

不同碳源对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合正极材料性能的影响

刘开源, 黄建书, 杨立*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 以甲基纤维素、壳聚糖及葡萄糖分别作为碳源, 应用碳热还原法合成正极 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料. XRD、SEM 等方法分析、表征材料的结构、形貌和电化学性能. 结果表明, 碳源的选择对产物的比容量、循环寿命和倍率性能等均有较大的影响. 以甲基纤维素为碳源制备的单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料具有较好的电化学性能, 在 3.0~4.5 V 0.2 C 倍率下, 其初始容量为 130.6 mAh·g⁻¹, 30 次循环后放电比容量仍可达到 108 mAh·g⁻¹.

关键词: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; 正极材料; 碳源

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

聚阴离子型化合物是一系列含有四面体或者八面体阴离子结构单元 $(\text{XO}_m)^{n-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$) 的化合物的总称. 该类材料具有晶体框架结构稳定, 充放电电压平台灵活可控等突出优点, 是非常有潜力的新型锂二次电池正极材料. 其中以 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 为代表的钒系聚磷酸盐近年来逐渐成为研究的热点^[1-7].

钒是价态多变的过渡金属元素, 成本较低, 安全性高. 单斜结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在完全脱锂的情况下理论比容量可以达到 197 mAh·g⁻¹, 而在实际应用的 3.5~4.5 V 电压范围内, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 脱嵌 2 个锂离子, 理论比容量 133 mAh·g⁻¹^[8]. 但是由于晶格中的金属离子间隔较远, 导致电子的迁移率减小, 使得该材料的电子导电率较低, 从而极大地影响其性能. 如于材料中掺入一定量的碳, 即可提高材料的导电性. Zhou 等用一步固相合成法或溶胶凝胶法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 并在材料中掺入一定量的碳, 得到了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料. 与纯相的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相比, 复合材料循环寿命和倍率性能均有一定程度提高^[9-10]. 与乙炔黑等碳源相比, 含碳有机物热解时, 碳化过程较平稳, 更容易形成结构紧凑, 颗粒均匀的碳, 有利于提高材料电化学性能^[6]. 本文分别选用甲基纤维素 (methyl

cellulose)、壳聚糖 (chitosan)、葡萄糖 (glucose) 为碳源, 碳热还原法得到了单斜结构的正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. 应用 XRD、SEM、充放电循环、交流阻抗等方法分别表征、测定材料的结构形貌以及不同碳源对材料性能的影响.

1 实验部分

1.1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料制备

按化学计量比将 V_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Li_2CO_3 依次加入去离子水中, 于 80 °C 下恒温磁力搅拌, 待悬浊液澄清后分别加入定量的不同碳源, 继续搅拌至生成凝胶, 转入烘箱中 70 °C 干燥 5 h. 将烘干后的样品置于管式炉中 350 °C (N_2 气氛) 处理 4 h 后自然冷却至室温, 球磨 2 h 后再放入管式炉 800 °C (N_2 气氛) 焙烧 6 h, 即成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品.

为表述方便, 分别将使用甲基纤维素、壳聚糖、葡萄糖作为碳源制备的材料标记为样品 A、B、C.

1.2 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料表征

使用 BRUKER-AXS 型全自动 X 射线衍射仪 (德国 BRUKER 公司 $\text{CuK}\alpha$, 扫描范围 10°~70°, 扫描速率 6.0°/min) 和 JEOL JSM-7401F 扫描电子显微镜 (日本 JEOL 公司) 表征材料形貌和结构.

PE 2400 II 型元素分析仪 (美国 Perkin Elmer 公司) 分析样品中碳元素的质量分数.

1.3 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的电化学性能测试

工作电极制备:将上述合成的样品与导电剂乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 80: 10: 10 (by mass) 共混于 1-甲基-2-吡咯烷酮中,搅拌成均匀浆料,涂布于铝箔上,置于真空干燥箱在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h. 以金属 Li 作为对电极,电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{MC} + \text{DEC}$ (1: 1: 1, by Vol.),隔膜为 Whatman GF/A,在充满氩气的手套箱 (MBRAUN) 中组装成 CR2016 电池. 使用武汉 LAND 测试系统作恒电流充放电测试,电压范围 3.0 ~ 4.5 V,1 C = 140 mAh $\cdot \text{g}^{-1}$. 使用 CHI604b 电化学工作站 (上海辰华仪器公司) 循环伏安和交流阻抗测试,扫描速率 0.1 mV $\cdot \text{s}^{-1}$,电压范围 3.0 ~ 4.5 V,交流阻抗测试频率范围 0.01 ~ 100 kHz.

2 结果与讨论

图 1 为样品 A、B、C 的 X 射线衍射图谱. 可以看出,3 种样品的衍射峰位置基本相同. 经与标准卡 (ICSD #96962) 对照,可知所得样品为单斜结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. 元素分析测试表明 A、B、C 3 种样品中的碳含量分别为 2.65%、8.46% 和 3.92%. 此外,3 种样品的谱线均未出现残留的碳峰,说明碳以无定形态存在于材料之中,这种结合有利于增强材料的电子导电能力,且对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构无明显影响.

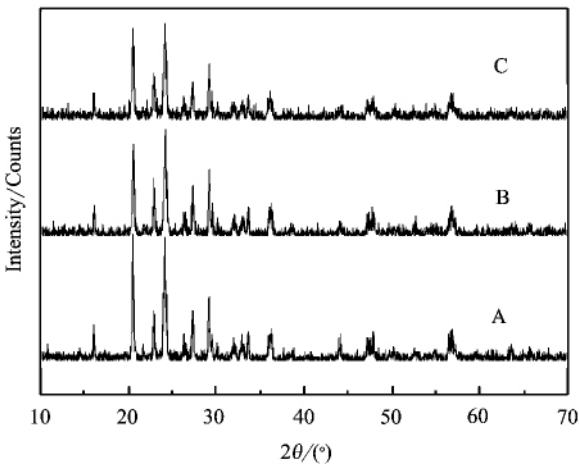


图 1 3 种 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品 (A、B 和 C) 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of three $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ samples (A, B and C)

由图 2 扫描电镜照片可以看到,3 种 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品均呈现不规则形状,颗粒分布较均匀,平均粒径约 1 μm . 无定形的碳有小部分附着在 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 表面,大部分则分散在晶体之间. 其中,样品 A、B 的碳颗粒较大,且有明显的团聚现象,而样品 C 的碳颗粒较小,分布较均匀. 这可能是由于样品 A、B 制备时采用的碳前驱体分别是甲基纤维素和壳聚糖,二者均属于多分子聚合物,其

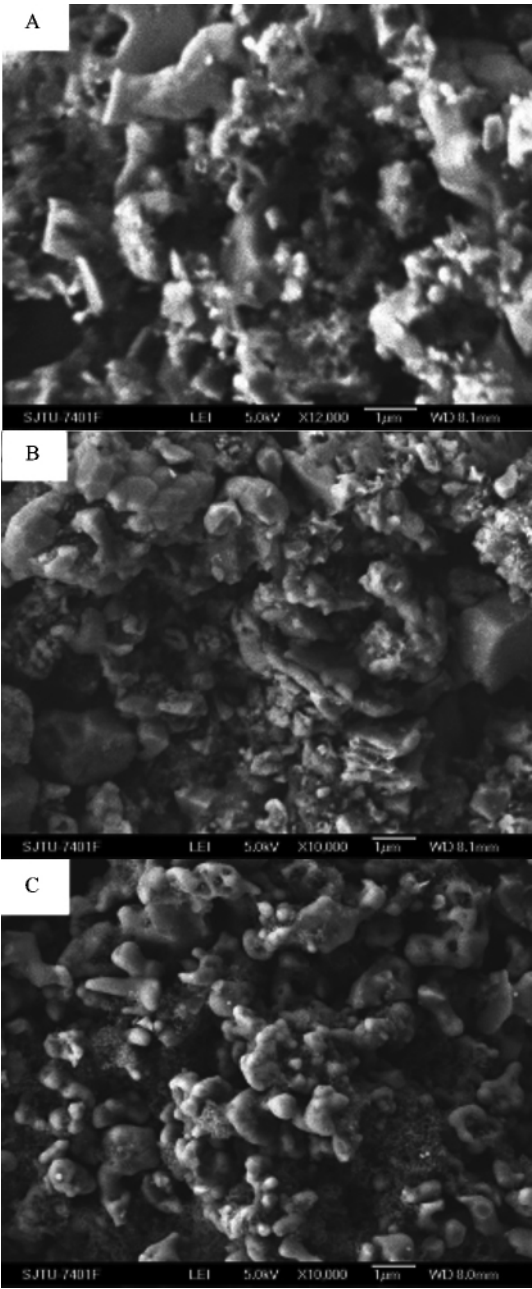


图 2 3 种 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品 (A、B 和 C) 的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of three $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ samples (A, B and C)

聚合结构在生成凝胶的过程中在一定程度上被保留,因而 800 °C 热处理时生成的碳也相应地较为集中,呈现团聚状态;而样品 C 使用的葡萄糖是单分子化合物,在形成凝胶的过程中分散较充分,热解过程形成的无定形碳也较为分散。

图 3 是分别以样品 A、B、C 组装好的电池经过 12 h 静置后的交流阻抗图谱。图中最左端靠近原点的起点表征电池本体阻抗(欧姆电阻),半圆表示电荷转移的阻抗(界面电阻),低频区出现的斜线表示锂离子扩散至 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶格的阻抗(Warburg 阻抗)。从图中可以看出,由样品 A、B 和 C 组成电池的本体阻抗相互接近,均在 $10\ \Omega$ 以内。界面电阻随碳源不同而有所差别。样品 A、B 的界面电阻均在 $40\ \Omega$ 左右,而样品 C 的界面电阻较大,约为 $250\ \Omega$,说明后者电荷在通过 SEI(固体电解质界面)膜进入电极活性材料主体的阻力较大。

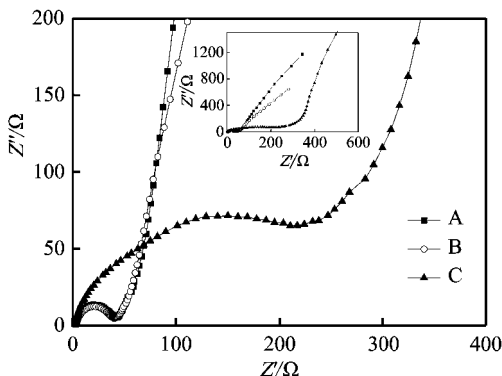


图 3 3 种 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品(A、B 和 C) 充电之前的交流阻抗测试图谱,插图示意 3 条曲线的走向趋势

Fig. 3 Impedance spectra of three $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ samples (A, B and C) before charge/discharge

图 4 为样品 A、B、C 在 $3 \sim 4.5\ \text{V}$ 范围内, $0.2\ \text{C}$ 倍率下的首次充放电曲线。如图 3 个样品的充电曲线均在 3.61 、 3.69 、 $4.1\ \text{V}$ 附近出现明显的电压平台,其中 3.61 和 $3.69\ \text{V}$ 两个平台对应于 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 电对的氧化还原反应,在这个过程中第 1 个 Li^+ 分两步完成脱嵌,而 $4.1\ \text{V}$ 的平台则完成了第 2 个 Li^+ 的脱嵌。此前后两个 Li^+ 脱嵌的理论充电比容量约为 $133\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ [5]。放电过程中,样品 A 的平台宽度基本不变,而样品 B、C 的平台宽度则有所缩小且下降明显,其放电比容量和库仑效率也相应降低。数据表明,三者(A、B、C)的首次充电比容量依次为 144.1 、 127.6 和 $116.2\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,

首次放电比容量分别为 130.6 、 113.1 和 $103.3\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次循环的库仑效率各为 90.7% 、 88.6% 和 88.9% 。

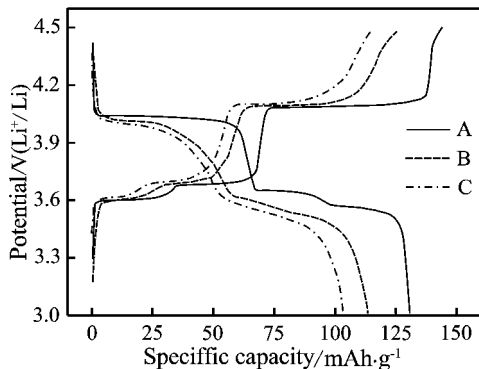


图 4 3 种 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品(A、B 和 C) 在 $0.2\ \text{C}$ 倍率下的首次充放电曲线

Fig. 4 First charge/discharge curves at $0.2\ \text{C}$ of three $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ samples (A, B and C)

图 5 示出由样品 A、B、C 组成的电池经过交流阻抗测试之后,在 $0.2\ \text{C}$ 倍率下, $3 \sim 4.5\ \text{V}$ 电位区间内循环 30 周的放电曲线。可以看出,3 种样品放电的初始容量均较高,首次放电比容量分别为 130.6 、 113.1 和 $103.3\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。第 2 次循环以后,库仑效率均回升到 94% 以上,10 次循环以后库仑效率稳定在 98% 以上,容量无明显衰减。30 次循环后的容量分别为 108 、 109 和 $87.9\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,且容量保持率较高。

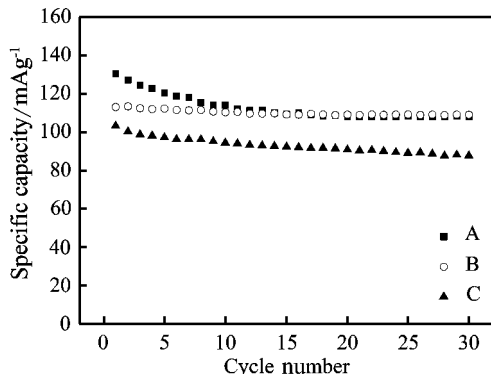


图 5 3 种 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品(A、B 和 C) 在 $0.2\ \text{C}$ 倍率下的循环性能曲线

Fig. 5 Cycling performances of three $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ samples (A, B and C) at $0.2\ \text{C}$

图 6 为 3 种样品在 $1\ \text{C}$ 倍率下, $3 \sim 4.5\ \text{V}$ 电位区间内的首次充放电曲线。充放电之前,先以 0.2

C 倍率对待测电池完成 1 次充放电循环,以使电池活化. 与图 4 相比,1 C 倍率下平台变得不明显,尤其是样品 C 平台几乎消失. 而且,对应的充放电容量也有不同程度的下降. A、B、C 样品的首次放电比容量分别为 114.8 、 98.0 和 50.9 mAh g^{-1} ,首次库仑效率分别为 92.2% 、 92.2% 和 67.0% . 其中,样品 C 的容量衰减最为严重,其第 1 个循环的放电比容量就已降至 $50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,说明该样品在 1 C 倍率下难以充分实现充放电.

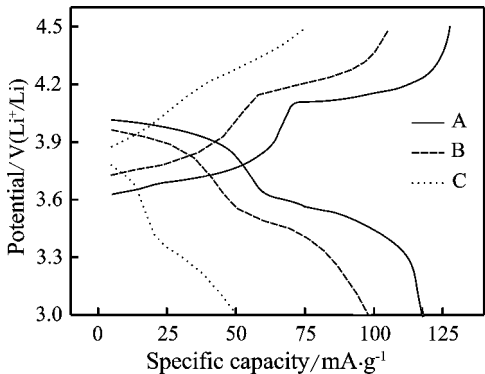


图 6 3 种 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品(A、B 和 C)在 1 C 倍率下的首次充放电曲线

Fig. 6 First charge/discharge curves of three $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ samples (A, B and C) at 1 C

图 7 为样品 A、B、C 在 1 C 倍率下 50 次循环的放电曲线. 与 0.2 C 倍率相比,1 C 充放电初始循环的库仑效率较低,容量衰减较快,此时电池内部需要一个适应大电流的过程,建立新的平衡. 这一下降趋势在 10 次循环之后逐渐趋于稳定,库仑效率也回升到 98% 以上. 在 50 次循环中,A、B 的容量保持率较高,50 次循环之后仍有超过 $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,其中样品 A 的放电比容量为 $95 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 84% . 而样品 C 的容量只剩下 $40 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右. 另者,将 1 C 倍率经 50 次充放电循环之后的电池作交流阻抗测试(见图 8),发现 A、B、C 3 种电池在充放电后本体电阻变化不大,而界面电阻则成倍增长.

导致上述变化的原因,可能是充放电过程中材料的脱落、粉化,使得材料与集流体间接触不良,此外 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料本身所具有的 NASICON 结构也造成它的电子导电率较差^[11]. 这些因素综合起来使得样品的电阻较大,锂离子扩散速

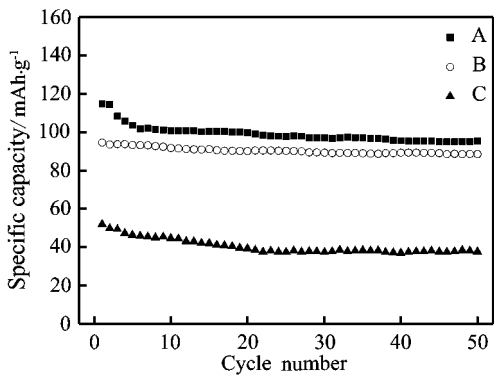


图 7 3 种 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品(A、B 和 C)在 1 C 倍率下的循环性能曲线

Fig. 7 Cycling performances of three $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ samples (A, B and C) at 1 C

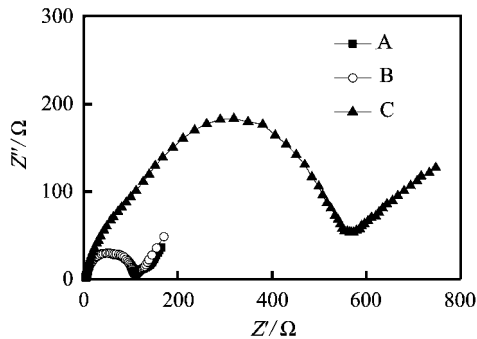


图 8 3 种 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品(A、B 和 C)在 1 C 倍率充放电循环 50 次后的交流阻抗图谱

Fig. 8 Impedance spectra of three $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ samples (A, B and C) after charge/discharge 50 cycles at 1 C

率较慢,无法适应大的电流^[12]. 界面电阻最大的 C 样品,其 1 C 倍率循环充放电性能最差;而阻抗性能相近的 A、B 样品的电化学行为表现也比较接近,说明导电性和电池性能有相关性.

3 结 论

V_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Li_2CO_3 为原料,分别以甲基纤维素、壳聚糖、葡萄糖为碳源在以碳热还原法合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料中,碳以无定形态分散于 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体表面和晶体之间. 不同碳源对合成材料的电化学性能之影响,具体表现在电池界面电阻和充放电循环中容量保持能力的差异. 其中以甲基纤维素为碳源制得的材料性能较好,由含碳量为 2.65% 的 A 样品组装的电池,在 0.2 C 倍率下首次放电容量达到 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,为理论容量的 92.9% . 在 1 C 倍率下经 50 次循环后仍可达到 $95 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量,界面电阻在 100Ω 以下.

参考文献(References):

- [1] WANG J, LIU J, YANG G, et al. Electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material using a novel carbon source[J]. *Electrochimica Acta* 2009, 54: 6451-6454.
- [2] GUO X D(郭孝东), ZHONG B H(钟本和), TANG Y(唐艳), et al. Synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by calcination under the carbon protection[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报) 2009, 23:701-704.
- [3] YU F, ZHANG J, YANG Y, et al. Preparation and electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material by spray-drying and carbothermal method[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2009:1-6.
- [4] ZHENG J C, LI X H, WANG Z X, et al. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material synthesized by chemical reduction and lithiation method[J]. *Journal of Power Sources* 2009, 189:476-479.
- [5] JIANG Linlin(姜霖琳), TIAN Yanwen(田彦文), LIU Liying(刘丽英), Preparation of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by carbothermal reduction method[J]. *Journal of Materials and Metallurgy* (材料与冶金学报) 2006, 2:115-119.
- [6] YING Jierong(应皆荣), GAO Jian(高剑), JIANG Changyin(姜长印), et al. Preparation and characterization of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报) 2006, 21:1097-1102.
- [7] HOU Chun-Ping(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.
- [8] Yang Gai, Ying Jierong, Gao Jian, et al. Research progresses on vanadium-based polyanion-type compounds electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) 2008, 37:936-940.
- [9] Zhou X, Liu Y, Guo Y. Effect of reduction agent on the performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ positive material by one-step solid state reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 10:062.
- [10] Fu Peng, Zhao Yanming, An Xiaoning, et al. Structure and electrochemical properties of nanocarbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ prepared by sol-gel method[J]. *Electrochimica Acta* 2007, 52:5281-5285.
- [11] SHI Zhicong(施志聪), YANG Yong(杨勇). Progress in polyanion-type cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Progress in Chemistry* (化学学报) 2005, 17:604-614.
- [12] SONG Huaihe(宋怀河), YANG Shubin(杨树斌), CHEN Xiaohong(陈晓红). Factors affecting lithium ion battery performance of high-rate charge and discharge[J]. *Chinese Journal of Power Sources* (电源技术) 2009, 33:443-449.

Effects of Different Carbon Sources on Performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Composite Cathode Materials

LIU Kai-yuan, HUANG Jian-shu, YANG Li*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials were prepared by carbothermal reduction method, with methyl cellulose, chitosan (crab shells) or glucose anhydrous as carbon sources, respectively. The crystal structures, morphologies and the electrochemical performances were characterized by XRD, SEM and electrochemical measurement. The XRD patterns show that the samples obtained at 800 °C for 6 h have a pure monoclinic structure, which indicates that the carbon exists in amorphous phase. Electrochemical measurements show that the difference of carbon sources has a significant influence on the electrochemical properties of the materials. The $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ with methyl cellulose as the reduction agent has the best electrochemical performance. In the voltage range of 3.0 ~ 4.5 V and at 0.2 C (1 C = 140 mAh · g⁻¹), the initial discharge specific capacity reached 130.6 mAh · g⁻¹, and maintained 108 mAh · g⁻¹ after 30 cycles, even after 50 cycles at 1 C, the specific capacity were still more than 90 mAh · g⁻¹.

Key words: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; cathode materials; carbon sources