



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112242526 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(21) 申请号 202011123676.1

B82Y 30/00 (2011.01)

(22) 申请日 2020.10.20

B82Y 40/00 (2011.01)

(71) 申请人 青岛科技大学

地址 266000 山东省青岛市崂山区松岭路
99号

(72) 发明人 李镇江 丁诗琦 孙长龙 戴鑫
孟阿兰

(74) 专利代理机构 青岛中天汇智知识产权代理
有限公司 37241

代理人 袁晓玲

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54) 发明名称

一种Mo掺杂 VS_4 镁离子电池正极材料及其应
用

(57) 摘要

本发明公开了一种Mo掺杂 VS_4 镁离子电池正极材料及其应用,属于电池材料技术领域。将偏钒酸铵和钼酸铵按适当的比例进行混合,再与过量的硫代乙酰胺溶液混合后,转移到反应釜中,在200℃进行水热反应4h;分别用去离子水和无水乙醇清洗3次,并通过离心收集产物;将所得产物真空干燥,得到Mo掺杂 VS_4 正极材料。然后将Mo掺杂 VS_4 正极材料与金属镁负极组装成扣式电池。本发明所制得的正极材料为空心花状微球形貌,并且使 VS_4 层间距增大,而且形成了丰富的S空位。由其组装的镁离子电池,在保持较高的容量下,具有良好的循环稳定性和倍率特能,使其在镁离子电池中具有广阔的应用前景。

1. 一种Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料及其应用,其特征在于,制备过程包括以下步骤:

按1160:1的比例分别称取偏钒酸铵和四水合钼酸铵,并放入去离子水中恒温磁力搅拌30min至完全溶解,制备浓度为0.167M的水溶液;称取过量的硫代乙酰胺溶于30ml乙二醇中,在常温下磁力搅拌30min至完全溶解;将上述两种溶液混合,并恒温磁力搅拌30min,至两种溶液完全混合;将混合溶液转移至反应釜中进行水热反应,反应温度为200℃,反应时间为4h,待反应结束后随炉冷却;分别用去离子水和无水乙醇清洗3次,并通过离心收集产物,将所得产物真空干燥,得到Mo掺杂VS₄正极材料;

将得到的Mo掺杂VS₄作为正极材料组装成扣式镁离子电池,电化学性能测试的电压窗口为0.2~2.1V,电流密度为20~500mA g⁻¹。

2. 根据权利要求1所述的一种Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料及其应用,其特征在于,所得样品表现出空心花状微球形貌。

3. 根据权利要求1所述的一种Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料及其应用,其特征在于,所得材料应用在镁离子电池中的比容量为120mAh g⁻¹,循环寿命为350个循环,并具有良好的倍率性能。

一种Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电池材料技术领域,具体涉及一种Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料及其应用。

背景技术

[0002] 随着经济和科技的不断发展,人类对能源的需求日益增加,可再生能源在未来发展中极具发展前景。目前,二次电池作为新一代储能设备而广受关注,其中由于金属镁的还原电势低,理论体积容量高,成本低和环境友好等优势,使镁离子电池的发展备受关注,有望成为下一代离子电池。但是,二价镁离子的电荷密度大,并且正极材料还存在着较为严重的极化现象等问题,限制了镁离子电池的进一步发展。因此,开发出合适的镁离子电池正极材料从而获得具有更加优异电化学性能的镁离子电池仍是一项极具挑战性的工作。在已有的正极材料中,由于VS₄独特的一维链状结构和具有有利于镁离子脱嵌的较大层间距,而使其有可能成为一种具有优异性能的镁离子电池正极材料。然而,其固有的低导电率限制了VS₄的在镁离子电池中的应用。因此,通过对VS₄加以修饰以提高其导电率,并应用在镁离子电池中是一项非常有意义的工作。

[0003] 由于离子掺杂可以改变能带结构和局部电子分布,表现出增强的电子/离子的传导率或键极化,进而提高电化学稳定性和倍率性能,被视为提高电极材料电化学性能的有效途径。此外,离子掺杂会诱导产生丰富的空位,丰富的空位有助于缓解体积膨胀和衰减结构应力及应变,并有助于提供额外的吸附碱金属离子的活性位点(参见文献:High valence Mo-doped Na₃V₂(PO₄)₃/C as a high rate and stable cycle-life cathode for sodium battery,Xiang Li et al.J.Mater.Chem.A,2018,6,1390-1396)。在众多金属阳离子中,Mo是一种常见的n型掺杂剂,可以增加活性材料中的自由电子的浓度(参见文献:Ultrafine Mo-doped SnO₂ nanostructure and derivative Mo-dope Sn/C nanofibers for high-performance lithium-ion batteries,Yanli Chen et al.Nanoscale,2018,10,17378-17387),并且Mo离子拥有更加稳定的电化学界面以增强金属键。因此,当Mo作为掺杂剂掺入电极材料中,将有助于提高材料本身的导电率,提供更多活性位点,还可以缩短镁离子的扩散路径从而提高反应动力学,并且在充放电过程中还有利于维持其结构的稳定性。此外,由于Mo离子与V离子的半径相近,因此,Mo离子易于掺入到VS₄晶格中。然而,Mo掺杂VS₄作为正极材料应用于镁离子电池中还鲜有报道。

[0004] 本发明通过一步水热法制备了Mo掺杂VS₄作为镁离子电池正极材料,并研究了其电化学性能。电化学性能测试结果表明,由于Mo的掺杂,VS₄的电化学循环性能和倍率性能均得到了提升,在50mA g⁻¹的电流密度下,350个循环后Mo掺杂VS₄的比容量仍维持在120mAh g⁻¹左右,并且在电流密度达到500mA g⁻¹时,表现出较好的倍率性能,对新型镁离子电池正极材料的开发具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种镁离子电池正极材料,尤其提供一种Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料,并探究其在镁离子电池中的应用,该镁离子电池正极材料是由许多纳米片自组装而成的空心花状微球形貌,并且表现出好的循环稳定性和高的倍率性能等特点。

[0006] 为实现上述发明目的,本发明所提供的Mo掺杂VS₄作为镁离子电池正极材料的制备过程包括以下步骤:

[0007] 1.按照1160:1的比例分别称取偏钒酸铵和四水合钼酸铵,并将两种药品配置成浓度为0.167M的水溶液,在60℃下恒温磁力搅拌30min至完全溶解,得到溶液A;

[0008] 2.称取过量的硫代乙酰胺溶于30ml乙二醇中,在常温下磁力搅拌30min至完全溶解,得到溶液B;

[0009] 3.将溶液B倒入溶液A中,在60℃下恒温磁力搅拌30min至两种溶液完全混合;

[0010] 4.将充分混合的混合溶液转移至100ml的反应釜中进行水热反应,水热反应温度为200℃,反应时间为4h,反应结束后随炉冷却至室温;

[0011] 5.分别用去离子水和无水乙醇清洗3次,并通过离心收集到沉淀,将所得沉淀物放入真空干燥箱内进行干燥处理,烘干温度为60℃,烘干时间为12h,得到Mo掺杂VS₄化合物。

[0012] 本发明还提供了Mo掺杂VS₄作为镁离子电池正极材料的应用,将所述Mo掺杂VS₄制成正极片,并与金属镁负极材料、玻璃纤维隔膜和APC-THF电解液组装成扣式电池。将组装好的电池静置24h后,在CT2001A电池程控测试仪上进行电化学性能测试,测试电压窗口为0.2~2.1V,电流密度为20~500mA g⁻¹。

[0013] 本发明提供的Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料的优势在于:

[0014] 1、采用本发明合成的Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料具有规则的空心花状微球形貌;

[0015] 2、采用本发明制备的Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料,由于Mo的掺入使VS₄层间距而扩大,并且形成了丰富的硫空位,提供了更多的活性位点,提高了Mo掺杂VS₄材料的导电率,缩短了镁离子在Mo掺杂VS₄电极材料中的扩散距离,有利于镁离子的存储和扩散。

[0016] 3、采用本发明制备的Mo掺杂VS₄作为镁离子电池正极材料表现出优异的电化学性能:在50mA g⁻¹的电流密度下实现350个循环的长循环寿命,并保持比容量在120mAh g⁻¹左右;并且当电流密度达到500mA g⁻¹时,表现出良好的倍率性能。

[0017] 以下结合附图对本发明的构思、形貌、结构及所产生的技术效果作进一步说明。

附图说明

[0018] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0019] 图1为实施例1中所得Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料的SEM照片;

[0020] 图2为实施例1中所得Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料的TEM照片;

[0021] 图3为实施例1中所得Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料的XRD图;

[0022] 图4为实施例1中所得Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料的EDS图;

[0023] 图5为实施例1中所得Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料的Mo高分辨XPS图谱;

[0024] 图6为实施例1中所得Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料的S高分辨XPS图谱;

[0025] 图7为实施例1中所得Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料的循环性能曲线和倍率性能曲线;

具体实施方式

[0026] 以下结合具体实施例对本发明作进一步详细的说明,但是这些实施例不以任何方式限制本发明的范围。

[0027] 实施例1

[0028] Mo掺杂VS₄镁离子电池正极材料的应用

[0029] 称取0.5814g的偏钒酸铵和0.0265g的四水合钼酸铵将两种药品溶于30ml去离子水中,在60℃下恒温磁力搅拌30min至完全溶解,得到溶液A;同时,称取过量的硫代乙酰胺溶于30ml乙二醇中,在常温下磁力搅拌30min至完全溶解,得到溶液B;将溶液B倒入溶液A中进行混合,在60℃下恒温磁力搅拌30min至两种溶液完全混合。将充分混合的混合溶液转移至100ml的反应釜中进行水热反应,水热反应温度为200℃,反应时间为4h,反应结束后随炉冷却至室温;分别用去离子水 and 无水乙醇清洗3次,并通过离心收集产物,将所得产物放入真空干燥箱内中烘干,烘干温度为60℃,烘干时间为12h,得到Mo掺杂VS₄化合物。

[0030] 所得Mo掺杂VS₄材料是由许多纳米片自组装而成的空心花状微球形貌,见SEM照片(图1)和TEM照片(图2)。XRD结果(图3)表明了所得产物为VS₄,EDS结果(图4)显示有Mo元素的存在,因此Mo掺入VS₄的晶格中。此外,XRD图谱的衍射峰相对标准图谱向低角度偏移,并且Mo高分辨XPS图谱中显示Mo的价态为+4价(图5),因此Mo是以Mo⁴⁺的价态掺杂进VS₄晶格中,并扩大了VS₄的层间距。S高分辨XPS图谱(图6)显示S同时以-1价和-2价存在,说明了Mo掺杂后形成了丰富的硫空位。

[0031] 将合成的Mo掺杂VS₄粉末作为正极活性材料,与炭黑和粘结剂(聚偏二氟乙烯PVDF)按照质量比8:1:1均匀混合,然后加入有机溶剂1-甲基-2-吡咯烷酮研磨,至粘稠状态。将泥浆用工字涂布器涂布在导电集流体碳纸上,随后放入60℃真空烘箱干燥12h。使用裁片机将烘干后的电极片裁成直径为12mm的圆片作为镁离子电池的正极。将0.1mm厚的镁箔用砂纸除去表面的氧化层,并使用裁片机裁成直径为16mm的圆片,作为镁离子电池的负极,并以玻璃纤维滤膜为隔膜,0.4M的APC/THF为电解液,在氩气氛围的手套箱中组装成扣式电池。将组装的扣式电池静置24h后,在CT2001A电池程控测试仪上进行电化学性能测试,测试电压窗口为0.2~2.1V,电流密度为20~500mA g⁻¹。

[0032] 所得产物Mo掺杂VS₄的电化学性能见说明书附图7,在50mA g⁻¹的电流密度下,Mo掺杂VS₄实现了350个循环,并且在循环过程中比容量保持在120mAh g⁻¹左右,库伦效率接近100%。同时Mo掺杂VS₄表现出优异的倍率性能,在电流密度达到500mA g⁻¹时,比容量仍能保持在70mAh g⁻¹左右,并且当电流密度回升到20mA g⁻¹时,容量可以回升到130mAh g⁻¹左右。

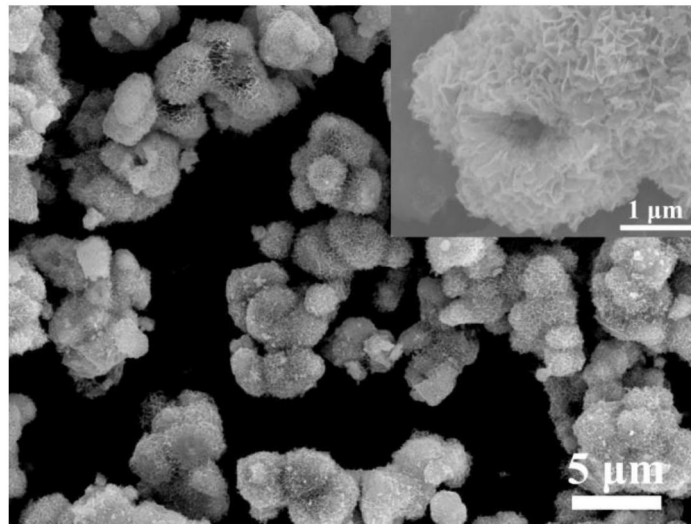


图1

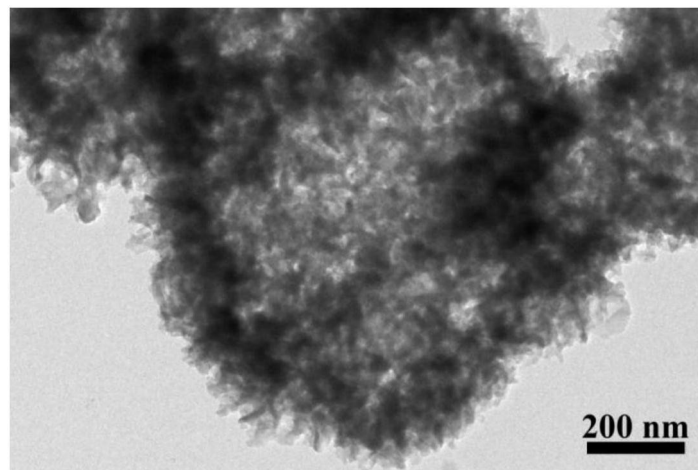


图2

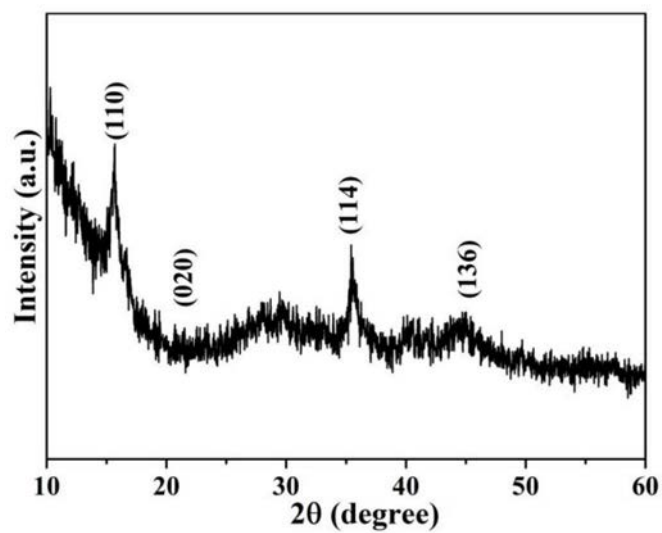


图3

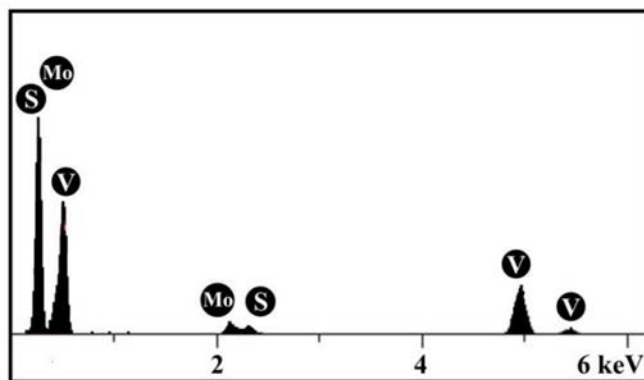


图4

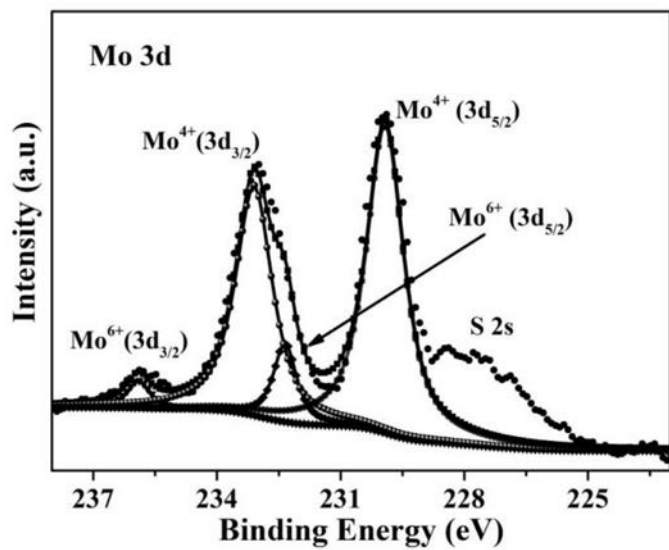


图5

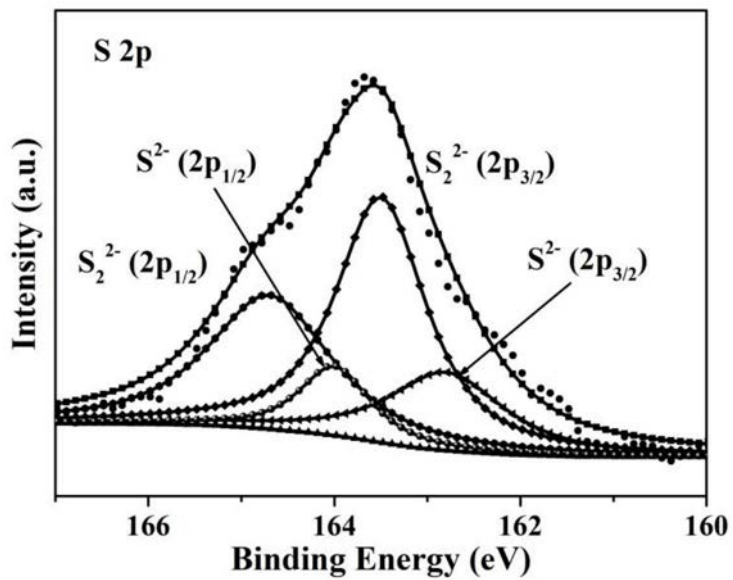


图6

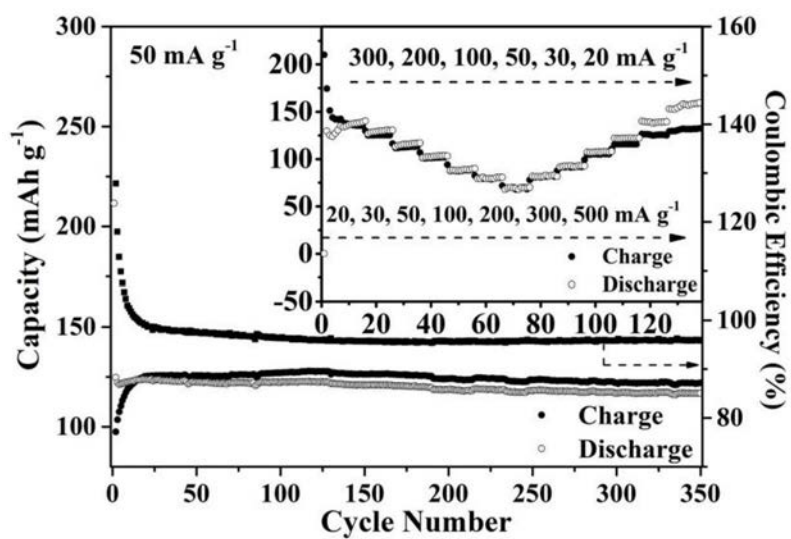


图7