

微波辅助固相法合成锂离子电池正极复合材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

曹雁冰^{1,2}, 段建国¹, 胡国荣¹, 姜 锋², 彭忠东¹, 杜 柯¹

(中南大学 1. 冶金科学与工程学院; 2. 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用低热固相反应获得了分散均匀的 $\beta\text{-FeOOH}/\text{SiO}_2$ 前驱体; 再以 Li_2CO_3 为锂源、聚乙烯醇和超导电炭黑为复合碳源, 通过微波辅助固相法合成了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料. 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和恒电流充放电测试等方法对材料的结构、微观形貌及电化学性能进行表征. 650°C 下微波处理 12 min 可获得结晶好、晶粒细小均匀的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料; 在选用的微波合成体系下, 超导碳和聚乙烯醇热分解的无定形碳不仅利于合成反应的顺利进行, 而且提高了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的整体导电性能. 制备的复合正极材料在 60°C 下 0.05C 倍率首次放电容量为 129.6 mAh/g , 0.5C 倍率下为 107.5 mAh/g , 0.5C 下 15 次循环后保持为 104.8 mAh/g , 具有较好的放电比容量和良好的循环稳定性. 结果表明, 微波辅助固相合成工艺是制备 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料的一种很有前景的方法.

关 键 词: 正极材料; $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; 微波辅助固相合成; 碳包覆

中图分类号: TM912 文献标识码: A

Synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ Composite as Cathode Materials for Lithium Ion Battery by Microwave Assisted Solid Reaction Method

CAO Yan-Bing^{1,2}, DUAN Jian-Guo¹, HU Guo-Rong¹, JIANG Feng², PENG Zhong-Dong¹, DU Ke¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The homogeneous distribution of $\text{FeOOH}/\text{SiO}_2$ precursor material was prepared from $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ by low-heating solid-state reaction. Then $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composites were prepared by microwave assisted solid reaction method, with prepared precursor $\text{FeOOH}/\text{SiO}_2$ and Li_2CO_3 as the starting materials, PVA and super-P carbon as carbon sources. The prepared samples were characterized by X-ray diffractometry, SEM, TEM, and galvanostatic charge-discharge test. Highly pure $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ material with uniform and fine particle size was obtained at 650°C in 12 min. Under the selective microwave synthesis system, super-P carbon powder and pyrolyzed amorphous carbon not only effectively provided the high temperature to induce the complete reaction but also formed the conductive network to enhance the electronic conductivity. The optimum $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite displayed discharge capacity of 129.6 mAh/g at 0.05C rate and 107.5 mAh/g at 0.5C rate at 60°C . After 15 cycles the discharge capacity maintained 104.8 mAh/g at 0.5C , indicating good electrochemical capacity and cycling stability. Consequently, the results show that microwave assisted solid synthesis process is a promising method for preparing $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite.

Key words: cathode materials; $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; microwave assisted solid synthesis; carbon coating

收稿日期: 2011-12-09; 收到修改稿日期: 2012-02-04

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目(2010Q22D0101, 2012QNZT018); 国家科技支撑计划项目(2007BAE12B01) Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (2010Q22D0101, 2012QNZT018); National Key Technology Research and Development Program of China (2007BAE12B01)

作者简介: 曹雁冰(1982-), 男, 博士, 讲师. E-mail: cybcsu@csu.edu.cn

从资源、环保和安全性能方面出发,开发成本低廉、环境友好的新型锂离子电池正极材料一直是人们研究的重点.自从 Goodenough 实验室报道 LiFePO_4 以来^[1],铁系聚阴离子型化合物作为有潜力的锂离子电池正极材料受到了极大的关注.而硅酸盐系列材料因具有矿藏丰富和环境相容性好等特点也颇具吸引力^[2-5]. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 具有与 LiFePO_4 相似的化学结构和化学稳定性能.由于具有很强的 Si-O 键结合力, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 形成了稳定的晶体框架结构,可使锂离子的脱出和嵌入电位保持稳定,在锂离子嵌脱过程中正极材料结构能较好地保持,具有高的安全性能^[6-9],成为很有发展前景的锂离子电池正极材料.

但是铁系材料的本身结构决定了其电导率低,电化学活性差,限制了其实际应用.室温下 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的电子电导率远低于其它正极材料,大约为 $6 \times 10^{-14} \text{ S/cm}$,而且在充放电过程中, Li^+ 在 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 和 LiFeSiO_4 两相中的扩散系数很小,导致材料的可逆容量较低和倍率性能差,特别是室温下的电化学性能更差^[7,9-10],即使以小电流充放电其放电比容量也很难达到理论比容量.因此对于 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的制备与改性来说提高电子-离子的导电率十分关键.合成颗粒尺寸细小的材料并与导电相材料(如碳)良好复合,形成有效的导电网络可以提高电子-离子的导电率.目前报道材料大多含有杂相,而且合成工艺都需要很长的处理时间.在改善 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料电导率方面,大多是通过基于有机盐体系的溶胶-凝胶法^[11-13]来控制颗粒尺寸大小以制备较高纯度和较好循环性能的硅酸盐复合正极材料,但其合成过程较复杂、流程时间较长且成本偏高.因此寻找工艺简单、节能高效的新合成方法对硅酸盐正极材料的研究具有重要意义.近几年微波合成技术 Re 成为快速制备高性能新材料的有效方法,应用于锂离子电池正极材料的制备^[14-19].

本工作首先通过低热固相法^[16,20]获得均匀细小的前驱体,再采用低温预烧-微波合成法制备 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 正极材料.在合成过程中加入超导电炭黑(super-P carbon, SP),一方面超导电炭黑具有较好的吸波能力,可提高材料反应体系的整体热导率和吸波能力;另一方面添加导电能力较强的超导电炭黑分散在 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 颗粒中间,能更好地提高 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 整体电导率.本工作选择聚乙烯醇和超导电炭黑为复合碳源以期控制产物尺寸,使得到的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料形成有效的碳导电网络,提高正极材料电化学性能.

1 实验部分

以预先磨细的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在无水乙醇溶剂中研磨 30 min 后用去离子水和无水乙醇反复洗涤数次,过滤,烘干,得橙黄色的前驱体样品.将获得的前驱体与化学计量的碳酸锂和适量的聚乙烯醇粉末(PVA)充分混匀.首先在 450°C 预烧 6 h 使有机碳源分解和水合氧化物脱水,然后与 2wt% 的超导电炭黑混匀后压片,再采用氩气保护进行微波固相反应,选择热处理温度为 650°C ,在不同辐射时间下合成 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料.微波合成设备为长沙隆泰科技公司设计,可精确地进行温度控制,主频率为 2.45 GHz.

采用 Shimadzu-FTIR-8400 红外光谱仪测试低热固相法合成的前驱体结构.使用的 X 射线粉末衍射仪为日本理学 Rigaku D/max 2550VB⁺ 18 kW 转靶 X 射线衍射仪: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 40 kV, 100 mA, 扫描速度 $0.5^\circ/\text{min}$, 扫描角度 2θ 为 $10\sim 70^\circ$, 步长为 0.02° . 用日本 JEOL 公司 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜对样品的形貌进行观察,采用 TecnaiG²20 型透射电子显微镜观察微观形貌.

以 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂,按质量比 75 : 15 : 10 分别称取活性物质、乙炔黑和 PVDF,混合均匀后,涂在预处理过的铝箔上,放入真空干燥箱中在 120°C 下干燥得到正极片.在充满氩气的手套箱中,以金属锂片为负极, 0.8 mol/L 双草酸硼酸锂(LiBOB)/碳酸乙烯酯(EC)+碳酸丙烯酯(PC)+碳酸甲乙酯(EMC)(1:1:3 体积比)为电解液, Celgard2400 多孔聚丙烯膜为隔膜,组装扣式电池.用 LAND 电池测试系统对模型电池进行恒流充放电循环测试,在 60°C 环境下,电压范围为 2.0~4.0 V,如没有特别说明,电化学测试都在 60°C 下进行.在室温 25°C 下测试时,电压范围为 1.8~4.5 V.电流密度 $1\text{C} = 160 \text{ mA/g}$.

2 结果与讨论

对 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 经过低热固相反应获得的前驱体进行 XRD 分析,如图 1 所示.对照 JCPDS 标准数据卡 75-1594 可知,获得的产物中含有 $\beta\text{-FeOOH}$,为晶态的四方相结构.前驱体样品衍射峰不尖锐,呈现明显宽化,而且基线不平滑、背底很强,说明样品结晶性不好或者颗粒细小.在谱图中没有发现 SiO_2 的衍射峰,生成的 SiO_2 以无定

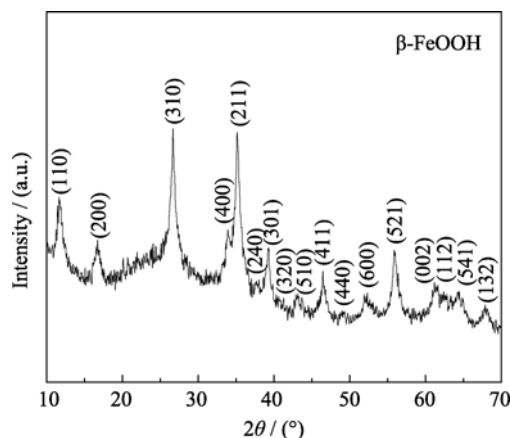


图 1 低热固相反应制备前驱体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the precursor prepared by low-heating solid-state reaction method

形存在.

图 2 给出了前驱体的红外光谱图, 如图所示, 在 890 与 700 cm^{-1} 左右均有特征吸收, 与文献[21]报道的 $\beta\text{-FeOOH}$ 的红外光谱图相一致. 而其中 1097.38 与 475.03 cm^{-1} 的吸收峰是 SiO_2 的特征吸收, 其中 1097.4 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 Si-O 键的伸缩振动, 475.03 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 Si-O-Si 键的弯曲振动^[22], 结合 XRD 分析结果说明前驱体中的 SiO_2 以无定形存在.

图 3 为低热固相反应法制备前驱体的 SEM 照片, 如图所示颗粒细小, 粒子形状规则, 微粒与微粒之间分布均匀, 利于缩短在固相合成过程中原子的扩散路程, 可减少合成均相材料所需的反应时间.

图 4 为微波热处理不同时间合成的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 样品的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 微波处理 8 min 已经出现了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的衍射峰, 但衍射峰明显的宽化, 而且存有杂相峰. 这是由于合成时间短, 反应不充分, 导致晶体结晶度不高. 当加热时间增

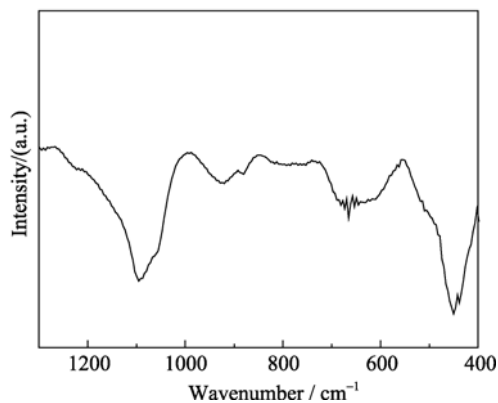


图 2 低热固相化学反应制备前驱体的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectrum of the precursor prepared by low-heating solid-state reaction method

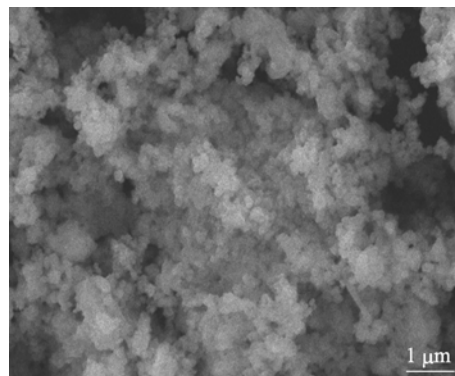


图 3 低热固相化学反应制备前驱体的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of the precursor prepared by low-heating solid-state reaction method

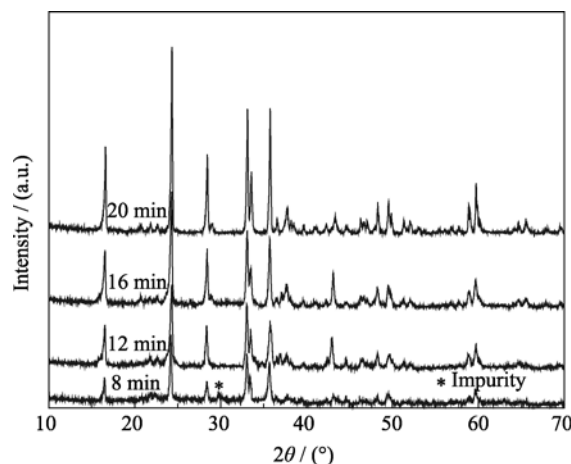
图 4 微波热处理不同时间制备的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ material prepared by microwave assisted low-heating solid-state reaction for different time

加到 12 min 时, 杂质峰已完全消失, 样品的衍射峰尖锐, 结晶良好, 强衍射峰与已报道的图谱十分吻合^[2], 属于正交晶系, 空间群为 $\text{Pmn}2_1$. 继续延长反应时间, 衍射峰强度增加, 晶型变得更加完整, 但处理时间较长会导致产物颗粒尺寸生长过大. 未发现碳对应的衍射峰, 估计残留的热解碳以无定形存在. 由此可见, 采用微波辅助固相工艺可在较短的时间里得到结晶良好的高纯度 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料, 与文献报道相比^[11,23], 微波固相法合成的材料 XRD 中并未出现 Li_2SiO_3 、 Fe_3O_4 等杂质相的衍射峰. 这主要由于低热固相法获得了粒径细小、分散均匀的前驱体, 利于缩短固相中离子迁移路径, 减少反应时间; 分散在反应物颗粒之间的超导碳和聚乙烯醇热分解的无定形碳是良好的微波耦合剂, 它们能促进微波与反应原料相互作用, 提高反应体系的热导率^[19,24]. 在微波场作用下整个反应体系能够获得快

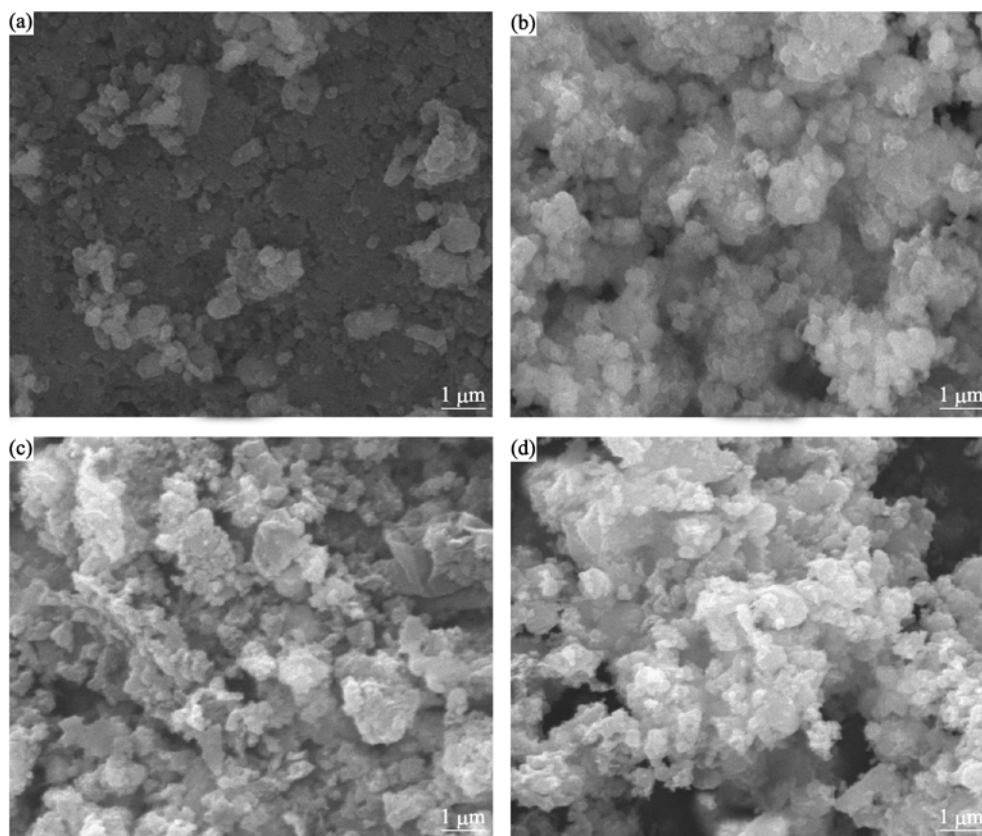


图 5 微波热处理不同时间制备的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ material prepared by microwave assisted low-heating solid-state reaction for different time (a) 8 min; (b) 12 min; (c) 16 min; (d) 20 min

速均匀的加热,使离子扩散和碳热还原反应同时进行,从而可在较短的处理时间内制备出高纯度、结晶良好的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料.

图 5 为微波热处理不同时间合成产物的 SEM 照片.随着加热时间的增加,样品颗粒尺寸有明显增大的趋势.微波辐射 8 min 制备的样品颗粒细小,但颗粒形状较不规则,颗粒间的分界不明显,颗粒还未生长完整;微波辐射延长至 12 min 时,样品颗粒尺寸没有发生明显变化,形态生长完整,形成规则、细小、分布均匀的颗粒;处理时间为 16 min 时,粒度有所增大,颗粒生长较不规则,出现较多团聚颗粒;时间增加到 20 min 后,颗粒长大而且颗粒间团聚严重,颗粒异常长大将不利于 Li^+ 在 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 粒子中的嵌入和脱出.通过选择合适的微波处理时间可获得颗粒尺寸较小,均一性良好的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料.微波合成体系中受热体均匀地被加热,具有很快的加热速率可促进反应快速地进行,利于目标产物晶核的形成,在较短的处理时间内促使细小颗粒的形成.另外合成过程中颗粒间碳的存在能够阻碍晶粒的异常生长,可获得分布均匀的材料.

图 6 是微波热处理不同时间合成的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料 0.05C 充放电倍率的首次充放电曲线.从图 6 可以看出,处理时间 8 min 时,样品的首次放电比容量为 115 mAh/g,微波热处理 12 min 合成的样品电压平台较平坦且范围变宽,具有最好的电化学性

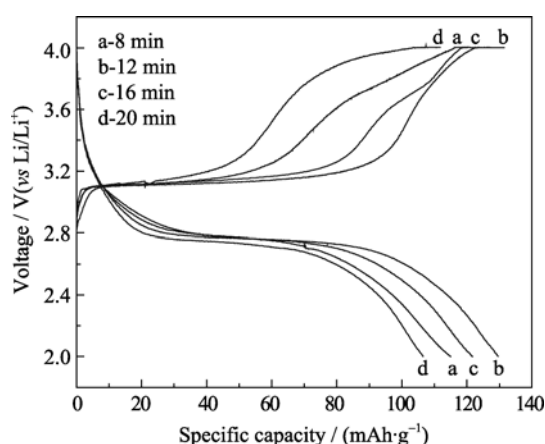


图 6 不同时间制备的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料 0.05C 倍率下的首次充放电曲线

Fig. 6 First charge-discharge curves of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ materials prepared by microwave assisted low-heating solid-state reaction for different time at 0.05C rate

能, 首次放电比容量为 129.6 mAh/g, 随着加热时间的继续延长容量有所下降, 微波热处理 16 min 样品首次放电比容量为 121.7 mAh/g, 20 min 样品电压平台倾斜, 颗粒变大导致的电极材料极化增大, 首次放电比容量降至 106.5 mAh/g. 聚阴离子型正硅酸盐材料可逆脱嵌锂的动力学性能受到电子和锂离子扩散过程的控制. 分布均匀、尺寸细小的颗粒可以降低锂离子的固相扩散距离, 增强活性颗粒中的锂离子扩散能力, 提高其可逆比容量. 从样品的 XRD 图谱和 SEM 照片可知, 微波热处理 8 min 合成的材料结晶性能不完善而且有杂相导致放电比容量偏低; 微波热处理 16 和 20 min 合成的样品因为颗粒开始团聚, 使电极材料与电解液的有效接触面积减少, 颗粒较大使锂离子扩散路径增长, 可逆比容量下降快^[6,9]. 微波热处理 12 min 合成的样品结晶良好, 颗粒细小均匀, 故其具有较好的可逆比容量和平台稳定性.

采用微波辅助固相法在 650 °C 下微波处理 12 min 的样品具有较好的电化学性能. 进一步分析其微观形貌、倍率充放电以及循环性能. 图 7 给出了此条件下制备的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料的 TEM 照片, 如图所示, 产物的一次颗粒近似球形, 碳在 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 颗粒之间形成连续的连接, 在材料晶粒表面和颗粒间构成有效的导电网络, 增加 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 颗粒之间的导电性, 整体导电性能得到改善; 同时复合的碳增加了正极材料的比表面积, 使材料与电解液充分接触, 给电子、离子交换提供了较好的通道^[25-26], 利于电子和锂离子在电极/电解液界面的传递, 减小极化, 可提高电极反应动力学性能.

制备的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料 0.05C 倍率时的前 2 次和第 5 次充放电曲线如图 8 所示, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料首次充电过程中发生了相变, 形成更稳定的结

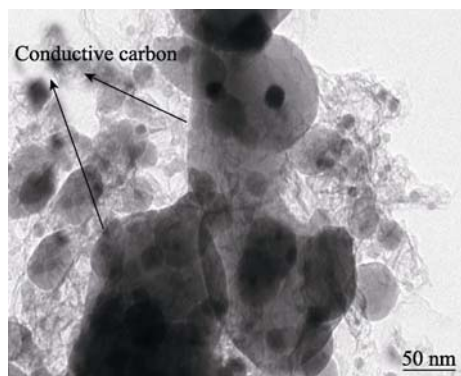


图 7 微波辅助固相合成的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料的 TEM 照片
Fig.7 TEM image of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ material prepared by microwave assisted low-heating solid-state reaction

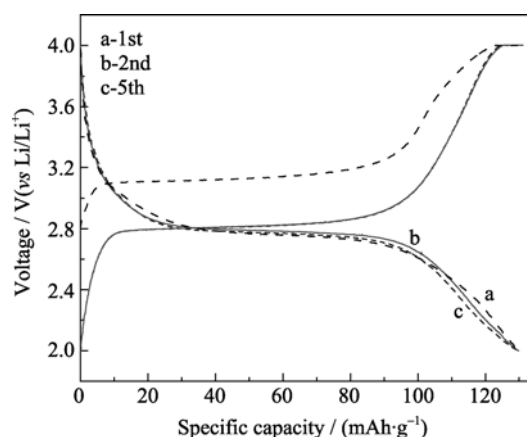


图 8 制备的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料在 0.05C 下前 2 次和第 5 次充放电曲线

Fig. 8 The first, second and fifth charge-discharge curves of the as-prepared $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ material at 0.05C rate

构^[2,6]. 电压平台从首次充放电的 3.1 V 左右转到了后续的充电过程中的 2.8 V, 放电电压平台没有发生偏移. 第 2 次与第 5 次的充放电曲线较好的重叠, 放电比容量分别为 129.8 和 129.4 mAh/g, 放电效率分别为 99 %和 99.1 %, 说明 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的相转变在首次充放电过程中基本完成, 在以后循环中 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 具有良好的可逆性和循环稳定性.

图 9(A)为制备的正极材料在 0.1C、0.2C、0.5C 不同倍率下的第二次充放曲线和倍率循环性能曲线. 所合成的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料在 0.1C、0.2C、0.5C 倍率时的放电比容量分别为 124.5、117.2 和 107.5 mAh/g, 保持了 0.05C 容量的 95.9%、90.3%和 82.8%. 低倍率下放电平台保持平坦, 随着放电倍率的增加, 电极极化增大, 较高倍率下平台下降明显, 可逆性变差. 图 9(B)给出了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料的不同倍率下的循环性能. 0.1C 和 0.2C 倍率下 10 次循环后比容量分别为 123.5 mAh/g 和 115.9 mAh/g, 0.5C 倍率下 15 次循环后比容量保持为 104.8 mAh/g, 0.1C、0.2 C、0.5 C 倍率下循环的容量保持率分别为 99.4%、99%和 97.7%, 表明合成的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料具有较好的循环性能.

进一步考察了正极材料的室温性能, 图 10(A)为合成的正极材料在 1.8~4.5 V 区间内 0.05C 充放电倍率下前二次充放电曲线. 如图 10(A)所示, 前二次容量分别为 130.2 和 129.9 mAh/g. 充放电循环过程中, 由于 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料室温下极低的电导率, 电极极化偏大, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的放电平台保持较差. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的电子电导率较低, 受环境温度影响较明显, 相对较低的温度对聚阴离子型材料的离子扩散和电子迁移速率都不利, 从而导致锂离子在固

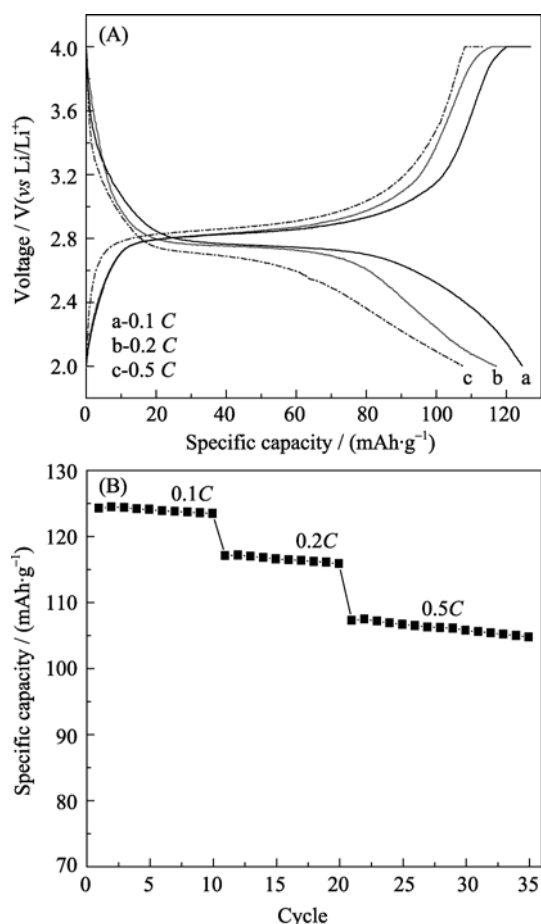


图 9 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料在不同倍率下第二次充放电曲线(A)和不同倍率循环曲线(B)

Fig. 9 Second charge-discharge curves (A) and cycle capability (B) of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ at different rates

相中的扩散速度以及电荷转移速度很慢, 表现为室温倍率性能和循环性能较差, 如图 10(B)所示为 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料的 0.05 C 和 0.2 C 倍率下的循环性能. 0.05 C 倍率下经过 10 次循环后放电比容量为 128.4 mAh/g, 0.2 C 倍率下从 107.3 mAh/g 经 10 次循环降到 103.4 mAh/g.

采用微波辅助固相法结合碳包覆改性改善了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的电化学性能, 获得了具有良好充放电平台的正硅酸盐材料. 这主要在于一是制备了纯度高、颗粒尺寸细小的正极材料; 二是聚乙烯醇热解碳包覆在颗粒表面, 实现了颗粒之间有效的导电接触, 同时超导碳粉为颗粒之间提供了附加的导电通路, 增强了颗粒与颗粒之间的电子传输, 提高了正极材料的整体电导率.

3 结论

1) 以 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过低热固相反应, 获得了 $\beta\text{-FeOOH}/\text{SiO}_2$ 前驱体. 以制

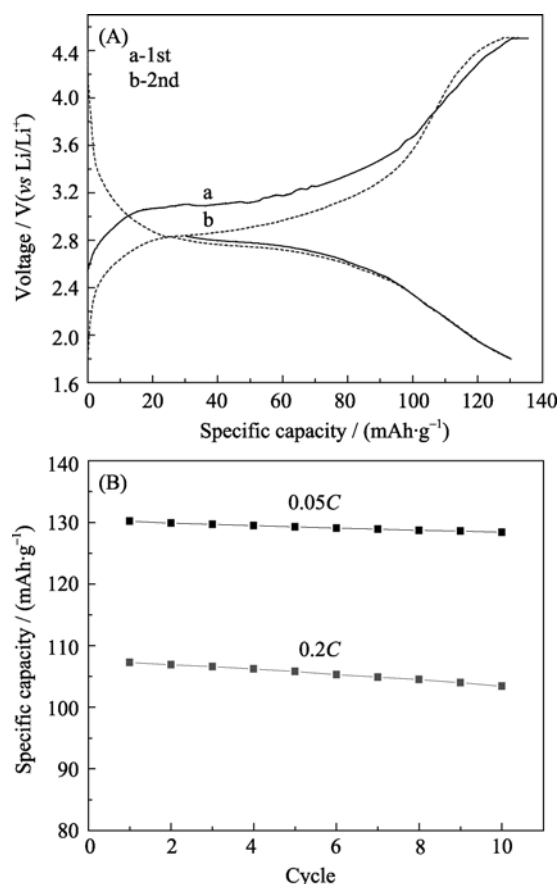


图 10 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料室温下前 2 次充放电曲线(A)和循环性能图(B)

Fig. 10 Initial and second charge-discharge curves(A) and cycle capability(B) of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cycled at room temperature

备的 $\text{FeOOH}/\text{SiO}_2$ 前驱体和 Li_2CO_3 为原料, 聚乙烯醇和超导碳为碳源, 通过低温预烧-微波辅助固相法合成了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 正极材料.

2) 在 650°C 下微波热处理 12 min 合成了结晶好、细小均匀、高纯度的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料. 制备的材料具有较好的电化学性能, 在 60°C 下 0.05C 倍率首次放电容量为 129.6 mAh/g, 0.5C 倍率下有 107.5 mAh/g, 15 次循环后保持为 104.8 mAh/g;

3) 室温下 0.05C 倍率下首次放电容量为 130.2 mAh/g, 循环 10 次后为 128.4 mAh/g, 衰减较快. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料具有较低电子电导率和离子电导率, 相对较低的温度对聚阴离子型 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的电化学性能不利.

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(4): 1188–1194.
- [2] Nytén A, Abouimrane A, Armand M, et al. Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material. *Electrochem. Commun.*, 2005, **7**(2): 156–160.

- [3] LIU Wen-Gang, XU Yun-Hua, YANG Rong, *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. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(3)**: 327–331.
- [4] Larsson P, Ahuja R, Nytén A, *et al.* An ab initio study of the Li-ion battery cathode material $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *Electrochem. Commun.*, 2006, **8(5)**: 797–800.
- [5] Kokalj A, Dominko R, Mali G, *et al.* Beyond one-electron reaction in Li cathode materials: designing $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$. *Chem. Mater.*, 2007, **19(15)**: 3633–3640.
- [6] Nytén A, Kamali S, Häggström L, *et al.* The lithium extraction/insertion mechanism in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16(3)**: 2266–2272.
- [7] Nytén A, Stjern Dahl M, Rensmo H, *et al.* Surface characterization and stability phenomena in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ studied by PES/XPS. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16(3)**: 3483–3488.
- [8] 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. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, **9(12)**: A542–A544.
- [9] M. Saiful Islam, Robert Dominko, Christian Masquelier, *et al.* Silicate cathodes for lithium batteries: alternatives to phosphates? *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**: 9811–9818.
- [10] Dominko R, Bele M, Gaberšček 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. *Electrochem. Commun.*, 2006, **8(2)**: 217–222.
- [11] 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. Power Sources*, 2008, **178(2)**: 842–847.
- [12] 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. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2008, **11(5)**: A60–A63.
- [13] Zhang Sen, Deng Chao, Yang Saiyu. Preparation of nano- $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2009, **12(7)**: A136–A139.
- [14] Higuchi M, Katayama K, Azuma Y, *et al.* Synthesis of LiFePO_4 cathode material by microwave processing. *J. Power Sources*, 2003, **119–121**: 258–261.
- [15] WANG Xiao-Jian, REN Jun-Xia, LI Yu-Zhan, *et al.* Synthesis of cathode material "carbon-included" LiFePO_4 by microwave heating. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2005, **21(2)**: 249–252.
- [16] Lei Wang, Yudai Huang, Rongrong Jiang, *et al.* Preparation and characterization of nano-sized LiFePO_4 by low heating solid-state coordination method and microwave heating. *Electrochimica Acta*, 2007, **52(24)**: 6778–6783.
- [17] DENG Fei, ZENG Xie-Rong, ZOU Ji-Zhao, *et al.* Effects of preparation temperature on pyrolytic carbon coated LiFePO_4 /vapor-grown carbon fiber (PCLFP/VGCF) composite cathode material. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(11)**: 1141–1146.
- [18] Hu G R, Liao G, Peng Z D, *et al.* Structure and electrochemical properties of LiCoO_2 synthesized by microwave heating. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 2004, **11(3)**: 261–264.
- [19] Liu H X, Hu C, Zhu X J, *et al.* Solid chemical reaction in microwave and millimeter-wave fields for the syntheses of LiMn_2O_4 compound. *Mat. Chem. Phys.*, 2004, **88(2/3)**: 290–294.
- [20] TANG Xin-Cun, HE Li-Ping, CHEN Zong-Zhang, *et al.* Application of the low-heating solid-state reaction method in preparation of multi-metal oxides composite—synthesis, structure and electrochemical properties of rhombohedral LiMnO_2 cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, **18(2)**: 313–319.
- [21] Weckler B, Lutz H D. Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite(α), akaganeite(β), lepidocrocite(γ) and feroxyhite(δ). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1998, **35(8/9)**: 531–544.
- [22] Duran A, Serna C, Fornes V, *et al.* Structural considerations about SiO_2 glasses prepared by Sol-Gel. *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, **82(1)**: 69–71.
- [23] XIANG Kai-Xiong, GUO Hua-Jun, LI Xin-Hai, *et al.* Effect of synthesis temperature on the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$. *Journal of Functional Materials*, 2008, **39(9)**: 1455–1457.
- [24] Uematsu K, Ochiai A, Toda K, *et al.* Solid chemical reaction by microwave heating for the synthesis of LiFePO_4 cathode material. *J. Ceram. Soc. Jap.*, 2007, **115(1343)**: 450–454.
- [25] Dominko R. Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}$ and/or Mn) cathode materials. *J. Power Sources*, 2008, **184(2)**: 462–468.
- [26] ZHANG Dong-Yun, ZHANG Pei-Xin, LIN Mu-Chong, *et al.* Property and structure of carbon-coated LiFePO_4 . *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(3)**: 265–270.