文章编号: 1004-0609(2007)08-1286-05

甘氨酸络合制备正极材料 Li_{1+x}V₃O₈ 及其性能

鲁道荣,李枝贤

(合肥工业大学 化工学院, 合肥 230009)

摘 要:以甘氨酸为络合剂制备锂离子电池正极材料 Li_{1+x}V₃O₈。采用 XRD、SEM、DSC 和 TG-DTA 测试了 Li_{1+x}V₃O₈的结构、形貌和性质。结果表明:在420 ℃下焙烧 20 h,可以得到正极材料 Li_{1+x}V₃O₈,该材料具有良好的结晶度和热稳定性。电化学测试表明:此方法合成的 Li_{1+x}V₃O₈在室温下以 10 mA/g 的电流放电时,首次放电容量高达 360 mA·h/g,循环 30 次后容量衰减约 9.7%,循环性能良好;当放电电流从 10 mA/g 增大到 25 mA/g时,其容量损失约 50.5%。

关键词:正极材料;Li_{1+x}V₃O₈;甘氨酸;比容量;循环性能 中图分类号:TM 912.9;O 614.21 文献标识码:A

Synthesis of $Li_{1+x}V_3O_8$ as cathode material by complexing of glycin and its properties

LU Dao-rong, LI Zhi-xian

(College of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: $C_2H_5NO_2$ was used to synthesize the cathode material $Li_{1+x}V_3O_8$. The structure, morphology and characteristics of $Li_{1+x}V_3O_8$ were investigated by XRD, SEM, DSC and TG-DTA. The results show that the material $Li_{1+x}V_3O_8$ with good crystallization degree and good thermal stability is obtained at 420 °C. The electrochemistry test of $Li_{1+x}V_3O_8$ indicates that the material obtained has a discharge capacity of 360 mA·h/g at room temperature with a current of 10 mA/g, and the capacity is only decreased by 9.7% after 30 cycles, which indicates the material has a good cycle performance. The capacity is decreased by about 50.5% when the discharge current increases from 10 mA/g to 25 mA/g. **Key words:** cathode material; $Li_{1+x}V_3O_8$; glycin; specific capacity; cycle performance

具有层状结构的锂离子电池正极材料 Li_{1+x}V₃O₈, 因其比容量大、循环寿命长,具有优良的嵌锂能力, 且能克服二硫族化合物不能承受的深度放电和易受潮 等缺点,因而成为人们关注的电池正极材料之一^[1-9]。 Li_{1+x}V₃O₈是由八面体和三角双锥组成,位于八面体位 置的 Li⁺与邻近层紧紧连接^[10],在 Li_{1+x}V₃O₈ 层间有 3 个以上的锂离子可以进行可逆的嵌入与脱嵌,且八面 体位置上的 Li⁺从一个四面体位置跃迁到其它四面体 时不受阻碍^[11]。为了改善其化学性能,人们对此做了 大量的研究工作,如:高效研磨、水热技术、快速冷 却、超声处理和掺杂无机物小分子[12]等。

目前有关用溶胶凝胶法制备正极材料 Li_{1+x}V₃O₈ 的报道,大多数是以柠檬酸作为络合剂,从反应开始 到形成凝胶、干燥、以及焙烧等过程,需要较长时间。 本文作者以甘氨酸为络合剂,采用一种简单的合成方 法制备正极材料 Li_{1+x}V₃O₈,此方法至今尚未见报道。 与传统的溶胶凝胶法用柠檬酸为络合剂^[13]相比,此方 法不但缩短了反应时间,简化了反应流程,而且所制备 的粉体 Li_{1+x}V₃O₈ 可以提高电池的比容量和循环性能。

收稿日期: 2006-09-20; 修订日期: 2007-06-15

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金研究资助项目(050601D2); 合肥工业大学创新基金资助项目(XS0635)

通讯作者:鲁道荣,教授;电话: 0551-2901451; E-mail: ldr897@sohu.com

1287

$Li_{1+x}V_3O_8$

1 实验

1.1 材料制备

按 n(Li):n(V)=1.05:3.0, n(V):n(C₂H₅NO₂)=1.0:1.5 准确称取一定量的 LiOH、NH₄VO₃和 C₂H₅NO₂,将其 混合后溶于去离子水中,在磁力搅拌器上加热搅拌适 当时间,待形成均一体系后,将该混合溶液倒入干净 的瓷坩埚内,在万用电热炉上控温加热,待水蒸干后, 得到前驱体。将前驱体研磨后置于箱式电阻炉内,分 别以 320、420和 520 ℃的温度焙烧 20 h,自然冷却 后即可得到具有手感细腻和流动性良好的粉体。

1.2 材料表征

采用日本理学公司 D/Max-rB 型 X 射线衍射仪测 试样品 Li_{1+x}V₃O₈的结构,采用 Cu K_a, λ =0.154 1 nm, 管压 40.0 kV,管电流 0.100 A,扫描速率 6(°)/min,扫 描范围 10°~80°;采用 DSC821e(METTLER TOLEDO, Germany)测试材料形成过程中的焓变,采用 DTG-60H (Shimadzu, Japan)测试材料的热稳定性;采用荷兰 XT30 ESEM-TMP 扫描电镜测试材料的形貌;在 5 V、 5 mA 的充放电仪(深圳新威尔电子有限公司制造)上 测试材料的电化学性能。

1.3 正极制备与电池组装

按质量比 80:15:5 分别称取 Li_{1+x}V₃O₈样品、乙炔 黑、聚偏氟乙烯于小烧杯中,搅拌均匀,滴入一定量 的 N-甲基吡咯烷酮,调匀后涂在铝箔上,80 ℃真空 干燥 3 h 后,再用压片机压制成型作为正极,锂片为 负极,隔膜采用 Celguard2300,电解液为 1 mol/dm³ LiPF₆/EC+DMC(体积比为 1:1)溶液,在充满氩气的干 燥手套箱内组装成纽扣电池。电池的性能测试采用恒 电流充放电法,充放电电压范围为 2.00~4.20 V。

2 结果与讨论

2.1 DSC 测试

图1所示为前驱体的DSC曲线。从图中可以看出, 当温度升高到90℃左右时有一较强的吸热峰,这是因 为凝胶前驱体中残留的水分失去;当继续升温至 315℃左右时,DSC曲线上又出现另外一个吸热峰, 其原因可能是在该温度下前驱体形成晶相;在315℃ 以后,DSC曲线中没有出现其它峰,表明正极材料



Fig.1 DSC curve of precursor

的晶相生成逐渐完成,没有出现其他晶相。

2.2 XRD 测试

根据前驱体的 DSC 测试,选定焙烧温度分别为 320、420 和 520℃,考察温度对正极材料 Li_{1+x}V₃O₈ 的晶体结构的影响,测试结果如图 2 所示。由图可知, 在 420 ℃与 520 ℃时,位于 13.86°的(100)晶面的衍射 峰强度明显高于 28.53°处的(202)晶面,表明较高温有 利于(100)晶面的生长,而(a)中(100)晶面的衍射峰强度 却低于(202)晶面的,可能是(100)晶面在较低温度时 的生长没有(202)晶面有利。由(b)和(c)还可以看出, 随着温度的升高,晶面择优取向(100)的衍射峰强度增 加,当衍射峰强度越高时,样品的结晶度越高,这使 得晶体中提供的 Li⁺嵌入与脱嵌的通道变长,而 Li⁺的 嵌入是一个扩散过程,对于长的扩散通道,会增加 Li⁺ 离子的嵌入时间,反而导致容量降低^[14];而结晶度过 低时,扩散通道会大量减少,不利于 Li⁺的嵌入。因此,





Fig.2 XRD patterns of Li_{1+x}V₃O₈ obtained at different

calcinating temperatures 前驱体的较适宜焙烧温度为 420 ℃。

2.3 热稳定性分析

在进行电化学嵌入时,嵌入反应体系必须具备一定的特殊结构,即主体晶格的结构骨架应当稳定,在嵌入与脱嵌反应过程中基本不发生变化。由于锂离子电池在充放电过程中会产生一定的热量,可能会对其结构产生一定的影响,使得 Li⁺的嵌入受阻,因而将420℃焙烧后的 Li_{1+x}V₃O₈样品进行 TG-DTA 测试,考察材料的热稳定性,结果如图 3 所示。从图中可以看出,TG 曲线变化很小,从开始到温度升高至 600 ℃,样品质量损失仅 2.4%,说明该材料具有良好的热稳定性。DTA 曲线上对应于 600 ℃时有一个吸热峰,这可能是因为在 600 ℃时 Li_{1+x}V₃O₈样品有少部分开始熔化。



图 3 经 420 ℃焙烧后 Li_{1+x}V₃O₈的 TG-DTA 曲线 Fig.3 TG-DTA curves of Li_{1+x}V₃O₈ obtained at 420 ℃

2.4 SEM 测试

图 4 所示为由不同焙烧温度制备的正极材料 Li_{1+x}V₃O₈的 SEM 像。由图 4(a)可以发现在 320 ℃时, 样品颗粒中有部分小孔,可能是低温时材料没有很好 地结晶成形所致,这与 XRD 的测试结果相同。从图 4(b)和 4(c)可以看出,随着温度的升高,样品结晶越来 越完善,但样品的粒径也随着温度的升高而增大,不 利于 Li⁺的扩散,这是因为样品的粒径较小时,样品的 表面积较大,且扩散通道较短,因而有利于更多的 Li⁺ 进行扩散。因此理想的温度应控制为 420 ℃。

2.5 Li_{1+x} V₃O₈材料的电化学性能测试

图 5 所示为不同焙烧温度下制备的正极材料 Li_{1+x}V₃O₈在室温下以 10 mA/g 的电流放电的首次放电 曲线。放电时 Li⁺首先从液相扩散至电极表面,接着在 固/液界面处转移进入固相,最后在固相中进行扩散。



当有电流通过时,将产生极化,随着正极电极电势的

图 4 不同焙烧温度下制备的 Li_{1+x}V₃O₈ 的 SEM 像 **Fig.4** SEM images of Li_{1+x}V₃O₈ obtained at different calcinating temperatures: (a): 320 ℃; (b): 420 ℃; (c): 520 ℃

负移,来自外电路的电子进入嵌入化合物 Li_{1+x}V₃O₈ 中未充满的导带,导致部分金属离子的化合价降低, 并引起周围阴离子负电荷过剩,电解质中的 Li⁺遂迁入 主体晶格中阴离子附近的空位^[15]。从图中可以看出, 放电曲线出现 2 个电压平台,一个电压平台在 2.8 V 左右,一个电压平台在 2.5 V 左右。经 420 ℃焙烧的 正极材料 Li_{1+x}V₃O₈ 的 2 个放电电压平台较长,因而其 比容量较大,约为 360 mA·h/g。经过 320 ℃焙烧的 Li_{1+x}V₃O₈ 的 2 个放电电压平台长度较 420 ℃的短,其 比容量次之,约为 340 mA·h/g。而在 520 ℃焙烧的 Li_{1+x}V₃O₈ 的 2 个放电电压平台长度最短,其比容量最 小,约为300 mA·h/g。这可能是由于520 ℃焙烧的样



Fig.5 Effect of calcinating temperatures on first discharge capacity of $Li_{1+x}V_3O_8$

品的结晶度较高,具有较长的扩散通道,增加了 Li⁺ 的嵌入时间,不利于 Li⁺的扩散,因而比容量相对较 低^[16]。在 320 ℃焙烧后的样品 a,由于其晶相不很完 善,因而比容量不如 420 ℃的样品 b。

图 6 所示为焙烧温度为 420 ℃的正极材料 Li_{1+x}V₃O₈ 组装成电池,在不同电流密度下的放电曲 线。可以看出,随着放电电流密度的增加,容量逐渐 减少。这是因为当放电倍率增大时,电池产生浓差极 化和电化学极化,导致放电困难,因此容量降低。当 放电电流从 10 mA/g 增加到 25 mA/g 时,比容量从 360 mA·h/g 减少至 178 mA·h/g,容量损失率约为 50.5%。





将不同焙烧温度得到的正极材料 Li_{1+x}V₃O₈ 组装 成电池进行循环性能测试(见图 7)。由图 7 可知,当以 10 mA/g 的恒电流放电时,420 ℃焙烧得到的正极材料 首次容量为 360 mA·h/g,经 30 次循环后电池的容量衰 减约 9.7%,低于 320 ℃和 520 ℃焙烧得到的正极材料 的容量衰减率(分别为 12.3%和 13.1%),说明以甘氨酸 为络合剂在 420 ℃焙烧后制备的 Li_{1+x}V₃O₈ 具有较好的循环性能。Jin 等^[5]认为造成循环容量衰减的原因可能是在放电过程中产生新相 Li₄V₃O₈,降低了 Li⁺的嵌入速率,减缓了相转变,在 Li₄V₃O₈相和 LiV₃O₈相间的不完全可逆相变将导致容量减少。



图 7 不同焙烧温度制备的正极材料 Li_{1+x}V₃O₈ 的循环性能 **Fig.7** Cycle performance of Li_{1+x}V₃O₈ prepared at different calcinating temperatures

3 结论

1) 以甘氨酸为络合剂,制备正极材料 Li_{1+x}V₃O₈, 与传统的溶胶凝胶法中以柠檬酸为络合剂相比,该法 简化了反应流程,缩短了反应时间,所得产物粉体细 腻,热稳定性高,具有良好的循环性能,且提高了电 池的比容量。

2) 420 ℃为最佳焙烧温度,该温度下焙烧的正极 材料 Li_{1+x}V₃O₈ 结晶度适中,容量较大,以 10 mA/g 电 流放电时,初始容量为 360 mA·h/g; 30 次循环后容量 衰减为 9.7%。

3) 该方法投资较少,有利于工业化生产。

REFERENCES

- Jouanneau S, Verbaere A, Guyomard D. A combined X-ray and neutron rietveld study of the chemically lithiated electrode materials Li_{2.7}V₃O₈ and Li_{4.8}V₃O₈[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005(178): 22–27.
- [2] GAO Jian, JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong. Preparation and characterization of spherical Li_{1+x}V₃O₈ cathode material for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2004(125): 90–94.
- [3] Kawakita J, Mori H, Miura T, Kishi T. Formation process and

- [4] LIU En-hui, LI Xin-hai, HOU Zhao-hui, HE Ze-qiang, DENG Ling-feng. Chemical diffusion behaviors of lithium-ion in the LiV₃O₈ prepared by wet method reaction[J]. Wuli Huaxue Xuebao, 2004, 20(4): 377–381.
- [5] Jin K, Takashi M, Tomiya K. Lithium insertion and extraction kinetics of Li_{1+x}V₃O₈[J]. J Power Sources, 1999, 83: 79–83.
- [6] 刘国强,曾潮流,徐 宁,高 虹,杨 柯. 锂蓄电池正极材 料 LiV₃O₈的合成和充放电性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 70-73.

LIU Guo-qiang, ZENG Chao-liu, XU Ning, GAO Hong, YANG Ke. Synthesis and electrochemical properties of LiV_3O_8 as cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 70–73.

- [7] 刘素琴,黄可龙. 锂离子二次电池正极材料 Li_{1+x}V₃O₈ 热处理
 [J]. 矿冶工程, 1999, 19(3): 61-65.
 LIU Su-qin, HUANG Ke-long. Heat treatment of Li_{1+x}V₃O₈ as a cathode material for secondary lithium ion batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1999, 19(3): 61-65.
- [8] LIU Ping, ZHANG Ji-guang, John A. Turner, potassium manganese-vanadium oxide cathodes prepared by hydrothermal synthesis[J]. Journal of Power Sources, 2001(92): 204–211.
- [9] Benedek R, Thackeray M M, Yang L H. First-principles calculation of atomic structure and electrochemical potential of Li_{1+x}V₃O₈[J]. Journal of Power Sources, 1999(81/82): 487–490.

- [11] Pistoia G, Panero S, Tocci M, Moshtev R V, Manev V. Solid solutions Li_{1+x}V₃O₈ as cathodes for high rate secondary Li batteries[J]. Solid State Ionics, 1984, 13(4): 311–318.
- [12] 刘恩辉,李新海,何则强,侯朝辉,邓凌峰. Ag⁺掺杂锂钒氧化 物的合成及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 809-814.

LIU En-hui, LI Xin-hai, HE Ze-qiang, HOU Zhao-hui, DENG Ling-feng. Synthesis and electrochemical performance of Ag⁺ doped lithium vanadium oxide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 809–814.

[13] 刘建睿,王 猛,尹大川,黄卫东. 锂离子电池正极材料 LiV₃O₈ 的低温合成与研究[J]. 无机材料学报, 2002, 17(3): 617-620.

LIU Jian-rui, WANG Meng, YIN Da-chuan, HUANG Wei-dong. Low-temperature synthesis of LiV_3O_8 as cathode material for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(3): 617–620.

- [14] 张华香,童庆松,林素英,陈前火. 锂钒氧化物的合成及电化 学性能的表征[J]. 无机盐工业,2004,36(3):26-28.
 ZHANG Hua-xiang, TONG Qing-song, LIN Su-ying, CHEN Qian-huo. Synthesis and electrochemical performance of Li_{1+x}V₃O₈[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2004, 36(3): 26-28.
- [15] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 402-410.
 CHA Quan-xing. Introduction to kinetics of electrode
- process[M]. Beijing: Science Press, 2002: 402-410. [16] LIU Guo-qiang, ZENG Chao-liu, YANG Ke. Study on the synthesis and properties of Li_{1+x}V₃O₈ rechargeable lithium batteries cathode[J]. Electrochemica Acta, 2002(47): 3239-3243. (编辑 李向群)

2007年8月