

$\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料的制备与表征

崔萍* 梁英 彭荣

(湖北文理学院化学工程与食品科学学院 襄阳 441053)

摘 要 采用水热法制备了锂离子电池正极材料纯 LiV_3O_8 和 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物,通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜和比表面积测定等测试手段,对所制备样品的结构和形貌进行了表征和分析。结果表明,当 $n(\text{Li}):n(\text{V}) = 1:3.4$ 时,所制备的复合物化学组成为 $\text{LiV}_3\text{O}_8 \cdot 0.2\text{V}_2\text{O}_5$, V_2O_5 的掺杂增大了复合物中 LiV_3O_8 的层间距。SEM 观察表明,纯 LiV_3O_8 样品由片状晶粒堆积形成聚集体,层间无空隙。而复合物中片状晶粒层间形成了大量的孔洞。复合物的多孔结构可望提高电解液在电极材料中的渗透程度,有利于锂离子的嵌脱反应。循环性能测试结果表明,复合物具有更高的初始放电容量和更好的循环性能。

关键词 锂离子电池,复合材料,水热合成

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)11-1343-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20604

正极材料是锂离子电池的重要组成部分之一。锂离子电池正极材料的研究主要集中在锂钴氧化物 LiCoO_2 、锂镍氧化物 LiNiO_2 、橄榄石结构的 LiFePO_4 和尖晶石结构的 LiMn_2O_4 上。目前,已商业化的锂离子电池主要采用 LiCoO_2 作为正极材料,由于钴资源日益匮乏,相对价格较高并具有一定的毒性,限制了其进一步的推广应用; LiNiO_2 容量高,但是其合成条件苛刻,难于实现工业化; LiFePO_4 电子导电性差,多通过 C 的包覆进行改性,但又会降低其振实密度;尖晶石结构的 LiMn_2O_4 安全性能好,价格便宜,但比容量低,高温循环性能差^[1]。因此,寻求新的、性能优良的正极材料已成为锂电池研究者普遍关注的课题。

为了得到性能更好的正极材料,方法之一是采用复合的手段,将不同材料进行复合,各种材料在性能上相互取长补短,产生协同效应,从而使复合物材料的综合性能优于原来的单组分材料。Liu 等^[2] 将 LiCoO_2 包覆在 LiMn_2O_4 的表面,改善了 LiMn_2O_4 的表面性能,减少了 Mn 的溶解,增加了 LiMn_2O_4 的循环稳定性与高温储存性能。任祥忠等^[3] 制备了 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$ 复合材料,PPy 在 V_2O_5 层间聚合,扩大了 V_2O_5 层间距,利于锂离子的扩散,放电容量得到了较大幅度的提高。层状化合物 LiV_3O_8 具有优良的嵌脱锂性能,作为锂离子电池正极材料具有比容量高、循环寿命长和资源丰富等优点。但在充放电循环过程中,锂的重复脱嵌会引起材料结构的破坏,导致循环性能变差。本文通过水热法,制备了 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物,对复合材料的结构和形貌进行了表征,并且对复合物的充放电循环性能也进行了测试。希望通过不同晶体结构 V_2O_5 的复合来增大 LiV_3O_8 的层间距,同时提高 LiV_3O_8 材料结构的稳定性,改善其循环性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

LiOH 、 NH_4VO_3 (分析纯,天津市博迪化工有限公司);乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)、电解液(LiPF_6/EC (碳酸乙烯酯) + DMC (碳酸二甲酯))(电池级,张家港国泰华荣化工新材料有限公司)。

XRD 谱在 D-8 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司)上测定,采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶、 $10^\circ \sim 80^\circ (2\theta)$ 的扫描范围及 $6^\circ/\text{min}$ 的扫描速率;样品的形貌采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司)观察;比表面积测定采用 BEL SORP-mini 型比表面积测定仪(日本 INC 公司);电池组装在 MB150B-G 型手套箱(德国 M. Braun 公司)中操作;恒流充放电测试在 PCBD-138-8D 型电池程控测试仪(武汉力兴测试设备有限公司)上进行,电压范围为 $1.5 \sim 4.0 \text{ V}$,电流密度为 $0.25 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。

1.2 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料的制备

将 LiOH 和 NH_4VO_3 分别按物质的摩尔比 $n(\text{Li}):n(\text{V})$ 为 $1:3.25$ 、 $1:3.4$ 、 $1:4$ 和 $1:10$ 加入到去离子水中,将反应体系在恒温 80°C 下磁力搅拌 2 h ,促进反应体系中各物质的均匀分散和溶解。然后将反应体系转入水热釜中,在烘箱中于 180°C 下保温 15 h 进行水热反应,经过滤、水洗和烘干后,于 300°C 下低温煅烧 10 h 得到 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料。为进行对比,按上述同样方法另制备 LiV_3O_8 材料($n(\text{Li}):n(\text{V}) = 1:3$)。

1.3 材料的电化学性能测试

在常温下,将正极活性材料粉末、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯按质量比 $80:12:8$ 混合均匀,适当添加二甲基乙酰胺成为粘稠的糊状,经球磨后涂布在 $20 \mu\text{m}$ 厚的铝箔上,球磨速度为 $250 \text{ r}/\text{min}$ 。晾干后在 80°C 下真空干燥 10 h 制得正极片。将正极片剪成直径约 12 mm 大小的圆片,以金属锂片为负极, Celgard 2320 为隔膜,采用 $1 \text{ mol}/\text{L} \text{ LiPF}_6 + \text{EC}/\text{DMC}$ (体积比 $1:1$) 为电解液,在充满 Ar 气的手套箱中组装成电池后进行充放电性能测试。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料的放电容量分析

图 1 为 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 系列复合材料的放电容量曲线的比较。其中锂钒物质的量比分别为 $1:3.25$ 、 $1:3.4$ 、 $1:4$ 和 $1:10$ 。由图 1 可知,复合物的放电曲线均体现出了钒化合物多平台的特征^[4-5]。随着钒锂物质质量比的增大,复合材料的放电比容量分别为 322 、 365 、 296 和 $246.7 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。当锂钒物质的量比为 $1:3.4$ 时复合材料的放电比容量最大。本文将以该复合材料为研究对象,对其结构及性能进行表征和分析,并与自制的纯 LiV_3O_8 材料对照。

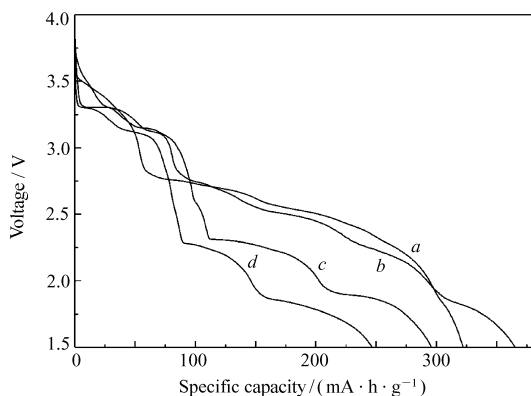


图 1 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料的放电容量曲线

Fig. 1 Discharge capacity curves of $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ composite materials

$n(\text{Li}):n(\text{V})$: a. $1:3.25$; b. $1:3.4$; c. $1:4$; d. $1:10$

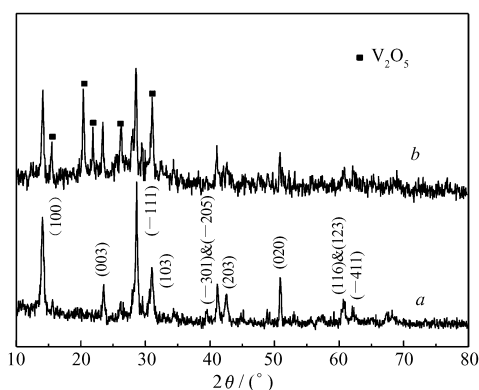


图 2 纯 LiV_3O_8 (a) 和 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物 (b) 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of pure LiV_3O_8 (a) and $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ composite (b)

2.2 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料的结构表征

图 2 为纯 LiV_3O_8 和 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料($n(\text{Li}):n(\text{V}) = 1:3.4$)的 XRD 谱图。从图 2 可以看出,纯 LiV_3O_8 样品显示出完善的晶体结构,所有的衍射峰均能与标准 JCPDS 卡 (No. 72-1193) 的相应峰完全

吻合,而且没有其它的杂质峰出现。这表明 $n(\text{Li}):n(\text{V}) = 1:3$ 条件下制备的产品是单纯的 LiV_3O_8 晶体,其属于 $\text{P2}_1/\text{m}$ 空间群。通过对比可以发现,在复合物的 XRD 图谱中,除了有 LiV_3O_8 的衍射峰之外,还出现了对应于 V_2O_5 的衍射峰。依据反应原料中 $n(\text{Li}):n(\text{V}) = 1:3.4$,复合物的化学组成可表示为 $\text{LiV}_3\text{O}_8 \cdot 0.2\text{V}_2\text{O}_5$ 。由衍射峰数据计算的复合物中 LiV_3O_8 单元的晶格参数见表 1。与纯 LiV_3O_8 相比,复合物中 LiV_3O_8 单元的晶格参数 a 和晶胞体积均较大,而 LiV_3O_8 晶体中晶格参数 a 与层间距 d_{100} 成正比^[6],这说明 V_2O_5 的复合增大了 LiV_3O_8 的层间距,更有利于 Li^+ 在 $[\text{V}_3\text{O}_8]^-$ 层之间的嵌入与脱出。通过计算还可以得知,复合物中 V_2O_5 单元的晶格参数为 $a = 0.3558 \text{ nm}$ 、 $b = 1.1495 \text{ nm}$ 及 $c = 0.4364 \text{ nm}$ 。而标准 JCPDS 卡(85-0601)中 V_2O_5 的晶格参数分别为 $a = 0.3564 \text{ nm}$ 、 $b = 1.151 \text{ nm}$ 及 $c = 0.4373 \text{ nm}$ 。与标准卡片数据对照可知,复合物中 V_2O_5 单元的晶格参数要小些。与单一的 LiV_3O_8 和 V_2O_5 晶体相比,复合物中 LiV_3O_8 单元与 V_2O_5 单元的晶格参数均有一些微小的变化,说明在水热处理时二者之间相互影响而形成了一个不同于纯 LiV_3O_8 的复合体系。

表 1 纯 LiV_3O_8 和 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物中 LiV_3O_8 单元的晶格参数

Table 1 Lattice parameters and unit cell volumes of pure LiV_3O_8 (a) and LiV_3O_8 in $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ composite(b)

Samples	<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>V</i> /nm ³
a	0.665 7	0.359 4	1.190 1	0.271 0
b	0.667 4	0.359 2	1.198 0	0.272 4

图 3 为纯 LiV_3O_8 (a) 和 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物(b)的 SEM 照片。纯 LiV_3O_8 样品由不规则的片状纳米晶粒组成,粒径大小的分布范围在 20 ~ 100 nm 之间,厚度约 20 nm。片状的晶粒倾向于堆积在一起形成聚集体。 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物的形貌与纯 LiV_3O_8 的形貌明显不同,可看到在层状的晶粒间形成了大量的空洞。原因可能如下:复合物在形成过程中, LiV_3O_8 和 V_2O_5 各自均有一个晶体的成核和生长过程,2 种具有不同晶体结构的结构单元相互分隔,相互抑制彼此的生长过程,会产生两方面的影响:一方面由于彼此相互分隔可以减小粒子的尺寸达到纳米级;另一方面由于二者的空间构型不同,相互分隔造成 2 种晶体于接触的界面上产生很多的晶格缺陷,从而产生了很多的空洞。

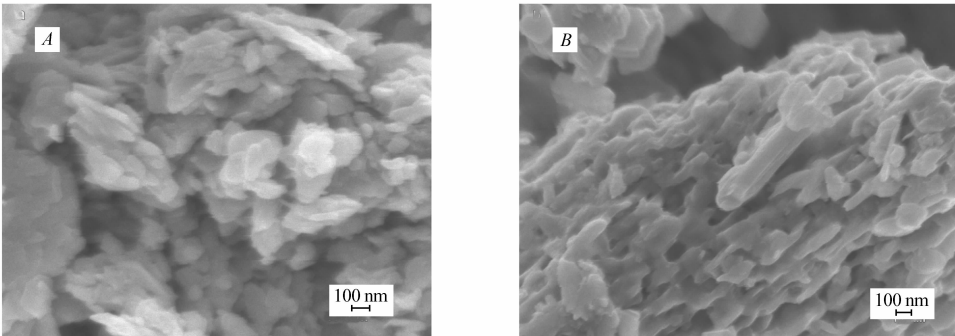


图 3 纯 LiV_3O_8 (A) 和 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物(B)的扫描电子显微镜照片
Fig. 3 SEM images of pure LiV_3O_8 (A) and $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ composite(B)

通过比表面积测定可知,纯 LiV_3O_8 和 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物的比表面积分别为 19.16 和 34.53 m^2/g 。二者的孔径分布如图 4 所示。与纯 LiV_3O_8 相比, $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物孔径分布范围更宽,孔径较大。电化学性能与材料的形貌有密切关系^[7-8],多孔的微观结构和较大的比表面积有助于正极材料与电解液的充分接触,可以为锂离子的传输提供顺畅的通道,由此可以提高锂离子扩散速率,减少电化学极化现象。因此, $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物材料应具有较好的电化学性能。

2.3 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料的循环性能

图5为复合材料 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 和样品 LiV_3O_8 的放电比容量与循环次数的关系曲线,电流密度为

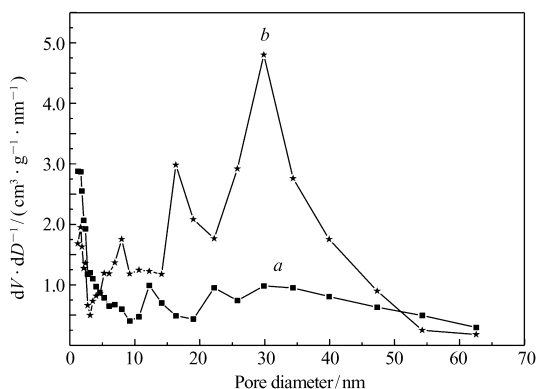


图4 纯 LiV_3O_8 (a) 和 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物(b) 的孔径分布图

Fig.4 Pore size distributions of pure LiV_3O_8 (a) and $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ composite (b)

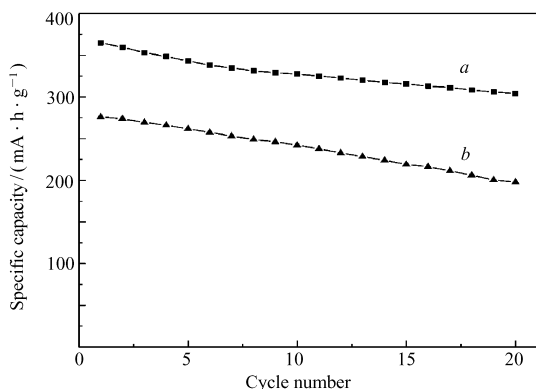


图5 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物(a) 和纯 LiV_3O_8 (b) 样品的循环性能

Fig.5 Cyclic performance of $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ composite (a) and pure LiV_3O_8 (b)

$0.25 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 。 LiV_3O_8 和 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 样品的初始放电容量分别为 276 和 365 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 循环 20 次后, 二者的放电容量分别变为 197.6 和 304 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。 LiV_3O_8 的容量损失为 28.4%, $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物的容量损失为 16.7%。更大的放电比容量和更小的容量损失说明复合物中形成的多孔结构不仅可以提供锂离子迁移的通道, 而且可以缓冲锂离子嵌脱过程中的体积变化, 维持复合物在充放电过程中的结构完整性。

3 结 论

采用水热法制备了纯 LiV_3O_8 和 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合物。当 $n(\text{Li}):n(\text{V}) = 1:3.4$ 时, XRD 分析确定复合物的化学组成为 $\text{LiV}_3\text{O}_8 \cdot 0.2\text{V}_2\text{O}_5$ 。通过晶格参数的计算可知, V_2O_5 的掺杂增大了复合物中 LiV_3O_8 的层间距。从 SEM 观察可见, 纯 LiV_3O_8 样品由片状晶粒堆积形成聚集体, 层间无空隙。而复合物的片状晶粒层间形成了大量的孔洞。复合物的多孔结构有利于电解液充分渗透到电极材料中, 有助于锂离子的嵌脱反应。循环性能测试结果表明, 复合物具有更高的初始放电容量和较好的循环性能。

参 考 文 献

- [1] Fergus J W. Recent Developments in Cathode Materials for Lithium Ion Batteries[J]. *J Power Sources*, 2010, **195**(4):939-954.
- [2] Liu Z L, Wang H B, Fang L, *et al.* Improving the High Temperature Performance of LiMn_2O_4 Spinel by Micro-Emulsion Coating of LiCoO_2 [J]. *J Power Sources*, 2002, **104**(1):101-107.
- [3] REN Xiangzhong, JIANG Yingkai, ZHANG Peixin, *et al.* Effect of Composite Modes on Structure and Electrochemical Performance of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$ [J]. *Chinese Polym Mater Sci Eng*, 2010, **26**(7):59-62 (in Chinese).
任祥忠, 江英凯, 张培新, 等. 复合方式对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$ 的结构及电化学性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, **26**(7):59-62.
- [4] Zhao M, Jiao L F, Yuan H T, *et al.* Study on the Silicon Doped Lithium Trivanadate as Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2007, **178**(5/6):387-391.
- [5] Chen Y, Liu H, Ye W L. Preparation and Electrochemical Properties of Submicron Spherical V_2O_5 as Cathode Material for Lithium Ion Batteries[J]. *Scripta Mater*, 2008, **59**(3):372-375.
- [6] Kawakita J, Katagiri H, Miura T, *et al.* Lithium Insertion Behaviour of Manganese or Molybdenum Substituted $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ [J]. *J Power Sources*, 1997, **68**(2):680-685.
- [7] Si Y C, Jiao L F, Yuan H T, *et al.* Structural and Electrochemical Properties of LiV_3O_8 Prepared by Combustion Synthesis [J]. *J Alloys Compd*, 2009, **486**(1/2):400-405.
- [8] Liu L, Jiao L F, Sun J L, *et al.* Electrochemical Properties of Submicron-sized LiV_3O_8 Synthesized by a Low-temperature Reaction Route[J]. *J Alloys Compd*, 2009, **471**(1/2):352-356.

Preparation and Characterizations of LiV₃O₈/V₂O₅ Composite Material

CUI Ping*, LIANG Ying, PENG Rong

(College of Chemical Engineering and Food Science, Hubei University of
Arts and Science, Xiangyang 441053, China)

Abstract Cathode materials for Li-ion batteries such as pure LiV₃O₈ and LiV₃O₈/V₂O₅ composite have been prepared by a hydrothermal reaction method. XRD, SEM and BET were employed to characterize the samples. The results show that the chemical formula of the as-prepared composite is LiV₃O₈·0.2V₂O₅. The interlayer distance of LiV₃O₈ in the composite is enhanced due to the existence of V₂O₅. SEM results show that pure LiV₃O₈ product consists of small laminar nanocrystallites that stacked together. While numerous cavities have been formed between the stacked laminar nanocrystallites in the composite. The porous structures in the composites can increase the penetration of electrolyte and therefore benefit the lithium intercalation/deintercalation reaction. Charge-discharge cycling tests show that LiV₃O₈/V₂O₅ composite has a higher initial discharge capacity and better cycling performance compared with LiV₃O₈.

Keywords Li-ion batteries, composite material, hydrothermal synthesis

《应用化学》2014 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653

E-mail: yyhx@ciac.ac.cn

网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>