

烧结工艺对锂离子电池正极材料磷酸钒锂结构和电化学性能的影响

李娜丽 ,同艳维 ,崔旭梅 ,张雪峰

(攀枝花学院钒钛学院 ,四川 攀枝花 617000)

摘 要:磷酸钒锂因其具有较高的能量密度、良好的结构稳定性、安全性能以及低温性能而成为潜在的、最具有前途的锂离子电池正极材料。以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为 Li 源,以 V_2O_5 作为 V 源,以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 提供磷酸根,以柠檬酸为还原剂进行配料并球磨后通过碳热还原法制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料。通过 XRD、恒电流充放电等测试手段研究了烧结温度和烧结时间对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料结构及电化学性能的影响,通过多次试验获得制备性能优良的单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的最佳烧结工艺参数。结果表明 850 °C、10 h 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的结晶度最好,晶型最完整,结构最稳定,极化最低,放电比容量最高,循环性能最好。在电压范围 3.0~4.3 V 和 0.1 C 倍率下,其首次放电比容量为 119 mAh/g,经过 15 次循环后其放电比容量为 118.7 mAh/g,容量保持率为 99.7%。

关键词:锂离子电池;正极材料;磷酸钒锂;烧结温度;烧结时间

中图分类号:TF841.3 ;TM911 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2018)06-0059-06

DOI:10.7513/j.issn.1004-7638.2018.06.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Effect of Sintering Process on Structure and Electrochemical Performances of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode Material for Lithium Ion Batteries

Li Nali ,Tong Yanwei ,Cui Xumei ,Zhang Xuefeng

(College of Vanadium and Titanium ,Panzhuhua University ,Panzhuhua 617000 ,Sichuan ,China)

Abstract: Lithium vanadium phosphate ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) has become a potential and promising lithium ion battery cathode material due to its high energy density, good structural stability, safety performance and low temperature performance. The $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples were synthesized by carbothermal reduction method from ball-milling mixture of stoichiometric $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and citric acid. The effects of calcination temperature and time on the structure and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials were investigated by XRD and galvanostatic charge/discharge measurement. The optimum calcination process parameters for monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials with excellent performances were obtained by several experiments. The results show that the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ sample synthesized at 850 °C for 10 h has the most stable structure and the best electrochemical properties, respectively with the discharge capacity of 119 mAh/g for initial cycle and 118.7 mAh/g after 15 cycles at 0.1 C and 3.0 ~ 4.3 V. The retention rate of discharge capacity is about 99.7%.

Key words: lithium ion battery, cathode material, lithium vanadium phosphate, sintering temperature, sintering time

收稿日期:2018-09-25

基金项目:攀枝花市科技计划项目(2014CY-G-18);钒钛资源综合利用四川省重点实验室开放课题(ZD2014003)。

作者简介:李娜丽(1985—),女,福建泉州人,博士,讲师,主要研究方向为新能源材料。E-mail:279151359@qq.com。

0 引言

目前,安全问题已逐渐成为混合动力电动汽车和大型储能系统中动力锂离子电池未来发展的研究热点^[1]。与商业锂化过渡金属氧化物相比,单斜锂钒磷酸锂($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)由于其共价键合的 PO_4 基团^[2]和由其独特的三维离子扩散隧道引起的快速离子扩散行为^[3],表现出优异的热稳定性,被视为最有希望的正极材料候选物之一,国内外研究者通过不同的合成方法对其进行大量的研究。目前,制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 常见的方法有高温固相法^[4]、碳热还原法^[5-6]及溶胶-凝胶法^[7-8],此外还有微波法^[1,9]、水热法^[10]、静电纺丝法^[3]、冷冻干燥法^[11]等。在这些合成方法中,碳热还原法由于制备设备和工艺简单,制备条件容易控制,适用于工业化生产,是目前在科研和工业化生产中采取的最主要的制备方法。它是将固体前驱体研磨或球磨后在管式炉中进行热处理所得混合物的方法。以 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 为例,其原料包括锂源(例如 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 或 LiF 等)、钒源(例如 V_2O_5 或 NH_4VO_3)、磷源(例如 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、碳源(例如石墨)或有机化合物(例如柠檬酸)充分混合均匀后,先将前驱体加热至 $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 以排出气体(例如 NH_3 和 H_2O),然后再进行研磨并在惰性气体下在 $600\sim 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧 $10\sim 24\text{ h}$ 。在煅烧期间,直接添加的碳或由有机前驱体热解形成的碳可以充当还原剂将 V^{5+} 还原成 V^{3+} 。最终产品的性质与煅烧温度和煅烧时间密切相关。刘素琴等^[5]以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料,碳为还原剂,采用高温固相法合成了锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。结果表明:随着焙烧温度的升高,合成样品的纯度也随之提高,当温度达到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,所得样品为纯相的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$;该材料在 0.1 C 充放电电流密度下、 $3.0\sim 4.2\text{ V}$ 的充放电电压范围内首次充电比容量达到 135 mAh/g ,首次放电比容量为 130 mAh/g ,库仑效率达 96.3% 。陈权启等^[6]以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料,过量50%的乙炔黑为还原剂,采用碳热还原法合成了锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$,研究了合成温度和时间条件对产物组成和电化学性能的影响,结果表明:复合材料的放电容量随着焙烧温度升高先增加后减小。焙烧温度由 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $850\text{ }^\circ\text{C}$,复合材料的容量依次为 65 、 86 、 102 、 116 mAh/g ,但当

焙烧温度升高至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,容量降低到 108 mAh/g , $850\text{ }^\circ\text{C}$ 是合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的最佳温度。放电容量随焙烧时间延长先增加后减小,焙烧时间 8 h 制备的产物容量最小,只有 105 mAh/g ;焙烧时间为 24 h 时, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的容量为 113 mAh/g ;而焙烧时间 16 h 时合成的材料所具有的容量最大,达到 116 mAh/g ,为理论容量的 87% 。以乙炔黑为还原剂制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料的最佳条件为焙烧温度 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 16 h 。这说明还原剂的种类对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的烧结工艺有很大的影响。刘丽英等^[12]研究了以柠檬酸、葡萄糖和蔗糖为碳源对锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的形貌和电化学性能的影响。结果表明以柠檬酸为碳源制备的材料为细小颗粒组成的团聚体,具有较好的电化学性能,但是并没有对烧结工艺进行优化。因此笔者以柠檬酸为还原剂,以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 作为 Li 源, V_2O_5 作为 V 源, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 提供磷酸根进行配料并球磨后通过碳热还原法制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料。通过XRD、恒电流充放电等测试手段研究烧结温度和烧结时间对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料结构及电化学性能的影响。

1 试验

1.1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的制备

按化学计量比 $3:1:3:2$ 称取 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 V_2O_5 (AR)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (AR)、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ (AR)置于球磨罐中,加入无水乙醇(AR)作为介质,在行星式球磨机中以 300 r/min 的转速球磨(球料比 $10:1$) 8 h ,所得料浆在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,再放入管式炉中,在 N_2 气氛中、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 4 h ,随炉冷却至室温。将预烧后的产物在玛瑙研钵中研磨 30 min ,再次在 N_2 气氛中、 $750\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 下高温煅烧 $8\sim 12\text{ h}$,随炉冷却后,即得到所需要的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料。

1.2 正极片的制备与扣式电池的组装

将活性物质 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 320 mg 、乙炔黑 40 mg 在玛瑙研钵中研磨 30 min ;将聚偏氟乙烯(PVDF,AR) 1 g 放入 25 mL 试剂瓶中并加入 19 g N -甲基吡咯烷酮(NMP,AR)搅拌溶解,配成 5% 质量分数的PVDF-NMP溶液。再将活性物质与乙炔黑的混合物加到小称量瓶中,加入 800 mg 5% (质量分数)的PVDF-NMP溶液,最后将小称量瓶置于磁力搅拌器上搅拌 12 h ,制成浆料。将 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚的铝

箔放置在平滑的玻璃板上,用涂膜器将浆料涂覆在铝箔上,在 80 °C 干燥后再在 120 °C 真空干燥 8 h。用冲片机将电极片冲压成直径为 14 mm 的圆片。以金属锂片为负极,Celgard2500 膜(美国产)为隔膜,1 mol/L LiPF₆/EC+DMC+EMC(体积比为 1:1:1)为电解液。在氩气气氛手套箱中组装成 LIR2016 型扣式电池,并在干燥的环境中静置 24 h。

1.3 材料的结构分析和电化学性能测试

用丹东浩元 DX-2700 射线衍射仪分析合成材料的晶体结构,CuK α ,管电压 40 kV,管电流 30 mA,步长为 0.05°,扫描速率为 3(°)/min。用武汉蓝电 CT2001A 电池测试系统进行恒流充放电测试,电压范围为 3.0~4.3 V,充放电倍率依次为 0.1 C、0.5 C、1 C、2 C 和 0.1 C,每个倍率循环 15 次。

2 试验结果与分析

2.1 烧结温度对 Li₃V₂(PO₄)₃/C 正极材料结构和电化学性能的影响

2.1.1 烧结温度对 Li₃V₂(PO₄)₃/C 正极材料结构的影响

为了研究在不同烧结温度下烧结 10 h 后,合成产物的物相组成,采用 XRD 对合成产品的物相进行分析,结果如图 1 所示。

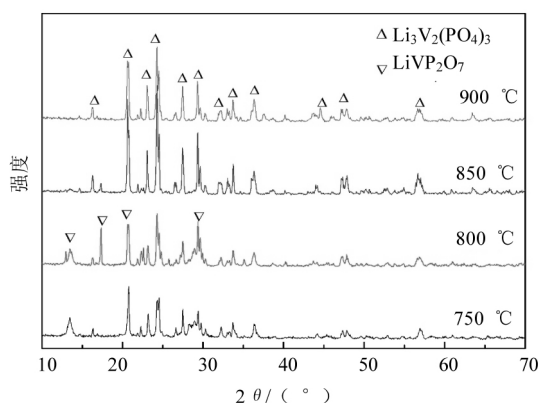


图 1 在不同烧结温度下合成的 Li₃V₂(PO₄)₃/C 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Li₃V₂(PO₄)₃/C synthesized at different temperatures

由图 1 可见,烧结温度为 750 °C 和 800 °C 时生成的产物的 X 射线衍射图谱中的衍射峰与单斜晶系的 Li₃V₂(PO₄)₃(JCPDS 78-1465)的特征衍射图谱十分接近,说明生成的产物主要是单斜晶系

的 Li₃V₂(PO₄)₃ 材料,除此之外还有少量的 LiVP₂O₇ 杂质相。当温度升高至 850 °C 和 900 °C 时,烧结所得的产物完全为单相的 Li₃V₂(PO₄)₃ 材料,LiVP₂O₇ 杂质相的衍射峰消失。其中 850 °C 时合成的 Li₃V₂(PO₄)₃ 的各个峰的位置最为接近标准峰,且衍射峰的强度最高,因此认为 850 °C 时晶体的结晶度较好,晶型生长较为完善。在图中未出现碳的衍射峰,是由于碳的含量很少或者以无定形碳的形式存在。

2.1.2 烧结温度对 Li₃V₂(PO₄)₃/C 正极材料电化学性能的影响

图 2 为不同烧结温度下合成的 Li₃V₂(PO₄)₃/C 样品在电压范围 3.0~4.3 V 和 0.1 C 倍率下的首次充放电曲线。从图 2 可以看出,当 Li₃V₂(PO₄)₃/C 正极材料在 3.0~4.3 V 电压范围内循环时,充放电曲线上有三对明显的充放电平台,依次对应于 Li₃V₂(PO₄)₃ 的 (x=3.0 2.5 2.0 和 1.0) 单相间的相转移过程。以 850 °C 合成的 Li₃V₂(PO₄)₃/C 样品为例,充电时,第一个锂离子脱出时的平均电压为 3.63 V(vs Li/Li⁺),第二个锂离子脱出时的平均电压为 4.08 V(vs Li/Li⁺)。其中第一个锂离子分两步脱出,对应的电压平台分别为 3.58 V(vs Li/Li⁺) 和 3.68 V(vs Li/Li⁺),对应的比容量分别是 28 mAh/g, 29 mAh/g; 第二个 Li⁺ 脱出对应的电压平台为 4.07 V(vs Li/Li⁺),对应的比容量是 60 mAh/g。脱出的前两个锂离子都是对应 V³⁺/V⁴⁺ 氧化还原对,所不同的是两个锂离子位置不同,因此其对应的位能不同,第二个锂离子的位能更低,更稳定,因此脱出第二个锂离子所需要的电压就较高一些。放电时,两个锂离子重新嵌入 Li₃V₂(PO₄)₃ 中,分别对应电压平台 4.05 V, 3.65 V 和 3.56 V。明显可以看出在所有样品中 850 °C 合成的 Li₃V₂(PO₄)₃/C 样品的平台差最小,说明其极化最小,可逆性最好。从图中还可以看出 750 °C 合成的 Li₃V₂(PO₄)₃/C 样品首次充电比容量是 123 mAh/g,首次放电比容量是 94 mAh/g,充放电效率是 76.4%; 800 °C 合成的 Li₃V₂(PO₄)₃/C 样品的首次充电比容量是 112.7 mAh/g,首次放电比容量是 98.2 mAh/g,充放电效率为 87.1%; 850 °C 合成的 Li₃V₂(PO₄)₃/C 样品的首次充电比容量是 125 mAh/g,首次放电比容量是 120 mAh/g,充放电效率为 96%; 900 °C 合成的 Li₃V₂(PO₄)₃/C 样品的首次充电比容量是 84.7 mAh/g,首次放电比容量是 79 mAh/g,充放电效率为 93%。由此可以得出 850 °C 合成的 Li₃V₂(PO₄)₃/C 样品在电

压范围 3.0~4.3 V 和 0.1 C 倍率下的比容量最高,充放电效率为 96%。

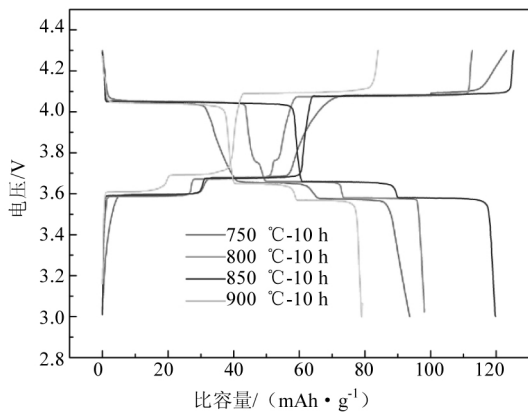


图 2 不同烧结温度下合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在电压范围 3.0~4.3 V 和 0.1 C 倍率下的首次充放电曲线
 Fig.2 Initial charge/discharge curves at the rate of 0.1 C and voltage range of 3.0~4.3 V for $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ synthesized at different temperatures

图 3 为不同烧结温度下合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在电压范围 3.0~4.3 V 的倍率性能曲线。

从图 3 可以看出,电极材料在低倍率 0.1 C 下循环时,不同温度下合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的电化学性能有明显的差异。电极材料在低倍率 0.1 C 下循环时,750 °C 合成的样品的首次放电比容量为 104 mAh/g,经过 15 次充放电循环后,其容量保持率为负值,说明在 0.1 C 首次充放电时活性物质没有完全活化;800 °C 合成的样品的首次放电比容量为 97.6 mAh/g,经过 15 次充放电循环后,其容量保持率为负值,说明在 0.1 C 首次充放电时活性物质没有完全活化;850 °C 合成的样品的首次放电比容量为 119 mAh/g,经过 15 次充放电循环后,其容量保持率为 99.7%;900 °C 合成的样品的首次放电比容量为 79.2 mAh/g,经过 15 次充放电循环后,其容量保持率为 99.2%。正极材料样品在 0.5 C 倍率下的规律跟 0.1 C 时相似,由此可以得出 850 °C 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在低倍率充放电下其放电比容量最高,循环性能最好。但是当倍率增加到 1 C 和 2 C 时,反而是 750 °C 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品放电比容量最高。这说明 750 °C 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的高倍率性能优于 850 °C 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品。当倍率回到 0.1 C 时,850 °C 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的放电比容量仍然是最高的,为 112.6 mAh/g,且与高倍率循环前相比仅

降低了 6 mAh/g。这说明其结构稳定,可逆性好。从前面的文献可知大多数的金属离子掺杂都可以提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的倍率性能,但是不一定能提高其放电比容量,有些甚至降低其放电比容量。因此选定 850 °C 为最佳烧结温度。

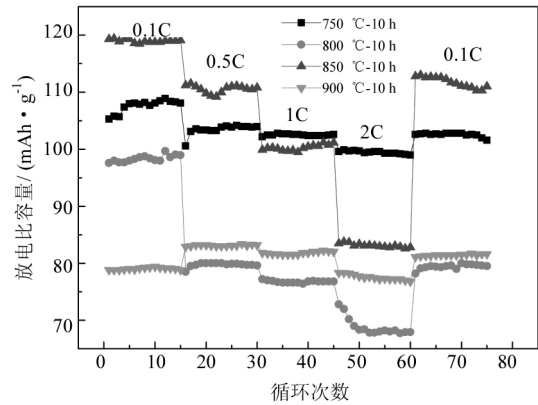


图 3 不同烧结温度下合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在电压范围 3.0~4.3 V 的倍率性能曲线
 Fig.3 Rate performances at the voltage range of 3.0~4.3 V for $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ synthesized at different temperatures

2.2 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料结构和电化学性能

2.2.1 烧结时间对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料结构的影响

为了进一步地获得性能更为优良的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料,对烧结时间进行了优化试验。为了研究不用烧结时间条件下,固相合成材料的物相组成,采用 XRD 对合成产品进行了研究,研究结果如图 4 所示。

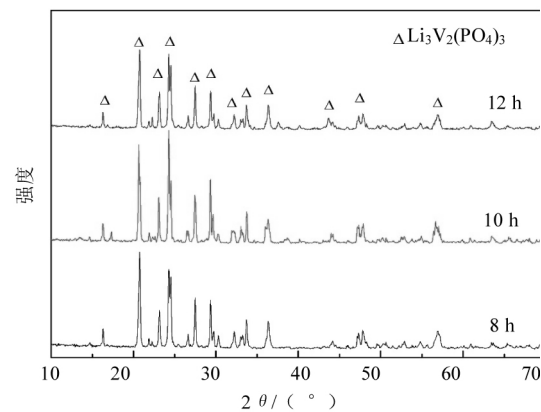


图 4 在 850 °C 下不同烧结时间合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的 XRD 图谱
 Fig.4 XRD patterns of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ synthesized at 850 °C for different time

由图 4 可见,在 850 °C 不同烧结时间下合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的 XRD 谱图基本一致。进一步分析表明, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的组成,主要由单斜晶系的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料组成。这说明通过高温固相法在 850 °C 制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 时,当烧结时间达到 8h 以上便可以生成单斜结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,其中 850 °C、10 h 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的各个峰的位置最为接近标准峰,且衍射峰的强度最高,因此认为 850 °C、10 h 时晶体的结晶度较好,晶型生长较为完善。此外,所有样品的 XRD 图谱中都没有出现碳的衍射峰,这说明柠檬酸在 850 °C 裂解生成的碳主要是以无定型的形式存在。

2.2.2 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料电化学性能

图 5 为 850 °C 不同烧结时间条件下合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在电压范围 3.0~4.3 V 和 0.1 C 倍率下的首次充放电曲线。从图 5 可以看出,当 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料在 3.0~4.3 V 电压范围内循环时,充放电曲线上有三对明显的充放电平台,分别对应着两个锂离子的脱出和嵌入。因为充电时第一个锂离子脱出时会分成两步,并且形成稳定的中间相 $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,所以在第一个锂离子脱出时会对应形成两个电压平台。第二个锂离子脱出时对应形成第三个电压平台。放电时锂离子的嵌入过程也是如此,从而也形成三个放电电压平台。明显可以看出在所有样品中 850 °C 10 h 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的平台差最小,说明其极化最小,可逆性最好。

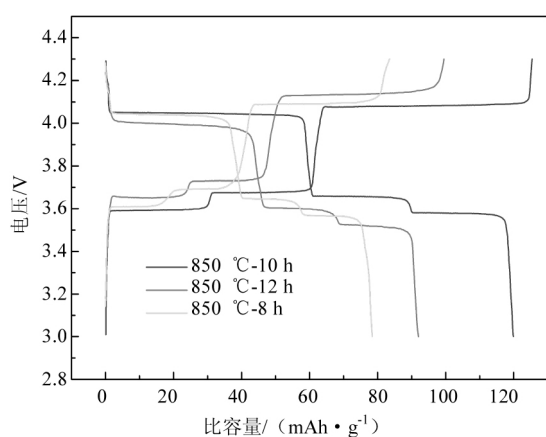


图 5 在 850 °C 下不同烧结时间合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在电压范围 3.0~4.3 V 和 0.1 C 倍率下的首次充放电曲线
Fig.5 Initial charge/discharge curves at the rate of 0.1 C and voltage range of 3.0~4.3 V for $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ synthesized at 850 °C for different time

图 6 为 850 °C 不同烧结时间条件下合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在电压范围 3.0~4.3 V 的倍率性能曲线。

从图 6 可以看出,在 850 °C 不同合成时间条件下合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的电化学性能有明显的差异。电极材料在低倍率 0.1 C 下循环时,8 h 合成样品的首次放电比容量为 77.8 mAh/g,经过 15 次充放电循环后,其容量保持率为 98.7%;10 h 合成样品的首次放电比容量为 119 mAh/g,经过 15 次充放电循环后,其容量保持率为 99.7%;12 h 合成样品的首次放电比容量为 92 mAh/g,经过 15 次充放电循环后,其容量保持率为负值,说明在 0.1 C 首次充放电时活性物质没有完全活化。电极材料样品在 0.5 C 和 1 C 倍率下的规律跟 0.1 C 时相似,由此可以得出 850 °C、10 h 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在低倍率充放电下其放电比容量最高,循环性能最好。但是当倍率增加到 2 C 时,反而是 8 h 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的放电比容量最高。这说明 8 h 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的高倍率性能优于 10 h 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品。当倍率回到 0.1 C 时,850 °C 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的放电比容量仍然是最高的,放电比容量为 112.6 mAh/g,且与高倍率循环前相比仅降低了 6 mAh/g。这说明其结构稳定,可逆性好。从前面的文献可知大多数的金属离子掺杂都可以提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的倍率性能,但是不一定能提高其放电比容量,有些甚至降低其放电比容量。因此选定 10 h 为最佳烧结时间。

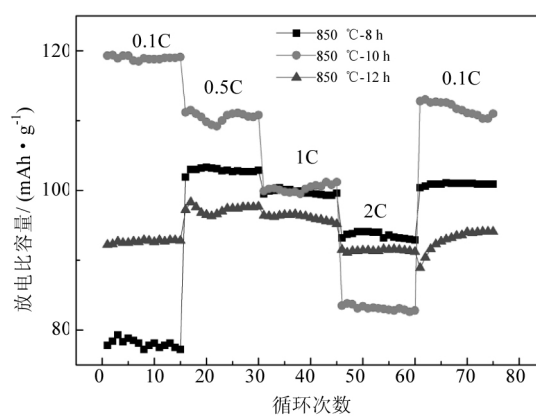


图 6 在 850 °C 下不同烧结时间合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在电压范围 3.0~4.3 V 的倍率性能曲线
Fig.6 Rate performances at the voltage range of 3.0~4.3 V for $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ synthesized at 850 °C for different time

3 结论

以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为 Li 源; 以 V_2O_5 作为 V 源; 以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 提供磷酸根; 以柠檬酸为碳源进行配料并球磨后通过碳热还原制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料, 探究烧结温度和烧结时间对其结构和电化学性能的影响, 结论如下:

1) 当烧结温度达到 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 就可以获得单斜的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品。

2) 随着烧结温度升高, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的相对强度逐渐增强, LiVP_2O_7 杂质相的衍射峰的相对强度逐渐减弱。当烧结温度达到 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时, LiVP_2O_7 杂

质相的衍射峰基本消失, 所得样品几乎为纯相的单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品且衍射峰的相对强度最高。

3) 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 8、10、12 h 都可获得纯相的单斜的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品, 其中 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、10 h 合成的样品结晶度最好, 晶型最完整, 电化学性能最好。该样品在电压范围 3.0~4.3 V 和 0.1 C 倍率下, 其首次放电比容量为 119 mAh/g, 经过 15 次循环后其放电比容量为 118.7 mAh/g, 容量保持率为 99.7%。

综合 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的结构和电化学性能可知, 该试验条件下 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的最佳烧结温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$, 最佳烧结时间为 10 h。

参考文献

- [1] Yan Ji, Wang Pei, Fang Hua *et al.* Enhanced rate performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode by an improved rheological phase assisted microwave method [J]. *Materials Research Bulletin* 2018, 106: 250–256.
- [2] Huang Huan, Yin Shieh-Chieh, Kerr Tracy *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]. *Advanced Materials* 2002, 14: 1525–1528.
- [3] Wei Qiulong, Xu Yanan, Li Qidong *et al.* Novel layered $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{rGO}\&\text{C}$ sheets as high-rate and long-life lithium ion battery cathodes [J]. *Chemical Communications* 2016, 52: 8730–8732.
- [4] Fu Peng, Zhao Yanming, Dong Youzhong *et al.* Synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with high performance by optimized solid-state synthesis routine [J]. *Journal of Power Sources* 2006, 162: 651–657.
- [5] Liu Suqin, Tang Lianxing, Huang Kelong *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* 2005, 15(8): 1294–1299.
(刘素琴, 唐联兴, 黄可龙, 等. 新型锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的合成及其性能 [J]. *中国有色金属学报* 2005, 15(8): 1294–1299.)
- [6] Chen Quanqi. Study on lithium vanadium phosphate and lithium iron phosphate cathode materials for lithium ion batteries [D]. Hangzhou: Zhejiang University 2008.
(陈权启. 磷酸钒锂和磷酸铁锂锂离子电池正极材料研究 [D]. 杭州: 浙江大学 2008.)
- [7] Xia Yang, Shi Si, Li Chongge *et al.* Electrochemical properties of Sn-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material synthesized via a citric acid assisted sol-gel method [J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2015, 652: 298–306.
- [8] Liu Liying, Qiu Yongbin, Mai Yongzhi *et al.* Influences of neodymium doping on magnetic and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ synthesized via a sol-gel method [J]. *Journal of Power Sources* 2015, 295: 246–253.
- [9] Yan Ji, Tang Zhiyuan, Cao Yuancheng. Fast microwave synthesis of hybrid graphite-amorphous carbon encapsulated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode for lithium ion batteries [J]. *Ceramics International* 2017, 43(14): 11534–11537.
- [10] Xu Jiantie, Chou Shulei, Zhou Cuifeng *et al.* Three-dimensional-network $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite as high rate lithium ion battery cathode material and its compatibility with ionic liquid electrolytes [J]. *Journal of Power Sources* 2014, 246: 124–131.
- [11] Wang Cong, Liu Haimei, Yang Wensheng. An integrated core-shell structured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material of LIBs prepared by a momentary freeze-drying method [J]. *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22(12): 5281–5285.
- [12] Liu Liying, Chen Lian, Zhang Haiyan *et al.* Influences of C Sources on Performances of Cathode Material $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for Lithium-ion Battery [J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2012, 41(6): 1686–1695.
(刘丽英, 陈炼, 张海燕, 等. 碳源对锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 性能的影响 [J]. *人工晶体学报* 2012, 41(6): 1686–1695.)

编辑 杨冬梅