

MoO₃/SiO₂ 复合正极材料的制备及电化学性能研究

崔 萍* 梁 英 孙永林

(湖北文理学院化学工程与食品科学学院, 襄阳 441053)

摘要: 本文通过化学沉淀-热处理方法制备了 MoO₃ 正极材料, 并通过正硅酸乙酯(TEOS)的水解在 MoO₃ 的表面包覆 SiO₂ 得到 MoO₃/SiO₂ 复合正极材料 [$w_{\text{SiO}_2}/w_{\text{MoO}_3}=8\%$], 对制备材料的结构和电化学性能进行了表征。结果表明, 得到的 MoO₃ 为纯的正交相结构, 片状 MoO₃ 的粒径大小约 200~500 nm, 厚度约 50 nm。片状颗粒倾向于堆积在一起形成层状结构。在 MoO₃ 的表面包覆了一层无定形的 SiO₂。在电压范围 1.5~4.0 V 的条件下, 以 0.1C 倍率进行恒电流充放电测试, MoO₃/SiO₂ 样品的首次放电容量为 332.7 mAh·g⁻¹, 库仑效率 87.6%。循环 20 次后, 放电容量降为 277.7 mAh·g⁻¹。SiO₂ 的包覆降低了 MoO₃ 正极材料的初始容量, 但循环性能得到了提高。

关键词: 正极材料; 三氧化钼; 表面包覆; 电化学性能

中图分类号: O614.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)09-1861-06

Preparation and Electrochemical Properties of MoO₃/SiO₂ Composite Cathode Material for Lithium-Ion Batteries

CUI Ping* LIANG Ying SUN Yong-Lin

(College of Chemical Engineering and Food Science, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang, Hubei 441053, China)

Abstract: MoO₃ material was prepared by chemical precipitation and heat treatment method, and MoO₃/SiO₂ composite material was also prepared using MoO₃ and Si(OC₂H₅)₄ as the starting materials. The structural and morphological properties of the products were investigated by XRD, FT-IR, SEM and TEM. All the diffraction peaks from the pattern of MoO₃ can be readily indexed to the pure phase of α -MoO₃ with the orthorhombic structure. No peaks from other phases have been detected from the pattern of MoO₃/SiO₂, indicating that SiO₂ presents as amorphous material. The initial discharge capacity of MoO₃/SiO₂ is 332.7 mAh·g⁻¹ and coulombic efficiency is 87.6%. A discharge capacity of 277.7 mAh·g⁻¹ is still obtained after 20 cycles, indicative of the good reversibility of Li⁺ intercalation/deintercalation reaction for MoO₃/SiO₂ electrode material. SiO₂ coating over MoO₃ can reduce the direct contact of electrode material with electrolyte and suppress the dissolution reaction of metal ions in electrode material.

Key words: cathode material; molybdenum trioxide; surface coating; electrochemical property

锂离子电池自 20 世纪 90 年代商品化以来, 发展迅速, 因其具有比能量高、电池工作电压高、工作温度范围宽、循环寿命长、无记忆效应和对环境无害等特点, 已经被广泛应用于军事和民用小型电器中, 如手机、笔记本电脑、照相机、微型摄像机、电动

工具等^[1-2], 是一种很有发展前景的绿色二次电池。锂离子电池正极材料的研究主要集中在锂钴氧化物 LiCoO₂、锂镍氧化物 LiNiO₂、橄榄石结构的 LiFePO₄ 和尖晶石结构的 LiMn₂O₄ 上。目前已商业化的锂离子电池主要采用 LiCoO₂ 作为正极材料, 由于

收稿日期: 2012-04-20。收修改稿日期: 2012-06-05。

湖北省自然科学基金(No.2011CDA066)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: pcui_ccnu@foxmail.com, Tel: 0710-3590609

钴资源日益匮乏,相对价格较高并具有一定的毒性,限制了其进一步的推广应用;LiNiO₂正极材料合成较困难,并且安全性差;LiFePO₄电子导电性差,多通过C的包覆进行改性,但又会降低材料的振实密度;尖晶石结构的LiMn₂O₄放电容量低(约110 mAh·g⁻¹),适用温度范围窄(<55 °C)^[3-8]。因此,寻求新的、性能好的正极材料成为锂离子电池研究者极其关注的问题。

MoO₃为正交层状结构,由共棱、共角的[MoO₆]八面体组成。由于MoO₃的二维层状结构为很多一价或二价离子传输提供了开放的通道,使得其在很多领域得到应用,如气体传感器、电致变色和光致变色器件、润滑剂、锂离子电池等^[9-12]。α-MoO₃中可以可逆地嵌入和脱嵌约1.5单元锂。Reddy等^[13]通过离子交换法制备的MoO₃纳米带放电容量达280 mAh·g⁻¹。但较差的循环性能却限制了其作为锂离子电池正极材料的进一步应用。本文在采用化学沉淀-热处理法合成MoO₃后,对其表面进行SiO₂包覆,拟通过对正极材料进行表面包覆改性,改变电极的表面状态来提高电极材料的循环性能。

1 实验部分

1.1 MoO₃和MoO₃/SiO₂的制备

实验中所用各种试剂均为AR级,实验用水为蒸馏水。称取12 g 钼酸铵用水溶解,在磁力搅拌下逐滴加入36.5%盐酸12 mL,生成白色絮状沉淀。离心沉降洗涤后,放入烘箱中100 °C烘干,将烘干物研磨后放入坩埚,在马弗炉中450 °C煅烧12 h,得到灰白色的MoO₃粉末。称取4 g MoO₃样品加入到100 mL乙醇/水混合溶液中,其中V_{乙醇}:V_水=2:1,将溶液放入恒温水浴锅中边加热边搅拌,将加热温度恒定为60 °C。温度恒定后加入少量稀硝酸使溶液pH值在5.0~5.5之间,将计量的正硅酸乙酯(w_{SiO₂}/w_{MoO₃}=8%)逐滴加入到溶液中,然后维持恒温搅拌5 h,离心洗涤后烘干。将烘干物在马弗炉中450 °C煅烧5 h,得到SiO₂包覆的MoO₃样品。

1.2 结构表征

用Y-2000型X射线衍射仪对MoO₃和MoO₃/SiO₂材料进行物相分析,Cu靶Kα为辐射源,λ=0.154 18 nm,电压30 kV,电流20 mA,衍射角范围10°~80°,步长0.06°·s⁻¹。用Nexus型傅立叶变换红外光谱仪(美国Thermo Nicolet公司)定性分析样品的分子结构特征,使用KBr压片和空气参比方式采

集数据,波数范围400~4 000 cm⁻¹。用JEOL-6700F型扫描电子显微镜和JEM-2100F型场发射高分辨透射电子显微镜观察材料形貌,并以扫描电子显微镜自带系统对样品进行能谱分析。

1.3 材料的电化学性能测试

在常温下,将正极活性材料粉末、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯按质量比80:12:8混合均匀,适当添加二甲基乙酰胺成为粘稠的糊状,经球磨后涂布在20 μm厚的铝箔上,球磨速度为250 r·min⁻¹。晾干后在80 °C下真空干燥10 h制得正极片。将正极片剪成直径12 mm大小的圆片(活性材料的质量约10 mg·cm⁻²),以金属锂片为负极,Celgard 2320为隔膜,采用1 mol·L⁻¹ LiPF₆+EC+DMC(体积比1:1)为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成电池。将电池用PCBT138-8D电池程控测试系统进行充放电性能测试,电压范围为1.5~4.0 V,以0.1C倍率恒电流充放电。用LK2005型电化学工作站进行循环伏安测试,以金属锂片为对电极和参比电极,所制的正极片为工作电极,扫描电压范围为1.5~4.0 V,扫速为0.1 mV·s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 MoO₃和MoO₃/SiO₂样品的结构表征

图1为MoO₃和MoO₃/SiO₂样品的XRD图。MoO₃的图谱中各条衍射峰的位置与标准PDF No. 76-1003完全一致,并且没有出现代表其他相的杂质峰,说明得到的样品为纯的正交MoO₃。将MoO₃和MoO₃/SiO₂样品的XRD图进行对比,从图中可看到,二者的衍射峰的位置完全一致,在MoO₃/SiO₂样品的图上没有新的峰出现,说明在MoO₃的表面包覆的少量SiO₂是无定形的,不足以产生SiO₂的衍

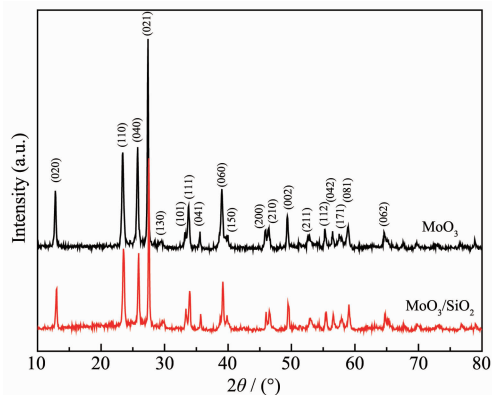


图1 MoO₃和MoO₃/SiO₂样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of MoO₃ and MoO₃/SiO₂ samples

射峰^[14,15]。另外还可看到,包覆 SiO₂ 后,MoO₃ 的各条衍射峰的强度均有所减弱。由衍射数据计算可知,正交 MoO₃ 的晶格参数为 $a=0.395\ 7\ \text{nm}$, $b=1.383\ 6\ \text{nm}$, $c=0.369\ 3\ \text{nm}$, MoO₃/SiO₂ 的晶格参数为 $a=0.395\ 3\ \text{nm}$, $b=1.382\ 5\ \text{nm}$, $c=0.368\ 9\ \text{nm}$ 。晶格参数的变化很小,表明 SiO₂ 的表面包覆并没有影响 MoO₃ 晶体的结构。

图2为 MoO₃ 和 MoO₃/SiO₂ 样品的红外光谱。在 MoO₃ 的谱图上,1 000 cm⁻¹ 附近的峰是由 Mo=O 的伸缩振动所产生的,880 cm⁻¹ 附近的峰是由 Mo-O-

Mo 的伸缩振动所产生的,620 cm⁻¹ 附近的峰则是由 Mo-O-Mo 的弯曲振动所产生的。从 MoO₃/SiO₂ 的红外谱图上可看到,MoO₃ 的主要吸收峰的强度和位置没有变化,只是在 1 100 cm⁻¹ 的吸收峰变得更强,是由 Si-O 的伸缩振动所引起的,在 1 250 cm⁻¹ 处出现了一个新的弱吸收峰,这是由 Si-O 的反对称伸缩振动所产生的^[16-19]。

图3中的 a,b,c 分别为 MoO₃ 和 MoO₃/SiO₂ 样品的 SEM 和高分辨的 TEM 照片。其中标号 a 和 b 的为 MoO₃ 和 MoO₃/SiO₂ 样品的 SEM 照片,标号 c

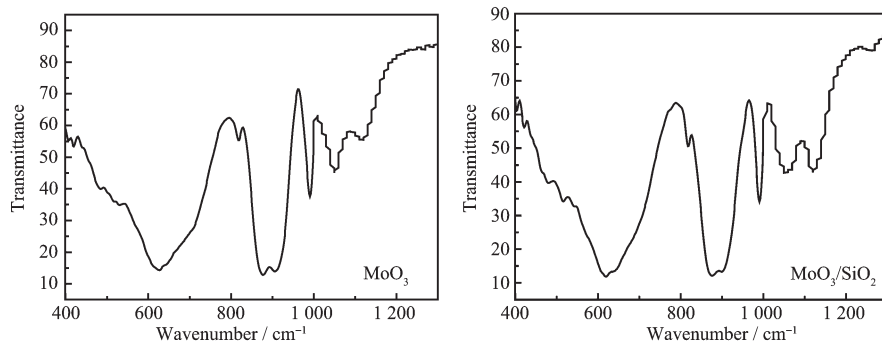


图2 MoO₃ 和 MoO₃/SiO₂ 样品的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of MoO₃ and MoO₃/SiO₂ samples

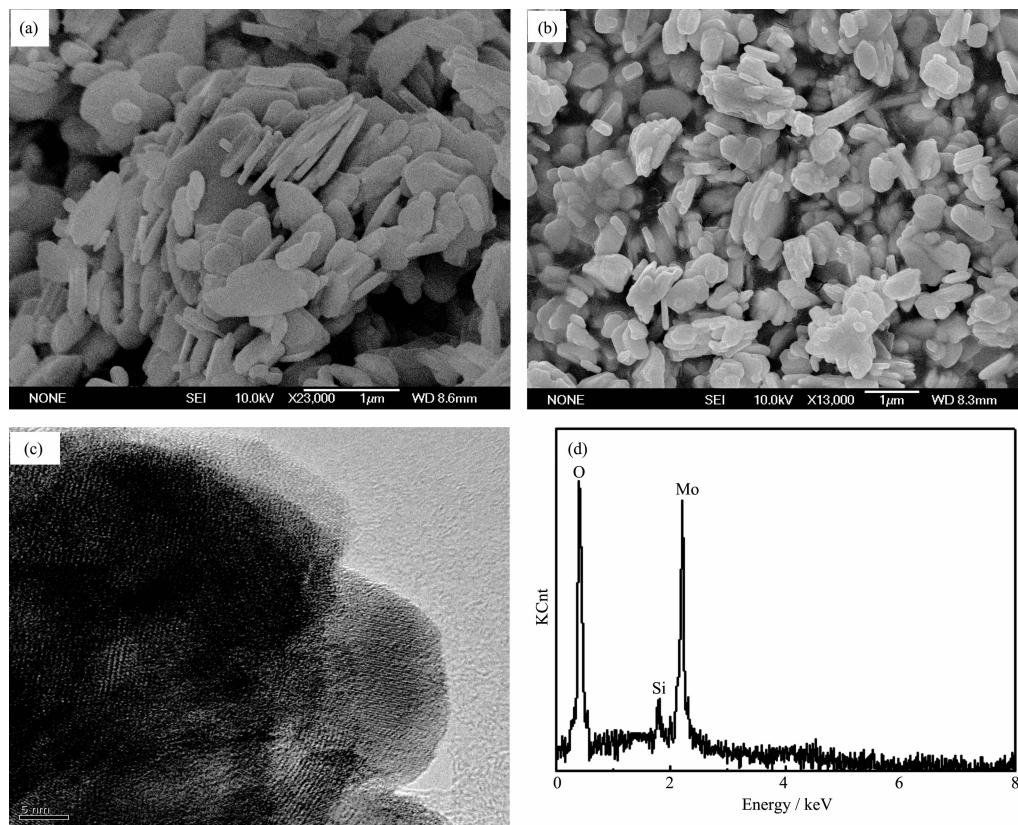


图3 MoO₃ 和 MoO₃/SiO₂ 样品的 SEM、TEM 照片和 EDS 谱图

Fig.3 SEM (a and b), TEM (c) images and energy spectrum (d) of MoO₃ and MoO₃/SiO₂ samples

的是 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 样品的高分辨 TEM 照片。从图 3(a) 中可看到,合成的 MoO_3 为片状颗粒,颗粒尺寸分布不是很均匀,粒径大小约 200~500 nm,厚度约 50 nm。片状颗粒倾向于堆积在一起形成层状结构。从图 3(b)可知,在 MoO_3 的表面包覆 SiO_2 后,片状颗粒的边缘变得不清晰,在颗粒的表面明显有一层包覆物生成。高分辨的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 样品的 TEM 照片进一步表明通过本文的方法确实得到了包覆有 SiO_2 的 MoO_3 正极材料。图 3(d)为复合材料表面的能谱分析,Mo 与 Si 的原子物质的量比为 5.17,与制备时的原子物质的量配比(5.2)相差很小,表明 TEOS 水解的 SiO_2 都包覆到了正极材料的表面。

2.2 MoO_3 和 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 样品的电化学性能分析

图 4 为 MoO_3 和 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 样品的充放电曲线,电流密度为 $0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (以 0.1C 倍率充放电),电压范围 1.5~4.0 V。 MoO_3 的首次放电容量为 $368 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,充电容量为 $313.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库仑效率 85.2%。 MoO_3 中嵌脱锂的反应过程可表述为: $\text{MoO}_3 + x\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{MoO}_3$ 。根据公式 $C = nF / (3.6M_r)$ 可计算每物质的量 MoO_3 中嵌入的锂量^[20],其中 C 为放电容量($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), n 为每物质的量活性材料中嵌入的锂量, F 为法拉第常数, M_r 为活性物质的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。 MoO_3 的首次放电过程嵌锂量为 $1.98\text{Li}^+/\text{MoO}_3$ 。 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 样品的首次放电容量为 $332.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,充电容量为 $291.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库仑效率 87.6%。循环 20 次后,放电容量和充电容量分别为 $277.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $265.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于 SiO_2 为电化学惰性物质,所以当在 MoO_3 的表面包覆 SiO_2 后导致电极材料的容量有所减少。虽然 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 复合物材料的首次充电容量和放电容量都要比 MoO_3 材料的要低,但库仑效率却要高些,说明形成复合物后,电极反应的可逆性要好些。

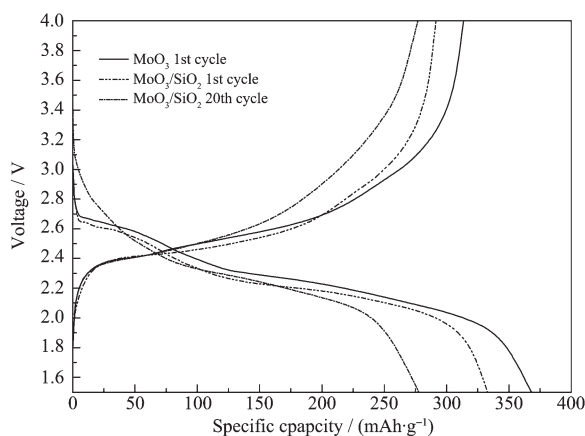


图 4 MoO_3 和 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 样品的充放电曲线

Fig.4 Charge-discharge curves of MoO_3 and $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ samples

为了更清楚地了解电极材料在充放电过程中的脱嵌锂电位特征,可将正极材料与锂片组成电池后进行循环伏安测试。图 5 为 MoO_3 和 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 电极前 2 次的循环伏安测试,扫描范围 1.5~4.0 V,扫速 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从 2 种电极的循环过程可知,首次循环和第二次循环曲线的差别都较大。对 MoO_3 电极,首次循环的还原过程出现了 2 个峰,一个在 2.15 V 位置,一个在 2.6 V 位置,氧化过程有 1 个峰,在 2.6 V 位置。对 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 电极,还原过程的 2 个峰分别在 2.1 V 和 2.55 V,氧化峰在 2.66 V。还原过程出现了 2 个峰,说明进行了 2 个不同的嵌锂过程,2.1 V 左右的峰对应于锂嵌入 $[\text{MoO}_6]$ 八面体层间的过程,2.6 V 左右的峰对应于锂嵌入 $[\text{MoO}_6]$ 八面体层内的过程。在随后的氧化过程只有 1 个峰出现,而且在第二次循环的还原过程 2.6 V 左右的还原峰变得很小,说明电极材料中有不可逆的相变过程发生。据文献报道,嵌入 $[\text{MoO}_6]$ 八面体层之间的锂是可以可逆的脱出的,而嵌入 $[\text{MoO}_6]$ 八面体层内的锂会导致

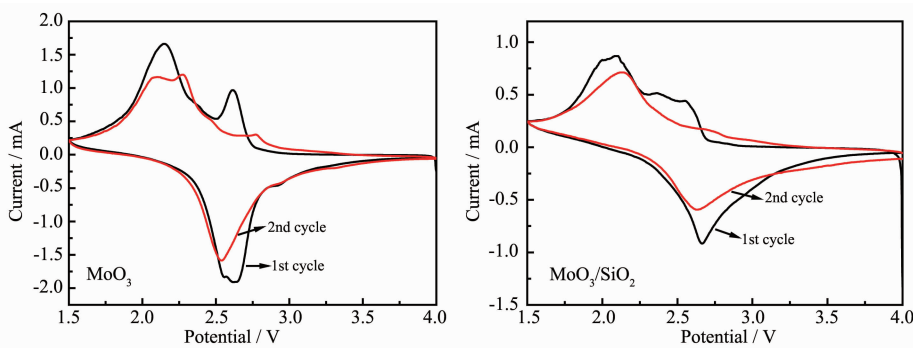
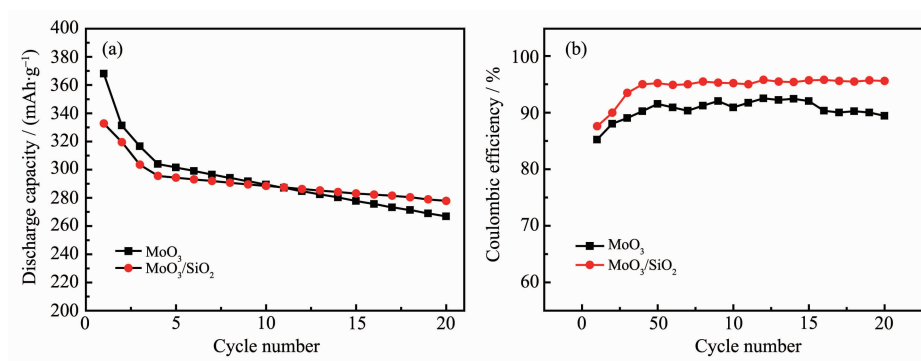


图 5 MoO_3 和 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 电极的循环伏安曲线

Fig.5 CV curves of MoO_3 and $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ cathode materials

图6 MoO_3 和 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 电极的循环性能和库仑效率Fig.6 Cyclic behavior (a) and coulombic efficiencies (b) of MoO_3 and $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ cathode materials

$[\text{MoO}_6]$ 八面体发生畸变,使得嵌入的锂不易脱出,造成不可逆的容量损失^[9,20]。 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 电极的循环伏安曲线与 MoO_3 电极的循环伏安曲线比较相似,随着循环次数增加,还原峰和氧化峰的面积都变小,说明电极的结构都发生了一些不可逆的相变过程,造成容量降低。在 MoO_3 的表面包覆 SiO_2 后,并不能改善 MoO_3 电极材料内部在嵌脱锂过程中的结构变化,所以仍然存在初始循环时的较大的不可逆容量损失。

图6为 MoO_3 和 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 电极的循环性能曲线(a)和库仑效率(b)。 MoO_3 电极的首次放电容量为 $368 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环20次后,放电容量降为 $266.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量衰退为27.5%。 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 电极的首次放电容量为 $332.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环20次后,放电容量降为 $277.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量衰退为16.5%。从图中可看到,两种材料都是在初始的几次循环过程中容量衰退较快,在随后的循环容量衰退就比较缓慢,对应的库仑效率也较高。这主要是因为开始的几次循环中,嵌入电极材料 $[\text{MoO}_6]$ 八面体层内的锂不能可逆地脱出所造成的。虽然在 MoO_3 的表面包覆 SiO_2 后也存在较大的不可逆容量损失,但 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 电极材料的容量衰退速率仍要比 MoO_3 电极材料小很多,这可能是由于电解液中痕量水的存在,导致 LiPF_6 发生分解反应 ($\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POF}_3 + \text{LiF} + 2\text{HF}$)而产生了 HF , HF 可以侵蚀正极材料,生成氧钼根的氟化络合物,引起材料中金属离子的溶解^[21]。表面包覆能减少正极材料与电解液的直接接触,抑制材料中金属离子的溶解,稳定材料的结构。结果证明 SiO_2 的表面包覆可以改善 MoO_3 材料的循环性能。但要从根本上改善 MoO_3 材料的电化学性能,除了表面包覆外,还需对 MoO_3 材料进行掺杂改性,从内在上抑制其在充放电循环过程中发生的结构畸

变。因此对 MoO_3 正极材料的改性研究还需做进一步的研究工作。

3 结论

以钼酸铵和正硅酸乙酯为原料制备了未包覆和包覆 SiO_2 的 MoO_3 正极材料($w_{\text{SiO}_2}/w_{\text{MoO}_3}=8\%$),并对材料的结构和电化学性能进行了研究。XRD 和 SEM 结果表明,得到的 MoO_3 为纯的正交相层状结构,在 MoO_3 的表面包覆了一层无定形的 SiO_2 。在电压范围 $1.5\sim 4.0 \text{ V}$, 0.1C 倍率充放电的条件下, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 样品的首次放电容量为 $332.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,库仑效率87.6%。循环20次后,放电容量降为 $277.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 SiO_2 的包覆降低了 MoO_3 正极材料的初始容量,但循环性能得到了提高。

参考文献:

- [1] ZHONG Sheng-Kui(钟胜奎). Thesis for the Doctorate of Central South University(中南大学博士论文). 2007.
- [2] WU Yu-Ping(吴宇平), YING Jie-Rong(应皆荣), JIANG Chang-Yin(姜长印). Lithium Ion Battery(锂离子二次电池). Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [3] SONG Ji-Mei(宋继梅), HU Nai-Liang(胡乃梁), HU Gang(胡刚), et al. Chemistry(Huaxue Tongbao), 2006,69(8): 615-618
- [4] LIU Xin-Yan(刘欣艳), ZHAO Yu-Juan(赵煜娟), LI Yan(李燕). Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao), 2006, 22(6):1007-1012
- [5] Jang S W, Lee H Y, Lee S J, et al. Mater. Res. Bull., 2003, 38:1-9
- [6] Kalyani P, Kalaiselvi N, Renganathan N G. J. Power Sources, 2003,123:53-57
- [7] Wei Y J, Bumkim M K, Chen G, et al. Mater. Charact., 2008, 59(9):1196-1200
- [8] Oh S H, Jeong W T, Cho W, et al. J. Power Sources, 2005,

- 140**:145-149
- [9] Li W, Cheng F Y, Tao Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**: 119-124
- [10] Tsumura T, Inagaki M. *Solid State Ionics*, **1997**,**104**:183-187
- [11] Wang J, Rose K C, Lieber C M. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**:8405-8411
- [12] Spahr M E, Novak P, Haas O, et al. *J. Power Sources*, **1995**, **54**:346-351
- [13] Reddy C V, Walker E H, Wen C, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**183**:330-333
- [14] LI Chao(李超), FAN Yan-Liang(范彦良), LI Shu-Zhong(李述中), et al. *J. Zhengzhou Univ. Light Ind. (Zhengzhou Qinggongye Xueyuan Xuebao)*, **2006**,**21**(2):10-12
- [15] LOU Zai-Liang(娄载亮), LI Qun-Yan(李群艳), WANG Zhi-Hong(王志宏), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**,**24**(2):345-348
- [16] Miao Y, Lu G, Liu X, et al. *J. Ind. Eng. Chem*, **2010**,**16**:45-50
- [17] Noda T, Suzuki H, Araki H, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **241**:231-235
- [18] Das G, Ferraioli L, Bettotti P, et al. *Thin Solid Films*, **2008**, **516**:6804-6807
- [19] He L N, Hasegawa S. *Thin Solid Films*, **2001**,**384**:195-199
- [20] QI Yan-Yuan(祁琰媛), CHEN Wen(陈文), MAI Li-Qiang(麦立强), et al. *Rare Metals(Xiyou Jinshu)*, **2007**,**31**(1):67-71
- [21] GUO Rui(郭瑞), SHI Peng-Fei(史鹏飞), CHENG Xin-Qun(程新群), et al. *Chin. J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, **2010**,**34**(1):84-87