

文章编号: 1004-0609(2005)08-1300-05

$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 正极材料脱锂过程中的结构变化^①

师绍纯, 曹高劭, 涂 健, 赵新兵, 涂江平

(浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027)

摘 要: 与未掺杂的尖晶石 LiMn_2O_4 进行比较, 用固相混合合成法制得的结晶良好的尖晶石 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 正极材料在室温和 55 ℃ 下的循环性能都能得到较大改善, 首次放电容量在室温和 55 ℃ 分别保持理论容量的 92.6% 和 91.5%。在常温条件下, 以 0.5 C 充放电倍率循环 50 次, 容量保持为首次放电容量的 95.3%。采用非原位 X 射线衍射的方法对不同脱锂状态的 $\text{Li}_x[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$ ($0.1 < x < 1$) 试样进行了结构分析。结果表明: Li、Ni 的协同掺杂明显减小了晶格参数的变化, 稳定了试样的结构及改善了电池循环性能。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$; 非原位 X 射线衍射; 晶格参数

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

Structure change of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ cathode material during Li extraction

SHI Shao-chun, CAO Gao-shao, TU Jian, ZHAO Xin-bing, TU Jiang-ping

(Department of Materials Science and Engineering,

Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ cathode material with spinel structure was synthesized after solid-state mixing. Compared with spinel LiMn_2O_4 , the cyclic stability of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ was improved both at room temperature and 55 ℃. The first discharge capacities of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ are 92.6% and 91.5% of the theoretical capacity at room temperature and 55 ℃. After 50 cycles with 0.5 C charging-discharging rate at room temperature, the capacity is still 95.3% of the first discharging capacity. Ex-situ X-ray diffraction(XRD) was used to analyze the structures of different Li extraction states of $\text{Li}_x[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$ ($0.1 < x < 1$). The results indicate that adding Li and Ni ions into LiMn_2O_4 -based compound restrains the change of lattice parameter, stabilizes the structure of the sample and improves the cyclic performance.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$; ex-situ X-ray diffraction; lattice parameter

尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料以其丰富的自然储量、低成本和环保等方面的优越性成为锂离子电池中最具发展前途的材料之一^[1, 2]。尤其随着动力电池的发展, 需要安全性能好, 成本低, 制作工艺简单的正极材料。在这些方面, 尖晶石 LiMn_2O_4 相对于广泛用于小型电器方面的 LiCoO_2 有着明显的优势, 但是尖晶石 LiMn_2O_4 较差的循环性能以及

高温性能成为制约其商业化发展的最大障碍。

尖晶石 LiMn_2O_4 的容量衰退机理大致可以分为两个方面: 1) 在充电/放电过程中, 随着 Li 的脱出和嵌入, Mn^{3+} 产生 Jahn-Teller 效应影响^[3]; 2) Mn 在电解液中的溶解(尤其是高温溶解)造成电池容量损失更为严重^[4]。也有一种观点认为在锂的脱嵌过程中存在单相-两相-单相的变化过程

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50201014)

收稿日期: 2005-01-26; 修订日期: 2005-04-26

作者简介: 师绍纯(1979-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 曹高劭, 副教授; 电话: 0571-87951881; 传真: 0571-87951403; E-mail: gscao@zju.edu.cn

($0.4 < x < 1$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$), 从而导致了尖晶石结构的崩溃^[4]。为此, 一系列抑制容量衰减的方法被采用, 其中非常有效方法是引入其他一些阳离子(如 Co、Ni、Li、Mg、Al 等) 占据 Mn 的位置^[5-9], 这种方法掺杂的离子稳定了尖晶石结构的晶格畸变或抑制了 Jahn-Teller 效应的影响。很多报导^[10, 11] 发现, 即使掺杂很微量的其他离子, 尖晶石相的 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y < 0.2$) 比未掺杂的材料表现出明显优越的循环性能。研究结果表明, 掺杂量较大 ($y > 0.2$) 时, 4 V 的电位平台逐渐消失, 而逐渐产生了 3 V 或者 5 V 的电位平台^[12, 13]。

本文作者采用微量 Li、Ni 离子协同掺杂的方法制备了 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, 对制得的材料进行 X 射线衍射结构表征以及 SEM 微观表面分析, 同时进行电化学吸放锂性能测试, 对不同充电状态的 $\text{Li}_x[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$ ($0.1 < x < 1$) 进行非原位 X 射线衍射(XRD) 结构分析。

1 实验

将 Li_2CO_3 (99.6%, 质量分数), 电解二氧化锰 (EMD) (92%, 质量分数) 与 NiO (99.9%, 质量分数) 按一定的化学计量配比并研磨混匀后, 于箱式炉中 400 °C 时保温 4 h, 然后升温到 750 °C 保温 20 h, 制成化学计量的 LiMn_2O_4 与 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 。把制得的活性材料与乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF) 按活性材料、乙炔黑、聚偏二氟乙烯(PVDF) 的质量比为 75:15:10 混合后, 以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂涂覆在铝箔上制成工作电极。对电极为金属锂片, 电解液为 1 mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯(EC) 与二甲基碳酸酯(DMC) (体积比为 1:1), 隔膜为聚丙烯膜 Celgard2400, 在充满氩气的手套箱中组装成 CR 2025 型纽扣电池。电化学性能测试实验均在美国 Arbin 公司的 BT2000 电池测试仪上进行, 充、放电倍率为 0.5C, 充、放电电压范围为 3.3~4.35 V。所有高于室温的电化学测试均在恒温水浴槽中进行, 误差为 ± 1 °C。

对不同电池分别进行充电, 将制得的不同脱锂状态的正极材料进行非原位 X 射线衍射分析。实验仪器采用 Rigaku D/MAX-2550PC 型转靶 X 射线多晶衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, Ni 滤波片, 管流为 20 mA, 管压为 40 kV) 对试样进行分析, 扫描范围为 $10^\circ \sim 75^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。用 0.1 C 的电流倍率进行缓慢充电两个循环。按脱锂的速率与时间的乘积计算出材料中的实际充电容量。通过

对充电时间的控制得到不同脱锂状态的正极材料 ($0.1 < x < 1$, $\text{Li}_x[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$), 充电完成之后, 将电极片在充满氩气保护的手套箱中取出然后做 X 射线衍射分析。

2 结果与讨论

2.1 Li、Ni 离子掺杂后的结构特征

Li、Ni 离子等比例掺杂和未掺杂的 LiMn_2O_4 正极材料的 X 射线衍射谱如图 1 所示。尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料属于 Fd3m 空间群, O 占据 32e 位置, 构成立方密堆积, Mn 占据 16d 位置, Li 占据 8a 位置。从图 1 可看出, 掺杂后没有出现杂相的衍射峰, 产物仍然呈完整的尖晶石结构。

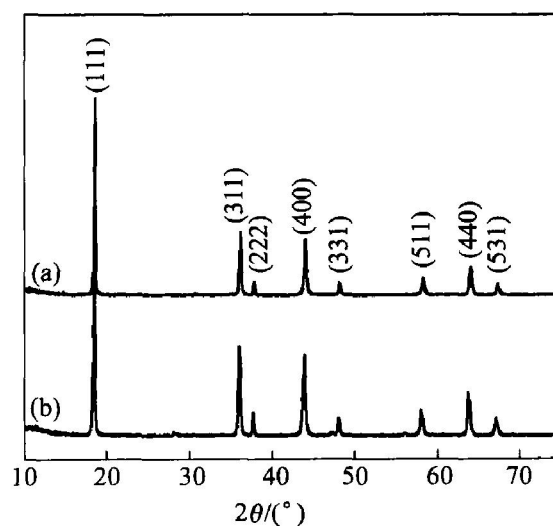


图 1 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 与 LiMn_2O_4 的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (a) and LiMn_2O_4 (b)

图 2 所示为 LiMn_2O_4 和 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 的 SEM 像。从图 2 可看出, Li、Ni 离子掺杂使两者形貌具有明显的不同。 LiMn_2O_4 的颗粒比较细小、均匀, 外形比较规则, $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 的颗粒分布不是很均匀, 产生了一些比较大的颗粒, 颗粒的外形也不像 LiMn_2O_4 颗粒那么规则。这些较大的颗粒能够减小 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 正极材料的比表面积, 从而减小与电解液的直接接触面积, 对提高材料的循环性能有一定的作用。

2.2 充电过程中的结构变化

在充电的过程中, 锂的脱出总是伴随着晶格参数和结构的变化, 有时甚至形成其他更为稳定的相,

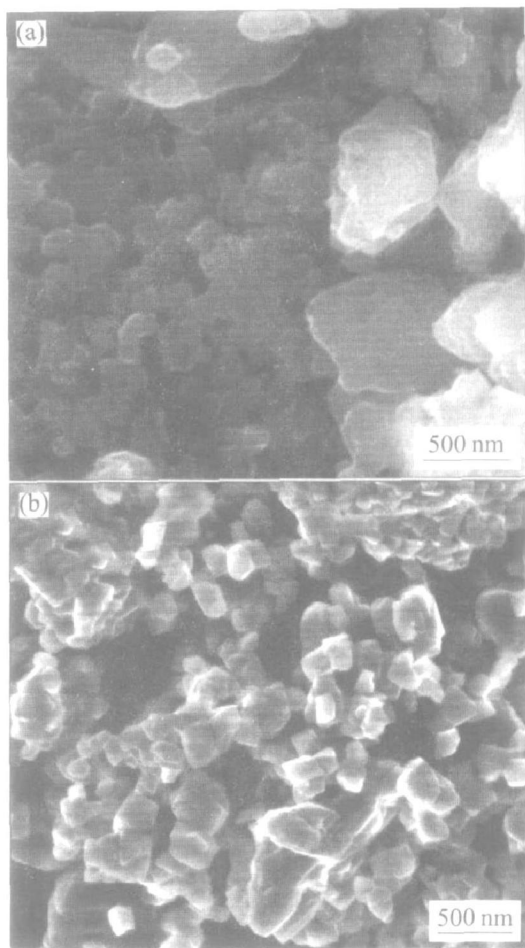


图 2 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (a) 与 LiMn_2O_4 (b) 的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (a) and LiMn_2O_4 (b)

相,造成容量的不可逆衰减。为了研究经过掺杂后尖晶石 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 正极材料在循环过程中的结构变化特征,本文作者对充电过程中不同脱锂状态的正极材料进行了非原位 X 射线衍射表征。由于实验采用的是恒流充电, Li 的脱出量与时间成正比, $\text{Li}_x[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4]$ 中的 x 值通过充电时间和充电电流来确定:

$$x = (C - tI) / C \quad (1)$$

式中 C 为试样的可逆储锂量; t 充电时间; I 为充电电流。

试样的可逆储锂量即 $\text{Li}_x[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4]$ 试样中 $x = 1$ 时的可逆储锂量,测试结果如图 3 所示。从图 3 中可看出,在锂脱出过程中, $\text{Li}_x[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4]$ 衍射峰的峰位向高角度移动,这在 (531) 峰表现尤为明显。由布拉格公式及立方晶系的面间距计算公式 $2d \sin \theta = n\lambda$ 可知高角度的衍射峰变化比低角度明显。本文作者选择在高角度衍射强度较大的 (440) 峰进行局部放大以观察其随锂的

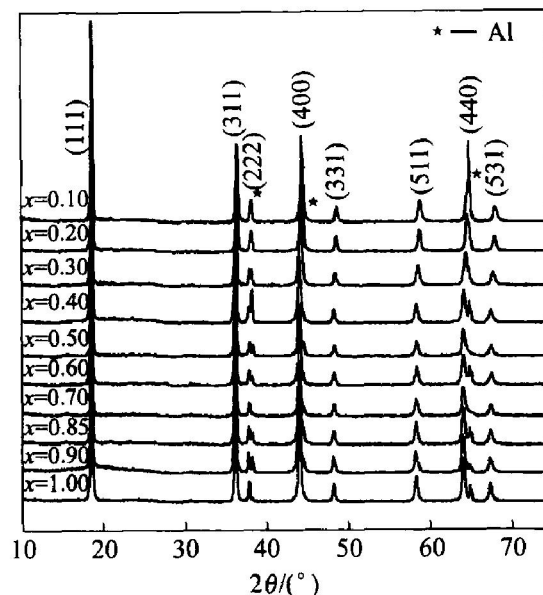


图 3 $\text{Li}_x[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4]$ 非原位 X 射线衍射谱

Fig. 3 Ex-situ XRD patterns of $\text{Li}_x[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4]$ ($0.1 < x < 1$)

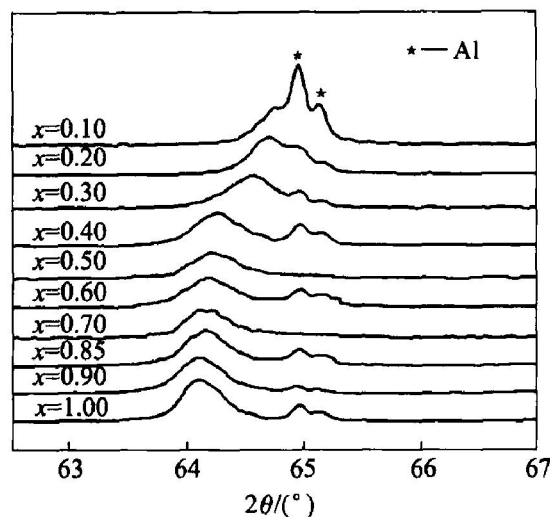


图 4 脱锂过程中 (440) 特征峰的变化曲线

Fig. 4 Curves of (440) peak change during Li extraction

脱出的微细变化,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着锂的脱出,峰形产生明显宽化,强度有所降低,但是在此过程中,衍射峰并没有产生分裂,也就是说没有产生其他相。由于活性材料涂覆在铝箔上,因此 (222) 峰以及 (440) 峰的右侧均出现了基底 Al 的衍射峰。随着锂的脱出, (440) 峰向高角度移动逐渐与其迭加。而对于 LiMn_2O_4 , 相关报导^[4, 14]发现在脱锂后期 ($0.1 < x < 0.4$), 会有一个两相共存的过程,这种从单相到两相共存再到单相的变化恶化了 LiMn_2O_4 循环性能。对比不同脱锂深度的 X 射线衍射谱^[14]发现,通过 Li、Ni 的协同

掺杂, 可以抑制这种相的变化, 稳定了循环过程中的晶格结构。

为了进一步研究掺杂后晶格在充放电过程中的变化特征, 做了晶格参数 a 随锂脱出的变化曲线图, 并与未掺杂的 LiMn_2O_4 晶格参数^[4]变化特征做了对比, 结果如图 5 所示。由图 5 可看出, $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 和 LiMn_2O_4 的晶格参数随锂的脱出具有相似的变化, 但 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 的晶格参数的变化范围大大减小, 未掺杂的 LiMn_2O_4 随锂的脱出, 晶格参数 a 从 0.824 7 nm 逐渐减小到 0.805 5 nm, 缩小了 2.33%, 晶胞体积变化 6.8%。经过 Li、Ni 离子协同掺杂后, 在脱锂过程中, 晶格参数从 0.820 5 nm 逐渐减小到 0.812 6 nm, 缩小了 0.96%, 体积变化只有 2.9%。当 $0.4 < x < 1$ 时, $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 晶格参数 a 的变化比较平缓, 从 0.820 5 nm 降至 0.818 4 nm, 仅占总变化的 26.58%, 说明在这个阶段, 随锂的脱出, 晶格没有产生明显的变化。在这个范围内, 峰位的移动不是非常明显, 这与 Xia 等报导的 LiMn_2O_4 在低电位范围内($0.5 < x < 1.0$)和室温下容量几乎不衰减相一致^[4, 8]。当 $x < 0.40$ 时, 晶格参数的变化相对非常显著, 晶格参数从 0.818 4 nm 很快降至 0.812 6 nm, 占总变化的 73.42%。从图 4 中还可看出, 峰位的移动非常明显, 但是从 x 为 0.40, 0.30 和 0.20 峰形看出, (440) 峰仍然非常平滑, 没有产生分裂。当 $x = 0.10$ 时, (440) 峰与 A1 峰重迭。从以上总的变化过程来看, 可以说明没有新相在锂的脱出过程中产生。而对于未掺杂的 LiMn_2O_4 , 可以看出, 当 $0.40 < x < 1$ 时, 晶格参数的变化非常大, 相

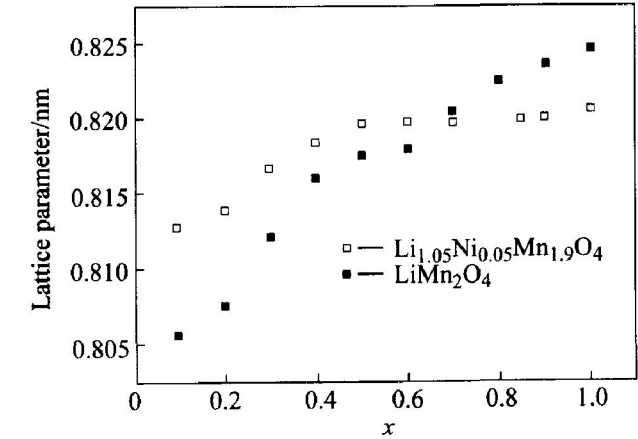


图 5 脱锂过程中 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 与 LiMn_2O_4 晶格参数的变化

Fig. 5 Lattice parameter change of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ and LiMn_2O_4 during Li extraction

对来说, 掺杂后的晶格参数变化要小的多。这说明 Li、Ni 离子的加入能明显减小充电前期($0.4 < x < 1$)的晶格参数变化, 稳定材料的结构, 抑制新相的产生。

$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 晶格中的镍离子呈 + 2 价^[5, 15], 其离子半径为 0.072 nm, 大于 Mn^{3+} 的半径(0.065 nm)和 Mn^{4+} 的半径(0.055 nm), Li^+ 、 Ni^{2+} 离子的加入使试样中离子的价态分布变为 $\text{Li}_{8a}[\text{Mn}_{1-5y}^{3+}\text{Mn}_{1+3y}^{4+}\text{Li}_y^{2+}\text{Ni}_y^{2+}]_{16d}\text{O}_4$, 锰的平均价态升高, Mn^{4+} 离子含量增加, 而且 Li^+ 的半径(0.060 nm)小于 Mn^{3+} 的, 事实上掺杂的后晶格参数略微有所减小。Li 离子脱出时, 晶格参数减小, 体积收缩, 而 Li、Ni 离子的协同掺杂降低了晶格参数的大小无疑会抑制充放电过程中晶胞体积的变化, 稳定了材料的结构, 从而提高其循环性能。

2.3 电化学性能

图 6 所示为锂镍协同掺杂后与未掺杂尖晶石 LiMn_2O_4 的循环寿命曲线。对于尖晶石锰酸锂, 其

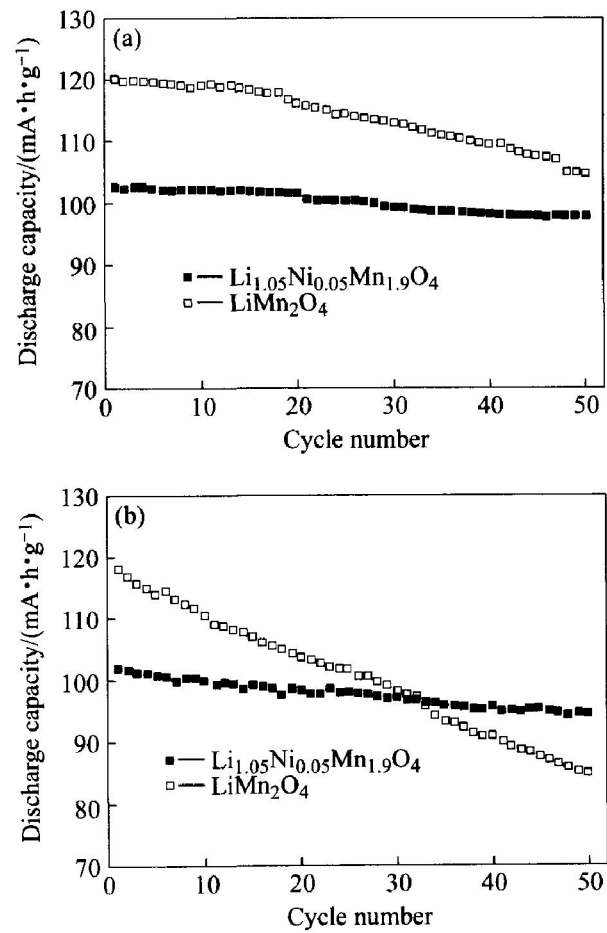
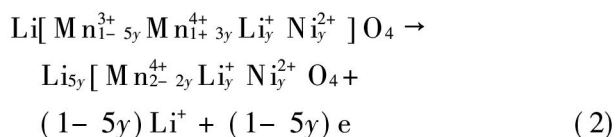


图 6 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 与

LiMn_2O_4 在室温和 55 °C 下的循环性能

Fig. 6 Cycle capacities of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ and LiMn_2O_4 at room temperature(a) and 55 °C(b)

4 V 左右的容量取决于 Mn^{3+} 的数目^[16]。



随着 Li、Ni 离子的掺入, 试样中的活性离子 Mn^{3+} 减少为原来的 $1-5y$, 因此试样的理论容量减少为 $148(1-5y) \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

经过 Li、Ni 离子协同掺杂 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 的理论容量降为 $111 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 首次放电容量在常温和 55°C 分别保持理论容量的 92.6% 和 91.5%。从图中还可看出, 尖晶石 LiMn_2O_4 的循环性能很差, 50 次循环后容量下降到原来的 87.5%, 55°C 时不但首次放电容量有所下降, 且循环的稳定性更差。

掺杂后的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 试样无论在室温还是高温下均表现出优良的循环性能。室温下 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 试样充放电 50 次后放电容量为 $97.98 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 为初始放电容量的 95.30%, Li、Ni 离子协同掺杂后的初始容量有所降低, 但是尖晶石 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 在常温和高温下均表现出良好的循环性能。

3 结论

1) 用 Li、Ni 离子协同掺杂, 通过固相反应能够制备结晶良好的尖晶石 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 正极材料, 其循环性能以及高温性能与未掺杂的 LiMn_2O_4 进行比较, 得到显著的改善。

2) 通过 Li、Ni 的协同掺杂, 不但能够有效地减小充电前期 ($0.4 < x < 1$) 晶格参数的变化, 而且能明显减小充电后期 ($0.1 < x < 0.4$) 晶格参数的变化, 抑制新相的产生, 从而稳定了充电过程中的材料结构, 改善了材料的循环性能与高温性能。

REFERENCES

- [1] Sigala C, Guyomard D, verbaere A, et al. Positive electrode materials with high operating voltage for lithium batteries- $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) [J]. Solid State Ionics, 1995, 81(3-4): 167-170.
- [2] Manev V, Banov B, Momchilov A, et al. LiMn_2O_4 for 4 V lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 1995, 57(1-2): 99-103.
- [3] Atsuo Y, Masahiro T, Koichi T, et al. Jahn-Teller instability in spinel LiMn_2O_4 [J]. J Power Sources, 1999, 81-82: 73-78.
- [4] Xia Y Y, Zhou Y H, Yoshio M. Capacity fading on cycling of 4 V Li/LiMn₂O₄ cells [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(8): 2593-2600.
- [5] Li G, Ikuta H, Uchida T. The spinel phases $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M = Co, Cr, Ni) as the cathode for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(1): 178-183.
- [6] Bittihn R, Herr R, Hoge D. The SWING system, a nonaqueous rechargeable carbon/metal oxide cell[J]. J Power Sources, 1993, 43/44(2): 223-231.
- [7] Shin Y, Manthiram A. LiMn_2O_4 cathode doped with excess lithium and synthesized by coprecipitation for Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2003, 115(1): 110-118.
- [8] Lee J H, Hong J K, Jang D H, et al. Degradation mechanisms in doped spinels of $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ (M = Li, B, Al, Co, and Ni) for Li secondary batteries[J]. J Power Sources, 2000, 89(1): 7-14.
- [9] Shiraishi Y, Nakai I, Kimoto K, et al. EELS analysis of electrochemically deintercalated $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ and substituted spinels $\text{LiMn}_{1.6}\text{M}_{0.4}\text{O}_4$ (M = Co, Cr, Ni) [J]. J Power Sources, 2001, 97-98: 461-464.
- [10] Shin Y, Manthiram A. Influence of microstructure on the electrochemical performance of $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{O}_4$ spinel cathodes in rechargeable lithium batteries[J]. J Power Sources, 2004, 126(1-2): 169-174.
- [11] DU Ke, XIE Jing-ying, WANG Ji-rui, et al. $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ spinel prepared by a modified citrate route with combustion[J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 130-133.
- [12] Amine K, Tukamoto H, Yasuda H, et al. A new three-volt spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ for secondary lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(5): 1607-1613.
- [13] Eir Eli, Howard W F Jr, Lu S H, et al. $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ spinels ($0.1 \leq x \leq 0.5$): a new class of 5 V cathode materials for Li batteries[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(4): 1238-1244.
- [14] 徐仲榆, 苏玉长, 王要武. 锂锰氧材料在充放电过程中的结构变化[J]. 电池, 2000, 30(3): 101-104.
XU Zhong-yu, SU Yu-chang, WANG Yao-wu. The change of the microstructure of the spinel LiMn_2O_4 during charging-discharging[J]. Battery Bimonthly, 2000, 30(3): 101-104.
- [15] Amine K, Tukamoto H, Yasuda H, et al. Preparation and electrochemical investigation of batteries[J]. J Power Sources, 1997, 68(2): 604-608.
- [16] Yanko M, Todorov H Y, Yoshio M. Determination of theoretical capacity of metal ion-doped LiMn_2O_4 as the positive electrode in Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 1999, 77: 198-201.

(编辑 李艳红)