

物相稳定的 V_6O_{13+y}

魏元训 莫天麟 徐炜政

张锡辉 徐洁 顾庆超

(南京大学化学系, 大气科学系, 南京 210008)

我们成功地合成了物相稳定的非化学计量的 V_6O_{13} (V_6O_{13+y} , $y < 0.2$), 并用 X 射线粉末衍射法进行了鉴定。在 287–428K 之间用复数阻抗技术对其进行了研究, 由阻抗分析和模拟计算得出了物相稳定的 V_6O_{13+y} 在不同温度下的离子电导率, 依赖于温度的离子电导率行为服从一个有恒定活化能 E_a 的 Arrhenius 型方程, 由线性最小二乘拟合得出的离子迁移活化能为 $27.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。还测定了物相稳定的 V_6O_{13+y} 的电子电导率, 其数值在室温下高达 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级。这些实验结果表明, 对于室温非水二次锂电池来说, 物相稳定的 V_6O_{13+y} 是一种有前途和实用价值的阴极材料。

关键词: 非化学计量的 V_6O_{13} 物相稳定性 电导率 锂离子电池

在解决能源短缺和环境污染等方面, 研制性能优良的全固态高能密度二次电池具有重要的意义。目前, 公认比较有发展前途的全固态高能密度二次电池是聚合物薄膜电解质电池, 而提高这种电池的性的关键是获得优良的薄膜电解质材料和阴极材料。在阴极材料中, 研究得比较多而且比较有前途的是 V_6O_{13} 和 TiS_2 。 TiS_2 用作二次锂电池的阴极材料虽具有良好的可逆性, 并能达到较大的功率密度, 但由于硫的原子量较大, 其他条件相近时能量密度比氧化物类阴极材料低, 而且 TiS_2 在潮湿空气中是不稳定的。

V_6O_{13} 是钒的混合氧化态氧化物, 具有层状或隧道结构, 允许锂离子在其中可逆插入, 而钒的变价又提供了电子, 因此它成了人们普遍关注的全固态高能密度锂电池的阴极材料。增加阴极材料的电子电导率是提高插入反应速度, 从而改善电池性能的重要手段之一, 通常的办法是在 V_6O_{13} 中掺入适量的炭黑。然而, 人们普遍发现他们所制备的 V_6O_{13} 在潮湿的空气中是不稳定的, 于是不少人开始研究 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, 但它的制备工艺似乎比 V_6O_{13} 的麻烦得多^[1~3]。

我们按文献[3]制得了非化学计量的 V_6O_{13} (即 V_6O_{13+y} , 通常 $y = 0.12$), 它正如大多数文献报道的那样, 对湿空气是不稳定的。在此基础上, 我们通过改变制备工艺, 制得了一种物相稳定的 V_6O_{13+y} , 它不仅对湿空气稳定, 甚至将它浸泡在水中 48 小时后其物相仍然不变。我们还研究了它的离子电导率和电子电导率, 并用它制成薄膜状可挠性阴极, 试用于全固态聚合物薄膜蓄电池, 显示出良好的应用前景。本文主要报道物相稳定的 V_6O_{13} 的制备, 稳定性和导电性。

实 验

一. V_6O_{13+y} 的制备

试剂: NH_4VO_3 , A.R., 上海化学试剂三厂产品。

设备: 可控硅控温的管式炉, Ar 气钢瓶。

步骤: 1. 以 NH_4VO_3 为原料, 按文献[3]所述的步骤和条件, 制得了黑色粉末状产物, 用库仑滴定法^[4]测出其组成为 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_4$, 并用 X 射线衍射仪作物相分析。2. 将适量 NH_4VO_3 装入瓷舟内, 经适当的预干燥后放入管式炉的石英管里, 用经过干燥和除氧的 Ar 气赶走石英管中空气, 在流量为 0.5 l/min 的 Ar 气流不断吹扫下进行加热, 升温速度为 4~5℃/min, 至 600℃ 恒温 1 小时后, 停止加热和 Ar 气流吹扫, 任其自然冷却至室温, 得暗蓝色结晶粉末, 此即物相稳定的 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 。

二. 物相分析

使用 X 射线衍射仪对 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 粉末进行常规物相分析。使用日本 Rigaku 公司产 GeigerflexD/Max-rA 型 X 射线衍射仪时, 用 Cu 靶, 石墨滤波, 管压为 40kV, 管流为 80mA, 步宽 0.02°, 进行平滑处理。采用日本岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪时, 使用 Cu 靶, $\lambda = 1.5418\text{\AA}$, 管压为 35kV, 管流为 15mA, 时间常数为 1.0×1 , 扫描速度为 4°/min, 记录纸转速为 40mm/min。

三. 电子电导率的测定

以四探针法测定。在压片机上, 以 200kgf/cm² 的压力, 将粉末状 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 压制成直径为 13mm、厚度为 2mm 的圆片状试样。用 DHI-3A 型四探针测试仪测定多个试样的室温电阻率, 取平均值, 并求出室温电子电导率 σ 。

四. 交流阻抗谱的测定和模拟计算

1. 阻抗谱的测定: 将粉末状 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 在压片机上以 200kgf/cm² 的压力进行压制, 得厚度为 0.98mm、直径为 13mm 的圆片试样。用美国 Hewlett-Packard 公司的 Model 4192A LF Impedance Analyzer, 将试样夹在两个银电极之间, 在 5Hz-13MHz 频率范围内, 直流偏置电压为 $\pm 35\text{V}$ 的情况下, 测量了试样在八个温度下的复数阻抗谱。

2. 计算机模拟计算: 将某个温度下用不同频率测出的电阻 (Z') 和容抗 (Z'') 值输入 ZRES 程序^[5], 对非理想的 Cole-Cole 图^[6]进行计算机模拟, 求出体积电阻, 从而算出试样的离子电导率。

结果和讨论

一. 物相稳定性

$\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 的制备工艺对其性质有着极大的影响。文献上所报道的 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$, 都是对湿气敏感的 V_6O_{13} 。我们按文献[3]制得了黑色粉末状 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$, 用 X 射线衍射仪对其进行物相分析, 测定结果与文献[3]相一致, 用库仑滴定法测出其组成为 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_4$ 。这种 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 暴露在湿空气中, 或者即使放置在干燥器中经过较长时间后, 外观都会变成暗黄绿色, X 射线衍射图也发生显著的变化, 如图 1 (a)、(b) 所示, 这表明这种 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 的物相是不稳定的。

按本文所述新工艺制得的 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 是一种暗蓝色结晶粉末, 用 X 射线衍射仪对其进行物相分析所得结果如表 1 所示。为便于比较, 表 1 中也列出了文献[7]的数据。将这种 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 长期放置, 甚至用水浸泡 48 小时后, 其 X 射线衍射图都没有明显的变化, 参见图 1 (c) 和 (d), 说明我们制得的 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 的物相是稳定的, 这可能对 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 的实际应用具有重要的意义。我们将这种 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 暂且记为 B 型 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 。我们用 B 型 $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ 加上炭黑和聚合物制得了薄膜状可挠性电极材料, 用这种电极材料作阴极, 锂箔作阳极, 多嵌段聚醚氨酯脲 (PEUU) - LiClO_4 复合薄膜作固体电解质^[8,9], 制成了全固态二次锂电池, 这种电池在室温

(25℃) 下的开路电压为 3.5V, 在 70℃ 下的电流密度高达 $740\mu A/cm^2$, 充放电次数已达 100 次以上^[10]。我们将进一步研究 B 型 V_6O_{13+y} 的电化学性能及其稳定性。

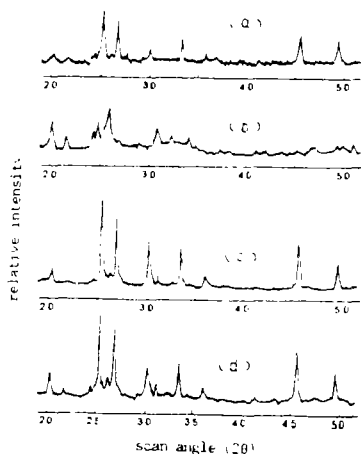


图1 V_6O_{13+y} 的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffractograms of V_6O_{13+y}

phase-unstable V_6O_{13+y} before and after long-term storage in air, (a) and (b); phase-stable V_6O_{13+y} before and after long-term storage in air, (c) and (d).

表1 V_6O_{13+y} 的 X 射线粉末衍射数据及其与文献值的比较

Table 1 Data of X-Ray Powder Diffraction for V_6O_{13+y} and Compared with

Literature Values

V_6O_{13+y}		phase-stable V_6O_{13+y}	
literature values[7]		observation values*	
$d/n(\text{\AA})$	$I/I_1(\%)$	$d/n(\text{\AA})$	$I/I_1(\%)$
5.85	40	5.83	30
4.98	20	4.96	30
		4.36	30
3.51	100	3.50	100
3.32	80	3.31	100
2.96	60	2.96	40
2.67	80	2.67	50
1.99	60	1.99	70
1.84	80	1.84	40

* Data were taken with a Model Geigerflex

D/Max-rA Rigaku X-ray generator

二、电子电导率

以四探针法测得物相稳定的 B 型 V_6O_{13+y} 的平均室温电阻率 ρ 为 $46.6\Omega \cdot cm$, 室温电子电导率 $\sigma = 2.15 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ 。B 型 V_6O_{13+y} 在室温下有较高的电子电导率, 这对于它用作室温全固态二次锂电池的阴极材料是有利的。

三、离子电导率

如果不考虑试样和电极之间的界面阻抗分布, 试样的体积阻抗可以用复数阻抗法得出^[11]。图 2 给出了夹在银电极之间的 V_6O_{13+y} 的典型复数阻抗谱, 图中“x”为实验点, “...”是按图 3 所示的等效电路用计算机拟合所得的曲线。图 3 中 R_g 表示样品中晶粒对离子迁移起阻

塞作用的体积电阻, C_b 表示由样品的介电常数和尺寸所决定的几何电容, R_b 为晶界电阻。模拟曲线与实验点拟合得相当好。模拟计算结果表明, R_g 是绝对值远小于 R_b 的负值, 说明 B 型 V_6O_{13+y} 中晶粒对离子迁移的阻塞作用可以忽略。

图 4 给出了 B 型 V_6O_{13+y} 的离子电导率 σ 的温度依赖性。由图可见, V_6O_{13+y} 的离子电导率随着温度的升高而显著增大, 当温度从 14℃ 升高到 155℃ 时, 其 σ 由 5.64×10^{-6} 增大至 $2.46 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。物相稳定的 V_6O_{13+y} 的离子电导率的温度依赖性服从一个有恒定活化能 E_a 的 Arrhenius 型方程, 由线性最小二乘拟合得出的离子迁移活化能 E_a 为 $27.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

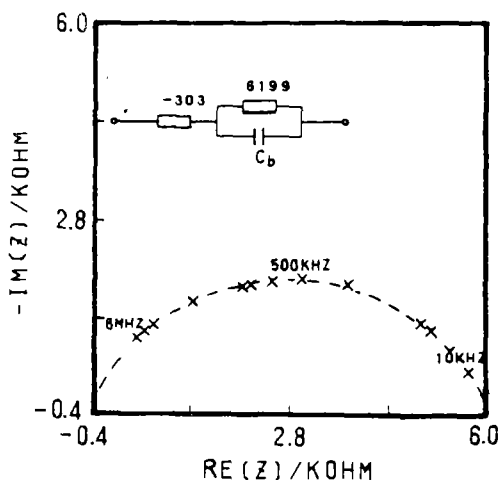


图 2 夹在银电极之间的 V_6O_{13+y} 在 305K 的复数阻抗曲线

Fig.2 Complex impedance diagrams of V_6O_{13+y} sandwiched between Ag electrodes at 305K

图 4 V_6O_{13+y} 的离子电导率与温度的关系

Fig.4 Temperature dependence of ionic conductivity for V_6O_{13+y}

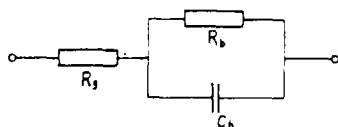
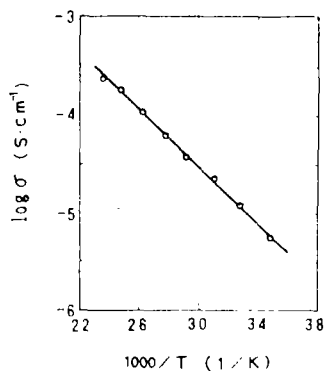


图 3 解释 V_6O_{13+y} 的复数阻抗谱的等效电路

Fig.3 Equivalent circuit to interpret complex impedance diagrams of V_6O_{13+y} (Meanings of R_g , R_b and C_b are cited in the text.)



综上所述, 对于室温非水二次锂电池来说, 物相稳定的 V_6O_{13+y} 是一种有前途和实用价值的阴极材料。

参考文献

- (1) Pistoia, G., Panero, S., Tocci, M., Moshtev, R.V., Manev, V., *Solid State Ionics*, **13**, 311 (1984).
- (2) 王刚、王昌庆、邓群洲、李立曼、管获华、李教功, 中国第四届快离子导体学术讨论会论文摘要集, 第一册, 湖南省大庸市 (1988)。
- (3) Abraham, K.M., Goldman, J.L., Dempsey, M.D., *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2493 (1981).
- (4) Wagner, W., Hull, C.J., *Inorganic Titrimetric Analysis: Contemporary Methods*, Marcel Dekker, Inc., New York (1971).

- (5) 郭祝昆、严一民, 硅酸盐学报, 14, 319 (1986).
- (6) Cole, R.S., Cole, R.H., *J. Chem. Phys.*, 9, 341 (1941).
- (7) Wilhelmi, K. A., Waltersson, K., Kihlberg, L., *Acta Chem. Scand.*, 25, 2675 (1971).
- (8) 顾庆超、徐炜政、叶温温、莫天麟, 功能高分子学报, 3 (4), 265(1990).
- (9) 尹传元、徐炜政、顾庆超, 科学通报, 34(5), 396 (1989) .
- (10) Liu Liansheng, Gu Qingchao, Mo Tianlin, Xu Weizheng, Wei Yuanxun, Ye Wenwen, *Proceedings of the 5th International Meeting on Lithium Batteries, Beijing, China, P.412, (1990).*
- (11) MacDonald, J.R., *J. Chem. Phys.*, 58, 4982 (1973); *ibid.*, 61, 3977 (1974).

PHASE-STABLE V_6O_{13+y}

Wei Yuanxun Mo Tianlin Xu Weizheng

Zhang Xihui Xu Jie Gu Qingchao

(Department of Chemistry and Department of
Atmospheric Science, Nanjing University, Nanjing 210008)

The phase-stable nonstoichiometric $V_6O_{13}(V_6O_{13+y}, y < 0.2)$ has been prepared successfully and investigated by X-ray powder diffraction. The compound was studied by means of complex impedance techniques in temperature range 287~428K. The ionic conductivities of the phase-stable V_6O_{13+y} at different temperature were obtained by impedance analysis and the simulation calculation. The behavior of temperature-dependent conductivity of the phase-stable V_6O_{13+y} obeys an Arrhenius equation with a constant activation energy E_a . The E_a value of ion transport from a linear-squares fit is $27.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ fit Electrical conductivity value for the phase-stable V_6O_{13+y} was also determined and value as high as $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ order of magnitude at room temperature. The results show that phase-stable V_6O_{13+y} is a practical and promising cathode material for ambient temperature nonaqueous secondary lithium cells.

Keywords: nonstoichiometric V_6O_{13+y} phase stability conductivity secondary lithium battery