

新型锂离子电池正极材料硅酸铁锂改性研究进展

高媛熊昆

(重庆工商大学环境与资源学院, 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067)

摘要 针对硅酸铁锂电导率低、电化学性能较差的缺陷, 综述了近年来硅酸铁锂改性研究进展。探讨了导电材料的包覆及复合、元素掺杂、材料纳米化和形貌控制对硅酸铁锂物化性能的影响, 对锂离子电池硅酸盐正极材料未来的研究方向和重点进行了展望。

关键词 锂离子电池, 正极材料, 硅酸铁锂, 改性, 研究进展

Research progress on modification of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as anode material for Li-ion battery

Gao Yuan Xiong Kun

(School of Environment and Resources, Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment of Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067)

Abstract Strategies to improve the conductivity and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as anode materials for Li-ion batteries, some recent researches progress on modification of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ were reviewed. The effects of coating and compounding of conductive materials, element doping, nano crystallization of materials and special mesoporous structure on the physical and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ were discussed. An outlook for the research direction and key of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ anode materials was given.

Key words Li-ion battery, anode material, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, modification, research progress

随着新能源汽车的推广, 高能量密度电池是各国政府及领先电池企业竞相布局、重点研发的方向。为满足动力汽车发展对高性能锂离子动力电池的需求, 研究工作者在积极寻求具有高安全性、低成本、高容量的正极材料。Armand 研究小组^[1]于 2005 年首次提出一类以 SiO_4 四面体为聚阴离子基团的正硅酸盐材料, 即 Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$ 和 Co), 正硅酸盐材料中研究较多的是硅酸铁锂 ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$)。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 属于正交结构的 $Pmn2_1$ 空间群系^[2], FeO_4 四面体和 SiO_4 四面体共点相连构成 $[\text{SiFeO}_4]$ 层, 沿着 ac 面无限展开, 同时与 LiO_4 四面体沿着 b 轴相连。相对于 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 正极材料, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 具有显著优势^[3-5]: 正硅酸盐材料在形式上可以允许 2 个 Li^+ 的交换 ($\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{4+}$ 氧化还原对), 理论比容量达到 331mAh/g, 理论能量密度可达 1120Wh/kg; 强 Si—O

键使得材料具有优异的热稳定性和安全性能; 地壳中的 Si 和 Fe 储量丰富、价格低廉, 对环境友好。这些优势使 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 在大型锂离子动力蓄电池领域具有较大的潜在应用价值。

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 作为锂离子电池正极材料也存在一个突出问题: 电导率低 (10^{-14} S/cm)^[6], 导致材料在大电流密度下电化学性能很差, 使其在动力电池领域应用受到极大的限制。因此实现 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极材料的高品质化是一个亟待解决的问题。笔者综述了近年来 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极材料的改性研究进展, 主要包括导电材料的包覆和复合改性、元素掺杂改性、材料纳米化和形貌控制, 以提高材料的电化学性能。

1 导电材料包覆和复合改性

表面包覆是提高 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 倍率性的有效手段。将高导电性材料包覆在 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 表面, 形成三维

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(201606028); 重庆市教委科学技术研究项目(KJ1600630 和 KJQN201800819); 重庆市基础科学与前沿研究项目(cstc2017jcyjAX0209); 重庆工商大学高层次人才科研启动项目(1856022)

作者简介: 高媛(1979-), 女, 博士, 讲师, 主要从事新能源材料、催化材料研究。

导电联结网络,提高其导电性。碳材料电导率高、价廉、易得,是 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 表面包覆改性最常用的材料。常用的包覆碳材料有乙炔黑、活化石墨、以及蔗糖、柠檬酸和芳烃类化合物等热解后得到的碳材料。

Thirumoolam 等^[7]以淀粉为碳源,采用尿素辅助燃烧法一步合成了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料。电化学阻抗测试(EIS)表明碳的包覆降低了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的界面传递阻抗(R_{ct}),提高了体相内锂离子的扩散系数(D_{Li})。充放电测试结果显示在 0.33C 倍率下, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合电极材料放电比容量达到 137mAh/g,相较于未包覆 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极材料有着更好的库仑效率和容量保持率。Fujita 等^[8]考察了碳源类型对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 微观形貌和性能的影响。结果显示采用水溶性蔗糖作为碳源,热解后在 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 微粒表面形成一层薄而均匀的包覆层;而采用碳溶胶(commercial Indian ink, Ketjen-black 分散体)作为碳源,热解后的碳微粒与 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 微粒混合形成复合粉末。研究者将蔗糖与碳溶胶混合作为碳源,利用二者热解后的不同形态,设计合成碳包覆层与碳微粒联合修饰的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合正极材料。碳包覆层与碳微粒联合修饰的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合正极材料有着更高的比表面积,有利于活性材料与电解液的浸润。将其仅与粘接剂混合制成半电池,电化学测试结果显示电极材料表现出更高的放电比容量,在 0.1C 倍率下放电比容量达到 165mAh/g。

碳纳米管和石墨烯具有优异的导电性,常被用作 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的包覆材料。Wang 等^[9]采用沉积-溶胶-凝胶工艺设计合成了碳纳米管(CNT)定向修饰的三维介孔 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 复合材料(3D $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -CNT)。3D $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -CNT 复合材料的介孔结构有利于电解液的浸润和 Li^+ 的运输,修饰在微粒表面的 CNT 网络有助于电子的快速传递。电极材料展现出优异的储锂性能,0.2C 倍率下展现出 214mAh/g 的放电比容量,循环 40 次后容量保持率高达 96%。Thayumanasundaram 等^[10]采用功能化的掺杂多壁碳纳米管(MWCNTs)对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 进行修饰改性。MWCNTs 在 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 粒子之间形成导电网络和活性锂位点,锂离子扩散动力过程显著提升。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -MWCNTs 正极材料在 0.05C 下放电比容量高达 270mAh/g。Kumar 等^[11]通过溶剂热法得到了碳纳米纤维(CNF)和还原石墨烯氧化物(rGO)复合修饰的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极材料($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{CNF}/\text{rGO}$)。CNF 和 rGO 复合修饰后

正极材料比表面积增大,有利于 Li^+ 在正极微粒与电解液之间的脱/嵌, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{CNF}/\text{rGO}$ 正极材料的 Li^+ 扩散能力提高。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{CNF}/\text{rGO}$ 正极材料展现出优异的电化学性能,在 0.05C 下放电比容量高达 260mAh/g,在 8C 的较高倍率下放电比容量仍有 135mAh/g。

2 元素掺杂改性

2.1 阳离子掺杂改性

元素掺杂也是改善 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 电化学性的有效途径之一。体相掺杂引入电子与空穴或者诱导晶格畸变,能有效提升锂离子在晶格内的扩散能力,从而提高了材料的本征导电性能而备受关注。目前 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的 Fe 位掺杂改性研究较多,研究表明,在 Fe 位掺杂 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 V^{3+} 、 Ag^{+} ^[12-17]能够不同程度地提高 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的导电性和循环稳定性。

Chakrabarti 等^[18]采用基于密度泛函理论(DFT)的全电位线性化增广平面波法(FPLAPW),就 Ti 元素掺杂后对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 几何结构、电子结构和电化学性能的影响进行了理论研究。结果显示 Ti 掺入后, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶胞参数增大,这是由于 Ti 比 Fe 具有更大的离子半径;掺杂后 Ti 和 Fe 的 d 轨道态密度穿过费米能级,带隙降低,掺杂后材料的导电能力增强;同时由于 Ti 的掺入,触发充放电时 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极材料中超过一个以上的 Li^+ 脱/嵌,材料在 4.2V 和 4.68V 出现 Li^+ 脱/嵌平台,正极材料比容量得以提升。Qiu 等^[13]采用溶胶-凝胶法合成 Ti 掺杂 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 电极材料。X 射线光电子能谱(XPS)分析检测结果显示 Ti 元素成功掺杂到 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶体中。当 Ti 掺杂量为 0.02 时, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ 有着优异的倍率性和循环稳定性,在 5C 和 10C 高倍率下循环 1000 次后,放电比容量仍有 102.8mAh/g 和 91.1mAh/g。Qu 等^[15]采用溶胶-凝胶法对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 进行 Ca 元素掺杂改性,Rietveld 精修结果显示 Ca 掺杂后占据 Fe 位, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶体为单斜 $p2_1/n$ 结构。当 Ca 掺杂量为 0.03 时, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{SiO}_4/\text{C}$ 展现出最佳的电化学性能,0.5C 倍率下比容量为 186mAh/g,10C 高倍率下仍能保持 117mAh/g 放电比容量。Kumar 等^[19]通过溶剂热法合成了不同 Mg 掺杂量的多孔 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 复合正极材料,考察了其晶体结构和电化学性能。Rietveld 精修结果显示 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4$ 为单斜 $p2_1/n$ 结构,Mg 掺入可

抑制合成时杂相生长,有利于得到高纯度、高结晶度的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 微粒。当 Mg 掺杂量为 0.01 时,正极材料在 0.03C 倍率下放电比容量高达 278mAh/g,约为 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 理论比容量的 84%。电化学阻抗谱(EIS)测试结果显示通过 Mg 掺杂能有效降低 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的界面传递阻抗(R_{ct}),提高锂离子扩散系数(D_{Li})。Li 等^[12,17]采用 Ni、Zn、Cu、Ti 和 Ag 元素对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 掺杂,取代部分 Fe,对掺杂造成的容量变化和不可逆插锂机制进行了讨论,结果表明 Ti、Ag 和 Zn 进入 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶格中,产生晶格缺陷,提高了材料的导电性;而 Cu 和 Ni 元素掺杂则导致 CuO 和 NiO 杂质的生成,反而造成容量损失。可见掺杂元素的种类、掺杂量和取代位置均对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料电化学性能有较大影响。

2.2 阴离子掺杂改性

第一性原理研究还发现,对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 中的 O 原子进行掺杂,同样有助于 Li^+ 的脱出,材料表现出更好的倍率性和循环性能^[20]。张冬等^[21]以乙二胺作为氮源和碳源,采用溶胶-凝胶法制备了氮掺杂的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极材料。XPS 检测表明,N 原子成功进入到 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶格中。N 掺杂 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 表现出较好的充放电比容量和倍率特性,在 0.1C 倍率下,首次放电比容量为 130mAh/g,循环 50 次后比容量仍可达到 124mAh/g,容量保持率高达 95%。Shivani 等^[22]基于密度泛函理论的第一原理,对氯掺杂 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 进行了理论研究,结果显示 Cl 掺杂占据 O 位,能够提高材料的导电性,从而提高电极材料的电化学性能。实验结果同样证实 Cl 掺杂 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 后占据 O 位,形成 $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_{4-x}\text{Cl}_x/\text{C}$ ($x \leq 0.1$)。掺杂后的电极材料表现出优异的电化学性能,在 0.1C 倍率下,首次放电比容量为 198mAh/g,循环 50 次后仍展现出高达 182.5mAh/g 的放电比容量,容量损失率仅为 7.8%,在 2C 倍率下电极材料的放电比容量仍能达到 117mAh/g。理论和实验研究共同证实,通过氯的掺杂,可降低 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 氧化还原电对电压,提高材料的电子导电性,氯掺杂为 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 阴极的实用化开辟了可能性。

3 材料纳米化和形貌控制

近年来,纳米储锂电极材料由于奇特的纳米效应与动力学优势,为锂离子电池的发展提供了新机遇。通过将活性材料纳米化可缩短 Li^+ 传输路径,增加表面反应活性,改善离子导电性和扩散性,提高

正极材料的电化学性能与体积能量密度。Vajeesto 等^[23]基于密度泛函理论的第一原理计算方法研究了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 微粒粒径与锂离子扩散系数的关系。计算结果显示,室温下块状 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的 Li^+ 扩散系数在 $10^{-30} \sim 10^{-21} \text{cm}^2/\text{s}$,材料很难满足动力锂离子电池正极材料的需求。当材料粒径减小时, Li^+ 扩散系数随之增加,当材料粒径为 2.5nm 时, Li^+ 扩散系数为 $10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 。可见 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料纳米化能有效提升 Li^+ 的扩散系数,为发展轻质、高功率锂离子电池提供了可能性。Wei 等^[24]采用水热共沉淀法得到了粒径约为 50nm 的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 纳米微粒。未修饰的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 纳米微粒正极材料在 0.1C 下具有 170mAh/g 的放电比容量。然而,纳米 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 电极材料表面积高、材料稳定性较差,电极与电解液副反应增加;电极材料纳米化使得材料振实密度下降,电池体积能量密度降低;超细纳米粉体涂覆较困难,易从电极表面脱落。为了克服上述问题,研究者设计合成了多孔纳微结构 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合电极材料。

纳微结构是一种具有纳米结构、整体尺度在微米级的结构体系,该结构既能发挥纳米结构单元本身所具有的动力学优势,又能在储锂过程中结合微米宏观结构材料在结构、界面、机械强度、电化学诸多方面稳定的优势。Huang 等^[25]采用喷雾干燥法制备了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 空心微球颗粒。空心微球粒径分布均匀,在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 左右,由 $20 \sim 40 \text{nm}$ 的纳米粒子堆积而成,导电碳层分布在微粒间形成三维导电网络,该材料表现出优异的电化学性能,在 10C 高倍率下,放电比容量仍能保持 96mAh/g。Sivaraj 等^[26]通过溶胶-凝胶法得到了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料,材料为粒径 $55 \sim 65 \text{nm}$ 的微粒堆垛而成的微米级微球。纳微多孔 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料具有良好的导电性能和氧化还原活性,循环 50 次后仍能保持 241mAh/g 的放电比容量。同时,纳微多孔结构材料相比于纳米材料有着更高的振实密度。Zhang 等^[27]采用硬模板法制备了介孔 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 层棒堆垛结构(HMLFS-SRs)复合电极材料。扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)表征结果显示介孔 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 整体表现为微米棒堆垛的多层结构,多层微米结构长度为 1350nm,宽度 640nm,微米棒由初级纳米微粒组成,纳米微粒粒径分布在 $23 \sim 45 \text{nm}$ 。HMLFS-SRs 复合电极材料是典型的介孔材料,比表面积为 $47 \text{m}^2/\text{g}$ 。独特的结构使得介孔纳微 HMLFS-SRs 复合电极材料具有更

好的电化学性能,在0.1C下,放电比容量为206.6mAh/g。此外,HMLFS-SRs 也具有较好的循环性能、令人满意的倍率性能、低电荷转移电阻和较大的锂离子扩散系数。

4 展望

聚阴离子型 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 作为新兴锂电池正极材料因其理论比容量高、结构稳定、安全性好、价格低廉,对环境友好等优点,备受研究人员关注。目前要实现 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极材料的高品质化还需要关注以下问题:(1)对硅酸盐材料的四面体结构进行深入研究,进一步掌握材料在循环过程中的相变和容量衰减机理。(2)体相掺杂引入电子与空穴或者诱导晶格畸变,能有效提高 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的倍率性能。当前,对体相掺杂改性 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的深层机理还颇具争议:掺杂原子是否进入晶格、掺杂原子占位问题、掺杂提高体系本征电导率的机理,这些问题都需要深入研究。(3)优化合成方法,结合纳米材料与微米材料的优势,构筑介孔纳微结构复合正极材料,在有效提高 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 电极材料倍率性能的同时解决了正极材料体积比容量较低这个问题,为发展下一代有前途的高能量密度和长寿命的锂离子电池提供一条具有普适性的途径。

参考文献

- [1] Nytén A, Abouimrane A, Armand M, et al. Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7: 156-160.
- [2] 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]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8: 217-222.
- [3] 包丽颖,高伟,苏岳峰,等.锂离子电池硅酸盐正极材料的研究进展[J]. *科学通报*, 2013, 58(9): 783-792.
- [4] Rangappa D, Murukanahally K D, Tomai T, et al. Ultrathin nanosheets of Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) as high-capacity Li-ion battery electrode[J]. *Nano Letters*, 2012, 12: 1146-1151.
- [5] Li D L, Xie R, Tian M, et al. Improving high-rate performance of mesoporous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}/\text{C}$ nanocomposite cathode with a mixed valence $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ nanocrystal[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 12: 4375-4383.
- [6] Dominko R. Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}$ and/or Mn) cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 184: 462-468.
- [7] Thirumoolam C M, Manikandan A K, Sivaramakrishnan B, et al. An investigation of facile one-pot synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite for Li ion batteries[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2018, 47(3): 1952-1961.
- [8] Fujita Y, Hira T, Shida K, et al. Microstructure of high battery-performance $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite powder synthesized by combining different carbon sources in spray-freezing/freezing drying process[J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 11211-11217.
- [9] Wang W C, Liang H C, Zhang L, et al. Carbon nanotube directed three-dimensional porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ composite for lithium batteries[J]. *Nano Research*, 2017, 10(1): 229-237.
- [10] Thayumanasundaram S, Rangasamy V S, Seo J W, et al. A combined approach: polyol synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, doping multi-walled carbon nanotubes, and ionic liquid electrolyte to enhance cathode performance in Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 258: 1044-1052.
- [11] Kumar A, Prasada R T, Jayakumar O D, et al. Improved electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{CNF}/\text{rGO}$ nanocomposites for lithium ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 325: 43-47.
- [12] Li L, Han E H, Mi C, et al. The effect of Ni or Pb substitution on the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode materials[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 330: 24-32.
- [13] Qiu H L, Yue H J, Wang X, et al. Titanium-doped $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite as the cathode material for lithium-ion batteries with excellent rate capability and long cycle life[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 725: 860-868.
- [14] Yi L L, Wang X Y, Wang G, et al. Improved electrochemical performance of spherical $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode materials via Mn doping for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 1354-1364.
- [15] Qu L, Li M T, Tian X L, et al. Calcium cation enhanced cathode/electrolyte interface property of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode for lithium-ion batteries with long-cycling life[J]. *Chemical Physics*, 2018, 503: 1-13.
- [16] Zhang L L, Duan S, Yang X L, et al. Insight into cobalt-doping in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode material for lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 194-202.
- [17] Li L, Han E, Dou L, et al. Enhanced electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ as cathode for lithium-ion batteries via metal doping at Fe-site[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 325: 30-42.
- [18] Chakrabarti S, Thakur A K, Biswas K. Effect of Ti modification on structural, electronic and electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -A DFT study using FPLAPW approach[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 236: 288-296.
- [19] Kumar A, Jayakumar O D, Jagannath, et al. Mg doped $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ nanocomposites synthesized by the solvothermal method for lithium ion batteries[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46: 12908-12915.
- [20] Armand M, Arroyo de Dompablo M E. Benefits of N for O substitution in polyoxoanionic electrode materials: a first principles investigation of the electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{4-y}\text{N}_y$ ($y=0, 0.5, 1$) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 10026-10034.
- [21] 张冬,李亭亭,邱海龙,等.氮掺杂硅酸亚铁锂正极材料的制备

- 及电化学性能[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(9): 1633-1638.
- [22] Shivani S, Anish K R, Raja S, et al. Impact of Cl doping on electrochemical performance in orthosilicate ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$): a density functional theory supported experimental approach[J]. Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 26885-26896.
- [23] Vajeeston P. Ionic conductivity enhancement by particle size reduction in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [J]. Materials Letters, 2018, 218: 313-316.
- [24] Wei H J, Lu X, Chiu H C, et al. Ethylenediamine-enabled sustainable synthesis of mesoporous nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ particles from $\text{Fe}(\text{III})$ aqueous solution for Li-ion battery[J]. Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 7458-7467.
- [25] Huang X B, You Y Y, Ren Y R, et al. Spray drying-assisted synthesis of hollow spherical $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ particles with high performance for Li-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2015, 278: 203-208.
- [26] Sivaraj P, Nalini B, Abhilash K P, et al. Study on the influences of calcination temperature on structure and its electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ nano cathode for lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 740: 1116-1124.
- [27] Zhang Q T, Yan C, Meng Y, et al. Hierarchical mesoporous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ sheaf-rods as a high-performance lithium-ion battery cathode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 195-203.
- 收稿日期: 2019-05-04
修稿日期: 2019-08-12

~~~~~  
(上接第 22 页)

- [19] Lundén J, Vanhanen V, Myllymäki T, et al. Temperature control efficacy of retail refrigeration equipment[J]. Food Control, 2014, 45(11): 109-114.
- [20] 戴君, 卢立新, 丘晓琳. 冷冻产品用无机盐相变蓄冷材料的制备及性能研究[J]. 化工新材料, 2018, 46(6): 231-234.
- [21] 纪珺, 陈跃, 章学来, 等. 甘露醇水溶液低温储能相变蓄冷材料的制备及热物性[J]. 化工进展, 2018, 37(3): 1111-1117.
- [22] 宋景慧, 马继帅, 李方勇, 等. 季戊四醇与三羟甲基乙烷相变蓄冷材料蓄热性能研究[J]. 太阳能学报, 2017, 38(9): 2498-2504.
- [23] Helm M, Hagel K, Pfeifferl W, et al. Solar heating and cooling system with absorption chiller and latent heat storage—a research project summary[J]. Energy Procedia, 2014, 48(1): 837-849.
- [24] 郑琳, 张伟, 梁飞. 对太阳能空调的储/输冷系统中相变蓄冷材料的热物性测试和系统优化研究[J]. 新型建筑材料, 2017, 44(8): 58-62.
- [25] 张静蕊, 王艳, 赵晶, 等. 相变蓄冷材料运血箱在平原高寒地区的储血效果研究[J]. 军事医学, 2017, 41(9): 711-713.
- [26] 吴智敏, 陈智, 秦孟昊. 复合相变调湿材料的制备与热湿性能[J]. 土木建筑与环境工程, 2018, 40(4): 13-19.
- [27] 吴战宇, 董志成, 顾立贞, 等. 低温环境下相变储能材料在蓄电池中的应用[J]. 电池工业, 2017, 21(2): 30-35.
- 收稿日期: 2018-08-18  
修稿日期: 2019-09-08

~~~~~  
(上接第 25 页)

4 结语

分析石化行业在两化融合过程中, 工业控制系统存在信息安全的问题, 提出了信息安全管理的有效对策, 具体是针对服务器系统实时备份及应急接管的技术方案。该技术方案不仅能够在本地区机房部署以增强容错能力, 还能够在异地联合部署提高抗灾能力, 为石化工业控制系统信息安全提供双重保险。实时备份应急平台为石化行业信息安全提供了一个可行和有效的解决方案。

参考文献

- [1] 孙政, 孙春升. 煤化工园区重大突发事件应急平台系统研究[J]. 现代化工, 2014, 34(12): 138-141.
- [2] 孟雅辉, 杨金城. 石油化工行业工业控制系统信息安全技术综述[J]. 石油化工自动化, 2018, 54(1): 1-6.
- [3] 查俊, 吕运容, 朱建新, 等. 基于物联网的石化工业监控预警与安全应急系统[J]. 现代化工, 2016, 36(7): 178-180.
- [4] 付相松, 王维涛. 石化行业工业控制系统信息安全问题研究[J]. 石油化工自动化, 2018, 54(2): 43-46.
- [5] 张静, 赵玉洁, 付哲, 等. 浅议我国石油石化行业的信息安全现状与风险[J]. 中国信息安全, 2012(2): 86-89.
- [6] 姚天祥. 石化工控系统安全研究与应急演练平台建设探讨[J]. 自动化博览, 2019(2): 56-59.
- [7] 万明. 工业控制系统信息安全测试与防护技术趋势[J]. 自动化博览, 2014(9): 68-71.
- [8] 张静, 陈冠直, 赵玉洁, 等. 石油石化系统信息安全态势评估指标体系研究[J]. 理论研究, 2012(3): 19-24.
- [9] 韩晓波. 企业工业控制网络安全技术探讨及实现[J]. 化工自动化及仪表, 2012(4): 498-503.
- [10] 徐国忠. 石化企业工业控制系统信息安全分析与对策[J]. 石油化工自动化, 2018, 54(5): 48-51.
- 收稿日期: 2019-07-23