

锂电池纳米结构正极材料 LiV_3O_8 的制备及性能

杨辉^{a,b} 李娟^{a*}

(*新疆大学应用化学研究所 乌鲁木齐 830046; ^b新疆众和股份有限公司 乌鲁木齐)

摘 要 采用水热合成法,在不同温度下制备了具有纳米结构的锂电池正极材料 LiV_3O_8 。并利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、恒流充放电、循环伏安以及电化学交流阻抗等测试手段对其结构、形貌和性能做了研究。结果表明,随水热温度的升高,粒子直径增大,形貌和尺寸的均一性有所降低,材料的电荷转移电阻减小,有利于 Li^+ 的嵌入与脱出,比容量也随之增加。180 ℃得到的产物在 1.8 ~ 3.8 V 的电位范围内,首次放电比容量达 290 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,30 周充放电循环后仍有 200 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 以上的容量,具有良好的电化学可逆性。材料存在一定的非晶缺陷,其粒子具有较宽范围的粒径分布,对材料的电化学性能有改善作用。

关键词 锂电池, LiV_3O_8 , 纳米结构正极材料, 水热合成

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2009)08-0989-04

层状化合物 LiV_3O_8 具有优良的嵌锂能力,作为锂离子电池正极材料具有比容量高、价格便宜、循环寿命长等优点^[1]。 LiV_3O_8 电化学性能,如比容量、循环性能等受不同制备方法的影响^[2]。高温固相合成^[3,4]由于烧结过程中锂和 V_2O_5 的挥发很难准确控制反应物的量,另外产物的均一性差、充放电容量和循环性能不令人满意。液相合成法不需高温,方法简单,产物均一性好,但反应周期较长,合成产物的放电容量也还有进一步提高的空间^[5~7]。为改善 LiV_3O_8 电化学性能,超声波^[8]和微波技术^[9]也被用于电极材料合成中,对材料的掺杂改性更是众多研究者关心的热点^[10~12]。最近,关于一维纳米结构材料 LiV_3O_8 也成功合成^[13,14]。虽取得了不少进展,围绕锂离子电池正极材料 LiV_3O_8 的各种改进工作仍吸引着人们浓厚的兴趣。本文采用水热法制备了具有纳米结构的 LiV_3O_8 ,国外已有用该法合成锂电池正极材料钒氧化物或复合氧化物的报道^[15,16],但合成的材料均具有一维结构。而本文合成的材料为尺寸小且形貌规则的球形粒子。利用 XRD 及 TEM 测试分析了烧结样品的结构和形貌;并通过循环伏安、充放电性能测试表征了材料的电化学性能,探讨了水热反应的温度条件对最终合成产物形貌和性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、 V_2O_5 、氨水和 *N*-甲基吡咯烷酮均为分析纯,实验用水为去离子水。D/max 2400 型 X 射线衍射仪(日本理学);H-600 型透射电子显微镜(日本理学);LAND 型电池测试系统(武汉金诺电子有限公司);CHI660 型电化学工作站(上海辰华仪器公司);AUTOLAB PGSTAT 30 型电化学测试仪(荷兰欧特莱公司)。

1.2 样品制备

将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 V_2O_5 按 $n(\text{Li}):n(\text{V}) = 1:3$ 计量准确称重后加到盛有一定量去离子水的烧杯中,磁力搅拌,滴加氨水到上述溶液中,直到溶液成为黄绿色澄清液,此时溶液的 $\text{pH} = 9$ 。将此溶液倒入聚四氟乙烯衬底的反应釜中,分别在 140、160 和 180 ℃ 水热反应 12 h,自然冷却,在 80 ℃ 左右将液体蒸干,并干燥 12 h,磨细,放入马福炉中 400 ℃ 灼烧 12 h,得到样品。

1.3 材料的电化学性能测试

将 LiV_3O_8 样品(80%)与导电碳黑(15%)、聚偏氟乙烯[PVDF(5%)]混合均匀后,加入一定量的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)调匀,均匀涂在铝片上,在 120 ℃ 干燥 10 h 作为阴极。用锂片作为阳极,隔膜为

2008-07-28 收稿,2008-10-23 修回

国家自然科学基金(20663006)、新疆自治区高校科研项目(XJEDU2006S206)资助项目

通讯联系人:李娟,女,副教授; E-mail: lj-panpan@163.com; 研究方向:纳米结构电极材料的制备及性能

celgard 2400 膜。电解液是由 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 中配制而成, LiPF_6 的浓度为 1.0 mol/L , $V(\text{EC}):V(\text{DEC}) = 1:1$ 。在充满 Ar 气的手套箱中将阴极、隔膜和阳极组装成模拟电池, 室温下静置 1 d 做电化学试验。用电池测试系统对模拟电池进行充放电测试, 充放电测试范围是 $1.8 \sim 3.8 \text{ V}$, 电流密度为 $0.3 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 。用电化学工作站进行循环伏安测试, 扫速为 0.3 mV/s 。用电化学测试仪进行电化学交流阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 样品的 X 射线衍射谱图分析

图 1 为分别在 140 、 160 和 180°C 下水热反应 12 h, 再 400°C 烧结 12 h 后样品的 XRD 谱图。图中可见, 各烧结温度下合成样品的图谱相似, 且与 JCPDS 卡片上的标准 PDF18-0754 一致, 说明合成样品均具有层状 LiV_3O_8 的结构。不同的是 160°C 水热反应得到的样品衍射峰强度高于另 2 个温度下合成的产品, 尤其在大约 13.9° 衍射角处的 (100) 晶面方向的衍射峰, 表明 160°C 水热反应得到样品的晶化程度最高。而 180°C 水热反应得到样品的 (100) 晶面方向的衍射峰较弱, 表明结构中具有较多的非晶缺陷。

2.2 产物的形貌及粒径大小分析

图 2 为在不同温度水热反应后 400°C 烧结 12 h 后样品的 TEM 图。图中可见, 水热反应温度对样品的形貌和尺寸有一定影响。 140 和 160°C 水热反应得到的样品呈非常规则的球状粒子, 粒子尺寸均匀, 分散性很好, 水热温度升高使粒子的粒径从 140°C 的 30 nm 增至 160°C 的 50 nm 。此结果与 XRD 结论吻合, 即由于样品在 (100) 方向上的衍射度增强, 使样品结晶度和粒子尺寸也随之增加。而 180°C 水热反应得到的样品则开始呈现不规则球状粒子, 粒径分布较宽, 从 $30 \sim 100 \text{ nm}$ 不等, 还有一定团聚现象。

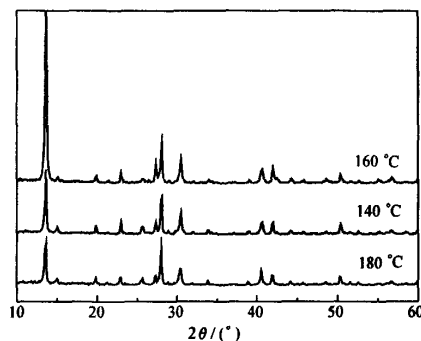


图 1 不同水热温度下得到样品的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of samples synthesized at different temperatures

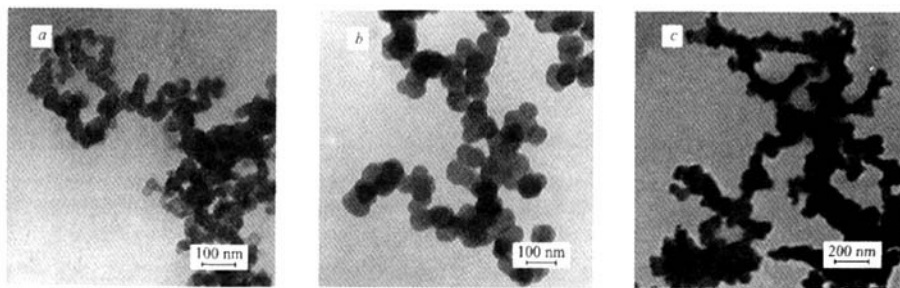


图 2 不同水热温度下得到样品的 TEM 照片
Fig. 2 TEM micrographs of samples synthesized at different temperatures
t/°C: a. 140; b. 160; c. 180

2.3 样品的电化学性能讨论

图 3 为在不同温度水热反应后 400°C 烧结 12 h 后样品的首次放电比容量图。一般来说, LiV_3O_8 化合物的精细放电曲线会出现 5 个放电平台, 这是由于 Li^+ 嵌入阴极时分别占据活性材料 LiV_3O_8 结构中不同空间位置, 使 LiV_3O_8 发生了多相反应而致。图 3 放电曲线中也出现了 5 个放电平台, 电压平台分别为 3.4 、 3.2 、 2.7 、 2.5 、 2.3 V 左右, 这也是 LiV_3O_8 化合物的放电特点。根据比容量计算公式 $C = nF/3.6M_r$ (式中, n 为嵌入锂物质的量, F 为法拉第常数, M_r 为 LiV_3O_8 分子量), 处于第 1 个平台时, 锂嵌入量为 $0.21 \leq n \leq 0.4$; 处于第 2 个平台时, 锂嵌入量为 $0.43 \leq n \leq 0.54$; 处于第 3 个平台时, 锂嵌入量为 $0.64 \leq n \leq 1.50$; 处于第 4 个平台时, 锂嵌入量为 $1.61 \leq n \leq 2.36$; 处于第 5 个平台时, 锂嵌入量为 2.36

$\leq n \leq 2.78$ 。水热温度从 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 依次升至 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 样品容量有所增加, 分别为 $248, 256, 290\text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

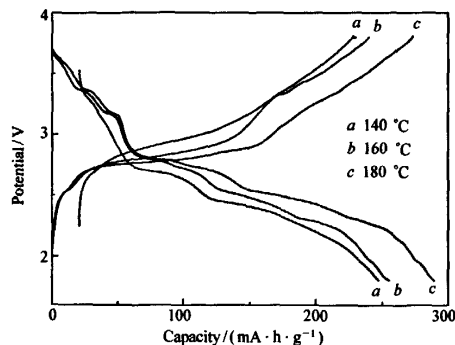


图3 不同水热反应温度得到样品的首次充放电曲线

Fig. 3 Initial charge-discharge curves of samples obtained at different hydrothermal reaction temperatures

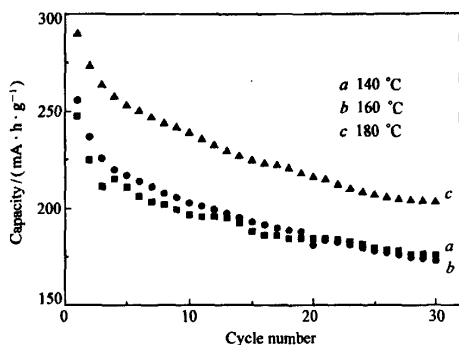


图4 不同水热反应温度得到样品的循环性能曲线

Fig. 4 Cycling properties of samples obtained at different hydrothermal reaction temperatures

图4为在不同水热温度得到样品的循环性能曲线。循环30周后, 3个样品的放电容量依次为 $176, 173, 203\text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 为初始容量的 $71\%, 68\%, 68\%$ 。可以看出随着水热温度的升高, 首次放电容量依次增加, 但各样品在循环过程中容量衰减速率接近。所以综合而言, 水热反应温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下得到的样品电化学性能更好。对比前面对样品的晶体结构和粒子的微观形貌的讨论, 可见并非材料的晶体结构越完美其电化学性能就越好, 也并非粒子尺寸非常均匀的材料就能表现出更好的性能。结构中存在一定的非晶缺陷, 以及粒子具有一定宽度的粒径分布, 对材料的电化学性能有改善作用。

图5为在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 水热反应得到样品的循环伏安谱图。图中可见, 样品在 $1.8 \sim 3.8\text{ V}$ 有多对氧化还原峰, 还原峰位置与放电曲线的电压平台位置基本一致。每周氧化还原峰位稳定, 峰电流在第2周有明显降低, 其后稳中缓降。从循环伏安曲线也可看出, 样品 LiV_3O_8 具有较好的电化学可逆性, 这说明 Li^+ 的嵌入与脱出过程中材料的结构变形不大, 不会导致结构坍塌, 而阻塞 Li^+ 的脱嵌, 损害材料的可逆性。

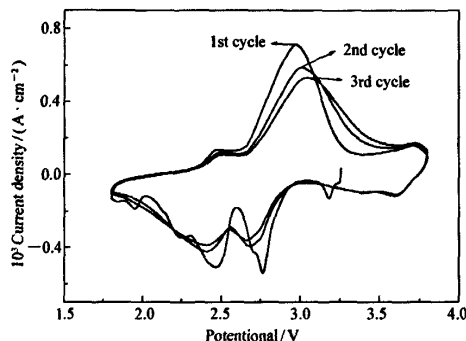


图5 样品的循环伏安谱图

Fig. 5 Cyclic voltammograms of sample obtained at hydrothermal reaction temperature $180\text{ }^\circ\text{C}$

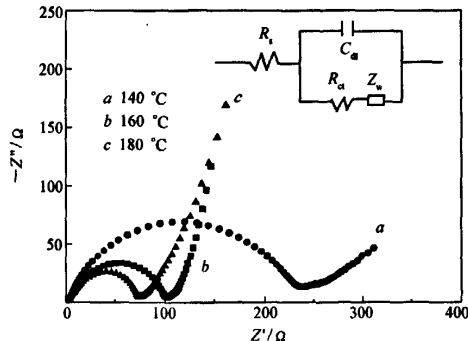


图6 样品的交流阻抗谱及等效电路图

Fig. 6 Electrochemical impedance plots of samples and equivalent circuit graph

图6为在不同温度水热反应烧结后样品的交流阻抗谱及等效电路图。由图中可以看出, 3个交流阻抗曲线在高频区均出现一个半圆, 在低频区出现一条直线, 具有典型交流阻抗特性。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; 直线是由于 Li^+ 在氧化物电极界面的扩散引起的阻抗。在半圆区内, 其电化学体系的阻抗由电荷转移电阻 R_{ct} 和双电层电容 C_d 组成; 直线部分的斜率接近 45° , 这是 Warburg 阻抗 (Z_w) 的特征, 表明此时反应受扩散控制。随着水热反应温度的升高, 样品的电荷转移电阻 R_{ct} 也随之减小, 分别为 $243, 103, 75\text{ }\Omega$, 这也与上面的充放电结果相一致, 随着水热温度的升高, 首次放电容量也依次增大, 电荷转移电阻越小, 越有利于 Li^+ 的可逆脱嵌。

综上所述,TEM测试表明,水热反应温度对样品形貌和尺寸有一定影响,140和160℃水热反应得到的样品呈非常规则的球状粒子,粒子尺寸均匀,分散性好,而180℃得到的样品则开始呈现不规则球状粒子,且有较宽的粒径分布。电化学测试结果表明,随水热温度升高,材料电荷转移电阻依次减小,这利于 Li^+ 的嵌入与脱出,比容量也随之增加,180℃时得到产物在1.8~3.8V范围内,首次放电比容量达 $290\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,30周充放电循环后仍有 $200\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上的容量,具有良好的电化学可逆性。

参 考 文 献

- 1 Yang G, Wang G, Hou W H. *J Phys Chem B*[J], 2005, **109**:11 186
- 2 GAO Jian(高剑), JIANG Chang-Yin(姜长印), YING Jie-Rong(应皆荣), WAN Chun-Rong(万春荣). *J Inorg Mater* (无机材料学报)[J], 2005, **20**(2):379
- 3 Pistoia G, Pasquali M, Tocci M, Manev V, Moshtev R V. *J Power Sources*[J], 1985, **15**:13
- 4 LIU Su-Qin(刘素琴), HUANG Ke-Long(黄可龙), LEI Lei(雷磊), TANG Ai-Dong(唐爱东). *Chinese J Appl Chem* (应用化学)[J], 2000, **17**(4):383
- 5 Liu G Q, Zeng C L, Yang K. *Electrochim Acta*[J], 2002, **47**:3 239
- 6 Liu G Q, Xu N, Zeng C L, Yang K. *Mater Res Bull*[J], 2002, **37**(4):727
- 7 LIU Jian-Rui(刘建睿), WANG Meng(王猛), YIN Da-Chuan(尹大川), HUANG Wei-Dong(黄卫东). *J Inorg Mater* (无机材料学报)[J], 2002, **17**(3):617
- 8 Naoaki K, Aishui Y U. *J Electrochem Soc*[J], 1997, **144**(3):830
- 9 ZHANG Hua-Xiang(张华香), TONG Qing-Song(童庆松), LIN Su-Ying(林素英). *Chinese J Power Source*(电源技术)[J], 2005, **29**(2):71
- 10 Kawakita J, Miura T, Kisho T. *Solid State Ionics*[J], 1999, **124**(1-2):21
- 11 Liu L, Jiao L F, Sun J L, Zhao M, Zhang Y H, Yuan H T, Wang Y M. *Solid State Ionics*[J], 2008, (178):1 756
- 12 Feng C Q, Chew S Y, Guo Z P, Wang J Z, Liu H K. *J Power Sources*[J], 2007, **174**:1 095
- 13 Liu H W, Yang H M, Huang T. *Mater Sci Eng B*[J], 2007, **143**:60
- 14 Xu H Y, Wang H, Song Z Q, Wang Y W, Yan H, Yoshimura M. *Electrochim Acta*[J], 2004, **49**:349
- 15 Xu J Q, Zhang H L, Zhang T, Pan Q Y, Gui Y H. *J Alloys Compd*[J], 2009, **467**:327
- 16 Qiao H, Zhu X J, Zheng Z, Liu L Z, Zhang L Z. *Electrochem Commun*[J], 2006, **8**:21

Preparation and Properties of LiV_3O_8 Nanomaterials as Cathode Material for Li-ion Batteries

YANG Hui^{a,b}, LI Juan^{a*}

(^aInstitute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046; ^bXinjiang Joinworld company, Urumqi)

Abstract LiV_3O_8 cathode nanomaterials were synthesized by a hydrothermal route at different reaction temperatures. The structures, morphologies and properties of the samples were investigated by XRD, TEM, galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammetry (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. With increase of hydrothermal temperature, the diameter of the particles increased, the size distribution became inhomogeneous, and the charge transfer resistance of the LiV_3O_8 electrode was decreased, which is of benefit to strip and insert of lithium-ion during the charging-discharging process. The sample synthesized at a hydrothermal temperature 180℃ has the highest discharge capacity and a good reversibility. Its specific discharge capacity is up to $290\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ in a range of 1.8~3.8V in the first cycle. After 30 cycles, the discharge capacity of this electrode material is still above $200\text{ mA}\cdot\text{h/g}$. That is to say, there is some defect-amorphous in the structure of the materials, and there is a certain dimensional distributing of the particles, which can improve the electrochemical performances of the LiV_3O_8 cathode nanomaterials.

Keywords lithium-ion batteries, LiV_3O_8 , nanomaterials, hydrothermal method