

非化学计量 Ni 掺杂的 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 水系锂离子电池负极材料研究

朱 靖^{1,2} 狄正玲^{1,2} 杨梦恩^{1,2} 刘永光^{1,2} 王 岭^{1,2} 戴 磊^{1,2*}

(1.华北理工大学化学工程学院,唐山 063210;2.河北省环境光电催化材料重点实验室,唐山 063210)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备出非化学计量镍(Ni)掺杂的钒酸镍锂($\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8$)材料,并组装成扣式钒酸镍锂/锰酸锂($\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$)电池。对制成的材料进行 X 射线衍射(XRD)分析表明,在 Ni 掺杂量低于 5% (摩尔百分数)条件下,材料主相为层状结构钒酸锂(LiV_3O_8);超过 5%,材料会形成钒酸亚镍(NiV_3O_8)相。场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析可知,材料为长度 700~800nm,宽度 400~500nm 的薄片状颗粒。从循环伏安谱图中可见两对准可逆的氧化还原峰,分别对应电池充电和放电曲线上的两个充放电平台。适量的 Ni 掺杂可提高 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的比容量和循环性能,减缓循环过程的阻抗增长。在 Ni 掺杂量 5% 条件下电池性能最佳,其首次放电比容量为 93.1mAh/g,50 次循环后比容量仍保持 70.2mAh/g。

关键词 水系锂离子电池,钒酸锂(LiV_3O_8),非化学计量掺杂,Ni 掺杂,电化学性能

Study on non-stoichiometric Ni-doped $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8$ as cathode material for aqueous lithium battery

Zhu Jing^{1,2} Di Zhengling^{1,2} Yang Meng'en^{1,2} Liu Yongguang^{1,2} Wang Ling^{1,2} Dai Lei^{1,2}

(1.School of Chemical Engineering,North China University of Science and Technology,
Tangshan 063210;2.Hebei Key Laboratory for Environment Photocatalytic and Electro
Catalytic Materials,Tangshan 063210)

Abstract Non-stoichiometric Ni-doped lithium nickel vanadate ($\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8$) materials were prepared by sol-gel method.The materials were prepared into round electrode slices which were assembled into lithium nickel vanadate/lithium manganate ($\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$) button batteries.The X-ray diffraction (XRD) pattern confirmed that the sample with Ni-doping amount less than 5% (molar percentage) showed layered structure like lithium vanadate (LiV_3O_8).The second phase formed as nickel vanadium (NiV_3O_8) when doping amount was more than 5%.Field emission scanning electron microscopy (FESEM) analysis was carried out,which made it clear that the morphology of the material was flake-like particles.The length of the particle was 700~800nm and the width was 400~500nm.According to the cyclic voltammogram,there were two pairs of reversible redox peaks corresponding to the two platforms in each charge and discharge curves of button battery.The specific capacity and cycle performance of $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ batteries were improved by appropriate Ni-doped in LiV_3O_8 material.The increase of impedance was also slow down during the charge and discharge cycles.Sample with 5% Ni-doping performed highest specific capacity of 93.1mAh/g at the first discharge cycle,and 70.2mAh/g after 50 cycles.

Key words aqueous lithium ion battery,lithium vanadate (LiV_3O_8),non-stoichiometric doping,Ni-doping,electrochemical performance

采用有机电解液的锂离子电池在大型化和高倍率使用时,可能发生着火甚至爆炸等安全问题,限制了其在动力电池领域的应用。而以水溶液为电解液

的水系锂离子电池尽管工作电压较低,但因其安全性能高,电解液无环境污染,组装方便,价格低廉而受到人们的关注。负极材料是制约水系锂离子电池

基金项目:河北省自然科学基金(E2014209303)

作者简介:朱靖(1977-),女,博士,教授,从事新型储能材料的制备及研究。

联系人:戴磊(1980-),男,博士,教授,从事应用电化学方向的研究。

性能发挥的关键。钒酸锂(LiV_3O_8)性能稳定、容量高,最具应用潜力^[1-12]。研究表明,适量的离子掺杂能够提高 LiV_3O_8 材料的导电性或循环过程中的结构稳定性^[13-20],提高其电化学性能。本研究采用溶胶-凝胶法在较低温度下制备出非化学计量镍(Ni)掺杂的钒酸镍锂($\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8$)材料,并以其作为水系锂离子电池的负极,提高电池的循环稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

偏钒酸铵、氢氧化锂、硫酸镍、硝酸锂,均为分析纯,天津市光复精细化工研究所;柠檬酸(分析纯),天津市致远化学试剂有限公司;氨水(分析纯),天津市百世化工有限公司。

电子天平(FA1104N型),上海精密科学仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司;高温箱式电阻炉(SX2-2.5-10型),鞍山市科翔仪器仪表有限公司;集热式恒温磁力搅拌器(DF-101S型),郑州长城科工贸有限公司;压片机(DY-30型),天津市科器高新技术公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM, S4800型),日本日立株式会社;X射线衍射仪(XRD, D/MAX2500PC型),日本理学株式会社;电池充放电测试系统(LAND-CT2001A型),武汉市金诺电子有限公司;电化学工作站(IM6e型),德国ZAHNER公司;电化学工作站(CHI660C型),上海辰华仪器有限公司。

1.2 样品的制备

采用电子天平(FA1104N型,上海精密科学仪器有限公司)按 Li:V 摩尔配合比为 1:3、Li(在样品中的用量):Ni 的摩尔配合比为 1:5%、1:10%、1:15% 准确称取氢氧化锂、硫酸镍与偏钒酸铵药品,在烧杯中使其与去离子水混合,采用集热式恒温磁力搅拌器(DF-101S型,郑州长城科工贸有限公司)80℃ 恒温加热,以柠檬酸溶液为螯合剂,氨水调节 pH 为中性,反应约 6h,逐渐生成深蓝色溶胶及凝胶。采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)烘干。以烘干后的干凝胶为前驱体,采用高温箱式电阻炉(SX2-2.5-10型,鞍山市科翔仪器仪表有限公司)380℃ 焙烧 48h,冷却至室温,制得目标产物 LiNi_xVO_8 材料。

扣式电池组装。将电极活性物质、乙炔黑导电剂和聚四氟乙烯(PTFE)粘结剂按质量配合比 8:1:1 混合,制成薄片。采用压片机(DY-30型,天津市科器高新技术公司)在 0.6MPa 条件下将其压在不锈钢

钢网集流体上制成极片。以 5mol/L 的硝酸锂溶液为电解液,玻璃纤维膜为隔膜,组装成扣式钒酸镍锂/锰酸锂($\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$)电池。

1.3 样品的测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, S4800型,日本日立株式会社)观察材料的粒径和形貌。采用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX2500PC 型,日本理学株式会社)对样品的相组成及结构进行测试,管压 40kV,管流 100mA, $\text{CuK}\alpha$ 靶, $\lambda = 0.15418\text{nm}$,扫描步长为 0.02°,扫描范围 10~80°。

采用电化学工作站(IM6e型,德国ZAHNER公司)对充放电过程中的扣式电池进行阻抗测试,测试频率 $10^6 \sim 100\text{Hz}$,微扰电压为 5mV。采用三电极体系,以待测电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为对电极,采用电化学工作站(CHI660C型,上海辰华仪器有限公司)对负极片进行循环伏安测试,扫描电势范围为 -800 ~ 800mV。

采用电池充放电测试系统(LAND-CT2001A型,武汉市金诺电子有限公司)对样品进行充放电循环性能测试。测试采用恒流-恒压充电,恒流放电制度,0.2C 倍率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,在 Ni 掺杂量为 5% 条件下, LiNi_xVO_8 谱线上的三强峰与 LiV_3O_8 基本一致,可见微小的钒酸亚镍(NiV_3O_8)杂峰。而在 Ni 掺杂量达到 10% 条件下,其谱线与 LiV_3O_8 的谱线产生了较大区别, NiV_3O_8 特征峰较为明显,而在 Ni 的掺杂量达到 15% 条件下, NiV_3O_8 相衍射峰强度超过 LiV_3O_8 相,成为主相,因此 Ni 的掺杂对 LiNi_xVO_8 的结构与组成造成了明显的影响。

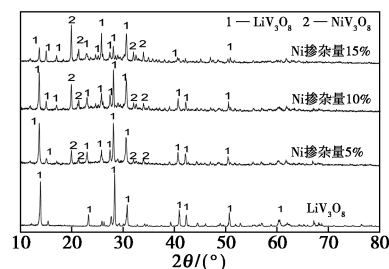


图1 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 材料的 XRD 谱图

2.2 FESEM 分析

$\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 的 FESEM 图见图 2。从图可以看

出,得到的产物基本上没有团聚现象,材料形貌均匀且粒径较小,表面形貌为片状,其长度 700~800nm,宽度 400~500nm。这种形貌一方面有利于提高电极内活性材料的比表面积,增大电解液与电极材料间的锂离子传输界面,另一方面小粒径使锂离子传输距离缩短,这有利于锂离子向材料内部的扩散,从而有利于其发挥良好的电化学性能。

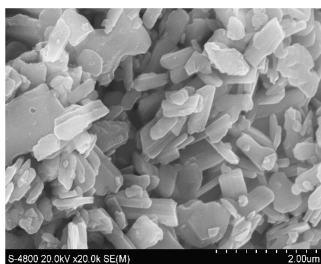


图 2 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 材料的 FESEM 图

2.3 电化学性能分析

2.3.1 首次充放电性能分析

在 Ni 的掺杂量为 5%, 0.2C 倍率条件下, $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的首次循环充放电曲线见图 3。从图可以看出,在 Ni 掺杂量为 5%, 0.2C 倍率条件下, $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池首次充放电曲线均有 2 个充放电平台,对应材料 2 次电化学脱(嵌)锂反应,结合 XRD 谱图分析可知,在 Ni 掺杂量为 5% 条件下 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 材料的主相为 LiV_3O_8 相,所以充放电曲线上只有 2 个代表 LiV_3O_8 充放电反应的平台,平台 1、平台 2 对应 LiV_3O_8 的反应。

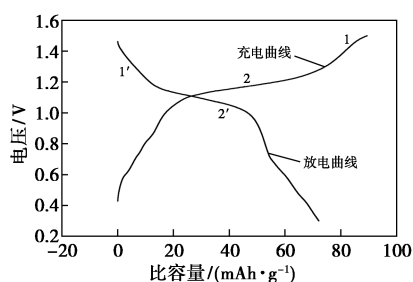


图 3 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的首次循环充放电曲线图

2.3.2 循环性能分析

$\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的 50 次循环性能曲线见图 4。从图可以看出,采用 Ni 掺杂材料制得的 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池其比容量均比无掺杂的高且衰减比较慢。其中 Ni 的掺杂量为 5% 条件下, $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的比容量最高,首次放电比容量为 93.1mAh/g, 50 次循环后比容量保持 70.2mAh/g。可见适量的 Ni 掺杂可以提高材料的

比容量和循环性能。

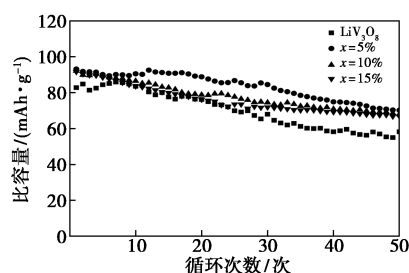


图 4 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的循环性能曲线图

2.3.3 循环伏安分析

在 0.2mV/s 扫描速率条件下, $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的循环伏安曲线见图 5。从图可以看出,在 0.2mV/s 扫描速率, Ni 掺杂量为 5% 条件下, $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的循环伏安谱图形状与 LiV_3O_8 基本相似,存在两对准可逆的氧化峰(见图中谱线 1 和谱线 2)与还原峰(见图中谱线 1'、谱线 2'),对应两次脱(嵌)锂过程,与 XRD 和充放电测试结果吻合。

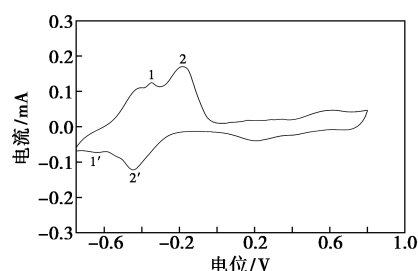


图 5 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的循环伏安谱图

2.3.4 循环后交流阻抗分析

采用 Zsimpwin 软件对 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池经过 1 次和 50 次循环后的交流阻抗谱图进行拟合分析,其对应的谱图和等效电路见图 6。从图可以看出,在 Ni 掺杂量为 5% 条件下, $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池经过 1 次和 50 次循环后的交流阻抗在高频区表现为一个半圆弧,在低频区接近一条斜线。由于电解液电导率高,阻抗谱图的高频区起点均接近零,表明锂离子在水溶液中的迁移阻抗(R_s)极小;高频区的半圆弧反映了双电层间的电荷转移过程,电极与电解液双电层间的容抗为 CPE,锂离子在双电层间的电荷转移阻抗为 R_{ct} ;斜线部分代表锂离子在材料中扩散的 Warburg 阻抗。对比第 1 次循环与第 50 次循环后两组谱线可知,电荷转移阻抗增幅很小,表明 50 次循环后 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池结构稳定,循环性能最佳。因此,适量掺杂非化学计量的 Ni 可以提高 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$

LiMn_2O_4 电池的比容量和循环稳定性,但 Ni 掺杂量不宜超过 5%。

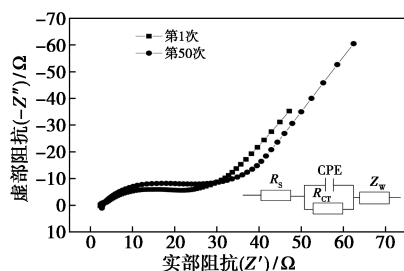


图6 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池经过1次和50次循环后的交流阻抗谱图

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备出非化学计量 Ni 掺杂的 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 材料作为水系锂离子电池负极材料。材料形貌均匀,呈薄片状,其长度 700~800nm,宽度 400~500nm。制得的 $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池具有较好的电化学性能,在 Ni 掺杂量为 5% 条件下, $\text{LiNi}_x\text{V}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的电化学性能最佳,首次放电比容量为 93.1mAh/g,50 次循环后放电比容量仍保持 70.2mAh/g,适量的掺杂 Ni 可以改善电池的比容量和循环稳定性。

参考文献

- [1] Zhang S, Li Y, Wu C, et al. Novel flowerlike metastable vanadium dioxide (B) micronanostructures: facile synthesis and application in aqueous lithium ion batteries [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(33): 15058-15067.
- [2] Li Z, Tang J, Yang J, et al. A porous vanadium pentoxide material and its electrochemical properties in aqueous electrolyte [J]. Functional Materials Letters, 2011, 4(1): 61-64.
- [3] Liu L, Tian F, Meng Z, et al. Aqueous rechargeable lithium battery based on polyaniline and LiMn_2O_4 with good cycling performance [J]. Electrochimica Acta, 2012, 70: 360-364.
- [4] Wang H, Huang K, Zeng Y, et al. Electrochemical properties of TiP_2O_7 and $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(9): 3280-3285.
- [5] Liu X, Saito T, Takayuki D, et al. Electrochemical properties of rechargeable aqueous lithium ion batteries with an olivine-type cathode and a nasicon-type anode [J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 706-710.
- [6] Wessells C, Huggins R A, Cui Y. Recent results on aqueous electrolyte cells [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(5): 2884-2888.
- [7] Yang G, Hou W, Sun Z. A novel inorganic-organic polymer electrolyte with a high conductivity: insertion of poly(ethylene) oxide into LiV_3O_8 in one step [J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15: 1369-1374.
- [8] 宋维相, 袁安保, 赵俊液. 相法制备的 LiV_3O_8 的电化学性能 [J]. 电池, 2005, 35(2): 91-92.
- [9] Heli H, Yadegari H, Jabbari A. Low-temperature synthesis of LiV_3O_8 , nanosheets as an anode material with high power density for aqueous lithium-ion batteries [J]. Materials Chemistry & Physics, 2011, 126(3): 476-479.
- [10] Heli H, Yadegari H, Jabbari A. Investigation of the lithium intercalation behavior of nanosheets of LiV_3O_8 in an aqueous solution [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(21): 10889-10897.
- [11] Yadegari H, Jabbari A, Heli Hossein. An aqueous rechargeable lithium-ion battery based on LiCoO_2 nanoparticles cathode and LiV_3O_8 nanosheets anode [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(1): 227-234.
- [12] Ming Z, Jiao L, Yuan H, et al. Study on the silicon doped lithium tri-vanadate as cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 2007, 178(5/6): 387-391.
- [13] 司玉昌, 焦丽芳, 李海霞, 等. 铜掺杂对 LiV_3O_8 性能的影响研究 [J]. 南开大学学报(自然科学版), 2008, 41(5): 70-73.
- [14] 鲁道荣, 李枝贤. 铜掺杂对正极材料 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的结构及性能的影响 [J]. 电源技术, 2010, 34(4): 363-366.
- [15] Wu Z J, Zhou Y. Effect of Ce-doping on the structure and electrochemical performance of lithium tri-vanadate prepared by a citrate sol-gel method [J]. Journal of Power Sources, 2012, 199: 300-307.
- [16] Liang S, Zhou J, Fang G, et al. $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{Ag}$ composite nanobelts with enhanced performance as cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 583(3): 351-356.
- [17] Sun J, Jiao L, Yuan H, et al. Preparation and electrochemical performance of $\text{Ag}_x\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$ [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 472(1): 363-366.
- [18] Ren X, Hu S, Shi C, et al. Preparation and electrochemical properties of Zr-doped LiV_3O_8 cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(6): 2135-2141.
- [19] 韦硕硕. 锂离子电池钒系正极材料的合成及改性研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学化学工程与材料学院, 2012.
- [20] Sun D, Jin G, Wang H, et al. $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5/\text{LiV}_3\text{O}_8$ nanoflakes with significantly improved electrochemical performance for Li-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(21): 8009-8016.

收稿日期: 2018-03-19

修稿日期: 2019-06-21