

新型锂离子电池负极材料 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 的合成和电化学性能

陈 晗, 刘建华, 向楷雄, 龚文强, 张淑英

(湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用高温固相反应法合成了新型锂离子电池负极材料 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 。用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和恒电流充放电法研究了不同温度下合成的 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 试样的结构、形貌和电化学性能。实验结果表明: 1 100 °C 下合成的 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 试样结构完整、颗粒大小均匀, 具有最佳的电化学性能。在 0.1C、1C 倍率下, 放电容量分别为 313.2, 210.5 mA·h/g; 在 1C 倍率下, 经过 50 次循环后, 放电容量保持率高达 95.45%。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$; 电化学性能

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)03-0021-04

Synthesis and Electrochemical Performance of Lithium-Ion Battery Anode Materials of $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$

Chen Han, Liu Jianhua, Xiang Kaixiong, Gong Wenqiang, Zhang Shuying

(School of Metallurgy Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: New $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ anode materials were synthesized successfully by high temperature solid-state reaction. The microstructure, morphology and electrochemical performance of $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ synthesized under various temperature were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopic and galvanostatic charge and discharge tests. The experimental results show that $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ synthesized at 1 100 °C possesses perfect microstructure, uniform grains and the best electrochemical performance. The discharge capacities are 313.2 and 210.5 mA·h/g at 0.1 C and 1 C, respectively. The retention of discharge capacity is 94.45% at 1C rate after 50 cycles.

Keywords: lithium ion battery; anode materials; $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$; electrochemical performance

0 引言

目前, 锂离子电池广泛用于混合动力和纯电动汽车, 这对锂离子电池材料的安全性、使用寿命和倍率性能提出了更高的要求。人们对正极材料的研究非常活跃, 而新一代正极材料, 如 LiFePO_4 , 有取

代 LiCoO_2 之势^[1], 但负极材料仍然沿用碳负极材料。然而, 碳负极材料难以达到便捷式电子设备对电池细小、轻便和使用寿命长的要求, 也难以达到电动汽车对电池高功率、高容量、高倍率和低价格的要求^[2]。因此, 寻找能替代碳负极材料, 且具有高容量的新型负极材料成为关注的热点。

收稿日期: 2011-01-08

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (09JJ5010)

作者简介: 陈 晗 (1974-), 男, 湖南汨罗人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事锂离子电池电极材料的研究,

E-mail: lzdxcn@yahoo.com.cn

为了获得高能量密度的锂离子电池,对能与锂形成合金的金属,如:Al, Si, Sn, Sb等,用于负极材料的研究相继出现^[3-4]。这些金属作为锂离子电池负极材料,虽然容量较大,但是形成锂合金后,因为体积发生巨大变化而使得循环性能很差。目前,具有层状结构的 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 因为体积能量高、低温性能好而成为最有潜力的负极材料^[5-7]。本文采用高温固相法合成 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$,并研究合成温度对其结构和电化学性能的影响。

1 实验

试样制备 Li_2CO_3 (AR, 国药集团化学试剂有限公司生产); V_2O_5 (AR, 北京中西远大科技有限公司生产)。将 Li_2CO_3 和 V_2O_5 按质量比1.1:1.0球磨混合均匀,然后将混合物置于管式炉中并通入Ar,分别于1 000, 1 050, 1 100, 1 150 °C加热10 h,得到 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 试样,分别记为A, B, C, D。

材料表征 用西门子公司生产D5000X衍射仪($\text{CuK}\alpha_1$, 35 kV, 30 mA)对试样进行物相及结构分析,扫描范围:15°~70°,步长:0.02°,步进时间:0.2 s;用扫描电子显微镜观察试样的形貌。

电极制作及电池装配 将 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 、乙炔黑和PTFE按质量比85:10:5混合均匀,滚压成厚度为0.1 mm的薄片,取 $\Phi 12$ mm圆片为电极膜,金属锂片为对电极和参比电极,Celgard2400为隔膜,1 mol·L⁻¹的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 为电解液,在充Ar手套箱内组装成三电极模拟电池。

电化学性能测试 采用Arbin BT-2000电化学测试仪进行恒电流充放电测试,充放电的电压范围为2.00~0.01 V,电流密度分别为30和300 mA·g⁻¹。电化学阻抗采用上海辰华仪器公司CHI660A型电化学工作站进行测试,交流电压振幅为5 mV,频率范围为10⁻¹~10⁵ Hz。

2 结果与讨论

图1是不同温度下合成试样的XRD图谱。从图中可知,1 000 °C合成的试样A存在杂质峰,主要是因为合成温度较低,固体混合物中离子的扩散较慢,反应不完全。从1 050 °C开始,试样B, C, D均没有出现杂质峰,所有的衍射峰属于 $R\bar{3}m$ 空间群。随着合成温度的升高,衍射峰强度增强,峰形愈尖锐。这表明随合成温度的升高,原子的扩散加快,晶体的生长更加完善,结晶度更高,晶体结构更完整,缺陷减少,晶格应力减小。

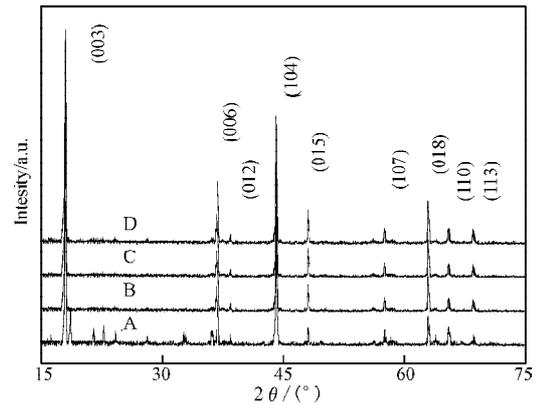
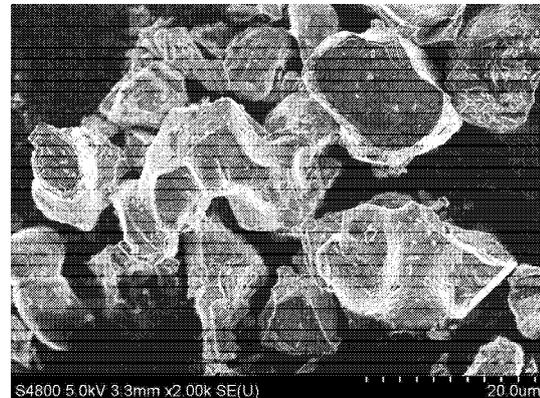
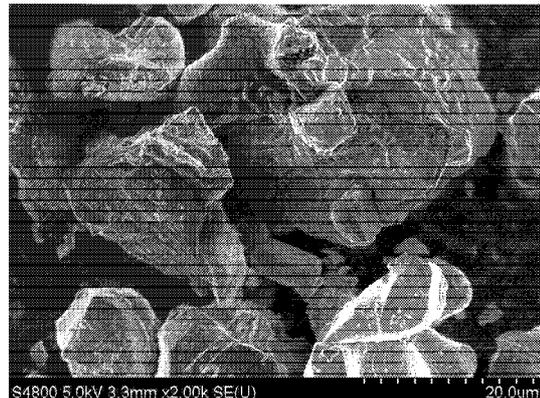


图1 不同合成温度下 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 试样的XRD图
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ samples synthesized at various temperature

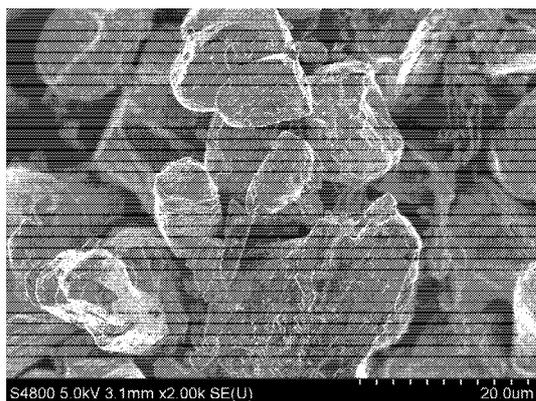
图2是不同温度下合成试样的SEM照片,随合成温度升高,颗粒不断长大,表面变得光滑。当合成温度为1 000 °C时,由于温度过低,试样反应不充分,因此颗粒大小不均匀,颗粒表面较粗糙。当合成温度为1 100 °C时,结晶完整,反应充分,因此颗粒大小较均匀,细小颗粒基本消失。当合成温度为1 150 °C时,由于温度过高,原子的扩散速率快,加速了相邻颗粒相互熔并,因此颗粒明显增大,表面非常光滑。



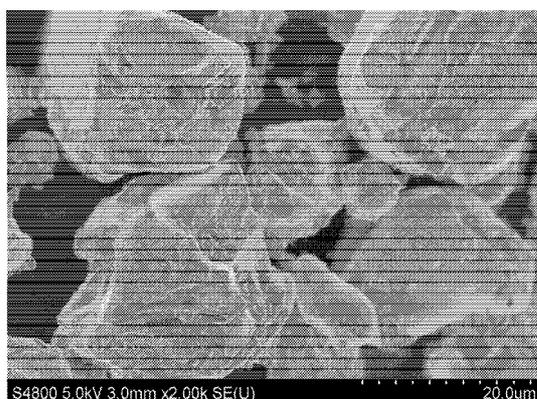
a) 1 000 °C时试样A



b) 1 050 °C时试样B



c) 1 100 °C时试样 C

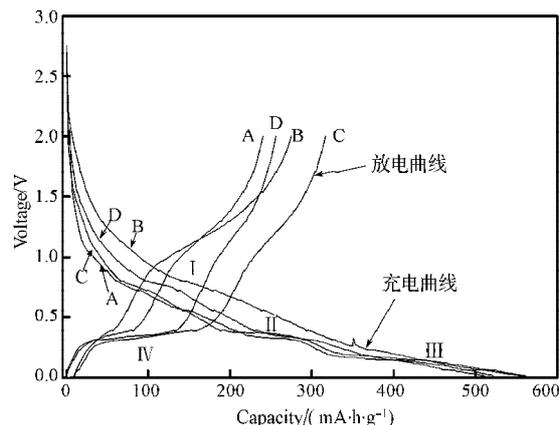


d) 1 150 °C时试样 D

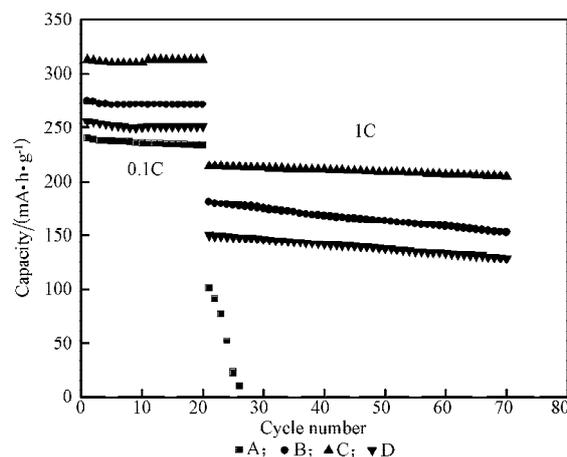
图 2 不同合成温度下的 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 试样的 SEM 图Fig. 2 SEM images of $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ samples synthesized at various temperature

图 3 是试样的充放电曲线。由图 3 可知, 在充电曲线上出现了 3 个平台。在 0.4 V 以上的第 I 平台是形成固体电解质界面膜的过程; 在 0.4~0.2 V 之间的第 II 平台是 Li^+ 嵌入 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 层状结构中的空位; 这 2 个过程是不可逆过程, 即不可逆容量产生的原因。在 0.2 V 以下的第 III 平台是电化学嵌锂过程, 此过程为可逆过程。在放电曲线上出现了一个平台 IV, 此过程对应于电化学脱锂过程。随合成温度升高, 首次放电容量先增大后急剧减小。合成温度较低时, 试样的晶体结构不完善, 结晶度低, 晶体内部缺陷较多, 与理想晶体结构相差甚远, 晶胞体积较大。在充放电过程中, 容易造成晶体结构及晶胞的破坏。另外, 颗粒粒径分布不均, 试样在充电时, 过大的晶粒脱锂不彻底; 放电时, Li^+ 在大小颗粒之间分配不成比例。因此, 试样 A 的充放电容量较低、电位平台较短, 试样 A 的放电容量只有 $240.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 首次充放电效率为 46.98%。随着合成温度的升高, 试样的晶体结构趋于完善, 结晶度提高, 晶体内部缺陷逐步消除, 原子排列整齐有序, 颗粒大小适中且分布均匀。合成温度为 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 试样 C 具有长而稳

定的放电电位平台, 放电容量和首次充放电效率均达到最大, 分别为 $313.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 58.28%。随合成温度继续升高, 晶胞进一步收缩, Li^+ 的脱出和嵌入所受的阻力增大; 颗粒进一步增大且表面变得光滑, Li^+ 在粒径大、表面光滑的颗粒中心和边缘脱出和嵌入时, 通过的距离长, 所受的阻力大, 活性物质的利用率低^[8]。因此, 试样 D 的充放电电位平台变短, 放电容量和首次充放电效率均降低, 分别为 $255.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 49.00%。

图 3 不同合成温度下的 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 试样充放电曲线Fig. 3 Charge and discharge curves of $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ samples synthesized at various temperature

不同温度下合成试样的倍率性能和循环性能描述见图 4。

图 4 不同合成温度下 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 试样倍率性能和循环性能Fig. 4 Rate capability and cycling performance of $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ samples synthesized at various temperature

试样 A 因为合成温度较低, 晶体结构不完整, 晶体内部缺陷较多, 随着充放电倍率的增大, 容量衰减较严重。当倍率从 0.1C 增大到 1C 时, 试样 A 的放电容量衰减了 55.76%, 倍率放电性能差。在 1C 倍率下充放电, Li^+ 的快速脱出和嵌入使得晶体结构严重破坏, 而不能完成电化学脱嵌锂的过程。随着合成

温度的升高, 试样晶体的结构逐渐完善, 晶体内部缺陷减少; 充放电倍率增大时, 容量衰减变小。当合成温度达到 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时, 试样 C 的放电容量衰减降到了 32.79%, 倍率性能较好; 在 1C 放电倍率时, 进行 50 次循环, 容量保持率高达 95.45%。合成温度继续升高达到 $1\ 150\ ^\circ\text{C}$ 时, 颗粒增大导致 Li^+ 在颗粒中心与边缘扩散时, 距离和阻力均增大, 从而电化学极化增大。与试样 C 相比, 试样 D 的容量减小, 容量衰减增大, 达到了 41.31%, 倍率性能较差。

3 结论

采用高温固相合成法成功地合成了新型锂离子电池负极材料 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 。 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 具有体积能量大, 倍率性能和循环性能好的特点, 还有和碳材料相近的低电位平台。 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 下合成的 $\text{Li}_{1.1}\text{VO}_2$ 试样具有最佳的电化学性能, 是下一代锂离子电池负极材料的理想替代品。

参考文献:

- [1] Gao Xuguang, Hu Guorong, Peng Zhongdong, et al. LiFePO_4 Cathode Power with High Energy Density Synthesized by Water Quenching Treatment[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(21): 4777-4782.
- [2] 马荣骏. 锂离子电池负极材料的研究及应用进展[J]. *有色金属*, 2008, 60(2): 38-45.
Ma Rongjun. Progress of Research and Application on Negative Electrode Material for Lithium Ion Battery[J]. *Nonferrous Metals*, 2008, 60(2): 38-45.
- [3] Yu Yan, Gu Lin, Zhu Changbao, et al. Reversible Storage of Lithium in Silver-Coated Three-Dimensional Macroporous Silicon[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(20): 2247-2250.
- [4] Wang Xiuyan, Wen Zhaoyin, Liu Yu, et al. A Novel Composite Containing Nanosized Silicon and Tin as Anode Material for Lithium Ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(20): 4662-4667.
- [5] Yin Rizhu, Kim Yangsoo, Choi Wanuk, et al. Structural Analysis and First-Principles Calculation of Lithium Vanadium Oxide for Advanced Li-Ion Batteries[J]. *Advances in Quantum Chemistry*, 2008, 54(2): 23-33.
- [6] Choi Namsoon, Kim Joonsup, Yin Rizhu, et al. Electrochemical Properties of Lithium Vanadium Oxide as an Anode Material for Lithium-Ion Battery[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 116(2/3): 603-606.
- [7] Song Junho, Park Hye jung, Kim Kijae, et al. Electrochemical Characteristics of Lithium Vanadate, $\text{Li}_{1+x}\text{VO}_2$, New Anode Materials for Lithium Ion Batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(18): 6157-6161.
- [8] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. Characterization of LiFePO_4 as the Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97/98: 508-511.

(责任编辑: 邓光辉)