

文章编号: 1004-0609(2006)08-1434-05

初始 Li/(Mn+ Ni) 摩尔比对 LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 电化学性能的影响^①

王志兴, 曹四海, 李新海, 郭华军, 彭文杰

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以 Li₂CO₃, MnCO₃ 和 Ni(OH)₂ 为原料, 采用一步固相反应制备锂离子电池层状结构正极材料 LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂, 采用 X 射线衍射和扫描电镜对其结构和形貌进行表征, 并研究配料时不同初始 Li/(Mn+ Ni) 摩尔比 (1.0, 1.05, 1.1, 1.2, 1.5) 对 LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 电化学性能的影响。X 射线衍射结果表明, 在 600 ℃预烧 12 h 而后 800 ℃烧结 24 h 的条件下各样品结晶完整, 初始 Li/(Mn+ Ni) 摩尔比为 1.5 时样品有未知相杂质生成。扫描电镜分析表明, 随着初始 Li/(Mn+ Ni) 摩尔比的增大, 颗粒团聚加剧。电化学测试结果表明, 随着初始 Li/(Mn+ Ni) 摩尔比 (≥1.05) 的提高, 初始容量有下降趋势。初始 Li/(Mn+ Ni) 摩尔比为 1.05 和 1.1 时样品首次放电容量分别为 167.0 mA·h/g 和 147.2 mA·h/g, 循环 20 次后容量保持率分别为 88.2% 和 97.8%。

关键词: LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂; 锂离子电池; 正极材料; 电化学性能; 一步固相法

中图分类号: TM 912.2

文献标识码: A

Effect of initial Li/(Mn+ Ni) mole ratio on electrochemical performance of LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂

WANG Zhi-xing, CAO Si-hai, LI Xin-hai, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie

(School of Metallurgical Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Cathode material LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ with layered structure was synthesized using Li₂CO₃, MnCO₃ and Ni(OH)₂ as starting materials by one-step solid state reaction. The structure and morphology of the synthesized samples were characterized by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy, respectively. And the effect of initial Li/(Mn+ Ni) mole ratio on the electrochemical performance of LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ was studied. X-ray diffraction results show that the samples synthesized at 600 ℃ for 12 h, followed by calcination at 800 ℃ for 24 h were well crystallized. Some uncertain impurity existed in the sample with initial Li/(Mn+ Ni) mole ratio of 1.5. Scanning electron microscope photographs show that the conglomeration of particles becomes more serious with increasing initial Li/(Mn+ Ni) mole ratio. When initial Li/(Mn+ Ni) mole ratio is equal to or more than 1.05, initial discharge capacity decreases with increasing initial Li/(Mn+ Ni) mole ratio. The first discharge capacities of samples with initial Li/(Mn+ Ni) mole ratio of 1.05 and 1.1 are 167.2 and 147.2 mA·h/g respectively at a specific current of 20 mA/g between 2.5 V and 4.5 V, and retain 88.2% and 97.8% of the initial capacity respectively after 20 cycles.

Key words: LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂; Li-ion battery; cathode; electrochemical performance; one-step solid state reaction

锂离子电池是新一代的绿色高能电池, 具有电压高、能量密度大、循环性能好、自放电率低、无

记忆效应等优点, 在各种便携式电器、电动工具以及电动汽车领域有着良好的应用前景。正极材料作

① 基金项目: 中南大学博士后基金资助项目

收稿日期: 2005-11-27; 修订日期: 2006-02-27

通讯作者: 王志兴, 博士; 电话: 0731-8836633; 传真: 0731-8836633; E-mail: zxwang@mail.csu.edu.cn

为锂离子电池的重要组成部分, 其性能在很大程度上决定了锂离子电池的综合性能, 因此, 正极材料的研究开发与性能改进是锂离子电池发展的核心之一。目前在已经商业化的正极材料中, LiCoO_2 仍然占据着统治地位, 但 Co 资源有限, 成本高, 所以近年来人们一直在努力寻找一些低成本、高性能、对环境友好的正极材料来替代 LiCoO_2 , 主要集中在 LiMnO_2 和 LiNiO_2 两个体系。其中, 尖晶石结构的 LiMn_2O_4 在充放电过程中由于 Jahn-Teller 效应导致晶胞畸变与破坏, 容量衰减较快^[1], 而且其高温 ($\geq 55^\circ\text{C}$) 性能有待解决^[2]; 层状 LiMnO_2 具有较高的理论容量, 但是充放电过程中容易向尖晶石结构转变, 影响了其循环性能^[3]; 层状 LiNiO_2 合成条件要求苛刻, 储存过程或者充放电过程中由于发生多相反应影响其循环性能^[4]。近年来, Ohzuku 和 Lu 等^[5, 6] 提出可以视为 $\text{LiNiO}_2\text{-LiMnO}_2$ (1: 1) 复合体系的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 具有充放电容量高、热稳定好等优点, 是 LiCoO_2 的最佳替代者之一。XPS 和 XANES 研究结果表明^[7, 8], $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中 Ni 和 Mn 分别为 +2 和 +4 价, 其层状结构在充放电过程中不会向尖晶石结构转换。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的合成方法主要有共沉淀-固相法^[5]、溶胶-凝胶法^[7]、燃烧合成法^[8]、乳化干燥法^[9]、冷冻干燥法^[10]、固相法^[11]等。由于固相法具有工序流程简单、易于实现工业化等优点, 本文作者采用一步固相反应法合成层状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, 并对其物理性能和电化学性能进行表征。已有研究表明^[12, 13], 对于同为层状结构的 LiCoO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$, 添加过量的 Li 能改善两者的电化学性能。当过量 Li 引入 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 时会引起部分 Ni^{2+} 转变为 Ni^{3+} (以层状结构 LiNiO_2 的形式存在) 而不会发生相结构转变, 因此本研究考察了初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 性能的影响。

1 实验

1.1 样品的制备

分别按不同化学计量比(初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比 1.0, 1.05, 1.1, 1.2, 1.5)称取一定量 Li_2CO_3 , MnCO_3 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 在研钵中混合均匀后于行星式球磨机中球磨一定时间, 再放入管式炉中, 空气气氛下 600°C 烧结 12 h, 然后再升温至 800°C 保温 24 h 后随炉自然冷却至室温。

1.2 X 射线衍射表征

采用日本 Rigaku 公司 Rint-2000 型 X 射线衍射仪对合成材料进行物相分析, 以 Cu 靶为辐射源, 电压 40 kV, 电流 300 mA, 步宽 0.02° , 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。

1.3 扫描电镜分析

采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜对合成样品作形貌分析, 在 20 kV 下分别以不同的放大倍数对样品的表现形貌进行表征。

1.4 电池的组装与充放电测试

按 80: 10: 10(质量分数, %)称取一定量的烧结样品、乙炔黑和 PVDF, 将前两者充分混合后加入到溶解了 PVDF 的 NMP 中, 充分混合调至糊状后将其均匀地涂布在铝箔上, 然后 120°C 真空干燥 24 h。以金属锂片为负极, Celgard 2400 微孔聚丙烯膜为隔膜, 以 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$ (1: 1: 1 体积比) 为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成 CR2025 型扣式电池, 静置一段时间后在室温 (25°C) 下以 20 mA/g 的电流密度在 2.5~4.5 V 范围内进行充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 结构的影响

图 1 所示为不同初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比时合

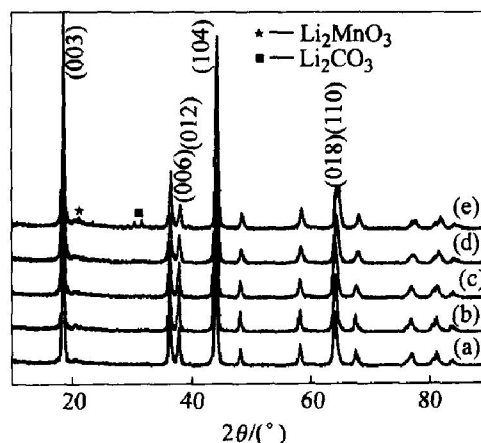


图 1 不同初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比样品的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of samples with different initial $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ mole ratios
a) —1.0; (b) —1.05; (c) —1.1; (d) —1.2; (e) —1.5

成样品的 X 射线衍射谱。可以看出, 各样品衍射峰比较尖锐, 表明在 600 °C 预烧 12 h 而后 800 °C 烧结 24 h 的条件下样品结晶完整。除初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.5 的样品外, 各样品衍射峰位置及强度均与文献[11]报道基本一致, 属于层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 但 (006) 和 (012)、(018) 和 (110) 晶面对应衍射峰分裂不明显, 这可能与本研究采用的一步固相合成方法及相对较低的合成温度 (800 °C) 有关。各样品的 (003) 晶面与 (104) 晶面衍射强度之比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 均在 1.0 左右轻微波动, 其值比文献[11]报道的稍小, 表明有一定程度的离子混排占位^[8], 即层状结构中 3a 位置的 Li^+ 和 3b 位置的 Ni^{2+} 发生混排占位, 另据报道 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的大小反映了样品电化学活性的高低^[5]。各样品在 $2\theta = 22^\circ$ 附近均有少量杂质 Li_2MnO_3 , 即 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 衍射峰的出现, 这是由 3a 位置上的 Li^+ , Ni^{2+} 和 Mn^{4+} 发生了超晶格排位引起的, 据报道 Li_2MnO_3 在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 充放电循环过程中起稳定层状结构的作用^[7]。从图 1 可看出, 当初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.5 时, 明显有杂质的衍射峰 (标记#) 出现。而且随着初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比的增大, 由于 Li^+ ($r = 0.076$

nm) 取代了 Ni^{2+} ($r = 0.069$ nm) 和 Mn^{4+} ($r = 0.053$ nm) 引起了晶格常数的变化, 所以各衍射峰位置发生了偏移。

2.2 初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 表现形貌的影响

图 2 所示为不同初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比样品的 SEM 像。可以看出, 随着初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比的增大, 团聚现象加剧。当初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比 ≤ 1.2 时, 各样品中粒径分布均匀; 初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.5 时, 大量颗粒发生团聚, 这和反应时加入过量 (50%) 的 Li_2CO_3 造成产物烧熔有关。

2.3 初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 电化学性能的影响

图 3 所示为不同初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比样品的首次放电曲线。从图 3 可看出, 各样品放电曲线均为平滑倾斜的曲线, 其变化趋势与文献[14]预测的一致。初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.0, 1.05, 1.1, 1.2, 1.5 的样品所对应的首次放电容量

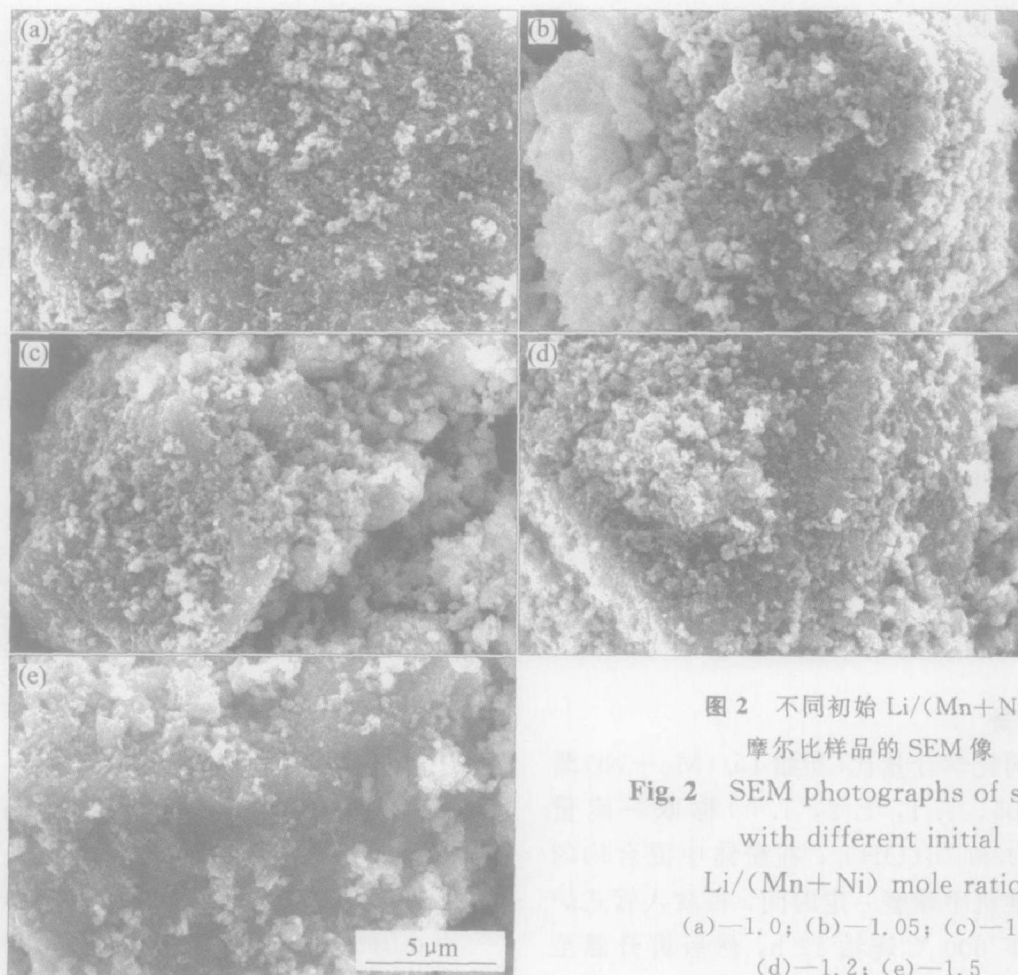


图 2 不同初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比样品的 SEM 像
Fig. 2 SEM photographs of samples with different initial $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ mole ratios
(a)—1.0; (b)—1.05; (c)—1.1; (d)—1.2; (e)—1.5

分别为 162.5, 167.2, 147.2, 141.0, 112.5 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。其中初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.05 时, 样品的首次放电容量最高, 放电到容量为一半时的电压(中值电压)为 3.75 V, 而且其放电电压曲线均高于其它样品的放电电压曲线, 说明极化比较小。当初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.5 时, 样品放电容量仅为 112.5 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$, 这和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中大量引入 Li^+ 引起部分 Ni^{2+} 变成 Ni^{3+} , 导致理论容量变小有关。当初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比分别为 1.0, 1.05, 1.1, 1.2, 1.5 时, 对应样品的首次充放电库仑效率分别为 90.3%, 88.7%, 84.4%, 72.7%, 53.6%。可以看出, 随着初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比的增大, 首次充放电库仑效率递减, 这和样品中 Li_2MnO_3 含量的逐渐增加有关, 因为当含有 Li_2MnO_3 的电极被充电至 $\geq 4.5 \text{ V}$ 时, 部分 Li_2O 从 Li_2MnO_3 中脱出, 此过程库仑效率仅为 60% 左右^[15]。从初始放电容量来看, 当初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比 ≤ 1.05 时, 添加少量 Li 源能改善材料的放电容量; 当初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比 ≥ 1.05 时, 随着初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比的提高, 部分 Li^{2+} 取代 Mn^{4+} 和电化学活性的 Ni^{2+} , 导致材料的理论容量降低, 放电容量有下降的趋势。

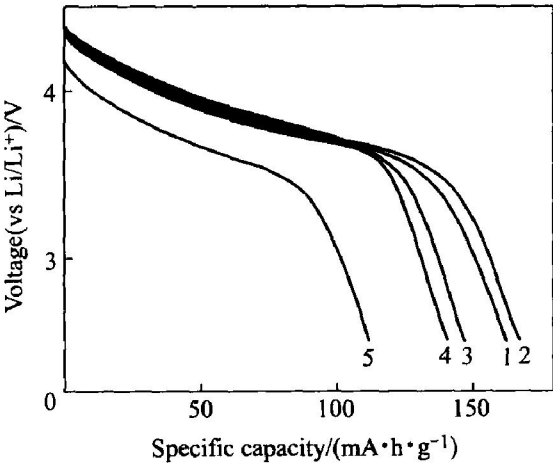


图 3 不同初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比样品的首次放电曲线

Fig. 3 First discharge curves of samples with different initial $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ mole ratios
1—1.0; 2—1.05; 3—1.1; 4—1.2; 5—1.5

图 4 所示为不同初始配料摩尔比样品的循环性能。由此图可看出, 当初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比分别为 1.05, 1.0 时样品初始放电容量较高, 二者放电容量相差不大, 说明当少量 Li 过量时对其容量影响不大, 但两种材料前几次循环容量均衰减较快。初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.1, 1.2 时, 样品

循环性能较好, 20 次循环后容量保持率分别为 97.8%, 95.7%。当初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.5 时, 恒压充电结束静置 10 min 后开路电压降明显大于其它样品的电压降(见图 3 中曲线 5), 且随着循环次数的增加, 容量先逐渐增加而后减小, 这可能因为过量 Li^+ 的引入使生成的产物团聚成大颗粒(见图 2(e)), 造成充放电过程中锂离子扩散困难, 从而表现出难以活化的现象。

图 5 所示为初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.05 的样品不同循环次数的放电曲线。可以看出, 随着循环次数的增加, 放电平台有所降低, 而其对应充电平台有所升高, 说明随着循环次数的增加, 电极材料较高的充电态($\geq 4.5 \text{ V}$)引起部分电解液分解^[16], 电极性能有所衰变, 电化学极化逐渐增大。

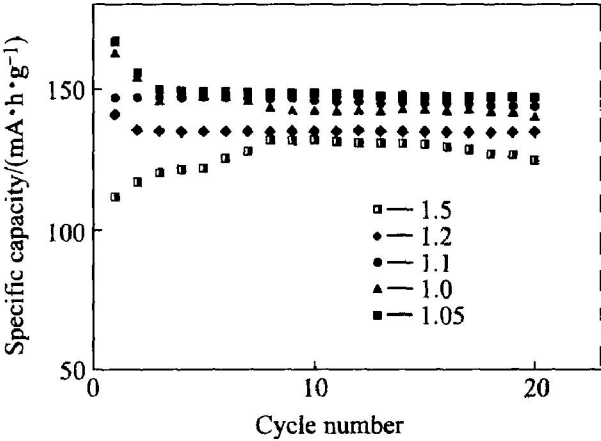


图 4 不同初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比样品的循环性能
Fig. 4 Cycling performance of samples with different initial $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ mole ratios

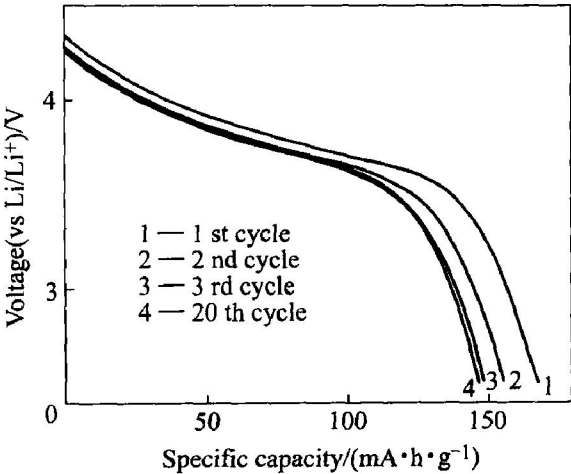


图 5 初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.05 的样品不同循环次数的放电曲线

Fig. 5 Discharge curves of samples with initial $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ mole ratio of 1.05 at different cycle numbers

由上述结果可知, 对于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, 初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.0, 1.05 时, 初始容量无明显变化, 但是循环初期容量衰减较快。当初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比接近 1.1 时, 其放电容量降低, 但是初期循环容量保持率提高。

3 结论

以 Li_2CO_3 、 MnCO_3 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为原料, 采用一步固相反应法制备了层状结构的正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, 并研究了配料时不同初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比(1.0, 1.05, 1.1, 1.2, 1.5)对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 性能的影响。

1) 600 °C 预烧 12 h 而后 800 °C 烧结 24 h 的条件下各样品结晶完整, 初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.5 时样品有未知相杂质生成。各样品的(003)与(104)晶面衍射强度之比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 均在 1.0 左右轻微波动。

2) 随着初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比的增大, 团聚变得严重。当初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比小于 1.2 时, 各样品中粒径分布均匀; 初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.5 时有少量大颗粒出现。

3) 电化学测试结果表明初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.0, 1.05, 1.1, 1.2, 1.5 的样品所对应的首次放电容量分别为 162.5, 167.2, 147.2, 141.0, 112.5 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。当初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比大于 1.05 时, 随着初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比的提高, 放电容量有下降的趋势, 初始 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比为 1.1 时所合成的材料具有优良的循环性能, 循环 20 次容量保持率为 97.8%。

REFERENCES

- [1] Thackeray M M, Mansuetto M F, Bates J B. Structural stability of LiMn_2O_4 electrodes for lithium batteries[J]. J Power Sources, 1997, 68(1): 153 - 158.
- [2] Amatucci G G, Schmutz C N, Blyr A, et al. Materials' effects on the elevated and room temperature performance of C/ LiMn_2O_4 Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 1997, 69(1-2): 11 - 25.
- [3] Ammundsen B, Desilvestro J, Groutso T, et al. Formation and structural properties of layered LiMnO_2 cathode materials[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(1): 4078 - 4082.
- [4] Liu H S, Zhang Z R, Gong Z L, et al. Origin of deterioration for LiNiO_2 cathode material during storage in air[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2004, 7(7): A190 - A193.
- [5] Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: a possible alternative to LiCoO_2 for advanced lithium-ion batteries[J]. Chem Lett, 2001, 30(8): 744 - 745.
- [6] Lu Z H, Macneil D D. Layered cathode materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ for lithium-ion batteries[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2001, 4(11): A191 - A194.
- [7] Kim J H, Sun Y K. Electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-3x)/2}\text{Mn}_{(1+x)/2}]\text{O}_2$ cathode materials synthesized by a sol-gel method[J]. J Power Sources, 2003, 119 - 121: 166 - 170.
- [8] Gopukumar S, Chung K Y, Kim K B. Novel synthesis of layered $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ as cathode material for lithium rechargeable cells[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 803 - 810.
- [9] Myung S T, Komaba S, Kumagai N. Effect of excess lithium on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2+\delta}$ and its electrochemistry as lithium insertion material[J]. Solid State Ionics, 2004, 170: 139 - 144.
- [10] Shlyakhtin O A, Yoon Y S, Choi S H, et al. Freeze drying synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50: 505 - 509.
- [11] Sun Y K, Yoon C S, Lee Y S. Electrochemical properties and structural characterization of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ cathode materials[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 2589 - 2592.
- [12] Lecaesseeur S, Menetrier M, Delmas C. Combined effects of Ni and Li doping on the phase transitions in Li_xCoO_2 [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(12): A1533 - 1540.
- [13] Todorov Y M, Numata K. Effects of the $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Co} + \text{Ni})$ molar ratio on the electrochemical properties of $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50: 495 - 499.
- [14] van der Ven A, Ceder G. Ordering in $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ and its relation to charge capacity and electrochemical behavior in rechargeable lithium batteries[J]. Electrochem Commun, 2004, 6: 1045 - 1050.
- [15] Kim J S, Johnson C S, Vaughey J T, et al. Electrochemical and structural properties of $x\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ electrodes for lithium batteries ($\text{M}' = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Zr}; 0 \leq x \leq 0.3$)[J]. Chem Mater, 2004, 16: 1996 - 2006.
- [16] LU Zhong-hua, Beaulieu L Y, Donabarger R A, et al. Synthesis structure, and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(6): A778 - A791.

(编辑 陈爱华)