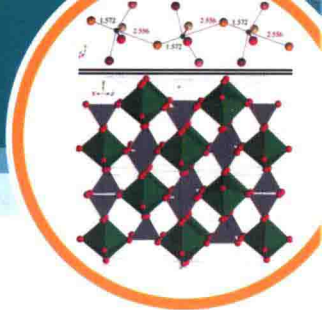
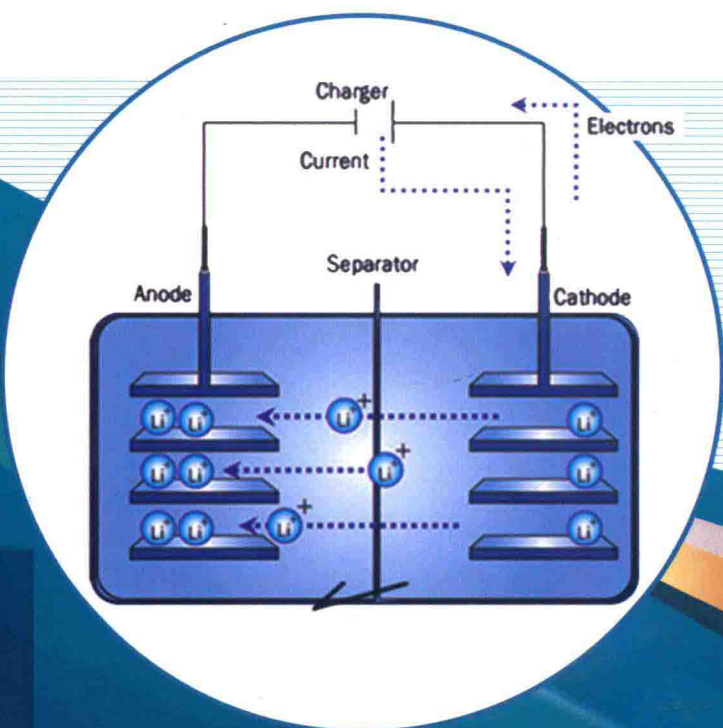




纳米 ϵ -VOPO₄的制备 与电化学性能研究

陈泽华 曹建亮 张火利 著



纳米 ϵ -VOPO₄ 的制备与 电化学性能研究

陈泽华 曹建亮 张火利 ◎著

 吉林大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米 ϵ -VOPO₄ 的制备与电化学性能研究 / 陈泽华, 曹建亮, 张火利著. — 长春: 吉林大学出版社, 2016.9

ISBN 978-7-5677-7813-9

I. ①纳… II. ①陈… ②曹… ③张… III. ①纳米材料—制备—研究②纳米材料—电化学—化学性能—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第239071号

书 名: 纳米 ϵ -VOPO₄ 的制备与电化学性能研究

作 者: 陈泽华 曹建亮 张火利 著

责任编辑: 陈颂琴 责任校对: 姚正德

吉林大学出版社出版、发行

开本: 787 × 1092 毫米 1/16

印张: 12.75 字数: 320千字

ISBN 978-7-5677-7813-9

封面设计: 刘瑜

长春市昌信电脑图文制作有限公司 印刷

2016年09月 第1版

2016年09月 第1次印刷

定价: 30.00元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路501号 邮编: 130021

发行部电话: 0431-89580026/28/29

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

序 言

随着锂离子电池的广泛应用，锂离子二次电池正极材料一直成为当前研究的热点，在众多新型锂离子二次电池正极材料中，化合物 ϵ -VOPO₄ 具有高理论容量、高电压和高电导率等优点受到关注，目前关于 ϵ -VOPO₄ 研究报道极少，且制备出来的 ϵ -VOPO₄ 颗粒度大，结晶度差，电化学性能欠佳，且高电流密度难以放电，所以加紧对纳米 ϵ -VOPO₄ 材料及其改性化合物的研究具有重要的理论意义，为了制备出纳米 ϵ -VOPO₄ 并提高其电化学性能，本书主要工作是四方系纳米 ϵ -VOPO₄ 和单斜系纳米 ϵ -VOPO₄ 制备、表征和电化学性能的研究，设计并制备出改性化合物 β -VOPO₄/ ϵ -VOPO₄ 复合材料，并对其物理性能和电化学性能进行了全面研究，为新一代锂离子二次电池正极材料的研发提供科学依据和理论支撑。

本书由河南理工大学陈泽华博士、河南理工大学曹建亮副教授及河南理工大学张火利博士著，1章和2章由河南理工大学张火利执笔，3、4章由河南理工大学陈泽华执笔，其余部分章节由河南理工大学曹建亮执笔，在成稿和勘校等工作中得到了张传祥教授、谌伦建教授和张战营教授的大力支持，出版得到了国家自然科学基金（51404097，51504083）和河南省高等学校重点科研项目（16A150009）的资助。

由于锂离子正极材料与应用领域的快速发展变化，加之作者水平有限，谬误和疏漏之处在所难免，敬请专家读者批评指正。

著 者

2016/3/25

中文摘要

随着锂离子电池的广泛应用, 锂离子二次电池正极材料一直成为当前研究的热点, 在众多新型锂离子二次电池正极材料中, 化合物 ϵ -VOPO₄ 具有高理论容量、高电压和高电导率等优点受到关注, 目前关于 ϵ -VOPO₄ 研究报道极少, 且制备出来的 ϵ -VOPO₄ 颗粒度大, 结晶度差, 电化学性能欠佳, 高电流密度难以放电, 所以加紧对纳米 ϵ -VOPO₄ 材料及其改性化合物的研究具有重要的理论意义。为了制备出纳米 ϵ -VOPO₄ 并提高其电化学性能, 本书主要工作是四方系纳米 ϵ -VOPO₄ 和单斜系纳米 ϵ -VOPO₄ 制备、表征和电化学性能的研究, 设计并制备出改性化合物 β -VOPO₄/ ϵ -VOPO₄ 复合材料, 并对其物理性能和电化学性能进行了全面研究, 主要内容如下:

(1) 通过设计正交试验确定四方系纳米 ϵ -VOPO₄ 最佳制备工艺。取 16.7mL 的 H₃PO₄、3.6 g VCl₃ 和 20mL 去离子水, 调节 pH 为 2, 在 180℃ 下通过水热法制备出四方系 H₂VOPO₄ 前驱体, 然后 500℃ 煅烧前驱体制备出四方系纳米 ϵ -VOPO₄ 样品。SEM 测试结果显示样品颗粒表面粒径为 30nm; XRD 测试结果显示样品最纯; 电化学性能测试显示, 在电流密度 0.082、0.164 和 0.41mAcm⁻² 下, 初始放电容量分别为 208.42、204.5 和 106.8 mAhg⁻¹; 在 0.082mAcm⁻² 电流密度下 146 次循环后容量保持率为 61.4%, 在 0.164 和 0.41mAcm⁻² 电流密度下 200 次循环后容量保持率分别为 48.6% 和 39.6%; 最后对

四方系纳米 ϵ -VOPO₄ 进行了 X-射线能谱仪 (EDS)、红外 (FTIR)、循环伏安、交流阻抗、非原位 XRD (Ex-Situ) 和原位 XRD (In-Situ) 等 6 种测试, 全面研究了其物理性能和电化学性能, 结果表明, 制备四方系纳米 ϵ -VOPO₄ 工艺简单, 产物单一, 颗粒度小, 解决了在高电流密度下放电难题, 电化学性能得到了提高。

(2) 通过设计正交试验确定单斜系纳米 ϵ -VOPO₄ 最佳制备工艺。取 1.9g 的 VCl₃、0.9g 的 P₂O₅ 和 30mL 的无水乙醇, 调节 pH 到 2.2, 在温度 180℃ 下通过溶剂热法制备出单斜系 H₂VOPO₄ 前驱体, 在 600℃ 煅烧前驱体制备出单斜系纳米 ϵ -VOPO₄。电化学性能测试结果表明, 在电流密度 0.082mAcm⁻² 下初始放电容量为 226.7mAhg⁻¹; 在电流密度 0.082mAcm⁻² 下 100 次循环后容量保持率为 71.6%; 在电流密度 0.164 和 0.41mAcm⁻² 下经过 200 次循环后容量保持率分别为 75.7% 和 58%。XRD 测试显示结晶完美, 样品单一; SEM 测试显示, 单斜系纳米 ϵ -VOPO₄ 颗粒度均匀, 粒径为 100nm; 纳米颗粒效应提高了单斜系纳米 ϵ -VOPO₄ 电极的电导率和锂离子传速速率, 电极的锂离子扩散系数为 $6.9 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, 表现出更好的电化学嵌锂性能; 纳米颗粒利于克服低容量和保持磷酸盐聚阴离子的热稳定性, 有助于锂在单斜系纳米 ϵ -VOPO₄ 内部脱嵌, 从而提高单斜系纳米 ϵ -VOPO₄ 电极材料的容量和循环性能; 最后对单斜系纳米 ϵ -VOPO₄ 电极材料进行全面测试, 结果表明单斜系纳米 ϵ -VOPO₄ 结晶度完美, 物相纯度高, 颗粒均匀, 颗粒度细, 电化学性能得到显著提高。

(3) 首次设计并制备出改性化合物 β -VOPO₄/ ϵ -VOPO₄ 复合材料。Rietveld 精修表明, 该材料中 β -VOPO₄ : ϵ -VOPO₄ 为 2 : 1; SEM 测试显示改性化合物 β -VOPO₄/ ϵ -VOPO₄ 复合材料颗粒粒径为 0.5 μm ;

EDS 测试显示, 该材料中 V、O、P 三种元素的物质的量比为 1 : 1 : 5; 充放电测试结果显示, 在电流密度 0.082mAcm^{-2} 下初始放电容量为 207.5mAhg^{-1} ; 在电流密度 0.082mAcm^{-2} 下 100 次循环后容量保持率为 58%; 在电流密度 0.41mAcm^{-2} 下 480 循环后容量保持率可达 54.3%; 循环伏安测试结果显示, 改性化合物 $\beta\text{-VOPO}_4/\epsilon\text{-VOPO}_4$ 复合材料电极锂离子扩散系数为 $3.5 \times 10^{-11}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$; 最后对改性化合物 $\beta\text{-VOPO}_4/\epsilon\text{-VOPO}_4$ 电极材料进行了全面测试, 全面地研究了其物理性能和电化学性能, 结果证明, 达到了设计目的, 制备出的改性化合物提高了高电流密度下的电化学性能。

锂离子二次电池正极材料磷酸钒氧具有高电位、理论放电比容量高、结构稳定等优点。本书工作中找到制备纳米 $\epsilon\text{-VOPO}_4$ 和改性化合物 $\beta\text{-VOPO}_4/\epsilon\text{-VOPO}_4$ 新颖方法, 可以有效发挥这一类电极材料的综合性能。随着材料研究的不断深入和电池制造工艺的进步, 锂离子二次电池正极材料磷酸钒锂将展示更加广阔的市场前景, 这类材料将有望在 4V 锂离子二次电池中得到应用。

Abstract

With lithium-ion battery being widely used, lithium-ion battery cathode material is always a research focus. ϵ -VOPO₄ compound which has a advantage of high theoretical capacity, high volt and high conductivity during many new different type of lithium-ion battery cathode materials is attracting attention. At present, there is few research report on it and the particle of the ϵ -VOPO₄ reported was very big. The crystallinity and the electrochemical performance of the ϵ -VOPO₄ reported are poor. Even it's difficult for the ϵ -VOPO₄ reported to discharge at high current density. Therefore, it's a great significance in theory to press on with studying on it. In this work, two nanostructured ϵ -VOPO₄ material, nanostructured ϵ -VOPO₄ from tetragonal H₂VOPO₄ and nanostructured ϵ -VOPO₄ from monoclinic H₂VOPO₄, were prepared and extensively investigated. Also, we first designed and synthesized the modified compound β -VOPO₄/ ϵ -VOPO₄ and studied its mechanical properties and electrochemical properties of the modified compound completely. The main contents are as follows:

(1) We identified the synthesis process of the nanostructured ϵ -VOPO₄ from tetragonal H₂VOPO₄ through orthogonal test. Tetragonal H₂VOPO₄ precursor has been synthesized through 16.7mL H₃

PO_4 and 3.6 g VCl_3 together put into 20mL deionized water being heated under 180°C with pH equal 2, and then the nanostructured $\epsilon\text{-VOPO}_4$ from tetragonal H_2VOPO_4 has been obtained through the tetragonal H_2VOPO_4 precursor being heated at 500°C . The nanostructured $\epsilon\text{-VOPO}_4$ from tetragonal H_2VOPO_4 shows top performance in many aspects under this synthesis condition. The scanning electron microscope test demonstrates that the particle size of the nanostructured $\epsilon\text{-VOPO}_4$ from the tetragonal H_2VOPO_4 is 30 nm in the surface of the particles. X-ray Diffraction test demonstrates the nanostructured $\epsilon\text{-VOPO}_4$ from the tetragonal H_2VOPO_4 is the purest under the condition. Electrochemical test shows that the initial capacities reach 208.4, 204.5 and 106.8 mAhg^{-1} at the current densities of 0.082, 0.164 and 0.41 mAcm^{-2} , respectively. The electrochemical capacity conservation rate has been raised to 61.4% after 146 cycles at current density of 0.082 mAcm^{-2} . The electrochemical capacity conservation rate has been raised to 48.6% and 39.6% after 200 cycles at current density of 0.164 and 0.41 mAcm^{-2} , respectively. In order to understand its mechanical properties and electrochemical properties completely, we have done 6 kind of comprehensive tests, such as CV test, EIS test, Ex-Situ, In-Situ, FTIR, EDS. The test result shows that the synthesis process of the nanostructured $\epsilon\text{-VOPO}_4$ from tetragonal H_2VOPO_4 is concise, the product is single, the particle size is small. The difficult of discharge at high current density has been sloved. Also the electrochemical performance has been improved.

(2) Also, we first synthesized nanostructured ϵ -VOPO₄ from monoclinic H₂VOPO₄. Monoclinic H₂VOPO₄ precursor has been obtained through hydrothermal method at 180°C with 1.9 g VCl₃, 0.9 g P₂O₅ and 30mL anhydrous ethanol with adjusting pH to 2.2. The nanostructured ϵ -VOPO₄ from the monoclinic H₂VOPO₄ has been gotten by heating the monoclinic H₂VOPO₄ precursor at 600°C. Electrochemical test indicates that the initial capacity reaches 226.7 mAhg⁻¹ at current density of 0.082 mAcm⁻². The electrochemical capacity conservation rate is 71.6% after 100 cycles at current density of 0.082 mA/cm². The electrochemical capacity conservation rates are 75.7% and 58% after 200 cycles at current density of 0.164 and 0.41 mAcm⁻². XRD test agrees with the report. SEM test shows the particle size of the nanostructured ϵ -VOPO₄ from the monoclinic H₂VOPO₄ is 100 nm. The effect of the nanostructured particles improved conductivity and lithium ion transfer rate of the nanostructured ϵ -VOPO₄ from the monoclinic H₂VOPO₄, Li-ion diffusion coefficient of the nanostructured ϵ -VOPO₄ from the monoclinic H₂VOPO₄ is 6.92×10^{-11} cm² s⁻¹. Nanostructured particles could help overcome the low capacity and retain the thermal stability of the phosphate polyanion, it is better for inserting lithium-ion inner the nanostructured ϵ -VOPO₄ from the monoclinic H₂VOPO₄ particles, it would improve the capacity and the cycle performance of the nanostructured ϵ -VOPO₄. We have done many comprehensive tests in order to understand it completely. The result shows that the crystallinity of the nanostructured ϵ -VO-

PO₄ from the monoclinic H₂VOPO₄ is perfect. The purity of the phase is high and the particle size is small. The electrochemical property has been improved significantly.

(3) Finally, we first designed and synthesized modified compound β -VOPO₄/ ϵ -VOPO₄. Rietveld refinement result indicates the ratio of β -VOPO₄ and ϵ -VOPO₄ in the modified compound of β -VOPO₄/ ϵ -VOPO₄ is 2 : 1. The scanning electron microscope (SEM) test shows the particle size of the modified compound of β -VOPO₄/ ϵ -VOPO₄ is 0.5 μ m. EDS test shows that the ratio of V, O and P is 1 : 1 : 5. The initial capacity reaches 207.5 mAhg⁻¹ at current density of 0.082 mAcm⁻². The electrochemical capacity conservation rate is 58% after 100 cycles at current density of 0.082 mAcm⁻². The electrochemical capacity conservation rate has been raised to 54.3% after 480 cycles at current density of 0.41 mAcm⁻². Li-ion diffusion coefficient of the modified compound β -VOPO₄/ ϵ -VOPO₄ is 3.5×10^{-11} cm² s⁻¹. Finally, we also have done many comprehensive tests in order to understand the modified compound β -VOPO₄/ ϵ -VOPO₄ completely. The result indicates the electrochemical performance of the modified compound of β -VOPO₄/ ϵ -VOPO₄ has been improved. The research design is successful.

ϵ -VOPO₄ has advantage of high volt, high capacity and stable structure. In this work, we found the novel method of synthesis nano-structured ϵ -VOPO₄ materials from both phases and the modified compound β -VOPO₄/ ϵ -VOPO₄. The synthetic methods we reported could

develop the comprehensive performance of those materials. They would reveal more roader market prospect as lithium-ion battery material, and it promote their practical applications to 4 V Li-ion batteries.

KEY WORDS Lithium ion battery, ϵ -VOPO₄, modified compound β -VOPO₄/ ϵ -VOPO₄, nanostructured size, electrode process kinetics

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.1.1 锂离子二次电池的特点及应用	2
1.1.2 锂离子二次电池的工作原理及分类	7
1.1.3 锂离子二次电池的历史和发展现状	10
1.2 橄榄石型磷酸盐正极材料研究现状	11
1.3 钒系磷酸盐系列正极材料研究现状	16
1.3.1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料	16
1.3.2 LiVOPO_4 正极材料	17
1.3.3 钒系磷酸盐正极材料的改性	19
1.4 VOPO_4 系列正极材料研究现状	22
1.4.1 $\epsilon\text{-VOPO}_4$ 正极材料	22
1.4.2 $\beta\text{-VOPO}_4$ 正极材料	24
1.4.3 $\omega\text{-VOPO}_4$ 和 $\delta\text{-VOPO}_4$ 正极材料	26
1.4.4 $\gamma\text{-VOPO}_4$ 正极材料	29
1.4.5 $\alpha_1\text{-VOPO}_4$ 和 $\alpha_2\text{-VOPO}_4$ 正极材料	31
1.4.6 小结	32
1.5 钒系磷酸盐类制备方法	35
1.5.1 溶胶-凝胶法	36

1.5.2	水热法	36
1.5.3	微波法	37
1.5.4	碳热还原法	38
1.5.5	高温固相法	38
1.6	选题依据和研究意义	40
第二章	实验部分	44
2.1	实验试剂与材料	44
2.2	实验仪器	45
2.3	物理结构表征	46
2.3.1	XRD 分析	46
2.3.2	红外光谱 (FTIR) 分析	46
2.3.3	扫描电镜 (SEM) 分析	47
2.3.4	非原位 XRD (Ex-Situ) 分析	47
2.3.5	原位 XRD (In-Situ) 分析	48
2.3.6	X-射线能谱仪 (EDS) 分析	48
2.4	模拟电池的组装	49
2.4.1	正极极片制作	49
2.4.2	负极极片制作	49
2.4.3	模拟电池的组装及测试	50
2.5	电化学性能测试	51
2.5.1	充放电测试分析	51
2.5.2	循环伏安 (CV) 分析	52
2.5.3	交流阻抗 (EIS) 分析	52
第三章	四方系纳米 ϵ-VOPO₄ 的制备与电化学性能研究	54

3.1 引 言	54
3.2 实 验	55
3.2.1 实验仪器与实验原料	55
3.2.2 四方系纳米 ϵ -VOPO ₄ 的制备	56
3.2.3 正交试验	56
3.2.4 验证实验	58
3.3 结果与讨论	58
3.3.1 正交试验结果讨论	58
3.3.2 XRD 分析	60
3.3.3 形貌分析	61
3.3.4 EDS 分析	62
3.3.5 FTIR 分析	64
3.3.6 充放电及循环性能分析	65
3.3.7 循环伏安分析	68
3.3.8 交流阻抗分析	70
3.3.9 原位和非原位测试分析	73
3.4 本章小结	77
第四章 单斜系纳米 ϵ -VOPO ₄ 的制备与电化学性能研究	80
4.1 引 言	80
4.2 实 验	82
4.2.1 实验仪器与实验原料	82
4.2.2 单斜系纳米 ϵ -VOPO ₄ 的制备	82
4.2.3 正交试验	83
4.2.4 验证实验	84

4.3	结果与讨论	84
4.3.1	正交试验结果讨论	84
4.3.2	XRD 及晶体结构分	86
4.3.3	形貌分析	91
4.3.4	EDS 分析	92
4.3.5	FTIR 分析	94
4.3.6	充放电及循环性能分析	95
4.3.7	循环伏安分析	97
4.3.8	交流阻抗分析	102
4.3.9	原位和非原位测试分析	104
4.4	四方系纳米 ϵ -VOPO ₄ 和单斜系纳米 ϵ -VOPO ₄ 比较	109
4.4.1	XRD 比较分析	109
4.4.2	形貌比较分析	110
4.4.3	FTIR 的比较	112
4.4.4	电化学性能比较	113
4.5	本章小结	119
第五章	ϵ -VOPO ₄ 改性化合物 β -VOPO ₄ / ϵ -VOPO ₄ 制备与研究	122
5.1	引言	122
5.2	实验	124
5.2.1	实验仪器与实验原料	124
5.2.2	β -VOPO ₄ / ϵ -VOPO ₄ 的制备	125
5.3	β -VOPO ₄ / ϵ -VOPO ₄ 前驱体的测试分析	125
5.3.1	β -VOPO ₄ / ϵ -VOPO ₄ 前驱体的 XRD 分析	125
5.3.2	β -VOPO ₄ / ϵ -VOPO ₄ 前驱体的形貌分析	126

5.3.3 β -VOPO ₄ / ϵ -VOPO ₄ 前驱体的热重分析	127
5.4 结果与讨论	128
5.4.1 XRD 及晶体结构分析	128
5.4.2 形貌分析	133
5.4.3 EDS 分析	134
5.4.4 FTIR 分析	135
5.4.5 循环性能分析	136
5.4.6 循环伏安分析	140
5.4.7 交流阻抗分析	142
5.4.8 非原位 XRD 分析	144
5.4.9 原位 XRD 分析	146
5.5 本章小结	148
第六章 结论与展望	149
参考文献	155