

文章编号: 1000-324X(2006)05-1097-06

# 锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备及性能研究

应皆荣, 高 剑, 姜长印, 李 维, 唐昌平

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201)

**摘 要:** 单斜结构的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  是很有前途的聚阴离子型锂离子电池正极材料. 将一定配比的  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和蔗糖 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) 通过球磨均匀混合, 在氮气保护下于  $800^\circ\text{C}$  焙烧 16h, 通过碳热还原合成了  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . 用 X 射线衍射和扫描电镜分析对材料的结构和形貌进行了表征. 充放电测试表明, 在电压范围为 3.0~4.3V 和 3.0~4.8V 时,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料具有较高的比容量、优良的循环性能和倍率特性. 在电压范围为 1.5~4.8V 时,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料具有很高的比容量, 但循环性能较差.

**关 键 词:** 锂离子电池; 正极材料;  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

**中图分类号:** TM912      **文献标识码:** A

## 1 引言

聚阴离子型化合物是一系列含有四面体或者八面体阴离子结构单元  $(\text{XO}_m)^{n-}$  ( $\text{X}=\text{P}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Mo}$  和  $\text{W}$ ) 的化合物的总称. 近来许多研究小组报道了聚阴离子型锂离子电池正极材料, 发现该类材料具有晶体框架结构稳定, 充放电电压平台灵活可控等突出优点, 极有可能被推动成为新一代锂离子电池正极材料<sup>[1]</sup>. 目前聚阴离子型锂离子电池正极材料中只有橄榄石结构的  $\text{LiFePO}_4$  得到了全面的研究, 逐步走向商业化, 其他类型的材料仅处于合成材料和性能评估初步阶段, 有待于进一步研究.

单斜结构的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  被认为可能是比  $\text{LiFePO}_4$  性能更好的聚阴离子型正极材料<sup>[2]</sup>, 国内外对该材料已有一些报道<sup>[3~9]</sup>.  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  属于  $P2_1/n$  空间群, 分子量为 407.6.  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  中的 V 可以有 +2、+3、+4 和 +5 四种变价, 理论上 5 个锂离子可以在材料中脱嵌, 理论容量高达 332mAh/g. 据报道<sup>[1,3]</sup>,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  具有 1.7~2.0、3.61、3.69、4.1、4.6~4.8V 五个充放电平台区. 不同平台区的锂离子脱嵌分别对应于不同价态的钒离子电对.

在我国, 特别是攀枝花地区有十分丰富的钒矿资源, 炼铁后的铁矿渣中含有大量的钒, 很有必要进行钒资源的综合利用. 根据我国的钒资源情况和国情, 开展新型锂离子电池正极材料  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的研究具有重要意义.

文献<sup>[3~9]</sup>报道的合成方法通常采用  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  为原料, 均匀混合后, 采用高温固相合成或碳热还原来合成  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . 高温固相合成是利用通入的氢气在

收稿日期: 2005-10-19, 收到修改稿日期: 2005-12-12

基金项目: 国家自然科学基金 (50002006); 清华大学基础研究基金 (JCqn2005043)

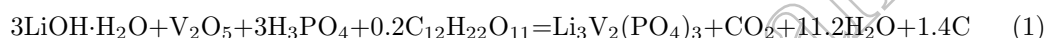
作者简介: 应皆荣 (1971-), 男, 博士, 副研究员. E-mail: yingjr@mail.tsinghua.edu.cn

850°C 下把含五价钒的  $V_2O_5$  还原成含三价钒的  $Li_3V_2(PO_4)_3$ ; 碳热还原法是利用反应物中加入的碳黑作还原剂在 850°C 下把五价钒还原成三价钒, 合成  $Li_3V_2(PO_4)_3$ .

本文报道了以  $LiOH \cdot H_2O$ 、 $V_2O_5$ 、 $H_3PO_4$ (液态)、蔗糖 ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) 为原料合成  $Li_3V_2(PO_4)_3$  的新方法, 并报道了该材料的结构、形貌以及不同充放电电压范围内的充放电性能、循环性能和倍率特性.

## 2 实验

将电池级  $LiOH \cdot H_2O$ 、分析纯  $V_2O_5$ 、分析纯浓  $H_3PO_4$ (液态, 14.6M)、分析纯蔗糖 ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) 以摩尔比 3:1:3:0.2 混合, 在行星式球磨机内球磨 4h; 混合浆料在 80°C 烘干后, 置于管式炉中, 通入氮气, 于 800°C 恒温焙烧 16h. 蔗糖在高温下热解为碳, 热解碳起碳热还原作用, 将  $V_2O_5$  中的  $V^{5+}$  还原为  $V^{3+}$ , 生成  $Li_3V_2(PO_4)_3$ ; 另一方面, 过量的热解碳与  $Li_3V_2(PO_4)_3$  均匀混合, 起到导电剂的作用. 焙烧过程中的反应十分复杂, 假定总的反应方程式可写成式 (1), 则最终产物为  $Li_3V_2(PO_4)_3/1.4C$ , 即产物中碳含量约为 4wt%.



用 X 射线衍射 (D/max-rB) 分析  $Li_3V_2(PO_4)_3$  粉末的物相组成和晶体结构. 用扫描电镜 (JSM6301F) 观察粉末的形貌. 按文献 [10] 介绍的方法测量粉末的实际含碳量.

将  $Li_3V_2(PO_4)_3$  粉末、乙炔黑和 PTFE 以质量比 8:1:1 混合, 压制成面积为  $0.64\text{cm}^2$  的圆形电极片, 每片含  $Li_3V_2(PO_4)_3$  约 8mg, 经 120°C 真空干燥后作为正极; 以金属锂片为负极, Celgard2400 聚丙烯薄膜为隔膜, 1mol/L  $LiPF_6$  的 EC+DEC(1:1) 溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池. 在常温下用 LAND 电池测试系统对扣式电池进行恒电流充放电循环测试. 为研究材料在不同充放电电压范围内的电化学性能, 选择了 3.0~4.3、3.0~4.8、1.5~4.8V 三个充放电电压范围. 为研究材料的充放电倍率特性, 在每个充放电电压范围均选择了 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0C 七种充放电电流.

## 3 结果和讨论

图 1 为合成的  $Li_3V_2(PO_4)_3$  粉末的 X 射线衍射谱图, 该谱图与单斜结构的  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  (JCPDS 47-0107) 的谱图十分相似, 并与文献 [4] 报道的谱图十分吻合. 谱图中强而尖锐的衍射峰表明产物结晶良好; 没有杂峰存在, 说明采用蔗糖进行碳热还原可以合成高结晶度的纯相  $Li_3V_2(PO_4)_3$ , 残留的热解碳以无定型存在. 图 2 所示为  $Li_3V_2(PO_4)_3$  的扫描电镜形貌. 粉体呈无规则形状, 由片状晶粒堆积而成. 按文献 [10] 所述方法测得粉末中的实际含碳量约为 5wt%, 与按式 (1) 的计算值 4wt% 接近, 表明焙烧过程中的总反应式可近似以式 (1) 来表示.

图 3 是充放电电流为 0.5C, 充放电电压范围为 3.0~4.3V 时  $Li_3V_2(PO_4)_3$  的首次充放电曲线. 充电曲线上有 3 个明显的平台, 分别位于 3.6、3.7、4.1V 附近, 首次充电比容量为  $123.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 放电曲线上也有 3 个明显的平台, 但电压平台略低于充电曲线的电压平台, 首次放电比容量为  $117.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 首次充放电效率为 95.2%. 根据文献 [1, 3] 报道可知, 3.6、3.7、4.1V 电位区的锂离子脱嵌对应于  $V^{4+}/V^{3+}$  电对. 图 4 是  $Li_3V_2(PO_4)_3$  的倍率特性曲线 (从右至左电流依次增大), 在 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5C 时, 材料的首次放电比容量分别为 122.1、120.7、119.6、117.9、116.9、110.9、107.8  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 材料表现

出优异的大电流充放电能力, 可望应用于动力电池。

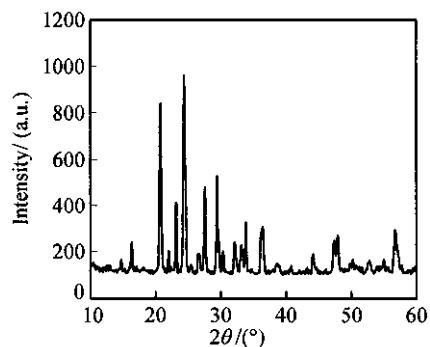


图 1  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  powders

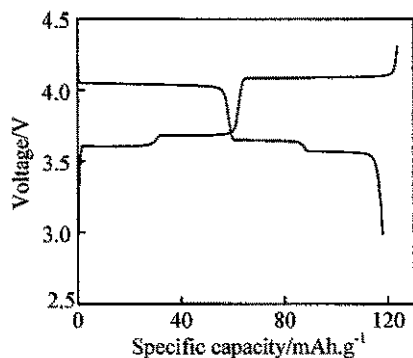


图 3 0.5C、3.0~4.3V 时  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的首次充放电曲线

Fig. 3 Initial charge-discharge curves of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  at 0.5C with cut-off voltages of 3.0~4.3V

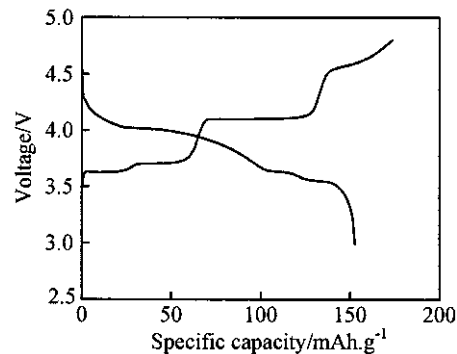


图 5 0.5C、3.0~4.8V 时  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的首次充放电曲线

Fig. 5 Initial charge-discharge curves of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  at 0.5C with cut-off voltages of 3.0~4.8V

图 5 是充放电电流为 0.5C, 充放电电压范围为 3.0~4.8V 时  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的首次充放电电

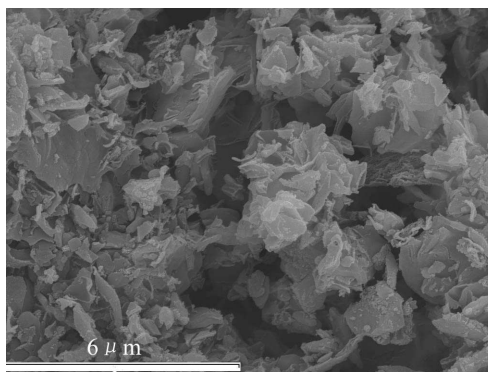


图 2  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的扫描电镜图像

Fig. 2 SEM image of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  powders

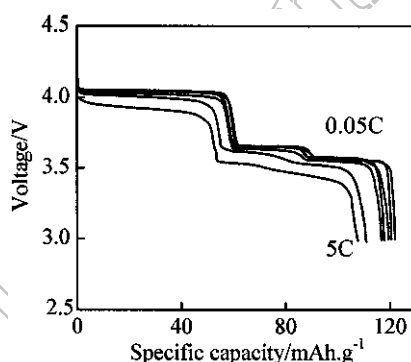


图 4 3.0~4.3V 时  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的倍率特性曲线

Fig. 4 Rate capability curves of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  with cut-off voltages of 3.0~4.3V

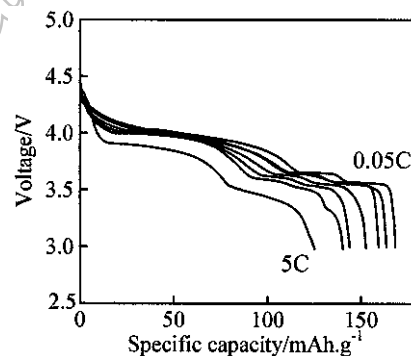


图 6 3.0~4.8V 时  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的倍率特性曲线

Fig. 6 Rate capability curves of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  with cut-off voltages of 3.0~4.8V

线. 充电曲线上有 4 个明显的平台, 分别位于 3.6、3.7、4.1、4.5~4.8V 附近, 首次充电比容量为  $173.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 根据文献 [1, 3] 报道可知, 3.6、3.7、4.1V 电位区的锂离子脱嵌对应于  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  电对, 而 4.5~4.8V 电位区的锂离子脱嵌对应于  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  电对. 与充电曲线相比, 放电曲线较为平滑, 首次放电比容量为  $152.6\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 首次充放电效率为 88%. 图 6 是  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的倍率特性曲线 (从右至左电流依次增大), 在 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5C 时, 材料的首次放电比容量分别为 168.2、163.5、159.5、152.6、144.0、140.4、 $125.2\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 材料表现出良好的大电流充放电能力.

图 7 是充放电电流为 0.5C, 充放电电压范围为 1.5~4.8V 时  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的第二次充放电曲线. 充电曲线上有 4 个平台区, 分别位于 1.7~2.0、3.5~3.8、4.1、4.5~4.8V 附近, 充电比容量为  $238.1\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 根据文献 [1, 3] 报道可知,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  中嵌入两个锂离子后, 把  $\text{V}^{3+}$  还原为  $\text{V}^{2+}$ , 对应的电位平台在 1.7~2.0V; 3.5~3.8、4.1V 电位区的锂离子脱嵌对应于  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  电对; 4.5~4.8V 电位区的锂离子脱嵌对应于  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  电对. 放电曲线基本上由两部分组成; 3.0~4.8V 区域的曲线与图 5 相似; 1.7~2.0V 区域有明显的平台; 2.0~3.0V 区域曲线出现电压突跃; 放电比容量为  $234.1\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 图 8 是  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的倍率特性曲线 (从右至左电流依次增大), 在 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5C 时, 材料的首次放电比容量分别为 280.5、266.5、248.3、234.1、222.7、196.7、 $150.3\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 材料表现出较好的大电流充放电能力.

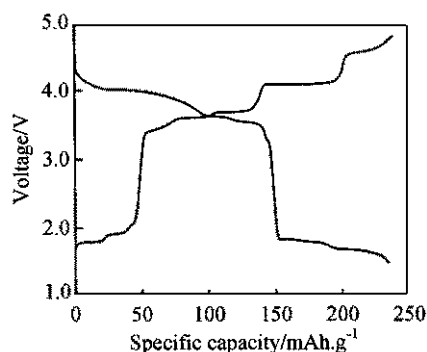


图 7 0.5C、1.5~4.8V 时  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的第二次充放电曲线

Fig. 7 Second charge-discharge curves of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  at 0.5C with cut-off voltages of 1.5~4.8V

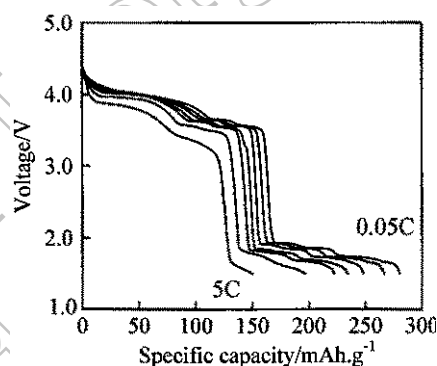


图 8 1.5~4.8V 时  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的倍率特性曲线

Fig. 8 Rate capability curves of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  with cut-off voltages of 1.5~4.8V

图 9 是充放电电流为 0.5C 时, 3.0~4.3、3.0~4.8、1.5~4.8V 充放电电压范围内  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的循环性能曲线. 充放电电压为 3.0~4.3V 时,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的首次放电比容量为  $117.9\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 50 次循环以后可逆比容量下降为  $113.0\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率高达 95.8%, 材料表现出优异的循环性能. 充放电电压为 3.0~4.8V 时,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的首次放电比容量为  $152.6\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 50 次循环以后可逆比容量下降为  $142.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率高达 93.4%, 材料表现出较优异的循环性能. 充放电电压为 1.5~4.8V 时,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的第二次放电比容量为  $234.1\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 50 次循环以后可逆比容量下降为  $179.1\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率仅为 76.5%, 材料的循环性能较差. 在相同的充放电电压范围内,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的循环性能随着充放电电流的增大而有所劣化. 但总的来说, 在 3.0~4.3、3.0~4.8V 电压范围内,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料均具有良好的

循环性能; 在 1.5~4.8V 电压范围内,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料的循环性能较差.

本文制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料在 3.0~4.3V 充放电电压范围内, 不仅具有较高的可逆比容量, 而且具有优异的循环性能和大电流充放电能力, 再加上聚阴离子型正极材料固有的结构稳定、安全性能极佳等突出优点, 使得该材料很有希望应用于某些领域取代价格昂贵的  $\text{LiCoO}_2$ , 也很有希望应用于锂离子动力电池和储能电池领域. 在 3.0~4.8V 充放电电压范围内,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料具有更高的可逆比容量, 循环性能和大电流充放电能力也比较优良, 使得该材料有望应用于高电压的锂离子电池. 在 1.5~4.8V 充放电电压范围内,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料具有很高的比容量, 是一种很有吸引力的高容量材料, 但材料的循环性能较差, 有待于改进.

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料的充放电曲线上存在多个平台, 将使电池在充放电过程中产生电压突变, 不利于电池和用电负荷的稳定工作. 我们认为,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料的研究方向之一是改善充放电曲线的平台特性, 使曲线平滑化. 可以采取的措施是, 对  $\text{Li}^+$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{P}^{5+}$ 、 $\text{O}^{2-}$  位置进行掺杂修饰或多元复合, 改变材料中阴阳离子的相互作用, 改变材料中氧化还原电对的能级, 从而实现对材料充放电电压特性进行合理调制的目的. 同时, 掺杂修饰或多元复合也有望进一步改善材料的循环性能和大电流充放电能力.

## 4 结论

以  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ (液态)、蔗糖 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) 为原料, 通过碳热还原法合成了锂离子电池正极材料  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . 该工艺原料廉价易得、废气排放量小、工艺简单、易于工业化.

研究表明, 在 3.0~4.3、3.0~4.8V 充放电电压范围内,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  具有较高的可逆比容量, 优良的循环性能和大电流充放电能力, 有望应用于某些领域取代价格昂贵的  $\text{LiCoO}_2$ , 也很有希望应用于锂离子动力电池和储能电池领域. 在 1.5~4.8V 充放电电压范围内, 该材料的容量很高, 但循环性能有待改进.

## 参考文献

- [1] 施志聪, 杨 勇. 化学进展, 2005, **17** (4): 604-613.
- [2] 何祚庥. 2005 中国储能电池与动力电池及其关键材料学术研讨会论文集. 长沙, 2005.303-306.
- [3] 李宇展, 任慢慢, 吴青端, 等. 电源技术, 2005, **29** (2): 124-127.
- [4] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150** (6): A684-A688.
- [5] Saidi M Y, Barker J, Huang H, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, **5** (7): A149-A151.
- [6] Yin S C, Grondy H, Strobel P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125** (2): 326-327.
- [7] Saidi M Y, Barker J, Huang H, et al. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**: 266-272.

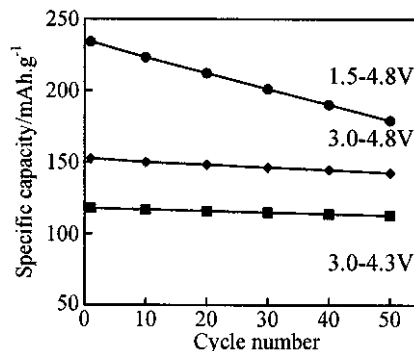


图 9 0.5C 时不同电压范围  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的循环性能曲线

Fig. 9 Cycling performance of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  at 0.5C with different cut-off voltages

- [8] Morgan D, Ceder G, Saidi M Y, *et al.* *J. Power Sources.*, 2003, **119-121**: 755–759.
- [9] Yin S C, Grondy H, Strobel P, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125 (34)**: 10402–10411.
- [10] 雷 敏. 锂离子电池正极材料磷酸铁锂的制备及性能研究. 北京: 清华大学核能与新能源技术研究院, 2005.

## Preparation and Characterization of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathode Material for Lithium Ion Batteries

YING Jie-Rong, GAO Jian, JIANG Chang-Yin, LI Wei, TANG Chang-Ping  
(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

**Abstract:** Monoclinic lithium vanadium phosphate  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  is a very promising polyanion-type cathode material for lithium ion batteries. In this work,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and sucrose( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) were homogeneously mixed with certain molar ratios by ball-milling, and then sintered at  $800^\circ\text{C}$  for 16h in  $\text{N}_2$ . The  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  powders were finally synthesized *via* carbothermal reduction process. The structure and morphology of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  powders were characterized by XRD and SEM. At charge-discharge cut-off voltages of 3.0~4.3V and 3.0~4.8V, the material shows rather high specific capacity, excellent cycling performance and rate capability. At charge-discharge cut-off voltages of 1.5~4.8V, the material shows very high specific capacity but poor cycling performance.

**Key words** lithium ion batteries; cathode material;  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$