

微米氧化钒钾/石墨电极的电化学性能

程林, 童庆松, 施继成, 徐伟, 黄熠

(福建师范大学 化学与材料学院, 福州 350007)

摘要: 在没有涂敷粘结剂的条件下, 采用电解和热处理相结合的两步法直接制得 KV_5O_{13-x} -C 正极。通过恒电流放电、X 射线粉末衍射、红外光谱分析、差热-热重分析以及环境扫描电镜等方法, 研究合成条件与放电性能的关系。结果表明, 最佳的工艺参数是: 在电解制备步骤中, 电解液由浓度 24 g/L 的 K_2SO_4 和在 40 °C 下饱和的 NH_4VO_3 溶液组成, 石墨片阴极的电流密度为 0.3 mA/cm²; 在热处理步骤中, 在流速 30 mL/min 的空气气氛中于 300 °C 烧结。在此工艺条件下直接制备的 KV_5O_{13-x} -C 电极上的钒氧键较稳定, 在 0.1 C 倍率电流下放电容量为 238 mA·h/g。

关键词: 电解; 放电性能; 热处理温度; KV_5O_{13-x} -C 电极

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Electrochemical performance of micron potassium vanadium oxides/graphite electrodes

CHENG Lin, TONG Qing-song, SHI Ji-cheng, XU Wei, HUANG Yi

(College of Chemistry and Material Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: A KV_5O_{13-x} -C positive electrode was prepared by using a combined method of two steps for the electrolyzing and heat treatment without the use of the adhesive. The relationship between the synthesis condition and discharge performance was characterized by discharge test, XRD, FTIR, TG-DSC and Environmental SEM techniques. The results show that the optimal technology parameters are determined as follows: In the electrolyzed step, the electrolyte consisted of the mixture solution of 24 g/L of K_2SO_4 and a saturated solution of NH_4VO_3 at 40 °C, and the current density on the graphite slice cathode is 0.3 mA/cm²; in the heat treatment step, a flow-rate of 30 mL/min of air and a temperature of 300 °C are employed. The as-prepared KV_5O_{13-x} -C electrode possesses good thermal stability for the stable bond of V-O, and it exhibits a discharge capacity of 238 mA·h/g at the current of 0.1 C.

Key words: electrolyzing; discharge performance; heat treatment temperature; KV_5O_{13-x} -C electrode

随着手提式电子设备和集成电路卡进入社会生活, 对薄膜电池的要求越来越高。其中, 制备薄膜正极比薄膜负极难得多。电池正极大多用涂片法制备, 但该方法用来制备薄膜电池的电极较困难。目前, 已经有一些方法被用来代替涂片法, 如化学气相沉积^[1]、静电喷雾^[2]、脉冲激光沉积^[3]、射频磁控溅射^[4]等。然而, 以上方法存在步骤复杂、成本高、不容易控制电极厚度等缺点。考虑到电解法容易控制反应过程, 有

制备工艺简单、价格低廉等优点, 特别是在控制薄膜电极厚度方面有独特的优势, 可用该法制得厚度可控的薄膜电极^[5]。氧化钒具有较好的嵌锂能力, 其比容量高于常见的正极材料, 如 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 和 $LiNiO_2$ 等^[6-7], 是最有潜力应用于锂离子电池的正极材料之一。为了制备薄膜钒氧化物电极, 几个课题组已经开展了研究。LIU 等^[8]的研究结果表明, 在钢掺杂氧化锡包覆玻璃电极上电沉积的多孔氧化钒在 4~1.8 V 之

间的首次放电容量可达到 230 mA·h/g。ANDRUKAITIS^[5]采用“电解-热处理”法在 150 型不锈钢上直接制备了氧化钒。充放电实验结果表明,在 0.1 mA/cm² 的小电流下显示了较好的放电性能。由于石墨膜电极具有层状结构,来源广泛、价格低廉、导电性好、可能通过聚合物膜的石墨化来制备^[9],因此本文作者尝试采用“电解-热处理”方法在石墨片电极上直接制备 K_xV₅O_{13-x}/C 电极,研究合成条件对直接制备的 K_xV₅O_{13-x}/C 电极的电化学性能的影响。

1 实验

1.1 样品电极的制备

样品电极的制备由电解制备和热处理两个步骤组成。在电解制备步骤中,电解液的配制与 ANDRUKAITIS 的相似^[5],由浓度为 24 g/L 的 K₂SO₄ 和饱和 NH₄VO₃ 的溶液组成(40 °C)。将经过抛光、洗涤的石墨片电极分别作为电解体系的阳极和阴极,在 0.3 mA/cm² 的阴极电流下电解 3 h。将电解的阴极产品与石墨片集流体洗净、烘干作为电解样品。然后将电解样品置于管式炉,分别于 120、250、300、350、400 °C 烧结 24 h,自然冷却至室温,制得 120、250、300、350、400 °C 样品电极。在烧结过程中,控制空气气氛的流速为 30 mL/min。

1.2 样品电极电化学性能的测试

以样品电极为正极,金属锂为负极,LP30 为电解液(Merck 产品,组成为:EC:DMC(质量比)=1:1,1 mol/L LiPF₆, Ethylene Carbonate(EC), Dimethyl Carbonate(DMC))。在充满氩气的手套箱中组装两电极模拟电池^[10]。电化学性能测试采用新威电池测试系统,放电电流倍率为 0.1 C (20 mA/g),放电电压区间为 3.5~1.5 V。

1.3 样品的理化性能测试

样品电极的物相结构采用 Philips X'pert 公司的 X 射线粉末衍射仪测试。单色器为石墨, CuK_α, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度为 10°/min, 扫描的 2θ 范围为 5°~90°。红外分析采用 DSC 822e 差热扫描量热仪和 TGA/SDTA851° 热重-红外联用仪(Mettler Toledo 公司)。差热-热重分析采用 PYRIS-1 型差示扫描量热仪(美国, PEAK-ELMER 公司)。测量的温度范围是 20~550 °C, 升温速度为 10 °C/min, 空气的流速为 20 mL/min。样品电极的表面形貌采用 Philips 公

司的 XL30ESEM/TMP 环境扫描电子显微镜观察。

2 结果与讨论

2.1 样品电极恒电流放电性能

图 1 所示为样品电极的放电曲线图。图 1 表明, 350、300、250 和 120 °C 样品电极的首次放电容量分别为 217、238、139 和 76 mA·h/g。在本研究的条件下, 经过较高温度的热处理的样品电极具有较好的放电性能。

为了优化制备条件, 分别研究了电解制备的阴极电流密度、热处理的温度和热处理的气氛的影响。在研究电流密度大小的影响时, 分别调节阴极电流密度为 0.10、0.30、0.6、0.9 和 1.2 mA/cm² 来制备电解样品。当电流密度为 0.3 mA/cm² 时, 样品电极的阴极的电流效率最高。当阴极电流密度过小时, 电解制备的时间过长。当阴极电流密度高于 0.3 mA/cm² 时, 样品电极获得沉积物的电流效率明显降低。当阴极电流密度达到 1.2 mA/cm² 时, 样品电极获得沉积物的电流效率降到零。电解产物不能附着在石墨片阴极上, 而是沉积到电解槽底部。在研究热处理温度的影响时, 发现样品电极的石墨片集流体在 400 °C 处理(气氛: 流速 30 mL/min 的空气)时会发生粉化现象。在研究热处理气氛影响时, 先按照 300 °C 样品电极的电解条件制备了 3 支电解样品, 然后在 300 °C 下于一定气氛中热处理。当热处理在流速 30 mL/min 的氩气中进行时, 样品电极的首次放电容量为 47 mA·h/g; 当热处理分别在流速 80 和 1 000 mL/min 的空气中进行时, 获得的两种样品电极的首次放电容量分别为 201 和 126 mA·h/g。因此, 在本研究的实验条件下, 300 °C 样品

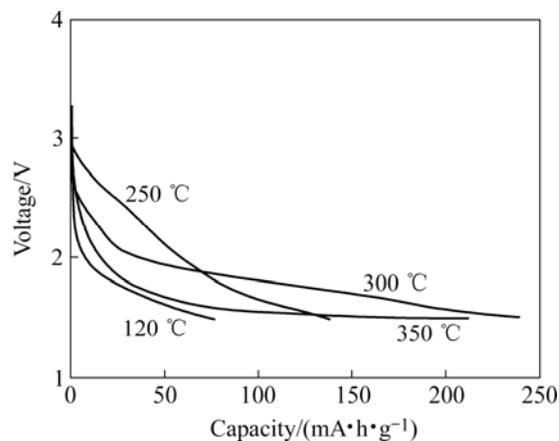


图 1 样品电极的放电曲线

Fig.1 Discharge curves of as-prepared sample electrodes

电极的放电容量最高, 放电曲线变化平缓。该样品电极制备的电池较容易进行电子调节。

为了比较涂片法制备的正极与本法制备的样品电极的放电性能, 按照张华香等^[10]的方法, 将两种样品与铝片集流体制成涂片正极, 装配扣式电池(R2025型)。其中一种样品是从 300 °C 样品电极上刮下来的活性物质, 另一种样品是在流速 30 mL/min 的空气流中经过 300 °C 热处理的大电流电解样品。这里的大电流电解样品是在 1.2 mA/cm² 下电解 1 h 后, 由电解池的阴极区获得的沉淀物(在此条件下, 电解样品不能牢固地附着在石墨阴极上)。充放电实验表明, 涂片法制备的洁性物质正极和电解沉淀物正极的首次放电容量分别为 216 和 277 mA·h/g。可见, 电解步骤的阴极电流对最终产物的电化学性能有一定的影响。不过, 作为直接制备样品电极的方法, 本文作者认为 0.3 mA/cm² 的阴极电流密度是最佳的电解条件。LIU 等^[11]通过高锰酸钾与硫酸氧钒的水热反应制得 K_{0.44}V₂O_{4.96}。初始放电容量可达到 200 mA·h/g 以上。与 LEE 等^[12]掺银氧化钒的放电容量 250 mA·h/g 相比, 300 °C 样品电极的放电容量相差不多。然而, 300 °C 样品电极在第 2 循环的放电容量明显衰减。因此, 这种制备样品电极的方法适合作为一次电池的电极。为了优化制备样品电极的集流体, 本文作者还在 0.3 mA/cm² 的阴极电流密度下, 试图在 304 和 430 型不锈钢网上电沉积类似的氧化钒。不过, 实验结果表明, 这种方法制备的电解产物不能牢固地附着在不锈钢网上。因此, 在本实验的条件下, 不锈钢网不适合作为集流体使用。该结果与 ANDRUKAITIS^[5]的不同, 具体原因有待于进一步的分析。

2.2 样品物相结构的分析

分别在 120、250 和 300 °C 处理的样品电极的 XRD 谱如图 2 所示。图 2 表明, 在 120 和 300 °C 处理的样品电极分别由 K₂VO(V₂O₇)(JCPDF 卡片 01-070-0890)和 KV₅O_{13-x}(JCPDF 卡片 00-040-0045)物相组成。而在 250 °C 处理的样品电极中同时找到了 K₂VO(V₂O₇)和 KV₅O_{13-x}物相的衍射峰。可见较高的热处理温度有利于 KV₅O_{13-x}物相的生成。ANDRUKAITIS^[5]采用“电沉积+热处理”的方法, 先在不锈钢集流体上电沉积样品, 然后在空气或氩气气氛中制备系列金属离子与氧化钒的复合物, 由 K_xO-V₂O₄-V₂O₅三元相图推测在空气气氛中形成的是 K_xV₂O_{5+x/2}, 而在氩气气氛中形成的是 K_xV₆O_{13.2+x/2}。与 ANDRUKAITIS^[5]的样品相比, 本研究在空气气氛中制备的样品似乎是介于其在氩气气氛和在空气气氛

制备的样品中间的一种物相。这似乎表明电解制备过程中石墨集流体也对最后产物的物相有一定的影响。由于在 250 °C 处理的样品电极中存在杂相, 其理化行为可能是一种混合行为, 因此在以下的研究中只讨论在 120 和 300 °C 处理的样品电极。

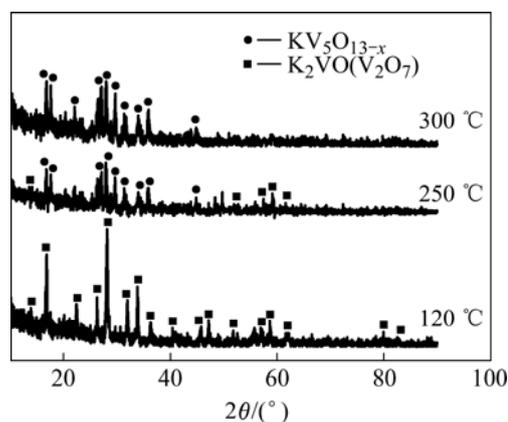


图 2 在 120、250 和 300 °C 处理的样品电极的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of as-prepared sample electrodes by heat treatment at 120, 250 and 300 °C

2.3 红外光谱分析

图 3 所示为在 120 和 300 °C 处理的样品电极的 FTIR 曲线。在图 3 中, 在 120 °C 处理的样品电极分别在位于 817、737 和 429 cm⁻¹ 处有吸收峰, 而在 300 °C 处理的样品电极分别在位于 819、740、560 和 434 cm⁻¹ 处有吸收峰。PAVASUPREEA 等^[13]认为位于 534 cm⁻¹ 的吸收峰对应于 VO₂ 和 V₂O₅ 的 V—O—V 键的弯曲振动, 位于 825 cm⁻¹ 的吸收峰对应于 V₂O₅ 的 V=O 和 V—O—V 键的振动, 位于 520 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 V₂O₅ 的 V—O—V 的对称伸缩振动。潘登余等^[14]认为 V₂O₅ 正交相位于 1 020、825 和 10 cm⁻¹ 附近的吸

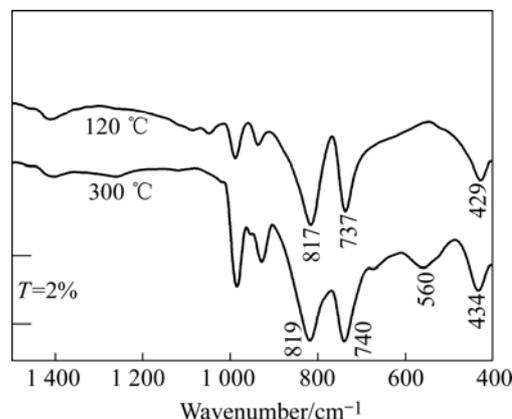


图 3 在 120 和 300 °C 处理的样品电极的红外光谱
Fig.3 FTIR spectra of as-prepared sample electrodes by heat treatment at 120 and 300 °C

收峰均对应于钒氧键的振动,而位于 480 cm^{-1} 的吸收峰对应于 $\text{V}=\text{O}$ 双键的弯曲振动。因此,推测在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品电极在位于 817 、 737 和 429 cm^{-1} 处的吸收峰均是钒氧键不同振动造成的。与在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品电极相比,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品电极的钒氧键对应吸收峰的振动波数较大,这表明在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品电极中钒氧键较牢固,有利于放电反应。

2.4 差热-热重分析

图4所示为在 120 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品电极上剥离的电解产物的 TG-DTA 曲线。图4(a)所示的 TG 曲线表明,随着温度升高, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 样品电极在 $20\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间的质量有所增加,表明样品可能被空气气氛中的氧气进一步氧化增质;在 $160\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间质量不断减少,表明随着温度升高,样品会发生分解。图4(b)所示的 TG 曲线表明,随着温度升高,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品电极的质量增加,推测是样品被空气气氛中的氧气氧化引起的增质。与图4(a)所示的 TG 曲线相比,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品电极在相同温度区间的质量变化明显减小。与 EGUCHIA 等^[15]的锂钒氧化物在室温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间的减质相比,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的

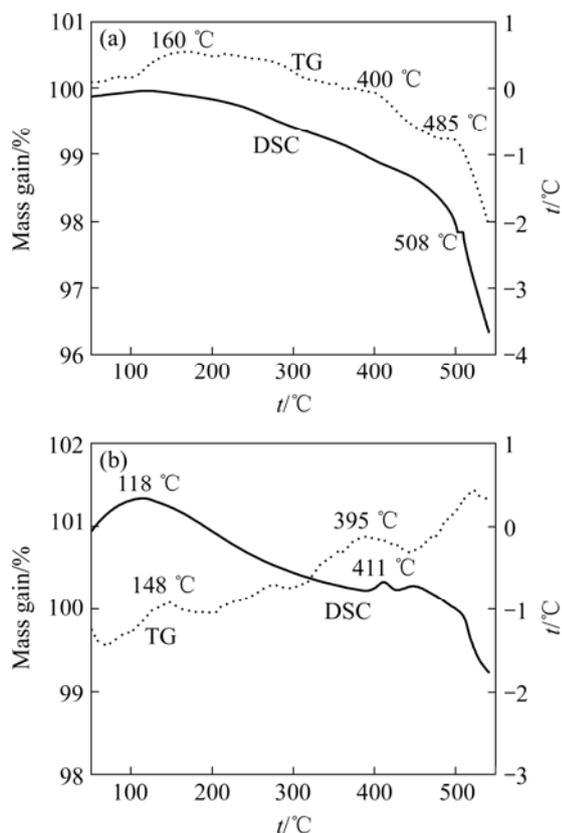


图4 在 120 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品电极的 TG-DTA 曲线
Fig.4 TG-DTA curves of as-prepared electrodes sintered at 120 and $300\text{ }^\circ\text{C}$

样品电极的减质少得多。图4(a)和(b)所示的 DSC 曲线表明,随着温度升高,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品电极有明显吸热效应。相比之下,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品的吸热效应不明显。因此,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品电极的热稳定性较好。

2.5 样品的显微形貌的分析

图5(a)和(b)所示分别为在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品的环境扫描电镜像。从该图可以看到样品颗粒分布均匀,由长约 $200\text{ }\mu\text{m}$, 宽约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的微米颗粒组成。没有观察到该电极上样品颗粒脱落或表面龟裂现象。这可能与石墨的片层结构具有较大表面积,颗粒和石墨基体之间存在较强的作用力,样品的微米颗粒可以长在片层间有关。表明不必涂敷粘结剂,样品就可以与石墨集流体牢固地结合在一起,直接作为电池的电极使用。

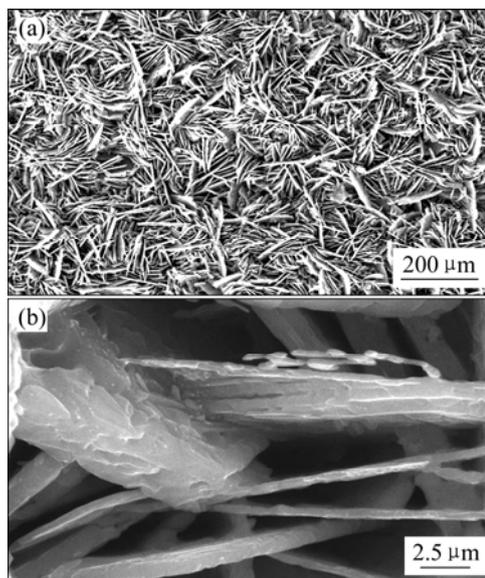


图5 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 样品的环境扫描电镜像
Fig.5 Environmental SEM images of as-prepared electrode sintered at $300\text{ }^\circ\text{C}$

3 结论

1) 采用“电解-热处理”法,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 制备了 $\text{KV}_5\text{O}_{13-x}\text{-C}$ 样品电极。确定了最佳的工艺参数:在电解制备步骤中,电解液由浓度为 24 g/L 的 K_2SO_4 和在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下饱和的 NH_4VO_3 溶液组成,石墨片阴极的电流密度为 0.3 mA/cm^2 ;在热处理步骤中,在流速 30 mL/min 的空气气氛中于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结。

2) 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的 $\text{KV}_5\text{O}_{13-x}\text{-C}$ 样品电极在 0.1 C 的倍率电流下放电容量为 $238\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 放电曲线变化

平缓,可作为薄膜锂离子电池正极。

3) 在 300 °C 制备的 $KV_5O_{13-x}-C$ 样品电极中钒氧键较稳定,热稳定性较好。样品电极表面由长 200 μm , 宽 1 μm 的微米颗粒组成。不必涂敷粘结剂和导电剂,这些微粒能粘结在电极上。

REFERENCES

- [1] WATANABE H, ITOH K, MATSUMOTO O. Properties of V_2O_5 thin films deposited by means of plasma MOCVD[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 386(2): 281–285.
- [2] SHUI J L, YU Y, YANG X F, CHEN C H. LiCoPO_4 -based ternary composite thin-film electrode for lithium secondary battery[J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8(7): 1087–1091.
- [3] XIA H, LU L, CEDER G. Substrate effect on the microstructure and electrochemical properties of LiCoO_2 thin films grown by PLD[J]. *J Alloys and Compounds*, 2006, 417(1/2): 304–310.
- [4] PARK Y J, RYU K S, KIM K M, PARK N G, KANG M G, CHANG S H. Electrochemical properties of vanadium oxide thin film deposited by RF sputtering[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 154/155: 229–235.
- [5] ANDRUKAITIS E. Lithium intercalation in electrodeposited vanadium oxide bronzes[J]. *J Power Sources*, 2003, 119/121: 205–210.
- [6] LI H X, JIAO L F, YUAN H T, ZHAO M, ZHANG M, WANG Y M. High-performance Cu-doped vanadium oxide ($\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$) prepared by rapid precipitation method for rechargeable batteries[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(1): 101–104.
- [7] MENEZES W G, REIS D M, OLIVEIRA M M, SOARES J F, ZARBIN A J G. Vanadium oxide nanostructures derived from a novel vanadium(IV) alkoxide precursor[J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 445(4/6): 293–296.
- [8] LIU P, LEE S H, TRACY C E, TURNER J A, PITTS J R, DEB S K. Electrochromic and chemochromic performance of mesoporous thin-film vanadium oxide[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 165: 223–228.
- [9] 赵根祥, 钱树安, 杨章玄, 张清香. 高结晶度石墨薄膜材料及其制法[P]. CN1112086A, 1995-11-22.
ZHAO Gen-xiang, QIAN Shu-an, YANG Zhang-xuan, ZHANG Qing-xiang. Graphite film material with high crystalline and its synthesis[P]. CN1112086A, 1995-11-22.
- [10] 张华香, 童庆松, 林素英, 薛惠桑. 微波烧结法制备 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的电化学性能[J]. *电源技术*, 2005, 29(2): 71–74.
ZHANG Hua-xiang, TONG Qing-song, LIN Su-ying, XUE Hui-sang. The electrochemical characteristics of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ synthesized by a microwave sintering method[J]. *Chinese J Power Sources*, 2005, 29(2): 71–74.
- [11] LIU P, ZHANG J G, TURNER J A. Potassium manganese-vanadium oxide cathodes prepared by hydrothermal synthesis[J]. 2001, 92(1/2): 204–211.
- [12] LEE J W, POPOV B N. Electrochemical intercalation of lithium into polypyrrole/silver vanadium oxide composite used for lithium primary batteries[J]. *J Power Sources*, 2006, 161(1): 565–572.
- [13] PAVASUPREE S, SUZUKI Y, KITTYANAN A, PIVSA-ART S, YOSHIKAWA S. Synthesis and characterization of vanadium oxides nanorods[J]. *J Solid State Chem*, 2005, 178(6): 2152–2158.
- [14] 潘登余, 王大志, 刘皖育, 俞文海. 纳米 V_2O_5 新相的制备与表征研究[J]. *材料科学与工程*, 2000, 18(2): 43–45.
PAN Deng-yu, WANG Da-zhi, NIU Wang-yu, YU Wen-hai. Investigation of preparation and characterization of V_2O_5 new phase[J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, 18(2): 43–45.
- [15] EGUCHIA M, OZAWAB K, SAKKAB Y. Preparation and lithium insertion property of layered $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [J]. *J Power Sources*, 2003, 119/121: 201–204.

(编辑 何学锋)