

新型锂离子电池正极材料 LiVOPO_4 的制备与表征

何则强^{*,1,2} 张来礼¹ 熊利芝^{1,2} 唐安平³ 陈 上¹ 吴显明¹ 刘建本¹ 黄可龙²

(¹ 吉首大学化学化工学院, 吉首 416000)

(² 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(³ 湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411100)

关键词: LiVOPO_4 ; 正极材料; 锂离子电池; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O614.111; O613.62; O614.51+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0303-04

Synthesis and Characterization of LiVOPO_4 as Lithium Ion Battery Cathode Material

HE Ze-Qiang^{*,1,2} ZHANG Lai-Li¹ XIONG Li-Zhi^{1,2} TANG An-Ping³

CHEN Shang¹ WU Xian-Ming¹ LIU Jian-Ben¹ HUANG Ke-Long²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou, Hunan 416000)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(³ School of Chemistry and chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411100)

Abstract: Novel lithium-ion battery cathode material LiVOPO_4 was synthesized by sol-gel method using lithium hydroxide, ammonium metavanadate, phosphoric acid and citric acid as raw materials. The microstructure, surface morphology and electrochemical properties were characterized by various electrochemical methods in combination with thermogravimetric (TG) analysis and differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) spectroscopy, scanning electron microscope (SEM). Results show that the sample obtained by calcinating at 650 °C for 6 h is made up of uniform particles with size of 2~3 μm . The first discharge, charge capacity and columbic efficiency of LiVOPO_4 is 137.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 146.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and 93.8%, respectively. After 80 cycles the discharge capacity is kept at 130.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, which is 95.1% of the first discharge capacity, and the capacity loss per cycle was only 0.061%, suggesting the LiVOPO_4 derived by this method is a promising cathode material for lithium ion batteries.

Key words: LiVOPO_4 ; cathode materials; lithium ion batteries; sol-gel method

锂离子二次电池的性能和成本在很大程度上取决于正极材料的电化学性能和成本。在过渡金属氧化物型正极材料中,钴酸锂材料成本较高;镍酸锂材料则存在安全性较差的问题;锰酸锂材料成本

较低、安全性较好,但循环性能和高温性能较差。因此自从 1997 年 Padhi 等人^[1]发现了磷酸铁锂材料的储锂性能后,磷酸盐体系的正极材料就引起了人们的广泛关注。目前 LiFePO_4 ^[2,3]研究发现以磷酸根聚

收稿日期:2007-08-27。收修改稿日期:2007-11-12。

国家自然科学基金项目(No.20376086)、中国博士后科学基金项目(No.2005037700)、湖南省自然科学基金项目(No.07JJ3014,06JJ50078)、湖南省教育厅科研项目(No.07A058,04C498)和中南大学博士后科学基金项目(No.2004107)。

*通讯联系人。E-mail:csuhzq@163.com

第一作者:何则强,男,33岁,博士,副教授;研究方向:能源材料与催化材料。

合阴离子为基础的正极材料能够产生比较高的氧化还原电位;而且锂离子扩散的通道加大,能够很好地进行嵌脱锂的反应;此外正极材料还具有良好的安全性、热力学稳定性以及较高的放电比容量。

在过渡金属元素中,钒的化学性质十分活泼,是典型的多价过渡金属元素,目前研究发现的具有储锂性能的含钒磷酸盐体系正极材料主要有 $\text{LiVPO}_4\text{F}^{[4,5]}$ 、 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3^{[6-9]}$ 和 $\text{VOPO}_4^{[10,11]}$ 等。关于 LiVOPO_4 的报道很少:Gaubicher 等^[12]采用电化学合成法得到了 $\text{Li}_{0.92}\text{VOPO}_4$, 发现其 C/50 时的可逆容量达到 $80 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 但随着充放电电流密度的增大,可逆容量显著下降。Kerr 等^[13]研究了 $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ 的电化学性能,发现其 C/10 放电容量超过 $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而且 100 次循环后容量衰减不大。Barker 等^[14]采用碳热还原法制备了 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 。研究表明, $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 晶体为正交晶系,颗粒之间形成了相互交错的三维网络结构。碳热还原法得到的 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 在 C/20 和 C/40 放电时的可逆容量分别达到 120 和 $135 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Bustam^[15]采用浸渍法制备了正交相 LiVOPO_4 , 发现通过球磨处理和优化粘结剂的含量, LiVOPO_4 的电化学性能明显改善。C/50 和 1C 放电时 LiVOPO_4 的可逆容量分别可以达到 130 和 $60 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可以看出,不同的制备方法得到的 LiVOPO_4 的结构和性能(特别是倍率性能)都有一定的差别,寻找一种工艺简单、产品性能优良的制备方法十分必要。本文采用溶胶-凝胶法制备新型锂离子电池正极材料 LiVOPO_4 , 在对其进行表征的基础上研究了其电化学性能。

1 实验部分

1.1 LiVOPO_4 的制备

称取等物质的量的分析纯 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 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 左右形成蓝色凝胶。将凝胶样品送入 DZF-6020 型真空干燥箱于 105°C 下进一步干燥 10 h 得到蓝色干凝胶,磨细后,在高温管式炉中 650°C 煅烧 6 h,制得蓝色 LiVOPO_4 粉末。

1.2 产品的表征

采用 METTLER TOLEDO 公司的 TGA/SDTA851^e 型热分析仪对干凝胶前驱体进行热分析。采用美国 Nicolet 公司的傅立叶变换红外光谱仪对样品进行

红外光谱研究(波数: $1600\sim 400 \text{ cm}^{-1}$; 分辨率: 0.3 cm^{-1})。采用日本 Rigaku 型 X-射线粉末衍射仪对样品进行物相分析($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 40 kV , 100 mA , 步宽 0.02° , 扫描速度 $0.5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围(2θ)为 $10^\circ\sim 90^\circ$)。采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 扫描电子显微镜(SEM)在 20 kV 下对样品的表面形貌进行观察。

1.3 LiVOPO_4 的电化学性能测试

将质量分数为 80% 的 LiVOPO_4 、10% 的乙炔黑和 10% 的聚偏氟乙烯(PVDF)溶解在溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中形成浆料。浆料均匀涂在铝箔上,涂层的厚度约为 $100 \mu\text{m}$ 。将涂好的电极片裁剪成面积为 1 cm^2 的工作电极,在 60°C 下真空干燥 12 h 备用。测试电池采用常规的扣式电池,以金属锂箔为对电极, $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 的 EC-DMC(体积比为 1:1)溶液为电解液,在充满氩气的手套箱中装配而成。所有的电化学测试在电化学综合测试系统上完成。

2 结果与讨论

2.1 LiVOPO_4 的表征

图 1 是 LiVOPO_4 前驱体干凝胶的热重和差热曲线。从图 1 的热重(TG)曲线可以看出, LiVOPO_4 前驱体的热失重经历了两个明显的阶段:第一个阶段为 150°C 以前的失重,对应于前驱体表面物理吸附水的挥发;第二个阶段为 $150\sim 600^\circ\text{C}$ 之间的失重,对应于前驱体中有机物的分解。 600°C 以后,热重曲线上没有明显的失重,表明样品已经分解完毕。相应地,在差热(DTA)曲线上, $200\sim 500^\circ\text{C}$ 之间出现了一系列连续的吸热峰,这是由于前驱体表面物理吸附水的挥发和前驱体的分解反应所致。在 500°C 左右出现了一个很强的放热峰,此后出现了一系列小的放热峰,可能是由于 LiVOPO_4 的晶化所致。从前驱体的热分析结果可知,前驱体的煅烧温度选择

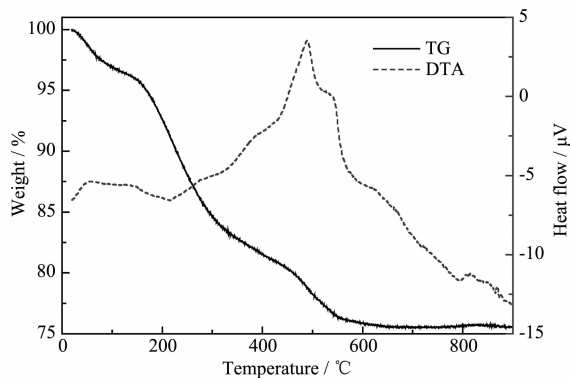


图1 LiVOPO_4 前驱体的热重和差热曲线

Fig.1 TG-DTA curves of the precursor of LiVOPO_4

650 $^{\circ}\text{C}$ 比较合适。

图2为 LiVOPO_4 样品的 X-射线衍射图和 SEM 照片。 LiVOPO_4 样品的 X-射线衍射图上出现了十分尖锐的衍射峰,各衍射峰的峰位与 PDF 标准卡片 (No.72-2253) 所对应的衍射峰完全一致,没有杂质峰的出现,表明样品为纯的 LiVOPO_4 粉末。图2中的插图为 650 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 6 h 得到的 LiVOPO_4 样品的扫描电镜照片。从图上可见,样品由比较规则的颗粒组成,平均粒径大约在 2~3 μm 之间,颗粒之间存在一定的团聚。

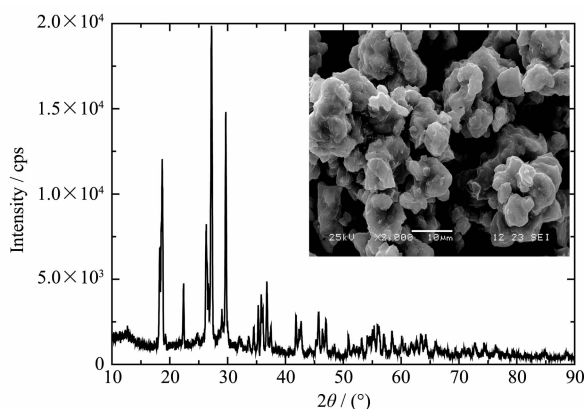


图2 LiVOPO_4 的 XRD 图和 SEM 照片

Fig.2 XRD pattern and SEM image of LiVOPO_4

2.2 LiVOPO_4 的电化学性能

图3是 LiVOPO_4 的首次充放电曲线。充放电电压区间为 3.5~4.3 V, 电流倍率为 0.1C ($16 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)。从图上可以看到, LiVOPO_4 的充放电平台在 3.9 V 左右, 首次放电容量达到 $137.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 占其理论放电容量 ($164 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 83.6%; 首次充电容量为 $146.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 因此首次循环的库仑效率达到 93.8%。很显然, 本研究制备的 LiVOPO_4 可逆容量比目前文献^[12-15]报道的 LiVOPO_4 高, 表明溶胶-凝胶法

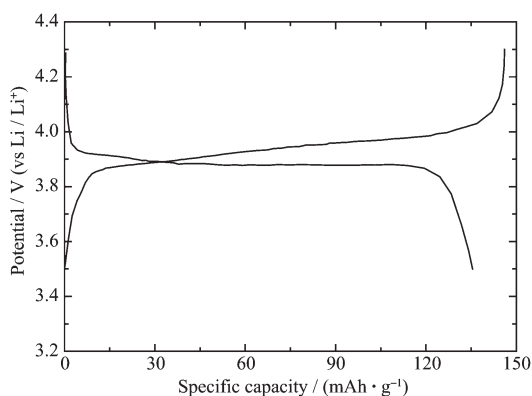


图3 LiVOPO_4 的首次充放电曲线

Fig.3 Initial charge-discharge curves of LiVOPO_4

是一种合适的制备 LiVOPO_4 正极材料的方法。

图4为 LiVOPO_4 的循环性能曲线, 充放电电压区间为 3.5~4.3 V, 电流倍率为 0.1C ($16 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)。经 80 次循环后 LiVOPO_4 的放电容量保持在 $130.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 占初始放电容量 95.1%, 平均每次循环的容量损失仅为 0.061%。表明采用本法合成的 LiVOPO_4 是一种潜在的锂离子电池正极材料。值得注意的是, 经 60 次循环后 LiVOPO_4 的循环性能明显降低, 这可能是由于 LiVOPO_4 的导电性较差^[14,15], 经多次循环后电极颗粒聚集成团, 粒子间失去电接触, 导致电极粉化失效, 循环性能下降。

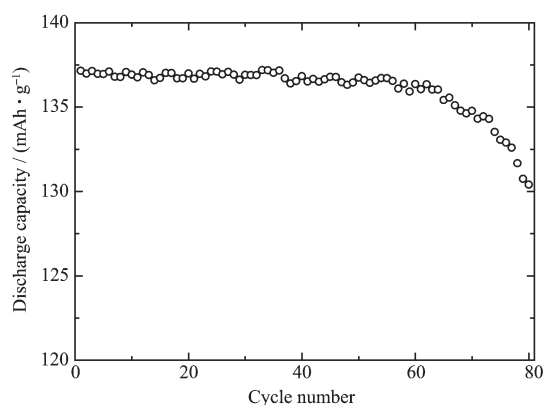


图4 LiVOPO_4 的循环性能曲线

Fig.4 Cyclability of LiVOPO_4

图5给出了不同电流倍率下的 LiVOPO_4 的放电曲线。可见, 不同电流倍率下 LiVOPO_4 的放电曲线基本一致。电流当放电倍率为 0.1C 时, LiVOPO_4 的放电容量达到 $137.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着电流倍率的增大, 由于电极极化作用增大, LiVOPO_4 的放电容量下降。当电流倍率为 0.5C 时, LiVOPO_4 的放电容量达为 $123.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 为理论容量的 75.5%; 而放电倍率为 2.0C 时, 放电容量为 $100.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 仅为理

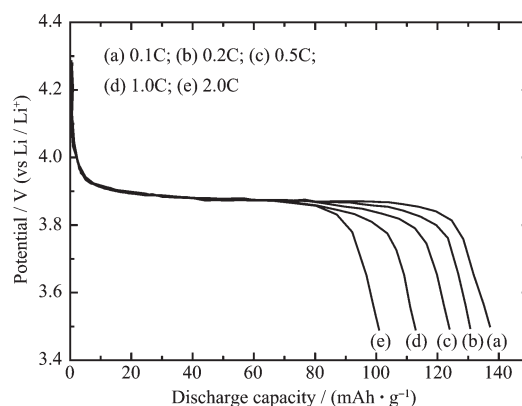


图5 不同电流倍率下的 LiVOPO_4 的放电曲线

Fig.5 Discharge profiles for the LiVOPO_4 at various rates

论容量的61.5%。实验结果表明, LiVOPO_4 的电流倍率性能不是很好, 这可能是由于 LiVOPO_4 的电子导电性差, 锂离子在 LiVOPO_4 网络结构中的扩散速度慢的缘故^[14,15]。由于在 LiVOPO_4 中的锂嵌脱反应是一个多相反应, 该反应的控制步骤为锂离子向新相中的扩散, 因此扩散速度的快慢直接影响了 LiVOPO_4 的动力学性能。研究表明, 通过降低材料的尺寸或者在材料中添加合适的导电剂有望改善的 LiVOPO_4 的倍率性能。有关的研究结果将另文报道。

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-凝胶法可以合成锂离子二次电池正极材料 LiVOPO_4 。经 650 °C 煅烧 6 h 所合成的 LiVOPO_4 粉末平均粒度在 2~3 μm 之间。该材料在 0.1C 下的首次放电比容量达到 137.1 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次充电比容量达 146.1 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电效率高达 93.8%。经 80 次循环后 LiVOPO_4 的放电容量保持在 130.4 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 占初始放电容量 95.1%, 平均每次循环的容量损失仅为 0.061%, 表明采用本法合成的 LiVOPO_4 是一种有前途的锂离子电池正极材料。

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(7):1188~1194
- [2] LI Yun-Jiao(李运姣), HONG Liang-Shi(洪良仕), XI Xiao-Ming(习小明). *Mining and Metallurgical Engineering (Kuangye Gongcheng)*, **2006**, **26**(5):45~51
- [3] XU Na(徐娜), HUANG Shu-Ye(黄舒烨), LIN Bin-Mei(林滨梅), et al. *Journal of Shanghai University of Electric Power (Shanghai Dianli Xueyuan Xuebao)*, **2006**, **22**(3):270~272
- [4] LI Yu-Zhan(李宇展), ZHOU Zhen(周震), REN Jun-Xia(任俊霞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(3):478~482
- [5] ZHONG Sheng-Kui(钟胜奎), YIN Zhou-Lan(尹周澜), WANG Zhi-Xing(王志兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **37**(10):1613~1616
- [6] YING Jie-Rong(应皆荣), GAO Jian(高剑), JIANG Chang-Yin(姜长印), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **21**(5):1098~1102
- [7] LIU Su-Qin(刘素琴), TANG Lian-Xing(唐联兴), HUANG Ke-Long(黄可龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(6):1068~1071
- [8] LIU Su-Qin(刘素琴), LI Shi-Cai(李世彩), TANG Lian-Xing(唐联兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(4):646~650
- [9] ZHONG Sheng-Kui(钟胜奎), YIN Zhou-Lan(尹周澜), WANG Zhi-Xing(王志兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(10):1844~1846
- [10] Taufiq-Yap Y H, Goh C K, Hutchings G J, et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, **260**:24~31
- [11] Zhu Y J, Li J, Xie X F, et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, **246**:185~189
- [12] Gaubicher J, Le Mercier T, Chabre Y, et al. *Journal of the Electrochemical Society*, **1999**, **146**(12):4375~4379
- [13] Kerr T A, Gaubicher J, Nazarz L F. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2000**, **3**(10):460~462
- [14] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. *Journal of the Electrochemical Society*, **2004**, **151**(6):A796~A800
- [15] Bustam M A, Tatsumi I, Hiroyasu N, et al. *Journal of Power Sources*, **2005**, **146**:525~528