

[文章编号] 1004- 0609(2002)S1- 0070- 04

锂蓄电池正极材料 LiV_3O_8 的合成和充放电性能^①

刘国强, 曾潮流, 徐 宁, 高 虹, 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] 采用一种液相反应的方法合成 LiV_3O_8 化合物, 首先由 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiOH 与 V_2O_5 反应合成含有 Li 和 V 的反应前驱产物, 然后在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空环境中进行干燥处理, 最后将此物质在 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下煅烧成最终产物。采用热重分析试验分析了反应的机理。X 射线衍射结果显示得到的物质与用传统合成方法得到的 LiV_3O_8 化合物的结构相比, 在(100)方向上的衍射峰强度降低很多。在室温、恒电流为 3 A/m^2 条件下进行充放电试验, 在 $1.8\sim 4.0\text{ V}$ 范围内, 首次放电容量达到 230 Ah/kg , 15 周后仍能达到 210 Ah/kg 。

[关键词] 锂蓄电池; 正极材料; 钒酸锂化合物

[中图分类号] TM 912.9

[文献标识码] A

对于锂蓄电池而言, 要求其正极材料能够可逆地嵌入/脱嵌 Li , 而不引起结构的改变^[1]。钒酸锂化合物 LiV_3O_8 是一种很适合作为阴极材料的物质, 因为它具有比容量高、容易制备和在空气中稳定等优点^[2]。这种氧化物具有层状结构, 其中 Li^+ 离子位于八面体位置, 将相邻层牢固地联接起来, 由于这种稳固的结构及层间的空位, Li^+ 离子可以可逆地嵌入和脱嵌^[3]。 LiV_3O_8 化合物的传统制法 is 高温固相法, 即将 Li_2CO_3 和 V_2O_5 加热到 $680\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 24 h 。用这种方法制备的 LiV_3O_8 , 在电流密度为 1 A/m^2 、电压范围为 $1.8\sim 4.2\text{ V}$ 条件下的比容量为 180 mAh/g ^[4]。但是在试验中我们发现, 因为合成的温度高, V_2O_5 因挥发而损失的量很大, 使得很难准确控制反应物质的量。人们提出了许多改进的合成方法, 包括在 LiV_3O_8 的层间插入小的无机分子 NH_3 , H_2O 和 CO_2 ^[5] 及适当的脱水处理^[6] 和超声处理^[7] 等。Dai 等人通过 Li_2CO_3 和 NH_4VO_3 反应制备了 LiV_3O_8 , 其首次放电容量达到 300 mAh/g (截止电压为 1.5 V)^[8]。这里, 我们采用另外一种液相反应的方法来合成 LiV_3O_8 , 这种方法分两步进行, 首先, 利用液相反应合成含有 V 和 Li 的预反应产物, 然后将预反应产物煅烧成产物。充放电实验显示, 用这种方法合成的 LiV_3O_8 具有很好的电化学性能。

1 实验

按化学计量比 ($\text{Li}:\text{V} = 1:3$) 称好 LiOH 和

V_2O_5 并加到去离子水中, 搅拌, 这时有一部分 V_2O_5 不溶于水。将 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓慢加入, 直到 V_2O_5 完全溶解为止, 这时溶液的 pH 为 8.5 。将这种混合物放到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中蒸发除水, 再在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 真空中进一步干燥, 最后缓慢加热到 $580\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 6 h , 即得到 LiV_3O_8 。

将 LiV_3O_8 阴极材料与导电碳黑 (10%) 和 PVDF (5%) 混合后涂在导电面积为 1 cm^2 的镍网上, 在 20 MPa 的压力下压成型。用锂片作为阳极, 隔膜为聚丙烯材料。电解液是由 LiPF_6 溶解在乙烯碳酸脂 (EC) 和丙烯碳酸脂 (DMC) 中配制而成, LiPF_6 的浓度为 1.0 mol/L , EC 和 DMC 的体积比为 $1:1$ 。在充满氩气的手套箱中将阴极、隔膜和阳极组装成两电极型的电池, 做充放电试验。充放电范围是 $1.8\sim 4.0\text{ V}$, 电流密度为 3 A/m^2 。

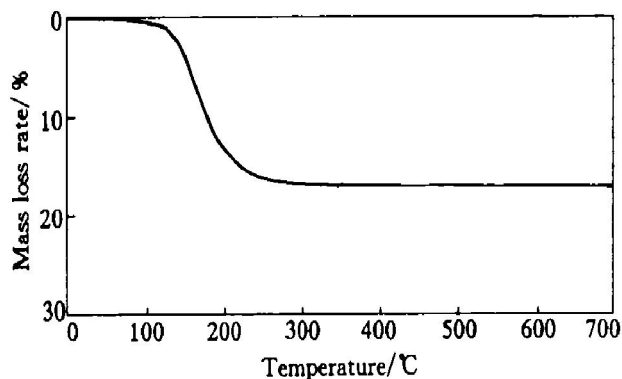
做热重分析试验分析反应机理; 采用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$, 扫描角度为 $10\sim 90^\circ$, 扫描速率为 4° min^{-1} 。

2 结果和讨论

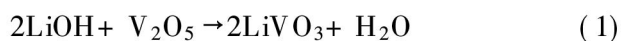
图 1 所示是热重分析试验结果, 升温速度为 $6\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。从图中可以看到, 在 $130\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$, 质量损失为 17.3% ; 到 $242\text{ }^\circ\text{C}$ 时质量损失为 16.3% 。在 $242\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$, 质量损失为 1% 。结合反应中出现的现象, 可以推导出下面的反应过程。开始阶段, 一部

① [收稿日期] 2001- 08- 21; [修订日期] 2001- 10- 15

[作者简介] 刘国强(1966-), 男, 博士研究生。

图 1 LiV_3O_8 的热重分析图Fig. 1 TGA scan of LiV_3O_8

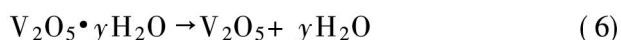
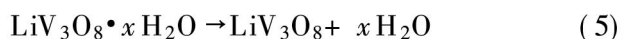
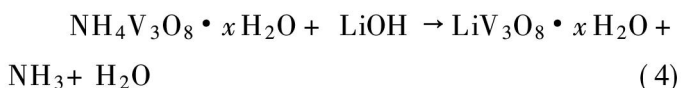
分 LiOH 与 V_2O_5 发生反应:



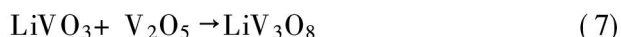
加入氨水后, 发生反应:



在水浴加热过程中, 蒸发掉一部分水和氨水, pH 降低, 会生成一些橙棕色的 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 这在试验中已经观察到。当蒸发掉全部水分时剩下 LiVO_3 , $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 LiOH 固体。当温度升高到 130 °C 时, 发生反应:



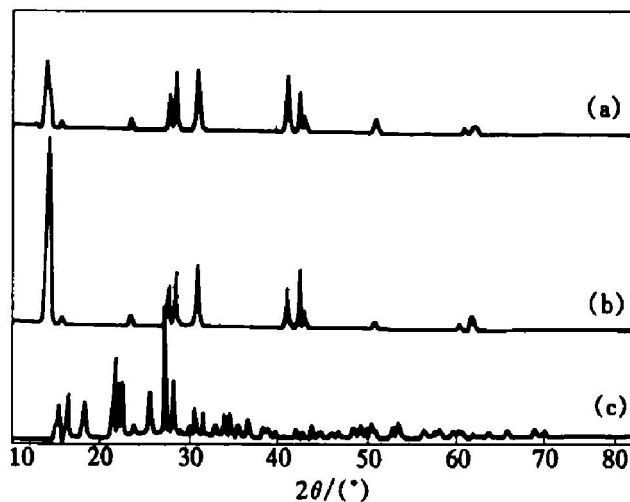
在 130~350 °C 出现的质量损失现象是因为生成 H_2O 和 NH_3 。最后在 580 °C 下, LiVO_3 与 V_2O_5 发生反应:



生成了 LiV_3O_8 化合物。

图 2 所示是用液相合成方法和传统方法制备的 LiV_3O_8 的 X 射线衍射结果。从图中可以看到, 在用液相合成方法制备 LiV_3O_8 的过程中, 干燥处理后, 有多种物质并存, 经过 580 °C 煅烧处理, 得到单一产物 LiV_3O_8 。但是, 与传统合成方法相比, 它的衍射角为 14° 的 (100) 峰的强度降低了很多。

图 3 所示是 LiV_3O_8 的首次放电和充电结果。从图中可以看到, LiV_3O_8 的开路电位是 3.20 V。放电刚开始时, 电位降低得很快, 这是因为在电极反应的开始阶段, 由于反应粒子浓度变化的幅度还比较小, 且主要局限在距电极表面很近的静止液层中, 因而指向电极表面的液相传质过程不足以完全

图 2 LiV_3O_8 化合物的 X 射线衍射的图谱Fig. 2 XRD patterns of LiV_3O_8 compounds

(a) LiV_3O_8 prepared through liquid synthesis method (580 °C);

(b) LiV_3O_8 prepared through traditional synthesis method;

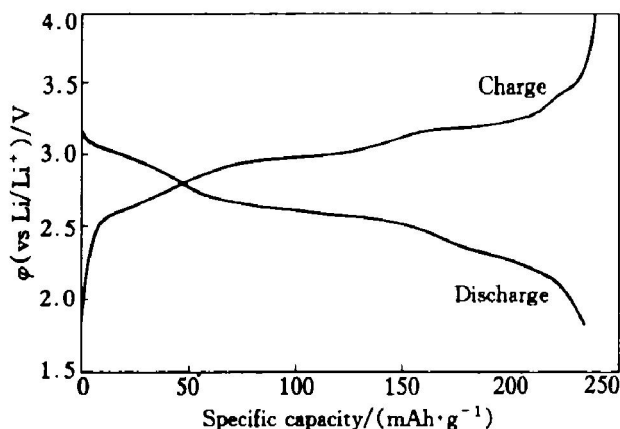
(c) LiV_3O_8 prepared through liquid synthesis method (after drying)

补偿由于电极反应所引起的消耗。这时浓度极化处于发展阶段, 即电极表面液层中浓度变化的幅度愈来愈大, 涉及的范围愈来愈广。习惯上称这个过程为由非稳态扩散引起的极化过程^[9]。当电位降到 3.05 V 时, 电位开始缓慢地下降, 直到 2.1 V 为止, 这是 Li^+ 嵌入阴极的过程。在这段放电曲线上出现了两个拐点, 可能是由于嵌入 Li^+ 时发生了相变, 但还需要做进一步的试验来解释这种现象^[10]。电位降到 2.1 V 以后, 曲线变陡, 这又是一个极化过程, 原因是电极反应速度降低。从放电曲线上可以看到, 截止电位为 1.8 V 时, 比容量为 230 mAh/g。根据公式可由比容量求 LiV_3O_8 的相对分子量:

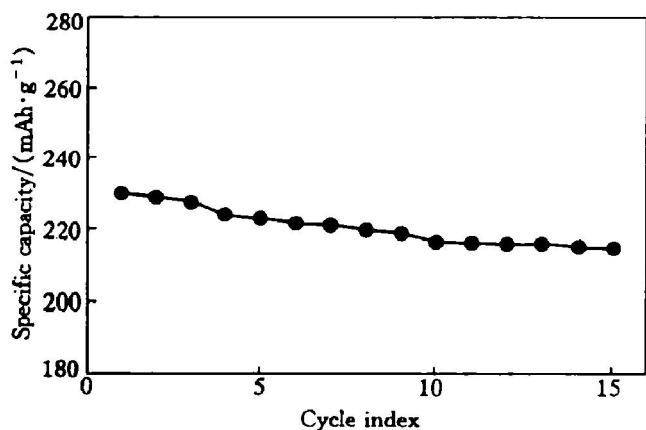
$$\text{比容量} = nF / 3.6M_r$$

式中 F 是法拉第常数, n 是嵌入阴极中的 Li^+ 的数量, M_r 表示 LiV_3O_8 的相对分子量^[11]。通过计算可知, 对于每个分子的 LiV_3O_8 , 放电过程中总共有 2.47 个 Li^+ 嵌入其中, 放电后, 阴极成为 $\text{Li}_{1+2.47}\text{V}_3\text{O}_8$ 。

随后进行的充电过程中, 开始时电位升高很快, 当电位达到 2.52 V 时, 曲线出现了平坦的阶段, 这是 Li^+ 从阴极上脱嵌出来的过程。当电位达到 3.5 V 时, 电位又开始陡升, 这时阴极中的 V 变为 +5 价^[8]。从图 3 还可以看到, 充电和放电容量基本相等, 也就是嵌入阴极材料中的 Li^+ 量与从阴极材料中脱嵌出来的 Li^+ 量基本相等, 这有助于保

图3 LiV_3O_8 化合物的充放电曲线Fig. 3 Discharge and charge curves of LiV_3O_8 compound

持结构的稳定。可见, 用这种方法合成出来的 LiV_3O_8 的容量高于用传统方法合成的 LiV_3O_8 的容量, 但却低于 Dai 等人通过 Li_2CO_3 和 NH_4VO_3 反应制备的 LiV_3O_8 的容量。这是因为它们结构上存在差别, 即(100)方向上衍射峰的强度不同, Dai 等人制备的 LiV_3O_8 的(100)衍射峰的强度最低, 有利于 Li^+ 在阴极中的嵌入和脱嵌。图4表示的是作者合成的 LiV_3O_8 的循环性能。其首次放电容量为 230 mAh/g , 在以后的循环中略有减少。第15次循环时容量为 210 mAh/g , 容量损耗为 8.6%。

图4 LiV_3O_8 化合物的循环性能Fig. 4 Cycle performance of LiV_3O_8 compound

3 结论

1) 液相合成 LiV_3O_8 的方法为先将 LiOH , V_2O_5 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 进行液相反应生成含有 Li 和 V 的预反应产物, 水浴蒸干后, 将此预反应产物在

580 $^{\circ}\text{C}$ 温度下煅烧成最终产物。

2) 用这种方法合成的 LiV_3O_8 具有良好的充放电性能和循环性能, 首次放电容量为 230 mAh/g , 嵌入和脱嵌的 Li^+ 量基本相同, 循环 15 次后, 放电容量仍达到 210 mAh/g 。

[REFERENCES]

- [1] Broussely M, Biensan P, Simon B. Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45: 1- 22.
- [2] Pistoia G, Pasquali M, Wang G, et al. Rechargeable $\text{Li}/\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ cells [J]. *Electrochem Soc*, 1983, 130: 1225- 1226.
- [3] Sakurai Y, Yamaki J. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses as cathode for lithium secondary battery [J]. *Electrochem Soc*, 1985, 132: 512- 513.
- [4] Murphy D W, Christian P A, Disalo F J, et al. Vanadium oxide cathode materials for secondary lithium cells [J]. *Electrochem Soc*, 1979, 126: 497- 499.
- [5] Manev V, Momchilov A, Nassalevska A, et al. A new approach to the improvement of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ performance in rechargeable lithium batteries [J]. *Power Sources*, 1995, 54: 501- 506.
- [6] West K, Zachar Christiansen B, Skaarup S, et al. Comparison of LiV_3O_8 cathode materials prepared by different methods [J]. *Electrochem Soc*, 1996, 143(3): 820- 825.
- [7] Naoaki Kumagai, Aishui Yu. Ultrasonically treated LiV_3O_8 as cathode material for secondary lithium batteries [J]. *Electrochem Soc*, 1997, 144(3): 830- 835.
- [8] Dai J, Sam F Y L, Gao Z. Low-temperature synthesized LiV_3O_8 as a cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochem Soc*, 1998, 145: 3057- 3062.
- [9] 查全性. 电极过程动力学导论. 北京: 科学出版社, 1976. 38- 46.
CHA QuanXing. The Introduction to the Kinetic of Electrode Process [M]. Beijing: Science Press, 1976. 38- 46.
- [10] West K, Zachar Christiansen B, Skaarup S, et al. Comparison of LiV_3O_8 cathode materials prepared by different methods [J]. *Electrochem Soc*, 1996, 143: 820- 825.
- [11] Johann Desilvestro, Otto Haas. Metal oxide cathode materials for electrochemical energy storage: a review [J]. *Electrochem Soc*, 1990, 137: 5C- 22C.

Synthesis and electrochemical properties of LiV_3O_8 as cathode material for rechargeable lithium batteries

LIU Guo-qiang, ZENG Chao-liu, XU Ning, GAO Hong, YANG Ke
(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China)

[Abstract] A liquid synthesis method was employed to prepare LiV_3O_8 compound. Firstly, the precursor containing V and Li was made through liquid reaction using $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiOH and V_2O_5 as starting reactants, and then the precursor was calcined to become the resulting product at 580°C for 6 h. TGA was used to analysis the reaction mechanism and the X-ray diffraction pattern was used to analysis the structure of the production. Charge-discharge characteristics of this material were also studied. A specific capacity of 230 Ah/kg is available in the range of 1.8~ 4.0 V in the first cycle and 210 Ah/kg after 15 cycles. The current density is 3 A/m^2 .

[Key words] rechargeable lithium batteries; cathode materials; lithium trivanadate

(编辑 吴家泉)