[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201501261

www.whxb.pku.edu.cn

碳热还原辅助溶胶-凝胶法制备氟代聚阴离子型 嵌/脱锂材料 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$

黄志鹏¹ 郭琳昱¹ 郭超² 赵盟盟¹ 王雪华¹
金钊¹ 罗晋花¹ 王鑫¹ 冯季军^{1,*}

(¹ 济南大学化学化工学院, 济南 250022; ² 齐鲁理工学院化学与生物工程学院, 山东 章丘 250200)

摘要: 采用碳热还原辅助溶胶-凝胶法合成了锂二次电池正极材料 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$, 探讨煅烧温度和煅烧时间对所制备材料纯度、结构和电化学性能的影响。采用X射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 恒流充放电, 电化学阻抗谱(EIS)和循环伏安(CV)等手段对不同煅烧温度和时间所得的材料进行结构表征和电化学性能测试。当煅烧时间为4 h时, 温度为450 °C时, 能够得到纯相 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$, 在0.1C、0.5C和1.0C倍率下, 电池放电比容量分别为193.2、175.6和173.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着煅烧温度升高, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 杂相逐渐增多, 650 °C煅烧后的材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 成为主相。优化煅烧时间也能够有效控制 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 杂相的生成, 能得到电化学性能良好的 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 。当煅烧温度为550 °C时, 反应3 h后得到的产物综合电化学性能最优。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 溶胶-凝胶; 碳热还原; $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$

中图分类号: O646

Synthesis of Fluorinated Polyanionic Lithium Ion Insertion/Extraction Material $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ by Carbon Thermal Reduction Assisted Sol-Gel Method

HUANG Zhi-Peng¹ GUO Lin-Yu¹ GUO Chao² ZHAO Meng-Meng¹ WANG Xue-Hua¹
JIN Zhao¹ LUO Jin-Hua¹ WANG Xin¹ FENG Ji-Jun^{1,*}

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, P. R. China;

² School of Chemistry and Biological Engineering, Qilu Institute of Technology, Zhangqiu 250200, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$, as a cathode material of lithium-ion batteries, was prepared by carbon thermal reduction assisted sol-gel method. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), galvanostatic charge-discharge cycles, cyclic voltammogram (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were employed to investigate the effects of sintering time and temperature on the structure and corresponding electrochemical performance of as prepared materials. At a sintering time of 4 h, pure phase $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ material was obtained when the temperature is settled at 450 °C. The as-produced $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ exhibited discharge capacities of 193.2, 175.6, and 173.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1C, 0.5C, and 1.0C rates, respectively. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ impurities are formed and increased with increasing calcination temperature. When sintered at 650 °C $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ is turn out to be the main phase. On the other hand, optimal duration time at high temperature could also inhibit the decomposition of LiVPO_4F and decrease the formation of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ impurities, improving electrochemical performance. Optimal conditions were found at a residence time of 3 h when the precursor is sintered at 550 °C.

Received: November 19, 2014; Revised: January 23, 2015; Published on Web: January 26, 2015.

*Corresponding author. Email: chm_fengjj@ujn.edu.cn; Tel: +86-18765818972.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51102114), Sci-Tech Development Project of Jinan, China (201401234), and National Undergraduate Training Programs for Innovation and Entrepreneurship, China (201310427010).

国家自然科学基金(51102114), 济南市科技发展计划(201401234)和国家级大学生创新创业训练计划(201310427010)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

Key Words: Lithium-ion battery; Cathode material; Sol-gel; Carbon thermal reduction; LiVPO₄F/C

1 引言

近年来, 锂离子二次电池作为储能装置由于能量密度高、循环性能好、自放电低、无记忆效应等优点已得到人们的广泛关注。¹⁻³ 目前, 已经市场化的锂离子电池仍大多采用层状结构的LiCoO₂作为正极材料。但由于存在原料资源匮乏, 有一定毒性和热稳定性较差等方面的问题, 使其成为制约锂离子电池在大功率动力电池和储能体系等领域拓展应用的瓶颈。近年来研究开发的以橄榄石结构LiFePO₄为代表的聚阴离子型材料⁴成为LiCoO₂的热门替代材料。聚阴离子型正极材料由MO₆(M为过渡金属)八面体和PO₄四面体通过共角或共边连接成开放性的三维框架结构。由于PO₄基团对整个框架的稳定作用, 使其具有较氧化物更好的热稳定性和循环性能。⁴ 但是, LiFePO₄的电子导电率低, 工作电压低, 仍不能满足动力电池对高能量密度正极材料的需求。⁵⁻⁷ 要提高电池能量密度, 从材料的角度, 无非是提高电压和提高容量两种途径。^{8,9}

2000年, Barker等¹⁰合成出了LiVPO₄F, 发现其可用作锂离子电池正极材料, 并在2002年获得专利授权。由于F⁻更强的电负性作用, 使得该材料具有4.2 V的更高反应电位和更好的电子导电性,¹¹ 从而迅速吸引了众多研究者的关注。¹²⁻¹⁴ 钒是一个典型的多价态过渡金属元素, 可实现涉及多电子转移的氧化还原反应, 从而为提高材料的理论比容量也带来了潜在的可能性。^{15,16} LiVPO₄F的单电子反应理论容量为156 mAh·g⁻¹, 若能同时利用其V⁴⁺/V³⁺和V³⁺/V²⁺的两个电子转移反应, 则其理论容量可达312 mAh·g⁻¹。而且, 我国有着非常丰富的钒资源, 钒系嵌锂正极材料的开发, 具有得天独厚的资源优势。

LiVPO₄F的结构属于三斜晶系, 具有磷酸四面体和氧氟次格子里的三维结构框架, 在这个结构中, 锂离子可以在两个不同的结晶位置进行脱出和嵌入。¹⁷ 目前, 合成锂离子二次电池正极材料LiVPO₄F的方法主要有高温固相法¹⁸⁻²⁰和溶胶凝胶法。^{21,22} Piao等²³通过高温固相法合成了LiVPO₄F并研究了其在脱锂状态下的热稳定性。Sun等²⁴通过碳热还原法制备了钛掺杂改性的LiVPO₄F。Wang等²⁵通过溶胶-凝胶法合成了LiVPO₄F, 并用石墨烯对其做了进一步的修饰。本文通过碳热还原辅助的溶胶-凝胶法合成了锂离子电池正极材料LiVPO₄F, 探讨

煅烧温度和煅烧时间对所制备材料纯度、结构和电化学性能的影响。

2 实验部分

2.1 正极材料LiVPO₄F/C的制备

首先, 在磁力搅拌下, 将10%过氧化氢溶液缓慢滴加到盛有一定量V₂O₅ (99.5%)的烧杯中, 形成V₂O₅·nH₂O。然后, 按照化学计量比称取乙炔黑(过量45%)、NH₄H₂PO₄ (99.0%)添加到V₂O₅·nH₂O中, 在室温下继续磁力搅拌4 h将V⁵⁺还原为V³⁺, 真空干燥后, 将混合物与一定量的LiF (99.0%)混合球磨4 h。将混合均匀的前驱体研磨、压片, 在氩气气氛下于管式炉中300 °C预烧4 h (升温速率为5 °C·min⁻¹)。预煅烧结束后, 取出样品继续研磨、压片, 放入管式炉中在氩气气氛下450–700 °C煅烧2–6 h (升温速率为5 °C·min⁻¹), 即可得到正极材料LiVPO₄F/C。以上试剂均为分析纯, 由天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

2.2 样品的结构、形貌表征

采用Bruker的D8型X射线衍射仪对材料进行晶体结构分析。辐射源为Cu靶K_α射线, 管电压40 kV, 管电流30 mA, 扫描范围2θ为10°–70°。采用FEI的Quanta FEG 250型场发射扫描电镜观察颗粒形貌。

2.3 电池组装与电化学性能测试

将制得的正极材料与导电剂SUPER-P、粘结剂PTFE以8:1:1的质量比混合均匀, 涂覆在铝箔上, 120 °C烘干, 压片后得正极片, 锂片作负极, 隔膜为Celgard 2300, 电解液为1.0 mol·L⁻¹ LiPF₆/(碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC))(体积比为1:1), 在充满氩气的手套箱(UNILAB 1950/780, M.Braun, Germany)中组装成CR2025扣式电池, 用充放电测试仪(CT2001A, LANHE, 武汉)对电池进行恒流充放电测试, 电压范围为2.0–4.6 V。用电化学工作站(SP-150, Bio-Logic, France)测试循环伏安(CV)和交流阻抗谱(EIS)。循环伏安扫描速率为0.1 mV·s⁻¹, 扫描范围为2.0–4.6 V; 交流阻抗频率范围为5 mHz–200 kHz, 交流激励信号振幅为5 mV。

3 结果与讨论

3.1 煅烧温度的影响

在碳热还原辅助的溶胶-凝胶法合成 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 的过程中, 以最后煅烧时间为 4 h, 调整煅烧温度分别为 450、500、550、600 和 650 $^{\circ}\text{C}$, 探究合成温度对 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 材料的影响.

3.1.1 结构与形貌

图 1 是 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 在不同煅烧温度(450、500、550、600 和 650 $^{\circ}\text{C}$)下的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 当煅烧温度为 450 $^{\circ}\text{C}$ 时, 所得样品 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 的 XRD 图谱与文献^[1]中一致, 有非常尖锐的衍射峰, 并且没有杂质相, 在 $2\theta=27.06^{\circ}$ 的位置衍射值最大, 说明样品为单相、结晶性好的三斜晶系结构. 当温度在 500–600 $^{\circ}\text{C}$ 范围内逐渐升温时, 杂质峰 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的强度也逐渐增加. 此时, 随着温度升高 LiVPO_4F 开始发生分解反应, 生成 VF_3 气体和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 固体, VF_3 气体随着保护气流出. 当温度达到 650 $^{\circ}\text{C}$ 时, XRD 图谱已完全转变为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相, 其结构为单斜相($P2_1/n$), 与文献^[26]的报道相一致. 说明温度是影响正极材料 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 结构和纯度的关键因素之一.

图 2 是煅烧温度为 450 $^{\circ}\text{C}$ 时材料放大不同尺寸的 SEM 照片. 从图 2a 可以看出材料的颗粒粒径分布比较均匀, 颗粒的尺寸主要集中在 4–5 μm 左右, 较大的团聚颗粒有利于提高材料的体积能量密度和加工性能. 从图 2b 对单个颗粒表面细节的观察可以看出, 颗粒表面呈现蜂窝状的多孔结构. 根据 N_2 吸/脱附的 BET 测试结果, 材料比表面积为 $8.617 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 用 BJH 法测算孔径的最可几分布尺寸为 4.037 nm, 孔隙度为 $0.023 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 图 3 给出了材料的孔径分布曲线, 表明材料为表面微孔结构, 孔

图2 煅烧温度为 450 $^{\circ}\text{C}$ 时制备 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 材料的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ material sintered at 450 $^{\circ}\text{C}$

不穿透体相, 所以表观孔隙率较低, 这与 SEM 图片的形貌观察结论是一致的. 这种表面多孔形貌很大程度上增加了材料的比表面积, 且有利于电解液的充分浸润, 并在保证较高体积能量密度的同时, 缩短了锂离子在固相内的扩散路径, 可有效提高材料的电化学性能.

图1 不同煅烧温度制备 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 粉末的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ powders prepared by different sintering temperatures

图3 煅烧温度为 450 $^{\circ}\text{C}$ 时制备 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 材料的孔径分布

Fig.3 Pore size distribution of $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ material sintered at 450 $^{\circ}\text{C}$

3.1.2 电化学性能

图4是 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 经不同温度(450, 500, 550, 600和650 °C)煅烧所得材料在2.0–4.6 V电位区间, 0.1C倍率电流下的首次放电曲线。随着煅烧温度的升高, 放电比容量呈现逐渐降低的趋势, 分别为193.2、179.8、171.0、172.2和132.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图中可以看出, 当温度为450 °C时, 材料为纯相的 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$, 在4.0 V区和2.5 V区呈现两个较长的电压平台, 分别对应于 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 和 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 的两个电子转移过程的氧化还原反应, 使其容量突破了 LiVPO_4F 单电子反应理论容量($156 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。

随着煅烧温度的升高, 材料在3.62和3.56 V出现了两个小的电压平台并且逐渐加长, 同时, 在2.5 V区的电位平台逐渐变短, 这是由于 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相的含量逐渐增多, 而 LiVPO_4F 相的含量逐渐减少。当煅烧温度达到650 °C时, 在2.5 V区的电位平台已经消失, 因为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 已经成为了主相, 这与图1中XRD图谱所呈现的材料结构和纯度随煅烧温度的变化相吻合。

图5是煅烧温度分别为450和650 °C所制备材料在2.0–4.6 V的电位区间内以 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率扫描所得的首圈循环伏安曲线。煅烧温度为450 °C时, 得到的材料是纯相 LiVPO_4F , 其 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 电对的电子转移在3.83和3.70 V呈现两个裂分的还原峰, 对应着 Li^+ 在 VPO_4F 框架中两个不同晶格位置的嵌入; 而2.57和2.31 V的氧化峰与2.28 V的还原峰则对应着 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 的电子转移反应。对于煅烧温度为650 °C所制备的材料, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 成为主相, 其 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 电对的氧化峰出现在4.16、3.80和3.70 V, 还原峰则出现在4.00、3.56和3.47 V; 而其在2.5 V区域内的氧化

图5 不同煅烧温度制备材料的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammogram of the materials prepared by various sintering temperatures

还原峰则几近消失, 这与XRD中所呈现的晶体结构及材料的放电曲线形状都是一致的。

图6是 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 在不同煅烧温度下的倍率性能和循环性能图。从整体来看, 在450–600 °C温度范围内煅烧所得材料的倍率性能和循环性能都非常好, 随着放电倍率电流的增加, 材料的电化学反应极化很小, 仍然保持较高的比容量。特别是450 °C煅烧所得的纯相 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$, 在0.5C和1.0C倍率下, 电池放电比容量分别为175.6和173.7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为其0.1C下初始放电容量的90%, 且在大电流下仍有很好的循环稳定性。当经过大电流放电后倍率重新回到0.1C时, 材料的比容量不仅没有衰减, 反而呈现逐渐上升的趋势, 在经过25圈不同倍率电流的充放电循环之后, 放电比容量达到211.4 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此表明, 该条件下所制备的 LiVPO_4F 材料在嵌/脱锂过程中具有很好的结构稳定性和反应可逆性, 且

图4 不同煅烧温度制备 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 材料的首次放电曲线
Fig.4 The first discharge profiles of the $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ materials prepared by various sintering temperatures

图6 不同煅烧温度制备 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 材料的倍率性能和循环性能

Fig.6 Cycling performance and rate performance of $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ materials prepared by different sintering temperatures

由于其高活性的多孔结构,在反复充放电过程中,电解液充分浸润,材料不断被活化.但是,当煅烧温度达到 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,材料的主相转变为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,其倍率性能和循环性能都明显变差.该材料在 0.5C 倍率下的放电比容量急剧降至 $30\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,而在 1.0C 的倍率电流下则几乎没有可逆容量.在循环性能方面,该材料在 0.1C 倍率电流下恒流充放电5周之后放电比容量即由初始的 $132.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 降为 $110.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在经过数圈 0.5C 和 1.0C 倍率电流的充放电之后,材料结构可逆性受到严重破坏,当放电电流降回到 0.1C 时,放电比容量只有 $40\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,即仅有约30%的可逆容量能够恢复,容量衰减明显,说明其结构稳定性和反应可逆性较差,对锂反复嵌/脱的容纳能力较差.

为进一步探讨不同煅烧温度所制备材料的结构对锂反复嵌/脱的容纳能力和 Li^+ 在晶体结构中的扩散动力学,图7中比较了该系列材料的交流阻抗谱.将新装配的电池恒流充电到 4.2 V 电位平台,在 5 mHz – 200 kHz 频率范围内,施加振幅为 5 mV 交流激励信号.从图7中可以看出,每个阻抗谱都是由高频区和中低频区的两个半圆及一条低频区的斜线组成. Nyquist 阻抗谱在实部轴上的截距对应着电极界面附近的电解质溶液电阻,由于材料表面多孔结构良好的电解液浸润性,使得该方法制备的各份材料都呈现极低的溶液电阻,有效降低了材料的欧姆极化.低频区的斜线反映了锂离子在固相内扩散的 Warburg 阻抗,中低频区的半圆则对应着电化学反应的电荷传递电阻和双电层电容,该类材料在中低频区的半圆并不显著,表明 LiVPO_4F 中 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 电对氧化还原反应的高度可逆性,伴随着 Li^+ 在其晶体三

维框架结构中的可逆嵌/脱.高频区的半圆反映了电极与电解液之间的固液界面电阻和界面电容,是整个电极过程的动力学速率控制步骤.经 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧所制备的纯相 LiVPO_4F 材料固液界面阻抗很小,表明该材料具有很高的反应活性和很低的电化学活化极化,这也进一步阐释了其如前所述的优异倍率特性和循环性能.随着煅烧温度的升高,开始出现 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 杂相,材料的固液界面阻抗也随之增大.当煅烧温度为 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,由前面对材料XRD的分析可知, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 成为主相,材料的固液界面阻抗显著增大,说明其较差的界面反应可逆性和较高的电化学活化极化,对锂反复嵌/脱的容纳能力和结构稳定性较差,这与其在图5中所呈现的较差倍率性能和循环性能是一致的.

3.2 煅烧时间的影响

通过以上讨论不难看出,温度是影响正极材料 $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ 结构、纯度和电化学性能的关键性因素.而在材料制备过程中,反应温度和受热时间总是密不可分、相辅相成的,在相同的反应温度下,调节受热时间也会影响到所得材料的纯度、结构及性能.²⁷为进一步探讨热处理过程中 LiVPO_4F 相的形成及结构随时间变化的情况,我们以前述讨论中所得的含一定 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 杂质相的 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧产物为切入点,探讨在该反应温度下,受热时间对相纯度和所得产品电化学性能的影响.

3.2.1 晶体结构

图8是 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下不同煅烧时间(2, 3, 4, 6 h)制备 $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ 的XRD图谱.从图中可以看出,当反应时间延长到6 h时,杂质 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的峰强度进一步增加,但 LiVPO_4F 仍然是主相.随着受热时间缩短,

图7 不同煅烧温度制备 $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ 的交流阻抗谱图
Fig.7 Nyquist plots of $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ prepared by different sintering temperatures

图8 不同煅烧时间制备 $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ 粉末的X射线衍射图谱
Fig.8 XRD patterns of $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ powders prepared by different sintering time

Li₃V₂(PO₄)₃杂质相的含量明显减少, 当受热时间缩短为2 h时, 代表Li₃V₂(PO₄)₃的杂质峰几乎消失, 所得材料为相纯度很高的LiVPO₄F. 说明LiVPO₄F的分解反应滞后于它的生成过程, 在较高反应温度下, 通过调节适宜的受热时间, 也能得到纯度较高的LiVPO₄F/C正极材料.

3.2.2 电化学性能

图9是550 °C下不同煅烧时间(2, 3, 4, 6 h)所制备材料在2.0–4.6 V电位区间内, 0.1C倍率电流下的首次放电曲线. 从图中可以看出, 当反应时间增加至6 h时, 材料在3.62和3.56 V处的两个小的电压平台延长了, 相反的, 在2.45 V处的电位平台缩短了. 说明随着时间的延长, Li₃V₂(PO₄)₃相的含量逐渐增多. 当反应时间减少为3和2 h时, 材料在3.62和3.56 V处的两个小的电压平台逐渐缩短、合并, 而在2.45 V处的电压平台容量则逐渐增加. 这与图7中的XRD图谱反应的情况相一致, 进一步证明了材料的纯度不仅与煅烧温度有关, 还与煅烧时间密不可分.

图10是550 °C下不同煅烧时间(2, 3, 4, 6 h)所制备材料的倍率性能和循环性能图. 从整体来看, 在煅烧时间为2–6 h的范围内, 材料倍率特性和循环性能表现都非常好, 随着倍率增加, 电化学极化很小, 特别是煅烧时间为3 h时, 在0.1C、0.5C和1.0C倍率下, 电池放电比容量分别为188.3、172.9和157.2 mAh·g⁻¹. 经过30次循环后, 材料仍有182 mAh·g⁻¹的放电比容量, 为其初始容量的96.7%, 表现出很好的结构稳定性和反应可逆性, 对锂反复嵌/脱的容纳能力较强. 由此说明, 在主相LiVPO₄F/C没有改变的情况下, 少量Li₃V₂(PO₄)₃杂质相的存在, 没

图9 不同煅烧时间制备LiVPO₄F/C的首次放电曲线
Fig.9 The first discharge profiles of the LiVPO₄F/C prepared by various sintering time

图10 不同煅烧时间制备LiVPO₄F/C的倍率性能和循环性能

Fig.10 Cycling performance and rate performance of LiVPO₄F/C prepared by different sintering time

图11 不同煅烧时间制备LiVPO₄F/C的循环伏安曲线
Fig.11 Cyclic voltammogram of the LiVPO₄F/C prepared by various sintering time

有对LiVPO₄F良好的晶体结构稳定性带来负面影响.

图11是550 °C下分别煅烧保温2和6 h所制备材料在2.0–4.6 V的电位区间内以0.1 mV·s⁻¹的速率扫描所得的首圈循环伏安曲线. 从图中可以看出, 当煅烧时间为2 h时, 除位于4.31和3.84 V的一对氧化还原主峰外, 在3.70/3.61 V和3.62/3.54 V处还有两对小的氧化还原峰, 氧化峰和还原峰电位差约为80 mV. 当煅烧时间为6 h时, 由于Li₃V₂(PO₄)₃杂相的存在对嵌/脱锂结构微环境的影响, V⁴⁺/V³⁺电对的氧化还原反应峰电位向低电位方向移动. 2.5 V区氧化还原峰强度的降低, 进一步印证了随煅烧时间增加, LiVPO₄F主相含量的减少.

4 结论

通过碳热还原辅助溶胶-凝胶法成功合成了锂二次电池正极材料LiVPO₄F/C, 其结构属于三斜晶

系. 通过对不同煅烧温度和不同煅烧时间制备的 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 材料进行结构、形貌和电化学性能表征, 发现当煅烧时间为 4 h 时, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下可以得到纯相的 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$, 其首次放电比容量能够达到 $193.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在经过 25 圈不同倍率电流的充放电循环之后, 几乎没有衰减, 材料在嵌/脱锂过程中表现出良好的结构稳定性和反应可逆性. 随着煅烧温度的升高, 杂质 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 越来越多, 当温度达到 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 转变为主相. 当煅烧温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 适当减少煅烧时间可以降低杂质的含量, 反之, 延长则会增加杂质的含量, 说明 LiVPO_4F 的分解反应滞后于它的生成过程, 在较高反应温度下, 通过调节适宜的受热时间, 也能得到纯度较高的 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ 正极材料. 综上所述, 煅烧温度和煅烧时间是影响材料纯度、结构和电化学性能的关键因素, 它们的作用是相互制约, 相辅相成的.

References

- (1) Whittingham, M. S. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271. doi: 10.1021/cr020731c
- (2) Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, *414*, 359. doi: 10.1038/35104644
- (3) Ai, D. J.; Liu, K. Y.; Lu, Z. G.; Zou, M. M.; Zeng, D. Q.; Ma, J. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2823. doi: 10.1016/j.electacta.2010.12.063
- (4) Padhi, A. K.; Najundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188. doi: 10.1149/1.1837571
- (5) Chang, C. X.; Xiang, J. F.; Shi, X. X.; Han, X. Y.; Yuan, L. J.; Sun, J. T. *Electrochim. Acta* **2008**, *54*, 623. doi: 10.1016/j.electacta.2008.07.038
- (6) Reimers, J. N.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 2091. doi: 10.1149/1.2221184
- (7) Wu, L.; Zhong, S. K.; Liu, J. Q.; Lv, F.; Wan, K. *Mater. Lett.* **2012**, *89*, 32. doi: 10.1016/j.matlet.2012.08.076
- (8) Feng, J. J.; Huang, Z. P.; Guo, C.; Chernova, N. A.; Upreti, S.; Whittingham, M. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 10227. doi: 10.1021/am4029526
- (9) Li, Z.; Chernova, N. A.; Feng, J. J.; Upreti, S.; Omenya, F.; Whittingham, M. S. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A116.
- (10) Barker, J.; Saidi, M. Y.; Swoyer, J. L. Lithium Metal Fluorophosphate Materials and Preparation Thereof. US 6387568 B1, 2002.
- (11) Barker, J.; Saidi, M. Y.; Swoyer, J. L. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (10), A1394.
- (12) Zhong, S. K.; Chen, W.; Liu, C. J. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2010**, *20*, s275.
- (13) Lee, K.; Myung, S.; Yashiro, H.; Sun, Y. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3065. doi: 10.1016/j.electacta.2007.11.042
- (14) Wang, L.; Huang, Y.; Jiang, R.; Jia, D. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 6778. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.104
- (15) Feng, J. J.; Liu, X. Z.; Zhang, X. M.; Jiang, J. Z.; Zhao, J.; Wang, M. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A768.
- (16) Liu, L.; Tian, F. H.; Wang, X. Y.; Zhou, M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 2600. [刘黎, 田方华, 王先友, 周萌. 物理化学学报, **2011**, *27*, 2600.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20111126
- (17) Ellis, B. L.; Ramesh, T. N.; Davis, L. J. M.; Goward, G. R.; Nazar, L. F. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5138. doi: 10.1021/cm201773n
- (18) Barker, J.; Gover, R. K. B.; Burns, P.; Bryan, A.; Saidi, M. Y.; Swoyer, J. L. *J. Power Sources* **2005**, *146*, 516. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.126
- (19) Wang, J. X.; Wang, Z. X.; Shen, L.; Li, X. H.; Guo, H. J.; Tang, W. J.; Zhu, Z. G. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2013**, *23*, 1718. doi: 10.1016/S1003-6326(13)62653-9
- (20) Xiao, P. F.; Lai, M. O.; Lu, L. *Solid State Ionics* **2013**, *242*, 10. doi: 10.1016/j.ssi.2013.04.002
- (21) Li, Y. Z.; Zhou, Z.; Gao, X. P.; Yan, J. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 633. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.01.067
- (22) Xiong, Z. Q.; Zhang, G. Q.; Xiong, J. Q.; Yang, X. Q.; Zhang, Y. *Mater. Lett.* **2013**, *111*, 214. doi: 10.1016/j.matlet.2013.08.086
- (23) Piao, Y.; Lin, C. K.; Qin, Y.; Zhou, D. H.; Ren, Y.; Bloom, I.; Wei, Y. J.; Chen, G.; Chen, Z. H. *J. Power Sources* **2015**, *273*, 1250. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.127
- (24) Sun, X. F.; Xu, Y. L.; Chen, G. G.; Ding, P.; Zheng, X. Y. *Solid State Ionics* **2014**, *268*, 236. doi: 10.1016/j.ssi.2014.08.008
- (25) Wang, Y. L.; Zhao, H. X.; Ji, Y. F.; Wang, L. H.; Wei, Z. *Solid State Ionics* **2014**, *268*, 169. doi: 10.1016/j.ssi.2014.10.031
- (26) Huang, H.; Yin, S. C.; Kerr, T.; Taylor, N.; Nazar, L. F. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1525. doi: 10.1002/1521-4095(20021104)14:21<1525::AID-ADMA1525>3.0.CO;2-3
- (27) Wei, Y.; Wang, L. J.; Yan, J.; Sha, O.; Tang, Z. Y.; Ma, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 2587. [魏怡, 王利娟, 闫继, 沙鸥, 唐致远, 马莉. 物理化学学报, **2011**, *27*, 2587.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20111124