



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106904653 A

(43)申请公布日 2017. 06. 30

(21)申请号 201710053635.1

(22)申请日 2017.01.22

(71)申请人 重庆大学

地址 400044 重庆市沙坪坝区沙坪坝正街
174号

(72)发明人 刘渝萍 罗婷 陈昌国 苏红方
何春燕 李钰莹 黄丽婷 肖仁超

(74)专利代理机构 重庆志合专利事务所 50210
代理人 胡荣琰

(51) Int. Cl.

C01G 31/02(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

H01M 4/1391(2010.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 10/054(2010.01)

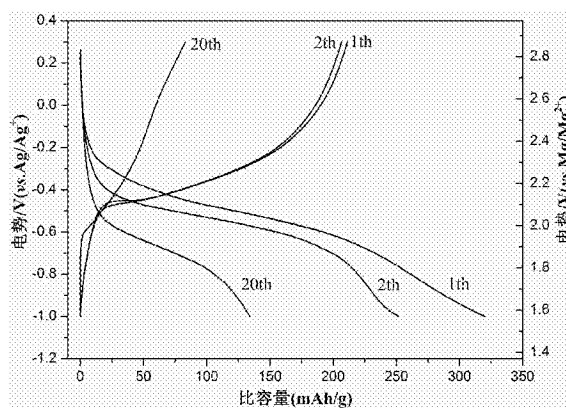
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

二氧化钒纳米材料的制备方法及其在镁可充
电池中应用

(57)摘要

本发明涉及一种二氧化钒纳米材料的制备方法及其在镁可充电池中的应用。本发明以成本便宜的五氧化二钒、柠檬酸和表面活性剂为原料,采用一锅水热法制备二氧化钒纳米材料的晶体结构为B相,纯度高、结晶好、制备方法易于控制。当B相二氧化钒纳米材料作镁可充电池正极材料时,在50mA/g电流密度下,首次放电比容量可高达394.2mAh/g,循60圈后仍能保持205.9mAh/g,放电电压平台高达2.1V(vs. Mg^{2+}/Mg),表现出较好的电化学脱嵌镁性能。



1. 一种二氧化钒粉体纳米材料的制备方法,其特征在于,有以下步骤:

1) 常压反应

五氧化二钒、柠檬酸、表面活性剂为原料,将原料加入水中常压搅拌反应,反应温度为30~60℃,至溶液呈草绿色,调整溶液的pH值为2~7;其中柠檬酸与五氧化二钒摩尔比为3:1~1:1,表面活性剂的物质量为0~0.4mmol,蒸馏水体积为50~70mL;

2) 水热反应

步骤1) 所得溶液在140~220℃下进行水热反应6~24h,随后自然冷却至室温;收集固体,用无水乙醇和蒸馏水洗涤多次,真空干燥,得到二氧化钒纳米材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:表面活性剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵中任一种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤1) 所述搅拌反应的搅拌时间为6~24h。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤2) 所述水热反应时,反应液体积为水热反应釜体积的70%。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤2) 所述的真空干燥温度为60~120℃,真空干燥时间为6~24h。

6. 一种镁可充电电池正极极片的制备方法,其特征在于,采用下述方法制备:

取权利要求1制备的纳米二氧化钒材料与导电剂、粘结剂均匀混合,有机溶剂作分散剂,搅拌、超声至粘稠浆状,涂覆在集流体上,真空干燥、2-6MPa压力手动压片,得到镁可充电电池正极极片。

7. 根据权利要求6所述的镁可充电电池正极极片的制备方法,其特征在于:所述导电剂选自导电石墨、乙炔黑中任一种;所述粘结剂选自聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯中任一种;所述有机溶剂选自乙醇或N-甲基吡咯烷酮中;其中纳米二氧化钒:导电剂、粘结剂的质量比为8:1:1。

8. 根据权利要求6所述的镁可充电电池正极极片的制备方法,其特征在于:所述集流体为不锈钢网,其工作面积为1cm²。

9. 根据权利要求6所述的镁可充电电池正极极片的制备方法,其特征在于:所述真空干燥的温度为100~120℃,所述真空干燥的时间为6~24h。

二氧化钒纳米材料的制备方法及其在镁可充电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学领域,特别涉及一种二氧化钒纳米材料的制备方法及其在镁可充电池中的应用。

背景技术

[0002] 环境污染和能源危机的问题迫使人们开发洁净、高能新型多价转移的储能体系。相对于锂电池,镁可充电池具有更高的体积比容量($3832\text{mAh}/\text{cm}^3$)、低成本、安全环保的优点。镁可充电池是未来高比能二次电池的重要研究方向,有望成为新一代“绿色蓄电池”。

[0003] 相对于锂离子电池,镁可充电池的发展缓慢,主要由于两方面原因:一是镁在绝大部分溶液中会生成表面钝化膜,二价镁离子难以通过这种钝化层,使镁难以溶解或沉积,从而限制了镁的电化学活性;二是 Mg^{2+} 电荷密度大,溶剂化效应严重,很难在一般的基质材料上可逆地嵌入/脱出,而且 Mg^{2+} 在嵌入材料中的移动也较困难。因此,高比能镁可充电池的发展主要受限于正极材料的性能。寻找既具有高工作电压、高比容量,又能可逆脱嵌 Mg^{2+} 的正极材料,是镁可充电池发展的新课题。

[0004] 钒氧化物是一系列常见于锂离子电池中的正极材料,具有高的氧化还原电势、多种氧化价态,电子容易转移、良好的电化学性能。Novák等以 $1\text{mol/L Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 1\text{mol/L H}_2\text{O}$ 的乙腈溶液作为电解液,以 V_2O_5 作为正极材料制成的镁可充电池,首次放电比容量为可达 $170\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;Bruce等人用 V_6O_{13} 进行化学嵌镁,当以 $1\text{M Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 和 $1\text{M H}_2\text{O}/\text{AN}$ 溶液为电解液的时候, V_6O_{13} 的首次放电比容量为 380mAh/g ,但随着循环的进行上述两种材料的容量都迅速下降。在众多钒氧化物中, VO_2 有六种晶体结构,分别是 $\text{VO}_2(\text{R})$ 、 $\text{VO}_2(\text{M})$ 、 $\text{VO}_2(\text{A})$ 、 $\text{VO}_2(\text{B})$ 、 $\text{VO}_2(\text{C})$ 、 $\text{VO}_2(\text{D})$,其中 $\text{VO}_2(\text{B})$ 具有典型的层状结构,有利于客体离子嵌入/脱出;V的化合价为+4, $\text{VO}_2(\text{B})$ 具有较高的氧化还原电位,作正极材料时可以提供较高的工作电压。 $\text{VO}_2(\text{B})$ 已在锂离子电池中有着广泛研究,其具有较好的锂离子脱嵌可逆性、较高的嵌锂电压特点。Graham Armstrong等人制备出 $\text{VO}_2(\text{B})$ 超薄($<10\text{nm}$)纳米线在 10mAh/g 的电流条件下,首次放电比容量为 265mAh/g ,高于标准纳米线的首次放电容量 200mAh/g ;Nagaraju等人制备出 $\text{VO}_2(\text{B})$ 束状纳米棒和微球,在 0.1mA/g 的电流条件下,束状纳米棒的初始放电比容量为 171mAh/g ,47次循环后放电比容量为 108mAh/g 。蒋雯陶等人制备出了 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒,片状 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米结构、 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米花、杨桃状 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米结构,并比较分析了不同结构的 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米材料的电化学性能。利用不同的制备方法,所得 VO_2 的相结构、形貌、尺寸、脱嵌锂性能也不尽相同。

[0005] 以上所述各种形貌的 $\text{VO}_2(\text{B})$ 材料在大电流密度下应用于锂离子电池时,循环寿命较短,放电比容量衰减较大,仅适合小电流密度下放电使用。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供了一种二氧化钒纳米材料的制备方法及其在镁可充电池中的应用,本发明采用一锅水热法制备的二氧化钒纳米材料(粉体)的结晶相为B相,其纯度高,结晶好,制备方法易于控制。纳米二氧化钒(B相)作镁可充电池正极材料,在 50mA/g 电流密度

下,首次放电比容量可高达394.2mAh/g,循环100圈后仍能保持118.9mAh/g,放电电压平台高达2.1V(vs. Mg^{2+}/Mg),表现出较好的电化学脱嵌镁性能。

[0007] 本发明的技术方案是:

[0008] 一种二氧化钒粉体纳米材料的制备方法,有以下步骤:

[0009] 1) 常压反应

[0010] 五氧化二钒、柠檬酸、表面活性剂为原料,将原料加入水中常压搅拌反应,反应温度为30~60℃,至溶液呈草绿色,调整溶液的pH值为2~7;其中柠檬酸与五氧化二钒摩尔比为3:1~1:1,表面活性剂的物质质量为0~0.4mmol,蒸馏水体积为50~70mL;

[0011] 2) 水热反应

[0012] 步骤1) 所得溶液在140~220℃下进行水热反应6~24h,随后自然冷却至室温;收集固体,用无水乙醇和蒸馏水洗涤多次,真空干燥,得到二氧化钒纳米材料。

[0013] 表面活性剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵中任一种。

[0014] 步骤1) 所述搅拌反应的搅拌时间为6~24h。

[0015] 步骤2) 所述水热反应时,反应液体积为水热反应釜体积的70%。

[0016] 步骤2) 所述的真空干燥温度为60~120℃,真空干燥时间为6~24h。

[0017] 一种镁可充电电池正极极片的制备方法,有下述步骤:

[0018] 取上述制备的纳米二氧化钒材料与导电剂、粘结剂均匀混合,有机溶剂作分散剂,搅拌、超声至粘稠浆状,涂覆在集流体上,真空干燥、2~6MPa压力手动压片,得到镁可充电电池正极极片。

[0019] 所述导电剂选自导电石墨、乙炔黑中任一种;所述粘结剂选自聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯中任一种;所述有机溶剂选自乙醇或N-甲基吡咯烷酮中;其中纳米二氧化钒:导电剂、粘结剂的质量比为8:1:1。

[0020] 所述镁可充电电池正极极片的活性物质为二氧化钒,所述集流体为不锈钢网(40目 $1 \times 10\text{cm}$),其工作面积为 1cm^2 。

[0021] 所述真空干燥的温度为100~120℃,所述真空干燥的时间为6~24h。

[0022] 镁可充电电池正极极片为正极,以镁为负极,组装纽扣电池;或者镁可充电电池正极极片为工作电极,铂片或碳棒为辅助电极,银离子电极为参比电极,组装三电极测试体系;组装的纽扣电池或三电极体系在常温下充放电截止电位为-1~0.3V(vs. Ag^+/Ag)或1.6~2.9V(vs. Mg^{2+}/Mg),以1~200mA/g为电流密度,在含镁电解液(0.25~1M的高氯酸镁/乙腈溶液或双三氟甲基硫酰亚胺镁/二甘醇二甲醚或高氯酸镁/四氢呋喃溶液)中进行恒电流充放电。

[0023] 由于B相二氧化钒是中间价态的两性钒氧化物,其形貌难以调控。因此,目前没有方法制备纯净的、结晶度好且具有一定形貌的二氧化钒。本发明采用简单的一锅水热法制备纳米 VO_2 ,以成本便宜的化合物五氧化二钒、柠檬酸、表面活性剂为原料,通过简单调控水热温度、水热时间以及反应物的比例,可以得到结晶度高的单相纳米 VO_2 (B相)。采用本发明所述方法,可以调控 VO_2 形貌为纳米片、纳米棒、纳米中空球等形貌,当 VO_2 形貌为片状时,其长为30~800nm,宽为30~200nm,厚为5~50nm;当 VO_2 形貌为棒状时,其长600~800nm,宽50~100nm,厚为5~100nm。

[0024] 采用本发明所述方法制备的B相二氧化钒纳米材料应用于镁可充电电池,表现出较好的储镁电化学性能,在50mA/g下,首次放电比容量可高达394.2mAh/g,循环100圈后仍能保持118.9mAh/g,在2.1V(vs. Mg^{2+}/Mg)处具有明显的放电平台,明显高于目前多数镁可充电电池正极材料的嵌镁电压,体现出优异的倍率性能,在较高电流密度下具有良好的电化学性能,是一种非常有希望用于镁可充电电池的正极材料。

[0025] 本发明的B相二氧化钒纳米材料的水热制备法及应用也可以推广应用到其他嵌入式可充电电池中作为正极材料,这对高能绿色多价转移的可充电电池发展具有重要的现实意义。

附图说明

[0026] 图1为实施例1得到的 VO_2 纳米片的SEM图;

[0027] 图2为实施例1得到的 VO_2 纳米片在1M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ 电解液中在50mA/g下的充放电曲线;

[0028] 图3为实施例2得到的 VO_2 纳米棒的SEM图;

[0029] 图4为实施例2得到的 VO_2 纳米棒的XRD图;

[0030] 图5为实施例2得到的 VO_2 纳米棒在1M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ 电解液中在50mA/g下的充放电曲线。

具体实施方式

[0031] 本发明所述试剂均采用市售的分析纯。

[0032] 实施例1

[0033] 准确称取称取0.364g V_2O_5 和0.630g的柠檬酸溶于66mL蒸馏水中,40℃下恒温搅拌22h,得到草绿色悬浮液体,将该悬浮液体转移至100mL内衬聚四氟乙烯的高压水热反应釜中,在180℃下保温一段时间(从室温升到180℃,升温速率5℃/min),随后自然冷却至室温,抽滤收集固体,并依次用无水乙醇和蒸馏水洗涤多次,得到蓝黑色固体,最后在真空条件下100℃干燥12h,得到蓝黑色二氧化钒粉末。所制得的二氧化钒为B相,纯度高、结晶度好;其微观形貌为长30~300nm,宽30~200nm的纳米片,见图1的SEM。

[0034] 将二氧化钒粉体材料按照本发明所提供的方法做成镁可充电电池正极极片:

[0035] 将 VO_2 、导电石墨、聚四氟乙烯以8:1:1比例混合、超声成浆状物,涂附于1×10cm 304不锈钢网40目集流体上,在4Mpa压力手动压片,100℃真空干燥12h,制成镁可充电电池正极极片。再组装成三电极体系(镁可充电电池正极极片为工作电极,铂片或碳棒为辅助电极,银离子电极为参比电极),在常温下充放电截止电位为-1~0.3V(vs. Ag^+/Ag),以不同电流密度,在高氯酸镁/乙腈溶液中进行恒电流充放电测试,测试结果见图2。在50mA/g电流密度下充放电时,首次放电比容量为394.2mAh/g,100次反复充放电后容量还可保持118.9mA/g。

[0036] 实施例2

[0037] 准确称取称取0.364g V_2O_5 、0.630g的柠檬酸、0.058g十二烷基硫酸钠溶于66mL蒸馏水中,40℃下恒温搅拌22h,得到草绿色悬浮液体,将该悬浮液体转移至100mL内衬聚四氟乙烯的高压水热反应釜中,在180℃下保温一段时间(从室温升到180℃,升温速率5℃/min),随后自然冷却至室温,抽滤收集固体,并用无水乙醇和蒸馏水洗涤多次,得到蓝黑色

固体,最后在真空条件下100℃干燥12h,得到蓝黑色二氧化钒粉末。所制得的二氧化钒为B相,纯度高、结晶度好,见图4的XRD;其微观形貌为长600~800nm宽50~100nm的纳米棒,见图3的SEM。

[0038] 将二氧化钒粉体材料按照本发明所提供的方法,将VO₂、导电石墨、聚四氟乙烯以8:1:1比例混合,超声成浆状物,涂附于1×10cm 304不锈钢网40目集流体上,在4Mpa压力手动压片,100℃真空干燥12h,制成镁可充电电池正极极片。再组装成三电极体系(镁可充电电池正极极片为工作电极,铂片或碳棒为辅助电极,银离子电极为参比电极),在常温下充放电截止电位为-1~0.3V(vs. Ag⁺/Ag),以不同电流密度,在1M Mg(ClO₄)₂/AN溶液中进行恒电流充放电测试,结果见图5。在50mAh/g充放电时,首次放电比容量是320mAh/g,20次反复充放电后容量还可保持130mAh/g。

[0039] 上述实施例详细说明了本发明的技术构思及特点,其目的在于本领域的普通技术人员能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。因此,本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

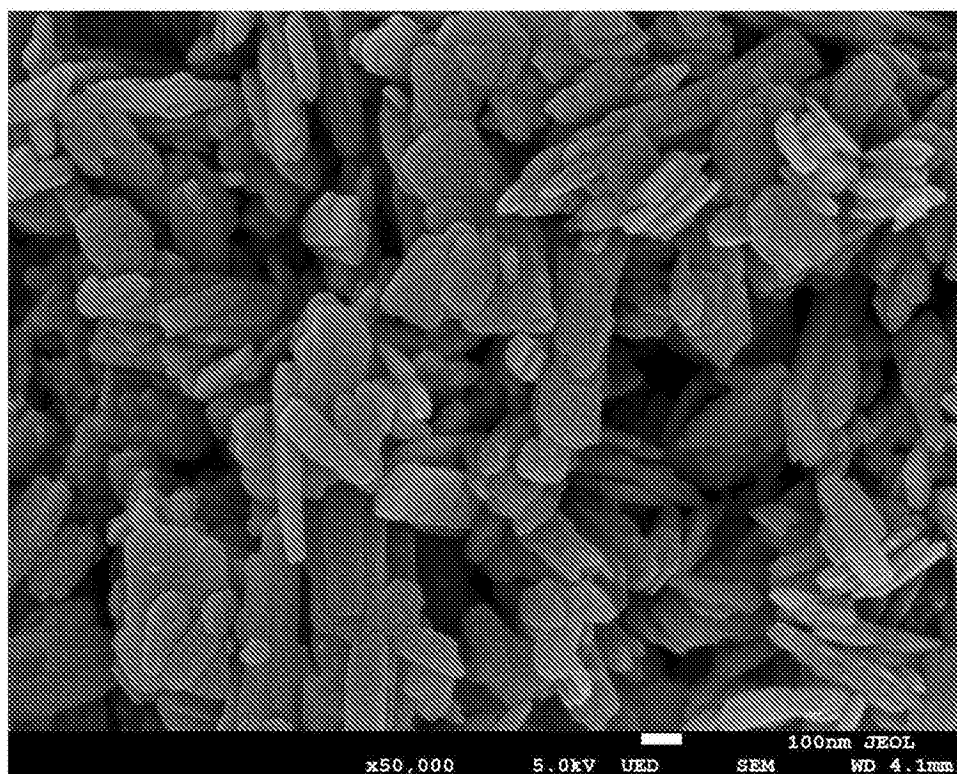


图1

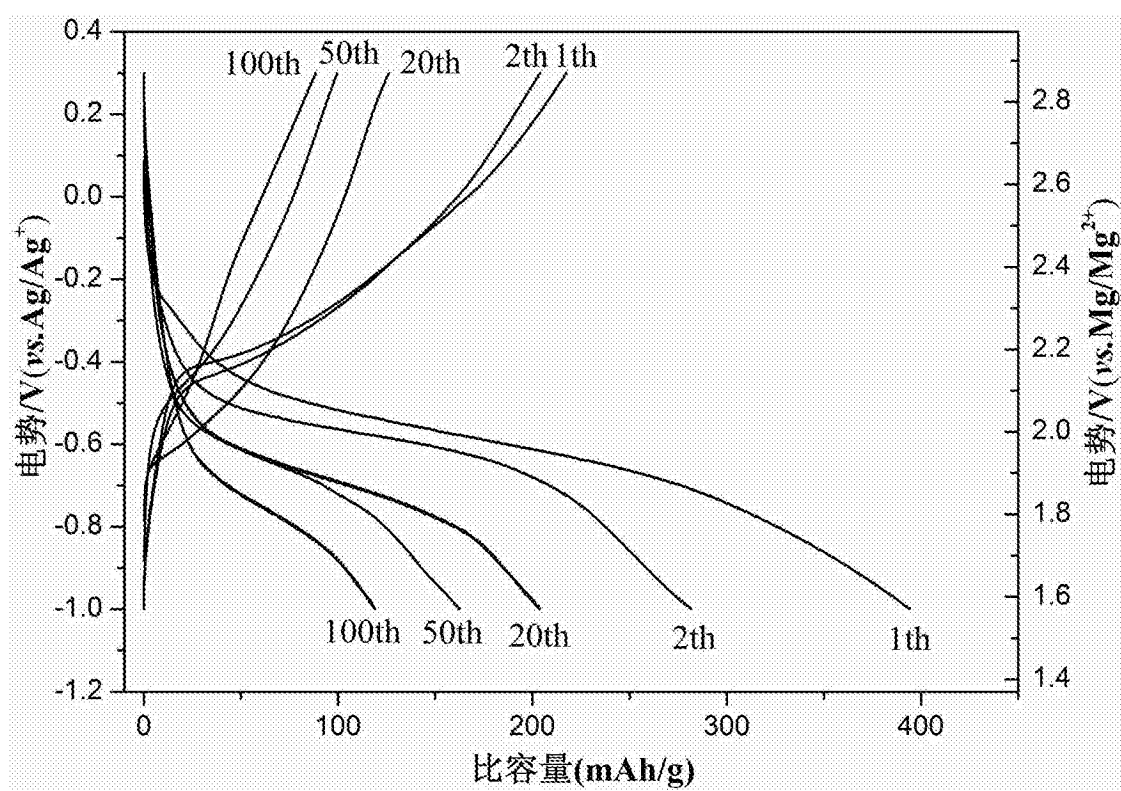


图2

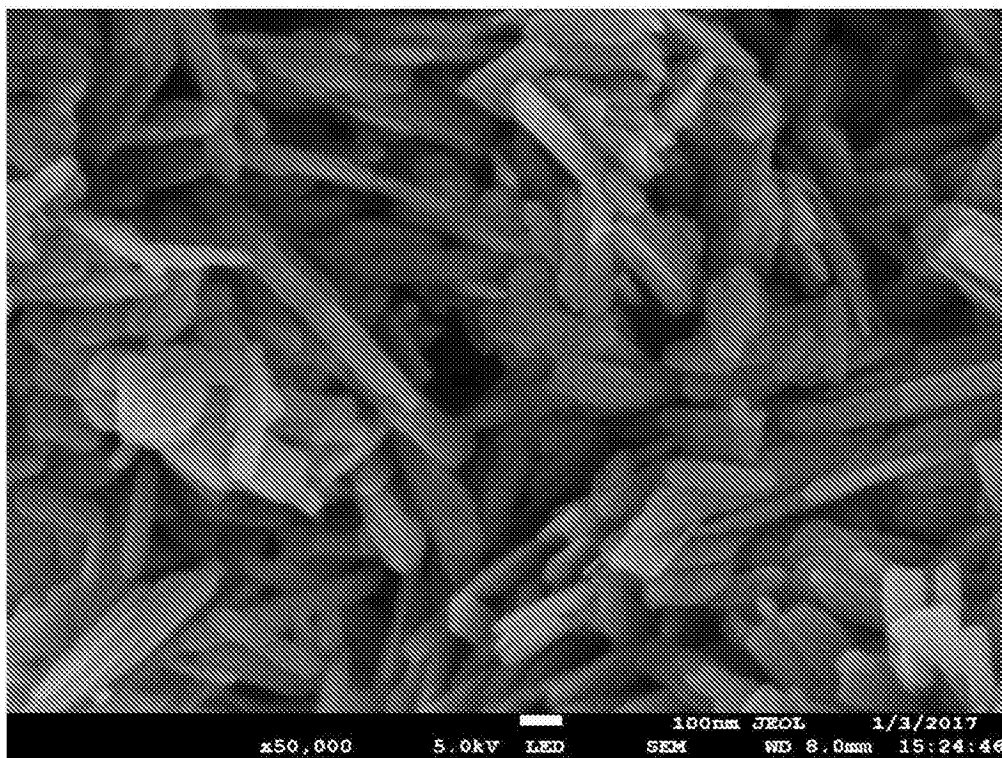


图3

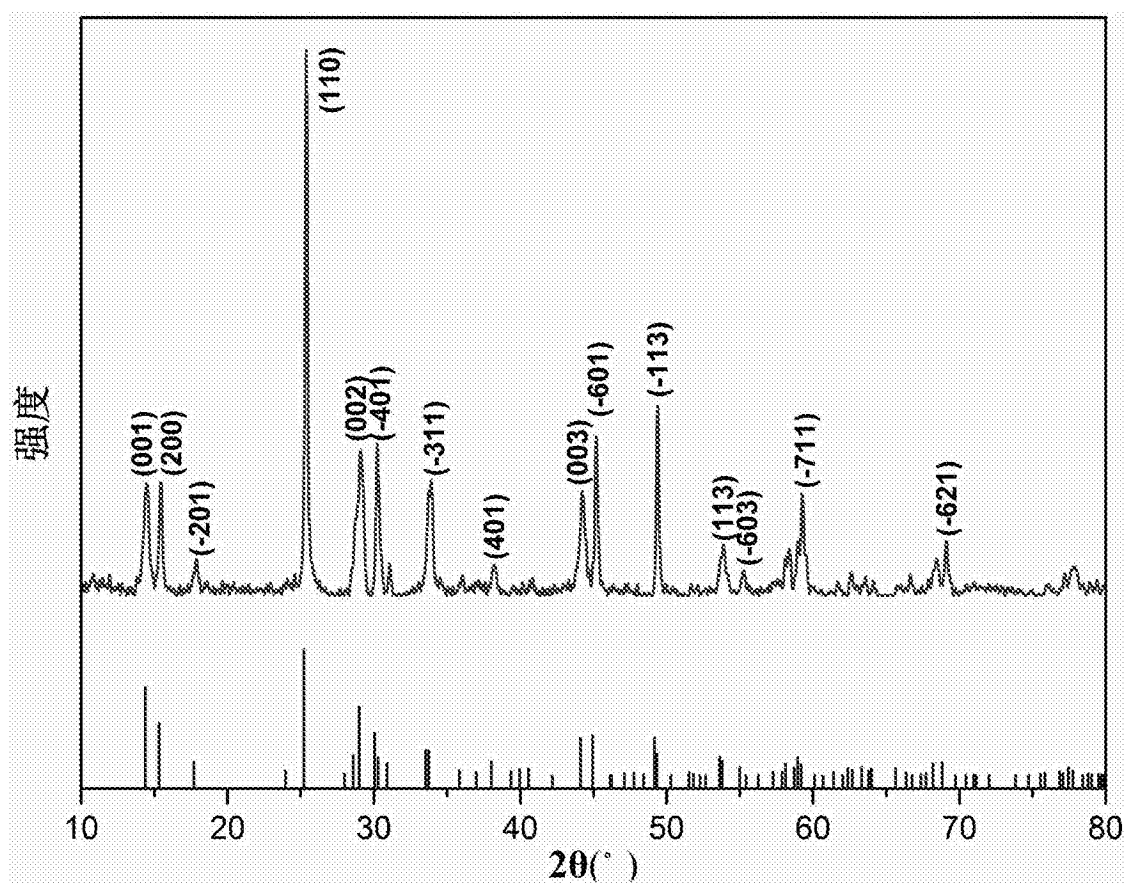


图4

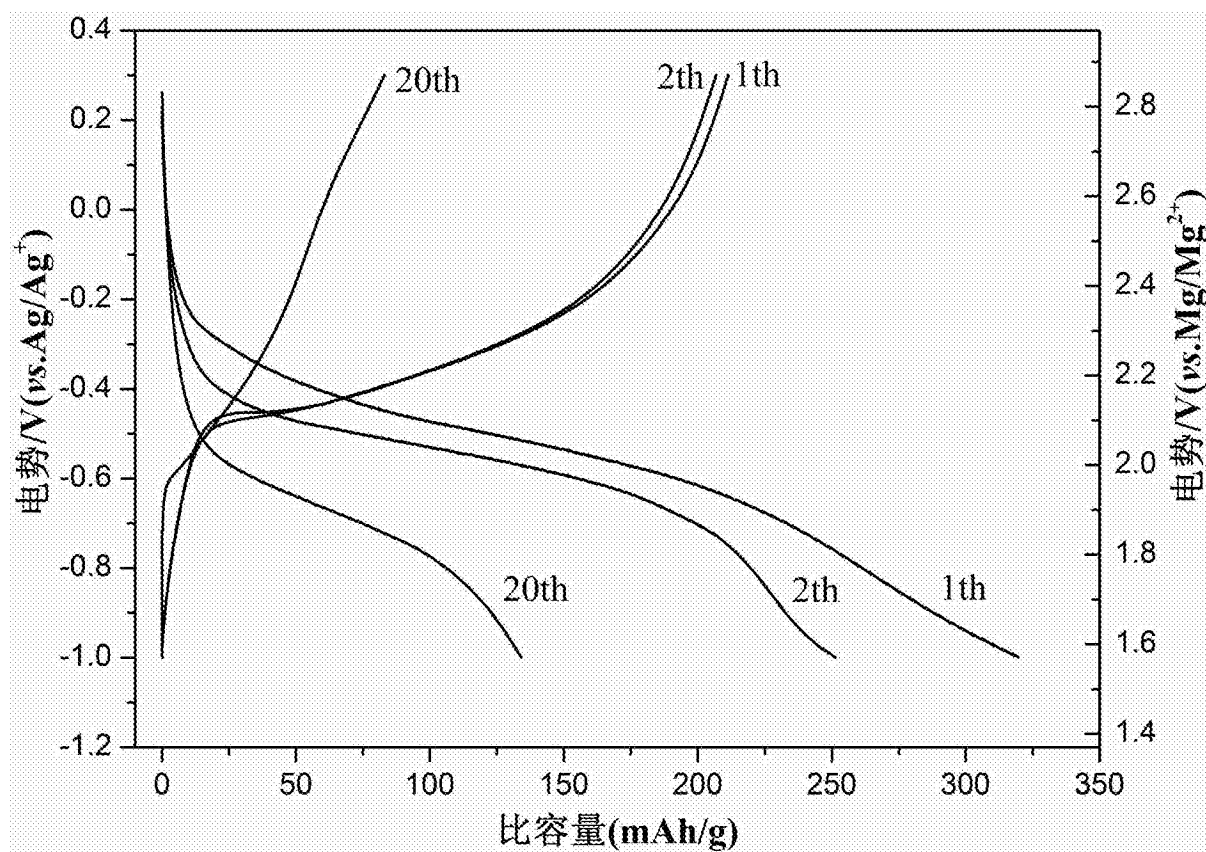


图5