



溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其性能研究

刘素琴 唐联兴 黄可龙* 李世彩

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; 溶胶凝胶法

中图分类号: O614.111; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-1067-05

Lithium-ion Battery Cathode Material $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: Synthesis by Sol-gel Procedure and Performance Studies

LIU Su-Qin TANG Lian-Xing HUANG Ke-Long* LI Shi-Cai

(College of Chemical & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: Lithium-ion battery cathode material $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ was synthesized by sol-gel method using $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 , H_3PO_4 and citric acid as the raw materials. The samples were investigated by granularity analysis, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Results showed that sample synthesized by sol-gel procedure had a relatively smaller particle size compared with the products prepared by solid-state reaction, and had an ample surface. Electrochemical properties were investigated by charge/discharge cycle at 0.1 C rate with lithium as the anode. A high discharge specific capacity $122.42 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ was reached at the first cycle, with hardly capacity fading after 20 cycles.

Key words: lithium-ion battery; cathode materials; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; sol-gel method

0 引 言

具有类 NASICON 结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 是继过渡金属氧化物 LMO 后的一种新型的锂离子二次电池正极材料。与目前市场上应用最为广泛的正极材料 LiCoO_2 相比, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有超常的稳定性, 即使在脱出的 Li^+ 与过渡金属原子的物质的量之比大于 1 的时候仍然具有超乎寻常的稳定性, 而通常情况下 1 mol LiCoO_2 在脱出 0.5 mol Li^+ 就会变得不稳定。并且 Co 是一种战略物资, 全球储量十分有限; Co 也是一种有毒金属, 对于环境污染较为严重。 LiNiO_2 因其合成较为困难而使应用受限, 尖晶石 LiMn_2O_4 虽然属于环境友好型化合物, 但其理论比容量仅为

$148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且存在高温下容量衰减的缺点。因此人们将目光转移到多元酸根离子形成的化合物上, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 就是其中的一种。由于其结构稳定、工作电位高 ($3.6 \sim 4.5 \text{ V vs Li/Li}^+$)、理论比容量较高 ($197 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 被人们认为是最具发展潜力的锂离子电池正极材料之一^[1]。

目前, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的合成方法主要是高温固相法, 且以纯 H_2 作为还原剂^[2]。由于传统的高温固相法的局限性, 很难得到纯度高、粒径小、电性能好的样品。并且用纯 H_2 作为还原剂不但成本高, 不适用于工业化批量生产, 而且在实验操作时由于 H_2 的易燃易爆性质而非常危险。其他软化学方法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 还未见报道。

收稿日期: 2005-08-29。收修改稿日期: 2006-02-13。

国家自然科学基金资助项目 (No.20376086), 教育部博士点基金资助项目 (No.20030533001)。

*通讯联系人。E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn; Tel: 0731-8879850

第一作者: 刘素琴, 女, 39 岁, 博士, 教授; 研究方向: 功能材料化学。

本文首次采用溶胶-凝胶法,以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 、 H_3PO_4 和有机酸为原料合成了正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。与传统的固相法相比,本文所采用的溶胶-凝胶法可以在溶胶步骤将原料混合到分子级,从而降低固相煅烧步骤所需要的温度,得到粒径小、电性能好的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品;而且有机酸分解所得 C 作为还原剂,与纯 H_2 相比具有廉价、低危险性等特点,残留在样品中的过量的 C 还可以作为导电剂提高材料的电子导电率,从而提高材料的电性能^[3,4]。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (天津市化学试剂研究所), NH_4VO_3 (湖南湘中精细化学品厂), H_3PO_4 (湖南师范大学化学试剂厂), 柠檬酸 (天津市博迪化工有限公司), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (广州化学试剂厂), V_2O_5 (湖南湘中地质实验研究所)。所有试剂均为分析纯试剂。

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器 (郑州长城科工贸有限公司), SRJX-4-13 型马弗炉 (长沙市远东电炉厂), DY-20 台式电动压片机 (天津市科器高新技术公司)。

1.2 材料的合成

以 $n_{\text{Li}}:n_{\text{V}}:n_{\text{P}}:n_{\text{酸}}=3:2:3:2$ 的物质的量之比称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 、 H_3PO_4 和柠檬酸, 分别将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 和柠檬酸溶于温水得到水溶液, 然后将各水溶液与 H_3PO_4 混合, 混合溶液置于 DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器上于 80°C 左右形成凝胶。将凝胶样品送入真空干燥箱于 120°C 下进一步干燥 8 h 得到干凝胶, 将干凝胶送入 SRJX-4-13 型马弗炉中以 300°C 左右预处理 2~4 h, 随炉子自然冷却, 取出样品仔细研磨。然后将样品送入管式炉在 N_2 保护下以 700°C 焙烧 8 h, 随炉温冷却至室温, 反应结束后取出样品用玛瑙研钵研磨得到样品 (将样品记为 A)。

另外, 以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, C 为还原剂, 按物质的量之比 $n_{\text{Li}}:n_{\text{V}}:n_{\text{P}}=3:2:3$ 的比例在玛瑙研钵中混合, 300°C 左右预处理 2~4 h, 加入过量 (25%) 碳粉作为还原剂, 采用高温固相法在 N_2 气保护下合成样品, 煅烧温度为 700°C 下合成样品记为 B, 煅烧温度为 850°C 下合成样品记为 C, 两者煅烧时间均为 24 h。

1.3 样品的检测

样品的物相分析使用 XD-98 型全自动 X 射线

衍射仪, 管电压为 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描范围 $10^\circ\sim 70^\circ$, 扫描速度为 $4.0^\circ\cdot\text{min}^{-1}$; 形貌测定使用日本电子 JSM-5600 扫描电子显微镜 (20 kV); 采用英国制造的马尔文激光粒度分析仪 (型号: Ms-2000, 测量范围 $0.02\sim 2000\text{ }\mu\text{m}$) 进行粒度的测定, 武汉力兴公司制造的 PCBT-32D-D 程控电池测试仪检测样品的电化学性能。

样品中碳含量采用燃烧法测定: 将样品置于马弗炉中, 在空气中于 300°C 下燃烧 4 h, 然后通过测定燃烧前后样品的质量差来确定其中碳的含量 (这部分碳考虑在下面电极片的导电剂之中)。

1.4 电性能测试

用于电性能测试的正极由合成样品、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 按照 80:15:5 (质量比) 组成, 将其混合均匀后, 置于真空干燥箱在 120°C 下烘干, 将烘干的样品均匀地涂于约 1 cm^2 的不锈钢集流体上, 在天津市科器高新技术公司制造的 DY-20 台式电动压片机上以 20 MPa 压制成电极片, 以金属 Li 作为对电极, 电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$ (体积比 1:1:1), 组装成模拟电池。电池组装在充满氩气保护的 MBRAUN 手套箱中进行, H_2O 和 O_2 体积比都小于 10^{-6} 。以 0.1 C 进行恒电流充、放电, 充电截至电压 4.2 V , 放电截止电压 3.0 V 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试

图 1 给出了样品 A、B 和 C 的 XRD 图。如图 1 所示, 通过溶胶-凝胶法在 700°C 合成的样品 A 具有单一晶相, 而高温固相法在 700°C 下, 反应 24 h 合成的样品 B 中仍存在较多的杂相峰; 将高温固相法反应温度升高到 850°C 时得到的样品 C 才具有单一晶相。这是因为溶胶-凝胶法中在溶胶步骤将原料

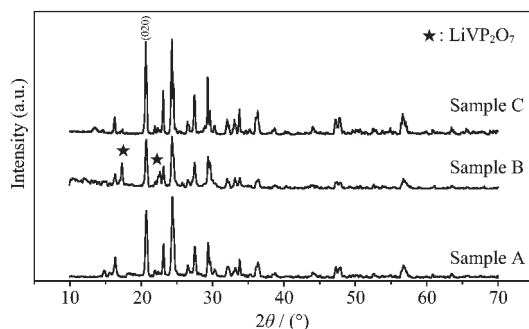


图 1 各样品的 XRD 图

Fig.1 XRD Patterns of the different samples

混合到了分子级别,预处理时有机物热解成为碳,均匀地分散在原料中,所以再进行高温处理得到纯相的样品就不需要高温固相法所需要的温度,而在高温固相法中由于原料的混合是通过手工研磨,这样混合原料的粒度不但较大,而且混合的均匀程度也没有溶胶-凝胶法高,所以在煅烧过程中,所需时间较长,如果在相同时间内想达到单一晶相就必须通过提高煅烧温度来加速构晶离子(Li^+ , PO_4^{3-} 和 V^{n+})的振动,但温度过高则会使样品发生结块、团聚现象^[5]。

2.2 粒度分析

对样品进行了粒度分析,结果如图 2 所示。由图 2 可知,采用溶胶-凝胶法制备的样品 A 与相同温度下采用高温固相法制备的样品 B 相比,具有更小的粒度,且粒度分布也较窄。这是因为溶胶-凝胶法合成样品时,原料混合到分子级,从而使有机物分解生成的 C 均匀地分散在原料中阻止了样品晶粒的进一步增大^[6]。但是样品 A 出现了 2 个最可几分布,分别在 $2.35\ \mu\text{m}$ 和 $7.0\ \mu\text{m}$,平均粒度大小为 $3.40\ \mu\text{m}$ 。这可能是由于经溶胶步骤混合到分子级的原料经过后期的高温处理后颗粒之间发生了团聚形成了较大的二次颗粒。通过高温固相法制备的样品 B、C 平均粒径分别为 $7.20\ \mu\text{m}$ 和 $13.67\ \mu\text{m}$,且样品 B 具有 2 个明显的可几分布,因此虽然溶胶-凝胶法经过了后期高温处理后形成了部分较大的二次颗粒,但与高温固相法相比仍具有粒度小、分布窄的优点。

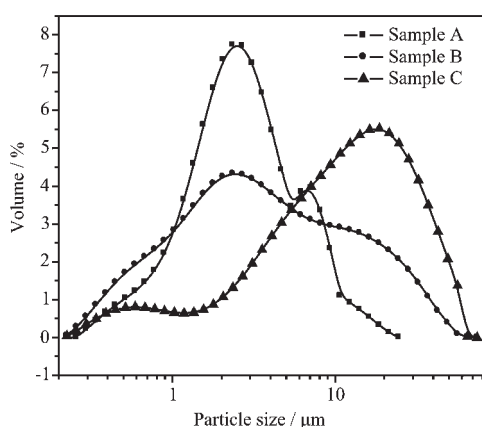


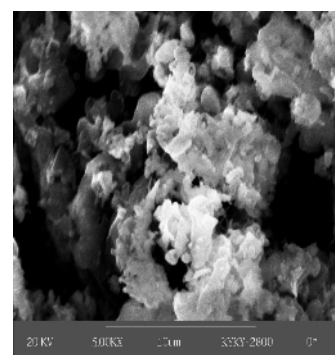
图 2 样品的粒度分布图

Fig.2 Particle size distribution of the samples

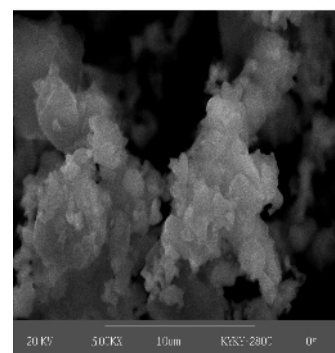
2.3 扫描电镜分析

采用 JSM-5600 扫描电子显微镜对各样品进行了表面形貌的观测,结果如图 3 所示。

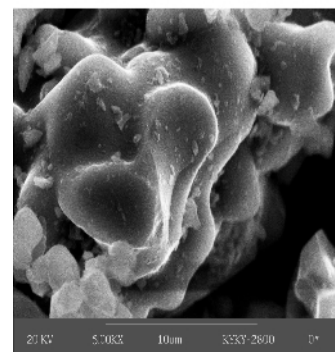
从图 3 可知通过溶胶-凝胶法合成的样品虽然



(a) Sample A



(b) Sample B



(c) Sample C

图 3 不同方法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品的 SEM 图

Fig.3 SEM micrographs of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ prepared by different processes

没有规则的表观形貌,但是具有丰富的比表面,与样品 B 和 C 相比,团聚现象有所缓解;样品颗粒约在 $3\sim 4\ \mu\text{m}$ 之间,但局部地方出现较大的二次颗粒。而高温固相法合成的样品 B 和样品 C 不仅颗粒较大而且分布不均匀,样品同样没有规则的表观形貌,且出现较大的团聚现象。这是因为通过溶胶-凝胶法在预处理过程中有机物分解成 C (燃烧法测得最后样品中碳含量为 5%) 均匀地分散在前驱体中,C 不仅可以作为还原剂还原五价 V,还可以有效地阻止了样品晶粒的增大^[7],阻止样品颗粒的团聚,形成粒度小且分布均匀的样品,但是同时也阻止了样品形成

较为规则的颗粒。而高温固相法由于通过手工研磨混合原料,这样得到的样品不但粒径大,分布广而且与碳粉混合不均匀,在高温条件下发生严重的团聚现象。

2.4 充、放电性能及循环性能

以 0.1 C 对上述样品进行了充、放电性能测试。充电截止电压 4.2 V,放电截止电压 3.0 V。图 4 给出了各样品的首次充、放电曲线比较。

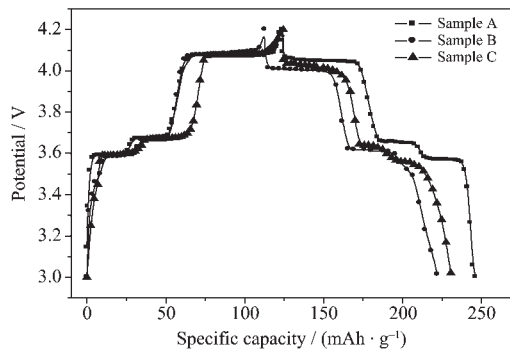


图 4 各样品的首次充、放电曲线

Fig.4 First cycling curve of the samples

如图 4 所示各样品的充放电曲线都呈 L 形,表明样品充、放电遵从多相反应机制^[7]。通过溶胶-凝胶合成的样品与通过高温固相法合成样品相比其充、放电平台电位相差更小,表明溶胶-凝胶样品在充放电过程中极化更小。通过溶胶-凝胶合成的样品具有较高的充、放电比容量,首次充电比容量 123.86 mAh·g⁻¹,放电比容量 122.42 mAh·g⁻¹;相当于 Li₃V₂(PO₄)₃ 中脱出 2 个锂离子理论比容量(132 mAh·g⁻¹)的 93%,而固相法合成的样品首次放电比容量分别为 115 mAh·g⁻¹ 和 110 mAh·g⁻¹。有研究表明 Li₃V₂(PO₄)₃ 的第 3 个 Li⁺ 在 4.5 V 以上才能脱出^[2],可达到 170 mAh·g⁻¹ 的稳定放电比容量,由于本文中所采用电解液(1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC + DMC + EMC)体系的限制,在较高(>4.5 V)的电压下容易分解,因此,未考察材料中第 3 个锂离子的脱、嵌。

推测有两个原因造成溶胶-凝胶法所合成的样品比容量大于固相法:一是因为溶胶-凝胶法合成的

样品具有更小的粒径(图 2 所示),表面积更丰富,因此材料与电解液接触得更充分,同时由于粒径较小锂离子传输路程更短,在充、放电过程中更有利于锂离子的脱出和嵌入,活性物质反应得更充分,故容量大于固相法合成样品^[9]。二是通过溶胶-凝胶法合成的样品其锂离子传输通道更大,这一点可以通过 3 个样品的晶胞参数得到证实,图 5 给出了 3 个样品(020)晶面的局部放大图。

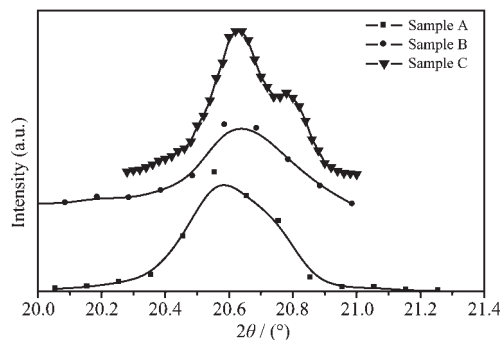


图 5 不同样品的局部 XRD 图

Fig.5 Partial XRD patterns of different samples

根据单斜晶系 d 值公式:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac} \right) \quad (1)$$

将(020)晶面参数代入(1)式可以得到:

$$b = 2d \quad (2)$$

从(2)式我们知道(020)晶面 d 值的大小与晶胞参数 b 的值直接相关。由图 5 可知通过溶胶-凝胶法合成的样品 A 具有更大的 d 值因而样品 A 的晶胞参数 b 更大,相比于固相法合成的样品锂离子具有更大的扩散通道。

通过最小二乘法计算了各样品的晶胞参数,结果列于表 1。

由表 1 可知样品 A 的晶胞参数较样品 B、C 要大,其晶胞体积较样品 C 大 1.58% 左右,由于锂离子在该材料中传导是三维通道,所以晶胞参数大锂离子更易从其中脱嵌;另外,从表 1 还可以知道样品 A 的 β 值最接近 90°, 因此更倾向于与斜方晶系的

表 1 各样品的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of the samples

Sample	a / nm	b / nm	c / nm	β / (°)	Cell volume / nm ³
A	1.203 0	0.860	0.863 3	90.79	0.893 07
B	1.201 0	0.854	0.861 2	90.92	0.883 18
C	1.20	0.852	0.860	90.96	0.879 14

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 同构, 由于斜方晶系 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 才是纯粹的 NASICON 结构化合物, 其离子电导率也要大于单斜晶系的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[1], 所以本文作者推测溶胶-凝胶法合成的样品 A 具有比固相法合成的样品 B 和 C 更大的离子传导速率, 因而其放电比容量更大, 详细影响情况还有待于进一步研究。

对溶胶-凝胶合成样品进行了循环性能研究, 在 0.1 C 充放电制度下对样品 A 进行了 20 次循环充放电, 图 6 为样品 A 前 20 次放电曲线, 如图所示经过 20 次循环后样品的放电比容量几乎没有衰减。与固相法合成的样品^[8]相比, 溶胶-凝胶样品具有更好的循环性能。作者推测可能的原因是通过固相法合成的样品其粒度分布较宽且分布不均匀, 在充、放电循环过程中, 粒径较小的颗粒存在过充、放电现象, 而粒径较大的颗粒则存在不能充分充、放电现象^[17], 从而造成过充和过放电颗粒结构变化^[8], 影响材料的循环性能。样品粒径对于材料的性能影响还有待进一步研究。溶胶-凝胶法合成的样品由于粒度均匀则不存在部分过充放, 而部分充放不足的情况, 所以循环性能优于固相法合成样品。

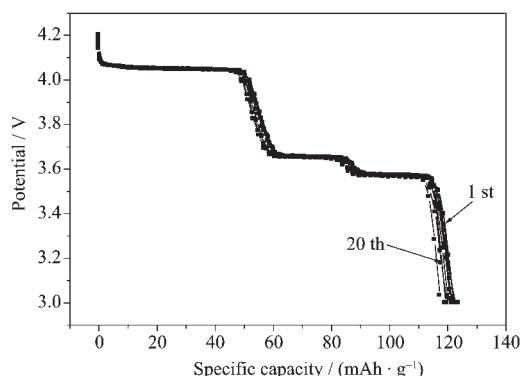


图 6 溶胶凝胶合成样品的循环性能

Fig.6 Cycling performance of the sample synthesized by sol-gel

3 结 论

以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 、 H_3PO_4 和柠檬酸为原料采用溶胶-凝胶法可以合成单一晶相的锂离子二次电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。与高温固相法相比, 溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的反应温度更低, 产品粒径更小, 分布范围更窄。样品在 0.1 C 下的首次充电比容量达到 $123.86 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次放电比容量达 122.42

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电效率高达 98.8%。经过 20 次循环后放电容量仍然高达 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**:2581~2586
- [2] Saidi M Y, Barker J, Huang H, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119**:266~272
- [3] Huang H, Yin S C, Tracy K, et al. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**(21): 1524~1528
- [4] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**(6):A684~A688
- [5] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文勤). *Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry*(无机合成与制备化学). Beijing: High Education Press, **2001**.
- [6] LU Zheng-Zhong(吕正中). *Thesis for the Doctorate of South China University of Technology*(华南理工大学博士论文). **2004**.
- [7] GUO Bing-Kun(郭炳焜), XU Hui(徐 徽), WANG Xian-You(王先友). *Lithium-ion Batteries*(锂离子电池). Changsha: Central South University Press, **2002**.51~52
- [8] LIU Su-Qin(刘素琴), TANG Lian-Xing(唐联兴), HUANG Ke-Long(黄可龙). *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao(The Chinese Journal of Nonferrous Metals)*, **2005**, **15**(8):1294~1299
- [9] Yin S C, Grondey H, Strobel P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(34):10402~10411
- [10] Yin S C, Grondey H, Strobel P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(2):326~327
- [11] Morgan D, Ceder G, Saidi M Y, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**:4684~4693
- [12] Morgan D, Ceder G, Saidi M Y, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119**:755~759
- [13] Mineo S, Hirokazu O, Kenji Y, et al. *Solid State Ionics*, **2000**, **135**:137~142
- [14] Franger S, Le C F, Bourbon C, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119**:252~257
- [15] Saidi M Y, Barker J, Huang H, et al. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2002**, **5**(7):A149~A151
- [16] Gaubicher J, Le M T, Chabre Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(12):4375~4379
- [17] CHEN Ji-Tao(陈继涛), ZHOU Heng-Hui(周恒辉), CHANG Wen-Bao(常文保). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2003**, **19**(3):278~282