

热电池用锂钒氧化物正极材料的放电模式

李志友, 曹笃盟, 周科朝

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 合成 V_2O_5 - V_2O_3 - Li_2O 体系的 3 种化合物 LiV_3O_8 、 γ - LiV_2O_5 和 VO_2 , 并以其作为热电池正极活性物质、锂硼合金为负极、 $LiCl$ - KCl 为电解质进行 500 °C、100 mA/cm² 的放电实验, 研究该正极活性物质在放电中的物相转变过程, 同时对 V_2O_5 、 β - $Li_{0.3}V_2O_5$ 、 V_nO_{2n+1} 和 V_nO_{2n-1} 的放电反应进行分析。结果表明, LiV_3O_8 、 γ - LiV_2O_5 和 VO_2 均进行分解式放电反应, 生成 LiV_2O_5 、 Li_3VO_4 、 V_2O_3 和 $LiVO_2$ 等物相。分析认为 V_2O_5 和 β - $Li_{0.3}V_2O_5$ 可能出现嵌入反应直至转变为 γ - LiV_2O_5 , 再由 γ - LiV_2O_5 进行放电, V_nO_{2n+1} 和 V_nO_{2n-1} 放电最终也将生成 Li_3VO_4 和 V_2O_3 。 γ - LiV_2O_5 和 VO_2 放电过程中 V^{4+} 歧化反应产生 Li_3VO_4 相和 V_2O_3 相, Li_3VO_4 相较差的电子导电性使正极材料失去快速放电能力。

关键词: 钒氧化物; 锂钒氧化物; 正极; 热电池

中图分类号: TM 911.1

文献标识码: A

Discharge mechanisms of vanadium-lithium oxide cathodes for thermal cell

LI Zhi-you, CAO Du-meng, ZHOU Ke-chao

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Thermal battery potential cathode materials, LiV_3O_8 , γ - LiV_2O_5 and VO_2 , were synthesized and discharged at a current density of 100 mA/cm², with an anode of Li-B alloy and electrolyte of $LiCl$ - KCl eutectic molten salt at 500 °C. The attention was paid to the phase evolutions to investigate the discharge characteristics of these cathode compounds in the V_2O_5 - V_2O_3 - Li_2O system at high temperature. The discharge reactions of V_2O_5 , β - $Li_{0.3}V_2O_5$, V_nO_{2n+1} and V_nO_{2n-1} were also discussed. The results indicate that LiV_3O_8 , γ - LiV_2O_5 and VO_2 all show decomposing discharge mechanism in which LiV_2O_5 , Li_3VO_4 , V_2O_3 and $LiVO_2$ gradually appear. The phase relationship is schemed for the V_2O_5 - V_2O_3 - Li_2O system to be discharged as thermal battery cathode, during which V_2O_5 and β - $Li_{0.3}V_2O_5$ may firstly turn to dischargeable γ - LiV_2O_5 through the lithium-insertion reaction, V_nO_{2n+1} and V_nO_{2n-1} are both discharged to become the mixture of Li_3VO_4 and V_2O_3 finally. Because of the disproportionate reaction of V^{4+} in γ - LiV_2O_5 and VO_2 on discharging, Li_3VO_4 and V_2O_3 are obtained. The low electron-conductivity of Li_3VO_4 may make these cathode materials all lose the discharge ability at high current density needed for thermal battery.

Key words: vanadium oxide; lithium vanadium oxide; cathode; thermal battery

高价钒氧化物作为常温锂二次电池和锂离子电池的潜在正极材料一度颇受关注, 代表性的化合物有 V_2O_5 、 LiV_3O_8 、 V_6O_{13} 、 γ - LiV_2O_5 和 $VO_2(B)$ 等。其充

放电过程为 Li^+ 的嵌入/脱嵌反应, 充放电过程中基体的晶体结构没有或很少发生大的变化, 只进行“局部规整反应”, 分别生成 $Li_xV_2O_5$ 、 $Li_{1+x}V_3O_8$ 、 $Li_xV_6O_{13}$ 、

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50002015)

收稿日期: 2007-04-13; 修订日期: 2007-11-04

通讯作者: 李志友, 副教授, 博士; 电话: 0731-8830464; E-mail: lizhiyou@mail.csu.edu.cn

$\text{Li}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_5$ 和 Li_xVO_2 ^[1]。随着嵌锂量的提高,有些化合物会出现一系列结构演变,如 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 依次经 ε 、 δ 和 ζ 结构,最终变为 $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ ^[2]。这些由“局部规整反应”产生的结构是亚稳态,在室温或低温下其转变通常是可逆的。但是当温度上升到一定程度,就会不可避免地出现一些歧化或不可逆的结构转变,导致结构破裂或进行扩散式分解反应。热分析研究表明,完成室温嵌锂后,除 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的结构可稳定到 700 °C 外^[3],非化学计量的 $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 在 100~150 °C (随嵌锂量的升高而降低)和 230~265 °C 之间发生不可逆转变^[4],或在 240~450 °C 之间发生多步分解反应^[5]; $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 的嵌锂产物 $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 在 350 °C、330 °C 就已经彻底分解^[2]; $\text{Li}_x\text{VO}_2(\text{B})$ 在 400 °C 以下才是稳定的^[4]。因此,要保持它们能进行非分解式嵌锂反应(从单一相变为另一相,而不是分解成两相或多相),温度必须控制在嵌锂结构的热稳定温度之下。

过渡金属的高价氧化物由于具有比目前广泛应用的二硫化物(主要是 FeS_2 和 CoS_2)更高的热稳定温度和开路电压,对它们的改性研究一直未间断过,以期开发出以锂合金为负极的热激活熔盐电池(简称热电池,工作温度为 400~600 °C)的新型正极材料。尤其针对导电性相对较好、结构可调整性强的钒基氧化物,如 $\beta\text{-Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ ^[6]、 LiV_3O_8 ^[7]、锂化氧化钒(Lithiated vanadium oxide, LVO)^[8-9]、钒氧碳(Vanadium-oxygen-carbon, VOC)^[10]及其它复合氧化物^[11]。这些材料业已表现出高的热稳定温度和工作电压,但是其放电曲线的平稳性不及二硫化物致使其可利用的有效容量较低,目前仍停留在实验室或试验阶段。研究者们多将导致放电过程中电压不稳定的主要原因归结于频繁的结构变化或嵌入式放电反应^[11]。目前对钒基氧化物的高温放电进程、结构演变规律的研究不够深入^[12],对导致有效容量低的根本因素尚待探索。

本文作者合成出 3 种成分相对简单的钒氧化物 LiV_3O_8 、 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 和 VO_2 , 将其作为热电池单体(以锂硼合金为负极)的正极活性物质,在 500 °C 进行放电实验,研究放电过程中正极活性物质的物相变化过程,以探求影响钒氧化物有效放电容量的关键因素。

1 实验

1.1 材料制备

以 NH_4VO_3 和 Li_2CO_3 为原料(均为分析纯,下同),按锂与钒摩尔比 1:1.2 进行配料,在无水乙醇介质球磨混料 8 h(桶体和磨球材质为聚四氟乙烯),干燥除去乙

醇后研磨破碎,在空气中 600 °C 煅烧 24 h 来合成 LiV_3O_8 。以 V_2O_5 、 $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料(锂与钒摩尔比 1:1),球磨混合 6~8 h,干燥除去乙醇介质后,于 600 °C 真空保持 2~4 h 来制备 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 。将 NH_4VO_3 装入刚玉坩埚,于 560 °C 真空保温 5~6 h 来获得 VO_2 。3 种样品冷至室温后,研磨至粒度小于 76 μm 。

1.2 正极放电实验

分别以 LiV_3O_8 、 VO_2 、 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 材料作为正极活性成分,混合 30%(质量分数,下同)的 LiCl-KCl 共熔盐粉末(质量比为 45:55,熔点为 352 °C),在氩气中 450 °C 保温 1 h,冷却后压制成正极片。 Li-B 合金(67%Li,厚度为 0.6~0.65 mm)为负极, LiCl-KCl 共晶熔盐(含 30%轻质 MgO)为电解质隔离层,厚度 1 mm 的钼片为集流片。在干燥空气的手套箱内(相对湿度 $\leq 2\%$)完成模拟片型单电池组装后送入两块 500 °C 恒温的金属压块间,空载 1 min 后以 100 mA/cm^2 的电流密度进行放电,利用 $X\text{-}Y$ 函数记录仪监测并记录电压—时间曲线。终止放电后快冷到室温并剥取正极部分取样进行放电后产物的物相分析。

1.3 形貌和物相分析

日本 JSM-5600LV 型扫描电镜观察放电前后样品的形貌;物相分析采用日本 Rigaku D/max2550VB⁺型 X 射线衍射仪(40 kV/300 mA,步长 0.02°,Cu 靶, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$, $10^\circ\leq 2\theta\leq 80^\circ$)进行检测。

2 结果与讨论

2.1 化合物的初始结构

合成的 3 种钒氧化物 LiV_3O_8 、 LiV_2O_5 和 VO_2 的 X 射线衍射谱和微观组织形貌分别如图 1~3 所示。由于锂源过量 20%(为了抑制低锂相的产生),合成的 LiV_3O_8 材料为轻微富锂贫氧的 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ 相(JCPDS18-0754)结构,XRD 谱中难以辨别出其他物相的存在,其形貌以 10~20 μm 的片状为主,含有少量 10 μm 以下的条状和粒状颗粒(见图 1)。 LiV_2O_5 材料亦可视为单相 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ (JCPDS18-0756)化合物,高角度区的一些低强度的 XRD 峰难以标定,它的一次颗粒以 10 μm 左右的条片状为主,表面粘附少量细小等轴颗粒,颗粒间轻微烧结(见图 2)。 VO_2 材料由金红石型 $\text{VO}_2(\text{R})$ (JCPDS44-0252)和层状结构的 $\text{VO}_2(\text{B})$ (JCPDS31-1438)两相组成,一次颗粒的形貌与 LiV_2O_5 材料相似,但尺寸较小(1 μm 左右),边角球化,颗粒间有一定程度的烧结(见图 3)。

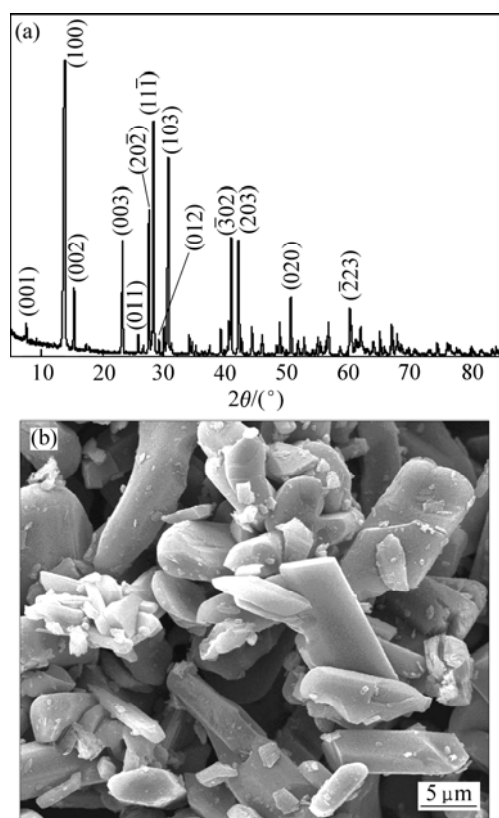
图 1 LiV_3O_8 的 XRD 谱和 SEM 照片

Fig.1 XRD pattern(a) and SEM image(b) of LiV_3O_8 obtained at 600 °C for 24 h

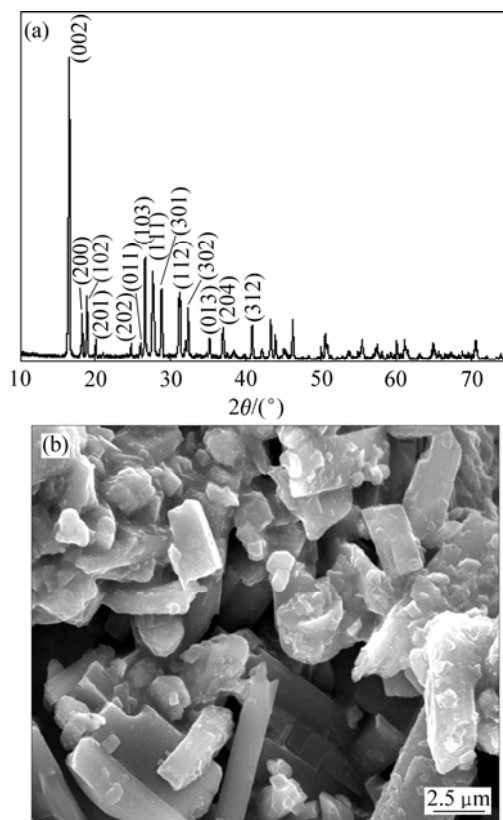
图 2 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 的 XRD 谱和 SEM 照片

Fig.2 XRD pattern(a) and SEM image(b) of $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ obtained at 600 °C for 4 h

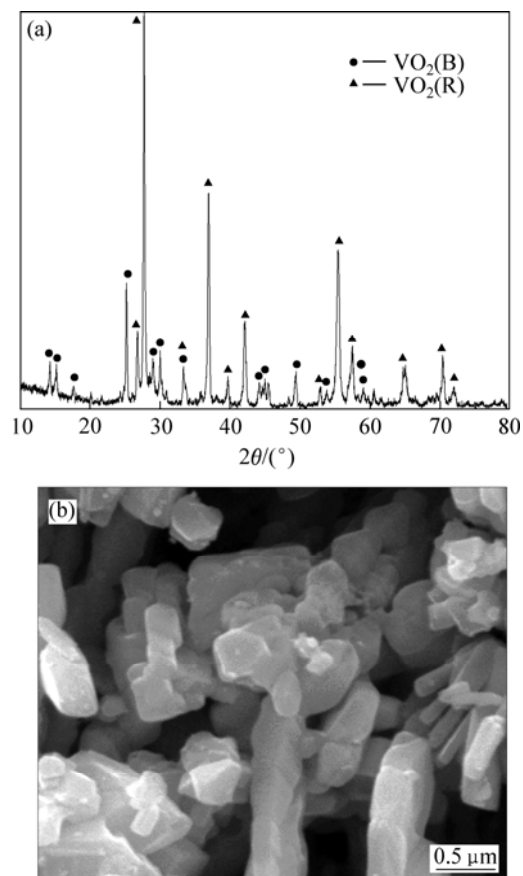
图 3 VO_2 的 XRD 谱和 SEM 照片

Fig.3 XRD pattern(a) and SEM image(b) of VO_2 powder obtained by decomposing NH_4VO_3 at 560 °C

2.2 正极放电及残留物的物相组成

2.2.1 模拟电池的放电特性

以 3 种氧化物为正极活性物质, 模拟单电池在 500 °C 温度下以电流密度 100 mA/cm^2 进行放电, 放电曲线如图 4 所示。它们的峰值放电电压均介于 2.4~2.8 V,

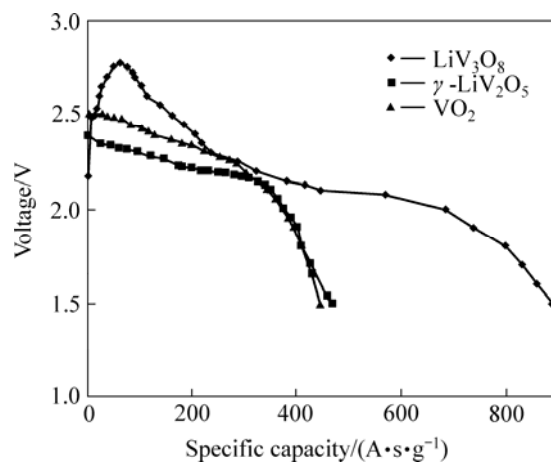


图 4 3 种化合物的放电曲线

Fig.4 Discharge curves of three compounds (100 mA/cm^2 ,

500 °C, Li-B anode, LiCl-KCl electrolyte)

远高于 FeS_2 的电压 2.0 V, 其中 LiV_3O_8 有最高的峰电压(2.8 V)和比容量; $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 的初始电压较低(2.4 V), 但经过短暂的下降后平台特征最明显。这 3 种材料放电至约 2.0 V 以前电压下降均相对平缓, 但 2.0 V 以后电压的下降速率明显加大。

2.2.2 正极残留物的物相变化

根据放电曲线特征, 分别在电压明显变化处终止放电, 并对正极残留物取样进行 XRD 物相分析。XRD 结果中出现 KCl (JCPDS41-1476)和 LiCl (JCPDS04-0664)衍射峰是因为正极片添加电解质熔盐所造成的, 而 MgO (JCPDS45-0946)则是因为剥取正极片时带入电解质隔离层所致, 其衍射峰均未在图中标出。

图 5 所示为 LiV_3O_8 活性物质放电前后的 XRD 谱。 LiV_3O_8 放电至 2.6 V 时正极中的活性物质组成主要为 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 、 Li_3VO_4 (JCPDS39-0378 或 JCPDS18-1247)和少量 LiV_3O_8 。放电至 2.0 V 和 1.4 V 时物相也均由 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 、 Li_3VO_4 和 V_2O_3 (JCPDS34-0187)组成, 其中 1.4 V 时 Li_3VO_4 的峰线有所增强, LiV_3O_8 的第一主峰完全消失, 可能含有 LiVO_3 (JCPDS32-0606)物相(其主要峰线出现在 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 或 Li_3VO_4 附近, 当重叠出现的衍射峰的相对强度有明显增强时, 才认定有其存在)。残留物中出现疑似 $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$ (JCPDS24-0906)的峰线, 这可能存在 LiV_3O_8 与电解质熔盐一起预处理时或放电过程中发生化学发应的现象。压降至 0 V 时的物相组成主要为 V_2O_3 和少量的 Li_3VO_4 , LiV_3O_8 相和 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 相则完全消失。

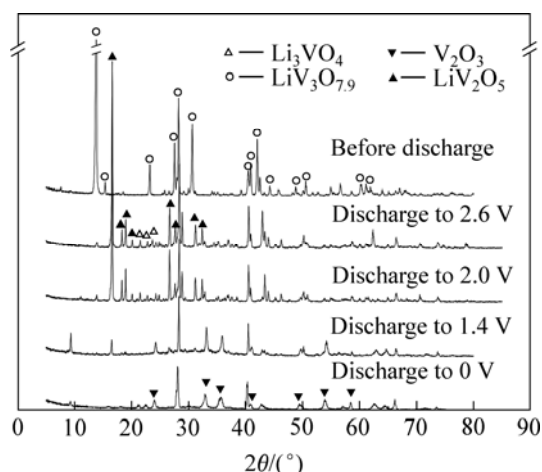


图 5 LiV_3O_8 活性物质放电前后的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of LiV_3O_8 before and after discharge

图 6 所示为 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 放电前后的 XRD 谱。放电至 2.2 V 时, 正极残留物中的物相组成主要有 Li_3VO_4 和 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$, 与放电前相比, $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 相明显减少。

至 2.0 V 时, 除了上述两种物相外, 可能还存在有 V_2O_3 相和 VOCl (JCPDS17-0110)的物质; 至 1.4 V 时 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 相基本消失, Li_3VO_4 和 V_2O_3 的衍射峰增强; 至 0 V 时, $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 相完全消失, 正极残留物的物相组成除了 LiCl 、 KCl 、 MgO 和痕量 VOCl 外, 只有 Li_3VO_4 相和 V_2O_3 相。

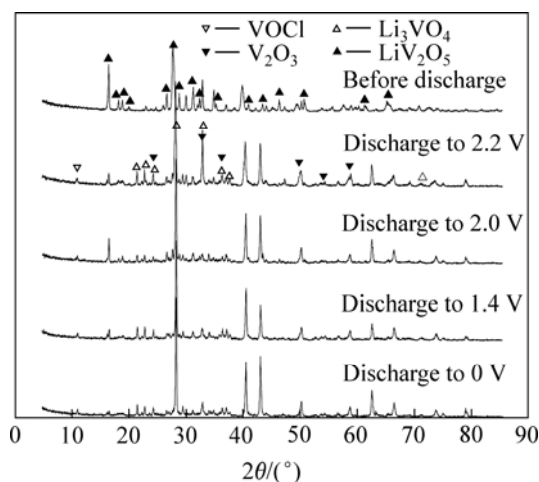


图 6 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 活性物质放电前后的 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ before and after discharge

图 7 所示为 VO_2 活性物质放电前后的 XRD 谱。 VO_2 放电至 2.3、2.0 V 时的残留物的物相均由 Li_3VO_4 和 V_2O_3 组成; 放电至 1.5 V 可能出现 LiVO_2 (JCPDS36-0040 或 47-1182)相, 与此同时 Li_3VO_4 和 V_2O_3 峰线的相对强度有所减弱。3 种物质放电残留物的物相组成如表 1 所示。

残留物的物相组成表明, $\text{V}^{5+}(\text{LiV}_3\text{O}_8)$ 、 $\text{V}^{4.5+}(\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5)$ 和 V^{4+} 的化合物在不同的放电阶段都生成 V^{5+} 或 $\text{V}^{4+/5+}$ 混价化合物和 V^{3+} 化合物, 前二者不出现单纯 V^{4+} 化合物。 VO_2 放电却出现 V^{5+} 的正钒酸锂, 钒

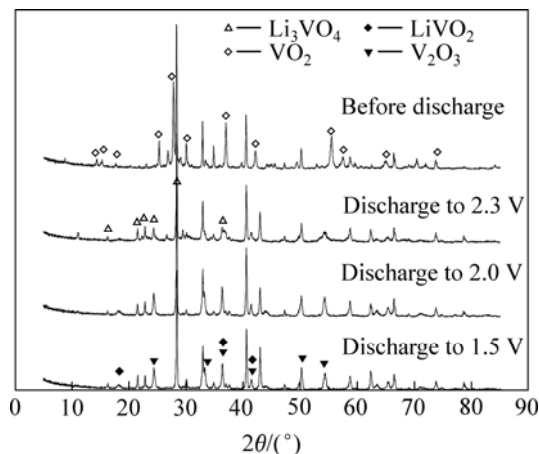


图 7 VO_2 活性物质放电前后的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of VO₂ before and after discharge**表 1** 500 °C 放电后正极残留物的物相组成**Table 1** Phase composition of positive electrodes discharge at 500 °C

Voltage/ V	LiV ₃ O ₈	γ-LiV ₂ O ₅	VO ₂
2.6	LiV ₂ O ₅ , Li ₃ VO ₄ , LiV ₃ O ₈		
2.3			Li ₃ VO ₄ , V ₂ O ₃ , VO ₂ ¹⁾
2.2		Li ₃ VO ₄ , LiV ₂ O ₅	
2.0	LiV ₂ O ₅ , Li ₃ VO ₄ V ₂ O ₃ ¹⁾	Li ₃ VO ₄ , LiV ₂ O ₅ , V ₂ O ₃ ¹⁾ VOCl ¹⁾	Li ₃ VO ₄ V ₂ O ₃
1.5			Li ₃ VO ₄ V ₂ O ₃ , LiVO ₂ ¹⁾
1.4	Li ₃ VO ₄ , LiV ₂ O ₅ V ₂ O ₃	Li ₃ VO ₄ , V ₂ O ₃ LiV ₂ O ₅	
0	V ₂ O ₃ , Li ₃ VO ₄	Li ₃ VO ₄ , V ₂ O ₃	

Arrange of phase illuminates phase content from high to low;

1) Signifies the exist indeterminacy of phases.

的价态反而上升。Rozier 等^[13]在研究 Li_xV₂O₅ (1 < x < 3) 的常温电化学特性时, 认为 γ-LiV₂O₅ 相存在上限为 x=1。当锂含量继续增加时, 由于电子浓度的升高而使 V⁴⁺ 发生歧化反应, 生成钒酸盐(其中所有的 V 都是 V⁵⁺ 态)和钒氧化物(含有 V³⁺), 而立方 ω-Li_xV₂O₅ (x=3) 实际上应是立方 Li_xVO₂ 和 Li₃VO₄ 相的混合物, 即



V⁴⁺ 的歧化反应的进行和高温下离子的扩散迁移促使原结构的破裂及新结构的形成的主要原因, 从而导致正钒酸锂或偏钒酸锂、V₂O₃ 的形核与长大, 这一过程同时伴随有锂离子和氧离子的聚集性迁移。

2.3 放电过程的物相演变规律

2.3.1 LiV₃O₈、γ-LiV₂O₅ 和 VO₂ 的放电模式

LiV₃O₈ 放电初期表现出先升高然后单调下降的放电峰包(见图 4), 加载瞬间电压骤降, 再迅速上升到峰值, 这一现象出现可能是 LiV₃O₈ 低导电性所导致的大极化降低输出电压; 极化致使局部的放电远离平衡状态, 从而产生导电性较好的新物质, 该些新物质的增多又逐步降低极化电压, 输出电压也随之升至峰值 2.8 V。随后电压的快速降低至 2.3 V 附近并出现与 γ-LiV₂O₅ 相似的平台区。XRD 结果显示该峰包区出现新相 γ-LiV₂O₅ 和 Li₃VO₄, 新相有两种不同于母相的钒氧含量比。两个新相的出现表明, 虽不能排除 LiV₃O₈

存在嵌入放电的可能, 不可质疑地发生了 LiV₃O₈ 的结构分解、基体离子的扩散迁移、新结构的重组与扩展, 即进行分解式放电反应。基于嵌锂后 Li_{1+x}V₃O₈ 结构的能够高温稳定存在^[3], 本研究又未发现其嵌入式放电的明显证据, 作者认为其高温嵌入放电模式可能只出现慢速、近似平衡放电的条件下。随着平台放电的进行, γ-LiV₂O₅ 的含量减少直至消失、Li₃VO₄ 增多, 并出现另一种物相 V₂O₃, 说明 γ-LiV₂O₅ 继续进行放电生成 Li₃VO₄ 和 V₂O₃。VO₂ 的放电生成物也为 Li₃VO₄ 和 V₂O₃。

600 °C 下 Li₂C₂O₄ 缓慢化学锂化 γ-LiV₂O₅ 的研究表明^[13], 随着钒价态的降低和锂含量的升高, γ-LiV₂O₅ 先转变为 LiVO₃ 和 V^{3+/4+} 的混价氧化物 Magneli 相 V₆O₁₁, 二者进而先后消失, 代替的是 Li₃VO₄ 和另一种 Magneli 相 V₂O₃。由于 V₆O₁₁ 中平均钒价比 V₂O₃ 高, V₆O₁₁ 可还原成低钒价态的 V₂O₃。另外, V^{4+/5+} 的混价氧化物 V₆O₁₃ 和 V₃O₇ 用 LiBr 450~600 °C 化学锂化的产物为 γ-LiV₂O₅ 和 VO₂, 也未发现 V⁴⁺ 与锂的复合氧化物^[9]。库仑滴定 LiVO₃ 结果显示^[14], 脱氧还原过程中, 部分 LiVO₃ 转变为 LiV₂O₅ 和 Li₃VO₄ 相。在改变还原条件时 LiVO₃ 和 LiV₂O₅ 可互为产物相^[13-14]。由此可见, V⁵⁺ 和 V^{4+/5+} 混价的钒氧化物、锂钒复合氧化物在电化学还原、化学锂化还原、脱氧还原时均不产生 VO₂ 与氧化锂的复合物, 锂聚集在钒价高的化合物中。因此, 研究钒氧化物、锂钒氧化物的放电模式, 必须要考虑 V₂O₅-Li₂O-V₂O₃ 体系的物相关系。高温非平衡(快速)放电时, 还需考虑新生物质的物理化学性质, 以及阴阳离子(或空位)的扩散动力学性质。

目前尚没有完整的 V₂O₅-Li₂O-V₂O₃ 三元相图, 相关物相的热力学数据也不全, 且它们的准确化学成分难以确定, 因此不能通过热力学计算来研究它们放电次序。参照 650 °C 的等温截面图^[1, 15](见图 8), LiV₃O₈、γ-LiV₂O₅ 和 VO₂ 平衡放电或低电流密度放电时, 应有 LiVO₃ 相产生与演变, 其放电反应如式(2)所示。



但是 LiVO₃ 相的出现只是热力学上的可能, 快速放电时锂的聚集、高温下钒和氧的高扩散速率抑制其产生, 致使放电残留物中均未发现 LiVO₃ 相。类似的现象同样发生在 VO₂ 平衡放电的中间产物 γ-LiV₂O₅ 相(含锂产物取而代之也是 Li₃VO₄)。LiV₃O₈、γ-LiV₂O₅ 和 VO₂ 的实际放电反应模式和理论比容量列于表 2。

2.3.2 LiVO₃ 和 Li₃VO₄ 的可能放电反应

从热力学上看, LiVO₃ 和 Li₃VO₄ 均具有较高的放

电电压(高于 2.0 V, 放电反应式见式(2)和(3))和较高的

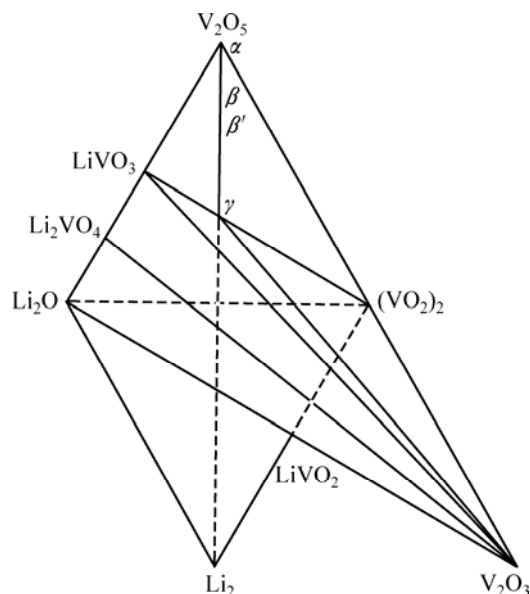


图 8 $\text{Li}_2\text{-Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$ 于 650 °C 的等温截面相图^[1, 15]

Fig.8 $\text{Li}_2\text{-Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$ phase diagram at 650 °C^[1, 15]

表 2 LiV_3O_8 、 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 和 VO_2 的热电池正极放电模式

Table 2 Discharge reactions of LiV_3O_8 , $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ and VO_2 as cathode of thermal cell

Material	Discharge reaction	Capacity/ ($\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1}$)
	$\text{LiV}_3\text{O}_8 + x\text{Li}^+ \Rightarrow \text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$	
LiV_3O_8	$3\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8 + (4-3x)\text{e} \Rightarrow 4\text{LiV}_2\text{O}_5 + \text{Li}_3\text{VO}_4$	447($x=0$)
	$5\text{LiV}_2\text{O}_5 + 7\text{Li}^+ + 7\text{e} \Rightarrow 4\text{Li}_3\text{VO}_4 + 3\text{V}_2\text{O}_3$	626
LiV_2O_5	$5\text{LiV}_2\text{O}_5 + 7\text{Li}^+ + 7\text{e} \Rightarrow 4\text{Li}_3\text{VO}_4 + 3\text{V}_2\text{O}_3$	715
VO_2	$5\text{VO}_2 + 3\text{Li}^+ + 3\text{e} \Rightarrow \text{Li}_3\text{VO}_4 + 2\text{V}_2\text{O}_3$	698

比容量^[16], 而本研究中未出现 LiVO_3 相, 而且一旦正钒酸锂 Li_3VO_4 含量达到一定程度后, 便不再具有快速放电的特性(负极一直处于过量状态), 这可能与它们的物理和电化学性能、产物形貌和分布状态及其放电模式有关。



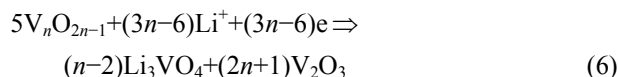
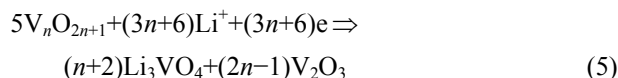
反应(2)和(3)中由 V^{5+} 中还原成 V^{3+} , 单位质量 LiVO_3 和 Li_3VO_4 的放电容量分别为 726 和 1 415 $\text{A}\cdot\text{s}/\text{g}$ 。反应式(3)中产物 Li_2O 和 V_2O_3 可进行如下复合反应:



2.3.3 其它相关化合物的放电反应分析

α 相 V_2O_5 和 $\beta\text{-Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 在相同放电条件下, 其电压曲线在 2.0 V 以前呈现出明显的两段, 其中

$\beta\text{-Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 的第二段电压下降相对缓慢^[6]。根据图 8 有理由来推测, V_2O_5 和 $\beta\text{-Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 的前期放电应以向新物相转变(嵌入反应)来实现, 即 $\alpha \rightarrow \beta$ (或 $\beta' \rightarrow \gamma$), 随后再由 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 进行分解式反应放电。对 $\text{V}^{4+/5+}$ 混价钒氧化物 $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n \geq 3$, 如 V_3O_7 , V_6O_{13}) 进行一定程度的化学热锂化还原, 它们分解成 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 和 VO_2 ^[9], $\text{V}^{4+/5+}$ 混价钒氧化物 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n \geq 3$, 如 V_6O_{11}) 将转变为钒酸锂和 V_2O_3 ^[13]。基于电化学和化学锂化还原过程中物质演变的相似性, 可以对 $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ 和 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ 放电反应进行预测, 慢速放电时出现中间相 $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$, 快速放电如下式所示:



根据上述分析, 得到 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 体系的分解式放电物相的关系(见图 9)。

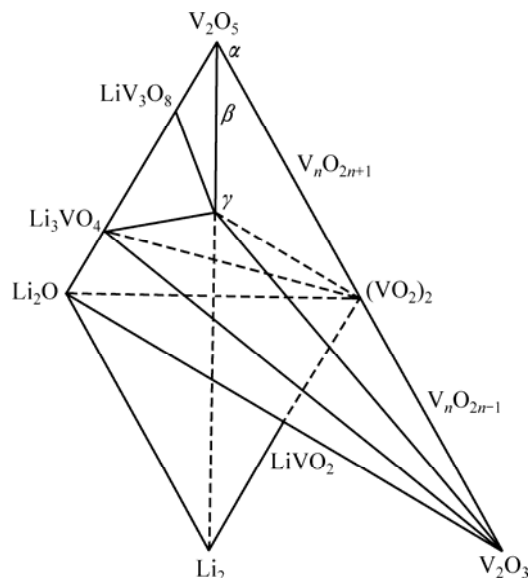


图 9 钒氧化物正极高温放电过程的物相关系

Fig.9 Phase relationship of vanadium oxides discharged at high temperature

2.3.4 放电产物 Li_3VO_4 对电极性能的影响

电导率是电极材料的一个关键指标。对热电池而言, 电子电导显得尤为重要, 因为高使役温度和熔盐电解质有利于离子的扩散, 高加载电流要求电极材料具有快速电子交换的能力。表 3 是作者收集的一些相关物质的 500 °C 的导电率。 V^{4+} 或 $\text{V}^{4+/5+}$ 混价化合物由于存在 $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+} + \text{e}$ 转变, 具有较好的电子导电性, V^{5+} 与 Li 的复合氧化物电导率相对较低。对比 3 种化

合物的放电性能可以发现, 若材料的初始状态和能进

表 3 放电过程中相关物相 500 °C 的电导率

Table 3 Conductivity of phases formed during discharge at 500 °C (S·cm⁻¹)

LiV ₃ O ₈ ^[19]	VO ₂ ^[19]	γ-LiV ₂ O ₅ ^[19]	LiVO ₃ ^[19]	Li ₃ VO ₄ ^[17]	LiVO ₂ ^[20]	V ₂ O ₃ ^[21]
0.29	44.21	3.51	1.02	4.34×10 ⁻³	1.03	30

一步放电的生成物具有高电导率,其容量输出率就高。Li₃VO₄ 虽是一种快离子导体,但电导率相对而言最低,其电子导电率更低,仅占总电导的 2%^[17-18]。由于反应(3)中由 V⁵⁺直接还原成 V³⁺,单位质量 Li₃VO₄ 的放电容量相当高,需要进行大量的电子交换和锂离子的输送。随着高电子导电率 V₂O₃ 的生成,虽改善电极的电子输送能力,但由于 Li₃VO₄ 差的电子接受能力阻碍放电反应的进行,以至于输出电压降至 0 以下。因此,对于平均价态高于+3 价的钒氧化物和锂钒复合氧化物正极材料,一旦正极放电产物完全为 Li₃VO₄ 和 V₂O₃, 热电池便失去了应具备的大电流放电能力。掺杂处理来改善钒氧化物基材料的初始态及其放电生成物的电子导电率可能是该类材料改性的有效途径,如 MoO₃ 掺杂 LiV₃O₈ 使部分钒离子表现为+4 价,可以明显提高放电电压平稳性和有效容量^[22]。

3 结论

1) V₂O₅-V₂O₃-Li₂O 体系钒氧化物作为锂合金负极热激活熔盐电池的正极活性物质快速放电时,除 V₂O₅ 和 β-Li_{0.3}V₂O₅ 可能出现嵌入反应直至转变 γ-LiV₂O₅ 外, LiV₃O₈、γ-LiV₂O₅、VO₂、V_nO_{2n+1}、V_nO_{2n-1} 等化合物呈现分解式放电反应,其基体结构发生破坏并生成两种新物质,相继出现 LiV₂O₅、Li₃VO₄、V₂O₃、LiVO₂ 等物相。

2) 由于 V⁴⁺的歧化反应产生 V⁵⁺离子,混价钒氧化物放电过程有可能出现中间相 γ-LiV₂O₅, γ-LiV₂O₅、VO₂、V_nO_{2n+1} 和 V_nO_{2n-1} 放电的最终产物为 Li₃VO₄ 和 V₂O₃。

3) 一旦正极放电产物完全为 Li₃VO₄ 和 V₂O₃, 由于 Li₃VO₄ 差的电子接受能力阻碍放电反应的进行,热电池正极材料便失去应具备的大电流放电能力。

REFERENCES

- [1] LIAW B Y, RAISTRICK I D, HUGGINS R A. Thermodynamic and structural considerations of insertion reactions in lithium vanadium bronze structures[J]. Solid State Ionics, 1991, 45(3/4): 323-328.
- [2] DELMAS C, COGNAC-AURADOU H, COCCIANTELLI J M, MENETRIER M, DOUMERC J P. The Li_xV₂O₅ system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation[J]. Solid State Ionics, 1994, 69(3/4): 257-264.
- [3] DAI J X, SAM F Y L, GAO Z Q, SIOW K S. Low-temperature synthesized LiV₃O₈ as a cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochemical Society, 1998, 145(9): 3057-3062.
- [4] MURPHY D W, CHRISTIAN P A, DISALVO F J, CARIDES J N, WASZCZAK J V. Lithium incorporation by V₆O₁₃ and related vanadium (+4, +5) oxide cathode materials[J]. J Electrochemical Society, 1981, 128(10): 2053-2060.
- [5] CHAKLANABISH N C, MAITI H S. Thermal stability of pure and lithium intercalated non-stoichiometric V₆O₁₃[J]. J Thermal Analysis, 1986, 31(6): 1243-1251.
- [6] 李志友, 黄伯云, 汤春峰, 刘志坚, 曲选辉. β-M_xV₂O₅(M=Li, Na, K)溶胶凝胶法合成及其高温阴极放电性能[J]. 功能材料, 2001, 32(2): 184-186.
- LI Zhi-you, HUANG Bai-yun, TANG Chun-feng, LIU Zhi-jian, QU Xuan-hui. Synthesis of β-M_xV₂O₅(M=Li, Na, K) by sol-gel method and their cathodically discharging behavior at high temperature[J]. J Functional Materials, 2001, 32(2): 184-186.
- [7] 李志友, 黄伯云, 汤春峰, 刘志坚, 曲选辉. LiV₃O₈ 的溶胶凝胶法合成及 500 °C 阴极放电性能[J]. 功能材料, 2001, 32(2): 181-183.
- LI Zhi-you, HUANG Bai-yun, TANG Chun-feng, LIU Zhi-jian, QU Xuan-hui. Synthesis of LiV₃O₈ by sol-gel method and its cathodical discharge behavior at 500 °C [J]. J Functional Materials, 2001, 32(2): 181-183.
- [8] CLARK A J, MCKIRDY I, RITCHIE A G. Lithiated vanadium oxides (LVO) and vanadium dioxide (VO₂) as thermal battery cathode material[C]//Attewell A, Keily T. Power Sources 15. Research and Development in Non-Mechanical Electrical Power Sources. The 19th International Power Sources Symposium. Crowborough, UK: Int. Power Sources Symposium Committee, 1995: 488.
- [9] LI Zhi-you, CAO Du-meng, ZHOU Ke-chao. Synthesis of γ-LiV₂O₅/VO₂ mixture by thermal lithiation of vanadium (+4, +5) oxides[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2007, 17(4): 720-726.
- [10] de GUIBERT A, CREPY G, BUCHEL J, et al. Thermal battery based on a new, high-voltage cathodic material[C]//International Power Sources Symposium. Proceedings of the 34th

- International Power Sources Symposium (Cat. No.90CH2863-9). New York: IEEE, 1990: 145-147.
- [11] BOLSTER M E, STANIEWICZ R J. Investigation of lithium intercalation metal oxides for thermal batteries[C]//International Power Sources Symposium. Proceedings of the 34th International Power Sources Symposium. New York: IEEE, 1990: 136-140.
- [12] 赵宝兴, 黄诚德, 董树本, 种 晋. 钒复合氧化物作热电池正极材料的可行性研究[J]. 电源技术, 2006, 130(5): 398-402.
ZHAO Bao-xing, HUANG Cheng-de, DONG Shu-ben, ZHONG Jin. Feasibility of the vanadium oxides composite (LVO) as the thermal battery's cathode material[J]. Chinese J Power Sources, 2006, 130(5): 398-402.
- [13] ROZIER P, SAVARIAULT J M, GALY J. A new interpretation of the $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ electrochemical behaviour for $1 < x < 3$ [J]. Solid State Ionics, 1997, 98(3/4): 133-144.
- [14] ITO Y, MARUYAMA T, YOSHIMURA M, SAITO Y. Interpretation of phase relations in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_4$ at 600 °C by coulometric titration[J]. J Materials Science Letters, 1989, 8(4): 456-458.
- [15] COCCIANTELLI J M, MENETRIER M, DELMAS C, DOUMERC J P, POUCHARD M, HAGENMULLER P. Electrochemical and structural characterization of lithium intercalation and deintercalation in the $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ bronze[J]. Solid State Ionics, 1992, 50(1/2): 99-105.
- [16] GUIDOTTI R A, REINHARDT F W. Screening study of mixed-transition-metal oxides for use as cathodes in thermal batteries[C]//Power Sources Conference. Proceedings of the 37th Power sources conferences. Cherry Hill, NJ: Electrochemical Society, Inc., 1996: 251-254.
- [17] MISHRA K M, LAL A K, HAQUE F Z. Ionic and electronic conductivity in some alkali vanadates[J]. Solid State Ionics, 2004, 167(1/2): 137-146.
- [18] GAUR K, PATHAK A J, LAL H B. Ionic and electronic conductivity in some simple lithium salts[J]. J Materials Science, 1988, 23(12): 4257-4262.
- [19] 曹笃盟. 热电池复合钒氧化物正极材料的合成及放电机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006.
CAO Du-meng. Synthesis and discharge mechanism of composite vanadium oxides cathode materials for thermal cell[D]. Changsha: Central South University, 2006.
- [20] TIAN W, CHISHOLM M F, KHALIFAH P G, JIN R, SALES B C, NAGLER S E, MANDRUS D. Single crystal growth and characterization of nearly stoichiometric LiVO_2 [J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39(9): 1319-1328.
- [21] GOLDSMITH A, WATERMAN T E, HIRSCHHORN H J. Handbook of thermophysical properties of solid materials, volume III- ceramics[M]. London: Pergamon Press, 1961: 441.
- [22] 曹笃盟, 李志友, 周科朝. 掺杂Mo对 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 物相和高温阴极放电性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(5): 766-770.
CAO Du-meng, LI Zhi-you, ZHOU Ke-chao. Influence of doping Mo on $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ phase and cathodical discharge behaviors at elevated temperature[J]. J Cent South Univ (Science and Technology), 2005, 36(5): 766-770.

(编辑 龙怀中)