



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103078082 A

(43) 申请公布日 2013.05.01

(21) 申请号 201210557508.2

(22) 申请日 2012.12.20

(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 文嘉植 陈昌国 譙亚娟

(74) 专利代理机构 重庆大学专利中心 50201

代理人 郭吉安

(51) Int. Cl.

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/48 (2010.01)

C01G 31/02 (2006.01)

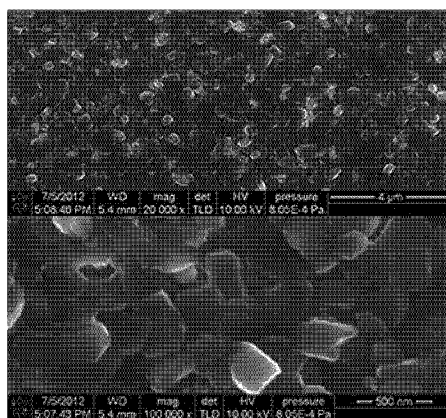
权利要求书1页 说明书4页 附图6页

### (54) 发明名称

一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5$  薄膜正极材料

### (57) 摘要

一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5$  薄膜正极材料, 该材料通过以下方法制备: (1) 制备  $V_2O_5$  溶胶: 以粉末  $V_2O_5$  为原料, 与  $H_2O_2$  搅拌混合制备  $V_2O_5$  溶胶; (2) 配制不同浓度的溶胶: 将上述  $V_2O_5$  溶胶分别配制成浓度范围为: 0.002mol/L 至 0.016mol/L 的溶胶; (3) 预处理 Pt 基底: 将 Pt 片浸没在双氧水中, 浸泡 10 分钟, 然后用去离子水冲洗干净, 自然风干; (4) 制备  $V_2O_5$  薄膜电极: 用移液器取 10 $\mu$ L 所需浓度的  $V_2O_5$  溶胶, 铺展在 Pt 片上, 自然风干, 置于 500 $^{\circ}$ C 的马弗炉中煅烧 2h, 自然冷却至室温, 得到  $V_2O_5$  薄膜电极。本发明的  $V_2O_5$  薄膜材料微观形貌特殊, 可以提高锂离子电池的比容量。



1. 一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5$  薄膜正极材料, 该材料通过以下方法制备:

(1) 制备  $V_2O_5$  溶胶: 取 3mL 30% 的双氧水溶液于 25 mL 的烧杯中, 然后将 0.146 g  $V_2O_5$  粉末放入烧杯中, 室温下充分缓慢搅拌使  $V_2O_5$  粉末完全溶解, 然后加入 2 mL 去离子水继续搅拌至形成稳定的红棕色溶胶;

(2) 配制不同浓度的溶胶: 将上述  $V_2O_5$  溶胶分别定容到 50mL-400ml, 得到浓度范围为: 0.002 mol/L 至 0.016 mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶;

(3) 预处理 Pt 基底: 将 Pt 片浸没在双氧水中, 浸泡 10 分钟, 然后用去离子水冲洗干净, 自然风干;

(4) 制备  $V_2O_5$  薄膜电极: 用移液器取 10 $\mu$ L 所需浓度的  $V_2O_5$  溶胶, 铺展在经预处理的 Pt 片上, 自然风干后, 置于 500 $^{\circ}$ C 的马弗炉中煅烧 2 小时, 自然冷却至室温, 即得到  $V_2O_5$  薄膜电极。

## 一种用于锂离子电池的高容量 $V_2O_5$ 薄膜正极材料

### 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  $V_2O_5$  薄膜正极材料。

### 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,具有电压高、比能量大、循环寿命长等优点,目前已广泛应用于各种日常小型便携电源,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。近年来,随着高性能负极体系的出现,电解质的研究也取得了很大进展。相对而言,锂离子电池正极材料研究较为滞后,限制了锂离子电池整体性能的进一步提高。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),还包含多元体系的混合,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 John-Teller 效应,结构发生畸变,降低了尖晶石结构的对称性,导致循环性能变差。橄榄石晶体结构的  $LiMPO_4$  (其中  $M=Fe, Mn, Ni, Co$  等)具有热稳定性好、安全性能高等优点,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,使其特别适用于动力电池材料,但却存在着因电导率低而引起的不可逆容量问题,改善的方法一方面是:通过改变合成方法来制备颗粒细、纯度高的粉体材料;另一方面通过掺杂金属粉末或金属离子来提高其电导率,增加可逆容量。

[0003] 三斜晶系的  $V_2O_5$ ,以  $VO_4$  四方锥单元通过氧桥结合为链状,链与链之间再通过另一氧桥连接形成一条复链,从而构成平行于 [001] 平面的层状排列,非常适合锂离子的脱嵌,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

[0004] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术的不足,解决锂离子电池容量小,比容量衰减严重的问题,而提供一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5$  薄膜正极材料。

[0005] 本发明所涉及的是一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5$  薄膜正极材料,其特征是该材料通过以下方法制备:(1)制备五氧化二钒溶胶:取 3mL 30% 的双氧水( $H_2O_2$ )溶液置于 25 mL 的烧杯中,然后将精确称量的 0.146 g 五氧化二钒( $V_2O_5$ )粉末放入烧杯中,在室温下充分缓慢搅拌使  $V_2O_5$  粉末完全溶解,然后加入 2 mL 去离子水继续搅拌至形成稳定的红棕色溶胶;(2)配制不同浓度的溶胶:将上述  $V_2O_5$  溶胶分别定容到 50mL-400ml,得到浓度范围为:0.002 mol/L 至 0.016 mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶;(3)预处理 Pt 基底:将待处理的 Pt 片完全浸没在双氧水中,浸泡 10 分钟,然后用去离子水冲洗干净,自然风干;(4)制备  $V_2O_5$  薄膜电极:用移液器量取 10 $\mu$ L 的所需浓度的  $V_2O_5$  溶胶,铺展在经过预处理的 Pt 片上,于室温下自然风干后,置于 500 $^{\circ}$ C 的马弗炉中煅烧 2 小时,自然冷却至室温,即得到  $V_2O_5$  薄膜电极。

[0006] 通过本方法制备的  $V_2O_5$  电极材料形貌特殊,具有两个稳定的充放电平台,表现出

高的嵌锂容量和良好的循环性能,具有广阔的应用前景。且该法在电极的制作过程中不涉及导电剂、粘接剂的使用,电极材料直接铺展在电极基底一步完成,制作工艺简单,操作简便,过程易控制,环保。

[0007] 本发明制备的  $V_2O_5$  薄膜电极材料,采用三电极体系,以 1 mol/L 的  $LiClO_4/PC$  为电解液, $V_2O_5$  薄膜电极为工作电极,Pt 片为辅助电极,Ag/AgCl 为参比电极,通过循环伏安和恒电流充放电测试表明,这种  $V_2O_5$  薄膜有两个明显的充放电平台,循环性能好,在充放电电流密度为 400mA/g 时,其初始放电比容量可达 714mAh/g,而目前现有文献报道的锂离子电池用  $V_2O_5$  正极材料,放电比容量仅为  $\sim 377$ mAh/g,因而,与现有锂离子电池用  $V_2O_5$  正极材料相比,本发明提供的  $V_2O_5$  薄膜正极材料,能够有效解决锂离子电池比容量低的问题,显著提高了  $V_2O_5$  作为锂离子电池正极材料的应用价值。

[0008]

### 附图说明

[0009] 图 1 为溶胶浓度为 0.008mol/L 的  $V_2O_5$  薄膜正极材料的 SEM;

图 2 为溶胶浓度为 0.008mol/L 的  $V_2O_5$  薄膜正极材料在扫描速率为 0.01V/s 时的循环伏安曲线;

图 3 为溶胶浓度为 0.008mol/L 的  $V_2O_5$  薄膜正极材料在质量电流密度为 400mA/g 条件下的恒电流充放电容量曲线;

图 4 为溶胶浓度为 0.008mol/L 的  $V_2O_5$  薄膜正极材料在不同电流密度下的充放电曲线;

图 5 为溶胶浓度为 0.008mol/L 的  $V_2O_5$  薄膜正极材料在不同电流密度下的放电容量衰减曲线;

图 6 为数个溶胶浓度为 0.008mol/L 的  $V_2O_5$  薄膜正极材料的初始充放电容量对比;

图 7 为溶胶浓度为 0.016mol/L 的  $V_2O_5$  薄膜在质量电流密度为 400mA/g 条件下的恒电流充放电容量曲线;

图 8 为溶胶浓度为 0.0054mol/L 的  $V_2O_5$  薄膜在质量电流密度为 400mA/g 条件下的恒电流充放电容量曲线;

图 9 为溶胶浓度为 0.004mol/L 的  $V_2O_5$  薄膜在质量电流密度为 400mA/g 条件下的恒电流充放电容量曲线;

图 10 为溶胶浓度为 0.0032mol/L 的  $V_2O_5$  薄膜在质量电流密度为 400mA/g 条件下的恒电流充放电容量曲线;

图 11 为溶胶浓度为 0.002mol/L 的  $V_2O_5$  薄膜在质量电流密度为 400mA/g 条件下的恒电流充放电容量曲线。

### 具体实施方式

[0010] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明如下:

#### 实施例 1

一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5$  薄膜正极材料的制备方法如下:

(1) 制备五氧化二钒溶胶:取 3mL 30% 的双氧水( $H_2O_2$ )溶液置于 25 mL 的烧杯中,然后将精确称量的 0.146 g 五氧化二钒( $V_2O_5$ )粉末放入烧杯中,在室温下充分缓慢搅拌使  $V_2O_5$

粉末完全溶解,然后加入 2 mL 去离子水继续搅拌至形成稳定的红棕色溶胶;

(2) 配制浓度为 0.008mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶:将上述  $V_2O_5$  溶胶定容到 100ml,得到浓度为 0.008 mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶;

(3) 预处理 Pt 基底:将待处理的 Pt 片完全浸没在双氧水中,浸泡 10 分钟,然后用去离子水冲洗干净,自然风干;

(4) 制备  $V_2O_5$  薄膜电极:用移液器量取 10 $\mu$ L 的所需浓度的  $V_2O_5$  溶胶,铺展在经过预处理的 Pt 片上,于室温下自然风干后,置于 500 $^{\circ}$ C 的马弗炉中煅烧 2 小时,自然冷却至室温,即得到  $V_2O_5$  薄膜电极。

[0011] 采用三电极体系测试,  $V_2O_5$  薄膜电极为工作电极, Ag/AgCl 作为参比电极,做过预处理的 Pt 片作为对电极,进行循环伏安和恒电流充放电测试。

[0012] 本实施例所制备的  $V_2O_5$  薄膜电极的电子扫描图(SEM)如图 1 所示,从图中可以看出,  $V_2O_5$  薄膜是由呈片状结构的颗粒构成,且具有均匀和致密性好的特征。

[0013] 本实施例所制备的  $V_2O_5$  薄膜电极的循环伏安曲线,如图 2 所示,扫描电压范围为 -0.2V~0.6V vs. Ag/AgCl,扫速为 0.01V/s。从图中可以看出,在  $V_2O_5$  薄膜的循环伏安曲线上有两对明显的氧化还原峰,说明  $Li^+$  离子在  $V_2O_5$  薄膜电极上的嵌脱过程分两步进行,且不存在不可逆相变,有利于提高锂离子电池的性能。 $V_2O_5$  薄膜在电压为 0.14V 和 0.34V 处各出现一个氧化峰,对应着  $Li^+$  离子在  $V_2O_5$  薄膜电极上的脱出过程;在 -0.04V 和 0.19V 处各出现一个还原峰,对应着  $Li^+$  离子在  $V_2O_5$  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 0.18V,第二对氧化/还原峰的电位差相差 0.15V,说明  $V_2O_5$  薄膜电极材料具有良好的可逆性。

[0014] 本实施例制备的  $V_2O_5$  薄膜电极的恒电流充放电容量曲线,如图 3 所示,充放电电流为  $5.84 \times 10^{-6}$ A(质量电流密度:400mA/g),充放电电压范围为 -0.1~0.5V vs. Ag/AgCl,从图上可以看出,在充放电曲线上,存在两个平稳的放电电压平台,曲线饱满,快到放电终止电压时,曲线下降趋势才突然增大,这说明该材料具有良好的放电性能。

[0015] 本实施例制备的  $V_2O_5$  薄膜电极的不同电流密度下的充放电曲线如图 4 所示,从图中可以看出,电流密度为 400mA/g 时,放电电压平台最平稳,放电容量最大,且随着充放电电流密度的增大,  $V_2O_5$  薄膜电极的放电容量有所下降,但变化不大,说明该材料能在大电流密度下充放电。

[0016] 本实施例制备的  $V_2O_5$  薄膜电极在不同电流密度下的放电容量衰减曲线如图 5 所示,从图中可以看出,随着放电电流密度的增大,  $V_2O_5$  薄膜电极的放电容量衰减率变化不大,经过 10 次循环之后,衰减率分别为 14.49%,15.07%,22.81%,25.47%,相差不大,由此可知,该  $V_2O_5$  薄膜电极随着电流密度的增大,仍具有良好的循环性能。

[0017] 图 6 为在相同条件下,数个浓度为 0.008mol/L 的  $V_2O_5$  薄膜样品的初始充放电容量对比,充放电电流密度均为 400mA/g,平均初始放电容量为:703.56mAh/g,从图中可以看出该材料性能的稳定性和重现性都较好。

[0018] 实施例 2

一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5$  薄膜正极材料的制备方法具体步骤,同实施例 1,其中:

第(2)步中,本实施例为配制浓度为 0.016mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶:将上述  $V_2O_5$  溶胶定容到

50ml,得到浓度为 0.016 mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶。

[0019] 浓度为 0.016mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶制备的  $V_2O_5$  薄膜正极材料在质量电流密度为 400mA/g 条件下的恒电流充放电容量曲线如图 7 所示。

#### [0020] 实施例 3

一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5$  薄膜正极材料的制备方法具体步骤,同实施例 1,其中:

第(2)步中,本实施例为配制浓度为 0.0054mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶:将上述  $V_2O_5$  溶胶定容到 150ml,得到浓度为 0.0054 mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶。

[0021] 浓度为 0.0054mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶制备的  $V_2O_5$  薄膜正极材料在质量电流密度为 400mA/g 条件下的恒电流充放电容量曲线如图 8 所示。

#### [0022] 实施例 4

一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5$  薄膜正极材料的制备方法具体步骤,同实施例 1,其中:

第(2)步中,本实施例为配制浓度为 0.004mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶:将上述  $V_2O_5$  溶胶定容到 200ml,得到浓度为 0.004 mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶。

[0023] 浓度为 0.004mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶制备的  $V_2O_5$  薄膜正极材料在质量电流密度为 400mA/g 条件下的恒电流充放电容量曲线如图 9 所示。

#### [0024] 实施例 5

一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5$  薄膜正极材料的制备方法具体步骤,同实施例 1,其中:

第(2)步中,本实施例为配制浓度为 0.0032mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶:将上述  $V_2O_5$  溶胶定容到 250ml,得到浓度为 0.0032 mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶。

[0025] 浓度为 0.0032mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶制备的  $V_2O_5$  薄膜正极材料在质量电流密度为 400mA/g 条件下的恒电流充放电容量曲线如图 10 所示。

#### [0026] 实施例 6

一种用于锂离子电池的高容量  $V_2O_5$  薄膜正极材料的制备方法具体步骤,同实施例 1,其中:

第(2)步中,本实施例为配制浓度为 0.002mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶:将上述  $V_2O_5$  溶胶定容到 400ml,得到浓度为 0.002 mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶。

[0027] 浓度为 0.002mol/L 的  $V_2O_5$  溶胶制备的  $V_2O_5$  薄膜正极材料在质量电流密度为 400mA/g 条件下的恒电流充放电容量曲线如图 11 所示。

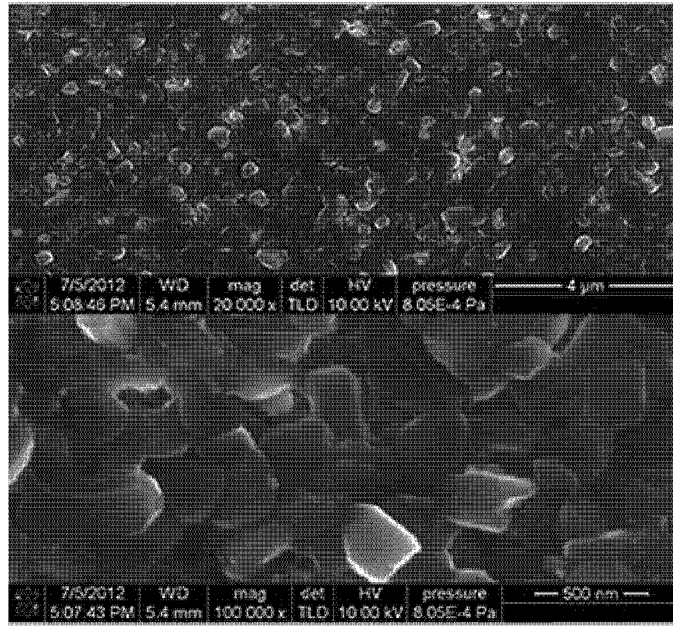


图 1

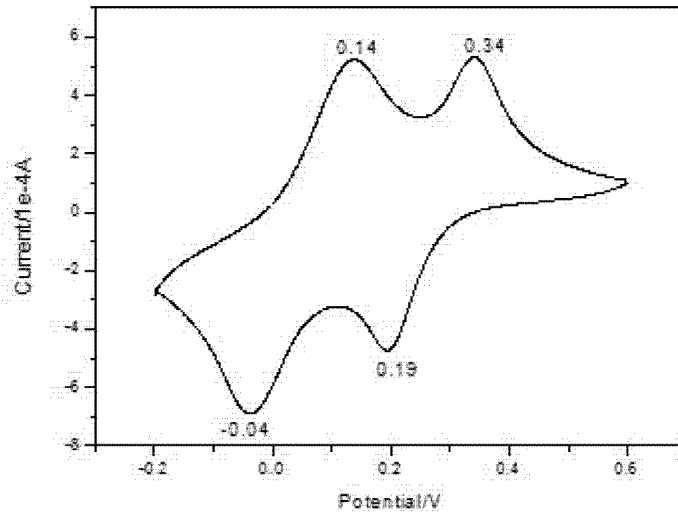


图 2

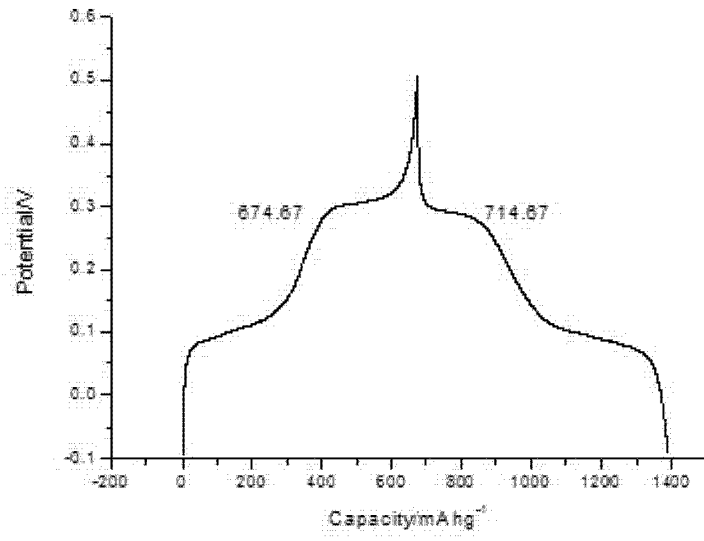


图 3

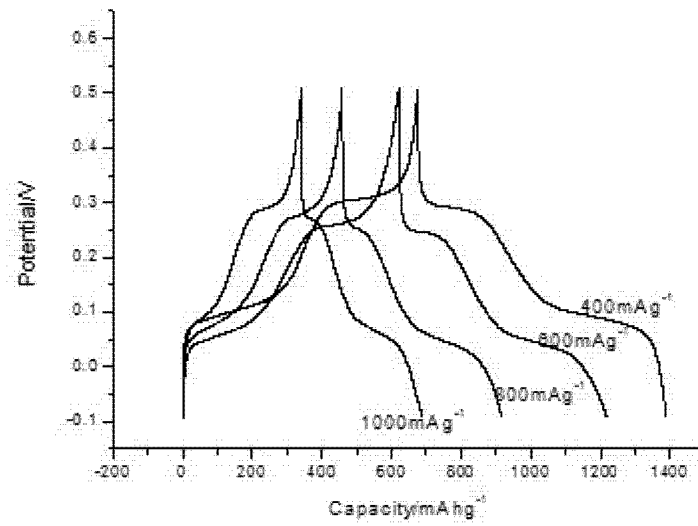


图 4



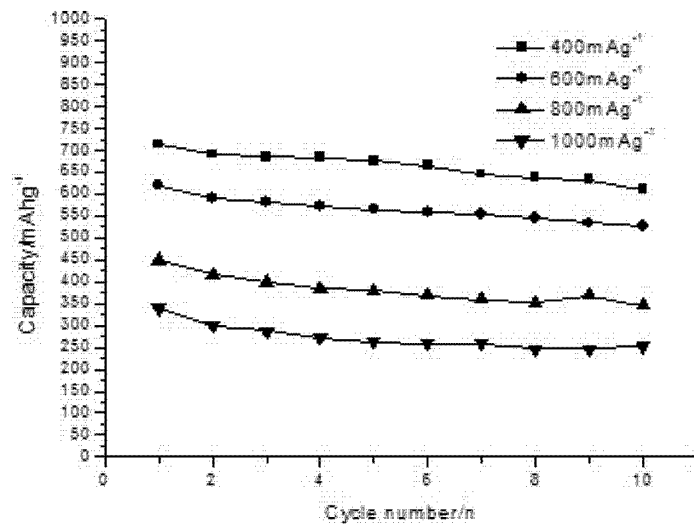


图 5

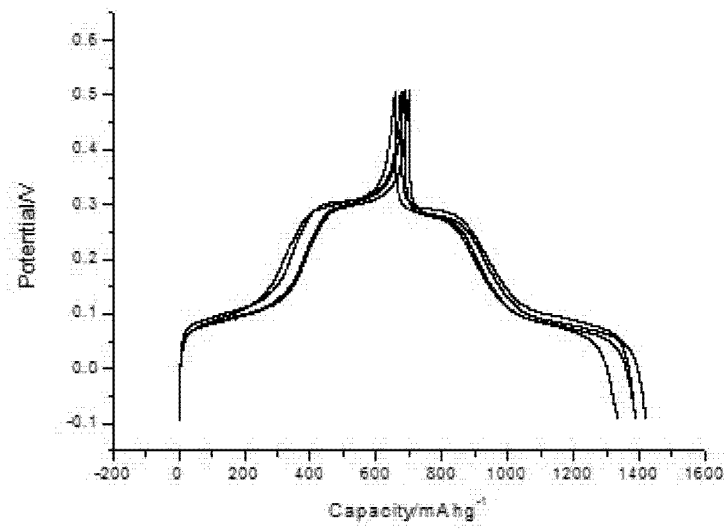


图 6

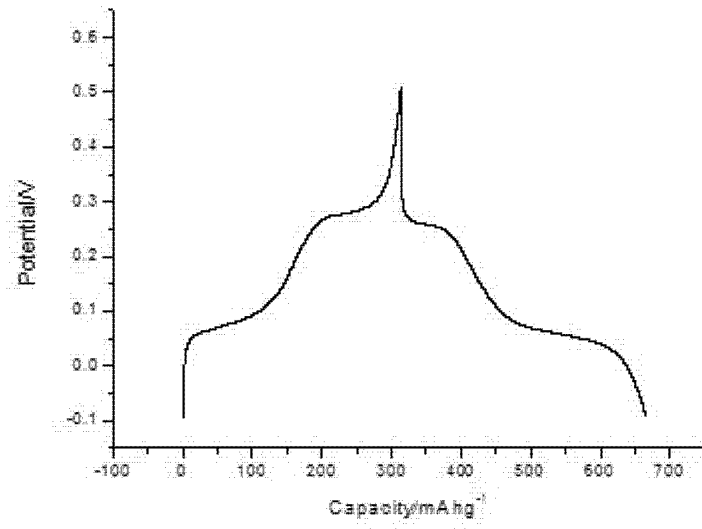


图 7

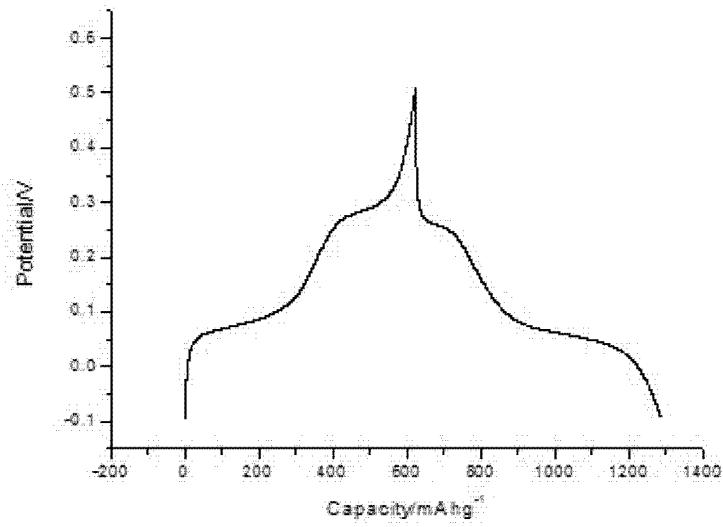


图 8

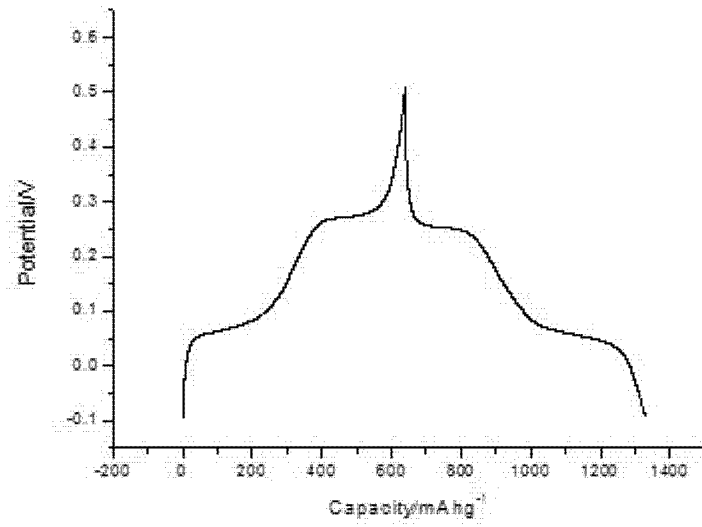


图 9

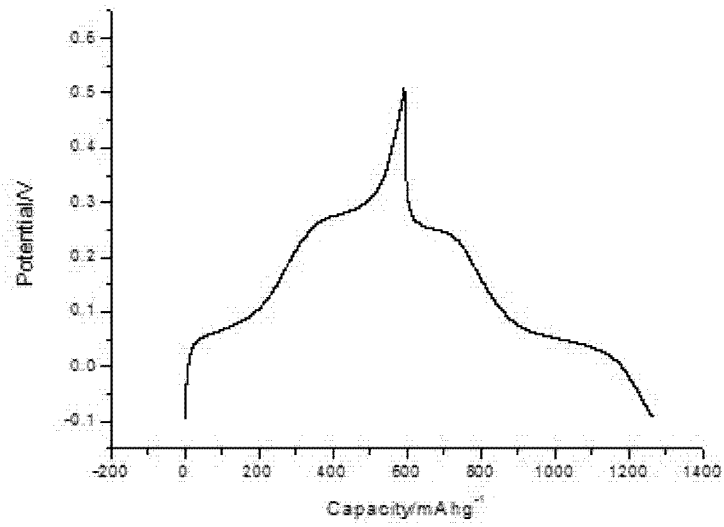


图 10

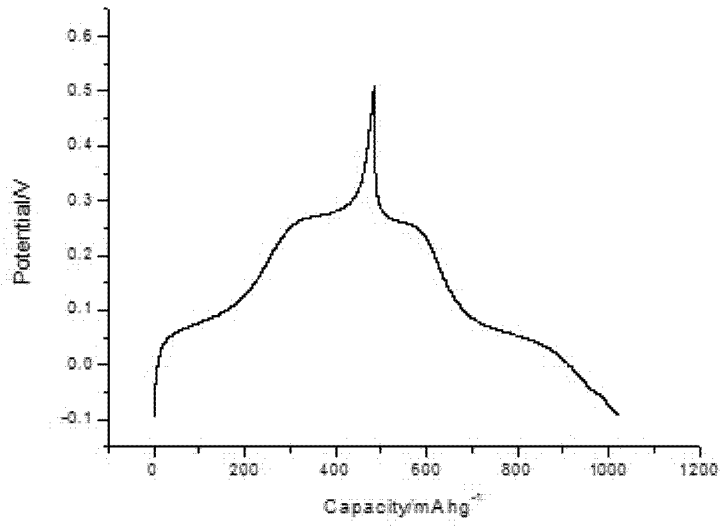


图 11