

文章编号: 1000-324X(2002)03-0617-04

锂离子电池正极材料 LiV_3O_8 的低温合成研究

刘建睿, 王 猛, 尹大川, 黄卫东

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 以 LiNO_3 和 NH_4VO_3 为原料, 通过溶胶-凝胶法制备了层状锂钒氧化物 LiV_3O_8 锂离子电池正极材料, 通过 TG-DTG、XRD 等考察了合成条件对产物首次放电比容量的影响. 实验结果表明, 在 450°C 左右热分解 20h 可得到单一相产物 LiV_3O_8 , 其层状结构较为完整, 电化学性能好, 首次放电比容量可达 $350\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 作为高能锂离子电池正极材料较为理想.

关 键 词: 锂离子电池; 锂钒氧化物; 热分解; 比容量

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A

1 引言

锂离子电池因其具有工作电压高、比容量大、自放电率小、循环寿命长、适用温度范围宽、无记忆效应、无环境污染等特点而发展得十分迅速. 层状化合物 LiV_3O_8 作为锂离子电池正极材料, 除以上特点外, 还具有成本低、易制备和在空气中稳定等特点, 近年来受到人们重视^[1]. LiV_3O_8 的合成方法主要有高温固相熔融反应法^[2,3]和湿法低温反应^[2,4]. 但制备方法对充放电容量和循环寿命等电化学性能影响显著^[3,5]. 为了改进其电化学性能, 人们对其制备技术和处理方法作了大量的研究工作, 主要包括: 高效研磨^[6]、快速冷却^[7]、水热技术^[4]、超声处理^[8]、以及在层间掺入 NH_3 、 H_2O 和 CO_2 等无机小分子^[9]等方法. 高温合成 LiV_3O_8 反应时间长、能耗大、后处理复杂, 另外锂钒的高温挥发程度不同和钒氧化物对器皿的腐蚀等使其化学计量难以控制, 产物电性能差. Dai^[10]等人以 LiCO_3 和 NH_4VO_3 在低温条件下制备了 LiV_3O_8 , 其放电比容量高达 $300\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 15 次循环后其容量保持在 $275\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 溶胶-凝胶法合成锂离子电池正极材料具有合成温度低、颗粒度小且分布均匀、容易得到化学计量产物, 电性能较好而受到广泛应用^[11].

本文报道了用非醇盐溶胶-凝胶法制备正极材料层状化合物 LiV_3O_8 低温合成方法, 并利用其产物组装成实验电池进行放电比容量测试. 通过热重分析 (TG-DTG)、X 射线粉末衍射 (XRD) 等考察了不同工艺条件对其首次放电比容量的影响.

2 实验部分

2.1 锂钒氧化物 LiV_3O_8 的制备

将 LiNO_3 (A.R, 纯度 >99%, 天津化学试剂三厂) 与 NH_4VO_3 (A.R, 纯度 >99%, 北京化学试剂厂) 按锂钒计量摩尔比为 1:3 称重, 搅拌下慢慢加到定量去离子水中, 搅拌并保持温度 80°C 使其均匀分散于水中. 将饱和柠檬酸 (分析纯) 溶液在搅拌下慢慢地加到该分散液

收稿日期: 2001-04-26, 收到修改稿日期: 2001-07-02

基金项目: 航空科学基础基金 (98G53105)

作者简介: 刘建睿 (1964-), 男, 博士, 副教授.

中,溶液的颜色逐渐由浅黄色转变为红棕色,最后形成深蓝色溶胶,再继续搅拌 0.5h,以保证反应充分进行.在 80°C 浓缩得深蓝色凝胶.该凝胶在真空炉中于 120°C 左右脱水形成疏松泡沫状深蓝色含有柠檬酸盐的 LiV_3O_8 前驱体,将该前驱体在空气气氛中分别于 350, 450, 550 和 650°C 等条件下恒温焙烧 20h 后,随炉温降至室温得样品.

2.2 产物分析

产物中 Li、V 含量用电感耦合等离子体发射光谱(ICP, USA)测定.热重分析在 Perkin Elmer TGA7 型(Italy)热重分析仪上进行,用 10mg 样品,以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率在空气气氛条件下进行.样品的 X 射线衍射分析在 D/max-3C 型(日本理学)自动 X 射线衍射仪上进行, CuK_α 靶,管压 40kV,管流 40mA,狭缝 DS、RS、SS 分别为 1° 、0.3mm 和 1° ,衍射束为石墨晶体单色器,扫描速率为 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 2θ 角 $5^\circ\sim 80^\circ$.

2.3 正极制备和电池组装

将 70% 的活性材料 LiV_3O_8 样品、25% 乙炔黑和 5% 的聚四氟乙烯(PTFE)乳液置于小烧杯中,加入适量的无水乙醇,使其充分混合均匀调制成膏状,用压片机压成厚度为 0.7mm 的薄片,放到真空干燥箱中于 20mmHg 的压力下和 80°C 条件下干燥 2h 以上.将干燥后的薄片裁成 $\varphi 2\text{cm}$ 的园片,再用压片机以 $200\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的压力压在集流极镍网上作为电池正极,以金属锂片压在镍网上作负极,隔膜用聚丙烯电池隔膜,电解液为 1mol 的 LiClO_4 /碳酸丙烯酯(PC)溶液.在配制电解液前, LiClO_4 需先在 10mmHg 真空下于 150°C 脱水处理 3h 以上至结晶水完全脱去,碳酸丙烯酯需经减压精馏及脱水处理,使含水量控制在 20ppm 以下.实验电池组装在氩气保护下的干燥手套箱中进行(相对湿度 <3%).用上述材料组装成自行设计的实验电池进行放电实验,放电测试在 BTI-10 型程控电池测试系统上进行(武汉产).

3 结果和讨论

3.1 锂钒氧化物前驱体的热分解过程分析

LiNO_3 和 NH_4VO_3 按 Li:V 摩尔比为 1:3 分散到去离子水中,加入柠檬酸饱和溶液形成溶胶,经浓缩、脱水得凝胶.凝胶经 120°C 真空干燥形成疏松多孔状 LiV_3O_8 前驱体.前驱体主要组成为 $\text{Li}(\text{VO})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot(\text{NH}_4)(\text{VO})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{NH}_3\text{NO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$.图 1 为 120°C 干燥所得前驱体的热重分析(TG-DTG)图.由图 1 可以看出: 1) 60~200°C 之间,在 158°C 附近有一个明显的失重,重量损失约 20%,这可能是前驱体中结晶水脱去及反应中过量的柠檬酸分解过程; 2) 200~300°C 之间,在 258°C 附近有一个明显的失重,约有 22% 的重量损失,该过程是 NH_3NO_3 分解释放出 NH_3 和 NO_2 气体的过程; 3) 300~450°C 之间,在 DTG 曲线上 380.2 和 427.4°C 附近分别有一弱峰和较强峰,重量损失不到 18%, 380.2°C 的弱峰可能为 $\text{Li}(\text{VO})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 分解形成较稳定的 LiVO_3 、 $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 并同时释放出 CO_2 气体产生的, 427.4°C 附近的较强峰可能为 $(\text{NH}_4)(\text{VO})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 分解与 LiVO_3 、 $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 形成更稳定的层状化合物 LiV_3O_8 ,并同时释放出 NH_3 、 CO_2 等气体的过程; 4) 450°C 以后,几乎为恒重过程.由以上 TG-DTG 分析可知,该前驱体的热分解主要发生在 300~450°C,在 450°C 以上完全分解形成最终产物 LiV_3O_8 .

3.2 热分解温度及时间对合成产物组织结构的影响

根据上述热分析结果,将 120°C 干燥得到的疏松多孔状前驱体在空气气氛中分别于 350、450、550、650°C 烧结 20h 后随炉温降至室温所得产物.图 2 给出了不同温度所得产物的 X 射线粉末衍射分析结果.从图 2 的 XRD 晶相分析结果可以看出,120°C 干燥得到的前驱体为一非晶体(图 2(a));在 350°C 产物衍射特征峰中,除了 LiV_3O_8 的特征峰外,还

含有少量的 LiVO_3 、 $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 等物质的特征峰 (图 2(b)), 说明在该温度下前驱体首先分解形成 LiVO_3 及 $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 等, 继而形成 LiV_3O_8 , 但在该温度并未完全形成 LiV_3O_8 ; 450°C 产物特征峰为单一的 LiV_3O_8 相 (图 2(c)), 说明在该温度下前驱体分解完成并完全生成 LiV_3O_8 ; 550°C 产物 XRD 分析结果 (图 2(d)) 与 450°C 一致, 即在该温度下 LiV_3O_8 比较稳定; 650°C 产物特征峰为 LiV_3O_8 、 $\text{LiV}_{2.5}\text{O}_{6.75-x}$ 、 V_4O_7 等多晶形相衍

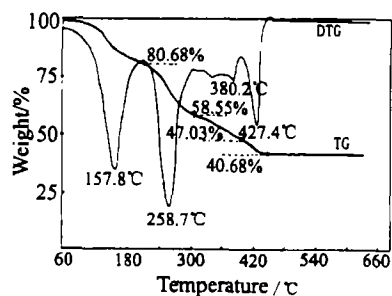


图 1 锂钒氧化物前驱体热重分析曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of the precursor of lithium vanadium oxide

射峰 (图 2(e)), 说明在该温度下 LiV_3O_8 由于高温作用已发生部分分解, 形成了微量的缺氧化合物 $\text{LiV}_{2.5}\text{O}_{6.75-x}$ 及钒氧化物 V_4O_7 等. 以上不同温度产物的 XRD 分析结果与前驱体的 TG-DTG 分析结果一致. 为了考察烧结时间对产物的影响, 在 450°C 对前驱体分别烧结 12~15h 及 30h 以上, 所得产物的 XRD 晶相分析结果显示 450°C 对前驱体烧结 12~15h 产物与 350°C 产物衍射特征峰类似, 即主要为 LiV_3O_8 和 $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 等混合相, 随着热处理时间的延长, 烧结 30h 产物 XRD 特征峰与 450°C 产物特征峰基本一致, 即为单一的 LiV_3O_8 相. 说明 450°C 左右烧结 20h 分解反应已完成, 再延长反应时间晶相没有变化.

从以上 TG-DTG 和 XRD 分析结果可以得出, 在 450°C 左右对前驱体烧结分解 20h 即可得到晶型较为完整的单一相 LiV_3O_8 层状化合物, 对该条件下产物用 ICP 进行元素分析, 产物的组成为 $\text{LiV}_{3.01}\text{O}_{7.98}$, 与目标化合物 LiV_3O_8 非常接近, 即在 450°C 对该前驱体烧结分解 20h 对形成 LiV_3O_8 层状化合物较为有利.

3.3 热处理温度对产物的放电性能影响

图 3 是在不同温度下得到产物的首次放电比容量曲线图. 实验电池按 2.3 中方法组装. 放电条件为电流密度 $0.25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和终止电压为 1.5V. 组成电池的开路电压都在 3.5V 左右. 从图 3 可以看出: 在 450°C 热处理 20h 产物的放电比容量最高 ($350\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、图 3(b)), 且在 2.7 和 2.5V 左右有两个明显的电压平台; 在 650°C 得到产物的比容量最低 ($260\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、图 3(d)). 因为 350°C 分解反应并未完成, 产物中主相为 LiV_3O_8 , 但还有一定的 LiVO_3 等杂相存在, 使得产物的首次放电比容量偏低 ($320\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、图 3(a)). 随着热处理温度的逐渐升高, 产物的首次放电比容量随之增加, 到 450°C 时其达到最大, 这是因 450°C 分解所得产物有较小的晶粒度及较大的比表面积, 有利于 Li^+ 离子扩散. 当热分解温度为 550°C 时, 产物首次放电容量开始出现降低 ($275\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、图 3(c)), 这是因为尽管该温度分解产物为单一相 LiV_3O_8 , 可能由于高温长时间作用, 使 LiV_3O_8 的晶粒度变大, 有效比面积减

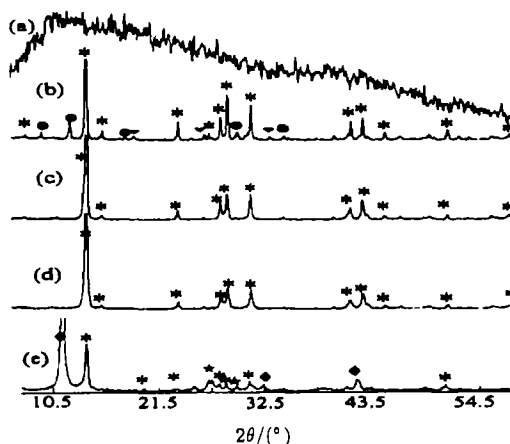


图 2 不同温度产物 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of products obtained at different temperatures

(a) Precursor, (b) 350°C , (c) 450°C , (d) 550°C , (e) 650°C ; LiV_3O_8 (*), $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ (●), LiVO_3 (▽), $\text{LiV}_{2.5}\text{O}_{6.75-x}$ (◆), V_4O_7 (★)

小, Li^+ 离子扩散受阻, 因而使其容量降低. 650°C 产物由于生成的 LiV_3O_8 高温分解形成 $\text{LiV}_{2.5}\text{O}_{6.75-x}$ 等及未分解的 LiV_3O_8 晶粒度进一步长大等缘故, 使得 650°C 产物容量最低.

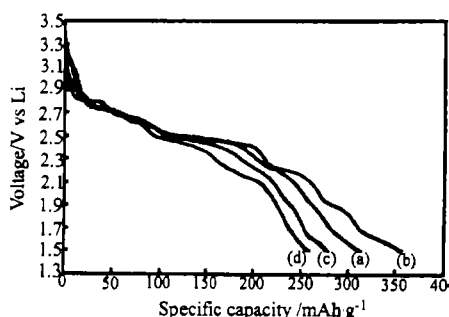


图 3 不同温度产物的首次放电比容量曲线图
Fig. 3 First discharge specific capacities of the products prepared at different temperatures
(a) 350°C ; (b) 450°C ; (c) 550°C ; (d) 650°C

4 结论

以 LiNO_3 和 NH_4VO_3 为原料, 采用溶胶-凝胶法低温 (450°C 左右) 合成了锂离子电池正极材料层状化合物 LiV_3O_8 . 该法反应条件温和, 合成温度比一般高温法低 200°C 以上, 产物纯度好, 且容易得到设计的化学计量化合物, 产物颗粒度均匀, 不需复杂的后处理, 其首次放电比容量可达 $350\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 合成出理想结构的化合物是保证其具有优良电化学性能的前提. 锂钒氧化物作为锂离子电池正极材料, 具有成本低、无环境污染、比容量大等特点, 有望成为新一代锂离子电池正极材料.

参考文献

- [1] Besenhard J O, Schöllhorn R. *Journal of Power Sources*, 1977, **1**: 267-276.
- [2] Kawakita J, Miue T, Kishi T. *Solid State Ionics*, 1999, **118**: 141-147.
- [3] Pistoia G, Pasquali M, Tocci M, et al. *Journal of Power Sources*, 1985, **15** (1): 13-25.
- [4] Pistoia G, Pasquali M, Wang G. *Journal of Electrochemical Society*, 1990, **137** (8): 2365-2370.
- [5] Nassau K, Murphy d W. *J Non-Cryst. Solids*, 1981, **44**: 297-304.
- [6] Pistoia G, Pasquali M, Geronov Y, et al. *Journal of Power Sources*, 1989, **27**: 35-43.
- [7] Christiansen B, Ostergard M J L, et al. *Journal of Power Sources*, 1987, **20** (1-2): 165-172.
- [8] Kumagai N, Yu A. *J Electrochem Soc.*, 1997, **144** (3): 830-835.
- [9] Manev V, Mochilov A, Nassalevska A, et al. *Journal of Power Sources*, 1995, **54**: 501-506.
- [10] Dai J X, Sam F Y, Gao Z Q, et al. *Journal of Electrochemical Society*, 1998, **145** (9): 3057-3062.
- [11] 吴宇平, 万春荣, 姜长印等. 电源技术, 2000, **24** (2): 112-115.

Low-temperature Synthesis of LiV_3O_8 as Cathode Material for Rechargeable Lithium-ion Batteries

LIU Jian-Rui, WANG Meng, YIN Da-Chuan, HUANG Wei-Dong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Layered-type compound of lithium vanadium oxide LiV_3O_8 was synthesized at about 450°C by the sol-gel method with LiNO_3 and NH_3VO_3 as raw materials. The influences of synthesis conditions on the first dischargeable specific capacities of the products were discussed by means of TG-DTG and XRD. The experimental results indicate that the product LiV_3O_8 obtained under the optimum synthesis conditions has perfect layered-type structure and good electrochemical property, its first discharge specific capacity is $350\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. It is an excellent cathode material for high-energy, long-life, rechargeable lithium-ion batteries.

Key words lithium-ion batteries; lithium vanadium oxide; heat decomposition; specific capacity