

## $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的溶胶-凝胶合成及其性能研究

戴长松<sup>1,2</sup> 王福平<sup>\*1</sup> 刘静涛<sup>2</sup> 王殿龙<sup>2</sup> 胡信国<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 哈尔滨工业大学材料科学与工程博士后流动站, 哈尔滨 150001)

(<sup>2</sup> 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 以  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和柠檬酸为原料, 采用 Sol-gel 法合成锂离子电池正极材料  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。优化了锂源、溶胶的 pH 值、预烧条件、煅烧温度等合成条件, 并采用 XRD、SEM、恒电流充放电及循环伏安试验等方法, 研究了所合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的结构形貌和电化学性能。结果表明, 以  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  为锂源, 溶胶的 pH 值等于 3, 于氩气氢气(体积比 9 1)混合气中 300 °C 预烧 4 h, 并在氩气氢气(体积比 9 1)混合气中 600 °C 煅烧 8 h 合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料为标准的单斜结构, 具有较高的放电比容量和较好的循环稳定性, 0.1C 和 1C 倍率下首次放电比容量分别为 130  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和 129  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 1C 倍率下循环 40 次后, 容量仍为 127  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 98.4%; 随后又进行 10C 倍率放电, 10 次循环后容量为 105  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保有率达 98.1%。循环伏安测试表明, 该正极材料具有较好的电化学可逆性。

**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:** O613.62; O614.111; O614.51<sup>†1</sup>; TM912.9

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-4861(2008)03-0381-07

## $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ : Synthesis by Sol-gel Method and Performance

DAI Chang-Song<sup>1,2</sup> WANG Fu-Ping<sup>\*1</sup> LIU Jing-Tao<sup>2</sup> WANG Dian-Long<sup>2</sup> HU Xin-Guo<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Research Station on Material Science and Engineering for Postdoctoral Fellows, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

**Abstract:** Cathode material  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  was synthesized by Sol-gel method using appropriate amounts of  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and citric acid. Synthesized conditions including lithium sources, pH value of the sol, presintering conditions, and calcining temperature were optimized. Structure, morphology, and electrochemical performance of the synthesized materials were studied by XRD, SEM, charge-discharge tests and cycle voltammetry. The results show that  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  prepared under the condition of  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  as lithium source, pH value of 3 for the sol, presintering at 300 °C for 4 h followed by heating at 600 °C for 8 h under Ar and  $\text{H}_2$  (9 1, V/V) mixture atmosphere has typical monoclinic structure, better cycle stability, and high discharge capacity, which has 130  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  and 129  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  initial discharge capacity under 0.1C and 1C discharge rate, respectively, 127  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  capacity after 40 cycles under 1C rate with 98.4 % capacity retention and after the following 10 cycles under 10C rate still has 105  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  capacity with 98.1% capacity retention. Cycle voltammetry test shows that the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  material has better electrochemical reversibility.

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

收稿日期: 2007-09-10。收修改稿日期: 2007-12-04。

中国博士后基金(No.20060400814)和黑龙江省博士后基金(No.LBH-Z06080)资助项目。

\* 通讯联系人。E-mail: fpwang@hit.edu.cn

第一作者: 戴长松, 男, 43 岁, 博士后, 教授; 研究方向: 先进电池材料。

## 0 引言

随着人们环境保护意识的提高,电动车和电动自行车越来越受到人们的青睐。动力电源的价格高、安全性差、循环寿命短已成为电动车和电动自行车发展的瓶颈。锂离子电池由于具有比能量高、自放电小、循环寿命长和环境友好等优点,因而成为最具发展潜力的动力电源。目前,商业化锂离子电池采用最多的正极材料就是  $\text{LiCoO}_2$ , 但  $\text{LiCoO}_2$  价格昂贵, 毒性大并且安全性差, 因此各国科研人员一刻也没有停止研究开发新型正极材料。其中  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  由于具有良好的安全性、较高的  $\text{Li}^+$  离子扩散系数、较高放电电压和能量密度, 因此越来越引起人们的重视<sup>[1-4]</sup>。

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  具有单斜和菱方(NASICON)两种晶体结构<sup>[5]</sup>。由于单斜结构的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  具有更好的锂离子脱嵌性能, 因此人们研究较多的是单斜结构的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。单斜结构的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  属于  $\text{P2}_1/\text{n}$  空间群, 晶胞参数为  $a=0.866\ 2\ \text{nm}$ ,  $b=0.816\ 24\ \text{nm}$ ,  $c=1.210\ 4\ \text{nm}$ ,  $\beta=90.452^\circ$ 。当单斜结构的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  再嵌入 2 个锂离子后, V 的化合价就由 +3 价变为 +2 价, 此时, 对应的放电电压在 2.0~1.7 V 之间<sup>[7]</sup>, 所以如果  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  材料充放电的范围为 1.5~4.8 V 时, 理论上有 5 个锂离子可以在  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  材料中嵌脱, 这种情况下, 理论容量高达  $332\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 但充放电范围为 3.0~4.8 V 时, 只存在 3 个锂离子的脱嵌, 这时对应的理论容量为  $197\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 而当充放电范围为 3.0~4.2 V 时, 存在 2 个锂离子的脱嵌, 这时对应的理论容量为  $133\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

Yin 等<sup>[6]</sup>认为  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  是比  $\text{LiFePO}_4$  更好的正极材料, 原因是与  $\text{LiFePO}_4$  相比,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  具有更高的放电电压、锂离子扩散系数和能量密度。

美国 Valence 公司的 Barker 和 Saidi 等人最早致力于  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的研究, 发表了一些有影响的研究结果<sup>[1,2]</sup>, 并申请了一系列专利<sup>[1,8,9]</sup>; 国内一些研究组也对  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  进行了研究<sup>[4,10]</sup>。目前,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的合成方法主要有高温固相法<sup>[11,12]</sup>, 碳热还原法<sup>[1,2,8]</sup>, 溶胶-凝胶法<sup>[4,13,14]</sup>等。其中, 高温固相法操作简便, 环境污染小, 反应效率高, 但制备的材料粒径不均匀; 碳热还原法由于是用 C 代替  $\text{H}_2$  作还原剂, 并且过量的 C 可作为导电剂, 明显提高正极活性物质的电子导电性和电化学性能, 因此这种方法更有利于工业化生产; 溶胶-凝胶法尽管工艺复杂, 但这种合成方

法可以使反应物达到原子或分子水平的混合, 从而降低煅烧温度、减少煅烧时间, 制备的材料纯度更高、粒度更均匀, 是一种很有发展前途的合成方法<sup>[15]</sup>。

本文以  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和柠檬酸为原料, 采用 Sol-gel 法合成锂离子电池正极材料  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 优化了锂源、溶胶的 pH 值、预烧条件和煅烧温度等合成条件, 并表征了这种正极材料的结构和性能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料的合成及表征

按物质量的比  $n_{\text{Li}}:n_{\text{V}}:n_{\text{P}}:n_{\text{柠檬酸}}=3.1:2:3:2$  分别称取  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (A.R., 99%),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (A.R., 85%) 和柠檬酸 (A.R., 99%), 将  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$  和柠檬酸溶于 150 mL 温水中, 然后将上述水溶液与  $\text{H}_3\text{PO}_4$  混合, 调整混合溶液的 pH=3 (或者 8), 然后, 将混合溶液置于磁力搅拌器上, 于  $80^\circ\text{C}$  左右形成凝胶。将凝胶样品送入真空干燥箱于  $120^\circ\text{C}$  下, 干燥 8 h 左右得到干凝胶, 然后分别在空气和氩气氢气 (体积比 9:1) 混合气氛中, 在  $300^\circ\text{C}$  下预烧 4 h, 预烧后随炉自然冷却, 取出样品研磨后, 将样品送入管式炉在氩气氢气 (体积比 9:1) 混合气中, 在  $600\sim 800^\circ\text{C}$  下焙烧 8 h, 随炉温冷却至室温, 制得  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

采用 Quanta 200 型扫描电镜 (SEM) 观察  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的表面形貌, 并采用日本理学的 D/max- $\gamma\text{B}$  X 射线衍射仪 (XRD) 表征  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的结构。测试条件: Cu K $\alpha$  射线 ( $\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$ ), 电压 45 kV, 电流 50 mA,  $2\theta$  为  $1^\circ\sim 90^\circ$ 。

### 1.2 电池的组装和电化学性能测试

将正极活性物质  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、乙炔黑和聚偏二氟乙烯 (PVDF 1300) 按 80:10:10 的质量比混合均匀, 溶于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 搅拌 12 h 左右, 将其均匀涂在约  $20\ \mu\text{m}$  厚的铝箔上, 并将其置于真空干燥箱中, 在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 10~12 h。然后再在 15 MPa 压力下碾压, 用圆铰铰成直径为 15 mm 的圆片备用。正极片的典型重量为 9~10 mg, 厚度约为 0.1 mm, 负极为金属锂片, 厚度为 0.30 mm, 隔膜为 Celgard 2400 隔膜, 厚度 0.02 mm, 电解液为含  $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$  的 EC、EMC 和 DEC 的混合液 (体积比 1:1:1)。在充满氩气的手套箱中组装 2025 扣式电池。

电池的充放电性能采用深圳新威尔公司生产

的 BTS-5 V/5 mA 电池测试系统。在充放电实验中, 采用的容量数据为, 1C 相当于  $133 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

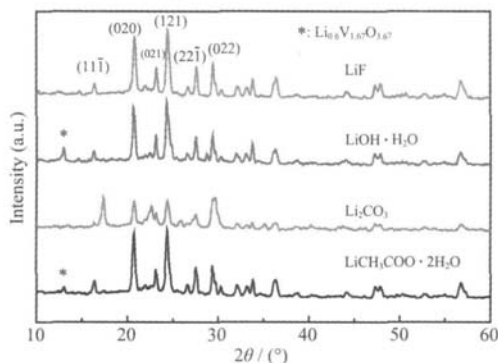
循环伏安测试采用 CHI-660 B 电化学工作站, 其扫速为  $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 扫描范围为  $3.0 \sim 4.80 \text{ V}$ 。

一般实验温度  $25 \pm 0.5^\circ \text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同锂源制备的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 结构性能比较

分别以  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为锂源, 采用 Sol-gel 法合成  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 比较了不同锂源对  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  结构和电化学性能的影响。图 1 为采用不同锂源制得  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的 XRD 图。其制备过程为, 氩气氢气(体积比 9:1)混合气中  $300^\circ \text{C}$  预烧 4 h, 之后再在同样的气氛下  $700^\circ \text{C}$  烧结 8 h。



pH value of 3 for the sol, presintering at  $300^\circ \text{C}$  for 4 h followed by heating at  $700^\circ \text{C}$  for 8 h under Ar and  $\text{H}_2$  (9:1, V/V)

图 1 不同锂源合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的 XRD 衍射图

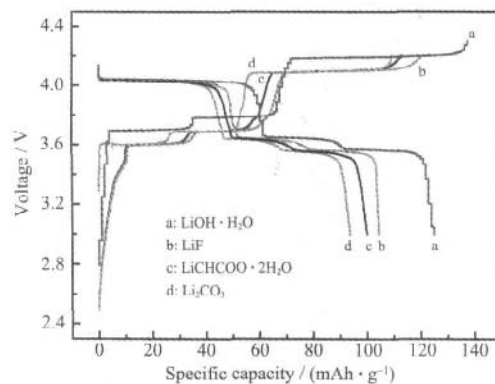
Fig.1 XRD patterns of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  samples synthesized by different lithium sources

由图 1 可见, 与单斜结构  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的标准 XRD 图(ICSD#96962)相比<sup>[24]</sup>, 以  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  为锂源制得的正极材料的各主要衍射峰的位置和相对强度相差较大, 表明其生成的不是  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ; 而以  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为锂源制得的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的 XRD 图比较标准, 但在  $2\theta$  约为  $13^\circ$  左右存在  $\text{Li}_{0.6}\text{V}_{1.67}\text{O}_{3.67}$  杂相峰, 文献<sup>[16]</sup>表明  $\text{Li}_{0.6}\text{V}_{1.67}\text{O}_{3.67}$  具有较小的活性; 以  $\text{LiF}$  为锂源制得的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的 XRD 图谱比较标准, 因此可以说生成了纯相单斜结构  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

图 2 为不同锂源制得  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  与 Li 组装的电池的首次充放电曲线。

由图 2 可见, 以  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  为锂源制得的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  具有较高的首次放电比容量, 这就表明

在  $2\theta$  约为  $13^\circ$  处存在  $\text{Li}_{0.6}\text{V}_{1.67}\text{O}_{3.67}$  杂相峰, 可能由于含量很低, 几乎不影响该正极材料的电化学性质。因此, 接下来的实验均采用  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  为锂源。



pH value of 3 for the sol, presintering at  $300^\circ \text{C}$  for 4 h followed by heating at  $700^\circ \text{C}$  for 8 h under Ar and  $\text{H}_2$  (9:1, V/V)

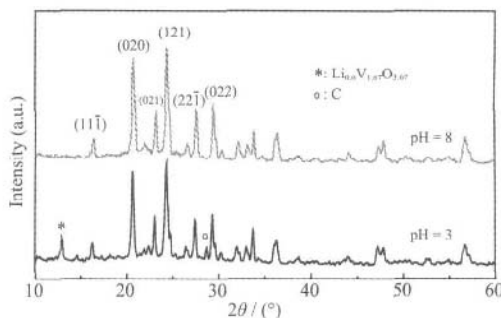
图 2 不同锂源合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的首次充放电曲线

Fig.2 Initial charge-discharge curves of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  samples synthesized by different lithium sources at 0.1C rate

### 2.2 溶胶 pH 值对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 结构和性能的影响

由以上的实验结果可知, 以  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  为锂源, 制得的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  具有更好的电化学性能。因此, 下面的实验均以  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  为锂源, 并在氩氢(体积比 9:1)混合气中  $300^\circ \text{C}$  下预烧 4 h, 之后再在同样的气氛下  $700^\circ \text{C}$  煅烧 8 h, 合成  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

图 3 为溶胶的 pH 值不同时合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料的 XRD 图。其中 pH=3 时, 是不向形成溶胶的混合溶液中添加任何碱性物质; 而 pH=8 时, 是向形成溶胶的混合溶液中添加适量氨水, 将混合溶液的 pH 值由 3 调至 8。由图 3 可见, 溶胶的 pH 值为 3 和 8 时, 获得的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  材料的 XRD 图的主要衍射峰的位置和相对强度与标准的单斜结构的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$



$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  as lithium source, presintering at  $300^\circ \text{C}$  for 4 h followed by heating at  $700^\circ \text{C}$  for 8 h under Ar and  $\text{H}_2$  (9:1, V/V)

图 3 不同 pH 值下合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的 XRD 图

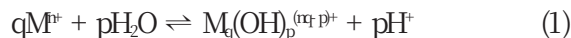
Fig.3 XRD patterns of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  samples synthesized at various pH values



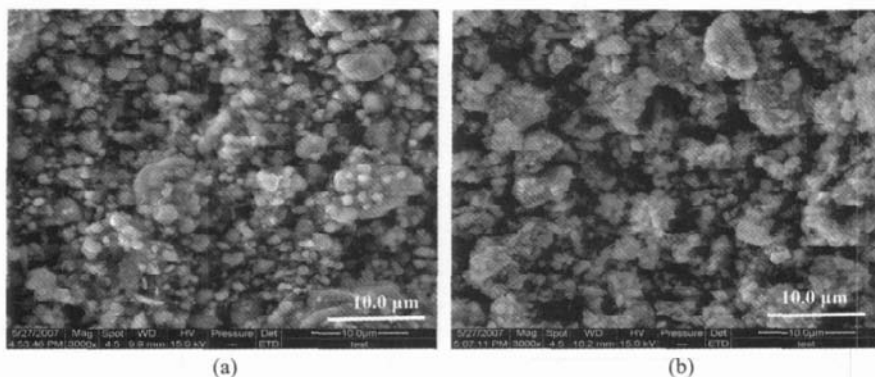
的 XRD 图吻合得较好<sup>[24]</sup>, 说明溶胶的 pH 值为 3 和 8 时, 均能合成单斜结构的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 只是 pH=3 时, 相应的 XRD 图在  $2\theta$  约为 13 左右存在  $\text{Li}_{0.6}\text{V}_{1.67}\text{O}_{3.67}$  杂相峰, 在  $2\theta$  约为 28 左右存在 C 杂相峰。

图 4 为溶胶的 pH 值为 3 和 8 时合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的 SEM 相。由图 4 可见, 当溶胶的 pH 值为 8 时, 形成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的结晶颗粒更细

小, 这是因为在溶胶-凝胶过程中, 金属离子首先发生下列水解反应:



由(1)式可知, 碱性条件有利于上述反应的发生, 也就是有利于溶胶-凝胶反应的进行, 因此 pH 值为 8 时, 制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  具有更小的结晶颗粒, 但在这种情况下这些颗粒存在严重的团聚现象。



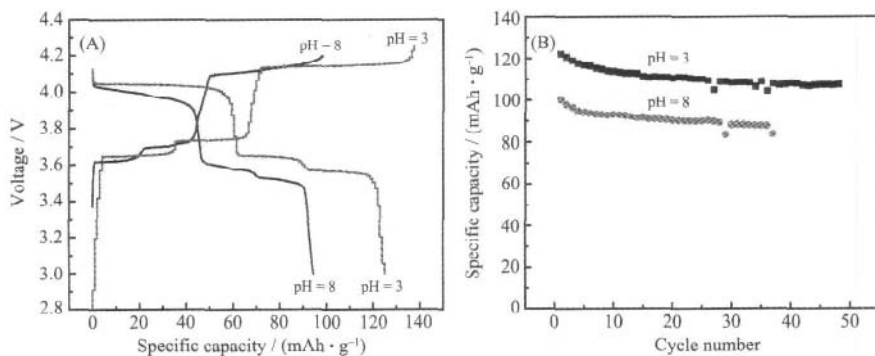
LiOH·H<sub>2</sub>O as lithium source, presintering at 300 °C for 4 h followed by heating at 700 °C for 8 h under Ar and H<sub>2</sub> (9:1, V/V)

图 4 不同的 pH 值下合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  samples synthesized at various pH values (a) pH=3; (b) pH=8

图 5 为不同溶胶 pH 值合成  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的首次充放电曲线和循环性能。由图 5 可见, 溶胶的 pH 值为 3 时合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  不仅具有较高的首次放电容量, 而且其放电平台亦更加明显; 37 次循环后, 溶胶 pH 值为 3 和 8 时合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  容量保持

率分别为 88.4% 和 88.6%。尽管溶胶的 pH 值为 3 时, 制备出来的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的 XRD 图存在  $\text{Li}_{0.6}\text{V}_{1.67}\text{O}_{3.67}$  和 C 的杂相峰, 但其电化学性能并没有降低。pH=8 时, 制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  首次放电比容量低, 这是由于在这种条件下活性物质存在严重的团聚现象。



LiOH·H<sub>2</sub>O as lithium source, presintering at 300 °C for 4 h followed by heating at 700 °C for 8 h under Ar and H<sub>2</sub> (9:1, V/V)

图 5 不同 pH 值下合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的首次充放电曲线(A)及循环性能(B)

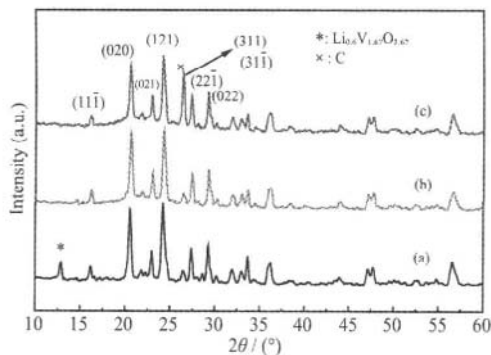
Fig.5 Initial charge-discharge curves (A) and cycle performances (B) of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  samples synthesized for various pH values at 0.1C rate

### 2.3 预烧条件对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的结构形貌和电化学性能的影响

图 6 是不同预处理条件下所得样品的 XRD 衍射图。

由图 6 可知, 在空气中预烧得到的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的 XRD 图与标准的单斜结构  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的

XRD 图吻合的较好, 只是在  $2\theta$  约为 13 处存在  $\text{Li}_{0.6}\text{V}_{1.67}\text{O}_{3.67}$  杂相峰; 而在氩气氢气(体积比 9:1)混合气氛中预烧得到的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的 XRD 图比较标准, 没有杂相峰; 但当在干凝胶中添加 10% 的活性炭, 然后再在氩气氢气(体积比 9:1)混合气氛中预烧, 制得  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的 XRD 图在  $2\theta$  约为 26.5°



(a) Pretreated in air; (b) Pretreated in  $\text{Ar} / \text{H}_2$  (9:1, V/V);  
(c) Mixed with 10% carbon, pretreated in  $\text{Ar} / \text{H}_2$  (9:1, V/V)  
 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  as lithium source, pH value of 3 for the sol, presintering at  $300^\circ\text{C}$  for 4 h, heating at  $700^\circ\text{C}$  for 8 h under  $\text{Ar}$  and  $\text{H}_2$  (9:1, V/V)

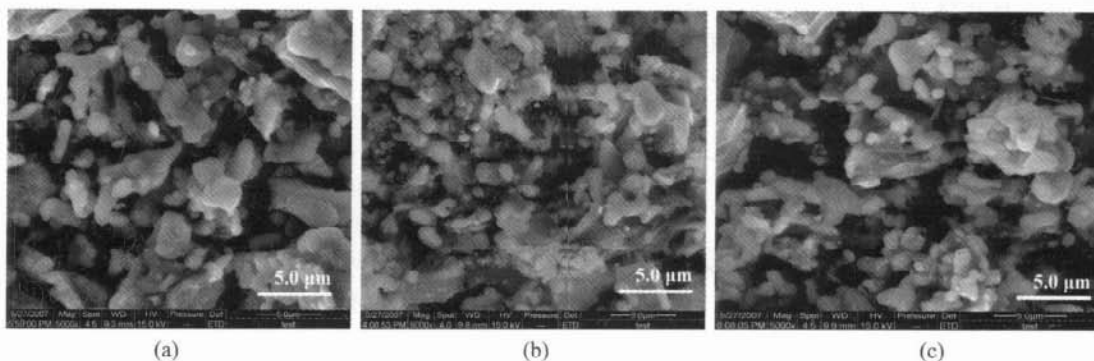
图6 不同预烧条件下制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of samples pretreated at various pretreatment conditions

处存在 C 杂相峰, 且 C 杂相峰与  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的 (311) 和 (31 $\bar{1}$ ) 峰相重合, 表现出来的峰强较高, 表明在这种情况下制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  复合物中 C 的含量更高。

图7为不同预烧气氛下制得  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的 SEM 照片。由图7可见, 与在空气中预烧相比, 在氩氢混合气氛中预烧所得的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品具有较小的结晶颗粒, 同时结晶颗粒团聚现象也比较少, 颗粒结晶相对来说较完整; 而在干凝胶中添加 10% 的活性炭也可制得较小结晶颗粒的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 但是可以明显的看出结晶颗粒团聚现象较严重。

图8为不同预烧条件下制得  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  构成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}$  电池首次充放电曲线及其循环性能。由图8可见, 空气中预烧所得样品的首次充电比容量为  $115 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电比容量为  $111 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 库伦效率为 96.4%, 经过 50 次循环后, 容量保持率仅为 76.0%; 氩氢混合气氛中预烧所得样品的首次充电比容

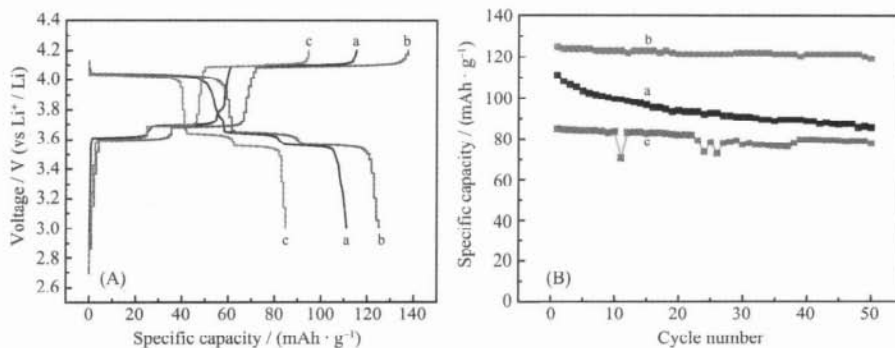


(a) Pretreated in air; (b) pretreated in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (9:1, V/V); (c) mixed with 10% carbon, pretreated in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (9:1, V/V)

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  as lithium source, pH value of 3 for the sol, presintering at  $300^\circ\text{C}$  for 4 h, heating at  $700^\circ\text{C}$  for 8 h under  $\text{Ar}$  and  $\text{H}_2$  (9:1, V/V)

图7 不同预烧条件下制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  samples synthesized at various pretreatment conditions ( $300^\circ\text{C}$ , 4 h)



(a) Pretreated in air; (b) Pretreated in  $\text{Ar} / \text{H}_2$  (9:1, V/V); (c) Mixed with 10% carbon, pretreated in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (9:1, V/V)

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  as lithium source, pH value of 3 for the sol, presintering at  $300^\circ\text{C}$  for 4 h, heating at  $700^\circ\text{C}$  for 8 h under  $\text{Ar}$  and  $\text{H}_2$  (9:1, V/V)

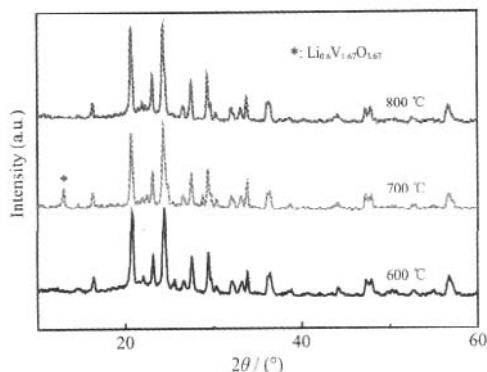
图8 不同预烧条件下合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的首次充放电曲线(A)和循环性能(B)

Fig.8 Initial charge-discharge curves (A) and cycle performances (B) of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  samples synthesized for various pretreatment condition at 0.1C rate

量为  $137 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电容量为  $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 库仑效率为 90.9%, 经过 50 循环后, 容量保持率为 95.4%; 而在干凝胶中添加 10% 活性炭, 然后再在氩氢混合气氛中预烧所得样品的首次充电比容量只有  $95 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电容量为  $85 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 库仑效率为 89.4%, 经过 50 次循环后, 容量保持率为 91.0%。可见预处理气氛对样品的首次放电比容量和循环性能有较大影响。第三种预烧条件制备的样品的充放电性能最差, 这与其含较多的 C 和颗粒严重团聚有关, 可见过多的 C 反而会降低  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  电极的容量。

#### 2.4 煅烧温度对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的结构和电化学行为的影响

图 9 为以  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  为锂源, 在氩氢混合气中  $300^\circ\text{C}$  下预烧 4 h, 而后分别在  $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$  下煅烧 8 h 所得  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的 XRD 图。由图 9 可知, 不同煅烧温度制得的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的 XRD 图的主要衍射峰的位置和峰强与单斜结构的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的标准谱图<sup>[2]</sup>吻合地较好, 只是  $700^\circ\text{C}$  下制得的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的 XRD 图在  $2\theta$  约为  $13^\circ$  左右存在  $\text{Li}_{0.6}\text{V}_{1.6}\text{O}_{3.67}$  的杂相峰。

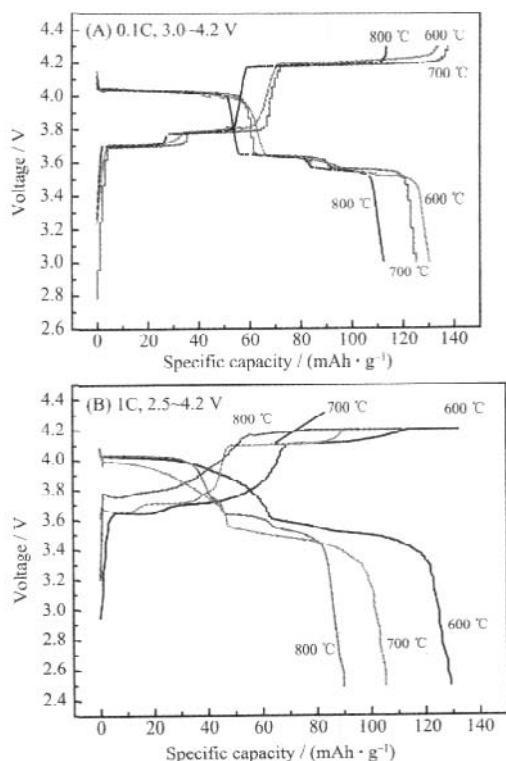


$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  as lithium source, pH value of 3 for the sol, presintering at  $300^\circ\text{C}$  for 4 h followed by heating at various temperatures for 8 h under Ar and  $\text{H}_2$  (9:1, V/V)

图 9 不同温度下烧结后合成  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的 XRD 图  
Fig.9 XRD patterns of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  samples calcined at various temperatures

图 10 为不同煅烧温度下制得的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  在 0.1C 和 1C 放电倍率下的首次充放电曲线。由图 10 可知, 无论充放电倍率为 0.1C 还是 1C, 就首次放电比容量而言, 在  $600^\circ\text{C}$  下制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品最高,  $700^\circ\text{C}$  下制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  次之,  $800^\circ\text{C}$  下制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  最差。这可能是采用 Sol-gel 法合成  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $600^\circ\text{C}$  下煅烧时, 生成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  结晶颗粒较小, 并且,  $600^\circ\text{C}$  下煅烧使得柠檬酸碳化的生

成物较好的包覆了  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 因此具有更好的充放电性能。



$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  as lithium source, pH value of 3 for the sol, presintering at  $300^\circ\text{C}$  for 4 h followed by heating at various temperatures for 8 h under Ar and  $\text{H}_2$  (9:1, V/V)

图 10 不同烧结温度下合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  首次充放电曲线

Fig.10 Initial charge-discharge curves of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  samples calcined at various temperatures

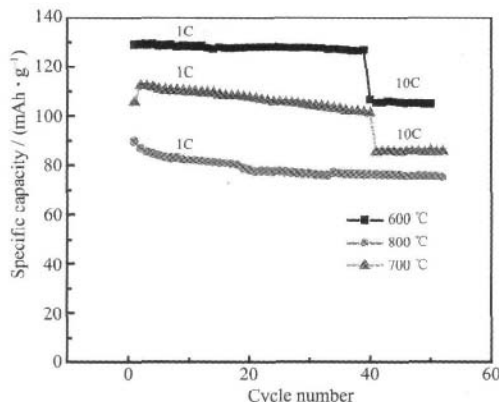
$600^\circ\text{C}$  下煅烧制得的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  在 0.1C 和 1C 倍率下首次放电比容量分别为  $130$  和  $129 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 11 为不同煅烧温度下合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的循环性能。由图 11 可见, 在  $600^\circ\text{C}$  下煅烧制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品具有很好的循环性能, 1C 倍率下循环 40 次后, 容量仍达  $127 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 98.4%; 随后又进行 10C 倍率放电, 10 次循环后容量达  $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保有率达 98.1%。这说明此种条件下合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  具有很好的循环稳定性和很好的倍率放电性能。

图 12 为  $600^\circ\text{C}$  下合成  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的循环伏安曲线。由图 12 可知, 两次扫描所得的 CV 曲线的氧化峰和还原峰都吻合比较好, 这说明该种材料具有良好的稳定性, 由于与第一次扫描所得循环伏安曲线相比, 第二次扫描所得循环伏安曲线的相应的氧化峰和还原峰的距离变近, 说明这种正极材料

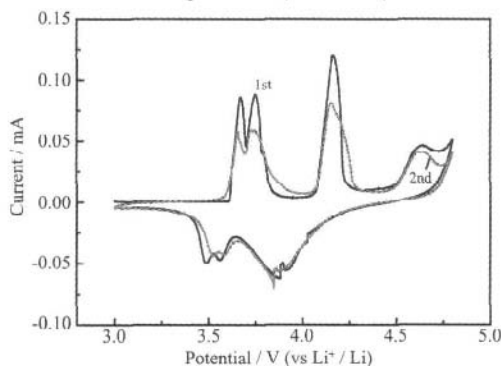


在循环过程中具有较好的可逆性。



$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  as lithium source, pH value of 3 for the sol, presintering at 300 °C for 4 h followed by heating at various temperatures for 8 h under  $\text{Ar}$  and  $\text{H}_2$  (9:1, V/V)

图 11 不同温度下合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  倍率循环性能曲线  
Fig.11 Cycle performances of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  samples calcined at various temperatures (2.5~4.2 V)



$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  as lithium source, pH value of 3 for the sol, presintering at 300 °C for 4h followed by heating at various temperatures for 8 h under  $\text{Ar}$  and  $\text{H}_2$  (9:1, V/V)

图 12 600 °C 下合成样品的循环伏安曲线

Fig.12 Cycle voltammograms of sample calcined at 600 °C

### 3 结 论

(1) 以锂盐( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$  和  $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和柠檬酸为原料, 采用 Sol-gel 法合成  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 结果表明, 以  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$  和  $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为锂源, 合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  为标准的单斜结构; 并且发现, 采用  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  为锂源制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  具有最高的首次放电比容量。

(2) Sol-gel 法最优的合成条件为: 以  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  为锂源, 溶胶的 pH 值为 3, 于氩气氢气(体积比 9:1)中 300 °C 预烧 4 h, 并在氩气氢气(体积比 9:1)混合

气中, 600 °C 煅烧 8 h。

(3) 在最优条件下合成的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  材料具有较理想的单斜结构, 并具有较高的放电比容量和较好的循环稳定性, 0.1C 和 1C 倍率下首次放电比容量为 130 和 129  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 1C 倍率下循环 40 次后, 容量仍为 127  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 98.4%; 10C 倍率放电, 10 次循环后容量也能有 105  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保有率达 98.1%。

(4) 循环伏安测试表明,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料具有较好的电化学可逆性。

### 参考文献:

- [1] Barker J, Saidi M Y. US Pat., 6871866, 1999-2-16
- [2] Barker J, Saidi M Y, Swayer J. J. Electrochem Soc., 2003, 150(6):A684~A688
- [3] Huang H, Yin S, Kerr T, et al. Adv. Mater., 2002, 14(21):1525~1528
- [4] Fu P, Zhao Y M, An X N, et al. Electrochim Acta, 2007, 52(16):5281~5285
- [5] Morgan D, Ceder G, Saidi M Y, et al. Chem Mater., 2002, 14(1):4684~4693
- [6] Yin S C, Grondy H, Strobel P, et al. J. Am Chem Soc., 2003, 125:10402~10411
- [7] Patoux S, Wurm C, Morcrette M, et al. J. Power Sources, 2003, 119~121:278~284
- [8] Barker J, Saidi M Y, Swayer J. US Pat., 6645452, 2003-11-11
- [9] Barker J, Saidi M Y. US Pat., 6720110, 2004-4-13
- [10] LIU Su-Qin(刘素琴), TANG Lian-Xing(唐联兴), HUANG Ke-Long(黄可龙), et al. Chinese J. Nonferr. Metals(Zhongguo Youse Jinshu Xuebao), 2005, 15(8):1294~1299
- [11] Saidi M Y, Barker J, Huang H, et al. J. Power Sources, 2003, 119~121:266~272
- [12] Fu P, Zhao Y M, Dong Y Z, et al. Electrochim Acta, 2006, 52:1003~1008
- [13] 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, 22:645~650
- [14] Li Y Z, Zhou Z, Ren M M, et al. Electrochim Acta, 2006, 51:6498~6502
- [15] Fu L J, Liu H, Li C A, et al. Prog. Mater. Sci., 2005, 50:881~928
- [16] Yang S F, Song Y N, Zavalij P Y, et al. Electrochem Commun., 2002, 4:239~244