

文章编号: 1000-324X(2007)03-0447-04

一种锂离子电池正极纳米材料 LiV_3O_8 的制备和性能

杨 辉¹, 李 娟^{1,2}, 张校刚^{1,3}, 贾殿赠¹

(1. 新疆大学 应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046; 2. 西安交通大学 理学院, 西安 710049; 3. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘 要: 采用一种简单的低热固相合成方法, 在不同烧结温度下制备了具有纳米结构的 LiV_3O_8 . 并利用 X 射线衍射、热重 / 差热、透射电镜、充放电以及循环伏安等测试手段对其结构、形貌和性能做了研究. 结果表明, 不同的烧结温度影响到产物的结构、形貌和性能. 300°C 烧结 6h 的样品, 在 1.8~3.8V 范围内, 首次放电比容量达到 342mAh/g. 随着烧结温度的升高, 样品在 (100) 方向的衍射峰明显增强, 充放电容量也有所下降.

关 键 词: 锂离子电池; 纳米材料; LiV_3O_8 ; 电化学性能

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A

Synthesis and Properties of LiV_3O_8 Nanomaterials as the Cathode Material for Li-ion Battery

YANG Hui¹, LI Juan^{1,2}, ZHANG Jiao-Gang^{1,3}, JIA Dian-Zeng¹

(1. Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: A novel technique was employed to preparing LiV_3O_8 in which $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and NH_4VO_3 were used as the raw materials. The structure, morphology and properties of the sample were investigated by XRD, TGA/DTA, TEM, charge-discharge and CV. The results of XRD and TEM show that different calcining temperatures result in different structure and morphology, which lead to different discharge capacities. The specific discharge capacity of the sample calcined at 300°C for 6h, in the range of 1.8–3.8V, is up to 342mAh/g in the first cycle. The capacity of the sample is decreased with the increase of calcining temperatures.

Key words lithium ion battery; nanomaterial; LiV_3O_8 ; electrochemical properties

1 引言

1957 年 Wadsley^[1] 提出层状化合物 LiV_3O_8 可作为锂离子电池正极材料, 1977 年 Besenhard^[2] 等通过研究发现, 层状化合物 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 不仅具有优良的嵌锂能力, 而且具有比容量高、循环寿命长等优点; Pistoia^[3] 等采用固相法用 Li_2CO_3 和 V_2O_5 合成了 LiV_3O_8 , 但由于锂和五氧化二钒的挥发很难准确控制反应物的量, 另外产物的均一性差. 为了提高 LiV_3O_8 的电化学性能, 人们提出了许多改进方法, 包括有效研磨、超声波处理、快速冷却、采用水热合成技术、掺杂其他阳离子部分取代 V^[4]、适

当的脱水处理的锂钒酸溶胶以及在 LiV_3O_8 层状结构中嵌入无机小分子, 如 NH_3 、 H_2O 和 CO_2 等. 在层间嵌入无机小分子最有效的结果是引起层与层之间的膨胀, 易于提高锂离子的迁移和锂离子在层间的分散. Xu^[5] 等利用水热法以 LiOH 和 V_2O_5 为原料合成了具有特殊形貌的 LiV_3O_8 纳米棒, 通过 TEM 分析可知, 加热温度越高, 纳米棒的晶形越好, 但其放电性能越差. 张华香等^[6] 利用微波烧结法制备了 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米棒和纳米球. 液相法不需要高的反应温度, 方法简单, 产物均一性好并且有高的比容量, 循环性能也有很大提高, 但是该方法反应周期长. 刘建睿等^[7] 利用溶胶 - 凝胶法制

收稿日期: 2006-06-12, 收到修改稿日期: 2006-10-25

基金项目: 国家自然科学基金 (20663006); 新疆自治区高校科研计划项目 (XJEDU2006S206); 新疆大学校院联合项目

作者简介: 杨 辉 (1980-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 李 娟. E-mail: lj-panpan@163.com

备了具有完整层状结构的 LiV_3O_8 .

本工作采用一种比较简单的低热固相反应方法^[8]制备了具有纳米结构的 LiV_3O_8 . 利用热重及差热 (TGA/DTA) 测试对其前驱体的热稳定性进行了分析, X 射线衍射 (XRD) 及透射电镜 (TEM) 测试对烧结样品的结构和形貌进行了分析; 并通过循环伏安、充放电性能测试对材料的电化学性能进行了表征, 发现烧结温度影响到产物的结构和电化学性能. 该方法完全可用于 LiV_3O_8 的合成, 与普通的高温固相反应相比, 具有焙烧时间短, 温度低的优点, 同时前驱体的合成工艺比溶胶-凝胶法简单, 适合于规模化生产, 整个工艺不产生废水和废渣, 有利于环保.

2 实验

按化学计量比 ($n\text{Li}:n\text{V}=1:3$) 称量 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 , 分别在玛瑙研钵中研细后再混合均匀, 研磨 1h. 将磨好的产物放入真空干燥箱在 120°C 保温 11h, 再研磨, 重复上述操作一次. 最后进行烧结制得样品, 烧结温度分别为 300 、 400 和 500°C , 时间为 6h.

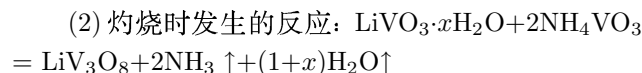
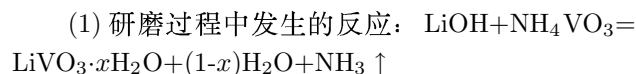
采用德国 BRUKER EQUINOX 55 型热分析仪 (升温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气气氛) 对前驱体进行热重 / 差热 (TGA/DTA) 试验分析; 用日本理学 D/max 2400 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 扫描角度 (2θ) 为 $10^\circ\sim 60^\circ$, 扫描速率为 $0.06^\circ/\text{s}$. 用日本理学 H-600 型透射电子显微镜观察样品的形貌.

将 LiV_3O_8 样品 (80%) 与导电碳黑 (15%)、聚偏氟乙烯 [PVDF(5%)] 混合均匀后, 加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 调匀, 均匀涂在铝片上, 在 120°C 干燥 10h 作为阴极. 用锂片作为阳极, 隔膜为 celgard 2400 膜. 电解液是由 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 中配制而成, LiPF_6 的浓度为 1.0mol/L , EC 和 DEC 的体积比为 $1:1$. 在充满氩气的手套箱中将阴极、隔膜和阳极组装成模拟电池, 室温下静置 1d 做电化学试验. 用 LAND 电池测试系统 (武汉兰电电子有限公司) 进行充放电测试, 测试范围为 $1.8\sim 3.8\text{V}$, 正极物质的装载量为 $3\text{mg}/\text{cm}^2$, 电流密度为 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$. 用 CHI660 电化学测试仪 (上海辰华仪器公司) 进行循环伏安测试.

3 结果和讨论

3.1 热重差热分析

结合反应中出现的现象, 可以推导出下面的反应过程:



在第一步反应中, 研磨后若反应完全则理论失重为 13.4%, 第二步灼烧后的理论失重为 15.3%. 为此, 我们对研磨产物做了热重 / 差热分析, 升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$. 图 1 即是研磨产物的热重 / 差热测试曲线, 从图中可以看到, 在 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 之间出现第一次失重, 重量损失约 1.8%, 可见第一步反应在研磨过程中基本进行完全. 仅有的失重应是产物中的吸附水及微量可能未完全挥发而遗留在样品中的 NH_3 . 第二次失重发生在 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 之间, 失重约 17.2%, 与理论失重存在一定差距, 我们认为可能是由于在第一步反应的中间产物含有一定结晶水在灼烧过程中失去所致. 即在研磨过程中实际产物为 $\text{LiVO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 经计算 x 约为 0.35. 从热重曲线还可以看出样品在 300°C 以上就保持平衡而不发生重量的改变, 这说明已经生成了目标产物 LiV_3O_8 , 所以我们在选择烧结温度时选择了 300°C 以上. 从差热曲线可以看出有两个大的吸热峰, 第一个在 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 之间, 这个区间的吸热主要是结晶水的失去以及第二步反应所需要的热量, 第二个在 $550\sim 650^\circ\text{C}$ 之间, 这个区间的吸热主要是由于生成的 LiV_3O_8 由固相至液相的相变.

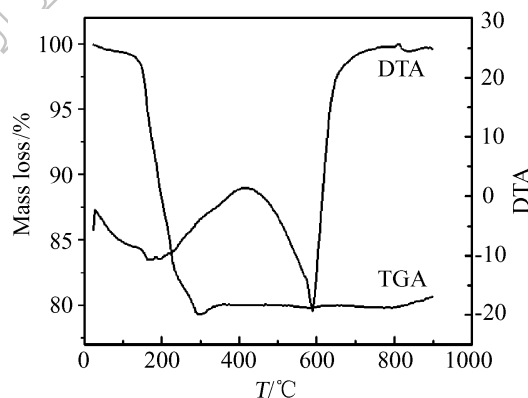


图 1 前驱体的 TGA/DTA 曲线

Fig. 1 TGA/DTA curves of the precursor

图 2 为前驱体在 120°C 干燥后的 XRD 图谱, 从图中可以看出样品的主要成分是 NH_4VO_3 和 LiVO_3 , 这主要是由于在研磨过程中只有部分 NH_4VO_3 发生了反应, 同时生成了 LiVO_3 , 证明在研磨过程中发生的反应与我们上面所推导的一致.

3.2 XRD 分析结果

图 3 是在不同温度烧结下样品的 XRD 图谱. 由图可见, 各烧结温度下合成样品的 XRD 图谱相似, 且与 JCPDS 卡片上的标准 PDF18-0754 一致^[9]. 说明所合成的样品均具有层状 LiV_3O_8 结构, 从热

重曲线上也可以证明这点. 不同的是 500°C 烧结的样品衍射峰更强些, 峰也比较窄, 而 300°C 的峰比较宽, 则粒子的尺寸也比较小, 这是因为随着温度的升高, 结晶程度增强^[10]. 另外, 在大约 13.9° 衍射角处的 (100) 方向上的衍射峰的强度差别很大, 500°C 样品的 (100) 峰强度很高, 而 300°C 样品的 (100) 峰强度较弱. 这说明在 (100) 方向, 500°C 烧结样品结晶程度比其他方向更强. WEST^[11] 等认为, (100) 峰位的相对强度越强说明 (100) 晶面的微晶尺寸较其他晶面强很多, 从而在 (100) 晶面与其他晶面之间可以为 Li^+ 的嵌入与脱出提供较长的扩散通道, 但由于锂离子在正极材料层间的嵌入是一个扩散过程, 而长的扩散通道不利于 Li^+ 的嵌入. 300°C 样品在 (100) 方向的结晶程度较弱, 因而无此现象.

3.3 TEM 分析结果

图 4 是在不同温度下烧结样品的透射电镜照

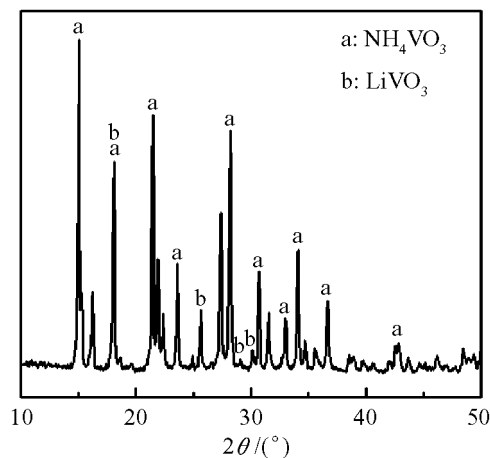


图 2 前驱体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the precursor

片. 从图中可以看出烧结温度对样品的形貌有影响. 300 和 400°C 的为纳米粒子, 300°C 样品的直径大约为 $20\sim30\text{nm}$, 而且该温度下烧结样品的分散性比较好, 颗粒尺寸也比较均一; 400°C 样品的直径大约为 $40\sim50\text{nm}$, 但是样品的分散性没有 300°C 的好, 有一定的团聚, 而且有向棒状生成的趋势; 500°C 的样品趋于棒状结构, 直径为 $50\sim80\text{nm}$, 长度为 $0.1\sim0.15\mu\text{m}$. 此结论与 XRD 中的结论吻合, 即由于样品在 (100) 方向上的衍射强度随着温度的升高而增强, 因此样品结晶度和一维方向上的长度也随之增加.

3.4 电化学性能测试

图 5 为在不同温度下烧结得到的 LiV_3O_8 的首次充放电比容量与锂的嵌入量 x 之间的关系曲线. 在这段放电区间, 曲线并不平坦, 而是出现了四个平台, 电压分别为 3.1 、 2.7 、 2.5 、 2.2V 左右, 这是由于 Li^+ 嵌入阴极时分别占据了活性材料 LiV_3O_8

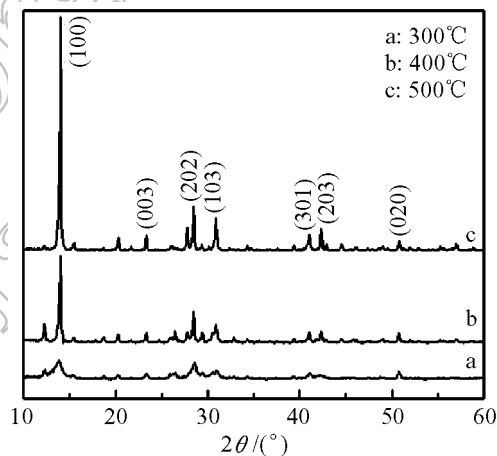


图 3 前驱体在不同温度热处理后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the sample heat-treated at different temperatures

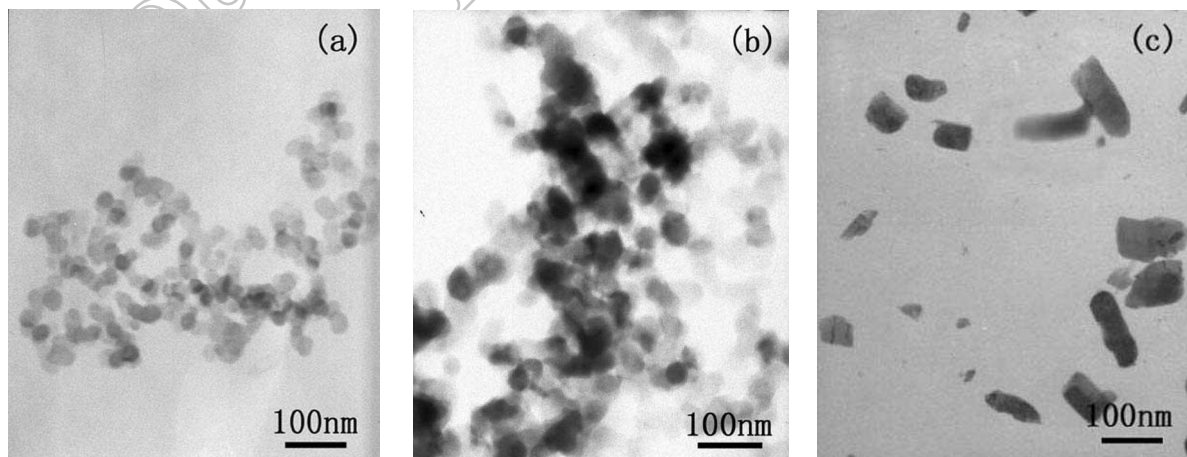


图 4 样品在不同温度热处理后的 TEM 照片

Fig. 4 TEM micrographs of the sample heat-treated at different temperatures

(a) 300°C ; (b) 400°C ; (c) 500°C

结构中不同的空间位置,使 LiV_3O_8 发生了相变,这也是 LiV_3O_8 化合物的放电特点. 根据比容量的计算公式 $C = nF/3.6M_r$ (其中 n 为嵌入锂的摩尔数, F 为法拉第常数, M_r 为 LiV_3O_8 的分子量). 处于第一个平台时,锂的嵌入量为 $0.40 \leq x \leq 0.54$; 处于第二个平台时,锂的嵌入量为 $0.60 \leq x \leq 1.34$; 处于第三个平台时,锂的嵌入量为 $1.46 \leq x \leq 2.68$; 处于第四个平台时,锂的嵌入量为 $2.70 \leq x \leq 3.67$.

图 6 为在不同温度下烧结样品的放电容量与循环次数的关系曲线,由图可见,经过 300°C 热处理得到的产物的首次放电比容量最高,达到 342mAh/g ,锂的嵌入量约为 3.7,即截止电位下的最终放电产物为 $\text{Li}_{1+3.7}\text{V}_3\text{O}_8$ 30 次循环后, 300°C 、 400°C 、 500°C 下烧结样品容量分别为初始容量的 78%、72%、70%,可以看出烧结温度越高样品的容量越低,相应的容量衰减也越快. 这也印证了 XRD 中的结论.

图 7 为 LiV_3O_8 的循环伏安图,从图中可以看出样品在扫描区间 ($1.8\sim 3.8\text{V}$) 有四对氧化还原峰,还原峰的位置与放电曲线的电压平台区间相一致,所以这四对还原峰位置对应锂离子也是分别占据

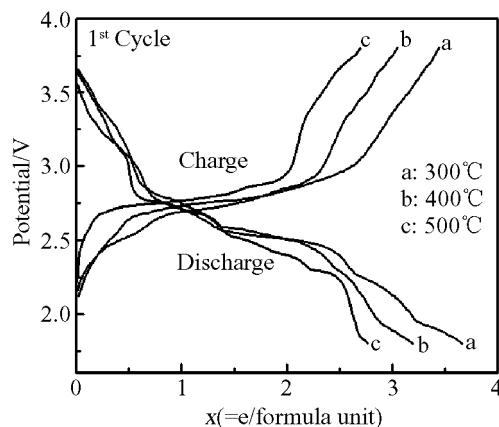


图 5 样品在不同温度热处理后的首次充放电曲线
Fig. 5 First charge-discharge curves of the sample heat-treated at different temperatures

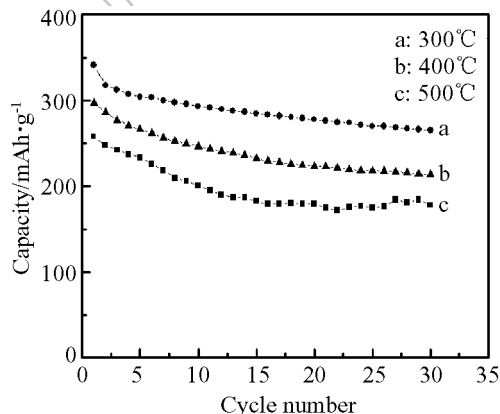


图 6 样品的放电容量与循环次数的关系曲线
Fig. 6 Curves of relationship between capacity and cycle number

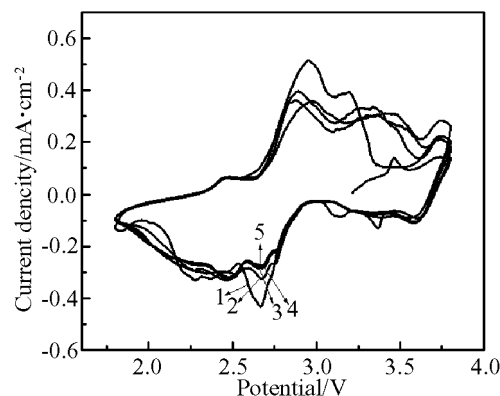


图 7 样品的循环伏安图

Fig. 7 Cyclic volt-ampere character of the sample

活性材料 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 结构中不同的空间位置. 从循环伏安曲线也可以看出 LiV_3O_8 良好的电化学可逆性,说明锂离子的嵌入与脱出过程中没有破坏材料的原来结构.

4 结论

XRD 测试可证明用低热固相法以 LiOH 和 NH_4VO_3 为原料可以合成锂离子电池正极材料 LiV_3O_8 ; TEM 测试可看出合成的样品具有纳米结构,而且随着烧结温度的升高粒子的直径和结晶度也随之增加; XRD 和充放电测试结果表明合成温度的升高不利于锂离子在体系中的嵌入与脱出;充放电实验表明热处理温度低的样品较热处理温度高的样品具有更高的放电比容量和循环可逆性. 这可能是由于低温样品具有较多的晶格缺陷和低结晶度所引起的.

参考文献

- [1] Wadsley A D. *Acta Crystallogr*, 1957, **10**: 261–267.
- [2] Besenhard J O, Schöllhorn R. *J. Power Sources*, 1977, **1**: 267–276.
- [3] Pistoia G, Pasquali M, Tocci M. *J. Power Sources*, 1985, **15**: 13–15.
- [4] 高 剑, 姜长印, 应皆荣, 等 (GAO Jian, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 379–385.
- [5] Xu Hai-yan, Wang Hao, Song Zhi-qiang, *et al. Electrochimica Acta*, 2004, **49**: 349–353.
- [6] 张华香, 童庆松, 林素英. 电源技术, 2005, **29** (2): 71–74.
- [7] 刘建睿, 王 猛, 尹大川, 等 (LIU Jian-Rui, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (3): 617–620.
- [8] Xin X Q, Zheng L M. *Solid State Chem*, 1993, **106**: 451–456.
- [9] Liu G Q, Xu N, Zeng C L, *et al. Mater. Res. Bull.*, 2002, **37**: 727–733.
- [10] Yu A S, Kumagai N, Liu Z L, *et al. J. Power Sources*, 1998, **74**: 117–121.
- [11] West K, Zachau C B, Skaarup S, *et al. J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 820–825.