

水相锌二次电池正极材料 V_2O_5/C 的电化学性能研究

陶斌武 刘建华 李松梅 赵亮

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要 采用溶胶-凝胶法合成了一种 V_2O_5/C 复合材料. 扫描电镜(SEM)和红外光谱(FTIR)分析表明, 这是一种外层 V_2O_5 胶体包覆内层乙炔分子的多孔复合材料. 以 V_2O_5/C 作正极, 锌片为负极, $Zn(ClO_4)_2$ 溶液为电解质组成水相锌二次电池, 采用循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS)等方法研究发现: V_2O_5/C 质量比为 1:1 时电极具有最好的电化学性能, 电池开路电压达 1.64 V; Zn^{2+} 能分别在 1.01 V 和 1.26 V 处分步嵌入 V_2O_5/C 结构中 A、B 两种位置, 其嵌入电流密度峰值最高可达 $70 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且具有较好的循环充放电性能; 在一定放电深度下, V_2O_5/C 电极反应速率受 Zn^{2+} 的扩散过程控制.

关键词: 锌二次电池, 正极材料, V_2O_5 , 嵌入, 电化学性能

中图分类号: TG174, O646

V_2O_5 是一种层状结构的金属氧化物, 近年来已成为二次电池研究的热点之一, 尤其是由 V_2O_5 制备的锂离子二次电池正极材料, 具有高电压、大比容量、高循环性能、资源丰富等优点^[1-5]. 锌是使用最早、最广泛的一种负极材料, 具有比能量高、价格低廉、资源丰富等特点. 由于锌的离子半径(0.074 nm)只比锂的离子半径(0.068 nm)稍大, 且外层 3d 电子使之具有较大的变形性, 因而锌离子也具备在 V_2O_5 晶格中进行嵌入/脱出的条件^[6]. 周家宏等人^[7-8]的研究证实了 V_2O_5 作为正极材料组成锌二次电池的可能性, 并对有机介质和水相中 Zn/V_2O_5 二次电池进行了初步的探索性研究.

我国是钒和锌资源大国, 但目前相关的开发和利用水平都不高. 因此, 充分发挥我国钒和锌资源丰富的优势, 使之转化为能源优势具有重要意义. 此外, 从降低电池成本、提高电池的安全性等角度出发, 研究 V_2O_5 正极材料的水相锌二次电池具有重要的理论和实际意义.

为了寻找更好的 V_2O_5 正极, 提高水相 Zn/V_2O_5 二次电池的性能, 本文采用溶胶-凝胶法合成了一种 V_2O_5/C 复合材料, 并用 SEM 和 FTIR 等方法进行了表征. 采用 CV 和 EIS 等手段研究了该材料作为水相锌二次电池正极的电化学性能, 结果显示, V_2O_5/C 复合材料具有良好的研究和开发前景.

1 实验部分

1.1 V_2O_5/C 复合材料的合成及表征

取一定量金属钒粉末(Aldrich, 纯度 99.98%, 粒径 300 目)与过量 H_2O_2 ($w = 30\%$) 混合、反应, 得到红棕色溶胶. 向该溶胶中加入等体积的去离子水和丙酮进行稀释, 搅匀后按 $V_2O_5:C$ 不同质量比加入乙炔黑(粒径约 60 nm), 充分混合后得到均匀的 V_2O_5/C 复合材料悬浊液. 其中, 乙炔黑作为碳源, 丙酮作为分散剂.

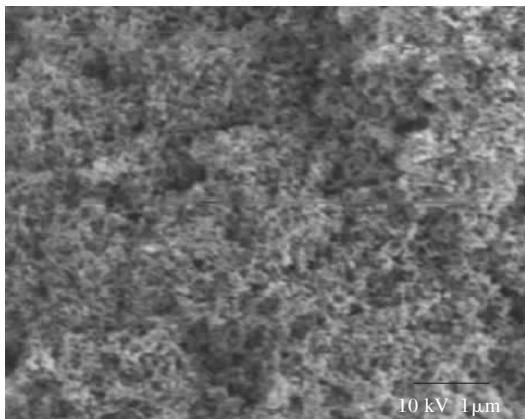
采用 S-530 型扫描电镜(HITACHI, 日本)观察 V_2O_5/C 复合材料的微观形貌, 用 AVATAR360 傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet, 美国)对其结构进行红外光谱分析.

1.2 电池的组装

采用镍网作集流体, 将合成的 V_2O_5/C 悬浊液涂布到镍网(平均孔径约 20 μm)上, 压成极片, 然后在真空干燥箱中 120 $^\circ\text{C}$ 下烘干 4 h, 用作电池的正极.

取过量的 ZnO 与 $HClO_4$ ($w = 70\% \sim 72\%$) 充分混合, 反应完全后滤去过量的 ZnO , 将滤液配制成 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $Zn(ClO_4)_2$ 溶液. 然后加入过量的 V_2O_5 粉末, 得到饱和了 V_2O_5 的 $Zn(ClO_4)_2$ 溶液, 用作电池的电解液.

电池的负极为纯锌片(99.99%).

图1 V_2O_5/C 复合材料颗粒的 SEM 照片Fig. 1 SEM photograph of V_2O_5/C composite particles

1.3 电化学性能测试

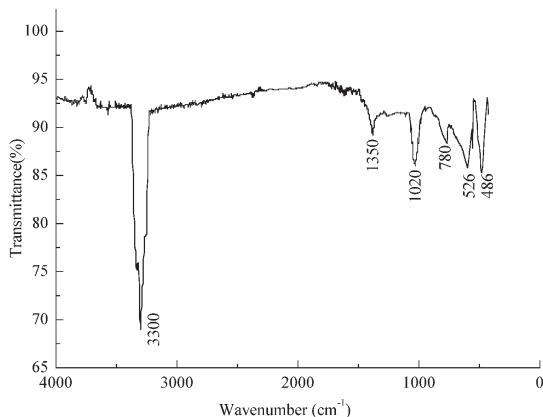
采用三电极体系, 电池的正极作为工作电极, 负极接辅助电极, Zn/Zn^{2+} 电极用作参比电极. 循环伏安实验在 Model 263 型恒电位仪 (EG&G, 美国) 上进行. 电化学阻抗测试在 CHI660A 电化学工作站上进行, 扰动信号幅值为 ± 5 mV, 频率范围为 0.01 ~ 100 kHz. 本文涉及的所有电位值均对应于 Zn/Zn^{2+} 电极电位. 所有实验均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 V_2O_5/C 复合材料的结构特征

图 1 为 V_2O_5/C 复合材料的扫描电镜照片. 可见这是一种多孔结构的复合材料, 粒径和孔洞的尺寸与分布都比较均匀, 其平均尺寸在 100 nm 左右.

图 2 是 V_2O_5/C 复合材料的红外光谱谱图. 分析可知, 1020 cm^{-1} 附近的吸收峰是 $V=O$ 双键伸缩振动引起的, 780 cm^{-1} 和 526 cm^{-1} 的吸收峰分别对

图2 V_2O_5/C 复合材料颗粒的 FTIR 红外光谱图Fig. 2 FTIR spectrum of V_2O_5/C composite particles表 1 不同比例 V_2O_5/C 正极材料组成的电池开路电压Table 1 Open circuit voltage (E_{ocv}) of batteries with different mass ratios of V_2O_5/C at cathode

V_2O_5/C	2: 1	1: 1	1: 2
E_{ocv}/V (vs Zn/Zn^{2+})	1.52	1.64	1.46

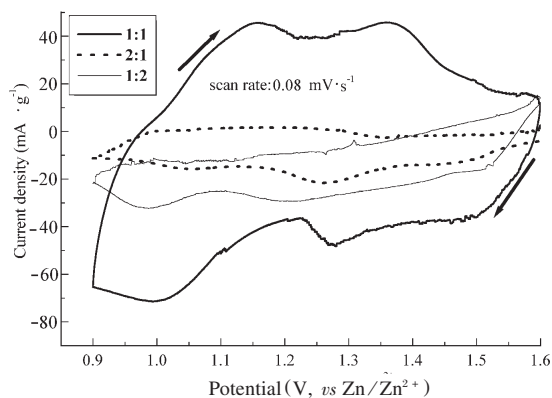
应 $V-O-V$ 桥氧键的不对称伸缩和对称伸缩振动; 486 cm^{-1} 吸收峰是 $V=O$ 双键弯曲振动引起的; 而 3300 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} 附近的吸收峰是炔氢键的特征峰. 可见, 红外光谱中出现了 V_2O_5 和乙炔黑的特征吸收峰, 但略微有些偏移, 这说明该材料确实是由 V_2O_5 和乙炔黑 (C) 复合而成的.

Hibino^[1] 和 Imamura^[10] 等人研究发现, 该合成产物是一种由高度分散颗粒形成的多孔复合材料, 其中颗粒内层为乙炔分子, 外层由 V_2O_5 胶体包覆, 形成复合状态.

2.2 V_2O_5/C 复合材料的电化学性能

用不同比例 V_2O_5/C 的复合材料作为正极组成水相锌二次电池, 测得电池的开路电压见表 1. 采用普通 V_2O_5 粉末组成水相锌二次电池的开路电压为 1.4 V 左右^[6], 与此相比, 本文 V_2O_5/C 复合材料作正极的电池开路电压有较大幅度的提高, 特别是当 V_2O_5/C 的质量比为 1:1 时, 开路电压最高, 可达 1.64 V.

图 3 为不同比例 V_2O_5/C 复合材料作为水相锌二次电池正极的循环伏安曲线. 由图可见, 复合材料的组成比例对 Zn/V_2O_5 水相二次电池的循环伏安性能影响较大. 当 V_2O_5/C 分别为 2:1 和 1:2 时, 嵌入峰和脱出峰电流都很小; 而 V_2O_5/C 的质量比为 1:1 时, 出现了两对明显的嵌入/脱出峰电流, 对应的嵌入峰位置分别为 1.01 V 和 1.26 V, 脱出

图3 不同比例的 V_2O_5/C 电极的循环伏安曲线Fig. 3 Cyclic voltammograms for composite electrodes with different mass ratios of V_2O_5/C

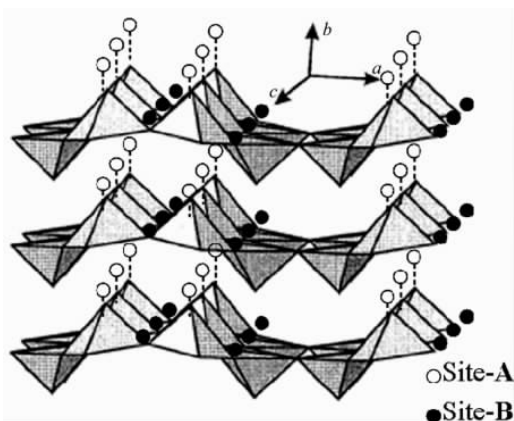


图4 阳离子在 V_2O_5 凝胶结构中的嵌入位置示意图
Fig. 4 Schematics of insertion sites in V_2O_5 gel structure

峰位置分别为 1.17 V 和 1.36 V.

经理想简化后, V_2O_5 可以看作一种类似 TiS_2 的层状结构: V 原子与 5 个氧原子形成畸变的正棱锥配合, 然后与第 6 个氧原子形成弱 V-O 作用, 构成锯齿层状排列结构, 如图 4 所示, 其中最长的 V-O 键与 ac 平面垂直. 这种层状结构允许小阳离子嵌入到层间, 且仅引起层间距的增加而不会对层内 V-O 键产生大的影响, 形成嵌入化合物. 通过对 Li^+ 、 Mg^{2+} 在 V_2O_5 正极材料中的嵌入行为研究, Hibino^[11] 和 Imamura^[10] 等人发现层状 V_2O_5 结构中存在 A、B 两种不同的空间位置, 可供 Li^+ 、 Mg^{2+} 等离子进行分步嵌入, 并且对应不同的嵌入电位. 如图 4 所示, 位置 A 位于由同一层的 O 原子围成的正方形中心附近, 为层内嵌入; 位置 B 位于正棱锥顶点 O 原子的正上方, 为层间嵌入.

从图 3 看出, 与 Mg^{2+} 在 V_2O_5 正极材料中的嵌入/脱出的行为非常相似^[10], Zn^{2+} 在 V_2O_5 材料中的

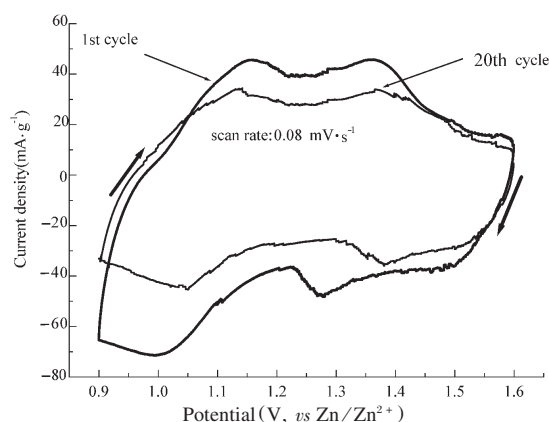


图5 V_2O_5/C 电极的循环充放电性能曲线
Fig. 5 Cycling performance of composite electrodes

伏安曲线也出现了两对嵌入/脱出峰. 由此可见, Zn^{2+} 在 V_2O_5/C 复合材料中的嵌入也按 A、B 两种位置分步进行, 即, Zn^{2+} 在第一个峰值 1.26 V 附近嵌入位置 A, 在第二个峰 1.01 V 处嵌入位置 B. 比较嵌入位置的电流密度峰值可知, Zn^{2+} 嵌入位置 B 的电流密度峰值约 $70 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 比嵌入位置 A 的约 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 大得多, 可见在 V_2O_5/C 复合材料中, Zn^{2+} 的层间嵌入比层内嵌入更容易、嵌入量更大. 同时与普通 V_2O_5 粉末和导电乙炔黑混合的电极相比^[6], Zn^{2+} 在 V_2O_5/C 复合材料电极中的嵌入电流密度峰值提高了 3 倍多(最高达 $70 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$); 另外, 从图 3 中两对嵌入/脱出峰对应位置可以看出, V_2O_5/C 复合材料电极具有较好的电化学可逆性, 这说明 Zn^{2+} 的嵌入/脱出过程不会对材料的基本结构产生破坏.

以上比较了不同质量比 V_2O_5/C 复合材料电极的循环伏安性能和组成电池的开路电压, 发现 1:1 的 V_2O_5/C 复合材料具有最好的性能. 图 5 是 V_2O_5/C 为 1:1 复合材料正极的循环充放电性能曲线. 可以看出, 循环达到 20 个周期后, 嵌入/脱出的峰位置有所偏离, 但伏安曲线的形状变化不大, 表明该电极在该条件下保持了基本结构不变. 同时发现, 循环 20 个周期后, 嵌入和脱出的峰电流密度都有所下降, 但幅度不是很大, 可见该复合材料具有较好的循环性能, 但仍待改善.

为进一步研究 Zn^{2+} 在 V_2O_5/C 材料中嵌入行为, 本文还测定了该比例复合材料电极的电化学阻抗图谱(EIS). 在开路电压下, 测定经循环 3 个周期后复合材料电极的电化学阻抗图谱, 结果如图 6 所示.

图 6 中高频端与实轴的交点值反映了电池的欧

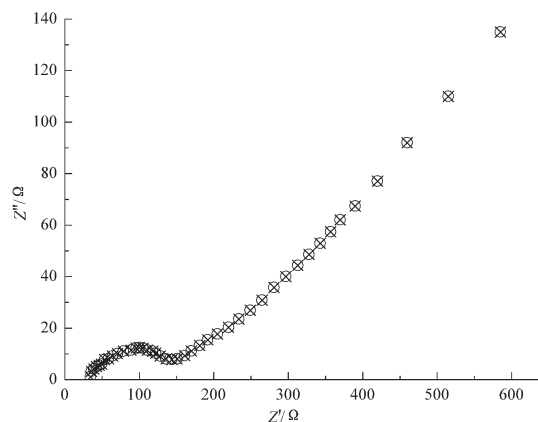


图6 V_2O_5/C 复合材料电极的电化学阻抗图谱
Fig. 6 The EIS of the composite electrode

姆电阻, 约为 30Ω ; 高频区是一半圆弧, 应归因于 V_2O_5/C 电极的双电层电容和 Zn^{2+} 在 V_2O_5/C 材料中嵌入的传递电阻, 其值较小, 说明电极的电化学过程能够较顺利地进行; 低频区为一与实轴约成 45° 夹角的直线, 这是液相传质过程为电极过程控制步骤的显著特点. 可见, 在经 3 个周期的充放电循环后, V_2O_5/C 电极的电化学反应速率仍然较快, 电极过程受溶液中 Zn^{2+} 的扩散控制, 说明 Zn^{2+} 在 V_2O_5/C 复合材料电极中的嵌入速率较快, 这和循环伏安曲线显示的高嵌入/脱出电流是一致的.

2.3 Zn^{2+} 在 V_2O_5/C 复合材料中的传递过程

研究认为^[3], 在水相 Zn/V_2O_5 二次电池中, 正极发生如下嵌入、脱出过程: 放电时, 锌负极溶解产生 Zn^{2+} 进入 $Zn(ClO_4)_2$ 溶液, 然后 Zn^{2+} 分步骤嵌入正极 V_2O_5 层状结构中 A、B 两种位置, 此时正极处于富锌态; 充电时正好相反, Zn^{2+} 从 V_2O_5/C 材料中逐步脱出, 经过电解质溶液到负极, 负极处于富锌态.

研究表明, 正极活性材料的结构和形貌对离子的嵌入/脱出行为具有重要影响. Zn^{2+} 在 V_2O_5/C 电极的嵌入/脱出速率明显比在普通 V_2O_5 材料电极中的速率快, 并且具有良好的可逆性, 这是由该复合材料的结构特点决定的. 由于在合成过程中加入表面活性剂丙酮, V_2O_5 胶体被高度分散, 然后通过与乙炔黑复合得到的 V_2O_5/C 是一种高孔隙率结构的复合材料. 其中, 被 V_2O_5 胶体层包覆的乙炔黑既起到导电作用, 同时也大大提高材料的孔隙率, 给 Zn^{2+} 扩散提供了更多更短的途径, 使其嵌入和脱出行为更容易进行.

这种多孔结构一方面使 V_2O_5 胶体的粒径减小, 比表面积增加, 从而使活性物质的反应速率和利用率大大增加; 另一方面也增加了 V_2O_5 胶体结构中可供 Zn^{2+} 嵌入的有效位置, 促进了电解质溶液充分渗透进孔洞之中, 从而明显地降低离子嵌入的行程, 缩短了扩散时间. 因此, 这种 V_2O_5/C 复合材料突破了传统 V_2O_5 材料的结构和特性, 是一种高速嵌入的

正极材料, 具有良好研究和应用前景.

3 结论

(1) 将金属钒粉末与 H_2O_2 反应后与乙炔黑混合, 合成了一种 V_2O_5/C 复合多孔结构材料, 该材料是一种外层 V_2O_5 胶体包覆内层乙炔黑的复合材料.

(2) 采用不同比例 V_2O_5/C 材料组成水相锌二次电池, 发现质量比为 1:1 时具有最好的电化学性能, 电池开路电压可达 1.64 V.

(3) Zn^{2+} 能分别在 1.01 V 和 1.26 V 处分步嵌入 V_2O_5/C 电极中的 A、B 两种位置, 嵌入电流密度峰值最高达 $70 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 大大高于在普通 V_2O_5 电极中的嵌入速率.

(4) 充放电性能测试表明, 该 V_2O_5/C 材料具有较好的循环性能; 在一定放电深度下, 离子嵌入、脱出的反应过程受 Zn^{2+} 的扩散过程控制.

References

- Hibino, M.; Ugaji, M.; Kishimoto, A.; Kudo, T. *Solid State Ionics*, **1995**, *79*: 239
- Shkover, V.; Haibach, T.; Ried, F.; Nesper, R.; Novak, P. *J. Solid State Chem.*, **1996**, *123*: 317
- Zheng, C. M.; Zhang, X. M. *J. Solid State Chem.*, **2001**, *159*: 181
- Takashi, W.; Yuji, I.; Takashi, O.; Hibino, M.; Maiko, H.; Keiji, S.; Kudo, T. *Solid State Ionics*, **2002**, *151*: 313
- Suzuki, S.; Hibino, M.; Miyayama, M. *J. Power Sources*, **2003**, *124*: 513
- Zhou, J. H.; Xue, K. H.; Pan, G. P. *Electrochemistry*, **1998**, *4*(2): 170 [周家宏, 薛宽宏, 潘谷平. 电化学 (*Dianhuaxue*), **1998**, *4*(2): 170]
- Zhou, J. H.; Xue, K. H.; Sun, D. M.; Xu, S. M. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2000**, *16*(5): 454 [周家宏, 薛宽宏, 孙冬梅, 徐士民. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, *16*(5): 454]
- Zhou, J. H.; Xue, K. H.; Sun, D. M.; Kong, J. L. *Battery*, **1999**, *29*(4): 154 [周家宏, 薛宽宏, 孙冬梅, 孔景临. 电池 (*Dianchi*), **1999**, *29*(4): 154]
- Anaissi, F. J.; Engelmann, F. M.; Araki, K.; Toma, H. E. *Solid State Science*, **2003**, *5*: 621
- Imamura, D.; Miyayama, M. *Solid State Ionics*, **2003**, *161*: 173

Electrochemical Properties of a V_2O_5/C Composite in Aqueous Solution Used for Zinc Secondary Battery

TAO, Bin-Wu LIU, Jian-Hua LI, Song-Mei ZHAO, Liang

(*School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083*)

Abstract A composite of vanadium pentoxide/carbon was prepared by sol-gel method. By using scanning electronic microscopy (SEM) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), it was found that the composite was composed of porous particles. Inner part of the composite was carbon particles which covered by an outer layer of vanadium pentoxide sol. The electrochemical properties of the composite as cathode material in aqueous solution for zinc secondary battery were studied by using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). When the mass ratio of V_2O_5/C was 1: 1, the composite electrode showed good electrochemical properties: open circuit potential of its battery reached 1.64 V; zinc ions were reversibly intercalated into the composite electrode in site A at 1.26 V and site B at 1.01 V, with a highest intercalation rate $70 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; cycling performance of the composite electrode was quite good in a test of 20 charge-discharge cycles. The reaction process of V_2O_5/C composite electrode was controlled by the diffusion rate of zinc ions in V_2O_5 .

Keywords: Zinc secondary battery, Cathode material, Vanadium pentoxide, Intercalation, Electrochemical properties