

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

唐 艳¹, 郭孝东¹, 聂 翔¹, 钟艳君¹, 钟本和¹, 刘 恒², 文嘉杰¹

(1. 四川大学 化学工程学院, 成都 610065; 2. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 以有机-水为混合溶剂, 采用溶胶-凝胶法制备锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、恒流充放电以及循环伏安(CV)测试等方法, 研究产物的结构形貌及电化学性能。结果表明: 溶剂对材料的晶型结构没有影响, 对颗粒的形貌影响较大; 以 1, 2-丙二醇-水为溶剂的样品呈薄片状和针状; 在 3.0~4.5 V 电压范围内, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 0.1C 首次放电比容量为 132.89 mA·h/g, 10C 首次放电比容量达 125.42 mA·h/g, 循环 700 周后容量保持率为 95.79%, 具有良好的倍率性能与循环性能; 而在 3.0~4.8 V 电压范围内倍率性能较差。

关键词: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; 锂离子电池; 正极材料; 溶胶-凝胶法; 有机-水混合溶剂

中图分类号: O614.1; TM912.9

文献标志码: A

Synthesis and performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ with different organic-water mixed solvents

TANG Yan¹, GUO Xiao-dong¹, NIE Xiang¹, ZHONG Yan-jun¹, ZHONG Ben-he¹, LIU Heng², WEN Jia-jie¹

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The cathode material $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ was synthesized by sol-gel method using organic and water as mixed solvents. The structure, morphology and electrochemical performance of the synthesized cathode materials $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ were studied by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), charge-discharge tests and cycle voltammetry (CV). The results show that different solvents have no effect on the crystal structure of the samples, but have great impact on the morphology of the particles. The sample prepared by using 1, 2-propylene glycol-water as the mixed solvent has a flake-like and needle-like shape, it exhibits an initial discharge capacity of 132.89 mA·h/g at 0.1C rate in the voltage range of 3.0~4.5 V; the initial discharge capacity is as high as 125.42 mA·h/g when discharging at 10C, which keeps a capacity retention of 95.79% after the 700th cycle, indicating good rate and cycling performance; however, it exhibits a bad rate performance in the voltage range of 3.0~4.8 V.

Key words: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; lithium ion batteries; cathode material; sol-gel method; organic-water mixed solvents

锂离子电池因具有比能量高、自放电小、循环寿命长等优点而成为极具潜力的便携式储能设备, 也是今后电动车(EVs)、混合动力电动车(HEVs)的首选电源。在锂离子电池中, 正极材料也是锂离子电池技术的瓶颈之一。近年来, 一些聚阴离子磷酸盐正极材料由于价格低廉、安全性好等优势得到了研究者的广泛关注, 如橄榄石型的 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 和单斜晶型

的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(\text{LVP})^{[1-4]}$ 。在这些材料中, LVP 由于具有理论比容量高^[5-7]、安全性能好、成本较低、工作电压高、倍率性能好等优点^[8-9], 在众多金属磷酸盐正极材料中脱颖而出, 有望成为新一代锂离子电池正极材料, 以满足日益增长的电动车以及混合动力电动车的需要。目前, LVP 的合成方法主要有固相法^[10-12]、水热法^[13]、溶胶-凝胶法^[14-15]等。在这些方法中, 固相

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2007BAQ01055)

收稿日期: 2010-12-18; 修订日期: 2011-07-22

通信作者: 钟本和, 教授; 电话: 028-85406702; E-mail: zhongbenhe@163.com

法工艺简单、环境友好、反应效率高，但是粒径不均匀；水热法在磷酸钒锂的合成应用上还比较少，而且材料合成的时间较长；溶胶-凝胶法虽然过程较复杂，但其可以使反应物达到分子乃至原子水平的混合，并且缩小粒径，从而缩短样品的煅烧时间、降低煅烧温度。JIANG 等^[14]采用溶胶-凝胶法合成了粒径分布为200~500 nm 的LVP 样品，该材料循环性能较好，库伦效率接近100%。CHEN 等^[16]采用溶胶-凝胶法合成了Cr掺杂的Li₃V_{1.9}Cr_{0.1}(PO₄)₃，该材料电化学性能优异，0.2C首次放电容量达171.4 mA·h/g，循环100次后容量保持率为78.6%。通过比较可知，溶胶-凝胶法可以提高材料的纯度并减小粒径，有利于材料电化学性能的提高，是一种比较有潜力的合成方法。

到目前为止，用溶胶-凝胶法制备 LVP 的研究几乎都以纯水为溶剂，有研究者在制备过程中添加了有机溶剂，但没有具体说明有机溶剂在其中的作用，更没有比较不同有机溶剂对材料性能的影响^[8]。本文作者选用乙醇、乙二醇、1, 2-丙二醇与水形成有机-水混合溶剂，采用溶胶-凝胶法制备 LVP 前驱体，系统研究了不同混合溶剂对材料的结构、形貌以及电化学性能的影响，并比较了样品在不同截止电压下的倍率性能以及循环性能。

1 实验

1.1 材料的合成

按化学计量比称取 LiOH·H₂O、NH₄VO₃、H₃PO₄作为原料，称取适量的聚丙烯酸作碳源和螯合剂，分别以纯水以及乙醇-水、乙二醇-水、1, 2-丙二醇-水混合作为液相反应的混合溶剂，V(有机):V(水)=40:60。将NH₄VO₃溶于LiOH·H₂O溶液，得到透明的浅黄色溶液；然后依次加入有机溶剂、聚丙烯酸和H₃PO₄，得到深红色溶液；将此溶液于80℃下搅拌2 h后减压蒸馏浓缩水分得到墨绿色的凝胶，将该凝胶置于90℃鼓风干燥箱保温15 h得到干凝胶。将该干凝胶球磨粉碎后置于氩气保护的管式炉中350℃煅烧4 h，再升温至700℃煅烧6 h得到黑色的LVP/C样品。以纯水、乙醇-水、乙二醇-水和1, 2-丙二醇-水为溶剂制备的样品分别标记为样品A、样品B、样品C和样品D。

1.2 材料的表征

采用CS-902 碳硫分析仪(北京万联达信科)测定

样品的碳含量。采用菲利普公司的PW 1730多晶转靶X射线衍射仪对制备产物进行晶相分析(XRD)，辐射源为Cu K α ($\lambda=1.5046\text{ \AA}$)，管电压为40 kV，管电流40 mA，扫描范围10°~70°，扫描速度8 (°)/min。采用日本电子株式会社的JSM-5900LV型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌、粒径和均匀性。

1.3 材料的电化学性能测试

以N-甲基吡咯烷酮为溶剂，将制备的样品、乙炔黑、粘接剂按质量比80:13:7混合均匀，调制成膏状涂覆于铝箔上于100℃真空干燥箱干燥15 h后裁切为正极片。采用金属锂片为负极，1 mol/L LiPF₆/EC-DMC(体积比1:1)为电解液，Celgard 2300为隔膜，在充满氩气的手套箱中组装成2032纽扣式电池。在Neware公司的BTS电化学性能测试仪上，室温下以不同充放电倍率在3.0~4.5 V、3.0~4.8 V电压范围内对组装的电池进行充放电和循环性能测试。采用CHI 660C电化学工作站对样品进行循环伏安测试，电压范围3.0~4.5 V、3.0~4.8 V，扫描速率0.1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 材料的相组成及微观组织

不同溶剂制备的样品A、B、C、D的XRD谱如图1所示。图1中每个样品的特征峰尖锐且没有杂相，峰位、强度与文献所合成的单一Li₃V₂(PO₄)₃的XRD谱一致^[17~18]。这说明实验中采用的几种不同溶剂对材料的晶型结构没有影响。此外，样品中碳含量(质量分数)为1.5%~2.0%(见表1)，可见溶剂对碳含量的

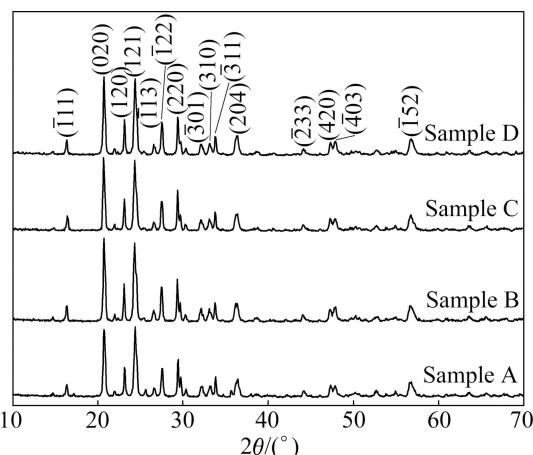


图1 不同溶剂制备的LVP/C复合材料的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of LVP/C composites synthesized with different solvents

表 1 不同样品的碳含量

Table 1 Carbon contents of different samples

Sample	Solvent	w(C)/%
A	Pure water	1.87
B	Ethanol-water	1.55
C	Ethylene glycol-water	1.74
D	1, 2-propylene glycol-water	1.81

影响较小。在 XRD 谱上观测不到结晶态碳的衍射峰, 说明碳属无定形态, 少量碳的存在不影响样品的晶型结构。

图 2 所示为采用不同溶剂制备的 LVP/C 材料的 SEM 像。由图 2 可以看出, 以纯水为溶剂的样品中存在较多 10~15 μm 的大颗粒, 团聚现象比较严重。而以混合溶剂制备的样品团聚现象明显减弱, 乙醇-水

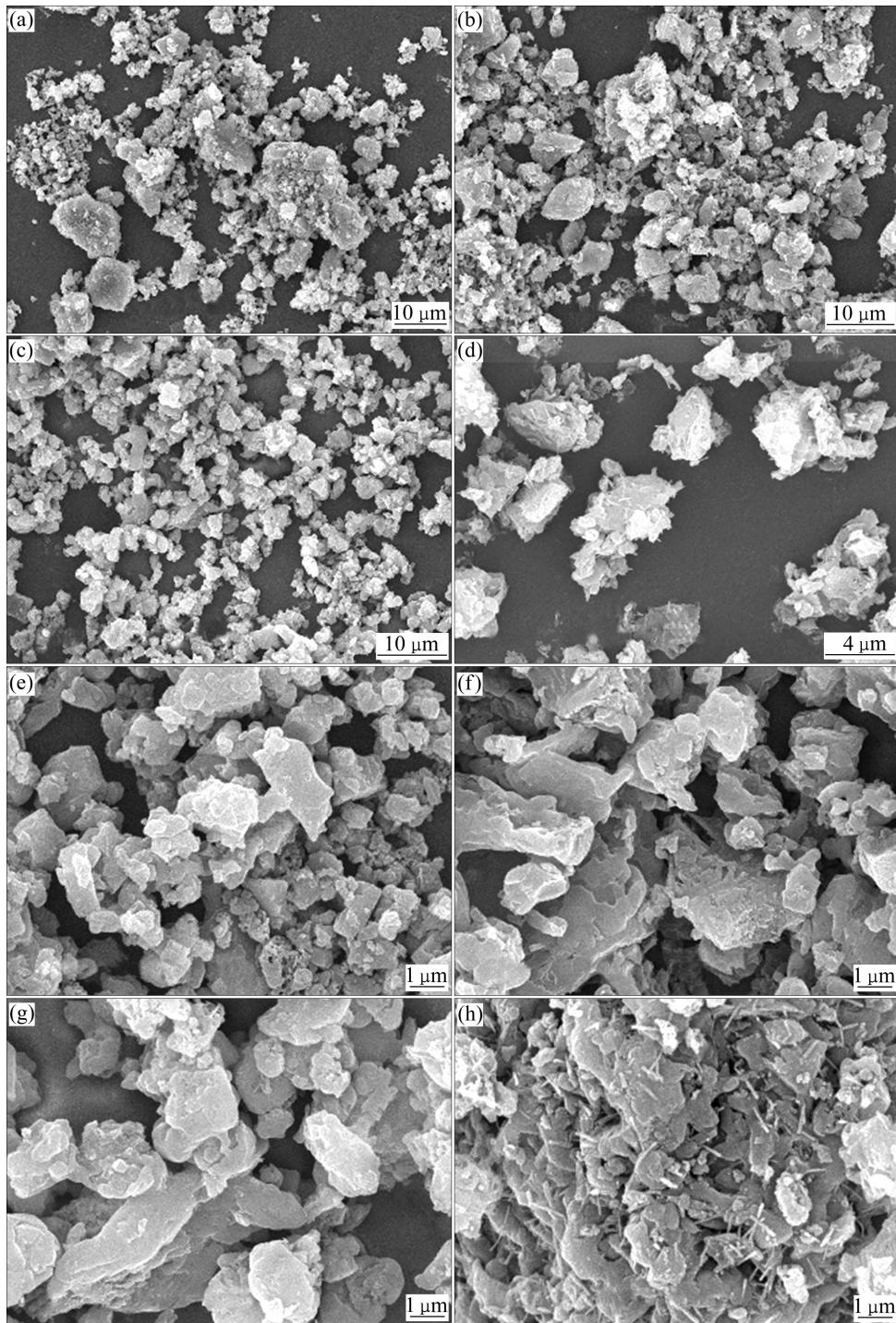


图 2 不同溶剂制备的 LVP/C 的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of LVP/C composites synthesized with different solvents: (a), (e) Pure water; (b), (f) Ethanol-water; (c), (g) Ethylene glycol-water; (d), (h) 1, 2-propylene glycol-water

混合溶剂的样品颗粒均在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下(见图 2(b)和(f));乙二醇-水混合溶剂的样品颗粒均匀,粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右,几乎没有团聚的大颗粒(见图 2(c)和 2(g));1,2-丙二醇-水混合溶剂的样品有 $5\text{ }\mu\text{m}$ 左右的软团聚颗粒(见图 2(d)和 2(h)),这种软团聚颗粒对电化学性能没有影响。这是因为加入的有机溶剂不仅起到溶剂的作用,还起到防止颗粒团聚的作用。因为在溶胶浓缩和凝胶干燥过程中,胶体表面的-OH 被醇类溶剂的基团所代替,起到了空间位阻作用,同时降低了相邻颗粒表面金属离子间通过非架桥羟基脱水结合形成化学键的可能性,从而避免了硬团聚的产生。图 2(e)~(h)更清楚地对比了各样品的形貌以及粒径。从图 2 可以看出,使用溶剂对颗粒的形貌有较大影响,以纯水为溶剂的样品呈不规则的块状,以混合溶剂制备的样品呈薄片状,随着溶剂相对分子质量的增加,片状现象更明显;1,2-丙二醇-水混合溶剂的样品中还出现了许多直径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、长约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的针状颗粒。这是因为有机溶剂的存在改变了颗粒的表面能,使颗粒的各个生长方向上的生长速度不一样,使颗粒发育成了片状乃至针状的形状。文献[19]报道,这种片状和针状的形状增大了材料的比表面积,从而改善了材料的电化学性能。

2.2 溶剂对样品的电化学性能的影响

图 3 所示为不同溶剂的样品在截止电压 $3.0\sim4.5\text{ V}$ 、充放电倍率为 $0.1C$ 下的首次充放电曲线。从图 3 可以看出,几种样品的充放电曲线都有明显的 3 个平台,分别位于 3.6 、 3.7 和 4.1 V 附近,这 3 个电压平台分别对应于各单相 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(x=3.0, 2.5, 2.0, 1.0)$ 之间的相变过程。图 3 中各平台都很平稳,平台间的

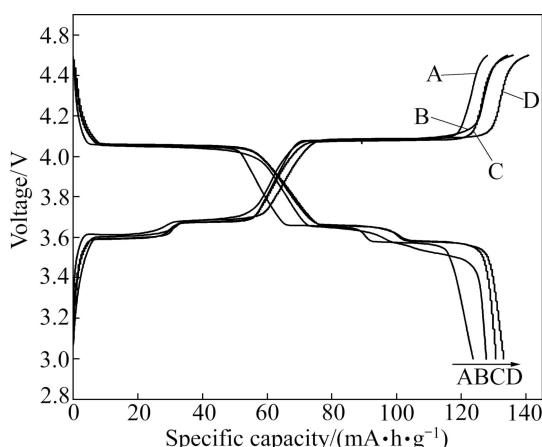


图 3 不同溶剂样品在 $0.1C$ 时的首次充放电曲线

Fig. 3 Initial charge and discharge curves of LVP/C samples at $0.1C$

转变也比较分明,这说明样品在进行电化学行为测试时晶型结构稳定,锂离子通道清晰,这也说明样品具有良好的循环性能。由图 3 可知,溶剂对样品的首次充放电比容量有较大的影响。样品 A、B、C 和 D 的首次放电容量分别为 123.59 、 127.60 、 130.51 和 $132.89\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,以有机-水为溶剂制备的样品的放电容量皆高于以纯水为溶剂制备的样品的,其中以 1,2-丙二醇-水为混合溶剂的样品的放电容量最高。从前面的碳含量和微观组织讨论可知,有机溶剂的加入对碳含量的影响较小,对形貌改变较大,使样品的形貌由块状向片状乃至针状生长。因此,在碳含量相当的情况下,片状和针状的形貌更有利与锂离子的脱嵌,从而改善了其电化学性能,使样品具有较高的初始放电比容量。

图 4 所示为不同样品在不同倍率下的循环性能。由图 4 可知,以低倍率 $0.1C$ 、 $0.2C$ 循环时,样品 D 的循环性能很稳定,放电容量基本保持不变,样品 A、B 与 C 的放电容量都有不同程度的波动。倍率增大到 $0.5C$ 以后,各个样品的循环性都比较稳定,容量损失较小。混合溶剂制备的样品的倍率性能比纯水制备的样品的倍率性能优异,特别是从 $0.1C$ 到倍率增加到 $10C$,比容量衰减很少。当倍率增加到 $20C$ 时,样品 B、C 和 D 仍保持较高的比容量,其平均放电比容量分别为 100.85 、 116.92 和 $119.99\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,为 $0.1C$ 首次放电比容量的 86.87% 、 89.30% 和 90.29% 。而以纯水为溶剂的样品 A 在放电倍率 $20C$ 下比容量仅为 $95.92\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,为 $0.1C$ 首次放电比容量的 77.61% 。可见,以有机-水混合溶剂的样品的电化学性能优于以纯水为溶剂的样品的性能,尤其是以 1,2-丙二醇-水为混合溶剂的样品的性能最优。因为在有机-水混合溶剂环境中得到了片状和针状的颗粒,这种形貌增加了颗粒的比表面积,缩短了锂离子的固相扩散路程,

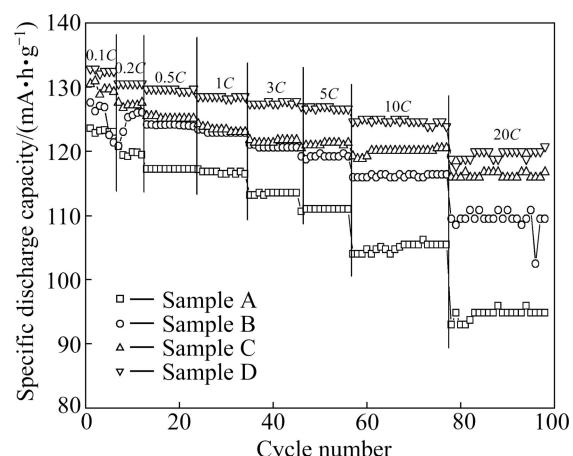


图 4 样品在不同倍率下的循环性能

Fig. 4 Cycle performance of LVP/C samples at different rates

从而使锂离子的转移速度加快, 即便在较大的电流下也能达到较高的比容量。

为了考察 LVP/C 样品的循环性能, 样品 D 在高倍率 20C 下循环 20 次后, 再以 1C 充电、10C 放电循环 700 次, 如图 5 所示。由图 5 可知, 样品 D 具有较好的循环性能, 10C 首次放电容量达 $125.42 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 经过 700 次循环后放电容量高达 $120.14 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 95.79%。以有机-水混合溶剂制备的样品 LVP/C 不仅具有良好的倍率性能, 同时保持了较好的循环性能。因为薄片状的形状增加了颗粒的比表面积, 缩短了锂离子的固相扩散路程; PAA 裂解的碳包覆在材料颗粒周围, 为电子转移提供了良好的导电通路, 从而提高了材料的电导率。改善的 Li 离子扩散速率和电子电导率有利于 LVP/C 材料电化学动力学性能的提高, 使合成的材料具有良好的电化学性能。

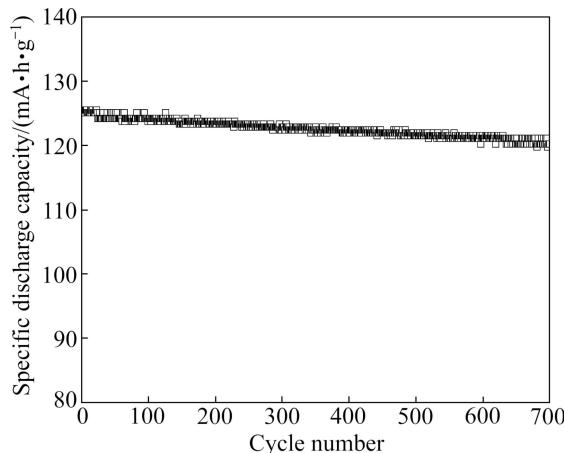


图 5 LVP/C 样品 D 在 10C 倍率下的循环性能

Fig. 5 Cycle performance of LVP/C sample D at 10C rate

2.3 充放电截止电压对样品电化学性能的影响

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的每个单元结构中有 3 个 Li^+ , 分别处于 3.61 、 3.69 、 4.1 、 4.6 V 4 个电位区。前 3 个电位区对应 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 电对, 4.6 V 电位区对应 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 电对。因此, 在对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 进行电化学行为测试时, 其脱锂数目与充放电截止电压关系密切。本文作者对截止电压 $3.0\sim4.5 \text{ V}$ (脱出 2 个 Li^+) 和 $3.0\sim4.8 \text{ V}$ (脱出 3 个 Li^+) 的电化学性能进行探讨。图 6 所示为 LVP/C 材料在 $3.0\sim4.5 \text{ V}$ 时不同倍率下样品 D 的首次放电曲线, 在 0.1C 、 1C 、 5C 、 10C 和 20C 放电比容量分别为 132.89 、 128.60 、 126.25 、 124.69 和 $118.82 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 材料表现出优异的倍率性能。当倍率从 0.1C 增加到 1C 时, 平台电位几乎没有下降; 当倍率增大到 5C 时, 第 2、3 个放电平台开始出现简并的趋势, 平台电位也下降较多, 当倍率继续增大, 由于电极极化现象加重,

平台电位继续下降, 第 2、3 个平台连成一体, 呈倾斜状。在 $3.0\sim4.5 \text{ V}$ 范围内充放电测试时, 虽然倍率增大后平台电位下降较多, 但样品放电容量的衰减却很少, 高倍率放电性能优异。图 7 所示为样品 D 在 $3.0\sim4.8 \text{ V}$ 时不同倍率下的首次放电曲线。从图 7 中可以看出, 倍率增大后, 材料的放电比容量下降很快, 在 0.1C 、 1C 、 5C 、 10C 和 20C 放电比容量分别为 165.96 、 132.13 、 123.77 、 117.80 和 $105.06 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 倍率性能较差。图 7 中多平台现象已经不明显, 0.1C 放电时, 放电曲线上有两个倾斜的放电平台, 当倍率增大后, 多平台现象逐渐消失, 放电平台简并成了一个倾斜的平台, 平台电位也下降较多。

图 8 所示为样品 D 在不同倍率下的循环性能, 进

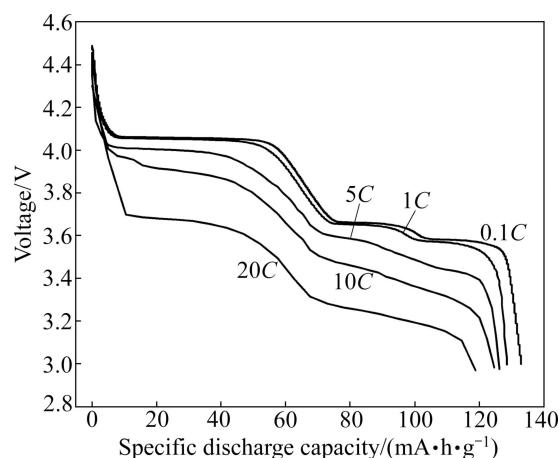


图 6 样品 D 在截止电压 $3.0\sim4.5 \text{ V}$ 时不同倍率下的首次放电曲线

Fig. 6 Initial discharge curves of sample D at different rates between 3.0 and 4.5 V

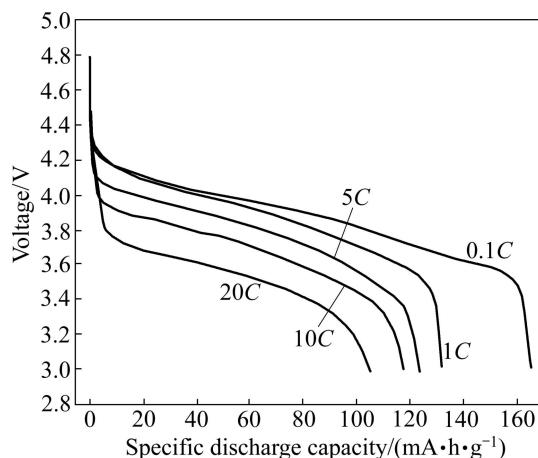


图 7 样品 D 在截止电压 $3.0\sim4.8 \text{ V}$ 时不同倍率下的首次放电曲线

Fig. 7 Initial discharge curves of sample D at different rates between 3.0 and 4.8 V

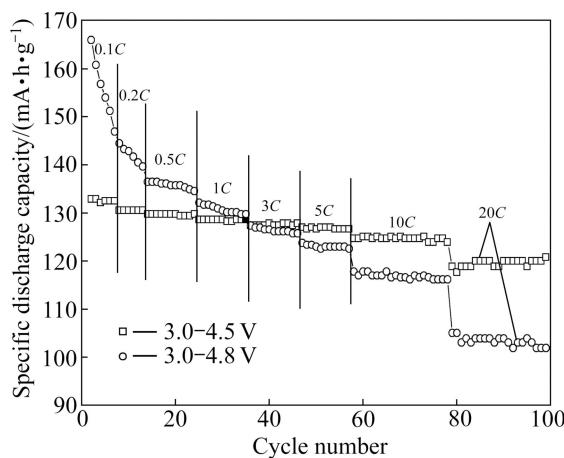


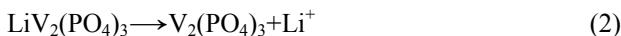
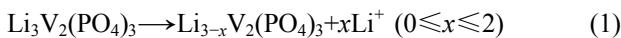
图8 样品D在不同倍率下的循环性能

Fig. 8 Cycle performance of sample D at different rates

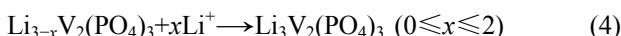
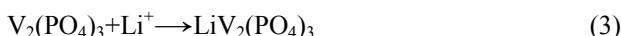
一步比较了截止电压对样品D电化学性能的影响。从图8可以看出，截止电压为3.0~4.5 V时，样品D在各个倍率下的循环放电比容量都没有明显的衰减，表明样品D在每个倍率下都有优异的循环性能。当充电截止电压增加到4.8 V时，这种优势被大幅削弱。样品D在小电流下的循环性能很差，容量衰减较快。0.1C首次放电容量为165.96 mA·h/g，循环6次后样品的比容量为146.85 mA·h/g，平均每次循环容量衰减3.18 mA·h/g。0.2C时衰减依旧严重，当倍率增加到0.5C后，放电比容量衰减变缓，当倍率增大到5C后，同一倍率下容量基本无衰减。倍率为1C时，电压范围3.0~4.5 V与3.0~4.8 V的放电比容量持平，倍率继续增大差距逐渐拉大，截止电压3.0~4.8 V的倍率性能较差。

从以上的分析可知，对于同一材料，以不同的截止电压充放电时，材料的电化学性能差异较大。前面已提到不同的充放电截止电压脱出锂数目不同， $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的充放电作用机理如下：

充电反应，



放电反应，



当充放电截止电压为3.0~4.5 V时，只发生反应(1)和(4)，材料中可逆脱嵌出两个锂离子， $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 经历3次相变，即 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ， $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ， $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightleftharpoons$

$\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ 。这些相变过程体积变化都非常小，这是该材料具有良好的循环性能的原因之一。另外， $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ 在结构上很相似，它们的结构参数变化很小，使得相变过程相对容易，即锂的嵌入与脱出可逆性很好，因而有优异的循环性能。当充放电截止电压为3.0~4.8 V时，3个锂离子皆会脱出，发生反应(1)~(4)，在3.0~4.5 V的3次相变基础上再增加了如下反应： $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。对 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ 而言， $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 因失去静电引力而导致晶胞体积变大，但 Li^+ 的嵌入可使 $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶胞重新收缩。这种体积变大与重新收缩的过程容易造成晶胞的变形，影响锂离子的脱出与重新嵌入。在前几次循环中，这种变形现象很明显，当循环次数增加后，形变趋于稳定，循环稳定性逐渐变好。当倍率增加后，锂离子转移速率增加，锂离子便不能按照电位区逐个嵌入，而是一起嵌入，使得电极反应变成了一个单相过程，放电曲线简并为一条斜线(见图7)，这就使部分锂离子不能脱出，导致倍率增加后容量衰减较快，这是充电到4.8 V后容量衰减较快的一个原因。容量衰减的另一个原因是电解液的氧化，目前，锂离子电池电解液所用有机溶剂有碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、电解质主要为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 和 LiClO_4 等。电解液容易与正极片上的炭黑发生氧化反应，当电压高于4.5 V时电解液就会氧化生成不溶物(如 Li_2CO_3)和气体^[20]。不溶物堵塞电极上的微孔，影响锂离子的迁移，造成充放电循环过程中容量损失。

图9和10所示分别为1,2-丙二醇-水为混合溶剂制备的LVP/C复合材料(样品D)的循环伏安曲线，在0.1 mV/s扫描速度下分别在3.0~4.5 V与3.0~4.8 V电压范围内扫描3次。在3.0~4.5 V电压范围内循环时，曲线上出现3对氧化还原峰，这与图3的充放电曲线相吻合。3次扫描所得的曲线中，首次扫描曲线氧化峰和还原峰都较低，第2、3次扫描的峰变强，说明随着扫描次数的增加电池被激活，在该电压范围内材料具有良好的电化学性能。在3.0~4.8 V电压范围内有4个氧化峰、3个还原峰，第4个氧化峰对应于第3个锂离子的脱出。图中的3次扫描的氧化峰强度依次减弱，随着循环次数的增加，强度的衰减程度变小，这与充放电循环放电比容量的衰减形式是相吻合的。说明高电压对该材料的电化学性能存在较大的影响，但其改善的空间很大，尤其是高倍率性能。如果能解决磷酸钒锂正极材料的高电压性能，这将对电动车和混合动力电动车的发展起到极大的推动作用。

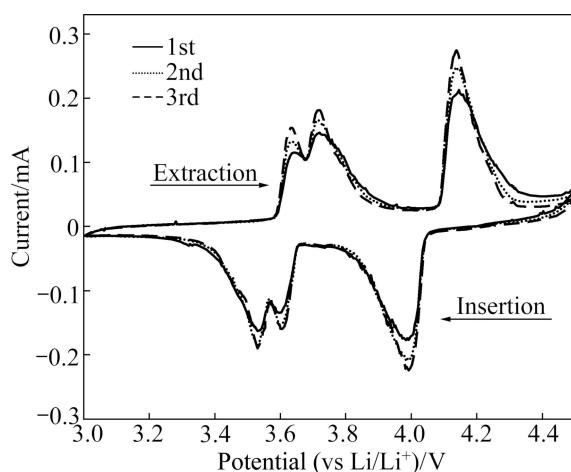


图9 截止电压3.0~4.5 V时样品D的循环伏安曲线

Fig. 9 CV curves of sample D between 3.0 and 4.5 V

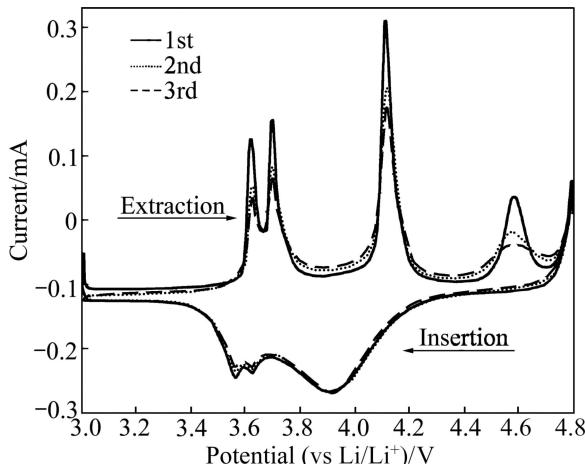


图10 截止电压3.0~4.8 V时样品D的循环伏安曲线

Fig. 10 CV curves of sample D between 3.0 and 4.8 V

3 结论

1) 以有机-水为混合溶剂,采用溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料。X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和电化学性能测试结果表明,以 1,2-丙二醇-水为混合溶剂的样品结晶性好,颗粒呈片状和针状,电化学性能最好,在 3.0~4.5 V 电压范围内,0.1C 首次放电比容量为 132.89 mA·h/g,以 1C 充电 10C 放电,首次放电比容量达 125.42 mA·h/g,经过 700 次循环后容量保持率为 95.79%,倍率增加到 20C,放电容量高达 119.99 mA·h/g,具有良好的高倍率性能与循环性能。

2) 在 3.0~4.8 V 电压范围内, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合

材料的低倍率(0.1C, 0.2C)循环容量衰减较快,倍率增大后循环性能得到改善,但倍率性能较差。循环伏安测试表明,充放电截止电压影响材料的循环性能。

REFERENCES

- [1] GUO Xiao-dong, ZHONG Ben-he, LIU Heng, WU De-qiao, TANG Yan, TANG Hong. The preparation of LiFePO_4/C cathode by a modified carbon-coated method[J]. Journal of Electrochemical Society, 2009, 156(10): A787~A790.
- [2] LI Yu-zhan, ZHOU Zhen, GAO Xue-ping, YAN Jie. A promising sol-gel route based on citric acid to synthesize $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$ composite material for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(15): 4922~4926.
- [3] BAKENOV Z, TANIGUCHI I. Physical and electrochemical properties of LiMnPO_4/C composite cathode prepared with different conductive carbons[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(21): 7445~7451.
- [4] LI Ling-jun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, WU Ling, HAO Yan, ZHENG Jun-chao. Inexpensive synthesis of metal-doped LiFePO_4 from laterite lixivium and its electrochemical characterization[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 497(1/2): 176~181.
- [5] CHEN Quan-qi, WANG Jian-ming, TANG Zheng, HE Wei-chun, SHAO Hai-bo, ZHANG Jiang-qing. Electrochemical performance of the carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material synthesized by a sol-gel method[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(16): 5251~5257.
- [6] TAN Long, LUO Zhi-mei, LIU Hao-wen, YU Ying. Synthesis of novel high-voltage cathode material LiCoPO_4 via rheological phase method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 502(2): 407~410.
- [7] 王国宝, 王先友, 舒洪波, 王英平, 杨顺毅, 刘修明, 裴斧, 王雁生, 安红芳, 郑丽萍, 陈权启. 固相法合成 LiFePO_4/C 正极材料的电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2351~2356.
- [8] WANG Guo-bao, WANG Xian-you, SHU Hong-bo, WANG Ying-ping, YANG Shun-yi, LIU Xiu-ming, PEI Fu, WANG Yan-sheng, AN Hong-fang, ZHANG Li-ping, CHEN Quan-qi. Electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode materials synthesized by solid-state reaction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12): 2351~2356.
- [9] WANG Long, ZHANG Lin-chao, LIEBERWIRTH L, XU Hong-wei, CHEN Chun-hua. A $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ thin film with high rate capability as a cathode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communication, 2010, 12(1): 52~55.
- [10] WANG Jia-wei, ZHANG Xian-fa, LIU Jing, YANG Gui-ling, GE Yu-cui, YU Zi-jia, WANG Rong-shun, PAN Xiu-mei.

- Long-term cyclability and high-rate capability of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material using PVA as carbon source[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22): 6879–6884.
- [10] WANG Li-juan, ZHOU Xue-chou, GUO Yong-lang. Synthesis and performance of carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials by a low temperature solid-state reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(9): 2844–2850.
- [11] FU Peng, ZHAO Yan-ming, DONG You-zhong, HOU Xing-mei. Synthesis of high tap density $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials using mixed lithium precursors[J]. *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 2010, 71(3): 394–399.
- [12] ZHOU Xue-chou, LIU Yong-mei, GUO Yong-lang. 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*, 2009, 54(8): 2253–2258.
- [13] LIU Hao-wen, CHENG Cui-xia, HUANG Xin-tang, LI Jin-lin. Hydrothermal synthesis and rate capacity studies of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanorods as cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(28): 8461–8465.
- [14] JIANG Tao, PAN Wen-cheng, WANG Jian, BIE Xiao-fei, DU Fei, WEI Ying-jin. Carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material prepared by a PVA assisted sol-gel method[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(12): 3864–3869.
- [15] HUANG J S, YANG L, LIU K Y, TANG Y F. Synthesis and characterization of $\text{Li}_3\text{V}_{(2-2x/3)}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 5013–5018.
- [16] CHEN Ying-hua, ZHAO Yan-ming, AN Xiao-ning, LIU Jian-min, DONG You-zhong, CHEN Ling. Preparation and electrochemical performance studies on Cr-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(24): 5844–5850.
- [17] RUI X H, LI C, CHEN C H. Synthesis and characterization of carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials with different carbon sources[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(12): 3374–3380.
- [18] SAIDI M Y, BARKER J, HUANG H, SWOYER J L, ADAMSON G. Performance characteristics of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/121: 266–272.
- [19] FU Peng, ZHAO Yan-ming, DONG You-zhong, AN Xiao-ning, SHEN Guo-pei. Low temperature solid-state synthesis routine and mechanism for $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ using LiF as lithium precursor[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(3): 1003–1008.
- [20] EIN-ELI Y, MARKOVSKY B, AURBACH D, CARMELI Y, YAMIN H, LUSKI S. The dependence of the performance of Li-C intercalation anodes for Li-ion secondary batteries on the electrolyte solution composition[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(17): 2559–2569.

(编辑 龙怀中)