

# 插层化合物 $\text{LiV}_2\text{O}_4$ 的制备与实验研究

刘 在 海

北京师范大学物理系,北京,100037

张 文 彬

首都钢铁公司职工大学,北京,100041

王 刚

中国科学院物理研究所,北京,100080

1989 年 12 月 18 日收到

用化学方法从层状化合物  $\text{LiVO}_2$  中引出 0.5 个 Li 后得到  $\text{Li}_{0.5}\text{VO}_2$ , 再经过低温真空热处理制备出尖晶石结构化合物  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ . 类似地处理  $\text{Li}_{0.4}\text{VO}_2$ , 得到缺 Li 的  $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_4$ .  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  和  $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_4$  的 X 射线粉末衍射数据表明,二者略有差别. 还用  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  作为正极做成二极电池,并进行了初步的实验研究.

PACC: 6865; 8630F; 6630D; 6110

## 一、引 言

在室温下, Li 可以插入到过渡金属氧化物  $[\text{M}_2]\text{X}_4$  和硫化物中. 这些反应生成的化合物通常是尖晶石结构, 通式为  $\text{A}[\text{B}_2]\text{X}_4$ . 一种尖晶石 A 和 B 阳离子是相同的, 如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[1]</sup>,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ <sup>[2]</sup> 和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  等. 另一种是 Li 正尖晶石, 如  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ <sup>[2-5]</sup>,  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ <sup>[6-8]</sup> 和  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ <sup>[7]</sup> 等. 对于 A 和 B 位置阳离子相同的尖晶石, A 离子移动到八面体 16c 时, 限制了 Li 离子的扩散<sup>[9,10]</sup>, 所以不适合做电池的阴极材料, 因此人们把注意力集中到 Li 正尖晶石. 这种尖晶石所以能引起人们的极大兴趣, 其原因是: (1) 这些化合物是混合价态, 是好的导体. 在 Li 插入和引出的反应过程中, 尖晶石的骨架  $[\text{B}_2]\text{X}_4$  保持着完整无损, 并且 Li 可以在骨架的三维间隙的空间里扩散. 扩散的路线是  $8a \rightarrow 16c \rightarrow 8a \rightarrow 16c \dots$ . (2) Li 的插入和引出有增加电池容量的可能性<sup>[10]</sup>. 以上特性非常适合做 Li 电池的阴极材料.

Thackeray 等人<sup>[2,8]</sup>对  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  进行了广泛的研究. Cava 仔细地研究了  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  中 Li 离子从 8a 到 16c 的迁移. de Picciotto<sup>[11]</sup> 研究过  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  中的插入和引出等. 本文报道用层状化合物  $\text{LiVO}_2$  经过化学和热处理方法合成  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  的实验, 并对合成的样品进行了 X 射线粉末衍射谱线分析; 用  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  作为阴极材料组装成电池, 并做了充放电实验.

## 二、实 验

### 1. $\text{LiV}_2\text{O}_4$ 的合成

制备  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  通常有两种方法: 一种是固态反应, 即用  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{VO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  或用  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{VO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  在  $750^\circ\text{C}$  下直接合成<sup>[10,12]</sup>. 这种方法合成的材料纯度不高, 而且含

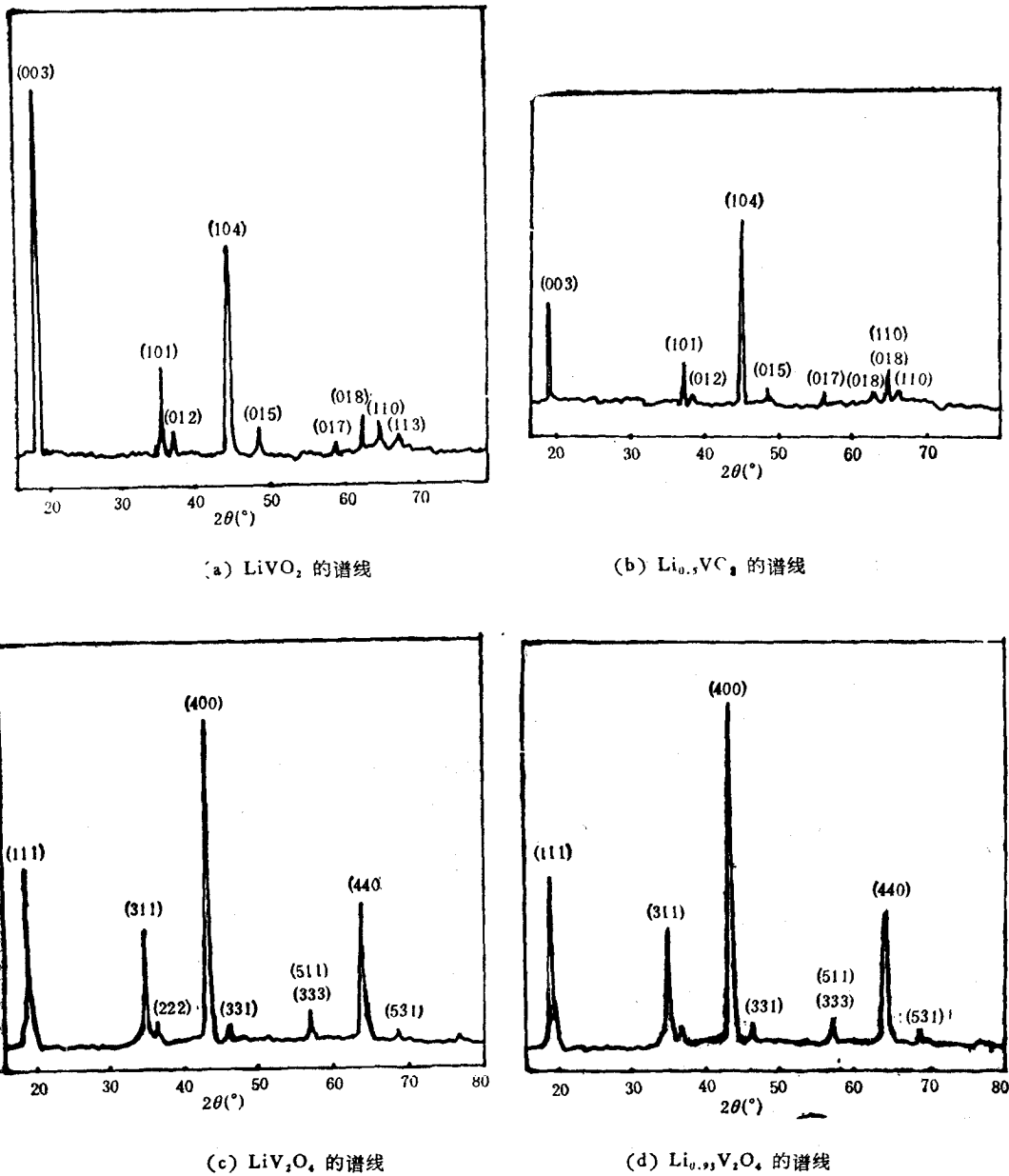
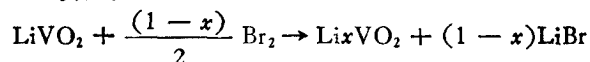


图1 实验样品的X射线粉末衍射谱线

有V的高价态氧化物。另一种方法是用化学方法从  $\text{LiVO}_2$  中引出 0.5 个 Li 离子, 生成双相的  $\text{Li}_{0.5}\text{VO}_2$ , 再在真空中  $300^\circ\text{C}$  下经过 3 天连续反应便可合成单晶的尖晶石  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ 。这种方法合成的材料纯度较高。

$\text{LiVO}_2$  的合成早期的文献里有较详细的介绍<sup>[13,9]</sup>。把  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  按 1:1 的摩尔配比混合均匀, 在氢气中加热到  $500^\circ\text{C}$ , 保持 4h, 再升温到  $700\text{--}750^\circ\text{C}$ , 保持 10h, 便合成了。把  $\text{LiVO}_2$  放入  $\text{Br}_2$  溶液(在  $\text{CHCl}_3$  中配比为 0.125M)中, 按下列化学反应, Li 就

可以从  $\text{LiVO}_2$  中引出:



取  $x = 0.5$  得到  $\text{Li}_{0.5}\text{VO}_2$ , 然后再重复前面讲过的工艺, 即可得到  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  样品. 对合成的  $\text{LiVO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{VO}_2$  和  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  进行了 X 射线粉末衍射分析, 所得谱线如图 1(a), (b), (c) 和 (d) 所示.

## 2. 电池实验

400mg 的  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  与 10mg 的乙炔黑混合均匀, 在压强为  $200\text{kg}/\text{cm}^2$  下压成直径为 13mm, 厚为 1mm 的薄片, 薄片两面均匀地涂上一层导电银浆, 在干燥的手套箱里组装成下面类型的二极电池:

Ni 网,  $\text{Li}|1.0\text{M}\text{LiClO}_4, (\text{PC}/\text{DME})|\text{LiV}_2\text{O}_4, \text{Ni}$  网

图 2 为这种电池的结构示意图.

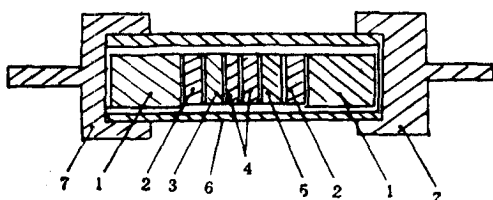


图 2 电池结构示意图

1 为铜棒; 2 为 Ni 网; 3 为纯 Li; 4 为浸电解液的滤纸 2 片; 5 为  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  片; 6 为聚四氟乙烯; 7 为螺帽.

阳极 Li 片表面上的氧化物一定要清理干净, 各种材料和部件按图 2 所示的位置依次放入电池壳中, 最后适当地拧紧螺帽即可.

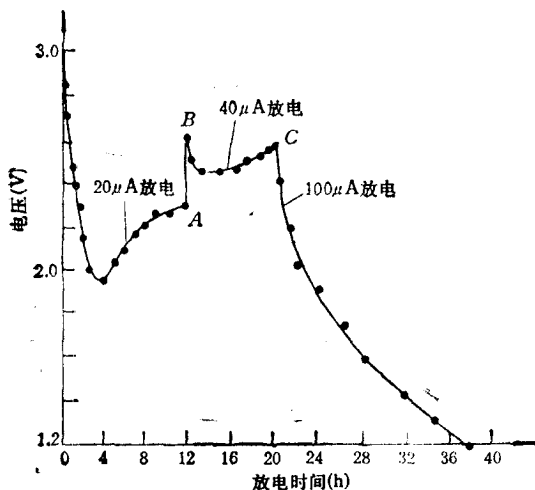


图 4 2 号电池的放电曲线

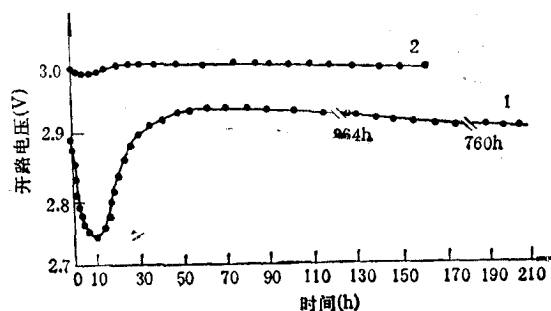


图 3 1 号和 2 号电池开路电压随时间变化曲线

用上述方法组装的两个电池做开路电压和充放电实验. 1 号和 2 号电池的初始开路电压分别为 2.89V 和 3.00V. 开路电压随时间的变化如图 3 所示.

2 号电池放在空气中 160h 再作充放电实验. 开始用  $20\mu\text{A}$  放电 12h, 后用  $40\mu\text{A}$  放电 8h, 再以后用  $100\mu\text{A}$  放电, 18h 电流降到  $60\mu\text{A}$ . 放电曲线如图 4 所示.

## 三、结果与讨论

实验样品  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  采用化学方法从

$\text{LiVO}_2$  中引出 0.5 个 Li 之后得到  $\text{Li}_{0.5}\text{VO}_2$ , 再经过低温真空热处理得到。这种方法制备的样品虽然有纯度高的优点, 但是很难保证每次制备的样品都是理想配比, 通常样品中 Li 的含量有一个范围:  $\text{Li}_{0.9}\text{V}_2\text{O}_4 - \text{LiV}_2\text{O}_4$ 。含 Li 量所以有这样的范围是因为: 在用化学方法从  $\text{LiVO}_2$  中引出 Li 时, 不可能每次都恰好引出 0.5 个 Li, 因而在引出 Li 后得到的产物中, 就不单纯是理想配比的  $\text{Li}_{0.5}\text{VO}_2$  了, 还有其它含 Li 成分的化合物。这些化合物中含 Li 的通式可表示为  $\text{Li}_y\text{VO}_2$  ( $0.5 < y \leq 0.55$ )。然后把这些化合物在真空中低温热处理, 便得到了缺 Li 尖晶石  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 0.1$ )。这就是造成样品中通常 Li 的含量有一个范围的原因。

用联邦德国西门子 D-500CD 型全自动 X 射线粉末衍射仪, 对实验用的样品作了 X 射线衍射谱, 并计算了  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  和  $\text{Li}_{0.93}\text{V}_2\text{O}_4$  的一些数据。  $\text{Li}_{0.93}\text{V}_2\text{O}_4$  的衍射谱线如图 1(d) 所示。其它样品的谱线如图 1(a)–(c) 所示。  $\text{Li}_{1.0}\text{V}_2\text{O}_4$  的立方晶格常数  $a = 8.2238 \text{ \AA}$ ,  $\text{Li}_{0.93}\text{V}_2\text{O}_4$  的  $a = 8.2285 \text{ \AA}$ , 观察的和计算的  $d$  值、衍射角和谱线的相对强度等数据分别列在表 1 和表 2 中。

表 1  $\text{Li}_{0.93}\text{V}_2\text{O}_4$  的 X 射线衍射数据

谱线强度	$hkl$	$d$ 计算值	$d$ 观察值	$2\theta(^{\circ})$	谱线强度	$hkl$	$d$ 计算值	$d$ 观察值	$2\theta(^{\circ})$
强	111	4.75073	4.76464	18.607	最弱	422	1.67964	1.67629	54.710
较强	311	2.48099	2.48225	36.155	弱	333	1.58358	1.58559	58.128
弱	222	2.37536	2.37637	37.826	较强	440	1.45461	1.45500	63.928
最强	400	2.05712	2.05768	43.966	较弱	531	1.39087	1.39118	67.239
较弱	331	1.88775	1.89006	48.100					

表 2  $\text{Li}_{1.0}\text{V}_2\text{O}_4$  的 X 射线衍射数据

谱线强度	$hkl$	$d$ 计算值	$d$ 观察值	$2\theta(^{\circ})$	谱线强度	$hkl$	$d$ 计算值	$d$ 观察值	$2\theta(^{\circ})$
强	111	4.74805	4.75133	18.659	最弱	422	1.67869	1.67733	54.659
较强	311	2.47959	2.47826	36.210	弱	333	1.58268	1.58329	58.220
弱	222	2.37403	2.37453	37.859	较强	440	1.45379	1.45351	64.001
最强	400	2.05597	2.05488	44.029	较弱	531	1.39009	1.39039	67.282
较弱	311	1.88669	1.88769	48.164					

由图 1(c) 和(d)可以看出,  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  和缺 Li 尖晶石  $\text{Li}_{0.93}\text{V}_2\text{O}_4$  的 X 射线粉末衍射谱线是相似的。但是它们的衍射数据和立方晶格常数  $a$  的数值表明, 二者有以下两方面的差别: (1)  $\text{Li}_{0.93}\text{V}_2\text{O}_4$  的  $a$  值比  $\text{Li}_{1.0}\text{V}_2\text{O}_4$  的稍大些; (2)  $\text{Li}_{0.93}\text{V}_2\text{O}_4$  的  $d$  值, 无论是计算的还是观察的, 对于主要衍射谱线, 都比  $\text{Li}_{1.0}\text{V}_2\text{O}_4$  的大, 衍射角则相反。这些差别可能是由于阳离子在 Li 正尖晶石 A 和 B 位置上的排列不同引起的。在缺 Li 的  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 0.1$ ) 里, 阳离子的排列形式为  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_x[\text{V}_{2-x}\square_x]\text{X}_4^{[11]}$ 。根据这种排列方式, 在  $\text{Li}_{0.93}\text{V}_2\text{O}_4$  中, 阳离子的排列为  $\text{Li}_{0.93}\text{V}_{0.07}[\text{V}_{1.93}\square_{0.07}]\text{O}_4$ , 而在  $\text{Li}_{1.0}\text{V}_2\text{O}_4$  中, 阳离子的排列为  $\text{Li}_{1.0}[\text{V}_2]\text{O}_4$ 。由此可知, 对于  $\text{Li}_{1.0}\text{V}_2\text{O}_4$  材料, A 位置上有一个 Li 阳离子, B 位置上有两个 V 阳离子。对于  $\text{Li}_{0.93}\text{V}_2\text{O}_4$  而言, A 位置上有 0.93 个 Li 阳离子和 0.07 个 V 阳离子, B 位置上有 1.93 个 V 阳离子和 0.07 个空位, 比  $\text{Li}_{1.0}\text{V}_2\text{O}_4$  的 A 位置小了 0.07 个 Li 阳

离子,多了 0.07 个 V 阳离子,比 B 位置小了 0.07 个 V 阳离子,多了 0.07 个空位. 这说明在两种材料的 A 和 B 的位置上含有不同数量和不同大小的阳离子和空位,因而导致了二者的 X 射线衍射数据和晶格常数  $a$  的差别.

电池实验中,阴极材料  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  是 4 个月以前合成的,组装电池前对  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  又作了 X 射线粉末衍射和成分分析,结果表明与 4 个月前的相同,说明  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  没有结构变化.

由图 3 看出,1 号电池的起始开路电压在 10h 内由 2.89V 降到 2.73V,经过 60 多个小时恢复到起始值. 在以后的 9 个多月的时间里,开路电压保持在 2.90—2.95V 之间. 这表明需要经过一段时间电池才能达到稳定状态. 2 号电池则没有这种现象. 这是因为组装电池的过程中最后旋紧螺帽时,松紧程度不适当引起的. 多次实验证明,螺帽过紧和过松都会影响开路电压和稳定性.

放电曲线图 4 表明,放电开始或增加放电电流时,电压在短时间内迅速降低,然后又开始回升. 这说明在小电流放电时,有足够多的 Li 插入到阴极. 图 4 中 AB 两点表示,在 A 点电压为 2.25V 停止放电,13h 后电压自动回升到 2.6V (B 点),然后再用  $40\mu\text{A}$  放电. 在 c 点用  $100\mu\text{A}$  放电(在此之前都是恒流放电),当电流降至  $60\mu\text{A}$ ,电压降到 1.2V 时停止放电. 30min 后电压自动回升到 2V,又经过 5h,电压又升高到 2.58V,随后开始充电. 充电 2h,电压升高到 2.92V. 电压自动回升曲线和充电曲线如图 5 所示. 这种电池的电压自动回升现象,在用  $\text{LiVO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  作阴极的电池实验中重复出现.

电池电压自动回升现象可能是由下述原因引起的: 在电池放电时,有大量的  $\text{Li}^+$  离子从阳极扩散到阴极形成插层化合物  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ,使许多  $\text{Li}^+$  离子富集在阴极表面. 因为  $\text{Li}^+$  离子在  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$  中的扩散系数较低,约为  $10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$  数量级,所以  $\text{Li}^+$  离子不可能迅速向阴极内部扩散,达到平衡. 随着放电时间加长,使得  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$  中的  $x$  值不断增加,从

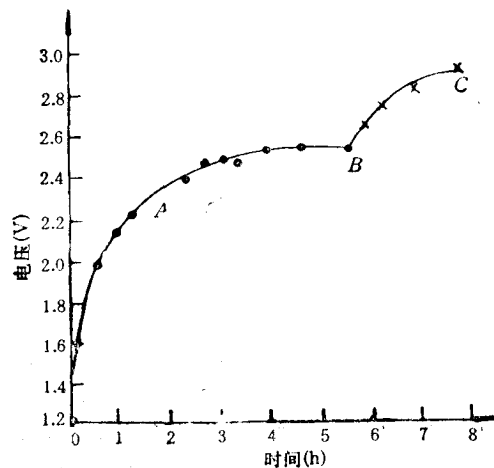


图 5 2 号电池的自恢复电压和充电电压曲线  
 0AB 为自恢复电压曲线; BC 为充电电压曲线

而使电压不断下降,  $x$  值越高,电压下降就会越大. 当电池停止放电后,阴极上的  $\text{Li}^+$  离子数目不再增加,而已插入到阴极的  $\text{Li}^+$  离子还在继续向阴极内部扩散,这样就使得阴极

表面  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$  中的  $x$  值不断减少, 所以电压就很快回升, 如图 5 中  $OA$  曲线所示。等到  $\text{Li}^+$  离子的扩散慢慢趋于平衡时, 电压的回升也趋于缓慢, 如图 5 中  $AB$  曲线所示。有关这方面的深入的研究工作还在进行之中。

- [1] M. M. Thackeray, W. I. F. David and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **17**(1982), 785.
- [2] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **18**(1983), 461.
- [3] J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, **39**(1981), 142.
- [4] A. Mosbah, A. Verbaere and M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.*, **18**(1983), 1375.
- [5] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picciotto, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **19**(1984), 179.
- [6] D. W. Murphy, M. Greenblatt, S. M. Zahurak, R. J. Cava, J. V. Waszczak, G. W. Hull and R. S. Hutton, *Rev. Chem. Min.*, **19**(1982), 441.
- [7] D. W. Murphy, R. J. Cava, S. M. Zahurak and A. Santoro, *Solid State Ionics*, **9—10**(1983), 413.
- [8] R. J. Cava, D. W. Murphy, S. Zahurak, A. Santoro and R. S. Roth, *J. Solid State Chem.*, **53**(1984), 64.
- [9] L. A. de Picciotto and M. M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, **20**(1985), 187.
- [10] L. A. de Picciotto and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **18—19** (1986), 773.
- [11] L. A. de Picciotto and M. M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, **20**(1985), 1409.
- [12] B. Reuter *et al.*, *Phys. Chem.*, **70**(1966), 198.
- [13] 王刚、刘在海、高景芝、张文彬, *物理学报*, **39**(1990), 122.

## PREPARATION AND PRELIMINARY EXPERIMENT STUDIES OF INTERCALATION COMPOUND $\text{LiV}_2\text{O}_4$

LIU ZAI-HAI

*Department of Physics, Beijing Teachers College, Beijing, 100037*

ZHANG WEN-BIN

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

WANG GANG

*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080*

(Received 18 December 1989)

### ABSTRACT

$\text{LiV}_2\text{O}_4$ , with spinel structure, is prepared under vacuum by heat-treatment of  $\text{Li}_{0.5}\text{VO}_2$  obtained by chemical extraction of 0.5 lithium from the layered compound  $\text{LiVO}_2$ . Similar treatment of  $\text{Li}_{0.465}\text{VO}_2$  results in a cation-deficient spinel  $\text{Li}_{0.93}\text{V}_2\text{O}_4$ . X-ray powder diffraction data show that  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  is only different slightly from  $\text{Li}_{0.93}\text{V}_2\text{O}_4$ . The preliminary test of the experimental cell by using  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  as positive electrode is made.

**PACC:** 6865; 8630F; 6630D; 6110