

聚阴离子型锂离子电池正极材料研究进展*

施志聪 杨 勇**

(厦门大学化学化工学院化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 综述了各种聚阴离子型锂离子电池正极材料的研究现状,重点对各种材料的结构和性能的关系,尤其是聚阴离子在正极材料中的作用,以及改善材料电导率的各种方法及其机理进行了总结和探讨。

关键词 锂离子电池 正极材料 聚阴离子

中图分类号: O646.5; TM91 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2005)04-0604-10

Progress in Polyanion-Type Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

Shi Zhicong Yang Yong**

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Recent progress on the polyanion-type cathode materials for lithium ion batteries is reviewed. Emphasis is placed on the discussion of the relationships between structures and properties of the cathode materials, especially on the role of the polyanion and how to improve their low electronic conductivity.

Key words lithium ion batteries; cathode materials; polyanion

锂离子电池因其具有比能量大、自放电小、循环寿命长、重量轻和环境友好等优点而成为便携式电子产品的理想电源^[1],也是未来电动汽车和混合动力汽车的首选电源。因此,锂离子电池及其相关材料已成为世界各国科研人员的研究热点之一。其中正极材料由于其价格偏高、比容量偏低而成为制约锂离子电池被大规模推广应用的瓶颈。锂离子电池正极材料主要有无机金属化合物材料、有机分子材料和聚合物材料三大类^[2]。其中无机金属化合物材料已经由第一代的金属硫化物,发展到第二代的金属氧化物,但是上述两类正极材料各自具有一些难以克服的缺点^[3],如比容量偏低、价格较高、循环性能不十分理想以及安全隐患因素比较突出等。近年来许多研究小组^[4-7]报道了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,极有可能被推动成为第三代锂离子电池正极材料。本文综述了

聚阴离子型锂离子电池正极材料的结构和性能的特点以及各种聚阴离子型正极材料的研究现状。

一、聚阴离子型正极材料的结构和性能的特点

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 $(XO_m)^{n-}$ ($X = P, S, As, Mo$ 和 W)的化合物的总称。这些结构单元通过强共价键连成的三维网络结构并形成更高配位的由其它金属离子占据的空隙,使得聚阴离子型化合物正极材料具有和金属氧化物正极材料不同的晶相结构以及由结构决定的各种突出的性能。目前报道比较多的是具有橄榄石和 NASICON 两种结构类型的聚阴离子型正极材料。该系列材料有两个突出优点^[5,8]:第一,材料的晶体框架结构稳定,即便是大量锂离子脱嵌($x < 1$),这一点与金属化合物型正极材料有较

收稿: 2004 年 6 月, 收修改稿: 2004 年 12 月

*国家自然科学基金资助课题(No. 29925310)

**通讯联系人 e-mail: yyang@xmu.edu.cn

大的不同;第二,易于调变材料的放电电位平台。但是,聚阴离子型正极材料的缺点是电子电导率比较低^[9],材料的大电流放电性能较差,因而需要对材料进行碳包覆或者掺杂^[10-12]等方法来改善其电导率,使其能够达到实用的水平。

1. 稳定的框架结构

由 Nanjundaswamy 等^[4,5,8]最早报道的 NASICON 型或橄榄石型结构聚阴离子型正极材料具有开放性的三维框架结构,由 MO_6 (M 为过渡金属)八面体和 XO_4 (X = P, S, As 等)四面体通过共顶点或者共边的方式连接而成。因为聚阴离子基团通过 $\text{M}-\text{O}-\text{X}$ 键稳定了材料的三维框架结构,当锂离子在正极材料中嵌脱时,材料的结构重排很小^[13],材料在锂离子嵌脱过程中保持良好的稳定性。

2. 灵活可控的充放电电位

正极材料的充放电电位取决于材料中氧化还原电对的能级,而该氧化还原电对的能级取决于两个因素^[14]:阳离子位置的静电场;阴阳离子间所成键的共价成分贡献。在聚阴离子型正极材料中,改变 $\text{M}-\text{O}-\text{X}$ 键中的 M 或者 X 原子可以产生不同强度的诱导效应^[15-17],导致了 $\text{M}-\text{O}$ 键的离子共价特性发生改变,从而改变了 M 的氧化还原电位。甚至相同的 M 和 X 原子在不同的晶体结构环境中, M 的氧化还原电位也不一样^[8,18](表 1)。由此,选择不同的化学元素配置可以对聚阴离子型正极材料的充放电电位平台进行系统地调制,以设计出充放电电位符合应用要求的正极材料。

表 1 不同聚阴离子型正极材料的放电电位

Table 1 Charge/discharge voltage of different polyanion-type cathode materials

compounds	E vs. Li^+/Li (V)	compounds	E vs. Li^+/Li (V)
LiFePO_4	3.5	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	2.8
LiMnPO_4	4.1	LiFeP_2O_7	2.9
LiCoPO_4	4.8	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	3.6

3. 材料低电子电导率的改善

聚阴离子型正极材料的电子电导率均较低^[9],其中具有开放性框架结构的 NASICON 型 $\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料具有较高的锂离子扩散系数,允许锂离子在材料中快速扩散^[4],但是 MO_6 八面体被聚阴离子基团分隔开来,导致材料只有较小的电子电导率。而橄榄石型 LiMPO_4 正极材料中虽然 MO_6 八面体通过共顶点连接起来,但是聚阴离子基团的存在压缩了同处于相邻 MO_6 层之间的锂离子嵌脱通道^[5],降

低了锂离子的迁移速率,同样导致材料在室温下的电导率小于 $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ ^[12,19],远低于金属氧化物正极材料 LiCoO_2 ($\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)^[20] 和 LiMn_2O_4 ($\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$)^[21] 在室温下的电导率。

一系列研究表明,包覆、掺杂、机械化学活化或者采用低温合成技术均可有效改善材料的电导率,提高材料的充放电循环性能。例如包覆碳^[6,22,23]可以使材料颗粒更好地接触,从而提高材料的电子电导率和容量;包覆碳结合机械化学活化预处理^[24-26]使得碳前驱体可以更均匀地和反应物混合,而且在烧结过程中还能阻止产物颗粒的团聚,能更好地控制产物的粒度和提高材料的电导率;在材料前驱体中均匀分散亚微米级金属铜或者银^[27]同样可以得到具有较高电子电导率的材料,一个可能的原因是亚微米金属为材料生长提供成核中心,有利于得到均匀的粒度小的产物;另一个可能的原因是分散在材料粒子之间的亚微米级金属为材料颗粒之间的紧密接触提供桥梁。掺杂 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 和 W^{6+} 等金属离子^[12,28]可以提高晶格内部的电子电导率和锂离子在晶体内部的化学扩散系数,从而把材料的室温电导率从 $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ 提高到 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 左右(图 1)。

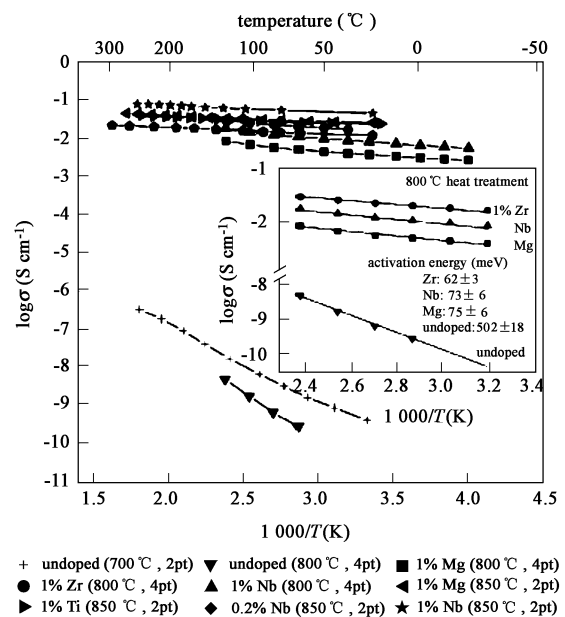


图 1 掺杂和未掺杂 LiFePO_4 电导率的比较图^[12]

Fig. 1 Electric conductivity of doped and undoped LiFePO_4 ^[12]

但是,关于掺杂高价金属离子来改善磷酸铁锂正极材料的电导率的机理目前还未达成共识。Chung 等^[12]认为 LiFePO_4 在被掺杂之前为 n 型本征

半导体,因为未掺杂LiFePO₄的电子迁移率占优势;而LiFePO₄掺杂高价金属离子后成为具有高电导率的p型杂质半导体,因为材料掺杂高价金属离子后晶格内部的阳离子空位大量增加,使得材料的空位迁移率大大超过电子迁移率。Shi等^[29]认为除了掺杂提高了材料的空位浓度从而导致材料电导率大大增加外,还可能存在另外一种电子跳跃传导机理。他们通过第一原理计算得知掺杂的Cr³⁺以及相邻的铁离子和氧离子局部态密度都在费米能级附近。以上离子加上邻近的锂位空位组成了一个跨越21个晶格位置的导电团簇,使得电子在导电团簇里面的快速传导成为可能。除了掺杂高价金属离子可以极大地提高LiFePO₄的电导率外,Herle等^[30]发现不用掺杂也可以得到高电导率的LiFePO₄正极材料。

他们在合成计量比LiFePO₄时,发现煅烧温度从800提高到850时, LiFePO₄的电导率提高了5个数量级。采用XRD、TEM、EDX和EELS等方法对材料进行分析,发现材料颗粒边界有高导电性的磷化铁和(或)碳磷铁化合物生成。所以他们认为生成的高导电性的磷化铁和(或)碳磷铁化合物是LiFePO₄正极材料的电导率大大增加的主要原因,不过这一观点仍有待于进一步证实。

二、各种聚阴离子型正极材料的研究现状

聚阴离子型正极材料主要包括Li-M-XO₄(橄榄石型)、Li-M-XO₄(NASICON型)、Li-M-XO₅、Li-M-XO₆和Li-M-X₂O₇等5种类型,见表2。

表2 聚阴离子型正极材料的分子量、理论放电容量和实际放电容量

Table 2 Molecular weight, average discharge voltage, theoretical and practical capacity of polyanion type cathode materials

cathode materials	molecular weight	average discharge voltage (V)	theoretical capacity (Ah/kg)	practical capacity (mAh/g) /rate (C) or j (mA/cm ²)	ref.
Li-M-XO ₄					
LiFePO ₄	157.8	3.4	170/e	162/1C	5,6,10—14,18,22—45
LiMnPO ₄	156.9	4.1	171/e	140/0.28	5,17
LiCoPO ₄	160.9	4.8	167/e	100/0.2	5,15,16
LiNiPO ₄	160.6	no	167/e	no	5,14,16
Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃	417.4	2.8	64/e	90/0.5	4,18,46
Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	407.6	3.6/4.0	66/e	128/0.1C	47—55
LiTi ₂ (PO ₄) ₃	387.6	2.5	69/e	115/0.1C	4,56
NaTi ₂ (PO ₄) ₃	403.6	2.4	66/e	100/0.1C	56
LiNa ₂ FeV(PO ₄) ₃	449.5	3.8/2.8/1.7	60/e	150/0.01	8
Li ₂ NaV ₂ (PO ₄) ₃	428.5	2.8/1.7	63/e	240/0.25	8
Li ₂ FeTi(PO ₄) ₃	402.5	3.0/2.5	66/e	110/0.5	8
Li ₃ FeV(PO ₄) ₃	412.5	3.8/2.8/1.7	65/e	150/0.075	5
MnNb(PO ₄) ₃	432.7	2.2	62/e	30/0.25	57
TiNb(PO ₄) ₃	425.7	2.5/2.2/1.7	63/e	187/1.0	8
Mn _{0.5} Nb _{1.5} (PO ₄) ₃	426.0	1.9	63/e	97/0.25	57
Fe _{0.5} Nb _{1.5} (PO ₄) ₃	426.4	2.3/1.7	63/e	120/0.25	57
Cr _{0.5} Nb _{1.5} (PO ₄) ₃	424.5	2.3/1.6	63/e	235/0.25	58—60
Fe ₂ (SO ₄) ₃	420.7	3.6	64/e	110/0.25	4
FeTi(SO ₄) ₃	391.9	3.6/1.7	68/e	200/0.05	4
V ₂ (SO ₄) ₃	410.9	2.5	65/e	125/0.5	4
Li ₃ Fe ₂ (AsO ₄) ₃	549.4	3.1/2.4	49/e	80/0.1	46
Li-M-XO ₅					
VOPO ₄ (-)	162.0	3.8	165/e	115/0.1C	61—63
LiTiPO ₅	165.8	1.5	162/e	75/0.1C	56
Li ₂ TiSiO ₅	169.8	no	158/e	24/0.1C	56
NbPO ₅ (-)	203.9	1.7/2.0	131/e	100/0.1C	64
TiSO ₅	159.9	2.4	168/e	110/0.1C	56
Li-M-XO ₆					
LiVMbO ₆	249.8	2.5	107/e	250/1.0	67
LiVWO ₆	337.7	2.0	79/e	162/1.0	67
Li-M-X ₂ O ₇					
LiFeP ₂ O ₇	236.7	2.9	113/e	101/0.01	18,68
LiVP ₂ O ₇	231.6	2.0	116/e	110/0.05C	68
LiFeAs ₂ O ₇	324.7	2.4	83/e	66/0.05C	68
TiP ₂ O ₇	221.8	2.6	121/e	100/0.1C	56
(MnO ₂) ₂ P ₂ O ₇	429.9	2.5	62/e	250/0.2	69
Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃	745.2	3.1	36/e	110/0.1	18,70

1. $\text{Li}^+\text{M}^+\text{XO}_4$ (橄榄石型)

橄榄石型锂离子电池正极材料 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 属于正交晶系^[16], 空间群为 $Pmnb$, O 以微变形的六方密堆积, P 占据四面体空隙, Li 和 M 占据交替的 ac 面上的八面体空隙, 形成一个具有二维锂离子嵌脱通道的三维框架结构(图 2)。

因为原料铁来源丰富、成本低且无毒无污染, 所以目前橄榄石型正极材料 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 的研究主要集中在 LiFePO_4 上面^[5-7, 10-14, 22-45], 其他几种材料的研究相对较少。

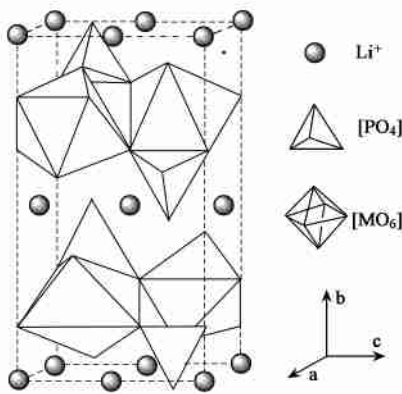


图 2 LiMPO_4 的晶体结构

Fig. 2 The crystal structure of LiMPO_4

(1) LiFePO_4

LiFePO_4 属正交晶系^[14], 空间群为 $Pmnb$, 晶胞参数 $a = 10.227 \text{ \AA}$, $b = 6.0048 \text{ \AA}$, $c = 4.6918 \text{ \AA}$ 。充放电实验显示 LiFePO_4 材料的充放电电位平台在 3.4 V ^[31], 现场 XRD 实验^[13] 证明材料在充放电过程中仍然保持橄榄石型结构。锂离子的嵌入脱出在 LiFePO_4 和 FePO_4 两相之间进行, 脱锂后形成的 FePO_4 与 LiFePO_4 相比^[5, 13], 结构重排很小, 晶胞参数 a 和 b 减小, c 稍微增大, 晶胞体积减少 6.81% , 所以 LiFePO_4 在低电流密度下具有良好的电化学性能和循环性能^[31] (图 3)。

材料中聚阴离子基团 PO_4 对整个三维框架结构的稳定起到重要作用^[7], 使得 LiFePO_4 具有很好的热稳定性和安全性^[32, 33], 而且理论容量也高达 170 mAh/g , 具有与目前商业化的金属氧化物正极材料相当的比功率和比能量^[34], 能在电解质中长期稳定储存^[35]。但是材料的锂离子化学扩散系数和电子电导率太低^[19, 36], 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佳^[18, 37], 而合成或者充放电过程中生成的非活性的三方

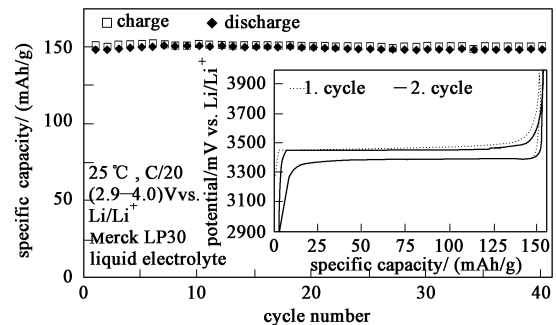


图 3 LiFePO_4 的循环性能图和前两次充放电循环的电位-容量图^[31]

Fig. 3 Cycling test of LiFePO_4 and potential capacity diagram of the first two charge/discharge cycles

FePO_4 ^[23] 以及电极表面形态^[38] 不佳这两个因素同样也会降低材料的充放电循环性能。

对 LiFePO_4 的改性主要采用包覆碳、掺杂其他金属或金属离子这两种方法。包覆碳虽然可以有效改善材料的电子电导率和减小颗粒尺寸^[6, 23, 24], 提高了材料的充放电容量, 但是它明显降低了材料的振实密度, 最终降低了材料的体积能量密度和重量能量密度^[12, 24, 39]。当含碳量从 0 增加到 $15 \text{ wt}\%$ 时, 体积能量密度和重量能量密度分别下降了 22% 和 15% 。而掺杂其他金属或金属离子虽然可以急剧提高材料的电导率^[12, 27, 28], 但是它在提高材料容量的效果上却没有包覆碳那么好。所以, 后续研究可以结合这两种手段的优点, 以期合成出性能优良的包覆碳的掺杂型 LiFePO_4 材料。

合成 LiFePO_4 主要采用传统高温固相合成法^[6, 10-12, 18, 22, 32, 44], 而改良后的机械化学活化固相合成法可以合成出颗粒小且均匀、性能更优的材料^[24-26]; 另外还有碳热还原法^[28] 和微波辐射法^[40] 两种固相方法; 应用于合成 LiFePO_4 的液相合成方法包括水热合成法^[23, 25, 41, 42]、化学共沉淀法^[31, 45]、溶胶凝胶法^[27]。相对来说, 机械化学活化固相合成和水热合成方法较易合成出纯相、结晶度好、颗粒度均匀的 LiFePO_4 材料^[43], 但是利用水热方法制备的材料, 需要进行充分的除水处理。

因为 LiFePO_4 的价格低廉、安全性能很好, 普遍认为它作为动力电池的电极材料比较合适, 但是因为它的放电平台非常平, 所以难以监控其剩余容量。预期可以通过掺杂其它金属来引进一个稍低于 3.4 V 的放电电位平台来, 或者选择合适的负极材料来解决这个问题。

(2) LiCoPO_4

在初期研究中, Padhi 等^[5]认为橄榄石型 LiMPO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 中只有 LiFePO_4 是锂离子二次电池的电化学活性材料, LiMnPO_4 只能在掺杂铁的情况下锂离子才能可逆嵌脱, 而 LiCoPO_4 和 LiNiPO_4 不是电化学活性材料。Amine 和 Okada 两个研究小组^[15,16]证实了橄榄石型 LiCoPO_4 为具有 4.8V 的高放电电位平台的电化学活性材料, 和 LiFePO_4 相似, 它在锂离子嵌入脱出过程中仍然保持橄榄石型结构, 只是脱锂后形成的 CoPO_4 橄榄石相的晶胞参数与 LiCoPO_4 相比发生微小变化 (a 和 b 减小, c 增大)。应用高温固相方法, 原料为碳酸锂、四氧化三钴和磷酸氢二铵, 在空气气氛下 750 制备出的 LiCoPO_4 材料只有 70mAh/g 的放电容量^[15], 远低于 167mAh/g 的理论容量。用一氧化钴代替四氧化三钴^[16], 其他原料和条件一样, 在 850 下可制备出具有 100 mAh/g 放电容量的 LiCoPO_4 材料。只有在优化合成条件、采用新的合成方法或者对 LiCoPO_4 进行包覆掺杂改性, 才能提高 LiCoPO_4 材料的性能, 材料才会更具竞争力。

(3) LiMnPO_4

Okada 等^[16]制备的纯相的橄榄石型 LiMnPO_4 在充放电过程中没有显示出电化学活性。Li 等^[17]利用机械化学活化结合固相烧结方法在惰性气氛下制备出的包碳 LiMnPO_4 材料显示出良好的电化学性能: 充放电电位平台为 4.1V, 首次充放电容量分别为 162 mAh/g 和 146 mAh/g (室温/电流密度 0.28mA/cm²), 放电容量可稳定保持在 140mAh/g 以上, 充放电过程中材料的晶体结构稳定, 晶胞参数发生变化与 LiFePO_4 和 LiCoPO_4 的变化相似。

目前仍然没有关于锂离子能在 LiNiPO_4 材料中进行可逆嵌脱的报道。

总之, 目前对 LiFePO_4 研究的日趋成熟, 特别是它的价格低廉、安全性能很好两个优点, 使它成为很有希望替代层状金属氧化物的下一代锂离子电池正极材料。 LiMnPO_4 和 LiCoPO_4 两种材料在高电压高能量密度锂二次电池方面的应用具有较强的竞争力, 但目前离实际应用还有很长距离。

2. Li-M-XO_4 (菱方晶型和单斜晶型)

含有 $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ ($M = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Nb}, \text{V}; X = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$) 结构基元的化合物^[4,8,18,46-54]主要有菱方晶型 (NASICON) 和单斜晶型两种类型。 XO_4 四面体和

MO_6 八面体各自只和对方通过共角连接, 菱方 $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]$ 晶体中的灯笼状结构基元与 C 轴成平行排列 (图 4A), 而单斜 $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]$ 晶体中的灯笼状结构基元成锯齿状排列 (图 4B)。不同的结构排列方式决定了菱方晶体为锂离子扩散提供的通道比单斜晶体提供的通道大^[8], 导致单斜晶型材料在大电流充放电性能比菱方晶型材料差^[46]。目前对该系列正极材料的研究主要集中在 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 上面。

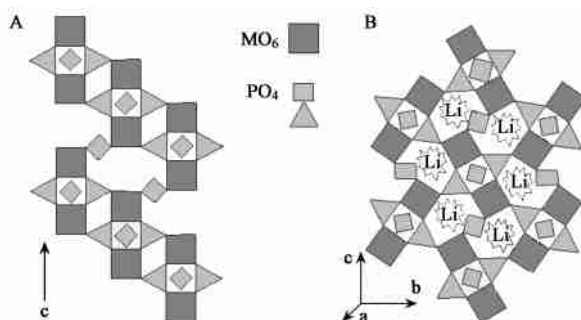
图 4 $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ 的晶体结构: (A) 菱方, (B) 单斜

Fig. 4 Crystal structure of $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$: (A) rhombohedral, (B) monoclinic

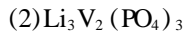
(1) $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (简称 LFP) 有单斜和菱方两种晶型, 已经报道的合成单斜 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (A-LFP) 的方法有水热合成^[41] 和高温固相合成^[46] 两种, 而 NASICON 型的菱方 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (B-LFP) 可以通过离子交换方法从菱方 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 制备得到^[46]。

A-LFP 属于单斜晶系^[46,47], 空间群为 $P2_1/n$, 晶胞参数为: $a = 8.561(3) \text{ \AA}$, $b = 8.626(2) \text{ \AA}$, $c = 12.026(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.52(3)^\circ$; B-LFP 属于菱方晶系, 空间群为 $R-3c$, 晶胞参数为: $a = 8.300(6) \text{ \AA}$, $c = 22.53(1) \text{ \AA}$ 。两种正极材料的理论比容量均为 128mAh/g, 平均放电电位均为 2.75V (vs. Li^+/Li)。

充放电实验证实 A-LFP 具有 2.85 和 2.70V 两个放电平台^[46], 说明锂离子在 A-LFP 中的嵌入脱出遵循三相机理: $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_5\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。现场 XRD 实验也证实了锂离子的嵌脱是在三相之间进行的^[47], 而且材料的晶体结构在锂离子嵌脱过程中变化很小且可逆; 而 B-LFP 的充放电曲线没有明显的不同电位的平台^[46], 也说明锂离子在材料中的嵌脱是类同于固溶体反应。A-LFP 和 B-LFP 两种材料在 0.05mA/cm² 电流密度下的放电比容量均可达 115mAh/g^[46], 但是随着充放电电流

密度的提高,两种材料的比容量都明显下降,其中 B-LFP 的容量损失明显比 A-LFP 的少,这可归结于 B-LFP 比 A-LFP 具有更开放的框架结构,更大的晶体间隙允许锂离子更快地扩散。



同样 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (简称 LVP) 有单斜和菱方两种晶型^[48]。单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (简称 A-LVP) 的合成主要有高温固相合成和碳热还原两种方法:高温固相法是利用通入的氢气在 850 °C 高温下把含五价钒的 V_2O_5 还原成含三价钒的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[49];而碳热还原法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[50] 则是利用反应前加入的炭黑作还原剂在 850 °C 下把五价钒还原成三价钒。NASICON 型的菱方 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (简称 B-LVP) 是由固相反应合成出的菱方 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 通过离子交换方法得到的^[51]。

A-LVP 属于 $\text{P}2_1/n$ 空间群^[48],晶胞参数为: $a = 8.662 \text{ \AA}$, $b = 8.624 \text{ \AA}$, $c = 12.104 \text{ \AA}$, $\beta = 90.452^\circ$ 。B-LVP 属于 $\text{R}\bar{3}c$ 空间群^[51],晶胞参数 $a = 8.316 \text{ \AA}$, $c = 22.484 \text{ \AA}$,和 NASICON 型 B-LFP 的晶胞参数相近^[46]。因为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的 V 可以有 +2、+3、+4 和 +5 四种变价,所以理论上 有 5 个锂离子可以在材料中嵌脱,理论容量高达 332mAh/g。A-LVP 中的锂离子处于 4 种不等价的电荷环境中^[52,53],所以电化学电位谱 (electrochemical voltage spectroscopy, EVS) (图 5) 中出现 3.61、3.69、4.1 和 4.6V 4 个电位区^[54]。在前 3 个电位区的锂离子嵌脱是对应于 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 电对,而 4.6V 电位区的第三个锂离子嵌脱对应于 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 电对。应用 A-LVP 材料中的 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 电对可以可逆嵌脱两个锂离子,平均电位平台为 3.8V。Huang 等^[55] 合成出 $\text{C}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 纳米复合材料,在 1C 充放电倍率下、3.0—4.3V 电压范围内充放电循环 200 次,容量仍然保持在 125mAh/g 以上。如果加上 4.6V 区的放电平台,可逆容量可以达到 160mAh/g (图 6)。此外,材料 A-LVP 嵌入两个锂离子后把 V^{3+} 还原为 V^{2+} ,对应的电位平台在 2.0—1.7V 之间^[47],加上材料中第三个锂离子的嵌脱,材料的比容量还有很大的上升空间。由此看来,高容量的 A-LVP 材料将很有吸引力。

B-LVP 中的 3 个锂离子处于相同的电荷环境中^[49],随着两个锂离子的脱出, V^{3+} 被氧化为 V^{4+} ,但是只有 1.3 个锂离子可以在重新嵌入^[51],相当于 90mAh/g 的放电容量,嵌入电位平台为 3.77V,性能明显比 A-LVP 的性能差。锂离子在 B-LVP 中的嵌

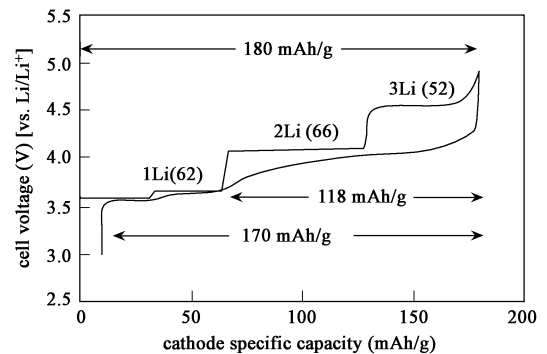


图 5 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学电位谱图
(3—5V vs. Li/Li^+)^[51]

Fig. 5 EVS voltage profile of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
between 3 and 5V vs. Li/Li^+ ^[51]

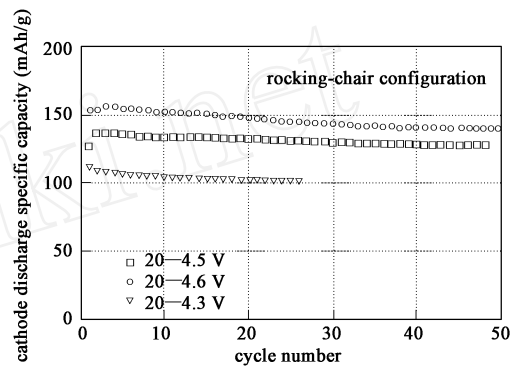


图 6 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在不同放电区间的
容量衰减图^[51]

Fig. 6 Discharge capacity fading of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
in different voltage region^[51]

脱可逆性较差,可能是因为锂离子脱出后,B-LVP 的晶体结构发生了从菱方到三斜的变化^[51],阻止了锂离子的可逆嵌入。

(3) 其他材料

固相方法合成出的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 均具有 NASICON 结构^[56],属于 $\text{R}\bar{3}c$ 空间群。利用 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 电对,上述两种材料理论上可以嵌脱两个锂离子,分别给出 138 和 133mAh/g 的理论比容量。实验证明 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 在室温、0.1C 充放电倍率下分别具有 115 和 100mAh/g 的比容量,放电平台分别为 2.5 和 2.4V。

$\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[8] 的结构和性能和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 类似,在 0.25mA/cm² 电流密度下它的比容量可达 240mAh/g,其中一个放电平台电位为 3.8V (对应于 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 电对),另一个放电平台电位只有 1.7V (对应于 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 电对)。钠离子的存在避免了脱出第 3

个锂离子的情况发生,避免了钒被氧化到不稳定的价态,使得材料的整个框架结构保持稳定。

Manickam 等^[57-60]报道了一系列 NASICON 型金属铌磷酸盐 $MNb(PO_4)_3$ ($M = Mn, Ti$) 和 $M_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$ ($M = Mn, Fe, Cr$)。其中 $TiNb(PO_4)_3$ 作为正极材料在 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下可以获得 $187\text{mAh}/\text{g}$ 的首次放电比容量^[81],接近 $189\text{mAh}/\text{g}$ 的理论比容量。令人惊奇的是 $Cr_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$ 的性能,当用粘结剂 PIFE 代替 PVDF 时^[58-60],它的首次放电比容量由 $140\text{mAh}/\text{g}$ 上升到 $235\text{mAh}/\text{g}$ (电流密度 $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$),电位平台不变。但是因为 Nb^{5+}/Nb^{4+} 和 Nb^{4+}/Nb^{3+} 两个电对的氧化还原电位分别为 2.2V 和 1.8V (vs. Li^+/Li),所以金属铌磷酸盐正极材料的放电平台电位均较低,后续研究应该把提高其放电平台电位作为重点。

总之,含有 $M_2(XO_4)_3$ ($M = Ti, Fe, Nb, V; X = P, S, As, Mo, W$) 结构基元的聚阴离子型化合物作为锂离子电池正极材料时允许多个锂离子的嵌入脱出,但这些材料往往涉及金属在低价态上的氧化还原。由于 Ti^{3+}/Ti^{2+} 、 Nb^{4+}/Nb^{3+} 和 V^{3+}/V^{2+} 等的氧化还原电位均小于 2V ,此时材料相应的放电平台电位也就比较低,所以解决材料放电平台低的问题是此类正极材料发展的关键。

3. $Li-M-XO_5$

该系列材料主要有 $VOPO_4$ 、 $LiTiPO_5$ 、 $-NbPO_5$ 、 $TiSO_5$ 和 Li_2TiSiO_5 等^[56,61-64],其中 $VOPO_4$ 具有较好的性能。

$VOPO_4$ 有、、、等 7 种不同晶型^[61-63],其中和 $-VOPO_4$ 可以由传统高温固相方法合成^[61],而其他晶型的 $VOPO_4$ 分别由 $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ 和 $VPO_4 \cdot H_2O$ 三种前驱体经过高温脱水、脱氢或者氧化等过程制得^[61,62]。Azmi 等^[61]发现在 7 种晶型的 $VOPO_4$ 分别具有 3.7 或者 3.9V 的放电平台,它们的首次放电容量以下列顺序增长: $< < < < < <$,其中性能最好的 $-VOPO_4$ 在 $0.04\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下放电比容量能稳定保持在 $120\text{mAh}/\text{g}$,但是提高充放电电流密度,材料的比容量下降很大。而 Gaubicher 等^[62,63]发现和型的 $VOPO_4$ 在充放电过程中会发生晶型转变。

4. $Li-M-XO_6$ ($X = Mo, W$)

单斜 $LiVMoO_6$ ($M = Mo, W$) 属于钛铌矿 (brannerite) 化合物^[65],其晶体结构如图 7 所示: VO_6

和 MO_6 八面体各自在 $[010]$ 晶向上成链,每个 VO_6 和 MO_6 八面体共用 3 条边,形成平行于 (101) 面的八面体层,锂离子位于八面体空隙中。

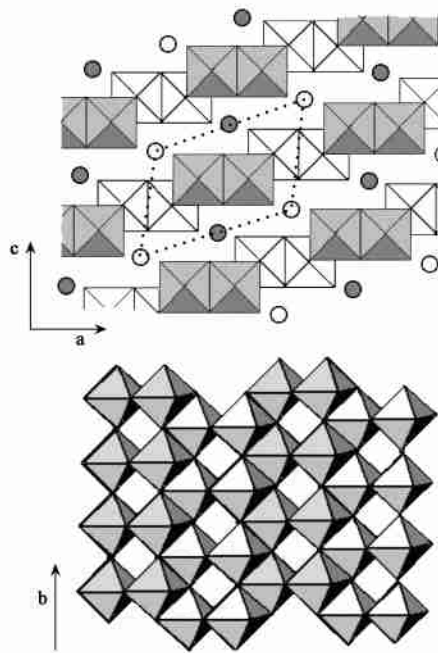


图 7 钛铌矿型化合物的晶体结构

Fig. 7 The idealized brannerite structure

最早用于锂离子电池的钛铌矿型化合物是由 Takeda 等^[66]报道的 $CuV_{2-x}Mo_xO_6$ 。Brian 等^[67]报道的 $LiVMoO_6$ 和 $LiVWO_6$ 均应用固相反应合成,在 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下,充放电起始电位为 $1.5-3.5\text{V}$, $LiVMoO_6$ 初次放电比容量可达 $250\text{mAh}/\text{g}$,电位平台在 2.5V ,循环 40 次后放电比容量减少到 $150\text{mAh}/\text{g}$ (图 8);而相同充放电条件下 $LiVWO_6$ 初次

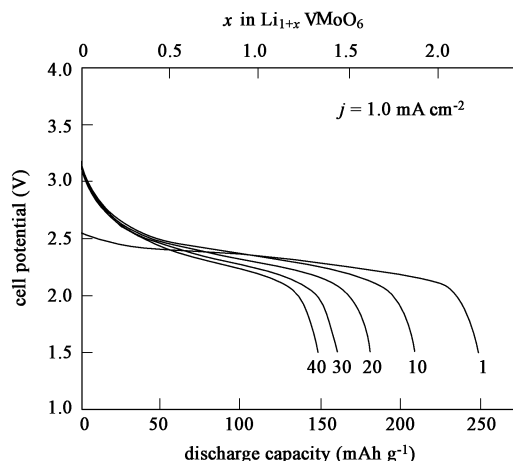


图 8 $LiVMoO_6$ 的放电比容量^[67]

Fig. 8 Discharge behavior of $LiVMoO_6$ ^[67]

放电比容量只有 162mAh/g, 电位平台在 2.0V, 40 次后循环放电比容量仍然保持 140mAh/g 以上。

5. $\text{Li-MX}_2\text{O}_7$

相对于理论容量为 171mAh/g 的 LiFePO_4 , $\text{Li-MX}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{V}$; $\text{X} = \text{P}, \text{As}$) 型正极材料因为具有较高的 X/M 比而导致理论容量下降^[68] (LiFeP_2O_7 为 13mAh/g, LiVP_2O_7 为 117mAh/g, $\text{LiFeAs}_2\text{O}_7$ 为 80mAh/g), 因而对它们的研究报道较少。 LiMX_2O_7 三维晶体结构由 MO_6 八面体和 X_2O_7 离子团通过共顶点连接而成, 其中 LiFeP_2O_7 和 LiVP_2O_7 结构相同 (图 9A), 均为 P21 空间群, 每个 MO_6 八面体和 5 个不同的 X_2O_7 离子团连接, 其中一个 X_2O_7 离子团和 M 原子成螯合状连接, 这些 MX_2O_7 单元在三维方向上连接成含孔洞的框架结构, 而锂离子则位于孔洞中扭曲的四面体空隙。而 $\text{LiFeAs}_2\text{O}_7$ 属于 C_2 空间群 (图 9B), 每个 FeO_6 八面体和 6 个不同的 As_2O_7 离子团连接。

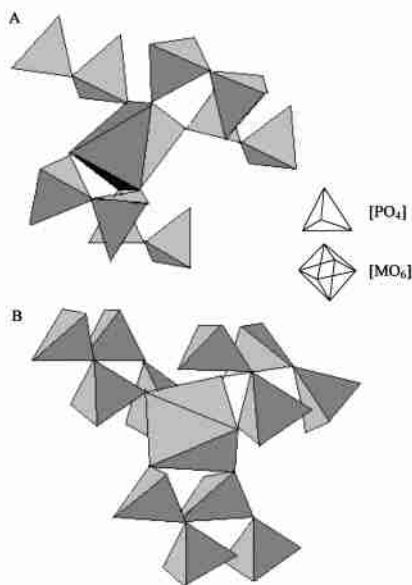


图 9 LiMX_2O_7 的晶体结构图 (A: $\text{X} = \text{P}$; B: $\text{X} = \text{As}$)^[68]

Fig. 9 The crystal structure of LiMX_2O_7 (A: $\text{X} = \text{P}$; B: $\text{X} = \text{As}$)^[68]

Padhi 等^[18] 首先用固相法合成出的 LiFeP_2O_7 在 $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下只有 0.5 个锂离子可以在 2.9V 电位平台可逆嵌脱。Wurm 等^[68] 应用液相结合低温结晶方法合成出包覆碳的 LiFeP_2O_7 , 材料在 0.01C 倍率下有 0.9 个锂离子可以可逆嵌脱。

因为 LiVP_2O_7 中的 3 价钒既可以在嵌入一个锂离子而被还原为二价钒, 也可以脱出一个锂离子而被氧化为四价钒, 对应的电位分别为 1.99V 和

4.26V, 所以该材料理论上具有比 LiFeP_2O_7 大一倍的比容量。Wurm 等^[68] 应用同样方法合成出包覆碳的 LiVP_2O_7 , 材料在 0.05C 倍率下有 1.3 个锂离子可以可逆嵌脱。如果能优化合成方法, LiVP_2O_7 正极材料的实际容量应还有上升空间。

Uebou 等^[69] 应用传统高温固相方法合成出 $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$, 它属于正交晶系, Pnma 空间群, 晶胞参数 $a = 12.580\text{\AA}$, $b = 6.302\text{\AA}$, $c = 10.366\text{\AA}$ 。因为两个六价钼可以嵌入 4 个锂离子而被还原成二价钼, 所以它的理论比容量高达 250mAh/g。室温时, $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 在 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下可获得接近 250mAh/g 的比容量 (2.0—3.7V vs. Li/Li^+), 比 TiP_2O_7 ^[56] 和 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ^[18,70] 等焦磷酸盐型正极材料大得多, 其电化学反应机理有待进一步研究。

三、结语和展望

(1) 聚阴离子型正极材料因为可以选择不同 M-X 对而对材料的充放电电位平台进行调变, 显示出这类型正极材料框架的灵活性, 所以聚阴离子型正极材料还有很大的研究空间。

(2) 目前聚阴离子型正极材料中只有橄榄石型 LiFePO_4 得到了全面的研究, 有可能首先实现商业化, 而其他类型材料仅处于合成材料和性能评估初步阶段, 有待进一步研究。

(3) 已经有专利^[71,72] 报道了锂过渡金属硅酸盐也可以作为锂离子电池正极材料。由此看来, 用作锂离子电池正极材料的化合物可以开拓到硅酸盐等其它类型的聚阴离子化合物体系。

参考文献

- [1] Scrosati B. Nature, 1995, 373: 557—558
- [2] Winter M, Besenhard J O, Spahr M E, et al. Adv. Mater., 1998, 10(10): 725—763
- [3] Scrosati B. Electrochimica Acta, 2000, 45(15/16): 2461—2466
- [4] Nanjundaswamy K S, Padhi A K, Godenough J B, et al. Solid State Ionics, 1996, 92(1/2): 1—10
- [5] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Godenough J B. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(4): 1188—1194
- [6] Huang H, Yin S C, Nazar L F. Electrochem. Solid State Lett., 2001, 4(10): A170—A172
- [7] Yamada A, Hosoya M, Chung S C, et al. J. Power Sources, 2003, 119/121: 232—238
- [8] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(8): 2581—2586
- [9] Tarascon J M, Armand M. Nature, 2001, 414: 359—367

- [10] Prosin P P, Zane D, Pasquali M. *Electrochim. Acta*, 2001, 46 (23) : 3517—3523
- [11] Li G H, Azuma H, Tohda M. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149 (6) : A743—A747
- [12] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. *Nature Mater.*, 2002, 1 (2) : 123—128
- [13] Andersson A S, Kalska B, Haggstrom L, et al. *Solid State Ionics*, 2001, 130(1/2) : 41—52
- [14] Garcia-Moreno O, Alvarez-Vega M, Garcia-Alvarado F, et al. *Chem. Mater.*, 2001, 13(5) : 1570—1576
- [15] Amine K, Yasuda H, Yamachi M. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2000, 3(4) : 178—179
- [16] Okada S, Sawa S, Egashira M, et al. *J. Power Sources*, 2001, 97/98 : 430—432
- [17] Li G H, Azuma H, Tohda M. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2002, 5(6) : A135—A137
- [18] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(5) : 1609—1613
- [19] Rissouli K, Benkhoulja K, Ramos-Barrado J R, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, 2003, 98(3) : 185—189
- [20] Molenda J, Stoklosa A, Bak T. *Solid State Ionics*, 1989, 36 : 53—58
- [21] Kawaia H, Nagatab M, Kageyamac H, et al. *Electrochim. Acta*, 1999, 45(1/2) : 315—327
- [22] Ravet N, Chouinard Y, Magnan J F, et al. *J. Power Sources*, 2001, 97/98 : 503—507
- [23] Yang S, Song Y, Zavalij P Y, et al. *Electrochem. Comm.*, 2002, 4(3) : 239—244
- [24] Chen Z, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(9) : A1184—A1189
- [25] Franger S, Le Cras F, Bourbon C, et al. *Electrochem. Solid State Lett.* 2002, 5(10) : A231—A233
- [26] 施志聪 (Shi Z C), 李晨 (Li C), 杨勇 (Yang Y). *电化学 (Electrochemistry)*, 2003, 9(1) : 9—14
- [27] Croce F, Epifanio A D, Hassoun J, et al. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2002, 5(3) : A47—A50
- [28] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2003, 6(3) : A53—A55
- [29] Shi S, Liu L, Ouyang C, et al. *Phys. Rev. B*, 2003, 68(19) : 19518
- [30] Subramanya H, Ellis B, Coombs N, et al. *Nature Mater.*, 2004, 3(3) : 147—152
- [31] Arnold G, Garche J, Hemmer R, et al. *J. Power Sources*, 2003, 119/121 : 247—251
- [32] Andersson A S, Thomas J O, Kalska B, et al. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2000, 3(2) : 66—68
- [33] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3/4) : 283—289
- [34] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(3) : A224—A229
- [35] Ilchev N, Chen Y, Okada S, et al. *J. Power Sources*, 2003, 119/121 : 749—754
- [36] Prosin P P, Lisi M, Zane D, et al. *Solid State Ionics*, 2002, 148 (1/2) : 45—51
- [37] Shim J, Striebel K A. *J. Power Sources*, 2003, 119/121 : 955—958
- [38] Andersson A S, Thomas J O. *J. Power Sources*, 2001, 97/98 : 498—502
- [39] Yang S, Song Y, Ngala K, et al. *J. Power Sources*, 2003, 119/121 : 239—246
- [40] Higuchi M, Katayama K, Azuma Y, et al. *J. Power Sources*, 2003, 119/121 : 258—261
- [41] Yang S, Zavalij P Y, Whittingham M S. *Electrochem. Comm.*, 2001, 3(9) : 505—508
- [42] Tucker M C, Doeff M M, Richardson T J, et al. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2002, 5(5) : A95—A98
- [43] Franger S, Cras FL, Bourbon C, et al. *J. Power Sources*, 2003, 119/121 : 252—257
- [44] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. *J. Power Sources*, 2001, 97/98 : 508—511
- [45] Prosin P P, Carewska M, Scaccia S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(7) : A886—A890
- [46] Masquelier C, Padhi A K, Nanjundaswamy K S, et al. *J. Solid State Chem.*, 1998, 135 : 228—234
- [47] Patoux S, Wurm C, Morcrette M, et al. *J. Power Sources*, 2003, 119/121 : 278—284
- [48] Morgan D, Ceder G, Saidi M Y, et al. *Chem. Mater.*, 2002, 14 (1) : 4684—4693
- [49] Saidi M Y, Barker J, Huang H. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(7) : A149—A151
- [50] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(6) : A684—A688
- [51] Gaubicher J, Wurm C, Gward G. *Chem. Mater.*, 2000, 12 (11) : 3240—3242
- [52] Yin S C, Grondy H, Strobel P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(2) : 326—327
- [53] Morgan D, Ceder G, Saidi M Y, et al. *J. Power Sources*, 2003, 119/121 : 755—759
- [54] Saidi M Y, Barker J, Huang H, et al. *J. Power Sources*, 2003, 119/121 : 266—272
- [55] Huang H, Yin S, Kerr T, et al. *Adv. Mater.*, 2002, 14(21) : 1525—1528
- [56] Patoux S, Masquelier C. *Chem. Mater.*, 2002, 14 : 5057—5068
- [57] Manickam M, Minato K, Takata M. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(8) : A1085—A1089
- [58] Manickam M. *J. Power Sources*, 2003, 113(1) : 179—183
- [59] Manickam M, Takata M. *Solid State Ionics*, 2003, 158(3/4) : 233—241
- [60] Manickam M, Takata M. *Electrochim. Acta*, 2003, 48(8) : 957—963
- [61] Azmi B M, Ishihara T, Nishiguchi H, et al. *J. Power Sources*, 2003, 119/121 : 273—277
- [62] Dupre N, Gaubicher J, Angenault J, et al. *J. Power Sources*, 2001, 97/98 : 532—534

- [63] Kerr T A, Gaubicher J, Nazar L F. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2000, 3(10): 460—462
- [64] Patoux S, Masquelier C. *Chem. Mater.*, 2002, 14(5): 2334—2341
- [65] Ruh R, Wadsley A D. *Acta Crystallogr.*, 1966, 21(6): 974—978
- [66] Takeda Y, Itoh K, Kanno R, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138(9): 2566—2571
- [67] Cushing B L, Kang S H, Godenough J B. *Inter. J. Inor. Mater.*, 2001, 3: 875—879
- [68] Wurm C, Mœrcette M, Rousse G, et al. *Chem. Mater.*, 2002, 14(6): 2701—2710
- [69] Uebou Y, Okada S, Yamaki J. *J. Power Sources*, 2003, 115(1): 119—124
- [70] Masquelier C, Reale P, Wurm C. et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(8): A1037—A1044
- [71] Shackle D R, Hill M. US 6 068 949, 2000
- [72] Armand M, Michot C, Ravet N, et al. US 6 085 015, 2000

www.cnki.net