

动力锂离子电池正极材料的研究评述

伊廷锋¹, 岳彩波¹, 朱彦荣¹, 诸荣孙¹, 胡信国²

(1. 安徽工业大学, 安徽 马鞍山 243002)

(2. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 通过衡量锂离子电池正极材料的安全性, 认为 LiMn_2O_4 和 LiMPO_4 可以作为动力电池的正极材料, 综述 LiMn_2O_4 和 LiMPO_4 正极材料的研究现状, 重点对各种材料的合成、结构和性能进行总结和探讨。从目前来看, LiMn_2O_4 仍然是主流的动力电池正极材料, 但从长远来看, LiMPO_4 特别是 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 是动力锂电池正极材料的发展趋势。

关键词: 动力锂离子电池; 正极材料; LiMn_2O_4 ; LiFePO_4 ; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1687-06

锂离子电池因其具有比能量大、自放电小、质量轻和环境友好等优点而成为便携式电子产品的理想电源, 也是未来电动汽车和混合动力汽车的首选电源。因此, 锂离子电池及其相关材料已成为世界各国科研人员的研究热点之一。其中正极材料由于其价格偏高、比容量偏低而成为制约锂离子电池被大规模推广应用的瓶颈^[1]。此外, 和负极材料相比, 正极材料能量密度和功率密度低, 并且也是引发动锂离子电池安全隐患的主要原因。虽然, 锂电池的保护电路已经比较成熟, 但对于电池而言, 要真正保证安全, 正极材料的选择十分关键。目前, 在锂离子电池中使用量最多的正极材料有以下几种: 层状的钴酸锂(LiCoO_2)和镍钴锰酸锂($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$)、尖晶石锰酸锂(LiMn_2O_4)以及不同聚阴离子型的正极材料(LiMPO_4)。但是, 作为动力电池正极材料, 其安全性尤为重要, 正极材料的发展主要集中体现在寻求高能量密度、高功率密度、环境友好和价格便宜的电极材料。本文综述了各类动力锂离子电池正极材料的结构和性能的特点, 并对其应用和发展前景做了评述。

1 衡量正极材料安全性主要标准

1.1 充电时形成枝晶的难易程度

基于循环性地考虑, LiCoO_2 材料的实际使用容量只有其理论容量的 1/2, 即使用钴酸锂作为正极材料的锂离子电池在正常充电结束后, LiCoO_2 中的 Li^+ 将还有剩余。可用以下的简式表示: $\text{LiCoO}_2 \rightarrow 0.5\text{Li}^+ + \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ (正常充电结束)。此时如果充电电压继续升高, 那么 LiCoO_2 正极材料中剩余的 Li^+ 将会继续脱嵌,

游向负极, 而此时负极材料中能容纳 Li^+ 的位置已被填满, Li^+ 只能以金属的形式在其表面析出。一方面, 金属锂的表面沉积非常容易聚结成枝杈状锂枝晶, 从而刺穿隔膜, 造成正负极直接短路; 金属锂非常活泼, 会直接和电解液反应放热; 另外, 金属锂的熔断相当低, 即使表面金属锂枝晶没有刺穿隔膜, 只要温度稍高, 比如由于充放电引起的电池升温, 金属锂将可能会溶解, 从而将正负极短路, 造成安全事故。总之, 钴酸锂材料在充电电压过高的时候, 比如保护板失效的情况下, 造成的破坏性将非常大。镍钴锰酸锂和钴酸锂一样, 为保证其循环性, 实际的使用容量也远低于其理论容量, 在充电电压过高的情况下, 也存在内部短路的安全隐患。与之不同的是, LiMn_2O_4 在正常充电结束后, 所有的 Li^+ 都已经从正极嵌入了负极。反应式可写作: $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- + 2\text{MnO}_2$ 。此时, 即使电池进入了过充状态, Li^+ 继续脱嵌, 尖晶石 LiMn_2O_4 转变为层状 LiMnO_2 , 因此避免了金属锂的析出, 减少了电池内部短路的隐患, 增强了安全性。

1.2 氧化-还原温度

氧化温度是指材料发生氧化还原放热反应的温度, 是衡量材料氧化能力的重要指标, 温度越高表明其氧化能力越弱。表 1 列出了主要的 4 种正极材料的氧化放热温度。表 2 为几种主要锂离子电池正极材料比较一览表^[2-5]。

从表中可以看出, 钴酸锂和镍钴锰酸锂很活泼, 具有很强的氧化性。由于锂离子电池的电压高, 而且使用的是非水的有机电解质, 这些有机电解质具有还原性, 会和正极材料发生氧化还原反应并释放热量,

收稿日期: 2008-09-22

作者简介: 伊廷锋, 男, 1979 年生, 博士, 副教授, 安徽工业大学化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243002, 电话: 0555-2311807, E-mail: tfyhit@163.com

正极材料的氧化能力越强，其发生反应就越剧烈，越容易引起安全事故。而LiMn₂O₄和LiFePO₄具有较高的氧化放热温度，其氧化性弱，或者说热稳定性要远优于钴酸锂和镍钴酸锂，因此具有更好的安全性。此外，由表2可以看出，LiMn₂O₄和LiFePO₄虽然理论容量相对较低，但其具有较高的实际容量；Li₃V₂(PO₄)₃具有最高的理论容量，实际放电容量也非常高。尽管LiFePO₄的电子电导率相对较低，但有报道^[6]表明采用10%超磷碳+5%PVDF包覆了85%活性材料(LiFePO₄)，可以获得很好的室温导电性，其值为3 × 10⁻³ S·cm⁻¹，超过了LiCoO₂和LiMn₂O₄。由上述综合分析可知：钴

酸锂和包括镍钴锰酸锂是极不适合用在动力型锂离子电池领域的，而LiMn₂O₄和LiFePO₄更适合作为动力锂电池正极材料。

表 1 4种正极材料的氧化放热温度

Table 1 Oxidative exothermic temperature of the main four

kinds of cathode materials	
Cathode materials	Oxidation temperature/°C
LiCoO ₂	~150
LiCo _x Ni _y Mn _z O ₂	~180
LiMn ₂ O ₄	~250
LiFePO ₄	>400

表 2 几种主要锂离子电池正极材料比较一览表

Table 2 Comparison of several kinds of cathode materials for lithium ion battery^[2-5]

Cathode material	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃
Operating voltage / V	About 3.6	About 3.8	About 3.6	About 3.5	3.6~4.6
Theoretical capacity / mAh·g ⁻¹	274	275	148	170	332 (x=5) 197 (x=3)
Actual capacity /mAh·g ⁻¹	130~150	150~220	110~130	135~153	120~150(x=3)
High rate discharge performance	Good	-	Good	Good	Good
Electric conductivity / S·cm ⁻¹	10 ⁻³	-	10 ⁻⁵	10 ⁻⁹	10 ⁻⁷
Cycle life	>500	-	>500	>500	>500

2 尖晶石锰酸锂正极材料

LiMn₂O₄系列材料以其原料资源丰富、成本低廉、安全性好、无环境污染、制备容易等优点，而一度成为动力锂离子电池正极材料的希望，但由于其在充放电过程中会发生Jahn-Teller效应，导致温度高于55℃时，材料结构发生变形，且晶体中的Mn³⁺会发生歧化反应，生成的Mn²⁺溶解于电解质中使电极活性物质损失，容量衰减很快，这些都阻碍了对LiMn₂O₄进一步的研究、开发和应用。LiMn₂O₄易于合成，用于合成它的方法比较多，如高温固相合成法^[7]、机械化学合成法^[8]、Pechini法及简化的Pechini法^[9]、溶胶-凝胶法^[10]、共沉淀法^[11]、水热法^[12]、喷雾干燥法^[13]、燃烧法^[14]、复合碳酸盐法^[15]、熔盐法^[16]、超声辅助法等^[17]等。

高温固相法是最早用于制备尖晶石LiMn₂O₄的方法，特点是合成时间较长，产物均匀性稍差，但该方法工艺简单，易于实现工业化。溶胶-凝胶和Pechini法制备的材料具有优良的电化学性能，合成的产物一般颗粒细小、容量高、循环性能好，但合成成本较高，故难以实际应用。共沉淀法的优点就在于反应过程比较容易控制，制得的产物一般颗粒细小而且均匀，电化学性能较好，不足之处就是在液相中一般需要不断调整Li、Mn的比例。超声辅助法能够得到物理及电化学性能优异的产物，其不足之处是在反应过程中采

用超声波等专用设备，增加了生产成本，阻碍了它的实际应用。喷雾干燥法的优点是其能在原子级别上使各种阳离子充分均匀混合，得到的产物颗粒可以达到纳米尺度，但产物的初始放电容量并不高。熔盐法的优点在于其操作比较简单，但由于煅烧温度一般比较高，能耗较大，阻碍了其实际应用。复合碳酸盐法的优点在于能够制得纳米级的产物，能够提高材料在高压区锂离子的嵌入/脱出时的结构稳定性，从而能够改善材料的循环性能；该方法的缺陷就是制备产物前驱体时，由于是在液相中操作，比较难以控制Ni、Mn元素的精确计量比，阻碍了它的实际应用。燃烧法的优点在于生产工艺简单，制备的产物比较纯净，具有纳米级颗粒，电化学性能优良，但合成原料一般采用有机试剂，成本较高，故难以实际应用。机械化学合成法是新兴的材料制备方法，用机械化学技术可以获得在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。机械化学法与适当的成形技术结合是开发新型锂离子电池材料的重要途径。由此可见，各种制备方法均有其利弊，有待广大科研工作者对各方法的制备条件作进一步的改善，取长补短，以达到材料制备的最佳效果。

总之，人们通过优化反应条件及改进合成方法等途径来改善LiMn₂O₄材料的性能取得了一定成效，但并不能从根本上解决LiMn₂O₄多次循环后的容量损失

问题。要提高其电化学性能单独开展该方面的工作有一定局限性。采用少量离子对锰离子进行掺杂,可以抑制 Jahn-Teller 效应的发生,有效提高电极的循环寿命,抑制容量的衰减。 LiMn_2O_4 的掺杂与改性主要分为 3 种: (1) 仅提高 Mn 元素的平均价态,抑制 Jahn-Teller 效应,主要掺杂 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 以及稀土离子等。这类离子少量掺杂,可以提高电池的循环性能和高温性能^[18]。(2) 提高 Mn 元素的平均价态,增强尖晶石结构的稳定性。这类离子主要包括 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} , 由于这类离子的离子半径与 Mn 离子半径差别不大,其 M-O 键键能一般比 Mn-O 键键能大,增强了晶体结构,抑制了晶胞的膨胀和收缩。因此,掺杂量较大时基本上不改变尖晶石结构,掺杂量较高时,显著提高了锰酸锂的充放电电压平台,可达 5 V 左右,从而提高了电池的能量密度^[19]。(3) 提高 Mn 元素的平均价态,但容易形成反尖晶石结构,掺杂量较大时,导致尖晶石结构破坏,这类离子主要包括 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 。它们部分取代四面体 8a 位置的 Li^+ ; 掺杂量较少时,电池可逆容量稍有降低,而循环性能明显提高^[20]。

3 LiMPO_4 正极材料

3.1 LiFePO_4 材料

橄榄石型磷酸亚铁锂(LiFePO_4)具有 $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论容量和 3.5 V 左右的充放电电压平台。与传统的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 等正极材料相比,制备 LiFePO_4 的原料来源广泛、价格低廉、对环境友好,用作正极材料时具有热稳定性好、循环性能优良、安全性高等突出特点,被认为是用作动力锂离子电池的安全正极材料。 LiFePO_4 的合成方法有高温固相法^[21]、水热法^[22]、微波法^[23]、凝胶-溶胶法^[24]、碳热还原法^[25]、共沉淀法^[26]等。高温固相法具有工艺简单、易实现工业化、制备条件容易控制的优点;但合成的样品物相不均匀、晶体尺寸较大、粒度分布范围宽、且煅烧时间长、使用保护气体、成本较高。水热法容易控制晶型和粒径,物相均一、粉体粒径小、过程简单,其缺点是需要高温高压设备、造价高。微波法设备简单、加热温度均匀、易于控制、所需时间短,但工业化生产的困难较大。凝胶-溶胶法制备的样品化学均匀性好、热处理温度低、粒径小且分布窄、反应过程易于控制、设备简单。其缺点在于干燥收缩大、工业化生产难度较大、合成周期较长、制备的过程较复杂。碳热还原法避免了反应过程中 Fe^{3+} 可能氧化为 Fe^{2+} , 使合成过程更为合理,但反应时间仍相对过长,产物一致性要求的控制条件更为苛刻。采用共沉淀法可使溶解过程中原料间

均匀分散,前驱体可实现低温合成,但反应后需沉淀、过滤、洗涤等,工艺过程较长。 LiFePO_4 被认为是锂离子电池的理想正极材料,但是其电导率低是其成为新一代锂离子电池正极材料的主要障碍。应用碳包覆、金属包覆及金属掺杂的方法可提高其电导率和高倍率放电性能;改善其合成方法,制备球形 LiFePO_4 材料可显著提高其振实密度,增大其体积比容量,进一步满足其用于大型移动电源中,这就需要研究工作者做好进一步的研究和开发工作。

3.1.1 添加导电材料

LiFePO_4 导电性的提高,可通过添加导电材料来实现。主要用碳或金属包覆。在 LiFePO_4 中分散或包覆导电碳,一方面可增强粒子与粒子之间的导电性,减少电池的极化;另一方面它还能能为 LiFePO_4 提供电子隧道,以补偿 Li^+ 脱嵌过程中的电荷平衡,这已成为研究者首选的 LiFePO_4 改性方法^[27]。

3.1.2 掺杂金属元素

利用碳和金属粒子等导电物质分散或包覆的方法,主要是改变了粒子与粒子之间的导电性,而对 LiFePO_4 颗粒内部的导电性却影响甚微,当 LiFePO_4 颗粒的尺寸不是足够小的时候($<200 \text{ nm}$),要得到大电流、高容量的充放电性能仍比较困难。但金属掺杂却是通过制造材料晶格缺陷从而有效地调节材料导电性能的一种很好的途径^[28]。

3.1.3 制备球形 LiFePO_4

高比能量锂离子电池要求正极材料有高堆积密度和高体积比容量。粉体材料的堆积密度与粉体颗粒的形貌、粒径及其分布密切相关。不规则形状的粉体粒子混合时有严重的团聚和粒子架桥现象,颗粒堆积填充时粒子间存在较大的空隙,粉体堆积密度较低。规则的球形粒子堆积填充时,粒子间接触面小,没有团聚和粒子架桥现象,粒子间的空隙较少,粉体堆积密度较高。因此,通过正极材料粉体颗粒的球形化是提高材料堆积密度和体积比容量的有效途径^[29]。

3.2 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有与 LiCoO_2 同样的放电平台和能量密度,而 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的热稳定性、安全性远远优于 LiCoO_2 , 也好于 LiMn_2O_4 。与 LiFePO_4 相比,具有单斜结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 化合物,不仅具有良好的安全性,并且具有更高的 Li^+ 扩散系数、放电电压和能量密度^[30]。这样, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 被认为是比 LiFePO_4 更好的正极材料,并被看成是电动车和电动自行车锂离子电池最有希望的正极材料^[31]。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有单斜和菱方两种晶型^[32]。由于单斜结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有更好的锂离子脱嵌性能,因此研究较多的是单斜结构的

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。对于单斜的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ， PO_4 四面体和 VO_6 八面体通过共用顶点氧原子而组成三维骨架结构，每个 VO_6 八面体周围有6个 PO_4 四面体，而每个 PO_4 四面体周围有4个 VO_6 八面体。这样就以 $(\text{VO}_6)_2(\text{PO}_4)_3$ 为单元形成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 三维网状结构，锂离子存在于三维网状结构的空穴处。从 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的结构分析可知， PO_4^{3-} 结构单元通过强共价键连成三维网络结构并形成更高配位的由其它金属离子占据的空隙，使得 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料具有和其它正极材料不同的晶相结构以及由结构决定的突出的性能。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 由 VO_6 八面体和 PO_4 四面体通过共顶点的方式连接而成，因为聚阴离子基团通过V-O-P键稳定了材料的三维框架结构，当锂离子在正极材料中嵌脱时，材料的结构重排很小，材料在锂离子嵌脱过程中保持良好的稳定性。但是，由于 VO_6 八面体被聚阴离子基团 PO_4 分隔开来，导致单斜结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的电子电导率只有 $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 数量级^[33]，远低于金属氧化物正极材料 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的V可以有4种变价，所以理论上5个锂离子可以在材料中嵌脱，理论容量高达 $332 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

目前， $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的合成方法有高温固相法、碳热还原法、溶胶-凝胶法、微波法等，这些方法各有优缺点。高温固相法是指固体直接参与化学反应并引起化学变化，同时至少在固体内部或外部的一个过程中起控制作用的反应。此法工艺简单、制备条件容易控制和工业化，是制备锂离子电池正极材料比较成熟的方法。高温固相法的缺点是产物颗粒不均匀、晶形不规则、粒晶分布范围广、纯度低、电性能差、实验周期长，用纯 H_2 作为还原剂成本高，并且在操作时由于 H_2 的易燃易爆性质而非常危险。其中焙烧温度是影响产物性能的主要因素之一，焙烧温度的降低，有利于减小产物的粒径，增大比表面积，从而提高产物性能。经过改进，对原料进行机械球磨或气流粉碎，在很大程度上减小了起始物的粒径大小，提高了粒径的均匀程度，这些手段均有效地提高了产物的电化学稳定性、比容量以及循环性能^[31,34]。碳热还原法将高温固相法中的还原剂 H_2 改为C，大大提高了制备过程的安全性。碳热还原法向原料中加入过量的C，不但可以作为还原剂，同时过量的C还可以作为导电剂，提高材料的电子电导率，从而提高其电化学性能。同为固相法，所采用的以C为还原剂比文献报道的以纯 H_2 作为还原剂更具可行性，更适合于工业化批量生产^[35]。溶胶-凝胶法前驱体溶液化学均匀性好，热处理温度低，能有效提高合成产物的纯度以及结晶粒度，反应过程易于控制，但干燥收缩大，合成周期长，工业化难度大^[36]。

微波法具有制备过程快捷，省去惰性气体保护，但是过程难于控制，设备投入较大，难于工业化^[37]。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料具有较高的锂离子扩散系数，允许锂离子在材料中快速扩散，但是 VO_6 八面体被聚阴离子基团分隔开来，导致材料只有较小的电子电导率。由此可见，制约 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 实用化的主要因素是材料的制备条件较苛刻以及材料的电子电导率较低。一系列研究表明，包覆、掺杂、机械化学活化或者采用低温合成技术均可有效改善材料的电导率，提高材料的充放电循环性能。通过对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的表面碳包覆改善材料的导电性、提高容量和提高材料放电电位平台。包覆碳可以使材料颗粒更好地接触，从而提高材料的电子电导率和容量。包覆碳结合机械化学活化预处理使得碳前驱体可以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^[35,36]。碳掺杂或包覆能显著提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学性能，其原因可能为：(1) 有机物在高温惰性的条件下分解为碳，从表面增加其电导性；(2) 产生的碳微粒达纳米级粒度，可细化产物粒径，扩大导电面积，对 Li^+ 扩散有利；(3) 碳起还原剂的作用避免 V^{3+} 被氧化。此外，评价锂离子电池正极材料的安全性和热稳定性，可以采用示差扫描量热试验。将处于充电状态下的正极材料取出，做DSC试验，研究该材料与电解液的反应的热稳定性。由 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的DSC曲线显示，尽管 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的热稳定性不如 LiFePO_4 的热稳定性，但与层状的镍酸锂、钴酸锂和锰酸锂相比， $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 仍具有非常好的热稳定性^[38]。

4 结 语

从目前情况来看， LiFePO_4 并不是主流的动力锂离子电池正极材料，动力型锂离子电池要求能够高倍率充放电，即大电流、短时间放出电能；动力锂离子电池的另一个要求是低温性能。从材料本身看来， LiFePO_4 目前还很难兼顾低温性能和轻便小巧的要求。从材料特性上看， LiFePO_4 的能量密度比较低，导致生产出来的电池体积较大； LiFePO_4 的电子电导率低，必须加入碳黑或进行改性才能够提高其电导率，但这样又会导致体积变大，增加电解液； LiFePO_4 在低温下电子电导率更低，其低温性能是其应用于动力电池的另一障碍。从技术成熟度上看，由于 LiFePO_4 在锂离子电池的应用时间远远短于 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 ，还停留在产品应用的初级阶段，需要经历一个由小到大的发展过程，所以目前不可能成为动力型锂离子电池的主流正极材料。但是，随着金属离子

掺杂 LiMPO_4 研究的不断深入, 其电导率可大幅度提高, 明显优于其它的材料^[39]。此外, 低廉的价格、优异的安全性使其特别适用于动力电池材料。磷酸盐特别是 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的出现是锂电池材料的一项重大突破, 是动力锂电池正极材料的发展趋势, 从而使锂离子电池成为更有竞争力的动力电池。

参考文献 References

- [1] Shi Zhicong (施志聪), Yang Yong(杨勇). *Progress in Chemistry* (化学进展)[J], 2005, 17(4): 604
- [2] Reimers J N, Dahn J R. *J Electrochem Soc*[J], 1992, 139(8): 2091
- [3] Tang Zhiyuan(唐致远), Lu Xinghe(卢星河), Zhang Na(张娜). *Chemistry*(化学通报)[J], 2005, 68(5): 321
- [4] Kawai H, Nagata M, Kageyama H et al. *Electrochim Acta*[J], 1999, 45(1~2): 315
- [5] Thackeray M. *Nature Materials* [J], 2002, 1(2): 81
- [6] Zhang Xinlong(张新龙), Hu Guorong(胡国荣), Peng Zhongdong(彭忠东) et al. *Battery Bimonthly*(电池)[J], 2003, 33(4): 252
- [7] Li Zhimin(李智敏), Luo Fa(罗发), Su Xiaolei(苏晓磊) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1382
- [8] Yi Tingfeng (伊廷锋), Wang Dianlong(王殿龙), Hu Xinguo(胡信国). *Modern Chemical Industry* (现代化工) [J], 2006, 26(6): 20
- [9] Wang G X, Bradhurst D H, Liu H K et al. *Solid State Ionics*[J], 1999, 120(1~4): 95
- [10] Yi T F, Dai C S, Hu X G et al. *J Alloys Compd*[J], 2006, 425(1~2): 343
- [11] Fan Y, Wang J, Ye X et al. *Mater Chem Phys*[J], 2007, 103(1): 19
- [12] Wu H M, Tu J P, Yuan Y F et al. *J Power Sources*[J], 2006, 161(2): 1260
- [13] Wu H M, Tu J P, Yuan Y F et al. *Materials Science and Engineering B*[J], 2005, 119(1): 75
- [14] Raja M W, Mahanty S, Ghosh P et al. *Materials Research Bulletin* [J], 2007, 42(8): 1499
- [15] Lee Y S, Sun Y K, Ota S et al. *Electrochem Commun* [J], 2002, 4(12): 989
- [16] Kim J H, Myung S T, Sun Y K. *Electrochim Acta* [J], 2004, 49(2): 219
- [17] Shen P, Huang Y, Liu L et al. *J Solid State Electrochem* [J], 2006, 10(11): 929.
- [18] Yi Tingfeng (伊廷锋), Hu Xinguo(胡信国), Gao Kun(高昆). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(S2): 9
- [19] Yi Tingfeng (伊廷锋), Hu Xinguo(胡信国), Gao Kun(高昆) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(9): 1350
- [20] Xiao L, Zhao Y, Yang Y et al. *Electrochim Acta* [J], 2008, 54(2): 545
- [21] Luo Shaohua(罗绍华), Tang Zilong(唐子龙), Lu Junbiao(卢俊彪) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1366
- [22] Franger S, Bourbon C, Rouault H et al. *J Power Sources* [J], 2003(119~121): 252
- [23] Masashi H, Katayama K, Azuma Y et al. *J Power Sources* [J], 2003(119~121): 258
- [24] Wang G X, Needham S, Yao J et al. *J Power Sources* [J], 2006, 159(1): 282
- [25] He Yushi(何雨石), Liao Xiaozhen(廖小珍), Ma Zifeng (马紫峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(9): 1644
- [26] Arnold G, Garche J, Hemmer R et al. *J Power Sources*[J], 2003(119~121): 247
- [27] Zhuang Dagao(庄大高), Zhao Xinbing(赵新兵), Xie Jian(谢健) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(1): 149
- [28] Teng T H, Yang M R, Wu S H et al. *Solid State Communications*[J], 2007, 142(7): 389
- [29] Ni J F, Zhou H H, Chen J T et al. *Mater Lett*[J], 2007, 61(4~5): 1260
- [30] Zhu Xianjun(朱先军), Liu Yunxia(刘云霞), Geng Liangmei(耿良梅) et al. *Battery Bimonthly*(电池)[J], 2007, 37(5): 390
- [31] Yin S C, Grondey H, Strobel P et al. *J Am Chem Soc*[J], 2003, 125(34): 10402
- [32] Morgan D, Ceder G, Saidi M Y et al. *Chem Mater*[J], 2002, 14(1): 4684
- [33] Yin S C, Strobel P S, Grondey H et al. *Chem Mater*[J], 2004, 16(8), 1456
- [34] Fu P, Zhao Y, Dong Y et al. *Electrochim Acta*[J], 2006, 52(3): 1003
- [35] Fu P, Zhao Y, Dong Y et al. *J Power Sources* [J], 2006, 162(1): 651
- [36] Li Y, Zhou Z, Ren M et al. *Electrochim Acta* [J], 2006, 51(4): 6498
- [37] Ying Jierong(应皆荣), Jiang Changyin(姜长印), Tang Changping(唐昌平) et al. *Rare Metal Materials and*

- Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(11): 1792 [39] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. *Nature Mater*[J], 2002, 2: 123
- [38] Saidi M Y, Barker J, Huang H *et al.* *J Power Sources*[J], 2003(119~121): 266

A Review of Research on Cathode Materials for Power Lithium Ion Batteries

Yi Tingfeng¹, Yue Caibo¹, Zhu Yanrong¹, Zhu Rongsun¹, Hu Xinguo²

(1. Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

(2. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: LiMn_2O_4 and LiMPO_4 can be used as cathode materials of power battery by judging the security of power lithium ion battery cathode material. Recent progresses on LiMn_2O_4 and LiMPO_4 cathode materials are reviewed. Emphasis is placed on the generalization and discussion between synthesis, structures and properties of the cathode materials. At present, the LiMn_2O_4 is the mainstreaming cathode material for power lithium ion battery. However, the LiMPO_4 , especial the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, is the trend of development for power lithium ion battery cathode materials in long term.

Key words: power lithium ion battery; cathode material; LiMn_2O_4 ; LiFePO_4 ; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Biography: Yi Tingfeng, Ph. D., Associate Professor, School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, P. R. China, Tel: 0086-555-2311807, E-mail: tfyihit@163.com