

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备及性能研究

陈红^{1,2}, 姜涛², 王春忠², 陈岗², 魏英进^{2*}

(1. 北华大学物理学院, 吉林 吉林 132013; 2. 吉林大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 应用碳热还原法制备了表面碳包覆的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料. X射线衍射、红外光谱和透射电镜表征样品的结构及形貌. 结果表明, 该合成样品为纯相的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体, 颗粒尺寸 100 nm 左右. 电化学阻抗谱测试表明, 该材料在 3.0~4.3 V 电位区间的锂离子扩散系数比它在 3.0~4.8 V 区间的高约 3 个数量级. 另外, 前者的电荷转移电阻也明显低于后者. 因而, 其循环性能也明显优于后者的循环性能.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; 电化学性质

中图分类号: TM911

文献标识码: A

目前商业化锂离子电池大多以 LiCoO_2 作为正极材料, 但钴的价格昂贵且有剧毒性, 因而限制了它的普及应用. 近些年来, 人们在开发新型锂离子电池正极材料过程中发现了一类聚阴离子型化合物. 此乃一系列含有四面体或者八面体阴离子结构单元 (XO_m)ⁿ⁻ (X = P、S、Mo 和 W) 的化合物之总称. 这些结构单元通过强共价键连成三维网络结构并形成更高配位的可由其他金属离子占据的空隙. 聚阴离子型材料具有比其它金属氧化物正极材料更高的充放电电压和更好的安全性能, 其中具有橄榄石结构的 LiFePO_4 ^[1] 和具有 NASICON 结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[2-5] 受到了科研工作者的广泛关注.

NASICON 结构 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有比 LiFePO_4 更高的锂离子扩散系数. 在 3.0~4.8 V 电位区间内, 该材料的理论嵌锂容量为 197 mAh/g, 对应于 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 当中的 3 个 Li^+ 离子全部从材料晶格中脱出. 而在充电截止电压为 4.3 V 时, 只有两个 Li^+ 离子可以脱出, 此时对应的理论容量为 132 mAh/g. 对于电极材料来说, 不同的充放电电压可能会表现出不同的电化学性能. 本文应用碳热还原方法制备了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料, 研究不同截止电压下的电化学性能及其电极过程的电化动力学机制.

力学机制.

1 实验

碳热还原法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: 将电池级 Li_2CO_3 、分析纯 NH_4VO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 以 3: 4: 6: 0.8 的摩尔比溶于无水乙醇, 放入行星式球磨机中球磨 12 h. 然后将混合物于 100 °C 烘干, 置于通有流动氮气的管式炉中, 320 °C 预处理 5 h, 脱除 NH_3 和 H_2O 等. 冷却后取出样品研磨, 压片, 再于同一气氛下 800 °C 焙烧 12 h, 随炉冷却至室温即得所需样品.

使用 AXS-D8 型 X 射线衍射仪 (铜靶, 日本理学) 作材料结构分析, 检测条件为 40 kV, 30 mA, 扫描速率 10°/min, 步长 0.02°. FTIR-480plusJasco 型傅立叶变换红外光谱仪作红外光谱测试. 透射电子显微镜 (日立, H-8100IV) 观察样品形貌.

充放电循环试验使用恒流充放电测试系统 (武汉兰电). 将合成样品做成正极材料, 以乙炔黑为导电剂, 聚偏氟乙烯 (PVDF) 为粘结剂, 按质量比 75: 10: 15 取量均匀混合后压在不锈钢集流体上, 然后放在真空烘箱中 120 °C 烘干. 以锂片作负极, 电解液为 1 mol·L⁻¹ $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (1: 1 by Vol.) 在充满氩气的手套箱中组装成模拟电池, 然后以 0.1 C 倍率在电压范围分别为 3.0~4.3

V 和 3.0 ~ 4.8 V 内作充放电测试. 交流阻抗测试使用 Zahner IM6e 型电化学工作站(德国),扫描频率范围 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^6$ Hz,正弦波振幅 5 mV.

2 结果与讨论

图 1 给出合成样品的 X 射线粉末衍射图谱. 图中出现的各个衍射峰都可以归结为单相的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 空间群为 $\text{P}21/\text{n}$, 晶胞参数分别为 $a = 0.8614 \text{ nm}$, $b = 0.8592 \text{ nm}$, $c = 1.2033 \text{ nm}$, $\beta = 90.1^\circ$, $V = 0.8907 \text{ nm}^3$, 结果皆与文献 [6] 报道一致. 其强而尖锐的衍射峰表明产物结晶性比较好. 另外, 在衍射图谱中没有发现任何与碳有关的杂相存在, 说明本文用蔗糖作碳源, 残留的热解碳是以无定形态存在的. 图 2 展示的是 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的红外图谱, 可把它分为两个区间: 一是 $450 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$, 另一个是从 $700 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$. 前者可指认为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体中 PO_4 四面体的弯曲振动模式,

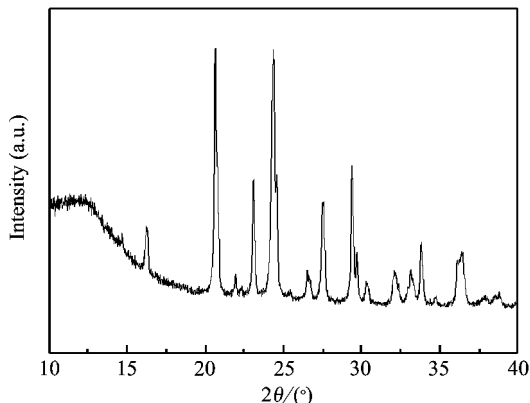


图 1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品的 X 射线粉末衍射图谱
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sample

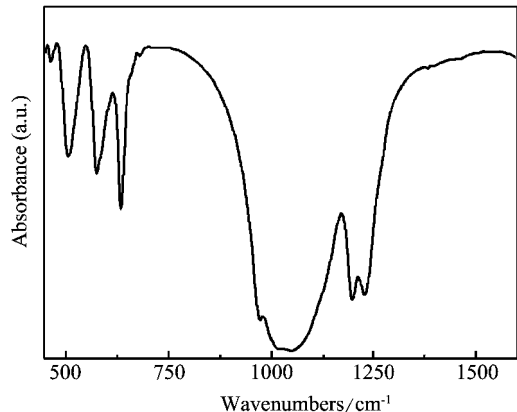


图 2 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品的红外图谱
Fig. 2 FTIR image of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sample

而后者则可归结为 PO_4 四面体的拉伸振动模式 [7].

图 3 为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 合成样品的透射电子显微镜形貌照片, 图中黑色区域和亮灰色区域分别代表 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粒子和无定型碳. 可以看出, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 由许多纳米粒子组成, 尺寸大约在 100 nm 左右, 并且这些粒子镶嵌在由蔗糖裂解产生的无定形碳组成的网状结构中, 有助于提高材料的电导率, 同时还可抑制 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粒子在热处理过程中的长大, 进而提高其电化学性能.

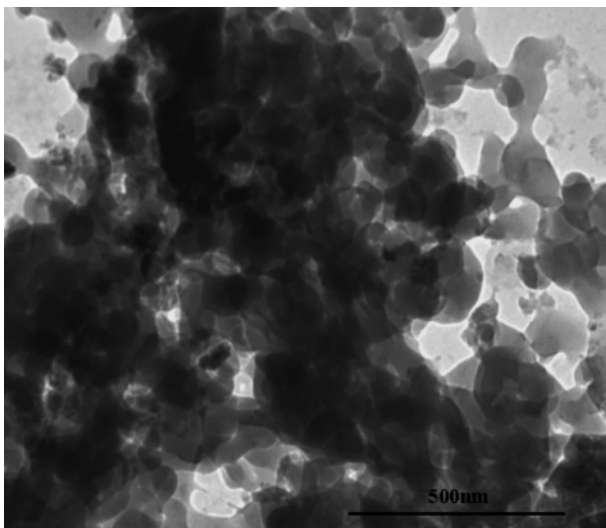


图 3 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品的透射电镜照片
Fig. 3 TEM image of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sample

图 4 给出以 0.1 C 倍率, 在 3.0 ~ 4.3 V 内电位区间 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的首次和第 20 次充放电曲线. 如图, 首次充放电出现 3 个明显的电压平台, 分别位于 3.6、3.7 和 4.1 V 附近, 可以认为锂离子的脱嵌也伴随着 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 电对的氧化/还原. 在这 3 个电位平台上, 其首次充电和放电容量分别为 126 mAh/g 和 124 mAh/g, 库仑效率为 98%. 当电池循环 20 次以后, 充、放电容量降至 119 mAh/g 和 118 mAh/g, 库仑效率仍然接近 100%, 说明该材料具有很好的电化学可逆性.

图 5 是该材料在 0.1 C 倍率下, 电位区间为 3.0 ~ 4.8 V 的首次及第 20 次的充放电曲线. 从充电曲线可以看到 4 个明显的电压平台, 分别位于 3.6、3.7、4.1 和 4.6 V 附近, 即如上面所述, 前 3 个电压平台伴随着 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 电对的氧化/还原, 而 4.6 V 左右的电压平台则对应于 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 电对. 与

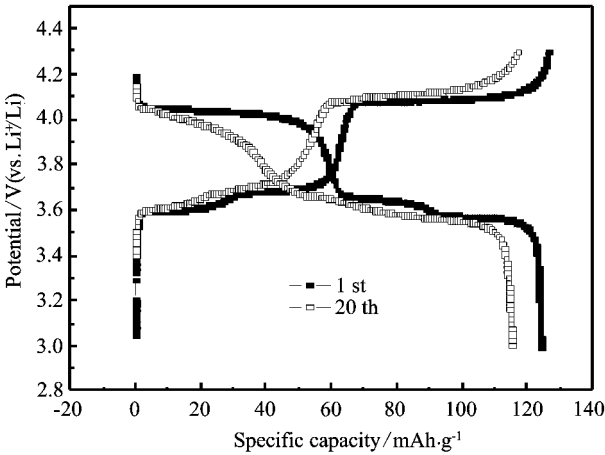


图 4 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品在 0.1 C 倍率 3 ~ 4.3 V 电位区间的首次及第 20 次的充放电曲线

Fig. 4 1st and 20th charge-discharge potential profiles of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ material at 3.0 V ~ 4.3 V range with 0.1 C rate

充电曲线相比,放电曲线比较平滑. 此处的首次充、放电比容量分别为 181 和 161 mAh/g, 库仑效率为 89%. 经过 20 次循环以后, 充电平台变得比较平滑且而不明显, 尤其是 4.6 V 左右的平台已经基本消失. 这说明在 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 化学式当中, 它的第 3 个 Li^+ 离子比前两个 Li^+ 离子更难脱出.

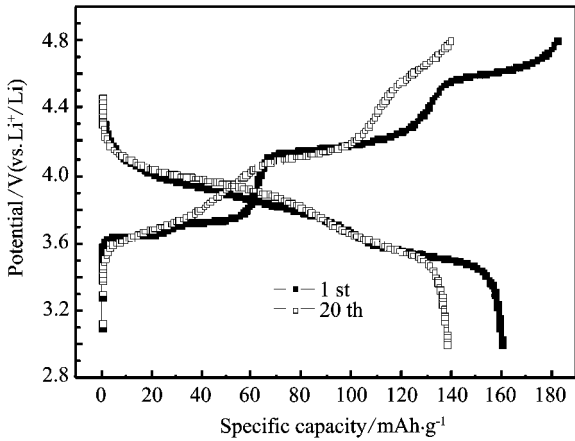


图 5 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品在 0.1 C 倍率 3 ~ 4.8 V 电位区间的首次及第 20 次充放电曲线

Fig. 5 1st and 20th charge-discharge potential profiles of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ material at 3.0 V ~ 4.8 V range with 0.1 C rate

图 6 给出的是 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 分别在 3.0 ~ 4.3 V 和 3.0 ~ 4.8 V 电位区间内的循环性能. 可以看出, 在 3.0 ~ 4.3 V 区间内材料的循环性能明显优于 3.0 ~ 4.8 V 的前 20 次循环, 前者的放电容量由

124 mAh/g 降为 116 mAh/g, 容量保持率为 93%. 而后的放电容量由 161 mAh/g 降为 122 mAh/g, 容量保持率仅为 76%.

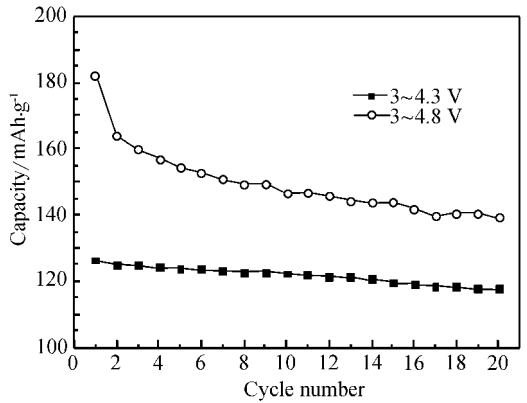


图 6 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品在不同充放电电压区间的循环曲线
Fig. 6 Cycling performance of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sample at two voltage ranges

图 7 给出 $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在不同充电状态下 ($x=0.4, 0.8, 1.2, 2.0$ 分别对应于充电至 3.6、3.7、4.1 和 4.6 V) 的交流阻抗图谱. 图中, 各条谱线形状基本相似. 一般而言: 1) 高频区的截距表示电池的体电阻, 包括接触电阻、电解液电阻以及隔膜电阻等. 2) 中频区的半圆表示电荷转移电阻及双电层电容. 3) 低频区的直线, 表示 Li^+ 离子在体材料中的扩散, 也就是 Warburg 阻抗. 如图 $x=0.4, 0.8$ 和 1.2 时, 该材料在中频区的电荷转移电阻并没有明显的变化. 而当 $x=2.0$ 时, 也就是第 3 个 Li 离子从材料中脱出的时候, 电池的电荷转移电阻明显增大. 这可能就是导致该材料在高充放电电位区间内循环性能变差的原因.

Li^+ 离子的电化学扩散系数可据下式计算^[8]:

$$D_{\text{Li}} = 0.5R^2T^2/(S^2n^4F^4C^2\sigma^2) \quad (1)$$

式中 R 表示气体常数, T 绝对温度, S 电极的表面积, n 代表转移的电荷数, F 法拉第常数, 而 σ 是 Warburg 因子, 可从下式求得:

$$Z_{\text{real}} = R_f + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (2)$$

图 8 展示了 $Z_{\text{real}} \sim \omega^{-1/2}$ 的线性拟合曲线, 依式 (2) 其斜率即为 σ . 结合式 (1)、式 (2) 算出该材料的锂离子扩散系数分别为 $1.28 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($x=0.4$)、 $4.80 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($x=0.8$)、 $1.26 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($x=1.2$) 和 $7.90 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($x=2.0$). 显然 $x=2.0$ 时, 材料的 Li 离子扩散系数大大低于前 3 个, 这势必造成 Li^+ 离子脱出困

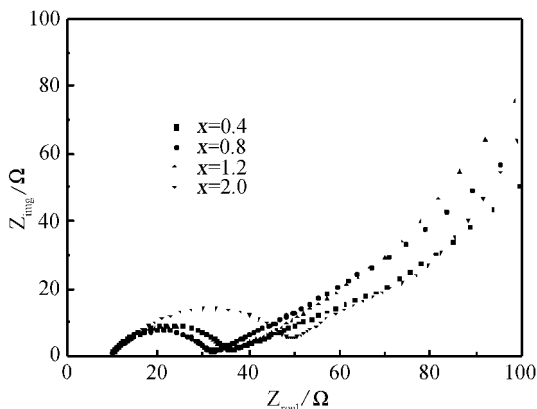


图 7 不同充电状态下 $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极的交流阻抗图谱

Fig. 7 Impedance spectra of the $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ at various states of charge

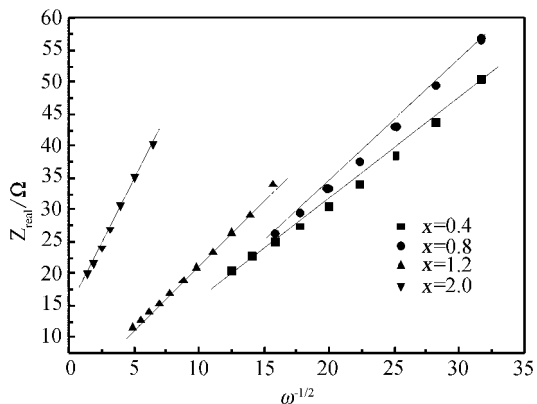


图 8 在不同充电状态下 $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 $Z_{\text{real}} \sim \omega^{-1/2}$ 线性拟合曲线

Fig. 8 Linear fitting of curves Z_{real} vs. $\omega^{-1/2}$ of the $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ material at various states of charge

难,从而降低材料的电化学性能.

3 结 论

合成了具有纳米尺寸的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料,在 3.0 ~ 4.3 V 电压区间内的循环性能最好.同时,

Li^+ 离子的扩散系数较高,大致范围在 $1.28 \times 10^{-8} \sim 1.26 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间.而在 3.0 ~ 4.8 V 电压范围内相应的循环性能较差.而且扩散系数也比前面的要低 3 个数量级,同时电荷转移电阻也急剧增大.

参考文献 (References) :

[1] Padhi A K ,Najundaswamy K S ,Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochem Soc ,1997 ,144: 1188-1194.

[2] Gaubicher J ,Wurm C ,Goward G ,et al. Rhombohedral form of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a cathode in Li-ion batteries [J]. Chem Mater 2000 ,12:3240.

[3] Ren M M ,Zhou Z ,Li Y Z ,et al. Preparation and electrochemical studies of Fe-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Power Sources , 2006 ,162:1357.

[4] Huang H ,Yin S C ,Kerr T ,et al. Nanostructured composites: A high capacity fast rate $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /carbon cathode for rechargeable lithium batteries [J]. Adv Mater 2002 ,14:1525.

[5] Yin S C ,Grondy H ,Strobel P ,et al. Charge ordering in lithium vanadium phosphates: Electrode materials for lithium-ion batteries [J]. Chem Soc 2003 ,125:10402.

[6] Fu P ,Zhao Y M ,Dong Y Z ,et al. Synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with high performance by optimized solid-state synthesis routine [J]. Power Sources 2006 ,162:651.

[7] Burba C M ,Frech R. Vibrational spectroscopic studies of monoclinic and rhombohedral $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. Solid State Ionics 2007 ,177:3445.

[8] Liao X Z ,Ma Z F ,Gong Q ,et al. Low-temperature performance of LiFePO_4/C cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte [J]. Electrochem Commun 2008 , 10:691-694.

Preparation and Characterizations of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathode Material for Lithium Ion Batteries

CHEN Hong^{1 2}, JIANG Tao², WANG Chun-zhong², CHEN Gang², WEI Ying-jin^{2*}

(1. College of Physics, Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: The carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ was prepared by carbothermal reduction method. The structural and morphological properties of the material were studied by X-ray diffraction, FTIR and transmission electron microscopy. The synthesized material was a pure phase of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, with the particle size of about 100 nm. The values of Li ion diffusion coefficient of the material in the potential window of 3.0 ~ 4.3 V were nearly 3 orders larger than those in 3.0 ~ 4.8 V. In addition, the charge-transfer resistances in 3.0 ~ 4.3 V were much smaller than those in 3.0 ~ 4.8 V, leading to apparent improvement in cycling performance. This was mainly attributed to the smaller charge transfer resistance and higher Li^+ diffusion coefficients in the narrower potential window.

Key words: lithium-ion batteries; cathode materials $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; electrochemical properties