焙烧气氛对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中 Li/Ni 混排及电化学性能的影响

王晓亚 程 前 黄 桃 余爱水*

(复旦大学化学系, 新能源研究院, 上海催化材料功能研究实验室, 上海 200438)

摘要: 用固相法分别在氧气和空气气氛下合成了层状锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、电化学阻抗谱 (EIS) 及充放电性能测试对其结构、形貌和电化学性质进行表征, 用 Rietveld 精修计算晶体结构中的 Li/Ni 混排率, 研究了混排率与电化学性能的关系. 结果显示, 在不同的焙烧气氛下均能合成出纯相和结晶性良好的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, 但两种材料在电化学性能上存在一定的差异. 氧气气氛下焙烧合成的材料在首次放电容量, 循环稳定性方面均优于空气气氛下合成的材料. 在 0.1C 充放电条件下氧气气氛下焙烧得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料首次放电容量达到 $178 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电循环 50 圈后容量为 $165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 92.7%; 而在空气气氛下焙烧得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料首次放电容量为 $164 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电循环 50 圈后容量为 $137 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 83.5%. 氧气气氛下合成的材料具有较优的电化学性能可归因于氧气气氛下焙烧合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 具有较小的 Li/Ni 混排率.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$; Li/Ni 混排; 焙烧气氛

中图分类号: O646

Effect of Calcination Atmosphere on Li/Ni Disorder and Electrochemical Performance of Layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

WANG Xiao-Ya CHENG Qian HUANG Tao YU Ai-Shui*

(Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Institute of New Energy, Fudan University, Shanghai 200438, P. R. China)

Abstract: Layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ was synthesized by a solid state reaction method under air or oxygen atmosphere. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and charge-discharge tests. The results show that the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ synthesized by the solid state reaction method under both air and oxygen atmospheres give a pure phase and good crystallinity, however, their electrochemical performance differs. The material synthesized under oxygen gives better electrochemical performance including a higher first discharge capacity and better cycle stability. At a rate of 0.1C the first discharge capacity of the material synthesized under oxygen was found to be $178 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. After 50 charge and discharge cycles the discharge capacity was still $165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ giving a capacity retention rate of 92.7%. For the material synthesized under air, the first discharge capacity at a rate of 0.1C was found to be $164 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. After 50 charge and discharge cycles, the discharge capacity was $137 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ giving a capacity retention rate of 83.5%. The reason for the material synthesized under oxygen having better electrochemical performance than the material synthesized under air is due to the oxygen atmosphere suppressing the Li/Ni exchange ratio in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$.

Received: October 23, 2010; Revised: December 14, 2010; Published on Web: January 13, 2011.

*Corresponding author. Email: asyu@fudan.edu.cn; Tel/Fax: +86-21-51630320.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2009CB220100), National High Technology Research and Development Program of China (863) (2009AA033701), and Science & Technology Commission of Shanghai Municipality, China (08DZ2270500).

国家重点基础研究发展规划(973) (2009CB220100), 国家高技术研究发展计划(863) (2009AA033701)及上海催化材料功能研究实验室(08DZ2270500)资助项目

Key Words: Lithium ion battery; Cathode material, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$; Li/Ni exchange; Calcination atmosphere

1 引言

随着社会的发展对能源的需求量越来越高,传统能源储量日益减少以及人们对传统能源带来的环境问题的关注,高能量可反复充放的锂离子电池广泛受到关注并在现在的生产生活中发挥着越来越重要的作用.在锂电池的组成部分中,正极材料是制约锂离子电池发展的重要因素.现有商业化的锂离子电极正极材料主要是 LiCoO_2 ,但是钴资源匮乏,价格昂贵,热力学稳定性差,会造成环境污染,因此开发可代替的正极材料具有重要意义和实际应用前景.¹层状的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 具有价格低廉,理论容量高,循环性能良好和优异的热力学稳定性等优点而受到广泛的关注,有望成为商业化的 LiCoO_2 正极材料.²现有的合成方法主要有固相法,共沉淀法,溶胶-凝胶法和离子交换法.²⁻⁵众所周知,合成条件对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的晶体结构,⁶⁻¹⁰形貌,^{4,11,12}结晶性和电化学性能¹³有重要影响.例如,2001年Ohzuku和Makimura²首次用固相法合成的材料经过30圈充放电循环后,材料的放电容量仍然优于 LiCoO_2 ,达到 $150\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.2005年,Myung等³用共沉淀法合成了层状的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$,该材料在2.8–4.4 V的充放电电位区间内放电容量达到 $163\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.2006年Kang等⁵用离子交换法合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料在3.0–4.6 V的放电区间内容量大于 $230\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.不同合成方法或条件在合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料的过程中会导致材料具有不同的Li/Ni混排率,而层状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料中的Li/Ni混排率是影响材料电化学性能的关键因素.⁵因此寻找合适的合成方法,控制适宜的合成条件对材料的电化学性能是至关重要的.

本文采用固相法分别在氧气和空气两种焙烧气氛下合成层状的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料.采用XRD、SEM、TEM等方法表征材料,测试材料的电化学性能,并探讨焙烧气氛对晶体结构及材料电化学性能的影响.

2 实验

2.1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 制备

按一定的化学计量比称取 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司,纯度>99%),

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司,纯度>98%) and $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (上海强顺化学试剂有限公司,纯度>99.5%)(摩尔比为1:1:2)放入研钵中混合均匀研磨1 h而后加入 $\text{Li}(\text{OH})\cdot \text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司,纯度>95%)混合均匀研磨1 h,压片在氧气气氛下以 $2.5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持10 h,缓慢冷却到室温后充分研磨.压片后在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 氧气气氛条件下再次焙烧10 h,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,自然冷却到室温.用相同的方法在空气气氛下制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料作为对比.

2.2 材料表征与测试

试样的晶体结构由Bruker D8型多晶X射线衍射仪(德国布鲁克公司)进行分析,使用Cu靶 K_α 射线($\lambda=0.15406\text{ nm}$),Ni滤波片,扫描范围为 $10^\circ\text{--}90^\circ$,扫描速率为 $2\text{ (}^\circ\text{)}\cdot\text{min}^{-1}$.用Accelrys MS Modeling 3.0.1软件对材料的晶胞参数和材料中的Li/Ni混排率进行精修拟合计算.采用扫描电子显微镜(SEM, JMS 6390 日本)和透射电子显微镜(TEM)观察材料的形貌.

2.3 电化学测试与表征

将质量比为70:20:10的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料、导电碳黑Super P和聚四氟乙烯(PTFE)混合均匀后擀膜,切成直径为10 mm的圆形极片.本文中设定 $1\text{C}=140\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,活性物质在极片上为 $0.0127\text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$.在压片机上用3 MPa的压力压在Al网上,真空干燥20 h后将其移至氩气气氛的手套箱内,以其为正极,锂片为负极, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6$ 溶解于碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(体积比为1:1)为电解液,正、负极间采用Celgard 2300聚丙烯膜组装成型号为CR2016的纽扣电池.用武汉金诺电子有限公司生产的蓝电电池测试系统进行充放电测试,充放电电压区间为2.5–4.3 V.电化学交流阻抗谱实验在上海辰华仪器有限公司生产的CHI660A型电化学工作站上进行,测试频率范围为0.01 Hz–100 kHz,交流信号振幅为5 mV.所有的测试均在室温条件下进行.

3 结果与讨论

3.1 材料结构与形貌表征

图1是不同焙烧气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的XRD谱图.从图中可以看出,两种焙烧气氛下得到

的材料衍射峰尖锐且对称, 衍射特征峰的位置与标准的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构完全对应, 属于 $R\bar{3}m$ 空间群, 未观察到杂质峰. 说明所合成的材料均为纯相的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. 虽然两种材料的 XRD 谱图中没有杂质峰出现, 但是从 XRD 图中可以观察到氧气气氛下得到的产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 (003) 晶面与 (104) 晶面的强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值明显大于空气气氛下得到的样品. $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值与晶体结构材料中 Li 和 Ni, Mn 过渡金属在相对应的空间内的排列有序度有关, 比值越大, 阳离子混排效应越小, 有序程度越高.¹⁴⁻¹⁶ 这说明氧气气氛下得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 晶体结构中的有序度要高于空气气氛下合成的材料. 除此之外, 在氧气气氛下合成的材料的 XRD 图中, (006)/(102) 和 (108)/(110) 衍射峰发生分裂, 而在空气气氛下合成的材料 (006)/(102) 和 (108)/(110) 衍射峰重叠. 峰 (006)/(102) 和 (108)/(110) 的分裂说明材料形成了有序的晶体结构和良好的结晶性,² 由此得知, 氧气气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料的晶体结构有序度和结晶性优于空气气氛下合成的样品.

由于 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 离子半径非常接近, 所以合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料会不可避免地在层状结构中出现阳离子的混排.¹⁷⁻²² 为进一步确定材料中的 Li/Ni 混排率, 对 XRD 谱图进行 Rietveld 精修拟合计算. 在精修拟合计算中参数 R_{wp} (精修拟合计算中的 R 因子轮廓权重) 和 R_{p} (精修拟合计算中的 R 因子轮廓) 值小于 7% 时, 则表明精修结果准确可靠. 在空气, 氧气气氛下合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的精修的结构如图 2 所示. 经计算, 氧气气氛下焙烧的样品的 Li/Ni 混排率为 7.3% ($R_{\text{wp}}=4.43\%$, $R_{\text{p}}=3.41\%$), 空气气氛下合成的样品 Li/Ni 混排率为 8.5% ($R_{\text{wp}}=2.88\%$, $R_{\text{p}}=2.17\%$); 而且两者

图1 不同焙烧气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ synthesized under different calcination atmospheres

的 R_{wp} 和 R_{p} 值均小于 7%.

图 3 给出不同焙烧气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 SEM 图. 从图 3 可以看出, 两种气氛下焙烧得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 均为球状的小颗粒. 需要指出的是在空气气氛下合成的材料表面呈棉絮状且团聚现象较为明显, 颗粒粒径在 100–150 nm 左右, 而氧气气氛下合成的材料颗粒相对分散, 颗粒粒径在 50–500 nm 左右. 图 4 给出不同焙烧气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 TEM 图. 从图 4 可以看出, 较大的颗粒是由一些小颗粒组成的. 单个颗粒大小范围在 50–150 nm 左右, 这些小颗粒团聚成大颗粒的大小为 300–500 nm.

图2 不同焙烧气氛下合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的精修图
Fig.2 Rietveld refinement of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ synthesized under different calcination atmospheres

R_{wp} is the weighted profile R -factor, R_{p} is the profile R -factor.

图3 不同焙烧气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的SEM谱图

Fig.3 SEM images of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ synthesized under different calcination atmospheres

(a) air, (b) oxygen

图4 不同焙烧气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的TEM谱图

Fig.4 TEM images of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ synthesized under different calcination atmospheres

(a) air, (b) oxygen

3.2 电化学性能测试与分析

图5是不同焙烧气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的首次放电图. 从图中可以看出, 在氧气气氛下焙烧合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 首次放电容量达到 $178 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 优于空气焙烧气氛下的 $164 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 这可能是因为氧气气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 具有更好的结晶

性, 更加完美的层状结构和较小的Li/Ni混排率.^{5,23}

图6是不同焙烧气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的循环图, 充放电电压区间为 $2.5\text{--}4.3 \text{ V}$, 充放电倍率为 0.1C . 从图中可以看出氧气气氛下合成的材料显示出良好的循环性能. 经过50圈循环以后, 放电容量为 $165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 92.7% . 空气气氛

图5 不同焙烧气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的首次放电容量图

Fig.5 The first discharge capacity of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ synthesized under different calcination atmospheres

图6 不同气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的循环图
Fig.6 Cycle performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ calcined under different atmospheres
discharge rate: 0.1C

图7 层状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料晶体结构中 Li/Ni 混排示意图
Fig.7 Schematic lattice structure of layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ materials with Li/Ni disorder

下合成的材料经过 50 圈循环以后, 放电容量为 $137 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 83.5%。这可能归因于在氧气气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 具有更好的结晶性, 更加完美的层状结构和较小的 Li/Ni 混排率。

3.3 晶体中 Li/Ni 混排率与电化学性能的关系

图 7 是层状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料晶体结构中 Li/Ni 混排示意图。晶体结构中的 Li/Ni 混排会严重影响到材料的电化学性能。⁵ 当 Ni 离子混排进入锂离子层占据锂离子位置时, 会阻断锂离子传输的路径, 减少在充放电循环中可以参与的锂离子数量。由于容量是与在充放电过程中可以嵌入和脱出的锂离子的数量有关系的, 因此可传递的锂离子数量的降低将导致材料的容量降低。这一结论与电化学测试结论相符。锂离子传递的难易程度与锂离子传输的空间有很大关系。锂离子层间距越小, 锂离子的传递越困难。⁵ 当锂离子混排进入过渡金属层时, 由于锂离子的半径 ($r_{\text{Li}^+} = 0.076 \text{ nm}$) 大于过渡金属离子的半径 ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.068 \text{ nm}$, $r_{\text{Mn}^{2+}} = 0.053 \text{ nm}$ ²³), 由于空间效应和正电荷之间的互相排斥, 过渡金属层会因此而膨胀, 层间距扩大, 相邻的锂离子层就会因为过渡金属层的膨胀而受到挤压, 导致锂离子层间距变小, 较小的锂离子层间距会降低锂离子的扩散系数。为了验证这一理论推算, 我们对材料做了电化学阻抗测试。

3.4 电化学阻抗测试结果分析

图 8 是不同焙烧气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的电化学阻抗谱(EIS)图。每个 EIS 图都是由一个半圆和一条直线组成的。锂离子扩散系数 D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 可以通过 EIS 图用公式(1)计算出来。²⁴⁻²⁶

图8 不同焙烧气氛下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 EIS 谱图
Fig.8 EIS spectra of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ synthesized under different calcination atmospheres

Z' is the real part of Nyquist impedance, Z'' is the imaginary part of Nyquist impedance, ω is the frequency in the electrochemical impedance spectroscopy test.

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (1)$$

式中, A 是极片的几何面积, n 是化学反应中传递的电子数, F 是法拉第常数, C 是锂离子在极片中的浓度, σ 是直线 $Z' - \omega^{-1/2}$ 的斜率, R 是气体常数, T 是实验时的开尔文温度。在此公式中, F 和 R 为常数, n , A , C 在两个样品测试实验中保持一致, 唯一影响计算结果的是 σ 。计算结果显示在氧气气氛下合成材料的锂离子扩散系数为 $3.54 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 大于空气气氛下合成材料的锂离子扩散系数 ($1.41 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。氧气气氛下较大的锂离子扩散系数可能归因于晶体结构中较小的 Li/Ni 混排率。与理论模型推算结构相符, 说明较大的 Li/Ni 混排率会对材料的电化学性能带来负面的影响。

4 结 论

用固相法分别在空气和氧气的气氛下合成了纯相的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 。经过表征和电化学测试, 显示氧气气氛下焙烧出的材料电化学性能明显优于空气气氛下合成的材料。氧气气氛下合成的材料首次放电容量达到 $178 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电循环 50 圈后容量为 $165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 92.7%。这可能归因于氧气气氛下合成的样品具有良好的层状结构, 好的晶体结晶性, 较大的锂离子扩散系数。

References

- (1) Scrosati, B. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2461.
- (2) Ohzuku, T.; Makimura, Y. *Chem. Lett.* **2001**, 8, 744.

- (3) Sun, Y. K.; Bae, Y. C.; Myung, S. T. *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 151.
- (4) Zhou, Y. K.; Li, H. L. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 681.
- (5) Kang, K. S.; Meng, Y. S.; Breger, J.; Grey, C. P.; Ceder, G. *Science* **2006**, *311*, 977.
- (6) Ariyoshi, K.; Tomohiro, I.; Ohzuku, T. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 1238.
- (7) Kang, S. H.; Park, S. H.; Johnson, C. S.; Amine, K. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A268.
- (8) Abdel, G. A.; Zaghib, K.; Gendron, F.; Mauger, A.; Julien, C. M. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4092.
- (9) Yabuuchi, N.; Kumar, S.; Li, H. H.; Kim, Y. T. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A566.
- (10) Islam, M. S.; Davies, R. A.; Gale, J. D. *Chem. Mater.* **2003**, *22*, 4280.
- (11) Wu, Q.; Lu, X. Y.; Yan, M. M.; Jiang, Z. Y. *Electrochem. Commun.* **2003**, *10*, 878.
- (12) Sun, Y. K.; Myung, S. T.; Kim, M. H.; Prakash, J.; Amine, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *38*, 13411.
- (13) Hwang, B. J.; Yu, T. H.; Cheng, M. Y.; Santhanam, R. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4536.
- (14) Hinuma, Y.; Meng, Y. S.; Kang, K.; Ceder, G. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1790.
- (15) Yoshio, M.; Todorov, Y.; Yamato, K.; Noguchi, H.; Itoh, M. J.; Okada, M. T. *J. Power Sources* **1998**, *74*, 46.
- (16) Park, S. H.; Sun, Y. K. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 431.
- (17) Ammundsen, B.; Paulsen, J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 943.
- (18) Makimura, Y.; Ohzuku, T. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 156.
- (19) Lu, Z. H.; Beaulieu, L. Y.; Donaberger, R. A.; Thomas, C. L.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 778.
- (20) Whittingham, M. S. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271.
- (21) Lu, Z. H.; MacNeil, D. D.; Dahn, J. R. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2001**, *4*, 200.
- (22) Zhong, H.; Xu, H. *Acta. Chim. Sin.* **2004**, *62*, 1123. [钟 辉, 许 惠. 化学学报, **2004**, *62*, 1123.]
- (23) Lian, F.; Axmann, P.; Stinner, C.; Liu, Q. G.; Wohlfahrt, M. M. *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 613.
- (24) Liu, J. L.; Jiang, R. R.; Wang, X. Y.; Huang, T.; Yu, A. S. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 536.
- (25) Gao, F.; Tang, Z. Y. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5071.
- (26) Liao, X. Z.; Ma, Z. F.; Qiang, G.; He, Y. S.; Li, P.; Zeng, L. J. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 691.