



锂离子二次电池正极材料 LiVPO_4F 的制备及其电化学性能的研究

李宇展 任俊霞 周 震 高学平 阎 杰*

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

关键词: 锂离子二次电池; 正极材料; 氟磷酸钒锂; 电化学性能

中图分类号: O613.41; O614.51⁺ 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)10-1597-04

Preparation and Electrochemical Performance of Rechargeable Lithium Battery LiVPO_4F Cathode Material

LI Yu-Zhan REN Jun-Xia ZHOU Zhen GAO Xue-Ping YAN Jie*

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: A new cathode material, LiVPO_4F , has been synthesized through two steps of solid-state reactions. In the first step, vanadium pentoxide, ammonium dihydrogen phosphate, and a high surface area carbon were preheated at 300 °C and reacted at 750 °C under an inert atmosphere to yield the trivalent vanadium phosphate VPO_4 . In the second step, the product LiVPO_4F was synthesized by the reaction with VPO_4 and LiF . The LiVPO_4F was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, cyclic voltammetry and charge/discharge testing measurements. The LiVPO_4F is triclinic crystalline system. At 0.1 C rate, the first charge/discharge capacities were $150.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and $132.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; At 0.2 C rate, the first charge/discharge capacities were $142.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and $125.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. The LiVPO_4F from this work has higher charge/discharge voltage 4.3 V and 4.1 V, respectively.

Key words: rechargeable lithium ion battery; cathode material; LiVPO_4F ; electrochemical properties

0 引 言

近年来, 锂离子二次电池作为一种新型的二次电池, 其优点十分突出, 它具有电压高、比能量大、循环寿命长、放电性能稳定、安全性好、无污染和工作温度范围宽等, 被应用在便携式电子设备、电动汽车、空间技术以及国防工业等领域。锂离子电池负极材料的比容量较高, 而限制锂离子电池比容量提高的关键是正极材料。通常作为锂离子二次电池正极材料的是具有 3d 轨道的过渡金属化合物, 对于锂离子

二次电池, 要求其正极材料能可逆地嵌入/脱嵌锂离子而不引起结构的变化^[1]。锂离子二次电池在工作时是依靠锂离子在正极材料和负极材料中的嵌入和脱出来完成的, 而锂离子的来源则完全依靠正极材料。在这些正极材料中, 锂镍氧化物很难合成并且循环寿命差; 尖晶石结构的锂锰氧化物比容量低, 而且在锂离子嵌入和脱出时结构不稳定; 锂钴氧化物在商业锂离子电池虽然广泛使用, 但是成本仍偏高、毒性大, 因此, 有必要开发新的锂离子二次电池正极材料。

目前, 以磷酸根聚合阴离子为基础的正极材

收稿日期: 2005-03-05。收修改稿日期: 2005-06-23。

国家重点基础研究发展规划资助项目(No.2002CB211800)。

*通讯联系人。E-mail: yanjie@nankai.edu.cn

第一作者: 李宇展, 女, 33 岁, 博士研究生; 研究方向: 无机材料与合成。

料^[2-6]已经成为研究热点之一,它能够产生比较高的氧化还原电位,锂离子扩散的通道大,故能够很好地嵌入或脱嵌锂。这主要是由于磷酸根离子的加入,替代了氧离子从而使化合物的三维结构发生了变化,使其具有很好的电化学和热力学稳定性和比较高的比容量^[7-9]。

2002 年, Barker 开发出第一个作为锂离子二次电池正极材料的氟磷酸化合物 LiVPO_4F ^[10,11]。 LiVPO_4F 属于三斜晶系, 其结构包括一个三维结构的框架, 建立在磷酸四面体和氧氟次格子里, 在这个结构中, 有两个结晶位置锂离子可以嵌入。

本文通过高温固相两步反应合成了锂离子电池正极材料 LiVPO_4F , 通过 X 射线衍射(XRD)及扫描电子显微镜(SEM)表征了 LiVPO_4F 的结构和形貌, 研究了 LiVPO_4F 作为锂离子电池正极材料的充放电性能。本文所合成的材料 LiVPO_4F , 在 0.1 C 倍率下, 其首次充放电和循环 40 次后充放电容量均高于文献值^[10]。

1 实验部分

1.1 正极材料 LiVPO_4F 的制备

采用高温固相反应, 以磷酸二氢铵、乙炔黑、五氧化二钒和氟化锂为原料两步反应合成 LiVPO_4F 。第一步, 把化学计量比的磷酸二氢铵(分析纯, 天津化学试剂厂)、五氧化二钒(分析纯, 天津大茂化学试剂厂)、乙炔黑(过量 25%, 分析纯, 力神公司)在研钵中研磨, 让其完全混合均匀, 压片, 在温度 300 °C、惰性气体的保护下预烧分解 4 h; 然后把产物重新研磨、压片, 在 750 °C、惰性气体的保护下, 恒温焙烧 6 h, 使 V^{5+} 完全还原成 V^{3+} 并且同时生成中间体 VPO_4 。第二步, 把反应生成的中间体 VPO_4 与氟化锂(分析纯, 北京化工厂)按照化学计量比(1:1)完全混合均匀, 压片, 在 750 °C、惰性气体保护下反应 15 min, 快速冷却后, 即得 LiVPO_4F 。

1.2 物性表征

采用日本理学 D/Max III A 型 X 射线粉末衍射仪分析样品的相结构 ($\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=0.15406$ nm, 标样为 $\alpha\text{-SiO}_2$); 测试条件: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 石墨单色器, 管压 50 kV, 管流 150 mA, 2θ 测试范围为 5°~50°。

采用日立 S-3500 型号扫描电子显微镜对样品的形貌进行观察, 加速电压是 25 kV。

1.3 电化学储锂性能的研究

1.3.1 极片的制作

将合成的样品按照质量比, 活性物质: 乙炔黑(C): 聚四氟乙烯(PTFE)=77:18:5 的比例称量, 充分搅拌碾压, 加入少量无水乙醇, 用不锈钢棒将其擀成薄片, 用冲子将其冲成直径 8 mm 的圆形极片, 每个极片的质量在 7 mg 以下。制得的极片在 100 °C 恒温箱中干燥 24 h。在充满氩气、相对湿度低于 5 ppm 的手套箱中组装成模拟电池。

1.3.2 电池的组装

研究样品为工作电极, 金属锂片作为对电极, 电解液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的 EC/PC/DMC(体积比 6/3/1) 溶液。电池的充放电性能在 Land 电池测试仪(CT2001A)上进行测试。充放电电压范围 3.0~4.6 V, 充放电倍率 0.1~0.2 C。

1.4 循环伏安(cyclic voltammetry, CV)测试

采用上海辰华仪器公司生产的 CHI 600A 电化学分析仪(额定电流 250 mA)进行循环伏安测试。样品为模拟电池, 属于二电极体系, 扫描电位范围为 3.0~4.6 V vs Li^+/Li , 扫描速度为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。所测样品均为在富锂状态、室温下进行测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试

图 1 是中间体 VPO_4 的 XRD 图, 所得图与标准图(JCPDS34-1336)一致。这一反应是乙炔黑与五氧化二钒作用使五价钒还原为三价钒, 然后三价钒与磷酸根离子作用而生成 VPO_4 。从图上可以看出, 衍射峰比较尖锐, 主峰($2\theta=35.23^\circ$)衍射值最大, 说明其晶体结构好, 为单相, 晶体属于正交晶系。图 2 是所得样品 LiVPO_4F 的 XRD 图, 所得图与文献^[10]一致。这步反应是 VPO_4 中间体与 LiF 反应生成的。从图上

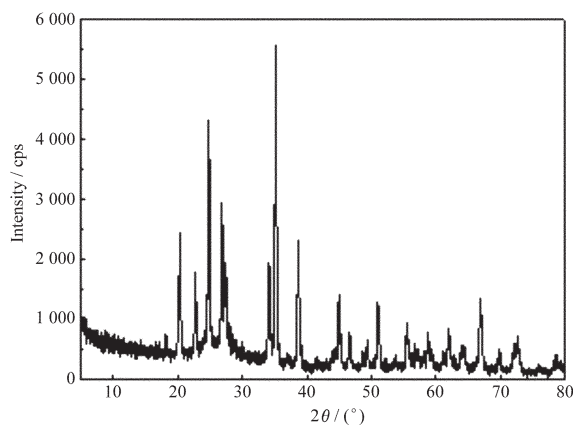


图 1 中间体 VPO_4 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the VPO_4

可以看出,图中没有杂质相,并且峰强而锐,证明产物为单相,结晶良好,此晶体属于三斜晶系。其中主峰($2\theta=27.06^\circ$)衍射值最大,其单元晶胞参数与文献值相近。实验值与文献值列表如表 1。

表 1 LiVPO_4F 晶胞参数实验值与文献值的比较

Table 1 Cell parameters of experimental and literature data of LiVPO_4F

	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	V/nm^3
This work	0.517 3	0.531 1	0.725 9	72.51 1	107.965	81.385	0.174 52
Reference	0.517 3	0.530 9	0.725 0	72.49 7	107.767	81.375	0.174 35

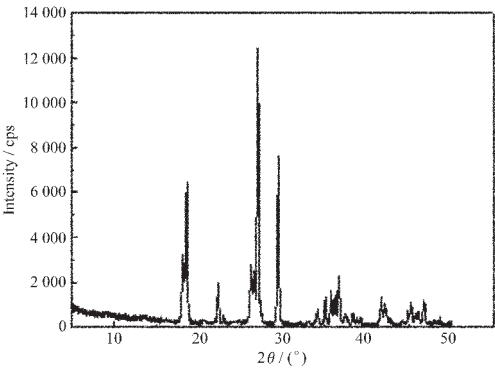


图 2 样品 LiVPO_4F 的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of the product LiVPO_4F

2.2 SEM 测试

图 3 是合成样品 LiVPO_4F 的 SEM 图,从图中我们可以看出得到的样品颗粒比较均匀,粒径较小,一般在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右,烧结现象比较小。

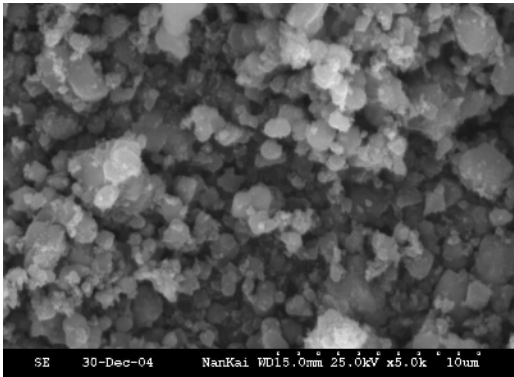


图 3 样品 LiVPO_4F 的 SEM 图

Fig.3 SEM photograph of the product LiVPO_4F

2.3 容量与循环寿命的关系

从图 4 可以看出,样品在 0.1 C 倍率下充放电时,其首次充放电比容量为 $150.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $132.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而文献值分别是 $135\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $114\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[10];在 0.2 C 倍率下充放电,其首次充放电比容量分别为 $142.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $125.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。样品 LiVPO_4F 有着较高的充放电平台,其中在 0.1 C 倍率下,首次充电时平台可达到 4.3 V ,放电时可达到 4.2 V ;在 0.2 C 倍率下,首次充电平台升高了,而放电平

台却降低了,说明在较高的充放电倍率下,充放电的不可逆性增加了。

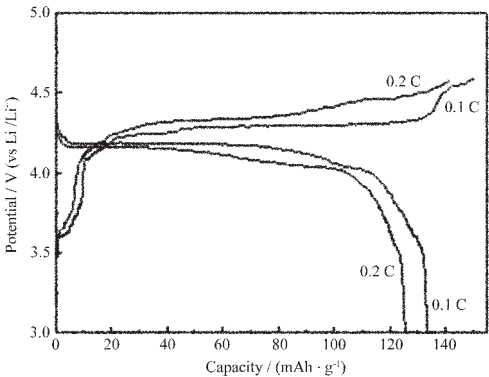


图 4 样品 LiVPO_4F 的首次充放电曲线

Fig.4 First Charge/discharge curves of the product LiVPO_4F

从图 5 可以看出在经过 80 次充放电循环后,样品的容量有一定的衰减。在 0.1 C 充放电时,样品的比容量为 $96.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与文献值相比,在 0.1 C 倍率下,首次充放电容量高于文献值;在充放电 40 周后,放电容量可以达到 $104\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上,均高于文献值 $80\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[10]。

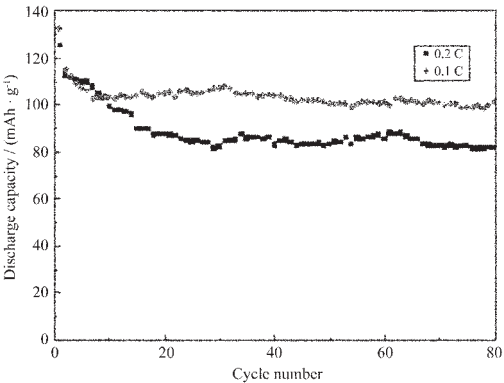


图 5 样品 LiVPO_4F 的循环稳定性

Fig.5 Circular stability of the product LiVPO_4F at different rates

2.4 循环伏安测试

图 6 是样品 LiVPO_4F 前两周的循环伏安图,从

图中我们可以看出,第一周在 4.32 V 处有一个氧化峰,在 4.11 V 处有一个还原峰;在第二周,氧化峰电势在 4.30 V,还原峰电势在 4.09 V,均向低电势方向发生了移动,充放电平台均降低。同时也可以看出,氧化峰电流和还原峰电流均减小,这表明在充放电过程中第二周的充放电容量比第一周会减小;但从前两周峰电流减小的趋势来看,变化不是很大,说明充放电容量变化不大。另外,氧化峰和还原峰之间的电势差大约为 0.2 V,说明在充放电反应中可逆性比较好。在第一周氧化还原峰中出现了一个小的肩峰,而在第二周时基本消失。这可能与样品首次充放电中出现小的相变有关,详细原因还需进一步研究。

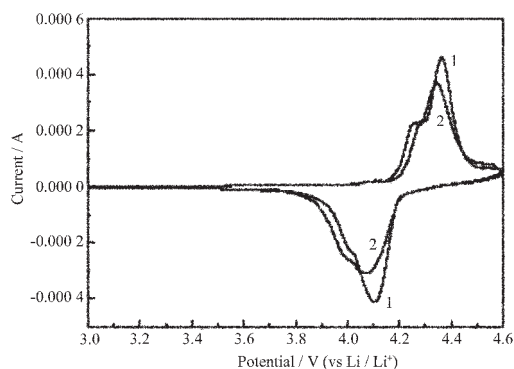


图 6 样品 LiVPO_4F 的循环伏安图

Fig.6 Cyclic voltammogram of the product LiVPO_4F between 3.0 and 4.6 V (vs Li/Li^+) at a scan rate of $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ for the first two cycles

3 结 论

(1) 通过高温固相法合成了锂离子二次电池正极材料 LiVPO_4F ,它属于三斜晶系,其晶胞参数为 $a=0.5173 \text{ nm}$, $b=0.5311 \text{ nm}$, $c=0.7259 \text{ nm}$, $\alpha=72.511^\circ$, $\beta=107.767^\circ$, $\gamma=81.375^\circ$, $\text{volume}=0.17452 \text{ nm}^3$,与文献值相近。

(2) 锂离子二次电池正极材料 LiVPO_4F 有着较高的充放电容量,其中在 0.1 C 倍率下,首次充放电容量分别为 $150.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $132.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,高于文献值;有着较高的充放电平台,比一般的电极材料的充放电平台高 0.3 V 以上,在改进循环稳定性后有望成为新一代锂离子电池正极材料。

参考文献:

- [1] Broussely M, Biensan P, Simon B. *Electrochimica Acta*, **1999**, **45**:1~22
- [2] Saidi M Y, Barker J, Huang H, et al. *Journal of Power Sources*, **2003**, (119~121):266~272.
- [3] Huan Huang, Shieh-Chieh Yin, Tracy Kerr, et al. *Adv. Mater*, **2004**, (14):1525~1528
- [4] Rousse Gwenaëlle, Wurm Calin, Morcrette Mathieu, et al. *The International Journal of Inorganic Material*, **2001**, (3): 881~887
- [5] Dupre N, Gaubicher J, Mercier T Le, et al. *Solid State Ionics*, **2001**, (140):209~221
- [6] Dutreilh M, Chevalier C, El-Ghozzi M, et al. *J. Solid State Chemistry*, **1999**, 142(1):1~5
- [7] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K J. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**:A224~A229
- [8] Padhi A K, Manivannan K S V, Goodenough J B, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**:1518~1521
- [9] Nanjundaswamy K S, Padhi A K, Goodenough J B, et al. *Solid State Ionics*, **1996**, (92):1~10
- [10] Barker J, Saidi M Y, Swayer J L. *Journal of The Electrochemistry Society*, **2003**, **150**(10):1394~1398
- [11] Barker J, Gover R K B, Swayer J, et al. *12th International Meeting on Lithium Batteries*. Nara: ECS Publications, **2004**. 285~286