

锂离子电池纳米 ϵ -VOPO₄ 正极材料的合成与电化学性能

陈泽华¹, 陈启元¹, 陈立泉²

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中国科学院 清洁能源前沿研究重点实验室, 北京 100190)

摘要: 以 V₂O₅、H₃PO₄ 为原料, 在 V₂O₅ 与 H₃PO₄ 摩尔比为 1:2.4 条件下通过水热法制备 VOPO₄·xH₂O, 得到的 VOPO₄·xH₂O 再通过 650 °C 煅烧制备纳米结构 ϵ -VOPO₄, 通过 X 射线衍射对制备材料进行表征。采用 SEM 对产物形貌进行观察, 考察原料配比条件对产物组成和晶相的影响; 对纳米 ϵ -VOPO₄ 进行电化学性能测试。结果表明: 在该条件下制备出的纳米 ϵ -VOPO₄ 物相纯; 所制备纳米结构的 ϵ -VOPO₄ 颗粒粒径为 200 nm, 且颗粒度均匀; 在 0.2C 倍率、电压范围为 2.0~4.3 V 充放电制度下, 首次充电比容量可以达到 227.9 mA·h/g, 在 0.5C 倍率充放电制度下循环 140 次后, 放电容量达 160.49 mA·h/g。

关键词: ϵ -VOPO₄; 正极材料; 锂离子电池; 电化学性能

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Synthesis and electrochemical characteristics of cathode material nanostructured ϵ -VOPO₄ for lithium-ion batteries

CHEN Ze-hua¹, CHEN Qi-yuan¹, CHEN Li-quan²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory for Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: VOPO₄·xH₂O was obtained through hydro-thermal method with V₂O₅ and H₃PO₄ as initial materials. Nanostructured ϵ -VOPO₄ was synthesized from VOPO₄·xH₂O heated at 650 °C when molar ratio of V₂O₅ to H₃PO₄ is 1:2.4. The nanostructured ϵ -VOPO₄ has been characterization by X-ray. The product morphology was studied by SEM. The results show that the nanostructured ϵ -VOPO₄ is pure with particle size of about 200 nm. The effects of the molar ratio of the initial reaction materials on the product components and crystal structure were studied. And the electrochemical performance of the nanostructured ϵ -VOPO₄ was also studied. The best electrochemical performance and crystal of the obtained nanostructured ϵ -VOPO₄ is from that molar ratio of the V₂O₅ and H₃PO₄ is 1:2.4. The particle size of the nanostructured ϵ -VOPO₄ was about 200 nm. The nanostructured ϵ -VOPO₄ exhibits an initial discharge capacity of 227.9 mA·h/g at 0.2C rate in the voltage window of 2.0–4.3 V. The discharge capacity is as high as 160.49 mA·h/g at the rate of 0.5C after the 140th cycle.

Key words: ϵ -VOPO₄; cathode material; lithium battery; electrochemical characteristics

正极材料是锂离子电池研究中最关键也是成本最高的部分, 目前市场上主要有磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂以及三元材料。其中, 钴毒性较大, 且钴资源严重稀缺, 成本较高^[1]; 而三元材料由于合成条件苛刻,

很难大量生产^[2]; 虽然层状的锂锰氧的比容量高达 200 mA·h/g, 但其结构稳定性较差, 且尖晶石型的锂锰氧比容量很低, 且高温下的结构稳定性较差^[3]; 磷酸铁锂振实密度较小, 等容量的磷酸铁锂电池的体积要大

于钴酸锂等锂离子电池的,因此在微型电池方面不具有优势^[4]。上述缺点限制了各类材料的进一步研发,因此寻找性价比更好的新材料成为了研究的重点。

VOPO₄具有独特脱嵌锂离子的性能,当前受到了广泛的关注。VOPO₄中存在 α_1 、 α_{II} 、 ϵ 、 δ 、 ω 、 β 以及 γ 等7种不同晶形的结构^[5-11],其中 β 型和 ϵ 型具有敞开的三维隧道结构,而 α_1 、 α_{II} 、 δ 、 ω 、以及 γ 型则具有层状的隧道结构^[12],其各种晶型的电化学性能差别很大,主要是因为不同的结构中锂离子脱嵌引起容量差别较大造成的。AZMI等^[12]系统地研究了各种晶型VOPO₄化合物的锂嵌入性能,指出锂嵌入容量按照以下顺序依次增大: β 、 α_{II} 、 γ 、 ω 、 α_1 、 ϵ 、 δ 。所以在VOPO₄的7种晶型中 ϵ -VOPO₄具有较优的性能,该材料在嵌入一个锂和两个锂的理论比容量分别为166和331 mA·h/g,放电平台大约为4.0 V,比LiFePO₄材料的放电平台高出0.5 V左右^[13],而且该材料还具有比LiFePO₄更高的比能量和电子电导率^[14-15],所以该材料具有很大的应用前景和研究意义。

1 实验

合成原料如下:取V₂O₅(美国Aldrich公司生产),H₃PO₄(美国Aldrich公司生产,3.49 mol/L),V₂O₅与H₃PO₄的摩尔配比分别为1:2、1:2.2、1:2.4和1:2.6这4种比例进行测试,将相应配比的V₂O₅和H₃PO₄放入150 mL的反应釜内,将反应釜送入马弗炉(美国Thermo Scientific公司生产,Lindberg Blue M)中于180℃下保持24 h,随炉自然冷却到室温,然后取出反应釜内样品,过滤干燥得到4种VOPO₄·xH₂O样品,反应原料按4种不同摩尔配比得到的样品VOPO₄·xH₂O分别标记为样品1、样品2、样品3和样品4,然后将VOPO₄·xH₂O样品放入管式炉(美国Scintac Inc公司生产)内在500℃下进行煅烧,分别得到4种 ϵ -VOPO₄样品,所制备的4种 ϵ -VOPO₄样品分别标记为样品A、样品B、样品C和样品D。

用美国产XDS20000-0型X射线衍射仪进行样品分析(Cu K α , $\lambda=1.54178$ Å),扫描范围是10°~90°,扫描速度是2.0 (°)/min。采用美国产A JEOL 8900型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌、粒径和均匀性。热重分析采用美国Scintac Inc公司生产的Perkin-Elmer Model TGA7热重分析仪,在空气气氛下以升温速率为5℃/min升温到650℃保温2 h,然后自然冷却到室温。

利用法国制造的Bio-Logic SAS型号电池测仪对

纳米 ϵ -VOPO₄样品进行电化学性能测试。正极是由合成样品、乙炔黑、聚四氟乙烯(PTFE)按照质量比80:10:10组成,在高能球磨机内进行混合5 min,然后涂在涂有炭黑的铝箔上,放入干燥箱内2 h,再制成直径为1.9 cm的圆形电极片,最后将电极片放入120℃的真空干燥箱内干燥12 h。以金属锂为负极,电解液为1 mol/L的LiPF₆/EMC:MC(摩尔比为1:1)。电池组装是通过制备成2325型扣式电池,组装电池在纯氩气的手套箱内完成。在室温下,以0.2C、0.5C进行恒电流充、放电,充电截止电压为4.3 V,放电截止电压为2.0 V。

2 结果与讨论

2.1 反应原料配比对样品热重数据的影响

水热反应制备的VOPO₄·xH₂O样品的热重数据如图1所示。由图1可知,样品3 VOPO₄·xH₂O的质量损失最小,质量损失依次增加的是样品1,样品2和样品4。VOPO₄·xH₂O结构中水分子位于(VOPO₄) ∞ 层之间^[16],在煅烧过程中VOPO₄·xH₂O失水,晶型会在650℃时生成,热重数据表明,样品3的质量损失为2.25%,样品2和样品4的质量损失相近,为3.32%,样品1的质量损失为3.52%。图2和3所示分别为原料不同摩尔配比时制备的 ϵ -VOPO₄的XRD谱和SEM像。由前述可知,样品3是样品C的前驱体,样品C是纯 ϵ -VOPO₄,而且颗粒均匀,粒径为200 nm,样品1是样品A的前驱体,样品A在图2中显示有杂峰,且SEM像表明其颗粒度最大,在水热法制备的样品1中有杂质,且颗粒大会在颗粒表面吸附大量的细小颗粒在其表面,增加了其质量损失;样品2和样品4分

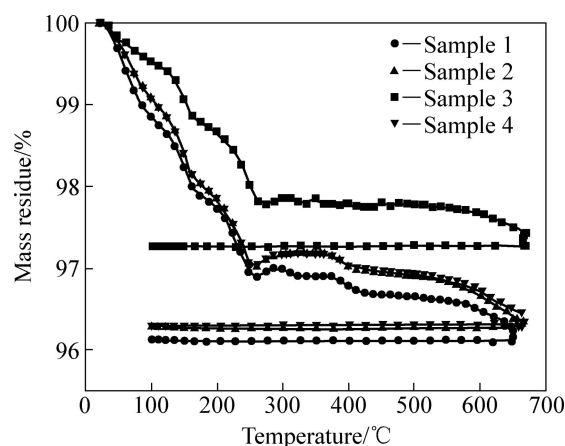


图1 VOPO₄·xH₂O的TGA曲线

Fig. 1 TGA patterns of VOPO₄·xH₂O

别是样品 B 和 D 的前驱体, 结晶度比样品 C 的差, 图 3 表明在颗粒粒径上也是介于样品 A 和样品 C 之间, 所以样品 B 和样品 D 的质量损失相近。

2.2 反应原料配比对样品相组成的影响

用不同配比的反应原料制备的 ϵ -VOPO₄ 样品 A, B, C 以及 D 的 XRD 谱如图 2 所示。图 2 中数据显示, 样品 A, B, C 和 D 在 2θ 为 26° 和 29° 处的主要特征峰尖锐, 峰位和强度与文献[17]报道所合成的单一 ϵ -VOPO₄ 的 XRD 谱一致。样品 C 的 XRD 谱中, (110)、 $(\bar{1}11)$ 、(111)、 $(\bar{2}02)$ 和 (022) 等特征晶面衍射峰与标准卡片对应的衍射峰完全一致^[17], 表明样品 C 为纯 ϵ -VOPO₄ 样品。但是对于样品 A 和 D 在 2θ 为 22.5° 的位置都出现了两个强度不大的杂峰, 而且样品 A 和 D 在 2θ 为 32° 处没有出现衍射峰, 对于样品 B, 虽然主要特征峰和报道的基本一致, 但是在 2θ 为 16° 处也出现了一个强度不大的杂峰。这说明样品 A、B 和 D 不是纯 ϵ -VOPO₄ 样品。而且在样品 A 的数据显示, 在 (111) 和 $(\bar{2}02)$ 特征晶面衍射峰的峰宽明显大于样品 A、B 和 D 3 种样品的峰宽, XRD 结果表明样品 C 的颗粒粒径明显比其他 3 种样品的颗粒粒径小, 这也和图 3 中 4 种样品的 SEM 像结果一致。

2.3 反应原料配比对样品形貌的影响

采用扫描电镜研究了不同反原料配比对 ϵ -VOPO₄ 表面形貌的影响, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,

样品 A 为球状结构, 粒径为 $4.135\ \mu\text{m}$, 样品 B 的颗粒度在反应原料配比增加的情况下有所减小, 其颗粒度为 $2\ \mu\text{m}$ 左右的无规则颗粒, 随着配比的增大, 样品 C 颗粒度最小, 粒径为 $200\ \text{nm}$ 左右, 样品 D 的颗粒粒径比样品 C 的有所增加, 粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 。结果表明, 在随着反应物料 V₂O₅ 与 H₃PO₄ 的摩尔配比增加, 在比例达到 1:2.4 时所制备的 ϵ -VOPO₄ 物相结构最纯 (见图 2), 且颗粒粒度达到最小值 (见图 3(c))。

2.4 样品的电化学性能

图 4 所示为纳米 ϵ -VOPO₄ 在不同倍率下的首次放电曲线。由图 4 可以得出, 在 $0.2C$ 、 $0.5C$ 、 $2C$ 、 $3C$ 以及 $4C$ 的充放电倍率下其初始放电容量分别为

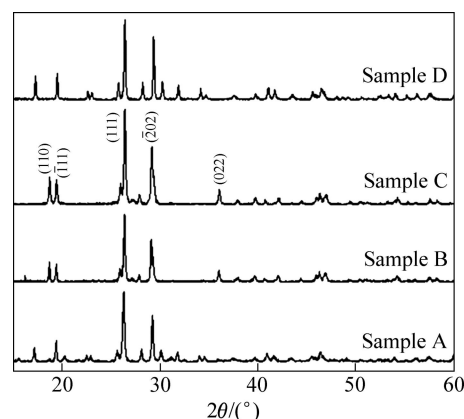


图 2 不同反应原料配比时制备的 ϵ -VOPO₄ 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of ϵ -VOPO₄ samples prepared at different molar ratios of initial materials

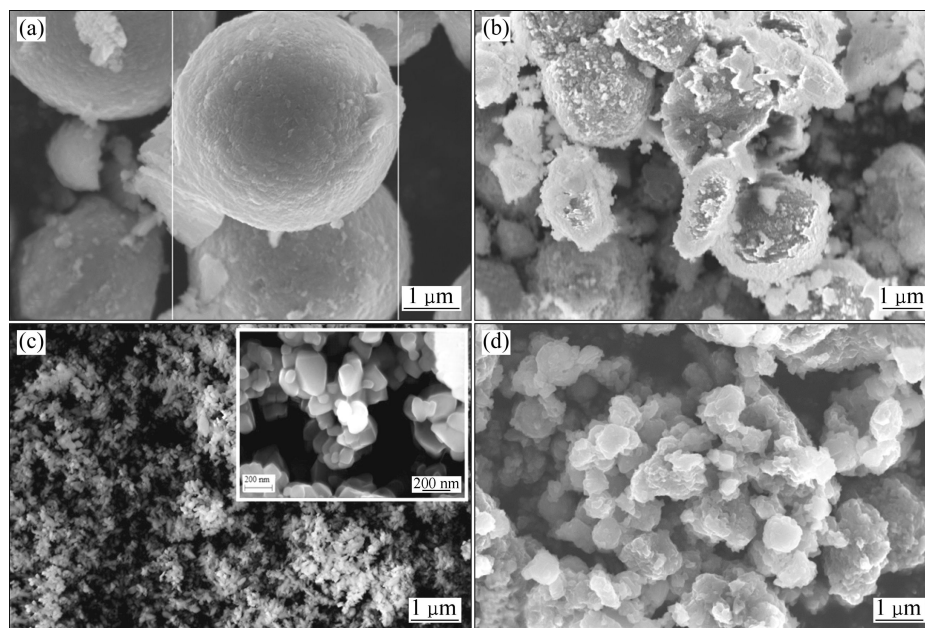


图 3 不同反应原料配比时制备 ϵ -VOPO₄ 样品的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of ϵ -VOPO₄ samples prepared at different molar ratios of initial materials: (a) Sample A; (b) Sample B; (c) Sample C; (d) Sample D

227.9、201.8、113.7、63.3 以及 30.2 mA·h/g; ϵ -VOPO₄ 在低倍率充放电下有两个放电平台, 分别为 3.9 和 2.5 V, 这和文献报道的完全一致^[18]。但是, 在 2C、3C 和 4C 的高倍率下, 放电平台下降较多, 且容量衰减较快, 当倍率增大时, 由于电极极化现象加重, 平台电压继续下降, 所以第一个放电平台呈倾斜状。为了考察样品的循环性能, 在上述充放电制度下(0.5C, 充电电压截止到 4.3 V, 放电电压截止到 2.0 V)对样品进行的循环充放电测试。图 5 所示为循环前 140 次样品的放电比容量随循环次数的变化。从图 5 可见, 随着循环次数的增加, 样品的放电比容量基本上衰减很小, 第 140 次时放电比容量依然可达 160.49 mA·h/g。

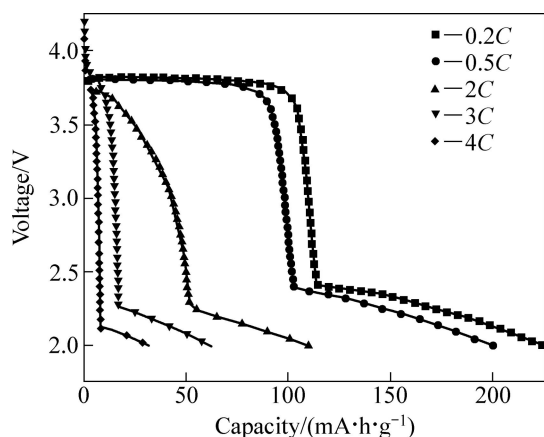


图4 纳米 ϵ -VOPO₄ 在不同倍率下初始放电容量

Fig. 4 Initial capacity of nanostructured ϵ -VOPO₄ at different rates

在 ϵ -VOPO₄ 化合物经过电化学嵌入锂或者化学嵌入锂后, 得到 α -LiVOPO₄^[12], 这个过程是一个两相反应过程, 当电流反向时, ϵ -VOPO₄ 首先被还原为 LiVOPO₄, 由于 ϵ -VOPO₄ 天然的三维隧道结构, 在 ϵ -VOPO₄ 后可以理解为结构发生的变化不是很大, 因此, α -LiVOPO₄ 结构应该和 ϵ -VOPO₄ 一样。因为研究表明限制 LiVOPO₄ 最主要的问题在于其电子导电性差, 电池正极材料的颗粒粒度对电极材料电化学性能的影响较大^[18], 所以通过制备的纳米结构的 ϵ -VOPO₄ 在电化学嵌入锂的方式下得到 LiVOPO₄, 从而变相减小了通过电化学嵌入锂的 LiVOPO₄, 有益于提高 LiVOPO₄ 的电子导电性, 进而提高 ϵ -VOPO₄ 最终的电化学性能。而且纳米 ϵ -VOPO₄ 材料颗粒度小且均匀, 加上 ϵ -VOPO₄ 结构为三维隧道结构的天然性^[7], 使该材料在充放电过程中更有利于锂离子的嵌入和脱出, 天然性的三维隧道结构增加了结构的稳定性, 使其在充放电过程中的结构变化不大, 提高了材料电化学性能的稳定性。图 5 所示为 0.5C 下放电容量随循环次数变化

曲线。由图 5 可知, 放电是 ϵ -VOPO₄ 嵌锂的过程, 第二次循环嵌锂比首次嵌锂减小很多, 由于第一次嵌锂后, 所嵌入的锂并没有完全脱出, 故造成第二次嵌锂较少, 这是由 VOPO₄ 正极材料的天然结构造成的, 与 SONG 等^[18]报道的结果一致。在 0.5C 倍率充放电制度下循环 140 次后, 放电容量达 160.49 mA·h/g。

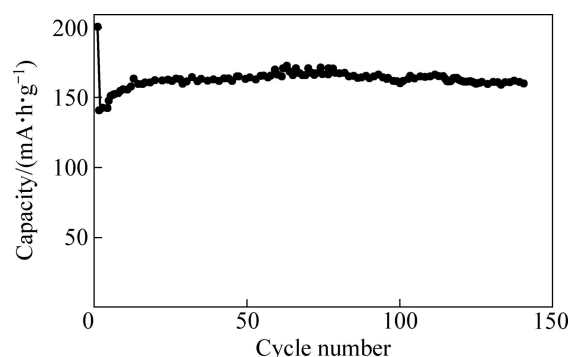


图5 在 0.5C 时纳米 ϵ -VOPO₄ 放电容量随循环次数的变化曲线

Fig. 5 Plots of discharge capacity of nanostructured ϵ -VOPO₄ versus cycle number at 0.5C

3 结论

1) 在反应原料 V₂O₅ 与 H₃PO₄ 的摩尔比为 1:2.4 的情况下, 通过水热法制备出前驱体 VOPO₄·xH₂O, 然后再经过高温煅烧得到锂离子二次电池正极材料的纳米 ϵ -VOPO₄。

2) 纳米结构的 ϵ -VOPO₄ 在 0.2C、2.0~4.3 V 的首次充电比容量可以达到 227.9 mA·h/g, 在 0.5C 充放电制度下循环 140 次后, 放电容量仍然高达 160.49 mA·h/g, 表现出良好的循环性能。所制备的纳米 ϵ -VOPO₄ 颗粒粒径为 200 nm, 粒度均匀, 缩小了锂离子扩散路径, 纳米结构改善了电极颗粒之间的电接触、减小了电池极化, 使 ϵ -VOPO₄ 具有更好的电化学性能。

REFERENCES

- [1] CHERNOVA N A, ROPPOLO M, DILLON A C, WHITTINGHAM M S. Layered vanadium and molybdenum oxides: Batteries and electrochromics[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(17): 2526-2552.
- [2] WHITTINGHAM M S. Hydrothermal synthesis of transition metal oxides under mild conditions[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1996, 1(2): 227-232.
- [3] YAMAMOTO N, HIYOSHI N, OKUHARA T. Thin-layered

- sheets of $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ prepared from $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by intercalation-exfoliation-reduction in alcohol[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(9): 3882–3888.
- [4] CABANA J, CASAS-CABANAS M, OMENYA F O, CHERNOVA N A, ZENG D, WHITTINGHAM M S, GREY C P. Composition-structure relationships in the Li-ion battery electrode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(15): 2952–2964.
- [5] GAUBICHER J, LE MERCIER T, CHABRE Y, ANGENAULT J, QUARTON M. $\text{Li}/\beta\text{-VOPO}_4$: A new 4 V system for lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(12): 4375–4379.
- [6] MILLS P, RANDALL H, MCCracken J. Redox kinetics of VOPO_4 with butane and oxygen using the TAP reactor system[J]. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54(15): 3709–3722.
- [7] KERR T, GAUBICHER J, NAZAR L. Highly reversible Li insertion at 4 V in $\varepsilon\text{-VOPO}_4/\alpha\text{-LiVOPO}_4$ cathodes[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2000, 3(10): 460–462.
- [8] 刘素琴, 唐联兴, 黄可龙, 张 静. 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.
- LIU Su-qin, TANG Lian-xing, HUANG Ke-long, ZHANG Jing. 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.
- [9] 梁叔全, 潘安强, 刘 军, 钟 杰, 陈 涛, 周 江. 锂离子电池纳米钒基正极材料的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(10): 2448–2464.
- LIANG Shu-quan, PAN An-qiang, LIU Jun, ZHONG Jie, CHEN Tao, ZHOU Jiang. Research development of V-based nanomaterials as cathodes for lithium batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(10): 2448–2464.
- [10] 唐 艳, 郭孝东, 聂 翔, 钟艳君, 钟本和, 刘 恒, 文嘉杰. 不同有机-水混合溶剂的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 合成及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(1): 179–186.
- TANG Yan, GUO Xiao-dong, NIE Xiang, ZHONG Yan-jun, ZHONG Ben-he, LIU Heng, WEN Jia-jie. Synthesis and performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with different organic-water mixed solvents[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(1): 179–186.
- [11] GIRGSDIES F, SCHNEIDER M, BRÜCKNER A, RESSLER T, SCHLÖGL R. The crystal structure of $\delta\text{-VOPO}_4$ and its relationship to $\omega\text{-VOPO}_4$ [J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(7): 1258–1264.
- [12] AZMI B M, ISHIHARA T, NISHIGUCHI H, TAKITA Y. Vanadyl phosphates of VOPO_4 as a cathode of Li-ion rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119(3): 273–277.
- [13] HONG J, WANG C, CHEN X, UPRETI S, WHITTINGHAM M S. Vanadium modified LiFePO_4 cathode for Li-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, 12(2): 33–38.
- [14] CHEN Z, CHEN Q, CHEN L, ZHANG R, ZHOU H, CHERNOVA N A, WHITTINGHAM M S. Electrochemical behavior of nanostructured $\varepsilon\text{-VOPO}_4$ over two redox plateaus[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 160(10): 1777–1780.
- [15] 曹雁冰, 段建国, 彭忠东, 杜 柯, 胡国荣. 固相法合成原位碳包覆 LiFePO_4 复合正极材料及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(4): 1209–1215.
- CAO Yan-bing, DUAN Jian-guo, PENG Zhong-dong, DU Ke, HU Guo-rong. Synthesis of in-situ carbon-coated LiFePO_4 cathode material by solid state reaction and its performance[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(4): 1209–1215.
- [16] GAUTIER R, GAUTIER R, HERNANDEZ O J, AUDEBRAND N, BATAILLE T, ROILAND C, ELKAIM E, LE POLLES L, FURET E, LE FUR E. DFT-assisted structure determination of α_1 - and $\alpha_2\text{-VOPO}_4$: New insights into the understanding of the catalytic performances of vanadium phosphates[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(22): 8124–8131.
- [17] GIRGSDIES F, DONG W S, BARTLEY J K, HUTCHINGS G J, SCHLÖGL R, RESSLER T. The crystal structure of $\varepsilon\text{-VOPO}_4$ [J]. *Solid State Sciences*, 2006, 8(7): 807–812.
- [18] SONG Y, ZAVALI P Y, WHITTINGHAM M S. $\varepsilon\text{-VOPO}_4$: Electrochemical synthesis and enhanced cathode behavior[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(4): 721–728.

(编辑 龙怀中)