

单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料的制备及其电化学性能

艾邓均¹ 刘维芳² 唐安平³ 段 浩¹ 刘开宇^{*,1}

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

(³ 湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411201)

摘要: 以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 H_3PO_4 和蔗糖为原料, 采用软化学法制备了锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)对产物的结构和形貌进行表征, 采用恒电流充放电、电化学阻抗考察了产物的电化学性能。结果表明, 当煅烧温度达到 700 °C 时, 杂质相衍射峰消失, 所得的样品为纯相的单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 颗粒粒度为 1~2 μm ; 在 3.0~4.5 V 电压范围内以 0.2C 倍率充放电, 首次放电比容量达到 148.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 第 50 次循环比容量仍为 144 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 97%, 具有良好的循环性能; 另外, 样品还具有很好的倍率性能和高温性能。

关键词: 锂离子电池; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; 软化学法; 电化学性能

中图分类号: O614.111; O614.51⁺1; TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)10-1717-07

Preparation and Electrochemical Properties of Monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Composites

AI Deng-Jun¹ LIU Wei-Fang² TANG An-Ping³ DUAN Hao¹ LIU Kai-Yu^{*,1}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(²School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(³School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201)

Abstract: The cathode material $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ was synthesized by a novel soft chemistry method with $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , H_3PO_4 and sucrose as the raw materials. The structure and morphology of products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) measurements, electrochemical properties of samples were investigated by constant current charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the sample synthesized at 700 °C was pure monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with a particle size of 1~2 μm ; and it exhibited an initial discharge capacity of 148.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ under 0.2C rate in the voltage of 3.0~4.5 V, which remained 144 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ in the 50th cycle with a capacity retention of 97%, indicating good cycling performance; in addition, the sample had better rate and high temperature performance.

Key words: lithium-ion battery; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; soft chemistry method; electrochemical properties

锂离子电池因具有比能量高、自放电小、循环寿命长、重量轻等优点而成为便携式电子产品的理想电源, 及电动汽车和混合动力汽车的首选电源。因此, 锂离子电池及其相关材料已成为研究热

点之一。目前正极材料存在价格偏高、安全性较差等问题, 从而制约了锂离子电池的大规模应用。因此开发一种价格低廉的正极材料是锂离子电池发展的关键。自从 Goodenough 等^[1]发现橄榄石结构的

收稿日期: 2009-06-22。收修改稿日期: 2009-07-28。

湖南省科技计划重点项目(No.2008GK2008)资助。

*通讯联系人。E-mail: kaiyuliu@263.net

第一作者: 艾邓均, 男, 24 岁, 在读硕士; 研究方向: 高能化学电源及相关材料。

LiFePO_4 具有很好的可逆充放电性能以来, 锂过渡金属磷酸盐作为正极材料得到了广泛的研究^[2-6]。近年来, Barker 等^[7]对 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Fe}$) 等一系列磷酸盐材料进行了大量的研究工作。在这些材料中, 单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 由于具有成本低、安全性好、比容量高等特点而倍受人们的关注, 被认为可能是比 LiFePO_4 性能更好的聚阴离子型正极材料, 有望成为新一代锂离子电池正极材料。但在单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的实用化进程中存在一些问题, 如电子电导率低^[8]。通常采用过渡金属位掺杂方式进行改性^[9]或通过掺杂和包覆导电能力较好的其他物质(如碳)解决该问题。

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^[8,10,11]、碳热还原法^[7,12,13]和溶胶-凝胶法^[14,15]。高温固相法合成样品存在杂质多、粒径大、电化学性能差等缺点; 碳热还原法利用反应物中加入的碳作还原剂, 也需要很高的热处理温度; 溶胶-凝胶法虽然提高了材料的纯度并减小了颗粒粒度, 但仍存在电子电导率低、倍率性能差等问题^[14,15]。

本文以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 H_3PO_4 、蔗糖为原料, 采用一种新的软化学方法制备出 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, 在前面我们已对这一方法有所研究^[16], 但未详细考察其电化学性能。这里系统地考察了样品的结构、形貌及电化学性能, 并着重考察了最佳煅烧温度下, 样品在 3.0~4.5 V 电压范围内的倍率性能、循环性能及高温性能。

1 实验部分

1.1 材料合成

将化学计量比的 V_2O_5 和适量的蔗糖加入到 H_3PO_4 溶液中, 80 °C 下磁力搅拌 2 h, 得澄清的蓝色溶液; 然后加入化学计量比的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 继续搅拌 30 min 后, 蒸发浓缩转入烘箱中 80 °C 下保温 24 h, 得到前驱体; 将前驱体球磨 1 h, 压片后于管式炉中 Ar 气氛下煅烧。

1.2 材料表征

采用 WRT-3P 型热分析仪, 在 N_2 气氛中以 10 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率对混合均匀的前驱体进行室温到 800 °C 温度范围内的热重分析。采用日本理学 D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154056\text{ nm}$), 石墨单色器, 管压为 40 kV, 管流为 40 mA, 扫描范围 10°~70°。样品的碳含量采用元素分析仪(Vario EL)测定。采用日本

JEOL JSM-5600LV 型扫描电子显微镜对样品的颗粒大小和表面形貌进行表征, 管压为 20 kV。

1.3 电极制备

以 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂, 将所制备的样品、(导电剂乙炔黑+残留碳)及粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按 75:20:5 的质量配比混合均匀, 涂膏于铝箔上而制成正极片, 并在 110 °C 下真空干燥 24 h。

1.4 材料的电化学性能测试

以所制备的电极为正极, 金属锂(纯度>99.9%, 天津中能锂业有限公司)为对电极和负极, 1 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC)/碳酸二甲酯 (DMC)(EC 与 DMC 体积比为 1:1)溶液(韩国三星公司)为电解液, 微孔聚丙烯膜(Celgard-2400)为隔膜, 在充满 Ar 的手套箱中组装成 2025 型纽扣电池。

采用 BTS-XWJ-6.44S-00052 多通道电池程控测试仪(深圳市新威尔电子有限公司), 室温下以不同充放电倍率在 3.0~4.5 V、1.5~4.3 V 电压范围内对组装的电池进行充放电、循环性能进行测试。采用 PARSTAT 2273 电化学工作站对样品进行电化学阻抗测试, 振幅为 5 mV, 频率范围为 1 MHz~1 mHz。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 给出了前驱体的 TG 曲线。从图中可以看到, TG 曲线大致可以分为 3 个阶段。当温度低于 120 °C 时, 由于前驱体中吸附水的失去, 在曲线上出现首次失重。第 2 阶段失重发生在 120~470 °C 范围内, 对应于结晶水的失去^[17,18]和蔗糖及其衍生物的分解^[11,19]。蔗糖及其衍生物分解完全后, 在 530~600 °C 范围内发生第 3 次失重, 这是由于碳热反应生成

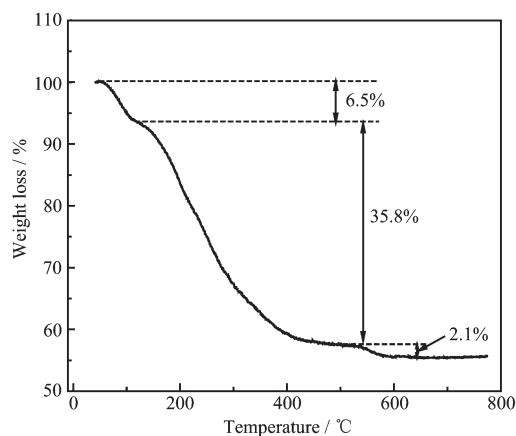


图 1 前驱体的热重曲线
Fig.1 TG curve of precursor

碳化合物(CO 或 CO_2)^[12]。当温度高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,样品的质量保持不变,表明碳热反应已经完成。

根据 TG 分析结果,可以确定 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相生成温度以及蔗糖分解后的碳热还原温度在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。初步确定热处理温度范围为 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。将前驱体分别在 600 、 700 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 氩气保护下煅烧 3 h 后合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料分别记为样品 a、b、c。

样品 a、b、c 的 X 射线衍射分析结果如图 2 所示。从图 2 中可知, $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品均为单斜晶系结构,具有 $P2_1/n$ 空间群,峰位与文献^[10,12]所合成的单一 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 X 射线衍射图谱一致。在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧所得的样品中 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶相已基本形成,但样品中还存在少量 Li_3PO_4 杂质峰。当煅烧温度达到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,该杂质峰消失,所得样品为纯相 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。元素分析表明,样品 a、b、c 的碳含量分别为 6.92% 、 4.60% 、 2.29% ,样品中碳含量随着煅烧温度的升高而减少。

样品各晶面衍射峰的强度随着反应温度的升高而增加,说明高温对于 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶核的形成和晶粒生长有利。温度较低时,离子扩散速度较小,在相同时间内 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的构晶离子来不及重排,从而生成杂质相;随着反应温度的升高,原子振动加剧,离子的扩散速度加快,有利于晶体的生长。在相同时间内,温度越高,晶体生长越完整,其各个晶面的衍射峰相对强度也越大。但是温度过高,容易造成颗粒粒度过大。根据 Scherrer 公式,通过(020)晶

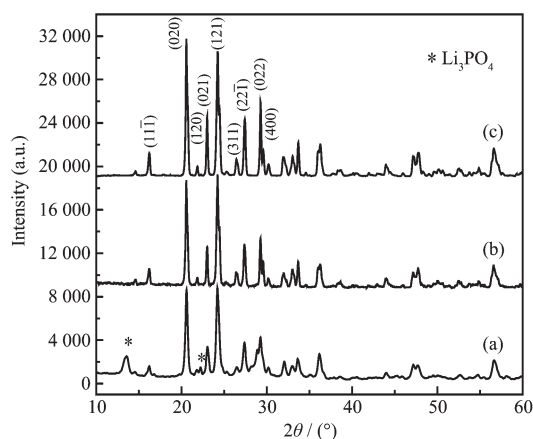
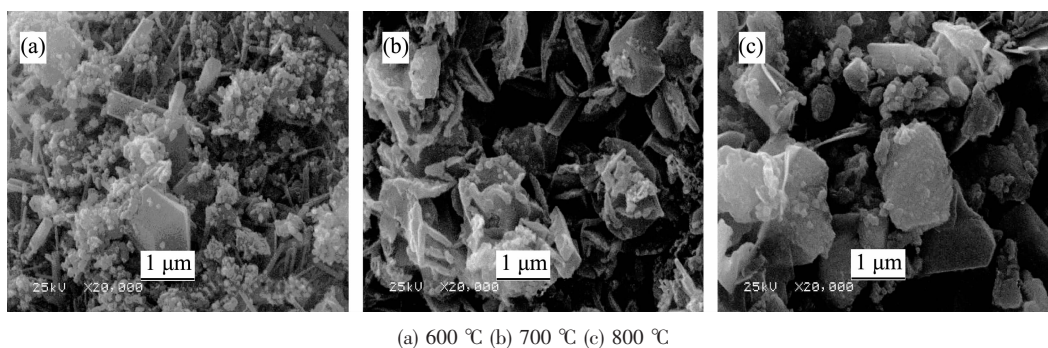


图 2 不同煅烧温度下样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples calcined at various temperatures

面衍射峰的半峰宽计算可知,样品 a、b、c 的平均粒径分别为 10.88 、 11.16 和 12.57 nm ,说明煅烧温度对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的粒径有一定影响。

图 3 为不同温度条件下所制备的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 SEM 图。由图中可以看出,样品的晶粒随着煅烧温度的升高而逐渐增大,这是由于高温时晶粒的生长速率快,从而形成较大的晶粒尺寸。煅烧温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,晶体生长不完全。 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的样品几乎具有规则的表现形貌,颗粒粒度约为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$,但局部地方出现较大的二次颗粒。当烧结温度升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,样品颗粒粒度不均匀,与 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下的样品相比,团聚现象更加严重。



(a) $600\text{ }^\circ\text{C}$ (b) $700\text{ }^\circ\text{C}$ (c) $800\text{ }^\circ\text{C}$

图 3 不同煅烧温度下样品的 SEM

Fig.3 SEM images of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites synthesized at various temperatures

2.2 煅烧温度对样品电化学性能的影响

图 4、5 分别为不同温度下所合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在 0.2C 倍率下的首次充放电曲线和循环性能曲线。从图 4 可以看出,所合成样品的充放电曲线都有明显的 3 个平台,分别位于 3.6 、 3.7 和 4.1 V 附近,这 3 个电压平台分别对应于各单相 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

($x=3.0$ 、 2.5 、 2.0 、 1.0)之间的复杂相变过程^[10,20],都相应于 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 电对。其中 3.6 、 3.7 和 4.1 V 附近的平台对应相变过程分别为: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

由图 4、5 可知,煅烧温度对样品的首次充放电比容量、循环性能有很大影响。样品 b 首次放电比

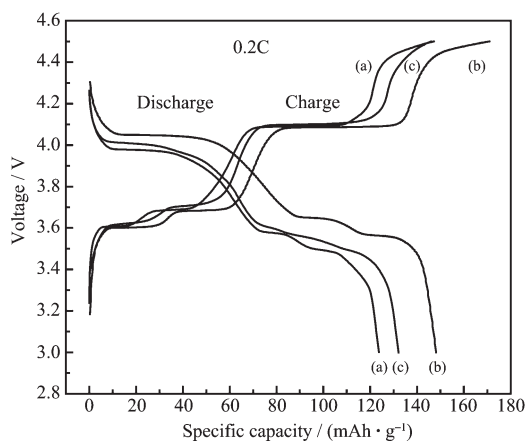


图 4 不同煅烧温度下样品的首次充放电曲线

Fig.4 Initial charge/discharge profiles of sample a, b and c at 0.2C rate between 3.0 and 4.5 V

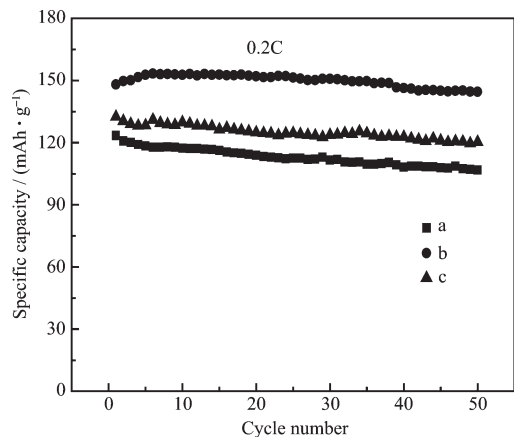


图 5 不同煅烧温度下样品的循环性能曲线

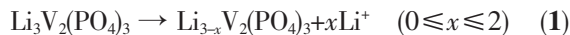
Fig.5 Cycling performance of sample a, b and c at 0.2C rate between 3.0 and 4.5 V

容量达到 $148.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次循环比容量仍为 $144 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 97%; 样品 a 首次放电比容量 $123.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环性能较差, 50 次循环容量保持率为 86%; 样品 c 的首次放电比容量下降为 $132 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次循环容量保持率为 91%。从首次放电比容量和循环性能来看, 样品 b 最好。这是因为样品 a 热处理温度较低, 晶粒还没有生长完全, 样品中存在无电化学活性的杂质相(如图 2 所示); 样品 c 热处理温度高, 虽然杂质相减少, 但颗粒粒径逐渐增大, 导致锂离子的扩散距离增加, 不利于 Li^+ 的脱出和嵌入, 从而影响了材料的电化学性能。

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料之所以具有良好的循环性能, 一方面归因于碳包覆提高了材料的电导率, 有效地抑制样品晶粒的增大; 另一方面是由于其本身结构稳定性好, 与放电后形成的 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ 在结

构上极相似^[21]。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的充放电作用机理如下:

充电反应:



放电反应:



在充放电过程中 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 依次经历 3 次相变, 即 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ 。这些相变过程体积变化都很小^[22], 这是该材料具有良好的循环性能的原因之一。另外, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ 在结构上很相似^[8,11], 它们的结构参数变化很小^[19], 使得相变过程相对容易, 即锂的嵌入与脱出可逆性很好, 故而有优异的循环性能。

2.3 样品 b 的电化学性能

为了考察样品 b 在不同倍率下的充放电性能, 分别以 0.1、0.5 和 1C 倍率对样品进行了充放电测试。图 6 为样品在 0.1、0.5 和 1C 倍率下的首次充放电曲线。从图中可以看出, 样品的充放电曲线都呈明显的 3 个平台, 表明充电过程为多相反应过程。0.1C 倍率下的首次充放电曲线中的平台更为平缓, 1C 倍率下的首次充放电曲线中的平台率低, 放电曲线中电压下降得较快。另外, 以低倍率 0.1C 充放电时, 其首次放电比容量为 $162.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 接近其理论比容量; 而以中倍率 0.5C、1C 充放电时, 首次放电比容量分别为 142 和 $132 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可见, 软化学方法制得的前驱体通过一步热处理法可以制备充放电性能良好的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料。

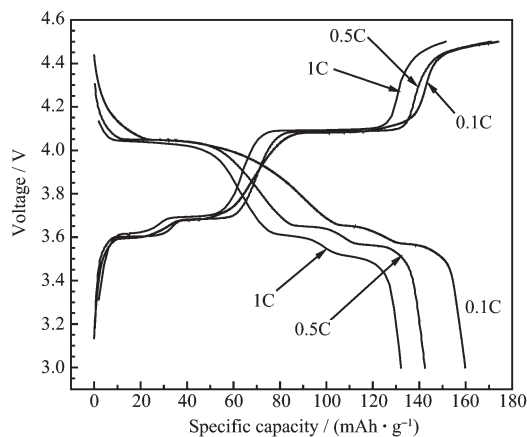


图 6 不同倍率下的首次充放电曲线

Fig.6 Initial charge/discharge profiles of sample b at different rates between 3.0 and 4.5 V

图 7 为样品 b 在 0.1、0.5 和 1C 倍率下充放电的循环性能曲线。从图中可以看出, 在 3.0~4.5 V 电

压范围内,样品表现出优良的循环可逆性。以低倍率 0.1C 循环时,其首次放电比容量为 $162.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而第 50 周时比容量仍然保持在 $158 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量损失率约为 3%。而以 0.5C、1C 倍率循环时,可逆放电比容量分别从首次的 142 和 $132 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 衰减为 50 周时的 137 和 $121 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量损失率分别为 4% 和 8.4%。因此,软化学方法可以制备倍率性能良好的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料,这是由于后续热处理温度低,颗粒粒径小;另外,过量的蔗糖在煅烧过程中有效地阻止了颗粒的团聚,从而有利于获得颗粒小、粒径分布窄的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料。

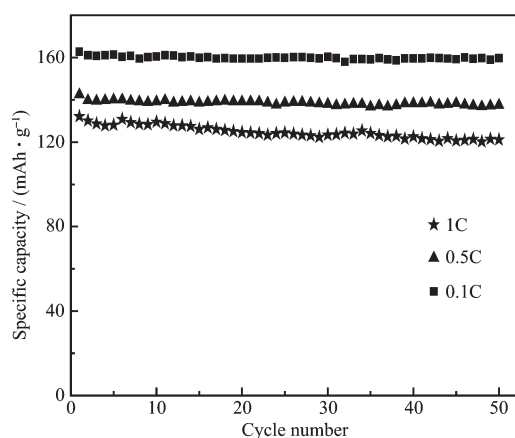


图 7 不同倍率下的循环性能图

Fig.7 Cycling performance of sample b at different rates between 3.0 and 4.5 V

为了进一步考察材料的充放电性能,在 C/20 倍率下对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品进行了首次充放电测试,其结果如图 8 所示。

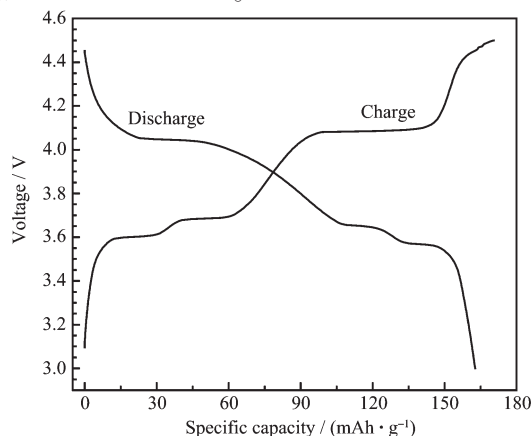


图 8 C/20 倍率下的充放电曲线

Fig.8 Charge/discharge curves of sample b at a rate of C/20

为了更好地描述充放电曲线的特征,根据首次充放电曲线图绘出了相应的容量微分曲线,如图 9。

由图 9 可见,2 个锂的嵌入/脱出反应发生在 3.0~4.3 V 的电压区间,都对应于 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 氧化还原电对。在图 8 的放电曲线中,第 1 个电压平台对应于 $\text{Li}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相变过程,然后,在曲线上出现 2 个电压平台,分别在 3.66 和 3.57 V。表明在后 1 个锂的嵌入过程中, $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 发生了 2 次相变^[10]。这是由于后 1 个 Li 与前 1 个 Li 的所处的环境不同^[23]。微分容量曲线上,充电曲线上出现 3 个尖锐峰,分别出现在 3.60、3.68 和 4.08 V,表明材料在充电过程中材料经历了多次明显的相变过程。在放电过程中,在 4.05、3.66 和 3.57 V 的地方分别出现 3 个峰。充放电曲线上的平台部分在微分容量曲线上则表现为相应的峰。图 9 中每对峰的电位差 ΔV 均为 20~30 mV,可见材料具有很好的电化学可逆性。

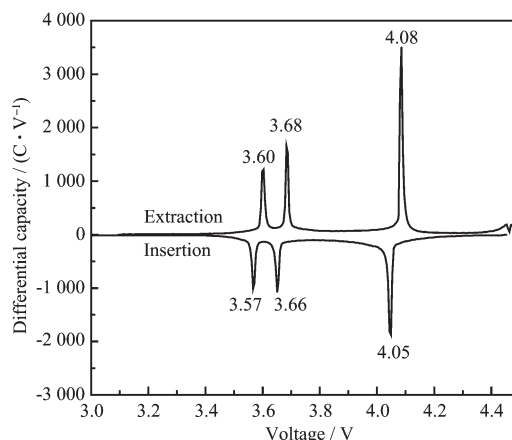


图 9 微分容量曲线

Fig.9 Differential capacity curves

为了考察样品在高温下的充放电性能,图 10 给出了样品在 25 和 55 $^{\circ}\text{C}$ 下以 0.5C 倍率充放电的首次充放电曲线。从图 10 可以看出,55 $^{\circ}\text{C}$ 下,样品的首次放电比容量为 $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而 25 $^{\circ}\text{C}$ 下,样品的首次放电比容量为 $142.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可以看出,升高温度有利于增加样品的放电比容量。另外,从图 10 可以看出,55 $^{\circ}\text{C}$ 下的充放电曲线与 25 $^{\circ}\text{C}$ 下的充放电曲线存在较大差异,前者放电曲线中平台比后者要长,放电更为平稳。这是由于随着温度的升高, Li^{+} 的迁移速度加快, Li^{+} 嵌入/脱出反应的阻抗也减小^[24],从而在动力学上加快了该反应。所以, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料是一种适合高温放电的正极材料。

为了考察样品 b 在不同电压范围的电化学性能,在首次充放电测试之前,先将电池以 0.2C 倍率

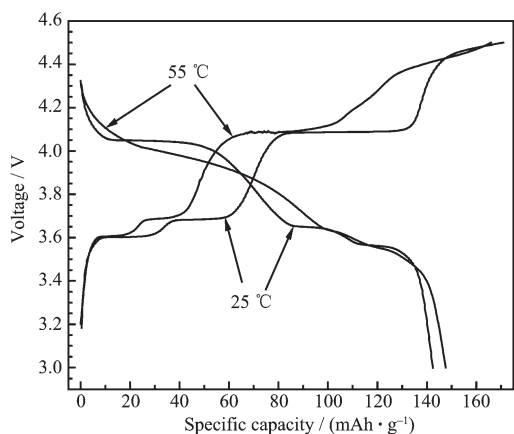
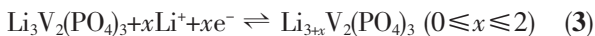


图 10 不同温度下的首次充放电曲线

Fig.10 Initial charge/discharge profiles of sample b at different temperatures

放电至 1.5 V。图 11、图 12 分别为 1.5~4.3 V 电压范围内的首次充放电曲线和循环性能曲线。从图 11 可以看出,在 1.5~3.0 V 电压范围内有 4 个电压平台,这 4 个平台对应于 V^{2+}/V^{3+} 电对,相当于 2 个锂的嵌入/脱出^[6,25],如下式所示:



从图 11 放电曲线中可知,4 个电压平台分别在 1.94、1.87、1.72 和 1.63 V 附近,充电曲线上对应也有 4 个平台。说明有 4 个能量不相等的位置上锂被脱嵌,第 1 个锂和第 2 个锂的脱嵌分 2 步进行。前 2 个平台对应相变 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Li}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,而后 2 个平台则为 $\text{Li}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Li}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[6]。

因此,在 1.5~4.3 V 范围内充放电, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 对应着 4 个锂的嵌入/脱出,理论比容量为 264 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[10]。由图 11、图 12 可看出,样品 b 在 0.5C 倍

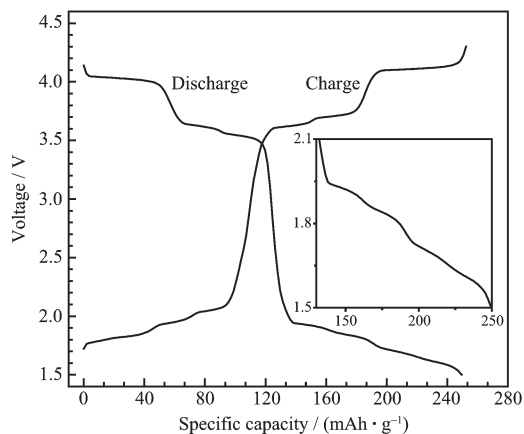


图 11 1.5~4.3 V 范围内的首次充放电曲线

Fig.11 Initial charge/discharge curves of sample b in the voltage of 1.5~4.3 V

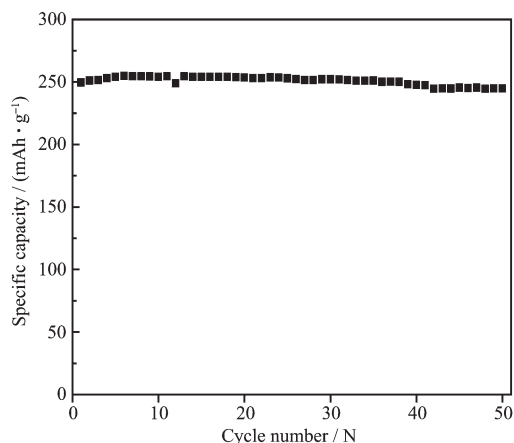


图 12 1.5~4.3 V 范围内的循环性能曲线

Fig.12 Cycling performance of sample b in the voltage of 1.5~4.3 V

率下首次放电比容量为 250 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,达到理论比容量的 94.7%。经过 5 次循环活化后,比容量达到最大 255 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,50 次循环后容量仍为 245 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 98%,与固相法^[26]相比,具有相当优良的电化学性能。这是因为软化学法合成的样品颗粒粒径小,有利于电极与电解液的充分接触,提高了材料的利用率。

图 13 为样品在充电至 4.5 V 后分别放电至 4.1、3.0 和 2.2 V 时的电化学阻抗图。在阻抗复数平面图上,高频区的半圆代表电荷转移过程,对应于电荷转移电阻(R_{ct})和双电层电容;而在低频区出现的斜线代表 Li^+ 在固相中的扩散过程,相应于 Warburg 阻抗。通过图 13 与文献^[23,27,28]对比可以得出,样品的电荷转移电阻(R_{ct})比固相法合成 $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 R_{ct} 小得多。这说明软化学方法合成的 Li_3V_2

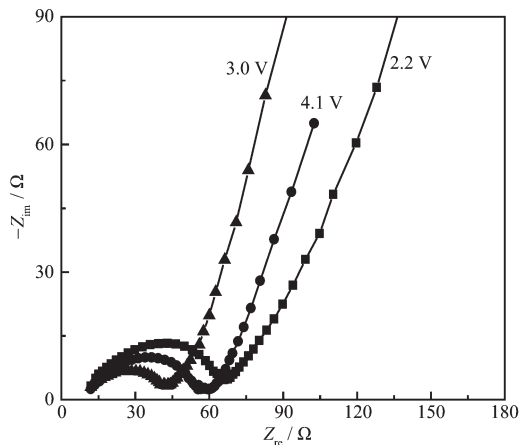


图 13 不同放电态下的电化学阻抗图

Fig.13 Nyquist plots of the cell under various open circuit voltages

(PO_4)₃ 具有很好的动力学特性, 因此具有更好的倍率性能和更为优良的循环性能。

从图 13 还可以看出, 样品的 R_{ct} 随放电过程呈现出规律性的变化, R_{ct} 从 4.1 V 时的 37.9Ω 降到 3.0 V 时的 23.5Ω , 继续放电到 2.2 V 时, R_{ct} 增加至 45.0Ω 。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 R_{ct} 比其脱锂态和过嵌锂态时的阻抗都要小, 表明 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有较小的 R_{ct} 。

3 结 论

以 V_2O_5 为钒源, 采用一种新的软化学方法制备前驱体, 经过一步热处理制备了单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料。X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和恒电流充放电等测试表明, 700°C 下合成的样品晶型完善, 颗粒粒径为 $1\sim 2 \mu\text{m}$, 电化学性能最好。样品在 0.2C 倍率下 3.0~4.5 V 电压范围内首次放电比容量达到 $148.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次循环后容量保持率为 97%; 1C 放电比容量为 $132 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 第 50 次循环比容量仍为 $121 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 55°C 时, 样品在 0.5C 倍率下首次放电比容量为 $148 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。电化学阻抗测试表明样品具有较小的电荷转移电阻。这些结果表明, 样品具有良好的倍率性能、循环性能及高温性能。

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(4):1188~1194
- [2] Hu Y Q, Doeff M M, Kostechi R, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**(8):A1279~A1285
- [3] Zane D, Carewska M, Scaccia S, et al. *Electrochimica Acta*, **2004**, **49**(25):4259~4271
- [4] Richardson T J. *J. Power Sources*, **2003**, **119~121**:262~265
- [5] Zhou F, Kang K, Maxisch T, et al. *Solid State Comm.*, **2004**, **132**:181~186
- [6] Patoux S, Wurm C, Morcrette M, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119~121**:278~284
- [7] Barker J, Saidi M Y. *US Patent: No.005871866A*, **1999**.
- [8] Morgan D, Ceder G, Saidi M Y, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**:4684~4693
- [9] Sato M, Ohkawa H, Yoshida K, et al. *Solid State Ionic*, **2000**, **135**:137~142
- [10] Saidi M Y, Barker J, Huang H, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119~121**:266~272
- [11] LIU Su-Qin(刘素琴), TANG Lian-Xing(唐联兴), HUANG Ke-Long(黄可龙), et al. *Chinese J. Nonferrous Metals (Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2005**, **15**(8):1294~1299
- [12] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**(6):A684~A688
- [13] YIN Zhou-Lan(尹周澜), ZHONG Sheng-Kui(钟胜奎), WANG Zhi-Xing(王志兴), et al. *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2007**, **36**(9):1639~1643
- [14] 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):1067~1071
- [15] 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):645~650
- [16] Tang A P, Wang X Y, Yang S Y. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**:3676~3678
- [17] Chang C X, Xiang J F, Shi X X, et al. *Electrochimica Acta*, **2008**, **54**:623~627
- [18] Tang A P, Wang X Y, Yang S Y, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **2008**, **38**:1453~1457
- [19] Christopher M B, Roger F. *Solid State Ionics*, **2007**, **177**:3445~3454
- [20] Li Y Z, Zhou Z, Gao X P, et al. *Electrochimica Acta*, **2007**, **52**:4922~4927
- [21] Morcrette M, Leriche J B, Patoux S, et al. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2003**, **6**:A80~A84
- [22] Yin S C, Grondy H, Strobel P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:10402~10411
- [23] Jiang T, Wang C Z, Chen G, et al. *Solid State Ionics*, **2009**, **180**:708~714
- [24] Gao F, Tang Z Y. *Electrochimica Acta*, **2008**, **53**:5071~5075
- [25] SHI Zhi-Cong(施志聪), YANG Yong(杨勇). *Progress in Chemistry(Huaxue Jinzhan)*, **2005**, **17**(4):604~613
- [26] YING Jie-Rong(应皆荣), GAO Jian(高剑), JIANG Chang-Yin(姜长印), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2006**, **21**(5):1097~1102
- [27] Li Y Z, Liu X, Yan J. *Electrochimica Acta*, **2007**, **53**:474~479
- [28] Rui X H, Li C, Chen C H. *Electrochimica Acta*, **2009**, **54**:3374~3380