

V₂O₅ 干凝胶薄膜电极电化学性能的研究

张 勇^{1,2} 刘玉文^{1,2*} 张翠芬^{1,2} 郑 伟^{1,2} 胡信国¹

(1. 哈尔滨工业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 江门三捷电池实业有限公司, 广东 江门 529000)

摘 要: 以晶态 V₂O₅ (c-V₂O₅) 为原料, 采用熔融淬冷法成功制取了 V₂O₅ 干凝胶 (VXG) 薄膜电极, 以所制备的样品作为正极, 金属锂为负极了组装了纽扣电池。电化学阻抗谱 (EIS) 分析表明, 在放电过程中, 几乎没有扩散阻抗的存在。循环伏安 (CV)、恒流放电 (CD) 和充放电 (DC) 结果显示该样品具有较好的综合性能, 以 60 mA/g 的质量电流密度充放电, 其首次放电比容量高达 350 mAh/g, 充放电效率可达 98%, 循环 75 次后, 容量保持率仍可达 61%。

关键词: V₂O₅ 干凝胶薄膜电极; 交流阻抗谱; 比容量; 可充锂电池

中图分类号: TM 912.9

V₂O₅ 作为可充锂电池正极时存在很多问题: 大电流放电性能差 (V₂O₅ 干凝胶电极 C_t/40 放电时, C_t 为放电倍率, 比容量为 410 mAh/g; C_t/4 放电时, 比容量为 300 mAh/g; 1 C_t 放电时, 比容量为 140 mAh/g^[1])、容量低 (c-V₂O₅ 可逆脱嵌锂容量为 1 mol^[2])、循环寿命短 (晶体 V₂O₅ c-V₂O₅ 循环仅达几十次^[3])。为了改善其电化学性能, 有人对它进行掺杂改性研究, 以提高其电子电导率、Li⁺ 扩散系数、防止在充放电过程中 V—O 键发生断裂等, 也有人则通过制备方法和工艺的改进来提高电化学性能, 最典型的方式是改变传统的可充锂电池电极制备方法, 即制备 V₂O₅ 干凝胶 (VXG) 薄膜电极, 缩短 Li⁺ 扩散路径、提高活性物质比表面积和利用率^[4]。制备 VXG 薄膜有很多方法, 如溅射法^[5]、真空沉积法^[6]、电化学沉积法^[7]和溶胶-凝胶法^[8]等。这些方法都需要高温和真空条件, 不仅制备工艺复杂而且设备价格昂贵。本文采用熔融淬冷法制备 VXG 薄膜电极具有设备简单、操作容易, 且可在大面积、任意形状的基体上镀膜、易于批量生产和降低电极成本。

1 实验部分

1.1 VXG 薄膜电极的制备

1.1.1 原料 用于制备 VXG 薄膜电极的 V₂O₅ 为

广州化学试剂厂生产的分析纯化学粉末试剂 (99.0%), 相对分子质量为 181.88, 熔点 690。

1.1.2 合成方法 称取一定量的分析纯 c-V₂O₅ 粉末于刚玉坩埚中, 箱式电阻炉中在空气介质中 800

下加热熔融 20 min, 然后迅速将 V₂O₅ 熔体倒入 50~500 mL 的去离子水中, 并强烈搅拌 30 min, 老化 48 h 得到 V₂O₅ 水凝胶, 采用旋转涂覆法直接将 V₂O₅ 凝胶涂敷在泡沫镍极片上, 之后在真空干燥箱中于 120℃ 干燥即可得到 VXG 薄膜电极样品。

1.2 正极制备和电池组装

采用涂膜法制备 VXG 薄膜电极, 在充满 Ar 的手套箱中以金属锂片为负极, 1 mol/L LiPF₆/EC-DMC 为电解液, Celagerd 2000 为隔膜, 组装成 2016 型扣式电池。

1.3 性能测试

循环伏安 (CV) 测试: 采用三电极在德国 ZAHNER IM6e 电化学综合测试系统上进行 CV 测试, 研究电极为 VXG 薄膜电极, 参比电极和辅助电极均为金属锂。测试条件: $V = 1.5 \sim 4 \text{ V}$, $\nu = -5 \text{ mV/s}$, 循环 60 次, 测试室温为 (24 ± 2)℃。

电化学阻抗 (EIS) 测试: 采用 CV 测试所用的三电极在 IM6e 上进行 EIS 测试, 测试频率范围为 50 mHz ~ 1 MHz, 测试室温为 (24 ± 2)℃。

恒流放电 (CD) 和充放电 (DC) 测试: 在美国 Arbin 充放电仪上以 60 mA/g 的电流密度 (文中如无特别说明皆为质量电流密度) 分别进行 CD 和 DC 性能测试, $V = 1.5 \sim 4 \text{ V}$, 循环 75 次, 测试室温为 (24 ± 2)℃。

收稿日期: 2004-06-02

基金项目: 广东省重大科技专项基金 (20034097)

第一作者: 男, 1976 年生, 博士生

*通讯联系人

E-mail: zhang-2-yong@etang.com

2 结果与讨论

2.1 EIS 结果分析

在可充锂电池中进行的反应主要是 Li^+ 的嵌入和脱出反应,其主要过程可描述为:流经电解液的总电流经过溶液电阻 (R_e) 后进入吸附表面层,电流分为两部分,一部分用于吸附双电层电容 (C_s) 的充电过程,为非法拉第电流,另一部分流经吸附电阻 (R_s),为法拉第电流,随后表面层吸附态的 Li^+ 进入正极材料,并在固相材料内部发生电荷转移,因此,流经 R_s 的法拉第电流又分为两部分,一部分用于电荷转移双电层电容 C_{dl} 充电,另一部分流过电荷转移电阻 (R_{ct}),而后流过由于浓度梯度的存在致使 Li^+ 在正极材料中扩散引起的 Warburg 阻抗 (Z_w),这一过程可用图 1 所示的等效电路来描述。

此外,在实际阻抗测量中,由于体系本身的不稳定性和复杂性,所得的 EIS 常有些散点或部分偏离圆弧线,甚至发生“弥散效应”。当阻抗频谱中存在有“弥散效应”时,该圆弧段对应换算元件不再是纯电容,而为—常相位角元件函数 (Q),故在等效电路中分别用 Q_1 和 Q_2 表示纯电容 C_{dl} 和 C_s 的函数。

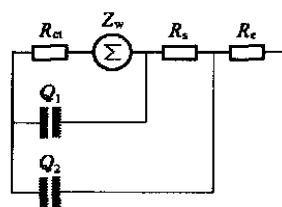


图 1 VXG 薄膜电极的等效电路

Fig. 1 Equivalent circuit of VXG film electrodes

因电极反应处于动态变化过程中,使得 Li^+ 在 VXG 薄膜电极体相与表面上存在着浓度差,电极开路时表面吸附原子所处的环境与充放电过程有所不同,因此在开路电位下得到的结果不是过程参量的直接反映。有鉴于此,运用恒电流 EIS 测试方法,考察恒流充放电过程中电极阻抗的变化,测试结果和拟合效果如图 2 所示。

使用复合非线性最小二乘法拟合程序 (CNLS, IM6e 电化学阻抗频谱仪中的分析程序),对不同放电深度的阻抗谱进行拟合,测试结果与拟合数据的最大误差(表 1)表明该等效电路较好的代表了实际电极反应过程。

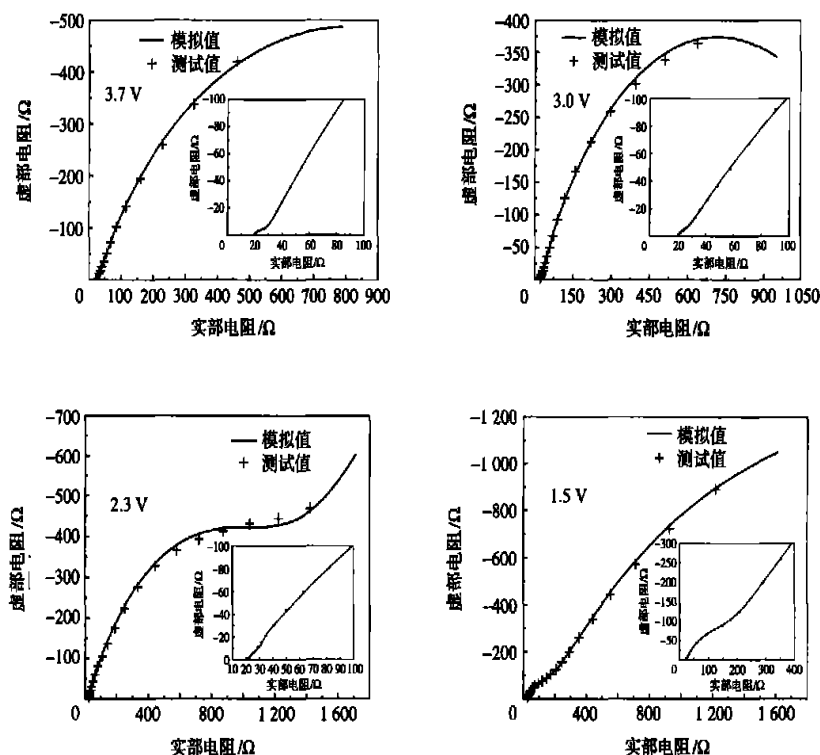


图 2 不同电压下 VXG 薄膜电极阻抗谱实验值(点)与拟合值(实线)的比较

Fig. 2 Comparison between the simulated (solid line) and experimental (dot) impedance values of VXG film electrodes under different potentials

表 1 VXG 薄膜电极等效电路中各元件的拟合数据

Table 1 Fitting data of every element in the equivalent circuit model of VXG films electrodes										
电压/ V	R/			Z_w/DW	Q_1		Q_2		最大误差/ %	
	R_e	R_s	R_{ct}		$C_{dl}/\mu F$	$n_{C_{dl}}$	$C/\mu F$	n_c	模阻抗	相位角
3.7	20.03	12.05	1551	-	144.00	0.74	27.13	0.58	4.9	2.3
3.0	20.69	25.72	1389	-	23.85	0.71	18.50	0.62	2.4	3.4
2.3	21.11	167.90	1245	181.90	5.18	0.60	13.62	0.70	4.2	3.2
1.5	20.44	204.70	4332	-	24.10	0.40	8.68	0.71	5.0	3.4

R_e 不参与放电过程,另外,参比电极与研究电极间的距几乎不变,所以 R_e 应不随电极电位而显著改变,这与拟合结果相符合(表 1)。相反和电极表面上电荷转移过程有关的 R_{ct} 表现出了一定程度的波动性,并且是 VXG 薄膜电极阻抗的主要贡献者,其数值随着嵌锂深度的增加而缓慢减小,而在放电终止电位时,其阻值急剧增大。由表 1 可知,在 3.7~2.3 V 间,VXG 薄膜电极的 R_{ct} 几乎不变,这种电荷转移电阻与电位的依赖性表明了在该区间不均匀的界面电荷转移过程主要受 Li^+ 在电解液/电极界面转移的控制,而不是由电子在氧化钒薄膜/集流体间的迁移所控制,这与 Farcy^[9] 的分析结果相一致。低于 2.3 V 后 R_{ct} 的急剧增大很可能与氧化钒中钒离子的化合价变化有关。据文献报道,当 Li^+ 嵌入氧化钒晶格后, V^{5+} 会被还原为 V^{4+} ,而当嵌入过量的 Li^+ 时, V^{4+} 会被还原成 V^{3+} ^[8]。在高嵌锂量时,钒原子化合价的变化很可能妨碍了电荷在电解液/电极界面间的转移过程。

在放电截至电位时, R_{ct} 达到极大值, R_{ct} 的增大表明了氧化钒薄膜材料对于 Li^+ 来讲变的越来越“绝缘”了。当越来越多的 Li^+ 嵌入 VXG 薄膜电极后,可供 Li^+ 嵌入的空位就越来越少了,而且, Li^+ 间的静电排斥作用也妨碍了 Li^+ 向基体内部的扩散,如表 1 所示。

如图 2 所示,在整个放电过程中扩散对电极性能所造成的影响变化不大,而且在某些放电阶段,几乎没有扩散阻抗的存在,因为没有 Warburg 阻抗特征^[10](例如:具有 45° 的直线段,或因界面的不平整而使该直线段小于 45°)。Warburg 阻抗 Z_w 表示 Li^+ 在 VXG 薄膜电极中的扩散。它随电极电位的变化很可能有两个原因:首先是氧化钒晶格中可供 Li^+ 迁移的相邻空位数;其次就是因 Li^+ 的嵌入而使氧化钒结构发生变化,这也与电子在氧化钒薄膜中的动力学控制相一致。

Q_1 值反映电极外表面的双电层电容 C_{dl} ,但这

里表现为伪电容。表 1 中 Q_1 值随放电的进行而发生振荡。由于活性电极/吸附层界面的双电层电容体现电极表面的反应活性点数目^[4],可见电极活性表面积随放电深度的变化关系。由图 3 的 C_{dl} -V 关系曲线可知 VXG 薄膜电极 C_{dl} 在 2.3 V 处达到极小值。可能是刚开始 VXG 薄膜电极中嵌入的 Li^+ 较少,而可供嵌入的 Li^+ 位置较多,但经过一段时间的放电, Li^+ 嵌入量较多,而可供嵌入的 Li^+ 空位较少,从而表现出低表观活性点数的原因。

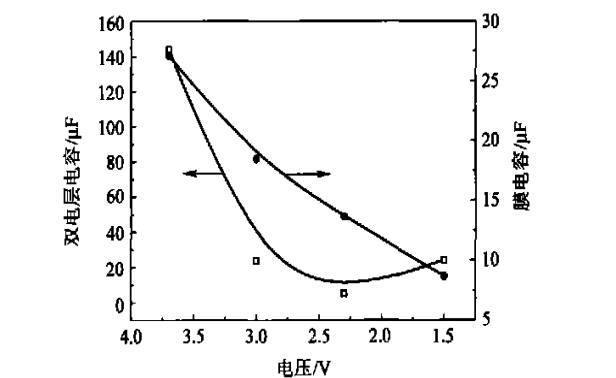


图 3 VXG 薄膜电极电荷转移双电层电容 C_{dl} 和吸附双层膜电容 C_s 随电压变化曲线

Fig. 3 Nominal double-layer capacitance C_{dl} and membrane capacitance C_s of the VXG film electrodes J.S. potentials

吸附双电层电容是另一直接反映吸附双电层表面状况的重要参数, $C_s = \epsilon_r / d$, 为真空介电常数, ϵ_r 为双电层的介电常数, d 为吸附双电层的厚度。显然,吸附双电层的生成会使基底表面的介电常数减小, d 值增加,所以吸附双电层的生成一般会使基底表面的电容值减小,电容值的变小,说明电极表面吸附双电层已经形成。如图 3 所示,随着放电的进行,吸附双电层电容 C_s 总体变小,表明吸附双电层已经形成而且越来越厚,这也与吸附双电层电阻 R_s 数值随着放电的进行越来越大相一致。

Q 的常数 n_c 的数值与电极结构的均匀性有关。随着放电的进行,电化学反应界面向电极纵深

方向发展,外表面均匀性提高而内表面均匀性下降,导致 n_{Cs} 值增大, n_{Cd} 值下降(表 1)。

2.2 CV 结果分析

为了将电极各反应过程分开,必须选择适当的扫描速度。因电位扫描过程中流过电极的电流包括电极双层电容的充放电电流 (i_C) 和法拉第电流 (i_r),所以流过电极的电流 I 应为这两部分之和,即

$$I = i_C + i_r = C \cdot \frac{dV}{dt} + i_r$$

可见在电位扫描时, i_C 随扫描速度的增加而增大,即扫描速度 越快 i_C 相对愈大,扫描速度 愈慢 i_C 相对愈小。只有当扫描速度足够慢的时候, i_C 相对 i_r 才会小到可以忽略,此时测得的循环伏安曲线才能真正代表电极反应速度与电极电位之间的关系。但是,扫描速度过慢会延长整个测试时间,体系本身也可能发生变化。通过初步试验,本文选择扫描速率为 -5 mV/s 来进行模拟充放电。

由图 4 可知, VXG 薄膜电极 CV 图在前几次循环中阴极峰面积显著大于阳极峰面积,但其形状在 5 次循环后发生了较大改变,说明还原反应机理发

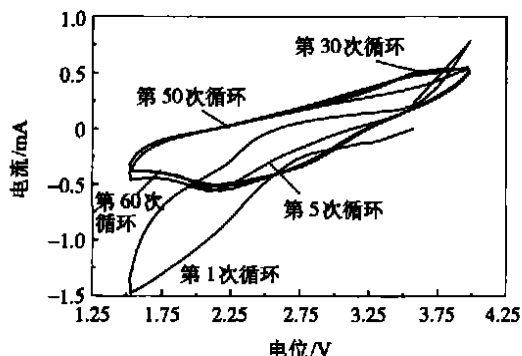


图 4 VXG 薄膜电极的循环伏安特性图谱

Fig. 4 Cyclic voltammetry characteristics of VXG film electrodes

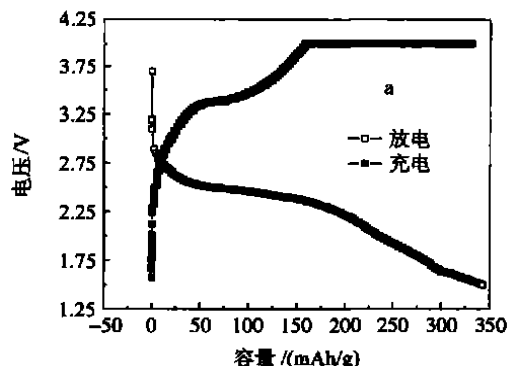


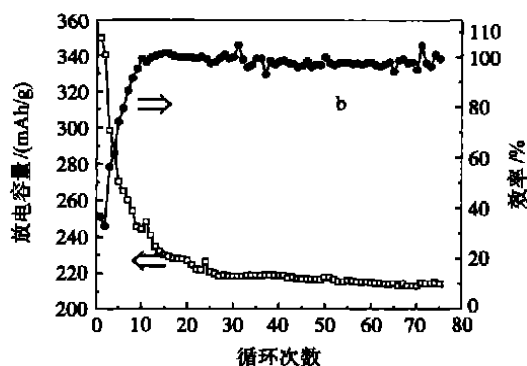
图 5 VXG 薄膜电极在 60 mAh/g 倍率下的首次充放电曲线和循环性能曲线

Fig. 5 Initial discharge/charge curves (a) and cycling performance (b) of the VXG films electrodes discharged at 60 mAh/g

生了改变,即材料的结构发生了较大变化,可理解为正极材料本是不含锂的氧化物,当嵌入 Li^+ 后就变成了锂钒氧化物的原故;另外,第一次循环存在电流交叉的现象,可能与 V_2O_5 电极材料本身及其特殊的制备工艺有关,材料本身的导电性不佳,且未加导电剂,故极化比较严重,使阳极极化时未反应完全,电极反应未达到最大反应速度;此外,均出现了阴极电流峰而无阳极电流峰出现,表明阴极反应为扩散控制,而阳极反应为电化学控制,即: Li^+ 嵌入正极的过程为扩散控制,而 Li^+ 在金属锂表面的沉积则为电化学控制,同时也表明负极金属锂电化学反应电阻比较大;5 次循环后 CV 曲线的形状及氧化还原峰的位置和峰形基本不变,氧化还原峰的峰面积也没有明显减少,说明样品具有较好的循环稳定性。

2.3 CD 和 DC 结果分析

图 5(a) 和 5(b) 分别示出 VXG 薄膜电极的放电及其循环性能变化曲线,当以 60 mAh/g 放电时, VXG 薄膜电极的首次放电比容量为 350 mAh/g 。由图 5b 可以看出, VXG 薄膜电极充放电循环 75 次后放电容量仍高达 214 mAh/g ,容量保持率为 61% ,可见此电极尽管没有导电剂存在,但是仍然具有良好的充放电性能。这可能是由于电极表面有突峰、凹谷,形成内部存在大量毛细管的多孔电极,此电极中具有无数很薄的弯月面,即极限扩散电流方程式: $i = DnFc/$ (式中 D 为扩散系数, n 离子化合价, F 法拉第常数, c 浓度),有效扩散厚度 非常小(约 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}$),因此具有相当高的电流密度。弯月面中通过的电流总和,即整个多孔电极通过的电流是相当大的,可比具有相同表观面积的平面电极高几个数量级,同时过电位降低^[11],因此尽管电极中间没有导电剂存在,仍表现较好的导电性能。



3 结论

(1) 该法所得 VXG 薄膜电极缩短了 Li^+ 扩散路径、改善了放电过程中 Li^+ 的扩散通道,有利于电解液的渗入和 Li^+ 的扩散。

(2) EIS 分析表明:在放电过程中,VXG 薄膜电极阻抗主要由 R_{ct} 组成,而且 R_{ct} 和 C_{dl} 先减小后增大; R_s 和 n_{C_s} 则一致增加; C_s 和 $n_{C_{dl}}$ 一致减小;而 R_e 几乎不变。

(3) CV 分析表明:第一次循环时材料的结构发生了较大变化; Li^+ 嵌入正极的过程为扩散控制,而 Li^+ 在金属锂表面的沉积则为电化学控制;5 次循环后该样品具有较好的稳定性。

(4) CD 和 DC 结果显示,以 60 mA/g 的电流密度充放电,首次放电比容量高达 350 mAh/g,充放电效率达 98%,循环 75 次后,容量保持率仍达 61%。

参 考 文 献

- [1] Coustier F, Lee J M, Passerini S, *et al.* V_2O_5 aerogel-like lithium intercalation host [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 116: 279 - 291
- [2] Coustier F, Passerini S, Smyrl W H. Dip-coated silver-doped V_2O_5 xerogels as host materials for lithium intercalation [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 100: 247 - 258
- [3] 吴 飞,王德全. 常温液态锂二次电池的发展[J]. *电源技术*, 1992, 1(1): 36 - 42
- [4] Passerini S, Ressler J J, Le D B, *et al.* High rate electrodes of V_2O_5 aerogel [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 2209 - 2217
- [5] Benmoussa M, Outzourhit A, Bennouna A, *et al.* Electrochromism in sputtered V_2O_5 thin films: structural and optical studies [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 405: 12
- [6] Levi M D, Lu Z, Aurbach D. Li⁺ insertion into thin monolithic V_2O_5 films electrodes characterized by a variety of electroanalytical techniques [J]. *J Power Sources*, 2001, 97 - 98: 482
- [7] Chung S K, Chmilenko N A, Borovykov A Y, *et al.* Rechargeable lithium cells with modified vanadium oxide cathodes [J]. *J Power Sources*, 1999, 84: 6
- [8] Vivier V, Farcy J, Pereira-Ramos J P. Electrochemical lithium insertion in soft gel crystalline vanadium pentoxide thin films [J]. *Electrochim Acta*, 1998, 44: 832
- [9] Farcy J, Messina R, Perichon J. Kinetic study of the lithium electroinsertion in V_2O_5 by impedance spectroscopy [J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137: 1337
- [10] 胡吉明,张鉴清,曹楚南. Ti 基 $IrO_2 + Ta_2O_5$ 阳极的电化学特性 [J]. *材料研究学报*, 2002, 16(4): 367
- [11] 陶 颖,陈振华,祝宝军,等. 软溶胶-凝胶法制备 $Li-CoO_2$ 薄膜电极 [J]. *无机材料学报*, 2003, 18(2): 503

Electrochemical performance of V_2O_5 xerogel film electrodes for lithium rechargeable batteries

Zhang Yong^{1,2} Liu Yu-wen^{1,2} Zhang Cui-fen^{1,2} Zheng Wei^{1,2} Hu Xin-guo¹

(1. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Heilongjiang Harbin 150001, China;

2. Jiangmen JJJ Battery Co. Ltd., Guangdong Jiangmen 529000, China)

Abstract: V_2O_5 xerogel (VXG) film electrodes were prepared by melting crystalline V_2O_5 (α - V_2O_5) at 700 °C for 3 h followed by fast cooling to an ambient temperature. The coin type 2016 size secondary cells were manufactured and tested with the VXG film electrodes and lithium anodes. Analysis of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis revealed the expected response for intercalation, except that there was almost no Warburg (diffusion) component. Analyses of the cyclic voltammetry (CV), constant discharge (CD) and the discharge/charge (DC) indicated the sample achieved a high initial discharge specific capacity of approximate 350 mAh/g and a corresponding efficiency of 98% in the voltage diapason of 1.5 ~ 4.0V with a draining current 60 mA/g. Its preservation rate of the capacity still kept as high as 61% even after 75 cycles.

Key words: V_2O_5 xerogel film electrodes; electrochemical impedance spectrum; specific capacity; lithium rechargeable batteries

(责任编辑 曾宪玉)