

锂离子电池电极材料机械化学合成 研究进展

伊廷锋, 王殿龙, 胡信国

(哈尔滨工业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 简要介绍了机械化学合成的特性, 着重论述了利用机械化学法合成锂离子电池电极材料的研究现状, 以及利用机械化学法合成的这些电极材料的特点。展望了机械化学法在锂离子电池电极材料中的应用发展前景, 并认为随着研究的深入, 采用计算机模拟计算机械化学能量、粉末受力情况和机械化学进程, 以指导新工艺、新材料的开发研究, 从分子水平上设计出来的各种高性能的电极材料将有力地推动锂离子电池的研究和应用。

关键词: 锂离子电池; 机械化学合成; 正极材料; 负极材料

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)06-0020-05

Progress in mechanochemical synthesis of electrode materials for lithium ion batteries

YI Ting-feng, WANG Dian-long, HU Xin-guo

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The characteristics of mechanochemical technology is briefly introduced, the research status of prepared electrode materials of lithium ion batteries by the mechanochemical method, as well as characteristics of these electrode materials, are mainly described. The future development of mechanochemical method applied in electrode materials of lithium ion battery is prospected. With the in-depth study of mechanochemical method, mechanochemical energy, force condition of powders, and process can be calculated through computer simulation which may direct the exploitation of new technology and material and various high-performance electrode materials designed from molecular level will effectively promote the research and application of lithium ion batteries.

Key words: lithium ion battery; mechanochemical synthesis; positive electrode material; negative electrode material

锂离子电池由于具有比能量高、循环寿命长、自放电小、无记忆效应等特点, 成为世界各国电源材料研究开发的重点^[1]。锂离子电池电极材料的起始容量和充放电循环性能受其合成条件的影响很大, 制备方法与锂离子电池正极材料的存在状态、微观结构和宏观性能有着密切的联系, 直接影响着电池的电性能。因此从整体上了解制备方法对正极材料电学性能的影响及对锂离子电池综合性能的提高有着重要的意义。目前的合成技术有多种, 主要包括高温固相法、溶胶-凝胶法以及机械化学合成法等非经典方法。在众多合成方法中, 近年发展起来的机械化学合成法是一种很有特色的技术。本文系统评述了机械化学合成法在锂离子电池电极材料中的应用进展。

1 一般原理

机械化学合成法是通过高能球磨的作用使不同元素或其化合物相互作用, 形成超细粉体的新方法。

机械化学合成法的基本过程是将粉末混合料与研磨介质一起装入高能球磨机进行机械研磨, 经过反复形变、破裂和冷焊, 以达到破裂和冷焊的平衡, 最终形成表面粗糙、内部结构精细的超细粉末。其特点是在机械化过程中引入大量的应变、缺陷, 使得其不同于常规的固态反应, 它可以在远离平衡态的情况下发生转变, 形成亚稳结构。其一般原理是在球磨过程中, 粉末颗粒被强烈塑性变形, 产生应力和应变, 从而使颗粒内产生大量的缺陷^[2], 而扩散的活化能(ΔE_a)等于形成空位和迁移到空位所需活化能的总和。

$$\Delta E_a = \Delta E_{af} + \Delta E_{am}$$

式中: ΔE_{af} 为产生空位所需活化能; ΔE_{am} 为使空位移动的活化能。

由于机械化学过程中产生大量空位, 显著降低了元素的扩散激活能, 使得各组元分间可在室温下进行原子或离子扩散。同时, 粉末在碰撞过程中不断细化产生大量的新鲜表面, 扩散距离也变得很短;

应力、应变、缺陷和纳米晶界、相界产生的粉末在碰撞过程中瞬间升温,使得粉末产生诱发相变。机械化学作为一门新的边缘学科已在固相合成领域引起人们的关注。研究表明,通过机械力的作用不仅可使颗粒破碎,增大反应物的接触面积,而且可使物质的晶格中产生各种缺陷、错位、原子空位及晶格畸变等,有利于离子的迁移,同时还可使新生表面活性增大,表面自由能降低,促进化学反应,使一些只有在高温、高压等苛刻条件下才能发生的化学反应在低温下得以顺利进行。机械化学法可以使材料远离平衡状态,从而获得其他技术难以获得的特殊组织、结构,扩大了材料的性能范围且材料的组织、结构可控^[3-4]。近年来,机械化学理论和技术发展迅速,在理论研究和新材料的研制中显示了诱人的前景,机械化学法已经广泛用于制备锂离子高性能结构材料。

2 机械化学法在正极材料中的应用进展

现已开发的正极材料主要有 Li-V-O、Li-Ti-O、Li-Co-O、Li-Ni-O 和 Li-Mn-O 等五大体系,其中 Li-Co-O 因其具有电化学容量高、循环特性好、能量密度大等优点最早被商业化,目前仍是锂离子电池的主要正极材料;Li-Ni-O 材料虽理论能量密度高,但因循环性能差、安全性低及稳定性差等因素仍停留实验室研究阶段;Li-Mn-O 系列材料以其原材料资源丰富、成本低(Mn 与 Co 价格比为 1/40 ~ 1/20)、安全性好、无环境污染、易制备等优点而成为当前的研究热点^[5]。表 1 列出了机械化学法合成的不同体系正极材料的电化学参数。

Jeong 等^[6]采用机械化学法以 LiOH·H₂O 和 Co(OH)₂ 为原料合成出具有良好电化学性能的 LiCoO₂ 粉体,该法操作简单、成本低、反应温度低,制备效率高。制备的材料粒子小、比表面积大,但是颗粒分布不均匀,纯度较低。此外,Obrovac 等^[7]也用机械化学法制得了层状结构的 LiMO₂ (M = Ti、Mn、Fe、Co、Ni),研究表明,制备的材料具有更大的表面积和更好的电化学活性。

Kosova 等^[9,13]利用机械化学法在不锈钢活化反应器(球的直径为 8 mm,转速 660 r/min)中合成出符合化学计量比的尖晶石 LiMn₂O₄ 和非化学计量比的缺陷型尖晶石 Li_xMn₂O₄,并对其进行了组织、结构和电化学性能的研究。研究表明,由于机械活化过程的磨矿作用及固体的塑性变形加速了固相之间的反应,将不同配比的 $x\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{MnO}_2$ 混合物在机械活化反应器中活化 10 min 后,均有 Li-Mn-O 尖晶石

表 1 机械化学法合成的不同体系正极材料的结构和电化学参数

| 原料 | 制备过程 | 结构特征 | 电化学性能 | 参考文献 |
|--|-----------------|---|-------|------|
| LiOH + Co(OH) ₂ | 球磨 850℃/24 h | HT-LiCoO ₂ | 好 | [6] |
| HT-LiCoO ₂ | 球磨 | LiCoO ₂ 和无序的 Li _x M _{1-x} O ₂ | 差 | [7] |
| LiOH + Co(OH) ₂ | 研磨 600℃/4 h | 无序的 | 中等 | [8] |
| LiOH + MnO ₂ | 研磨 | 纳米 LiMn ₂ O ₄ | 好 | [9] |
| Li ₂ O + MnO ₂ | 研磨 | 无序的纳米 LiMn ₂ O ₄ | 好 | [10] |
| Li ₂ CO ₃ + V ₂ O ₅ | 研磨 680℃/4 h | 具有青铜结构的 Li _{1+x} V ₃ O ₈ | 好 | [11] |
| FeC ₂ O ₄ + Li ₂ CO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 研磨 550℃/12 h/Ar | 纯 LiFePO ₄ 相 | 好 | [12] |
| Li ₂ O + TiO ₂ + Ti | 球磨 | 无序的岩盐结构 LiTiO ₂ | — | [7] |
| Li ₂ O + Fe ₂ O ₃ | 球磨 | 无序的岩盐结构 LiFeO ₂ | — | [7] |
| Li ₂ O + MnO ₂ | 球磨 | NaCl 结构的 LiMnO ₂ | — | [7] |

相的形成,但 x 值不同,形成的活化产物中 LiMn₂O₄ 物相的数量不一样。用机械活化法直接制备的尖晶石存在晶格缺陷,因而产物的结晶度不高,活化所得产物在 600 ~ 800℃ 下热处理后结晶度得到提高。

Franger 等^[12]利用各种物理及化学手段对已有的几种制备 LiFePO₄ 的方法(如高温固相法、共沉淀法、水热合成法及机械化学激活法)进行了比较。结果发现,机械化学法能使反应物和产物的温度、粒度、晶形结构与成分均匀,从而在合成目标产物时所需的加热温度和加热时间大大减少。这样获得的产物纯度较高,结晶良好,粒径也相对较小,因此材料的比容量较高,电化学性能较好。此外,还有用包覆碳结合机械化学活化预处理制备 LiFePO₄ 的报道^[14],该法可使得碳前驱体更均匀地和反应物混合,而且在烧结过程中还能阻止产物颗粒的团聚,能更好地控制产物的粒度和提高材料的电导率,从而提高电池的性能。

Kosova 等^[11]采用机械化学法制备了 Li_{1+x}V₃O₈,研究表明合成的产品比高温固相法产品具有更大的比表面积和更好的电化学性能。总之,与传统的固相反应过程相比,机械化学法制备的产

品具有更大的比表面积,可使物质的晶格中产生各种缺陷、位错、原子空位及晶格畸变等,有利于离子的迁移,降低合成温度,缩短热处理时间,提高产物的分散性和均匀性,加速和简化了合成过程,降低了能耗和产品成本,同时提高了电池的性能。

3 机械化学法在负极材料中的应用进展

锂离子电池负极材料作为提高锂离子二次电池能量及循环寿命的重要因素,在世界范围内得到了广泛的研究。二次锂电池负极材料经历了由金属锂到锂合金、碳材料、氧化物再到纳米合金的演变过程。目前商品化的锂离子电池负极材料采用的是碳素材料,包括石墨、焦炭和不可石墨化碳,但是金属合金的高容量一直吸引着广大科研工作者。目前在锂离子电池负极材料的制备方法上,用得比较多的是机械化学法,目前文献报道的各种负极材料,特别是合金负极材料几乎都可以用机械化学法制得。

3.1 碳负极材料

由于碳材料具有比容量高、电极电位低、循环效

率高、循环寿命长和安全性能良好等优点,所以碳材料被广泛地用作锂离子电池的负极材料。目前,用作锂离子电池负极的碳材料有石墨、乙炔黑、微珠碳、石油焦、碳纤维、裂解聚合物和裂解碳等,但是由于石墨电极存在一定缺陷,必须对其进行改进。采用球磨对碳负极材料进行处理后,其结构和电化学性能都会发生一定的变化。

表 2 列出了机械化学法对不同碳负极材料结构和电化学性能的影响的部分结果。经过球磨后的石墨负极材料,其结构最显著的变化就是粒径变小,其他还有表面积、表面结构、晶体结构、表面缺陷等。利用球磨的巨大冲击能量,使天然石墨破碎,丧失掉其晶体的特征,使其具有非晶体结构。球磨后使得颗粒的表面含有大量的断键,超微化颗粒的表面成为极活泼的表面,另外天然石墨的形貌也从二维形貌变成絮状。超微粒子的自由膨胀和变化,使插层得以顺利进行,可逆容量得到提高,并且球磨的同时带来了石墨晶体结构的变化,使其成为非晶态,具有类似石油焦的结构。

表 2 机械化学合成法对碳负极材料结构和电化学性能的影响

| 原料 | 制备过程 | 处理后的结构变化 | | | 电化学性能 | 参考文献 |
|------------------|---------|----------|------|-------------------|------------------|------|
| | | 粒径 | 表面积 | 晶体结构 | | |
| 自然石墨 | 喷射研磨 | 减小 | 增加 | d_{002} 晶面发生变化 | 可逆容量和库仑效率增加 | [15] |
| 锂和石墨 | 球磨 | | 增加 | 具有良好晶型的超密锂 GICs | | [16] |
| LiC ₂ | 球磨 | | 增加 | | 高的可逆容量 | [17] |
| MCMB 2528 | 冲击性机械球磨 | 无序的碳结构 | 增加 | L_a 和 L_c 减小 | 可逆容量增加 | [18] |
| 石墨粉末(商品名 SFG44) | 球磨 | 纳米团聚 | 增加 | 随着研磨时间的增加斜方六面体相增加 | 可逆容量、库仑效率、循环性能增加 | [19] |
| 石墨颗粒 | 研磨 | | 略微增加 | d_{002} 晶面发生变化 | 可逆容量增加 | [20] |

Tossici 等^[17]用气流粉碎机对石墨进行研磨,电池容量可达 700 mAh/g 以上,但是循环性能不是很理想。原因在于研磨时产生大量端面,而这些端面的活性高,可以与锂发生作用,导致可逆储锂容量提高。随着循环的进行,端面之间发生再结合,从而又降低端面的数量;另外溶剂亦能降低端面的活性,这样容量随循环的进行而不断衰减。透射电流及拉曼分析结果表明,机械研磨还能产生无序区,导致不可逆容量的增加。Salver-Disma^[18]和 Natarajan 等^[19]研究发现,碳材料的粒子大小对碳材料的性能也有影响,粒子越小,石墨晶体的四周及端面等为锂提供了更多的出入口,这样能明显提高锂的可逆容量。表 3 为机械化学法改变石墨粒子大小对其可逆储锂容

量的影响^[21]。

表 3 机械化学法改变石墨粒子大小对其可逆储锂容量的影响^[21]

| 样品 | 平均粒径/ μm | 比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 活性比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 晶体大小 L_c/nm | 可逆容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ |
|-------------|------------------------|---|---|-------------------------|---|
| LONZA KS-6 | 3.34 | 22 | 0.44 | 65 | 880 |
| LONZA KS-25 | 10.50 | 13 | 0.09 | 90 | 550 |
| LONZA KS-44 | 20.25 | 10 | 0.04 | 100 | 250 |

3.2 金属基负极材料

用作锂离子电池负极的曲型金属材料主要有 Si、Sn、Ge、Pb 等。金属类电极材料一般具有较高的

理论比容量,但是锂反复地嵌入脱出会导致合金类电极在充放电过程中的体积变化较大,从而使金属电极逐渐粉化失效,使电池循环性能变差。目前,解决粉化问题比较有效的方法就是采用机械化学法制备超细合金(如纳米级合金),或制备活性/非活性复合合金体系。表4为通过机械化学合成法制备的部分金属基负极复合材料的结构和电化学性能。

表4 通过机械化学合成法制备的部分金属基负极复合材料的结构和电化学性能

| 样品 | 组成 | 结构 | 可逆容量/ mAh·g ⁻¹ | 参考 文献 |
|-----------------------------------|------------------------------------|--|------------------------------|----------|
| Mg + Sn | Mg ₂ Sn | 立方 + 斜方相 | 约 300 | [22] |
| Ni + Sn | Ni ₃ Sn ₄ | 纳米晶相 | 125 ~ 200 | [23] |
| Cu + Sn | Cu ₆ Sn ₅ | 六边形结构 | 200 | [24] |
| Si + Mn + C | SnMn ₃ C | 钙钛矿, 纳米颗粒 | 150 | [25] |
| Si + Ag | SiAg | Ag 基体中存在纳米 Si | 280 | [26] |
| Si + Ni | NiSi | NiSi 和 Si 的混合物 | 600 ~ 1000 | [27] |
| Co + Sb + Fe | CoFe ₃ Sb ₁₂ | 细粉末 | 396 | [28] |
| β-Zn ₄ Sb ₃ | ZnSb | 粉末 | 560 | [29] |
| Sb + 石墨 | 微米级复合 材料 | Sb _x C _{1-x} (x = 0.1 ~ 0.4) | 580 | [30] |

将 Mg 与 Sn 进行机械混合,得到 Mg₂Sn,随混合时间不同,得到的结构也不一样。当机械混合后得到的 Mg₂Sn 为立方相和菱形相的混合物时,电化学性能较好,20 次循环后容量还在 250 ~ 300 mAh/g。主要原因在于锂嵌入的位置是 Mg₂Sn 晶体的间隙,所以不会对相结构产生破坏作用^[22]。同样该法也可用来制备 Mg 与 Si、Ge 以及其他具有负极活性的合金材料^[24,26],有些合金材料的容量高达 500 mAh/g 以上。此外,将 Si 与非活性 TiN 基体进行机械混合,形成纳米复合材料,尽管容量较低,但循环性能很好,较其他方法而言,制备方法简单^[31]。将石墨与晶体 Si 进行机械混合,可以得到纳米级的 C-Si 复合材料。球磨 150 h 得到 C_{0.8}Si_{0.2},其可逆容量达 1 039 mAh/g,20 次循环后容量仍达 794 mAh/g^[32]。

Robertson 等^[33]将 TiO₂ 与 Li₂CO₃ 球磨混合后,先在 600 ~ 700 °C 下预烧几个小时,研磨后,在 900 ~ 1 000 °C 下焙烧 1 ~ 2 h,制得 Li₄Ti₅O₂;在 0.1 C 倍率下充放电,首次放电比容量为 170 mAh/g。采用 Cr³⁺、Ni³⁺ 等离子通过机械化学法合成并掺杂后,降低了样品的放电平台电压,但增加了样品的理论比容量。Prosini 等^[34]将 LiOH 和 TiO₂ 球磨混匀后,在

800 °C 下热处理 36 h,制得 Li₄Ti₅O₂;在 0.05 C 倍率下充放电,首次放电比容量为 160 mAh/g,100 次循环后,比容量仍保持在 150 mAh/g。应用球磨法合成的 BaFeSi/C 复合材料,以其作为锂离子电池负极材料,不仅具有高可逆容量(420 mAh/g),而且也具有很稳定的容量保持率,可望成为实用化的替代碳负极材料^[35]。采用机械化学法制备出的 CoFe₃Sb₁₂ 合金粉末作为负极材料组装的锂离子电池,当充放电电流较小时,循环特性和容量特性较好;充放电电流较大时,性能较差。用石墨改性后,电流密度为 100 mA/g 时,20 次循环后的可逆容量为 220 mAh/g^[28]。采用机械合金化法制备得到的金属 Sb 与石墨复合材料 Sb_xC_{1-x} (x = 0.1 ~ 0.4) 作为锂离子电池负极材料,首次吸锂容量达 705 mAh/g,首次不可逆容量约 130 mAh/g。Sb_{0.2}C_{0.8} 的吸放锂过程实际上是由石墨和金属锑的吸放锂反应组成^[30]。还有采用高能球磨法制备锂离子电池负极材料锂金属氮化物 Li_{3-x}M_xN (M = Co、Cu 等) 的报道,研究发现,其具有较高的电化学活性和充放电可逆性,可用作锂离子电池的高容量负极材料;所制备的 Li_{2.6}Co_{0.4}N 前 10 次循环的脱嵌锂容量高达 880 mAh/g;Li_{2.6}Co_{0.2}Cu_{0.2}N 45 次充放电循环后的容量保持率为 80%;Li_{2.6}Co_{0.2}Fe_{0.2}N 是含有 Li_{2.6}Co_{0.4}N 的两相或多相混合物,40 次充放电循环后脱锂容量为 560 mAh/g,相对第二次脱锂容量的保持率为 82%^[36]。

4 结语和展望

机械化学法是新兴的材料制备方法,用机械化学技术可以获得常规条件下很难合成的具有独特性能的新型功能材料,并且具有成本低、产量大、工艺简单及周期短等特点。随着机械化学法研究的深入,其应用已逐渐推广,这种新型的固态合金化方法正在锂离子电池电极材料的开发中显示出独特的作用。机械化学法与适当的成型技术结合是开发新型锂离子电池材料的重要途径。加强用机械化学法制备锂离子电池电极材料的研究,采用计算机模拟计算机化学能量、粉末受力情况和机械化学进程,以指导新工艺、新材料的开发研究,从分子水平上设计出来的各种规整结构或掺杂复合结构的电极材料将有力地推动锂离子电池的研究和应用。锂离子电池将会是继铅酸电池之后有望成为下一代动力电池的首选。

参考文献

- [1] Yi T F, Wang D L, Hu X G, *et al.* Effects of different synthetic parameters on structure and performance of LiMn_2O_4 by adipic acid-assisted sol-gel method[J]. *J Rare Earths*, 2005, 23(S): 209 – 213.
- [2] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling[J]. *Progress in Materials Science*, 2001, 46(1/2): 1 – 184.
- [3] 杨华明, 欧阳静, 张科. 机械化学合成纳米材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2005, 24(3): 239 – 244.
- [4] Franger S, Cras F L, Bourbon C, *et al.* LiFePO_4 synthesis routes for enhanced electrochemical performance[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2002, 5(10): A231 – A233.
- [5] 唐致远, 卢星河, 张娜. 尖晶石型 LiMn_2O_4 电池材料的元素掺杂[J]. *化学通报*, 2005, 5: 321 – 328.
- [6] Jeong W T, Lee K S. Electrochemical cycling behavior of LiCoO_2 cathode prepared by mechanical alloying of hydroxides[J]. *J Power Sources*, 2002, 104: 195 – 200.
- [7] Obrovac M N, Mao O, Dahn J R. Structure and electrochemistry of LiMO_2 (M = Ti, Mn, Fe, Co, Ni) prepared by mechanochemical synthesis[J]. *Solid State Ionics*, 1998, 112(1/2): 9 – 19.
- [8] Kosova N V, Anufrienko V F, Larina T V, *et al.* Disorder and electronic state of cobalt ions in mechanochemically synthesized LiCoO_2 [J]. *J Solid State Chem*, 2002, 165(1): 56 – 64.
- [9] Kosova N V, Uvarov N F, Devyatkina E T, *et al.* Mechanochemical synthesis of LiMn_2O_4 cathode material for lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 107 – 114.
- [10] Soiron S, Rougier A, Aymard L, *et al.* Mechanochemical synthesis of Li-Mn-O spinels: Positive electrode for lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2001, 97/98: 402 – 405.
- [11] Kosova N V, Vosel S V, Anufrienko V F, *et al.* Reduction processes in the course of mechanochemical synthesis of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ [J]. *J Solid State Chem*, 2001, 160(2): 444 – 449.
- [12] Franger S, Bourbon C, Rouault H, *et al.* Comparison between different LiFePO_4 synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties[J]. *J Power Sources*, 2003, 119/120/121: 252 – 257.
- [13] Косова Н В, Уваров Н Ф, Девяткина Е Т. Механохимический синтез литий-марганцевой шпинели - катодного материала для литиевых источников тока [J]. *Журнал Прикладной Химии*, 2000, 73(3): 413 – 417.
- [14] 施志聪, 李晨, 杨勇. LiFePO_4 新型正极材料电化学性能的研究[J]. *电化学*, 2003, 9(1): 9 – 14.
- [15] Hongyu W, Taisa I, Kenji F, *et al.* Effect of milling on the electrochemical performance of natural graphite as an anode material for lithium-ion battery[J]. *J Power Sources*, 1999, 83: 141 – 147.
- [16] Raphaël J, Jacques C, Daniel G. Ball milling: A new route for the synthesis of superdense lithium GICs[J]. *Carbon*, 2001, 39: 1931 – 1934.
- [17] Tossici R, Janot R, Nobili F, *et al.* Electrochemical behavior of superdense “ LiC_2 ” prepared by ball-milling[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48: 1419 – 1424.
- [18] Salver-Disma F, Lenain C, Beaudoin B, *et al.* Unique effect of mechanical milling on the lithium intercalation properties of different carbons [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 98: 145 – 158.
- [19] Natarajan C, Fujimoto H, Mabuchi A, *et al.* Effect of mechanical milling of graphite powder on lithium intercalation properties [J]. *J Power Sources*, 2001, 92: 187 – 192.
- [20] Aurbach D, Markovsk Y B, Nimberger A, *et al.* Electrochemical Li-insertion processes into carbons produced by milling graphitic powders: The impact of the carbons’ surface chemistry [J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(2): A152 – A161.
- [21] 吴宇平, Elke R, Rudolf H. 非经典法制备锂离子蓄电池电极材料 [J]. *电源技术*, 2003, 27(1): 45 – 49.
- [22] Sakauchi H, Maeta H, Kubota M, *et al.* Mg_2Sn as a new lithium storage intermetallic compound [J]. *Electrochemistry*, 2000, 68(8): 632 – 635.
- [23] Lee H Y, Jang S W, Lee S M, *et al.* Lithium storage properties of nanocrystalline Ni_3Sn_4 alloys prepared by mechanical alloying [J]. *J Power Sources*, 2002, 112(1): 8 – 12.
- [24] Xia Y, Sakai T, Fujieda T, *et al.* Flake Cu-Sn alloys as negative electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(5): A471 – A481.
- [25] Beaulieu L, Larcher D, Dunlap R, *et al.* Reaction of Li with grain-boundary atoms in nanostructured compounds [J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(9): 3206 – 3212.
- [26] Hwang S, Lee H, Jang S, *et al.* Lithium insertion in SiAg powders produced by mechanical alloying [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, 4: A97 – A100.
- [27] Wang G, Sun L, Bradhurst D, *et al.* Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre [J]. *J Power Sources*, 2000, 88(2): 278 – 281.
- [28] 蒋小兵, 赵新兵, 曹高劼, 等. 新型锂离子电池负极材料 $\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ [J]. *材料研究学报*, 2001, 15(4): 469 – 472.
- [29] Cao G, Zhao X, Li T, *et al.* Zn_4Sb_3 powders as a potential anode material for lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2001, 94(1): 102 – 107.
- [30] 曹高劼, 赵新兵. 金属 Sb 与石墨复合材料的电化学吸放锂性质 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(11): 915 – 918.
- [31] Kim I, Kumta P N, Blomgren G E. Nanostructured Si/TiB₂ composite anodes for Li-ion batteries [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2000, 3: 493 – 496.
- [32] Wang C S, Wu G T, Zhang X B, *et al.* Lithium insertion in carbon-silicon composite materials produced by mechanical milling [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 2751 – 2758.
- [33] Robertson A D, Trevino L, Tukamoto H, *et al.* New inorganic spinel oxides for use as negative electrode materials in future lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 1999, 81/82: 352 – 357.
- [34] Prosin P P, Mancini R, Petrucci L, *et al.* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 144(1/2): 185 – 192.
- [35] 冯瑞香, 董华, 杨汉西, 等. BaFeSi/C 复合物作为锂离子电池负极材料的研究 [J]. *电化学*, 2004, 10(4): 391 – 396.
- [36] 王可, 杨军, 解晶莹, 等. 球磨法制备锂金属氮化物及电化学性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2003, 18(4): 843 – 848. ■