

文章编号: 1004-0609(2004)05-0809-06

Ag⁺-掺杂锂钒氧化物的合成及其电化学性能^①

刘恩辉, 李新海, 何则强, 侯朝辉, 邓凌峰

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 报道了用 V₂O₅ 湿凝胶、Li₂CO₃ 和 Ag₂CO₃ 通过液相反应合成用于锂离子电池正极材料的 Ag⁺-LiV₃O₈。其前驱体和产品分别利用热分析(DTA-TG)、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR) 技术进行表征。其电化学性能通过恒电流充放电、循环伏安法和交流阻抗技术进行研究。实验表明, 活性材料在不同的放电倍率和 1.8~3.6 V 的电压范围内具有较高的首次放电容量; 在 0.15 C 循环 250 次后保持 180 mAh/g 的放电容量。

关键词: V₂O₅ 凝胶; Ag⁺-LiV₃O₈; 锂离子电池; 正极材料

中图分类号: TM 912.9; O 614.21

文献标识码: A

Synthesis and electrochemical performance of Ag⁺ doped lithium vanadium oxide

LIU En-hui, LI Xin-hai, HE Ze-qiang, HOU Zhao-hui, DENG Ling-feng

(School of Metallurgical Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ag⁺ doped LiV₃O₈ as a cathode material for lithium ion batteries was synthesized by solution reaction and low temperature calcination technique with V₂O₅ wet-gel, Li₂CO₃ and Ag₂CO₃ as raw materials. The precursor and product were characterized by differential thermal analysis thermogravimetry(DTA-TG), scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffraction(XRD), infrared spectroscopy(IR) measurements. Its electrochemical behavior as a cathode material for rechargeable lithium-ion batteries was studied by galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammetry, and AC impedance technique. The experiment results show that the active material Ag⁺-LiV₃O₈ has higher first discharge capacity at various rates, and it maintains a discharge capacity of 180 mAh/g at 0.15 C rate over the voltage range of 1.8 V ~ 3.6 V after 250 cycles.

Key words: V₂O₅ gel; Ag⁺-LiV₃O₈; lithium-ion batteries; cathode material

自从 1984 年 Pistoia 等^[1]提出具有层状结构的 LiV₃O₈ 能用作锂离子电池正极材料以来, 因为其比容量高、价格便宜、原材料丰富以及在空气中稳定等特点, 人们已做了大量的研究工作。LiV₃O₈ 的电化学性能, 如比容量、放电倍率特性、循环性能等强烈地受到不同制备方法的影响^[2, 3], LiV₃O₈ 的制备方法和处理工艺主要涉及快速冷冻^[4]、高效研磨^[5]、超声波处理^[6]、水热技术^[7]、溶胶-凝胶

法^[8]、高温快速冷却^[9]、Na 和 K 等一价离子取代锂离子^[10, 11]、用一价阳离子部分取代锂离子^[12]以及用无机小分子(如 NH₃、H₂O、CO₂) 插入 LiV₃O₈ 分子层间^[13]。Dai 等^[14]利用液相反应在较低温度下制备了 LiV₃O₈。这些方法对 LiV₃O₈ 的电化学性能有一定程度的改善, 但对其放电倍率特性、循环性能的改善并不明显, 并且由于这些处理需要较长的时间、昂贵的设备, 不利于工业化生产。

① 收稿日期: 2003-07-30; 修订日期: 2003-12-16

作者简介: 刘恩辉(1963-), 男, 讲师, 博士研究生。

通讯作者: 刘恩辉, 电话: 13975809319; E-mail: Liuenhui99@sina.com

为了更好地改善 LiV_3O_8 的电化学性能, 本文作者利用 V_2O_5 湿凝胶、 Li_2CO_3 和 Ag_2CO_3 通过液相反应合成了用于锂离子电池正极材料的 Ag^+ 掺杂的 LiV_3O_8 (以下称 $\text{Ag}^+-\text{LiV}_3\text{O}_8$)。该制备方法具有合成温度低、化学计量易控制、电化学性能较好等特点。利用热分析 (DTA-TG)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、红外光谱 (IR) 技术对其前驱体和产品进行表征; 其电化学性能通过组装成扣式电池的正极, 采用恒电流充放电、循环伏安法和交流阻抗技术来进行研究。

1 实验

1.1 试剂

实验试剂为 V_2O_5 (分析纯、> 99.8%)、 Li_2CO_3 (电池级、> 99.9%)、 Ag_2CO_3 (分析纯、> 99.8%) 和 H_2O_2 (分析纯、30%)。实验用水均为去离子水。

1.2 材料制备

向精确计量的 V_2O_5 粉末中加入 10% 的 H_2O_2 , 搅拌反应 2 h 形成清亮的橙色溶液; 将溶液密封在室温下静置 7 d 形成红色的 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 湿凝胶; 按 $x(\text{Li} + \text{Ag}):y(\text{V}) = 1:3$ 的比率精确称取一定量的 Li_2CO_3 和一定量的 Ag_2CO_3 加入 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 湿凝胶中, 强力搅拌反应 4 h 形成含 Ag^+ 离子的锂钒氧化物沉淀; 用离心分离得含 Ag^+ 离子的锂钒氧化物湿粉, 并将湿粉在 120 °C 下干燥 12 h 得含 Ag^+ 离子的锂钒氧化物前驱体; 前驱体在空气气氛中加热到 400 °C 保温 10 h, 随炉冷却到室温获得 $\text{Ag}^+-\text{LiV}_3\text{O}_8$ 粉末样品。

1.3 锂钒氧化物的结构表征

前驱体的热分析在 Perkin Elmer TGA75 型热分析仪上进行, 以 10 °C/min 的加热速率在空气气氛中进行; 样品的 X 射线衍射分析在日本理学 D/max-3C 型上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 靶、管压 40 kV、扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ 、扫描速率 $4^\circ/\text{min}$; 样品的形貌采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察; 样品的红外分析在 Perkin Elmer 3500 上进行。

1.4 锂钒氧化物的电化学性能

1.4.1 正极片的制备和电池组装

将样品 (80%) 与导电剂乙炔黑 (10%)、粘合剂聚偏氟乙烯 (10%) 混合, 加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 调匀, 均匀涂布在铝箔上, 烘干后裁

剪成 1 cm^2 的扣式电池的正极片; 采用金属锂片作负极、Celguard2300PE/PP/PE 三层复合膜作隔膜、1 mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC} + \text{DMC}$ (体积比 1:1) 溶液作电解液; 扣式电池的组装在充满氩气的无水无氧的手套箱内进行。

1.4.2 电池性能测试

组装好的电池在 BS9300 二次电池性能检测仪 (广州擎天公司产) 上进行恒电流充放电测试, 充放电电压范围为 1.8~3.6 V; 循环伏安曲线和交流阻抗谱在 CHI660A 型电化学工作站 (上海辰华仪器公司产) 上进行。

2 结果与讨论

2.1 锂钒氧化物的结构特征

图 1 所示为热分析测试结果, 由 TG 曲线可以看出有 3 个明显的区间: 质量损失发生在 180 °C 以下和 180~380 °C 之间的两个区间内, 这可能分别是自由水和结晶水脱出的温度范围, 质量损失分别是 6.0% 和 6.5%; 380 °C 以上为恒质量过程。由 DTA 曲线可以看出有 2 个明显的吸热峰: 180 °C 以下的弱吸热峰为自由水的脱出过程, 180~260 °C 之间的强吸热峰可能是脱出层间的结晶水需要更多的热量。

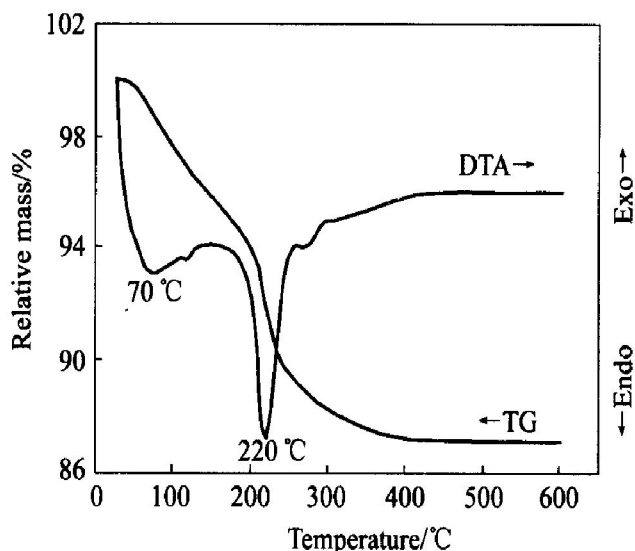


图 1 Ag^+ 掺杂锂钒氧化物前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of precursor of Ag^+ -doped oxide lithium vanadium oxide

图 2 所示为合成产品的扫描电镜像, 从图 2 的形貌可以看出为具有层状结构的粉末。这不同于高温方法合成的 LiV_3O_8 针形晶体^[9]。

图 3(a)、(b) 所示分别为合成的未掺杂和 Ag^+

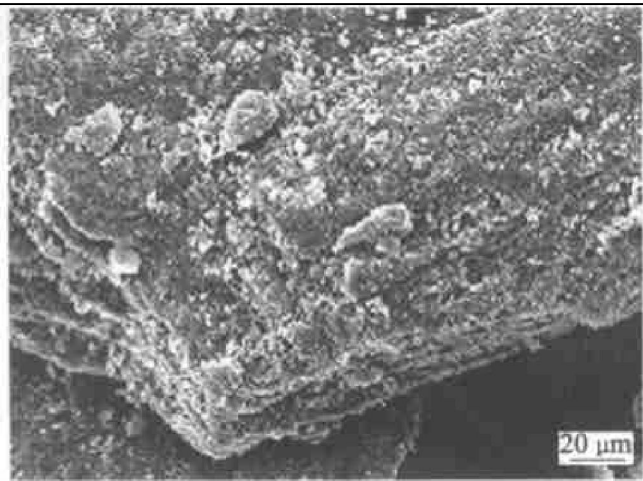
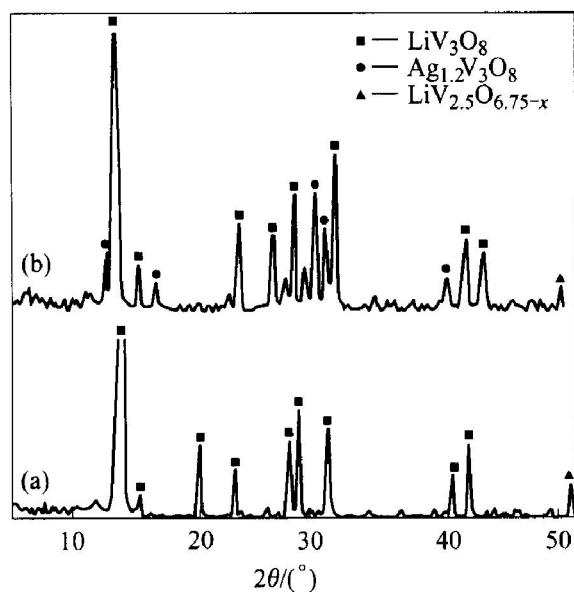
图 2 Ag^+ 掺杂锂钒氧化物样品的扫描电镜像Fig. 2 SEM image of Ag^+ -doped lithium vanadium samples

图 3 锂钒氧化物样品的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of lithium vanadium oxide powder samples
(a) —Not doped; (b) — Ag^+ -doped

离子掺杂锂钒氧化物的 X 射线衍射谱。由图 3 (a) 可以看出在 $2\theta = 13.96^\circ$ 处有很强晶相 LiV_3O_8 的特征峰(100), 其 $d_{100} = 6.338 \text{ \AA}$ 。由图 3(b) 可以看出 Ag^+ 离子存在于 $\text{Ag}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ 的晶相中, Ag^+ 离子掺杂的化合物其特征峰(100) 向小角度方向偏移, 其 $d_{100} = 6.449 \text{ \AA}$ 。这表明 Ag^+ 离子的掺杂扩大了 LiV_3O_8 结构中的层面间距离, 对于锂离子的嵌入与脱出以及改善其电流倍率性能十分有利。由此看出, 利用液相合成和低温焙烧的工艺获得了较单一的 LiV_3O_8 相, 微量 $\text{LiV}_{2.5}\text{O}_{6.75-x}$ 存在的原因可能是在较高的焙烧温度下由 LiV_3O_8 热分解而形成的缺氧体化合物。

图 4 所示为合成产物的红外分析结果。图 4(a) 中波数 957 cm^{-1} 对应 $\text{V}=\text{O}$ 键的拉伸振动模式, 746 cm^{-1} 对应 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 键的拉伸振动模式, 584 cm^{-1} 可能是由于 $\text{V}=\text{O}$ 键的弯曲振动模式而引起的^[9]。图 4(b) 对应的 3 个波数分别为 950 、 736 、 557 cm^{-1} , 均向低波数的方向偏移, 这种偏移向低波数方向增大, 分别为 7 、 10 、 24 cm^{-1} , 并且偏移随 V 、 O 原子间键能的增大而减小, 这可能是由于 Ag^+ 离子的半径比 Li^+ 离子的大, 分别为 126 、 60 pm , 而使原来成键的 V 和 O 原子间的距离拉大引起的。从图 4 中还可以看到没有其他的红外吸收峰存在, 这说明所合成的产品为较纯的化合物。

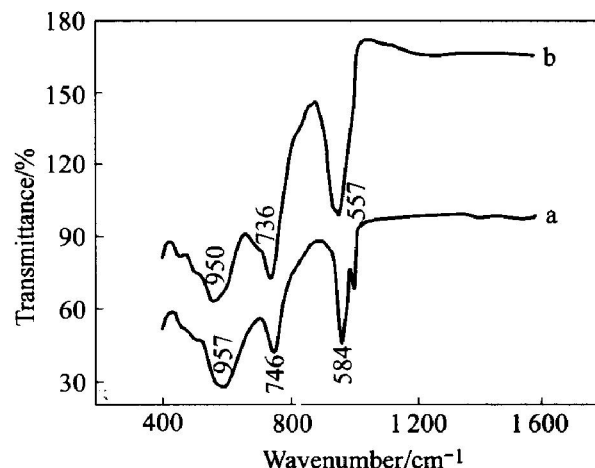


图 4 锂钒氧化物样品的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of lithium vanadium oxide samples
(a) —Not doped; (b) — Ag^+ -doped

2.2 LiV_3O_8 作锂离子电池正极材料的电化学特性

图 5 所示为所合成的 $\text{Ag}^+-\text{LiV}_3\text{O}_8$ 作锂离子电池正极在不同电流倍率下的恒流充放电曲线。从图 5 可以看出: 在几种不同充放电倍率的情况下, 其充放电效率保持在 90% 以上。这说明活性物 $\text{Ag}^+-\text{LiV}_3\text{O}_8$ 具有较好的循环可逆性和电流倍率特性。

图 6 所示为 $\text{Ag}^+-\text{LiV}_3\text{O}_8$ 的放电特性曲线, 其充放电条件为: 电流 0.05 C 、电压区间 $1.8 \sim 3.6 \text{ V}$ 。从图 6 可以看出: 首次放电比容量为 254 mAh/g , 相当于理论比容量的 91%; 第 2 次放电比容量为 237 mAh/g , 较首次衰减了 17 mAh/g ; 第 100 次放电比容量为 230 mAh/g ; 从第 2 次到第 100 次每次比容量衰减为 0.07 mAh/g 。这进一步说明活性物 $\text{Ag}^+-\text{LiV}_3\text{O}_8$ 具有较好的循环可逆性。从图 6 中还可以看出: 当放电开始时, 电位从 3.6 V 陡降到 2.9 V , 这是一个由非稳态扩散引起的极化过程; 当电位降到 2.85 V 时, 出现第 1 个放电平台 (2.8

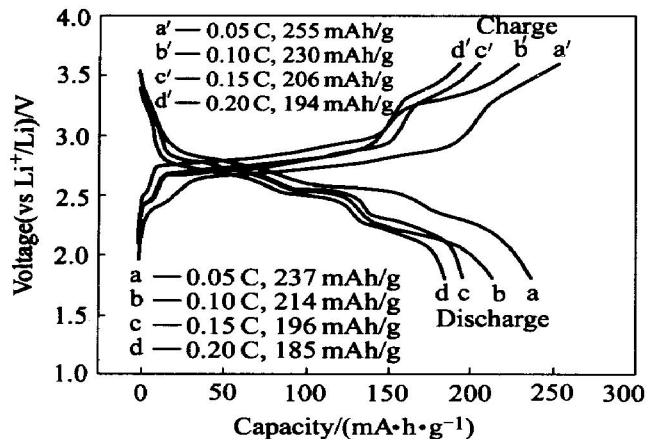


图5 Ag^+ 掺杂锂钒氧化物电极在不同倍率 1.8~3.6 V 电压范围的首次充放电曲线

Fig. 5 First charge-discharge profiles of Ag^+ -doped lithium vanadium oxide electrode at various rates over voltage range of 1.8~3.6 V

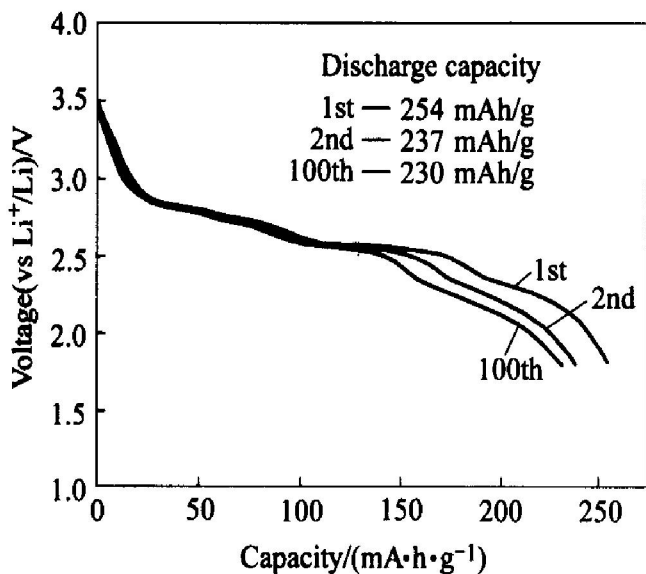


图6 Ag^+ 掺杂锂钒氧化物电极在 0.05 C 倍率 1.8~3.6 V 电压范围的放电曲线

Fig. 6 Discharge profiles of Ag^+ -doped lithium vanadium oxide electrode at 0.05 C rate over voltage range of 1.8~3.6 V

~2.6 V 范围), 2.6~2.4 V 范围出现第 2 个放电平台, 2.4~2.1 V 范围出现第 3 个放电平台, 在 2.1 V 以下, 电位再次出现陡降, 这是由于电极过程的阻抗增大、电极反应速度降低而引起的极化过程所致, 并可从阻抗谱中得到证实。根据公式: C (比容量 mAh/g) = $nF/3.6 M$, 其中 n 为嵌入的锂的数量, F 为法拉常数, M 为 LiV_3O_8 的分子质量, 按放电到 1.8 V 的截止电位、可逆比容量为 230 mAh/g 计算, 每摩尔 LiV_3O_8 分子共嵌入 2.47 mol 的 Li^+ 离子, 相当于理论比容量的 82%。

图 7 所示为 Ag^+ - LiV_3O_8 的循环寿命特性曲线, 在 0.15 C 和 1.8 V~3.6 V 的充放电条件下, 循环 250 次后仍保持有 180 mAh/g 的放电比容量。这说明活性材料 Ag^+ - LiV_3O_8 仍保持有完好的结构。

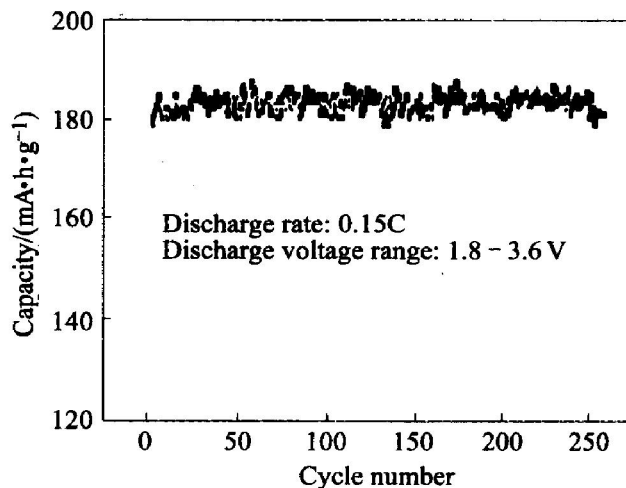


图7 Ag^+ 掺杂的锂钒氧化物电极的放电容量—循环曲线

Fig. 7 Variation of capacity with cycle number for Ag^+ -doped lithium vanadium oxide electrode at 0.15 C rate over voltage range of 1.8~3.6 V

图 8 所示为所合成的产品 Ag^+ - LiV_3O_8 作锂离子电池正极的循环伏安曲线, 其测量条件为: 室温、0.2 mV/s 的扫描速率、扫描电压区间 2.3~3.2 V。由图 8 可以看出: 放电曲线有 3 个还原峰, 对应的位置为 2.44、2.62、2.73 V, 它们分别对应 3 个主要的放电步骤; 氧化峰位置为 2.86、2.96 V, 并且表现为宽峰, 这可能是由于 Ag^+ 的掺杂引起 LiV_3O_8 的结构发生细微变化而产生的。我

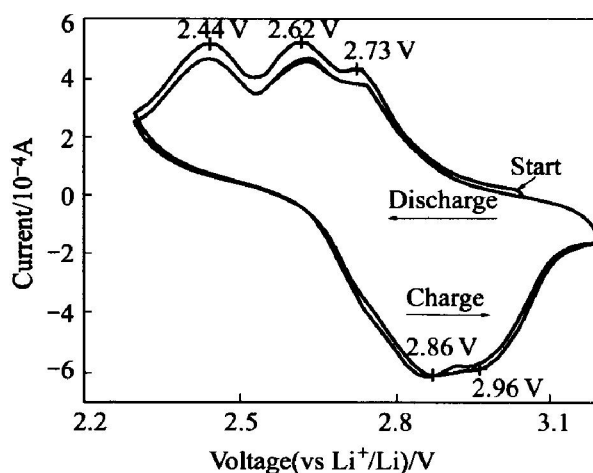


图8 Ag^+ 掺杂的锂钒氧化物电极的循环伏安曲线

Fig. 8 Cyclic voltammogram of Ag^+ -doped lithium vanadium oxide electrode at scan rate 0.2 mV/s

他们认为氧化还原峰的位置对应锂离子分别占据活性材料 $\text{Ag}^+ - \text{LiV}_3\text{O}_8$ 结构中不同的空间位置, 从循环伏安曲线也可以看出活性材料 $\text{Ag}^+ - \text{LiV}_3\text{O}_8$ 具有良好的电化学可逆性。这说明锂离子的嵌入与脱出过程中没有破坏材料的原来结构, 进一步说明其良好的循环可逆性。

图 9(a)、(b) 所示为测试电池开始状态和在 0.15 C、1.8~3.6 V 的充放电条件下、循环 250 次后的交流阻抗谱。从图 9 中可看出曲线由高频区的半圆和低频区的不同斜率的直线组成: 高频区的半圆是由于发生在电解质/氧化物电极界面的电荷传输反应引起的阻抗; 低频区不同斜率的直线是由于锂离子在氧化物电极界面的扩散引起的 Warburg 阻抗。通常电荷传输反应分为两步: 即锂离子在氧化物表面吸附和吸附的锂离子嵌入材料的结构中; 而电荷传输反应阻抗大小与吸附的锂离子嵌入 $\text{Ag}^+ - \text{LiV}_3\text{O}_8$ 不同的晶格位置有关, Conway 提出了相关的模型^[15]。从图 9 可看出, 在不同的电压区

间其半圆的大小不一, 随着放电的进行阻抗增大。对照图 9(a) 和 (b) 曲线可以看出开始状态和循环 250 次后的交流阻抗谱变化情况: 1) 高频区的半圆对应的电解质/氧化物电极界面的电荷传输反应引起的阻抗略有增大、但变化不大; 2) 低频区对应的 Warburg 阻抗发生了较明显的变化, 但引起这一变化的原因有待于进一步的验证。

3 结论

以 Li_2CO_3 、 Ag_2CO_3 和 V_2O_5 湿凝胶为原料, 采用液相反应及低温焙烧的工艺, 合成了锂离子电池正极材料 $\text{Ag}^+ - \text{LiV}_3\text{O}_8$ 。该合成工艺具有合成温度低、产品纯度高、易获得化学计量的产物、无废水及有害气体排放等特点。对合成材料进行了结构表征及电化学性能测试, 结果表明: 用 $\text{Ag}^+ - \text{LiV}_3\text{O}_8$ 作锂离子电池正极材料具有较高的放电容量、较好的循环性能和充放电寿命, 并且具有较好的电流倍率特性。该材料具有成本低、资源丰富的特点, 是具有应用前景的新一代锂离子电池正极材料。

REFERENCES

- [1] Pistoia G, Panero S, Tocci M. Solid solutions $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ as cathodes for high rate secondary Li batteries[J]. Solid State Ionics, 1984, 13(4): 311-318.
- [2] Pistoia G, Pasquali M, Tocci M. Lithium/lithium vanadium oxide secondary batteries—part IV—evaluation of factors affecting the performance of test cells[J]. J Power Sources, 1985, 15(1): 13-25.
- [3] Nassau K, Murphy D W. Quenching and electrochemical behavior of $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 1981, 44(2-3): 297-304.
- [4] West K, Zachar-Christiansen B, Østergård M J L, et al. Vanadium oxides as electrode materials for rechargeable lithium cells[J]. J Power Sources, 1986, 20(1-2): 165-172.
- [5] Pistoia G, Pasquali M, Geronov Y, et al. Small particle-size lithium-vanadium oxide: an improved cathode material for high rate rechargeable lithium batteries[J]. J Power Sources, 1989, 27(1): 35-43.
- [6] Kumagai N, Yu A. Ultrasonically treated LiV_3O_8 as a cathode material for secondary lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(3): 830-835.
- [7] Pistoia G, Pasquali M, Wang G, et al. $\text{Li}/\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ secondary batteries[J]. J Electrochem Soc, 1990, 137(8): 2365-2370.

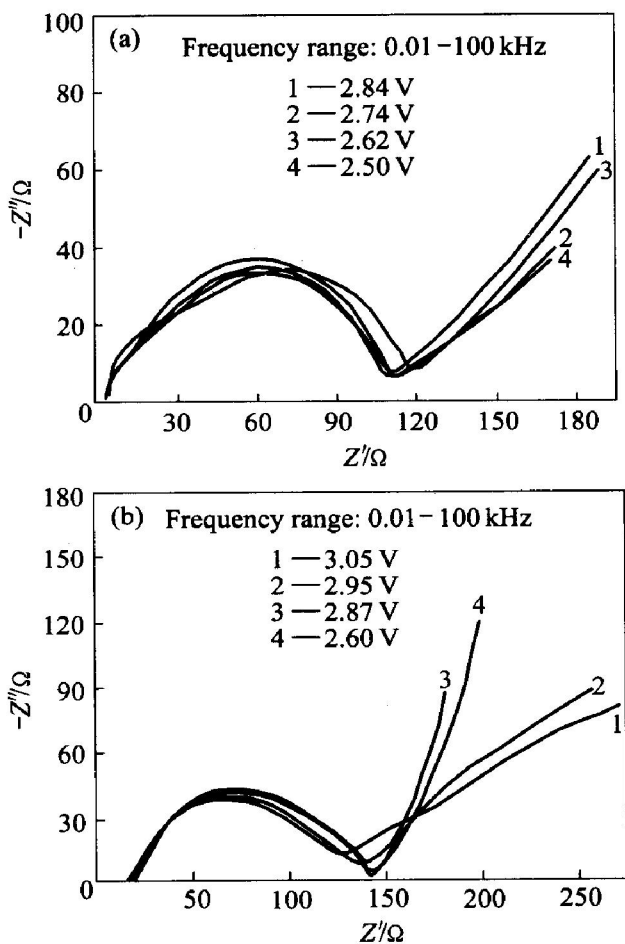


图 9 Ag^+ 掺杂的锂钒氧化物电极的交流阻抗谱

Fig. 9 AC impedance spectroscopies of Ag^+ -doped lithium vanadium oxide electrode

(a) —Start state;

(b) —After charge/discharge 250 cycles at 0.15 C rate

- [8] West K, Zachar-Christiansen B, Shaarup B S, et al. Comparison of LiV_3O_8 cathode materials prepared by different methods[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(3): 820 - 825.
- [9] Yu A, Kumagai N, Liu Z L, et al. A new method for preparing lithiated vanadium oxides and their electrochemical performance in secondary lithium batteries[J]. J Power Sources, 1998, 74(1): 117 - 121.
- [10] Pistoia G, Wang G, Zane D. Mixed Na/K vanadates for rechargeable Li batteries[J]. Solid State Ionics, 1995, 76(3 - 4): 285 - 290.
- [11] Pasquali M, Pistoia G. Lithium intercalation in $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ synthesized by a solution technique[J]. Electrochim Acta, 1991, 36(10): 1549 - 1553.
- [12] Kumagai N, Yu A, West K. $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}_3\text{O}_8$ as positive materials for secondary lithium batteries[J]. J Appl Electrochem, 1997, 27(8): 953 - 985.
- [13] Manev V, Momchilov A, Nassalevska A, et al. New approach to the improvement of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ performance in rechargeable lithium batteries[J]. J Power Sources, 1995, 54(2): 501 - 507.
- [14] Dai J X, Li S F Y, Gao Z Q, et al. Low-temperature synthesized LiV_3O_8 as a cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(9): 3057 - 3062.
- [15] Conway B E, West K. Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage[J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(6): 1539 - 1549.

(编辑 彭超群)