

## 新型聚阴离子型正极材料的合成、结构表征及电化学性能

杨勇 龚正良 李益孝

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门, 361005 e-mail:)

寻求廉价、安全、环境友好并具有高比能量的可充锂电池正极材料成为目前锂离子电池材料研究的热点之一。聚阴离子型正极材料(如: 橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$  材料)作为新一代锂离子电池正极材料引起了人们的广泛关注[1-3], 给锂离子电池正极材料带来了安全、廉价、环境友好的希望, 为动力及储能电池的发展提供一个很好的材料体系选择。硅酸盐材料( $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ , M 为金属元素)理论上可以允许可逆的嵌脱两个锂, 因而具有较高的理论容量, 例如  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  理论比容量可达到  $333 \text{ mAhg}^{-1}$ ,  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  为  $325 \text{ mAhg}^{-1}$ 。这使得硅酸盐材料成为非常有吸引力的新型锂离子电池正极材料。Anton Nyten 等人[4]首次报道了固相法合成的正交结构的  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  材料作为锂离子电池正极材料, 引起了人们的极大兴趣[5-8]。本文首先对国内外聚阴离子型正极材料的研究现状进行简要的总结和评述, 同时侧重对我们近几年开展的新型硅酸盐正极材料进行总结和介绍[7-11]。我们分别采用不同方法(如固相法、溶胶-凝胶法及其水热法等)合成了一系列的硅酸盐  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4/\text{C}$  (M = Fe, Mn, Co) 纳米复合材料, 不仅对材料的制备过程进行了分析和优化, 而且对其结构、物理化学性质及电化学性能进行了系统研究。例如  $\text{Li}_2\text{MnxFe}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$  复合材料的首次放电容量随着 Mn 含量的增大而增大直到 Mn 含量达到 0.5。  $\text{Li}_2\text{MnxFe}_{1-x}\text{SiO}_4$  (x = 0.5) 材料首次可逆放电容量达  $214 \text{ mAh/g}$ (相当于可逆的嵌脱 1.29 个锂), 为理论容量的 85%。  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  材料具有高的充放电倍率性能和很好的循环稳定性, 在  $10 \text{ C}$  条件下充放电,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  材料的放电容量仍维持在  $80 \text{ mAh/g}$  左右, 循环 50 次后容量没有衰减。  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4/\text{C}$  材料的可逆放电容量还局限在  $0.6\text{Li}^+$ (约  $90 \text{ mAh/g}$ ), 但电位平台却高达  $4.2\text{V}$ 。我们还分别采用多种结构分析方法(如 HRTEM, SAED, SQUID 磁性测量)对材料结构与性能的关系进行了考察。

\*本课题研究得到国家自然科学基金委及其国家重大基础研究计划 973 项目资助

### 参考文献

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 1188.
- [2] Amine, K.; Yasuda, H.; Yamachi, M. Electrochem. Solid State Lett. 2000, 3, 178.
- [3] Li, G. H.; Azuma, H.; Tohda, M. Electrochem. Solid State Lett. 2002, 5, 135.
- [4] Nyten, A.; Abouimrane, A.; Armand, M.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O. Electrochem. Commun. 2005, 7, 156.
- [5] Dominko, R.; Bele, M.; Gaberscek, M.; Meden, A.; Remskar, M.; Jamnik, J. Electrochem. Commun. 2006, 8, 217.
- [6] Nyten, A.; Kamali, S.; Hagstrom, L.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O. J. Mater. Chem. 2006, 16, 2266.
- [7] Gong, Z. L.; Li, Y. X.; Yang, Y. Electrochem. Solid State Lett. 2006, 9, A542.
- [8] Gong, Z. L.; Li, Y. X.; Yang, Y. J. Power Sources 2007, doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.250.

- [9] Li, Y. X.; Gong, Z. L.; Yang, Y. J. Power Sources 2007, doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.126.  
[10] Gong, Z.L.; Li, Y. X.; Yang Y; manuscript to be submitted  
[11] Li, Y. X.; Gong, Z. L.; Yang, manuscript to be submitted