

文章编号: 1004-0609(2006)08-1474-06

$\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (M= Al, Mg, Ti) 正极材料的制备及性能^①

李义兵, 陈白珍, 徐 徽, 石西昌, 胡拥军, 陈 亚

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用液相共沉淀合成锰镍钴氢氧化物前驱体, 在前驱体中掺入元素 M (M= Al, Mg, Ti), 与锂结合生成 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$ 材料, 结果表明掺杂可有效提高材料的循环性能。X 射线衍射结果表明: 随掺杂量增大 ($0 \leq y \leq 0.15$), 晶格畸变增大, 半高宽变大, 晶粒粒径增大; 其中掺杂量 $y=0.1$ 的材料电化学性能表现最好, 以 20 mA/g 电流充放电, 在 2.5~4.6 V 电压区首次放电容量可达 215 mA·h/g。

关键词: $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$; 锂离子电池; 掺杂; 电化学性能

中图分类号: TG 13

文献标识码: A

Preparation and behavior of cathode material $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (M= Al, Mg, Ti)

LI Yibing, CHEN Baizhen, XU Hui, SHI Xichang, HU Yongjun, CHEN Ya

(School of Metallurgical Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Cathode materials of $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$ (M= Al, Mg, Ti) were synthesized through mixing lithium carbonate with precursor—nickel cobalt manganese hydroxide complex prepared by liquid co-precipitation technique, then doping Al, Mg and Ti. The result shows that the dopant can improve the cycling behavior of materials. As the result of X-ray diffraction studies, the degree of crystal lattice disfigurement grows which reflects the full width half maximum (FWHM) increases, and the grain size goes up with increasing amount of doping Ti. $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ was confirmed as having the optimum electrochemical performance, whose first discharge capacity can reach 215 mA·h/g at current rate of 20 mA/g in voltage range from 2.5 to 4.6 V.

Key words: $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$; Li ion battery; doping; electrochemical performance

商品化的锂离子电池正极材料 LiCoO_2 因钴资源有限, 对环境不友好, 可使用的能量密度较低, 安全性能有待提高等问题, 难以作为动力电源材料^[1~3], 因此, 开发 LiCoO_2 的替代产品已成为锂离子电池界面临的重要课题。 LiNiO_2 理论容量高, 具有较优秀的嵌锂性能, 但合成困难, 材料的重现性差, 主要原因是 Ni 极易占据 Li 的位置, 阻止 Li^+ 的扩散, 使其在较高温度下易发生分解反应, 镍化合物中镍由 +3 价变为 +2 价, 导致可逆容量下降

快^[4, 5]。锰酸锂正极材料资源丰富, 价格低廉, 其中尖晶石锰酸锂容量低, 晶体结构易发生 Jahn-Teller 效应, 容量衰减快, 循环性能差^[6, 7]; 而层状锰酸锂是一种热力学不稳定物质, 容量虽高, 但循环时晶型会逐步向尖晶石结构转变, 电化学性能不稳定, 容量保持率差^[8, 9]。综合钴酸锂、镍酸锂以及锰酸锂的性能表现, 把 Co, Ni 和 Mn 3 种过渡金属元素结合在一起制备锂锰镍钴复合氧化物, 可获得比容量高、循环寿命好、原料成本低的较理想的

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA32X010)

收稿日期: 2005-10-24; 修订日期: 2006-05-09

通讯作者: 李义兵; 电话: 0731-8876621; E-mail: lyhgems@126.com

锂离子电池正极材料, 因此受到广泛关注^[8-12]。本文作者采用液相共沉淀合成锰镍钴氢氧化物前驱体, 并在前驱体中进一步掺入其他元素 M ($\text{Al}, \text{Mg}, \text{Ti}$), 然后与锂结合制备 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ti}$) 正极材料, 探讨了掺杂元素对材料结构和性能的影响。

1 实验

1.1 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 材料的合成

以 $\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ 之间摩尔比为 1:1:1, 称取 $\text{MnSO}_4(\text{AR})$ 、 $\text{NiSO}_4(\text{AR})$ 和 $\text{CoSO}_4(\text{AR})$ 配成一定浓度的混合盐溶液, 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{AR}, \text{天津科密欧})$ 发生共沉淀反应, 所得沉淀经洗涤干燥即得前驱体镍钴锰的复合氢氧化物。按照 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 化学计量比, 将掺杂元素 M 的化合物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, TiO_2) 与前驱体及一定比例的 $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{AR}, \text{天津苏庄})$ ($n(\text{Li}):n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{M})=1.05:1$) 混合, 用球磨充分研磨, 将混合物料在 900°C 温度下焙烧 12 h 得到产物。具体合成方法参见文献[13]。

1.2 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析

采用美国贝尔德公司生产的多通道 ICP-AES 分析仪对合成材料进行元素定量分析。

1.3 X 射线衍射和扫描电镜表征

用 X 射线衍射仪(Rigaku 公司, 日本)对合成的材料进行物相分析, 以 $\text{Cu K}\alpha$ 靶作为辐射源, 电压 40 kV , 电流 50 mA , 步宽 0.02° , 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围(2θ)为 $10^\circ \sim 90^\circ$; 用飞利浦公司 Sirion 200 场发射扫描电镜观察粉末的微观形貌。

1.4 电化学性能测试

将粉末样品、乙炔黑(电池级, 广东省化工进出口公司)和 PVDF(聚偏二氟乙烯, 电池级, 法国阿托化学)按质量比 8:1:1 混合, 加入适量有机溶剂 NMP(N -甲基吡咯烷酮, 99.9%, 南京京龙化工厂), 在玛瑙研钵中充分研磨成均匀糊状物后, 涂于铝箔上, 在空气气氛中干燥 12 h, 在 80°C 真空干燥 12 h。取直径为 14 mm 的小片为正极片, 负极采用金属锂片, 电解液为电解质 LiPF_6 (三菱化学)和体积比为 1:1:1 的 EC(碳酸乙烯酯)/DMC(1,

2-二甲氧碳酸酯)/EMC(碳酸甲乙酯)组成, Celgard2400 微孔聚丙烯膜(Celgard Inc. USA)为隔膜, 在充满氩气的手套箱中装配成 2025 型扣式电池。

采用恒流/恒压法对电池进行充放电测试, 使用仪器为 BTS-51 二次电池性能检测仪(深圳新威尔多电子有限公司)。恒流充电电流为 20 mA/g , 恒压充电电压为 4.3 、 4.6 V , 放电电流为 20 mA/g , 放电终止电压 2.5 V , 限制电流为 0.01 mA , 测试过程中温度维持在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

2 结果和讨论

采用 ICP-AES 分析测定最终合成材料中各元素的含量, 结果分别为 $\text{Li } 7.2\%$, $\text{Co } 18.7\%$, $\text{Ni } 18.8\%$, $\text{Mn } 19.1\%$, 化学式拟合为 $\text{LiNi}_{0.336}\text{Co}_{0.317}\text{Mn}_{0.347}\text{O}_2$, 与 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 理论值相差不大, 图 1 所示为不同元素掺入为 $y = 0.02$ 时 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ti}$) 的 X 射线衍射谱。可以看到, 各谱图上特征衍射峰峰形尖锐, 峰强度大, 无杂相峰出现, 其结构与未掺杂 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 一样, 为层状六方晶系结构(空间群为 $\text{R}\bar{3}\text{m}$), 说明掺杂并未改变材料晶型, 这可能与掺杂量较小, 对峰形强度影响不大有关。图 2 所示为掺杂前后材料的电化学性能对比。与未掺杂的 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 相比, 掺杂样品的初始放电容量均有所降低, 但放电电压平台都比较接近。从图 2(b) 所示的循环性能曲线可以看到, 未掺杂样品 50 次循环后容量有较大的衰减, 而掺杂

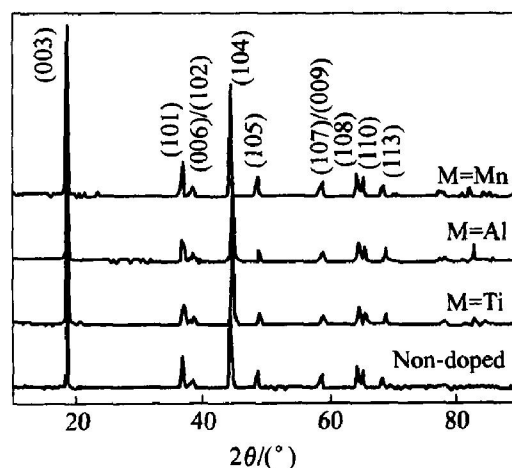


图 1 掺杂材料 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$ 的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$ doped materials

样品则表现出良好的循环性能, 这说明掺杂稳定了材料结构。从图中还可以发现: 3 种掺杂样品中, 掺钛样品初始放电容量最高, 循环性能也最好。原因可能是: Ti 较 Mg 和 Al 有较大的离子半径, 电负性也较适中, 离子半径大, 晶格间距则增大, 有利于锂离子脱嵌; 而电负性增大可促进层间结合能上升, 使脱嵌离子对结构影响降低。这说明掺杂元素的离子半径和电负性对稳定材料的结构和性能有较大影响。

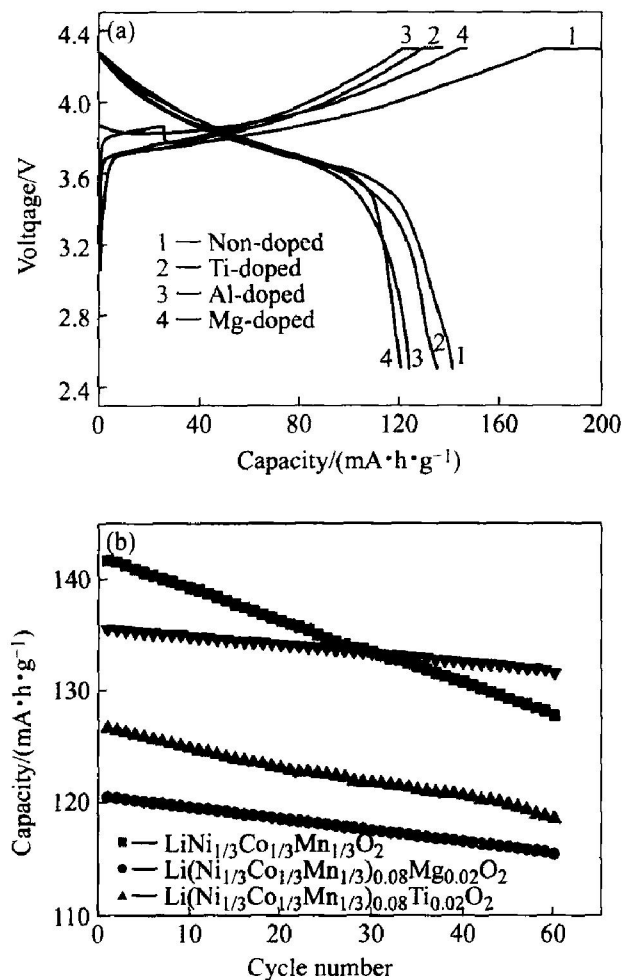


图 2 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$ 的电化学性能曲线

Fig. 2 Electrochemical performance curves of $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$ samples
(a) —First charge-discharge curves;
(b) —Cycle ability curves

图 3 所示为不同掺钛量 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 的 X 射线衍射谱, 图 4 所示为对应 (003) 和 (104) 两特征晶面峰半高宽的变化。由图 3 可以看到, 不同掺钛量样品晶型均为层状六方晶系, 无杂相峰, 随着掺钛量的增大, 特征衍射峰强度逐渐减小; 同时, (003) 和 (104) 晶面衍射角向低角度方向变化, (104) 和 (108) 晶面峰出现小的分

叉。而从图 4 可以看到: (003) 和 (104) 两特征晶面峰的半高宽随 y 值的增大而增大。从晶格畸变及层错理论可以知道: 半高宽增大, 也就是衍射峰宽化, 这可能是由于晶体细化或晶体畸变引起的^[14]。

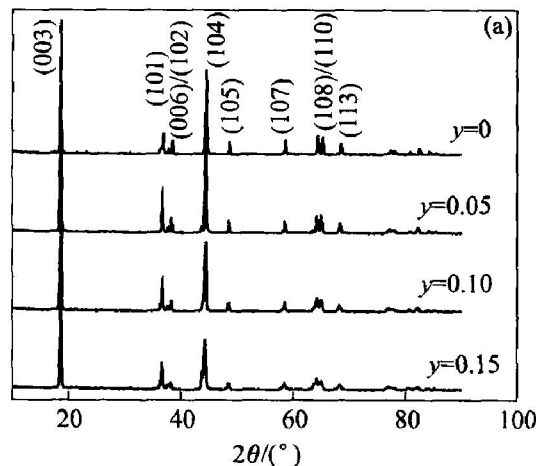


图 3 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$

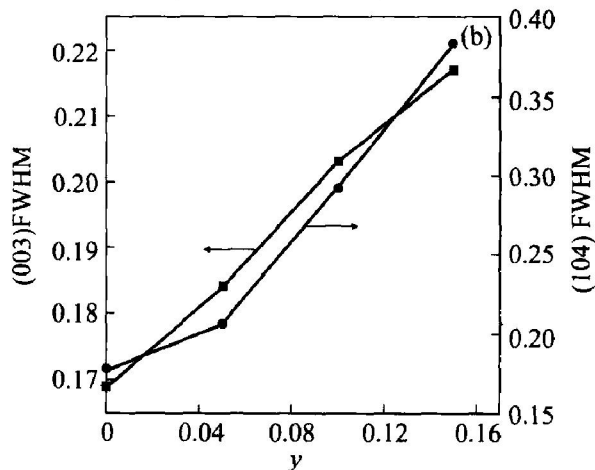


图 4 (003) 和 (104) 晶面峰半高宽的变化

Fig. 4 Change of FWHM for (003) and (104) planes

图 5 所示为不同 y 值与晶格参数之间的关系。可以看到, 晶格参数 a 和 c 随 y 值增大而增大, 这是因为钛原子半径比镍钴锰原子半径都大, 钛的掺入增大了晶格长度; 当 $y = 0.10$ 时 a 值最大, 继续增加掺钛量至 $y = 0.15$ 时, a 轴长度反而下降, 这可能是因为掺钛量过大促使晶格间各离子重排加剧, 因而增大了晶格的畸变, 这可从半峰宽变化得到一定的佐证。

图 6 所示为不同 y 值样品的扫描电镜像。从图中可以进一步看到颗粒大小和形貌特征的变化。由

图可知: 材料颗粒主要为片状、块状和椭圆形。未掺杂样品粒径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$, 掺杂后样品颗粒粒径增大, 当掺钛量为 0.15 时, 材料的粒径在 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 左右。而随着材料粒径的增大, 颗粒间空隙率逐渐增加, 颗粒形状向椭圆形转化, 这就可为离子扩散创造有利的通道。

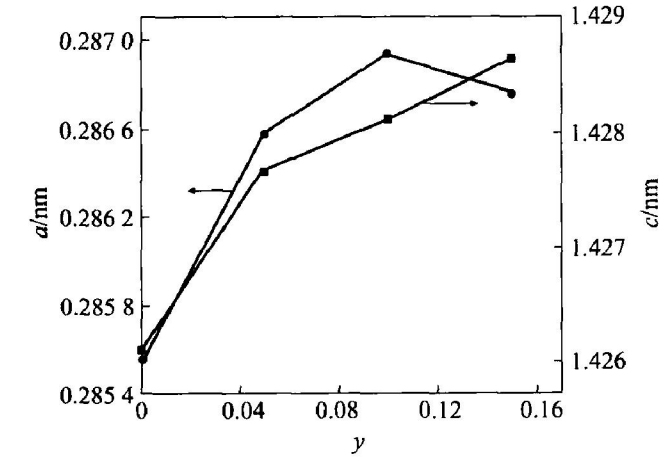


图 5 y 值与晶格参数之间的关系

Fig. 5 Relations between y values and cell unit parameters

图 7 所示为 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 材料不同掺钛量时的首次充放电和循环性能曲线。可以看到, 掺钛改善了材料的循环稳定性。随掺钛量的

增加, 材料的放电容量提高, 当掺钛量为 0.1 时, 材料的首次放电容量和循环性能为最好, 继续增加掺钛量为 0.15 以后, 容量又出现下降趋势。从以上 X 射线衍射分析结果可知: 钛量的增大加会导致材料颗粒粒径的增大, 并使材料产生部分畸变。一方面由于晶胞体积增大, 增加了锂离子在八面体 3a 位和 3b 位通道中的扩散能力, 而且, 适当的畸变还可能诱导材料较快地激活, 从而可进一步改善其电化学性能; 此外, 由于扩散通道的增大, 在充放电循环过程中 Li^+ 的嵌入和脱出对扩散通道的影响较小, 因此 Ti 的掺入对提高材料的循环性能有利。但当掺 Ti 量过大时, 晶胞体积将变得过大, 晶体内部结合能减小, 导致晶格畸变太大, 扰乱了晶格中离子的有序化, 对扩散通道的形成不利, 因此材料的放电容量降低^[15, 16]。为此, 选择掺钛量为 0.1 的材料进行实验。

图 8 所示为 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 材料在不同电压区域的首次充放电曲线。可以看到, 在 4.6~ 2.5 V 的首次放电容量高达 $215.4\text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 4.5~ 2.5 V 的容量为 $194.9\text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 4.4~ 2.5 V 的容量为 $184.5\text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 4.3~ 2.5 V 的容量为 $166.1\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。材料在高电压区可以获得较好的电化学性能, 与材料掺钛后内部结构阳离子有序化提高有关。

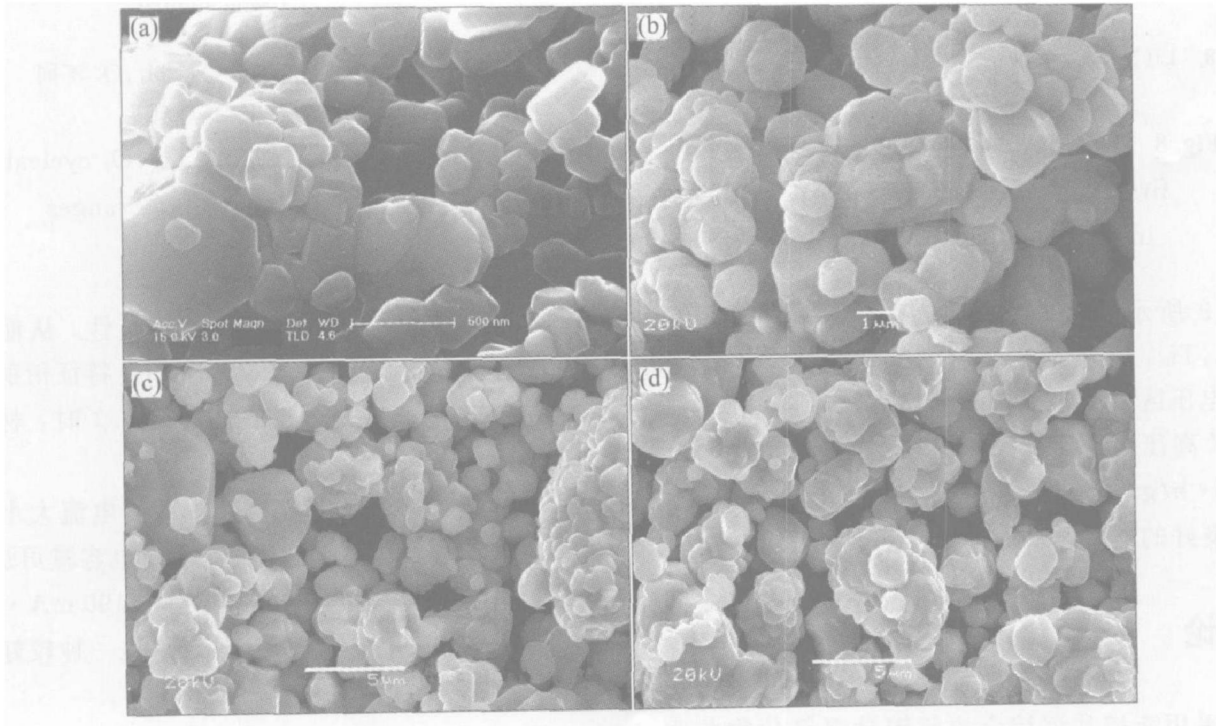


图 6 不同 y 值样品的 SEM 像

Fig. 6 SEM images samples with of different y values
(a) $y=0$; (b) $y=0.05$; (c) $y=0.1$; (d) $y=0.15$

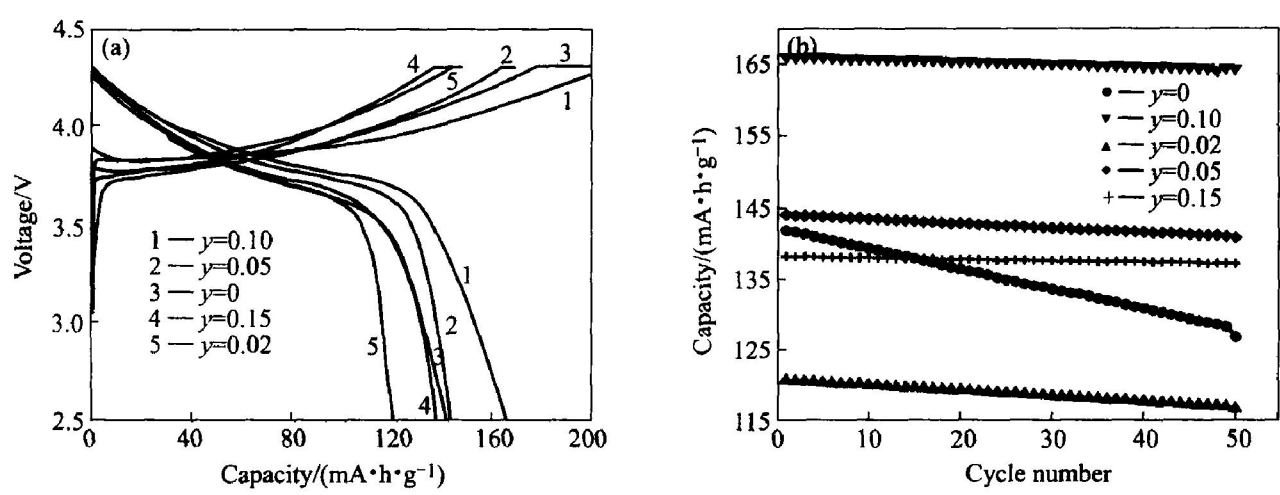


图 7 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 的电化学性能

Fig. 7 Electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ samples
(a) —First charge-discharge curves; (b) —Cycleability curves

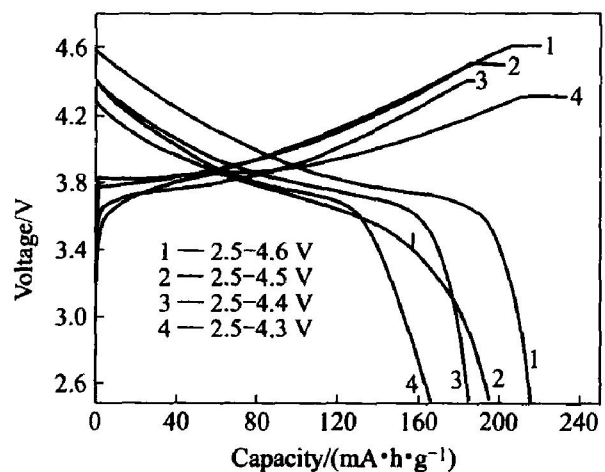


图 8 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 材料在不同电压区域首次充放电曲线

Fig. 8 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ first charge-discharge curves in different voltage ranges

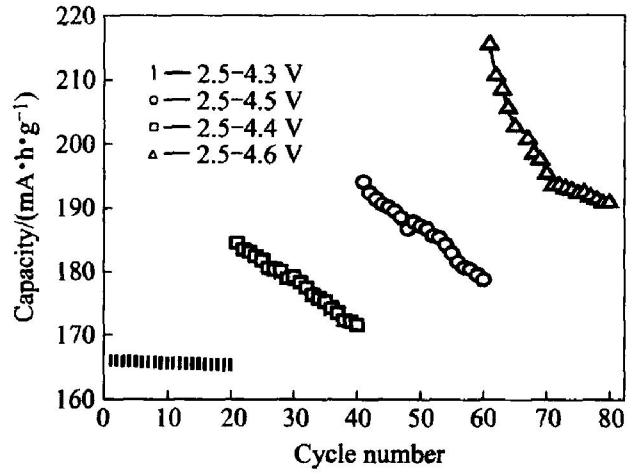


图 9 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 不同电压区域的循环曲线

Fig. 9 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ cycleability curves in different voltage ranges

图 9 所示为不同电压区域下 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 材料的循环性能曲线。可以看到, 在不同电压区域下, 材料循环性能比较好, 在 2.5 ~ 4.6 V 高压区, 容量在第 80 次循环后还保持在 190 mA·h/g, 这进一步说明, 掺钛量为 0.1 的材料具有良好的电化学性能。

3 结论

1) 采用液相共沉淀合成锰镍钴氢氧化物前驱体, 在前驱体中分别掺入元素 M(Al, Mg, Ti), 再将其与锂结合制备 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$ (M = Al, Mg, Ti), 可有效提高材料的循环性能,

其中掺钛时材料性能最好。
2) 掺钛可影响材料晶格的完整性, 从而影响其电化学性能。随掺钛量增大, XRD 特征衍射峰强度降低, 半峰高变宽, 当掺钛量为 0.1 时, 材料的电化学性能最好。
3) 掺钛 0.1 的材料以 20 mA/g 电流大小充放电, 在 2.5~ 4.6 V 高电压区首次放电容量可达 215 mA·h/g, 第 80 次循环后还保持在 190 mA·h/g, 表明 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 是一种较好的锂离子电池正极材料。

REFERENCES

[1] 郭炳昆, 肖立新, 徐 徽. 锂离子电池[M]. 长沙: 中

- 南大学出版社, 2001.
- GUO Bing-kun, XIAO Li-xin, XU Hui. Lithium Ion Battery [M]. Changsha: Central South University Press, 2001.
- [2] 冯熙康, 王伯良, 陈爱松, 等. 电动汽车锂离子电池电源系统的开发[J]. 电源技术, 2002, 26(2): 63 - 65.
- FENG Xi-kang, WANG Bai-liang, CHEN Ai-song, et al. Development of lithium-ion battery power system for electric vehicle[J]. Chinese Journal of Power Source, 2002, 26(2): 63 - 65.
- [3] Delmas C, Croguennec L. Layered $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$ systems as the cathode material in lithium ion batteries [J]. Material Research Society Bulletin, 2002, 27: 608 - 612.
- [4] Todorov Y M, Numata K. Effects of the $\text{Li}:(\text{Mn} + \text{Ni} + \text{Co})$ 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.
- [5] Okada M, Takahashi K I. Synthesis and electrochemical characteristics of $\text{Li}(\text{Ni}, \text{M})\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) cathode for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 1997, 68: 545 - 548.
- [6] 钟 辉, 周燕芳. 锂离子电池正极材料层状 LiMnO_2 进展[J]. 化学通报, 2003, 6: 449 - 453.
- ZHONG Hui, ZHOU Yan-fang. Progress of Layered LiMnO_2 as cathode materials of Lithium ion battery [J]. Chemical Bulletin, 2003, 6: 449 - 453.
- [7] Paulsen J M, Thomas C L. Layered LiMnO_2 oxide with the O_2 structure: A cathode material for Li^+ ion cells which does not convert to spinel[J]. Solid State Ionics, 1999, 146: 3560 - 3565.
- [8] Shaju K M, Subba Rao G V. Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode for Li^+ ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2002, 48: 145 - 151.
- [9] Kim J M, Chung H T. Role of transition metals in layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ under electrochemical operation[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 3573 - 3580.
- [10] Park S H, Yoon C S. Synthesis and structural characterization of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode materials by ultrasonic spray pyrolysis method[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 557 - 563.
- [11] Hwang B J, Santhanam R, Chen C H. Effect of synthesis condition on electrochemical properties of $\text{LiNi}_{(1-y)}\text{Co}_y\text{O}_2$ cathode for lithium rechargeable batteries[J]. Journal of Power Source, 2003, 114: 244 - 252.
- [12] Sun Y K, Yoon C S, Lee Y S. Electrochemical properties and structural characterization of layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 2589 - 2592.
- [13] 李改变, 陈白珍, 李义兵, 等. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 合成与电化学特性[J]. 材料导报, 2005, 5(19): 266 - 268.
- LI Gai-bian, CHEN Bai-zhen, LI Yi-bing, et al. Synthesis and electrochemical characteristics of cathode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries[J]. Materials Review, 2005, 5(19): 266 - 268.
- [14] 盛世雄. X 射线衍射分析技术[M]. 北京: 冶金出版社, 1986. 97 - 99.
- SHENG Shi-xiong. X-ray Defraction Analysis Technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986. 97 - 99.
- [15] Kim J M, Chung H T. Electrochemical characteristics of orthorhombic LiMnO_2 with different degrees of stacking faults [J]. Journal of Power Sources, 2003, 115: 125 - 130.
- [16] Jang Y, Huang B, Chiang Y M, et al. Electrochemical cycling-induced spinel formation in high charge capacity orthorhombic LiMnO_2 [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(9): 3217 - 3223.

(编辑 陈爱华)