

锂离子电池电极材料磷酸氧钒锂的研究进展

贺冬华^a 唐安平^{a,b,*} 申洁^a 徐国荣^{a,b} 刘立华^{a,b} 令玉林^b

(^a湖南科技大学化学化工学院;^b理论化学与分子模拟省部共建教育部重点实验室 湘潭 411201)

摘 要 介绍了磷酸氧钒锂(α -LiVOPO₄、 β -LiVOPO₄和 α_1 -LiVOPO₄)电极材料的结构和电化学性能;综述了现有的LiVOPO₄电极材料的合成方法(包括高温固相法,化学还原法,溶胶-凝胶法,溶剂热法,离子交换法等)及其改性研究现状。最后对其未来的发展趋势进行了展望。

关键词 锂离子电池,磷酸氧钒锂,正极材料,合成方法

中图分类号:O646.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)10-1115-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30632

锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、循环性能好、自放电小、无记忆效应和工作温度范围宽等优点,已成为目前综合性能最好的二次电池体系,因而广泛应用于许多便携式电子设备上,如移动手机、笔记本电脑和小型摄像机等。近年来新一代电子产品及电动汽车的开发与应用对二次电源系统的能量密度和功率密度提出了更高要求,而新型高容量电极材料特别是正极材料的开发是获得高性能锂离子电池的关键。以LiFePO₄为代表的聚阴离子型化合物作为锂离子电池正极材料具有良好的性能^[1-5],可望成为下一代锂离子电池正极。

钒是价态丰富的过渡金属元素,它既可以与锂和磷酸根等结合生成聚阴离子型化合物,也可先与氧结合,再以钒氧离子的形式与锂和磷酸根等结合,因此,钒的聚阴离子型化合物电池材料具有很大的研究空间。目前,研究发现的具有储锂性能的含钒磷酸盐体系正极材料主要有LiVPO₄F^[6-8]、Li₃V₂(PO₄)₃^[9-11]和VOPO₄^[12-13]或LiVOPO₄^[14]等。相对钒的氧化物而言,PO₄³⁻对O²⁻的取代,使化合物的三维结构发生了变化,增加了化合物的结构稳定性,并使Li⁺扩散通道变大,有利于Li⁺的嵌脱。此外,离子取代还能够从两个方面改变电位,即通过诱导效应改变离子对和金属离子的能级以及通过提供较多的电子来改变Li⁺的浓度,从而有利于氧化还原反应的发生。其中LiVOPO₄中P—O共价键的存在不仅能够提高LiVOPO₄动力学和热力学稳定性,而且还能削弱V—O共价键(即诱导效应),降低V⁴⁺/V⁵⁺反键轨道能,从而提高V⁴⁺/V⁵⁺的氧化还原能级,使得LiVOPO₄具有比V₂O₅更高的放电平台(前者约为3.9 V vs Li/Li⁺,后者约为3.5 V)。尽管Li₃V₂(PO₄)₃的理论比容量高达197 mA·h/g,但在放电过程中出现多个电压平台,这样不利于它在锂离子电池中的实际应用;其次,它的第三个电子的脱嵌[LiV₂(PO₄)₃(V₂(PO₄)₃)]电位值高达4.5 V以上,易造成电解液的氧化分解。因此,LiVOPO₄的放电平台较为理想,因为它不至于高到分解电解液,又不至于低到牺牲能量密度。此外,尽管LiVOPO₄的理论比容量(158 mA·h/g)稍低于LiFePO₄的理论比容量(170 mA·h/g),但它具有更高的放电平台(3.9 V vs Li/Li⁺)以及更高的理论能量密度(616 Wh/Kg)。再者,与LiFePO₄、LiVPO₄F、Li₃V₂(PO₄)₃相比,LiVOPO₄的制备相对简易,可以在空气气氛下进行制备反应,避免了还原性气体或惰性气体的使用。基于以上优点,LiVOPO₄正极材料引起了人们的关注。

本文重点对锂离子电池正极材料LiVOPO₄的结构、合成方法及电化学性能的研究现状进行综述。

2013-12-11 收稿,2014-01-20 修回,2014-03-21 接受

湖南省自然科学基金(12JJ2022,06JJ50078)资助项目

通讯联系人:唐安平,副教授; Tel:0731-58290683; Fax:0731-58290187; E-mail:anpingxt@126.com; 研究方向:新型化学电源及其电极材料

1 LiVOPO₄的结构

LiVOPO₄主要由 VO₆八面体及 PO₄四面体交错共顶点连接而成,Li⁺ 位于由 PO₄四面体和 VO₆八面体围成的空穴中,具有三维的扩散通道。基于 VO₆八面体及 PO₄四面体空间排列(关系到 Li 离子的嵌入位置)的差异,LiVOPO₄主要存在 3 种不同的晶系^[15],即三斜(α-LiVOPO₄)、正交(β-LiVOPO₄)及四方(α₁-LiVOPO₄)。它们的结构示意图如图 1 所示。

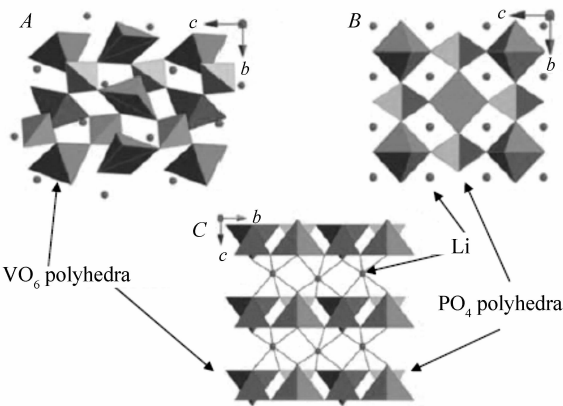


图 1 α-LiVOPO₄(A)、β-LiVOPO₄(B)、α₁-LiVOPO₄(C) 的结构示意图(从 a-轴的角度观看)^[15]

Fig. 1 Crystal structures of α-LiVOPO₄(A), β-LiVOPO₄(B) and α₁-LiVOPO₄(C) viewed along the a-axis^[15]

α-LiVOPO₄属于 $P\bar{1}$ 空间群,晶胞参数为: $a=0.69089\text{ nm}$, $b=0.73009\text{ nm}$, $c=0.78492\text{ nm}$ ^[16]。晶体结构类似于 ε-VOPO₄^[17],共顶点的 VO₆八面体沿着[010]方向展开,形成锯齿状的链,PO₄四面体沿着这条链与 VO₆八面体共角相连,形成桥架,每个 PO₄四面体的另两个角与其他链的 VO₆八面体相连,形成三维的框架结构,沿[101]方向形成锯齿形隧道,Li⁺在这些隧道中自由地嵌入/脱嵌^[18]。

β-LiVOPO₄的晶体结构类似于 β-VOPO₄^[19-20],属于 Pnma 空间群,晶胞参数如表 1 所示。在该结构中,扭曲的 VO₆八面体反角相连,沿 a 轴方向形成链,并在 c 轴方向与 PO₄基团共角连接,每个 PO₄基团在 b 轴方向与其他链的两个 VO₆八面体相连,形成三维的开放式结构,并形成平行于 c 轴方向的隧道,方便 Li⁺ 迁移^[14]。

表 1 LiVOPO₄晶格参数的计算与实验结果^[21-22]
Table 1 Calculated and experimental lattice parameters of LiVOPO₄

	a/nm	b/nm	c/nm
Experimental results ^[21]	0.744 6(4)	0.627 8(4)	0.716 5(4)
NSP calculated results ^[22]	0.742 0(-0.3%)	0.631 4(+0.2%)	0.723 7(+0.9%)
SP calculated results ^[22]	0.746 3(+0.3%)	0.631 5(+0.2%)	0.722 1(+0.7%)

NSP:non-spin-polarized calculations, SP:spin-polarized calculations.

α₁-LiVOPO₄是第一种已知的具备适合 Li 嵌入的二维结构的 LiVOPO₄,属于 P4/nmm 空间群^[23]。在其结构中,VO₅角锥体与 PO₄多面体交错共顶点连接,锂离子位于它们的层间。Hameed^[15]通过 Rietveld 修正计算了 α₁-LiVOPO₄在不同温度下 PXRD 模型的晶胞参数,发现在 300 ℃ 时, $a=0.62987\text{ nm}$, $c=0.45102\text{ nm}$, $V=0.17894\text{ nm}^3$;400 ℃ 时, $a=0.62897\text{ nm}$, $c=0.45150\text{ nm}$, $V=0.17862\text{ nm}^3$ 。这与 Dupre^[23]通过碘化物还原合成的 α₁-LiVOPO₄的晶胞参数基本一致, $a=0.62910\text{ nm}$, $c=0.44452\text{ nm}$, $V=0.17592(1)\text{ nm}^3$ 。

在 α-LiVOPO₄中,Li、P 原子交替填充在 VO 八面体紧密堆积单元的缝隙中,而在 β-LiVOPO₄中,Li、P 原子填充在 VO₆扭曲八面体与 PO₄四面体交错共顶点连接的缝隙中^[13],加大了 Li⁺ 传输的难度,这与 Allen 等^[24]的实验结果相吻合:其实验结果表明,α-LiVOPO₄与 β-LiVOPO₄的锂离子扩散系数分别为

3.0×10^{-15} 、 $2.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{S}$ 。稍好的离子电导率使得 $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ 具有比 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 更好的低倍率性能,在低倍率 (C/20) 下, $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ 已能实现理论容量的 98%^[25], $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 仅能实现理论容量的 72%^[21]。在 $\alpha_1\text{-LiVOPO}_4$ 中,由于该结构支持锂离子在晶面 (001) 位置的迁移,因此其循环性能有望比 $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ 与 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 好^[23]。不过,具体的电化学机理目前尚缺乏深入地研究。

2 合成与电化学性能

目前用于制备 LiVOPO_4 的方法主要有高温固相法^[21,24,26-28]、化学还原法^[14,17,29]、溶剂热法^[15-16,30]、溶胶-凝胶法^[25,31]、离子交换法^[32]和浸渍法^[33-34]等。最近有人提出了流变相法^[35]、乳液干燥法^[36]。

2.1 高温固相法

高温固相法具有操作简便、易于工业化生产等优点,但其亦具有烧结时间长、能耗大、生产效率低、产物粒径分布不易控制、均匀性、一致性和重现性较差等缺点。根据反应条件的差异,高温固相法又可分为玻璃-陶瓷工艺法、碳热还原法及直接煅烧法,其中碳热还原法中采用碳作为还原剂,不仅降低了材料的合成成本,而且多余的碳还可以起导电剂的作用,因此,该法曾经被认为是一种较为理想的方法。

2.1.1 玻璃-陶瓷工艺法 Nagamine 等^[26]用玻璃-陶瓷工艺法,以 Li_2CO_3 、 V_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$ 为原料,首先在 250 °C 的空气中,预热 12 h,然后在 1300 °C 下融化,得到导电性能良好的 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 。研究表明:室温下,样品的电子导电率可达 $1.7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 。在此基础上,他们以葡萄糖为碳源合成了 $\beta\text{-LiVOPO}_4/\text{C}$ 复合材料^[27],并发现当残留碳含量为 10%、20% 时,样品的放电比容量分别为 33 和 42 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,尽管残留碳含量的增加有利于提高样品的放电比容量,但样品的放电比容量仍很小,而且碳的还原性会使 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 发生分解而导致在温度较高时产生 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

2.1.2 直接煅烧法 本课题组^[28]以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、柠檬酸为原料,将反应混合物加乙醇球磨后,在 90 ~ 100 °C 下干燥 6 h,然后在空气中 350 °C 下预热 4 h,再于马弗炉中 600 °C 下煅烧 8 h,获得 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 。充放电测试表明,在电压范围为 3.0 ~ 4.5 V、电流密度为 10 mA/g 时,样品的放电平台高达 3.9 V,首次放电比容量为 89.9 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。Allen 等^[24]以 NH_4VO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 LiF 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 等为原料,通过控制煅烧条件,分别合成了 $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ 、 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 。结果表明,Ar 气流量的差异使得 $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ 中的钒比 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 中的钒具有更高的氧化态,即煅烧后,样品组成分别为 $\alpha\text{-Li}_{0.94}\text{VO}_{1.03}\text{PO}_4$ 、 $\beta\text{-Li}_{1.16}\text{VO}_{0.92}\text{PO}_4$;在 3.0 ~ 4.4 V 电压范围内、C/10 倍率时, $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ 首次放电比容量可达理论比容量的 79%,20 周循环后比容量维持在 100 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 左右,而 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 第 20 周的比容量下降到 80 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。

2.1.3 碳热还原法 碳热还原法亦属于高温固相法,由于具有成本低、易操作和安全性好等优点已广泛应用于 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等正极材料的制备;同时,在制备过程中形成的残留碳还可以作为导电剂分散在活性物质中,从而提高其导电性能。

Barker 等^[21]以 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 和高比表面的炭黑为原料、采用碳热还原法合成的 $\beta\text{-LiVOPO}_4/\text{C}$ 复合材料,在 3.2 ~ 4.3 V 电压区间、C/40 和 C/20 倍率下,分别获得了 135 和 120 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 的首次放电比容量,且表现出良好的循环性能。

2.2 化学还原法

化学还原法是以 VOPO_4 为前驱体,通过选择合适的还原剂将 VOPO_4 还原为 LiVOPO_4 。 LiVOPO_4 的化学还原法制备需在有机溶液中进行,尽管反应温度低,但其工艺很复杂,不能大量生产,只适于实验室研究。

Ganbicher 等^[14]以 $\beta\text{-VOPO}_4$ 及 LiI 为原料,合成了 $\text{Li}_{0.92}\text{VOPO}_4$ 。电化学性能测试表明,该材料在 C/50 的倍率下,可逆比容量可达 80 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,但随着充放电电流密度的增大,可逆比容量显著下降。Kerr 等^[17]先在水溶液中合成 $\varepsilon\text{-VOPO}_4$,然后在乙腈溶剂中用 LiI 还原 $\varepsilon\text{-VOPO}_4$,得到 $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ 。电化学性能测试表明,样品的放电平台为 3.95 V,循环性能比 $\varepsilon\text{-VOPO}_4$ 好,但比容量并没有得到显著的提高。球磨样品与添加导电剂后,样品的比容量得到了较为理想的改善,在 3.0 ~ 4.5 V 电压范围内、C/10 倍率

时,材料的比容量可达到 $100\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上,且 100 次循环后,比容量衰减并不大。Dupré 等^[29] 将 $\gamma\text{-VOPO}_4$ 与 0.1 mol/L 的 LiI 混合后,在室温下反应 350 h,得到 LiVOPO_4 。电化学性能测试表明, Li 的插入改善了 $\gamma\text{-VOPO}_4$ 的放电比容量,在 $\text{C}/10$ 时,所得样品的放电比容量为 $55\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,而原始 $\gamma\text{-VOPO}_4$ 的放电比容量仅为 $30\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

2.3 溶剂热法

溶剂热法具有反应温度低、操作易于控制、合成物相均一、材料粒径小的优点,但其需要耐高温高压反应器,因而提高了合成成本,不利于材料的扩大化生产。

Saravanan 等^[16] 以乙酰丙酮钒(Ⅲ)、 LiOH 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料,以维生素 C 为碳源、乙二醇为溶剂,采用一步溶剂热法在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成了中空结构的 $\alpha\text{-LiVOPO}_4/\text{C}$ 复合材料。电化学性能测试表明,在电压范围为 $3.0\sim4.5\text{ V}$ 、倍率为 0.1 C 、 1.7 C 时,放电比容量分别为 130 和 $61\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。材料的中空特性和纳米结构有助于电解质的润湿,从而使得锂离子嵌入/脱嵌更容易实现,导致放电比容量较其它方法合成的 $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ 的放电比容量要高。

Ren 等^[30] 将 V_2O_5 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 溶液组成的混合物,在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 48 h,得到 $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ 空心球体。电化学性能测试表明,在电压范围为 $3.0\sim4.5\text{ V}$ 、电流密度为 10 mA/g 时,样品首次放电比容量为 $93.8\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,30 次循环后,放电比容量为 $85.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,比容量损失仅为 8.7% ;在电压范围为 $0.01\sim3.5\text{ V}$ 、电流密度为 30 mA/g 时,首次放电比容量为 $656.4\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,20 次充放电循环后,放电比容量仅为 $206.2\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。尽管样品在低电压范围内的首次放电比容量高达 $600\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,但比容量衰减很严重、首次循环的不可逆容量损失很大(首次充电比容量低于 $400\text{ mA}\cdot\text{h/g}$),而且放电电压偏高,在 $2.5\sim2.0$ 和 $1.0\sim0.6\text{ V}$ 坡形电压区间的放电容量占有很大的比例。

Hameed 等^[15] 将 V_2O_5 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ 、 LiPO_3 的混合物在高压反应釜中于 $480\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 48 h,得到 $\text{LiVOPO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$,然后将 $\text{LiVOPO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥 2 h,得到层状的 $\alpha_1\text{-LiVOPO}_4$ 。电化学性能测试表明,在电压范围为 $2.5\sim4.5\text{ V}$ 、倍率为 0.1 C 时, $\alpha_1\text{-LiVOPO}_4$ 首次充电比容量可达 $141\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,放电比容量为 $103\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,充放电曲线之间的极化约为 0.1 V ,说明该样品的导电性良好。30 次循环后,充电比容量可达 $113(\pm3)\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,库仑效率为 91% 。然而随着倍率的增大,样品的比容量有所降低,充放电之间的极化也有所增大。

2.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法能使原料获得分子水平上的均匀性,进而制备出高纯度、高比表面积、高性能的材料,但缺点是反应时间过长、能耗较高。因此,目前主要用于实验室规模的研究。

Paul 等^[25] 以 LiNO_3 、 NH_4VO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和柠檬酸为原料,采用溶胶-凝胶法合成了多孔 $\alpha\text{-LiVOPO}_4/\text{C}$ 复合材料。电化学性能测试表明,在电压范围为 $2.5\sim4.5\text{ V}$ 、倍率为 $\text{C}/20$ 时,所得样品的放电平台高达 3.85 V ,首次放电比容量为 $163\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (理论比容量按 $166\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 计算),为理论比容量的 98% ,循环性能良好,前 50 次循环,比容量几乎没有衰减。这表明碳包覆及多孔结构缩短了电子和离子的传输通道,改善了 LiVOPO_4 在导电性能方面的缺陷,从而提高了材料的电化学性能。

本课题组^[31] 以草酸为还原剂和络合剂、乙炔黑为碳源,采用溶胶-凝胶法制备了 $\alpha\text{-LiVOPO}_4/\text{C}$ 复合材料。电化学性能测试表明,所得样品的放电平台为 3.88 V ,具有良好的循环性能及倍率性能,在电压范围为 $3.0\sim4.5\text{ V}$ 、倍率为 0.1 C 时,材料的首次放电比容量为 $138\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,30 次循环后,放电比容量的保留率达 99% 。 0.2 C 、 0.5 C 和 1 C 时,首次放电比容量分别高达 134 、 108 和 $83\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

2.5 离子交换法

离子交换法设备较简单,操作易于控制,但离子交换剂的再生及再生液的处理将是一个难以解决的问题。Calero 等^[32] 将 $\text{VO}(\text{HPO}_4)\cdot0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (作离子交换剂)与甲醇混合,在室温、密闭条件下搅拌 3 个星期,经过滤、洗涤,得到新型的磷酸氧钒(Ⅳ)锂。结果表明, H^+/Li^+ 交换法制备的 $\text{LiVOPO}_4\cdot0.5\text{H}_2\text{O}$ 的晶格与 $\text{VO}(\text{HPO}_4)\cdot0.5\text{H}_2\text{O}$ 的晶格差距不大,结构处于亚稳态,稳定性极易受到脱水和加热的影响, Li^+ 环境的不规则性及它的结构特征不利于离子的快速运输。当温度高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{LiVOPO}_4\cdot0.5\text{H}_2\text{O}$ 转化为纯相 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 。

2.6 浸渍法

Azmi 等^[33-34]将 LiNO_3 、 NH_4VO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 按化学计量比溶解在去离子水中配制成溶液,然后将所得溶液在 80 °C 搅拌,直到溶液中出现亮黄色/桔红色粉末,再蒸发溶液,最后将所得前驱体在 600 °C 空气中煅烧 14 h 而得到 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 。研究表明:通过球磨、优化乙炔黑的用量,可以改善材料的电化学性能。在电压范围为 3.0 ~ 4.5 V,倍率为 C/50、C/5、1 C 时,所得样品的放电比容量分别可达 130、100 和 60 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

2.7 流变相法

流变相法是介于固相法与溶胶-凝胶法之间的一种方法,它具有混合均匀、热交换良好、能耗小、温度易于控制等优点,但其制备的晶体稳定性与完整性不及其它方法好。

熊利芝等^[35]以 $\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及柠檬酸为原料,采用流变相法在 Ar 气氛下制备了纳米结构的 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ (平均粒径为 10 ~ 60 nm)。结果表明,0.1 C 充放电时,材料首次放电比容量可达 135.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,60 次循环后,放电比容量为 134.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。1 C 和 2 C 放电时,放电比容量可达 0.1 C 放电比容量的 96.5% 和 91.6%。因此,该法制备的 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 是一种容量高、循环性能好、倍率性能好的锂离子电池正极材料。

2.8 乳液干燥法

乳液干燥法可以得到形貌较好的材料,但是较难实现大规模量的制备,并且表面活性剂在反应完成后难以回收,容易造成污染和浪费。

Park 等^[36]将 LiNO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 V_2O_5 按化学计量比溶解在去离子水中,然后与一种油相的混合液(煤油与聚山梨酯 85 的体积比为 6:4)混合,形成一种 W/O 型的乳液,过滤,去除多余的煤油,在 750 °C 的空气中煅烧 2 h,得到 $\beta\text{-LiVOPO}_4$ 。结果表明,在电压范围为 0 ~ 3.0 V、电流密度为 100 mA/g 的条件下,材料的首次充电比容量高达 667 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,50 次循环后,充电比容量为 459 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,比容量保持率为 68.8%。 LiVOPO_4 还表现出较好的高倍率性能,如 10 C 时,放电比容量高达 344.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

3 改性研究

在 LiVOPO_4 的结构中由于 VO_6 八面体之间的 PO_4 四面体限制了晶格体积的变化,使得 Li^+ 的嵌入/脱嵌运动受到限制,造成 LiVOPO_4 材料较低的电子导电率和离子扩散速率^[37],从而导致了材料的理论容量不能得到最大限度的释放以及大电流放电性能不理想。近年来,人们主要采用优化材料的形貌(如将材料制成纳米结构、多孔结构)、添加导电剂等措施来改善 LiVOPO_4 的电子和离子传导性。如 Ren 等^[38]合成了 $\beta\text{-LiVOPO}_4/\text{RuO}_2$ 复合材料。研究表明,掺入 RuO_2 之后,材料的导电性由原来的 $1.42 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 增长到了 $2.65 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$;在 3.0 ~ 4.5 V 电压区间、10 mA/g 电流密度下,材料的首次放电比容量为 108.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,比未掺杂 RuO_2 的样品增加了 30.9 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,30 次循环后,复合材料的放电比容量为 118.6 mAh/g ,比容量保持率为 100%,比未掺杂样品的比容量保持率增长了 17.1%。尽管 RuO_2 的掺入不仅增加了材料的导电性,而且提高了材料的电化学性能及循环性能,然而由于受 RuO_2 价格的限制,该复合材料的实用价值并不高。

除了可采用物理掺杂之外,还可适当进行体相掺杂,即掺入某些金属离子以改变材料晶体结构,从而提高其导电性。如 Azmi 等^[39]采用浸渍法制备了 $\text{LiV}_{0.99}\text{X}_{0.01}\text{OPO}_4$ ($\text{X} = \text{Mo}$ 或 W)。结果表明,掺入 1% Mo 或 W 的 $\text{LiV}_{0.99}\text{X}_{0.01}\text{OPO}_4$ 的电子导电率分别增加到 4.8×10^{-6} 和 $1.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$;在 C/5 倍率 ($4 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) 下,首次放电比容量从 4.0 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 分别增加到 9.7 和 38.5 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,且循环性能良好,前 20 次循环比容量衰减很少。熊利芝等^[40]采用流变相法在 Ar 气氛下制备了 Mn 掺杂的 $\text{LiMn}_x\text{V}_{1-x}\text{OPO}_4/\text{C}$ 复合材料。当掺杂量 $x = 0.04$ 、放电倍率为 0.1 C 时,材料的首次放电曲线在 3.9 V 左右出现稳定的平台,首次放电比容量为 150 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。经 40 次循环后放电比容量大于 148 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,平均每周循环的容量衰减率仅为 0.033%。这些结果表明,碳掺杂与金属离子掺杂相结合的方法能更加有效地改善 LiVOPO_4 电化学性能。

另外,何则强等^[19]以 LiVOPO_4 及 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 为原料,制备了 $\text{LiVOPO}_4/\text{AlPO}_4$ 复合材料。结果表明,在 LiVOPO_4 颗粒表面包覆一层无定形的 AlPO_4 ,可以阻止电极与电解质溶液之间的副反应,降低电化学阻抗,从而提高材料的可逆容量,改善材料的循环性能及倍率性能。

4 总结与展望

我国是世界上钒资源比较丰富的国家之一,钒矿总储量位居世界第三位,因此,根据我国的钒资源情况,加强钒化合物在高新领域如锂离子电池电极材料等领域的研究、优化我国钒资源利用、推动材料的实际应用具有重要意义。

目前 LiVOPO_4 电极材料的研究仅处于材料合成和性能评估的初步阶段,有待进一步研究。其中 LiVOPO_4 负极材料的研究结果表明 LiVOPO_4 不是一类理想的负极材料。至于正极材料 LiVOPO_4 ,其综合性能的提高,关键是受到如下因素的制约:材料的导电率较低以及高倍率下的循环性能有待提高。针对以上两点,可以通过改进其制备方法、研究新的制备工艺、深入探讨离子掺杂(包括金属离子和 SiO_4^{2-} 、 BO_3^{3-} 等阴离子)以及导电聚合物包覆等措施来改善。随着综合性能的提高,正极材料 LiVOPO_4 很有希望产业化,进而发展成为第三代锂离子电池正极材料,将展示其更为广阔的市场潜力。

参 考 文 献

- [1] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, **148** (3): 224-229.
- [2] Huang H, Yin S C, Nazar L F. Approaching Theoretical Capacity of LiFePO_4 at Room Temperature at High Rates[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, **4** (10): 170-172.
- [3] Takahashi M, Tobishima S I, Takei K J, et al. Reaction Behavior of LiFePO_4 as a Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2002, **148**: 283-289.
- [4] Hsu K F, Tsaya S Y, Hwang B G. Synthesis and Characterization of Nano-sized LiFePO_4 Cathode Materials Prepared by a Citric Acid-based Sol-gel Route[J]. *J Mater Chem*, 2004, **14**: 2690-2695.
- [5] Gaberscek M, Kozma M, Jamnik J. Electrochemical Kinetics of Porous, Carbon-decorated LiFePO_4 Cathodes: Separation of Wiring Effects from Solid State Diffusion[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, **9**: 1815-1820.
- [6] Mba J M A, Masquelier C, Suard E. Synthesis and Crystallographic Study of Homeotypic LiVPO_4F and LiVPO_4O [J]. *Chem Mater*, 2012, **24** (6): 1223-1234.
- [7] Li Y Z, Zhou Z, Gao X P, et al. A Novel Sol-gel Method to Synthesize Nanocrystalline LiVPO_4F and Its Electrochemical Li Intercalation Performances[J]. *J Power Sources*, 2006, **160** (1): 633-637.
- [8] Zhou F, Zhao X M, Dahn J R. Reactivity of Charged LiVPO_4F with 1 M $\text{LiPF}_6\text{EC}:\text{DEC}$ Electrolyte at High Temperature as Studied by Accelerating Rate Calorimetry[J]. *Electrochem Commun*, 2009, **11** (3): 589-591.
- [9] Pan A Q, Liu J, Zhang J G, et al. Nano-structured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Carbon}$ Composite for High-rate Lithium-ion Batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2010, **12**: 1674-1677.
- [10] Zhu J F, Yang R S, Wu K L. Synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Reduced Graphene Oxide}$ Cathode Material with High-rate Capability[J]. *Ionics*, 2013, **19**: 577-580.
- [11] Tang A P, Wang X Y, Liu Z M. Electrochemical Behavior of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Composite Cathode Material for Lithium-ion Batteries[J]. *Mater Lett*, 2008, **62** (10/11): 1646-1648.
- [12] Azmi B M, Ishihara T, Nishiguchi H, et al. Vanadyl Phosphates of VOPO_4 as a Cathode of Li Ion Rechargeable Batteries[J]. *J Power Sources*, 2003, **119-122**: 273-277.
- [13] Azmi B M, Ishihara T, Nishiguchi H, et al. Cathodic Performance of VOPO_4 with Various Crystal Phases for Li Ion Rechargeable Battery[J]. *Electrochim Acta*, 2002, **48** (2): 165-170.
- [14] Ganbicher J, Mercier T L, Chahre Y, et al. $\text{Li}/\beta\text{-VOPO}_4$: A New 4V System for Lithium Batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1999, **146** (12): 4375-4379.
- [15] Hameed A S, Nagarathinam M, Reddy M V, et al. Synthesis and Electrochemical Studies of Layer-structured Metastable $\alpha_1\text{-LiVOPO}_4$ [J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**: 7206-7213.
- [16] Saravanan K, Lee H S, Kuzma M, et al. Hollow $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ Sphere Cathodes for High Energy Li-ion Battery Application[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**: 10042-10050.

- [17] Kerr T A, Gaubicher J, Nazar L F. Highly Reversible Li Insertion at 4 V in ε -VOPO₄/ α -LiVOPO₄ Cathodes [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2000, **3**(10):460-462.
- [18] HE Zeqiang, LIANG Kai, XIONG Lizhi. Effect of AlPO₄ Coating on the Electrochemical Properties of LiVOPO₄ Cathode Material[J]. *Mater Rev B*, 2011, **25**(4):61-64 (in Chinese).
何则强, 梁凯, 熊利芝. AlPO₄包覆对 LiVOPO₄电化学性能的影响[J]. 材料导报 B, 2011, **25**(4):61-64.
- [19] Song Y, Zavalij P Z, Whittingham M S. ε -VOPO₄: Electrochemical Synthesis and Enhanced Cathode Behavior [J]. *J Electrochem Soc*, 2005, **152**(4):721-728.
- [20] Lii K H, Li C H, Cheng Y. Hydrothermal Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a New Polymorph of Lithium Vanadyl(IV) Orthophosphate: β -LiVOPO₄ [J]. *J Solid State Chem*, 1991, **95**(2):352-359.
- [21] Barker J, Saidi M Y, Swoye J L. Electrochemical Properties of Beta-LiVOPO₄ Prepared by Carbothermal Reduction [J]. *J Electrochem Soc*, 2004, **151**(6):796-800.
- [22] Launay M, Boucher F, Gressier P, et al. A DFT Study of Lithium Battery Materials: Application to the β -VOXO₄ Systems (X = P, As, S) [J]. *J Solid State Chem*, 2003, **176**:556-566.
- [23] Dupré N, Wallez G, Gaubicher J, et al. Phase Transition Induced by Lithium Insertion in α_I - and α_{II} -VOPO₄ [J]. *J Solid State Chem*, 2004, **177**:2896-2902.
- [24] Allen C J, Jia Q Y, Chinnasamy C N. Synthesis, Structure and Electrochemistry of Lithium Vanadium Phosphate Cathode Materials [J]. *J Electrochem Soc*, 2011, **158**(12):1250-1259.
- [25] Paul B J, Mathew V, Do G X, et al. Enhanced Storage Capacities in Carbon-coated Triclinic-LiVOPO₄ Cathode with Porous Structure for Li-Ion Batteries [J]. *Electrochem Lett*, 2012, **1**(4):63-65.
- [26] Nagamine K, Honma T, Komatsu T. Selective Synthesis of Lithium Ion-conductive β -LiVOPO₄ Crystals via Glass-ceramic Processing [J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, **91**(12):3920-3925.
- [27] Nagamine K, Honma T, Komatsu T. Fabrication of LiVOPO₄/Carbon Composite via Glass-ceramic Processing [J]. *Mater Sci Eng*, 2011, **21**:1-5.
- [28] Tang A P, He Z Q, Shen J, et al. Synthesis and Characterization of LiVOPO₄ Cathode Material by Solid State Method [J]. *Adv Mater Res*, 2012, **554-556**:436-439.
- [29] Dupré N, Gaubicher J, Angenault J, et al. Electrochemical Performance of Different Li-VOPO₄ Systems [J]. *J Power Sources*, 2001, **97/98**:532-534.
- [30] Ren M M, Zhou Z, Gao X P, et al. LiVOPO₄ Hollow Microspheres: One-pot Hydrothermal Synthesis with Reactants as Self-sacrifice Templates and Lithium Intercalation Performances [J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**:13043-13046.
- [31] Tang A P, Shen J, Hu Y J, et al. Electrochemical Performance of α -LiVOPO₄/Carbon Composite Material Synthesized by Sol-gel Method [J]. *J Electrochem Soc*, 2013, **161**(1):10-13.
- [32] Calero D L, Bruque S, Miuela. G, et al. Topotactic Lithium Exchange in the Precursor Catalyst VOHPO₄ · 0.5H₂O: The Crystal Structure of LiVOPO₄ · 0.5H₂O [J]. *J Solid State Chem*, 1993, **103**:481-489.
- [33] Azmi B M, Ishihara T, Nishiguchi H, et al. LiVOPO₄ as a New Cathode Materials for Li-ion Rechargeable Battery [J]. *J Power Sources*, 2005, **146**:525-528.
- [34] Azmi B M, Ishihara T, Nishiguchi H, et al. Optimized LiVOPO₄ for Cathodes in Li-ion Rechargeable Batteries [J]. *Ionics*, 2005, **11**(5/6):402-405.
- [35] Xiong L Zi, He Z Q. A New Rheological Phase Route to Synthesize Nano-LiVOPO₄ Cathode Material for Lithium Ion Batteries [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2010, **26**(3):573-577.
- [36] Park J S, Myung S T. LiVOPO₄ as a Negative Electrode Material for Rrechargeable Lithium Batteries [C]//The 224th ECS Meeting. San Francisco, 2013: Abstract#890.
- [37] Dompablo M E A, Rozier P, Morcrette M, et al. Electrochemical Data Transferability within Li_xVOXO₄ (X = Si, Ge_{0.5}Si_{0.5}, Ge, Si_{0.5}As_{0.5}, Si_{0.5}P_{0.5}, As, P) Polyoxyanionic Compounds [J]. *Chem Mater*, 2007, **19**:2411-2422.
- [38] Ren M M, Zhou Z, Su L W. LiVOPO₄: A Cathode Material for 4 V Lithium Ion Batteries [J]. *J Power Sources*, 2008, **189**(1):786-789.
- [39] Azmi M B, Man Z, Maitra S. Electrochemical Performance of Cathode LiVOPO₄ Doped with Mo and W [J]. *Trans Indian Ceram Soc*, 2013, **72**(2):108-112.
- [40] XIONG Lizhi, LIU Wenping, JIANG Jianbo, et al. Preparation and Electrochemical Properties of LiMn_xV_{1-x}OPO₄ [C]//The 16th National Conference of Solid Solid Ionics & International Forum on Next Generation Energy Material and Technology, Chengdu, 2012:29 (in Chinese).
熊利芝, 刘文萍, 蒋剑波, 等. LiMn_{1-x}V_xOPO₄的制备与电化学性能 [C]//第十六届全国固态离子学学术会议暨下一代能源材料与技术国际研讨会—会议论文摘要集, 成都, 2012:29.

Progress in Lithium Vanadyl Phosphate as Electrode Materials for Lithium Ion Batteries

HE Donghua^a, TANG Anping^{a,b*}, SHEN Jie^a, XU Guorong^{a,b}, LIU Lihua^{a,b}, LING Yulin^{a,b}

(^a*School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;*

^b*Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation of Ministry of Education, Xiangtan 411201, China*)

Abstract The structures and electrochemical performance of lithium vanadyl phosphate (α -LiVOPO₄, β -LiVOPO₄ and α_1 -LiVOPO₄) were presented. High temperature solid state, chemical reduction, sol-gel, solvothermal and ion exchange methods for the synthesis of LiVOPO₄ were reviewed. The modification research status of LiVOPO₄ was summarized in brief. Finally the prospect of application tendency was depicted.

Keywords lithium ion batteries, lithium vanadyl phosphate, cathode materials, synthetic methods

《应用化学》2014 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653 E-mail: yyhx@ciac.ac.cn 网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>

Received 2013-12-11; Revised 2014-01-20; Accepted 2014-03-21

Supported by the Natural Science Foundation program of Hunan Province(No. 12JJ2022, No. 06JJ50078)

Corresponding author: TANG Anping, associate professor; Tel: 0731-58290683; Fax: 0731-58290187; E-mail: anpingxt@126.com;

Research interests: new chemical power sources and electrode materials