Kovacheva, D.; Gorova, M.; Zhecheva, E.; Stoyanova, R. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, *154*: A682
- 8 Shaju, K. M.; Bruce, P. G. *Dalton Trans.*, **2008**: 5471
- 9 Du, G. D.; Nuli, Y. N.; Feng, Z. Z.; Wang, J. L.; Yang, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*: 165 [杜国栋, 努丽燕娜, 冯真真, 王久林, 杨 军. 物理化学学报, **2008**, *24*: 165]
- 10 Kunduraci, M.; Amatucci, G. G. *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*: 4193
- 11 Fan, W. F.; Liu, X. Q. *Science & Technology in Chemical Industry*, **2007**, *15*: 52 [范未峰, 刘兴泉. 化工科技, **2007**, *15*: 52]
- 12 Idemoto, Y.; Narai, H.; Koura, N. *J. Power Sources*, **2003**, *119*: 125
- 13 Chen, Z. Y.; Zhu, H. L.; Ji, S.; Linkov, V.; Zhang, J. L.; Zhu, W. *J. Power Sources*, **2009**, *189*: 507
- 14 Sun, Q.; Li, X. H.; Wang, Z. X.; Ji, Y. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2009**, *19*: 176
- 15 Wen, L.; Qi, L.; Xu, G. X. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*: 4388
- 16 Kim, J. H.; Myung, S. T.; Sun, Y. K. *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*: 219
- 17 Wu, X. L.; Kim, S. B. *J. Power Sources*, **2002**, *109*: 53
- 18 Hwang, B. J.; Wu, Y. W.; Venkateswarlu, M.; Cheng, M. Y.; Santhanam, R. *J. Power Sources*, **2009**, *193*: 828
- 19 Yi, T. F.; Zhu, Y. R. *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*: 3120
- 20 Liu, G. Q.; Wang, Y. J.; Qi, L.; Li, W.; Chen, H. *Electrochim. Acta*, **2005**, *50*: 1965
- 21 Yan, Q. X.; Wang, Z. X.; Wu, J.; Li, X. H.; Tan, Q. Y. *J. Funct. Mater.*, **2009**, *40*: 933 [颜群轩, 王志兴, 吴 晶, 李新海, 谭群英. 功能材料, **2009**, *40*: 933]
- 22 Myung, S. T.; Komaba, S.; Kumagai, N.; Yashiro, H.; Chung, H. T.; Cho, T. H. *Electrochim. Acta*, **2002**, *47*: 2543
- 23 Park, S. H.; Sun, Y. K. *Electrochim. Acta*, **2004**, *50*: 431
- 24 Lazarraga, M. G.; Pascual, L.; Gadjov, H.; Kovacheva, D.; Petrov, K.; Amarilla, J. M.; Rojas, R. M.; Martin-Luengo, M. A.; Rojo, J. M. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*: 1640
- 25 Aklalouch, M.; Rojas, R. M.; Rojo, J. M.; Saadoun, I.; Amarilla, J. M. *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*: 7542
- 26 Fan, W. F.; Qu, M. Z.; Peng, G. C.; Yu, Z. L. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *25*: 124 [范未峰, 瞿美臻, 彭工厂, 于作龙. 无机化学学报, **2009**, *25*: 124]
- 27 Zhao, Q. L.; Ye, N. Q.; Xi, Q. F.; Huang, Y. Z. *Chin. Chem. Bull.*, **2009**, *72*(11): 1045 [赵巧丽, 叶乃清, 喜全芳, 黄耀志. 化学通报, **2009**, *72*(11): 1045]
- 28 Amarilla, J. M.; Rojas, R. M.; Pico, F.; Pascual, L.; Petrov, K.; Kovacheva, D.; Lazarraga, M. G.; Lejona, I.; Rojo, J. M. *J. Power Sources*, **2007**, *174*: 1212
- 29 Caballero, A.; Cruz, M.; Hernan, L.; Melero, M.; Morales, J.; Castellon, E. R. *J. Power Sources*, **2005**, *150*: 192
- 30 Kovacheva, D.; Markovsky, B.; Salitra, G.; Talyosef, Y.; Gorova, M.; Levi, E.; Riboch, M.; Kim, H. J.; Aurbach, D. *Electrochim. Acta*, **2005**, *50*: 5553
- 31 Arrebola, J. C.; Caballero, A.; Hernan, L.; Morales, J. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**, *8*: A641
- 32 Kunduraci, M.; Al-Sharab, J. F.; Amatucci, G. G. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*: 3585
- 33 Rho, Y. H.; Dokko, K.; Kanamura, K. *J. Power Sources*, **2006**, *157*: 471
- 34 Arrebola, J. C.; Caballero, A.; Hernan, L.; Morales, J. *J. Power Sources*, **2008**, *180*: 852
- 35 Takahashi, K.; Saitoh, M.; Sano, M.; Fujita, M.; Kifune, K. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*: A173
- 36 Ariyoshi, K.; Iwakoshi, Y.; Nakayama, N.; Ohzuku, T. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*: A296
- 37 Kim, J. H.; Myung, S. T.; Yoon, C. S.; Kang, S. G.; Sun, Y. K. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*: 906
- 38 Kunduraci, M.; Amatucci, G. G. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153*: A1345
- 39 Kunduraci, M.; Amatucci, G. G. *J. Power Sources*, **2007**, *165*: 359