

专家讲座

## 锂离子电池基础科学问题 (VII) —— 正极材料

马 璨, 吕迎春, 李 泓  
(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

**摘要:** 提高锂离子电池正极材料的综合性能以满足其对能量存储日益提高的要求, 一直是锂离子电池领域最重要的研究方向。目前的正极材料主要基于层状结构、尖晶石结构以及橄榄石结构, 采用这些材料的锂离子电池可以满足消费电子、电动车辆、规模储能等要求。本文小结了目前广泛使用的锂离子电池正极材料的性能特点, 讨论了当前正极材料的研究和发展状况。

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料

doi:10.3969/j.issn.2095-4239.2014.01.008

中图分类号: O 646.21

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2014) 01-053-13

## Fundamental scientific aspects of lithium batteries (VII)—Positive electrode materials

MA Can, LV Yingchun, LI Hong

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** One of the key challenges for improving the performance of lithium ion batteries to meet increasing energy storage demand is the development of advanced cathode materials. Layered, spinel and olivine structured cathode materials are able to meet the requirements and have been widely used. In this paper, we summarize briefly the characteristics of cathode materials that have applied in commercial products, and discuss the state-of-the-art development of the materials.

**Key words:** lithium-ion batteries; positive electrode materials

1980年, Armand等<sup>[1]</sup>提出了摇椅式电池 (rocking chair battery) 的概念, 在充放电过程中,  $\text{Li}^+$  在正负极层状化合物之间来回不停穿梭。鉴于含Li的负极材料在空气中一般不稳定, 安全性较差, 目前开发的锂离子电池均以正极材料作为锂源。

为了使锂离子电池具有较高的能量密度、功率密度, 较好的循环性能及可靠的安全性能, 对正极材料的选择应满足以下条件<sup>[2]</sup>: 正极材料起到锂源的作用, 它不仅要提供在可逆的充放电过程中往返于正负极之间的  $\text{Li}^+$ , 而且还要提供首次充放电过程中在负极表面形成SEI膜时所消耗的  $\text{Li}^+$ ;

提供较高的电极电位, 这样电池输出电压才可能高;

整个电极过程中, 电压平台稳定, 以保证电极输出电位的平稳; 为使正极材料具有较高的能量密度, 要求正极活性物质的电化当量小, 并且能够可逆脱嵌的  $\text{Li}^+$  量要大;  $\text{Li}^+$  在材料中的化学扩散系数高, 电极界面稳定, 具有高功率密度, 使锂电池可适用于较高的充放电倍率, 满足动力型电源的需求; 充放电过程中结构稳定, 可逆性好, 保证电池的循环性能良好; 具有比较高的电子和离子电导率; 化学稳定性好, 无毒, 资源丰富, 制备成本低。

能全面满足上述要求的正极材料体系并不容易发现, 也没有明确的理论可以指导正极材料的选择, 锂离子电池的正极材料研究主要是在固体化学与固体物理的基础上, 由个别研究者提出材料体系, 然后经过长期的研究开发使材料逐渐获得应用。几个标志性的研究有: 1981年, Goodenough等<sup>[3]</sup>提出层

收稿日期: 2013-12-11; 修改稿日期: 2013-12-13。

基金项目: 中国科学院知识创新工程方向性项目 (KJ CX2-YW-W26) 和国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (2012CB932900)。

第一作者: 马璨 (1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为锂离子电池高容量正极材料, E-mail: macan07@163.com; 通讯联系人: 李泓, 研究员, 研究方向为固体离子学和锂电池材料, E-mail: hli@iphy.ac.cn。

状  $\text{LiCoO}_2$  材料可以用作锂离子电池的正极材料。1983 年, Thackeray 等<sup>[4]</sup>发现  $\text{LiMnO}_4$  尖晶石是优良的正极材料, 具有低价、稳定和优良的导电、导锂性能, 其分解温度高, 且氧化性远低于  $\text{LiCoO}_2$ , 即使出现短路、过充电, 也能够避免燃烧、爆炸的危险。1991 年, Sony 公司率先解决了已有材料的集成技术, 推出了最早的商业化锂离子电池, 他们采用的体系是以无序非石墨化石油焦炭为负极,  $\text{LiCoO}_2$  为正极,  $\text{LiPF}_6$  溶于碳酸丙烯酯 (PC) 和乙烯碳酸酯 (EC) 为电解液, 这种电池作为新一代的高效便携式储能设备进入市场后, 在无线电通讯、笔记本电脑等方面得到了广泛应用。 $\text{LiFePO}_4$  的研发开始于 1997 年 Goodenough 等<sup>[5]</sup>的开创性的工作, 由于  $\text{LiFePO}_4$  具有较稳定的氧化状态, 安全性能好, 高温性能好, 循环寿命长, 同时又具有无毒、无污染、原材料来源广泛、价格便宜等优点, 目前已开始应用于电动汽车和大容量储能电池。

## 1 典型的锂离子电池正极材料

在目前的锂离子电池体系中, 整个电池的容量受限于正极材料的容量。在电池的生产中, 正极材料的成本占总材料成本的 30% 以上。因此, 制备成本低同时具有高能量密度的正极材料是目前锂离子电池研究与生产的重要目标。

目前商业化使用的锂离子电池正极材料按结构主要分为以下三类: 六方层状晶体结构的  $\text{LiCoO}_2$ ; 立方尖晶石晶体结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; 正交橄榄石晶体结构的  $\text{LiFePO}_4$ 。其晶体结构如图 1 所示, 目前已经应用的锂离子电池正极材料的容量-电压曲线如图 2 所示,  $\text{Li}^+$  扩散系数及理论容量等见表 1。

### 1.1 六方层状结构 $\text{LiCoO}_2$ 正极材料

$\text{LiCoO}_2$  是第一代商业化锂离子电池的正极材料<sup>[3]</sup>。完全脱出 1 mol Li 需要  $\text{LiCoO}_2$  的理论容量为  $274 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 在  $2.5 \sim 4.25 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$  的电位范围内一般能够可逆地嵌入脱出 0.5 个 Li, 对应理论容量为  $138 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 实际容量也与此数值相当。

$\text{LiCoO}_2$  有低温合成相和高温合成相两种, 高温相呈 O3 排列<sup>[13]</sup>, 低温相呈 O2<sup>[14-16]</sup>排列。O3- $\text{LiCoO}_2$  为热力学稳定结构, O 沿 (001) 方向的排布式为 ABCABC..., 在亚稳态的 O2- $\text{LiCoO}_2$  和 O1- $\text{LiCoO}_2$  中 O 沿 (001) 方向的排布式分别为 ABACABAC... 和 ABAB...。在不同的层状结构中, 电化学循环过程中随着 Li 含量的不断变化 (Li 离子和空位的相

互作用), 都会发生 Co 和 O 阵列的重排, 导致新相的出现。目前的研究及工业应用主要集中在 O3 相  $\text{LiCoO}_2$ 。

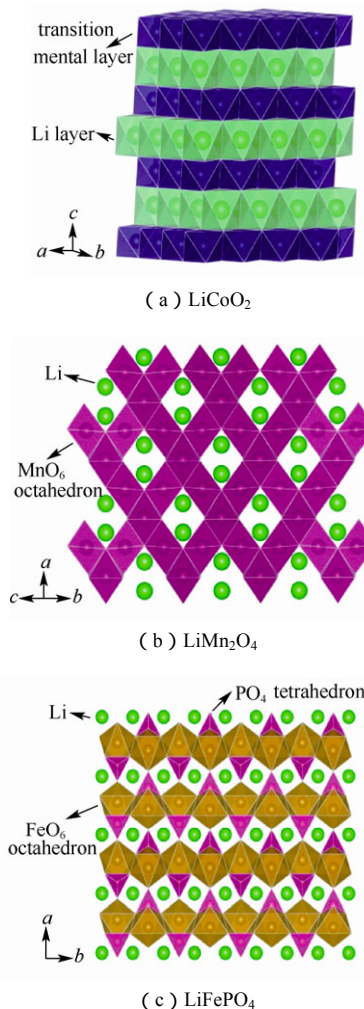


图 1 常见锂离子电池正极材料的结构

Fig.1 The structures of traditional positive electrode materials

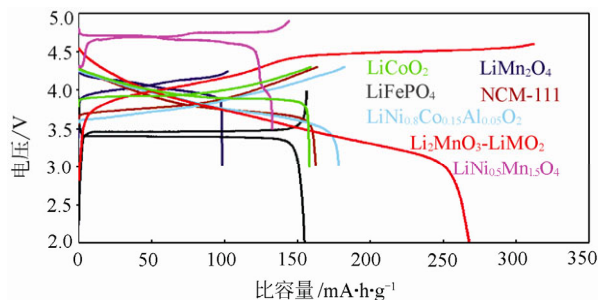


图 2 目前重要的锂离子电池正极材料容量与电压曲线

Fig. 2 Comparison for some kinds of positive electrode materials available nowadays

表 1 常见锂离子电池正极材料及其性能<sup>[6-12]</sup>Table 1 The properties of commercial positive electrode materials<sup>[6-12]</sup>

中文名称	磷酸铁锂	锰酸锂	钴酸锂	三元镍钴锰
化学式	LiFePO <sub>4</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	Li(Ni <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> Mn <sub>z</sub> )O <sub>2</sub>
晶体结构	橄榄石结构	尖晶石	层状	层状
空间点群	Pmnb	Fd-3m	R-3m	R-3m
晶胞参数/Å	$a=4.692, b=10.332, c=6.011$	$a=b=c=8.231$	$a=2.82, c=14.06$	—
锂离子表观扩散系数/cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$1.8 \times 10^{-16} \sim 2.2 \times 10^{-14}$	$10^{-14} \sim 10^{-12}$	$10^{-11} \sim 10^{-12}$	$10^{-10} \sim 10^{-11}$
理论密度/g·cm <sup>-3</sup>	3.6	4.2	5.1	/
振实密度/g·cm <sup>-3</sup>	0.80 ~ 1.10	2.2 ~ 2.4	2.8 ~ 3.0	2.6 ~ 2.8
压实密度/g·cm <sup>-3</sup>	2.20 ~ 2.30	> 3.0	3.6 ~ 4.2	> 3.40
理论容量/mA·h·g <sup>-1</sup>	170	148	274	273 ~ 285
实际容量/mA·h·g <sup>-1</sup>	130 ~ 140	100 ~ 120	135 ~ 150	155 ~ 220
相应电池电芯的质量比能量/Wh·kg <sup>-1</sup>	130 ~ 160	130 ~ 180	180 ~ 240	180 ~ 240
平均电压/V	3.4	3.8	3.7	3.6
电压范围/V	3.2 ~ 3.7	3.0 ~ 4.3	3.0 ~ 4.5	2.5 ~ 4.6
循环性/次	2000 ~ 6000	500 ~ 2000	500 ~ 1000	800 ~ 2000
环保性	无毒	无毒	钴有放射性	镍、钴有毒
安全性能	好	良好	差	尚好
适用温度/	-20 ~ 75	> 50 快速衰退	-20 ~ 55	-20 ~ 55
价格/元·吨 <sup>-1</sup>	15 ~ 20 万	9 ~ 15 万	26 ~ 30 万	15.5 ~ 16.5 万
主要应用领域	电动汽车及大规模储能	电动工具、电动自行车、电动汽车及大规模储能	传统 3C 电子产品	电动工具、电动自行车、电动汽车及大规模储能

在 O3 相 LiCoO<sub>2</sub> 中，随着 Li<sup>+</sup> 的脱出，材料会经历三个相变过程<sup>[17]</sup>。以 Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> 表示，第 1 个相变过程发生在锂脱出量  $x=0.07 \sim 0.25$  过程中，由 H1→H2  $c$  轴伸长 2%，Co—Co 间距明显缩短<sup>[3,14,18]</sup>，引起能带分散，造成价带与导带重叠，电导率提高，使材料由原来的半导体向金属导体转变。在脱锂量  $x=0.25 \sim 0.5$  过程中，Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> 的结构和金属性的电子电导保持不变。另外两个相变发生在  $x=0.5$  附近，首先是 Li<sup>+</sup> 无序与有序的转变，接着是材料由六方相向单斜相转变<sup>[19-20]</sup>。早期认为 O3-LiCoO<sub>2</sub> 的电化学循环过程中体现固溶体的行为<sup>[19, 21]</sup>，2003 年，Yang 等<sup>[22]</sup>利用 HRTEM 给出了 O3-LiCoO<sub>2</sub> 的晶格原子相，随后 STEM 给出了更清晰的 O3-LiCoO<sub>2</sub> 原子相<sup>[23]</sup>。2012 年，Lu 等<sup>[24]</sup>等通过球差校正 ABF-STEM 技术首次在脱锂态 O3 结构的 Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> 中直接观察到 O2 结构，认为在  $0.07 \sim 0.25$  过程中 O3 向 O2 转变， $0.25 \sim 0.43$  过程中 O2 向 O1 转变，在  $0.43 \sim 0.52$  过程中 O2 向 O1 转变完成。构建了 O1、O2 和 O3 三个相在电化学循环过程中的有效转换关系。

为了能将更多的锂离子从晶体结构可逆脱出，广泛采用掺杂、包覆等方法来对其进行改性。Cho 等<sup>[25-26]</sup>报道了 ZrO<sub>2</sub> 等金属氧化物包覆改善 LiCoO<sub>2</sub> 在高截止电压内（2.75 ~ 4.4 V）的循环稳定性并提高其可逆容量（170 mA·h/g）的实验现象，他们认为，所包覆的氧化物与 LiCoO<sub>2</sub> 发生反应，在 LiCoO<sub>2</sub> 表面形成一层非常薄的固溶体层 LiCo<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>（M=Zr、Al、Ti、B），从而抑制了 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 在充放电循环过程中（ $0.5 < x < 1$ ）晶胞沿  $c$  轴方向的膨胀。Dahn 等<sup>[27]</sup>也通过实验证明了 ZrO<sub>2</sub> 包覆后 LiCoO<sub>2</sub> 在高电压下容量保持率的提高。他们通过原位 XRD 研究认为，表面包覆并不能阻止和抑制 LiCoO<sub>2</sub> 在循环过程中晶格常数的变化。Wang 等<sup>[28]</sup>通过原位 XRD 研究在宽电位范围内（3.0 ~ 5.2 V vs. Li<sup>+</sup>/Li）多次循环后 LiCoO<sub>2</sub> 表面包覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前后结构的变化，结果表明，表面包覆并没有抑制充放电过程中 LiCoO<sub>2</sub> 正极材料本应发生的结构相变；相反，表面包覆使这种相变能够可逆地进行。向电解液中添加纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 同样表明材料电化学性能的提高并非由于在充放电循环过程中本应发生的结构相变被抑



制,而是顺其自然,使这种相变变得更加顺畅,使材料的结构变化更加可逆<sup>[29]</sup>。在包覆方面较成功的还有  $\text{AlPO}_4$ <sup>[30]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[31-32]</sup>和  $\text{MgO}$ <sup>[33]</sup>等,在掺杂方面较成功的有 Mn 掺杂<sup>[34-36]</sup>、Al 掺杂<sup>[36-37]</sup>以及 Ti、Mg 共掺杂<sup>[38]</sup>等。

目前世界范围内,2012 年  $\text{LiCoO}_2$  产量较大的国际企业为日亚化学(Nichia Chemical)和优美科(Umicore),国内产量较大的企业包括巴莫、杉杉、当升等。采用  $\text{LiCoO}_2$  材料的锂离子电池的主要应用领域为传统 3C 电子产品。

### 1.2 立方尖晶石结构 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料

在锂离子电池正极材料研究中,另外一个受到重视并且已经商业化的正极材料是 Thackeray 等<sup>[4]</sup>在 1983 年提出的尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  具有三维 Li 输运特性。其具有低价、稳定和优良的导电、导锂性能。其分解温度高,且氧化性远低于  $\text{LiCoO}_2$ ,即使出现短路、过充电,也能够避免燃烧、爆炸的危险。

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  的脱嵌锂过程是一个相变过程,主要有 2 个脱嵌锂电位:4 V 和 3 V<sup>[39-41]</sup>。0 < x < 1 时,锂离子的脱嵌发生在 4 V 左右,对应于锂从四面体 8a 位置的脱嵌。在此范围内,锂离子的脱嵌能够保持尖晶石结构的立方对称性,电极循环良好。 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  在过放电(1 < x < 2)的情况下,在 3 V 左右出现电压平台,锂离子嵌入到空的 16c 八面体位置,结构扭曲,原来的立方体  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  转变为四面体  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,Mn 从+3.5 价还原为+3.0 价。该转变伴随着严重的 Jahn-Teller 畸变,c/a 变化达到 16%,晶胞体积增加 6.5%,导致表面的尖晶石粒子发生破裂。

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的最大缺点是容量衰减较为严重,特别是在较高的温度下。目前认为主要是由以下原因引起的:Jahn-Teller 效应及钝化层的形成,有文献表明<sup>[42]</sup>经过循环或者存储后的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  表面 Mn 的价态比内部低,即表面有较多的  $\text{Mn}^{3+}$ 。在放电过程中,材料表面生成  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,由于表面畸变的四方晶系与颗粒内部的立方晶系不相容,严重破坏了结构的完整性和颗粒间的有效接触,影响了  $\text{Li}^+$  扩散和颗粒间的电导性,造成容量损失;Mn 的溶解,电解液中存在的痕量水分会与电解液中的  $\text{LiPF}_6$  反应生成 HF,导致  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  发生歧化反应, $\text{Mn}^{2+}$  溶解到电解液中,尖晶石结构被破坏<sup>[43-46]</sup>;电解液在高电位下分解,在循环过程中电解液会发生分解

反应,在材料表面形成  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  膜,使电池极化增大,从而造成尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在循环过程中容量衰减<sup>[47-48]</sup>。

为了改善  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的高温循环与储存性能,科研工作者<sup>[48]</sup>采用了如下方法对其进行改性:使用其它金属离子部分替换 Mn(如 Li, Mg, Al, Ti, Cr, Ni, Co 等);减小材料尺寸以减少颗粒表面与电解液的接触面积<sup>[47]</sup>;对材料进行表面改性处理<sup>[49-51]</sup>;使用与  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  兼容性更好的电解液<sup>[52]</sup>等。Sun 等<sup>[53]</sup>在其表面包覆  $\text{LiAlO}_2$ ,经热处理后,发现在尖晶石颗粒表面形成了  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  的固溶体,对电极表面起到了保护作用,同时提高了晶体结构的稳定性,改善了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的高温循环性能和储存性能,还提高了倍率性能。纳米单晶颗粒也是提高  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料性能的手段,因为纳米单晶可以同时满足高电极材料密度和小尺寸的条件<sup>[54]</sup>,在不降低电极密度的条件下提高其倍率性能。

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料成本低、无污染、制备容易,适用于大功率低成本动力电池,可用于电动汽车、储能电站以及电动工具等方面。缺点是高温下循环性差,储存时容量衰减快。欧洲最大的储能电池设备使用锰酸锂技术存储电能,将在英国南部贝德福德郡的莱顿巴扎德启动,由施恩禧电气欧洲公司、三星 SDI 公司和德国 Yunicos 公司负责建造,造价 1870 万英镑,预计在 2016 年开始投入运营,建成后的容量为 6 MW/10 MW·h,并将在用电高峰期供能,以满足电网需求。预计该项目可调整频率及负载转移,从而稳定电网<sup>[55]</sup>。

目前世界范围内, $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  产量最大的国际企业为日本户田工业(Toda),国内企业为湖南杉杉。

### 1.3 正交橄榄石结构 $\text{LiFePO}_4$ 材料

1997 年,由 Goodenough 等<sup>[5]</sup>提出橄榄石结构的磷酸铁锂材料( $\text{LiFePO}_4$ )可以用作锂离子电池正极材料,其结构如图 1 所示,参数见表 1。与  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiCoO}_2$  等之前的正极材料不同, $\text{LiFePO}_4$  材料反应机理为两相反应( $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ ),而非固溶体( $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ )类型反应。关于其相转变机理,先后提出了核壳机构模型<sup>[56]</sup>(core/shell)、收缩核模型<sup>[57]</sup>(shrinking shell)、多米诺骨牌模型<sup>[58]</sup>(domino-cascade)、相转变波模型<sup>[59]</sup>(phase transformation wave)、二阶模型<sup>[60-63]</sup>(staging II)等模型来解释这个过程,对此我们已经在锂离子电池基础科学问题(IV)<sup>[64]</sup>中详细讨论。

$\text{LiFePO}_4$  的缺点在于其电子电导率比较差, 在  $10^{-9} \text{ S/cm}$  量级, 被认为是小极化子传导机制<sup>[65]</sup>,  $\text{Li}^+$  的活化能约  $0.3 \sim 0.5 \text{ eV}$ , 表观扩散系数约  $10^{-10} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>[12]</sup>, 导致材料的倍率性能差。为提高其倍率性能, Armand 等<sup>[66]</sup>提出碳包覆的方法显著提高了  $\text{LiFePO}_4$  的电化学活性, Takahashi 等<sup>[67]</sup>和 Yamada 等<sup>[68]</sup>把材料纳米化, 缩短扩散路径。随后科研工作者<sup>[65, 69]</sup>发现掺杂提高电子电导率是优化其电化学性能的重要方法; 关于掺杂一直存在争议, 主要存在以下几个问题: 是否能够掺入到  $\text{LiFePO}_4$  中以及掺杂的位置; 掺杂能否提高离子电导率。第一性原理计算从原子水平上研究了  $\text{Li}$  在  $\text{LiFePO}_4$  晶格中的存储与输运问题<sup>[29, 70]</sup>, 证明  $\text{Li}$  的一维输运特性和  $3.70 \text{ V}$  的禁带宽度。

$\text{LiFePO}_4$  材料主要金属元素是  $\text{Fe}$ , 因此在成本和环保方面有着很大的优势。 $\text{LiFePO}_4$  材料循环寿命可达 2000 次以上, 快速充放电寿命也可达到 1000 次以上。与其它正极材料相比,  $\text{LiFePO}_4$  具有更长循环寿命、更高稳定性、更安全可靠、更环保且价格低廉、更好的充放电倍率性能。磷酸铁锂电池已被大规模应用于电动汽车、规模储能、备用电源等。

## 2 其它正极材料

在第一部分的讨论中, 我们可以根据结构的不同, 将常见锂离子电池正极材料分为层状正极、尖晶石结构正极以及聚阴离子型正极 (橄榄石型的  $\text{LiFePO}_4$  是其中一种)。在这三类体系中, 通过改变过渡金属或聚阴离子的种类, 还发展出了一系列的正极材料, 它们当中的一部分已经被应用在工业中, 如  $\text{NiCoMn}$  三元正极和  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ; 一部分目前还没有广泛的应用, 但被认为是希望的下一代锂离子电池正极材料, 如  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和富锂相等。

### 2.1 层状结构正极材料

类似于  $\text{LiCoO}_2$ , 在过渡金属层中, 处于  $3b$  位置的  $\text{Co}$  元素可以被  $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Li}$  以及其它元素取代。当  $\text{Co}$  被  $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$  部分取代时, 称之为三元材料, 具有多种组合, 只要其所占位置的平均电荷为 +3 即可。 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Mn}_x\text{O}_2$  与  $\text{LiCoO}_2$  一样, 具有  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型层状结构 ( $R\text{-}3m$  空间群), 理论容量约为  $275 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ <sup>[71]</sup>。在三元材料中,  $\text{Mn}$  始终保持 +4 价, 没有电化学活性,  $\text{Ni}$  和  $\text{Co}$  有电化学活性, 分别为 +2 价和 +3 价<sup>[72-74]</sup>。 $\text{Mn}^{4+}$  的存在能稳定结构,  $\text{Co}^{3+}$  的存在能提高材料的电子电导率, 同时抑制  $\text{Li}$ 、

$\text{Ni}$  互占位。且在一定范围, 倍率性能随着  $\text{Co}$  的掺杂量提高而变好<sup>[75]</sup>。 $\text{Li-Ni-Co-Mn-O}$  三元材料相比于  $\text{LiCoO}_2$  有成本上的优势, 目前已经在商品锂离子电池中大量使用。目前市场上常见的三元材料  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$  比例为 4 2 4、3 3 3、5 2 3、2 6 2、8 1 1 等。

$\text{Al}$  取代  $\text{Ni/Co}$  能够在一定程度上改善材料的结构稳定性, 提高材料的循环性能。 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  材料的可逆容量超过  $180 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,  $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$  的复合掺杂能促进  $\text{Ni}^{2+}$  的氧化, 减少  $3a$  位  $\text{Ni}^{2+}$  含量, 抑制充放电过程中从  $\text{H}_2$  到  $\text{H}_3$  的不可逆相变, 从而提高材料本身的循环稳定性。

2001 年, Ohzuku 等<sup>[76]</sup>首先合成了  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  正极材料, 该材料在  $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$  内循环时具有  $150 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  的放电容量。随后 Yang 等<sup>[77]</sup>通过研究其充放电过程的相变情况, 认为该材料可以抑制  $\text{LiNiO}_2$  体系中发生的  $\text{H}_3$  相变, 提高材料热稳定性。Ohzuku 等<sup>[78]</sup>指出虽然  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  材料具有很高的可逆容量 ( $200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ )、低的不可逆容量和极化, 但其依然拥有  $8\% \sim 9\%$  的  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  混排。Ceder 等<sup>[79]</sup>提出了该材料的结构模型与  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  混排机理并通过离子交换法制备了  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  混排程度很低的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  材料, 其具有优于其它方法的化学性能, 通过计算发现该材料是层状结构材料中具有最大晶胞参数  $c$  值的材料, 这预示着其具有快速充放电的能力<sup>[80]</sup>。

如果层状结构中  $\text{Co}$  的位置同时还包含  $\text{Li}$ ,  $3a$  位置的  $\text{Li}$  含量不变,  $3b$  位置含有  $\text{Li}$ , 一般称之为富锂相。富锂相的微观结构根据制备条件的不同可能存在着固溶体<sup>[81-82]</sup>和纳米相共存<sup>[83]</sup>的微观结构上的差异。Dahn 研究了  $800^\circ\text{C}$   $\text{O}_2$  气氛中退火冷却和随炉冷却时  $\text{Li-Ni-Mn-O}$  相图边界的变化, 发现缓慢冷却时, 相图中尖晶石单相区、层状单相区和岩盐单相区扩大,  $\text{NiMn}$  固溶度增加; 而快速冷却时, 则相边界更易形成两相分离。

富锂相正极材料的充放电机理涉及到许多内容: 如材料高容量的来源, 首周位于  $4.5 \text{ V}$  的平台, 首周极大的不可逆容量, 循环过程中放电平台的逐渐降低等。

对材料的首周脱锂过程, 按充电电压  $4.4 \text{ V}$  分为两个部分<sup>[84]</sup>。当充电电压低于  $4.4 \text{ V}$  时,  $\text{LiMO}_2$  的  $\text{Li}$  层中的  $\text{Li}^+$  脱出, 同时  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的过渡金属层中位于八面体位置的  $\text{Li}$  扩散到  $\text{LiMO}_2$  中  $\text{Li}$  层的四面体位置 (这个现象已被实验<sup>[85]</sup>和计算<sup>[86]</sup>证明)。

这将起到两个作用：一是稳定材料的结构；二是提供锂源。Yabuuchi 等<sup>[87]</sup>认为扩散的 Li 也可能存在于八面体位置，且在这个充电范围内，Mn 的价态保持不变，主要是其它过渡金属的价态在升高，提供电荷转移的来源。当充电电压继续升高到达位于 4.5 V 的平台时，材料中的 Li 继续脱出，形成  $\text{MnO}_2$  以及  $\text{MO}_2$ ，在这个过程中会伴随  $\text{O}_2$  析出。Yabuuchi 等<sup>[87]</sup>认为在这个过程中可能伴随 Mn 向 Li 层的扩散。在随后的嵌锂过程中，脱出的  $\text{Li}_2\text{O}$  不能回到材料中（不包括表面反应），且一般认为过渡金属层中的锂空位将无法被再次填充，使得富锂相材料在半电池的测试中首周循环的效率较低。材料的析氧会导致离子的重新排布，Armstrong 等<sup>[88]</sup>提出了两种模型。第一种模型认为，当 Li 和 O 同时从电极材料表面脱出时，O 从材料内部扩散到表面维持反应进行，同时在材料内部形成氧空位；第二种模型则认为表面过渡金属离子会扩散到材料内部，占据过渡金属层中 Li 脱出留下的八面体空位，当所有的八面体空位都被占据时，析氧过程就结束。第二种模型计算的不可逆容量与实验结果不一致。Wu 等<sup>[89]</sup>认为，首次充放电过程中，O 离子空位并未完全消失，仍然有一部分 O 空位存在于晶格中。

富锂相的母体材料  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  在充放电过程中结构变化及电荷转移机制的研究，对于理解高容量富锂相正极材料的电化学性质有着非常重要的意义。Wang 等<sup>[90]</sup>通过球差矫正 ABF-STEM 技术发现， $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  电化学脱锂过程并不均匀，Li 层和  $\text{LiMn}_2$  层的 Li 均能脱出，在一定的脱嵌锂范围内，脱嵌锂导致 Mn 的可逆位移。

对于富锂相材料，还有一个值得关注的现象是材料在循环过程中放电平台持续降低<sup>[91]</sup>。目前，已有一些文献<sup>[92-94]</sup>对其进行研究，科研工作者普遍认为这是由于在循环过程中 Mn、Ni 进入 Li 层，导致材料向尖晶石结构进行转变，使得放电平台下降。富锂相材料在第一周循环中结构将会有有一个较明显的改变，在之后的循环过程中结构仍然在持续地变化。另外由于工作电压较高（充电 4.8 V），有可能使电解液氧化分解。

因此在实际使用中，需要对材料进行各种改性，以保持材料结构稳定，容量、电压稳定，抑制材料与电解液之间的副反应以及提高材料的电子电导率和离子电导率以提高其倍率性能。目前已经提出了多种改性方法，包括表面包覆改性<sup>[95]</sup>、表面酸处

理<sup>[96]</sup>、氟掺杂改性<sup>[97]</sup>、预循环处理<sup>[98]</sup>等。表面包覆改性后，第一周充电后材料中的氧空位保留率提高了，可以降低其首周不可逆容量，提高材料的循环性能；酸处理主要是通过  $\text{H}^+$ - $\text{Li}^+$  离子交换或者溶解刻蚀的方式进行，在酸性环境中， $\text{H}^+$  和  $\text{Li}^+$  之间会发生交换现象，表面的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  被活化，可以提高其首周效率；经过在含 F 溶液中钝化的材料，其表面结构破坏程度要小于酸处理的样品，材料的首周效率和循环性能可以得到较大提高；预循环处理有效地减少和延缓了表层材料结构的破坏，提高其效率和循环性。

## 2.2 高电压尖晶石结构正极材料

高电压正极材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  可以看作是 Ni 掺杂的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  为立方尖晶石结构，有两种空间结构<sup>[99]</sup>，一种空间群为 Fd-3m；另一种空间群为  $\text{P}_4\text{32}$ 。在 Fd-3m 结构中，因为 Ni/Mn 原子随机占位，这种结构也被称为“无序”结构；在  $\text{P}_4\text{32}$  结构中，Ni 原子占据 4a 位，Mn 原子占据 12d 位，是一种有序结构。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  具有 4.7 V 的平台，其理论放电比容量为  $146.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ <sup>[100]</sup>。在  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  中，锰全部为 +4 价，在充放电过程中不发生氧化还原反应，起到稳定晶体结构的作用。同时，由于没有  $\text{Mn}^{3+}$  的存在，就避免了在充放电过程中惰性  $\text{Mn}^{2+}$  的生成。Ni 全部为 +2 价，为材料中的电化学活性金属离子，在充放电过程中  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  对应于  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  的两个平台都处于 4.7 V 左右，电压差别很小。但高温合成时，部分氧会从尖晶石结构中脱出，继而使得材料中的  $\text{Mn}^{3+}$  增多， $\text{Mn}^{3+}$  的存在严重影响了材料的结构稳定性<sup>[101-104]</sup>。其高电压下与电解液的反应是阻碍其应用的主要因素，Wang 等<sup>[104]</sup>通过  $\text{LiF}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  粉体，可以物理上隔离与电解液的接触，提高循环性能。除了包覆之外，目前对  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料改性研究的方法还包括掺杂（ $\text{Cr}$ <sup>[105]</sup>、 $\text{Ru}$ <sup>[106]</sup>）和 Ni、Mn 比例微调等方法。

Fe 和 Co 也可以被用作掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，形成  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ，但是并不像  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  有两种不同的晶格结构， $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  只有无序的 Fd-3m 结构，原位 XRD 分析  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  表明，这两种材料在充放电过程中经历了固溶体反应<sup>[107-108]</sup>，这两种材料的首周放电容量均不及  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  且随着充放



电循环,其容量迅速衰减。

### 2.3 聚阴离子类正极材料

在  $\text{LiMPO}_4$  中,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  氧化还原电对的电压较  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  高,相对应的能量密度也较  $\text{LiFePO}_4$  高,其中  $\text{LiNiPO}_4$  的充放电电压为 5.2 V,几乎超出了所有电解质的电化学窗口,所以关于其电化学的报告基本没有,而  $\text{LiMnPO}_4$  和  $\text{LiCoPO}_4$  的充放电电压分别为 4.0 V 和 4.8 V<sup>[109-110]</sup>。 $\text{LiMPO}_4$  共同的缺陷是电子电导率和离子电导率都非常低,它们的室温离子电导  $D_{\text{Li}} < 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>[110]</sup>。同  $\text{LiFePO}_4$  一样,减小材料颗粒尺寸<sup>[111]</sup>和碳包覆<sup>[112]</sup>被认为是提高  $\text{LiMPO}_4$  材料动力学性能的最有效方法。日本 Yamada 小组和 Tohda 小组报道  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$  和  $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$  可以在室温小倍率下获得 160 mA·h/g 的容量和良好的循环性能<sup>[55]</sup>,一些多元磷酸盐化合物  $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$  和  $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$  也呈现出良好的电化学性能并且具有类似的活性增强效果<sup>[113]</sup>。 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  材料的电化学性能随着 Mn 含量的升高而下降,其倍率特性与 Li 在  $\text{LiMPO}_4$  和  $\text{MPO}_4$  中的扩散相对快慢相关,呈现出路径依赖的特点<sup>[114-115]</sup>。

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料是一种在工业中已经获得小批量应用的锂离子电池正极材料,属 NASICON 结构<sup>[116]</sup>。单斜晶系  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  属于 P21/n 空间群,与斜方晶系相比,具备更高的  $\text{Li}^+$  扩散系数和更高的能量密度,因此受到了广泛的关注。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  具有与  $\text{LiCoO}_2$  同样的放电平台和比能量,而  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的热稳定性、安全性远远优于  $\text{LiCoO}_2$ <sup>[117]</sup>。但材料的电子电导率只有  $10^{-7} \text{ S/cm}$  数量级<sup>[118]</sup>,高倍率充放电性能较差。研究发现,在 Li 位掺杂  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  等金属离子<sup>[119-122]</sup>,可以同时提高电子电导率和离子电导率;而表面进行碳包覆,可以改善颗粒之间的电接触,改善其导电性,避免  $\text{V}^{3+}$  氧化<sup>[123-124]</sup>。随着其研究的不断深入, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  作为一种高电势的正极材料,以其毒性较小、成本较低、扩散系数高、比容量高及稳定性能好等显著特点,成为动力锂电池正极材料的发展趋势。

与磷酸盐类似,硅酸盐、硫酸盐、硼酸盐、碳酸盐的研究也引起了广泛关注。

正硅酸盐 ( $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ) 材料具有与  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  类似的晶体结构,其中所有阳离子均以四面体与氧离子

配位,氧离子以近乎六方密堆方式排列,阳离子占据氧四面体空隙的一半,存在两套可能的占据方式,分别形成与  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  低温相 ( $\beta$  相) 和高温相 ( $\gamma$  相) 同构的结构<sup>[125]</sup>。但由于不同  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  多形体之间的形成能差异较小,通常情况下合成的  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  为多种多形体的混合物。2005 年,Dominko 等<sup>[126]</sup> 和 Nyten 等<sup>[127]</sup> 报道了  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  作为锂离子电池正极材料的性能,在 60 以 C/16 电流充放电,其放电比容量约为 130 mA·h/g。制约  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  材料性能发挥的主要问题是低的  $\text{Li}^+$  扩散系数和电子电导率<sup>[127]</sup>,碳包覆和降低材料颗粒尺寸等方法也被广泛应用于提高  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  的电化学活性。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  理论上更容易实现每分子两个 Li 的可逆嵌脱,获得高的理论容量 (333 mA·h/g),但其存在严重的循环容量衰减问题<sup>[128]</sup>。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  经充电后处于一个不稳定的状态,脱出一个锂后,  $\text{LiMnSiO}_4$  易发生相分离,生成  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  和  $\text{MnSiO}_4$ 。 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  材料具有相对于锂负极 4.1 V 的  $\text{Li}^+$  脱出/嵌入电位<sup>[129]</sup>;首次充电过程中约 1.2 个 Li 可以被脱出,在随后的放电过程中只能回嵌约 0.4 个 Li,且伴随着高的首次不可逆容量损失。

硫酸盐也是一种研究较多的聚阴离子型锂离子电池正极材料,主要包括  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ ,  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  为 NASICON 结构<sup>[130-131]</sup>,包括单斜 (P21/n) 和六方 (R3) 两种晶系,理论比容量为 130 mA·h/g,脱、嵌锂的理论电压平台为 3.6 V。 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  的充放电反应为两相反应,在六方晶系材料中  $\text{Li}^+$  的扩散通道更为通畅。因此,六方晶系  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  的电化学性能较单斜晶系的好。 $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  属三斜晶系 P1 空间群<sup>[132-133]</sup>。 $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  的理论比容量为 151 mA·h/g,放电电压为 3.6 V。 $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  的充放电反应也是一种两相反应<sup>[134-135]</sup>。由于  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  中的  $\text{SO}_4^{2-}$  在高温下易分解,且  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  与水反应分解为  $\text{FeOOH}$  和  $\text{LiF}$ ,所以  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  一般不能通过高温固相或水热等方法合成,这限制了其发展和应用。

$\text{LiMBO}_3$  因为拥有最轻的聚阴离子基团,为提供更高的容量提供了可能。Zhao 等<sup>[136-137]</sup> 首先将  $\text{LiFeBO}_3$  应用于锂离子电池正极材料,并通过碳包覆对材料进行改性。Yamada 等<sup>[138]</sup> 通过实验将其容量提高到 200 mA·h/g。相比于  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFeBO}_3$  具有更高的容量,更好的导电性 (电导率  $3.9 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ ) 和极小的体积变化率 (2%)。在此基础上,

人们又发展了  $\text{LiMnBO}_3^{[139-140]}$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{BO}_3$  等正极材料。

#### 2.4 基于相转变反应的正极材料

电化学相转变反应 (electrochemical conversion reaction) 是一种重要的储锂机制<sup>[141]</sup>。它为实现锂离子电池正极材料储锂容量的突破提供了一条路径,原因是它可以利用高价过渡金属化合物的所有氧化态。最近几年,一系列的过渡金属氟化物<sup>[142-143]</sup>、氧化物<sup>[144]</sup>、硫化物以及氮化物<sup>[145]</sup>被证实可以实现多电子转移,实现很高的容量。但是这类材料作为正极材料普遍存在难以克服的缺点:本身并不含有锂源,需要负极提供锂源;在充放电过程中极化很大,能源利用效率低;充放电过程中,体积变化大。目前此类材料的研究仅限于基础研究。

#### 2.5 有机正极材料

1969年,Alt等<sup>[146]</sup>报道了以羰基化合物二氯异氰尿酸(DCA)为正极的锂-有机电池,尽管其仍然是一次电池,但为人们寻找合适的锂离子电池正极材料提供了一个方向。与传统的锂离子电池相比,锂电池有机电极材料具有理论比容量高、原料丰富、成本低(不涉及昂贵元素)、容易设计加工和体系安全等优点<sup>[147]</sup>。按照正极材料分类,锂电池有机电极材料可分为导电聚合物、含硫化合物、氮氧自由基化合物和羰基化合物等。有机正极材料面临的问题是目前开发的有机正极材料在循环性、有效能量密度(特别是体积能量密度)、功率特性方面与现有无机材料相比还有较大差距,而且也不能作为锂源正极材料,这些缺点没有明确的解决办法,目前此类材料的研究也仅限于基础研究。

### 3 总结

目前,正极材料的主要发展思路是在  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$  等材料的基础上,发展相关的各类衍生材料,通过掺杂、包覆、调整微观结构、控制材料形貌、尺寸分布、比表面积、杂质含量等技术手段来综合提高其比容量、倍率、循环性、压实密度、电化学、化学及热稳定性。最迫切的仍然是提高能量密度,其关键是提高正极材料的容量或者电压。目前的研究现状是这两者都要求电解质及相关辅助材料能够在宽电位范围工作,同时能量密度的提高意味着安全性问题将更加突出,因此下一代高能量密度锂离子电池正极材料的发展还取决于高

电压电解质技术的进步。

### 参考文献

- [1] Armand M. Materials for Advanced Batteries[M]. New York: Plenum Press, 1980.
- [2] Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials[J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104 (10): 4271-4302.
- [3] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, Goodenough J B.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density[J]. *Solid State Ionics*, 1981, 3-4: 171-174.
- [4] Thackeray M, David W, Bruce P, et al. Lithium insertion into manganese spinels[J]. *Materials Research Bulletin*, 1983, 18 (4): 461-472.
- [5] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144 (4): 1188-1194.
- [6] Thomas M, Bruce P, Goodenough J. AC impedance analysis of polycrystalline insertion electrodes: Application to  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985, 132 (7): 1521-1528.
- [7] Thomas M, Bruce P, Goodenough J. Lithium mobility in the layered oxide  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 1985, 17 (1): 13-19.
- [8] Hong J S, Selman J. Relationship between calorimetric and structural characteristics of lithium-ion cells II. Determination of Li transport properties[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147 (9): 3190-3194.
- [9] Chen L, Huang X, Kelder E, et al. Diffusion enhancement in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ [J]. *Solid State Ionics*, 1995, 76 (1): 91-96.
- [10] Barker J, Pynenburg R, Koksang R. Determination of thermodynamic, kinetic and interfacial properties for the  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  system by electrochemical techniques[J]. *Journal of Power Sources*, 1994, 52 (2): 185-192.
- [11] Bach S, Farcy J, Pereira-ramos J. An electrochemical investigation of Li intercalation in the sol-gel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel oxide[J]. *Solid State Ionics*, 1998, 110 (3): 193-198.
- [12] Prosini P P, Lisi M, Zane D, et al. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in  $\text{LiFePO}_4$ [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148 (1-2): 45-51.
- [13] Delmas C, Fouassier C, Hagenmuller P. Structural classification and properties of the layered oxides[J]. *Physica B+C*, 1980, 99 (1-4): 81-85.
- [14] Mendiboure A, Delmas C, Hagenmuller P. New layered structure obtained by electrochemical deintercalation of the metastable  $\text{LiCoO}_2$  variety[J]. *Materials Research Bulletin*, 1984, 19 (10): 1383-1392.
- [15] Chang K, Hallstedt B, Music D, et al. Thermodynamic description of the layered  $\text{O}_3$  and  $\text{O}_2$  structural  $\text{LiCoO}_2$ - $\text{CoO}_2$  pseudo-binary systems[J]. *Calphad*, 2013, 41: 6-15.
- [16] Delmas C, Braconnier J J, Hagenmuller P. A new variety of  $\text{LiCoO}_2$



- with an unusual oxygen packing obtained by exchange reaction[J]. *Materials Research Bulletin*, 1982, 17 ( 1 ): 117-123.
- [17] Reimers J N, Dahn J R. Electrochemical and insitu X-ray diffraction studies of lithium intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139 ( 8 ): 2091-2097.
- [18] Goodenough J B M K, Takeda T. Solid-solution oxides for storage battery electrodes[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1980, 19 ( 3 ): 305-313.
- [19] Ohzyku T, Uuda A. Solid-state redox reactions of  $\text{LiCoO}_2$  (R-3m) for 4V secondary lithium cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141 ( 11 ): 2972-2977.
- [20] Shao-horn Y, Leasseur S, Weill F, et al. Probing lithium and vacancy ordering in  $\text{O}_3$  layered  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x \approx 0.5$ ) an electron diffraction study[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150 ( 3 ): A366-A373.
- [21] Reimers J N, Dahn J. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139 ( 8 ): 2091-2097.
- [22] Yang S H, Croguennec L, Delmas C, et al. Atomic resolution of lithium ions in  $\text{LiCoO}_2$ [J]. *Nat. Mater.*, 2003, 2 ( 7 ): 464-467.
- [23] Huang R, Hitosugi T, Findlay S D, et al. Real-time direct observation of Li in  $\text{LiCoO}_2$  cathode material[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98 ( 5 ): 51913-51915.
- [24] Lu X, Sun Y, Jian Z, et al. New insight into the atomic structure of electrochemically delithiated  $\text{O}_3$ - $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 0.5$ ) nanoparticles[J]. *Nano. Lett.*, 2012, 12 ( 12 ): 6192-6197.
- [25] Cho J, Kim Y J, Park B.  $\text{LiCoO}_2$  cathode material that does not show a phase transition from hexagonal to monoclinic phase[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 ( 10 ): A1110-A1115.
- [26] Cho J, Kim Y J, Kim T J, et al. Zero-strain intercalation cathode for rechargeable Li-ion cell[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40 ( 18 ): 3367-3369.
- [27] Chen Z H, Dahn J R. Effect of a  $\text{ZrO}_2$  coating on the structure and electrochemistry of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  when cycled to 4.5V[J]. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2002, 5 ( 10 ): A213-A216.
- [28] Wang Z X, Huang X J, Chen L Q. Performance improvement of surface-modified  $\text{LiCoO}_2$  cathode materials :An infrared absorption and X-ray photoelectron spectroscopic investigation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150 ( 2 ): A199-A208.
- [29] Li H, Wang Z X, Chen L Q, et al. Research on advanced materials for Li-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21 ( 45 ): 4593-4607.
- [30] Cho J, Lee J G, Kim B, et al. Effect of  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{AlPO}_4$  coating on  $\text{LiCoO}_2$  cathode material[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15 ( 16 ): 3190-3193.
- [31] Cho J, Kim Y J, Park B. Novel  $\text{LiCoO}_2$  cathode material with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating for a Li ion cell[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12( 12 ): 3788-3791.
- [32] Liu L J, Wang Z X, Li H, et al.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated  $\text{LiCoO}_2$  as cathode material for lithium ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152-153 : 341-346.
- [33] Wang Z X, Wu C A, Liu L J, et al. Electrochemical evaluation and structural characterization of commercial  $\text{LiCoO}_2$  surfaces modified with  $\text{MgO}$  for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149 ( 4 ): A466-A471.
- [34] Stoyanova R, Zhecheva E, Zarkova L. Effect of Mn-substitution for Co on the crystal structure and acid delithiation of  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  solid solutions[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 73 ( 3 ): 233-240.
- [35] Waki S, Dokko K, Itoh T, et al. High-speed voltammetry of Mn-doped  $\text{LiCoO}_2$  using a microelectrode technique[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2000, 4 ( 4 ): 205-209.
- [36] Ceder G, Chiang Y M, Sadoway D, et al. Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations[J]. *Nature*, 1998, 392 ( 6677 ): 694-696.
- [37] Goodenough J B. Rechargeable batteries : Challenges old and new[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16 ( 6 ): 2019-2029.
- [38] Gao Y, Yakovleva M V, Ebner W B. Novel  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Mg}_{x/2}\text{O}_2$  compounds as cathode materials for safer lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1998, 1 ( 3 ): 117-119.
- [39] Hosono E, Kudo T, Honma I, et al. Synthesis of single crystalline spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanowires for a lithium ion battery with high power density[J]. *Nano. Lett.*, 2009, 9 ( 3 ): 1045-1051.
- [40] Amatuucci G, Tarascon J M. Optimization of insertion compounds such as  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149 ( 12 ): K31-K46.
- [41] Arora P, Popov B N, White R E. Electrochemical investigations of cobalt-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145( 3 ): 807-815.
- [42] Eriksson T, Gustafsson T, Thomas J O. Surface structure of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5 ( 2 ): A35-A38.
- [43] Du P A, Blyr A, Cougral P, et al. Mechanism for limited 55 storage performance of  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146 ( 2 ): 428-436.
- [44] Kim J S, Johnson C, Vaughey J, et al. The electrochemical stability of spinel electrodes coated with  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{SiO}_2$  from colloidal suspensions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151 ( 10 ): A1755-A1761.
- [45] Park S B, Shin H C, Lee W G, et al. Improvement of capacity fading resistance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by amphoteric oxides[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 180 ( 1 ): 597-601.
- [46] Zhan C, Lu J, Jeremy K A, et al. Mn (II) deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium Manganate—Carbon systems[J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4 : 2437.
- [47] Xia Y, Zhou Y, Yoshio M. Capacity fading on cycling of 4V

- Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144 ( 8 ): 2593-2600.
- [48] Lee J H, Hong J K, Jang D H, *et al.* Degradation mechanisms in doped spinels of LiM<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> ( M= Li, B, Al, Co, and Ni ) for Li secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 89 ( 1 ): 7-14.
- [49] Treuil N, Labrug R E C, Menetrier M, *et al.* Relationship between chemical bonding nature and electrochemical property of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel oxides with various particle sizes : “ Electrochemical grafting ” concept[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103 ( 12 ): 2100-2106.
- [50] Kosova N, Asanov I, Devyatkina E, *et al.* State of manganese atoms during the mechanochemical synthesis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 146 ( 1 ): 184-188.
- [51] Gao Y, Richard M, Dahn J. Photoelectron spectroscopy studies of Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> for Li ion battery applications[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80 ( 7 ): 4141-4152.
- [52] Sun X, Lee H, Yang X, *et al.* Improved elevated temperature cycling of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel through the use of a composite LiF-based electrolyte[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4 ( 11 ): A184-A186.
- [53] Sun Y, Wang Z, Chen L, *et al.* Improved electrochemical performances of surface-modified spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for long cycle life lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150 ( 10 ): A1294-A1298.
- [54] Lee S, Cho Y, Song H K, *et al.* Carbon-coated single-crystal LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle clusters as cathode material for high-energy and high-power lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51 ( 35 ): 8748-8752.
- [55] Morgan D, Van D V A, Ceder G. Li conductivity in Li<sub>x</sub>MPO<sub>4</sub> ( M= Mn, Fe, Co, Ni ) olivine materials[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7 ( 2 ): A30-A32.
- [56] Andersson A S, Thomas J O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO<sub>4</sub>[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97 ( 8 ): 498-502.
- [57] Srinivasan V, Newman J. Discharge model for the lithium iron-phosphate electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151 ( 10 ): A1517-A1529.
- [58] Delmas C, Maccario M, Croguennec L, *et al.* Lithium deintercalation in LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles via a domino-cascade model[J]. *Nature Materials*, 2008, 7 ( 8 ): 665-671.
- [59] Singh G, Burch D, Ceder G, *et al.* Phase-transformation wave dynamics in LiFePO<sub>4</sub>[J]. *Solid State Phenomena*, 2008, 139 : 95-100.
- [60] Gu L, Zhu C, Li H, *et al.* Direct observation of lithium staging in partially delithiated LiFePO<sub>4</sub> at atomic resolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 ( 13 ): 4661-4663.
- [61] Suo L M, Han W Z, Lu X, *et al.* Highly ordered staging structural interface between LiFePO<sub>4</sub> and FePO<sub>4</sub>[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14 ( 16 ): 5363-5367.
- [62] Malik R, Zhou F, Ceder G. Kinetics of non-equilibrium lithium incorporation in LiFePO<sub>4</sub>[J]. *Nature Materials*, 2011, 10 ( 8 ): 587-590.
- [63] Sun Y, Lu X, Xiao R J, *et al.* Kinetically controlled lithium-staging in delithiated LiFePO<sub>4</sub> driven by the Fe center mediated interlayer Li-Li interactions[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24 ( 24 ): 4693-4703.
- [64] Gao Jian ( 高健 ), Lv Yingchun ( 吕迎春 ), Li Hong ( 李泓 ). Fundamental scientific aspects of lithium batteries ( III )—Phase transition and phase diagram[J]. *Energy Storage Science and Technology* ( 储能科学与技术 ), 2013, 2 ( 3 ): 250-266.
- [65] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Nature Materials*, 2002, 1 ( 2 ): 123-128.
- [66] Ravet N, Goodenough J B, Besner S, Simoneau M, Hovington P, Armand M. Abstract127[C]//The Electrochemical Society and the Electrochemical Society of Japan Meeting Abstracts. Honolulu, 1999, 99 ( 2 ): 17-22.
- [67] Takahashi M, Tobishima S I, Takei K, *et al.* Reaction behavior of LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148 ( 3 ): 283-289.
- [68] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO<sub>4</sub> for lithium battery cathodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 ( 3 ): A224-A229.
- [69] Herle P S, Ellis B, Coombs N, *et al.* Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates[J]. *Nature Materials*, 2004, 3 ( 3 ): 147-152.
- [70] Ouyang C, Shi S, Wang Z, *et al.* First-principles study of Li ion diffusion in LiFePO<sub>4</sub>[J]. *Physical Review B*, 2004, 69 ( 10 ): 104303.
- [71] Shaju K M, Rao G V S, Chowdari B V R. Performance of layered Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> as cathode for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 48 ( 2 ): 145-151.
- [72] Macneil D D, Lu Z, Dahn J R. Structure and electrochemistry of LiNi<sub>x</sub>Co<sub>1-2x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( 0 < x < 1/2 ) [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149 ( 10 ): A1332-A1336.
- [73] Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> for lithium-ion batteries[J]. *Chemistry Letters*, 2001, ( 7 ): 642-643.
- [74] Li D C, Muta T, Zhang L Q, *et al.* Effect of synthesis method on the electrochemical performance of LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132 ( 1-2 ): 150-155.
- [75] Sun Y, Ouyang C, Wang Z, *et al.* Effect of Co content on rate performance of LiMn<sub>0.5-x</sub>Co<sub>2x</sub>Ni<sub>0.5-x</sub>O<sub>2</sub> cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151 ( 4 ): A504-A508.
- [76] Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of LiNi<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> : A possible alternative to LiCoO<sub>2</sub> for advanced lithium-ion batteries[J]. *Chemistry Letters*, 2001, 30 ( 8 ): 744-745.
- [77] Yang X Q, Mcbreen J, Yoon W S, *et al.* Crystal structure changes

- of  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  cathode materials during charge and discharge studied by synchrotron based in situ XRD[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4 ( 8 ): 649-654.
- [78] Ohzuku T, Brodd R J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174 ( 2 ): 449-456.
- [79] Reed J, Ceder G. Charge, potential, and phase stability of layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5 ( 7 ): A145-A148.
- [80] Kang K, Meng Y S, Breger J, et al. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries[J]. *Science*, 2006, 311 ( 5763 ): 977-980.
- [81] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -stabilized  $\text{LiMO}_2$  ( M = Mn, Ni, Co ) electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17 ( 30 ): 3112-3125.
- [82] Johnson C S, Kim J S, Lefief C, et al. The significance of the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  component in 'composite'  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  electrodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6 ( 10 ): 1085-1091.
- [83] Yu X, Lyu Y, Gu L, Wu H, et al. Understanding the rate capability of the high energy density Li-rich layered  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$  cathode material[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013. doi: 10.1002/aenm.201300950.
- [84] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -stabilized  $\text{LiMO}_2$  ( M = Mn, Ni, Co ) electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17 ( 30 ): 3112-3125.
- [85] Grey C P, Yoon W S, Reed J, et al. Electrochemical activity of Li in the transition-metal sites of  $\text{O}_3\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_x]\text{O}_2$ [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7 ( 9 ): A290-A293.
- [86] Kang K, Ceder G. Factors that affect Li mobility in layered lithium transition metal oxides[J]. *Physical Review B*, 2006, 74 ( 9 ): 094105.
- [87] Yabuuchi N, Yoshii K, Myung S T, et al. Detailed studies of a high-capacity electrode material for rechargeable batteries,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 ( 12 ): 404-4419.
- [88] Armstrong A R, Holzapfel M, Nov K P, et al. Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128 ( 26 ): 8694-8698.
- [89] Wu Y, Manthiram A. Effect of surface modifications on the layered solid solution cathodes  $(1-z)\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\text{-}(z)\text{Li}[\text{Mn}_{0.5-z}\text{Ni}_{0.5-z}\text{Co}_{2z}]\text{O}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180 ( 1 ): 50-56.
- [90] Wang R, He X, He L, et al. Atomic structure of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  after partial delithiation and re-lithiation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3 ( 10 ): 1358-1367.
- [91] Croy J R, Kim D, Balasubramanian M, et al. Countering the voltage decay in high capacity  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{LiMO}_2$  electrodes ( M = Mn, Ni, Co ) for Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159 ( 6 ): A781-A790.
- [92] Johnson C S, Li N, Lefief C, et al. Synthesis, characterization and electrochemistry of lithium battery electrodes:  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$  ( 0  $x$  0.7 ) [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20 ( 19 ): 6095-6106.
- [93] Gu M, Belharouak I, Zheng J, et al. Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in Li-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2013, 7 ( 1 ): 760-767.
- [94] Gu M, Geng A, Belharouak I, et al. Nanoscale phase separation, cation ordering, and surface oxygen vacancy formation in pristine  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  for Li-ion batteries[J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25 ( 11 ): 2319-2326.
- [95] Zheng J, Li J, Zhang Z, et al. The effects of  $\text{TiO}_2$  coating on the electrochemical performance of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  cathode material for lithium-ion battery[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179 ( 27-32 ): 1794-1799.
- [96] Kim J S, Johnson C, Vaughey J, et al. Pre-conditioned layered electrodes for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 153 ( 2 ): 258-264.
- [97] Kang S H, Thackeray M. Stabilization of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{LiMO}_2$  electrode surfaces ( M = Mn, Ni, Co ) with mildly acidic, fluorinated solutions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155 ( 4 ): A269-A275.
- [98] Kumagai N, Kim J M, Tsuruta S, et al. Structural modification of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.27}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$  by lithium extraction and its electrochemical property as the positive electrode for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53 ( 16 ): 5287-5293.
- [99] Kim J H, Myung S T, Yoon C S, et al. Comparative study of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$  and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathodes having two crystallographic structures: Fd-3m and P4<sub>3</sub>32[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16 ( 5 ): 906-914.
- [100] Santhanam R, Rambabu B. Research progress in high voltage spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  material[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 ( 17 ): 5442-5451.
- [101] Liu J, Manthiram A. Understanding the improvement in the electrochemical properties of surface modified 5V  $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$  spinel cathodes in lithium-ion cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21 ( 8 ): 1695-1707.
- [102] Shaju K M, Bruce P G. Nano- $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel: A high power electrode for Li-ion batteries[J]. *Dalton Transactions*, 2008, 40 : 5471-5475.
- [103] Arrebola J C, Caballero A, Cruz M, et al. Crystallinity control of a nanostructured  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel via polymer-assisted synthesis: A method for improving its rate capability and performance in 5 V lithium batteries [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16 ( 14 ): 1904-1912.
- [104] Wang L P, Li H, Huang X J, et al. A comparative study of Fd-3m and P4<sub>3</sub> 32"  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  "[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 193 ( 1 ): 32-38.



- [105] Akalouch M , Amarilla J M , Rojas R M , *et al.* Chromium doping as a new approach to improve the cycling performance at high temperature of 5V  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -based positive electrode[J]. *Journal of Power Sources* , 2008 , 185 ( 1 ) : 501-511.
- [106] Wang H , Tan T A , Yang P , *et al.* High-rate performances of the Ru-doped spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  : Effects of doping and particle size[J]. *The Journal of Physical Chemistry C* , 2011 , 115 ( 13 ) : 6102-6110.
- [107] Bhaskar A , Bramnik N N , Senyshyn A , *et al.* Synthesis , characterization and comparison of electrochemical properties of  $\text{LiM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  ( M=Fe , Co , Ni ) at different temperatures[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2010 , 157 ( 6 ) : A689-A695.
- [108] Bhaskar A , Bramnik N N , Trots D M , *et al.* In situ synchrotron diffraction study of charge-discharge mechanism of sol-gel synthesized  $\text{LiM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  ( M=Fe , Co ) [J]. *Journal of Power Sources* , 2012 , 217 : 464-469.
- [109] Oh S M , Oh S W , Yoon C S , *et al.* High-performance carbon-LiMnPO<sub>4</sub> nanocomposite cathode for lithium batteries[J]. *Advanced Functional Materials* , 2010 , 20 ( 19 ) : 3260-3265.
- [110] Wang F , Yang J , Nuli Y , *et al.* Highly promoted electrochemical performance of 5V  $\text{LiCoPO}_4$  cathode material by addition of vanadium[J]. *Journal of Power Sources* , 2010 , 195 ( 19 ) : 6884-6887.
- [111] Hu C , Yi H , Fang H , *et al.* Improving the electrochemical activity of  $\text{LiMnPO}_4$  via Mn-site co-substitution with Fe and Mg[J]. *Electrochemistry Communications* , 2010 , 12 ( 12 ) : 1784-1787.
- [112] Li G , Azuma H , Tohda M.  $\text{LiMnPO}_4$  as the cathode for lithium batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters* , 2002 , 5( 6 ) : A135-A137.
- [113] Wang X , Yu X , Li H , *et al.* Li-storage in  $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$  solid solution[J]. *Electrochemistry Communications* , 2008 , 10( 9 ) : 1347-1350.
- [114] Zhang B , Wang X , Li H , *et al.* Electrochemical performances of  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  with high Mn content[J]. *Journal of Power Sources* , 2011 , 196 ( 16 ) : 6992-6996.
- [115] Zhang B , Wang X , Liu Z , *et al.* Enhanced electrochemical performances of carbon coated mesoporous  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2010 , 157( 3 ) : A285-A288.
- [116] Yin S C , Grondy H , Strobel P , *et al.* Electrochemical property : Structure relationships in monoclinic  $\text{Li}_{3-3x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of the American Chemical Society* , 2003 , 125 ( 34 ) : 10402-10411.
- [117] Huang H , Yin S C , Kerr T , *et al.* Nanostructured composites : A high capacity , fast rate  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  / carbon cathode for rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Materials* , 2002 , 14 ( 21 ) : 1525-1528.
- [118] Yin S C , Strobel P , Grondy H , *et al.*  $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  : A room-temperature analogue to the fast-ion conducting high-temperature  $\gamma$ -phase of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Chemistry of Materials* , 2004 , 16 ( 8 ) : 1456-1465.
- [119] Dai C S , Chen Z Y , Jin H Z , *et al.* Synthesis and performance of  $\text{Li}_3(\text{V}_{1-x}\text{Mg}_x)_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials[J]. *Journal of Power Sources* , 2010 , 195 ( 17 ) : 5775-5779.
- [120] Kuang Q , Zhao Y M , An X N , *et al.* Synthesis and electrochemical properties of Co-doped  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta* , 2010 , 55 ( 5 ) : 1575-1581.
- [121] Chen Y H , Zhao Y M , An X N , *et al.* Preparation and electrochemical performance studies on Cr-doped  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta* , 2009 , 54 ( 24 ) : 5844-5850.
- [122] Ai D J , Liu K Y , Lu Z G , *et al.* Aluminothermal synthesis and characterization of  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta* , 2011 , 56 ( 7 ) : 2823-2827.
- [123] Li Y , Zhou Z , Ren M , *et al.* Electrochemical performance of nanocrystalline  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  / carbon composite material synthesized by a novel sol-gel method[J]. *Electrochimica Acta* , 2006 , 51( 28 ) : 6498-6502.
- [124] Fu P , Zhao Y M , An X N , *et al.* Structure and electrochemical properties of nanocarbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  prepared by sol-gel method[J]. *Electrochimica Acta* , 2007 , 52 ( 16 ) : 5281-5285.
- [125] Arroyo-de D M E , Armand M , Tarascon J M , *et al.* On-demand design of polyoxianionic cathode materials based on electronegativity correlations : An exploration of the  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  system ( M = Fe , Mn , Co , Ni ) [J]. *Electrochemistry Communications* , 2006 , 8 ( 8 ) : 1292-1298.
- [126] Dominko R , Bele M , Gaberscek M , *et al.* Structure and electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  as potential Li-battery cathode materials[J]. *Electrochemistry Communications* , 2006 , 8 ( 2 ) : 217-222.
- [127] Nyten A , Abouimrane A , Armand M , *et al.* Electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  as a new Li-battery cathode material[J]. *Electrochemistry Communications* , 2005 , 7 ( 2 ) : 156-160.
- [128] Belharouak I , Abouimrane A , Amine K. Structural and electrochemical characterization of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode material[J]. *J. Phys. Chem. C* , 2009 , 113 ( 48 ) : 20733-20737.
- [129] Lyness C , Delobel B , Armstrong A R , *et al.* The lithium intercalation compound  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  and its behaviour as a positive electrode for lithium batteries[J]. *Chemical Communications* , 2007 , 46 : 4890-4892.
- [130] Padhi A K , Manivannan V , Goodenough J B. Tuning the position of the redox couples in materials with NASICON structure by anionic substitution[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 1998 , 145 ( 5 ) : 1518-1520.
- [131] Nanjundaswamy K S , Padhi A K , Goodenough J B , *et al.* Synthesis , redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds[J]. *Solid State Ionics* , 1996 , 92 ( 1-2 ) : 1-10.
- [132] Ati M , Melot B C , Chotard J N , *et al.* Synthesis and electro-

- chemical properties of pure  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  in the triplite structure[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13 ( 11 ): 1280-1283.
- [133] Liu Z J, Huang X J. Structural, electronic and Li diffusion properties of  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181 ( 25-26 ): 1209-1213.
- [134] Ben Y M, Lemoigno F, Rousse G, et al. Origin of the 3.6V to 3.9V voltage increase in the  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  cathodes for Li-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5 ( 11 ): 9584-9594.
- [135] Dong J, Yu X, Sun Y, et al. Triplite  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  as cathode material for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244 ( 15 ): 716-720.
- [136] Dong Y Z, Zhao Y M, Fu P, et al. Phase relations of  $\text{Li}_2\text{O-FeO-B}_2\text{O}_3$  ternary system and electrochemical properties of  $\text{LiFeBO}_3$  compound[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 461 ( 1-2 ): 585-590.
- [137] Dong Y Z, Zhao Y M, Shi Z D, et al. The structure and electrochemical performance of  $\text{LiFeBO}_3$  as a novel Li-battery cathode material[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53 ( 5 ): 2339-2345.
- [138] Yamada A, Iwano N, Harada Y, et al. Lithium iron borates as high-capacity battery electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22 ( 32 ): 3583-3587.
- [139] Chen L, Zhao Y M, An X N, et al. Structure and electrochemical properties of  $\text{LiMnBO}_3$  as a new cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 494 ( 1-2 ): 415-419.
- [140] Kim J C, Moore C J, Kang B, et al. Synthesis and electrochemical properties of monoclinic  $\text{LiMnBO}_3$  as a Li intercalation material[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158 ( 3 ): A309-A315.
- [141] Zu C X, Li H. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4 ( 8 ): 2614-2624.
- [142] Li H, Richter G, Maier J. Reversible formation and decomposition of  $\text{LiF}$  clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15 ( 9 ): 736-739.
- [143] Li T, Li L, Cao Y L, et al. Reversible three-electron redox behaviors of  $\text{FeF}_3$  nanocrystals as high-capacity cathode-active materials for Li-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114 ( 7 ): 3190-3195.
- [144] Poizat P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2000, 407 ( 6803 ): 496-499.
- [145] Li H, Wang Z, Chen L, et al. Research on advanced materials for Li-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21 ( 45 ): 4593-4607.
- [146] Alt H, Binder H, Khling A, et al. Investigation into the use of quinone compounds-for battery cathodes[J]. *Electrochimica Acta*, 1972, 17 ( 5 ): 873-887.
- [147] Liang Y, Tao Z, Chen J. Organic electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2 ( 7 ): 742-769.

## •会议会展•

### 中关村储能产业技术联盟携手杜塞尔多夫展览公司共同举办储能国际峰会 2014

近日,中关村储能产业技术联盟(CNESA)与德国展览会主办机构杜塞尔多夫展览(上海)有限公司(MDS)宣布双方将携手合作,共同举办中国最具发展前景的能源存储行业盛会——**Energy Storage China 储能国际峰会 2014**。本届峰会将于2014年6月23日~24日在位于北京的国家会议中心举行。双方旨在通过强强协作,共同打造中国独一无二的能源存储行业国际会议暨展览平台。**储能国际峰会 2014**将在前两届的成功基础之上,由国家能源局指导,并获得全球能源存储行业的广泛支持,包含以下主要合作伙伴:德国储能协会(BVES)、美国电力存储协会(ESA)、美国加州储能联盟(CESA)以及印度能源存储联盟(IESA)。

**储能国际峰会**旨在成为中国独具特色的专业性能源存储峰会暨博览会,激励并影响中国可再生能源和能源存储行业的政策制定者、专家、决策者和制造商,搭建交易和商贸拓展平台。与此同时,为加入全球能源存储系列峰会暨博览会奠定基础。

详情请登陆网站: [www.ESCexpo.cn](http://www.ESCexpo.cn)。

参会请洽: 杜塞尔多夫展览(上海)有限公司 何宇先生

电话: +86-10-6590-7101; 邮箱: [ted.he@mds.cn](mailto:ted.he@mds.cn)



储|能|国|际|峰|会 2014



CNESA Annual  
Members Meeting