

文章编号: 1006-3471(2010)02-0216-06

# 锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 制备及电化学性能

刘丽英<sup>1,2\*</sup>, 张海燕<sup>1</sup>, 陈 炼<sup>3</sup>, 翟玉春<sup>3</sup>

(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:** 以球磨结合焙烧的方法制备锂离子电池正极材料  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 。XRD、EIS 表征及以该材料作正极的恒电流循环测试表明, 所得产物为晶体结构发育良好的单斜晶系  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。在 0.1C、0.25C 和 0.5C 倍率下, 首次放电比容量分别为 150.6、134.1 和 107.1  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。0.25C 循环 130 周后容量保持率为 87.3%, 而 0.5C 循环 105 周后容量保持率仍达到 87.2%。锂离子在材料中的嵌入、脱出伴随明显的两相转变过程。电荷传递阻抗和 SEI 膜阻抗是影响材料倍率性能的主要因素。

**关键词:** 磷酸钒锂; 正极材料; 锂离子电池; 球磨; 电化学性能

**中图分类号:** TM910.1; TM53

**文献标识码:** A

1997 年 Padhi A K 制备出具有  $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的理论容量, 平均电压为 3.4 V, 规则橄榄石型的  $\text{LiFePO}_4$ <sup>[1]</sup>, 引起人们对磷酸根聚合阴离子正极材料的极大关注, 磷酸铁锂已步入产业化阶段。与  $\text{LiFePO}_4$  相比,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  具有更高的充电电压, 理论上每摩尔  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  允许 3 mol  $\text{Li}^+$  可逆地从晶格中脱出、嵌入<sup>[2-3]</sup>, 在 3.0~4.8 V 电位区间内, 理论容量高达  $197 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 能够更好地满足新一代锂离子电池对高能量、高功率密度的要求。在常温及低温下, 磷酸钒锂的质量比容量都优于商业化的钴酸锂, 并且热稳定性好、安全性高<sup>[4]</sup>。

磷酸钒锂制备通常采用碳热还原法, 利用  $\text{H}_2$ 、C 以及含 C 盐等还原剂把  $\text{V}^{5+}$  还原成  $\text{V}^{3+}$ <sup>[5-9]</sup>, 反应中残留的 C 有利于阻止产物颗粒长大, 提高电子电导率, 是一种研究较多的简单、有效的合成方法。但常规的碳热还原法难以保证物料充分混合均匀, 导致产物性能受到影响。而球磨能使原料混合均匀, 并诱发低温化学反应, 有利于细化产物晶粒。因此本文采用球磨与碳热还原相结合的方法合成锂离子电池正极材料  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 研究它的高电压范围内的电化学性能, 为该材料的实际应

用提供理论基础和实验依据。

## 1 实 验

### 1.1 材料制备

按摩尔比  $n(\text{Li}) : n(\text{V}) : n(\text{P}) : n(\text{citric acid}) = 3 : 2 : 3 : 2$  称取  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和柠檬酸, 置于 250 mL 玛瑙球磨罐中, 按球料比 20:1 加入  $\phi 6 \text{ mm}$  的玛瑙球, 以  $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的自转速球磨 4 h, 产物为棕黄色黏稠状物质, 真空  $80^\circ\text{C}$  干燥后获得疏松多孔的蓝色干凝胶。干凝胶经球磨 2 h 后于空气气氛下  $300^\circ\text{C}$  预处理 6 h, 再次球磨 2 h, 最后在  $\text{N}_2$  中  $700^\circ\text{C}$  加热 12 h, 冷却研磨得到最终产物  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 。以上过程升温速率为  $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

合成材料的 TG-DTA 分析使用 SDT 2960 DSC-TGA Instruments (美国 TA 公司), 加热速率为  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 1.2 材料表征

XRD 分析使用 D/max-RB X 射线衍射仪 (铜靶) (日本理学), 检测条件为 40 kV, 50 mA, 步长  $0.02^\circ(2\theta)$ , 扫描速率为  $4^\circ(2\theta)/\text{min}$ 。

收稿日期: 2010-02-03, 修订日期: 2010-03-26 \* 通讯作者, Tel: (86-20) 39323232, E-mail: liyingliusy@163.com  
广东省高校优秀青年创新人才培养项目 (LYM08049) 资助

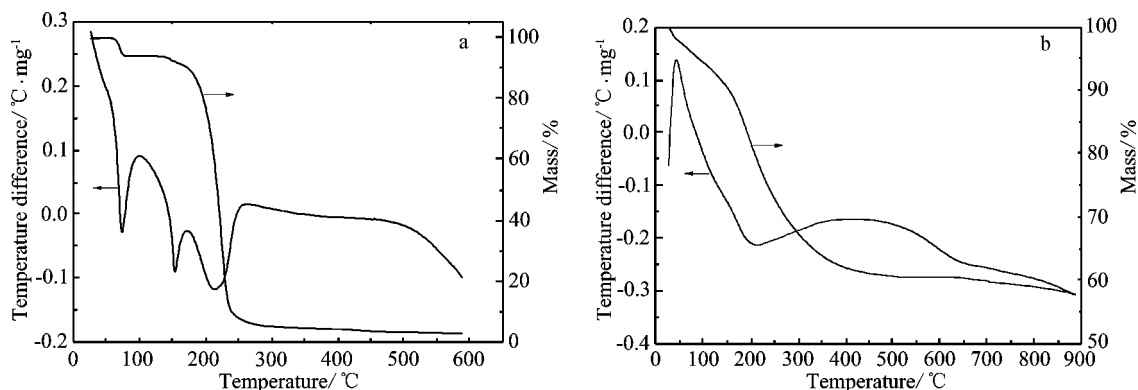


图1 一水柠檬酸(a)和球磨干燥后混合物(b)的TG-DTA曲线

Fig.1 TG-DTA curves of the  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (a) and the mixtures after being ball-milled and dried (b)

S-3400N-II型扫描电子显微镜(日本株式会社)观察粉末材料的颗粒形貌。

### 1.3 电化学性能测试

恒流充放电测试使用PCBT-32D-D型程控电池测试仪。按质量比85:10:5称取 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、乙炔黑和PTFE,加入适量无水乙醇混合均匀,超声波震荡1h后制成薄膜,压在铝箔上,真空120°C干燥12h,得到正极片。以金属锂片作为负极,Celgard2300为隔膜,采用耐高压分解电解液,组装成2032扣式模拟电池。在3.0~4.8V范围内以0.05~0.5C作恒流充放电测试。测试电池首先经0.05C化成两周。

用Gamry instruments model PCI 4-750(美国)作循环伏安测试(CV),扫描速率0.1 mV·s<sup>-1</sup>,扫描范围3.0~4.8 V。

用Gamry instruments model PCI 4-750(美国)作交流阻抗测试,频率范围5 mHz~0.3 MHz,交流电压5 mV,测试电池处于完全放电状态。运用ZsimpWin软件建立等效电路进而曲线拟合实验数据,得出等效电路元件的参数值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料的TG-DTA分析

图1给出柠檬酸及球磨干燥后的原料混合物的TG-DTA分析结果。柠檬酸的分解反应主要发生在300°C之前(a),包含3个明显的吸热过程。而球磨干燥后的原料混合物则在400°C之前失重约60%(b),而且没有出现强烈的吸热放热现象,只有在200°C到650°C之间出现一个馒头状的放热峰。表明球磨过程已经发生了某些化学反应。据

上,本文采用两段焙烧制备合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

### 2.2 晶体结构及形貌特征

图2示出 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的XRD测试结果。图中,各衍射峰都与 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的特征衍射峰一致<sup>[10-11]</sup>,并且峰形尖锐,3个强峰的半峰宽都比较小,说明该样品为纯相的单斜晶系 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,况且晶型发育良好。此外产物中残余的C系以非晶态小颗粒形式分散于样品中,因而谱图中没有出现C的特征衍射峰。

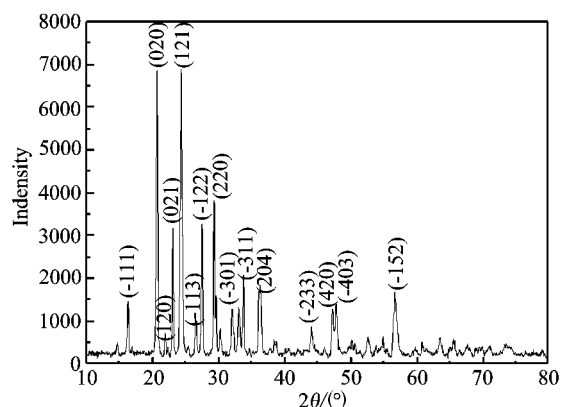


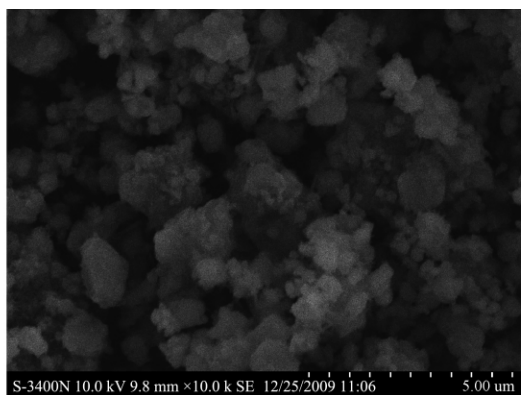
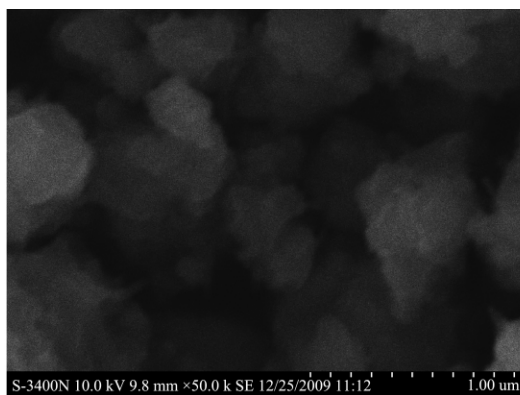
图2  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的XRD图谱

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

合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 形貌如图3所示。由图可见,虽然反应过程中柠檬酸分解生成的C会在一定程度上阻止颗粒长大,但由于高温的影响,产物大多是由小颗粒组成的硬团聚体,大小约0.2~2 μm。

### 2.3 充放电性能

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 不同倍率下的典型首次充放

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

电曲线如图4所示. 如图, 各充放电曲线都出现多个电压平台, 说明  $\text{Li}^+$  在该材料的嵌入、脱出乃伴随相转变的过程<sup>[4, 12]</sup>. 0.1C 时, 首次放电比容量为  $150.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  (理论容量的 76.4%), 放电电压为 3.4 V 以上的容量占 95% 以上, 作为锂离子电池正极材料, 对比磷酸铁锂具有更高的比能量. 随着倍率提高, 电极极化增大, 放电比容量逐渐下降. 0.25C 和 0.5C 时首次放电容量分别下降到 134.1 和  $107.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 影响磷酸钒锂充放电倍率性能的主要原因是, 在它的三维晶体结构中, 金属离子相隔较远, 致使电子导电率比较低.

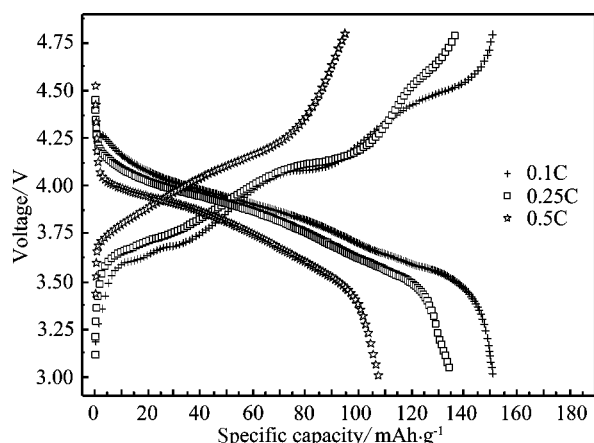
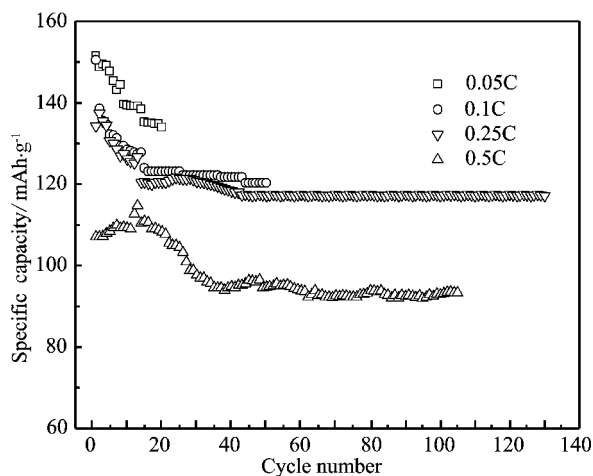
图4  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  的首次充放电曲线Fig. 4 The first charge/discharge profiles of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 

图5示出  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  的充放电循环性能变化. 由图可知, 在各不同倍率下, 容量衰减都明显发生在前 20 个周期, 而后衰减逐渐减小. 0.5C 充放容量变化呈现先增加后下降的趋势, 这可能是因为一旦充放电电流较大时, 电极需要经历更

长时间的活化. 0.25C 循环 130 周后比容量保持在  $117.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 87.3%, 而 0.5C 循环 105 周后容量保持率仍然达到 87.2%. 附带说明, 以上充放电过程中电极表面 SEI 膜的形成或破坏<sup>[13]</sup>及正极材料过渡金属离子在电解液中的溶解<sup>[14]</sup>都可能是容量衰减的主要原因. 与碳热还原法相比<sup>[15]</sup>, 本文产物的循环稳定性明显较好.

图5  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  电极的循环性能Fig. 5 Cycle performances of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  electrode

## 2.4 循环伏安曲线与交流阻抗谱图

图6给出  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  电极的循环伏安曲线. 图中 CV 曲线出现 4 个氧化峰, 分别位于 4.6、4.1、3.7 和 3.6 V 处, 对应于  $\text{Li}^+$  的脱出过程. 但  $\text{Li}^+$  的嵌入却只出现了 3 个还原峰, 分别位于 3.8、3.6 和 3.5 V 处. 这里没有显示表征  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  氧化还原电对的还原峰, 而第 3 个还原峰又比较宽, 故

可认为它当是上述两个还原峰重叠的结果. 在  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  晶体结构中  $3\text{ mol Li}^+$  分别存在于不同的晶格位置, 所以其于  $3.0 \sim 4.8\text{ V}$  电位区间内进行电化学迁移时, 材料的晶体结构伴随发生多个相变, 而相变发生的电位则分别对应于 CV 曲线上前 3 对氧化还原峰所处的电位. 以上结果与充放电测试具有很好的一致性.

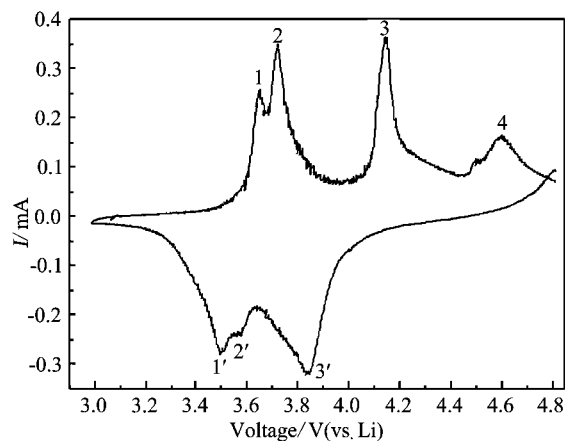


图 6  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  电极循环伏安曲线  
Fig. 6 Cyclic voltammograms of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  electrode

图 7 给出了  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  电极的交流阻抗测试图谱及其等效电路. 拟合的等效电路元件参数值如表 1 所列. 由图可见 3 种样品的阻抗谱都由高频区的容抗弧(偏离半圆是由于弥散效应使电极界面双电层偏离理想电容所致)和低频区的斜线( Warberg 阻抗,  $\text{Li}^+$  在材料中的固相扩散引起的)组成. 化成前, 高频区的容抗弧代表电化学反应过程的电荷传递阻抗, 此时脱锂过程尚未发生,

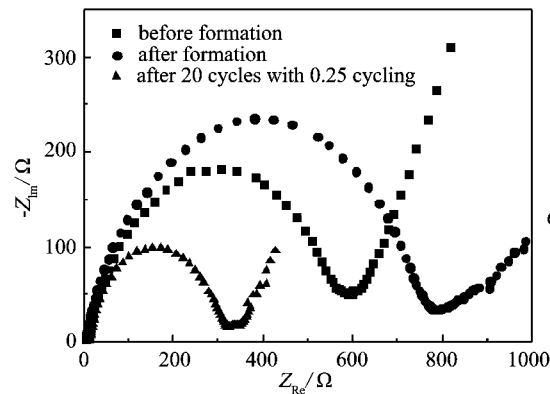


图 7  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  电极的交流阻抗图谱及其等效电路  
Fig. 7 Complex impedance diagrams of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  electrode and its equivalent circuit

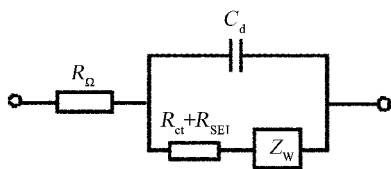
电荷电阻较大( $557.8\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). 化成后高频区的容抗弧增大, 可能是在电极表面形成了 SEI 膜的原因, 但没有出现新的容抗弧, 可认为是 SEI 膜的容抗弧与电荷传递的容抗弧合并的结果, 拟合得到的阻抗为  $764.3\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ . 0.25C 循环 20 次后, 由于形成的 SEI 膜部分被破坏, 结构比较疏松, 总阻抗减小到  $310\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ . 又因为电极中加入了导电剂乙炔黑, 所以与  $(R_{\text{ct}} + R_{\text{SEI}})$  相比,  $R_{\Omega}$  甚小. 电化学阻抗是电池内部阻抗的主要部分, 较小的阻抗有利于充放电过程中  $\text{Li}^+$  的嵌入和脱出. 如何降低电化学反应阻抗以提高倍率性能需要进一步研究.

表 1 交流阻抗谱拟合的等效电路参数  
Tab. 1 Parameter values of the equivalent circuit elements obtained by fitting EIS results

Equivalent circuit elements	$R_{\Omega} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$(R_{\text{ct}} + R_{\text{SEI}}) / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$n$
Before formation	5.796	557.8	0.7241
After formation	3.342	764.3	0.7614
After 20 cycles with 0.25C	12.42	310	0.7663

3 结 论

由球磨结合焙烧制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  基本能够满足锂离子电池正极材料的要求, 且比磷酸铁锂具有更高的比能量. 材料的电化学性能随充放电倍率的提高而下降. 0.1C 的首次放电比容量为  $150.6\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电电压在  $3.4\text{ V}$  之上的容量占 95% 以上. 材料具有较好的循环稳定性, 在 0.25C 和 0.5C 测试条件下, 经过 100 多个周期



$C_d$ -double layer capacitance,  $R_{\text{ct}}$ -electrochemical reaction resistance,  
 $R_{\Omega}$ -ohmic resistance of electrode system,  $Z_w$ -diffusion resistance,  
 $R_{\text{SEI}}$  resistance of SEI film,  $n$ -dispersion coefficient

的循环 容量保持率达到 87% 以上. 降低电化学反应电阻并在电极表面形成稳定的 SEI 膜对改善材料电化学性能至关重要 需要继续深入研究.

### 参考文献(References):

- [1] Padhi A K ,Nanhundaswamy K S ,Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochem Soc* , 1997 ,144( 1) : 1188-1194.
- [2] Barker J ,Saidi M Y ,Swoyer J L. A carbothermal reduction method for the preparation of electroactive materials for lithium ion application [J]. *J Electrochem Soc* , 2003 ,150( 6) : A684-A688.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Tang Anpin ,Wang Xianyou ,Yang Shunyi. 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: 3676-3678.
- [6] 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( 东北师范大学学报)* 2009 ,52: 100-103.
- [7] Chang Caixian ,Xiang Jiangfeng ,Shi Xixi ,et al. Rheological phase reaction synthesis and electrochemical performance of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$  cathode for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta* ,2008 ,53: 2232-2237.
- [8] Hou chungping( 侯春平) ,Yue min( 岳敏) . A novel cathode material lithium vanadium phosphate synthesized by liquid-phase sphericizing granulation [J]. *Acta Phys-Chim Sin( 物理化学学报)* 2007 23( 12) : 1954-1957.
- [9] Wang Long ,Zhang Linchao ,Ingo Lieberwirth ,et al. A  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  thin film with high rate capability as a cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications* 2009( Article in Press) .
- [10] 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.
- [11] Zhou Xuechou ,Liu Yongmei ,Guo Yonglang. 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: 261-264.
- [12] Patoux S ,Wurm C ,Morcrette M ,et al. A comparative structural and electrochemical study of monoclinic  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [J]. *J Power Sources* 2003( 119/121) : 278-284.
- [13] 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]. *Journal of Alloys and Compounds* ,2008 , 450: 499-504.
- [14] Jiang Tao ,Wang Chunzhong ,Chen Gang ,et al. Effects of synthetic route on the structure ,physical and electrochemical properties of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials [J]. *Solid State Ionics* 2009 ,180: 708-714.
- [15] Zhu Xianjun ,Liu Yunxia ,Geng Liangmei ,et al. Synthesis and characteristics of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Solid State Ionics* , 2008 ,179: 1679-1682.

## Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode Materials for Lithium Ion Battery

LIU Li-ying<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Hai-yan<sup>1</sup>, CHEN Lian<sup>3</sup>, ZHAI Yu-chun<sup>3</sup>

(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:** Cathode material  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  for Lithium-ion battery was synthesized by combination of ball milling and baking. Physical and electrochemical performances of as-prepared materials were characterized through XRD, EIS and galvanostatic cell cycling. The results show that the products were monoclinic  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  with well-developed crystal structure. At 0.1C, 0.25C and 0.5C, the initial discharge capacities were 150.6, 134.1 and 107.1  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. Capacity retention rates were 87.3% after 130 cycles at 0.25C and 87.2% after 105 cycles at 0.5C. Charge-discharge efficiencies were all above 80% and the average discharge voltage was higher. The  $\text{Li}^+$  inserted/deinserted processes from  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  were accompanied by clear two-phase changes. Charge-transfer resistance and SEI film impedance were main factors affecting rate properties.

**Key words:**  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ; cathode material; Li-ion batteries; ball milling; electrochemical performance