

LiCoO₂ 正极材料电子和离子传输特性的 电化学阻抗谱研究

庄全超 许金梅 樊小勇 姜艳霞 董全峰 黄令 孙世刚*

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005; 厦门大学宝龙电池研究所, 厦门 361005; 西北核技术研究所, 西安 710024. * 联系人, E-mail: sgsun@xmu.edu.cn)

摘要 运用电化学阻抗谱(EIS)研究了 LiCoO₂ 正极的电子和离子传输特性, 及其在电解液中贮存和充放电过程中的变化规律. 发现当 LiCoO₂ 正极在电解液中贮存达到 9 h 时, 在 EIS 的中频区域出现一个新的半圆, 随着贮存时间进一步延长, 该半圆不断增大. 在充放电过程中, 这一中频区域半圆随电极电位的变化发生可逆的增大和减小, 其变化规律与 Li_xCoO₂ 电子电导率随电极电位的变化规律相一致. 因此, 这一新的 EIS 特征应归属于 LiCoO₂ 正极在贮存或锂离子嵌脱过程中 Li_xCoO₂ 电子电导率的变化. 研究结果还发现, LiCoO₂ 正极表面 SEI 膜阻抗在充放电过程中可逆地增大和减小, 也可归因于充放电过程中 LiCoO₂ 正极活性材料电子电导率的变化.

关键词 锂离子电池 SEI 膜 电子电导率 电化学阻抗谱

LiCoO₂ 是当前商品化锂离子电池主要使用的正极材料^[1-3]. 在已知的正极材料中, 它在可逆性、放电容量、充电效率和电压的稳定性等各方面综合性能最好. 过去的十几年中, LiCoO₂ 及其衍生物 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 作为锂离子电池的正极材料得到了广泛的研究, 但关于它们的电子电导率、电子结构和相变及其对电化学性能的影响等问题仍然亟待深入研究^[4-7]. 已有的研究结果指出, 在锂离子脱出的初期阶段(Li_xCoO₂, 0.75 < x < 0.95), LiCoO₂ 及其衍生物 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 的电子电导率发生急剧变化, 引起它们从绝缘体导电性质向金属导电性质的转变(也称为金属-绝缘体转变, metal-insulator transitions), 即当 x > 0.95 时, Li_xCoO₂ 表现为半导体导电性质, x < 0.75 时, Li_xCoO₂ 表现为金属导电性质^[2,8-10].

电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)是研究电极/电解质界面过程的最有力的工具之一, 广泛应用于研究锂离子在碳材料和过渡金属氧化物中的嵌入过程. 通常锂离子嵌入 LiCoO₂ 正极过程中 EIS 的 Nyquist 图由 3 部分组成, 即高频区域半圆(high frequency arc, 简称 HFA)、中频区域半圆(middle frequency arc, 简称 MFA)和低频区域的斜线. 目前普遍认为^[11-15], HFA 与固体电解质相界面膜(solid electrolyte interphase, SEI 膜)有关,

MFA 与电荷传递过程有关, 低频区域的直线则对应锂离子在 LiCoO₂ 中的固态扩散. 然而 Croce 研究小组^[16-21]认为, EIS 的研究结果应该能够反映 LiCoO₂ 由金属-绝缘体转变引起的电极界面阻抗急剧变化的过程, 即 LiCoO₂ 在脱锂状态下(delithiated state)的 Nyquist 图中应存在一个与电子电导率相关的半圆, 从而 Nyquist 图应由 4 个部分组成, 即高频区域、中频区域和低频区域各存在一个半圆, 更低频区域给出一条斜线. 他们提出 HFA 与 SEI 膜相关, MFA 与电荷传递过程相关, 低频区域半圆(low frequency arc, 简称 LFA)则与电子电导率有关. 但是, 他们的实验结果与前人的结果类似, 在 Nyquist 图中难以观察到 3 个明显分离的半圆, 从而采用等效电路进行拟合时必然带来较大的随意性和不确定性. 此外, 他们在低电位下(3.7 V 以下)获得的 LiCoO₂ 及其衍生物 Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ 正极的 EIS 结果也与前人的研究结果一致, 均由两部分组成, 即高频区域与 SEI 膜相关的半圆和低频区域的一段圆弧, 但他们将通常归因于电荷传递过程或电极阻滞行为的这一圆弧解释为 LiCoO₂ 电子电导率的变化. LiCoO₂ 正极一般是由活性材料、导电剂和黏合剂组成的复合电极, 其电子电导率必然首先受到导电剂含量和 LiCoO₂ 正极薄膜与集流体之间的接触等的影响. 因此, 只有当 LiCoO₂ 正极含有足够的导

2006-09-07 收稿, 2006-12-28 接受

国家重点基础研究发展计划(批准号: 2002CB211804)资助项目

电剂, 并且 LiCoO_2 正极薄膜与集流体之间具有良好的接触时, 即完全消除了 LiCoO_2 正极本身导电性因素带来的影响后, 才可能检测到 LiCoO_2 正极活性材料的电子电导率随电极电位的变化. 此外, 当 LiCoO_2 正极在电解液中贮存的过程中, 其活性材料会自发地与电解液发生反应, 形成覆盖在其表面的 SEI 膜, 并伴随锂离子从 LiCoO_2 正极活性材料中的自发脱出, 生成电化学惰性的 Co_3O_4 ^[22-24], 上述过程将导致 LiCoO_2 正极的电子电导率发生较大的变化. 基于以上分析, 在本文中我们制备了导电剂和黏合剂含量均较高的(质量比分别为 10%) LiCoO_2 正极, 同时为了确保 LiCoO_2 正极薄膜与集流体之间良好的接触, 将干燥后的 LiCoO_2 正极在滚轧机上进行了严格的滚压处理, 运用 EIS 研究了所制备的 LiCoO_2 电极在电解液中贮存以及随后的充放电过程, 获得 LiCoO_2 正极的电子电导率和 SEI 膜在电解液中贮存以及随后的充放电过程中的变化规律.

1 实验

实验在自制三电极玻璃电解池中完成, 金属锂片作为参比和辅助电极, LiCoO_2 正极按 80%活性材料(天津巴莫科技股份有限公司)、10%PVDF-HFP 黏合剂 (Kynar FLEX LBG, Elf-atochem, USA)、7%石墨和 3%碳黑(上海杉杉科技有限公司)的质量百分比组成. 电解液为 1 mol/L LiPF_6 -EC(碳酸乙烯酯):DEC(碳酸二乙酯):DMC(碳酸二甲酯)(1:1:1, 体积比)(张家港国泰华荣化工新材料公司).

EIS 测试在电化学工作站(CHI660B, 上海辰华仪器厂)上完成, 频率测试范围 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz, 施加的交流信号振幅为 5 mV. 在进行阻抗测试前, 电极在极

化电位平衡 1 h, 实验中获得的阻抗数据用 Zview 软件进行拟合.

2 结果与讨论

2.1 LiCoO_2 正极在电解液中贮存和充放电过程中的 EIS 谱的基本特征

LiCoO_2 正极在电解液中开路电位(3.5 V)下贮存 3 和 6 h 的 Nyquist 图在整个测试频率范围内可分为两部分, 即高频区域的一个小半圆和低频区域的一段圆弧(如图 1(a)所示), 这与文献报道的结果相一致^[11-21]. 如前所述^[11-15], 高频区域的半圆与 SEI 膜有关, 低频区域的圆弧则与巨大的电荷传递电阻和双电层电容有关.

我们发现, 当 LiCoO_2 正极在电解液中贮存时间达到 9 h 时, 在 EIS 的中频区域出现了一个新的半圆(MFA), 在随贮存时间进一步延长至 42 h 的过程中, MFA 不断增大, 但 EIS 的基本特征不再发生变化(如图 1(b)所示), 这一奇特的实验现象迄今尚未见文献报道. 由于 LiCoO_2 正极在电解液中贮存的过程中, 电位始终恒定在 3.5 V, 上述 MFA 的出现必然来自贮存过程中 LiCoO_2 正极活性材料与电解液的相互作用. 这与我们的分析相一致, 即 LiCoO_2 正极在电解液中贮存过程中发生 SEI 膜自发生成膜和产生电化学惰性物质 Co_3O_4 , 导致 LiCoO_2 的电子电导率发生较大变化. 显然, 如按 Croce 等人的观点, MFA 与电荷传递过程相关, 则无法解释上述现象. 因此, LiCoO_2 正极在电解液中贮存 9 h 以后 EIS 中出现的 MFA 只能归因于其活性材料电子电导率的变化, 图 1(b)中出现的 HFA, MFA 和 LFA 3 个半圆应该分别表征 SEI 膜、电子电导率和双电层电容的变化.

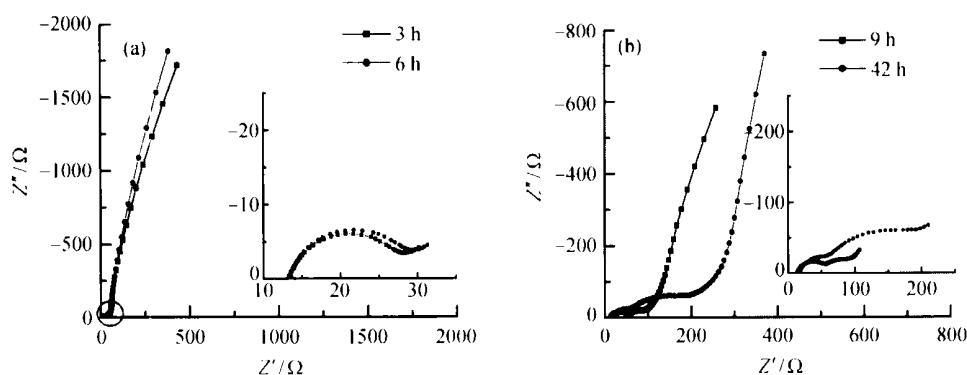


图1 LiCoO_2 电极在电解液中随贮存时间的延长 EIS 的变化
(a)和(b)中的插图分别为 $10^5 \sim 50$ Hz 和 $10^5 \sim 0.5$ Hz 区域的放大图

图 2 为 LiCoO₂ 正极在电解液中贮存 42 h 后, EIS 随电极电位升高(即充电过程)的变化. 可以观察到在 3.85 V 以前 EIS 的基本特征与在电解液中贮存 9 h 后的基本特征相同; 3.9 V 时 MFA 急剧变小. 由于此时 SEI 膜的阻抗值仍然较大, 在 EIS 中频区域观察不到一个完整的半圆, 而表现为一小段圆弧, 而低频区域与电荷传递过程相关的一段圆弧则演变为一个较为完整的半圆; 3.95 V 时 EIS 的低频区域出现了与锂离子在电极材料中扩散相关的斜线, 此时 EIS 由 4 部分组成, 即该斜线与 HFA, MFA 和 LFA. 电极电位进一步升高至 4.35 V 的过程中, EIS 谱的基本特征不再发生明显变化, 与充电过程中 3.95 V 的 EIS 谱的基本特征相同.

图 3 为放电(即电极电位降低)过程中 EIS 的变化. 实验中首先以 20 μV·s⁻¹ 的速度将电极电位线性扫描至 4.35 V, 随后测试放电过程中 EIS 的变化. 4.35 V 时在 EIS 中观察不到 3 个相互分离的半圆, 这是由于 HFA 和 MFA 的半径太小, 两者融合成为一个半圆所致; 在电极电位降低至 3.95 V 的过程中, EIS 谱的基本特征与 4.35 V 时基本相同; 3.9 V 时 EIS 谱的特征与充电过程中 3.9 V 时 EIS 谱的特征相似, MFA 演变

为一段圆弧; 电极电位进一步降低, 中频区域的一段圆弧逐渐演变为一个半圆, 至 3.4 V 时 MFA 成为一个完整的半圆, 而 LFA 则由一个完整的半圆, 逐渐变为一段圆弧.

2.2 等效电路的选取

根据实验结果, 我们提出 LiCoO₂ 正极在电解液中贮存和充放电过程中的 EIS 等效电路如图 4 所示. 其中 R_s 代表欧姆电阻, R_{SEI}, R_e 和 R_{ct} 分别为 SEI 膜电阻、电子电阻(electronic resistance)和电荷传递电阻(charge transfer resistance), SEI 膜电容 C_{SEI}, 电子电阻相关电容 C_e、双电层电容 C_{dl} 以及扩散阻抗分别用恒相角元件(CPE)Q_{SEI}, Q_e, Q_{dl} 和 Q_D 表示. CPE 的导纳响应表达式如下:

$$Y=Y_0\omega^n\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)+jY_0\omega^n\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right), \quad (1)$$

其中 ω 为角频率, j 为虚数单位 √-1. 当 n=0 时, CPE 相当于一个电阻; n=1, CPE 相当于一个电容; n=0.5, CPE 相当于 Warburg 阻抗. 在本研究中, 当 0.5 < n < 1 时, Y₀ 被当作一个假电容, 其值近似等于电容 C 的值.

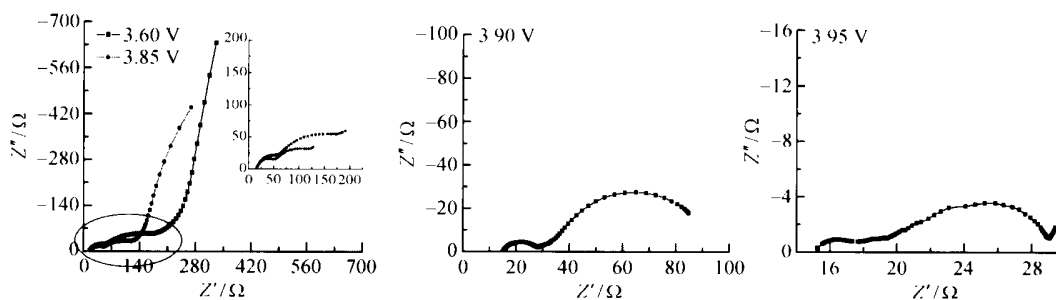


图 2 LiCoO₂ 正极在电解液中贮存 42 h 后, 充电过程中 EIS 的变化
插图为 10⁵~0.5 Hz 区域的放大图

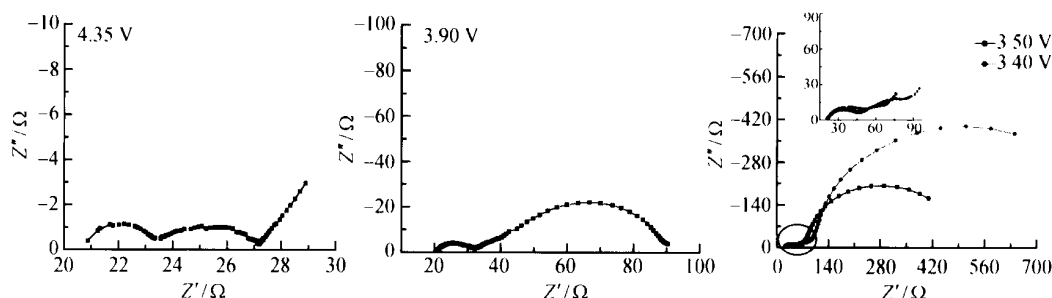


图 3 LiCoO₂ 正极放电过程中 EIS 的变化
插图为 10⁵~1 Hz 区域的放大图

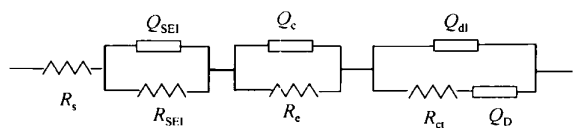


图4 LiCoO₂ 电极在电解液中贮存和首次充放电过程中的 EIS 等效电路

我们根据 EIS 低频区域是否存在与扩散相关的斜线, 通过添减 Q_D 实现对不同电位下 EIS 的拟合. 图 4 所示的等效电路能较好地拟合不同电位下的 EIS 实验数据. 其典型结果如图 5 所示, 拟合中得到的等效电路参数列于表 1 中. 可以看到, 实验数据曲线与拟合曲线能较好地重叠, 各等效电路参数拟合误差一般都小于 15%.

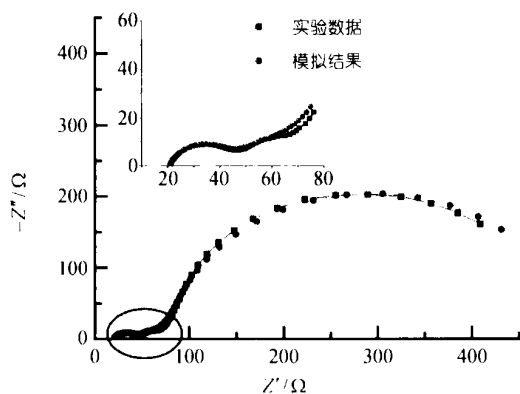


图5 放电过程中 3.5 V 时 EIS 实验数据与使用图 4 所示等效电路模拟结果的对比

表 1 放电过程中 3.5 V 时 EIS 拟合得到的等效电路参数值

等效电路	数值	拟合误差
R_s/Ω	20.75	0.70549%
R_{SEI}/Ω	24.47	4.085%
$Q_{SEI}-Y_0/F$	3.4614×10^{-5}	15.903%
$Q_{SEI}-n$	0.77337	2.2416%
R_e/Ω	29.66	7.6092%
Q_c-Y_0/F	0.002062	13.736%
Q_c-n	0.69975	5.9917%
R_{ct}/Ω	465.2	1.775%
$Q_{dl}-Y_0/F$	0.0084102	1.3786%
$Q_{dl}-n$	0.91124	0.94703%
$\chi^2=0.0012681$		

2.3 LiCoO₂ 正极在电解液中贮存过程的 EIS 等效电路分析

图 6 为从 EIS 数据拟合得到的 R_{SEI} , R_e , $Q_{SEI}-n$,

Q_c-n , $Q_{SEI}-Y_0$ 和 Q_c-Y_0 随 LiCoO₂ 正极在电解液中贮存时间延长的变化. 可以看到, R_{SEI} , $Q_{SEI}-n$ 基本不变, 但 $Q_{SEI}-Y_0$ 不断增大, 30 h 后基本保持不变. 上述结果表明, 贮存时间小于 9 h, LiCoO₂ 正极表面已经形成较为完整的 SEI 膜, 9~30 h 之间 LiCoO₂ 正极表面主要发生 SEI 膜的陈化过程 (aging process), 其间 SEI 膜组分如烷基碳酸锂与电解液中痕量的水反应生成 Li₂CO₃, 并溶解部分 SEI 膜有机组分, 导致 SEI 膜电容增加.

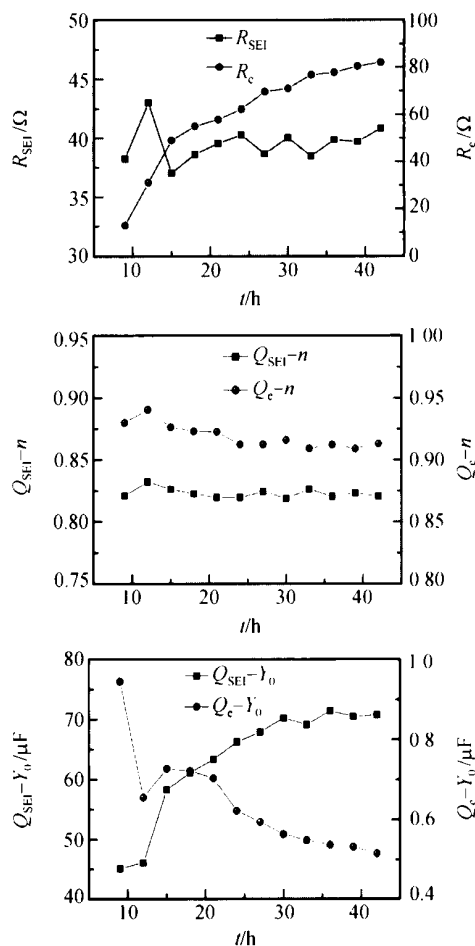


图6 LiCoO₂ 电极在电解液中贮存, R_{SEI} , R_e , $Q_{SEI}-n$, Q_c-n , $Q_{SEI}-Y_0$ 和 Q_c-Y_0 随贮存时间延长的变化

随着贮存时间的延长, R_e 增大, Q_c-n 基本保持不变, Q_c-Y_0 减小, 说明 LiCoO₂ 正极的电子电导率强烈依赖于 LiCoO₂ 正极在电解液中的贮存时间. 由于贮存过程中电极电位始终保持在 3.5 V, 上述结果明确指出, LiCoO₂ 正极的电子电导率的变化取决于

LiCoO₂ 正极活性材料和电解液之间的相互作用, 而不是仅与电极极化电位(锂离子的脱出量)有关. 已知 LiCoO₂ 正极在电解液中贮存的过程中, 锂离子会从 LiCoO₂ 活性材料中自发溶解, 生成电化学惰性物质 Co₃O₄^[22~24]. 由此推测, 随 LiCoO₂ 正极在电解液中贮存时间的延长, 其电子电导率的变化应主要归因于贮存过程中活性材料发生了降解.

2.4 LiCoO₂ 正极首次充放电过程的 EIS 等效电路分析

图 7 和 8 分别为 LiCoO₂ 正极在首次充电和放电过程中, 从 EIS 数据拟合得到的 R_{SEI} 和 R_c 随极化电位升高和降低的变化. 充电过程中在 3.8 V 以前, R_{SEI} 缓慢减小, 3.8~3.95 V 之间(即锂离子从 LiCoO₂ 中脱出初期) R_{SEI} 快速减小, 3.95 V 以后, R_{SEI} 缓慢减小; 放电过程中在电极电位降低至 4.0 V 以前, R_{SEI} 缓慢增大, 4.0 V 以后 R_{SEI} 快速增大. 上述结果说明, LiCoO₂ 正极表面 SEI 膜阻抗在充放电过程可逆地增大和减小, 产生这一现象可能有两种原因: (1) SEI 膜的可逆坍塌

(或溶解); (2) 锂离子脱出引起的 LiCoO₂ 正极活性材料电子电导率升高. 从图 7 和 8 中可以得知, R_{SEI} 与 R_c 具有相似的变化趋势, 即 R_{SEI} 的增大或减小, 总是同时伴随着 R_c 的增大或减小. 由此推测, LiCoO₂ 正极表面 SEI 膜阻抗在充放电过程中可逆地增大和减小可归因于 LiCoO₂ 正极活性材料电子电导率的变化.

LiCoO₂ 正极在充电过程中随极化电位的升高, 3.9 V 以下, R_c 快速减小; 3.9 V 以上, R_c 几乎保持不变. 在放电过程中随极化电位的降低, 4.0 V 以上, R_c 近乎于保持不变; 4.0 V 以下, R_c 快速增大. 上述现象与文献[4]报道的 LiCoO₂ 正极在充放电过程中的变化基本上一致, 即当电位在 3.0~3.9 V 之间时, 伴随锂离子的脱嵌, 其电子电导率快速增大, 3.9 V 以上, LiCoO₂ 正极电子电导率趋于不变, 放电过程中 LiCoO₂ 正极电子电导率可逆增大. 此外, 在充电过程中, 3.5 V 时 R_c 的值为 82 Ω, 3.9 V 以上的 R_c 值在 2.5~5.0 Ω 之间, 与文献报道^[4]的 LiCoO₂ 正极在充电过程中电子电导率升高了约 1~2 个数量级相吻合.

以上研究结果证实, 将 EIS 中频区域半圆归因于电子电导率的变化, 能够与 LiCoO₂ 正极在充电过程中伴随锂离子的脱嵌其电子电导率发生急剧变化相一致, 从而进一步证实了我们的分析和指认.

2.5 关于电子电导率的讨论

众所周知^[25~27], LiCoO₂ 是典型的 p 型半导体(带隙宽度 $E_g = 2.7$ eV), 主要靠空穴导电. 对于 Li_xCoO₂, 当 $x < 1$ 就具有部分充满的价带. 每一个锂离子从 LiCoO₂ 晶格中脱出时, 就会在价带中产生一个空穴, 即

$$p = 1 - x, \quad (2)$$

其中 p 为自由空穴的浓度. 当 $x < 0.75$ 时, Li_xCoO₂ 中就具有足够的空穴以产生有效的屏蔽, 因此在这一区域价带中的空穴发生了离域化, 从而使 Li_xCoO₂ 表现出金属的导电性能. 上述行为可从红外吸收光谱中在低波数区间清楚地观察到存在由空穴引起的强吸收而得到证实^[25]. 因此 LiCoO₂ 正极在充放电过程中, 其电子电导率的变化可分为 3 个区域: (1) Li_xCoO₂ 表现为半导体导电性质的区域; (2) 空穴发生离域化的区域; (3) Li_xCoO₂ 表现为金属导电性质的区域.

对 p 型半导体(无论其电导行为表现为半导体还是金属导电性质)而言, 其电子电导率 σ 可表示为

$$\sigma = pq\mu, \quad (3)$$

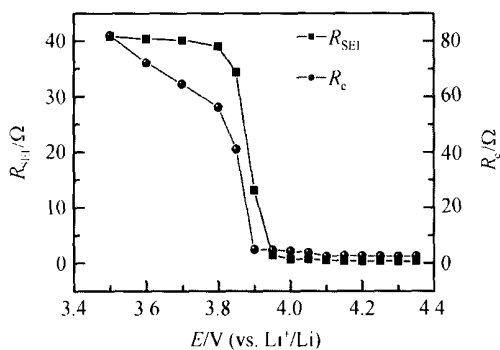


图 7 LiCoO₂ 电极在首次充电过程中, R_{SEI} 和 R_c 随电极极化电位升高的变化

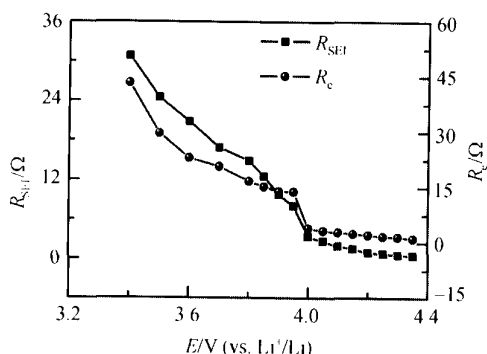


图 8 LiCoO₂ 电极在首次放电过程中, R_{SEI} 和 R_c 随电极极化电位升高的变化

其中 μ 为空穴迁移率, q 为电子电荷.

电阻 R 与电导率 σ 的关系如下:

$$R = \frac{S}{\sigma l}, \quad (4)$$

其中 l 为材料厚度, S 为材料面积.

假定 Li_xCoO_2 中不存在锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间的相互作用,即锂离子的嵌入过程可用Langmuir嵌入等温式(Langmuir insertion isotherm)描述,则锂离子嵌入度 x 与电极电位 E 应具有如下关系^[28]:

$$x/(1-x) = \exp[f(E-E_0)], \quad (5)$$

其中 $f = F/RT$ (式中 F 为法拉第常数, R 为气体常数, T 为热力学温度), E 和 E_0 分别为平衡状态下电极的实际和标准电极电位.

由(2)和(5)式可得

$$p = 1/\{1 + \exp[f(E-E_0)]\}. \quad (6)$$

由(3)、(4)和(6)式可得

$$\ln R = \ln(S/q\mu l) + \ln\{1 + \exp[f(E-E_0)]\}. \quad (7)$$

对 $\ln\{1 + \exp[f(E-E_0)]\}$ 进行泰勒级数展开,并忽略高次方项可得

$$\ln R = \ln(2S/q\mu l) + \frac{1}{2}f(E-E_0). \quad (8)$$

由(8)式得知, $\ln R-E$ 呈线性变化关系.

从以上分析可以得到,如果EIS的中频区域半圆与电子电导率相关,那么 $\ln R_e$ 随 E 的变化规律必然呈现为3个不同的部分,即(1) Li_xCoO_2 表现为半导体导电性质时, $\ln R_e-E$ 近似呈现线性关系;(2)空穴发生离域化时, $\ln R_e$ 随 E 的改变将发生突变;(3) Li_xCoO_2 表现为金属导电性质时, $\ln R_e-E$ 也近似呈现线性关系.

图9给出 LiCoO_2 电极在首次充放电过程中 $\ln R_e$ 随电极电位升高的变化.可以看到,在充电过程中, $\ln R_e-E$ 在3.85 V以下和3.90 V以上均呈现近似线性变化,3.85~3.90 V之间 $\ln R_e$ 发生突变,其值随电位升高急剧减小.但是,无论是在3.85 V以下还是3.90 V以上, $\ln R_e-E$ 均表现为较差的线性关系,我们认为这主要归因于 LiCoO_2 正极在首次充电过程中,电极表面经历了复杂的变化过程.在 LiCoO_2 正极的放电过

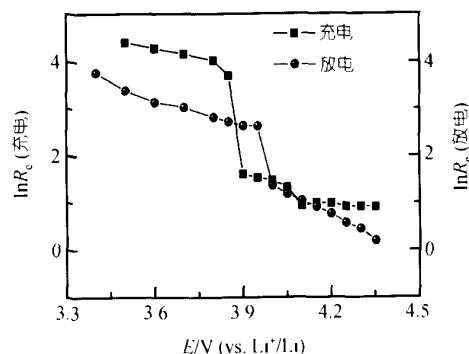


图9 LiCoO_2 电极在首次放电过程中, $\ln R_e$ 随电极电位升高的变化

程中, $\ln R_e-E$ 无论在3.95 V以下还是4.00 V以上,均呈现相对较好的线性关系;3.95~4.00 V之间 $\ln R_e$ 发生突变,其值随电位降低急剧增大.上述结果表明,在我们的实验中获得的 $\ln R_e-E$ 的变化规律与理论预测完全吻合,进一步证明EIS的中频区域半圆是由于锂离子嵌脱过程中 Li_xCoO_2 电子电导率的变化所导致.

3 结论

本文运用EIS研究了 LiCoO_2 正极在电解液中贮存及其充放电过程.观察到当 LiCoO_2 正极在电解液中贮存时间达到9 h时,在EIS的中频区域出现一个新的半圆,其半径随贮存时间进一步延长,不断增大.实验结果和对其随电极电位变化规律的研究证实,这一新的EIS特征是由于 LiCoO_2 正极在贮存或锂离子嵌脱过程中 Li_xCoO_2 电子电导率的变化所导致.研究结果还发现, LiCoO_2 正极表面SEI膜的阻抗在充放电过程中可逆地增大和减小,并将其归因于 LiCoO_2 正极活性材料电子电导率的变化.

参 考 文 献

- 1 Johnson B A, White R E. Characterization commercially available lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 1998, 70: 48—54
- 2 Antolini E. LiCoO_2 : formation, structure, lithium and oxygen non-stoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties. *Solid State Ionics*, 2004, 170: 159—171
- 3 Chen Z, Dahn J R. Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO_2 cycled to 4.5 V. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1079—1090
- 4 Shibubuya M, Nishina T, Matsue T, et al. *In situ* conductivity measurements of LiCoO_2 film during insertion/extraction by using interdigitated microarray electrodes. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 3157—3160

- 5 Tukamoto H, West A R. Electronic conductivity of LiCoO_2 and its enhancement by magnesium doping. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 3164—3168
- 6 Lala S M, Montoro L A, Lemos V, et al. The negative and positive structural effects of Ga doping in the electrochemical performance of LiCoO_2 . *Electrochimica Acta*, 2005, 51: 7—13
- 7 Cao H, Xia B, Zhang Y, et al. LiAlO_2 -coated LiCoO_2 as cathode material for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 911—914
- 8 Ceder G, van der Ven A. Phase diagrams of lithium transition metal oxides: investigations from first principles. *Electrochimica Acta*, 1999, 45: 131—150
- 9 van der Ven A, Aydinol M K, Ceder G, et al. First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO_2 . *Phys Rev B*, 1998, 58(6): 2975—2987
- 10 van Elp J, Wieland J L, Eskes H, et al. Electronic structure of CoO , Li -doped CoO and LiCoO_2 . *Phys Rev B*, 1991, 44(12): 6090—6103
- 11 Thomas M G S R, Bruce P G, Goodenough J B. AC impedance analysis of polycrystalline insertion electrodes: application to $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. *J Electrochem Soc*, 1985, 132(7): 1521—1528
- 12 Gnanaraj J S, Cohen Y S, Levi M D, et al. The effect of pressure on the electroanalytical response of graphite anodes and LiCoO_2 cathodes for Li -ion batteries. *J Electroanal Chem*, 2001, 516: 89—102
- 13 Levi M D, Gamolsky K, Aurbach D, et al. On electrochemical impedance measurements of $\text{Li}_x\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ and Li_xNiO_2 intercalation electrodes. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1781—1789
- 14 Aurbach D, Markovsky B, Levi M D, et al. New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries. *J Power Sources*, 1999, 81-82: 95—111
- 15 Levi M D, Salitra G, Markovsky B, et al. Solid-state electrochemical kinetics of Li -ion intercalation into $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$: simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 1279—1289
- 16 Nobili F, Dsoke S, Croce F, et al. An ac impedance spectroscopy study of Mg -doped LiCoO_2 at different temperatures: electronic and ionic transport properties. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 2307—2313
- 17 Nobili F, Tossici R, Croce F, et al. An electrochemical ac impedance study of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ intercalation electrode. *J Power Sources*, 2001, 94: 238—241
- 18 Nobili F, Tossici R, Marassi R, et al. An ac impedance study of Li_xCoO_2 at different temperatures. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 3909—3915
- 19 Croce F, Nobili F, Deptula A, et al. An electrochemical impedance study of the transport properties of $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$. *Electrochem Comm*, 1999, 1: 605—608
- 20 Nobili F, Croce F, Scrosati B, et al. Electronic and electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{CoO}_2$ cathodes studied by impedance spectroscopy. *Chem Mater*, 2001, 13: 1642—1646
- 21 Nobili F, Dsoke S, Minicucci M, et al. Correlation of ac-impedance and *in-situ* x-ray spectra of LiCoO_2 . *J Phys Chem B*, 2006, 110(23): 11310—11313
- 22 Wang Z, Huang X, Chen L. Characterization of spontaneous reactions of LiCoO_2 with electrolyte solvent for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A1641—A1652
- 23 Wang Z, Chen L. Solvent storage-induced structural degradation of LiCoO_2 for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2005, 146: 254—258
- 24 Liu N, Li H, Wang Z, Huang X, et al. Origin of solid electrolyte interphase on nanosized LiCoO_2 . *Electrochem Solid-State Lett*, 2006, 9(7): A328—A331
- 25 Julien C M. Lithium intercalated compounds charge transfer and related properties. *Mater Sci Eng R*, 2003, 40: 47—102
- 26 Marianetti C A. Electronic correlations in Li_xCoO_2 . Doctor Dissertation. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2004. 51—83
- 27 van der Ven A. First principles investigation of the thermodynamic and kinetic properties of lithium transition metal oxides. Doctor Dissertation. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2000. 46—76
- 28 Levi M D, Aurbach D. Frumkin intercalation isotherm a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review. *Electrochimica Acta*, 1999, 167—185