

氟磷酸盐及正硅酸盐锂离子电池正极材料研究进展

张秋美¹ 施志聪^{1,2,*} 李益孝³ 高丹¹ 陈国华² 杨勇^{3,*}

(¹大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012; ²广州市香港科大霍英东研究院, 绿色产品及加工技术研究中心, 广州 511458; ³厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 综述了用于锂离子电池的氟磷酸盐和正硅酸盐正极材料的研究现状, 重点对各种材料的结构及合成方法与性能的关系, 特别是对如何改善材料的电化学性能进行了总结和探讨. 展望了这两类锂离子电池正极材料的发展趋势.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 氟磷酸盐; 正硅酸盐

中图分类号: O646; TM912

Recent Advances in Fluorophosphate and Orthosilicate Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

ZHANG Qiu-Mei¹ SHI Zhi-Cong^{1,2,*} LI Yi-Xiao³ GAO Dan¹
CHEN Guo-Hua² YANG Yong^{3,*}

(¹State Key Laboratory for Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning Province, P. R. China; ²Center for Green Products and Process Technologies, Guangzhou HKUST Fok Ying Tung Research Institute, Guangzhou 511458, P. R. China; ³State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: We review recent research on fluorophosphate and orthosilicate cathode materials for lithium ion batteries. Emphasis is placed on the relationship between structures, methods of preparation and properties of the cathode materials. We especially focus on factors leading to an improvement in their electrochemical performance. Trends of research into fluorophosphate and orthosilicate cathode materials are also discussed.

Key Words: Lithium ion battery; Cathode material; Fluorophosphate; Orthosilicate

1 引言

随着能源与环境问题的日益突出以及现代科技的高速发展, 人们对电池的性能提出了更高的要求. 锂离子电池由于具有电位高、比能量大、循环寿命长、放电性能稳定、安全性好、环境友好和工作温度范围宽等优势,¹ 被广泛应用在便携式电子设备、电动工具、空间技术以及国防工业等领域. 近年来

新一代电子产品及电动汽车的开发与应用对二次电源系统的比能量和比功率提出了更高要求. 目前, 锂离子电池正极材料的比容量远远低于负极材料的比容量, 因此正极材料的发展已成为制约锂离子电池发展和推广应用的关键因素.

作为锂离子电池的正极材料, 聚阴离子型化合物是一系列含有四面体或者八面体阴离子结构单

Received: July 29, 2010; Revised: September 20, 2010; Published on Web: December 29, 2010.

*Corresponding authors. SHI Zhi-Cong, Email: zcshi@dut.edu.cn; Tel: +86-411-39893938. YANG Yong, Email: yyang@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2185753.

The project was supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20090041120020) and Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (DUT10JN06).

高等学校博士学科点专项科研基金(20090041120020)和中央高校基本科研业务费专项资金(DUT10JN06)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

表1 锂离子电池氟磷酸盐及正硅酸盐正极材料的电化学性能

Table 1 Electrochemical performance of fluorophosphate and orthosilicate cathode materials for lithium ion batteries

Cathode material	$E_{\text{ox/red}} / \text{V (vs Li/Li}^+)$	$C_{\text{theo}} / (\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	$C_{\text{cyp}} / (\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	Ref.
LiFePO ₄ F	2.80	152	145 (0.1C)	11,12
LiVPO ₄ F	4.20	156	150 (0.2C)	17,18
LiTiPO ₄ F	2.90/1.70	158.8	150 (0.067C)	12
Li ₃ V(PO ₄) ₂ F ₂	4.15/4.65	86/e	80 (0.1C)	9,23
Li ₂ FeSiO ₄	2.76	166/e	165 (10 mA·g ⁻¹)	28,33
Li ₂ MnSiO ₄	3.00	333	209 (5 mA·g ⁻¹)	34,40
Li ₂ Mn _{1-x} Fe _x SiO ₄	3.00	249	214 (10 mA·g ⁻¹)	41,42
Li ₂ CoSiO ₄	4.10	325	93 (16 mA·g ⁻¹)	37,46
Li ₂ NiSiO ₄	N/A*	325.5	N/A	48

*not available

元的化合物的总称. 它们一般由MO₆ (M为过渡金属)八面体和XO₄ (X=Si, S, P, As, Mo, W等)四面体通过共角或者共边连接成开放性的三维框架结构.²⁻⁴ 该系列材料有两个突出优点:⁵ 第一, 三维框架结构在锂离子嵌入脱出过程中变化很小, 因而具有良好的循环稳定性; 第二, 存在M—O—X键, 可以通过改变X和M原子来灵活控制材料的充放电电位, 从而制备充放电电位符合应用要求的正极材料. 自1997年开始, 许多研究小组^{3,6,7}报道了橄榄石型LiMPO₄ (M=Fe, Mn, Co, Ni)锂离子电池正极材料, 发现这是一类很有前途的正极材料. 然而, 该材料理论比容量较低(约170 mAh·g⁻¹), 并且电子电导率也偏低, 难以满足新一代大容量锂离子电池的需求. 涉及多电子转移的氧化还原反应可望提高材料的理论比容量, 所以合适价态的金属离子与阴离子取代理论上可有效提高材料的比容量. 正硅酸盐Li₂MSiO₄与磷酸盐LiMPO₄相比, 在形式上可以允许2个Li⁺的交换, 理论比容量大于320 mAh·g⁻¹. 因而氟磷酸盐及正硅酸盐正极材料成为当前研究的热点(表1), 这些材料的制备方法、结构、性能及其发展趋势将在下文详细介绍.

2 氟磷酸盐正极材料

锂过渡金属氟磷酸盐由于PO₄³⁻的强诱导效应及M—F键间的强离子性而具备潜在的优异的电化学性能. 而且这类材料安全性高、成本低, 并且具备多维的锂离子迁移通道, 从而吸引众多研究人员的注意. Barker等⁸研究了LiMPO₄F等一系列的氟磷酸盐材料. 锂金属氟磷酸盐与羟基磷酸盐矿物具有相同的构型,⁹ 如化合物LiMPO₄F (M=Fe, V, Ti, Co)与LiFePO₄OH同属三斜晶系, 空间群为 $p\bar{1}$.¹⁰

2.1 LiFePO₄F

LiFePO₄F属于三斜晶系, 空间群为 $p\bar{1}$, 水磷锂铁石构型, 晶胞参数 $a=0.53002(2)$ nm, $b=0.72601(2)$ nm, $c=0.51516(2)$ nm. 由于Fe³⁺/Fe⁴⁺电势较高, 在现有电解液体系下Li⁺不容易从LiFePO₄F中脱出, 但是Li⁺却很容易嵌入其中形成单相的Li₂FePO₄F(LiFePO₄F与LiAlH₄或BuLi发生还原反应). 嵌锂后形成的Li₂FePO₄F与LiFePO₄F相比,¹¹ 晶型结构为略微扩充的水磷锂铁石型, 晶胞参数变为 $a=0.53746(3)$ nm, $b=0.74437(4)$ nm, $c=0.53256(4)$ nm, 锂离子的嵌入引起晶胞体积增大7.9%. 在PO₄正四面体及FeO₄F₂正八面体形成的三维立体结构中, Li⁺优先在[100]与[010]两个晶向上传递.¹¹⁻¹³ 已经报道的合成LiFePO₄F的方法有高温固相法和离子热方法. Ramesh等¹¹采用高温固相法, 以Fe₂O₃和(NH₄)₂HPO₄为原料, 在870 °C下煅烧6–10 h得到FePO₄, 再将FePO₄与LiF的球磨混合物在氩气保护下于575 °C煅烧75 min制备出LiFePO₄F材料. 该材料在0.1C倍率下放电电位平台约为2.80 V, 在室温及55 °C下经过38次循环, 放电比容量从145 mAh·g⁻¹ (理论值为152 mAh·g⁻¹)衰减到130 mAh·g⁻¹, 容量保持率约为90%, 表明该材料在常温和高温下均具备良好的循环稳定性(图1).

原则上M—F键离子性要比M—O强, 含氟金属化合物的氧化还原电位相应较高, 因此, 水磷锂铁石型LiFePO₄F的嵌锂电位(2.80 V)高于同构型的LiFePO₄(OH)的嵌锂电位(2.60 V), 但是低于橄榄石型LiFePO₄的嵌锂电位(3.40 V).¹² Recham等¹²还通过离子热方法在260 °C制备高度分散的LiFePO₄F小颗粒(20 nm), 在穆斯堡尔(Mössbauer)光谱下出现轻微双峰不对称, 表明有少许Fe³⁺被氧化成Fe⁴⁺. 此合成方法在选取适当的离子液体后可在较低温度下进行, 实验产品的电导率较好, 但其放电平台仍

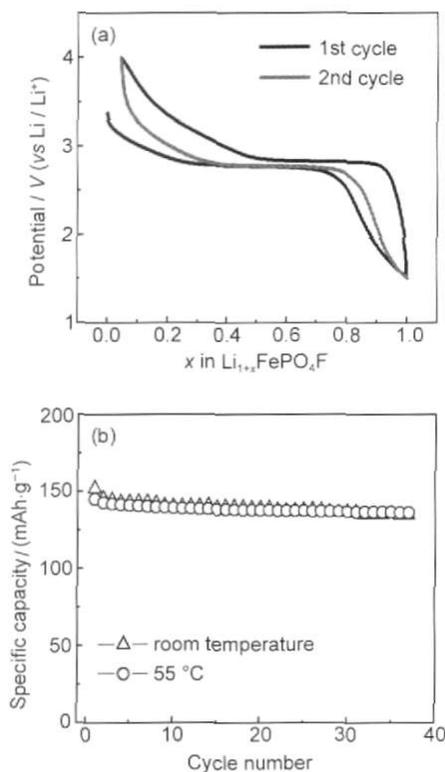


图1 LiFePO_4F 在 0.1C 倍率下的充放电曲线(a)和循环性能曲线(b)¹¹

Fig.1 Charge-discharge profiles (a) and cycling performance (b) of LiFePO_4F at a cycling rate of 0.1C ¹¹

较低(2.80 V). 此外该材料的放电比容量也偏低, 可能是由于 LiFePO_4F 与 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 之间仅有一个 Li^+ 嵌入与脱出, 其放电比容量不可能再明显提高. 但考虑到 LiFePO_4F 两相间的氧化还原反应极易进行, 且不需考虑导电涂层及控制颗粒形状, 产品具有稳定的循环性能和极高的电子电导率, 再加上原材料丰富, LiFePO_4F 材料将会成为低电位锂离子电池的候选正极材料.

2.2 LiVPO_4F

LiVPO_4F 是第一个被报道作为锂离子电池正极材料的氟磷酸盐化合物.⁸ 该正极材料属于三斜晶系, 与天然矿 LiFePO_4OH 、¹⁴ LiAlPO_4F ¹⁵ 是同构型的. 其结构¹⁶ 是建立在磷氧四面体和氧氟次格子上的三维框架, 每个 V 原子与 4 个 O 原子和 2 个 F 原子相连, F 原子位于 VO_4F_2 八面体顶部, 该结构中有 2 个晶体位置可使 Li^+ 嵌入(图 2). 晶胞参数为 $a=0.5149$ nm, $b=0.5292$ nm, $c=0.7445$ nm, 属于 $p\bar{1}$ 空间群. 电化学测试表明, LiVPO_4F 的放电平台约为 4.20 V (vs Li/Li^+).¹⁷ Barker 等⁸ 首先报道了 LiVPO_4F 可能的合成方式, 目前主要的合成方法有高温固相法、水热

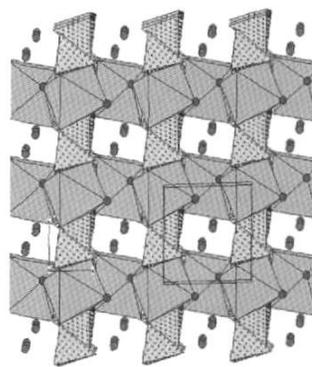


图2 LiVPO_4F 框架结构的示意图(c方向上)显示 Li^+ 的位置¹⁴

Fig.2 Schematic representation of the LiVPO_4F framework structure (shown in the c direction) indicating the position of the Li^+ ions¹⁴

法和离子交换法,¹⁵ 其中高温固相法因具有操作简单、成本低、产物电化学性能稳定等优点而被广泛应用. 电化学电位谱(EVS)实验证实, 其可逆比容量为 $116 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相当于可逆嵌脱 0.75 个 Li^+ . 从 LiVPO_4F 的微分容量曲线可以看出, 在首次充电过程中, Li^+ 的脱出分别在 4.29 和 4.25 V 两个电位下进行, 证明了脱出的 Li^+ 来自不同的晶格位置; 而在首次放电过程中, Li^+ 的嵌入则是在 4.19 V 下进行, 证明了 Li^+ 嵌入相同的晶格位置, 在首次充放电过程中发生了 Li^+ 重排. 该材料的循环性能较差, 如在 23 °C, 0.1C 倍率下, 30 次充放电循环, 其可逆比容量由 $116 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 衰减至约 $85 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.¹⁸ 采用碳热还原法合成的该材料, 在 0.2C 倍率下分别于 23、60 °C 测试发现其放电比容量为 135 和 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (理论值 $156 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 表明该材料的动力学参数与温度有一定的关系, 在一定条件下 LiVPO_4F 中的 Li^+ 几乎可以全部脱出.

LiVPO_4F 具有较高的比容量和 4.20 V 的放电平台而引起研究者极大兴趣, 但相对较低的首次循环充电率(84%)及较差的循环性能, 限制了该材料在商业中的使用.¹⁹ 基于 LiVPO_4F 与 LiAlPO_4F 具有相同的构型, Al^{3+} 与 V^{3+} 所处六面体配位环境中离子半径相同, 并且 Al 的原子量相对较小这在一定程度上会增大材料的比容量及工作电压, 为此 Barker 等²⁰ 在后续研究中采用 Al 掺杂, 得到 $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}$. XRD 数据显示 Al 掺杂后 LiVPO_4F 仍保持三斜晶系结构. 电化学测试表明, 该材料随着铝含量的增加, 充放电可逆性及循环性能均得到提高, 平均充放电电位也在增加, 但对应于 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 的充放电比容量却呈线性下降, 这可能是由于 Al^{3+} 代替了部分 V^{3+} 的位

置, 样品中活性物质的量减少所造成的. 掺杂 10% Al 的 $\text{LiV}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$ 正极材料在 1C 充放电倍率下, 首次放电比容量为 $105 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次循环后仍然保持 $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率高达 95%. 李宇展等²¹ 采用高温固相法两步合成的 $\text{LiV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$, 在室温 0.2C 倍率下充放电, 循环 50 次后其可逆比容量仍在 $110 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, 表明掺 Cr 后可以在一定的程度上提高该材料的循环性能. 这可能是由于 Cr^{3+} 离子半径较小, 可消除 Li^+ 可逆嵌入脱出过程引起该材料的晶胞体积变化, 增加了材料晶体结构的稳定性, 从而有利于 Li^+ 的可逆嵌入和脱出. 另外, 采用碳热还原法也可以合成 $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ ²² 正极材料, 首次充放电比容量分别提高到 149 和 $130 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库仑效率为 87.2%. 在室温 0.1C 倍率下, 循环 50 次后其放电比容量由 $130 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 衰减为 $111 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 85.4%. 利用碳热还原法及 Cr 掺杂技术均可以很好地改善 LiVPO_4F 材料的循环性能, 但其库仑效率仍偏低, 因而提高 LiVPO_4F 的库仑效率成为该材料今后的研究热点.

2.3 LiTiPO_4F

目前 LiTiPO_4F 主要的合成方法有高温固相法和离子热合成法.¹² 高温固相法合成 LiTiPO_4F 需在 700°C 下进行, 所制备的 LiTiPO_4F 颗粒大小为 $3\text{--}5 \mu\text{m}$, 材料的导电性较差. 离子热法合成 LiTiPO_4F 只需在 260°C 下进行, 所制备的 LiTiPO_4F 颗粒直径为 $20\text{--}60 \text{ nm}$, 从而在一定程度上提高了产品的循环寿命. 电化学测试表明 LiTiPO_4F 的充放电电位曲线呈阶梯状, 对应两个放电平台, 分别为 $2.90 \text{ V}(\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+})$ 和 $1.70 \text{ V}(\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+})$ (图 3), 循环稳定性较好, 放电比容量为 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,¹² 接近理论比容量 $158.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 由于该材料的充放电电位较低, 在目前的锂离子电池体系中竞争力较弱.

2.4 $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$

$\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 为层状单斜晶格结构, 空间构型为 $P2_1/c$, 锂离子传输路径为沿 a 轴方向的一维路径与沿 (100) 晶面的二维路径, 这两种传输路径交叉形成三维的传输通道,⁹ 有利于 Li^+ 脱出与再嵌入. 加拿大 Nazar 研究小组^{9,23} 首先报道了高温固相法合成的层状 $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 正极材料, 电化学测试表明, 第一个 Li^+ 脱出对应的充电电位平台为 4.15 V , 充电比容量为 $80\text{--}90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 即一个 V^{3+} 被氧化成 V^{4+} , 与理论值 $86 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 相一致, 此过程在高倍率下充放电可逆性较好; 第二个 Li^+ 脱出对应的充电电位平台为

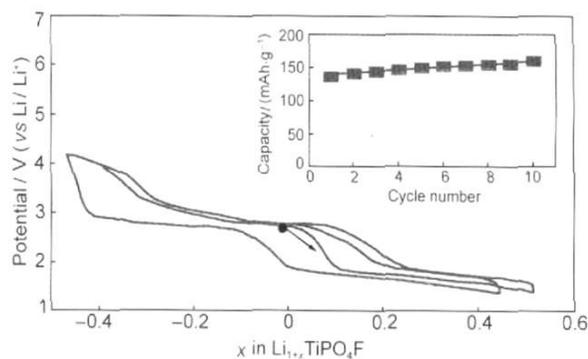


图3 离子热合成法制备的 LiTiPO_4F 正极材料嵌锂电位-组成曲线及相应的循环性能曲线(插图)¹²

Fig.3 Voltage-composition curves for LiTiPO_4F cells using ionothermally made positive electrodes, together with their corresponding cycling capacity retention as inset¹²

The cells were cycled at a 0.067C rate.

4.65 V , 总的充电比容量为 $162 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 接近理论值 $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 这时 V^{4+} 被氧化为 V^{5+} , 但此过程的可逆性较差, 可能的原因有两方面: 第一, V^{5+} 的存在造成 VO_6 正八面体结构不稳定; 第二, 电解液在 5.00 V 高电位下发生氧化分解. 而 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料²⁴ 在三个 Li^+ 可逆嵌脱时可逆性相对较好, 这可能与 V^{5+} 在全脱锂态分子中所占的比重较小有关.

$\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 材料的电导率较低, 仅为 $1.6 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 当 $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 材料包覆 5% (w) 的碳时, 其电导率可增大至 $1 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,⁹ 但该材料在高电位下的循环性能仍较差. 涉及多电子的氧化还原反应在一定程度上可以提高材料的理论比容量, 但部分嵌脱锂反应在高电位下进行, 导致材料的充放电可逆性较差. 而且微晶单元中过多的锂并不利于 Li^+ 的快速交换, 这已在 $\text{Na}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 材料的研究²⁵ 中得到证实. $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 系列正极材料在高电位高能量密度锂离子电池方面的应用具有较强的竞争力, 未来研究应着重于寻找合理的离子配比及提高高电位下的充放电可逆性.

3 硅酸盐正极材料

硅元素的地壳丰度高、环境友好和结构稳定性高等优点, 使得硅酸盐成为一种潜在的锂离子电池正极材料. 正硅酸盐 Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mn/Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 属于正交晶系, 空间群为 $Pmn2_1$ (表 2); 具有与 Li_3PO_4 相似的结构, 所有阳离子都以四面体配位形式存在.²⁶ 其结构可以看成是 $[\text{SiMO}_4]$ 层沿着 ac 面无限展开, 每一个 SiO_4 与四个相邻的 MO_4 共点. 锂

表2 Li_2MSiO_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni)的晶胞参数
Table 2 Cell parameters of Li_2MSiO_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni)

Sample	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ²⁸	0.62661(5)	0.53295(5)	0.50148(4)	0.16747
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ³⁵	0.63109(9)	0.53800(9)	0.49662(8)	0.16862
$\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ ⁴⁴	0.6267(9)	0.5370(8)	0.4939(4)	0.16622
$\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ ⁴⁷	0.62938	0.53702	0.49137	0.16608

离子位于两个 $[\text{SiMO}_4]$ 层之间的四面体位置,且每一个 LiO_4 四面体中有三个氧原子处于同一 $[\text{SiMO}_4]$ 层中,第四个氧原子属于相邻的 $[\text{SiMO}_4]$ 层, LiO_4 四面体沿着 a 轴共点相连,锂离子在其中完成嵌入-脱嵌反应(图4)。

Li_2MSiO_4 与 LiMPO_4 相比,在形式上可以允许2个 Li^+ 的交换,因而理论比容量很高($\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$: 333 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$: 325 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$: 325.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。正硅酸盐材料的高比容量再加上其作为聚阴离子型材料的优势,特别是热稳定性、安全性和成本方面的优势,迅速引起了科研人员的注意。2000年,Armand等²⁷就公布了硅酸盐正极材料的专利。Nytén等²⁸首次报道了固相法合成的正交结构 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 作为锂离子电池正极材料,研究表明,与磷酸盐相比,Si比P的电负性要弱一些,减小了聚阴离子的诱导效应,一方面使硅酸盐材料的嵌脱锂电位比磷酸盐的嵌脱锂电位低;另一方面使硅酸盐材料的电子能带间隙也比磷酸盐小,从而具有更好的电子电导率。这为硅酸盐发展成为功率型锂离子电池电极材料提供了理论依据。

3.1 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 具备原材料价格低廉、环境友好、易

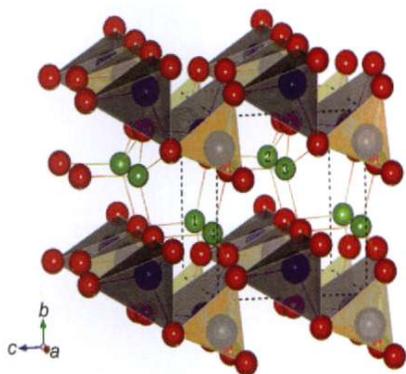


图4 Li_2MSiO_4 的晶体结构

Fig.4 Crystal structure of Li_2MSiO_4

The M tetrahedron is shown by dark gray (purple) and the Si tetrahedron by light gray (yellow). The Li atoms are shown by light (green), connecting the four nearest O atoms which are shown by dark (red).²⁶

合成及安全性能高等突出优点,是很有潜力的动力锂离子电池的正极材料,也是目前研究较多的一种聚阴离子型硅酸盐正极材料。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的理论比容量为 166 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,对应的电极反应为: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4 \rightarrow \text{LiFeSiO}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ 。Nytén等²⁸以 Li_2SiO_3 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料,通过传统的高温固相法和原位包碳法,制备碳包覆 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料。在0.0625C、60 °C下充放电,其首次充电比容量为 165 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,放电比容量约为 130 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;材料首次循环后其充电平台由 3.10 V降为 2.80 V,原因可能是首次充放电过程中发生了离子的有序化重排,材料形成更稳定的相。Nytén等²⁹还利用光电扫描(PES)/光电子能谱(XPS)技术,研究发现 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料在电化学循环过程中表面未检测到LiF和碳酸盐复合物等表面膜成分,说明该材料在该电解液体系中没有表面副反应发生。另外Nytén等³⁰利用现场XRD和Mössbauer光谱研究了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的嵌脱锂的机理,发现 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 在首次充放电过程发生了结构重组(部分占据4b位锂离子与占据2a位的铁离子发生互换),导致首次循环后其充电平台由 3.10 V降为 2.80 V,证实了之前的猜测。Larsson等³¹通过密度泛函理论(DFT)研究发现: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料具有半导体属性,其带隙宽度为 0.15 eV,而其脱锂态化合物 LiFeSiO_4 的态密度数据说明材料为绝缘体(带隙宽度为 1.10 eV),这也直接解释了材料在室温下首次循环后性能变差的原因。

Dominko等³²研究发现, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的电化学活性受颗粒粒度影响很大,颗粒粒度越小,电化学活性越高。Gong等³³采用水热辅助溶胶-凝胶法合成的碳包覆 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料,材料颗粒的粒度为 40–80 nm,电化学测试发现,该材料的循环稳定性较好,循环 50 次后其放电比容量未衰减;此外该材料还表现出优异的倍率性能,10C倍率下放电比容量达到 80 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (图5),展示该材料作为可实用化材料的前景。但到目前为止,还没有见到 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料可逆脱嵌锂离子数目超过 1 的报道,这可能是由于 Fe^{3+} 很难被氧化为 Fe^{4+} ,限制了锂离子的进一步脱出。所以,在 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料中实现超过一个锂的可逆嵌脱对锂离子电池材料研究者来说是一个较大的挑战。

3.2 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料理论比容量可高达 333 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。³⁴与Fe相比,Mn更容易进行两电子交换,配合正

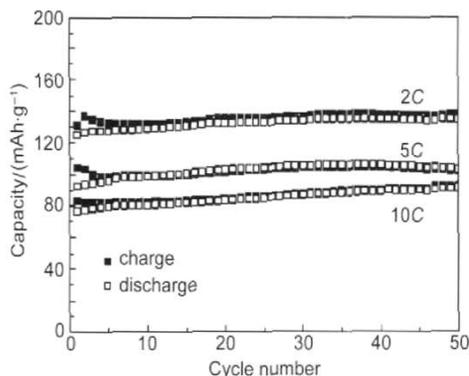


图5 水热辅助溶胶-凝胶法合成的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料在不同倍率下的循环性能³³

Fig.5 Cyclic performance for $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite material prepared by hydrothermal assisted sol-gel process cycled at different rates³³

硅酸盐化学式允许两个 Li^+ 交换的特性,理论上更容易实现制备高比容量正极材料的目的. Dominko等³⁵采用 Pechini 溶胶-凝胶法制备了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料,仅显示出有限的电化学活性,材料在0.033C倍率下首次可逆容量约为理论容量的30%,且容量在后续循环中衰减较快(图6). Kokalj等³⁶利用高温固相反应法制备了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料,在0.02C倍率下,可以“偶发地”出现高放电比容量($285 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),但随后容量也会很快衰减到 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右. Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应引起的体积效应导致材料结构被破坏可能是 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料容量衰减的主要原因.³⁷此外,材料在制备和放置过程中的杂质污染和氧化,锂离子扩散系数低以及材料本身电导率较低(如 60°C 时仅为 $3 \times 10^{-14} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)等因素^{3,38}也在一定程度上影响该材料的电化学性能.

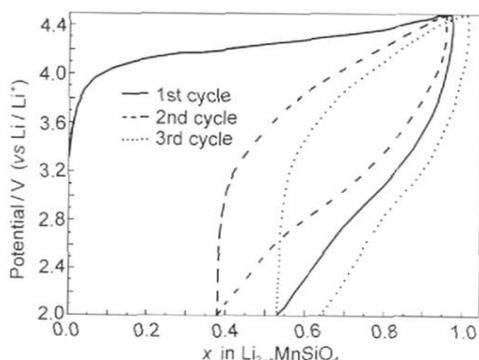


图6 Pechini 溶胶凝胶法制备的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 在室温0.033C倍率下的充放电电位曲线³⁵

Fig.6 Voltage profiles of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ prepared by Pechini sol-gel process cycled at room temperature and at a rate of 0.033C³⁵

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料电化学性能较差,在制备时可以借鉴 LiFePO_4 材料成功的经验.通常在材料表面包覆碳可以提高其导电性能,而且碳源在热处理过程中还可以抑制活性颗粒的生长,从而获得纳微级、均匀粒径的正极材料.³⁹厦门大学杨勇课题组⁴⁰以蔗糖为碳源,采用结合液相过程的高温固相反应法制备 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料.该材料在 $5 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下在1.50–4.80 V 电位区间进行充放电,其首次充电比容量为 $309 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次放电比容量为 $209 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (相当于可逆脱嵌1.25个锂).但该材料循环性能较差,其放电比容量在10次循环后即衰减到 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. XRD 测试结果证明 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料在首次充电过程中向非晶态转变,导致其不可逆比容量较大,充放电循环性能较差.

为提高材料的循环性能,研究人员尝试采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料,⁴¹通过控制烧结温度,调节溶胶-凝胶反应的速率,来控制溶胶-凝胶产物颗粒的比表面积,实现对制备的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料的颗粒度、形貌及电化学性能的控制.该材料在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下于2.00–4.50 V 电位区间进行充放电,首次放电比容量为 $124.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;与 Dominko³⁵和 Li⁴⁰等合成的产物相比,在循环性能上有了一定的改善(循环30次后放电比容量为 $71.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). Kokalj等³⁶通过理论计算结合实验表明, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 脱锂后发生了结构非晶化,并且可能发生 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 和 MnSiO_4 的相分离,这也在一定程度上解释了该材料循环性能较差的原因.

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料的循环性能较差,而掺杂对材料的结构、物理化学性质(如热、磁性质)和电化学性能等有着重要的影响,^{3,37}是改善锂离子电池正极材料性能的有效手段之一. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料具备较高的放电比容量,优异的循环性能和倍率性能,并且与 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 具有相同的结构,易形成固溶体,因此 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ 引起了研究者的关注.最早报道该体系的是厦门大学杨勇课题组,^{42,43}他们分别用水热辅助溶胶-凝胶法和溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_4$ 材料,后者在 $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下在1.50–4.80 V 电位区间充放电,首次充放电比容量分别为235和 $214 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图7).与前面介绍过的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料³⁵相比,Mn的电子交换数目大大提高,表明锰铁混合可以改善 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料的结构可逆性,防止脱锂过程中相分离的发生,同时改善材料的电化学活性,但尚无证据表明此方法可以根本性改善材

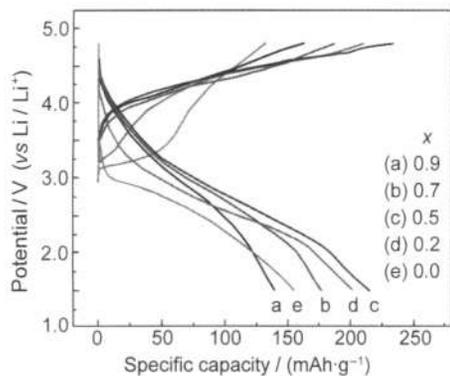


图7 溶胶-凝胶法制备的 $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ 在0.0625C倍率下的首次充放电曲线⁴⁵

Fig.7 The first charge/discharge profiles of $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ prepared by sol-gel process at 0.0625C⁴⁵

料的充放电循环性能,因此铁取代锰能否改善 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料的循环性能还需要进一步的研究。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料具有高的可逆容量和良好的安全性能,是理想的新型锂离子电池正极材料,未来研究应着重对其晶体结构进行调控以提高其充放电容量和循环性能。

3.3 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$

已报道 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的合成方法主要有溶胶-凝胶法和水热法。⁴⁴ West等⁴⁵通过改变合成条件制备了四种不同结构的 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ (γ_{II} , γ_0 , β_{II} 和 β_1)材料。Yang课题组⁴⁴最先报道 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料的电化学性能,借助于水热辅助溶胶-凝胶法制备前驱体,然后于 N_2 气氛、873 K条件下烧结10 h制得 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料,电化学测试表明 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料具有4.10 V的锂离子脱嵌电位。采用机械球磨法对该材料进行碳包覆处理,⁴⁶于 $16 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下在3.00–4.60 V区间进行充放电,首次放电比容量达到 $93 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,为理论容量的28.6%,比容量偏低且可逆性较差。Wu等⁴⁷在后续的理论研究中采用Na取代Li得到 $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{CoSiO}_4$,DFT分析表明,钠离子取代锂离子一方面使得锂离子的扩散路径变宽,提高了锂离子扩散系数;另一方面使得该材料的导带能级降低,能带间隙变窄,从而提高了材料的电子电导率。

虽然 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料具有较高的放电电位平台,理论上可以获得较高的比能量,但是其放电比容量较低。另外,钴的毒性较大、资源有限、价格高等缺点也限制了该材料的商业化应用。

3.4 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$

$\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 的预计脱嵌锂电位最高,⁴⁸第一个脱锂电位为4.67 V,第二个脱锂电位为5.12 V,易导致

电解液分解,目前还没有相关实验报道。Wu等²⁶基于DFT及广义近似梯度(GGA)等技术测算出脱锂态化合物 $\text{Li}_{1.5}\text{NiSiO}_4$ 的稳定性要低于 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 及 LiNiSiO_4 ;而 $\text{Li}_{0.5}\text{MSiO}_4$ (M=Mn, Ni)形成能虽然为负值,但因绝对值太小在室温下有相分离倾向,这一点已在 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料中得到证实。^{35,37,39} $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 在该系材料中虽具有最低的能隙,理论上具有较高的电子电导率,但其脱锂态化合物结构稳定性较差,因而未来研究着重于探索合成能在充放电过程中保持晶体结构稳定的材料。

4 结语与展望

(1) 锂离子电池氟磷酸盐正极材料的研究还处于探索阶段,其中 LiVPO_4F 材料显示了较好的电化学性能,充放电电位平台4.20 V,可逆比容量 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,有可能首先得到应用。未来研究应着重探索新颖的结构框架和离子配比,实现材料多个锂离子可逆嵌脱,提高其充放电比容量和循环性能。

(2) 锂离子电池聚阴离子型正硅酸盐正极材料的研究已经取得初步突破, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料的首次放电比容量超过 $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。表面包覆和离子掺杂仍是该系列材料改性研究的热点,也是提高其电化学性能的关键。未来研究应着重探索具有新颖稳定的晶体结构的硅酸盐电极材料,以提高其充放电可逆性和循环性能,增强其在实际应用中的竞争力。

References

- (1) Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, *414*, 359.
- (2) Nanjundaswamy, K. S.; Padhi, A. K.; Goodenough, J. B.; Okada, S.; Ohtsuka, H.; Arai, H.; Yamaki, J. *Solid State Ionics* **1996**, *92*, 1.
- (3) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188.
- (4) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Masquelier, C.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2581.
- (5) Shi, Z. C.; Yang, Y. *Progress in Chemistry* **2005**, *17*, 604. [施志聪, 杨勇. 化学进展, **2005**, *17*, 604.]
- (6) Okada, S.; Sawa, S.; Egashira, M.; Yamaki, J.; Tabuchi, M.; Kageyama, H.; Konishi, T.; Yoshino, A. *J. Power Sources* **2001**, *97/98*, 430.
- (7) Masao, Y.; Atsuo, Y.; Yuki, T. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1352.
- (8) Barker, J.; Saidi, M. Y.; Swoyer, J. Lithium metal fluorophosphate materials and preparation thereof. US Patent, 6387568, 2002-05-14.
- (9) Makimura, Y.; Cahill, L. S.; Iriyama, Y.; Goward, G. R.; Nazar, L. F. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4240.

- (10) Barker, J.; Cover, R. K. B.; Burns, P.; Bryan, A.; Saidi, M. Y.; Swoyer, J. L. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1776.
- (11) Ramesh, T. N.; Lee, K. T.; Ellis, B. L.; Nazar, L. F. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, A43.
- (12) Recham, N.; Chotard, J. N.; Jumas, J. C.; Laffont, L.; Armand, M.; Tarascon, J. M. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1142.
- (13) Ellis, B. L.; Makahnouk, W. R. M.; Makimura, Y.; Toghiani, K.; Nazar, L. F. *Nat. Mater.* **2007**, *10*, 749.
- (14) Barker, J.; Cover, R. K. B.; Burns, P.; Bryan, A.; Saidi, M. Y.; Swoyer, J. L. *J. Power Sources* **2005**, *146*, 516.
- (15) Beitone, L.; Guillou, N.; Millange, F.; Loiseau, T.; Férey, G. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1061.
- (16) Yang, G.; Ying, J. R.; Gao, J.; Jiang, C. Y.; Wan, C. R. *Rare Metal Materials and Engineering* **2008**, *37*, 936. [杨 改, 应 皆荣, 高 剑, 姜长印, 万春荣. 稀有金属材料与工程. **2008**, *37*, 936.]
- (17) Barker, J.; Saidi, M. Y.; Swoyer, J. L. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1394.
- (18) Barker, J.; Saidi, M. Y.; Swoyer, J. L. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1670.
- (19) Koksang, R.; Barker, J.; Shi, H.; Saidi, M. Y. *Solid State Ionics* **1996**, *84*, 1.
- (20) Barker, J.; Saidi, M. Y.; Cover, R. K. B.; Burns, P.; Bryan, A. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 927.
- (21) Li, Y. Z.; Zhou, X.; Ren, J. X.; Gao, X. P.; Yan, J. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *22*, 477. [李宇展, 周 霞, 任俊霞, 高学平, 闫 杰. 无机化学学报, **2006**, *22*, 477.]
- (22) Zhong, S. K.; Yin, Z. L.; Wang, Z. X.; Chen, Q. Y. *Chinese Journal of Applied Chemistry* **2007**, *24*, 278. [钟胜奎, 尹周 澜, 王志兴, 陈启元. 应用化学, **2007**, *24*, 278.]
- (23) Yin, S. C.; Herle, P. S.; Higgins, A.; Taylor, N. J.; Makimura, Y.; Nazar, L. F. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1745.
- (24) Yin, S. C.; Grondley, H.; Strobel, P.; Huang, H.; Nazar, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 326.
- (25) Poojary, D. M.; Clearfield, A.; Timofeeva, V. A.; Sigaryov, S. E. *Solid State Ionics* **1994**, *73*, 75.
- (26) Wu, S. Q.; Zhu, Z. Z.; Yang, Y.; Hou, Z. F. *Comput. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 1243.
- (27) Armand, M. Lithium Insertion Electrode Materials Based on Orthosilicate Derivatives. US Patent 6085015, 2000-07-04.
- (28) Nyttén, A.; Abouimrane, A.; Armand, M.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 156.
- (29) Nyttén, A.; Stjernadahl, M.; Rensmo, H.; Siegbahn, H.; Armand, M.; Gustafsson, T.; Edström, K.; Thomas, J. O. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3483.
- (30) Nyttén, A.; Kamali, S.; Häggström, L.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2266.
- (31) Larsson, P.; Ahuja, R.; Nyttén, A.; Thomas, J. O. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 797.
- (32) Dominko, R.; Conte, D. E.; Hanzel, D.; Gaberscek, M.; Jamnik, J. *J. Power Sources* **2008**, *178*, 842.
- (33) Gong, Z. L.; Li, Y. X.; He, G. N.; Li, J.; Yang, Y. *Electrochem. Solid State Lett.* **2008**, *11*, A60.
- (34) Zuo, P. J.; Wang, Z. B.; Yin, G. P.; Cheng, X. Q.; Du, C. Y.; Xu, Y. H.; Shi, P. F. *Materials Review* **2009**, *23*, 28. [左朋建, 王振 波, 尹鹤平, 程新群, 杜春雨, 徐宇虹, 史鹏飞. 材料导报, **2009**, *23*, 28.]
- (35) Dominko, R.; Bele, M.; Gaberscek, M.; Meden, A.; Remskar, M.; Jamnik, J. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 217.
- (36) Kokalj, A.; Dominko, R.; Mali, G.; Meden, A.; Gaberscek, M.; Jamnik, J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3633.
- (37) Gong, Z. L. Study of Polyanion Orthosilicates as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. Ph.D. Dissertation, Xiamen University, Xiamen, 2007. [龚正良. 聚阴离子型硅酸盐锂离子电池正极材料研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2007.]
- (38) Chung, S. Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y. M. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 123.
- (39) Moskon, J.; Dominko, R.; Gaberscek, M.; Cerc-Korošec, R.; Jamnik, J. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 683.
- (40) Li, Y. X.; Gong, Z. L.; Yang, Y. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 528.
- (41) Yang, Y.; Fang, H. S.; Li, L. P.; Yan, G. F.; Li, G. S. *Rare Metal Materials and Engineering* **2008**, *37*, 1085. [杨 勇, 方海升, 李 莉萍, 闫国丰, 李广社. 稀有金属材料与工程, **2008**, *37*, 1085.]
- (42) Yang, Y.; Li, Y. X.; Gong, Z. L. Synthesis of $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ Composite Material as Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. CN Patent CN1803608, 2006-07-19. [杨 勇, 李益孝, 龚正良. 可充锂电池用硅酸锰铁锂/碳复合正极材料及其制备方法. 中国, CN1803608[P]. 2006-07-19.]
- (43) Gong, Z. L.; Li, Y. X.; Yang, Y. *Electrochem. Solid State Lett.* **2006**, *9*, A542.
- (44) Gong, Z. L.; Li, Y. X.; Yang, Y. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 524.
- (45) West, A. R.; Glasser, F. P. *J. Solid State Chem.* **1972**, *4*, 20
- (46) Wu, S. Q.; Zhang, J. H.; Zhu, Z. Z.; Yang, Y. *Curr. Appl. Phys.* **2007**, *7*, 611.
- (47) Wu, S. Q.; Zhu, Z. Z.; Yang, Y.; Hou, Z. F. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2009**, *19*, 182.
- (48) Dompablo, M. E. A.; Armand, M.; Tarascon, J. M.; Amador, U. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1292.