

文章编号: 1000-324X(2003)06-1229-06

## 锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的合成及性能研究

高 剑, 姜长印, 应皆荣, 万春荣

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

**摘 要:** 研究了一种新型制备锂离子电池正极材料  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的工艺方法. 以  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为原料, 通过淬火法制备出  $\text{V}_2\text{O}_5$  溶胶, 加入  $\text{LiOH}$  溶液后, 通过喷雾干燥法制备球形前驱体, 再通过一定的热处理即制得锂离子电池正极材料  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ . 试验中, 进行了前驱体的 DTA/TGA 分析; 对产物进行了 XRD、SEM 及电化学性能测试研究. 结果表明, 经过  $350^\circ\text{C}$  热处理 24h 后得到的样品颗粒细小、呈球形、粒径分布均匀、结晶度好, 并且还表现出很好的电化学性能, 其首次放电比容量高达  $378\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 经过 10 次充放电循环后, 其放电比容量为  $312\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .

**关 键 词:** 锂离子电池;  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ; 淬火法; 球形

**中图分类号:** TM 911 **文献标识码:** A

### 1 引言

锂离子电池由于具有能量密度大、输出电压高、循环寿命长、无记忆效应等优点, 自九十年代以来一直是人们研究和开发的热点<sup>[1]</sup>. 其中正极活性材料的研究和开发对提高电池性能和降低电池成本尤为关键. 目前, 人们对锂离子电池正极材料的研究主要集中在  $\text{LiCO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  几种材料上, 而对  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的研究比较少. 但  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  作为锂离子电池正极材料与  $\text{LiCO}_2$  相比具有成本低的优点, 与  $\text{LiNiO}_2$  相比具有易制备的优点, 与尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  相比具有比容量高的优点, 另外,  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  还具有在空气中稳定和电压平台低, 不容易引起电解液分解等优点. 因此, 它是一种很有应用前景的正极活性材料.

$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的晶体结构分别被 Wadsley、Picciotto 和 Zhang<sup>[2]</sup> 等人报道过.  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  属于单斜晶系, 空间群为  $\text{P}2_1/\text{m}$ , 其结构单元是由两层  $\text{V}_3\text{O}_8$  结构中间夹有  $\text{Li}^+$  的  $\text{M}\times\text{M}(\text{V}_3\text{O}_8\text{-Li-V}_3\text{O}_8)$  夹心饼, 每个 V-O 层由两个基本结构单元—八面体的  $\text{VO}_6$  和扭曲四面体  $\text{VO}_5$ —组成,  $\text{Li}^+$  离子占据八面体间隙位置, 额外的  $\text{Li}^+$  离子 (与  $x$  相对应) 嵌入到层间, 并占据四面体间隙位置.

$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的制备方法与制备条件直接影响其容量、比容量和循环寿命等电化学性能. 传统的合成方法是采用高温固相反应<sup>[3]</sup>, 将  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  按一定化学计量比在高温下反应较长时间制得晶态  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ . 这样不仅需要大量的能耗, 而且还很费时. 由于锂钒的高温挥发, 使得产品的化学计量不易控制; 产物经过简单研磨后即投入使用, 其电化学性能很难令人满意. 人们为了提高  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的电化学性能, 对其制备工艺作了大量的改

收稿日期: 2002-09-09, 收到修改稿日期: 2002-10-21

基金项目: 国家自然科学基金 (50002006); 清华大学基础研究基金 (JC1999054)

作者简介: 高 剑 (1978-), 男, 博士研究生. E-mail: gaoj00@mails.tsinghua.edu.cn

进:采用高效研磨<sup>[4]</sup>、超声处理<sup>[5]</sup>、快速冷却<sup>[6]</sup>,以及在层间嵌入  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  等无机小分子<sup>[7]</sup>等方法对晶态  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  进行处理. 这些方法虽然在一定程度上提高了晶态  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的电化学性能,但有的时间较长,有的设备复杂,有的费用昂贵. 近年来,人们开始采用溶胶-凝胶法来合成  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ . 溶胶-凝胶法<sup>[8]</sup>是一种先进的材料制备方法,其主要特征有:原料各组分可达原子级的均匀混合;产品化学均匀性好、纯度高,化学计量比可精确控制;热处理温度可显著降低;产品电化学性能好等. 本文通过淬火法制备出  $\text{V}_2\text{O}_5$  溶胶,加入  $\text{LiOH}$  溶液后,再通过喷雾干燥法 (Spray Drying, 简称 SD 法) 制备出具有优良活性的球形  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ , 并对其结构和性能进行了一定的研究.

## 2 实验

### 2.1 $\text{V}_2\text{O}_5$ 溶胶的制备

采用淬火法制备  $\text{V}_2\text{O}_5$  溶胶. 称取一定量的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 在马弗炉中 3h 将其升温至  $850^\circ\text{C}$ , 保温 2h 后, 将其急冷于室温下剧烈搅拌的去离子水中, 继续搅拌几小时后即可得到  $\text{V}_2\text{O}_5$  溶胶.

### 2.2 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的合成

在得到的  $\text{V}_2\text{O}_5$  溶胶中加入  $\text{LiOH}$  溶液 (所加入的  $\text{LiOH}$  的量按锂钒摩尔比 2:3 的比例配置), 搅拌均匀后, 所得到的胶状浆料用气流式喷雾干燥器干燥, 采用并流干燥方式, 雾化装置采用双流式喷嘴. 用蠕动泵进料, 速度为  $10\sim 20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 喷嘴气体流量由压缩空气的压力控制, 在约  $0.1\text{MPa}$  下产生雾化, 控制空气进口温度为  $300^\circ\text{C}$  左右, 出口温度为  $100^\circ\text{C}$  左右, 出口空气经一级旋涡分离放空.

喷雾干燥粉体分别在  $350$ 、 $450$ 、 $550^\circ\text{C}$  的温度下热处理 24h 后即得到  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ .

### 2.3 组装实验电池

将  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  粉末、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 按质量比 8:1:1 的比例混合均匀, 用压机压成厚度约为  $0.6\text{mm}$  的薄片, 裁剪成直径为  $9\text{mm}$  的圆片后, 在  $120^\circ\text{C}$  的真空干燥箱内干燥 24h, 以此电极片为电池正极, 以金属锂片为负极, 隔膜用 Celgard 2400 微孔聚丙烯膜, 电解液为  $1\text{M LiPF}_6$  的  $\text{EC}+\text{DEC}(1:1)$  溶液, 在充满干燥氩气 (湿度  $<5\text{ppm}$ ) 的手套箱内组装成实验电池.

### 2.4 性能测试

对喷雾干燥所得的前驱体进行差热及热重分析 (PCT-1, 北京光学仪器厂); 用 X 光衍射仪 (D/max-rB, 日本理学) 对前驱体及在不同温度下热处理后得到的  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  进行相分析; 用扫描电镜 (TSM6301F, 日本电子) 观察样品的微观形貌; 用 LAND 电池测试系统 (武汉兰电电子有限公司) 对实验电池进行恒流充放电循环测试, 电流密度为  $0.16\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 充电终止电压为  $4.3\text{V}$ , 放电终止电压为  $1.5\text{V}$ .

## 3 结果和讨论

### 3.1 前驱体的差热及热重分析 (DTA/TGA)

喷雾干燥所得前驱体的差热和热重曲线如图 1 所示. 由图可见: 随着温度的升高, 在  $160^\circ\text{C}$  左右差热曲线上出现一个明显的吸热峰, 同时在热重曲线上表现出剧烈的失重, 这是

由于前驱体中水分的挥发所造成的. 温度进一步升高到  $310^\circ\text{C}$  左右, 差热曲线上出现一个小小的放热峰, 这说明晶相开始生成. 在  $310\sim 600^\circ\text{C}$  之间, 可能是晶相逐渐完善, 同时伴随有过量的锂逐渐挥发的过程.  $600^\circ\text{C}$  时, 差热曲线上再次出现较强的吸热峰, 并在热重曲线上伴有明显的失重, 这可能是生成的晶态  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  开始分解造成的. 之后随着温度的升高, 差热曲线和热重曲线都趋于平坦, 样品达到一个比较稳定的状态. 以上结果表明, 稳定的  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  化合物主要是在  $310\sim 600^\circ\text{C}$  之间生成的, 因此, 选定热处理温度分别为  $350$ 、 $450$ 、 $550^\circ\text{C}$ .

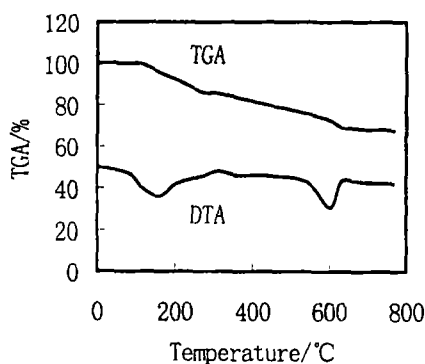


图 1 前驱体的差热热重分析曲线

Fig. 1 DTA/TGA curves of the mixed powders by spray drying

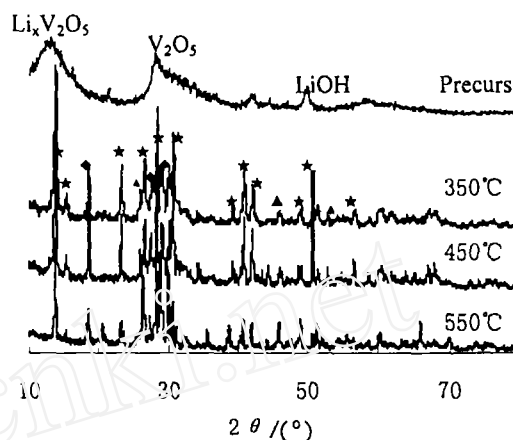


图 2 不同温度处理后  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of the  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  powders obtained at different temperatures

★ -  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ; ◆ -  $\text{LiVO}_3$ ; ▲ -  $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$

### 3.2 X 射线衍射分析 (XRD)

喷雾干燥所得前驱体粉末及不同温度热处理后  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  粉末的 X 射线衍射图谱如图 2 所示.

从图 2 的 XRD 相分析结果可见, 喷雾干燥得到的前驱体粉末基本为无定型态, 主要由  $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{LiOH}$  组成. 经过  $350^\circ\text{C}$  热处理 24h 后得到的产品主要成分为  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ , 不过还有少量的  $\text{LiVO}_3$  和  $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $450^\circ\text{C}$  热处理 24h 后得到的产品的 XRD 与  $350^\circ\text{C}$  时的基本一致; 经过  $550^\circ\text{C}$  热处理后的产品中,  $\text{LiVO}_3$  和  $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$  所含的比例已减少, 这可以从峰的强度看出来, 但同时看到又有新的强度比较弱的衍射峰生成, 可能是  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  已开始分解的缘故. 为了考察热处理温度和时间对产物晶体结构的影响, 实验中还在  $300^\circ\text{C}$  对前驱体进行了 24h 的热处理, 结果发现  $300^\circ\text{C}$  下的产品基本由  $\text{LiVO}_3$  和  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  组成, 只含有少量的  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ . 另外, 实验中还在  $350^\circ\text{C}$  时对前驱体分别热处理 4、12、24 和 32h, 4 和 12h 的产品结晶度不高,  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的含量低; 而 32h 的产品的 X 射线衍射图谱与 24h 时的基本一致, 说明反应在 24h 时已完成, 延长热处理时间不会使晶相再发生变化. 由此可见, 在  $350^\circ\text{C}$  热处理 24h 后的主要产品即为目标产物  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ , 是较为理想的反应条件.

### 3.3 形貌分析 (SEM)

图 3 的 (a)、(b) 分别为前驱体在放大倍数为 3000 倍和 25000 倍下的扫描电镜照片; 图

4(a)、(b) 分别为经过 350°C 热处理后所得  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  在放大倍数为 3000 倍和 25000 倍下的扫描电镜照片; 图 5(a)、(b) 分别为在 450、550°C 温度下热处理后所得  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  化合物的扫描电镜照片, 放大倍数为 3000 倍.

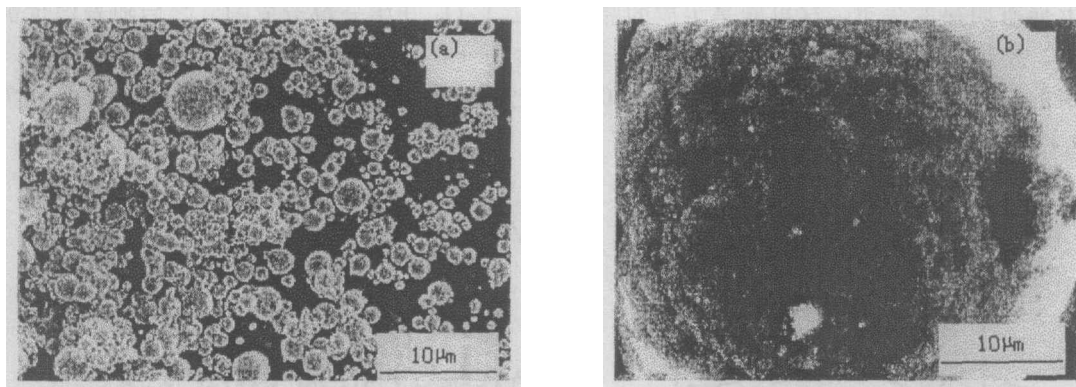


图 3 喷雾干燥粉末的扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of the powders by spray drying

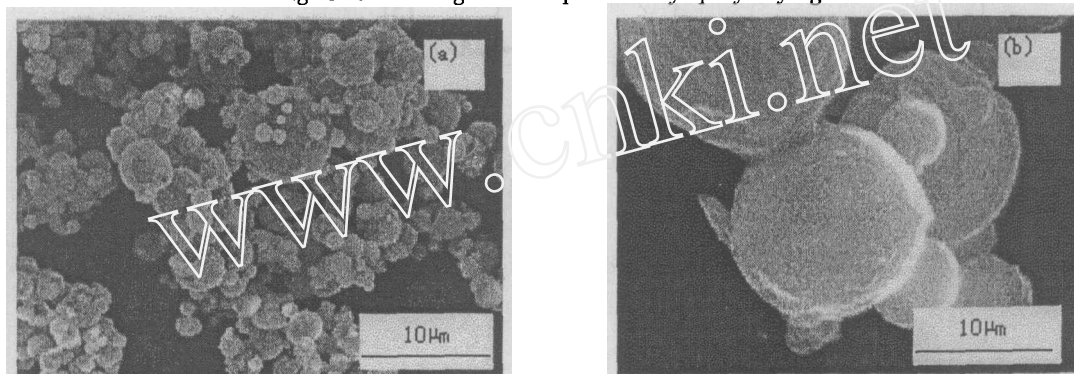


图 4 350°C 热处理后所得粉末的扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  synthesized at 350°C

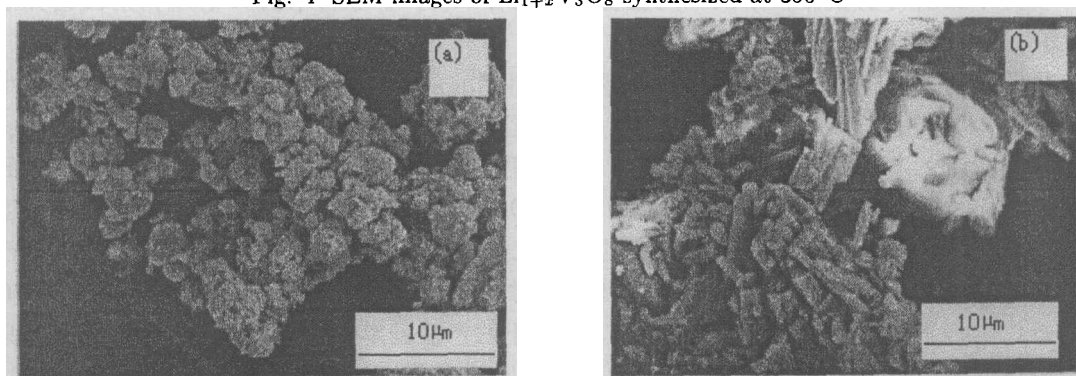


图 5 450°C(a) 和 550°C(b) 热处理后所得粉末的扫描电镜图

Fig. 5 SEM images of  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  synthesized at (a) 450°C and (b) 550°C

由图 3(a)、(b) 可以看出前驱体粉末颗粒都呈球形, 粒径在 1~6 μm 之间, 大部分颗粒粒径为 3 μm. 由图 4(a)、(b) 可以看出, 经过 350°C 热处理后的  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  粉末基本上也都呈球形, 粒径在 1~6 μm 之间, 但大部分颗粒粒径变为 2 μm, 这说明球体体积开始收缩, 晶

粒已开始生长. 由图 5(a) 可以看出球体已被破坏, 颗粒表面变得比较粗糙, 这是由于热处理过程中晶粒长大造成的. 由图 5(b) 可以看出经过  $550^\circ\text{C}$  温度的热处理后晶粒已经长得很大, 粉末结晶已很完全.

### 3.4 电化学性能测试

图 6 为在  $350$ 、 $450$ 、 $550^\circ\text{C}$  的温度下热处理 24h 得到的  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的首次放电比容量曲线图. 由图可见, 经过  $350^\circ\text{C}$  热处理 24h 后的产物的放电比容量最高, 达到  $378\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 并且在  $2.5\text{V}$  左右有一个非常明显的电压平台, 如图 6(a) 所示; 经过  $450^\circ\text{C}$  热处理 24h 后的产物的放电比容量有所降低, 为  $347\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在  $2.5\text{V}$  左右也有一个非常明显的电压平台, 如图 6(b) 所示; 经过  $550^\circ\text{C}$  热处理 24h 后的产物的放电比容量已经降得比较低, 只有  $290\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 并且电压平台也变得不明显, 如图 6(c) 所示. 随着热处理温度的升高, 产品的比容量降低, 这是因为长时间的高温处理, 使得  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  晶粒变大, 有效比表面的降低阻碍了  $\text{Li}^+$  的扩散, 因此比容量逐渐降低.

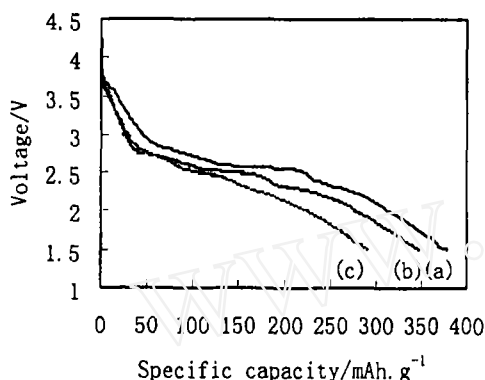


图 6 不同热处理温度下  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的首次放电曲线

Fig. 6 First discharge curves of  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  prepared at different temperatures

(a)  $350^\circ\text{C}$ ; (b)  $450^\circ\text{C}$ ; (c)  $550^\circ\text{C}$

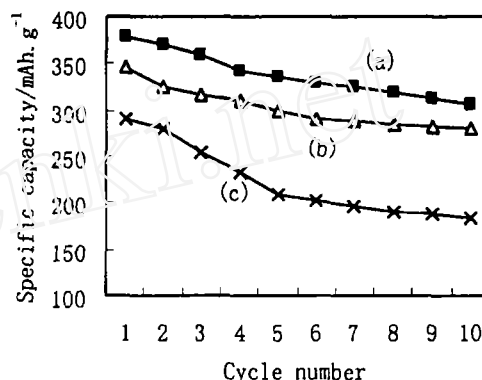


图 7 放电比容量衰减曲线

Fig. 7 Specific discharge capacity dependence on cycle number of  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  prepared at different temperatures

(a)  $350^\circ\text{C}$ ; (b)  $450^\circ\text{C}$ ; (c)  $550^\circ\text{C}$

图 7 为在  $350$ 、 $450$ 、 $550^\circ\text{C}$  的温度下热处理 24h 得到的  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的充放电循环性能曲线. 由图可见, 在  $350^\circ\text{C}$  热处理后得到的产品和在  $450^\circ\text{C}$  热处理后所得到的产品的循环性能差不多, 但在  $550^\circ\text{C}$  热处理后得到的产品的循环性能就要差很多了. 不过, 目前得到的  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  产品的循环性能总体上还是不很理想, 这是由于  $\text{Li}^+$  离子在插入和脱出  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的过程中, 当  $0 \leq x \leq 2.0$  时, 反应是完全可逆的, 并且是一个单相反应; 当  $x > 2.0$  时, 反应便在两相系统中进行, 新生成的相具有不完整的岩盐结构, 并且在  $\text{Li}^+$  离子的脱出过程中, 其结构有轻微的变形<sup>[9]</sup>.

## 4 结论

以  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为原料, 通过淬火法和喷雾干燥法在低温 ( $350^\circ\text{C}$ ) 下制备出了锂离子电池正极材料  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ . 该粉末材料颗粒细小、呈球形、流动性好、粒径分布均匀、结晶度好, 其首次放电比容量达到  $378\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 实验表明具有优良的电化学性能. 采用该方法来合成

锂离子电池钒系正极材料, 条件温和, 工艺简单, 非常有利于工业化生产, 是一种很有前途的工艺方法.

### 参考文献

- [1] Gao Y, Richard M N, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **51**: 79-82.
- [2] Zhang X, Frech R. *Electrochimica Acta*, 1998, **43**: 861-868.
- [3] Kawakita J, Miuea T, Kishi T. *Solid State Ionics*, 1999, **118**: 141-147.
- [4] Pistoia G, Pasquali M, Geronov Y, *et al.* *J. Power Sources*, 1989, **27**: 35-43.
- [5] Kumagai N, Yu A. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: 830-835.
- [6] West K, Christiansen B, Ostergard M J L, *et al.* *J. Power Sources*, 1987, **20**: 165-172.
- [7] Manev V, Mochilov A, Nassalevska A, *et al.* *J. Power Sources*, 1995, **54**: 501-506.
- [8] 应皆荣, 张国昀, 姜长印, 等. 功能材料, 2001, **32**: 234-236.
- [9] Kawakita J, Miuea T, Kishi T. *Solid State Ionics*, 1999, **120**: 109-116.

## Synthesis and Electrochemical Performance of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ as Cathode Material for Lithium Secondary Batteries

GAO Jian, JIANG Chang-Yin, YING Jie-Rong, WAN Chun-Rong

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

**Abstract:** A novel technique was studied to prepare  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  as cathode material for lithium secondary batteries.  $\text{V}_2\text{O}_5$  sol was prepared via a "quencher" method by  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  as raw material. Then it was mixed with  $\text{LiOH}$  solution. The spherical precursor was obtained by a spray drying method. The  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  powders were synthesized by sintering the spherical precursor. DTA/TGA were employed to analyze the precursor. The investigation of XRD, SEM and the determination of the electrochemical properties show the particles obtained by sintering at  $350^\circ\text{C}$  for 24h are fine, spherical, narrowly distributed and well crystallized. The resultant material also has excellent electrochemical properties with an initial discharge specific capacity of  $378\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , and the discharge specific capacity of the 10th cycle is  $312\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .

**Key words** lithium secondary battery;  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ; quencher; spherical