

插层化合物 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的合成及其 物理性能的初步研究*

王 刚 曹 琪 娟

(中国科学院物理研究所)

李敦功 邓群洲¹⁾ 李立曼 管荻华 李 权²⁾

(北京钢铁学院化学系)

1987年9月7日收到

本文成功地合成了插层化合物 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, 并用 X 射线粉末衍射和等离子体发射光谱元素定量分析进行了鉴定. 同时进行了 NMR 研究, 在 298—400K 之间观察到了锂离子的运动致窄效应, 并以此求得它的离子运动激活能为 0.18eV. 还测得该材料的室温电导率为 $10^{-3}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 数量级.

一、引 言

近十多年来,随着固体电解质材料和高能量密度电池的发展,在固体物理,材料科学和电化学等领域内,一类新的材料——具有混合电导的插层化合物^[1,2]越来越受到人们的重视. 这类化合物一般具有如下特点: 大多数同时具有离子电导和电子电导; 一定的外来离子(也可以是分子或原子)可以可逆地插入到这种化合物宿主(host)层状晶格的层间或三维晶格的通道中而不引起原有化学键的断裂,并且该化合物的结构特征基本保持不变;许多插层化合物中的插入离子在宿主的晶格中可以有比较快的扩散;插入离子浓度可以在较大范围内改变,因而是非计量化合物. 由于插层化合物具有上述独特性质,再加上这些金属氧化物或硫化物中的过渡金属原子具有可变化价,从阳极获得的电子可以进入这些金属原子的 d 带,故特别适用于作为高能量密度二次电池的阴极材料. 国内外已经对 TiS_2 ^[3], V_6O_{13} ^[3], $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$, CuS ^[3], V_2O_5 , VS_2 , NbS_2 , NbSe_3 , TiS_3 ^[6] 等许多材料进行了广泛的研究,而且 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{TiS}_2$ 二次电池已经进入了实用阶段. 但发现 TiS_2 , V_6O_{13} 等作为阴极材料时尽管有较高的比能量密度,却不能经受深度放电,而且很易受潮^[7]. Pistoia^[4] 等人则把注意力放在 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 上,发现这种材料除具有高比容量,长循环寿命等优点外,还能在很大程度上克服上述材料的不足. 但他们对该材料的基本物理性能还研究得不够全面. 本文给出了 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的制备方法和用 X 射线粉末衍射分析,元素定量分析和 NMR 等手段对其进行研究的初步结果.

* 国家自然科学基金资助的课题.

1)2) 北京钢铁学院研究生.

二、实 验

$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的合成^[8]是在空气中将摩尔比略大于 1:3 的 Li_2CO_3 (99.9%) 和 V_2O_5 (A. R.) 或 1:1 的 $\text{LiVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c. p.) 和 V_2O_5 (A. R.) 分别在玛瑙研钵中充分研细并混合均匀,于铂坩埚中加热到 953K, 恒温 20—40h, 然后自然冷却到室温。

用 BD-84 X 射线粉末衍射仪(北京大学仪器厂生产)进行了 X 射线粉末衍射分析,用等离子体发射光谱进行了元素定量分析。

在干燥的手套箱中将样品充分研细后用蜡密封在 NMR 样品管中,以防水汽等对测量结果的影响,利用 SXP4-100 型高功率脉冲核磁共振谱仪在 298—400K 温度范围内进行了 ^7Li 核磁共振谱与温度关系的测量, ^7Li 的核磁共振频率为 35.03MHz, 观测谱宽为 100kHz (采样时间 $5\mu\text{s}$)。

另外,还利用 HP 低频阻抗分析仪对样品进行了电导测量。

三、结果与讨论

在上述实验条件下,用不同的原料和不同的加热时间(20—40h)制得的样品,对 X 射线粉末衍射的分析结果基本没有影响。以下如无特殊说明,所使用的样品都是 Li_2CO_3 和 V_2O_5 混合加热到 953K 并恒温 24h 制得的。

在样品制备中还发现,在原料配比上应使 Li_2CO_3 与 V_2O_5 的摩尔比稍大于理论量 1:3,即使是刚好等于 1:3 都会使 X 射线粉末衍射图上明显出现额外的衍射峰($d=4.36$, 4.07)而得不到单相样品。我们将制备样品 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的原料 V_2O_5 单独进行 X 射线粉末衍射分析,发现在 $d=4.36$ 和 $d=4.07$ 处有最强的衍射峰。这证明出现额外衍射峰的样品中存在未反应的 V_2O_5 。将这种含有未反应的 V_2O_5 的样品重新研细,再加热到 953K 并恒温 16h 后,在同样条件下重新做 X 射线粉末衍射分析时,发现衍射图没有任何改变。这说明 Li_2CO_3 和 V_2O_5 的摩尔比等于理论量 1:3 时, V_2O_5 实际上过量。出现这种现象的原因固然可以部分地归于 Li_2O 可能会在加热过程中有少量挥发^[8](这一点已经从我们制得的样品的含锂量与原始配方的含锂量的比较中得到证实),但是,我们认为即使没有 Li_2O 的挥发,用整比(1:3)的 Li_2CO_3 和 V_2O_5 也难以得到理想组成的 LiV_3O_8 样品,而 Li_2CO_3 的比例适当增大是允许的。这决定于 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 本身的内在结构性质。下面将进行更为深入的讨论。

根据等离子体发射光谱定量分析的结果,我们所制得样品的组成式可表示为 $\text{Li}_{1.11}\text{V}_3\text{O}_{7.89}$, X 射线粉末衍射的分析结果也和 Wickham^[8] 报道的数据非常接近(见表 1)。

$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 属单斜晶系^[9],氧原子对于钒原子有畸变的八面体配位和畸变的三角双锥配位,其中五分之二的钒原子采取前一种配位,五分之三的钒原子采取后一种配位。后一种配位可以认为是由八面体配位丢掉了有一个有很长的 V—O 键(2.86 Å)的氧原子衍生的。八面体之间通过共用棱连结成互相交错的八面体带;三角双锥之间也以同样的方式

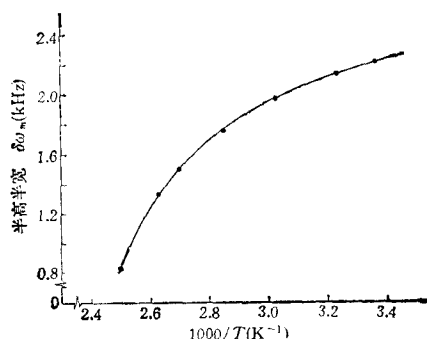
表 1 X 射线粉末衍射数据表

本文实验结果 ($\text{Li}_{1.11}\text{V}_3\text{O}_{7.89}$)		文献[8]的数据 ($\text{Li}_{1.12}\text{V}_3\text{O}_{7.92}$)	
$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0
6.312	100	6.378	VS
3.802	2	3.813	M
3.214	4	3.227	S
2.895	6	2.904	VS
2.135	8	2.141	VS

注: VS 表示非常强, S 表示强, M 表示中强。

连结成与八面体带有相同走向的三角双锥带。八面体和三角双锥之间又通过共用顶点将这两种带连在一起,形成皱折状的层。根据 Wadsley^[9] 报道的晶体学数据,可以认为,在 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 中,锂离子与 $(\text{V}_3\text{O}_8)^{(1+x)-}$ 层之间形成离子键,可写作 $\text{Li}_{1+x}^{(1+x)+}(\text{V}_3\text{O}_8)^{(1+x)-}$ 。 $(\text{V}_3\text{O}_8)^{(1+x)-}$ 层被 $(1+x)$ 个锂离子的外电场所稳定。因此, $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 是 $(\text{V}_3\text{O}_8)^{(1+x)-}$ 层被层间八面体配位的锂离子和弥散于层间四面体空位的 x 个锂离子所稳定的离子晶体。在每个包含两个 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 单元的单位晶胞中有两个“固有”的八面体配位的锂离子和六个可以被锂离子随机占据的四面体空位。这些四面体空位除了很少一部分被样品制备过程中就已弥散于 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 中的锂离子随机占有外,还可以在插入反应过程中容纳新插入的锂离子^[9]。除了八面体配位的锂离子能够稳定 $(\text{V}_3\text{O}_8)^{(1+x)-}$ 层外,又由于钒的氧化态不可能大于+5,所以在每个 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 晶胞中至少要有两个锂离子;因此,八面体配位的锂离子不象占有四面体空位的锂离子那样可以通过氧化-还原反应可逆地插入或除去。

除了上述结构方面的原因可以使“多余”的锂离子进入 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的四面体空位以及在加热过程中会挥发少量的 Li_2O 之外,钒的氧化态不可能大于+5,不能形成 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$ 化合物,相对过量的 V_2O_5 便残存在 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 相中;对于 $x=0$ 的样品,迄今未见报道,这可能是只有少量的锂离子弥散于 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 层间的四面体空位时,才能使 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 稳定存在。所以要想制得单相的 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$,就必须使原料 Li_2CO_3 和 V_2O_5 的摩尔比大于

图 1 ^{7}Li 核磁共振的运动致窄曲线

1:3.

由于在 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 中有可以被锂离子随机占有的四面体空位和它的层状结构, 这就为锂离子在 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的晶格中有比较快的扩散提供了有利条件. 我们已经从 NMR 谱上看到了锂离子的运动致窄效应(图 1), 并利用锂离子 NMR 的运动致窄效应, 求出锂离子在室温段内的运动激活能为 0.18eV , 这一方法在文献 [10] 中曾用到.

我们还对 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 进行了复平面阻抗谱的研究, 测得它的室温电导率在低 x 值时为 $10^{-3}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 数量级. 复平面阻抗谱的研究结果将另文发表.

由于 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 在室温下有较高的电导率和较低的锂离子运动激活能, 并且锂离子可以在它的晶格中快速扩散^[7], 所以可以认为有希望将其用作二次锂电池的阴极材料. 进一步的研究正在进行中.

实验过程中得到了中国科学院物理研究所 402 组的王昌庆、王连忠、陈景然、王超英等同志的热情帮助; 化学分析组对样品进行了成份分析. 作者对他们表示衷心的感谢.

- [1] M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.*, **12**(1978), 41.
- [2] K. M. Abraham, *J. Power Sources*, **7**(1981/82), 1.
- [3] D. W. Murphy, P. A. Christian, *Science*, **205**(1979), 651.
- [4] G. Pistoia, S. Panero, M. Tocci *et al.*, *Solid State Ionics*, **13**(1984), 311.
- [5] 卢文斌、周冬香、吴浩青, *化学学报*, **44**(1986), 794.
- [6] 王 刚, 插层化合物及其物理性能的研究, 待发表.
- [7] G. Pistoia, *J. Power Sources*, **9**(1983), 307.
- [8] D. G. Wickham, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**(1965), 1939.
- [9] A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **10**(1957), 261.
- [10] 李子荣、王 刚、陈立泉、赵宗源, *科学通报*, **28**(1983), 781.

PREPARATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF INTERCALATION COMPOUND $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$

WANG GANG CAO QI-JUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

LI MI-GONG DENG QUN-ZHOU

LI LI-MAN GUAN DI-HUA LI QUAN

(Department of Chemistry, Beijing University of Iron and Steel Technology)

ABSTRACT

The intercalation compound $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ has been prepared successfully and investigated by X-ray powder diffraction and quantitative element analysis. The compound was also studied with ^7Li NMR (on line width) in temperature range 298–400K by using SXP4–100 NMR spectrometer at a frequency $f = 35.03\text{ MHz}$. The active energy of Li^+ ion, $E_a = 0.18\text{eV}$, is derived from the line width of the motional narrowing. The conductivity is $10^{-3}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ at room temperature.