

插层化合物 LiVO_2 的合成及 物理性能的研究

王 刚

中国科学院物理研究所,北京,100080

刘在海 高景芝

北京师范学院,北京,100037

张 文 彬

首都钢铁公司职工大学,北京,100041

1989 年 3 月 17 日收到

本文用固态反应方法成功地合成了插层化合物 LiVO_2 。进行了成分配比实验、元素定量化学分析和 X 射线粉末衍射分析。最后对结果进行了讨论。

PACC: 6865; 8630F; 6630D; 6110

一、引 言

近几年来,插层化合物^[1-3]越来越受到人们的重视。这类化合物一般有以下特征:(1)多数具有离子导体和电子导体的性能;(2)外来离子能可逆地插入到这类化合物中而不引起原有化学键的断裂,其结构也基本保持不变。插入离子在许多插层化合物中具有比较快的扩散速度;同时插入离子的浓度也可以在较大的范围变化,因而是非计量化合物。已知的这类插层化合物多数是过渡金属氧化物和硫化物,而过渡金属原子又有可变化价,从阳极得到的电子可以进入这些金属原子的 d 带,再加上前述的特性,故插层化合物特别适用于作为高能密度二次电池的阴极材料^[4]。适合于作二次电池阴极材料的还有 TiS_2 ^[5], V_6O_{13} , $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ^[6,7], NbS_2 , NbSe 等,并已对其进行了广泛的研究。但是 TiS_2 , V_6O_{13} 等作为二次电池阴极材料虽有较高的能量密度,却经不起深度放电且又易于受潮^[7]。因而 Picciotto 等人^[8,9]新近把注意力转移到 $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ 和 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 插层化合物上。目前对这类材料的研究尚处在合成样品的初期阶段,对该材料基本物理性能的研究还待深入。本文成功地合成了 LiVO_2 样品,并进行了成分配比实验、元素定量化学分析和 X 射线粉末衍射分析。最后对其结果进行了讨论。

二、实 验

通常可用两种方法合成 LiVO_2 。一种是先用化学方法制备出 $\alpha\text{-LiVO}_2$, 后在一定的压力和温度下热处理, 最后生成 LiVO_2 ^[9]; 另一种方法是固态反应法^[8]。本实验采用后一种方法。首先按 1:1 摩尔配比称量 Li_2CO_3 (分析纯) 和 V_2O_5 (分析纯), 然后把它们放在玛瑙研钵里充分研磨; 使之混合均匀之后, 在氢气氛里烧结。先在预热温度 500°C 下, 保温 4h (此过程 Li_2CO_3 发生分解), 然后在 $700\text{--}720^\circ\text{C}$ 下保温 10h, 再在氮气氛中自然冷却到室温, 最后生成的产物 LiVO_2 为黑色粉末。用 BD-84 型 X 射线粉末衍射仪 (北京大学仪器厂生产) 对样品作 X 射线粉末衍射实验。对元素 V 进行定量化学分析。用原子吸收方法确定了 Li 的含量。

三、结果与讨论

LiVO_2 为层状结构, 空间群为 $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$ 。立方密堆积的 O 阴离子在 $6c$ 位置, Li 和 V 阳离子分别在八面体位置的交替层 $3a$ 和 $3b$ 上。

插层化合物 LiVO_2 的宿主 VO_2 为层状结构。它是由中间夹着 V 原子的两组 O 原子面组成的一个夹心层, 层与层间靠范德瓦耳斯力结合。层与层间的间隙可以插入大小不同、数量不等的客体: 分子、原子和离子而形成插层化合物。随着插入量的不同, 插层化合物的许多性能 (光学、电学、磁学等) 都会发生变化, 因此, 根据插入客体数量的不同, 可以制备出所期望的插层化合物。

客体 Li 离子是把 Li_2CO_3 和 V_2O_5 按一定的配比, 用上述的工艺合成 LiVO_2 的过程中插入到宿主 VO_2 中的。因此必须在适当的 Li_2CO_3 和 VO_2 的配比下, 才能得到单相的化合物 LiVO_2 。如果配比不适当, 就会影响到 Li 的插入量以及 Li 在 LiVO_2 中的含量, 其结果可能生成非单相的 LiVO_2 。因而进行 Li_2CO_3 和 V_2O_5 的配比实验, 找出恰当的配比数值非常必要。

配比实验做法如下: 把 V_2O_5 固定为 1 摩尔, 改变 Li_2CO_3 的摩尔数。变化的范围从 0.50, 0.60, 0.70, 0.85, 1.0, 1.10, 1.16, 1.21 到 1.26。把各种配比的 Li_2CO_3 和 V_2O_5 混合后, 研磨相同的时间, 在相同的预热温度和烧结温度下合成 LiVO_2 。对合成的样品进行 X 射线粉末衍射分析。结果表明, Li_2CO_3 的摩尔数在 0.85—1.21 之间合成的样品, 它们的 X 射线粉末衍射谱线是相同的, 并与文献[8]中 LiVO_2 的 X 射线粉末衍射谱线相符合, 如图 1 所示。图 1(a) 为本文的衍射谱图, (b) 为文献[8]中的衍射谱图。上述两个谱图表明, Li_2CO_3 的配比允许偏离理想配比 (为 1) 而在较大的范围内变化。并与 1 摩尔的 V_2O_5 反应生成单相的化合物。

对于 Li_2CO_3 的摩尔配比大于 1.21 和小于 0.85 时所合成的那些样品的 X 射线粉末衍射谱线表明, 除了有配比为 1:1 的谱线外, 还出现了其它谱线, 如图 2 所示。这表明, 在上述的 Li_2CO_3 摩尔配比下所合成的化合物已不再是单相的了。以上实验用的样品的具体配比数值和化学分析、原子吸收光谱确定的 V 和 Li 的含量均列在表 1 中。

表 1

样品编号	$\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ (摩尔配比)	Li 含量(%)	V 含量(%)
1	1:1	7.16	56.10
2	1.11:1	7.43	56.14
3	1.16:1	7.17	56.60
4	1.21:1	9.50	60.40
5	1.26:1	9.78	58.87
6	0.85:1	7.10	63.84
7	0.70:1	6.28	58.10
8	0.60:1	5.07	66.13
9	0.50:1	4.05	68.05

文献[8]的实验值: $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ (摩尔配比)为 1:1. V 含量为 56.2%, Li 含量为 7.71%.

理论值: $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ (摩尔配比)为 1:1. V 含量为 56.67%, Li 含量为 7.72%.

我们还做了固定 Li_2CO_3 的摩尔数, 改变 V_2O_5 的配比实验. 发现 Li_2CO_3 和 V_2O_5 的配比为 1:1.04 时合成的样品, 它的 X 射线粉末衍射谱线表明合成的化合物是单相的, 其中 Li 和 V 的含量分别为 7.63% 和 56.67%, 更接近于理论值.

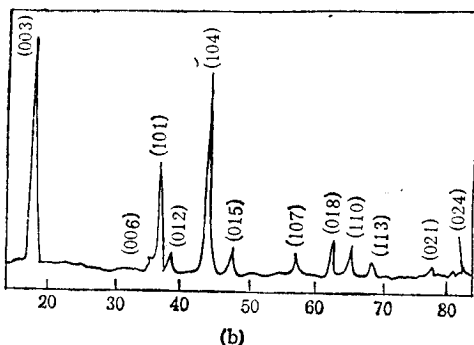
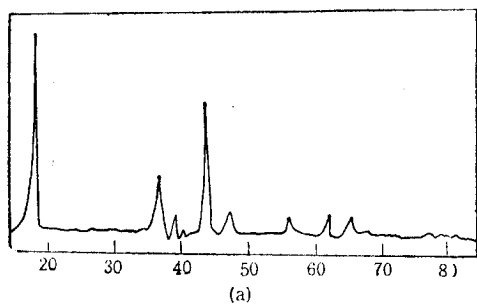


图 1 LiVO_2 的 X 射线粉末衍射谱线 (a) 为本文的结果; (b) 为文献 [8] 的结果

图 1 和表 1 的数据表明, 虽然 Li_2CO_3 的摩尔配比在大大偏离理论配比的情况下仍可合成单相的化合物, 但样品中 Li 和 V 的含量却差别很大. 尽管如此, 它还不足以影响它的结构.

比较图 1(a) 和 (b) 可以看出, 我们按理论摩尔配比 1:1 合成的样品 LiVO_2 , 它

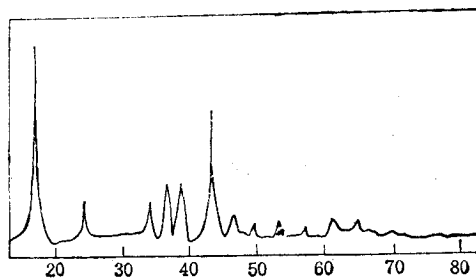


图 2 Li_2CO_3 摩尔配比为 0.60 时合成的 LiVO_2 的 X 射线粉末衍射谱线

的 X 射线粉末衍射谱线在衍射角大于 70° 以后, 有些谱线没有出现. 这可能是因 X 射线衍射仪的 X 光管长期使用老化所致, 不是样品本身的原因. 衍射数据列在表 2 中.

由上述可知, 合成样品的一般做法是: 把按理想配比称量好的 Li_2CO_3 和 V_2O_5 放在玛瑙研钵里充分研磨(通常为几个小时). 这样作的目的一方面使之混合均匀, 另一方面又可使颗粒度细化, 然后再按前述的工艺合成. 这样做在研磨上要花费很长的时间. 为了

表 2

衍射角 2θ	I/I ₀	D(Å)	衍射角 2θ	I/I ₀	D(Å)
5.82	5	15.1872	44.24	54	2.0458
18.01	100	4.9246	48.04	9	1.8925
37.08	28	2.4228	68.62	5	1.3667
43.86	9	2.0626	78.22	6	1.2212
43.98	16	2.0573			

比较经过长时间研磨和不经研磨只搅拌的效果, 我们做过下面的实验: (1) 用搅拌机搅拌 30min, (2) 经过 2h 30min 的研磨。其它工艺都相同。把这两种工艺合成的 LiVO_2 样品做 X 射线粉末衍射实验。其结果表明, 衍射谱线相同, Li 和 V 的含量也几乎没有变化。其原因可能是 Li_2CO_3 和 V_2O_5 的颗粒度已经足够小了。 LiVO_2 的物理性能的深入研究正在进之中。

从以上的实验结果与讨论中可以得出以下的结论:

(1) 用固态反应法合成 LiVO_2 时, Li_2CO_3 和 V_2O_5 的配比在较宽的范围内都可生成单相的化合物, 因而必须用元素定量分析才能选取所需要的 Li 和 V 有确定含量的样品。

(2) 用 Li_2CO_3 和 V_2O_5 的摩尔配比为 1:1.04 合成的化合物, 同理论配比(为 1:1)合成的化合物相比, 前者的 Li 和 V 的含量更接近于理论值。

(3) 在合成 LiVO_2 的工艺中, 无需经过长时间的研磨, 只要搅拌的时间适当, 二者的效果是相同的。

本工作得到了北京师范学院王立雪、栗加顺、肖毓桓、张梅、刘建华的帮助。作者表示衷心的感谢。

- [1] M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.*, **12**(1978), 41.
 [2] L. A. de Picciotto and M. M. Thackeray, 6th Inter. Conf. Solid State Ionics (Extended Abstracts), Garmisch-Partenkirchen(1987), p. 455.
 [3] L. A. de Picciotto *et al.*, *ibid.*, p. 475.
 [4] M. Pasquali *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **133**(1986), 2454.
 [5] D. W. Murphy and P. A. Christian, *Science*, **205**(1979), 651.
 [6] 王刚等, *物理学报*, **37**(1988), 1217.
 [7] G. Pistoia, *J. Power Sources*, **9**(1983), 307.
 [8] L. A. de Picciotto *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, **19**(1984), 1497.
 [9] C. Chieh *et al.*, *Acta Cryst.*, **B37**(1981), 1813.

SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF INTERCALATION COMPOUND LiVO_2

WANG GANG

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

LIU ZAI-HAI GAO JING-ZHI

Beijing Teachers' College, Beijing, 100037

ZHANG WEN-BIN

College for Staffs and Workers of Capital Iron and Steel Company, Beijing, 100041

(Received 17 March 1989)

ABSTRACT

The intercalation compound LiVO_2 is synthesized successfully by use of solid reaction method. The experiments for composition proportion, X-ray powder diffraction and quantitative element analysis are made. Finally, the experimental results are discussed.

PACC: 6865; 8630F; 6630D; 6110