

磷酸钒锂溶胶-凝胶制备及电化学性能研究

刘丽英^{1,2*}, 陈 炼³, 张海燕¹, 翟玉春³

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 518006; 2. 迈科科技有限公司, 广东 东莞 523800;

3. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 以柠檬酸为螯合剂和碳源,应用溶胶-凝胶法制备锂离子电池正极 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 。XRD、SEM 及恒电流充放电等测试表明,所得样品经 800 °C、12 h 焙烧后具有单一晶相结构,粒度相对较小,分布均匀。0.1C、0.5C 和 1C 放电首次比容量分别为 153.0、143.1 和 130.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,50 次循环容量效率分别为 93.1%、85.4% 和 77.3%,充电效率达 80%,放电电压较高。

关键词: 磷酸钒锂; 正极材料; 锂离子电池; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TM910.1; TM53

文献标识码: A

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有较高电压,理论上可达到 3 mol Li^+ 可逆地从晶格中脱出、嵌入^[1-2],低温下比钴酸锂有更高的质量比容量,热稳定性好,安全性高。作为高能量和高功率的锂离子电池正极,引起越来越多的关注^[3-4]。

磷酸钒锂性能与合成方法、工艺条件有关。碳热还原法是 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 合成的常用方法之一^[5-6],但该法难保混料均匀,产物粒度偏大,耗能高。溶胶-凝胶法可克服固相反应法的不足,达到物料充分混合,C 也能够均匀分布。合成过程以 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水凝胶为原料^[7-8],蔗糖、葡萄糖或柠檬酸作 C 源,或以柠檬酸为螯合剂并作为 C 源,用氨水调节 pH 值^[9],或以 V_2O_5 等不溶盐为原料制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ^[10],所得产物在 3.0~4.8 V 电化学性能较佳,尤以倍率性能为最佳。

本文选择柠檬酸作螯合剂,可溶性盐为原料,应用溶胶-凝胶法合成锂离子电池正极 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。其中,由柠檬酸分解残余的 C 成为导电剂,研究了产物的表面形貌结构及其电化学性能。

1 实验

1.1 材料制备

按摩尔比 3: 2: 3: 2 分别称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和柠檬酸。将柠檬酸、

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 各自溶于 250 mL 去离子水。之后将 NH_4VO_3 加入到柠檬酸溶液中,搅拌至完全溶解,呈橘黄色。接着,再缓慢滴加上述 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液,室温下磁力搅拌(12 h)生成蓝黑色溶胶,水浴蒸干(80 °C)后得到凝胶。凝胶于 120 °C 真空干燥 10 h,形成疏松多孔蓝色干凝胶。研磨,300 °C 预处理(6 h)除 CO_2 和 H_2O 。冷却、研磨, N_2 气氛中 800 °C 焙烧 12 h(升温速率 3 °C $\cdot \text{min}^{-1}$),冷却、研磨即得最终产物 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 。

用盐酸溶解产物,收集不溶物,称量确定产物的 C 含量。

以上原料使用 SDT 2960 DSC-TGA Instruments (美国 TA 公司)作 TG-DTA 分析,升温速率 15 °C $\cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 材料表征

使用 D/max-RB X 射线衍射仪(日本理学)作 XRD 分析,铜靶,40 kV,50 mA,步长 0.02°(2 θ),扫速 4°(2 θ)/min。

S-3400N-II 型扫描电子显微镜(日本株式会社)观察形貌。

1.3 电化学性能测试

恒电流充放电测试使用 PCBT-32D-D 型程控电池测试仪。按 85: 10: 5 (by mass) 称取 Li_3V_2

(PO_4)₃、乙炔黑和 PTFE. 将物料加入适量无水乙醇,超声波震荡(1 h),压到铝箔上,真空干燥(120 ℃,12 h),制得正极. 以金属锂片为负极,Celgard2300 为隔膜,采用耐高压分解电解液,组装成 2032 扣式模拟电池. 测试条件:电流 0.05 ~ 1C,电压范围 3.0 ~ 4.8 V. 实验之前电池先经 0.05C 化成两周.

电化学测试使用 Gamry instruments model PCI 4-750(美国),交流阻抗测试频率范围 0.1 ~ 100 000 Hz,交流电压 5 mV;循环伏安测试(CV)扫描速率 0.1 mV · s⁻¹,电位范围 2.9 ~ 4.9 V.

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

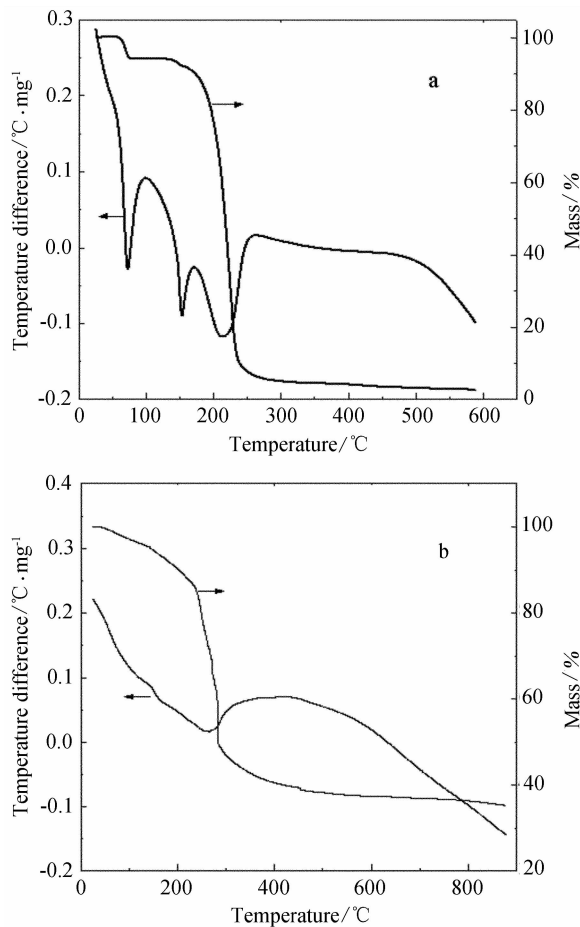


图 1 一水柠檬酸(a)及 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4VO_3 - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合物料(b)的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of the $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4VO_3 - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b) mixtures

图 1 为原料的 TG-DTA 曲线. 由图可见,柠檬酸(a)的分解反应主要发生在 300 ℃之前,DTA 曲线呈现 3 个明显的吸热峰. 而物料混合物则在 300 ℃附近有一个宽化的吸热峰,失重 55%,此峰由柠檬酸盐的分解及 NH_3 、 H_2O 的蒸发产生. 在 300 ~ 600 ℃范围内,失重量逐渐减缓,超过 600 ℃达到恒量,此时合成反应基本完成. 据上述分析,可采用两步焙烧制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$.

2.2 晶体结构及形貌特征

图 2 为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 XRD 图谱. 图中,各衍射峰均与单斜晶系 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 特征衍射峰一致^[7,9],峰形尖锐,其中 3 个强峰的半峰宽都比较小,说明生成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 乃为单一相,晶型生长较好. 该样品含 C 量约为 5.9%,但无 C 衍射峰,这可能是由于碳以非晶态小颗粒分散于样品中,有利于提高产物颗粒电子导电性.

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 SEM 照片如图 3 所示. 由图可见,产物由小颗粒团聚物组成,粒径约为 0.5 ~ 2 μm,粒度分布较均匀.

2.3 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 循环伏安曲线

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的循环伏安曲线如图 4 所示. 由图可见,与 Li^+ 脱出过程对应 4 个氧化峰,峰电位分别位于 4.61、4.16、3.73 和 3.68 V 处, Li^+ 嵌入过程仅出现 3 个还原峰,峰电位各为 3.85、3.60 和 3.54 V,不显示 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 还原峰. 但图中第 3 个还原峰明显增宽,可能是 2 个还原峰发生了相互重叠. Li^+ 嵌入、脱出伴随着 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相转变. 第 2 周期峰电流只略有减小,电极容量损失甚微.

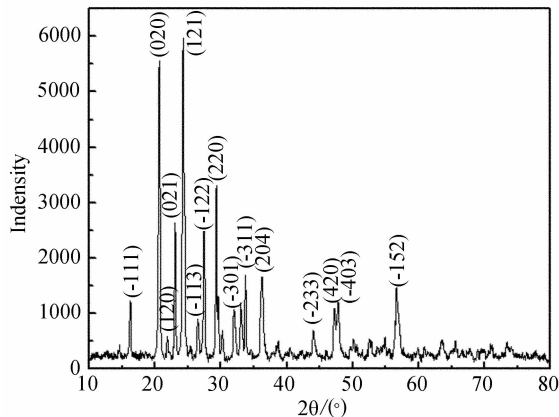


图 2 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

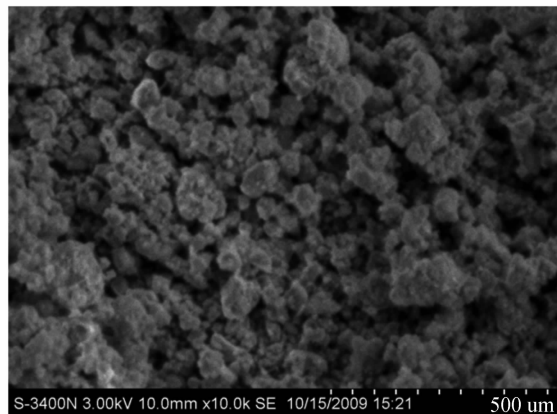


图3 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 SEM 照片
Fig. 3 SEM micrograph of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

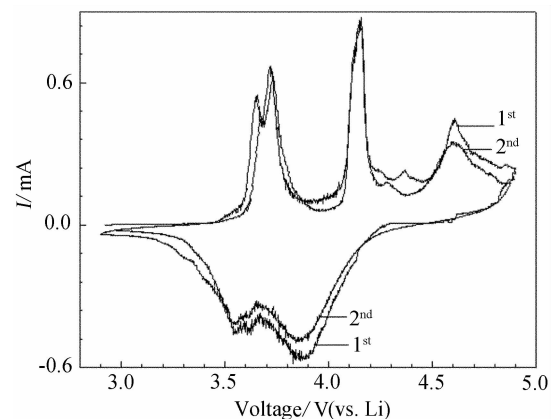


图4 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 循环伏安曲线
Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

2.4 充放电性能

不同倍率条件下 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的首次充放电曲线如图 5 所示. 如图可见,各充放电曲线均呈现多个平台,说明 Li^+ 在材料中嵌入、脱出伴随着相转变的过程. 0.1C 首次放电比容量为 $153.0\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,充放电效率达 91.3%,3.6 V 以上的容量达到 95%. 对 0.5C 及 1C,首次放电容量分别为 143.1 与 $130.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,充放电效率 >80%,平均电压仍高于磷酸铁锂(3.4 V). 倍率上升,电极极化增大,放电容量和电压均显著降低,此可归因于磷酸钒锂三维晶体结构中金属离子间距较大,致使电子迁移率降低.

不同倍率条件下 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的循环寿命曲线如图 6 所示. 由图可知,0.1C 循环 50 周电极比容量为 93.1%,而 0.5C、1C 50 周的比容量下降至 85.4% 与 77.3%. 倍率放电的恶化,可能是由于

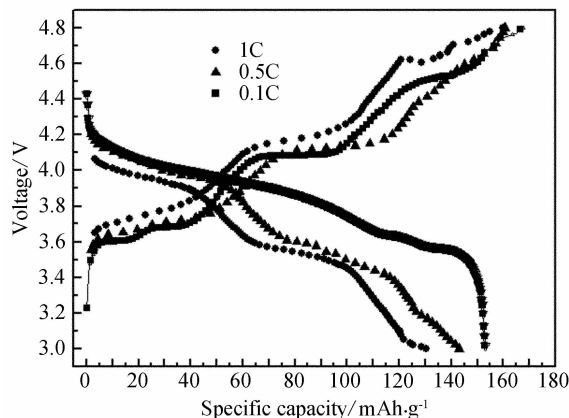


图5 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的首次充放电曲线
Fig. 5 The first charge/discharge curves of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

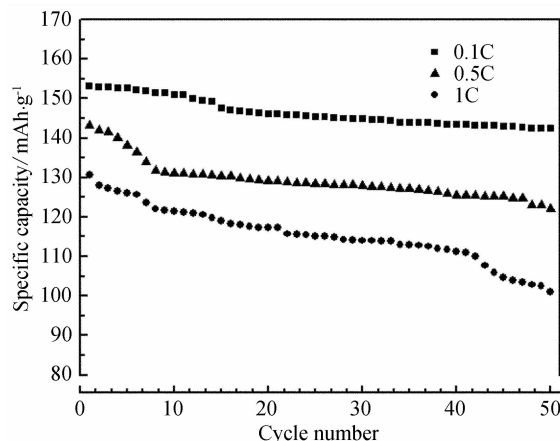


图6 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极的循环寿命
Fig. 6 Cycle performances of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

电极电导率低以及 SEI 膜被破坏之故.

2.5 交流阻抗分析

图 7 给出 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极在化成前后及 50 次循环的交流阻抗图谱. 如图,未化成电极阻抗谱由高频段半圆(电荷传递阻抗)和低频段斜线(Warberg 阻抗)组成. 化成后电极阻抗谱呈现两个半圆,高频段的半圆代表表面 SEI 膜阻抗,中频段的半圆表征电荷传递阻抗^[11-12]. 未化成电极电荷传递阻抗较大,化成后明显减小,此时电极已活化. 较小的阻抗利于充放电过程 Li^+ 嵌、脱^[13]. 但经 50 次循环后电极 SEI 膜阻抗锐减,很可能该膜已部分破裂,电极结构较松散. Warberg 阻抗斜率略有下降,反映出 Li^+ 在电极扩散速率的变化. SEI 膜部分破坏是电极稳定性差的主要原因之一. 附带指出,各谱线高频端阻抗几乎有相同的起点,说

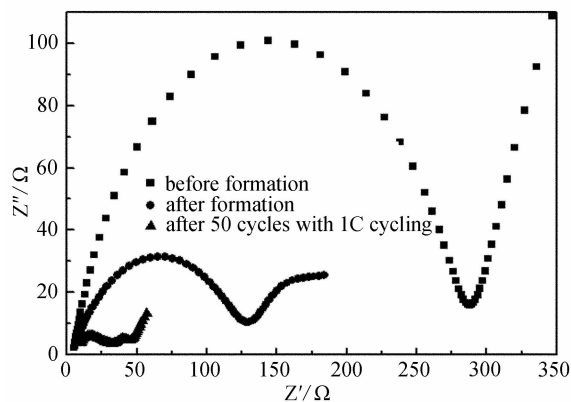


图7 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极在化成前后及 1C 循环 50 次后的交流阻抗谱图

Fig. 7 Complex impedance diagrams of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ electrode before, after formation and after 50 cycles cycling at 1C

明电解液电阻相当,而且由于乙炔黑导电性良好,所以这部分阻抗比较小。

3 结论

由溶胶-凝胶法制备的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 晶体结构相单一,团聚体粒径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$,分布均匀。0.1C 电极首次放电比容量为 $153.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,放电效率达 91.3%,50 周电极放电效率为 93.1%。1C 电极首次放电比容量 50 周电极放电效率仍有 $130.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、77.3%,电极电位仍高于磷酸铁锂(3.4 V)。

参考文献(References):

- [1] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. A carbothermal reduction method for the preparation of electroactive materials for lithium ion application[J]. *Electrochem Soc*, 2003, 150(6): A684-A688.
- [2] Liu Suqin (刘素琴), Tang Lianxing (唐联), Huang Kelong (黄可龙), et al. Synthesis and electrochemical characteristics of cathode materials $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for lithium-ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 2005, 15(8): 1294-1299.
- [3] Saidi M Y, Barker J, Huang H, et al. Performance characteristics of lithium vanadium phosphate as a cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2003, 119-121: 266-272.
- [4] Huan H, Shieh-Chieh Y, Tracy K, et al. Nanostructured composites: A high capacity, fast rate $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$ cathode for rechargeable lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2004(14): 1525.
- [5] Liu Liying (刘丽英), Tian Yanwen (田彦文), Jiang Linlin (姜霖琳), et al. Synthesis and electrochemical performance of cathode material $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for lithium ion battery[J]. *J Northeastern University* (东北大学学报), 2009, S2: 100-103.
- [6] Xuechou Zhou, Yongmei Liu, Yonglang Guo. One-step synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ positive material with high performance for lithium-ion batteries[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146: 261.
- [7] Anpin Tang, Xianyou Wang, Shunyi Yang. A novel method to synthesize $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite and its electrochemical Li intercalation performances[J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 3676.
- [8] Chen Quanqi (陈权启), He Weichun (何伟春), Wang Jianming (王建明), et al. Carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ composite cathode material for lithium-ion batteries: sol-gel synthesis and performance[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2008, 24(2): 181-190.
- [9] Zhu X J, Liu Y X, Geng L M, et al. Synthesis and performance of lithium vanadium phosphate as cathode materials for lithium ion batteries by a sol-gel method[J]. *J Power Sources*, 2008, 184: 578-582.
- [10] Li Yuzhan, Zhou Zhen, Gao Xueping, et al. A promising sol-gel route based on citric acid to synthesize $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$ composite material for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 4922.
- [11] Ren M M, Zhou Z, Gao X P, et al. Core-shell core-shell $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites as cathode material for lithium-ion batteries[J]. *J Physical Chemistry C*, 2008, 112(14): 5689-5693.
- [12] Liu Su Qin, Li Shi Cai, Huang Ke Long, et al. Kinetic study on $\text{Li}_{2.8}(\text{V}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2(\text{PO}_4)_3$ by EIS measurement[J]. *J Alloys and Compounds*, 2008, 450: 499-504.
- [13] Li Yuzhan, Liu Xin, Yan Jie. Study on synthesis routes and their influences on chemical and electrochemical performances of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2007: 474-479.

The Sol-gel Synthesis and Electrochemical Performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode Material for Lithium Ion Battery

LIU Li-ying^{1,2*}, CHEN Lian³, ZHANG Hai-yan¹, ZHAI Yu-chun³

(1. Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 518006, China;

2. McNair Technology Co. Ltd, Dongguan 523800, Guangdong, China;

3. Institute of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ was synthesized by sol-gel method with citric acid as chelate and C sources. Physical and electrochemical performances of as-prepared materials were characterized through XRD, SEM and galvanostatic charge-discharge tests, etc. The results showed that products produced by calcining at 800 °C for 12 h had a single phase crystal structure and relatively small particle sizes with uniform distribution. At 0.1 C, 0.5 C and 1 C, the initial specific discharge capacities were 153.0, 143.1 and 130.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, and capacity efficiencies were 93.1%, 85.4% and 77.3% after 50 cycles, respectively. Charge efficiencies were all above 80% and discharge voltages were higher.

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