

# 锂离子电池正硅酸盐正极材料研究进展

吕东平, 王 琳, 杨 勇\*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 正硅酸盐正极材料因其高理论容量、高安全性能、低成本及环境友好等优点, 近几年引起研究者的广泛关注. 本文综述了国际上正硅酸盐材料最新研究进展. 结合本课题组在该领域的研究, 着重从此类材料的合成方法、结构研究、电化学性能及反应机理等方面进行阐述. 综合分析正硅酸盐材料各种合成方法的优缺点、结构研究存在的争议以及性能和机理研究上的难点, 分析并展望亟待解决的问题和未来可能的发展方向.

**关键词:** 锂离子电池; 正硅酸盐; 结构; 电化学性能

**中图分类号:** TM911

**文献标识码:** A

继 Goodenough 研究小组 1996 年首次提出橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$  可用作锂离子电池正极材料之后<sup>[1]</sup>, Armand 又提出另一类以  $\text{SiO}_4$  四面体为聚阴离子基团的正硅酸盐材料, 即  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$  等)<sup>[2]</sup>. 此类材料除了具有稳定的  $\text{SiO}_4$  四面体骨架、丰富的自然资源、环境友好等优点, 更重要的是其理论上可以允许 2 个  $\text{Li}^+$  的可逆脱嵌, 理论容量达 330 mAh/g 以上<sup>[3-4]</sup>. 因此, 近几年有关正硅酸盐正极材料的研究引起了国内外研究者的极大兴趣<sup>[5-35]</sup>. 但在  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  系列材料中,  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  和  $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$  由于具有较高的工作电位 ( $>4.8 \text{ V}$ ), 超出目前电解液实际的工作窗口, 而且 Co、Ni 也是稀缺资源, 因此这两类材料研究较少<sup>[8, 13, 16]</sup>. 层状  $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$  也存在容量偏低和 V 元素的毒性问题<sup>[36]</sup>. 本文主要就  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  及  $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$  的合成、结构、电化学性能及充放电反应机理的研究作总结与评述.

## 1 正硅酸盐 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) 的合成

Armand 首先提出正硅酸盐可以用作锂离子电池正极材料<sup>[2]</sup>, 但直到 2005 年 Nyten 等才首次报道  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的电化学性能<sup>[5]</sup>. 其主要原因是合成兼具较高相纯度和良好电化学性能的正硅酸盐材料比较困难. 此类材料与  $\text{LiFePO}_4$  类似, 具有较低的离子电导和电子电导, 要实现较好的电化学性

能必须采取有效的措施, 控制材料的粒径大小并改善其电子电导<sup>[37-38]</sup>.

Nyten 等利用固相反应在  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  合成出  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , 经过碳包覆后, 首次证实该材料具有电化学活性<sup>[5]</sup>. 但传统的固相合成方法需要较高的合成温度和较长的反应时间, 这不可避免会导致晶粒长大和团聚. 此后针对  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的优化合成, 许多研究者进行了尝试, 如 Dominko 等提出的溶胶凝胶法和水热合成法<sup>[6]</sup>. 但该方法合成时以固体  $\text{SiO}_2$  为硅源, 不利于离子在分子水平上的混合, 合成产物中容易出现杂相<sup>[21]</sup>. 本研究组提出一种新型的水热辅助溶胶凝胶法, 可获得具有较高相纯度的纳米颗粒<sup>[22]</sup>. 此外, Peng 等利用微波合成法也得到具有较好纯度的  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ <sup>[39]</sup>. 考虑到可溶二价铁离子的稳定性及成本原因, 本研究组近期提出一种以铁粉和柠檬酸为起始反应物的溶胶凝胶方法, 可以获得可溶且稳定存在的  $\text{Fe}^{2+}$  盐, 并且利用柠檬酸的有机碳链作原位碳包覆<sup>[40-41]</sup>. 所得产物是具有较高相纯度的  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  复合材料.

Dominko 等首先报道了  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的电化学性能, 而其溶胶凝胶合成法中仍以  $\text{SiO}_2$  为硅源, 产物中观察到  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  等杂相<sup>[6]</sup>. 本研究组以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 由溶胶凝胶法及原位碳包覆技术合成纳米级  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ <sup>[15, 42]</sup>. 同时, 借助传统

的固相反应<sup>[17,26]</sup>和水热反应<sup>[43]</sup>也能得到  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 。此外,作者还利用固相合成法和水热辅助溶胶凝胶法制备了  $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$  系列材料<sup>[9]</sup>。

## 2 正硅酸盐 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) 的结构

正硅酸盐  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  是一类四配位氧化物材料,其中 O 以微扭曲的六方密堆积排布,而阳离子占据了一半的四面体空隙。根据阳离子在四面体空隙中分配的不同,分别形成与  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  低温相和高温相同构的  $\beta$  结构和  $\gamma$  结构<sup>[34,44]</sup>。

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的结构复杂,其结构归属目前仍有争议。Nyten 等认为  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  与  $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$  同构,属正交晶系的  $Pmn2_1$  空间群,晶胞参数为  $a = 0.62661(5) \text{ nm}$ ,  $b = 0.53295(5) \text{ nm}$ ,  $c = 0.50148(4) \text{ nm}$ 。然而藉此结构模型,仍有几个衍射峰无法明确指认<sup>[5]</sup>。Yamada 小组认为  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  属单斜晶系的  $P2_1$  空间群,晶胞参数为  $a = 0.822898(18) \text{ nm}$ ,  $b = 0.502002(4) \text{ nm}$ ,  $c = 0.823335(18) \text{ nm}$ ,  $\beta = 99.2027(5)^\circ$ , 并且  $\text{SiO}_4$  和  $\text{FeO}_4$  四面体的空间取向也有明显差异,见图1所示<sup>[24]</sup>。Masquelier 研究小组对  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的结构进行了系统研究,发现材料的结构与合成温度关系密切,认为:  $700^\circ\text{C}$  合成的为单斜晶系具  $P2_1/n$  对称性,晶胞参数  $a = 0.82253 \text{ nm}$ ,  $b = 0.5022 \text{ nm}$ ,  $c = 0.82382 \text{ nm}$ ,  $\beta = 99.230^\circ$ ;  $900^\circ\text{C}$  合成的为正交  $Pmnb$  对称性,晶胞参数为  $a = 0.62853 \text{ nm}$ ,  $b = 0.106592 \text{ nm}$ ,  $c = 0.50367 \text{ nm}$ , 其四面体的空间排布如图2所示; 而  $800^\circ\text{C}$  合成的  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  则是单斜结构和正交结构的共生,原因是  $800^\circ\text{C}$  下未能完全实现由单斜向正交相的转化<sup>[34,45]</sup>。作者利用高分辨同步辐射 XRD 研究了  $600^\circ\text{C}$  合成的  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , 认为该晶相应归属为单斜相结构,空间群为  $P2_1/n$ , 晶胞参数为:  $a = 0.82349 \text{ nm}$ ,  $b = 0.50234 \text{ nm}$ ,  $c = 0.82436 \text{ nm}$ ,  $\beta = 99.150^\circ$ <sup>[46]</sup>。

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的结构也比较复杂。Dominko 等认为,  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的结构与  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的  $Pmn2_1$  结构同构,晶胞参数为  $a = 0.63109 \text{ nm}$ ,  $b = 0.53800 \text{ nm}$ ,  $c = 0.49662 \text{ nm}$ ; 然而,电子衍射研究发现,倘若认为仅存在  $Pmn2_1$  晶胞,只有采取两倍的  $b$  轴长度才能解释观测到的事实,即使利用 XRD 作结构精修也无法得到较好精度的结果<sup>[6]</sup>。Politaev

等则认为,  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  属单斜的  $P2_1/n$ , 晶胞参数为  $a = 0.63368 \text{ nm}$ ,  $b = 1.09146 \text{ nm}$ ,  $c = 0.50730 \text{ nm}$ ,  $\beta = 90.987^\circ$ <sup>[17]</sup>。后续  $^6\text{Li}$  固体核磁共振谱研究认为,  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的结构与合成温度有着密切联系。如图3,若以水热合成的  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  作前驱体,于  $400^\circ\text{C}$  下处理该前驱体可获得  $Pmn2_1$  结构,而在  $900^\circ\text{C}$  下处理 3 h 则为  $Pmnb$  结构,处理 6 h 则转化为  $P2_1/n$  结构<sup>[43]</sup>。作者应用同步辐射 XRD 研究表明,  $600^\circ\text{C}$  合成的  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  应为  $Pnma(62)$  对称性,与 Dominko 认为的  $Pmn2_1$  结构属超晶格关系,精修后的晶胞参数为  $a = 1.078351 \text{ nm}$ ,  $b = 0.631449 \text{ nm}$ ,  $c = 0.499924 \text{ nm}$ <sup>[46]</sup>。

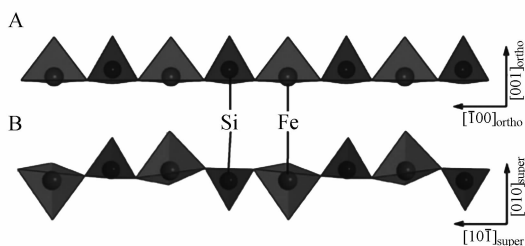


图1 不同对称性  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的空间结构比较  
A.  $Pmn2_1$ , B.  $P2_1$ <sup>[24]</sup>

Fig. 1 Representations of the chains of tetrahedral in crystal structure A.  $Pmn2_1$ , B.  $P2_1$ <sup>[24]</sup>

## 3 正硅酸盐 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) 的电化学性能

Nyten 等首先观察到  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的电化学活性。如图4所示,在  $65^\circ\text{C}$  及 C/16 倍率下,充电到  $3.8 \text{ V}$  时,充电容量为  $165 \text{ mAh/g}$ ,之后放电容量稳定在  $130 \text{ mAh/g}$ 。说明在此充电条件下可以实现 1 个  $\text{Li}^+$  的脱出<sup>[5]</sup>。但放电容量不很理想,也未见有大电流密度下的放电性能,这可能是因为产物颗粒偏大、碳包覆效果不佳引起的,这在 Dominko 的后续研究中已得到证实<sup>[47]</sup>。本研究组利用水热辅助溶胶凝胶法合成的  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , 由于具有数十纳米的粒径,表现出优异的倍率性能。由图5可知,  $10 \text{ C}$  倍率下放电容量仍可达到  $80 \text{ mAh/g}$ , 同时具有稳定的循环性能<sup>[22]</sup>。虽然有关  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的研究较多,但均未见 1 个以上  $\text{Li}^+$  可逆脱嵌的报道,原因可能是  $\text{Fe}^{2+}$  向  $\text{Fe}^{4+}$  转化困难<sup>[24,32,39]</sup>。新近,本研究组又应用改进的溶胶凝胶法及原位碳包覆技

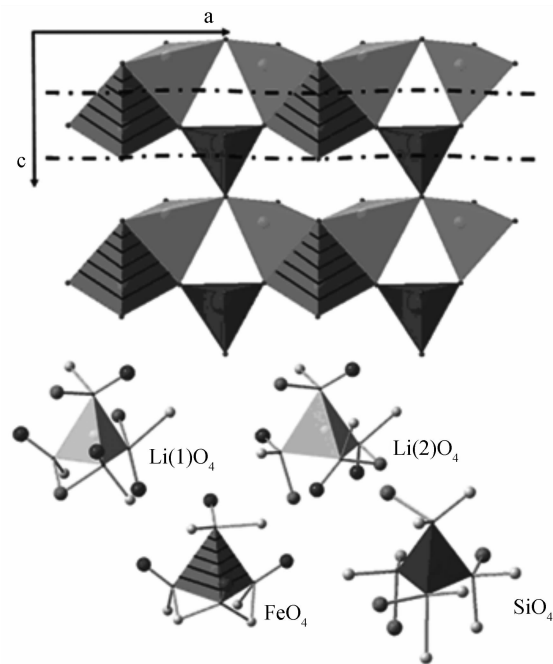


图 2 900 ℃ 合成的  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  四面体链沿  $[001]$  方向的结构示意<sup>[34]</sup>  
Fig. 2 Representation of chains of tetrahedral running along the  $[001]$  direction in  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  obtained at 900 ℃<sup>[34]</sup>

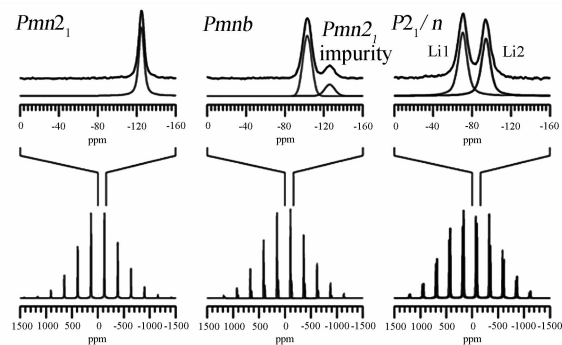


图 3 3 种结构  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的  $^6\text{Li}$  MAS 固体核磁共振谱<sup>[43]</sup>  
Fig. 3  $^6\text{Li}$  MAS NMR spectra of three  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  polymorphs<sup>[43]</sup>

术合成  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ . 测试表明,室温下可实现超出一个  $\text{Li}^+$  的可逆脱嵌,其首次放电容量达 220  $\text{mAh/g}$ <sup>[41,46]</sup>. T. Muraliganth 等利用微波溶剂热法合成的  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ,在 60 ℃ 也实现较大的放电容量<sup>[48]</sup>.

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  之所以能够引起很大的研究兴趣,原因即在:通常认为 Mn 更容易实现由  $\text{Mn}^{2+}$  向  $\text{Mn}^{4+}$  的转化,以实现两个  $\text{Li}^+$  脱嵌的高容量性能<sup>[3]</sup>.

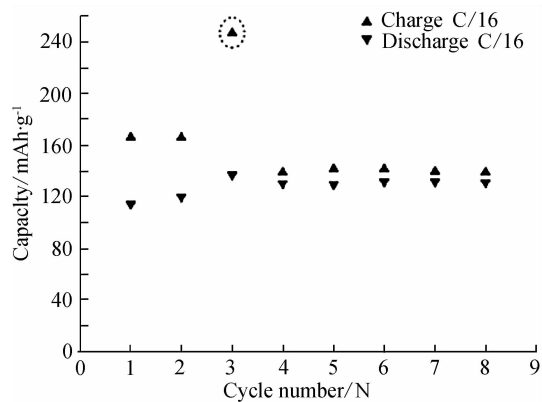


图 4  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  于 60 ℃ 及 C/16 电流倍率下的循环性能 (3.8 ~ 2 V) (第 3 次充电容量偏高可能是异常引起<sup>[5]</sup>)  
Fig. 4 Cycling performance of the  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  at 60 ℃ and C/16<sup>[5]</sup>

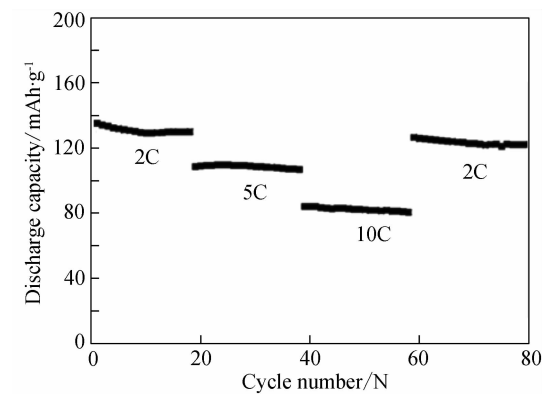


图 5  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  于室温不同电流倍率下的循环性能<sup>[22]</sup>  
Fig. 5 Cycling performances of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  at different current rates, and room temperature<sup>[22]</sup>

然而, Dominko 等采用溶胶凝胶法制备的  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  仅显示出有限的电化学活性. 在 C/30 倍率下,首次充放电循环仅实现 0.6 个  $\text{Li}^+$  的可逆嵌脱,至第 5 次循环则衰减到 0.3 个  $\text{Li}^+$  可逆交换<sup>[6]</sup>. 本研究组借助溶胶凝胶法制备了碳包覆的  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  纳米材料,成功实现  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  材料超过 1 个  $\text{Li}^+$  的可逆脱嵌(首次放电容量达 209  $\text{mAh/g}$ ,相当于可逆嵌脱 1.25 个  $\text{Li}^+$ ). 但是,该材料的循环性能仍较差,即如图 6 所示,前 10 圈放电容量从 209  $\text{mAh/g}$  迅速衰减到 140  $\text{mAh/g}$ <sup>[15]</sup>. 虽然,后续研究改进了材料的合成方法,但  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  循环性能差的缺点未见明显改善<sup>[25,49-51]</sup>.

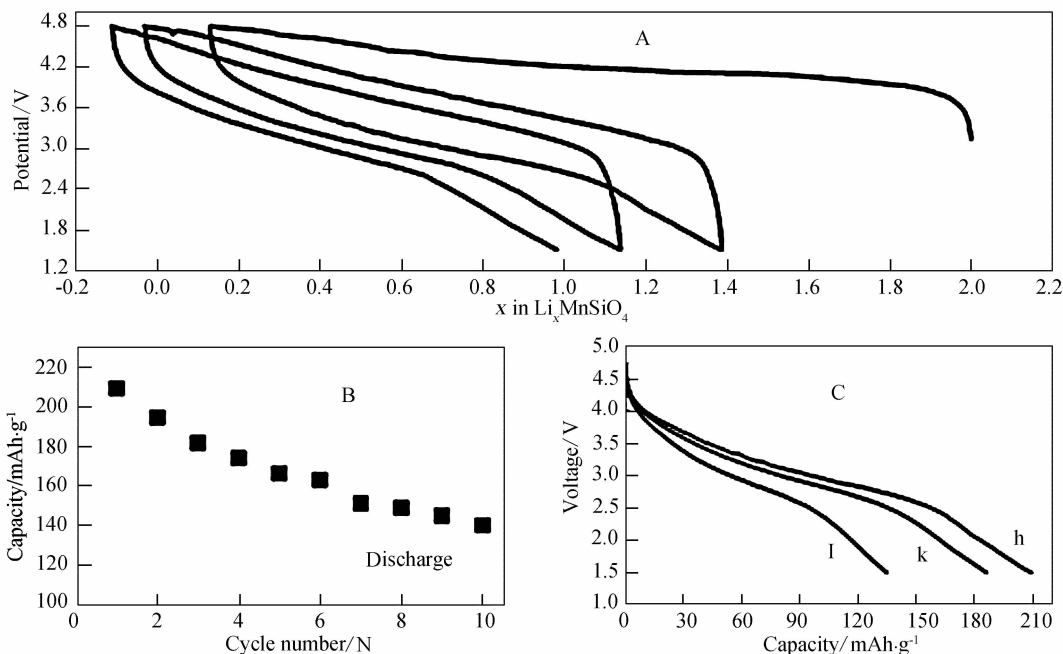


图 6  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的电化学性能: 5 mA/g 电流下的充放电曲线 (A) 及循环性能 (B), 5 (h)、30 (k)、150 mA/g (l) 电流密度下的初次放电容量比较 (C) [15]

Fig. 6 Electrochemical performances of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ . A. charge-discharge curves at 5 mA/g, B. cycling performance between 1.5 and 4.8 V at 5 mA/g, C. first discharge curves at 5 (h), 30 (k) and 150 mA/g (l) [15]

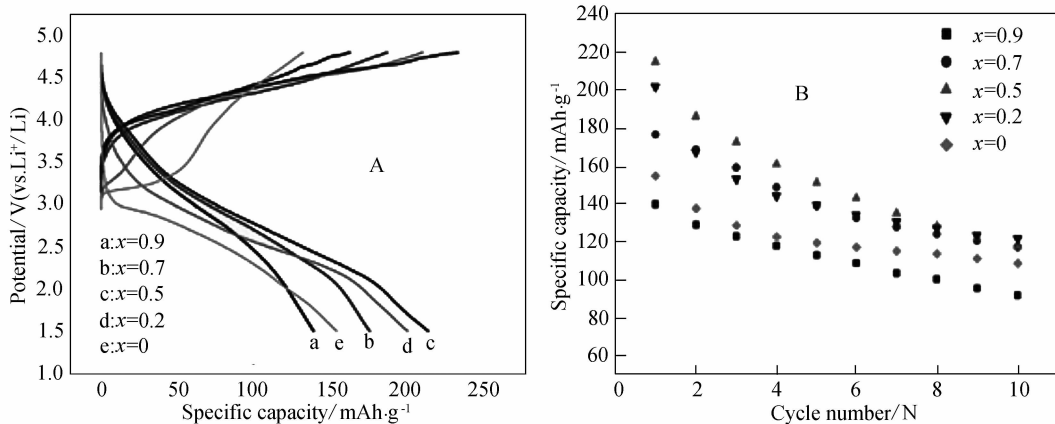


图 7  $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$  的首次充放电 (A) 及循环性能 (B) (1.5 ~ 4.8 V, C/16) [9]

Fig. 7 Initial charge-discharge curves (A) and cycling performances (B) of  $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$  (1.5 ~ 4.8 V, C/16) [9]

根据  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  和  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  性能和结构的特点, 本研究组首次尝试合成  $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$  系列固溶体材料, 以期充分利用  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的高稳定性和  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的高容量性能. 研究表明 (见图 7),  $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$  虽然可以实现较高的充放电容量, 但循环性能改善不明显 [9]. 近来, 作者采用改进的合成方法制备出  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4/\text{C}$ , 所得样

品的循环稳定性得到进一步改善, 前几圈循环几乎未见明显的容量衰减, 说明铁锰混合体系有利于提高该材料的结构稳定性 [40, 46].

#### 4 正硅酸盐 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M = Fe、Mn) 的充放电机理

Nyten 等发现  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  在前两次充电过程中发生了充电平台由 3.1 V 向 2.8 V 的转变 (图 8),

并认为该材料在首次充放电过程中可能存在由固溶体向长程有序结构转化,从而形成更稳定的结构<sup>[5]</sup>. P. Larsson 等通过 DFT 理论计算表明,实验观察到的充电平台存在 0.3 V 的差距,可归结为由充电产物  $\text{LiFeSiO}_4$  发生  $\text{Li}^+$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的重排而形成更稳定的结构引起<sup>[10]</sup>. 同时, Nyten 等利用原位 X 射线衍射 (XRD) 研究了  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的充放电机理,认为经过首次充电后, 4b 位置的 Li/Fe 比例由起初的 96: 4 变为 40: 60, 在后续循环中于 60: 40 (放电态) 和 40: 60 (充电态) 之间变动. 正是首次充电过程 Li/Fe 比的巨大变化引起充电平台的变化<sup>[7]</sup>. 遗憾的是, 在其原位 XRD 实验中仅观测了充电始态和末态的结构, 至于充电过程中充放电平台的结构演变及其相变机理均未见报道.

关于  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  能否实现超出 1 个  $\text{Li}^+$  的可逆脱嵌至今未见其机理研究的相关报道<sup>[41,48]</sup>. 理论计算表明,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  脱出第 1、2 个  $\text{Li}^+$  的电位分别为 3.2 V 和 4.8 V, 二者 1.6 V 的电位差来源于  $\text{Fe}^{3+}$  稳定的  $3d^5$  电子结构<sup>[3]</sup>, 这与 DOS 对该材料禁带宽度的预测一致<sup>[10]</sup>. Dominko 等利用原位 X 射线吸收谱 (XAFS) 对  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  进行了研究, 但由于样品纯度不高 (仅有 61%) 且充电电位偏低, 未能观察到价态高于  $\text{Fe}^{3+}$  的成分存在<sup>[28]</sup>. 作者利用电化学原位 XAFS 及 XRD 技术对  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  超出一个  $\text{Li}^+$  可逆脱嵌的机理进行系统研究, 发现从开路电位充电至 4.8 V,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  经历了 2 次脱锂过程: (1) 开路电位 ~4 V, 发生两相转化反应:  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4 \rightarrow \text{LiFeSiO}_4 + \text{Li}^+ + e^-$ , 与 3.2 V 左右出现的充电平台相对应, 伴随  $\text{Fe}^{2+}$  向  $\text{Fe}^{3+}$  的转化; (2) 4~4.8 V, 发生第 2 次两相反应过程:  $\text{LiFeSiO}_4 \rightarrow \text{FeSiO}_4 + \text{Li}^+ + e^-$ , 与 4.5 V 左右出现的电位平台相对应, 伴随  $\text{Fe}^{3+}$  向  $\text{Fe}^{4+}$  的转化<sup>[46]</sup>.

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的循环稳定性及其机理解释也是实验和理论研究关注的重点. 从目前的实验结果看, 该材料还无法实现稳定的充放电循环<sup>[12,15,26]</sup>. 本研究组依据非原位 XRD 及红外光谱 (FTIR) 研究, 认为首次充电过程中  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  向非晶态转变, 同时对应  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  杂相的生成<sup>[15]</sup>. Dominko 也在透射电镜分析和原位 XAFS 实验中观察到此类现象<sup>[28]</sup>, 与 DFT 理论计算发现的  $\text{LiMnSiO}_4$  易发生相分离生成  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  和  $\text{MnSiO}_4$  一致<sup>[14]</sup>.

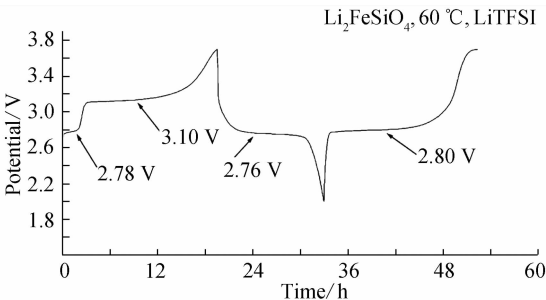


图 8  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  (60 °C, C/16) 的充放电曲线<sup>[5]</sup>

Fig. 8 Charge and discharge curves of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  at 60 °C and C/16<sup>[5]</sup>

Kokalj 等研究表明,  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  经过  $\text{Fe}^{2+}$  部分取代  $\text{Mn}^{2+}$  可以稳定  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的脱锂结构以避免相分离发生. 以  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$  为例, 当脱出 1 个  $\text{Li}^+$  时具有最低的形成能<sup>[14]</sup>. 然而, P. Larsson 的 DFT 计算却认为,  $\text{Fe}^{2+}$  的取代无益于  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  脱锂结构的稳定, 而且在取代材料中,  $\text{Mn}^{2+}$  向  $\text{Mn}^{4+}$  转化更加困难<sup>[52]</sup>. 材料的循环稳定性与脱锂过程的体积效应密切相关<sup>[53]</sup>. 值得注意的是, 理论计算发现,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  和  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  在脱锂过程中表现出不同方向的体积效应<sup>[3,14]</sup>, 如脱出 2 个  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  晶胞体积膨胀 3%, 而  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  却缩小 2%. 能否利用此特性使  $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$  获得结构稳定是值得探索的问题. 从本研究组的研究结果看, 虽然  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$  不能形成完全固溶体结构, 但材料的循环稳定性却明显改善, 这可能与上述不同方向的体积效应有关<sup>[40]</sup>. 电化学原位 XAFS 对  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$  的研究发现,  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$  中 Fe、Mn 离子的电子转移与充放电的电位区间密切相关, 并且 Fe 离子的价态变化范围更大, 是该材料实现超出 1 个电子交换的内在原因, 这恰与  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的研究结果一致. 对  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$  中 Fe、Mn 离子近邻的结构研究表明, 经过首次充放电循环后, Fe、Mn 离子所处的四面体配位环境未发生实质变化, 也未出现类似  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的结构坍塌现象, 进一步说明铁锰混合体系可以有效稳定材料的结构<sup>[46]</sup>.

5 结论与展望

1) 合成具有良好电化学性能的  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) 材料比较困难, 主要原因是可选择的稳定且可溶的二价铁盐较少以及此类材料自身结构的复杂性. 优化合成制备高纯度的纳米级材料并经

过适当的碳包覆处理当是获得良好电化学性能的有效途径。

2)  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  可以实现超过 1 个锂离子的可逆脱嵌,从而明显提高其充放电容量,如首次放电容量可达 220 mAh/g. 高电位充电下,  $\text{Fe}^{4+}$  的生成是该材料实现高容量的本质原因;同时在整个充电区间存在 2 次相转化过程,分别与 2 个电位平台的脱锂过程相对应。

3) 利用铁离子对  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  中部分锰离子的取代,如合成  $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$  系列材料,不仅可以实现超出 1 个锂离子的可逆脱嵌,而且循环性能也得到明显改善. 机理研究表明,高电位下  $\text{Fe}^{4+}$  的生成也是该材料实现高容量的内在原因;而结构稳定性的改善归因于  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  与  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的复合结构以及锂离子脱嵌过程中两者不同方向的体积效应有效缓解了晶格内部应力。

正硅酸盐材料仍面临诸多困难需要解决:

1) 正硅酸盐具有多种晶相结构,并且易于相互转化,目前尚缺乏系统的物相(相图)研究;设计合成稳定的单相  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  或固溶体结构的  $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$  ( $0 < x < 1$ ) 材料,并实现稳定的高容量性能,是当前亟需突破的课题。

2) 正硅酸盐材料展示出较好的应用潜力,但仍存在放电平台偏低及高容量条件下循环稳定性不理想的问题. 能否利用  $\text{SiO}_4^{4-}$  与其它聚阴离子基团搭配或由多元阳离子掺杂获得稳定的框架结构,或借助阴离子(如氟离子)取代调控放电平台等都是值得深入研究的问题。

## 参考文献 (References):

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144 (4): 1188-1194.
- [2] Armand M. Method for synthesis of carbon-coated redox materials with controlled size: World patent, WO02/27823[P]. 2002.
- [3] Arroyo-de Dompablo M E, Armand M, Tarascon J M, et al. On-demand design of polyoxianionic cathode materials based on electronegativity correlations: An exploration of the  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  system ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ )[J]. Electrochem Commun, 2006, 8 (8): 1292-1298.
- [4] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries [J]. Chem Mater, 2010, 22 (3): 587-603.
- [5] Nyten A, Abouimrane A, Armand M, et al. Electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  as a new Li-battery cathode material[J]. Electrochem Commun, 2005, 7 (2): 156-160.
- [6] Dominko R, Bele M, Gaberscek M, et al. Structure and electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  as potential Li-battery cathode materials[J]. Electrochem Commun, 2006, 8 (2): 217-222.
- [7] Nyten A, Kamali S, Haggstrom L, et al. The lithium extraction/insertion mechanism in  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  [J]. J Mater Chem, 2006, 16 (23): 2266-2272.
- [8] Armstrong A R, Lyness C, Menetrier M, et al. Structural polymorphism in  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  intercalation electrodes: A combined diffraction and NMR study [J]. Chem Mater, 2010, 22 (5): 1892-1900.
- [9] Gong Z L, Li Y X, Yang Y. Synthesis and characterization of  $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$  as a cathode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochem Solid State Lett, 2006, 9 (12): A542-A544.
- [10] Larsson P, Ahuja R, Nyten A, et al. An ab initio study of the Li-ion battery cathode material  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  [J]. Electrochem Commun, 2006, 8 (5): 797-800.
- [11] Zaghib K, Salah A A, Ravet N, et al. Structural, magnetic and electrochemical properties of lithium iron orthosilicate[J]. J Power Sources, 2006, 160 (2): 1381-1386.
- [12] Dominko R, Bele M, Kokalj A, et al.  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  as a potential Li-battery cathode material [J]. J Power Sources, 2007, 174 (2): 457-461.
- [13] Gong Z L, Li Y X, Yang Y. Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  as cathode material for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2007, 174 (2): 524-527.
- [14] Kokalj A, Dominko R, Mali G, et al. Beyond one-electron reaction in Li cathode materials: Designing  $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$  [J]. Chem Mater, 2007, 19 (15): 3633-3640.
- [15] Li Y X, Gong Z L, Yang Y. Synthesis and characterization of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  nanocomposite cathode material for lithium ion batteries [J]. J Power Sources, 2007, 174 (2): 528-532.
- [16] Lyness C, Delobel B, Armstrong A R, et al. The lithium intercalation compound  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  and its behaviour as a positive electrode for lithium batteries [J]. Chem Commun, 2007 (46): 4890-4892.
- [17] Politaev V V, Petrenko A A, Nalbandyan V B, et al.

- Crystal structure, phase relations and electrochemical properties of monoclinic  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  [J]. *J Solid State Chem*, 2007, 180 (3): 1045-1050.
- [18] Wu S Q, Zhang J H, Zhu Z Z, et al. Structural and electronic properties of the Li-ion battery cathode material  $\text{Li}_x\text{CoSiO}_4$  [J]. *Current Applied Physics*, 2007, 7 (6): 611-616.
- [19] Arroyo-DeDompablo M E, Dominko R, GallardoAmores J M, et al. On the energetic stability and electrochemistry of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  polymorphs [J]. *Chem Mater*, 2008, 20 (17): 5574-5584.
- [20] de Dompablo M, Gallardo-Amores J M, Garcia-Martinez J, et al. Is it possible to prepare olivine-type  $\text{LiFeSiO}_4$ ? A joint computational and experimental investigation [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179 (27/32): 1758-1762.
- [21] Dominko R.  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M = Fe and/or Mn) cathode materials [J]. *J Power Sources*, 2008, 184 (2): 462-468.
- [22] Gong Z L, Li Y X, He G N, et al. Nanostructured  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  electrode material synthesized through hydrothermal-assisted sol-gel process [J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2008, 11 (5): A60-A63.
- [23] Jayaprakash N, Kalaiselvi N, Periasamy P. A preliminary investigation into the new class of lithium intercalating  $\text{LiNiSiO}_4$  cathode material [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19 (2): 025603.
- [24] Nishimura S I, Hayase S, Kanno R, et al. Structure of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130 (40): 13212-13213.
- [25] Yang Y, Fang H S, Li L P, et al. Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  composite cathode materials [J]. *Rare Met Mater Eng*, 2008, 37 (6): 1085-1088.
- [26] Belharouak I, Abouimrane A, Amine K. Structural and electrochemical characterization of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode material [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113 (48): 20733-20737.
- [27] Deng C, Zhang S, Yang S Y. Effect of Mn substitution on the structural, morphological and electrochemical behaviors of  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$  synthesized via citric acid assisted sol-gel method [J]. *J Alloys Comp*, 2009, 487 (1/2): L18-L23.
- [28] Dominko R, Arcon I, Kodre A, et al. In-situ XAS study on  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  cathode materials [J]. *J Power Sources*, 2009, 189 (1): 51-58.
- [29] Hu G R (胡国荣), Cao Y B (曹雁冰), Peng Z D (彭忠东), et al. Preparation of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  cathode material for lithium-ion batteries by microwave synthesis [J]. *Acta Phys Chim Sin (物理化学学报)*, 2009, 25 (5): 1004-1008.
- [30] Kuganathan N, Islam M S.  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  lithium battery material: Atomic-scale study of defects, lithium mobility, and trivalent dopants [J]. *Chem Mater*, 2009, 21 (21): 5196-5202.
- [31] Li L M, Guo H J, Li X H, et al. Effects of roasting temperature and modification on properties of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  cathode [J]. *J Power Sources*, 2009, 189 (1): 45-50.
- [32] Zhang S, Deng C, Yang S Y. Preparation of nano- $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  as cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Electrochem and Solid State Lett*, 2009, 12 (7): A136-A139.
- [33] Aravindan V, Karthikeyan K, Ravi S, et al. Adipic acid assisted sol-gel synthesis of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  nanoparticles with improved lithium storage properties [J]. *J Mater Chem*, 2010, 20 (35): 7340-7343.
- [34] Boulineau A, Sirisopanaporn C, Dominko R, et al. Polymorphism and structural defects in  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  [J]. *Dalton Trans*, 2010, 39 (27): 6310-6316.
- [35] Huang X B, Li X, Wang H Y, et al. Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{carbon}/\text{carbon nano-tubes}$  for lithium ion battery [J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55 (24): 7362-7366.
- [36] Prakash A S, Rozier P, Dupont L, et al. Electrochemical reactivity of  $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$  toward Li [J]. *Chem Mater*, 2006, 18 (2): 407-412.
- [37] Huang H, Yin S C, Nazar L F. Approaching theoretical capacity of  $\text{LiFePO}_4$  at room temperature at high rates [J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2001, 4 (10): A170-A172.
- [38] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized  $\text{LiFePO}_4$  for lithium battery cathodes [J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148 (3): A224-A229.
- [39] Peng Z D, Cao Y B, Hu G R, et al. Microwave synthesis of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Chinese Chem Lett*, 2009, 20 (8): 1000-1004.
- [40] Lv D P, Li Y X, Huang X. K. et al. Stabilized structure of  $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ : Facile synthesis and improved Electrochemical Performance of  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$ : 4th lithium battery discussion, Arcachon, september 20-25, 2009 [C].
- [41] Lv D P, Huang X K, Wen W, et al. The first observation of exceeding one lithium ion extraction from  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  composite: 15th international meeting on

- lithium battery, Montreal, June 27-July 3, 2010 [C].
- [42] 杨勇, 李益孝, 龚正良. 可充锂电池用硅酸锰锂/碳复合正极材料及其制备方法: 中国, ZL200610005329.2 [P]. 2008.
- [43] Mali G, Meden A, Dominko R. Li-6 MAS NMR spectroscopy and first-principles calculations as a combined tool for the investigation of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  polymorphs[J]. Chem Commun, 2010, 46 (19): 3306-3308.
- [44] West A R. Crystal chemistry of some tetrahedral oxides [J]. Zeitschrift für Kristallographie, 1975, 141 (5/6): 422-436.
- [45] Sirisopanaporn C, Boulineau A, Hanzel D, et al. Crystal Structure of a New Polymorph of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  [J]. Inorg Chem, 2010, 49 (16): 7446-7451.
- [46] LV D P. Study of iron-based orthosilicate cathode materials and corresponding electrochemical mechanism [D]. Xiamen: Xiamen University, 2011.
- [47] Dominko R, Conte D E, Hanzel D, et al. Impact of synthesis conditions on the structure and performance of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  [J]. J Power Sources, 2008, 178 (2): 842-847.
- [48] Muraliganth T, Stroukoff K R, Manthiram A. Microwave-solvothermal synthesis of nanostructured  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4/\text{C}$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  and  $\text{Fe}$ ) cathodes for lithium-ion batteries [J]. Chem Mater, 2010, 22 (20): 5754-5761.
- [49] Ghosh P, Mahanty S, Basu R N. Improved electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  composite synthesized by combustion technique [J]. J Electrochem Soc, 2009, 156 (8): A677-A681.
- [50] Deng C, Zhang S, Fu B L, et al. Characterization of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  cathode materials synthesized via a citric acid assisted sol-gel method [J]. Mater Chem and Phys, 2010, 120 (1): 14-17.
- [51] Liu W G (刘文刚), Xu Y H (许云华), Yang R (杨蓉), et al. Effect of heat-treatment temperature on the electrochemical performances of the  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  composite prepared through polyol process [J]. J Inorg Mater (无机材料学报), 2010, 25 (3): 327-331.
- [52] Larsson P, Ahuja R, Liivat A, et al. Structural and electrochemical aspects of Mn substitution into  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  from DFT calculations [J]. Comp Mater Sci, 2010, 47 (3): 678-684.
- [53] Wu S Q, Zhu Z Z, Yang Y, et al. Structural stabilities, electronic structures and lithium deintercalation in  $\text{Li}_x\text{MSiO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ): A GGA and GGA plus U study [J]. Com Mater Sci, 2009, 44 (4): 1243-1251.

## Research Progresses in Orthosilicates as Cathode Materials for Li-ion Batteries

LV Dong-ping, WANG Lin, YANG Yong\*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** Rechargeable Li-ion batteries fulfilling high energy density, high safety, environmental friendliness, and low cost are demanded urgently for energy storage systems. Due to the structure stability arising from the strong Si-O covalent bond, environmental benignancy and low cost from the characteristics of Fe, Mn, Si elements, orthosilicates ( $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ) show promising prospect to meet the demand of high energy density for its two available  $\text{Li}^+$  per formula unit. Motivated by these significant advantages,  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  have been intensively investigated in the past few years. In the present work, we gave a review on the progresses of orthosilicate research including the materials synthesis, structure, electrochemical performance and mechanism study. In addition, some aspects of future research, as well as the problems need to be focused are suggested.

**Key words:** lithium-ion battery; orthosilicate; structure; electrochemical performance