

锂离子电池正极材料的研究进展*

贺慧¹,程璇²,张颖¹,杨勇²

(1.厦门大学材料科学与工程系,福建厦门361005;2.厦门大学化学系,固体表面物理化学国家重点实验室,福建厦门361005)

摘要: 研究与开发新型的电池正极材料是锂离子电池研究中的一项重要内容,目前正极材料的研究主要集中于3种富锂的金属氧化物LiCoO₂、LiNiO₂和LiMn₂O₄。本文主要介绍了锂离子电池正极材料的合成方法,同时比较了几种不同电极材料的结构以及电化学性能,指出了其工作特点和存在问题,并对该领域的研究现状进行了简要的综述。本文还介绍了锂离子电池正极材料计算研究的进展。利用VASP软件包可计算形成能、相图、电压和材料的晶体结构参数及态密度等。

关键词: 锂电池;正极材料;合成方法;第一原理

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2004)06-0667-05

1 引言

1987年加拿大Moli公司研制成功了第一种商品化锂二次电池。1990年日本Sony公司开发出了锂离子电池。锂离子电池具有比能量高、功率密度高、循环寿命长、自放电小、性能价格比高、污染少等优点,是当今便携式电子产品的可再充式电源的主要选择对象。

锂离子电池是由两个能可逆的嵌入与脱嵌的锂离子的化合物作为正负极构成的二次电池。充电时,锂离子从正极中脱嵌,在负极中嵌入,放电时反之。因此,需要一个电极在组装前处于嵌锂状态。一般选择相对而言电位>3.5V且在空气中稳定的嵌锂过渡金属氧化物作为正极,负极材料则选择为电位尽可能接近锂电位的可嵌入锂的化合物,如各种碳材料和金属氧化物。由于用锂离子在负极的嵌入和脱嵌反应,代替了金属锂电极上沉积和溶解的反应,避免了在电极表面锂的枝状晶化问题,使得锂离子电池的循环寿命和安全性能远优于二次锂电池^[1]。

基于锂离子电池特殊的工作原理,在充放电过程中,即锂离子的嵌入和脱嵌的过程中,正极材料需保持结构基本不变、不产生新相以及具有很好的可逆性。因此尽管理论上能脱嵌锂的物质很多,但是能实际应用的物质并不多。锂离子电池能否实现商业化主要取决于性能和价格。虽然锂离子电池炭负极材料的比容量和循环性能均可达到较高水平(300mA·h/g),但正极材料的比容量较低(130mA·h/g),且又需要额外负担负极的不可逆容量损失,因此正极材料的研究与改进一直是锂离子电池研究的关键问题^[2]。

2 锂离子电池正极材料的实验研究

2.1 锂离子正极材料的合成方法

目前锂离子电池正极材料的合成方法主要有:固相合成法、水热法、共沉淀法、溶胶-凝胶法等。

2.1.1 固相反应

固相合成是通过固体原料来治的陶瓷粉体的一种制备方法,是目前在科研和工业化中主要采用的一种陶瓷粉体制备方法。由于该方法主要采用机械手段进行原料的混合及细化,易导致原料微观分布不均匀,使扩散过程难以顺利地进行,同时,在机械细化过程中容易引入杂质,损害陶瓷的性能^[3]。

例如,用固相合成制备LiNiO₂时,很难得到准确化学计量比的Li_xNiO₂,得到的往往是化学计量偏差比较大的Li_{1-x-y}Ni_{1+y}O₂^[5],从而使电化学性能下降。

相比较而言,用水热法、共沉淀法、溶胶-凝胶法等化学方法制备粉体时,可以得到纯度高,颗粒粒径小分布较窄且烧结性能好的粉体。

2.1.2 水热法

水热合成技术是指在高温高压的过饱和水溶液中进行化学合成的方法。它属于湿化学法合成的一种。利用水热法合成的粉末一般结晶度高,并且通过优化合成条件可以不含有任何结晶水,而且粉末的大小、均匀性、形状、成份可以得到严格的控制。水热合成省略了煅烧步骤,从而也省略了研磨的步骤,因此粉末的纯度高,晶体缺陷的密度降低。但是水热法对于锂电池来说,并不是很好。当用水热法以CoOOH为前驱体合成LiCoO₂时,研究表明,在160的高压釜中反应48h,可以从混合物得到单相的LiCoO₂。但其循环性能并不好,需要在高温下热处理,提高其结晶度后,LiCoO₂的循环性能才得以改善。对于LiNiO₂,Ni在溶液中难氧化,所以关于LiNiO₂湿法合成研究较少。为了提高其均匀性,有人开发了用NaNiO₂或NiOOH与LiOH等进行离子交换或水热合成制备LiNiO₂,尽管在低温能得到单相的LiNiO₂,但其充放电性能与空气稳定性均不理想,在600~800的高温处理才能得到性能良好的LiNiO₂^[31]。

2.1.3 共沉淀法

共沉淀法一般是把化学原料以溶液状态混合,并向溶液中加入适当的沉淀剂,使溶液中已经混合均匀的各个组分按化学计量比共沉淀出来,或者在溶液中先反应沉淀出一种中间产物,再把它煅烧分解制备出微细粉料的产品。传统的固相合成技术难以使材料达到分子或原子线度化学计量比混合,而采用共沉淀方法往往可以解决这一问题,从而达到较低的生产成本制备高质量陶瓷材料的目的^[4]。如用沉淀剂NaOH加入到LiOH·H₂O和Ni_{1-x}Co_x(OH)₂系统中制备的LiNi_xCo_{1-x}O₂正极容量较高^[7]。但是由于各组分的沉淀速度和沉淀平衡浓度既不可避免的存在差异,有时这种差异还是相当大的,因而导致组成的偏离和化学均匀性的部分丧失。而且沉淀物还要经过反复洗涤,

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)(ZM200101B03);国家自然科学基金资助课题(20073036)

收稿日期:2003-12-29 通讯作者:张颖

作者简介:贺慧(1979-),女,河北邯郸人,在读硕士研究生,2002年于燕山大学获学士学位,现在厦门大学材料系,师承张颖教授,从事计算材料的研究。

以除去混入的杂质。

2.1.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶技术是较低粘度的先驱体均匀混合,制成均匀的溶胶,并使之凝胶。在凝胶过程中或在凝胶后成型、干燥,然后煅烧或烧结。同传统的固相反应合成及固相烧结法比较,它具有较低的合成及烧结温度,可以制得高度化学均匀性,高化学纯度陶瓷。溶胶-凝胶技术需要的设备简单,过程易于控制,而且可以制造出用传统固相反应法无法得到的材料。但是合成周期比较长,工业化生产的难度较大。

人们对溶胶-凝胶法合成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 系统正极材料进行了一些尝试,实验证明用该方法得到的正极材料性能均有较大的改善。

2.1.5 喷雾干燥法

除了上述的固相合成和一些软化学方法以外,还可用喷雾干燥法制备出具有优良电化学活性的 LiCoO_2 超细粉^[21]。喷雾干燥法是以 Li/Co 摩尔比 1:1 的配比称量乙酸锂和乙酸钴,并称取一定量的高分子化合物聚乙二醇(PEG),加入去离子水配成 0.05~1.0 mol/L 的溶液。所得到的溶液用气流式喷雾干燥器干燥,采用并流干燥方式,雾化装置采用二流式喷嘴。进料溶液用蠕动泵进样,速度为 12~20 mL/min;喷嘴气体流量由压缩空气的压力控制,在约 0.1 MPa 下产生雾化;控制空气进口温度为 300℃,出口为 100℃;出口空气经一级旋风分离放空。喷雾干燥所得的聚乙二醇与乙酸锂、乙酸钴的混合粉体在 800℃ 经过 4h 的煅烧即获得 LiCoO_2 超细粉^[20]。

2.1.6 EDTA 络合法

将分析纯的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 EDTA (乙二胺四乙酸, $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) 按摩尔比 1:0.8:0.2:1 溶解在 80℃ 蒸馏水中,充分搅拌,同时加入少量的 H_2O_2 ,并于 70℃ 下缓慢的蒸发溶剂,直到得到紫红色或者绿色的固态前驱物。将这一前驱化合物干燥后在分别于 700℃ 下焙烧 20h 得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

2.2 锂离子正极材料的现状

由于锂离子电池工作原理的特殊性,所以其对正极材料的结构有特殊的要求。理想的正极材料应该是层状结构,锂层和其它的金属层之间的相互作用力要尽量的小,使锂进出其结构时,材料的形变尽可能的小,这样才可以保证正极材料良好的容量与循环性能。目前正极材料的研究主要集中于 3 富锂的金属氧化物 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 。 LiCoO_2 已经实现商品化的生产,但是其制备工艺有待进一步的改进和完善。 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 正处于研究和开发阶段。近年来人们针对 LiCoO_2 制备工艺的改进与完善及 LiNiO_2 的研制进行了大量的研究。以下简述和比较了几种锂金属氧化物的性能,并指出了其工作特点和存在问题。

2.2.1 LiCoO_2

LiCoO_2 是现在唯一商品化的锂电池正极材料。 LiCoO_2 为层状结构,属于 R-3m 空间群。该结构中氧成密堆积排布,位居 6c 位置;Co 和 Li 占居氧八面体的中心,分别位于 3b 和 3a 位置。

制备 LiCoO_2 化合物相对简单,作为正极材料具有高达 4.5 V 的工作电压,容量高,可循环性好,记忆效应小,使用寿命长和可低温合成等特点。对于 Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$) 而言,当 $x = 1$ 时,

其理论容量高达 274 mAh/g^[21]。但是当 $x < 0.5$ 时,正极的电化学性能会因为电解质的自身氧化和 Li_xCoO_2 ($x < 0.5$) 结构的不稳定性而有许多退化,使正极的有效容量减少^[22,23]。在电池充放电过程中, Li_xCoO_2 将发生从三方晶系到三斜晶系的可逆相变^[7],但由于这种变化只伴随有很少的晶胞参数变化,故有良好的可逆性。

目前对于 LiCoO_2 主要是采用固相合成。在不同的温度下可以得到两种晶体结构的 LiCoO_2 。高温合成时为 CuPt 结构^[24],低温合成(400℃)时为立方结构^[25]。为改善其电化学性能,一般可采取以下的措施:使 x 值接近于 1,即可采用 $\text{Li/Co} > 1$ 的原料配比,这样可以消除锂挥发所产生的影响。(1)采用不同的气氛合成材料,如 O_2 、Ar 等;(2)用不同的离子掺杂,如 Mg、Cr、Mn 等,提高其电池的容量,降低其成本。

但是, Li_xCoO_2 的容量一般被限制于 125 mAh/g,否则,过充电将导致不可逆的容量损失和极化电压增大^[8],且价格高,对环境有污染,目前使用量在减少。

2.2.2 LiVO_2

钒的价格较钴低,也能形成层状化合物,但其层状结构与 LiCoO_2 不同,属于 P2-1m 空间群,当 Li^+ 脱嵌时,层状的 LiVO_2 变得不稳定,在 $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ 中,当 $x < 0.3$ 时,约有 1/3 的钒离子从钒层迁入缺锂层,形成电化学活性很小的有缺陷的岩盐结构,从而破坏了锂离子扩散用的二维平面,且锂离子的嵌入不能再生原有的层状结构。

2.2.3 LiNiO_2

层状的 LiCoO_2 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 已经商业化使用,但是由于 Co 有毒而且价格较高,所以出现了 LiNiO_2 电极。镍与钴的结构相似,价格比钴低,因此 LiNiO_2 是继 LiCoO_2 后研究较多的层状化合物^[9]。

LiNiO_2 具有两种结构变体:立方型 LiNiO_2 (Fm3m) 和六方形 LiNiO_2 (R-3m),只有六方形的 LiNiO_2 (R-3m) 化合物才具有电化学活性。

层状的 LiNiO_2 和 LiCoO_2 具有相同的结构,属于 $-\text{NaFeO}_2$ 的岩盐结构,同为 R-3m 空间群, Li^+ 层和 Ni^{3+} 层交替排布,氧成密堆积排列,Li 和 Ni 分别占居氧八面体的中心。在电池工作中,由 Li^+ 脱出和嵌入来产生和弥补空位。当 Li^+ 嵌入和脱出时,即在充放电过程中, Li_xNiO_2 会发生 4 个阶段的相变,如图 1 所示^[15]。(1) 0.75 $< x < 1$ 区间内, Li_xNiO_2 为菱面体相 R1;(2) 0.5 $< x < 0.75$ 区间内, Li_xNiO_2 转变为单斜晶相 M;(3) 0.3 $< x < 0.5$ 区间内, Li_xNiO_2 重新出现一个新的单斜晶相 R2;(4) 0 $< x < 0.3$ 区间内, Li_xNiO_2 先是出现一个菱面体相 R3,进而又出现六方相 H4。

现在对于 0.5 $< x < 0.75$ 这个范围还有争论,出现该现象的原因有待进一步考证。另外当 0 $< x < 0.3$ 时又出现的菱面体相 R3,虽然很稳定,但是由于这时电池的参数会发生巨大的变化,所以, x 限制在 0.3~1 之间。

LiNiO_2 目前最大容量为 150 mAh/g,工作电压范围 2.5~4.1 V,不存在过充电和过放电的限制。 Li^+ 嵌入与脱嵌通常发生在 $x = 0.4$,在此范围内 Li_xNiO_2 的晶胞体积减少约 2.7%,这种变化使得 Li^+ 在该电极上的嵌入和脱嵌有良好的可逆性。

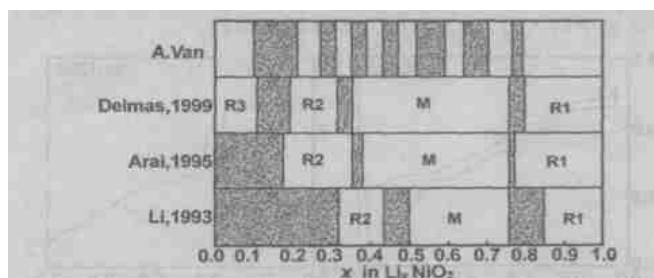


图1 Li_xNiO_2 的相图^[15] (白色和灰色分别表示单相和两相区域)

Fig 1 Phase diagrams of Li_xNiO_2 ^[15] (white and gray areas denote, respectively, single and two phase)

对于 LiNiO_2 来说,合成时易形成非化学计量比的 $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ 。这是因为稳定的二价 $z\text{Ni}^{2+}$ 离子倾向于占据 Li^+ 的位置而形成 $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{2+})_{\text{interslab}}(\text{Ni}_z^{2+}\text{Ni}_{1-z}^{3+})_{\text{slab}}\text{O}_2$ 非化学计量比的化合物。合成化学计量比的 LiNiO_2 化合物所需要的苛刻制备条件成为阻碍其实现商业化应用的主要因素之一^[26]。由于 LiNiO_2 的合成易生成非计量比的产物,导致脱嵌过程中的结构塌陷,造成较大的第一次循环容量损失;脱嵌过程包含多次相变,相变的过程中的结构变化降低电极长期循环的稳定性,导致电极容量的衰退和寿命的缩短。高脱锂状态下热稳定性差,自身易分解并氧化分解电解质,放出气体和热量,带来安全性问题。所以, LiNiO_2 正极材料存在其自身的实用化困难。要解决这些问题,一方面必须通过优化合成条件,改善合成方法;另一方面可以通过掺杂少量的其它元素来改善电极材料的性能。锂镍钴氧化物是目前研究最多的掺杂型锂镍氧化物,其结合了锂镍氧化物和锂钴氧化物的优势,表现出良好的电化学性能^[27]。

2.2.4 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$

与 LiNiO_2 和 LiCoO_2 的层状结构类似,空间群为 $R\bar{3}m$,与 LiCoO_2 和 LiNiO_2 相比, $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 系统具热力学稳定性好,循环性能优良,容量较高(介于 LiNiO_2 和 LiCoO_2 之间),价格较便宜,污染较小,制备容易等特点。

$\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 是最有希望代替 LiCoO_2 系统的正极材料之一,对其研究日趋成熟,正逐步实现商品化和实用化, $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 用于 4V 电池,固相合成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 初始放电容量达 180mAh/g ,多次循环后,可逆容量还保持在 158mAh/g ^[11]。

$\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 通常通过固相反应合成,现今对 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 系统的研究热点集中在锂镍不同配比时,材料的电化学性能。

本课题组利用溶胶-凝胶法,以硝酸盐为原料,合成了 $x = 0.75, 0.8, 0.825$ 的锂电池正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$,并初步测试了这些材料的电化学性能。其首次充放电性能曲线如图 2 所示。从其性能来看,锂电池循环性能以及其容量的大小主要取决于其层状结构的好坏,还有 Ni 占据 3a 位置的量。

2.2.5 LiMn_2O_4

LiMn_2O_4 属于尖晶石结构,其中氧呈现的是立方紧密堆积结构,锂占据四面体的间隙位置(8a),而锰则占据立方堆积的八面体间隙的位置上(16d),锂可以从 LiMn_2O_4 骨架提供的二

维隧道中进行脱嵌^[28]。近来,人们发现了具有层状结构的 LiMnO_2 ^[29],可用作 4V 电池正极,该结构为锂离子的脱嵌提供三维隧道,相对尖晶石结构而言,其脱嵌更容易,扩散系数也较大,在 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 充放电电流下,有 95% 的锂离子参与脱嵌反应,初始比容量高达 270mAh/g ;而在 $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 充电电流下,起初始比容量接近 200mAh/g ^[30],因而这种层状结构的 LiMnO_2 正日益引起人们的注意。

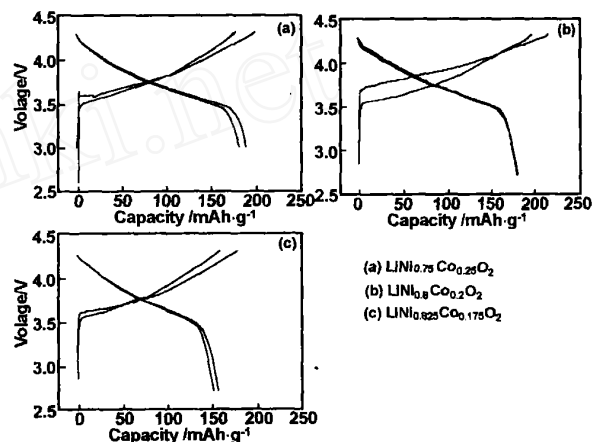


图2 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 首次循环充放电曲线

Fig 2 Charge-discharge curves and cycling performance curve of a $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ sample

3 锂离子电池正极材料的理论计算研究

研究与开发新型的电池正极材料是锂电池研究的一项重要内容,由于锂离子电池特殊的工作原理,理论上能脱嵌锂的物质虽然很多,但是由于受到合成技术,试验条件以及该物质是否存在常温下稳定存在,是否存在环境污染还有价格等等多方面的限制,能实际应用的物质并不多。这就导致了实验时将消耗大量的人力,物力和财力。那么寻求一种既能对实验结果进行解释,又可以对材料的性能和稳定性进行预测的理论计算方法,已经引起了越来越多的人们的关注。

近年来人们在将第一原理应用于研究锂离子正极材料方面取得了很大的进展。由于第一原理可以计算物质处于基态 ($T = 0\text{K}$) 时一系列构型如不同的 Li 成分,不同的 Li-空位排列的总能量,在第一原理计算出有限个空位基态能的基础上,利用束集展开方法而准确确定任何 Li-空位排列总能量,然后利用蒙特卡罗方法,计算出非基态自由能,热力学特性和平衡相图。计算时应用最多的是 VASP 软件包^[33-35],主要计算内容包括形成能、相图和电压,以下分别简要介绍一些代表性的结果^[15-17,32]。

3.1 形成能的计算

对于同一种组分可以有不同的空间构型,通过计算可以得出每一种空间构型的形成能,如果形成能为负值,说明该结构稳定,不会产生分相。将每一种成分的形成能的最低点用直线连接起来就可以得到其基态能-成分曲线。能量的最低点也就是其在该成分下的最稳定状态,这种状态的空间结构可能在实际合成过程中很难得到或者是根本不存在的,但是它为实际试验提供了一定的理论方向。例如:利用 VASP 计算得出 LiCoO_2 和

Li_xNiO_2 ^[15-17,21]形成能-成分曲线,如图3所示。

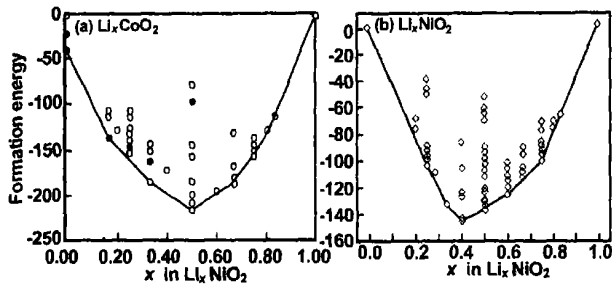


图3 理论计算出的成分-自由能曲线

Fig 3 The formation energies as calculated with the pseudopotential method of different Li-vacancy arrangements

3.2 相图的计算

通过计算形成能以及不同温度下的基态能,可以进一步得到相图。从而为实际试验提供了很好的理论依据。 Li_xCoO_2 和 Li_xNiO_2 的相图如图4所示。由于第一原理计算方法利用了局部密度近似及忽略了某些能量,所以计算出的相图与实际试验中相变产生的温度值出现了差异,也就是说利用第一原理计算方法可以预测相图的形貌,而不能准确地预测相变温度。

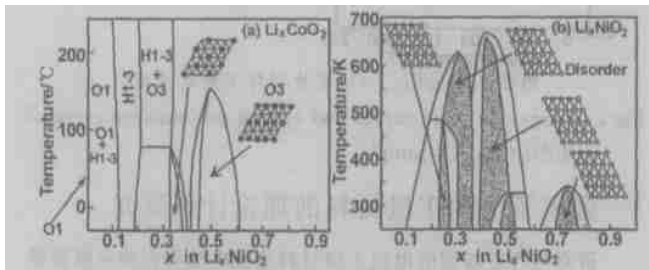


图4 理论计算的相图

Fig 4 The calculated phase diagram

3.3 电压的计算

利用形成能和成分的函数关系,可以进一步得出材料的电压和成分之间的关系,从而预测出材料的充放电电压,以及该种材料在实际应用中的可行性^[40]:

$$V = \frac{E_{\text{total}}(\text{Li}_x\text{X}) - E_{\text{total}}(\text{Li}_{x-1}\text{X})}{x} + E_{\text{total}}(\text{Li}) \quad (1)$$

式中 V 为电池电压, E_{total} 为形成能。由于在计算时采用了一些近似处理,如:计算形成能的时候,采用的局域密度近似的方法忽略了一些能量,而且 Li 在脱嵌或嵌入过程中的反应物和终端产物是两个固态相,考虑的是 Li 嵌入或脱嵌的拓扑反应^[41],等等,所以和实际试验值会有一些出入,但是为实际应用提供了参考。图5比较了通过试验和计算分别获得的 Li_xNiO_2 的电压-成分曲线。

3.4 晶体结构参数及价态的计算

利用 VASP 还可以计算材料的晶体结构参数,态密度(DOS)等^[32]。例如对于 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 而言通过对晶胞结构参数、键长和态密度的计算,可以判断出在不同 x 值时, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中各个元素的价态,以及 Ni 是否会有 Jahn-Teller 现象发生。由于 Ni 离子一旦发生 Jahn-Teller 现象,对锂电池正极材料带来很大的不可逆能量损失,对其性能会有很大的影响。所以这对于研究锂电池充放电工作原理有很大的

帮助。可以通过理论预测来指导实际应用,从而避免一些现象的发生。这样对于开发新的高性能电池材料提供了方便,减少了试验中的人力、物力和财力等方面的消耗。

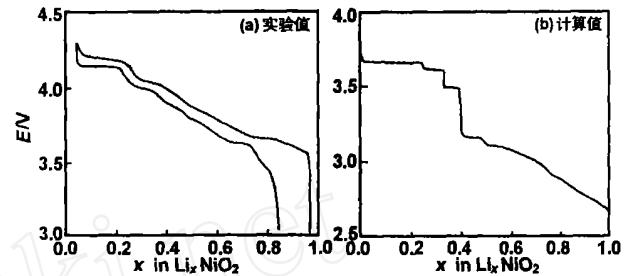


图5 Li/LiNiO_2 电压成分曲线的实验值和计算值的比较^[16]

Fig 5 Comparison between the experimental and calculated voltage-composition curves of a Li/LiNiO_2 cell^[16]

4 研究展望

目前锂离子电池的负极材料的性能已经达到很高的水平,但是对于正极材料而言,由于其特殊的工作原理,对材料的层状结构要求比较高,而且其在合成过程中很容易出现非化学计量的化合物,所以现在它的比容量还是比较偏低,因此正极材料需要进一步优化,其化学成分及其结构的表征方面有待进一步提高。虽然 Li_xNiO_2 和 Li_xCoO_2 以及其掺杂化合物作为电池的正极材料具有比容量大、价格低等优点,但是其合成条件要求比较苛刻,由于 Ni 的存在,使得在合成过程中很容易出现非计量的化合物,而且镍离子很容易进入锂离子的位置,这就使材料的性能降低,所以寻找宽松的合成条件以及合适的物质来替代镍,改善其循环性能,提高安全性能仍将是以后研究的主要方向。

在 Li_xMO_2 中加入掺杂元素,可以提高电池的充放电电压,提高循环性能,减少电池的容量损失,提高稳定性等。但是加入的元素不同、加入的量不同,都会使材料具有不同的性能,因此通过理论计算方法来预测材料的性能和指导新型正极材料的探索,对高性能电池正极材料的研究具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 周恒辉,慈云祥,刘昌炎.[J].电化学进展,1998,10(1):85-94.
- [2] Winter M, Besenhard J O, et al. [J]. J Adv Mater, 1998, 10: 742-750.
- [3] 唐致远,等.锂离子电池的正极活性材料 LiCoO_2 新方法[P].中国专利:99111157,1999-10-20.
- [4] Amatucci G G, et al. [J]. J Solid State Ionics, 1996, 84: 169.
- [5] Jaephil C, Sook J H, Chul P Y, et al. [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147: 15-20.
- [6] Tennakaon T M N, Gøðan L, Bill B. [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 2296-2301.
- [7] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M. [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140: 1862-1870.
- [8] Zhecheva E, Stoyanova R. [J]. Gorova Metal Chem Mater, 1996, 8: 1429-1435.
- [9] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M. [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140: 1159-1167.
- [10] Dahn J R, Fuller E W, Obrovac Metal. [J]. J Solid State Ionics, 1994, 69: 265-270.
- [11] Kim Dong-Won, Sun Yang-kook. [J]. J Solid State Ionics, 1998,

- 111:243-252.
- [12] Ceder G, Van der Ven A. [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45: 131-150.
- [13] Ceder G, Chiang Y M, Sadoway D R, et al. [J]. *Nature*, 1998, 392:694-695.
- [14] Delmas C, Menetrier M, Croguennec L, et al. [J]. *J Inorg Mater*, 1999, 1: 11.
- [15] Van der Ven A, Aydinol M K, Ceder G. [J]. *Physical Review B*, 1998, 58(6): 2975-2987.
- [16] Arroyo de Dompablo M E, Van der Ven A, Ceder G. [J]. *Physical Review B*, 2002, 66: 64-112.
- [17] Arroyo de Dompablo M E, Ceder G. [J]. *J Jour of Power Sources*, 2003, 119-121: 654-657.
- [18] Benedeka R, Thackeraya M M, Yang L H. [J]. *J Jour of Power Sources*, 1999, 81-82:487-490.
- [19] Benco L, Barras J L, Atanasov M, et al. [J]. *J Solid State Ionics*, 1998, 112:255-259.
- [20] 李阳兴, 姜长印, 万春荣, 等. [J]. *无机材料学报*, 1999, 14(4):
- [21] Koksbang R, Barker J, Shi H, et al. [J]. *J Solid State Ionics*, 1996, 84:1-21.
- [22] Desilvestro J, Haas O. [J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137:5-22.
- [23] Thackeray M M, Rossouw M H, Gummow R J, et al. [J]. *Electrochem Acta*, 1993, 38:1259-1267.
- [24] Reimers J N, Dahn J R. [J]. *J Electrochem Soc*, 1992, 139:2091-2097.
- [25] Gummow R J, Liles D C, Thackeray M M. [J]. *Mater Res Bull*, 1993, 28:235-246.
- [26] 林传刚, 李晓干, 仇卫华. [J]. *北京科技大学学报*, 2001, 23(2): 114-117.
- [27] 刘汉三, 杨勇, 张忠如, 等. [J]. *电化学*, 2001, 7(2): 145-153.
- [28] Gao Yuan, Dahn J R. [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143:100-114.
- [29] Robert Armstrong A, Bruce Peter G. [J]. *Nature*, 1996, 381:499-500.
- [30] Vitins G, West K. [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144:2587-2592.
- [31] 李运姣, 王晨生, 孙召明. [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2002, 30(1): 38-41.
- [32] Hwang B J, Tsai Y W, Carlier D, et al. [J]. *Chem Mater*, 2003, 15:3676-3682.
- [33] Kresse G, Furthmuller J. [J]. *Phys Rev*, 1996, B54: 11169-11186.
- [34] Vanderbilt V. [J]. *Phys Rev*, 1990, B41: 7892-7895.
- [35] Kresse G, Hanfer J. [J]. *J Phys: Condens Matter*, 1994, 6: 8245-8257.
- [36] Wolverton C, Zunger A. [J]. *Phys Rev*, 1998, B57: 2242-2252.
- [37] Singh D J. *Planewaves [M]. Pseudopotentials and the LAPW Method* (kluwer, Boston), 1994.
- [38] Hohenberg P, Kohn W. [J]. *Phys Rev*, 1964, B136: 864-871.
- [39] Kohn W, Sham L J. [J]. *Phys Rev*, 1965, A140: 1133-1138.
- [40] Courtney I A, et al. [J]. *Phys Rev*, 1998, B 58:15583.
- [41] Courtney I A, et al. [J]. *Phys Rev*, 1998, B 56:1354

Recent progress in cathode materials for Li-ion batteries

HE Hui¹, CHENG Xuan², ZHANG Ying¹, YANG Yong²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Dep. of Chemistry, State Key Lab. for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: It has become one of important topics to research and develop the cathode materials for lithium (Li) ion batteries. Current investigations focused mainly on three types of Li-rich metal oxides, LiCoO₂, LiNiO₂ and LiMn₂O₄. In this article, the synthesis methods of cathode materials for Li-ion batteries were summarized. The structures and electrochemical performances of several different cathode materials were compared. The characteristics and problems associated with the cathode materials were pointed out. In addition to provide a brief overview of the current research activities in the field of cathode materials, the progress in the field via a computational approach was also reviewed. The formation energy, phase diagram, voltage, crystal structural parameter and density of state can be calculated using VASP software package.

Key words: Li-ion battery; cathode material; synthesis method; the first-principle

(上接第 666 页)

- [4] Sun Z G, et al. [J]. *J Appl Phys*, 2003, 93(10):L6930.
- [5] 吴坚, 等. 第 11 届全国磁学和磁性材料会议论文集[C]. 湖南:长沙, 2002. 128.
- [6] 赵莉娟, 等. 第 11 届全国磁学和磁性材料会议论文集[C]. 湖南:长沙, 2002. 132.
- [7] Gubbiotti G, et al. [J]. *J Appl Phys*, 2003, 93(10):7607.
- [8] Skomski R, et al. [J]. *J Appl Phys*, 2003, 93(10):7604.
- [9] 朱青, 等. 第 11 届全国磁学和磁性材料会议论文集[C]. 湖南:长沙, 2002. 237.
- [10] 谭春林, 等. 第 11 届全国磁学和磁性材料会议论文集[C]. 湖南:长沙, 2002. 234.

New progress of magnetic functional materials in 2002 ~ 2003

LI Guo-dong

(Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China)

Abstract: This summarized paper began to write in 1994 and has been written in every year. In this year it consists of (1) ferrite material with high permeability, (2) new rare earth-transition metal magnetic material, (3) special magnetic property of Mn oxide with perovskite structure, (4) spin-wave mode in submicron magnetic dots and magnetic nanowire, (5) new manufacture technology of Nd-Fe-B system magnetic material.

Key words: ferrite; magnetic material; Mn oxide; nano-magnetic property; permanent magnetic material