

多孔 VN 纳米带锂离子电池负极材料研究

潘志国, 高 标, 甘 乾, 郭晓琳, 禹 玲, 吴世超, 付继江

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘 要: 通过水热法及后续的氮化处理制备了尺寸均一的多孔氮化钒纳米带锂离子电池负极材料。利用 SEM 和 XRD 对所制备的样品进行了形貌和成分的表征, 并研究了其电化学性能。结果表明, VN 纳米带在 40 mA/g 电流密度下, 首次放电比容量可高达 374 mAh/g, 经过 4 次循环稳定之后, 库伦效率能达到 97% 以上, 并且 100 次循环后容量还能保持 250 mAh/g。

关键词: VN 纳米带; 多孔氮化物; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: TM912.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)09-2318-04

由于能源资源不断消耗, 环境污染日益严重, 同时风能、太阳能等清洁能源存在不稳定性, 所以迫切需要一种储能器件存储能量来满足人们日益增加的需求。锂离子电池作为一种新型储能器件, 因其具有电压高、能量密度大、循环性能好、自放电小、无记忆效应、工作范围宽等优点^[1], 受到人们广泛关注。

目前, 锂离子电池负极材料以碳材料为主, 虽然碳材料具有成本低、循环稳定性好、充放电平台较理想等优点^[2], 但同时却存在一些缺点^[3], 如析出枝晶锂导致隔膜损伤, 易导致电池短路; 首次充放电效率低会导致锂离子嵌入和脱出量递减, 影响其充放电效率等。根据文献报道^[4-6], 大多数过渡金属氮化物可用于锂离子电池负极材料, 因为过渡金属氮化物作为负极材料时, 会反应生成 Li_3N , 而 Li_3N 具有优良的电子传导率, 且在转化反应的同时, 对储锂也起到了一定的作用, 所以过渡金属氮化物作为一种负极材料, 在锂离子电池中具有广泛的应用前景。

VN 作为一种过渡金属氮化物, 其具有很好的电子传导能力、化学稳定性和力学性能, 广泛应用在催化和电化学领域^[7-9]。微纳米结构由于具有大的比表面积和更多的活性位点, 因而引起了越来越多的关注^[10]。吕玲等人^[11]以 V_2O_5 为原料, 利用溶胶凝胶法制备了 VN 球形纳米粉体。纳米材料可以提高锂离子电池的性能^[12], H. Li 等人^[13]提出纳米颗粒 VN 作为电极材料具有较大的容量, 因为其缩短了 Li^+ 的扩散距离, 而且也促进了离子和电子的传导率, 所以提高了相互转化的

容量。另一方面, 多孔的纳米结构为电解液流动提供了便捷的通道, 同时能进一步缩短 Li^+ 的扩散距离, 成为目前锂电池电极材料研究的热点。本研究通过水热法以及后续的 NH_3 退火处理制备了尺寸均一的多孔 VN 纳米带, 并讨论了其作为锂离子电池负极材料的电化学性能。

1 实 验

本实验所用的试剂均为分析纯。首先利用水热法制备出 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 纳米线。具体方法为取 0.1 g NH_4VO_3 (纯度为 99%) 粉末溶解到 40 mL 水中, 再用稀 HNO_3 调节溶液 pH 值为 2.0, 在常温下搅拌 1 h 之后, 将溶液转移到水热釜中。置于温度 180 °C 条件下, 保温 24 h。反应结束后自然冷却至室温, 用蒸馏水清洗样品直到溶液 pH 值为中性, 然后 80 °C 真空干燥 12 h。取适量烘干的样品放入管式炉中, 在氨气气氛中, 550 °C 退火 1 h, 即得多孔 VN 纳米带黑色粉末。

采用 FEI Nove Nano SEM 450 扫描电子显微镜和日本电子 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对样品进行形貌、尺寸分析。采用 ESCALB MK-II 型 X 射线光电子能谱(XPS)和 Philips X'Pert Pro X 射线衍射仪进行成分及晶体结构分析。

将所制备的样品、乙炔黑、PVDF 以质量比 8:1:1 混合, 用 N-甲基吡咯烷酮(NMP)均匀分散调成浆料涂覆在 Cu 箔上, 80 °C 真空干燥 12 h 后, 裁成 φ 16 mm 的电极片。电池组装过程在真空手套箱中进行, 以金属

收稿日期: 2014-09-14

基金项目: 国家自然科学基金(21105077)

作者简介: 潘志国, 男, 1988 年生, 硕士生, 武汉科技大学材料与冶金学院, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-66862529, E-mail: 774041546@qq.com

锂片作负极, Celgard 2400 作隔膜, 电解液为 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 溶液 (体积比为 1:1), 组装成扣式电池。室温下, 用蓝电电池测试系统 CT2001A (武汉市蓝电电子有限公司), 在电压范围为 0~3 V 条件下进行恒流充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 样品形貌表征

图 1a 为水热法制备样品的扫描电镜照片。如图所示, 通过水热法制备了宽 100~200 nm、长度为数微米的纳米带。图 1b 为水热产物经过氨气气氛退火后样品的 SEM 照片。可见经过退火后, 仍然保持很好的带状结构, 但是单根纳米带上形成了大量的孔洞结构。这些孔洞结构有利于电解液与活性物质的接触, 能有效缩短锂离子传输路径, 并且还能缓冲嵌锂和脱锂过程中产生的体积变化。

2.2 样品成分及晶体结构表征

图 2a 为经氨气处理后的样品的透射电镜照片。如图所示, 产物为由颗粒构成的网状多孔结构。通过进一步的 X 射线衍射(XRD)表征 (如图 2b) 显示, 水热产物在氨气气氛中退火后样品的衍射峰与标准卡片中 VN (JCPDS 73-0528) 一致。图 2c 为样品的 X 射线光电子能谱分析(XPS)全图谱。从图中可以看出, 经氨气退火后的样品中含有 C、N、V、O 4 种元素, C 元素为测试中的内标元素, O 元素可能为样品表面形成的氧化物所含的元素, 而 V、N 2 种元素则为样品所含元素。图 2d 为 XPS 分析的 V 元素的精细图谱。在 525.1 和 517.2 eV 位置出现 2 个峰, 分别对应 VN 中 $\text{V}_{2p_{1/2}}$ 和 $\text{V}_{2p_{3/2}}$, 与文献[14]提到的 VN 相符。综上所述, 通过水热和后续氨气 550 °C 退火 1 h 形成了 VN 多孔结构的纳米带。

2.3 电化学性能

图 3 为 VN 纳米电极材料在扫描速度为 0.1 mV/s 下, 电压范围为 0~3 V 时, 测得的首次充放电循环伏安

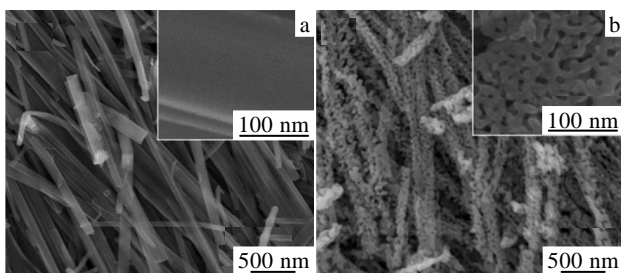


图 1 水热产物和经过后续 NH_3 处理样品的 SEM 形貌照片
Fig.1 SEM images of the hydrothermal sample (a) and followed by NH_3 treating (b)

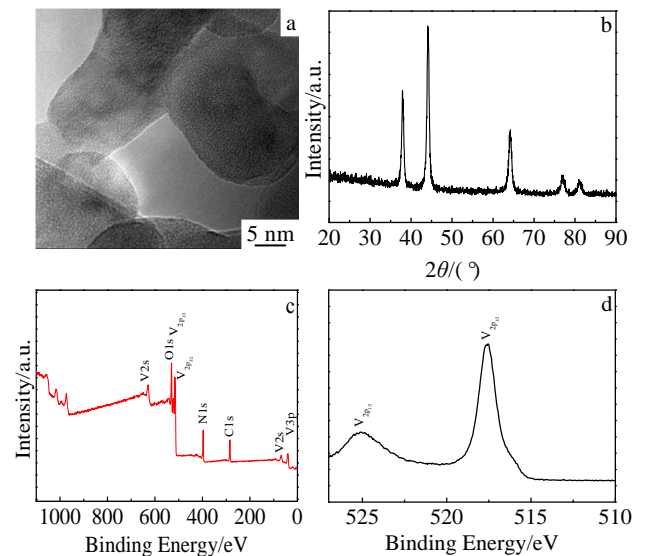


图 2 经过 NH_3 气氛处理样品的 TEM 照片、XRD 图谱和 XPS 图谱

Fig.2 TEM image (a), XRD pattern (b) and XPS full and fine spectra (c, d) for the sample treated in NH_3

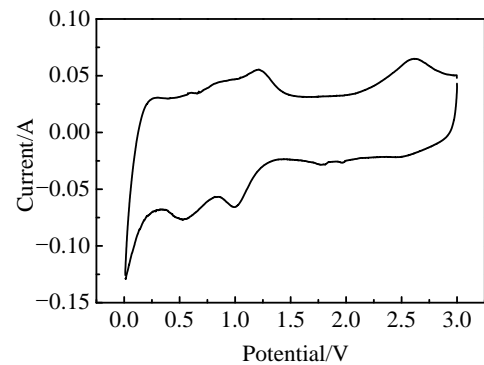


图 3 VN 纳米带电极材料组装的锂离子电池循环伏安曲线
Fig.3 CV curve for VN nanobelt electrode assembled Li ion battery

曲线。由图可以看出, 首次充电过程中, 在 0.60, 1.26, 2.61 V 形成峰位。首次放电过程中, 在 0.01, 0.53, 1.07, 1.80, 1.97, 2.51 V 形成峰位。这些峰位显示出在首次充放电过程中, 由于锂离子的嵌入和脱出, Li^+ 与 VN 发生反应, 形成一些氧化还原峰。根据文献[15]报道, 可能是首次放电过程中, 由于 Li^+ 嵌入与 VN 反应生成不同价态的 Li_xVN 化合物, 所以形成了在电压值为 2.51, 1.97, 1.80 V 的不同峰位。而首次放电较大, 可能是由于反应生成了金属钒, 所以形成了在电压值为 1.07, 0.53, 0.01 V 的不同峰位。

图 4 为 VN 纳米带作为活性材料封装的锂离子电池首次充放电曲线。由图可以看出, 首次放电比容量高达 374 mAh/g, 充电比容量为 300 mAh/g。经过计算首次充放电效率可达到 80.2%。首次不可逆比容量比较高

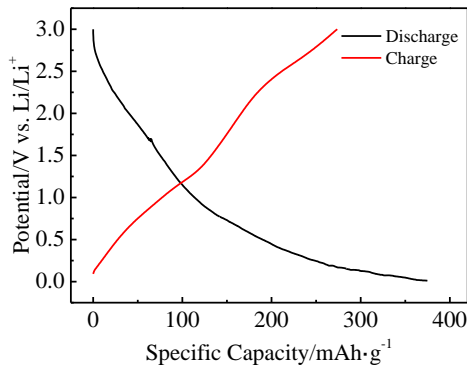


图 4 VN 纳米带电极材料组装的锂离子电池首次充放电曲线
Fig.4 The first cycle of charge/discharge curves for VN nanobelt electrode assembled Li ion battery

(74 mAh/g, 占总容量的 20%)。其原因可能为多孔纳米带具有较大的比表面积, 首次充放电过程中, 固液界面形成了范围较大的 SEI 膜, 减少了脱锂量。

图 5 为 VN 纳米带作为活性材料封装的锂离子电池循环寿命测试结果。其中包括 100 次充放电循环的充电比容量和放电比容量以及库伦效率的变化。从库伦效率变化曲线可以看出, 虽然首次充放电效率只有 80.2%, 但是经过 4 次循环后库伦效率可达 97% 以上, 表明所制备的多孔氮化钒纳米带材料具有很好的充放电可逆性。从充放电比容量曲线可以看出, 在测试的前 5 次循环比容量衰减很快, 首次可逆比容量为 300 mAh/g, 第 5 次循环可逆比容量为 175 mAh/g。但是 5 次循环之后比容量就一直保持稳定不变, 到 100 次循环时还保持有 250 mAh/g, 具有很好的稳定性。

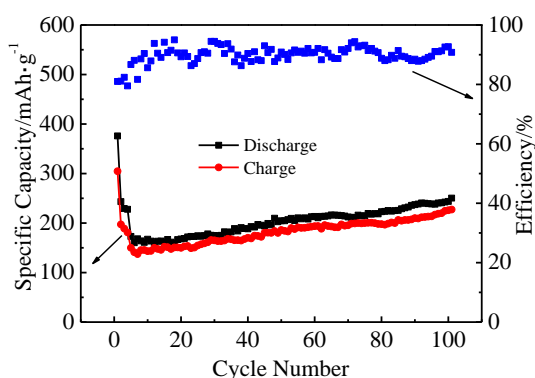


图 5 VN 纳米带电极材料组装的锂离子电池 100 次循环稳定性
Fig.5 Long-term cycle life performance of VN nanobelt electrode assembled Li ion battery for 100 cycles

3 结 论

1) 通过水热法以及后续的氨气退火后处理, 可获得尺寸均一的多孔氮化钒纳米带。其首次放电比容量可高达 374 mAh/g, 循环稳定之后, 库伦效率能达到 97% 以上, 有很好的倍率性能。且 100 次循环后容量还保持在 250 mAh/g 左右。

2) 多孔 VN 纳米带之所以具有较好的电化学性能, 原因可能为氮化钒纳米带中孔洞结构有利于电解液与活性物质的接触, 能有效缩短锂离子传输路径, 并且还能缓冲嵌锂和脱锂过程中产生的体积变化, 具有潜在的应用价值。

参考文献 References

[1] Yang Gai(杨 改), Ying Jierong(应皆荣), Gao Jian(高 剑) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 936

[2] Liu Jun(刘 君), Pan Yi(盘 毅), Zheng Chunman(郑春满). *Materials Review*(材料导报)[J], 2012, 26(2): 144

[3] Hua Lan(华 兰), Yang Xiaoyan(杨晓燕), Kang Shilin(康石林) *et al. Battery Bimonthly*(电池)[J], 2001, 31(5): 218

[4] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A *et al. Science*[J], 1997, 276: 1395

[5] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S *et al. Nature*[J], 2000, 407: 496

[6] Cabana J, Monconduit L, Larcher D *et al. Adv Mater*[J], 2010, 22: 170

[7] Zhang Xinmin(张新民), Lin Chen(林 晨), Fu Qun(傅 群) *et al. Journal of Sun Yatsen University*(中山大学学报)[J], 2002, 41(6): 114

[8] King D A, Sebba F. *J Catal*[J], 1965, 4(2): 253

[9] Dong S M, Chen X, Zhang X Y *et al. Coord Chem Rev*[J], 2012, 257: 1946

[10] Choi D, Blomgren G E, Kumta P N. *Adv Mater*[J], 2006, 18: 1178

[11] Lü Ling(吕 玲), Liu Heng(刘 恒), Zhang Yanghui(张仰慧) *et al. Chemical Research and Application*(化学研究与应用)[J], 2010, 22(5): 596

[12] Arico A S, Bruce P, Scrosati B *et al. Nat Mater*[J], 2005, 4: 366

[13] Zu C X, Li H. *Energy Environ Sci*[J], 2011, 4: 2614

[14] Glushenkov A M, Hulicova-Jurcakova D, Llewellyn D *et al. Chem Mat*[J], 2010, 22: 91

[15] Sun Q, Fu Z W. *Electrochim Acta*[J], 2008, 54: 403

VN Porous Nanobelts for Anode of Lithium Ion Battery

Pan Zhiguo, Gao Biao, Gan Qian, Guo Xiaolin, Yu Ling, Wu Shichao, Fu Jijiang

(State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Porous one-dimensional nanobelts of vanadium nitride (VN) with homogenous size were prepared by a hydrothermal method combined with subsequent nitriding treatment for anode materials of lithium ion battery. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) as well as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results show that the specific capacitance of the VN nanobelts can reach 374 mAh/g for the first time of charge/discharge under the current density of 40 mA/g. The coulomb efficiency is above 97% after stabilization of four cycles and the capacitance can keep 250 mAh/g after 100 cycles.

Key words: VN nanobelt; porous nitride; lithium ion battery; anode materials

Corresponding author: Fu Jijiang, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862129, E-mail: fujijiang@wust.edu.cn