

Recent Advances in Polyanion Type Orthosilicate Cathode Materials for Lithium Ion Battery*

Zheng Zhang¹, Xingquan Liu^{2#}, Shensi Ma¹, Hongyuan Zhao¹

¹School of Microelectronics and Solid State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu

²State Key Laboratory of Electronic Thin Film and Integrated Devices, Chengdu

Email: #lxquan@uestc.edu.cn

Received: May 8th, 2013; revised: May 10th, 2013; accepted: Jun. 4th, 2013

Copyright © 2013 Zheng Zhang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Recent progress on the polyanion type orthosilicate cathode materials for lithium ion battery is reviewed. The relationship between the structures and properties of orthosilicate cathode materials is discussed, and the phase transformation mechanisms and possible lithium ion channels are analyzed. The synthesis methods and improving measures of electrochemical performance for electrode materials are summarized and prospected, respectively.

Keywords: Li-Ion Batteries; Orthosilicate; Cathode Materials; Polyanion

聚阴离子型正硅酸盐锂离子电池正极材料的研究进展*

张 峰¹, 刘兴泉^{2#}, 马慎思¹, 赵红远¹

¹电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都

²电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都

Email: #lxquan@uestc.edu.cn

收稿日期: 2013 年 5 月 8 日; 修回日期: 2013 年 5 月 10 日; 录用日期: 2013 年 6 月 4 日

摘 要: 综述了各种聚阴离子型正硅酸盐锂离子电池正极材料的研究现状, 讨论了该类材料的结构与性能之间的关系, 分析了其相变机制与可能的锂离子通道, 并与其他聚阴离子体系材料进行了比较。同时对该类材料的合成方法和改善材料电化学性能的措施分别进行了总结和评述。

关键词: 锂离子电池; 正硅酸盐; 正极材料; 聚阴离子

1. 引言

锂离子电池具有电压高、重量轻、能量密度大、寿命长、对环境污染小等优点, 在便携式电子设备领域得到广泛的应用^[1]。并且逐步扩展到动力电池^[2]和储能电池领域^[3]。但是, 目前锂离子动力电池存在价格偏高, 存在安全隐患等问题, 并始终成为制约着锂离子动力电池发展的瓶颈^[4]。聚阴离子型正极材料正

好克服了这些瓶颈。

聚阴离子化合物是含有四面体或八面体聚阴离子结构单元 $(XO_m)^{n-}$ 化合物的总称, 有别于层状结构的 $LiMO_2$ ($M = Co, Ni, Mn$ 等)和尖晶石结构的 $LiMn_2O_4$ 正极材料。聚阴离子化合物离子之间通过较强的共价键形成稳定的三维骨架网络^[5], 充放电过程中形变较小^[6]; 同时因为 O^{2-} 被聚阴离子中心的金属离子束缚, 因此材料具有较好的热稳定性和耐过充过放的能力^[6-8]; 可以掺杂进入聚阴离子化合物晶格的离子很多, 通过调节 $M-O-X$ 键中离子的种类, 灵活的调控材料

*资助信息: 国家自然科学基金资助项目(21071026); 电子科技大学杰出人才引进项目(08JC00303)。

#通讯作者。

的充放电电位和其他电化学参数^[5,8,9]。2005年, 厦门大学施志聪等^[10]对当时发现的聚阴离子型锂离子电池材料进行了系统的总结。

2005年, Anton Nytén 等^[11]首次报道了一种新型的正硅酸盐聚阴离子型正极材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 。随后, R. Dominko^[12,13]和 Z. L. Gong^[14,15]又先后报道了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ 以及 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 三种聚阴离子正硅酸盐正极材料。与其他聚阴离子正极材料相比, 理论上正硅酸盐正极材料的每个晶格可以实现两个 Li^+ 的脱嵌^[16], 理论比容量均大于 320 mAh/g, 远高于广泛应用的 LiFePO_4 材料^[17], 而且 Si 的电负性比 P 要低, 故硅酸盐的电子能带间隙要低于相应的磷酸盐, 这有助于电子电导率的提高^[18]。此外, Si 是地壳中丰度第二位的元素, 正硅酸盐正极材料制备成本低、对环境友好, 同时又具有聚阴离子材料的寿命长、安全性好、耐过充过放等优点, 因此成为近几年正极材料研究的热点。本文综述了正硅酸盐聚阴离子正极材料 Li_2MSiO_4 (M = Fe, Co, Ni, Mn) 的研究现状, 分类讨论了该类材料的结构和性能特点以及制备方法和发展趋势。

2. 正硅酸盐正极材料的结构

聚阴离子材料的结构是非常复杂多样的^[19]。其中有一类基于 Li_3PO_4 结构类型的无机锂离子导体 LISICONS, 具有较高的离子电导率, 例如 Li_4GeO_4 ^[20], $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ 等^[21]。正硅酸盐 Li_2MSiO_4 (M = Fe, Mn, Fe/Mn, Co, Ni) 的晶格结构与 LISICONS 类似, 所有的阳离子都与 O^{2-} 离子组成四面体配位的聚阴离子结构, 各个聚阴离子之间通过 O^{2-} 共顶角连接, 因每个四面体的空间朝向不同, 故而正硅酸盐正极材料的结构非常多样, 在充放电过程中也会发生不同晶型之间的转化。不同晶型的电化学性能存在差异, 主要体现在电压平台, 比容量和结构稳定性等方面^[22]。Anton Nytén^[11]首先测得 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 属于正交晶系, 空间群为 $\text{Pmn}2_1$, 具有与 $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 类似的结构(见图 1)。该结构可以认为由硅氧四面体和铁氧四面体共点连接组成的瓦楞型的 $[\text{SiFeO}_4]_\infty$ 层沿着晶体的 ac 面无限扩展而成, 锂氧四面体沿着 b 轴方向位于两个 $[\text{SiFeO}_4]_\infty$ 层平面之间, 每个组成锂氧四面体的三个 O^{2-} 来自同一个 $[\text{SiFeO}_4]_\infty$ 层, 第四个 O^{2-} 来自与之毗连的另一个 $[\text{SiFeO}_4]_\infty$ 层。ME Arroyo-de Dompablo^[23]在此结构基础

上分别计算了四种正硅酸盐正极材料的晶体常数, 见表 1。以及该结构下分别脱嵌一个和两个锂离子的脱嵌锂电压。之后, Politaev, V. V 等^[24]在分析 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的样品后提出 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 可能属于单斜晶系, 空间群 $\text{P}2_1/n$, $\gamma_{II}\text{-Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 结构, XRD 图谱与该结构可以很好的吻合。Shin-ichi Nishimura 等^[25]利用高分辨率同步加速 XRD 分析(HR-XRD)对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 样品进行了分析, 在比较各种可能的结构后认为单斜晶系空间群为 $\text{P}2_1$ 的超晶胞结构与衍射谱吻合的最好。G. H. Zhong 等^[26]构建空间群为 $\text{P}2_1$ 的 Li_2MSiO_4 (M = Fe, Mn, Co)晶格, 利用第一性原理计算正硅酸盐的脱嵌电压。并认为该结构的正硅酸盐 Li_2MSiO_4 中 $\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$ 对应的电压平台要低于空间群为 $\text{Pmn}2_1$ 的正硅酸盐化合物。S.Q. Wu^[16]利用广义梯度近似分析不同正硅酸盐

Table 1. Lattice parameters for Li_2MSiO_4 compounds (unit: Å), space group $\text{Pmn}2_1$ ^[23]
表 1. Li_2MSiO_4 的晶胞参数(单位: Å), 空间群 $\text{Pmn}2_1$ ^[23]

chemical formula	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å ³
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	6.3246	5.3817	4.9967	170.07
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$	6.3666	5.4329	5.0368	174.22
$\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$	6.2015	5.4378	4.9909	168.30
$\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$	6.2938	5.3702	4.9137	166.08

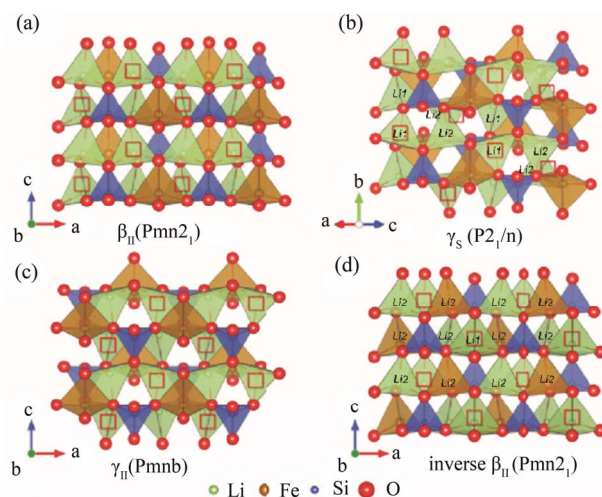


Figure 1. The structures of four polymorphs of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ^[22]. (a) The β_{II} polymorph; (b) the γ_S polymorph; (c) the γ_{II} polymorph, and (d) the inverse β_{II} polymorph. The \square represents the unoccupied Li sites of the ground-state structures of delithiated LiFeSiO_4 . Li_1 and Li_2 represent the crystallographic different Li sites of the γ_S and the inverse β_{II} polymorph
图 1. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的四种晶体结构^[22]。(a) β_{II} ; (b) γ_S ; (c) γ_{II} ; (d) 反向 β_{II} 。□ 显示的是脱锂态 LiFeSiO_4 的 Li 空位, Li_1 和 Li_2 显示的是 γ_S 和反向 β_{II} 相不同的 Li 位

化合物脱嵌锂过程中的平均电压和体积效应，发现第二个 Li^+ 脱嵌时的体积变化均大于脱嵌第一个 Li^+ 时的变化。D. H. Seo 等^[22]认为脱嵌锂过程中存在复杂的可逆与不可逆的相变过程，不同晶型具有不同的电压平台与锂离子迁移路径。

对于 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的结构与相变研究是比较深入的，除了 Anton Nytén^[11]和 Shin-Ichi Nishimura^[25]报道的正交和单斜两种晶型外，C. Sirisopanaporn 等^[27]在 900°C 下发现 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 存在一种正交晶系空间群 Pmnb 的结构，并认为 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的晶型与退火温度存在一定关系，O. Kamon-in 等^[28]报道了正交晶系空间群为 Pmna 的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 样品，并分析其脱锂态中没有 Fe^{4+} 的存在。Seo D.-H 等^[22]通过第一性原理计算 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 不同结构间的稳定性及脱嵌锂过程中的相变过程，他认为各种空间群的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 样品均可实现 Li^+ 的脱出，但在脱锂态即 LiFeSiO_4 时将发生相变，引起空间群的变化，最稳定的状态为所有氧四面体朝向一致的 $\text{Pmn}2_1$ (即反向的 $\beta_{\text{II}}\text{-Li}_2\text{FeSiO}_4$) 相^[29]，此时的嵌锂电位为 2.823 V ，如图 2 所示。C. Eames 等^[32]计算 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料循环过程中的结构相变后发现，晶格的改变主要发生在嵌锂的过程中，在相变过程中 Si-O 键的伸缩小于 Fe-O 键的伸缩，并认为相变的驱动力是晶格中阳离子的库伦排斥力引起的。

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的 Li^+ 迁移路径与晶体构型有关，Dawei Su 等^[33]发现空间群为 $\text{P}2_1$ 的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 中沿着 ac 面的迁移阻力是最低的，并认为 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 为二维扩散 Li^+ 导体。A. Robert Armstrong^[29]等在计算逆- β_{II} $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 相(即空间群 $\text{Pmn}2_1$)的 Li^+ 迁移路径后认为最佳的迁移路径是沿着 c 轴方向，其次为 b 轴方向。Anti Liivat 等^[34]计算了空间群为 $\text{Pmn}2_1$ 的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 和贫锂态的

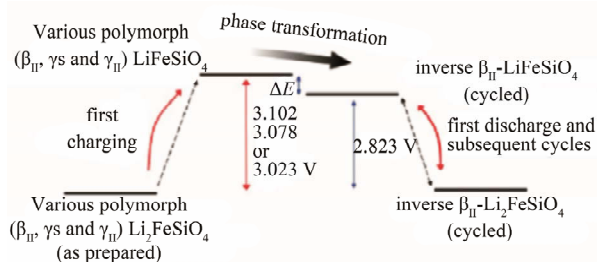


Figure 2. The schematic of the phase transformation of $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ during charge/discharge. Space group $\text{P}2_1/n$ (phase γ_S), Pmnb (phase γ_{II}) and $\text{Pmn}2_1$ (phase β_{II})

图 2. 在脱嵌锂过程中 $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ 相变过程原理图^[22]：空间群为 $\text{P}2_1/n$ (即 γ_S) 相^[30]、 Pmnb (即 γ_{II}) 相^[31]以及 $\text{Pmn}2_1$ (即 β_{II}) 相^[11]

$\text{Li}_{1.94}\text{FeSiO}_4$ (空间群 $\text{Pbn}2_1$) 的可能的 Li^+ 迁移路径变化后认为在 Li^+ 脱出的过程中存在结构的转变，由二维的迁移路径转变为三维的离子通道，降低了迁移势垒。这也解释了晶格转变虽然增加了迁移路径和路径的曲折度，但却没有恶化 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 电化学性能。

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的结构主要有 $\text{P}2_1/n$ 相^[13]、 $\text{Pmn}2_1$ 相^[35]以及 Pmnb 相^[36]。N. Kuganathan 和 M. S. Islam^[37]通过第一性原理计算后认为在循环过程中 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的结构有非晶化的趋势，这较好的解释了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 循环性能较差。循环过程中锂锰离子间的重排现象较明显，当 Mn 处于 Li 位时， Li^+ 的迁移能力将下降。并预测如果将部分 Al^{3+} 取代 Si ，则有利于脱嵌更多的 Li^+ ，提高比容量。Anton Kokalj 等^[38]考察循环过程中 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的结构变化认为：首次循环时，由于 $\text{Li}_{0.5}\text{MnSiO}_4$ 可以稳定存在，因而脱出一个锂离子后的 LiMnSiO_4 可以再实现 0.5 个 Li^+ 的稳定脱嵌。但此时材料的晶胞体积变化迅速增大，因而造成结构坍塌，出现 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 相、 LiMnSiO_4 相和 MnSiO_4 相分离。这就解释了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 具有较大的首次不可逆容量损失的原因。

因为 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 具有相似的离子半径， $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 可以形成一系列的固溶体。Z. L. Gong 等^[39]合成了一系列 $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ 材料 ($0 < x < 0.9$)，并测得所有样品空间群均为 $\text{Pmn}2_1$ 。随着 x 的变化 $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 材料的晶胞参数没有显著的改变。当 $x = 0.5$ 时电化学性能最好。Peter Larsson 等^[40]通过第一性原理计算，系统考察了 $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{SiO}_4$ 材料的晶格结构，认为该体系在脱出 Li^+ 的过程中晶胞参数只发生非常小的变化，但同时认为 Mn 的加入增加了材料的晶格畸变，使晶格变得不稳定，但他们没有考察不同 Fe/Mn 比的 $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 体系。Anton Kokalj 等^[38]进一步考察了不同 Fe/Mn 比的正硅酸盐材料，认为当 Fe/Mn 比高于 1 时，晶格常数变化都非常小，在 Fe/Mn 比为 1 时，结构最稳定。在脱嵌 1.5 个 Li^+ 以下不会出现结构的坍塌。Marcella Bini 等^[41]利用 XRD 分析了 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$ 样品的晶体结构与 Li/Mn 的混排情况，认为该材料的空间群为 Pmnb ，在退火温度升高到 400°C 以上时 Li/Mn 的混排情况加重。

Z. L. Gong 等^[15]首先合成了空间群为 $\text{Pmn}2_1$ 的

$\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 样品。之后 D. Santamaria-Perez 等^[42]先合成空间群为 $\text{P}2_1/\text{n}$ 的 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 样品, 并观察到 80 kbar/900°C 下晶体结构的空间群变为 $\text{Pmn}2_1$ 。A. Robert Armstrong 等^[43]通过不同热处理过程得到空间群分别为 $\text{Pmn}2_1$, $\text{Pbn}2_1$ 和 $\text{P}2_1/\text{n}$ 的三种 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 样品。目前尚没有 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 合成方面的报道, S. Q. Wu 等^[16]基于广义梯度近似方法推算出空间群为 $\text{Pmn}2_1$ 的 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 的稳定性较低, 在室温下有相分离的倾向。脱锂态化合物稳定性较差。

3. 正硅酸盐正极材料的合成与分析

目前文献报道的合成正硅酸盐锂离子电池正极材料的方法有固相法^[11,44], Sol-Gel 法^[45-48], 水热法^[15,49-51], 微波法^[52], 喷雾干燥法^[53]等。该类材料在电解液中的稳定性^[49,54], 存储特性^[55]也有相关报道。

Anton Nyttén 等^[11]首先利用固相法合成了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 。他们采用 Li_2SiO_3 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 添加 10%wt 的碳凝胶包覆, 于 750°C 烧结 24 h 得到 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 样品。在 60°C 时 C/16 倍率下的首次充电比容量达到 165 mAh/g, 首次放电比容量约 130 mAh/g。并观察到第一次充放循环后充电平台由 3.1 V 下降到 2.8 V, 并认为是晶格中的离子发生了重排导致的充电平台变化。之后 Anton Nyttén 等^[54]又将该方法制备的样品利用光电扫描(PES)和光电子能谱(XPS)技术检验其电化学循环过程中的表面成分变化, 选用二(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)为电解质, 碳酸丙烯酯(propylene carbonate, 简称 PC)和碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, 简称 EC)为溶剂配成电解液。结果表明材料在该电解液的电化学循环过程中表面没有 LiF 和碳酸盐成分。说明电解液与材料间没有副反应发生。Christian Dippel 等^[49]以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 为原料水热合成 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料, 初始放电容量为 150 mAh/g。在对样品进行了含氟电解液的老化测试后发现: 在 60°C 下保温 40 天, 电解质 LiPF_6 可与 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 反应生成 Li_2SiF_6 , 造成 Fe 的溶出。选择玻璃纤维的隔膜可以延缓这一反应的进程。Zipeng Yan 等^[48]利用聚乙二醇为表面活性剂, 抗坏血酸为还原剂和碳源, 采用 Sol-Gel 法合成了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料。在 C/16 的倍率下首次放电容量为 138.2 mAh/g, 经过 40 次循环后容量保持率为 94.4%。Zongmin Zheng 等

^[45]利用酒石酸为螯合剂, 采用 Sol-Gel 法制备多孔的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料。在 0.5 C 的倍率下初始容量为 176.8 mAh/g, 并显示了良好的循环性能。Muraliganth, T 等^[52]以四甘醇为溶剂, 利用微波溶剂热法合成了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料, 在 C/20 倍率下室温的首次放电容量为 148 mAh/g。55°C 时放电容量达到了 204 mAh/g, 实现了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 电对的反应。用相同方法制备的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料首次放电容量达到了 250 mAh/g。Zhongxue Chen 等^[51]利用聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯(PEO-PPO-PEO)三嵌段共聚物 F127 作为模板剂, 在溶液中自组装成三维网状前驱体, 在 450°C 和 600°C 下热处理得到多孔的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 样品。在 C/16 倍率下放电比容量达到 254.8 mAh/g。同样也实现了第二个 Li^+ 的部分脱嵌。Dinesh Rangappa 等^[50]则采用超临界水热合成法合成了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 纳米片, 在 45°C 下 C/50 倍率时首次放电比容量分别为 340 mAh/g 和 350 mAh/g, 远高于其他方法制备的正硅酸盐材料, 基本上实现了第二个 Li^+ 的全部脱嵌。

Zhenbo Peng 等^[44]以聚乙二醇为碳源, 利用固相法合成了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料, 在 C/20 倍率下初始容量达到 204 mAh/g。同时随着聚乙二醇的添加量的增加, 材料的颗粒尺寸和表面形貌也逐步得到改善。V. Aravindan 等^[46]利用己二酸为胶凝剂, 选用 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 为原料利用 Sol-Gel 法合成 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料, 其放电容量在 40 个循环以后保持在 125 mAh/g。C. Deng 等^[47]采用 Sol-Gel 法, 以 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 为原料, 合成一系列 $\text{Li}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SiO}_4$ 化合物, 发现随着 x 的增加, 材料的初始比容量增加, 但是循环性能下降, 见图 3、图 4。其中 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的初始比容量约为 145 mAh/g, 50 次循环后容量保持率高达 98%, 但是 $x = 0.3, 0.5, 0.7$ 和 1 的样品容量保持率只有 61.4%, 50.3%, 32%, 和 29%。之后 C. Deng 等^[55]又将 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的样品暴露在空气中一年, 发现材料表面严重氧化, 但是在 Ar 气氛中退火处理后该材料的电化学性能还能够得到有效的恢复。Bin Shao 等^[53]利用喷雾干燥法烧结合成了 $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($0 \leq x \leq 0.8$) 样品, 其中 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 样品在 0.05 C 倍率下的首次放电容量为 197 mAh/g。相比之下, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$ 的 0.05C 倍

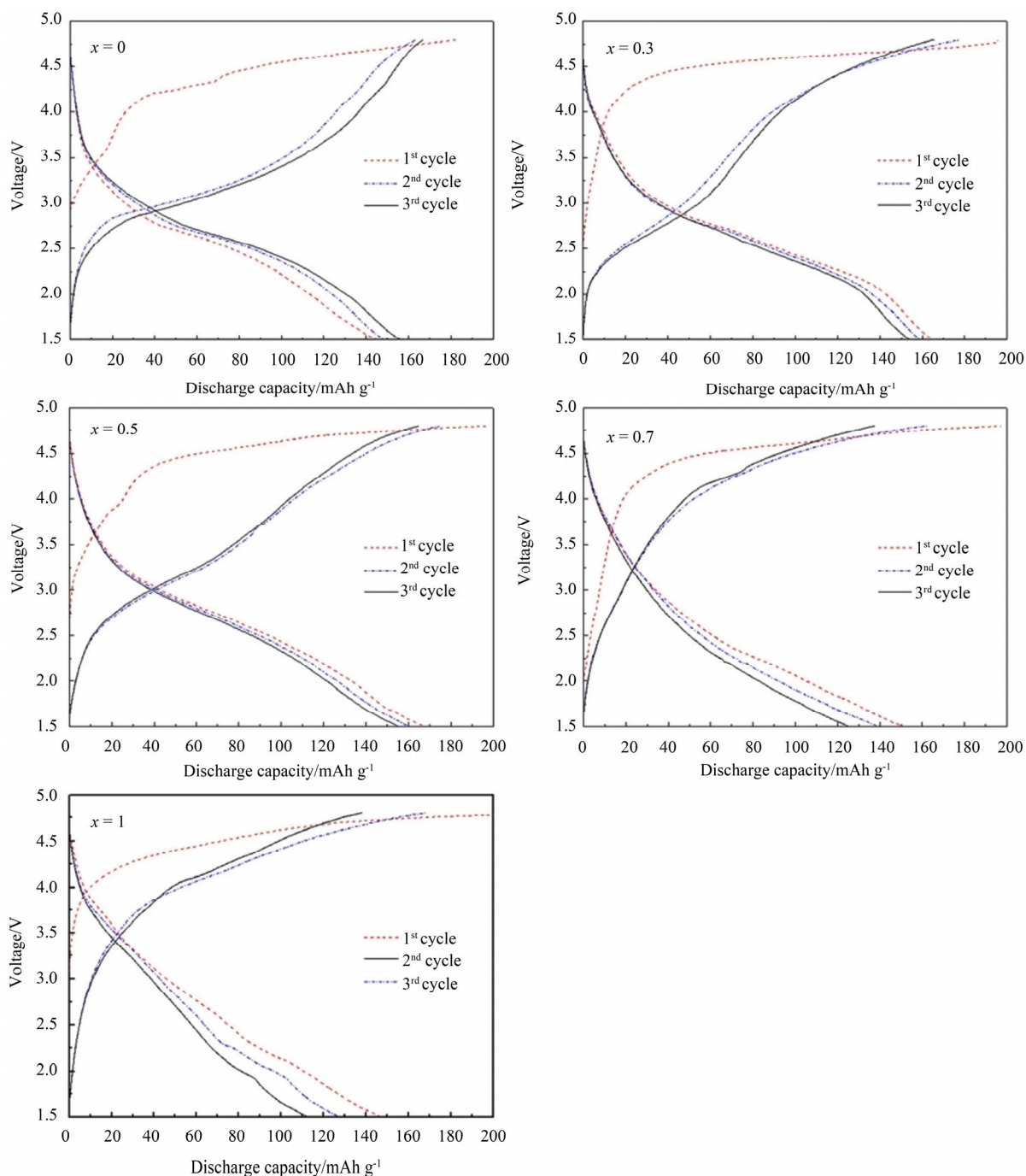


Figure 3. The initial three charge-discharge curves of the $\text{Li}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SiO}_4$ sample^[47]
 图 3. $\text{Li}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SiO}_4$ 样品最初三次充放电曲线^[47]

率下初始放电容量为 149 mAh/g，但显示了更好的循环性能。

Z. L. Gong 等^[15]以乙醇为溶剂，采用溶剂热法合成了 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料，放电过程中只有 0.46 个 Li^+ 进入晶格中(相当于放电容量为 75 mAh/g)。比容量和循环性能均较低，可能是因为 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的放电平台过

高，电解液与材料发生副反应，降低了 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的库伦效率。 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 的电压平台最高，但在室温下其结晶相不稳定，目前没有相关的合成方面的报道。

4. 正硅酸盐正极材料的改性

正硅酸盐材料的电子电导率和离子电导率较低，

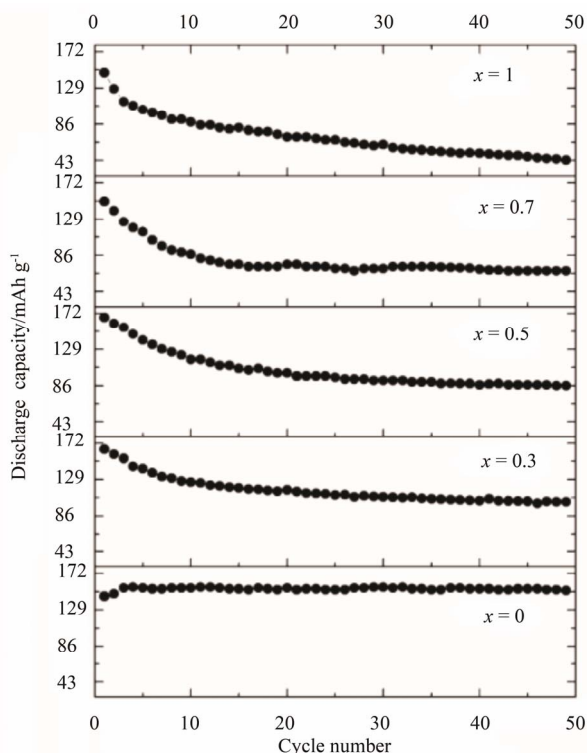


Figure 4. The cycling performance of the $\text{Li}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SiO}_4$ [47]
图 4. $\text{Li}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SiO}_4$ 的循环性能 [47]

在很大程度上制约了该类材料的大规模应用。改善该类材料电化学性能的方法主要有两种：一种方法是减小材料的颗粒尺寸，缩短 Li^+ 的迁移路径^[44,45,50]；另一种方法是通过表面包覆导电物质^[56,57]和体相掺杂其他原子^[58-65]的方法提高材料的电导率。

Xiaobing Huang 等^[56]将多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes,简称MWCNTS)引入 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料中,制备出 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}/\text{MWCNTS}$ 复合材料,在 0.2C 倍率下首次放电比容量为 142 mAh/g。并显示出良好的倍率性能,由于碳纳米管的加入,颗粒之间形成了三维的导电网络,提高了材料的电子电导率。之后, Xiaobing Huang 等^[58]改变 Li 的含量制备出 $\text{Li}_{1.95}\text{FeSiO}_4/\text{C}/\text{MWCNTS}$ 复合材料,在相同倍率下放电比容量达到 148 mAh/g。同时认为 Li 空位和碳纳米管的共同作用是提高材料电导率的关键。V. Aravindan 等^[57]使用己二酸为碳源合成了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 样品,在 C/20 倍率下循环 40 周,材料比容量一直保持在 140 mAh/g,显示了十分优异的循环性能,有效的解决了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料衰减快的问题。

Jingyu Bai 等^[59]通过改变 Fe/Si 比合成了

$0.8\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/0.4\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{C}$ 复合材料。因为 Li_2SiO_3 的离子电导率较高^[66,67],可在 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 颗粒之间形成 Li^+ 通道,在电流密度为 10 mA/g 时,初始放电比容量达到 240 mAh/g。S. Zhang 等^[60,61]在 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 中分别掺入 3%的 Mg 和 Cr,得到的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{SiO}_4$ 材料和 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{SiO}_4$ 材料在电流密度为 10 mA/g 时的初始比容量为 153.2 mAh/g 和 160 mAh/g。其循环性和比容量均高于不掺杂的样品。兰建云等^[62]利用 Sol-Gel 法在 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 中掺杂 Al^{3+} 后发现,当掺杂量为 3%时, C/10 倍率下材料的首次放电比容量为 127 mAh/g,并显示良好的循环性能。刘文刚^[63]等利用固相法合成了 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{SiO}_4$ 材料,首次充电比容量达到 284.3 mAh/g。样品的比容量和循环性能均高于不掺杂的样品。Hao 等^[64]将 V 掺入 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 中得到 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{SiO}_4$ 材料,放电比容量达到 159 mAh/g,并显示出了良好的循环性能,因为 V 具有多变价态,与 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 相比 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{SiO}_4$ 具有更大的晶格常数和更好的离子电导率。马慎思等^[68]采用液相预处理和固相反应相结合的方法合成了 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$)复合材料,发现钒掺杂量 $x = 0.1$ 时材料的微观结构呈 C 轴拉长的立方体。所有样品的粒径均为纳米至亚微米级,且随着钒掺杂量的升高,粒径逐渐增大,说明 V 离子掺杂有促进晶体生长的作用。C. Deng 等^[65]合成了一系列的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{SiO}_4$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$)材料,在考察电化学性能后发现掺杂 Zn 有利于提高材料的电化学性能,而 Cu 和 Ni 会导致材料性能的恶化,C. Deng 经过 XRD 分析后认为,掺杂 Zn 有利于稳定晶格结构,而 Cu 和 Ni 在材料中形成杂质相,将恶化材料的电化学性能。

总之,聚阴离子正硅酸盐系锂离子电池正极材料目前还有许多基础的科学问题有待进一步研究,这也是该种材料逐渐成为研究热点的主要原因。相信在不久的将来,这种材料的许多基础科学问题就将得到解决,那时大规模应用这种材料的时候就真正到来了。

5. 结论和展望

1) 聚阴离子正硅酸盐锂离子电池正极材料具有较强的 Si-O 键,在高温和过充过放的条件下不释放氧。具有较好的安全性,聚阴离子结构单元的空间占有率低,可以掺杂的离子种类多,有利于 Li^+ 的脱嵌

和对材料性能的调整。该类材料每个晶胞中有两个 Li^+ ，理论比容量高。并具有原料来源广泛，成本低等特点，在动力电池和储能电池领域有广阔的发展前景。

2) 在正硅酸盐体系的材料中，电子在金属离子间的传递被聚阴离子所阻隔，电导率较低，目前该类材料的电压平台范围均不理想，在充放电过程中的晶型转变过程较复杂。在满充电的状态下易发生相分离过程或与电解液发生不可逆反应，降低材料的比容量和安全性。同时该类材料的合成条件较为苛刻，合成的样品中的杂质较多。这些因素都影响了正硅酸盐正极材料的大规模应用。

3) 聚阴离子正硅酸盐锂离子电池正极材料的研究还处于起步阶段，关于晶体构型与晶型转变，合成工艺与改性方法方面还有很多问题没有解决， $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料具有较好的循环性能，但是第二个 Li^+ 难以脱嵌； $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料容量较高但晶格不稳定，在循环过程中易发生相分离； $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 成本较高，在实用化方面不占优势； $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 的充放电平台高于目前电解液的承受范围，同时 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 的晶体结构在室温下不稳定。未来的研究方向应着重在以下方面进行：探索新的离子配比，找到具有电压平台适中、结构稳定的正硅酸盐系正极材料，实现多个 Li^+ 的可逆脱嵌，提高材料的比容量和循环性能；同时优化合成制备工艺，开发配套的负极和电解液体系，实现正硅酸盐系正极材料的实用化和市场化。

参考文献 (References)

- [1] B. Scrosati. Challenge of portable power. *Nature*, 1995, 373(6515): 557-558.
- [2] J. M. Tarascon, M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [3] B. Dunn, H. Kamath, J. M. Tarascon. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [4] J. Li, C. Daniel and D. Wood. Materials processing for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2010, 196(9): 2452-2460.
- [5] A. K. Padhi, V. Manivannan and J. B. Goodenough. Tuning the position of the redox couples in materials with NASICON structure by anionic substitution. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(5): 1518-1520.
- [6] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [7] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, et al. Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(8): 2581-2586.
- [8] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, et al. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(5): 1609-1613.
- [9] J. B. Goodenough, Y. Kim. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chemistry of Materials*, 2009, 22(3): 587-603.
- [10] 施志聪, 杨勇, 聚阴离子型锂离子电池正极材料研究进展[J]. *化学进展*, 2005, 17(4): 604-613.
- [11] A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, et al. Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(2): 156-160.
- [12] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, 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. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(2): 217-222.
- [13] R. Dominko, M. Bele, A. Kokalj, et al. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ as a potential Li-battery cathode material. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 457-461.
- [14] Z. L. Gong, Y. X. Li and Y. Yang. 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. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(12): A542-A544.
- [15] Z. L. Gong, Y. X. Li and Y. Yang. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ as cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 524-527.
- [16] S. Q. Wu, Z. Z. Zhu, Y. Yang, et al. Structural stabilities, electronic structures and lithium deintercalation in Li_xMSiO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni): A GGA and GGA plus U study. *Computational Materials Science*, 2009, 44(4): 1243-1251.
- [17] A. Yamada, S. C. Chung and K. Hinokuma. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(3): A224-A229.
- [18] A. Nyten, S. Kamali, L. Haggstrom, et al. The lithium extraction/insertion mechanism in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(23): 2266-2272.
- [19] A. R. West, P. G. Bruce. Tetragonal-packed crystal structures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 1982, 38(7): 1891-1896.
- [20] P. G. Bruce, A. R. West. Phase diagram of the LISICON, solid electrolyte system, $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Zn}_2\text{GeO}_4$. *Materials Research Bulletin*, 1980, 15(3): 379-385.
- [21] 陈立泉, 王昌庆, 王连忠等. LISICON(锆酸铈锂) 单晶的 Li^+ 离子电导[J]. *物理学报*, 1980, 29(5): 661-666.
- [22] D. H. Seo, H. Kim, I. Park, et al. Polymorphism and phase transformations of $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ ($0 < x < 2$) from first principles. *Physical Review B*, 2011, 84(22): 220106(1-5).
- [23] M. E. Arroyo-de Dompablo, M. Armand, J. M. Tarascon, et al. On-demand design of polyoxianionic cathode materials based on electronegativity correlations: An exploration of the Li_2MSiO_4 system (M = Fe, Mn, Co, Ni). *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(8): 1292-1298.
- [24] V. V. Politaev, A. A. Petrenko, V. B. Nalbandyan, et al. Crystal structure, phase relations and electrochemical properties of monoclinic $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180(3): 1045-1050.
- [25] S. I. Nishimura, S. Hayase, R. Kanno, et al. Structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(40): 13212-13213.
- [26] G. H. Zhong, Y. L. Li, P. Yan, et al. Structural electronic and electrochemical properties of cathode materials Li_2MSiO_4 (M = Mn, Fe, and Co): Density functional calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(8): 3693-3700.
- [27] C. Sirisopanaporn, A. Boulineau, D. Hanzel, et al. Crystal structure of a new polymorph of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(16): 7446-7451.
- [28] O. Kamon-In, W. Klysubun, W. Limphirat, et al. An Insight into crystal, electronic, and local structures of lithium iron silicate ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) materials upon lithium extraction. *Physica B: Condensed Matter*, 2013, 416(0): 69-75.
- [29] A. R. Armstrong, N. Kuganathan, M. S. Islam, et al. Structure

- and lithium transport pathways in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathodes for lithium batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(33): 13031-13035.
- [30] A. Kojima, T. Kojima, M. Tabuchi, et al. Crystal structure and electrochemical performance of a new lithium trivalent iron silicate. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(6): A725-A729.
- [31] C. Sirisopanaporn, C. Masquelier, P. G. Bruce, et al. Dependence of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ electrochemistry on structure. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(5): 1263-1265.
- [32] C. Eames, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, et al. Insights into changes in voltage and structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ polymorphs for lithium-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(11): 2155-2161.
- [33] D. Su, H. Ahn and G. X. Wang. Ab initio calculations on Li-ion migration in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode material with a P21 symmetry structure. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(14): Article ID: 141909.
- [34] A. Liivat, J. O. Thomas. Li-ion migration in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -related cathode materials: A DFT study. *Solid State Ionics*, 2009, 192(1): 58-64.
- [35] I. Belharouak, A. Abouimrane and K. Amine. Structural and electrochemical characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(48): 20733-20737.
- [36] R. J. Gummow, N. Sharma, V. K. Peterson et al. Crystal chemistry of the Pmnb polymorph of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 188: 32-37.
- [37] N. Kuganathan, M. S. Islam. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ lithium battery material: atomic-scale study of defects, lithium mobility, and trivalent dopants. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(21): 5196-5202.
- [38] A. Kokalj, R. Dominko, G. Mali, et al. Beyond one-electron reaction in Li cathode materials: Designing $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(15): 3633-3640.
- [39] Y. X. Li, Z. L. Gong and Y. Yang. Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 528-532.
- [40] P. Larsson, R. Ahuja, A. Liivat, et al. Structural and electrochemical aspects of Mn substitution into $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ from DFT calculations. *Computational Materials Science*, 2010, 47(3): 678-684.
- [41] M. Bini, S. Ferrari, D. Capsoni, et al. Insight into cation disorder of $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 200: 70-75.
- [42] D. Santamaria-Perez, U. Amador, J. Tortajada, et al. High-Pressure Investigation of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(10): 5779-5786.
- [43] A. R. Armstrong, C. Lyness, M. Ménétrier, et al. Structural Polymorphism in $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ Intercalation Electrodes: A Combined Diffraction and NMR Study. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(5): 1892-1900.
- [44] Z. Peng, H. Miao, H. F. Yin, et al. PEG-assisted solid state synthesis and characterization of carbon-coated $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode materials for lithium ion battery. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8: 903-913.
- [45] Z. M. Zheng, Y. Wang, A. Zhang, et al. Porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite as the cathode material of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, 198: 229-235.
- [46] V. Aravindan, K. Karthikeyan, S. Ravi, et al. Adipic acid assisted sol-gel synthesis of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ nanoparticles with improved lithium storage properties. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(35): 7340-7343.
- [47] C. Deng, S. Zhang and S. Y. Yang. 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. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487(1-2): L18-L23.
- [48] Z. P. Yan, S. Cai, L. J. Miao, et al. Synthesis and characterization of in situ carbon-coated $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials for lithium ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 511(1): 101-106.
- [49] C. Dippel, S. Krueger, R. Kloepsch, et al. Aging of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode material in fluorine containing organic electrolytes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, 85: 66-71.
- [50] D. Rangappa, K. D. Murukanahally, T. Tomai, et al. Ultrathin nanosheets of Li_2MSiO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) as high-capacity Li-ion battery electrode. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1146-1151.
- [51] Z. X. Chen, S. Qiu, Y. L. Cao, et al. Hierarchical porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ Composite with 2 Li storage capacity and long cycle stability for advanced Li-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 1(16): 4988-4992.
- [52] T. Muraliganth, K. R. Stroukoff and A. Manthiram. Microwave-solvothermal synthesis of nanostructured $\text{Li}_2\text{MSiO}_4/\text{C}$ ($M = \text{Mn}$ and Fe) cathodes for lithium-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(20): 5754-5761.
- [53] B. Shao, Y. Abe and I. Taniguchi. Synthesis and electrochemical characterization of $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($0 \leq x \leq 0.8$) nanocomposite cathode for lithium-ion batteries. *Powder Technology*, 2013, 235: 1-8.
- [54] A. Nyten, M. Stjernedahl, H. Rensmo, et al. Surface characterization and stability phenomena in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ studied by PES/XPS. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(34): 3483-3488.
- [55] C. Deng, S. Zhang, Y. Gao, et al. Regeneration and characterization of air-exposed $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(21): 7327-7333.
- [56] X. B. Huang, X. Li, H. Y. Wang, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{carbon}/\text{carbon}$ nano-tubes for lithium ion battery-tubes for lithium ion battery. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(24): 7362-7366.
- [57] V. Aravindan, K. Karthikeyan, S. Amresh, et al. Superior Lithium storage properties of carbon coated $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, 14(4): A33-A35.
- [58] X. B. Huang, H. H. Chen, S. B. Zhou, et al. Synthesis and characterization of nano- $\text{Li}_{1.95}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite as cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, 60, 239-243.
- [59] J. Y. Bai, Z. L. Gong, D. P. Lv, et al. Nanostructured $0.8\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/0.4\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{C}$ composite cathode material with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(24): 12128-12132.
- [60] S. Zhang, C. Deng, B. L. Fu, et al. Effects of Cr doping on the electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(28): 8482-8489.
- [61] S. Zhang, C. Deng, B. L. Fu, et al. Doping effects of magnesium on the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ for lithium ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 644(2): 150-154.
- [62] 兰建云, 赵敏寿, 王艳芝等. Al^{3+} 掺杂对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 结构和电化学性能影响的研究[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(8): 1497-1502.
- [63] 刘文刚, 许云华, 杨蓉等. $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{SiO}_4$ 锂离子电池正极材料的合成及其性能[J]. *热加工工艺*, 2009, 38(16): 25-28.
- [64] H. Hao, J. B. Wang, J. L. Liu, et al. Synthesis, characterization and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode materials doped by vanadium at Fe/Si sites for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, 210, 397-401.
- [65] C. Deng, S. Zhang, S. Y. Yang, et al. Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 386-392.
- [66] S. I. Furusawa, A. Kamiyama and T. Tsurui. Fabrication and ionic conductivity of amorphous lithium meta-silicate thin film. *Solid State Ionics*, 2008, 179(15): 536-542.
- [67] S. I. Furusawa, T. Kasahara and A. Kamiyama. Fabrication and ionic conductivity of Li_2SiO_3 thin film. *Solid State Ionics*, 2009, 180(6): 649-653.
- [68] 马慎思, 张峥, 刘兴泉等. 锂离子电池 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{SiO}_4$ 复合正极材料的合成[J]. *化工科技*, 2013, 21(3): 84-89.