

文章编号:1674-2869(2016)01-0024-06

尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 薄膜的制备及电化学研究进展

王 岩^{1,2}, 赵胤程¹, 陈金芳^{1,2,3*}

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;
2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074;
3. 新型反应器与绿色化学工艺重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074

摘 要:系统地介绍了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 薄膜的制备方法:静电喷雾沉积、电泳沉积、溶胶凝胶、脉冲激光溅射沉积及射频磁控溅射沉积,分析了这些制备方法对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 薄膜结构和电化学性能的影响机制.其中,脉冲激光溅射沉积法和射频磁控溅射沉积法制备的薄膜因具有致密性好、附着力强、表面均匀、厚度易控等优势,近年来正逐渐受到重视.并提出通过掺杂、表面修饰、优化成膜参数、缩小晶粒尺寸、添加缓冲材料等一系列有效途径,提高 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极薄膜的循环稳定性及锂离子扩散系数.

关键词:薄膜锂离子电池; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 薄膜; 电化学性能; 结构稳定性

中图分类号:O646.541 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2016.01.004

Research Progress in Synthesis and Electrochemical Properties of Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Thin Films

WANG Yan^{1,2}, ZHAO Yincheng¹, CHEN Jinfang^{1,2,3}

1. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Key Laboratory of Green Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China;
3. Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430074, China

Abstract: The preparation methods of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin-film, including electrostatic spray deposition, electrophoretic deposition, sol-gel, pulsed laser deposition and radio frequency magnetron sputtering were reviewed. The influences mechanism of the methods on crystal structure and electrochemical properties were analyzed, respectively. It was found that the pulsed laser deposition and radio frequency magnetron sputtering have drawn more and more attentions because of their advantages, such as high density, excellent adhesion, thickness uniformity and easy to be handled. Finally, to further improve cycle stability and lithium-ion diffusion coefficient, we proposed several effective ways, such as doping, modifying surface, optimizing deposition parameters, reducing grain size and adding buffer layer.

Keywords: thin-film lithium-ion battery; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin-film; electrochemical property; structural stability

1 引 言

随着超大规模集成电路(Very Large Scale Integration, VLSI)和微电子机械系统(Micro-Electro-Mechanical, MEMS)技术的快速发展,微型元

器件的能源匹配成为片上系统(System On Chip, SOC)领域的一项重要课题.如果使用外接电源为VLSI和MEMS供电不仅会降低电路的设计效率,而且还会遇到类似接线点电容噪声、供电线和信号线对信号传输的交互干扰等一系列难以克服的

收稿日期:2006-01-09

作者简介:王 岩,博士,讲师. E-mail:wylzrfd@163.com

*通讯作者:陈金芳,硕士,教授. E-mail:farmer5712@163.com

问题^[1]. 最为理想的解决方案,即同步实现能源的微型化和集成化. 全固态薄膜锂离子电池由于具备重量轻、体积小、可逆容量大、能量密度高、循环寿命长等优点,而且较容易集成在SOC内,因此被认为是理想的微型致密电源系统. 在锂离子电池的发展进程中,高质量正极材料的研发尤为重要,它决定了电池的比容量、工作电压、能量密度及热稳定性等核心性能指标,是制约锂离子电池发展的关键^[2]. 同传统正极材料相比,薄膜正极材料除了具备上述锂离子电池优势外,还增加了更多新式特征,比如:1)薄膜正极与电解质间只存在单一光滑界面,更有利于研究电极材料的界面本质特性;2)部分薄膜材料制备工艺无需添加粘结剂和导电剂,进一步提升了材料的比容量和能量密度,且能更准确反映出材料的结构和电化学特性;3)薄膜电极材料具备更大的比表面积和厚度比,更有利于锂离子的快速扩散迁移,改进材料结构稳定性;4)制备的薄膜锂离子电池可以避免自身重力和静水电压力对电化学性能的影响,从而更加适用于太空和水下操作系统.

基于上述考虑,为了满足高性能薄膜锂离子电池的需要,薄膜正极材料的研究主要集中在寻求新的薄膜材料体系、选取合理的薄膜材料制备方法 & 设计合理的薄膜微观结构等方面研究. 近几年来,随着尖晶石结构 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) 薄膜的成功制备,促进了薄膜锂离子电池的商业化进程. 同其他电极材料(LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4)相比,LNMO具备许多优异的电化学性能,例如,较大的充放电比容量、较高的工作电压、较长的循环寿命、较高的能量密度以及优越的倍率性能等^[2,3]. LNMO薄膜被认为是较为理想的微型锂离子电池正极材料候选者.

LNMO薄膜的制备方法主要包含有:静电喷雾沉积^[3-5];电泳沉积^[6];溶胶凝胶法^[7-9];脉冲激光溅射沉积^[10-18];射频磁控溅射沉积^[19-21]等. 本文结合国内外各研究团队近年来在LNMO薄膜正极材料领域的一些创新性研究工作,从具体的薄膜制备方法入手全面介绍了国内外有关LNMO薄膜的研究进展,从而得出在不同微观结构下对于LNMO薄膜晶体结构稳定性、锂离子可逆脱嵌和扩散速率等的影响机制,以及性能进一步改进的可行性方案.

2 静电喷雾沉积法

作为喷雾热解的一种衍生技术,静电喷雾沉

积法(Electrostatic Spray Deposition, ESD),即在液滴表面施加直流高压电场作为雾化手段,使液体破碎进而形成带电气溶胶喷雾,然后在电场的控制下沉积在基片上形成薄膜的一种技术. 由于它具有设备简单、非真空沉积、参数易于调节、膜形貌易于控制等特点,因此,ESD技术是最早被用于LNMO薄膜制备和研究的方法之一.

2002年日本东北大学的M Mohamedi等人合作使用ESD技术制备了高纯的LNMO薄膜正极材料^[4]. 通过循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)曲线可以明显观察出充放电过程中在4.7 V附近的电流响应,它对应于锂离子脱嵌过程中 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 间的氧化还原反应,而在4V附近对应于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原反应的峰并未观察到,说明在制备的LNMO中不存在 Mn^{3+} ,从而进一步证实了ESD方法制备LNMO薄膜的高纯度,这一点在阻抗测试中进一步得到了证实. 另外,他们又根据不同电势扫描频率下的CV曲线、恒电势扫描频率下的循环曲线、不同电压下的阻抗谱等测试结果,分别得出了LNMO薄膜电极材料的 Li^+ 脱嵌规律、容量保持率以及化学扩散系数等关键参数. 2012年,荷兰代尔夫特理工大学的Ugo Lafont等人则利用静电喷雾热解沉积法(Electrostatic Spray Pyrolysis, ESP)成功制备了高压LNMO薄膜正极材料,经过退火处理后薄膜的晶体结构以及充放电特性均得到了明显的改善^[5].

采用ESD方法制备LNMO薄膜,虽然方法较为简单且易于控制,但是制备的薄膜材料结晶性、取向性不够理想,为了提高薄膜的电化学性能,还需要对制备的薄膜材料进行后续的加工修饰改进.

3 电泳沉积法

电泳沉积(Electrophoretic Deposition, EPD)技术是指在直流电场的作用下,悬浮液中的带电胶体粒子向相反电极移动并沉积成所需薄膜材料的过程. EPD方法制备的薄膜材料厚度与成分易于控制、沉积效率高、颗粒尺寸小而均匀、可实现不同材料的共沉积,而且设备简单、成本低、易于大规模生产,因而具备较强的市场化前景.

2006年西班牙科尔多瓦大学的A Caballero等人利用EPD技术分别在石墨、铝和不锈钢基片上成功制备了尖晶石结构LNMO薄膜电极材料,经过适度的加压、致密化处理后,展现出了良好的电化学特性^[6]. 尤其是沉积在铝基片上的LNMO薄

膜,掺入10%的导电剂后,电池的循环稳定性、大电流放电能力以及容量保持率均得到了显著的提升。

EPD技术制备LNMO薄膜正极材料存在的主要问题是薄膜中三价锰离子含量偏多,从而导致薄膜结构稳定性偏弱、初始比容量偏低、库伦效率和倍率特性依旧不够理想。因此,为了弥补EPD技术制备LNMO薄膜电化学特性的不足,除了考虑对薄膜材料做一些必要的修饰工作外,在薄膜的制备环节还可以适当结合一些其他技术,进一步优化LNMO薄膜的元素化学计量比和晶体结构的稳定性。

4 溶胶凝胶法

利用溶胶凝胶(Sol-Gel)技术制备薄膜LNMO正极材料,是一种较为常见的研究手段。该方法是通过将含高化学活性组分的前驱体分散到溶剂中,进行水解、缩合后生成稳定透明的溶胶体系,再经陈华、干燥、脱水等一系列处理后,使胶粒间紧缩成三维结构的干凝胶,热处理后得到所需微米结构材料的过程。由于该方法的原材料易于均匀混合、合成温度较低,因此特别适于对薄膜材料掺杂、包覆等的修饰改性以及各种新型材料的合成研究。

Sol-Gel法早期应用于LNMO材料的研究,即是从表面修饰改性工作开始的。2002年,韩国汉阳大学的Y. K. Sun等人首先使用sol-gel技术成功制备了ZnO包覆的LNMO纳米正极材料^[22-23]。经过ZnO的表面修饰改性后,LNMO的结构稳定性及充放电循环性能,尤其是在高温环境下,均得到明显的提升。

然而,利用该方法制备LNMO薄膜材料时,由于需要经历高温退火处理过程,因此对于基片的稳定性提出较高的要求。2006年,西班牙科尔多瓦大学的J C Arrebola等人结合旋涂法在Au基片上制备了LNMO薄膜^[7]。直到经过800℃的高温煅烧处理后,薄膜正极材料的结晶性和电化学性能才得到明显的改善,这对于基片的稳定性提出了更高的标准,从而限制了该方法的使用价值。2012年,日本东京都立大学的K Hoshina等人使用sol-gel法研究全固态锂离子电池时,为了解决LNMO薄膜与 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)固态电解质衬底间的界面不稳定性问题,尝试了掺入 TiO_2 界面缓冲层的方法,虽然在一定程度上抑制了副反应和杂质产物的生成,但是最终的循环伏安性能

仍然不够理想^[8]。因此,提升基片衬底与薄膜间的界面稳定性,是使用sol-gel法制备LNMO薄膜的重点研究方向之一。

5 脉冲激光溅射沉积法

脉冲激光溅射沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)是一种利用激光的高能量密度特性,轰击物体表面产生等离子体羽辉,沉淀在不同衬底上制备薄膜的一种手段。PLD方法具有较高的结晶性、较快的沉积速率、良好的保成分性、均匀平整的表面形貌及易于控制的薄膜厚度等优点,且无需添加额外的粘结剂和导电剂,便于反映薄膜电极材料的本质特性,因而受到了越来越广泛的关注,成为研究薄膜电极材料的重要实验途径。

利用PLD技术研究制备LNMO薄膜正极材料,最早是由新加坡-麻省理工学院学术联盟的H. Xia等人设计成功的^[10]。他们选择性能较为稳定的不锈钢基片作为衬底,经过对衬底温度和氧压等沉积参数的不断优化,最终成功制备了结晶度高、表面光滑、颗粒均匀且取向性明显的尖晶石结构LNMO薄膜。其中,在600℃衬底温度、200 mTorr氧压环境下制备的LNMO薄膜材料,经过50次循环后,容量保持率可达96%。接下来,为了进一步改进LNMO薄膜的晶体结构和电化学性能,他们又重新设计了非化学计量比的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ (LNMO_{4-δ})薄膜材料^[11]。经过测试电池的放电比容量、循环稳定性及倍率性能均得到了明显的提升,暗示出具有Ni/Mn适度混排的Fd $\bar{3}m$ 空间群结构可能更有利于锂离子的扩散和迁移。

鉴于PLD技术的众多优势以及多样化的参数指标,近几年来,包括我们实验室在内的众多研究团队又分别从LNMO(或LNMO_{4-δ})薄膜的晶粒取向性、衬底基片、退火温度、氧缺失、锂过量以及表面修饰(如图1,2)等方面入手进行了深入广泛的研究,并取得了一定的研究成果^[2, 12-18]。但PLD技术也存在一些缺点,比如薄膜表面存在颗粒问题以及难以实现大面积薄膜的均匀沉积等问题^[2]。

6 射频磁控溅射沉积法

磁控溅射是物理气相沉积的一种,而利用射频放电在基片表面溅射成膜的技术,称之为射频磁控溅射沉积(Radio Frequency Magnetron Sputtering, RFMS)。同其它溅射方法相比,RFMS技术制备的薄膜不仅纯度高、致密性好、附着力强、厚度

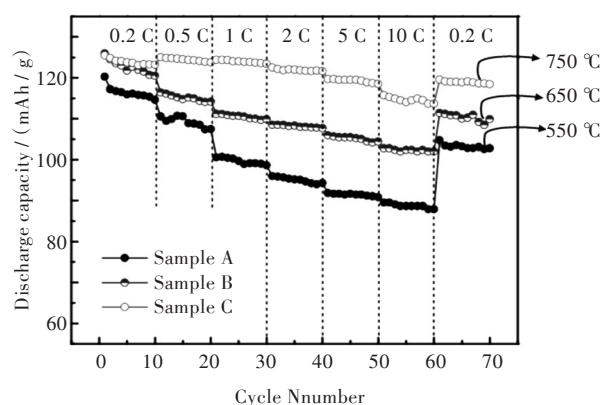


图1 不同原位退火温度(550~750 °C)下制备的LNMO薄膜的倍率性能

Fig. 1 Rate capability of LNMO thin films prepared through in-situ annealing at 550, 650 and 750 °C^[2]

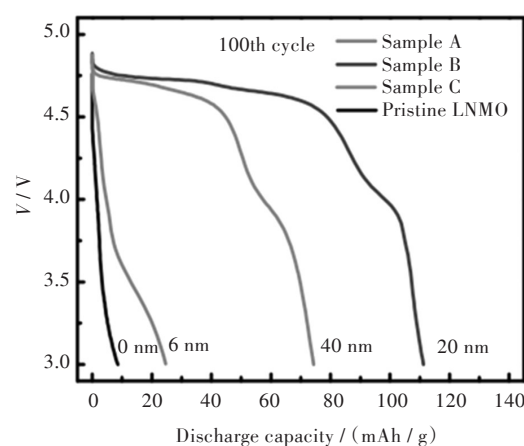


图2 在1C, 55 °C条件下,不同厚度(0~40 nm) Al_2O_3 表面修饰的LNMO薄膜经100循环后的放电曲线

Fig. 2 Discharge curves of LNMO thin films surface modified by 0, 6, 20 and 40 nm thick Al_2O_3 at 100th cycle under 1C, 55 °C^[17]

易控,并且较容易进行大面积均匀沉积,从而更易于实现工业化生产。

2012年,美国橡树岭国家实验室的L Baggetto等人利用RFMS技术在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 衬底上成功制备了尖晶石结构LNMO正极薄膜,并研究了锂离子含量对LNMO薄膜晶体结构和电化学性能的影响规律,同时又给出了以 ZnO 和 LiPON 作为包覆材料时,对于薄膜LNMO正极材料倍率特性的影响机制^[19]。另外,为了进一步了解金属氧化物包覆的LNMO正极薄膜的表面化学性能,接下来他们又使用X射线光电子能谱(XPS)详细表述了经不同金属氧化物(ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2)包覆后,随着充放电循环的进行,LNMO薄膜表面离子成分的变化情况,从而暗示了包覆材料的化学稳定性以及扩散动力学在LNMO正极薄膜界面离子电荷的迁移过程中所起的关键作用^[20]。

相对于其他成膜技术而言,通过RFMS方法研究LNMO薄膜起步稍晚,这可能是由于LNMO薄膜的高温结晶性以及磁控溅射技术的低保成分性影响所致。另外,RFMS技术还存在着生长速率慢、靶材利用率低及等离子体不稳定等缺点^[19-20]。然而,近年来随着许多性能优异的新型非化学计量比电极材料的不断被发掘,RFMS技术在全固态薄膜锂离子电池领域的利用价值也愈发受到重视^[24-25]。因此我们有理由相信,在5V级正极材料领域,利用改进的RFMS技术及材料参数,一些与尖晶石结构LNMO薄膜正极材料相关的衍生材料的研究工作也会很快获得突破。

7 结 语

通过对近年来5V尖晶石结构LNMO纳米薄膜正极材料的研究进展的评述,着重介绍了几种常用方法制备的LNMO正极薄膜的纳米结构和电化学性能特征以及所面临的各种瓶颈问题,并分别对下一步的解决方案进行了可行性的预估。虽然LNMO薄膜在循环寿命、能量密度、可逆容量以及大电流放电能力等方面表现出来的较为优越的性能,但同时也注意到了存在着一些不可忽视的缺点,例如热稳定性差、 Mn^{3+} 杂质离子的存在、与衬底基片间的界面稳定性等问题。因此,将来关于LNMO薄膜的改性研究可从以下几个方面着手:

- 1) 尝试不同的薄膜制备技术,优化成膜参数,改进薄膜材料的晶体结构;
- 2) 研究适当的薄膜掺杂和包覆改性方案,改善薄膜电极的循环稳定性;
- 3) 设计合理的衬底与薄膜间缓冲层材料,抑制界面副反应;
- 4) 进一步减小晶粒尺寸,增加薄膜比表面积,提高锂离子脱嵌速率;
- 5) 合理控制元素配比及空间群结构,优化锂离子迁移途径。

我们相信随着薄膜制备技术的不断成熟,LNMO薄膜将为全固态薄膜锂离子电池在微能源领域的发展注入新的生机和活力。

参考文献:

- [1] KOENEMAN P B, BUSCH-VISHNIAC I J, WOOD K L. Feasibility of micro power supplies for MEMS [J]. Journal of microelectromechanical systems, 1997, 6 (4): 355-362.
- [2] WANG Y, YANG G, YANG Z, et al. High power and capacity of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin films cathodes prepared

- by pulsed laser deposition [J]. *Electrochimica acta*, 2013, 102: 416–422.
- [3] ZHONG G B, WANG Y Y, ZHANG Z C, et al. Effects of Al substitution for Ni and Mn on the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56 (18): 52–55.
- [4] MOHAMEDI M, MAKINO A, DOKKO K, et al. Electrochemical investigation of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film intercalation electrodes [J]. *Electrochimica acta*, 2002, 48 (1): 79–84.
- [5] LAFONT U, ANASTASOPOL A, GARCIA-TAMAYO E, et al. Electrostatic spray pyrolysis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ films for 3D Li-ion microbatteries [J]. *Thin solid films*, 2012, 520: 3464–3471.
- [6] CABALLERO A, HERNÁN L, MELERO M, et al. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thick-film electrodes prepared by electrophoretic deposition for use in high voltage lithium-ion batteries [J]. *Journal of power sources*, 2006, 158(1): 583–590.
- [7] ARREBOLA J C, CABALLERO A, HERNAN L, et al. Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ films prepared by spin-coating deposition [J]. *Journal of power sources*, 2006, 162(1): 606–613.
- [8] HOSHINA K, YOSHIMA K, KOTOBUKI M, et al. Fabrication of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film cathode by PVP sol-gel process and its application of all-solid-state lithium ion batteries using $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte [J]. *Solid state ionics*, 2012, 209–210: 30–35.
- [9] LEE J H, KIM K J. Structural and electrochemical evolution with post-annealing temperature of solution-based $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin-film cathodes for microbatteries with cyclic stability [J]. *Electrochimica acta*, 2014, 137: 169–174.
- [10] XIA H, TANG S B, LU L, et al. The influence of preparation conditions on electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film electrodes by PLD [J]. *Electrochimica acta*, 2007, 52: 2822–2828.
- [11] XIA H, MENG Y S, LU L, et al. Electrochemical properties of nonstoichiometric $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ thin-film electrodes prepared by pulsed laser deposition [J]. *Journal of the electrochemical society*, 2007, 154 (8): A737–A743.
- [12] XIA H, LU L. Li diffusion in spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Physica scripta*, 2007, 129: 43–48.
- [13] WANG H, XIA H, LAI M O, et al. Enhancements of rate capability and cyclic performance of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by trace Ru-doping [J]. *Electrochemistry communications*, 2009, 11: 1539–1542.
- [14] WANG L P, LI H, COURTY M, et al. Preparation and characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ thin films taking advantage of correlations with powder samples behavior [J]. *Journal of power sources*, 2013, 232: 165–172.
- [15] KAWAURA H, TAKAMATSU D, MORI S, et al. High potential durability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrodes studied by surface sensitive X-ray absorption spectroscopy [J]. *Journal of power sources*, 2014, 245: 816–821.
- [16] KONISHI H, SUZUKI K, TAMINATO S, et al. Structure and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ epitaxial thin film electrodes [J]. *Journal of power sources*, 2014, 246: 365–370.
- [17] WANG Y, PENG Q, YANG G, et al. High-stability 5V spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ sputtered thin film electrodes by modifying with aluminium oxide [J]. *Electrochimica acta*, 2014, 136: 450–456.
- [18] WANG Y, YANG G, PENG Q, et al. Excellent electrochemical performance and thermal stability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin-film cathode prepared by pulsed laser deposition [J]. *Advanced materials research*, 2014, 853: 83–89.
- [19] BAGGETTO L, UNOCIC R R, DUDNEY N J, et al. Fabrication and characterization of Li–Mn–Ni–O sputtered thin film high voltage cathodes for Li-ion batteries [J]. *Journal of power sources*, 2012, 211: 108–118.
- [20] BAGGETTO L, DUDNEY N J, VEITH G M. Surface chemistry of metal oxide coated lithium manganese nickel oxide thin film cathodes studied by XPS [J]. *Electrochimica acta*, 2013, 90: 135–147.
- [21] SU S H, CHIU K F, LEU H J. Structural evolution of bias sputtered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film cathodes for lithium ion batteries [J]. *Thin solid films*, 2014, 572: 15–19.
- [22] SUN Y K, HONG K J, PRAKASH J, et al. Electrochemical performance of nano-sized ZnO-coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel as 5 V materials at elevated temperatures [J]. *Electrochemistry communications*, 2002, 4(4): 344–348.
- [23] SUN Y K, YOON C S, OH I H. Surface structure change of ZnO-coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel as 5 V cathode materials at elevated temperatures [J]. *Electrochimica acta*, 2003, 48(5): 503–506.
- [24] WU F, TAN G, LU J, et al. Stable nanostructured cathode with polycrystalline Li-deficient $\text{Li}_{0.28}\text{Co}_{0.29}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries [J]. *Nano letters*, 2014, 14: 1281–1287.
- [25] TAN G, WU F, LU J, et al. Controllable crystalline preferred orientation in Li–Co–Ni–Mn oxide cathode thin films for all-solid-state lithium batteries [J]. *Nanoscale*, 2014(6): 10611–10622.