

文章编号:1007-2985(2010)06-0086-04

LiVOPO₄/C 的溶液沉积-热解法制备与表征*

熊利芝¹, 梁 凯², 侯 慧³, 何则强^{1,2}

(1. 生态旅游应用技术湖南省重点实验室, 湖南 吉首 416000; 2. 吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首 416000;
3. 湖南省湘西州民族中学, 湖南 吉首 416000)

摘 要:以 LiVOPO₄、蔗糖为原料, 采用溶液沉积-热解法制备了 LiVOPO₄/C 复合材料。采用热重与差热分析、X-射线衍射分析、扫描电镜分析以及电化学测试等手段对 LiVOPO₄/C 的微观结构、表面形貌和电化学性能进行了研究。结果表明: 蔗糖热分解后在 LiVOPO₄ 颗粒的表面包覆形成了一层多孔碳; 多孔碳可以有效阻止 LiVOPO₄ 颗粒的聚集, 增加电极的导电面积, 降低电池极化, 改善 LiVOPO₄ 的电化学性能; 与 LiVOPO₄ 粉末相比, LiVOPO₄/C 具有更高的可逆容量、更稳定的循环性能。

关键词: LiVOPO₄; 碳; 包覆

中图分类号: O611.4

文献标志码: B

目前, 由于晶体结构稳定、热稳定性好、安全性能优异等突出优点, 以 LiFePO₄ 为代表的聚阴离子型化合物作为第 3 代动力型和储能型锂离子电池正极材料已经引起人们的广泛关注^[1-2]。与 Fe 相比, 过渡金属元素 V 价态丰富, 化学性质活泼多样。它既可以与锂和磷酸根等结合生成聚阴离子型化合物, 还可先与氧结合, 再以钒氧离子的形式与锂和磷酸根等结合。因此, 钒的聚阴离子型化合物电池材料具有很大的研究空间^[3]。目前文献报道的钒的聚阴离子型化合物电池材料主要是磷酸盐, 如 Li₃V₂(PO₄)₃^[4-5], LiVPO₄F^[6-7], VOPO₄, LiVOPO₄ 等^[10-16]。其中正交晶系的 LiVOPO₄ 属 Pnma 空间群, 晶体结构类似于 β-VO₂O₄, VO₆ 八面体与 PO₄ 四面体交错共顶连接。Li⁺ 在 β-LiVOPO₄ 中的脱嵌通过 V⁴⁺/V⁵⁺ 氧化还原电对来实现, 即 LiV⁴⁺OPO₄ ⇌ V⁵⁺OPO₄ + Li⁺ + e⁻。LiVOPO₄ 理论比容量高达 159 mAh/g, 充电和放电电压高达 4.0 V 和 3.7 V, 成为 LiFePO₄ 正极材料的有力竞争者之一。

J. Ganbicher 等^[10]采用电化学合成法得到了 Li_{0.92}VOPO₄, 发现其 C/50 时的可逆容量达到 80 mAh/g, 但随着充放电电流密度的增大, 可逆容量显著下降。T. A. Kerr 等^[11]研究了 α-LiVOPO₄ 的电化学性能, 发现其 C/10 放电容量超过 100 mAh/g, 而且 100 次循环后容量衰减不大。Barker J 等^[12]采用碳热还原法制备了 β-LiVOPO₄。研究表明, β-LiVOPO₄ 晶体为正交晶系, 颗粒之间形成了相互交错的三维网络结构。碳热还原法得到的 β-LiVOPO₄ 在 C/20 和 C/40 放电时的可逆容量分别达到 120 和 135 mAh/g。B. M. Azmi^[13]采用浸渍法制备了正交相 LiVOPO₄, 发现通过球磨处理和优化粘结剂的含量, LiVOPO₄ 的电化学性能明显改善。C/50 和 1C 放电时 LiVOPO₄ 的可逆容量分别可以达到 130 和 60 mAh/g。笔者^[14-15]以 LiOH·H₂O、NH₄VO₃、H₃PO₄ 和柠檬酸为原料, 采用溶胶-凝胶法合成了 LiVOPO₄。0.1 C 充放电时 LiVOPO₄ 的首次放电比容量达到 137.1 mAh·g⁻¹, 首次充电比容量达 146.1 mAh·g⁻¹, 充放电效率高达 93.8%。经 80 次循环后 LiVOPO₄ 的放电容量保持在 130.4 mAh·g⁻¹, 占初始放电容量 95.1%, 平均每次循环的容量损失仅为 0.061%。Y. Yang 等^[16]采用交流阻抗和密度泛函理论计算对三斜晶系的 LiVOPO₄ 进行了研究, 认为极低的电子导电性是导致其电化学活性差的主要原因。M. M. Ren 等^[17]采用溶胶-凝胶法制备了 β-LiVOPO₄, 研究了 β-LiVOPO₄/RuO₂ 复合材料的电化学性能, 结果表明, RuO₂ 增加了电极的电子导电性提高了锂离子在电极中的扩散系数, 改善了 β-LiVOPO₄ 的电化学性能。

可以看出, 不同研究者采用不同的制备方法得到的 LiVOPO₄ 的结构和性能(特别是倍率性能)都有一定的差别, 且实用化有一定的距离。如何对 LiVOPO₄ 进行改性, 以提高其循环性能特别是高倍率性能是目前 LiVOPO₄ 研究的重点。笔

* 收稿日期: 2010-07-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20873054); 国家高技术研究发展计划(863 计划)重点项目子课题; 湖南省教育厅科学研究项目(10A098); 生态旅游应用技术湖南省重点实验室开放基金项目(10stlvzd06)

作者简介: 熊利芝(1974-), 女, 湖南益阳人, 生态旅游应用技术湖南省重点实验室讲师, 博士, 主要从事能源材料和催化材料研究。

者采用溶胶-凝胶法制备 LiVOPO₄, 然后用有机碳源蔗糖通过溶液沉积-热解法对 LiVOPO₄ 进行包覆, 得到 LiVOPO₄/C 复合材料, 并将其作为锂离子电池正极材料, 研究其电化学性能。

1 实验部分

1.1 LiVOPO₄/C 的制备

参照文献[14]制备 LiVOPO₄ 前躯体。称取等物质的量的分析纯 LiOH·H₂O, NH₄VO₃, H₃PO₄ 和柠檬酸。分别将 LiOH·H₂O, NH₄VO₃ 和柠檬酸溶于温水得到水溶液, 然后将各水溶液与 H₃PO₄ 混合。混合溶液置于恒温加热磁力搅拌器上于 80 ℃ 左右形成蓝色凝胶。凝胶 105 ℃ 真空干燥 10 h 得到蓝色干凝胶(LiVOPO₄ 前躯体)。将此前躯体在强烈搅拌下加入一定浓度的蔗糖水溶液中, 于 80 ℃ 维持搅拌至近干后放入到管式炉中 400 ℃ 在惰性气氛下预烧 2 h, 然后再升温至 650 ℃ 保温 10 h, 随炉冷却, 得到 LiVOPO₄/C 复合材料。

1.2 LiVOPO₄/C 的表征

采用 X 射线衍射(XRD)对 LiVOPO₄/C 样品进行物相和结构分析; 采用扫描电镜(SEM)研究 LiVOPO₄/C 样品的微观形貌。

将 80% 的样品、10% 的乙炔黑和 10% 的聚偏二氟乙烯(PVDF)溶解在溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中形成浆料。将浆料均匀涂在铝箔上, 涂层的厚度约为 100 μm。将涂好的电极片裁剪成面积为 1 cm² 的工作电极, 在 120 ℃ 下真空干燥 12 h 备用。测试电池采用常规的扣式电池, 以金属锂箔为对电极, 1.0 mol·L⁻¹ LiPF₆ 的 EC-DMC(体积比为 1:1)溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中装配而成。所有的电化学测试在电化学综合测试系统上完成。

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射分析

图 1 为样品的 X-射线衍射图。从图 1 可以看出, 未包覆 LiVOPO₄ 样品的射线衍射图上出现了十分尖锐的衍射峰, 各衍射峰的峰位与 JCPDF 标准卡片(No. 72-2253)所对应的衍射峰完全一致, 没有杂质峰的出现。表明样品为纯的 LiVOPO₄ 样品。而 LiVOPO₄/C 样品的 X-射线衍射图的各衍射峰的峰位与纯 LiVOPO₄ 样品的衍射峰位置一致, 只是各衍射峰的强度有所降低。表明碳的包覆并没有改变 LiVOPO₄ 样品的结构, 但抑制了 LiVOPO₄ 样品颗粒的长大。导致这种现象的原因可能是由于蔗糖热解过程中产生的碳包覆在 LiVOPO₄ 颗粒表面, 防止 LiVOPO₄ 颗粒的团聚。同时在碳包覆 LiVOPO₄ 样品的 X-射线衍射图中看不到碳的衍射峰, 可能是由于包覆材料中碳的含量太少或者晶形太差的缘故。

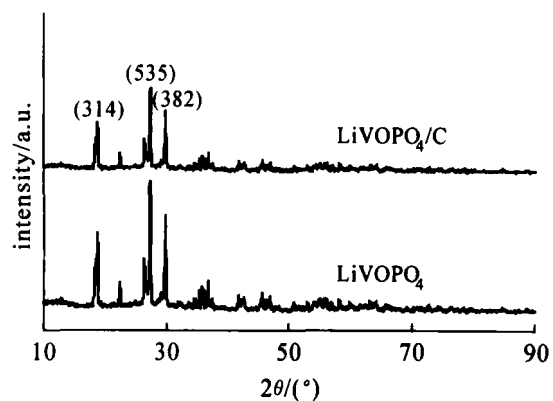


图 1 样品的 X-射线衍射图

2.2 电镜扫描分析

图 2 为 LiVOPO₄ 和 LiVOPO₄/C 的扫描电镜图。从图 2 可以看出: 包覆前后 2 个样品都由很多小颗粒团聚而成, 但相比而言, LiVOPO₄/C 样品颗粒的平均粒径也比 LiVOPO₄ 样品稍小, 与从 XRD 得到的结论一致。这表明由于碳的引入, 有效地抑制了 LiVOPO₄ 样品颗粒的生长。颗粒尺寸越小, 锂离子的扩散路径越短^[18], LiVOPO₄ 表面包覆一层导电的碳后将增加电极颗粒之间的导电性, 降低电池极化, 因此 LiVOPO₄/C 可望具有比 LiVOPO₄ 更好的电化学性能。

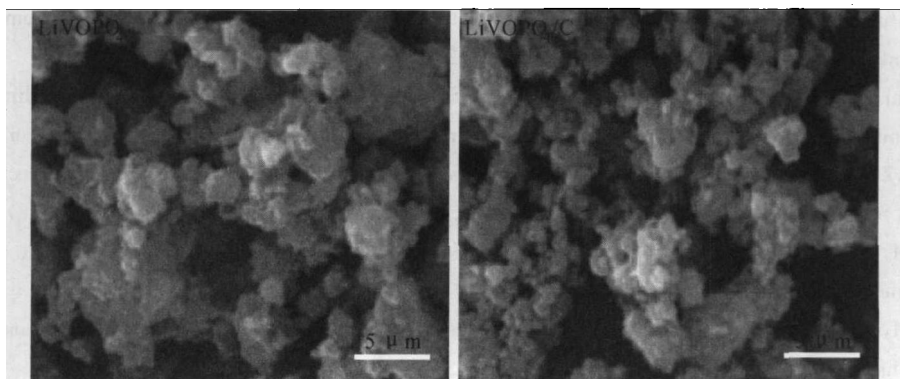


图 2 样品的扫描电镜

2.3 LiVOPO_4/C 的电化学性能

图 3 为样品的首次充放电曲线。充放电电压区间为 3.5~4.4 V, 电流倍率为 0.1 C (16 mA/g)。从图 3 可以看出, LiVOPO_4 的充放电平台在 3.9 V 左右, 首次放电容量达到 $137.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 占其理论放电容量 ($159 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 86.2%; 首次充电容量为 $146.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 因此首次循环的库仑效率达到 93.8%。而包覆碳后, LiVOPO_4/C 的首次放电容量达到 $137.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次充电容量为 $147.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次库仑效率达到 94.2%, 而充放电平台基本不变。说明 LiVOPO_4 包覆前后具有相同的电化学机理。

图 4 为样品的循环性能曲线。充放电电压区间为 3.5~4.4 V, 电流倍率为 0.2 C (32 mA/g)。经 80 次循环后 LiVO

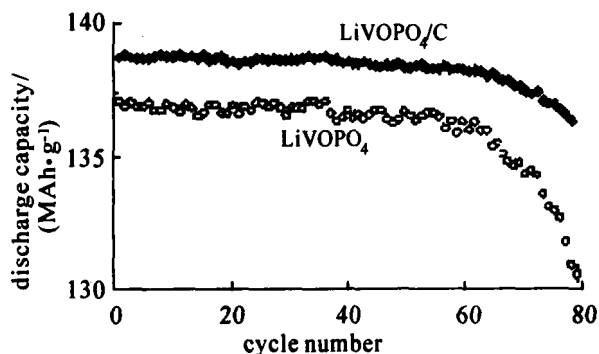


图 4 样品的循环性能

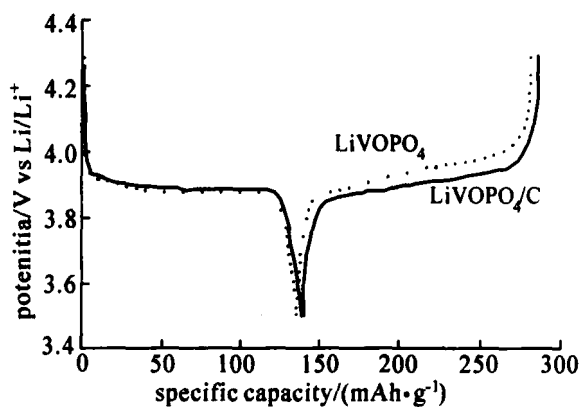


图 3 样品的首次充放电曲线

PO_4 的放电容量保持在 130.4 mAh/g , 占初始放电容量 95.1%, 平均每次循环的容量损失为 0.061%。而同样条件下, 经 80 次循环后 LiVOPO_4/C 的放电容量保持在 136.0 mAh/g , 占初始放电容量 98.0%, 平均每次循环的容量损失仅为 0.025%, 包覆碳后 LiVOPO_4 的循环性能得到了改善。这可能是由于在 LiVOPO_4 表面包覆无定形碳后, 碳的存在阻止了 LiVOPO_4 与电解质溶液之间的副反应, 降低了 Li^+ 在电极表面与电解质界面之间的电化学阻抗。另外, 碳本身的导电性也有助于降低电池的极化, 提高锂离子的扩散速度, 改善 LiVOPO_4 的循环性能。

3 结论

以 LiVOPO_4 和蔗糖为原料, 采用溶液沉积-热解法制备了 LiVOPO_4/C 。由于蔗糖分子在高温惰性气氛的条件下分解成多孔结构的碳, 有效阻止了 LiVOPO_4 颗粒在加热过程中的长大, 缩短了锂离子的扩散路径, 同时从表面上增加电极颗粒之间的电接触、减少了电池的极化。因此, 与 LiVOPO_4 相比, LiVOPO_4/C 具有更高的可逆容量和更好的循环性能。

参考文献:

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144 (4): 1188 - 1194.
- [2] SHI Zhi-cong, YANG Yong. Progress in Polyanion-Type Cathode Materials for Lithium ion Batteries [J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(4): 604 - 613.
- [3] YANG Gai, YING Jie-rong, GAO Jian, et al. Research Progresses on Vanadium-Based Polyanion-Type Compounds Electrode Materials for lithium-Ion Batteries [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(5): 936 - 940.
- [4] ZHONG Sheng-kui, LIU Le-tong, JIANG Ji-qiong, et al. Preparation and Electrochemical Properties of Y-Doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathode Materials for Lithium Batteries [J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27 (1): 134 - 137.
- [5] TANG An-ping, WANG Xian-you, LIU Zhi-ming. Electrochemical Behavior of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Composite Cathode Material for Lithium-Ion Batteries [J]. Materials Letters, 2008, 62(10 - 11): 1646 - 1648.
- [6] LI Yu-zhany, ZHOU Zhen, GAO X P, et al. A Novel Sol-Gel Method to Synthesize Nanocrystalline LiVPO_4F and Its Electrochemical Li Intercalation Performances [J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(1): 633 - 637.
- [7] ZHOU Fu, ZHAO Xue-mei, DAHN J R. Reactivity of Charged LiVPO_4F with 1 M LiPF_6 EC/DEC Electrolyte at High Temperature as Studied by Accelerating Rate Calorimetry [J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(3): 589 - 591.
- [8] AZMI B M, LSHIHARA T, NISHIGUCHI H, et al. Vanadyl Phosphates of VOPO_4 as a Cathode of Li-Ion Rechargeable Batteries [J]. Journal of Power Sources, 2003, 119 - 122: 273 - 277.
- [9] AZMI B M, ISHIIHARA T, NISHIGUCHI H, et al. Cathodic Performance of VOPO_4 with Various Crystal Phases for Li-Ion Rechargeable Battery [J]. Electrochimica Acta, 2002, 48(2): 165 - 170.
- [10] GANBICHER J, MERCIER T L, CHAHRE Y, et al. $\text{Li}/\beta\text{-VOPO}_4$: A New 4 V System for Lithium Batteries [J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(12): 4375 - 4379.

- [11] KERR T A, GAUBICHER J, NAZAR L F. Highly Reversible Li Insertion at 4 V in ϵ -VOPO₄/ α -LiVOPO₄ Cathodes [J]. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2000, 3(10): 460 - 462.
- [12] BARKER J, SAIDI M Y, SWOYER J L. Electrochemical Properties of Beta-LiVOPO₄ Prepared by Carbothermal Reduction [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151(6): A796 - A800.
- [13] AZMI B M, ISHIHARA T, NISHIGUCHI H, et al. LiVOPO₄ as a New Cathode Materials for Li-Ion Rechargeable Battery [J]. *J. Power Sources*, 2005, 146(1 - 2): 525 - 528.
- [14] 何则强, 熊利芝, 吴显明, 等. 新型锂离子电池正极材料 LiVOPO₄ 的制备与表征 [J]. *无机化学学报*, 2008, 24(2): 303 - 306.
- [15] XIONG Li-zhi, HE Ze-qiang. A New Rheological Phase Route to Synthesize Nano-LiVOPO₄ Cathode Material for Lithium Ion Batteries [J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2010, 26(3): 573 - 577.
- [16] YANG Yong, FANG Hai-sheng, ZHENG Jing, et al. Towards the Understanding of Poor Electrochemical Activity of Triclinic LiVOPO₄: Experimental Characterization and Theoretical Investigations [J]. *Solid State Sciences*, 2008, 10(10): 1292 - 1298.
- [17] REN M M, ZHOU Z, SU L W, et al. LiVOPO₄: A Cathode Material for 4 V Lithium ion Batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 786 - 789.
- [18] SHIN H C, CHO W I, HO J. Electrochemical Properties of Carbon-Coated LiFePO₄ Cathode Using Graphite, Carbon Black, and Acetylene Black [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(4): 1 472 - 1 476.

Preparation and Characterization of LiVOPO₄/C Composite Prepared by Solution Deposition-Pyrolysis Technique

XIONG Li-zhi¹, LIANG Kai², HOU Hui³, HE Ze-qiang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Ecotourism's Application Technology, Hunan Province, Jishou 416000, Hunan China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan China;

3. The National Middle School of Xiangxi, Hunan Province, Jishou 416000, Hunan China)

Abstract: LiVOPO₄/C composite was prepared by solution deposition-pyrolysis method using LiVOPO₄ and sucrose as raw materials. The microstructure, surface morphology and electrochemical properties were characterized by various electrochemical methods in combination with X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). It is found that the porous carbon layer is coated on the surface of LiVOPO₄ due to the pyrolysis of sucrose. The porous carbon can prevent the LiVOPO₄ particles from aggregation, increase the conductive area of electrode, decrease the polarization of cell and improve the electrochemical properties of LiVOPO₄ effectively. Compared with LiVOPO₄, the LiVOPO₄/C composite has increased reversible capacity, stabilized cycling performance.

Key words: LiVOPO₄; carbon; coating

(责任编辑 易必武)