



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105070881 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201510413106. 9

(22) 申请日 2015. 07. 13

(71) 申请人 重庆大学

地址 400044 重庆市沙坪坝区沙正街 174 号

(72) 发明人 余丹梅 李黎 陈昌国 邓维林

万慧 程浩

(51) Int. Cl.

H01M 4/131(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种锂离子电池用大容量  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极材料

(57) 摘要

本发明所涉及的锂离子电池用  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极材料通过以下方法制备:(1) 制备  $V_2O_5$  溶胶:取适量 30% 的双氧水 ( $H_2O_2$ ) 溶液置于小烧杯中,然后称取一定量的五氧化二钒 ( $V_2O_5$ ) 粉末放入烧杯中,在室温下缓慢搅拌使  $V_2O_5$  粉末完全溶解,然后加入适量去离子水继续搅拌至形成稳定的红棕色溶胶,定容,得到浓度为  $0.008mol/dm^3$  的  $V_2O_5$  溶胶;(2) 预处理 ITO 基底:将待处理的 ITO 导电玻璃片依次用少量乙醇、去离子水进行超声洗涤 15-30 分钟,自然风干待用;(3) 制备  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极:用移液器量取  $25 \mu L V_2O_5$  溶胶,铺展在经过预处理的 ITO 导电玻璃片的导电面上,于室温下自然风干后,置于  $150^\circ C$  的真空箱中烧结 2 小时,自然冷却至室温,即得到  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极。本发明制备的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜呈现多孔网状的特殊形貌。可以提高锂离子电池的比容量以及改善其循环性能,且制备工艺流程简单,生产成本低,具有很大的应用价值。

1. 本发明所涉及的锂离子电池用  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极材料通过以下方法制备：(1) 制备  $V_2O_5$  溶胶：取适量 30% 的双氧水 ( $H_2O_2$ ) 溶液置于小烧杯中，然后称取一定量的五氧化二钒 ( $V_2O_5$ ) 粉末放入烧杯中，在室温下缓慢搅拌使  $V_2O_5$  粉末完全溶解，然后加入适量去离子水继续搅拌至形成稳定的红棕色溶胶，定容，得到浓度为  $0.008\text{mol/dm}^3$  的  $V_2O_5$  溶胶；(2) 预处理 ITO 基底：将待处理的 ITO 导电玻璃片依次用少量乙醇、去离子水进行超声洗涤 15-30 分钟，自然风干待用；(3) 制备  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极：用移液器量取  $25\ \mu\text{L}$   $V_2O_5$  溶胶，铺展在经过预处理的 ITO 导电玻璃片的导电面上，于室温下自然风干后，置于  $150^\circ\text{C}$  的真空箱中烧结 2 小时，自然冷却至室温，即得到  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极。

## 一种锂离子电池用高容量 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 薄膜电极材料

### 技术领域

[0001] 本发明属于电极材料领域,特别涉及一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极材料。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池是上世纪在锂电池基础上发展起来的新型蓄电池,锂离子电池因具有比能量高、功率密度高、循环寿命长、自放电小、性价比高等优点,已经成为当今便携式电子产品的可再充式电源的主要选择对象。作为电源更新换代产品,在将来有可能应用于大功率电器领域。锂离子电池能否实现商业化将主要取决于性能和价格,在锂离子电池的发展过程中,正极材料可能成为制约其大规模推广应用的瓶颈,因而研制性能优越、价格便宜的正极材料是锂离子商业化进程中的关键因素。

[0003] 目前研究比较多的正极材料主要有层状结构的  $LiMO_2$  (其中  $M = Ni, Co, Mn$  等),但其比容量低和循环性等问题还有待解决。尖晶石型  $LiMn_2O_4$  具有安全性能好、易合成等优点,也是目前研究较多的锂离子电池正极材料。但在充放电过程中存在的 John-Teller 效应,会导致结构发生畸变,使尖晶石结构的对称性降低,充放电循环性能变差。具有橄榄石晶体结构的  $LiMPO_4$  (其中  $M = Fe, Mn, Ni, Co$  等) 热稳定性好、安全性能高,且在充电状态的稳定性超过了层状结构的过渡金属氧化物电极材料,使其特别适用于动力电池。不过由于电导率低而引起的不可逆容量降低了电池的库伦效率。

[0004]  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  干凝胶是通过对  $V_2O_5$  溶胶的简单蒸发而得到。 $V_2O_5 \cdot nH_2O$  由相互缠绕的纤维组成,这些纤维又由起伏的带构成,起伏的带呈现二维结构,类似于晶态  $V_2O_5$  结构。与之不同的是, $V_2O_5 \cdot nH_2O$  中层间 V-O 键相对较弱, $Li^+$  嵌入其中,晶格变化较小,适合  $Li^+$  嵌入与脱出,有利于在锂离子电池中的应用。但在实际应用中仍存在离子传输速率低、电导率低、充放电循环性能差、比容量和能量密度低等问题,限制了其在锂离子电池领域的应用。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种能耗低、时耗低、工艺简单、成本低廉、性能优良的锂离子电池用高容量  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极材料。

[0006] 本发明所涉及的锂离子电池用  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极材料通过以下方法制备:

[0007] (1) 制备  $V_2O_5$  溶胶:取适量 30% 的双氧水 ( $H_2O_2$ ) 溶液置于小烧杯中,然后称取一定量的五氧化二钒 ( $V_2O_5$ ) 粉末放入烧杯中,在室温下缓慢搅拌使  $V_2O_5$  粉末完全溶解,然后加入适量去离子水继续搅拌至形成稳定的红棕色溶胶,定容,得到浓度为  $0.008mol/dm^3$  的  $V_2O_5$  溶胶;

[0008] (2) 预处理 ITO 基底:将待处理的 ITO 导电玻璃片依次用少量乙醇、去离子水进行超声洗涤 15-30 分钟,自然风干待用;

[0009] (3) 制备  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极:用移液器量取  $25 \mu L V_2O_5$  溶胶,铺展在经过预处理的 ITO 导电玻璃片的导电面上,于室温下自然风干后,置于  $150^\circ C$  的真空箱中烧结 2 小时,自然

冷却至室温,即得到  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极。

[0010] 通过本方法制备的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜呈现多孔网状的特殊形貌。对本发明制备的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极材料,采用三电极体系,以  $1\text{mol}/\text{dm}^3$  的  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  为电解液,  $V_2O_5$  薄膜电极为工作电极, Pt 片为辅助电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  为参比电极,进行循环伏安和恒电流充放电测试。测试结果表明:其循环伏安曲线具有两对明显分离的氧化还原峰,充放电曲线具有较明显的放电平台,表现出高的嵌锂容量和良好的循环性能。在充放电电流密度为  $150\text{mA}/\text{g}$  时,其初始放电比容量可达  $408.75\text{mAh}/\text{g}$ ,而目前现有文献报道的锂离子电池用  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  电极材料,在电流密度仅为  $80\text{mA}/\text{g}$  时,放电比容量仅为  $390\text{mAh}/\text{g}$ 。在大电流密度 ( $550\text{mA}/\text{g}$ ) 下进行长时间充放电测试,其初始放电比容量为  $232.83\text{mAh}/\text{g}$ ,经过 104 个周期充放电以后,放电比容量仍能保持  $198.61\text{mAh}/\text{g}$ 。与现有文献报道的锂离子电池用  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  正极材料相比,本发明提供的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜正极材料,有效克服了锂离子电池比容量低、充放电循环性能差等问题,显著提高了  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  作为锂离子电池正极材料的应用价值。

[0011] 电极制作过程是将  $V_2O_5$  溶胶直接铺展在 ITO 玻璃基底上一步完成,工艺简单,操作简便,过程容易控制。且过程中不涉及导电剂、粘接剂的使用,可以减少对环境的影响。另外,电极材料的烧结温度仅为  $150^\circ\text{C}$ ,能耗低,可大大降低电极的制作成本。

#### 附图说明

[0012] 图 1 为  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜的 SEM 图;

[0013] 图 2 为  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的循环伏安曲线;

[0014] 图 3 为  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的首次充放电曲线(电流密度为  $150\text{mA}/\text{g}$ );

[0015] 图 4 为不同电流密度下  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的放电容量衰减曲线;

[0016] 图 5 为  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的容量衰减曲线(电流密度为  $550\text{mA}/\text{g}$ );

[0017] 图 6 为  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极在充放电前后的循环伏安线;

#### 具体实施方式

[0018] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明如下:

[0019] 实施例 1

[0020] 一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的制备方法如下:

[0021] (1) 制备  $V_2O_5$  溶胶:取适量 30% 的双氧水 ( $H_2O_2$ ) 溶液置于小烧杯中,然后称取一定量的五氧化二钒 ( $V_2O_5$ ) 粉末放入烧杯中,在室温下缓慢搅拌使  $V_2O_5$  粉末完全溶解,然后加入适量去离子水继续搅拌至形成稳定的红棕色溶胶,定容,得到浓度为  $0.008\text{mol}/\text{dm}^3$  的  $V_2O_5$  溶胶;

[0022] (2) 预处理 ITO 基底:将待处理的 ITO 导电玻璃片依次用少量乙醇、去离子水进行超声洗涤 15-30 分钟,自然风干待用;

[0023] (3) 制备  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极:用移液器量取  $25\ \mu\text{L}$   $V_2O_5$  溶胶,铺展在经过预处理的 ITO 导电玻璃片的导电面上,于室温下自然风干后,置于  $150^\circ\text{C}$  的真空箱中烧结 2 小时,自然冷却至室温,即得到  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极。

[0024] 如图 1 是所制备的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜的电镜扫描图 (SEM)。从图中可以看出,  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜由孔径较大的网状蓬松结构构成,孔洞分散且较为均匀,这种形貌使薄膜具

有较大的比表面积,有利于增加薄膜与电解液之间的接触面积,缩短锂离子在  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  中的脱嵌路径,加快电极上的电荷转移速率,就有助于提高  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的充放电比容量和循环稳定性,从而改善其电化学活性。

[0025] 实施例 2

[0026] 一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的制备方法如下:

[0027] (1) 制备  $V_2O_5$  溶胶:取适量 30% 的双氧水 ( $H_2O_2$ ) 溶液置于小烧杯中,然后称取一定量的五氧化二钒 ( $V_2O_5$ ) 粉末放入烧杯中,在室温下缓慢搅拌使  $V_2O_5$  粉末完全溶解,然后加入适量去离子水继续搅拌至形成稳定的红棕色溶胶,定容,得到浓度为  $0.008\text{mol}/\text{dm}^3$  的  $V_2O_5$  溶胶;

[0028] (2) 预处理 ITO 基底:将待处理的 ITO 导电玻璃片依次用少量乙醇、去离子水进行超声洗涤 15-30 分钟,自然风干待用;

[0029] (3) 制备  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极:用移液器量取  $25 \mu\text{L}$   $V_2O_5$  溶胶,铺展在经过预处理的 ITO 导电玻璃片的导电面上,于室温下自然风干后,置于  $150^\circ\text{C}$  的真空箱中烧结 2 小时,自然冷却至室温,即得到  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极。

[0030] 采用三电极体系测试, $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极为工作电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  作为参比电极,  $\text{Pt}$  片作为对电极,进行循环伏安和恒电流充放电测试。如图 2 是所制备的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的循环伏安曲线,扫描电压范围为  $-1.2 \sim 0.9\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,扫速为  $0.01\text{V}/\text{s}$ 。从图中可以看出,在  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的循环伏安曲线上只有两对明显的氧化还原峰,说明  $\text{Li}^+$  离子在  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极上的嵌脱过程分两步进行,且不存在不可逆相,有利于提高锂离子电池的性能。 $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极在电压为  $-0.25\text{V}$  和  $0.16\text{V}$  处各出现一个氧化峰,对应着  $\text{Li}^+$  离子在  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极上的脱出过程;在  $-0.46\text{V}$  和  $-0.15\text{V}$  处各出现一个还原峰,对应着  $\text{Li}^+$  离子在  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极上的嵌入过程,且第一对氧化 / 还原峰的电位差相差  $0.21\text{V}$ ,第二对氧化 / 还原峰的电位差相差  $0.3\text{V}$ ,说明  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极材料具有良好的可逆性。

[0031] 如图 3 是所制备的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的恒电流充放电曲线。充放电电流密度为  $550\text{mA}/\text{g}$ ,电压范围为  $-1.2 \sim 0.9\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 。从图上可以看出,在放电曲线上,存在较明显的放电电压平台。其首次充电容量、放电容量、不可逆容量分别为  $219.39\text{mAh}/\text{g}$ 、 $232.83\text{mAh}/\text{g}$ 、 $13.44\text{mAh}/\text{g}$ 。电极的放电比容量较大,不可逆容量较低,说明该  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极具有良好的电化学性能。

[0032] 如图 4 是所制备的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极在不同电流密度下的充放电曲线。从图中可以看出,当电流密度为  $150\text{mA}/\text{g}$  时,首次放电容量能够达到  $408.75\text{mAh}/\text{g}$ 。随着充放电电流密度的增大, $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的放电容量有所下降。当电流密度由  $250\text{mA}/\text{g}$  增至  $550\text{mA}/\text{g}$  (增大 2.2 倍),但首次放电容量仅减少 16.2% (从  $277.78$  减至  $232.83\text{mAh}/\text{g}$ ),即首次放电容量随电流密度的增加缓慢减小,说明该  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极具有良好的倍率性能。

[0033] 尽管随着放电电流密度的增大, $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的首次放电容量有所减小,但在经过 5 次循环之后,衰减率明显降低,各曲线衰减率依次为 8.56%, 4.09%, 2.90%, 2.20%, 0.70%,这种趋势有别于其他的锂离子正极材料。说明该  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极可以适用于电流密度较大的工作条件。

[0034] 实施例 3

[0035] 一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的制备方法如下：

[0036] (1) 制备  $V_2O_5$  溶胶：取适量 30% 的双氧水 ( $H_2O_2$ ) 溶液置于小烧杯中，然后称取一定量的五氧化二钒 ( $V_2O_5$ ) 粉末放入烧杯中，在室温下缓慢搅拌使  $V_2O_5$  粉末完全溶解，然后加入适量去离子水继续搅拌至形成稳定的红棕色溶胶，定容，得到浓度为  $0.008\text{mol}/\text{dm}^3$  的  $V_2O_5$  溶胶；

[0037] (2) 预处理 ITO 基底：将待处理的 ITO 导电玻璃片依次用少量乙醇、去离子水进行超声洗涤 15-30 分钟，自然风干待用；

[0038] (3) 制备  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极：用移液器量取  $25\ \mu\text{L}$   $V_2O_5$  溶胶，铺展在经过预处理的 ITO 导电玻璃片的导电面上，于室温下自然风干后，置于  $150^\circ\text{C}$  的真空箱中烧结 2 小时，自然冷却至室温，即得到  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极。

[0039] 采用三电极体系测试， $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极为工作电极， $\text{Ag}/\text{AgCl}$  作为参比电极，Pt 片作为对电极，进行循环伏安和恒电流充放电测试。

[0040] 如图 5 是所制备的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极在  $550\text{mA}/\text{g}$  的电流密度下进行多次充放电循环的容量衰减曲线。从图中可以看出， $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的初始放电比容量可达  $232.83\text{mAh}/\text{g}$ 。在前 40 个周期内，放电容量的衰减曲线变化非常平稳，而在 40 ~ 70 周内与 71 ~ 104 周内，曲线均出现部分微小的波动，但其放电容量分别稳定在  $213.89 \sim 229.17\text{mAh}/\text{g}$  和  $198.61 \sim 213.89\text{mAh}/\text{g}$  之间。 $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的平均每周期的放电容量衰减率仅为 0.14%。在整个充放电过程中，其不可逆容量均保持在较低的水平，约为  $15\text{mAh}/\text{g}$ 。总之，本发明所制备的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极在大电流密度条件下，也具有较高的放电比容量及优异的循环稳定性。

[0041] 如图 6 是所制备的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极在恒电流充放电前后的循环伏安曲线。其中，实线代表电极在  $550\text{mA}/\text{g}$  的电流密度下，经过 104 个周期的充放电循环后的循环伏安曲线。从图可知， $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极的循环伏安曲线存在两对分离明显的氧化还原峰，峰面积较大。但经过充放电循环后，伏安曲线上的第一个氧化峰变弱，第二个氧化峰轻微地向负电位移动；而两个还原峰除了电流值降低，并未观察到其他的变化。总之，两个循环伏安曲线的变化不显著，这与恒电流充放电测试的结果一致，表明本发明制备的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  薄膜电极具有优异的循环稳定性能。

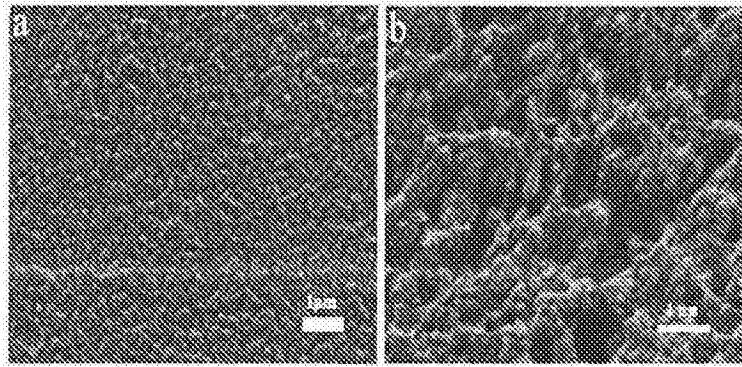


图 1

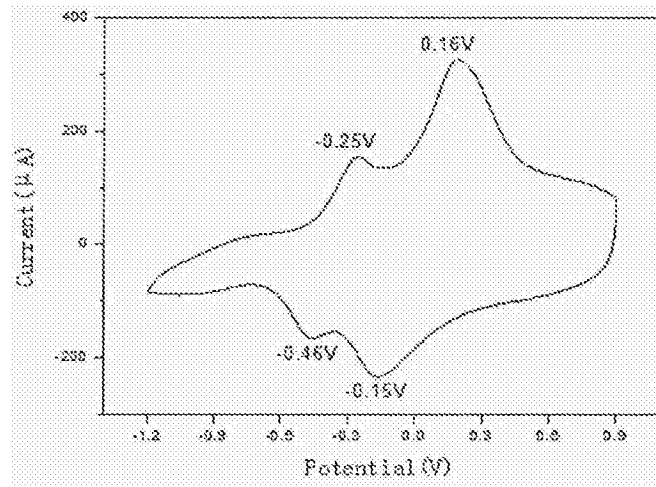


图 2

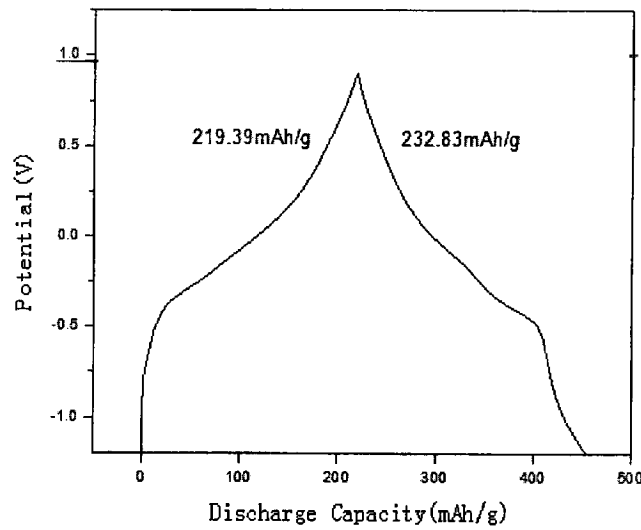


图 3

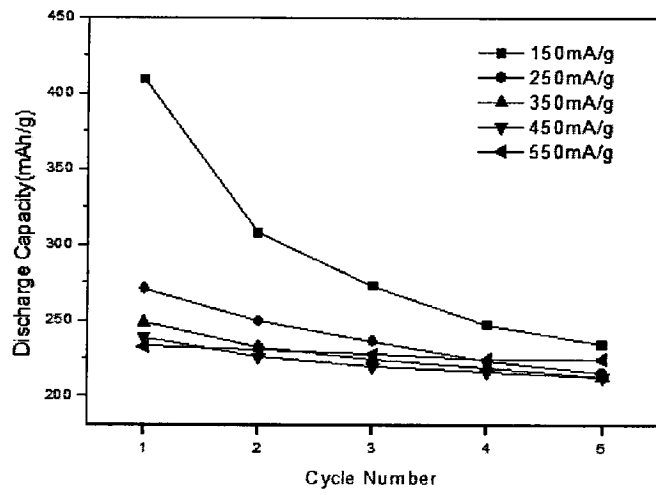


图 4

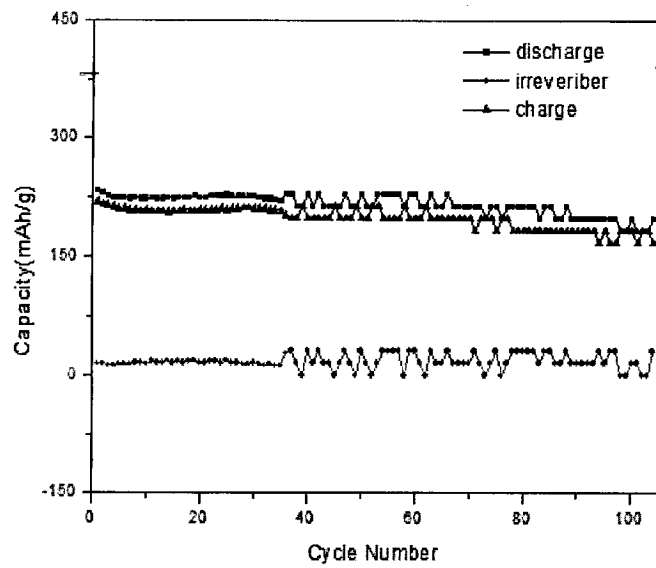


图 5



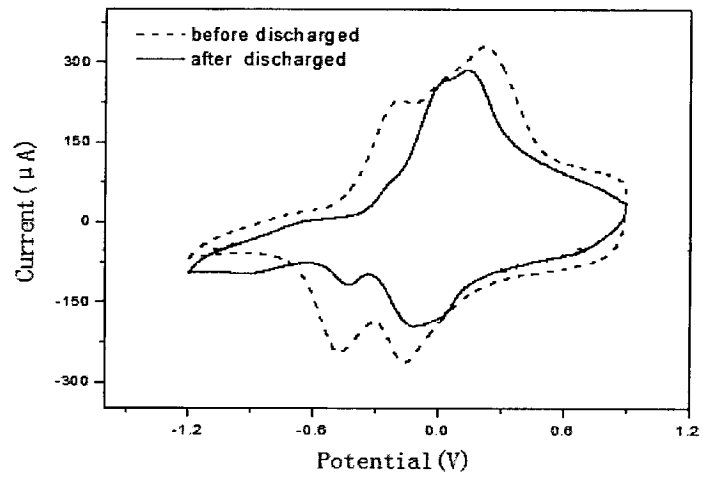


图 6