

文章编号: 1004 - 0609(2006)07 - 1276 - 05

NaV_{1-x}Cr_xPO₄F 的合成及电化学性能^①

卓海涛, 王先友, 唐安平, 刘志明
(湘潭大学 化学学院, 湘潭 411105)

摘要: 采用高温固相法合成掺杂改性的 NaV_{1-x}Cr_xPO₄F ($x = 0, 0.04, 0.08$) 作为钠离子电池正极材料。通过红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)等对材料的晶体结构和形貌进行表征。从材料的晶体结构、恒流充放电测试和循环性能等方面分析掺杂元素 Cr 在改善材料性能中的作用。结果表明: 掺 Cr 后的材料电化学循环稳定性得到较好的改善, 首次放电容量达到 83.3 mA·h/g, 效率高达 90.3%, 循环 20 次后可逆容量保持率仍然有 91.4%。

关键词: 钠离子电池; 高温固相法; 正极材料; Cr 掺杂; 氟磷酸化合物

中图分类号: TM 911; O 646

文献标识码: A

Synthesis and electrochemical performance of NaV_{1-x}Cr_xPO₄F

ZHUO Haitao, WANG Xianyou, TANG Anping, LIU Zhiming
(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: NaV_{1-x}Cr_xPO₄F ($x = 0, 0.04, 0.08$) doped with Cr used for cathode of sodium-ion batteries was prepared by the high temperature solid-phase method. The structure and morphology of cathode materials were characterized by Fourier-infrared spectra (FT-IR), X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The effects of the Cr doping on the crystal structure, charge-discharge curves and cycle performances improvement of materials were analyzed. The results show that the as-prepared Cr-doped materials have better cycle stability characterization than the undoped one, the initial reversible capacity of 83.3 mA·h/g can be obtained, and the first efficiency reaches about 90.3%, and the capacity retention is still 91.4% after 20 cycles.

Key words: sodium-ion battery; high temperature solid-state method; cathode material; Cr-dopants; fluorophosphate compound

钠离子电池性能类似于锂离子电池, 但成本比锂离子电池低, 安全性能比锂离子电池优良, 是近年来发展起来的一种很有前景的新型电池, 但制约钠离子电池发展的关键是性能优良的正极材料的制备。到目前为止, 已经报道了的钠离子电池正极材料的主要为贫钠的 Na_xCoO₂ 和 Na_xMnO₂, 层状结构化合物及它们的掺杂化合物, 此外还有 Na_xTiS₂, Na_xNbS₂Cl₂, Na_xWO_{3-x}, Na_xV_{0.5}Cr_{0.5}S, Na_xMoS₃ (无定形) 和 Na_xTaAs₂ 等^[1]。然而, 这些材料由于钠离子嵌入/脱嵌的可逆性不好, 钠离子迁移阻力太

大或可逆容量太低无法在钠离子电池中应用起来^[2-5]。2003 年, Barker 等^[6-10]对金属化合物进行了研究, 发现 NaVPO₄F 的效果较好, 与硬碳材料配合制成钠离子电池, 电池工作电压为 3.7 V, 与锂离子电池非常一致; 电池的充电容量为 82 mA·h/g, 放电容量为 78 mA·h/g, 首次充放电效率大于 95%, 电池在 30 个充放电循环后的容量为第一次的 50%。因此, 改进 NaVPO₄F 的性能, 并使其满足钠离子电池的需要是这类材料应用于钠离子电池的关键。据报道, 通过掺杂引入其它低价态金属

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50472080); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2003092); 湖南省自然科学基金资助项目(04JJ3040); 湖南省自然科学基金重点资助项目(05JJ20013); 中南大学粉末冶金国家重点实验室开放基金资助项目

收稿日期: 2005 - 12 - 07; 修订日期: 2006 - 02 - 27

通讯作者: 王先友, 教授, 博士; 电话: 0732-8293371; E-mail: wxianyou@yahoo.com

元素, 如 Mg, Ni, Co, Cr, Fe, Al 等^[11, 12] 抑制 NaVPO_4F 容量的衰减, 从而改善材料的循环稳定性。本文作者主要探讨在高温固相法合成 NaVPO_4F 时, 把 Cr 掺入到钠离子电池正极材料中, 合成不同组成的 $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ ($0 < x < 0.1$) 系列化合物, 并比较了其电化学性能。

1 实验

1.1 $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ 正极材料的制备

按一定的摩尔比称取 V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 乙炔黑(过量 20%) 原料, 球磨一定时间混合均匀后置于管式炉中, 在氩气保护下于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 4 h, 冷却后得到 VPO_4 。再按一定的比例称取 Cr_2O_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 球磨混合均匀, 在压片机中压成圆片, 装入磁舟, 放入管式炉中加热到 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温反应 6 h, 得到第一次烧结物, 冷却后将其研磨、压片, 再加热到 $1050\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温反应 6 h, 球磨得到 CrPO_4 粉末。最后将一定比例的 VPO_4 、 CrPO_4 和 NaF 混合均匀, 在氩气保护下于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 固相反应 1 h, 缓慢降温, 研磨后即得到正极活性物质^[6, 7]。

1.2 $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ 正极材料的结构测试

采用 Perkin-Elmer 170 型傅立叶变换红外光谱仪对所制得的正极活性物质进行结构表征。采用 D/M ax - 3C 型 X 射线衍射仪对正极活性物质进行晶体结构分析, 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$, 管电流为 20 mA, 管电压为 36 kV, 扫描速度为 $8(^\circ)/\text{min}$ 。采用 Hitachi X - 650 扫描电镜测定样品的形貌。

1.3 电池的制备及性能测试

电池组装在氩气气氛手套箱中进行, 正极由 80% 的活性物质, 15% 乙炔黑, 5% 聚四氟乙烯 (PTFE) (质量分数) 组成, 将其混合均匀涂布于不锈钢网上, 于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h 制成, 电解液采用 1 mol/L NaClO_4 (EC (碳酸乙烯酯) 与 DMC (碳酸二甲酯) 的摩尔比为 1 : 1), 隔膜采用 Celgard2400, 负极是金属钠片。用深威 BTS 电池循环测试仪自动采集记录充放电过程中电流、电压及容量数据变化情况, 充放电电压范围为 $3.0\sim 4.5\text{ V}$, 电流密度为 0.2 mA/cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 所示为 $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ ($x = 0.00, 0.04, 0.08$) 的红外光谱。由图 1 可看到, 在 1050 cm^{-1} 左右, 存在 PO_4^{3-} 非对称伸缩振动引起的吸收峰, 随着掺 Cr 含量的增加, 它的吸收带逐渐变窄, 吸收强度逐渐增强。这是由于掺入离子半径较小的 Cr 引起晶胞收缩而缩短了原子间的距离, 增强了 V—O 键强度, 使其吸收峰增强。另外在 580 cm^{-1} 左右为其弯曲振动峰, 吸收带强度中等, 受邻近原子的影响, 分裂为多个峰(分别在 $668, 630, 578\text{ cm}^{-1}$ 处)。而 911 cm^{-1} 处为 PO_4^{3-} 离子的吸收峰对称伸缩振动峰, 吸收带强度弱。磷酸盐的红外光谱主要由 PO_4 的内振模式及其它基团和晶格振动模式组成, 它们的振动频率受 P 离子半径、原子质量和电子结构的影响^[13, 14]。由红外光谱可见, 掺 Cr 后材料的振动吸收峰增强, Cr 掺入越多, 峰越往高波数方向移动, 说明掺 Cr 可增强 V—O 键强度, 掺杂 Cr 使材料的晶胞发生收缩, V—O 键变短以及掺杂后钒的平均氧化态升高, 这些因素都有利于 V—O 平均键强的提高。

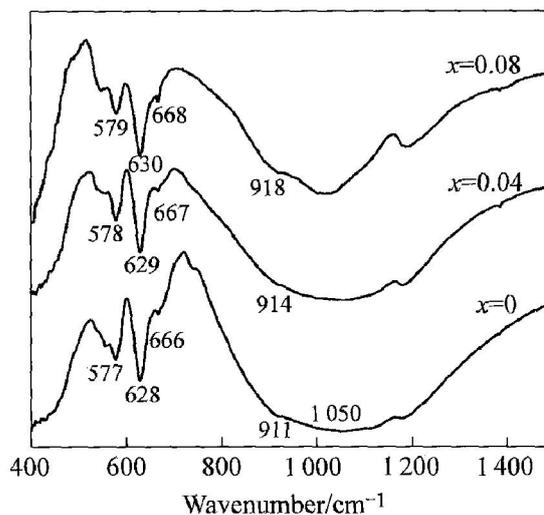


图 1 $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ 的 FT-IR 谱

Fig. 1 FT-IR spectra of $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$

2.2 X 射线衍射分析

将合成的样品进行粉末 X 射线衍射分析, 采用 Powder X 程序分析样品的晶型及计算样品的晶胞参数。图 2 所示为固相法合成的 NaVPO_4F 与掺 Cr 的 $\text{NaV}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{PO}_4\text{F}$ 和 $\text{NaV}_{0.92}\text{Cr}_{0.08}\text{PO}_4\text{F}$ 的 X 射线衍射谱。样品的晶胞参数如表 1 所列。从图 2 中可看出, 采用固相法合成的材料 NaVPO_4F 与数据库中 $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 的 X 射线衍射谱基本一致^[15], 都是简单单斜晶系, NaVPO_4F 是一个 $\text{V}(\text{PO}_4)\text{F}$ 八面体与 PO_4 四面体共角的网状结

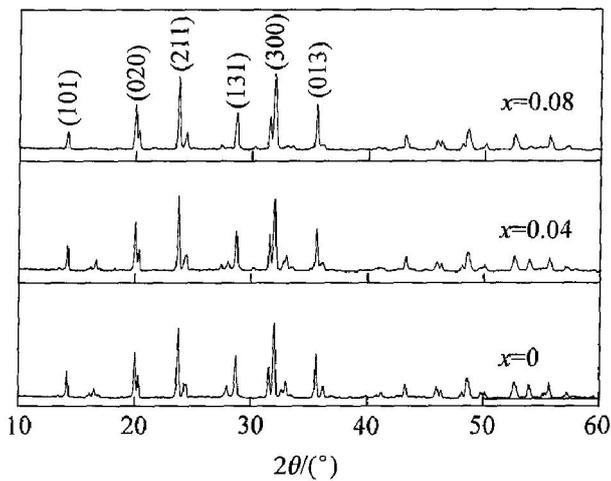


图2 NaV_{1-x}Cr_xPO₄F 的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of NaV_{1-x}Cr_xPO₄F

构^[16], 其结构单元由两个八面体[V₂O₈F₃] 和一个四面体[PO₄] 组成, 两个八面体顶点由氟原子相连。同时掺 Cr 的 NaV_{0.96}Cr_{0.04}PO₄F 和 NaV_{0.92}Cr_{0.08}PO₄F 及 NaVPO₄F 衍射峰位置基本相同, 在 2θ 为 14.9°, 20.0°, 23.7°, 28.7°, 31.9°, 33.0° 和 35.6° 等处都具有相同的结晶峰, 其晶型仍为简单单斜晶系。但比较发现, 掺 Cr 后, 材料的峰位置向高角度方向略有偏移, 晶胞参数变小, 表明晶胞发生收

缩。从 X 射线衍射谱还可看到, 掺 Cr 的量越多, 吸收峰越锐利, 峰强度越大, 说明材料结晶性能和结构稳定性能越好, 这将有利于材料电化学性能的改善。

2.3 扫描电镜(SEM)分析

图 3 所示为合成样品的 SEM 像。由图 3 可看出, 合成材料颗粒表面形貌清晰规则, 粒子粒径均匀, 粒子多为立方状, 与 X 射线衍射分析得到的晶体为单斜晶系的结果一致。掺杂后的产物形成了阳离子缺陷, 具有阳离子缺陷的 NaV_{1-x}Cr_xPO₄F 是一种较好的 P 型半导体材料, 晶格中的缺陷有利于钠离子在固体相中的扩散, 从而使得材料的导电能力得到了增强, 钠离子嵌入和脱嵌的阻力变小, 从而提高了材料的循环稳定性能。

2.4 电池的电化学性能测试

图 4 所示为 3 种材料的首次充放电电压—容量曲线。在整个充放电过程中充放电平稳。表 2 所列为各样品的首次充放电的相关数据。由表 2 可见, 材料 NaVPO₄F 最高的首次充电容量为 106.9 mA·h/g, 但是放电容量只有 87.7 mA·h/g, 不可逆容量达 19.2 mA·h/g, 效率只有 82.0%。然

表 1 样品的晶胞参数表

Table 1 Lattice parameters of samples

Sample	a/ nm	b/ nm	c/ nm	α/(°)	β/(°)	γ/(°)
NaVPO ₄ F	1.273	0.638	0.895	90.00	102.31	90.00
NaV _{0.96} Cr _{0.04} PO ₄ F	1.260	0.598	0.893	90.00	100.07	90.00
NaV _{0.92} Cr _{0.08} PO ₄ F	1.220	0.563	0.889	90.00	99.92	90.00

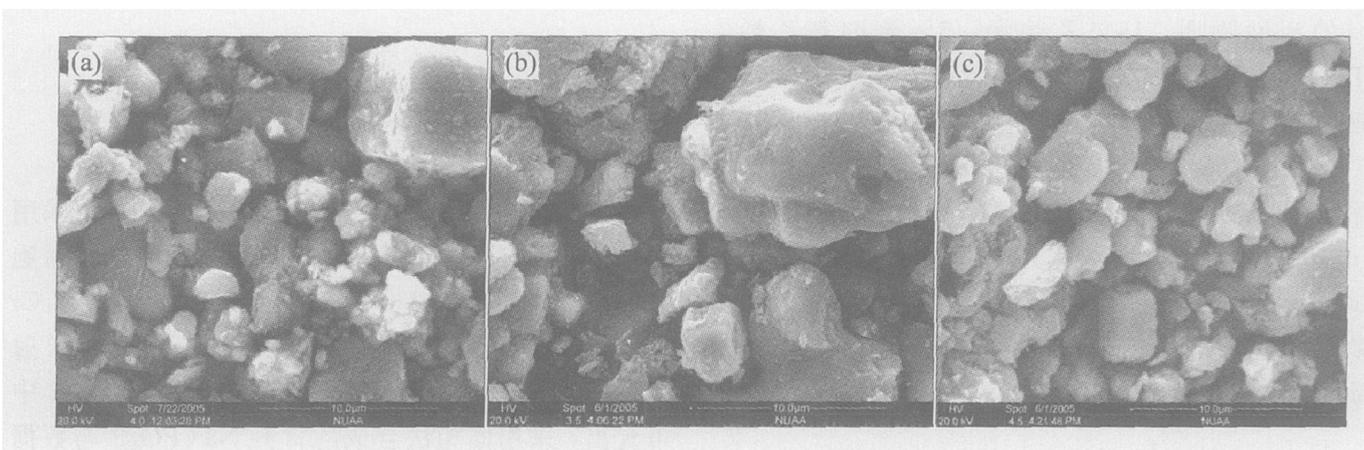


图 3 样品的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of samples with different Cr doped amount

(a) —NaVPO₄F; (b) —NaV_{0.96}Cr_{0.04}PO₄F; (c) —NaV_{0.92}Cr_{0.08}PO₄F

表 2 STBZ]各样品的充放电容量及容量保持率

Table 2 Charge-discharge capacity and capacity retention rate of samples

Cathode material	First charge capacity/ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	First discharge capacity/ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Capacity loss in first cycle/ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Reversible efficiency in first cycle/ %	Discharge capacity at the 20th cycle/ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Capacity retention rate at the 20th cycle/ %
$\text{NaV}_{0.92}\text{Cr}_{0.08}\text{PO}_4\text{F}$	83.3	75.2	8.1	90.3	68.8	91.4
$\text{NaV}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{PO}_4\text{F}$	93.3	82.6	10.7	88.5	67.9	82.2
NaVPO_4F	106.9	87.7	19.2	82.0	64.5	73.5

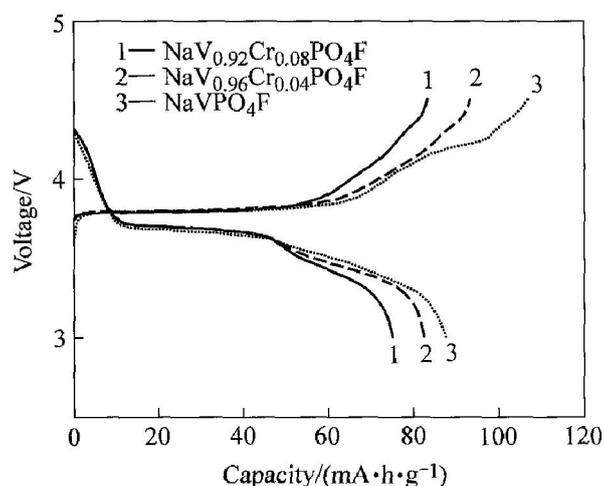


图 4 材料的首次充放电曲线

Fig. 4 First charge-discharge curves of samples with different Cr doped amount

而同样条件下制得的掺杂 Cr 的材料在保持较高容量的同时, 却有较低的不可逆容量和较高的效率, 如材料 $\text{NaV}_{0.92}\text{Cr}_{0.08}\text{PO}_4\text{F}$ 的首次充电容量仍有 $83.3 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$, 效率高达 90.3% , 不可逆容量只有 $8.1 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$, 此结果明显优于 Barker 等^[7] 的报道结果。由此可见, 金属 Cr 掺杂能有效地提高正极材料的可逆性。

图 5 所示为所制得的不同掺杂量的 3 种材料作正极的钠离子电池的循环稳定性。由图 5 可知, 各种材料样品的最高可逆容量值分别为: $\text{NaV}_{0.92}\text{Cr}_{0.08}\text{PO}_4\text{F}$ 为 $79.1 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$; $\text{NaV}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{PO}_4\text{F}$ 为 $81.4 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$; NaVPO_4F 为 $88.2 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ 。

NaVPO_4F 的初始容量虽高, 但从随后的循环情况来看, 其容量衰减最快, 20 次循环后所具有的可逆容量最低, 与首次相比, 其容量损失达 $22.9 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ 之多, 容量保持率为 73.5% 。而掺杂的材料却相对稳定得多, 循环 20 次后仍有较高的可逆容量, 此时掺杂金属 Cr 材料 $\text{NaV}_{0.92}\text{Cr}_{0.08}\text{PO}_4\text{F}$ 和 $\text{NaV}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{PO}_4\text{F}$ 的可逆容量损失分别只有 $7.6 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ 和 $12.5 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$, 容量保持率分别为 91.4% 和 82.2% , 可见金属 Cr 的掺入量越大, 其

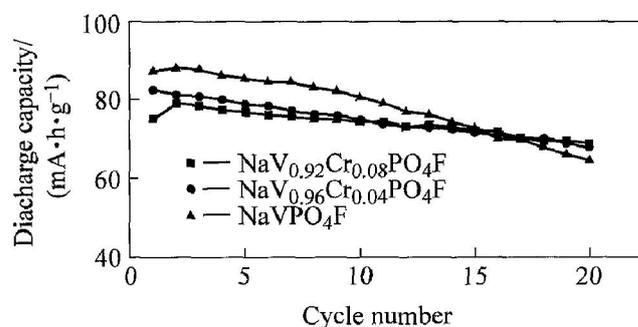


图 5 样品的放电比容量随循环次数变化曲线

Fig. 5 Change curves of specific discharge capacity with cycle numbers of samples

可逆容量损失越小, 循环稳定性也越好。

3 结论

1) 所制备的 $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ 正极材料有较好的放电比容量, 不同 Cr 掺杂量的正极材料的放电比容量均约为 $80 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ 。

2) Cr 掺杂后正极材料的电化学循环稳定性得到较好改善, 其中 $\text{NaV}_{0.92}\text{Cr}_{0.08}\text{PO}_4\text{F}$ 和 $\text{NaV}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{PO}_4\text{F}$ 的可逆容量损失分别只有 $7.6 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ 和 $12.5 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$, 容量保持率分别为 91.4% 和 82.2% 。

REFERENCES

- [1] 吴振军, 陈宗璋, 汤宏伟, 等. 钠离子电池的研究进展[J]. 电池, 2002, 32(1): 45-47.
WU Zhenjun, CHEN Zongzhang, TANG Hongwei, et al. The research progress of sodium-ion batteries[J]. Battery, 2002, 32(1): 45-47.
- [2] Stevens D A, Dahn J R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries [J]. Electrochemical Soc, 2000, 147(4): 1271-1273.
- [3] Uebou Y, Okada S, Yamaki J. Electrochemical insertion of lithium and sodium into $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ [J]. J

- Power Sources, 2003, 115: 119 - 124.
- [4] Thomas P, Billaud D. Electrochemical insertion of sodium into hard carbons [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(20): 3303 - 3307.
- [5] Alcantra R, Jimenez-Mateos J M, Lavela P, et al. Carbon black: a promising electrode materials for sodium-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2001, 3: 639 - 642.
- [6] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound NaVPO_4F [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6(1): A1 - A4.
- [7] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. A comparative investigation of the Li insertion properties of the novel fluorophosphate phases, NaVPO_4F and LiVPO_4 [J]. *J Electrochemical Soc*, 2004, 151(10): A1670 - A1677.
- [8] Barker J, Saidi M Y. Methods of fabricating electrochemical cells [P]. US Pat: 5871866, 1999 - 02 - 16.
- [9] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J. Lithium metal fluorophosphate materials and preparation thereof [P]. US Pat: 6387568, 2002 - 05 - 14.
- [10] Barker J, Gover, R K B, Burns P, et al. Hybrid-ion a lithium-ion cell based on a sodium insertion material [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(4): A190 - A192.
- [11] 唐致远, 张娜, 卢星河, 等. 锂离子电池阴极材料 $\text{LiM}_{n-2-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ 的性能表征 [J]. *物理化学学报*, 2005, 21(1): 89 - 92.
TANG Zhiyuan, ZHANG Na, LU Xing-he, et al. Characterizations of spinel $\text{LiM}_{n-2-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ cathode for lithium-ion batteries [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2005, 21(1): 89 - 92.
- [12] 文衍宣, 郑绵平, 童张法, 等. 镍离子掺杂对 LiFePO_4 结构和性能的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(9): 1436 - 1440.
WEN Yan-xuan, ZHENG Mian-ping, TONG Zhang-fa, et al. Effect of Ni^{2+} ion doping on performance and structure of lithium iron phosphate [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(9): 1436 - 1440.
- [13] 闻轲. 矿物红外光谱学 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1989. 65 - 68.
WEN Lu. *Infrared Spectroscopy of Mineral* [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1989. 65 - 68.
- [14] Wen S D, Bartley J K, Song N X, et al. Synthesis and characterization of vanadyl hydrogen phosphite hydrate [J]. *Chem Mater*, 2005, 17: 2757 - 2764.
- [15] Meins J, Crosnier M, Hemon A. Phase transitions in the $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ family ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$): Synthesis thermal structural and magnetic studies [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 148: 260 - 277.
- [16] Alda E, Bazan B, Mesa J L, et al. A new vanadium (III) fluorophosphates with ferromagnetic interactions, $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{PO}_4)\text{F}]$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 173: 101 - 108.

(编辑 李艳红)