

第1節 正極活物質の表面改質による高容量・高耐久化・高安全化技術

はじめに

正極活物質の表面改質は、正極活物質自体の性能の不足を補完することを目的に為される。目的とする正極活物質の性能は、多項目にわたるが、究極的には、電池として、高容量、高出力、高耐久性、高安全性などの達成である。ある目的でなされた表面改質が、目的の性質以外の性質の向上に寄与することもあるし、想定外の副作用を呈することもある。そして、これらの効果の発現する部位は、改質した表面や界面のみに限定されず、活物質のバルク内部や、接する電解液の沖合にまで及んでいる。

表面改質のバルクへの効果としては、充放電サイクルに伴う結晶の収縮膨張の繰返しに伴う粒子の崩壊の緩和、昇温充電状態で酸素脱離の抑制、黒鉛負極の溶媒挿入還元による劈開の抑制などがある。

表面改質の電解液側への効果としては、その改質面上に成長する SEI の基板として、SEI の質と厚さに影響し、SEI 膜内のイオンの移動、SEI / 活物質界面での電荷移動の改善があり、インピーダンス解析等で推定できる。

表面改質の改質層の効果としては、 LiCoO_2 での Co^{2+} イオンや LiMn_2O_4 での Mn^{2+} イオンのような活物質の電解液への溶出の抑制の改善がある。さらに、改質層のバルク物性をそのまま利用する効果としては、電気導電性の乏しい活物質に導電性層を形成し導電性を付与したり、容量の高くない活物質に、容量の高い活物質を被覆して高容量化することがある。

本報では、以上のような効果を得るために、既に実用されている正極活物質の LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 について、どのような材料の組合せが検討されているかについて報告する。

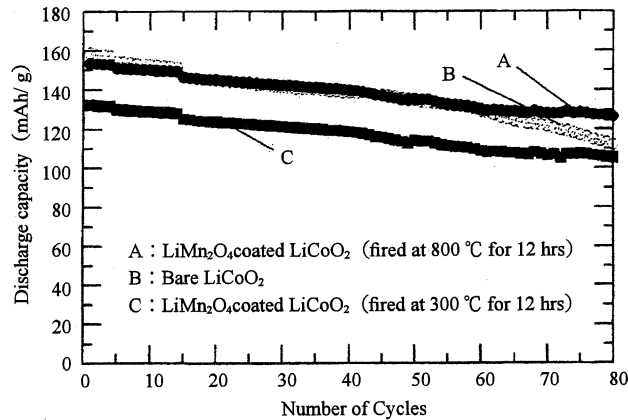
1. LiCoO_2 系正極

LiCoO_2 の理論容量は 274 mAh/g であるが、この全てのリチウムイオンを繰返し挿入脱離することはできていない。通常は、電圧 4.2 V 程度、容量 150 mAh/g 程度で使用され、リチウムイオンの半分程度しか活用されない。これ以上のリチウムイオンを活用し、高い容量を得るには、所謂、「高充電圧」の領域となり、 4.2 V を超える高い電圧で充放電する必要がある。この場合、高度に充電され、多量に Li を抜かれた Li_xCoO_2 は、結晶的に不安定となり、下式の酸素を放出する分解反応を起こし易くなり、活物質周囲の有機性環境を酸化させ、安全性、耐久性に課題を生ずる。



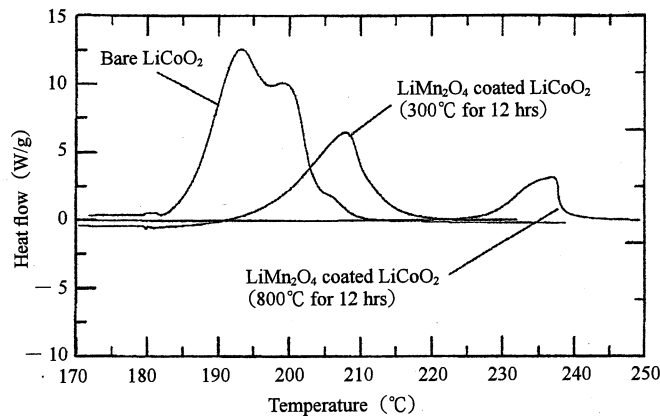
さらに、充電電圧の上昇は、コバルトイオンの溶出が問題となり、酸化電圧上昇に伴う電解液の酸化分解も懸念される。そこで、これらに対処すべく、いろいろな表面改質が検討されている。

通常は、電池の充放電の酸化還元反応に関与しない表面被覆層を有するものが多いが、電池反応に関与する活物質で被覆したものも報告されている。 LiCoO_2 表面にゾルゲル法により LiMn_2O_4 を被着形成し、高充電圧におけるサイクル安定と安全性の向上^{1,2)} が報告されている。図1は、被着処理無し試料、3%の LiMn_2O_4 を被着し、 300°C と 800°C でそれぞれ熱処理した試料の充放電サイクル特性を示したものである。熱処理温度が 300°C の試料は、表面 LiMn_2O_4 の結晶性が乏しく、放電容量が低い。これに対し、熱処理温度が 800°C の試料は、表面 LiMn_2O_4 の結晶性が向上し、放電容量が高い。いずれにせよ、 LiMn_2O_4 は、 LiCoO_2 より放電容量が低いため、 LiMn_2O_4 被着試料のサイクル初期の容量は低くなる。しかし、 LiMn_2O_4 被着試料のサイクル維持率は高く、サイクルを繰り返すと、無処理試料の容量が相対的に低下し、被着試料の容量が無処理試料を上まわる。また、図2は、充電した正極試料を、電解液に浸漬し昇温して、正極と電解液の反応の発熱を、示差走査熱量計 (DSC: Differential Scanning Calorimeter) により調べたものである。 LiMn_2O_4 被着試料で、発熱ピークの高温度化と発熱量の低減が見られる。これは、表面処理により、前記充電 Li_xCoO_2 からの昇温に伴う酸素脱離が抑制され、安全性が向上したことを示す。この安全性向上は、 300°C 熱処理試料より、 800°C 熱処理試料において効果が高いことが示される。



A : LiMn₂O₄ 被着 LiCoO₂ (800 °C 熱処理)
 B : 無処理 LiCoO₂
 C : LiMn₂O₄ 被着 LiCoO₂ (300 °C 熱処理) ¹⁾

図1 サイクル特性



A : LiMn₂O₄ 被着 LiCoO₂ (800 °C 熱処理)
 B : 無処理 LiCoO₂
 C : LiMn₂O₄ 被着 LiCoO₂ (300 °C 熱処理) ¹⁾

図2 DSC プロファイル、

このように、LiCoO₂ 活物質に別の活物質を被着するものとして、オリビン型活物質を被着することが報告されている。LiFePO₄ の被着 ³⁾ については、サイクル特性、特に高温に於ける特性向上、ならびに、コバルトの溶出抑制効果、特に高温での特性向上が報告されている。LiCoO₂ 表面に Co₃(PO₄)₂ を被着し熱処理することで LiCoPO₄ 相を表面に形成した LiCoO₂ ⁴⁾ については、レート容量特性の向上と電池の安全性の向上が見出されている。また、充放電電位が低く負極活物質として用いられている Li₄Ti₅O₁₂ 活物質の被覆 ⁵⁻⁸⁾ も報告され、サイクル性等の向上が見られる。

上記活物質被覆層は、Li⁺ の存在サイトならびに拡散移動ルートを結晶中に有するが、通常金属酸化物等の被着処理は多少異なり、表面下地 LiCoO₂ の金属サイトを被着金属が置換する形となる。ZrO₂、Al₂O₃、TiO₂、B₂O₃ の各種金属酸化物を、ゾルゲル法により表面に被着形成し熱処理することによる LiCoO₂ の表面改質 ^{9,10)} が報告されている。表面処理のない Li_{1-x}CoO₂ においては、x の増加に伴い c 軸が伸張り六方晶から単斜晶に転移し、さらに X = 0.5 を超えると、単斜晶から六方晶へ転移し c 軸が収縮する。これに対し、上記表面処理したものでは、これらの伸縮が抑制される。この伸縮抑制効果は、ZrO₂ > Al₂O₃ > TiO₂ > B₂O₃ > 無処理の順となり、高充電電圧でのサイクル維持率向上効果と対応すると共に、充電正極の Co²⁺ の溶出の抑制効果の度合いの順番と対応している。

さらに、LiCoO₂ への、Al₂O₃ の被覆処理 ¹¹⁾ において、その熱処理温度と上記結晶の伸長収縮抑制効果について報告が

ある。これによると、熱処理は、比較的低温（300 - 400℃）で行うことで、被着 Al が表面に偏在し、表面に急峻な濃度勾配を形成することが好ましく、上記の伸長収縮の抑制効果が有効である。一方、熱処理が高温（700℃）の場合、被着 Al が内部に拡散し、表面濃度が低下し、上記結晶の伸長収縮抑制効果が低減する。これに伴い、サイクル維持率向上効果も低減する。この場合、表面の Al の表面濃度勾配領域は 500 Å 以下であり、通常の正極活物質の径から見ると、1%以下の薄さであり、これがバルクの構造に大きく影響を与えることは興味深い。

以上の LCO の結晶構造評価は、電池を解体して取出した (ex situ) 活物質を、X 線回折測定 (XRD) することにより行われたものである。これに対し、充放電中の電池内での (in situ) 活物質の結晶構造を、X 線回折測定より検討することがなされている。上記で効果の大きい ZrO_2 を被着した試料と無処理試料を比較検討し、両者に有為な構造的差異を見出せない結果が報告されている¹²⁻¹⁴⁾。同様に、 Al_2O_3 を被着した試料と無処理試料を比較検討し、両者に有為な構造的差異を見出せないとした報告もある¹⁵⁾。

上記を含め金属酸化物を用いた $LiCoO_2$ の表面改質は、多数の報告がある。 MgO の被覆に関しては、表面被覆の方が、均一ドープに比較してサイクル維持率が向上すること¹⁶⁾、高充電圧におけるサイクル安定性の向上¹⁷⁻¹⁹⁾、インピーダンスの低減²⁰⁾、レート容量特性の向上と安全性の向上²¹⁾、充電状態の酸素発生抑制と電解液の分解反応の緩和²²⁾等が、報告されている。 Al_2O_3 の被覆に関しては、高充電圧での充放電サイクルでの c 軸の変位と容量低下の関係¹⁵⁾、高充電圧における結晶安定性に起因するレート容量特性の向上とサイクル安定性の向上²³⁾、安全性の向上とレート容量特性の向上²¹⁾、導電性の向上に伴うサイクル安定性の向上と安全性の向上²⁴⁾、高充電圧でのサイクル安定性の向上^{25,26)}、充電状態の酸素発生の抑制と電解液の分解反応の緩和²²⁾等が、報告されている。 SnO_2 の被覆に関しては、サイクル特性の向上¹⁷⁾、高充電圧における結晶安定性とサイクル安定性の向上²⁷⁾等が、報告されている。 ZrO_2 の被覆に関しては、高充電圧におけるサイクル安定性の向上と結晶変位の関係¹⁴⁾、高充電圧におけるサイクル安定性の向上^{12,26,28)}等が、報告されている。 TiO_2 の被覆に関しては、高充電圧におけるサイクル安定性の向上²⁹⁾が、報告されており、被着形成方法としては、ゾルゲル法よりメカノサーマル法の方が有効な結果を示した。 SiO_2 の被覆に関しては、高充電圧におけるサイクル安定性の向上^{26,30)}、 Co_3O_4 の被覆に関しては、高充電圧におけるサイクル安定性の向上ならびに安全性の向上³¹⁾、 ZnO の被覆に関しては、高充電圧におけるサイクル安定性の向上とレート容量特性の改善³²⁾等が、報告されている。又、 MgO 、 TiO_2 、 SiO_2 の 3 種の混合金属酸化物の被覆に関して報告³³⁾があり、高充電圧におけるサイクル安定性、過充電安定性、熱安定性の向上、インピーダンス低減効果が得られている。三金属の混合前駆体を被着し熱処理を行うものであるが、各金属イオンの $LiCoO_2$ に対する相溶性、拡散性の違いにより、内部への濃度プロファイルがそれぞれ異なる。複数の元素に任意のドープ濃度分布を持たせることは、今後のより高機能な表面処理設計の一つの重要な方向性を示すものと考えられる。

金属の非酸化物については、 $AlPO_4$ の被覆に関して、高充電圧でのサイクル安定性の向上³⁴⁾、安全性の向上³⁵⁻³⁹⁾、高充電圧における結晶安定性に起因する容量向上とサイクル安定性の向上⁴⁰⁾、高充電圧におけるアニール温度に依存する結晶安定性とコバルトの溶出抑制と、それに基づく容量の向上とサイクル安定性の向上⁴¹⁾、高充電圧での局所歪みに起因するコバルトの溶出の抑制とサイクル安定性の向上^{42,43)}等が、報告されている。 $FePO_4$ の被覆に関しては、サイクル安定性の向上と、安全性の向上⁴⁴⁾、 Li_3PO_4 の被覆に関しては、インピーダンスの増大抑制によるサイクル安定性の向上⁴⁵⁻⁴⁷⁾、 Li_2CO_3 の被覆も同様に、インピーダンスの増大抑制によるサイクル安定性の向上⁴⁸⁾、 AlF_3 の被覆に関しては、インピーダンスの増大抑制⁴⁹⁾が報告されている。また、 $LiCoO_2$ は、活物質としては、高い電気伝導性を有しているが、更なるレート容量特性を得るために炭素を被着し、特性改善を行うことも報告されている^{50,51)}。

2. $LiNiO_2$ 系正極

$LiNiO_2$ は、 $LiCoO_2$ と同様な層状結晶構造を有し、Co より安価であり、可逆容量は、 $LiCoO_2$ を上回り、期待される材料である。しかし、 $LiCoO_2$ と同様に、充電状態の $Li_{1-x}NiO_2$ は、加熱により分解し酸素を放出するが、放出温度は $LiCoO_2$ の場合より低温であり、放出量も多く、安全性に課題がある⁵²⁻⁵⁵⁾。又、サイクル繰返しに伴い、表面に Li 欠乏立方晶相が生成し、これがサイクル容量の低下の一因と考えられている⁵⁶⁻⁵⁹⁾。

これら課題に対して、表面処理が有効であることが、 ZrO_2 被着表面改質の検討結果⁶⁰⁾により示される。 $Li_{1-x}NiO_2$ は、 $Li_{1-x}CoO_2$ と同様に、 $x = 1.0 \rightarrow 0.5$ の充電で、六方晶から単斜晶に転移しc軸が伸張し、a軸が収縮する。さらなる充電により、 $x > 0.5$ にて単斜晶から六方晶へ変態が進み、c軸が収縮する。表面を ZrO_2 で処理することで、上記の大きな結晶の変形が著しく低減することが見出される。これに伴い、図3に示すように、サイクル特性の大幅な改善が見出される。

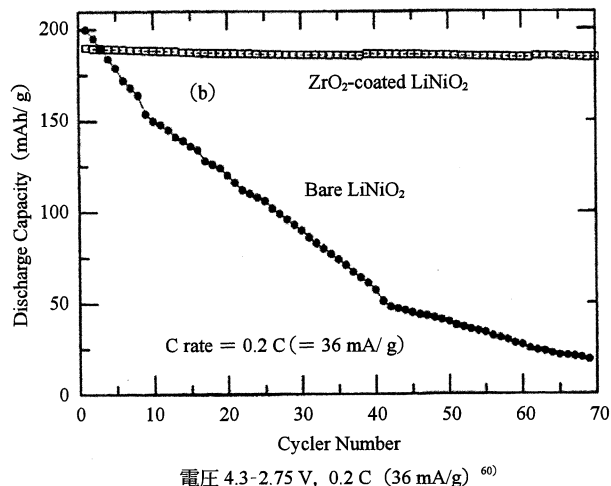


図3 無処理と ZrO_2 被着 $LiNiO_2$ のリチウムインターカレーション安定性 (サイクル寿命)

現状、Ni100%の $LiNiO_2$ は、安全性の観点から実用されておらず、20%程度を他金属で置換することがなされており、 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 等が検討実用化されている。これら置換型 $LiNiO_2$ においても、サイクル安定性や安全性などで改善が必要とされており、表面改質が重要である。Niは、Coと比較して、酸素との結合が弱く不安定で、高酸化状態においては、酸素を放出しやすい。そこで、昇温された状況での安全性が懸念されている。 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ の表面に $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ を被着した、活物質の表面に活物質をハイブリッドした、所謂Core-shell型の活物質(モル比:Core:shell = 80:20)⁶¹⁾が報告されている。図4に示すように、サイクル特性の改善が見られる。又、充電した正極と電解液の反応の発熱を、示差走査熱量計により検討した安全性の評価では、図5のように、発熱ピークの高温度化と発熱量の低減が見られる。これにより、安全性が向上したことが示され、昇温に伴う酸素脱離が抑制されたことが示唆される。

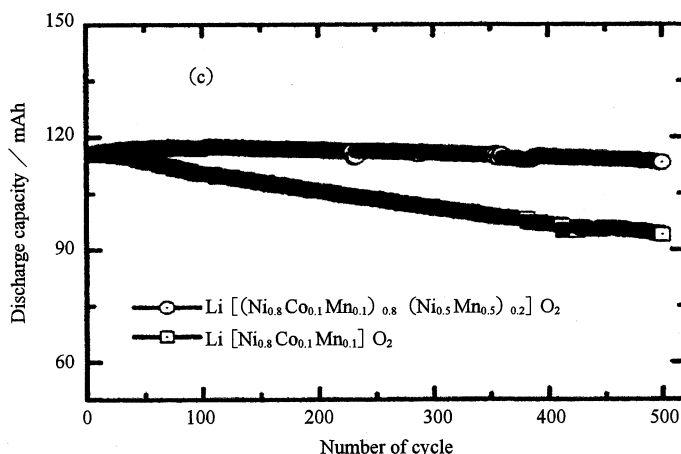


図4 無処理ならびに $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 被着 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ のサイクル特性⁶¹⁾

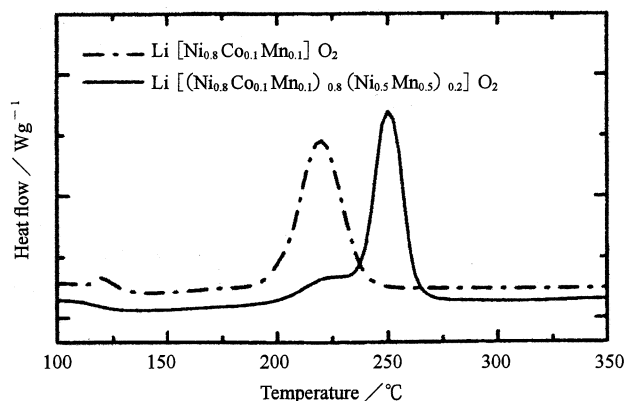


図5 無処理ならびに $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 被着 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ の DSC プロファイル⁶¹⁾

LiNiO_2 系正極の金属酸化物を用いた表面改質は、上記を含め種々の報告がある。MgO の被覆に関しては、サイクル安定性の向上⁶²⁾、サイクル安定性と安全性の向上⁶³⁾ 等が、報告されている。TiO₂ の被覆に関しては、被覆に伴い電極表面での電気化学反応生成物に変化すること⁶⁴⁾、サイクル安定性の向上⁶⁵⁾、高充電圧での電極界面インピーダンス安定性の向上によるサイクル安定性の向上⁶⁶⁾、TiO₂ をバルクにドーブした場合と表面に被着した場合を比較し、被着した場合の方が、正極/電解液界面のインピーダンスが安定であり、これがサイクル安定性の向上に寄与すること⁶⁷⁾ が、報告されている。La₂O₃ の被覆に関しては、レート容量向上とサイクル安定性の向上が得られ、これらは、結晶安定化とインピーダンス上昇抑制に起因すること⁶⁸⁾ が、報告されている。SiO₂ の被覆に関しては、安全性が向上すること⁶⁹⁾、Li₂O-2B₂O₃ の被覆に関しては、高温特性改善に優れ、不可逆容量の減少と自己放電の抑制により、優れたサイクル安定性が得られること⁷⁰⁾ が、報告されている。又、金属の非酸化物について、AlPO₄ の被覆に関しては、過充電での安全性の向上³⁸⁾、レート容量特性とサイクル安定性の向上、ならびに、安全性の向上⁷¹⁾、AlF₃ の被覆に関しては、金属溶出抑制に伴うサイクル安定性の向上とレート容量特性の向上、ならびに、安全性の向上⁷²⁾ が、報告されている。

ニッケルを含有した層状岩塩型正極としては、Ni, Co, Mn よりなる三元系としての $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ などの正極が実用化されており、ニッケル比率を高めコバルト比率を下げ、コスト的に優位な組成の実用化が進められている。これら正極に、活物質の被着層を形成したものととして、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ に LiFePO_4 層を形成した正極が報告されている。この処理により、高温での放電容量が増大と、サイクル安定性の向上⁷³⁾ が見出される。

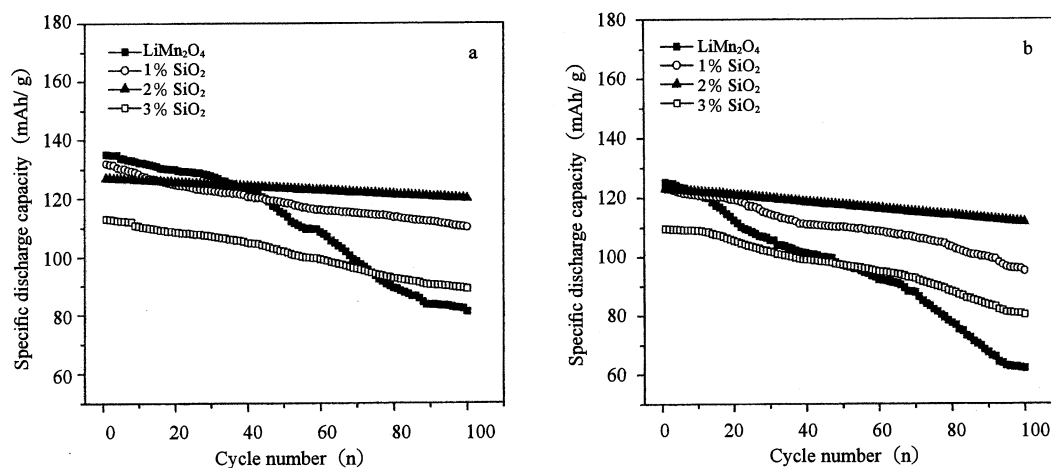
この三元系正極への金属酸化物を用いた表面改質として、Al₂O₃ の被覆に関しては、インピーダンス増加抑制効果に伴い、サイクル安定性の向上とレート容量特性の向上^{74,75)} が、同様に、LiAlO₂ の被覆に関しては、サイクル安定性の向上とレート容量特性の向上⁷⁶⁾ が、報告されている。さらに、ZrO₂ の被覆に関しては、Zr の添加量により c 軸 a 軸の格子定数が変化し、Zr の添加量 1 mol% にて両軸値が最大となり、その付近で改質効果が最大となる。ZrO₂ 被覆に伴い、インピーダンス増加抑制効果に伴い、高充電圧でのサイクル安定性の向上とレート容量特性の向上^{77,78)} が見出される。又、金属の非酸化物について、AlF₃ の被覆に関しては、インピーダンス増加抑制効果に伴い、サイクル安定性の向上とレート容量特性の向上⁷⁹⁾ が、ZrF_x の被覆に関しては、サイクル安定性の向上とレート容量特性の向上ならびに安全性向上⁸⁰⁾ が、報告されている。さらに、非金属化合物として、炭素の被覆の報告^{81,82)} がある。この被覆により、サイクル安定性の向上とレート容量特性の向上が得られ、さらに、安全性も向上することが見出されている。

3. LiMn_2O_4 系正極

LiMn_2O_4 は、 LiCoO_2 や LiNiO_2 の層状岩塩型構造と異なり、スピネル型構造を有し、理論容量は 148 mAh/g と低いが、そのほぼ 100% の容量を活用できる。さらに、資源的に、安価豊富であること、比較的的安全性が高いことから、自動車用など大型用途に期待されている。課題は、 LiMn_2O_4 の電気伝導性が 10^{-6}S/cm と低く (LiCoO_2 では 10^{-2}S/cm)、高レートでのレート容量特性を得難いことと、容量低下が大きいこと、特に高温で著しいことである。この容量低下の

要因としては、次の3つの要因が挙げられる。(1) Mnの溶出：表面の Mn^{3+} が、次式不均化反応により、 Mn^{2+} イオンが生成し、電解液に溶出する。 $2Mn^{3+}$ (表面) $\rightarrow Mn^{4+}$ (表面) + Mn^{2+} (溶出) (2) Jahn-Teller 効果：結晶中の Mn^{3+} が Jahn-Teller 効果により立方晶から正方晶への変形を示し、結晶中に歪みを与える。(3) 有機溶媒の酸化：充電末期で高い酸化電位と、 Mn^{4+} の高い酸化性により、有機溶媒が酸化分解される。このなかで、主要な要因は、(1) Mnの溶出と考えられる。

$LiMn_2O_4$ の以上の課題と表面改質の有効性は、 SiO_2 被着⁸³⁾の検討結果を通して示される。図6には、 SiO_2 の被着量を変えた正極を用いたセルのサイクル容量を示したものである。被着量に最適値(2 wt%)があり、ここで優れた容量維持率を示す。温度が30°Cから60°Cに上昇すると、各試料とも容量維持率、放電容量が低下するなかで、最適被着試料が高い放電容量と容量維持率を有することが示される。この最適被着試料と被着無し試料のMn溶出を示したものが図7で、 SiO_2 被着によりMn溶出が抑制されていること、60°C昇温によりMn溶出が顕著に増加すること、この場合の SiO_2 被着のMn溶出抑制効果が優れていることが示される。



(a) 室温 (30°C), (b) 高温 (60°C)⁸³⁾

図6 無処理ならびに1.0 wt%, 2.0 wt%, 3.0 wt% SiO_2 被着 $LiMn_2O_4$ のサイクル特性

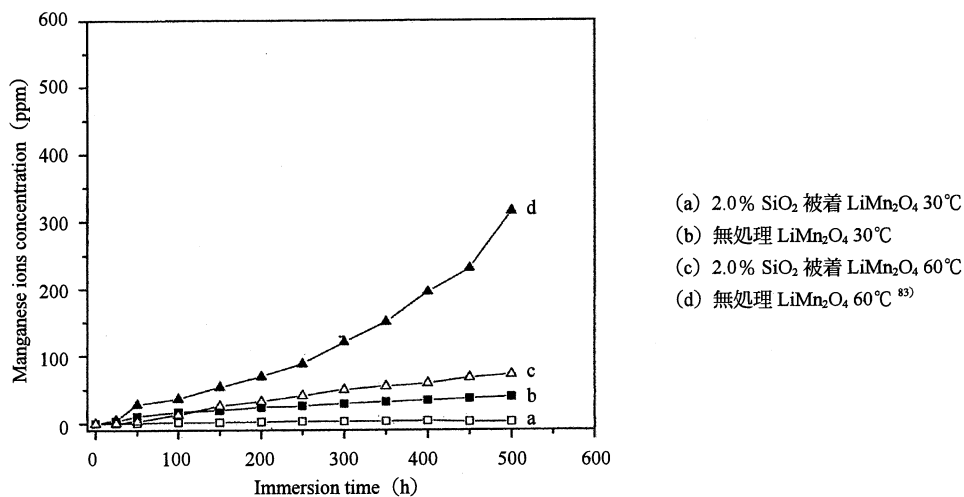


図7 無処理ならびに2.0% SiO_2 被着 $LiMn_2O_4$ からの溶出マンガンイオンの見掛け濃度と浸漬時間の関係

又、高レートサイクル安定性の向上と、前記結晶の歪み低減に関して検討⁸⁴⁾がなされている。ゾルゲル法でZrO₂被覆を行った試料ならびに未処理試料の充電に伴う(511)面間隔を示したものが、図8である。Li_xMn₂O₄において、x = 1.0→0.5のリチウムイオンの引抜きに伴う立方晶I → 立方晶IIの収縮と、それに引続く立方晶II → 立方晶IIIの不連続な収縮が、無処理Li_xMn₂O₄において明確に示されるのに対し、ZrO₂被覆により、これら変化が大きく抑制されていることが示される。

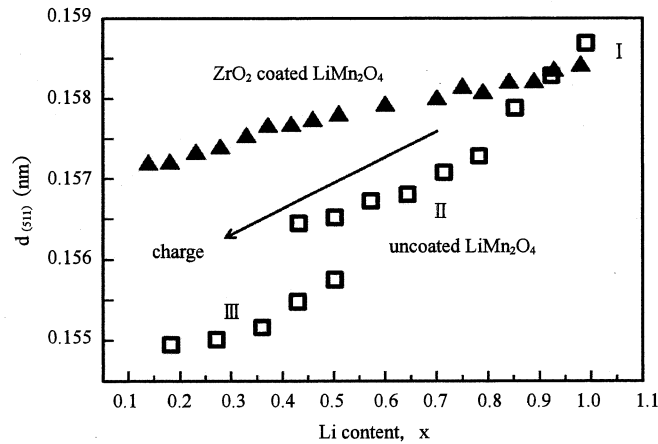


図8 ZrO₂被着(5 wt%)ならびに正極のLi_xMn₂O₄のx値とin site XRDによるd(511)面間隔の値⁸⁴⁾

LiMn₂O₄への被着処理において、活物質同志の被着により特性を補完し合う検討がなされている。LiMn₂O₄に、LiCoO₂を被覆することで、LiMn₂O₄の電気伝導性を高め、課題のレート容量特性の向上が達せられ、さらに、初期容量の向上とサイクル安定性の向上^{85,86)}が得られている。同様に、LiCoO₂被覆に関しては、サイクル安定性の向上⁸⁷⁾、Mnの溶出減少に伴う自己放電改善とサイクル安定性の向上⁸⁸⁾が報告されている。さらに、LiCoO₂ならびに層状岩塩構造のLiNi_{0.2}Co_{0.8}O₂あるいはLiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂を被覆することより、自己放電の改善とサイクル安定性の向上^{89,90)}が報告されている。また、上記活物質同志の被着としてのスピネル同志の組み合わせについては、Co置換LiMn₂O₄の被着で、初期容量向上とサイクル安定性の向上⁹¹⁾、Ni置換LiMn₂O₄の被着で、インピーダンスの低下に伴うサイクル安定性の向上⁹²⁾、Co置換LiMn₂O₄の被着で、レート容量特性の向上⁹³⁾、負極材として用いられるスピネルのLi₄Ti₅O₁₂の被覆で、表面での電解液分解抑制に伴うサイクル安定性の向上⁹⁴⁾が報告されている。

LiMn₂O₄への一般の金属酸化物被着処理について、MgO被覆に関しては、レート容量の向上とサイクル安定性の向上⁹⁵⁾、インピーダンス低下に伴うサイクル安定性の向上⁹⁶⁾、サイクル安定性の向上と自己放電の改善⁹⁰⁾が報告されている。ZnO被覆に関しては、サイクル安定性の向上、特に高温での改善が優れていること⁹⁷⁻¹⁰¹⁾が報告されている。ZrO₂被覆に関しては、インピーダンスの低減に起因するレート容量の向上とサイクル安定性の向上^{84,102,103)}が報告されている。Al₂O₃被覆に関しては、高温でのサイクル安定性の向上^{95,104,105)}、Zr置換LiMn₂O₄へのAl₂O₃被覆と、さらなるPtO、CuOの付加的被着に関して、サイクル安定性の向上^{106,107)}が報告されている。CeO₂被覆に関しては、Mnの溶出抑制に起因する高温でのサイクル安定性の向上¹⁰⁸⁾、また、AlとCoの複合酸化物の被覆に関して、Mnの溶出抑制に起因する高温でのサイクル安定性の向上¹⁰⁹⁾が報告されている。Li₂O-2B₂O₃被覆に関しては、サイクル安定性の向上¹¹⁰⁾、容量の向上と高温でのサイクル安定性の向上^{111,112)}、[Li, La]TiO₃被覆に関しては、インピーダンス低下によるレート容量の向上とサイクル安定性の向上¹¹³⁾、Li過剰のLiMn₂O₄へのLi₂O-2B₂O₃被覆に関して、高温保存特性の向上¹¹⁴⁾が報告されている。さらに、Li過剰Al置換のLiMn₂O₄(Li_{1.1}Al_{0.05}Mn_{1.85}O₄)へのBiOF被覆に関して、表面での電解液分解抑制とMn溶解抑制に起因するサイクル安定性の向上と自己放電低下、ならびに、初期容量の向上¹¹⁵⁾が報告されている。又、LiMn₂O₄の課題のレート容量特性を改善することを目的に、導電性材料を被着させることが検討されている。導電材料として、炭素質^{116,117)}、Au^{118,119)}、Ag¹²⁰⁻¹²³⁾が報告されている。有機高分子被覆に関して、無水マレイン酸とアクリ

ルアミドの共重合体の被覆において、Mn 溶解抑制に起因するサイクル安定性の向上¹²⁴⁾が、又、導電性の PEDOT (Poly (3,4-ethylene-dioxythiophene)) の被覆¹²⁵⁾ならびに、ポリピロールの被覆¹²⁶⁾の有用性が報告されている。

5V 級のスピンルマンガン正極として、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ が注目されている。この酸化還元反応では、 LiMn_2O_4 における、 Li^+ 脱離挿入を相殺する $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+}$ の酸化還元反応を、 $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{4+}$ の半モルが担うものである。電圧が上昇しただけエネルギー密度が向上するが、その電圧上昇分、正極の酸化性が上がり表面の改良が有効とされる。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 活物質に別の活物質を被着するものとして、オリビン型活物質 LiFePO_4 を被着することが報告されている。この被着により、インピーダンス低下が得られ、これに伴いレート容量特性の向上とサイクル安定性¹²⁷⁾の向上が得られる。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被覆に関しては、Cr で一部置換した $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ においてサイクル安定性の向上¹²⁸⁾が見出されている。金属酸化物被着処理において、ZnO 被覆に関しては、インピーダンス増加抑制によるサイクル安定性の向上すること¹²⁹⁾、このサイクル安定性の向上が、表面 ZnO による HF の無害化に起因すること¹³⁰⁻¹³²⁾、表面処理による Li 拡散障害相の生成抑制に起因すること¹³³⁾が報告されている。SiO₂ 被覆に関しては、高温サイクル安定性の向上¹³⁴⁾、LiAlO₂ 被覆に関しては、インピーダンスの低減に起因するレート容量の向上とサイクル安定性の向上¹³⁵⁾、Al₂O₃ ならびに Bi₂O₃ 被覆に関しては、インピーダンスの増加抑制に起因するレート容量の向上とサイクル安定性の向上^{136,137)}、ZrO₂ ならびに ZrP₂O₇ 被覆に関しては、インピーダンスの低減に因るサイクル安定性の向上ならびに安全性の向上¹³⁸⁾が報告されている。

非金属酸化物被着処理において、FePO₄ 被覆に関しては、インピーダンスの低減に起因するサイクル安定性の向上¹³⁹⁾、AlPO₄ 被覆に関しては、インピーダンスの低減によるサイクル安定性の向上ならびに安全性の向上¹⁴⁰⁾、Li₃PO₄ 被覆に関しては、レート容量特性の向上¹⁴¹⁾、LIPON 被覆に関しては、レート容量特性の向上ならびにサイクル安定性の向上¹⁴²⁾、GaF₃ 被覆に関しては、インピーダンスの増加抑制によるレート容量特性の向上とサイクル安定性の向上ならびに安全性の向上¹⁴³⁾、又、金属の被着に関して、Au¹⁴⁴⁾ ならびに Ag¹⁴⁵⁾ について報告がある。又、Co で一部置換した $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$ において、Al₂O₃、ZnO、B₂O₃ ならびに AlPO₄ の被覆が報告されており、インピーダンスの増加抑制に起因するレート容量の向上とサイクル安定性の向上¹⁴⁶⁾が報告されている。

4. LiFePO₄ 系正極

LiFePO₄ は、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄ などの金属酸化物と異なり、金属リン酸化物であり、オリビン構造を有する。LiFePO₄ は、電圧 (3.5V) と理論容量 (170 nAh/g) は共に高くないが、構成元素が資源的に豊富であり、酸化物でないことより加熱での酸素脱離温度が高く安全であり、自動車用、電力貯蔵用などの大型用途の正極として期待されている。しかし、電気伝導度 (結晶中のイオンならびに電子の移動度) が低く、高出力放電、急速充電を行うには、レート容量が低く、この特性改善が大きな課題である。

上記の電気伝導度を向上させる LiFePO₄ 粒子の改質は、図9のように、整理することができる。一次的改質の形状的改質としては、イオンならびに電子の拡散パスを短くする粒子形状改良がなされている¹⁴⁷⁻¹⁵²⁾。二次的改質の材料的改質としては、表面改質とバルク改質に分けられる。バルク改質としては、元素のドーピング置換や、粒界での導電相形成などで体積抵抗を低下させることが報告されている¹⁵³⁻¹⁵⁸⁾。

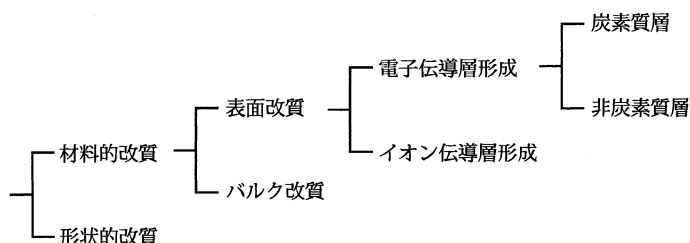


図9 LiFePO₄ の電気伝導度向上の方法の分類

本報の主題とする表面改質としては、表面に形成する伝導層が、電子伝導性のものと、イオン伝導性のものに分けられる。表面にイオン伝導性層を形成するものとして、Kangらの報告¹⁵⁹⁾が注目される。イオン伝導性の非晶質 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 層を LiFePO_4 表面に形成するもので、Li, Fe, Pの原料でのモル比を、 $\text{Li} > \text{P} > \text{Fe}$ として焼成することで、 LiFePO_4 の化学量論から外れたLiとPが表面に析出し、上記非晶質 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 層を形成する。さらに、この析出層が粒子成長を抑制し、微細均一粒子形成を助長する。その結果、きわめて優れたレート容量特性を有し、400 C以上のレートの放電も可能とされている。これには、反論も出されている^{160,161)}。

一方、表面に形成する電子伝導性層は、非炭素質層と炭素質層とに大別できる。非炭素質層としては、金属が挙げられるが、Cu, Agを用いることで、レート容量特性、サイクル安定性の向上が報告^{162,163)}されている。又、金属酸化物としては、 TiO_2 の被覆¹⁶⁴⁾、 V_2O_5 の被覆¹⁶⁵⁾、 ZrO_2 の被覆¹⁶⁶⁾、 ZnO の被覆¹⁶⁷⁾、が報告されている。有機高分子として、ポリアセンの被覆^{168,169)}、PEDOT (Poly (3,4-ethylene-dioxythiophene))の被覆¹⁷⁰⁾、ポリピロール、ポリアニリンの被覆¹⁷¹⁾、ポリピロールとポリエチレングリコールの被覆¹⁷²⁾、が報告されている。

上記以外の電子伝導性層として、炭素質層の被着は、圧倒的多数の報告を有すると共に、現状実用化されている表面改質手法である。この炭素質の被着形成方法には、 LiFePO_4 粒子を一旦作製してから、炭素質を被覆する2段階を有する方法と、 LiFePO_4 構成原料と炭素質原料を混合した原料を一気に加熱して、 LiFePO_4 粒子と炭素質被覆を同時に1段階で形成する方法とに、2つに大きく分けられる。前記2段階方法に於ける炭素質の被着方法としては、プロピレンのCVDを用い炭素膜を析出する方法¹⁷³⁾、ラクトースと LiFePO_4 粒子をボールミル混合し加熱処理する方法¹⁷⁴⁾、植物由来有機質と LiFePO_4 粒子をボールミル混合し加熱処理する方法¹⁷⁵⁾、カルボン酸を炭素源とし、粒子を混合加熱し、炭素質を被着する方法¹⁷⁶⁾などが報告されている。

上記の LiFePO_4 コア粒子と炭素質被覆を同時形成する方法としては、 Li_2CO_3 , FeSO_4 , H_3PO_4 などの LiFePO_4 出発原料と、カーボンブラックや粉末黒鉛などの炭化の十分進んだ炭素原料を、ボールミリング等により微細混合し、加熱焼成する方法¹⁷⁷⁻¹⁸⁰⁾が、報告されている。又、前記 LiFePO_4 出発原料と、グルコースやアスコルビン酸などの炭素生成原料の有機分を水熱合成により炭素被着体を作製する水熱法¹⁸¹⁻¹⁸⁵⁾、同様に、溶媒をポリエチレングリコール等の有機溶媒とした熱溶媒法¹⁴⁸⁾、前記 LiFePO_4 出発原料と、炭素生成原料の溶液を超音波噴霧やノズル噴霧により乾燥造粒し焼成する噴霧加熱法¹⁸⁶⁻¹⁸⁸⁾、前記 LiFePO_4 出発原料と炭素生成有機原料の混合物を、均一性の高い固体状原料とするため、クエン酸などを用いゲル化して、加熱焼成するゾルゲル法^{147,189-192)}、前記 LiFePO_4 原料の水溶液系(水相)と前記炭素原料となる有機相(油相)からなるエマルジョンより焼成前駆体を形成するエマルジョン法^{193,194)}などが、報告されている。又、有機リン酸鉄とリチウム源のみの混合物を焼成する方法¹⁹⁵⁾の報告があり、この場合炭素質は、前記有機リン酸鉄の有機分に由来する。

これらの被着炭素量に関しては、量的な検討¹⁹⁶⁻¹⁹⁹⁾、ならびにミクロな被着厚さの検討^{200,201)}がなされている。厚過ぎるとLiの拡散が阻害されレートは低下し、薄すぎると電子電導度が取れなくなりレートが低下する。これらの被着炭素質に関しては、触媒で黒鉛化度を変えた検討²⁰²⁾、前駆体の有機高分子を変えた検討²⁰³⁾があり、D/G (Disordered/Graphene)比が小さく、 sp^2/sp^3 比が大きい炭素、すなわち、導電性共役系の発達した炭素が、レート特性向上に有効であることが示される。

上記生成炭素は、まず一次粒子表面に析出し、生成量の増加に伴い、一次粒子間に析出して二次粒子を形成する。この一次粒子を、機械的に強固に、電気的に低抵抗に、連結した二次粒子を形成することは、正極製造過程において粉体ならびに塗料としての取扱性を向上させるとともに、製造された正極の導電性の向上に有効である。このような二次粒子を得ることを目的に、均一な炭素被覆を形成するためにリン酸鉄の一次粒子をポリアニリンで被覆し、次いで、炭素源としての蔗糖とリチウム源とを添加して炭素質連結を形成すること²⁰⁴⁾が報告されている。上記二次粒子は、活物質と炭素質のコンポジットであり、導電性の優れた炭素質の活用が有効である。高導電性炭素質として炭素ナノチューブを用いるもの²⁰⁵⁻²⁰⁷⁾、グラフェンを用いるもの^{208,209)}が報告されている。

おわりに

正極活物質の表面改質は、少量の添加で、効用が大きく、弊害も少ない。僅かな表面層の形成により、圧倒的体積を有するバルクの性質をも変えることができる。又、電解液界面から電解液沖合までに至る SEI の性質も変えることが出来る。

今後、リチウムイオン二次電池の性能要求が益々厳しくなる状況において、それに応える正極活物質の高機能化の手段として重要になると考えられる。さらに、材料技術の高度化においては、バルクと表面・界面の機能分離が必要とされ、表面・界面の高機能化の要請は益々高まるものと考えられ、表面改質に対する必要性も一段と高まるものと考えられる。

文 献

- 1) J. Cho, G. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 253 (1999)
- 2) J. Cho, *Solid State Ionics*, 160, 241 (2003)
- 3) H. Wang, W.-D. Zhang, L.-Y. Zhu, M.-C. Chen, *Solid State Ionics*, 178, 131 (2007)
- 4) H. Lee, M. G. Kim, J. Cho, *Electrochem. Commun.*, 9, 149 (2007)
- 5) G. T.-K. Fey, C.-F. Huang, P. Muralidharan, E. S.-S. Chang, *J. Power Sources*, 174, 1147 (2007)
- 6) N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.*, 18, 2226 (2006)
- 7) K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, K. Fukuda, I. Sakaguchi, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, *Solid State Ionics*, 179, 1333 (2008)
- 8) T.-F. Yi, J. Shu, C.-B. Yue, X.-D. Zhu, A.-N. Zhou, Y.-R. Zhu, R.-S. Zhu, *Mater. Res. Bull.*, 45, 456 (2010)
- 9) J. Cho, Y.J. Kim, T.J. Kim, B. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 3367 (2001)
- 10) Y.J. Kim, J. Cho, T.J. Kim, B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A1723 (2003)
- 11) J. Cho, Y.J. Kim, B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A1110 (2001)
- 12) Z. Chen, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5, A213 (2002)
- 13) Z. Chen, J. R. Dahn, *Electrochim. Acta*, 49, 1079 (2004)
- 14) K. Y. Chung, W.-S. Yoon, H.S. Lee, J. McBreen, X.-Q. Yang, S.H. Oh, W.H. Ryu, J.L. Lee, W.I. Cho, B.W. Cho, *J. Power Sources*, 163, 185 (2006)
- 15) L.J. Liu, L.Q. Chen, X.J. Huang, X.Q. Yang, W.S. Yoon, H.S. Lee, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1344 (2004)
- 16) M. Mladenov, R. Stoyanova, E. Zhecheva, S. Vassilev, *Electrochem. Commun.*, 3, 410 (2001)
- 17) Z.X. Wang, L.J. Liu, L.Q. Chen, X.J. Huang, *Solid State Ionics*, 148, 335 (2002)
- 18) H.L. Zhao, L. Gao, W.H. Qiu, X.H. Zhang, *J. Power Sources*, 132, 195 (2004)
- 19) Z. Wang, C. Wu, L. Liu, F. Wu, L. Chen, X. Huang, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A466 (2002)
- 20) Y. Iriyama, H. Kurita, I. Yamada, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 137, 111 (2004)
- 21) H.J. Kweon, J.J. Park, J.W. Seo, G.B. Kim, B.H. Jung, H.S. Lim, *J. Power Sources*, 126, 156 (2004)
- 22) Z.X. Wang, H. Dong, L.Q. Chen, Y.J. Mo, X.J. Huang, *Solid State Ionics*, 175, 239 (2004)
- 23) J. Cho, Y.J. Kim, B. Park, *Chem. Mater.*, 12, 3788 (2000)
- 24) S. Oh, J.K. Lee, D. Byuna, W. Cho, B.W. Cho, *J. Power Sources*, 132, 249 (2004)
- 25) G. T.-K. Fey, J.-G. Chen, T. P. Kumar, *J. Appl. Electrochem.*, 35, 177 (2005)
- 26) Z.H. Chen, J.R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6, A221 (2003)
- 27) J. Cho, C.S. Kim, S. Yoo, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 362 (2000)
- 28) S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, M. Watanabe, N. Terada, *Chem. Commun.*, 2006, 544
- 29) G. T.-K. Fey, C.-Z. Lu, T. P. Kumar, Y.-C. Chang, *Surf. Coat. Tech.*, 199, 22 (2005)
- 30) G.T.-K. Fey, H.Z. Yang, T. Kumar, S. Naik, A. Chiang, D.C. Lee, J.R. Lin, *J. Power Sources*, 132, 172 (2004)
- 31) G. T.-K. Fey, Y. Y. Lin, T. P. Kumar, *Surf. Coat. Tech.*, 191, 68 (2005)
- 32) T. Fang, J.-G. Duh, S.-R. Sheen, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A1701 (2005)

- 33) Y.-K. Sun, J.-M. Han, S.-T. Myung, S.-W. Lee, K. Amine, *Electrochem. Commun.*, **8**, 821 (2008)
- 34) A. T. Appapillai, A. N. Mansour, J. Cho, Y. Shao-Horn, *Chem. Mater.*, **19**, 5748 (2007)
- 35) J. Cho, Y.-W. Kim, B. Kim, J.-G. Lee, B. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1618 (2003)
- 36) J. Cho, J.-G. Lee, B. Kim, B. Park, *Chem. Mater.*, **15**, 3190 (2003)
- 37) J. Cho, *J. Power Sources*, **126**, 186 (2004)
- 38) J. Cho, H. Kim, B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1707 (2004)
- 39) J. Cho, *Electrochem. Commun.*, **5**, 146 (2003)
- 40) J.G. Lee, B. Kim, J. Cho, Y.W. Kim, B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A801 (2004)
- 41) J. Cho, B. Kim, J.G. Lee, Y.W. Kim, B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A32 (2005)
- 42) B. Kim, J.G. Lee, M. Choi, J. Cho, B. Park, *J. Power Sources*, **126**, 190 (2004)
- 43) J. Kim, M. Nob, J. Cho, H. Kim, K.B. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1142 (2005)
- 44) G. Li, Z. Yang, W. Yang, *J. Power Sources*, **183**, 741-748 (2008)
- 45) S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, A. Usami, Y. Mita, N. Terada, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1073 (2006)
- 46) Y. Kobayashi, S. Seki, A. Yamanaka, H. Miyashiro, Y. Mita, T. Iwahori, *J. Power Sources*, **146**, 719 (2005)
- 47) S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Mita, T. Iwahori, *Chem. Mater.*, **17**, 2041 (2005)
- 48) J. Zhang, Y.J. Xiang, Y. Yu, S. Xie, G.S. Jiang, C.H. Chen, *J. Power Sources*, **132**, 187 (2004)
- 49) W. Hong, C. Ming-Cai, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A82 (2006)
- 50) H. Takahara, T. Takeuchi, M. Tabuchi, H. Kageyama, Y. Kobayashi, Y. Kurisu, S. Kondo, R. Kanno, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1539 (2004).
- 51) Q. Cao, H. P. Zhang, G. J. Wang, Q. Xia, Y. P. Wu, H. Q. Wu, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1228 (2007)
- 52) Z. Zhang, D. Fouchard, J. R. Rea, *J. Power Sources*, **70**, 16 (1998)
- 53) J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, U. von Sacken, *Solid State Ionics*, **69**, 265 (1994)
- 54) K.-K. Lee, W.-S. Yoon, K.-B. Kim, K.-Y. Lee, S.-T. Hong, *J. Power Sources*, **97-98**, 321 (2001)
- 55) M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux, C. Delmas, *Chem. Mater.*, **15**, 4476 (2003)
- 56) H. Kobayashi, M. Shikano, S. Koike, H. Sakaebe, K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **174**, 380 (2007)
- 57) M. Shikano, H. Kobayashi, S. Koike, H. Sakaebe, E. Ikenaga, K. Kobayashi, K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **172**, 795 (2007)
- 58) H. Hori, H. Kobayashi, M. Shikano, H. Nitani, H. Kageyama, S. Koike, H. Sakaebe, K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **189**, 676 (2009)
- 59) M. Shikano, H. Kobayashi, S. Koike, H. Sakaebe, Y. Saito, H. Hori, H. Kageyama, K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **196**, 6881 (2011)
- 60) J. Cho, T.-J. Kim, Y.J. Kim, B. Park, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A159 (2001)
- 61) Y.-K. Sun, S.-T. Myung, M.-H. Kim, J. Prakash, K. Amine, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13411 (2005)
- 62) H.J. Kweon, S.J. Kim, D.G. Park, *J. Power Sources*, **88**, 255 (2000)
- 63) H.J. Kweon, D.G. Park, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 128 (2000)
- 64) Z.R. Zhang, H.S. Liu, Z.L. Gong, Y. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A599 (2004)
- 65) B.V.R. Chowdari, G.V. Subba Rao, S.Y. Chow, *J. Solid State Electrochem.*, **6**, 565 (2002)
- 66) Z.R. Zhang, H.S. Liu, Z.L. Gong, Y. Yang, *J. Power Sources*, **129**, 101 (2004)
- 67) H. Liu, Z. Zhang, Z. Gong, Y. Yang, *Solid State Ionics*, **166**, 317 (2004)
- 68) G.T.-K. Fey, P. Muralidharan, C.-Z. Lu, Y.-D. Cho, *Solid State Ionics* **176**, 2759 (2005)
- 69) H. Omanda, T. Brousse, C. Marhic, D.M. Schleich, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A922 (2004)
- 70) J. Ying, C. Wan, C. Jiang, *J. Power Sources*, **102**, 162 (2001)
- 71) J. Cho, T.J. Kim, J. Kim, M. Noh, B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1899 (2004)
- 72) Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, H. Yashiro, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A705 (2008)

- 73) S.-B. Kim, K. J. Lee, W. J. Choi, W.-S. Kim, I. C. Jang, H. H. Lim, Y. S. Lee, *J. Solid State Electrochem*, 14, 919 (2010)
- 74) L. A. Riley, S. V. Atta, A. S. Cavanagh, Y. Yan, S. M. George, P. Liu, A. C. Dillon, S.-H. Lee, *J. Power Sources*, 196, 3317 (2011)
- 75) Y. Kim, H. S. Kim, S. W. Martin, *Electrochim. Acta*, 52, 1316 (2006)
- 76) H.-S. Kim, Y. Kim, S.-I. Kim, S. W. Martin, *J. Power Sources*, 161, 623 (2006)
- 77) Y. Huang, J. Chen, J. Ni, H. Zhou, X. Zhang, *J. Power Sources*, 188, 538 (2009)
- 78) D. Li, Y. Kato, K. Kobayakawa, H. Noguchi, Y. Sato, *J. Power Sources*, 160, 1342 (2006)
- 79) Y.-K. Sun, S.-W. Cho, S.-W. Lee, C. S. Yoon, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A168 (2007)
- 80) S. H. Yun, K.-S. Park, Y. J. Park, *J. Power Sources*, 195, 6108 (2010)
- 81) B. Lin, Z. Wen, J. Han, X. Wu, *Solid State Ionics*, 179, 1750 (2008)
- 82) H.-S. Kim, M. Kong, K. Kim, I.-J. Kim, H.-B. Gu, *J. Power Sources*, 171, 917 (2007)
- 83) D. Arumugam, G.P. Kalaignan, *J. Electroanal. Chem.*, 624, 197 (2008)
- 84) Y.-M. Lin, H.-C. Wu, Y.-C. Yen, Z.-Z. Guo, M.-H. Yang, H.-M. Chen, H.-S. Sheu, N.-L. Wu, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A1526 (2005)
- 85) S.C. Park, Y.M. Kim, Y.M. Kang, K.T. Kim, P.S. Lee, J.Y. Lee, *J. Power Sources*, 103, 86 (2001)
- 86) S.C. Park, Y.S. Han, Y.S. Kang, P.S. Lee, S. Ahn, H.M. Lee, J.Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A680 (2001)
- 87) J. Cho, G.B. Kim, H.S. Lim, C.S. Kim, S.I. Yoo, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 607 (1999)
- 88) Z. Liu, H. Wang, L. Fang, J.Y. Lee, L.M. Gan, *J. Power Sources*, 104, 101 (2002)
- 89) S.C. Park, Y.M. Kim, S.C. Han, S. Ahn, C.H. Ku, J.Y. Lee, *J. Power Sources*, 107, 42 (2002)
- 90) A.M. Kannan, A. Manthiram, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5, A167 (2002)
- 91) B.J. Hwang, R. Santhanam, C.P. Huang, Y.W. Tsai, J.F. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A694 (2002)
- 92) Y.F. Yuan, H.M. Wu, S.Y. Guo, J.B. Wu, J.L. Yang, X.L. Wang, J.P. Tu, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 2225 (2008)
- 93) H.-W. Chan, J.-G. Duh, H.-S. Sheu, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A1533 (2006)
- 94) D.-Q. Liu, X.-Q. Liu, Z.-Z. He, *Mater. Chem. Phys.*, 105, 362 (2007)
- 95) S. Lin, J. Cho, *Chem. Commun.*, 37, 4472 (2008)
- 96) J.S. Gnanaraj, V.G. Pol, A. Gedanken, D. Aurbach, *Electrochem. Commun.*, 5, 940 (2003)
- 97) D. Liu, X. Liu, Z. He, *J. Alloys. Compd.*, 436, 387 (2007)
- 98) J. Tu, X.B. Zhao, J. Xie, G.S. Cao, D.G. Zhuang, T.J. Zhu, J.P. Tu, *J. Alloys. Compd.*, 432, 313 (2007)
- 99) H. Liu, C. Cheng, Z. Hu, K. Zhang, *Mater. Chem. Phys.*, 101, 276 (2007)
- 100) Y. Idemoto, N. Kitamura, H. Iwatsuki, *Electrochem.*, 76, 808 (2008)
- 101) H. Liu, C. Cheng, Z. Hu, K. Zhang, *J. Mater. Sci.*, 40, 5767 (2005)
- 102) J.-S. Kim, C.S. Johnson, J.T. Vaughey, S.A. Hackney, K.A. Walz, W.A. Zeltner, M.A. Anderson, M.M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, A1775 (2004)
- 103) M.M. Thackeray, C.S. Johnson, J.S. Kim, *Electrochem. Commun.*, 5, 752 (2003)
- 104) J. Tu, X. B. Zhao, G. S. Cao, D.G. Zhuang, T. J. Zhu, J. P. Tu, *Electrochim. Acta*, 51, 6456 (2006)
- 105) S.W. Lee, K.S. Kim, H.S. Moon, H.J. Kim, B.W. Cho, W.I. Cho, J.B. Ju, J.W. Park, *J. Power Sources*, 126, 150 (2004)
- 106) S.W. Lee, K.S. Kim, H.S. Moon, J.P. Lee, H.J. Kim, B.W. Cho, W.I. Cho, J.W. Park, *J. Power Sources*, 130, 227 (2004)
- 107) S.W. Lee, K.S. Kim, K.L. Lee, H.S. Moon, H.J. Kim, B.W. Cho, W.I. Cho, J.W. Park, *J. Power Sources*, 130, 233 (2004)
- 108) H.-W. Ha, N.J. Yun, K. Kim, *Electrochim. Acta.*, 54, 3236 (2005)
- 109) Z. Yang, W. Yang, D.G. Evans, Y. Zhao, X. Wei, *J. Power Sources.*, 189, 1147 (2009)
- 110) H. Sahan, H. Goktepe, S. Patat, A. Ulgen, *Solid. State. Ionics.*, 178, 1837 (2008)
- 111) H.-W. Chan, J.-G. Duh, S.-R. Sheen, *Surf. Coat. Technol.*, 188-189, 116 (2004)
- 112) H.W. Chan, J.G. Duh, S.R. Sheen, *Electrochim. Acta.*, 51, 3645 (2006)

- 113) K.-H. Jung, H.-G. Kim, Y. J. Park, *J. Alloy. Compd.*, 509, 4426 (2011)
- 114) G. G. Amatucci, A. Blyr, C. Sigala, L. Alfose, T. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, 104, 13 (1997)
- 115) K.-S. Lee, S.-T. Myung, K. Amine, H. Yashiro, Y.-K. Sun, *J. Mater. Chem.*, 19, 1995 (2009)
- 116) A.R. Han, T.W. Kim, D.H. Park, S.-J. Hwang, J.-H. Choy, *J. Phys. Chem. C.*, 111, 11347 (2007)
- 117) T.J. Patey, R. Buchel, S.H. Ng, F. Krumeich, S.E. Pratsinis, P. Novak, *J. Power Sources.*, 189, 149 (2009)
- 118) J. Tu, X.B. Zhao, G.S. Cao, J.P. Tu, T.J. Zhu, *Mater. Lett.*, 60, 3251 (2006)
- 119) M.-R. Lim, W.-Il Cho, K.-B. Kim, *J. Power Sources*, 92, 168 (2001)
- 120) J.T. Son, H.G. Kim, Y.J. Park, *Electrochim. Acta*, 50, 453 (2004)
- 121) W.-J. Zhou, B.-L. He, H.-L. Li, *Mater. Res. Bull.*, 43, 2285 (2008)
- 122) J.T. Son, K.S. Park, H.G. Kim, *J. Power Sources*, 126, 182 (2004)
- 123) J. T. Son, H. G. Kim, Y. J. Park, *Electrochim. Acta*, 50, 453 (2004)
- 124) G. Hu, X. Wang, F. Chen, J. Zhou, R. Li, Z. Deng, *Electrochem. Commun.*, 7, 383 (2005)
- 125) C. Arbizzani, M. Mastragostino, M. Rossi, *Electrochem. Commun.*, 4, 545 (2002)
- 126) M. Nishizawa, K. Mukai, S. Kuwabata, C. R. Martin, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1923 (1997)
- 127) D. Liu, J. Trottier, P. Charest, J. Frechette, A. Guerfi, A. Mauger, C. M. Julien, K. Zaghbi, *J. Power Sources*, 204, 127 (2012)
- 128) T.-F. Yi, J. Shu, Y.-R. Zhou, A.-N. Zhou, R.-S. Zhu, *Electrochem. Commun.*, 11, 91 (2009)
- 129) R. Alcantara, M. Jaraba, P. Lavela, J. L. Tirado, *J. Electroanal. Chem.*, 566, 187 (2004)
- 130) Y.-K. Sun, Y.-S. Lee, M. Yoshio, K. Amine, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5, A99 (2002)
- 131) Y.-K. Sun, Y.-S. Lee, M. Yoshio, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.*, 150, L11 (2002)
- 132) Y.-K. Sun, K.-J. Hong, J. Prakash, K. Amine, *Electrochem. Commun.*, 4, 344 (2002)
- 133) Y.-K. Sun, C. S. Yoon, I.-H. Oh, *Electrochim. Acta*, 48, 503 (2003)
- 134) Y. Fan, J. Wang, Z. Tang, W. He, J. Zhang, *Electrochim. Acta*, 52, 3870 (2007)
- 135) F. Cheng, Y. Xin, Y. Huang, J. Chen, H. Zhou, X. Zhang, *J. Power Sources*, 239, 181 (2013)
- 136) J. Liu, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, 156, A833 (2009)
- 137) J. Liu, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, 156, A66 (2009)
- 138) H. M. Wu, I. Belharouak, A. Abouimrane, Y.-K. Sun, K. Amine, *J. Power Sources*, 195, 2909 (2010)
- 139) D. Liu, Y. Bai, S. Zhao, W. Zhang, *J. Power Sources*, 219, 333 (2012)
- 140) J. Y. Shi, C.-W. Yi, K. Kim, *J. Power Sources*, 195, 6860 (2010)
- 141) Y. Kobayashi, H. Miyashiro, K. Takei, H. Shigemura, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Iwahori, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A1577 (2003)
- 142) Y. Kim, N. J. Dudney, M. Chi, S. K. Martha, J. Nanda, G. M. Veith, C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, 160, A3113 (2013)
- 143) Y. Y. Huang, X. L. Zeng, C. Zhou, P. Wu, D. G. Tong, *J. Mater. Sci.*, 48, 625 (2013)
- 144) J. Arrebola, A. Caballero, L. Hernan, J. Morales, E. R. Castellon, J. R. R. Barrado, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A178 (2007)
- 145) J. Arrebola, A. Caballero, L. Hernan, J. Morales, E. R. Castellon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A303 (2005)
- 146) J. Liu, A. Manthiram, *Chem. Mater.*, 21, 1695 (2009)
- 147) R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J. M. Goupil, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Power Sources*, 153, 274 (2006)
- 148) K. Saravanan, M. V. Reddy, P. Balaya, H. Gong, B. V. R. Chowdari, J. J. Vittal, *J. Mater. Chem.*, 19, 605 (2009)
- 149) H. Yang, X.-L. Wu, M.-H. Cao, Y.-G. Guo, *J. Phys. Chem. C.*, 113, 3345 (2009)
- 150) C. R. Sides, F. Croce, V. Y. Young, C. R. Martin, B. Scrosati, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A484 (2001)
- 151) C. Zhu, Y. Yu, L. Gu, K. Weichert, J. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 6278 (2011)
- 152) K. Saravanan, J. J. Vittal, M. V. Reddy, B. V. R. Chowdari, P. Balaya, *J. Solid State Electrochem.*, 14, 1755 (2010)
- 153) S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nature Mater.*, 1, 123 (2002)

- 154) D. Wang, H. Li, S. Shi, X. Huang, L. Chen, *Electrochim. Acta*, 50, 2955 (2005)
- 155) J. Hong, C. S. Wang, X. Chen, S. Upreti, M. S. Whittingham, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12, A33 (2009)
- 156) X.-Z. Liao, Y.-S. He, Z.-F. Ma, X.-M. Zhang, L. Wang, *J. Power Sources*, 174, 720 (2007)
- 157) L. Yang, L. Jiao, Y. Miao, H. Yuan, *J. Solid State Electrochem.*, 13, 1541 (2009)
- 158) P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L. F. Nazar, *Nature Mater.*, 3, 147 (2004)
- 159) B. Kang, G. Ceder, *Nature*, 458, 190 (2009)
- 160) K. Zaghbi, J. B. Goodenough, A. Mauger, C. Julien, *J. Power Sources*, 194, 1021 (2009)
- 161) G. Ceder, B. Kang, *J. Power Sources*, 194, 1024 (2009)
- 162) F. Croce, A.D' Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, B. Scrosati, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5, A47 (2002)
- 163) K.S. Park, J.T. Son, H.T. Chung, S.J. Kim, C.H. Lee, K.T. Kang, H.G. Kim, *Solid State Commun.*, 129, 311 (2004)
- 164) H.-H. Chang, C.-C. Chang, C.-Y. Su, H.-C. Wu, M.-H. Yang, N.-L. Wu, *J. Power Sources*, 185, 466 (2008)
- 165) Y. Jin, C. P. Yang, X. H. Rui, T. Cheng, C. H. Chen, *J. Power Sources*, 196, 5623 (2011)
- 166) H. Liu, G. X. Wang, D. Wexler, J. Z. Wang, H. K. Liu, *Electrochem. Commun.*, 10, 165 (2008)
- 167) B. Leon, C. P. Vicente, J. L. Tirado, P. Biensan, C. Tessier, *J. Electrochem. Soc.*, 155, A211 (2008)
- 168) H.M. Xie, R.S. Wang, J.R. Ying, L.Y. Zhang, A.F. Jalbout, H.Y. Yu, G.L. Yang, X.M. Pan, Z.M. Su, *Adv. Mater.*, 18, 2609 (2006)
- 169) L.Q. Sun, R.H. Cui, A.F. Jalbout, M.J. Li, X.M. Pan, R.S. Wang, H.M. Xie, *J. Power Sources*, 189, 522 (2009)
- 170) D. Lepage, C. Michot, G. Liang, M. Gauthier, S. B. Schougaard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 6884 (2011)
- 171) Y.-H. Huang, J. B. Goodenough, *Chem. Mater.*, 20, 7237 (2008)
- 172) A. Fedorkova, R. Orinakova, A. Orinak, H.-D. Wiemhofer, D. Kaniansky, M. Winter, *J. Solid State Electrochem.*, 14, 2173 (2010)
- 173) I. Belharouak, C. Johnson, K. Amine, *Electrochem. Commun.*, 7, 983 (2005)
- 174) K. Zaghbi, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, *Chem. Mater.*, 20, 462 (2008)
- 175) C.-Z. Lu, G. T.-K. Fey, H.-M. Kao, *J. Power Sources*, 189, 155 (2009)
- 176) G.T.-K. Fey, T.-L. Lu, *J. Power Sources*, 178, 807 (2008)
- 177) H.C. Shin, W.I. Cho, H. Jang, *Electrochim. Acta*, 52, 1472 (2006)
- 178) H. Liu, C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fu, Y. P. Wu, H. Q. Wu, *J. Power Sources*, 159, 717 (2006)
- 179) J.-K. Kim, J.-W. Choi, G. Cheruvally, J.-U. Kim, J.-H. Ahn, G.-B. Cho, K.-W. Kim, H.-J. Ahn, *Mater. Lett.*, 61, 3822 (2007)
- 180) P. P. Prosini, D. Zane, M. Pasquali, *Electrochim. Acta*, 46, 3517 (2001)
- 181) A.V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, 156, A79 (2009)
- 182) S. Tajimi, Y. Ikeda, K. Uematsu, K. Toda, M. Sato, *Solid State Ionics*, 175, 287 (2004)
- 183) G. Liang, L. Wang, X. Qu, X. Zhao, S. Xu, *J. Power Sources*, 184, 538 (2008)
- 184) J. Chen, M. S. Whittingham, *Electrochem. Commun.*, 8, 855 (2006)
- 185) Z. Wang, S. Su, C. Yu, Y. Chen, D. Xia, *J. Power Sources*, 184, 633 (2008)
- 186) M. Konarova, I. Taniguchi, *Mater. Res. Bull.*, 43, 3305 (2008)
- 187) S.L. Bewlay, K. Konstantinov, G.X. Wang, S.X. Dou, H.K. Liu, *Mater. Lett.*, 58, 1788 (2004)
- 188) M.-R. Yang, T.-H. Teng, S.-H. Wu, *J. Power Sources*, 159, 307 (2006)
- 189) Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, M. Liu, *Electrochim. Acta* 54, 3206 (2009)
- 190) M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele, M. Remskar, D. Hanzel, J. Jamnik, *Solid State Ionics*, 176, 1801 (2005)
- 191) R. Dominko, J. M. Goupil, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J. Jamnik, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A858 (2005)
- 192) J. Yang, J. J. Xu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A515 (2004)
- 193) S.-T. Myung, S. Komaba, N. Hirosaki, H. Yashiro, N. Kumagai, *Electrochim. Acta*, 49, 4213 (2004)
- 194) B.-J. Hwang, K.-F. Hsu, S.-K. Hu, M.-Y. Cheng, T.-C. Chou, S.-Y. Tsay, R. Santhanam, *J. Power Sources*, 194, 515 (2009)

- 195) E. M. Bauer, C. Bellitto, M. Pasquali, P. P. Prosini, G. Righini, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A85 (2004)
- 196) Y. Lin, M. X. Gao, D. Zhu, Y. F. Liu, H. G. Pan, *J. Power Sources*, 184, 444 (2008)
- 197) H. Gabrisch, J. D. Wilcox, M. M. Doeff, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9, A360 (2006)
- 198) S. S. Zhang, J. L. Allen, K. Xu, T. R. Jow, *J. Power Sources*, 147, 234 (2005)
- 199) K. Zaghbi, J. Shim, A. Guerfi, P. Charest, K. A. Striebel, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A207 (2005)
- 200) R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A607 (2005)
- 201) Y.-D. Cho, G. T.-K. Fey, H.-M. Kao, *J. Power Sources*, 189, 256 (2009)
- 202) M. M. Doeff, J. D. Wilcox, R. Kosteki, G. Lau, *J. Power Sources*, 163, 180 (2006)
- 203) Y.-H. Nien, J.R. Carey, J.-S. Chen, *J. Power Sources*, 193, 822 (2009)
- 204) Y. Wang, Y. Wang, E. Hosono, K. Wang, H. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 7461 (2008)
- 205) B. Jin, E. M. Jin, K.-H. Park, H.-B. Gu, *Electrochem. Commun.*, 10, 1537 (2008)
- 206) T. Muraliganth, A. V. Murugan, A. Manthiram, *J. Mater. Chem.*, 18, 5661 (2008)
- 207) L. Wang, Y. Huang, R. Jiang, D. Jia, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A1015 (2007)
- 208) L. Wang, H. Wang, Z. Liu, C. Xiao, S. Dong, P. Han, Z. Zhang, X. Zhang, C. Bi, G. Cui, *Solid State Ionics*, 181, 1685 (2010)
- 209) X. Zhou, F. Wang, Y. Zhu, Z. Liu, *J. Mater. Chem.*, 21, 3353 (2011)