

文章编号: 1000-324X(2002)06-1163-04

## 钒酸锂化合物的制备和性能

刘国强, 曾潮流, 杨 柯

(中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

**摘 要:** 采用一种新的方法合成  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  化合物, 以  $\text{LiOH}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  为反应物质, 先合成出含有 Li 和 V 的反应前驱物质, 再用焙烧的方法生成最终产物. X 射线试验结果发现, 产物在 (100) 方向上的衍射峰强度与用传统方法得到的产物相比明显降低. 充放电结果显示, 当电流为  $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$  时, 在  $1.8\sim 4.0\text{V}$  区间内, 产物的首次放电比容量达到  $264\text{mAh}/\text{g}$ , 循环 15 次后仍能达到  $249\text{mAh}/\text{g}$ .

**关 键 词:** 锂蓄电池; 钒酸锂化合物; 合成; 电化学性能

**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A

### 1 引言

钒酸锂化合物  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  作为锂离子蓄电池的正极材料, 已经有 20 多年的研究历史, 与其它正极材料相比, 它具有比容量高、循环寿命长等优点.  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的结构特点是,  $\text{Li}^+$  离子占据着  $\text{V}_3\text{O}_8^-$  组成的层间八面体的位置, 它们之间以离子键紧密相连, 过量的  $\text{Li}^+$  可以占据层间四面体的位置, 这种层状结构和层间的空位使得  $\text{Li}^+$  离子能在其中快速扩散 (扩散系数为  $10^{-12} \sim 10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$ ), 因而适合锂的嵌入和脱出<sup>[1]</sup>. 理论上每摩尔  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  可嵌入 3mol 以上的锂离子, 相应的比容量高于  $285\text{mAh}/\text{g}$ .

钒酸锂  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  传统的制备方法是将  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  按比例混合, 在  $680^\circ\text{C}$  高温下反应生成, 用这种方法得到的  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  比容量只有  $180\text{mAh}/\text{g}$ <sup>[2]</sup>. 这种合成方法还有许多缺点, 如反应需要的时间较长; 在高温条件下, 锂与钒的挥发程度不同, 使锂和钒的比例难以控制在所期望的计量值以及钒对器皿有严重腐蚀等. 为了提高  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的电化学性能, 人们提出了许多改进方法, 如高效研磨、超声处理、水热技术和在层间插入  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  无机小分子等<sup>[3~6]</sup>, Dai 等人还提出了利用液相反应, 在低温条件下制备  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的方法<sup>[7]</sup>. 本文采用一条新的合成路线制备  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , 以  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiOH}$  和  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  为反应物质, 通过液相反应, 先制备出含有 Li 和 V 的前驱体, 再将该前驱体焙烧成最终产物  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ . 还利用充放电试验和 X 射线技术检测了产物的电化学性能和结构特点.

### 2 试验

#### 2.1 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 的合成

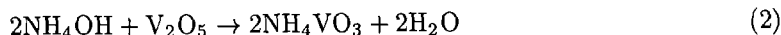
按计量比称好  $\text{LiOH}$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{Li}:\text{V}=1:3$ , 摩尔比), 先将  $\text{LiOH}$  溶于一定量的去离子水中, 缓慢加入  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 并不断搅拌. 这时一部分  $\text{LiOH}$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  反应, 还有一些  $\text{V}_2\text{O}_5$  不溶于水, 反应式为:

收稿日期: 2001-09-21, 收到修改稿日期: 2001-11-07

作者简介: 刘国强 (1966-), 男, 博士研究生.



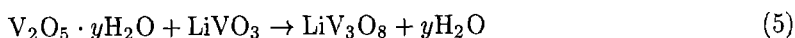
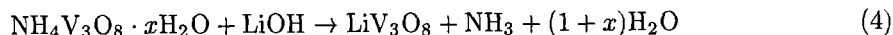
缓慢加入氨水至  $\text{V}_2\text{O}_5$  完全溶解, 溶液的 pH 值为 8.4,



将得到的溶液放在  $80^\circ\text{C}$  水浴中蒸发掉水份, 得到含有 Li 和 V 的反应前驱体, 包括  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiVO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 其中生成  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的反应式可以写为:



将此前驱体在空气环境中加热至  $450^\circ\text{C}$ , 保温 10h, 得到最终反应产物.



## 2.2 性能测试

将反应前驱体在  $120^\circ\text{C}$  温度下干燥处理 2h, 然后进行热重分析, 升温速度为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

采用日本理学 D/max-RB 型 X 光衍射仪进行物相分析, 辐射源为  $\text{CuK}\alpha$ , 扫描角度为  $10 \sim 90^\circ$ , 扫描速率为  $4^\circ/\text{min}$ .

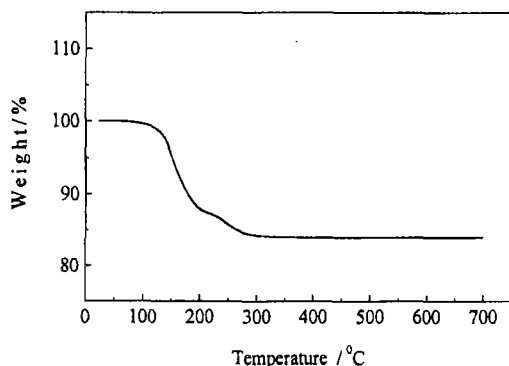
将产物 (85%, 重量比) 与碳黑 (10%)、粘合剂 PVDF (5%) 混合均匀, 涂在镍网上, 导电面积为  $1\text{cm}^2$ , 在 20MPa 的压力下压制成正极. 再以锂片作为负极、聚丙烯薄膜为隔膜, 1M  $\text{LiPF}_6$  与体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯 (EC) 和二甲基碳酸酯 (DMC) 混合溶液为电解液, 组装成  $\text{Li}/\text{LiPF}_6\text{-EC+DEC}/\text{LiV}_3\text{O}_8$  模拟电池, 测试材料的充放电性能. 充放电电流为  $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ , 充放电范围为 1.8~4.0 V.

## 3 结果和讨论

图 1 为 TGA 试验结果, 从图中可以看到, 当温度达到  $130^\circ\text{C}$  时, 失重开始发生, 至  $320^\circ\text{C}$ , 失重停止, 在这段温度区间内, 失重量为 17.1%. 失重的原因有两个, 其一为反应生成  $\text{NH}_3$ , 另一个为  $\text{H}_2\text{O}$  嵌入  $\text{V}_3\text{O}_8$  层间, 在比较高的温度下会失去. 从图中还可以看到, 失重分为两个阶段, 第一个阶段为  $130 \sim 230^\circ\text{C}$ , 失重量为 13.7%, 主要原因是生成了  $\text{NH}_3$ , 第二个阶段为  $230 \sim 320^\circ\text{C}$ , 失重量为 3.4%, 主要原因是  $\text{V}_3\text{O}_8$  层间的水脱出.

图 2 是用传统方法和用新方法得到的产物的 X 射线衍射图谱, 从图中可以看到, 它们在 (100) 方向上的峰的强度是不同的. 用传统方法得到的产物, 在大约  $14^\circ$  衍射角处的 (100) 峰强度很高, 而在用新方法得到的产物, 它的特征峰强度降低, (100) 峰的强度降得更多. 这是因为在高温下得到的产物的结晶度高、晶粒大, 而在低温下得到的产物的结晶度较低、晶粒较小. 对于上面的结果, Dai 等人还提出了另外一种解释, 他们认为高温下得到的产物在做 X 射线衍射前需要研磨, 结果晶体方向改变<sup>[7]</sup>.

图 3 是  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的首次放电和充电试验结果. 从图中可以看到,  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的开路电位是 3.20V. 放电刚开始时, 电位降低得很快, 这是一个由非稳态扩散引起的极化过程. 当电位降至 2.95V 时, 电位变化缓慢, 表明这是一个  $\text{Li}^+$  嵌入阴极的过程. 当电位降至 2.10V 时, 电位再次发生陡降, 这是由于电极反应速度降低而引起的极化过程<sup>[8]</sup>. 在 2.95~2.10V 之间, 放电曲线上出现两个拐点, 这种现象的出现有两个原因, 一个是在嵌锂的过程中阴极材料发生了相变, 但是这需要做进一步的试验来证明, 另一个是在嵌锂的过程中发生了由扩散或由电极反应受阻而引起的极化. 从放电曲线上可以看到, 截止电位为 1.8V 时, 比容量为 264mAh/g. 根据公式: 比容量  $= nF/3.6M_w$ , 式中的 F 是法拉第常数, n 是嵌入阴极中的锂的数量,  $M_w$  表示  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的分子量<sup>[9]</sup>, 通过计算可以得到, 对于每个分子的  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , 放电过程中总共有 2.83 个  $\text{Li}^+$  嵌入其中, 放电后, 阴极成为  $\text{Li}_{1+2.83}\text{V}_3\text{O}_8$ .

图 1  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的 TG 图Fig. 1 TG thermogram for  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 

在随后进行的充电过程中, 开始时电位升高很快, 这是个极化过程, 因为此时电化学反应进行得缓慢. 当电位达到 2.62V 时, 曲线出现了平坦的阶段, 这是个  $\text{Li}^+$  从阴极上脱嵌出来的过程. 当电位达到 3.5V 时, 电位又开始陡升, 这是一个极化过程. 从图中还可以看到, 充电容量和放电容量基本相等, 也就是嵌入阴极材料中的  $\text{Li}^+$  量与从阴极材料中脱嵌出来的  $\text{Li}^+$  量基本相等, 这有助于保持结构的稳定.

可以根据  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的结构分析来嵌入 / 脱出锂的过程,  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的结构如图 4 所示.

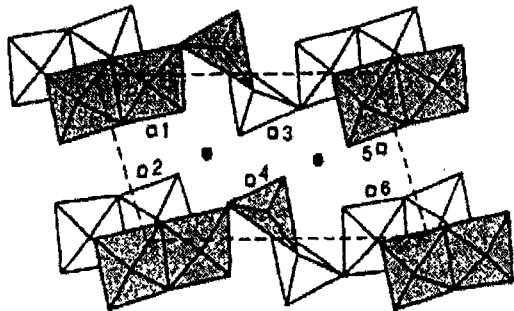
图 4  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的结构 (010 方向)

Fig. 4 Structure of  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  projected onto (010), showing both octahedra and trigonal bipyramids

• Octahedra Li; □ Tetragonal Li; The unit cell is dashed

图 4 是由 2 个  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  分子组成的一个单元晶胞, 含有 2 个八面体位置和 6 个四面体位置供  $\text{Li}^+$  离子占据,  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  分子中最先存在的  $\text{Li}^+$  占据在八面体位置, 以后嵌入

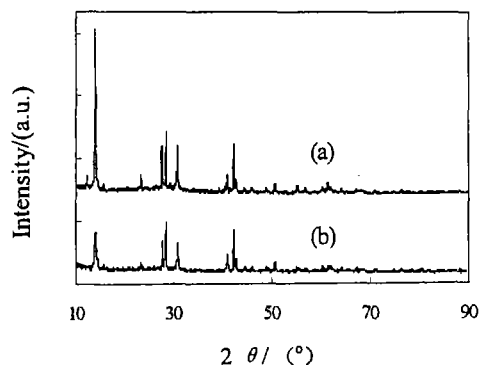


图 2 产物的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns for  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  made by different methods

(a) By traditional synthesis method; (b) By new synthesis method

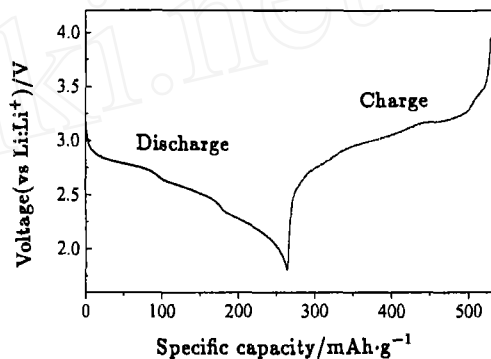
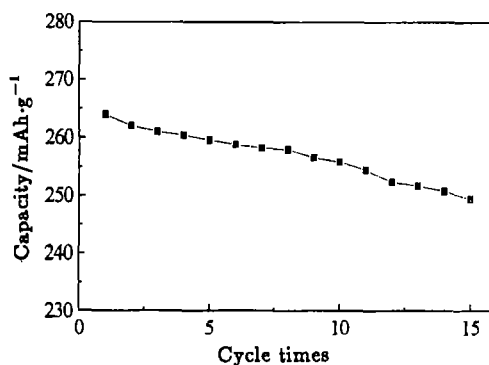
图 3  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的首次充放电曲线Fig. 3 First discharge-charge curves of  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 图 5  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  化合物的循环性能

Fig. 5 Cycle performance of the  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  compound

的  $\text{Li}^+$  离子占据四面体位置<sup>[10]</sup>. 由于这些位置之间的距离不同, 嵌入  $\text{Li}^+$  离子后, 它们之间的作用力不同, 所以, 嵌入的位置有顺序之分, 而且, 所有位置都嵌入  $\text{Li}^+$  离子后, 会造成一定的应力.

图 5 表示的是  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  晶体的循环性能, 可以看到, 其首次放电容量为 264mAh/g, 在以后的循环中容量略有减少. 第 15 次循环时容量为 249mAh/g, 容量损耗为 5.7%.

#### 4 结论

以  $\text{LiOH}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  为反应物质, 先合成出含有 Li 和 V 的反应前驱物质, 再经煅烧, 合成出  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  化合物. 这种方法操作简单, 并且与用传统方法合成出的  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  相比, 用新方法合成的  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  具有较小的晶粒和不同的晶向. 充放电试验结果显示, 这种产物在电流密度为  $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ , 充放电区间为 1.8~4.0V 范围内, 首次放电比容量达到 264mAh/g, 循环 15 次后仍能达到 249mAh/g, 容量损耗仅为 5.7%, 因此具有很好的充放电性能.

#### 参考文献

- [1] Kawakita J, Miurat, Kishit. *J. Solid State Ionics*, 1999, **7**: 689-694.
- [2] Pistoia G, Pasquali M, Wang G, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, **130**: 1225-1226.
- [3] Kumagai Naoaki, Yu Aishui. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: 830-834.
- [4] Manev V, Momchilov A, Nassalevska A, et al. *J. Power Sources*, 1995, **54**: 501-507.
- [5] Pistoia G, Pasquali M, Wang G, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**: 2365-2370.
- [6] West K, Zachau-Christiansen B, Skaarup S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 820-825.
- [7] Dai Jinxiang, Li Sam F Y, Gao Zhiqiang, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145** (9): 3057-3062.
- [8] 查全性. 电极过程动力学导论, 北京: 科学出版社, 1976. 38-46.
- [9] Desilvestro Johann, Haas Otto. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**: 5C-22C.
- [10] Pistoia G, Pasquali M, Tocci M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, **132** (2): 281-284.

### Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium Vanadium Oxide Compound

LIU Guo-Qiang, ZENG Chao-Liu, YANG Ke

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** Lithium vanadium oxide  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  used as the cathode of rechargeable lithium batteries was made by a new synthesis method, in which  $\text{LiOH}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  were used as starting reactants to produce precursor containing Li and V, and then calcining the precursor to obtain the resulting production  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ . The X-ray diffraction patterns show that the  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  compound made by this new method has a different crystalline orientation compared with that prepared by traditional synthesis methods, and the crystallinity of the former is lower. The discharge-charge test results demonstrate that the  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  compound has good discharge-charge properties, with a discharge specific capacity of 264mAh/g in the first cycle and 249mAh/g in the fifteenth cycle.

**Key words** rechargeable lithium batteries; lithium vanadium oxide; synthesis; electrochemical properties