

溶胶凝胶法合成 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 及其电化学性能研究

张孟雄 张友祥*

(武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘要: 本文以双氧水为配位剂, 以 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 V_2O_5 为原料, 采用溶胶凝胶法合成了一种新型的晶体 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 。随后分别采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和电子衍射(SAED)、X 光电子能谱(XPS)和充放电测试等手段对材料进行了表征。SEM 观察表明, 产物主要是表面比较光滑的纳米片状晶体, TEM 和 SAED 研究都证实了 XRD 和 SEM 的研究结果。充放电测试结果表明, 该物质具有较高的比容量、良好的可逆性和循环稳定性。

关键词: 溶胶凝胶法; $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$; 电化学性能

中图分类号: O614.111; O614.51⁺1; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)10-2065-06

Sol-Gel Synthesis and Electrochemical Study of $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$

ZHANG Meng-Xiong ZHANG You-Xiang*

(College and Chemistry of Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: In this paper, a new type of crystal $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ was synthesized by sol-gel method, using hydrogen peroxide as the complexing agent, $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and V_2O_5 as raw material. The prepared product was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffraction (SAED), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and charge-discharge test. SEM observation showed that the nano-flake crystals possesses relatively smooth surface. TEM and SAED studies confirmed the results indicated by XRD and SEM investigations. The results of charge-discharge test demonstrated that the active material revealed a high specific capacity, excellent cycle stability and reversibility.

Key words: sol-gel method; $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$; electrochemical performances

锂离子电池具有循环寿命长、比容量大、电压高、安全和工作温度区间宽等优点。因此,自诞生之日起,锂离子电池就引起了世界各国研究人员的高度关注并掀起了广泛的研究热潮。锂离子电池的正、负极材料一般由能够可逆嵌入/脱嵌锂离子的活性化合物组成。其中的正极材料大都选用还原电势较高且在空气中稳定的嵌锂过渡金属氧化物、磷酸盐和硅酸盐等化合物,例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 等。锂离子电池正极材料在结构上要求^[1]:(1) 具有层状或隧道结构,利于锂离子的嵌入和脱嵌且晶体结构

无变化;(2) 锂离子嵌入和脱嵌的数量较大,以使电极具有较大的比容量,电极反应自由能变化不大,以使电池有较平稳的充放电电压;(3) 锂离子在其中应有较大的扩散系数,以使电池有较好的快速充放电性能。而锂钒氧化物大都是层状结构,基本能满足这些要求。在过渡金属元素中,钒是典型的多价(如 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+})金属元素。这导致钒的化学性质十分活跃,因而可以生成多种氧化物,如 VO 、 VO_2 、 V_2O_3 、 V_2O_5 、 V_3O_7 、 V_4O_9 、 V_6O_{13} 。这些氧化物大都可以用作锂离子电池正极材料。同时,它既能形成层状嵌锂化合物 Li_xVO_2 ^[2]和 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$ ^[3],又能形成尖

收稿日期:2012-03-01。收修改稿日期:2012-04-20。

国家自然科学基金(No.20901062)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yxzhang04@whu.edu.cn, Tel: 15107189502

晶石型 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ^[4]和反尖晶石型的 LiNiVO_4 、 LiCoVO_4 、 LiMnVO_4 、 LiCuVO_4 等^[5]化合物。它们的合成方法有多种,其中操作最简单实用的是溶胶凝胶法。由于溶胶凝胶过程能使反应物实现分子水平的接触^[6,7],因而能够降低反应温度并提高产物的纯度。 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 的合成与 V_2O_5 溶胶的制备过程密切相关。所以从理论上分析,有多少种合成 V_2O_5 溶胶的方法就有多少种合成 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 的途径。只要生成了 V_2O_5 溶胶,就可以将锂离子均匀的分散到溶胶中。五氧化二钒凝胶($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)的最常见的化学制备方法有^[8]:(1) V_2O_5 溶于双氧水溶液中形成稳定均匀的红色溶胶;(2) 在坩埚中加热钒的铵盐,使其分解,将残留物与浓硝酸反应,然后将混合物倒入水中,即可生成红色溶胶;(3) 将升温至 800 °C 的 V_2O_5 液体直接倒入水中即可生成溶胶,该方法已被用于五氧化二钒凝胶的工业化生产;(4) 将钒的醇盐水解;(5) 将无定形的 V_2O_5 与水一起长时间研磨;(6) 用多钒酸引发无机聚合制备 V_2O_5 溶胶;(7) 将钒酸盐在水中进行酸化。将所得到的溶胶进行干燥处理,即可得到对应的干凝胶。将干凝胶进行高温处理(或者煅烧)就可以得到所需的产物。

V_2O_5 凝胶的制备过程为 Li-V-O 系列化合物的制备提供了一些简单实用的途径。通过溶胶凝胶法(常用的配位剂可以选用草酸、柠檬酸、酒石酸、双氧水、氨水等)可以合成不同形貌和电化学性能的 LiV_3O_8 ^[9-11]。Xie 等已经采用溶胶凝胶法在很低的温度下合成了 $\text{Li}_{12}\text{V}_3\text{O}_8$ ^[12]。Li 等^[13]和 Bae 等^[14]分别采用溶胶凝胶法合成了 $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 体系。因此, $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_4\text{V}_{10}\text{O}_{27}$ 、 $\text{Li}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ 、 $\text{Li}_4\text{V}_{34}\text{O}_{87}$ 等无机化合物应该都可以通过溶胶凝胶法制备出来。Volkov 等^[15]证明:多钒酸盐 $\text{M}_{4+x}\text{V}_6\text{O}_{16+x}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)是良好的离子导体和电子导体,在一定的温度条件下甚至表现出金属行为。这里的 x 可以通过反应物物质的量比来控制。由于在制备过程中偏离了化学计量比,产物中的阳离子发生了无序分布,从而产生晶格缺陷。这有利于确保材料的电导率和电化学性能。基于这一理论,本文尝试采用溶胶凝胶法合成 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 并对产物的结构、形貌和电化学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

醋酸锂($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),分析纯, $\geq 99.0\%$,上海风舜精细化工有限公司;五氧化二钒(V_2O_5),分析

纯, $\geq 99.0\%$,天津市大茂化学试剂厂;双氧水(H_2O_2),分析纯, 30%,国药集团化学试剂有限公司;这些试剂均是市售,没有进行纯化。

1.2 表征仪器

X 射线粉末衍射分析(XRD)数据由德国 Bruker/AXS 公司 D8ADVANCE X 射线粉末衍射仪测得。Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),石墨单色器和镍滤光片滤波,管电压为 40 kV,管电流 40 mA,扫描角度范围一般为 $10^\circ\sim 70^\circ$,扫描速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,步长为 0.02° 。光电子能谱(XPS)分析用于测定化合物中钒的价态。XPS 分析测试仪器为 KRATOS XSAM800 型电子能谱仪。XPS 的实验条件:FRR 模式,激发源:Mg $K\alpha$ 1 253.6 eV 16 mA $\times$ 12 kV,分析室真空优于 $6\times 10^{-7}\ \text{Pa}$ 。样品的表面形貌由 JSM-5610LV 型的扫描电子显微镜(SEM)和(JEOL)JEM-2100(HR)型的透射电子显微镜观察得到。透射电镜的加速电压为 200 kV。

1.3 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 的制备

将 0.448 7 g $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 倒入装有 60 mL 蒸馏水的烧杯中并保持磁力搅拌。待其完全溶解以后,将 1.000 0 g V_2O_5 (确保 $n_{\text{Li}}:n_{\text{V}}=1:2.5$) 倒入上述 CH_3COOLi 溶液中。待其分散均匀后,逐滴加入约 10 mL 双氧水(30%)。最终形成透明稳定的棕色溶胶体系。在这个过程中,溶液体系的颜色变化过程是桔黄色 $\rightarrow$ 橙色 $\rightarrow$ 棕褐色 $\rightarrow$ 棕色。同时,溶液表面不断地冒出气体。接着使其继续保持磁力搅拌 3 h。然后将盛有溶胶的烧杯放入烘箱在 110 °C 下烘 24 h。将得到的固体研成粉末并装在坩埚中。Liu 等^[16]对 V_2O_5 凝胶 ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 的热分析研究表明: $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在 380 °C 以上为恒重过程。这与 Li 等^[17]的研究结果基本一致。因此,将坩埚放入马弗炉中在 400 °C 的温度下加热 2 h,待其冷却到室温后继续研磨一段时间。然后再将粉末移入坩埚并在马弗炉中 550 °C 的温度下加热 6 h。待其冷却到室温即得到棕色粉末状产物,加上所得产物再次研磨 10~20 min。

1.4 电池的组装和电化学测试

本文采用 CR2016 型扣式电池测试 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 正极材料的电化学性能。正极片的制作过程:将活性物质、乙炔黑、胶黏剂(聚四氟乙烯)按质量比 75:20:5 的质量比例进行混合并充分研磨。然后将其制成厚度约为 0.4 mm 的均匀薄膜。经过干燥后,将分别切取的干薄膜置于不锈钢集流体上并压制成正极片。

在充氩气的手套箱中组装成 CR2016 型扣式电池。将组装好的电池在充放电测试仪上分别以 17、85、170、425、850、1 700 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度进行充放电测试。其电压截止范围为 2.0~4.2 V。最后对测试结果进行对比分析。电池在不同倍率下的持续循环行为是在 85、170、425、850 和 1 700 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行测试的。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

将上述合成的 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 进行 X 射线衍射(XRD)分析,得到的衍射峰图形如图 1(a)所示。通过相关软件对其进行检索和分析发现它与标准的 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 卡片峰完全重合。图 1(b)是 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 的标准卡片图。对比情况表明该物质的纯度比较高。图中的峰形较为尖锐,说明其结晶度较高。该物质的化学式为 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$,具有单斜结构^[18],属于 $P2_1m$ 空间群。其晶格参数为: $a=1.203(2)$ nm, $b=0.360\ 0(1)$ nm, $c=0.668\ 0(2)$ nm, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=107.8^\circ$ 。这些晶格参数与 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ (PDF No.72-1193)完全相同。这说明 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 与 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 具有相同的晶格参数。它们的配位数不同^[3,18],说明它们是同质多象变体^[19]。

2.2 XPS 分析

为了确定 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 中钒的价态,对其进行了光电子能谱(XPS)表面分析。如图 2 所示,该产物中能

被探测到的元素有钒、氧、碳。测试所得到的 XPS 峰均以 $\text{C}1s=284.6$ eV 标定,以消除电荷效应的影响。位于 517.1 eV、524.4 eV 和 530.1 eV 的峰对应分别是 $\text{V}2p_{3/2}$ 、 $\text{V}2p_{1/2}$ 和 $\text{O}1s$ 峰。这与 LiV_3O_8 的测定值相近($\text{V}2p_{3/2}$ 位于 517.2 eV 处, $\text{V}2p_{1/2}$ 位于 524.4 eV 处)^[20]。据报道, V_2O_5 的 $\text{V}2p_{3/2}$ 峰位于 517.7 eV 处^[21]。 VO_2 的 $\text{V}2p_{3/2}$ 峰位于 516.3 eV 处^[22]。而本文所测定的 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 的 $\text{V}2p_{3/2}$ 峰正处于这 2 个值之间,这与它们的平均化合价的关系是一致的。这说明 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 中的钒既有 +5 价,也有 +4 价。

2.3 SEM 和 TEM 分析

图 3 是 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 式样在不同放大倍数下的扫描电镜照片。从图中可以算出,产品为纳米级的片状形貌,其颗粒长度在 5~30 μm 之间,宽度在 500 nm~3 μm 之间。颗粒表面较为光滑,均为长方形的片状或棒状结构。其中的棒状结构是由片状结构反复堆积而成的。晶体的生长是在不断脱水的过程中实现的。水是锂离子运动的介质,有助于锂离子对 V_2O_5 凝胶脱水过程中所产生的空隙和隧道进行填补^[23],从而生成规整的 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 晶体。这就是锂离子在结晶过程中产生的“堆积效应”。

图 4 是 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 式样的透射电子显微镜照片,其中图 4(a)是在图 4(b)中所选的位置测得的电子衍射图谱。规则的电子衍射图谱表明产物的结晶情况较好,晶体结构较为规整。从图(c)和(d)中可以看出

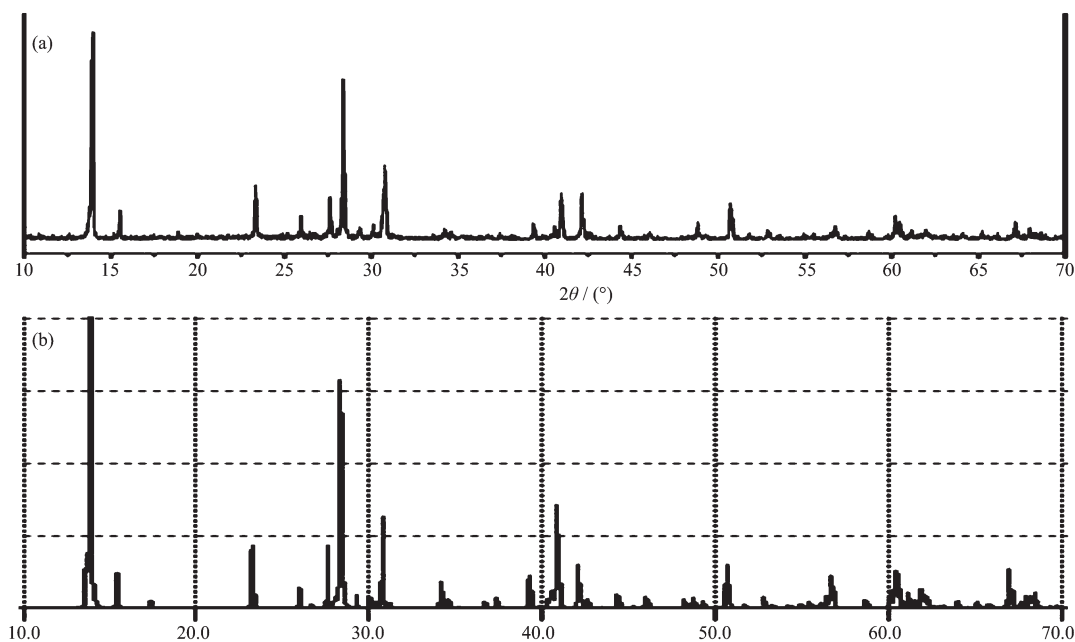


图 1 (a) $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 式样的 XRD 图,(b) $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 的标准卡片图

Fig.1 (a) XRD pattern of $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ sample, (b) Standard XRD pattern of $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$

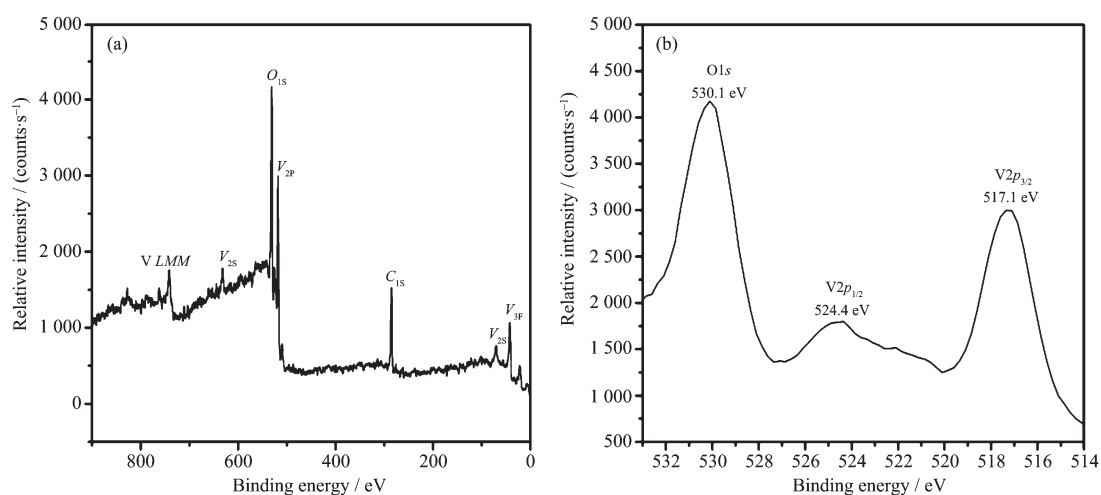


图 2 (a) $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 的光电子能谱(XPS)分析图谱,(b) 高分辨率的光电子能谱

Fig.2 (a) Photoelectron spectrometry (XPS) survey spectrum and (b) high-resolution XPS spectra of Fe of the $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ sample

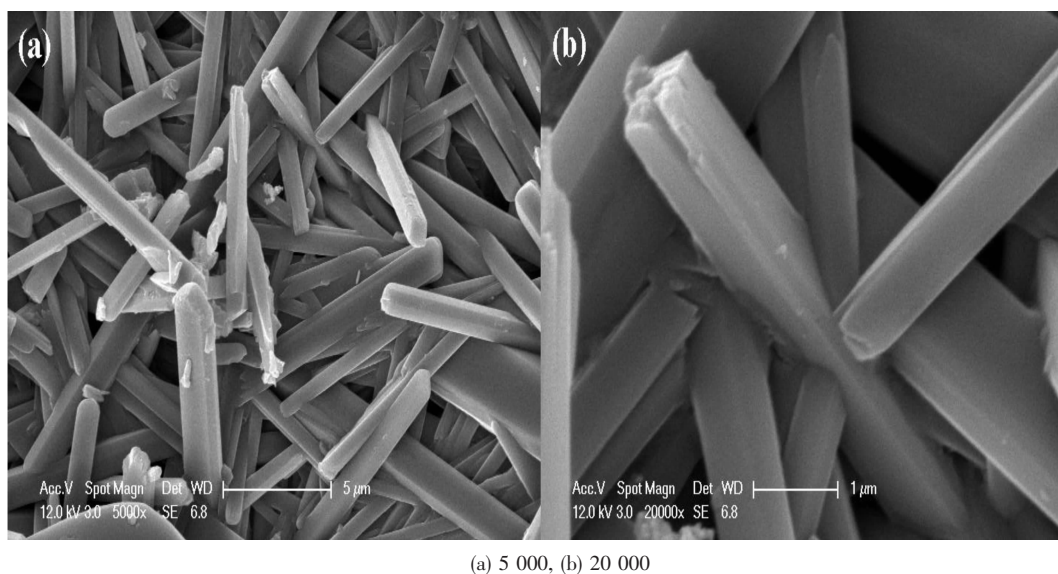


图 3 不同放大倍率下 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 式样的扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of the $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ sample with different magnifications

所合成的 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 式样是片状结构。较小粒径的片状物均被过滤掉了, 能被观察到的 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 纳米片状物都具有较大的尺寸。图(c)中最长的 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 长度超过 $25\ \mu\text{m}$, 其宽度约 $3.2\ \mu\text{m}$ 。最短的长达 $8\ \mu\text{m}$, 宽 $1.2\ \mu\text{m}$ 。由于测试前式样经过超声波震荡处理, 其表面有些破碎的痕迹。图(d)中的片状物较为完整, 其宽度达 $1.9\ \mu\text{m}$ 。一般的 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 纳米片的表面较为光滑, 说明其结晶度较高, 这与 XRD 和 SEM 研究的结果一致。

2.4 电化学测试

图 5(a)是采用本研究所合成的 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 为活性物质而组装的电池分别在不同的倍率下进行电化

学测试得到的比容量-电压关系图。起始阶段为放电过程。图中绘出的是第二次循环(先充后放)过程中比容量-电压关系。在 17、85、170、425、850 和 $1\ 700\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下得到的放电比容量分别为 337、224、174、123、73 和 $42\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在低电流倍率作用下, 充电过程有 1~2 个电压平台, 放电曲线有 3~4 个电压平台。随着电流密度的增大, 电压平台越来越不明显且放电比容量均急剧下降。这是因为在大电流作用下, 材料极化严重, 导致比容量急剧下降。图 5(b)是在 85、170、425、850 和 $1\ 700\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的放电比容量和循环次数的关系图。从图中可以看出: 在 $85\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 电极的放电比

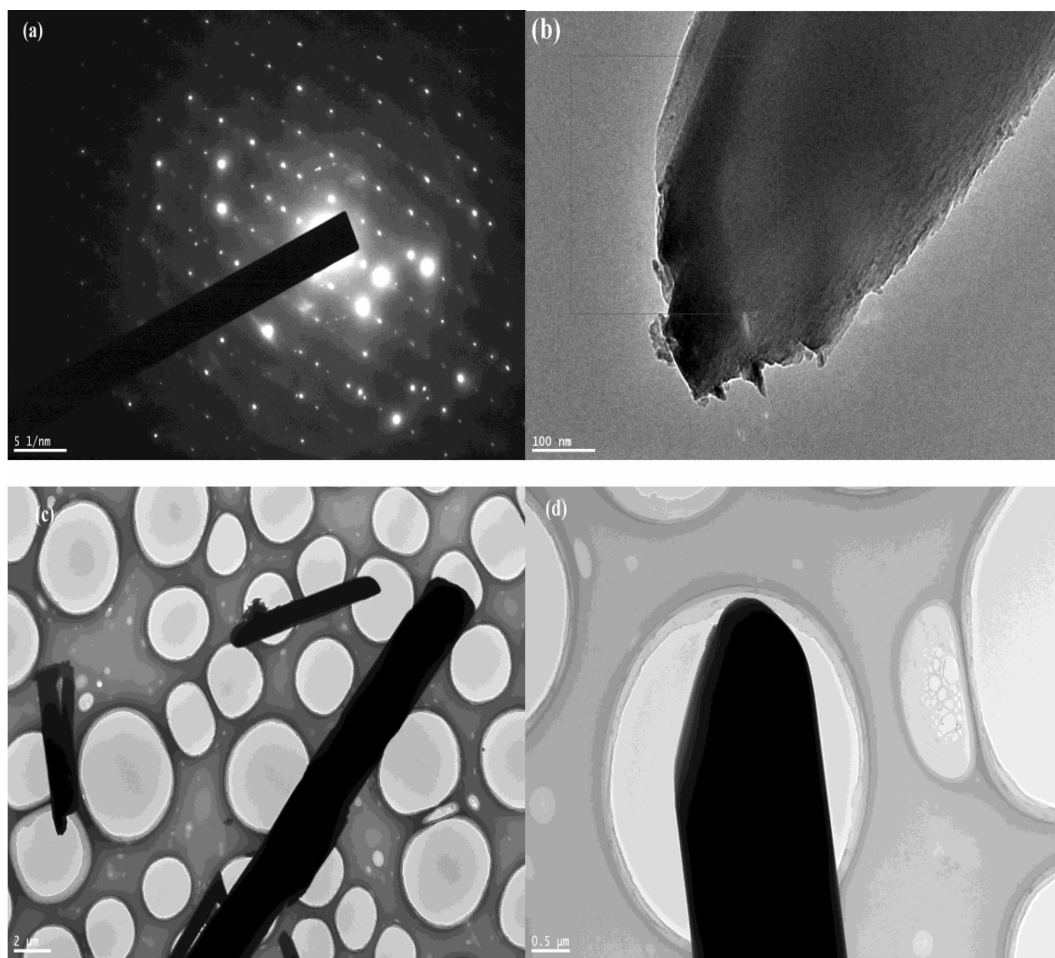


图 4 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 电子衍射图谱和透射电镜照片: (a)选区电子衍射图谱; (b)、(c)、(d)均为透射电镜照片
Fig.4 (a) Selected area electron diffraction pattern of $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ sample, (b), (c) and (d) TEM images of $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ sample

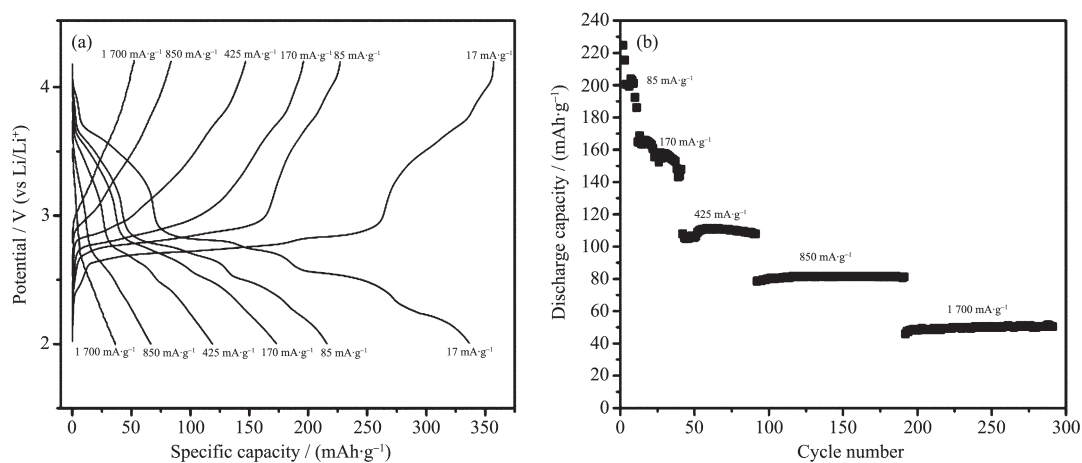


图 5 (a) 在 2.0~4.2 V 的电压区间内不同倍率下的充放电测试, (b) 不同倍率下的持续循环行为
Fig.5 (a) Charge-discharge tests at different current densities in the potential window 2.0~4.2 V (vs Li/Li⁺);
(b) Consecutive cyclic behavior at different rates

容量急剧下降。这可能是溶解在电解液中的钒离子 (V^{5+}) 在负极和金属锂发生置换反应, 导致比容量的下降。随着电流密度的增大, 循环稳定性逐步增强。

这是因为电流增大以后, 锂离子的运动速度增大, 置换反应还未来得及深入进行, 锂离子的嵌入和脱嵌过程已经完成了。由此可见, 这种材料具有较高

的比容量、良好的可逆性和循环稳定性,适合用作锂离子电池正极材料。

3 结 论

以 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、蒸馏水和 H_2O_2 (30%) 为原料,采用溶胶凝胶法合成了新型锂离子正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ 。XRD 研究表明:产物的结晶情况较好,纯度很高。SEM、TEM 和电子衍射研究表明产物是结晶度较高且表面较为光滑的片状结构。在电化学测试中,用这种材料组装的电池分别在 17、85、170、425、850 和 1 700 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度作用下得到的放电比容量分别为 337、224、174、123、73 和 42 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在不同倍率下的持续循环行为研究表明:这种新材料具有良好的可逆性和高倍率循环稳定性。其充放电机理有待进一步研究。

参考文献:

- [1] LIU Jian-Rui(刘建睿), WANG Meng(王猛), YIN Da-Chuan(尹大川), et al. *Power Technol.(Dianyuan Jishu)*, **2001**,**25**(4): 308-311
- [2] Ohzuku T, Komori H. *Chem. Express*, **1992**,**7**:689-694
- [3] Wadsley A D. *Acta Crystallogr.*, **1957**,**10**:261-267
- [4] Nazri G A, Julien C, Rougier A. *Solid State Ionics*, **1999**, **548**:239-244
- [5] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S. *J. Ceram. Process. Res.*, **2007**,**8**(6):450-452
- [6] ZHU Quan-Nao(朱泉桡), LI Qiang(李强), CHEN Wen(陈文), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2002**, **30**:79-82
- [7] Fu L J, Liu H, Li C, et al. *Prog. Mater. Sci.*, **2005**,**50**:881-928
- [8] GUO Li(郭丽), WU Yi-Hua(吴益华), LU Yu-Hao(鲁宇浩). *Power Technol.(Dianyuan Jishu)*, **2003**,**27**(6):558-560
- [9] Heli H, Yadegari H Y, Jabbari A. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(21):10889-10897
- [10] Tian F H, Liu L, Yang Z H, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2011**, **127**(1-2):151-155
- [11] Ma H, Yuan Z Q, Cheng F Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**, **509**(20):6030-6035
- [12] Xie J G, Li J X, Zhan H, et al. *Mater. Lett.*, **2003**,**57**(18): 2682-2687
- [13] Li Z Y, Huang B Y, Tang C F, et al. *J. Func. Mater.*, **2001**, **32**(2):184-186
- [14] Bae S Y, Miyayama M, Yanaqida H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**,**77**(4):891-896
- [15] Volkov V L, Podval' naya N V. *Inorg. Mater.*, **2008**,**44**(2): 221-225
- [16] LIU En-Hui(刘恩辉), LI Xin-Hai(李新海), HOU Zhao-Hui(侯朝辉), et al. *Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **2004**,**21**(4): 410-414
- [17] LI Hai-Xia(李海霞), JIAO Li-Fang(焦丽芳), YUAN Hua-Tang(袁华堂), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(12):1865-1868
- [18] Evans Jr H T. *Can. Mineral*, **1989**,**27**:181-185
- [19] HE Yong(何涌), LEI Xin-Rong(雷新荣). *Crystal Chemistry* (结晶化学). Beijing: Chemical Industry Press, **2008**:56-57
- [20] Liu H W, Yang H M, Huang T. *Mater. Sci. Eng. B*, **2007**, **143**(1-3):60-63
- [21] Silversmit G, Depla D, Poelman H, et al. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2004**,**135**(2-3):167-175
- [22] Alov N, Kutsko D, Spirovova I, et al. *Surf. Sci.*, **2006**,**600** (8):1628-1631
- [23] Anurova N A, Blatov V A, Ilyushin G D, et al. *Russ. J. Electrochem.*, **2009**,**45**(4):445-456