

2021-12-28

Influence of Heat Treatment Time on Cathode Material Cr₈O₂₁ for Lithium Battery

Jiu-Kang Teng

Qing-Jie Wang

1. Guizhou Meiling Power Sources Co. Ltd, State Key Laboratory of Advanced Chemical Power Sources, Zunyi 563003, Guizhou, China,; wqj3401@163.com

Recommended Citation

Jiu-Kang Teng, Qing-Jie Wang, Liang Zhang, Hong-Mei Zhang, Xiao-Tao Chen, Peng Zhang, Jin-Bao Zhao. Influence of Heat Treatment Time on Cathode Material Cr₈O₂₁ for Lithium Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021, 27(6): 689-697.

DOI: Chromium oxide (Cr₈O₂₁) cathode material for lithium batteries was synthesized by thermal decomposition of chromium trioxide (CrO₃) at high temperature. The electrochemical properties of chromium oxide depended on the time and temperature during the heat treatment. Pure phase chromium oxide was prepared, and the effects of heat treatment time on the structures and electrochemical properties of Cr₈O₂₁ were systematically studied. The first discharge mechanism of chromium oxide in lithium batteries was explored, and the results were similar to that in lithium-sulfur batteries. The crystal phases and electrochemical properties of the prepared chromium oxide were analyzed by TGA, XRD, SEM, EDS, ICP, EIS techniques and constant current discharge measurement. The results show that heat treatment time had an important impact. Extending the heat treatment time was beneficial to improve the electrochemical properties of the material. The less the amount of residual CrO₃, the better the electrochemical performance. The severe oxidation reaction between CrO₃ and the electrolyte caused the electrode to be corroded. The material obtained in 48 h exhibited excellent performance, complete crystallization, good morphology, and low electrochemical impedance. At a constant discharge current of 0.05 mA, the specific capacity of the material reached 383.26 mAh·g⁻¹ with the specific energy of 1153.83 mWh·g⁻¹ and the average discharge voltage of 3.01 V. This study provides an effective way to prepare pure phase chromium oxide and proves its potential application in the field of lithium batteries.

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss6/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

热处理时间对锂电池正极材料 Cr_8O_{21} 的影响

滕久康¹, 王庆杰^{1*}, 张亮¹, 张红梅¹, 陈晓涛¹, 张鹏², 赵金保^{2,3}

(1. 贵州梅岭电源有限公司, 特种化学电源国家重点实验室, 贵州 遵义 563003; 2. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102; 3. 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 新能源汽车动力电源技术国家地方联合工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 本文以 CrO_3 为原料, 采用高温固相法制备锂电池用正极材料 Cr_8O_{21} , 系统研究了热处理时间对 Cr_8O_{21} 结构、电化学性能的影响。采用 TGA、XRD、SEM、EDS、ICP、EIS 和恒流放电机技术对制备的铬氧化物的物相及电化学性能进行研究。结果表明, 延长热处理时间有利于提升材料的电化学性能。且不同的热处理时间对材料的电化学性能有重要影响。热处理时间为 48 h 得到的材料性能优异, 在恒放电电流 0.05 mA 下, 材料克比容量达到 383.26 mAh·g⁻¹, 克比能量达到 1153.83 mWh·g⁻¹, 平均放电电压 3.01 V。

关键词: 锂电池; 正极材料; Cr_8O_{21} ; 铬氧化物; 热处理时间

1 引言

随着军用领域和部分民用领域对锂一次电池需求的增加, 对其性能也提出了新的要求, 基于过渡金属氧化物正极材料的具有高比能量、高比功率的“双高”特性的锂一次电池成为研究热点^[1]。要实现兼具“双高”特性的锂一次电池, 正极材料是其中的关键。铬氧化物(Cr_xO_y)作为过渡金属氧化物中的一种, 其中的铬离子部分属于 Cr^{6+} , 电化学反应时最高可转移 3 个电子, 储锂容量较高, 做锂离子电池正极材料时性能优异。可做正极材料的铬氧化物有 Cr_8O_{21} 、 Cr_2O_5 、 CrO_3 等^[2,3]。三价 Cr 离子氧化性不强, 作为正极材料 LiFePO_4 的掺杂离子可提升电池的循环性能^[4]。Zhou^[5]等在锂锰氧化物 (Li_2MnO_3) 掺 Cr^{3+} 得到的 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 能抑制层状结构向尖晶石相转变, 40 周后仍可保持 94% 的容量, 提升了电池容量保持率和循环稳定性。

铬氧化物 Cr_8O_{21} 具有高能量密度和高比容量的特点^[6]。 Cr_8O_{21} 相比于 Cr_2O_5 和 CrO_3 有着最高的

储锂容量和良好的循环性能^[3,7]。 Cr_2O_5 因为可参与电化学反应的 Cr 离子要少于 Cr_8O_{21} , 因此容量低于 Cr_8O_{21} , 但其循环性能优异。而 CrO_3 有着很强的氧化性, 会与电解液直接反应, 造成界面阻抗急剧升高, 且 CrO_3 结构也不具备嵌锂的特质^[3,7,8]。纯相 Cr_8O_{21} 的制备常常需要高氧压, 过程十分危险, 因此如何制备出高质量的 Cr_8O_{21} 成为研究者关注的焦点。Branko N. Popov^[9]等在高压反应釜中热处理 CrO_3 得到产物 Cr_8O_{21} , 通过设置不同的热处理时间来探究热处理时间对 Cr_8O_{21} 的电化学性能的影响。结果表明, 热处理时间不同, 电化学性能也有很大的差异。其中热处理时间延长有利于材料性能的改善, 优化后首次放电比容量 322 mAh·g⁻¹ (0.5 mA·cm⁻²)。Liu^[10]等使用高温固相法在管式炉在 270 °C, 氧气气氛保护下热处理 CrO_3 48 小时以上, 得到纯净的 Cr_8O_{21} , 首次放电比容量 390 mAh·g⁻¹, 平均放电电压超过 3.0 V(vs. Li^{+/}Li)。据以往文献报道^[11], Cr_8O_{21} 作为锂二次电池的正极材

引用格式: Teng J K, Wang Q J, Zhang L, Zhang H M, Chen X T, Zhang P, Zhao J B. Influence of heat treatment time on cathode material Cr_8O_{21} for lithium battery. *J. Electrochem.*, 2021, 27(6): 689-697.

料时虽首次放电比容量较高,接近 $400 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$),但第二次循环时,容量衰减很快,首次放电库仑效率低于 80%,至今对于其首次循环之后的衰减机理仍得不到统一的答案,极大的阻碍了其实际运用。而将 Cr_8O_{21} 作为锂一次电池的正极材料时不涉及到循环问题,可充分发挥其首次放电的高容量、高电压平台的优点,这一点得到了文献的验证^[11]。相比于常用的锂一次电池正极材料如氟化碳、二氧化锰等, Cr_8O_{21} 具有高的理论能量密度^[12] ($1210 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 放电截止电压 2.0 V, 基于 Cr_8O_{21} 质量计算得出)、高的理论比容量 $642 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[13] (假设所有六价铬全部反应),放电电压平台要高于氟化碳 ($> 3.0 \text{ V}$, vs. Li^+/Li)、无氟化碳过热鼓胀现象且基本无电压滞后现象,有望满足对锂一次电池“双高”特性的需求。文献中使用高温固相法制备 Cr_8O_{21} 材料时,通常将热处理时间设置为一个范围,没有深入探究热处理时间对其性能的影响。因此,本文重点探究在高温热处理 CrO_3 过程中热处理时间对 Cr_8O_{21} 材料物相结构和电化学性能的影响,寻找制备 Cr_8O_{21} 材料的最佳热处理时间。

2 实验

2.1 试剂与仪器

CrO_3 (中国医药集团有限公司, AR), 超导炭黑 (广州厚升新材料有限公司, 电池级), 金属锂片 (天津中能锂业有限公司, 电池级), 锂一次电池电解液 (天津金牛电源材料有限公司, 电池级), 聚丙烯 (埃克森美孚化工, 电池级), PVDF (上海华谊三爱富新材料有限公司, AR)。

2.2 Cr_8O_{21} 的制备

本文采用高温固相法制备 Cr_8O_{21} 。首先称取 5 份 CrO_3 , 每份 10 g, 放于真空干燥箱 60°C 干燥 12 小时, 然后转移至管式炉 (南京莱步科技公司, OTL-1200-100) 中进行热处理步骤, 热处理温度设为 270°C , 升温速率设为 $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 通氧气气氛保护, 分别热处理 2、6、12、24、48 小时, 实验条件如表 1 所示。热处理结束后保持通氧气冷却至室温, 取出产物, 使用玛瑙研钵研磨成细粉末。随后使用去离子水过滤掉未处理的 CrO_3 , 至溶液无色即表明 CrO_3 完全去除。将过滤好的产物放入真空干燥箱 50°C 干燥 12 小时, 取出在干燥房内再次进行研磨, 得到最终样品。根据热处理时间的不

同, 将样品分别编号 A-2、A-6、A-12、A-24、A-48、A-N 表示在 270°C 下热处理 CrO_3 , 数字 N 表示热处理时间(h)。

2.3 材料表征

利用热重分析仪 (TGA-DSC) (瑞士, 梅特勒-托利多公司 TGA-DSC3) 对 CrO_3 的热处理温度进行确定, 升温速率 $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 测试气氛为氧气, 测试温度范围 $30^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 。

利用 X 射线衍射测试 (XRD) (荷兰, 帕纳科分析仪器公司, X'Pert3 Power) 对产物组分及晶体结构进行表征, $\text{Cu K}\alpha$ 射线为光源, 电压 40 kV, 电流为 30 mA, 扫速为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 二倍角 (2θ) 取值范围: $5^\circ \sim 65^\circ$ 。

利用扫描电子显微镜 (SEM) (德国, 蔡司, ZEISS EV018) 对产物的微观形貌和组成进行观测。利用等离子体光谱仪 (ICP-OES) (美国, 安捷伦, ICP-OES730) 对产物中铬的含量进行测量。

2.4 电池组装

将样品、PVDF、超导炭黑按照 8:1:1 的比例混合均匀, 加入适量溶剂 NMP, 磁力搅拌器搅拌 10 小时, 分散至无明显颗粒即可, 随后均匀涂覆在 $16 \mu\text{m}$ 厚的铝箔 (上海国沃铝业有限公司) 上, 极片厚度 $120 \mu\text{m}$, 放置真空干燥箱 80°C 干燥 10 小时, 冲成直径 12 mm 的极片, 称量极片重量并记录。使用金属锂片作负极, 聚丙烯 (PP) 作隔膜, 锂一次电池电解液, 在充满氩气的手套箱 (广州沪瑞明仪器有限公司) 组装 CR2025 扣式电池待下一步测试。

因 PVDF、超导炭黑及样品在 NMP 中溶解是个缓慢的过程, 因此, 实验方案可设计为: 提前一天配制好质量分数为 (PVDF) 5% 的 NMP 溶液待用, 按质量比 8:1:1 的比例分别称取样品、超导炭黑、NMP 溶液。首先将超导炭黑加入 NMP 溶液中, 再往里面加入适量纯 NMP 溶液, 磁力搅拌 3 h; 随后将之前备好的样品倒入其中, 再加入适量纯 NMP 溶液, 磁力搅拌 10 h, 分散至无颗粒黏稠状即可, 随后均匀涂覆在 $16 \mu\text{m}$ 厚的铝箔上, 极片厚度 $120 \mu\text{m}$, 放置真空干燥箱 80°C 干燥 10 小时, 冲成直径 12 mm 的极片, 称量极片重量并记录。使用金属锂片作负极, 聚丙烯 (PP) 作隔膜, 锂一次电池电解液, 在充满氩气的手套箱组装 CR2025 扣式电池待下一步测试。

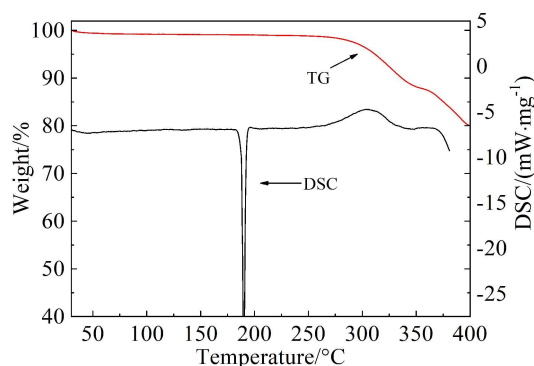
2.5 电化学性能测试

用 CT-3008W-5V 500 mA/3A 电池充放电设

表 1 材料热处理实验条件

Table 1 The experimental conditions used for materials preparation

Material number	Heating temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Heating time/h
A-2	270	2
A-6	270	6
A-12	270	12
A-24	270	24
A-48	270	48

图 1 CrO_3 在氧气气氛中的 TG/DSC 曲线 (网络版彩图)Figure 1 TG/DSC curves for CrO_3 in oxygen atmosphere (color on line)

备(深圳市新威尔电子有限公司)进行恒流放电测试,恒流放电电流设置为 0.05 mA、0.1 mA、0.5 mA、1.0 mA,放电截止电压 2 V。用 CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)以 100 kHz~0.01 Hz 频率范围测试电化学阻抗,交流振幅为 5 mV。

3 结果与讨论

3.1 TG-DSC 分析

本文制备的 Cr_8O_{21} 是 CrO_3 热处理的中间产物之一,热处理温度的控制对材料的合成至关重要。为了得到材料的最佳热处理条件,对 CrO_3 进行热重测试,升温速率设为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,测试气氛为氧气,结果如图 1 所示。

从图中 TG/DSC 曲线可以看出,在 196~200 $^{\circ}\text{C}$,DSC 曲线出现一个很大的吸热峰,表示固相 CrO_3 颗粒大量吸热溶化成液相。TG 曲线在 260 $^{\circ}\text{C}$ 时开始由平直变为缓慢下降,表示 CrO_3 开始发生分解反应生成 Cr_8O_{21} ^[10],此反应析出氧气而出现失

重现象,对应的 DSC 曲线出现放热峰,可以看出 CrO_3 的分解反应是放热反应。在 345~360 $^{\circ}\text{C}$ 之间,TG 曲线出现第一个平台,表示热处理 CrO_3 的第一个中间产物 Cr_8O_{21} 在此温度内形成稳定态。在 360 $^{\circ}\text{C}$ 之后,TG 曲线继续下降,表示 Cr_8O_{21} 将被继续处理为 Cr_2O_5 ^[10],对应的 DSC 曲线出现吸热峰,表明材料继续吸热分解。从 TG/DSC 曲线图可看出, Cr_8O_{21} 和 Cr_2O_5 作为热处理 CrO_3 的中间产物,二者生成温度是很接近的,需要精确的温度控制避免材料过热而生成 Cr_2O_5 。热处理温度范围设置为 270~290 $^{\circ}\text{C}$,是因为此温度区间内 Cr_8O_{21} 已开始出现,又不会因为温度过高而导致控温不准,生成 Cr_2O_5 杂质,同时通过控制不同的热处理时间来寻找制备纯相的 Cr_8O_{21} 的最佳合成时间。TG 测试结果证明通过高温固相法热处理 CrO_3 制备 Cr_8O_{21} 是可行的。热处理 CrO_3 生成 Cr_8O_{21} 的理论失重率为 6%,但实验测量值为 15%左右,这是因为在热处理过程中 CrO_3 会发生升华现象。样品台附着一层淡黄色物质,部分物质被氧气带出样品室,挥发掉的物质即为理论和实验的差值。

3.2 XRD 结构分析

对五个样品进行 XRD 测试,结果如图 2 所示。由图可以看出,在 2θ 大于 20 度的区域有很多的杂乱的衍射峰,这表明材料结构极其不对称,这导致很难判断样品是否含有杂质。但对于 Cr_8O_{21} 材料,在 7.576 度(001)有一个很强的尖锐衍射峰,从峰的位置和强度可以判断 Cr_8O_{21} 的含量。从图可得热处理时间为 2 小时的样品谱图与标准 Cr_8O_{21} (80-2473)谱图匹配度最差,基本上是 CrO_3 的峰型,说明热处理时间为 2 小时,材料只有小部分转换成 Cr_8O_{21} ;当热处理时间延长至 6 小时, Cr_8O_{21} 的基本峰开始出现成型,但强度较弱;热处理时间延长至 12 和 24 小时, Cr_8O_{21} 的峰型与峰的强度与标准图谱大部分能吻合,说明此时 Cr_8O_{21} 材料的结晶度和晶体结构已变稳定;热处理时间延长至 48 小时,样品的谱图与标准 Cr_8O_{21} 谱图基本重合,材料此时的纯度与结晶度最好,基本为纯相物质。从局部图可看出热处理时间为 24、48 小时所得到的材料在 7.576 度的特征峰强度相差不大,分析认为,可以确定热处理时间 48 小时以上,材料结构不会出现大的偏差。

3.3 SEM、EDS、ICP 形貌组成分析

对五种样品进行扫描电镜测试,探究热处理

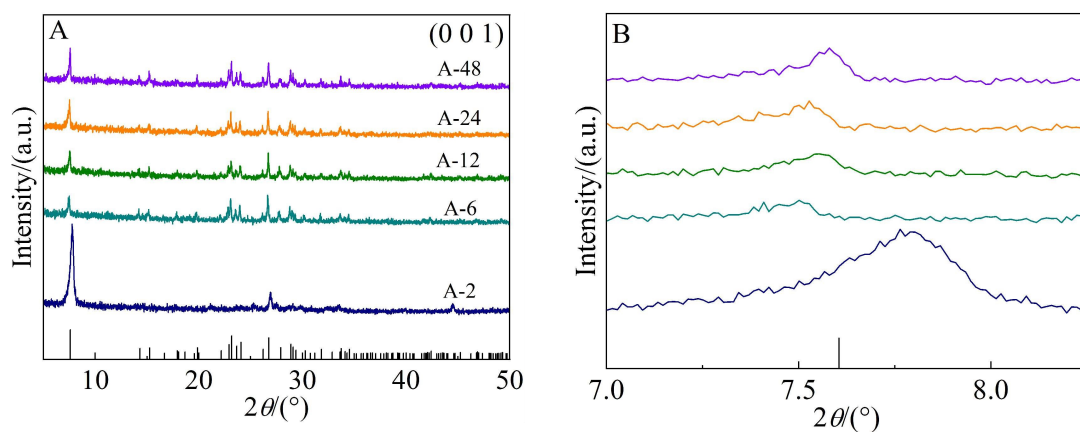


图 2 五种样品的 XRD 图(A)和局部图(B) (网络版彩图)

Figure 2 Powder XRD patterns of five materials (A) (with partial view (B)) (color on line)

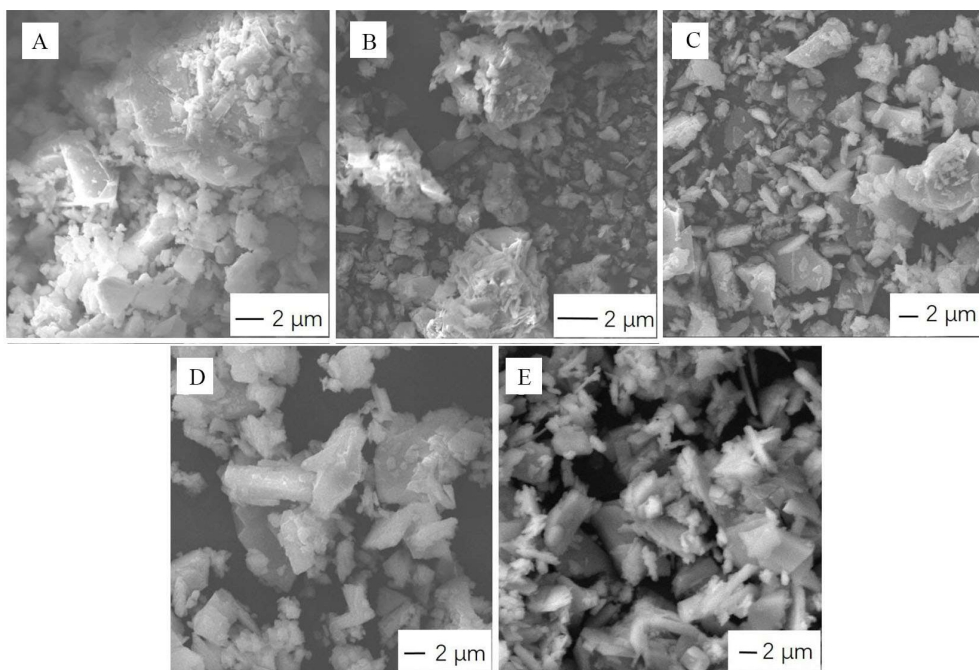


图 3 五种样品的 SEM 图(A)A-2; (B)A-6; (C)A-12; (D)A-24; (E)A-48

Figure 3 SEM images of five materials. (A) A-2; (B) A-6; (C) A-12; (D) A-24; (E) A-48

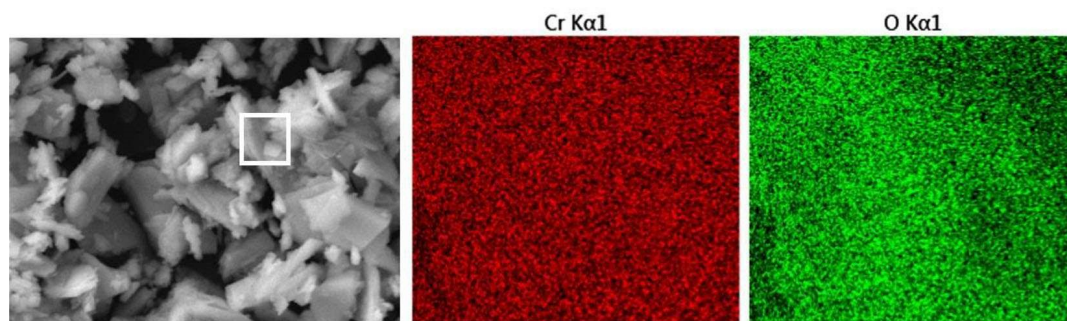


图 4 样品 A-48 的 Mapping 分析 (网络版彩图)

Figure 4 Mapping analysis images of A-48 (color on line)

表 2 样品 A-48 的 Mapping 测试结果

Table 2 Mapping test data of A-48

Element	Atomic percent/%	Mass percent/%
Cr	27.9	55.59
O	72.1	44.41

表 3 样品 A-48 的 ICP 测试结果

Table 3 ICP test data of A-48

Material	Element/%	Mass percent/%
A-48	Cr	57.79

时间对其形貌的影响。图 3 为五种样品的扫描电镜图像,从图中可以看出样品呈不规则的块状结构,尺寸在 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 之间,有团聚现象出现。测试

时会有少许亮斑出现,这是由于样品导电性较差,在电子束的照射下产生了放电现象而形成。样品 A-2、A-6 的团聚现象较为严重,不利于电解液的浸润,在发生电化学反应时材料比表面积减少,导致

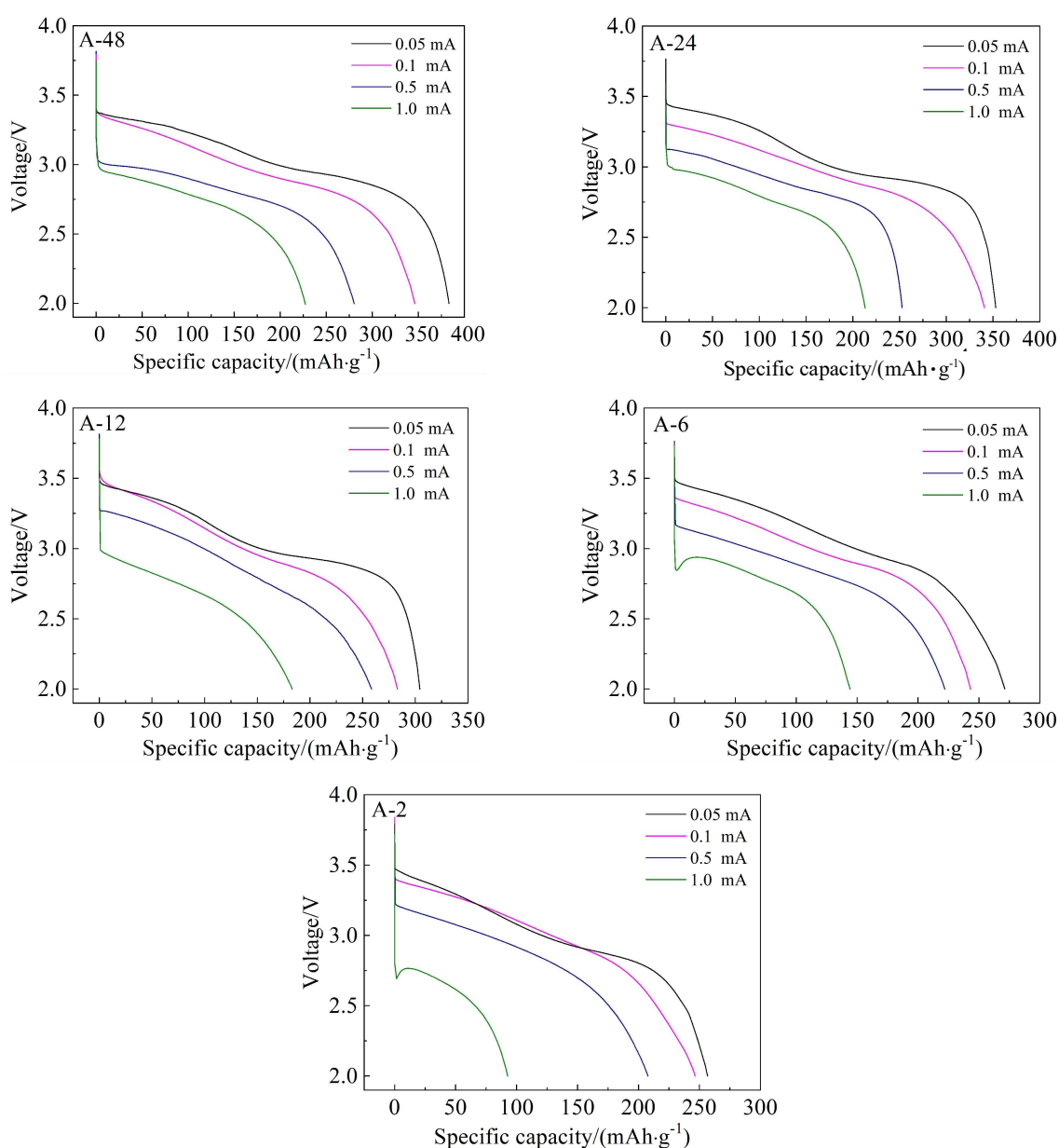


图 5 五种样品在不同电流(0.05 mA、0.1 mA、0.5 mA、1.0 mA)下的放电曲线(网络版彩图)

Figure 5 Discharge curves of five materials at different currents (0.05 mA, 0.1 mA, 0.5 mA and 1.0 mA) (color on line)

电化学性能下降。随着热处理时间的延长,样品 A-12、A-24、A-48 的团聚现象有所减少,块状层分散开来,增加了反应比表面积,有利于电解液的浸润,电池容量得到较大的提升。图 4 为样品 A-48 的 Mapping 扫描测试图,表 2 为样品 A-48 的 Mapping 测试结果, Cr_8O_{21} 的 Cr:O 原子比为 1:2.625,质量比为 1.238:1。经计算,样品 A-48 的 Cr:O 原子比为 1:2.584,质量比为 1.252:1,与标准比基本吻合。但 Mapping 扫描结果精确度较低,为进一步确定 Cr 和 O 比例,对样品进行 ICP 测试。如表 3 测得样品中铬元素质量含量为 57.79%,纯相 Cr_8O_{21} 中铬元素质量含量为 55.32%,分析认为,在热处理时间 48 小时得到纯相 Cr_8O_{21} 。

3.4 电化学性能测试

为了研究热处理时间对材料电化学性能的影响,将 5 种样品组装成 2025 扣式电池,在恒流放电电流为 0.05 mA、0.1 mA、0.5 mA、1.0 mA 下进行放电测试。将电池分别放电至 3.0 V 和 2.0 V,拆开电池取出极片测定不同放电平台所进行的反应种类归属。

图 5 为五种样品以不同放电电流的放电曲线图,图 6 为样品 A-48 放电到 3.0 V 和 2.0 V 的 XRD 图。从放电图可看出,样品的开路电压都在 3.5 V 以上,放电曲线平滑,无明显的电压滞后。曲线有两个平台,第一个是倾斜的曲线(到 3.0 V 左右),第二个是平缓的曲线。从 XRD 图可看出,放

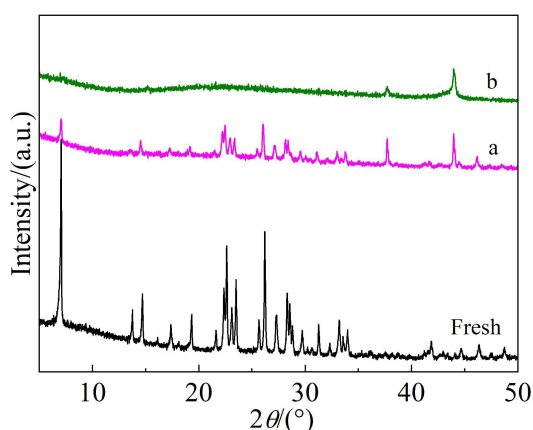


图 6 样品 A-48 放电到 3.0 V(a 相)和 2.0 V(b 相)时极片的 XRD 谱图(网络版彩图)

Figure 6 X-ray diffraction patterns for the material A-48: fresh, discharged to 3.0 V (a phase) and discharged to 2.0 V (b phase) (color on line)

电至 3.0 V 的 A-48 极片的大部分峰型与新鲜的 Cr_8O_{21} 材料的峰型基本匹配,但峰强明显减弱,峰有少许位移,这表示锂离子的嵌入导致 Cr_8O_{21} 的晶格被破坏,但没有新相生成;放电至 2.0 V 时,极片的 Cr_8O_{21} 峰型基本消失不见,有未知相生成。结合文献^[11]可知,倾斜的曲线代表单相反应,即锂离子的嵌入反应;平缓曲线代表两相转换反应,即样品的转换反应,生成锂铬氧化物(LiCrO_2)。在放电电流 0.05 mA 时,放电曲线的两个平台区分度最好,曲线第一个斜线平台在 3.4 ~ 3.0 V,对应的是锂离子的嵌入反应,放出了 150 ~ 225 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 容量;第二个平台在 3.0 ~ 2.8 V,平台较为平缓,对应的是 Cr_8O_{21} 的转换反应,放出 150 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右容量;2.8 V 以下放出的容量不到 50 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,表明材料低阶电压放出容量很少,大部分容量都在高阶电压下放出。随着热处理时间的缩短,样品放电曲线的第二个平缓曲线平台也随之缩短,第一个斜线平台变长,样品 A-6、A-2 放电曲线的第二个平缓平台变得很短,不利于电池的稳定放电。随着放电电流增加,0.1 mA 时,两个平台的区分度降低;0.5 mA 时,放电曲线归为一个平台,表明随着放电电流增加,锂离子的嵌入过程加快;1.0 mA 时,样品 A-6、A-2 放电曲线出现电压滞后现象,表明热解时间不充分时,材料倍率性能将会降低。

表 4 ~ 7 为以放电电流 0.05 mA、0.1 mA、0.5 mA、1.0 mA 放电时,五种样品的放电克比容量、平均电压和比能量。从表 4、表 5 可以看出,以电流 0.05 mA 放电,样品 A-2 的克比容量为 256.67 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,克比能量 765.67 $\text{mWh}\cdot\text{g}^{-1}$,平均电压 2.97 V,随着热处理时间延长至 48 小时,样品 A-48 的克比容量达到 383.26 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,克比能量达到 1153.83 $\text{mWh}\cdot\text{g}^{-1}$,平均电压 3.01 V;以电流 0.1 mA 放电,样品 A-2 的克比容量为 246.50 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,克比能量 729.64 $\text{mWh}\cdot\text{g}^{-1}$,热处理时间延长至 48 小时,样品 A-48 的克比容量达到 346.17 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,克比能量达到 1017.86 $\text{mWh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。结果表明热处理时间为 48 小时,材料的容量最高。从表 6 得,以电流 0.5 mA 放电,样品 A-48 克比容量达到 280.32 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。放电电流从 0.05 mA 增至 0.5 mA,材料容量保持率 73.14%,表明材料倍率性能优异。文献^[9]中报道的 Cr_2O_3 比容量 273 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,比能量 819 $\text{mWh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量和能量跟近似放电电流密度下本文制备的 Cr_8O_{21} 相比较低;文献^[10]报道的 Cr_8O_{21} 首次

表 4 五种样品的放电比容量、比能量和平均电压(0.05 mA)

Table 4 The discharge specific capacity, specific energy and average voltage of five materials at 0.05 mA

Material number	Specific capacity/(mAh·g ⁻¹)	Specific energy/(mWh·g ⁻¹)	Average voltage/V
A-2	256.67	765.67	2.97
A-6	271.26	812.86	3.00
A-12	304.28	919.04	3.00
A-24	352.90	1074.71	3.00
A-48	383.26	1153.83	3.01

表 5 五种样品的放电比容量、比能量和平均电压(0.1 mA)

Table 5 The discharge specific capacity, specific energy and average voltage of five materials at 0.1 mA

Material number	Specific capacity/(mAh·g ⁻¹)	Specific energy/(mWh·g ⁻¹)	Average voltage/V
A-2	246.50	729.64	3.02
A-6	243.17	715.26	2.99
A-12	283.03	839.97	2.98
A-24	340.91	994.99	2.95
A-48	346.17	1017.86	2.95

表 6 五种样品的放电比容量和平均电压(0.5 mA)

Table 6 The discharge specific capacity and average voltage of five materials at 0.5 mA

Material number	Specific capacity/(mAh·g ⁻¹)	Average voltage/V
A-2	207.73	2.90
A-6	222.01	2.86
A-12	258.43	2.85
A-24	252.72	2.89
A-48	280.32	2.82

表 7 五种样品的放电比容量和平均电压(1.0 mA)

Table 7 The discharge specific capacity and average voltage of five materials at 1.0 mA

Material number	Specific capacity/(mAh·g ⁻¹)	Average voltage/V
A-2	92.75	2.64
A-6	144.23	2.79
A-12	183.30	2.70
A-24	213.18	2.77
A-48	227.32	2.76

放电比容量最高达到了 $390 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 与样品 A-48 的比容量相近; 文献^[11]报道的 Cr_8O_{21} 首次恒电流 ($10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 放电比容量最高达到了 $369.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量低于本文制备的 A-48 样品 ($383.26 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 以电流 0.05 mA 放电), 本文制备的 Cr_8O_{21} 性能较为优异。

样品 A-24 和 A-48 放电容量差值为 $6.14 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.1 mA), A-48 放电容量接近理论值^[13], 结合前面的 XRD、SEM 测试结果分析认为, 热处理时间超过 48 小时, 样品的容量不会有大的变化。

3.5 交流阻抗分析

锂离子在嵌合物电极中的嵌入脱出可归纳为以下几步^[14]: 锂离子在电解液中的扩散、电极界面上的电荷转移、锂离子固体内部的扩散过程。电解液电阻以及电极、电线以及电化学器件本身的欧姆电阻以及溶液电阻统称欧姆电阻, 用 R_Ω 表示, 在 EIS 谱上表现为一个点; 电荷传递电阻或称为电化学反应电阻用 R_{ct} 表示, 在 EIS 谱上表现为一段圆弧; 锂离子在固体内部的扩散阻抗用 Warburg 阻抗 Z_w 表示, 在 EIS 谱上表现为一条斜线。将五种样品进行电化学阻抗测试, 测试结果如图 7, 等效电路图如图 8。从图可看出, 五种样品的阻抗图

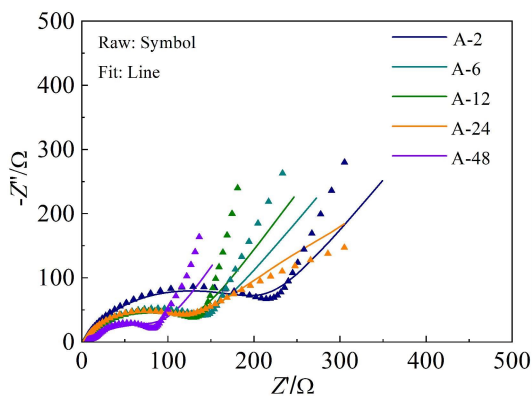


图 7 五种样品的 EIS 测试图(网络版彩图)

Figure 7 Impedance spectra of five materials (color on line)

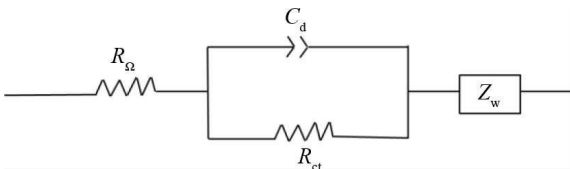


图 8 EIS 的等效电路图

Figure 8 Equivalent circuit used for EIS data fitting

都是由一个半圆弧和一条倾斜直线组成。半圆弧对应材料间的电荷传递阻抗 R_{ct} ，圆弧偏离半圆的原因与电极表面的性质相关，反映了电极双电层偏离理想电容的性质，此现象称为“弥散效应”。半圆弧的直径即为 R_{ct} 值，半圆弧跨度越大，表示电荷传递阻抗越大，电化学反应越难进行。经软件拟合得出，样品 A-2、A-6、A-12、A-24、A-48 的电荷传递阻抗值 R_{ct} 分别为 196.3 Ω 、131.1 Ω 、120.2 Ω 、97.6 Ω 、92.3 Ω 。当热处理时间延长后，样品的电荷传递阻抗值也随之减小。结合 XRD、SEM、放电测试结果可得，当热处理时间延长后，样品的纯度变高，未分解的 CrO_3 含量变少，电荷传递阻抗值降低，锂离子迁移和电荷传导能力增强，电化学性能随之提升。这是因为残留的 CrO_3 的氧化性很强，易与电解液直接发生反应，使得界面阻抗增大，阻碍电化学反应的进行。

4 结 论

热处理时间对 Cr_8O_{21} 材料的电化学性能有着重要的影响。测试结果表明，热处理时间为 48 小时，材料的结晶度变好，纯度高，块状颗粒分散性好，电化学阻抗小，电化学性能优异。所以，制备 Cr_8O_{21} 材料需要保证充足的反应时间，减少产物中

CrO_3 的残留量。热处理时间 24、48 小时制备得到的样品性能差异较小，48 小时制备的样品纯度高，电化学性能接近理论值。

参考文献(References):

- [1] Yuan Z Z(袁中直), Liu J C(刘金成), Lü Z Z(吕正中), Zhu Y(祝媛), Pu F(卜芳). Technical progress and future of lithium primary batteries[J]. J. Power Sources (Chinese) (电源技术), 2019, 5(43): 735-738.
- [2] Besenhard J O, Schollhorn R. Chromium oxides as cathodes for secondary high energy density lithium batteries [J]. J. Electrochem. Soc., 1977, 124(7): 968-971.
- [3] Takeda Y, Kanno R, Tsuji Y, Yamamoto O, Taguchi H. Chromium oxides as cathodes for lithium cells[J]. J. Power Sources, 1983, 9: 325-328.
- [4] Li T(李婷), Qian J F(钱江峰), Cao Y L(曹余良), Yang H X(杨汉西), Ai X P(艾新平). Electrochemical performance of $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ cathode materials synthesized by polymer pyrolysis route[J]. J. Electrochem.(电化学), 2007, 13(2): 136-139.
- [5] Xiao J(肖婕), Zhan H(詹晖), Zhou Y H(周运鸿). Synthesis and electrochemical behavior of layered-structure $\text{LiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ [J]. J. Electrochem.(电化学), 2004, 10(3): 324-329.
- [6] Desilvestro J, Haas O. Metal oxide cathode materials for electrochemical energy storage: a review[J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137(1): 5C-22C.
- [7] Liu J Y(刘建勇), Li H(李泓), Wang Z X(王兆翔), Huang X J(黄学杰). Study on preparation and performance of chromium oxide cathode material for secondary lithium battery[A]. Solid State Ionics, 2004: 57-59.
- [8] Feng X Y, Ding N, Wang L, Ma X H, Li Y M, Chen C H. Synthesis and reversible lithium storage of Cr_2O_5 as a new high energy density cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. J. Power Sources, 2013, 222: 184-187.
- [9] Ramaraja P R, Ramadass P, Bala S H, Branko N P. Synthesis, characterization and cycling performance of novel chromium oxide cathode materials for lithium batteries[J]. J. Power Sources, 2003, 124: 155-162.
- [10] Liu J Y, Wang Z X, Li H, Huang X J. Synthesis and characterization of Cr_8O_{21} as cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 2006, 177: 2675-2678.
- [11] Liu D X(刘东旭). Preparation and electrochemical performance studies of chromium oxide as cathode materials for lithium batteries[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology(哈尔滨工业大学), 2019.

- [12] Yamamoto O, Takeda Y, Kanno R, Oyabe Y, Shinya Y. Amorphous chromium oxide; a new lithium battery cathode[J]. *J. Power Sources*, 1987, 20(1): 151-156.
- [13] Feng G X, Li L F, Liu J Y, Liu N, Li H, Yang X Q, Huang X J, Chen L Q. Enhanced electrochemical lithium storage activity of LiCrO_2 by size effect[J]. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19: 2993-2998.
- [14] Zhuang Q C(庄全超), Xu S D(徐守冬), Qiu X Y(邱祥云), Cui Y L(崔永丽), Fang L(方亮), Sun S G(孙世刚). Diagnosis of electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion batteries[J]. *Prog. Chem.(化学进展)*, 2010, 22(6): 1044-1057.

Influence of Heat Treatment Time on Cathode Material Cr_8O_{21} for Lithium Battery

Jiu-Kang Teng¹, Qing-Jie Wang^{1*}, Liang Zhang¹, Hong-Mei Zhang¹,
Xiao-Tao Chen¹, Peng Zhang², Jin-Bao Zhao^{2,3}

(1. Guizhou Meiling Power Sources Co. Ltd, State Key Laboratory of Advanced Chemical Power Sources, Zunyi 563003, Guizhou, China; 2. College of Energy & School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361102, Fujian, China; 3. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Centre of Chemistry for Energy Materials, State-Province Joint Engineering Laboratory of Power Source Technology for New Energy Vehicle, Engineering Research Center of Electrochemical Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Chromium oxide (Cr_8O_{21}) cathode material for lithium batteries was synthesized by thermal decomposition of chromium trioxide (CrO_3) at high temperature. The electrochemical properties of chromium oxide depended on the time and temperature during the heat treatment. Pure phase chromium oxide was prepared, and the effects of heat treatment time on the structures and electrochemical properties of Cr_8O_{21} were systematically studied. The first discharge mechanism of chromium oxide in lithium batteries was explored, and the results were similar to that in lithium-sulfur batteries. The crystal phases and electrochemical properties of the prepared chromium oxide were analyzed by TGA, XRD, SEM, EDS, ICP, EIS techniques and constant current discharge measurement. The results show that heat treatment time had an important impact. Extending the heat treatment time was beneficial to improve the electrochemical properties of the material. The less the amount of residual CrO_3 , the better the electrochemical performance. The severe oxidation reaction between CrO_3 and the electrolyte caused the electrode to be corroded. The material obtained in 48 h exhibited excellent performance, complete crystallization, good morphology, and low electrochemical impedance. At a constant discharge current of 0.05 mA, the specific capacity of the material reached $383.26 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ with the specific energy of $1153.83 \text{ mWh} \cdot \text{g}^{-1}$ and the average discharge voltage of 3.01 V. This study provides an effective way to prepare pure phase chromium oxide and proves its potential application in the field of lithium batteries.

Key words: lithium battery; cathode material; Cr_8O_{21} ; chromium oxide; heat treatment time