

文章编号: 1004-0609(2004)05-0865-06

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电子结构的 量子化学 DV- X_α 研究^①

李 荣^{1, 2}, 陈昌国¹, 梁国明², 余丹梅¹

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044; 2. 重庆师范大学 化学系, 重庆 400047)

摘 要: 采用原子基表示的第一原理赝势 DV- X_α 方法, 计算了锂离子电池正极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 各种模型的电子结构。结果表明: 电极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 具有较好的电子导电性, 锂离子嵌入正极材料后发生 Jahn-Teller 效应引起材料结构改变; 锂离子的净电荷变为 + 0.7 ($x = 1$)、+ 0.9 或 + 0.5 ($x = 2$), 说明锂离子过度嵌入 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中, 导致部分锂离子和氧离子的相互作用增强, 锂离子脱出较为困难, 从而容量降低。最高占有轨道 (HOMO) 到最低空轨道 (LUMO) 的跃迁能很小, 电子较易进行嵌入和脱出。

关键词: 锂离子电池; $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$; 量子化学 DV- X_α 方法

中图分类号: O 641.121

文献标识码: A

Quantum chemical DV- X_α study on electronic structure of electrode material $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ for lithium ion battery

LI Rong^{1, 2}, CHEN Chang-guo¹, LIANG Guo-ming², YU Dan-mei¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University,
Chongqing 400044, China;

2. Department of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract: By employing the “atomic-basis+ norm-conserving non-local pseudopotential” first principle quantum chemical DV- X_α method, the electronic structure of electrode materials $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 1, 2$) for lithium ion battery was studied. The calculating results show that all these three materials have good electronic conductivity, and the Jahn-Teller distortion and the change of structure in the electrode material after intercalation of lithium ion. The net charge of lithium ion is + 0.7, + 0.9 and + 0.5 when x is 1 and 2, respectively. This indicates that the interactions between lithium ion and oxygen ion are increased for the excessive intercalation of lithium ion, so the deintercalation of lithium ion becomes more difficult and the reversible capacity of the electrode is decreased. While the electron intercalates and deintercalates easily due to the smaller energy that orbit leaps from the HOMO orbit to the LUMO orbit.

Key words: lithium ion battery; $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$; quantum chemical DV- X_α method

锂离子电池以电压高、比容量大等优点备受世人关注。对锂离子电池的碳负极材料的研究已取得较大的进展, 但正极材料因锂钴氧化物的价格高昂而使其应用受到限制, 开发新型的正极材料已是当务之急。锰系氧化物具有成本低、资源丰富以及无

毒性等显著优点, 但在循环过程中由于锰的溶解、 LiMn_2O_4 材料晶体结构的变化以及 LiMn_2O_4 电极极化等原因造成容量衰减是其实现商品化的一大障碍^[1]。因此, 通过对 LiMn_2O_4 材料进行改性从而改善其循环性能已成为锂离子电池正极材料研究的热

① 基金项目: 重庆师范大学科研基金资助课题

收稿日期: 2003-06-27; 修订日期: 2003-12-11

作者简介: 李 荣(1970-), 男, 讲师, 博士。

通讯作者: 李 荣, 博士; 重庆师范大学化学系 400047; 电话: 023-65362702; E-mail: rongli258@hotmail.com

点。许多研究者^[2-6]采用 XRD 等实验方法研究了 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 在充放电过程中的结构变化。Liu 等^[7]对正极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的结构进行了理论计算,但计算模型较小,没有计算电离能和费米能的变化,没有研究计算结果与电化学性能的关系。为此,本文作者通过建立锂在锂锰氧化物中的嵌入/脱出的结构模型,应用电荷自洽近似 DV- X_α 方法^[8,9](简称 SCG-DV- X_α),并结合“种子原子法”选取的原子团簇 $\text{Li}_5\text{Mn}_4\text{O}_8^{3+}$ 、 $\text{Li}_5\text{Mn}_{12}\text{O}_{24}$ 、 $\text{Li}_5\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^+$ 、 $\text{Li}_{17}\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{9+}$ 进行了理论计算,通过计算 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 正极材料的净电荷、费米能和电离能的变化初步探讨锂离子的嵌入对电极材料电化学性能的影响,为认识锂离子电池正极材料的结构和性能提供理论依据。

1 结构模型

尖晶石型的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中的 Mn_2O_4 骨架是一个有利于 Li^+ 扩散的四面体与八面体的三维网络。它具有 $\text{Fd}3\text{m}$ 的空间群结构。氧原子构成立方密积(ccp)序列,锂在 ccp 堆积的四面体位置上(8a),而锰则在 ccp 堆积的八面体位置上(16d)。锂可以从 Mn_2O_4 骨架的三维隧道中进行脱嵌。根据文献[10]可知,正尖晶石为立方晶系,晶胞参数 $a = 0.8242 \text{ nm}$ 。本文应用“种子原子法”(seed atoms)^[11],选择 LiMn_2O_4 中的锂原子作为中心原子,不断将其近邻原子按照远近顺序逐步包含到团簇中,即: $\text{Li}_5\text{Mn}_4\text{O}_8^{3+}$ 、 $\text{Li}_5\text{Mn}_{12}\text{O}_{24}$ 、 $\text{Li}_5\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{3-}$,

$\text{Li}_{17}\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{9+}$ 、 $\text{Li}_{17}\text{Mn}_{28}\text{O}_{56}^{3+}$ 原子簇,计算的最大团簇包含有 101 个原子。5 个原子簇的对称性分别是 D_{2d} , Td , Td , Td , Td 。当 $x = 0$ 时计算模型是 $\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}$, 对称性是 Td , 晶胞参数 $a = 0.8030 \text{ nm}^{[12]}$; 当 $x = 2$ 时计算模型是 $\text{Li}_{33}\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{17+}$, 对称性是 Td , 晶胞参数 $a = 0.8240 \text{ nm}^{[7]}$ (图 1)。

2 计算方法

DV- X_α (离散变分 X_α)方法基于非相对论单电子 Hamiltonian 算符:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \\ &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{coul}}(r) + V_{\text{xc}}(r)\end{aligned}$$

式中 库仑势 $V_{\text{coul}}(r)$ 是分子中各原子核对电子的吸引和电子之间的排斥势:

$$V_{\text{coul}}(r) = -\sum_v \frac{Z_v}{|r - R_v|} + \int \frac{dr' \rho(r')}{|r - r'|},$$

$V_{\text{xc}}(r)$ 是电子间的近似交换势:

$$V_{\text{xc}}(r) = -3\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right]^{3/2},$$

α 是交换常数,取值范围通常为 $2/3 \leq \alpha \leq 1$, 本文计算中取 $\alpha = 0.7$ 。

用 LCAO-MO 方法,将分子波函数向原子轨道展开为 $\Psi_i(r) = \sum_{k=1}^n C_{ki} \Phi_k(r)$, 系数 C_{ki} 可通过数值求解久期方程得到。

DV- X_α 方法的计算程序是由美国西北大学的

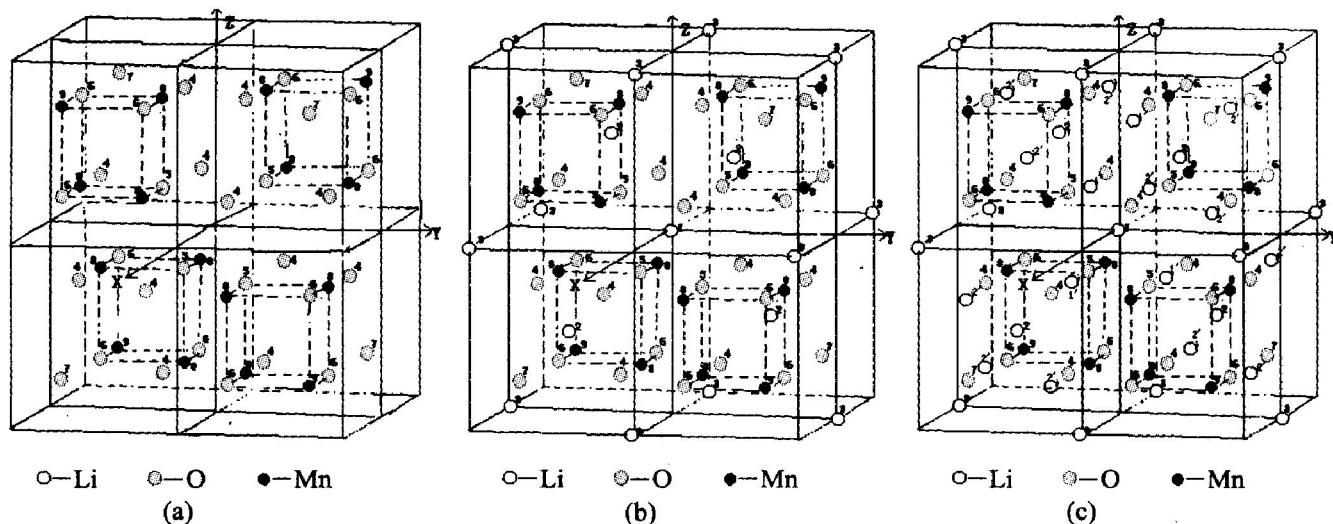


图 1 计算 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 晶体的模型($x = 0, 1, 2$)

Fig. 1 Cluster models used to represent spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 1, 2$)

(a) $\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}$; (b) $\text{Li}_{17}\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{9+}$; (c) $\text{Li}_{33}\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{17+}$

Ellis 及其合作者于 20 世纪七八十年代编制和改进的。在此基础上陈昌国对 DV- X_α 计算机程序进行了改进。目前的计算能力为: 总原子数 420 个、势类型数 55 个、总电子数 3000 个^[13]。全部计算可在 P4 计算机上进行。

取样点分布采用 Diophantus 规则, 每个原子周围至少 300 个点, 自洽迭代的收敛精度为 10^{-5} 。本文用赝势法^[14]来处理边界效应, 计算中采用冻芯模型, 各原子的外层电子组态和势阱参数如表 1 所列。

表 1 各原子的基函数

Table 1 Basis functions for different atoms					
Ion	Freezing orbit	Orbit for basis function	Funnel potential barrier parameter		
			R_1/au	V_0/au	R_2/au
Li^+	—	1s2s	4.0	- 0.6	9.0
O^{2-}	1s	2s2p3s	6.0	- 1.2	10.0
$\text{Mn}^{3.5+}$	1s2s2p	3s3p3d4s	6.0	- 1.2	10.0

3 结果与讨论

3.1 总态密度分析

图 2 所示是各原子簇的总态密度分布图。从中可以看出各个总态密度分布逐渐趋于一致, $\text{Li}_5\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{3-}$ 原子簇(53 个原子)的总态密度分布已经和 $\text{Li}_{17}\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{9+}$ 原子簇(65 个原子)的总态密度分布很接近, 说明团簇计算的结果是收敛的。

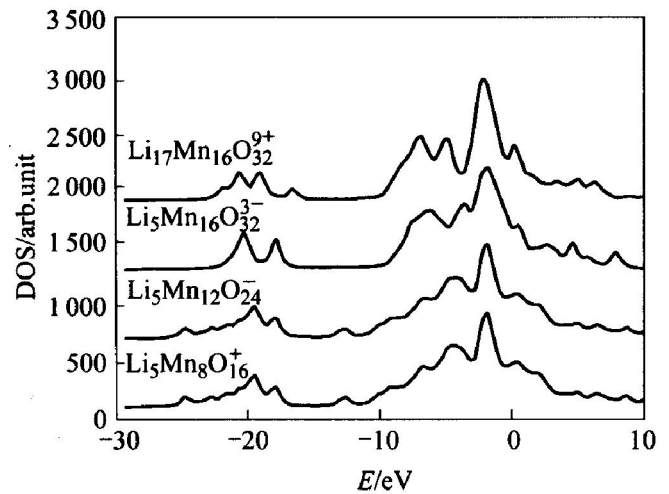


图 2 原子簇的态密度分布图

Fig. 2 Total state densities of different atom clusters

以 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 晶体的一个晶胞(包括 66 个原子)作为原子簇, 计算参数与前面 4 个原子簇的相

同, 其总态密度分布如图 3 所示。与 $\text{Li}_{17}\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{9+}$ 原子簇的态密度进行比较, 可以看出二者的总态密度分布很相似, 再次说明了前面用“种子原子法”选取的团簇是合理的, 同时也说明了计算结果是稳定的。

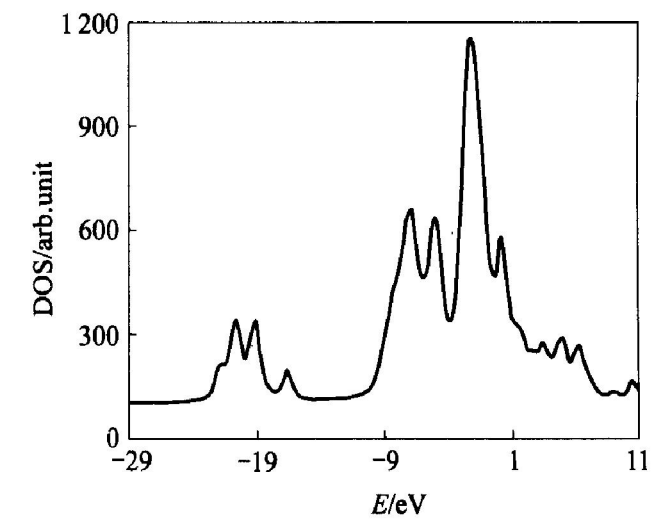


图 3 一个晶胞的总态密度

Fig. 3 Total state density of one crystal cell

从图 4 所示 $\text{Li}_{17}\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{9+}$ 的总态密度与各种原子的分态密度比较可知: $\text{Li}_{17}\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{9+}$ 的总态密度主要由 Mn(8) 和 Mn(9) 的 3d 轨道和 O(7) 的 2p、O(6) 的 2p、O(4) 的 2p 叠加; 费米能为 - 2.06 eV, 它把主峰分为两半, 主峰低能级的一半和 - 8.0 eV 和 - 6.0 eV 附近的峰构成 LiMn_2O_4 晶体的带带, 而导带为主峰的高能级的一半和 1.0 eV 左右的峰, 说明 LiMn_2O_4 晶体中锰离子和氧离子的相互作用比较强。而 3 种锂原子对 LiMn_2O_4 晶体总态密度贡献很少, 表明锂离子和氧离子、锰离子的相互作用较弱。这表明在 LiMn_2O_4 中主要是锰离子和氧离子的相互作用形成晶体的骨架, 而锂离子在晶体中能够近似地自由移动。对比 MnO_2 和 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 晶体的总态密度和各原子的分态密度的关系, 发现它们的总、分态密度的组成基本一致, 总态密度主要是由锰离子的 3d 轨道和一些氧离子的 2p 轨道构成。

比较 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 MnO_2 晶体的总态密度(见图 5)发现: 在 LiMn_2O_4 和 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 晶体中, 导带的最高峰右边多了一个小峰, 而在 MnO_2 晶体中这个小峰几乎没有, 分析其组成发现它是由 Mn(8) 的 3d 轨道和 O(4) 的 2p 和 O(6) 的 2p 构成。当锂离子电池放电时, Li^+ 嵌入 MnO_2 中, 这时就有 Mn^{3+} 形成。由于 Mn^{3+} 的高自旋 $3d^4$ 电子云在六配位 O^{2-} 的影响下, 分裂为 $t_{2g}^3e_g^1$, 造成 e_g 轨道

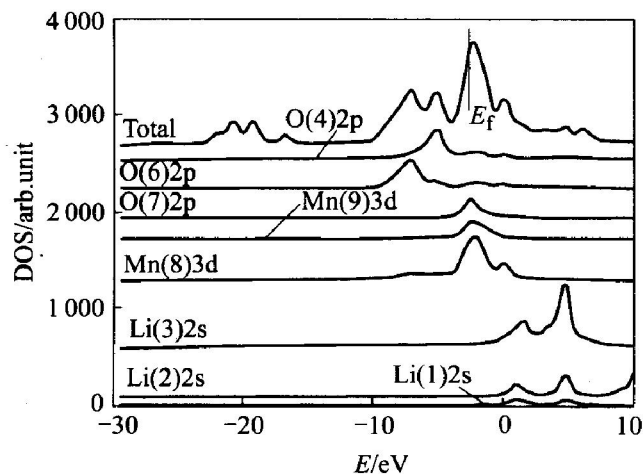


图4 $\text{Li}_{17}\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{9+}$ 的态密度与
各种原子的态密度

Fig. 4 Total state density and
partial state densities

of atoms in $\text{Li}_{17}\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{9+}$

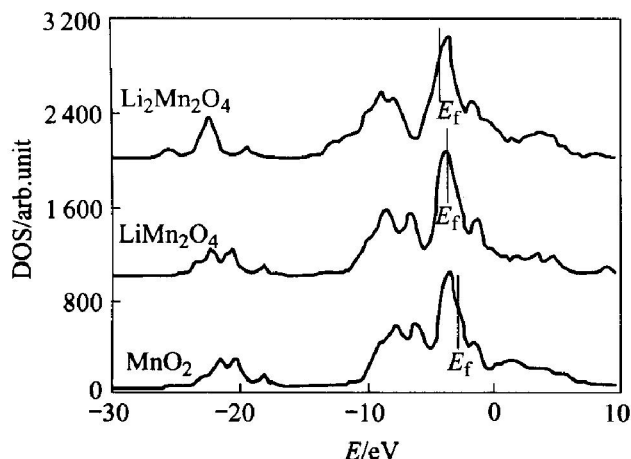


图5 各原子簇的态密度

Fig. 5 Total state densities of
different atom clusters

不均等占有, 导致 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 能级不简并, 在 d_{z^2} 轨道由于有一个电子从而受到氧的更强的排斥, 其结果是在 d_{z^2} 方向上锰氧键被拉长, 即发生 Jahn-Teller 效应。这个小峰就是由于 Jahn-Teller 效应形成的。

对正极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 的总态密

度的研究表明: 随着锂离子嵌入 MnO_2 , 正极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的晶体结构发生了变化, 这种变化是由于 Jahn-Teller 效应所引起的; 同时在 MnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中都是在费米能级两边的密度最大, 说明电子的流动比较容易, 即电子导电性好。

3.2 电荷集居数

表2给出了 MnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中各不同势类型原子的净电荷数, MnO_2 中氧原子和锰原子的净电荷数与陈宏善等^[15]用密度泛函计算的氧原子和锰原子的八面体六配位结构的净电荷数相同。

LiMn_2O_4 中只有锂离子的净电荷(+0.72)与它理论电荷值+1.00比较接近, 说明在尖晶石 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 晶体中, Li^+ 是相对独立的, 与 Mn_2O_4 离子团的相互作用不强, Li^+ 可以在 Mn_2O_4 的尖晶石框架中自由地嵌入和脱出。这与文献[16]的实验结果和理论分析是相符的。氧离子(-0.7左右)、锰离子(+1.0左右)与它们的理论电荷值-2、+3、+4相差较大, 这说明氧离子和锰离子之间成键的离子性减弱, 共价性增强。 LiMn_2O_4 中锰氧离子的净电荷和 MnO_2 中锰氧离子的净电荷不同, 表明锂离子的嵌入对氧离子和锰离子的净电荷有一定的影响。

将 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 晶体中各种不同原子的净电荷与 LiMn_2O_4 晶体中各种不同原子的净电荷相比较发现: 第一、三、五种锂离子的净电荷是+0.88, 与 LiMn_2O_4 晶体相比, 净电荷增加, 表明锂离子和氧离子的相互作用增强; 第二、四种锂离子的净电荷与 LiMn_2O_4 晶体相比, 净电荷减少, 表明锂离子和氧离子的相互作用减弱; 锰离子的净电荷变化不大, 氧离子的净电荷变化较大。因此, 锂离子的过度嵌入对氧离子和锰离子之间的相互作用影响小, 但引起 $\text{Li}-\text{O}$ 键之间的相互作用大部分增强, 使锂离子脱出较困难, 从而导致电池的循环容量降低。

3.3 费米能与能隙

表2 各原子簇中离子的净电荷数

Table 2 Atomic net charges in different atom clusters

Cluster	Li1	Li2	Li3	Li1'	Li2'	O-4	O-5	O-6	O-7	Mn8	Mn9
MnO_2						-0.46	-0.65	-0.63	-0.15	+1.07	+0.85
LiMn_2O_4	+0.72	+0.72	+0.72			-0.78	-0.62	-1.25	-0.50	+1.14	+0.81
$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$	+0.89	+0.59	+0.79	+0.47	+0.75	-0.96	-0.97	-1.35	-0.88	+1.12	+0.89

为进一步讨论 LiMn_2O_4 体系的结构与电化学性质的关系, 根据定义计算了费米能、从最高占有轨道(HOMO)到最低空轨道(LUMO)的跃迁能。计算结果表明, LiMn_2O_4 和 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的费米能分别为: -2.90 、 -3.56 eV; 跃迁能分别为: 0.18 、 0.15 eV。这说明, 过度放电时, 正极材料的费米能从 -2.90 eV 降低为 -3.56 eV, 实验也发现^[17] 此时的放电电压从 4.3 V 降低到 3.3 V。费米能级与相应的电压是对应的^[18], 说明理论计算与实验结果一致。跃迁能较小, 则说明 HOMO 和 LUMO 之间的能隙较小, 电子在嵌入和脱出时比较容易。

4 结论

采用量子化学 DV- X_α 方法计算了锂离子电池正极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 的电子结构, 结果表明, 费米能级周围的态密度最大, 说明正极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 具有较好的导电性。 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 与 MnO_2 的总态密度分布不一致, 说明随着锂离子的嵌入, 正极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的结构发生了变化, 这是由 Jahn-Teller 效应引起的。 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中锂离子的过度嵌入导致部分锂离子和氧离子的相互作用增强, 锂离子脱出较为困难, 容量降低。 LiMn_2O_4 和 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的费米能分别为: -2.90 eV 和 -3.56 eV, 跃迁能分别为: 0.18 eV 和 0.15 eV, 跃迁能较小, 说明 HOMO 和 LUMO 之间的能隙较小, 电子在嵌入和脱出时比较容易。

REFERENCES

- [1] 陈昌国, 余丹梅, 黄宗卿. 锂离子电池锰系正极材料的研究进展[J]. 电池, 2000, 30(4): 178-180.
CHEN Chang-guo, YU Dan-mei, HUANG Zong-qing. Development of lithium manganese oxide used as the cathode of lithium ion battery[J]. Battery, 2000, 30(4): 178-180.
- [2] 徐仲榆, 苏玉长, 王要武, 等. 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, et al. The changes of the microstructure of the spinel LiMn_2O_4 during charging-discharging[J]. Battery, 2000, 30: 101-104.
- [3] 吕东升, 罗穗莲, 李伟善, 等. 掺钴锂锰氧化物的性能研究[J]. 电源技术, 2001, 25(5): 346-348.
LI Dong-sheng, LUO Su-lian, LI Wei-shan, et al. Studies on performance of cobalt-doped lithium manganese dioxide[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2001, 25(5): 346-348.
- [4] Thackeray M M, Yang S H, Kahaian A J. Structural fatigue in spinel electrodes in high voltage (4V) $\text{Li}/\text{Li}_x\text{MnO}_4$ cell[J]. Electrochem Solid-State Lett, 1998, 1(1): 7-12.
- [5] 冯 力, 常玉勤, 伍丽娥, 等. 尖晶石 LiMn_2O_4 锂充放电电池的 electrochemical 研究[J]. 电化学, 1997, 3(1): 76-78.
FENG Li, CHANG Yu-qing, WU Li-e, et al. Electrochemical studies of spinel LiMn_2O_4 rechargeable lithium battery[J]. Electrochemistry, 1997, 3(1): 76-78.
- [6] HUA Shou-nan, ZHONG Guo-lun, JIANG Neng-zuo. Electrochemical behaviour of randidum bronze $\text{Li}_5\text{V}_5\text{O}_{15}$ as cathode in a secondary lithium battery[J]. J Power Sources, 1996, 63(1): 93-96.
- [7] Liu Y, Fujiwara T, Yukawa H, et al. Chemical bonding in lithium intercalation compound $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 1, 2$)[J]. J Electrochimica Acta, 2001, 46: 1151-1159.
- [8] 廖沐真, 吴国是, 刘洪霖. 量子化学从头计算方法[M]. 北京: 清华大学出版社, 1984.
LIAO Mu-zhen, WU Guo-shi, LIU Hong-lin. The ab Initio Method of the Quantum Chemical[M], Beijing: Tsinghua University Press, 1984.
- [9] 肖慎修, 孙泽民, 刘洪霖. 量子化学中的离散变分 X_α 方法及计算程序[M]. 成都: 四川大学出版社, 1986.
XIAO Shen-xiu, SUN Ze-ming, LIU Hong-lin. The Discrete Variational Method and Computational Program of the Quantum Chemical[M]. Chengdu: Sichuan University Press, 1986.
- [10] Xia Y Y, Yoshio M. An investigation of lithium on insertion into spinel structure LiMn_2O_4 compounds[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(3): 825-831.
- [11] 童宏勇, 顾 牡, 汤学峰. PbWO_4 电子结构的密度泛函计算[J]. 物理学报, 2000, 49(8): 1545-1548.
TONG Hong-yong, GU Mu, TANG Xue-feng. Theoretic calculation on the electronic structure of PbWO_4 crystals[J]. Acta Phys, 2000, 49(8): 1545-1548.
- [12] 夏 熙, 刘 玲. 二氧化锰在锂离子电池中的应用[J]. 电源技术, 1997, 21(3): 120-126.
XIA Xi, LIU Lin. Application of manganese dioxide in lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 1997, 21(3): 120-126.
- [13] 李 荣. 锂离子电池锰系正极材料电子结构的量子化学研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2002.
LI Rong. The Quantum Chemical DV- X_α Study on the Electronic Structure of Lithium-Manganese Oxides Elec-

- trode Material for Lithium ion Battery[D]. Chongqing: Chongqing University, 2002.
- [14] 潘毓刚, 李俊清, 祝继康. X_α 方法的理论和应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- PAN Yurgang, LI Jun-qing, ZHU Jikan. Theory and Practice of the Discrete Variational Method[M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [15] 陈宏善, 牛建中, 刘新建. 氧化锰团簇中锰与氧配位的 DET 计算[J]. 化学物理学报, 1999, 12(2): 176 - 179.
- CHEN Hong-shan, NIU Jian-zhong, LIU Xin-jian. A DFT study on the coordination nature in manganese oxide cluster[J]. Chinese J Chem Phys, 1999, 12, 176 - 179.
- [16] 刘韩星, 周振平, 赵世玺. $LiMnO$ 体系电极材料的微波合成[J]. 物理化学学报, 2001, 17(8): 702 - 707.
- LIU Han-xin, ZHOU Zhen-ping, ZHAO Shi-xi. Chemical synthesis in microwave field of electrode materials $LiMnO$ system[J]. Acta Phys Chim Sin, 2001, 17, 702 - 707.
- [17] 彭 斌, 黄可龙. 锂离子二次电池的正极材料 $LiMn_2O_4$ 的研究进展[J]. 材料导报, 1999, 13: 25 - 27.
- PENG Bing, HUANG Ke-long. Research and development of cathode material $LiMn_2O_4$ for rocking chair batteries[J]. Mater Rev, 1999, 13: 25 - 27.
- [18] Miura K R, Yamada A, Tanaka M. Electric states of spinel $Li_xMn_2O_4$ as a cathode of the rechargeable battery[J]. Electrochem Acta, 1996, 41: 249 - 256.

(编辑 袁赛前)