

锂离子电池正极材料 Fe^{3+} 掺杂 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的制备与电化学性能

史卫良¹, 水 淼^{2*}, 舒 杰², 高 珊², 冯 琳², 陈亮亮²

(1. 国家知识产权局专利局 材料工程发明审查部, 北京 100088; 2. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 采用柠檬酸辅助的溶胶-凝胶法制备了 Fe^{3+} 掺杂 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 及对比样品 LiV_3O_8 正极材料. 使用 TG-DTA、XRD、FT-IR 等手段表征了正极材料的物理化学特性, 并采用 EIS、恒电流充放电等手段研究了其电化学性能. 结果表明: Fe^{3+} 掺杂 LiV_3O_8 与对比 LiV_3O_8 相比, 能在更低的温度下晶化, 能在相同温度、相同时间煅烧下保持更小的晶粒度. $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 与对比 LiV_3O_8 相比, 特别是大电流下的放电容量有较大的提高, 在 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $197\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $373\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 及重新回到 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下的初始放电容量分别是 $307\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $237\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $162\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $302\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 在回复到 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流后放电容量能非常稳定保持在 $278.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 并同时给出了初步的理论解释.

关键词: Fe^{3+} 掺杂; $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$; 溶胶-凝胶; 电化学性能

中图分类号: TM911.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-5132 (2012) 03-0088-05

锂离子电池具有工作电压高、循环性好、使用寿命长、体积小等突出优点, 因此被广泛应用于便携式电子设备、航空航天仪器设备技术、国防工业等领域^[1-2]. 层状结构的 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 有比容量大、很好的嵌锂性能、成本低等优点, 成为人们关注的锂离子电池正极材料之一^[3].

$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 包含两个基本结构单元: VO_6 八面体和 VO_5 畸变三角双锥^[4]. 锂离子占据八面体和四面体这两个位置. 一般情况下, 锂离子占据八面体位置, 而当更多的锂离子嵌入到主体化合物时, 多余的锂离子就会进入四面体位置. 八面体中的锂离子则通过强离子键与 V_3O_8 层连接, 强离子键使得 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 晶体结构在充放电过程中更加稳定.

目前研究表明: $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 材料的电化学性能会受到诸多因素的影响, 比如制备方法、表面改性、离子掺杂等. 其中, 离子掺杂是改善和提高其电化学性能有效的途径, 如高价阳离子 Mo、Mn、W、Cr 等^[5-8] 掺杂在一定程度上提高了其电化学性能. 然而目前尚未见 Fe^{3+} 掺杂 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 材料的报道.

笔者采用柠檬酸辅助的溶胶-凝胶法制备了掺杂 Fe^{3+} 的 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 和对比 LiV_3O_8 正极材料, 并详细研究了其物理化学性质和电化学性能.

1 实验

1.1 正极材料 Fe^{3+} 掺杂 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的制备

按 $\text{Li}_{1+2y}\text{Fe}_y\text{V}_{3-y}\text{O}_8$ 的通式准确称取一定量的 NH_4VO_3 (国药集团, AR)、 Li_2CO_3 (国药集团, AR)、 FeCl_3 (国药集团, AR), 使 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{V}=1.1:0.05:2.95$. 将称取的固体在预热 80°C 的蒸馏水中混合形成悬浮液, 滴加适量的饱和柠檬酸 (国药集团, AR), 所用螯合剂的量与反应体系中金属离子物质的量的总和相等. 反应体系发生以下颜色变化: 无色—橘红色—深棕色—深蓝色, 并伴有刺激性气味的气体放出. 持续磁力搅拌一段时间后, 用浓氨水 (国药集团, AR) 调节反应体系的 $\text{pH}=7$ 左右, 并把温度调节为 60°C , 继续搅拌形成蓝色透明溶胶, 最后在 80°C 下浓缩得到凝胶. 该凝胶在 120°C 下真空干燥为深蓝色蓬松泡沫状的 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 前驱体.

收稿日期: 2012-02-29.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 国家科技部 973 预研计划 (2010CB635116); 浙江省教育厅科研项目 (Y201017390); 宁波市自然科学基金 (2011A610086); 宁波大学王宽诚基金.

第一作者: 史卫良 (1974—), 男, 江苏宜兴人, 博士, 主要研究方向: 锂离子电池材料. E-mail: zhouhuijie@nbu.edu.cn

*通讯作者: 水 淼 (1974—), 男, 浙江宁波人, 博士/副教授, 主要研究方向: 能源材料. E-mail: shuimiao@nbu.edu.cn

将前驱体在 5-12 型箱式电阻炉(上海产)550 °C 下恒温焙烧 3 h, 自然冷却即得到 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 正极材料. 为对 Fe^{3+} 掺杂 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 进行对照, 按照如上相同步骤(不加入 FeCl_3)得到对比样品 LiV_3O_8 .

1.2 正极制备和电池组装

按质量比 75:15:10 称量已制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 样品、导电剂 SP(深圳产)、粘结剂 PVDF(上海产)混匀后, 滴入溶剂 NMP(上海产), 磁力搅拌一段时间形成粘稠的浆液, 涂布在铝箔上, 待表面比较干燥后用 DGW100 型对辊机(深圳产)进行压实, 然后在 120 °C 下真空干燥 5 h 左右. 将其裁成直径为 1.4 cm 的圆片用作正极, 金属锂片(江西产)为负极, 隔膜用聚丙烯电池隔膜(美国产), 电解液为 1 mol·L⁻¹ 的 $\text{LiPF}_6/\text{DMC}+\text{EMC}+\text{EC}$ (质量比为 1:1:1, 张家港产)溶液, 在氩气保护下的干燥手套箱中(德国产, 氧气和水份含量在 2×10^{-6} 以下)组装成电池.

1.3 结构表征和性能测试

岛津 FTIR-8900 型傅立叶变换红外光谱仪(日本产, 分辨率为 4 cm⁻¹), KBr 压片, 测试范围 4000~400 cm⁻¹; 用 Seiko TG/DTA 6300 型微热分析仪(日本产)观察前驱体的反应失重情况, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物, 流动空气气氛, 升温速率为 5 °C·min⁻¹, 温度区间为室温~900 °C; 用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国产)进行物相分析, Cu 靶, 扫描速率 0.03 °·s⁻¹, 扫描范围 10°~60°;

充放电测试在用 CT2001A LAND 蓝电池测试系统(武汉产)上进行, 放电电流分别为 0.14, 0.35 和 0.7 mA, 充放电电压范围为 1.8~3.9 V. 交流阻抗在电化学工作站 CHI660D(上海辰华)上进行, 频率从 0.01~1×10⁵ Hz, 幅度为 5 mV.

2 结果与讨论

由图 1 可见, TG 曲线从室温到 260 °C 阶段有大约 20% 的失重, 这是由于吸附水和结合水的脱去导致, 对应的 DTA 曲线上 50 °C 左右有 1 个吸热峰, 这是吸附水的脱去导致. 200~260 °C 之间明显的吸热峰则是由于结合水的脱去导致. 260~600 °C 之间的失重情况比较复杂, 而且对于 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 和 LiV_3O_8 有着明显的差别. LiV_3O_8 图上有 1 个较为和缓的放热峰在 400 °C 左右, 这可能是由柠檬酸氧化燃烧放热引起, 紧接着是 1 个较为尖锐的放热峰

在 550 °C 左右, 这可能是形成的前驱体分解放热形成 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, 并释放 NH_3 、 CO_2 等气体而导致. 相应的 TG 曲线上呈现出约 58% 失重. 550~750 °C 时, 有 1 个明显的和缓放热峰, 但相应 TG 曲线上没有明显失重, 可能是生成的 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 部分由非晶态转化为晶态放热所导致的. 在 TG 曲线上, 550 °C 以后的稳定直线说明此温度以后生成了 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 物相. $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 图上 260~500 °C 之间的放热峰与 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 相比明显提前, 2 个较为尖锐的放热峰分别在 300 °C 和 450 °C 左右. 在 450 °C 之后出现了一系列小的放热峰, 对应的 TG 曲线没有明显的失重现象, 说明此温度之后, $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 开始从无定形逐渐转化为晶态. TG 曲线在 450 °C 后也趋向于稳定. 可见 Fe^{3+} 掺杂使得 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的晶化温度从 550 °C 提前到了 450 °C 左右.

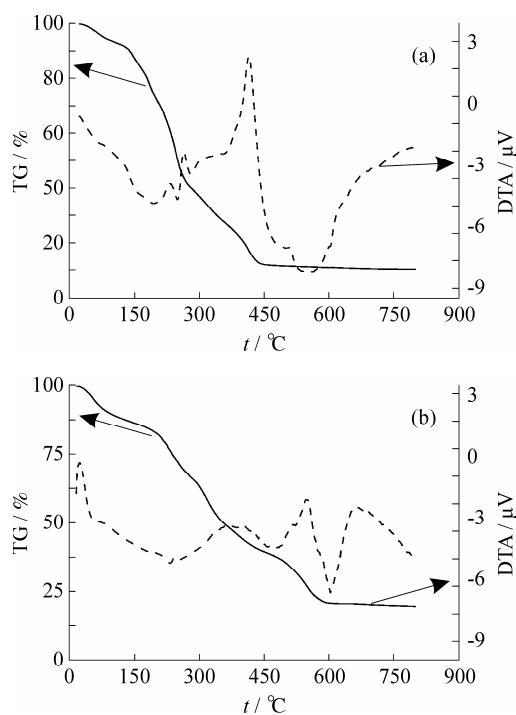


图 1 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ (a)以及对比样品 LiV_3O_8 (b) 正极材料前驱体的 TG/DTA 分析

由图 2 可见, $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 及对比 LiV_3O_8 前驱体红外图谱很相似. 在 1400 cm⁻¹ 及 1600 cm⁻¹ 区域的吸收光谱存在羧酸盐特征的不对称伸缩振动吸收带(V_{as})和对称伸缩振动吸收带(V_{s}), 分别位于 1380 cm⁻¹ 和 1598 cm⁻¹ 处, 这 2 个吸收带是羧酸盐的特征吸收谱带. 它们的存在说明前驱体中形成了羧酸盐, 证明 V^{5+} 、 Fe^{3+} 及 Li^+ 已经与柠檬酸发

生了螯合作用,形成了配位化合物. $1\,000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 之间的系列峰与 $\text{V}=\text{O}$ 、 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}$ 及 $\text{Li}-\text{O}$ 等键的伸缩振动有关. $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 谱图上,在此区间由于 Fe^{3+} 的进入而出更多的小吸收峰. $2\,200\text{ cm}^{-1}$ 左右的小峰是空气中 CO_2 的吸收峰.

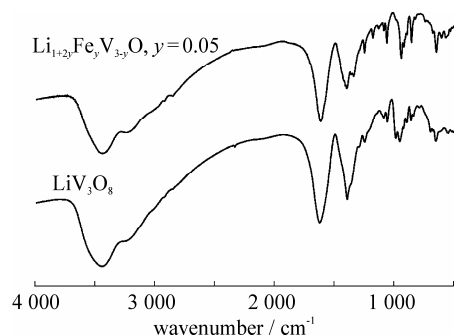


图2 对比样品 LiV_3O_8 及 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 的红外谱图

从图3中可见,在 120°C 下处理的前驱体基本上呈现无定形,只有在 12° 和 30° 附近呈现出小和缓的包峰,但 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 前驱体在 13° 左右有较为明显的衍射峰. 在 550°C 下煅烧 3 h 后,已基本上形成纯的 LiV_3O_8 相态, 13.91° , 23.28° , 27.58° , 28.36° , 30.76° , 42.16° 和 40.87° 都是单斜 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 结构的特征峰(JCPDS: 72-1193). 在 13° , 19° 和 27° 有少量的杂质峰. 此外,从图中可见 Fe^{3+} 掺杂并未形成新相,而是完全进入 LiV_3O_8 晶格替代 V^{5+} 离子而形成固溶体. $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 样品 X 射线衍射峰较弱,峰宽较大,说明 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 晶粒度较小,晶格较为不完整,而且杂相的含量更少. Fe^{3+} 的离子半径约为 0.064 nm , 大于 V^{5+} 的 0.05 nm , Fe^{3+} 在晶格中取代钒离子后,易造成晶格发生一定程度的畸变和应力,容易形成较小的晶粒度,另外也造

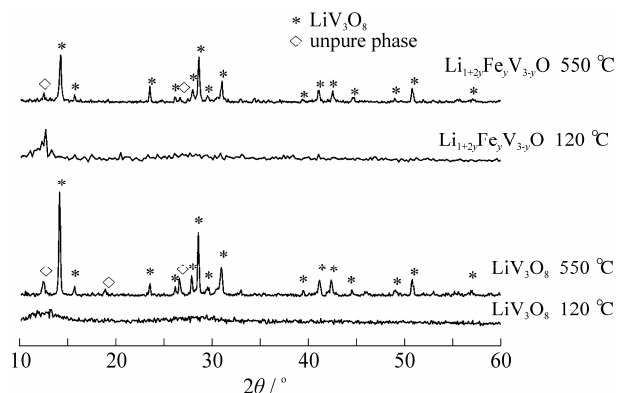


图3 对比样品 LiV_3O_8 及 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 前驱体 550°C 煅烧 3 h 后的 XRD 图

成了较大的 $[\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8]$ 层间间距,更有利于锂离子的扩散,从而预期具有更好的电化学性能^[9].

图4为对比样品 LiV_3O_8 及 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 正极材料在 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下的首次充放电曲线. 从图4中可见, $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 正极材料的首次放电容量为 $307\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 远高于对比样品的 $212\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而且 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 正极材料放电与充电的平台电压更为接近,说明 Fe^{3+} 掺杂 LiV_3O_8 具有更好的可逆性.

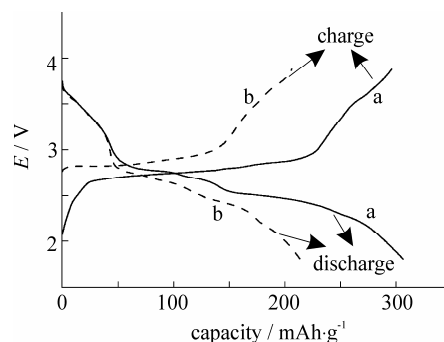


图4 对比样品 LiV_3O_8 及 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 正极材料在 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下的首次充放电曲线

图5和图6分别为 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 及 LiV_3O_8 正极材料在 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $197\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $373\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 及重新回到 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下得的循环性能. 从图中可见,在相同的充放电倍率下, $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 的放电容量均比对比 LiV_3O_8 高, $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 在 $373\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (约 1.2 C) 的大电流下放电,仍然能达到 $140\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的较高容量. 在 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $197\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $373\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下,7次循环后的容量保持能力分别为 88.6% , 87.3% 和 86.4% ,虽然容量保持能力并不是很突出,但是当充放电电流重新回到 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,2次循环后就显示出非常稳定的 $278.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 放

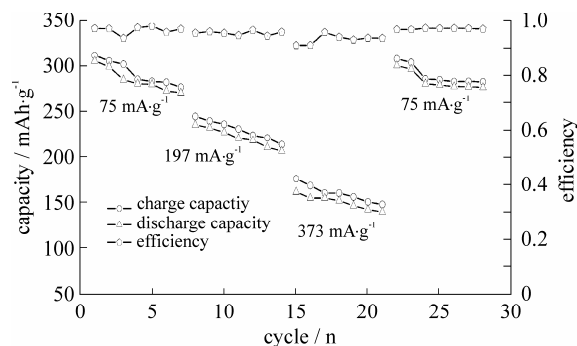


图5 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 正极材料在不同充放电倍率下的循环性能

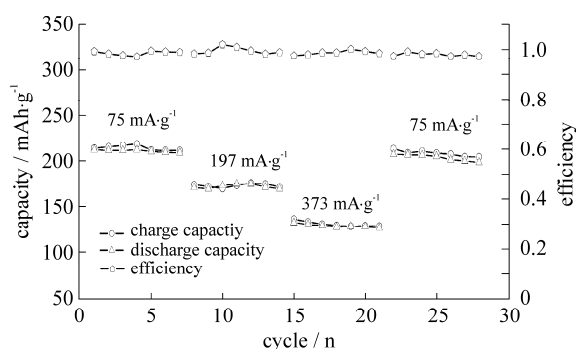


图6 LiV_3O_8 正极材料在不同充放电倍率下的循环性能。循环过程中的库仑效率都保持在 96% 以上。而对比样品放电容量并没有 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 高, 但表现出较好的循环容量保持能力, 在 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $197\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $373\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 及重新回到 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下, 7 次循环后的容量保持能力分别为 98.5%, 99.4%, 97.4% 和 95.7%。循环过程中的库仑效率也都保持在 96% 以上。

图7为对比样品 LiV_3O_8 及 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 正极材料交流阻抗谱图。从图7中可见, 曲线基本上由两部分构成, 即稍变形的半圆和斜直线。半圆为锂离子的电荷转移、表面层迁移阻抗, 斜直线主要来源于锂离子在电极材料中的扩散阻抗或 Warburg 阻抗。 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 正极材料约为 $200\ \Omega$, 远低于 LiV_3O_8 材料的内阻约 $800\ \Omega$ 。充放电过程中电荷转移阻抗小有利于克服该过程中的动力学限制, 能加快电极活性材料的电化学过程, 表现出较高的比容量和较好的循环性能。

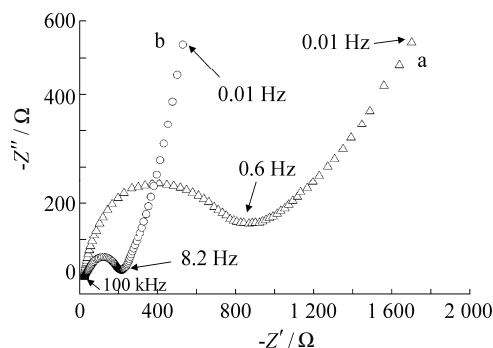


图7 (a)对比样品 LiV_3O_8 及(b) $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 正极材料的 EIS 谱图

3 结论

(1) Fe^{3+} 掺杂 LiV_3O_8 与对比 LiV_3O_8 相比能在更低的温度下晶化, 能在相同温度相同时间煅烧下

保持更小的晶粒度。

(2) Fe^{3+} 掺杂 LiV_3O_8 与对比 LiV_3O_8 相比, 放电容量特别是大电流下的放电容量有较大的提高, 在 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $197\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $373\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 以及重新回到 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下, 它的初始放电容量分别是 $307\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $237\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $162\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $302\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在回复到 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流后, 放电容量能非常稳定保持在 $278.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。

(3) Fe^{3+} 在晶格中取代钒离子后, 易造成晶格发生一定程度的畸变和应力, 容易形成较小晶粒度, 另外也造成了较大的 $[\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8]$ 层间间距, 更有利于锂离子的扩散, 可能是 $\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$ 正极材料具有更好电化学性能的原因。

参考文献:

- [1] Tarascon J M M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414:359-367.
- [2] Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10):4271-4302.
- [3] Pistoia G, Divona M L, Tagliatesta P. Transport and equilibrium characteristics of γ -lithium vanadium bronze [J]. Solid State Ionics, 1987, 24:103-109.
- [4] Picciotto L A, Adendorff K T, Liles D C, et al. Structural characterization of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ insertion electrodes by single-crystal X-ray diffraction[J]. Solid State Ionics, 1993, 62:297-307.
- [5] Kawakita J, Katagiri H, Miura T, et al. Lithium insertion behaviour of manganese or molybdenum substituted $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ [J]. J Power Sources, 1997, 68:680-685.
- [6] Pouchko S V, Ivanov-Schitz A K, Ooms F G B, et al. Lithium insertion into Y-type vanadium oxide bronzes doped with molybdenum VI and tungsten VI ions[J]. Solid State Ionics, 2001, 144:151-161.
- [7] Pouchko S V, Ivanov-Schitz A K, Kulova T L, et al. Sol-gel fabrication and lithium insertion kinetics of the Mo-doped lithium vanadium oxide thin films $\text{Li}_{1+x}\text{Mo}_y\text{V}_{3-y}\text{O}_8$ [J]. Solid State Ionics, 2002, 151:129-140.
- [8] Feng Yan, Li Yali, Hou Feng. Preparation and electrochemical properties of Cr doped LiV_3O_8 cathode for lithium ion batteries[J]. Materials Letters, 2009, 63(15): 1338-1340.
- [9] Jin K, Takahiro K, Yasushi K, et al. Lithium insertion behaviour of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ with different degrees of crystallinity[J]. J Power Sources, 1999, 81:448-453.

(下转第126页)