钒氧化物电极材料晶格呼吸现象原位探测及其反应机制研究

张国彬[†] 熊腾飞[†] 潘雪雷[†] 晏梦雨 韩春华 麦立强*

(材料复合新技术国家重点实验室 武汉理工大学材料科学与工程学院 武汉 430070)

摘要 作为锂离子电池正极材料,层状钒氧化物具有优异的物理特性和良好的储锂性能,因此被广泛研究与应用于工业生产与日常生活的各个方面.然而,在脱嵌锂的过程中,V₂O₅凝胶等层状钒氧化物的层状结构存在“晶格呼吸”现象.这种现象导致了电极材料的钝化,并进一步导致电池容量快速衰减.采用了原位 X 射线衍射(XRD)来研究一种层状钒氧化物(VO_x)在充放电过程中的“晶格呼吸”现象,揭示了其独特的相变过程.在充放电过程中,原位 XRD 对应的二维衍射图显示出三个不同的阶段,分别对应三个固溶反应.放电过程中,三个阶段的衍射峰都向高角度偏移,表明在锂离子嵌入过程中,VO_x的层间距存在持续收缩过程.(001)层间距大小随充放电过程的变化图进一步证明了这三个过程的不连续性.这些发现揭示了这类材料在电极反应过程中的晶体结构变化规律以及造成其容量衰减的原因.

关键词 锂离子电池;正极材料;层状钒氧化物;原位;相变

In Situ Observation and Mechanism Investigation of Lattice Breathing in Vanadium Oxide Cathode

Zhang, Guobin[†] Xiong, Tengfei[†] Pan, Xuelei[†] Yan, Mengyu
Han, Chunhua Mai, Liqiang*

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract As cathode materials in lithium-ion batteries, layered vanadium oxides have been extensively studied and used in many aspects varying from industrial production to our daily life, due to their excellent physical property and gorgeous lithium storage performance. During lithiation/delithiation, layered vanadium oxides such as V₂O₅ xerogel (with a bilayer structure), undergoes “lattice breathing” which leads to the deactivation of electrode materials and fast capacity fading, which limits its large-scale application. In this work, VO_x is used as the cathode material of lithium-ion batteries to study the “lattice breathing” phenomenon. The phase evolution has been observed and studied via *in situ* method. The X-ray diffraction (XRD) patterns show typical (001) diffraction peaks characteristic of vanadium oxide xerogel structure and also confirm the good crystallinity. This compound with crystal parameters of $a=4.56\text{ \AA}$, $b=14.87\text{ \AA}$, $c=12.38\text{ \AA}$, $\alpha=117.26^\circ$, $\beta=96.02^\circ$, $\gamma=81.86^\circ$, forms a triclinic structure. Results of scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) further verify the layered structure of VO_x. The thermo gravimetric analysis (TGA) at air and nitrogen atmosphere shows that the carbon content of the sample is about 2.4 wt% and the water content is about 2.1%. As lithium-ion battery cathode the initial discharge capacity of the compound is about 136 mA·h/g at a current density of 100 mA/g, with a capacity retention of 92.6% after 50 cycles. To study the lithium storage mechanism of VO_x, electrochemical discharge/charge processes are further investigated by *in situ* XRD. It is found that the lattice plane diffraction displays three different stages linked during the insertion and deinsertion of lithium ions, indicating three solid solution reactions. During discharge process, the three diffraction changes show continuous shifts to higher diffraction angles, demonstrating three different continuous contraction processes with the insertion of lithium ions. Nevertheless, the evolution of the (001) peak is swift during the beginning and the end of discharge, in contrast to the slow deviation of the intermediate process. In the whole process, the diffraction pattern displays periodic changes, confirming the reversibility of the reaction process. The corresponding calculations of d_{001} during the discharge/charge process prove the notable discontinuity between these three stages. In addition, cycling experiments conducted at the higher and the lower temperature indicate that the electrochemical performance of this compound is highly sensitive to temperature.

Keywords lithium-ion battery; cathode material; layered vanadium oxides; *in situ*; phase transition

* E-mail: mlq518@whut.edu.cn

Received March 3, 2016; published June 6, 2016.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the International Science & Technology Cooperation Program of China (No. 2013DFA50840), the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (No. 51425204) and the National Basic Research Program of China (Nos. 2013CB934103, 2012CB933003).

项目受国家国际科技合作计划(No. 2013DFA50840)、国家杰出青年科学基金(No. 51425204)和国家 973 计划(Nos. 2013CB934103, 2012CB933003)资助.

[†] These authors contributed equally to this work.

1 引言

为充分利用可再生能源,并使电力供应实现削峰填谷的目标,发展大规模储能系统是十分有必要的^[1~3]. 可行的大规模储能系统应满足能量密度大、使用寿命长、安全性高、成本低等基本要求. 在众多的储能技术中,可充电二次电池是最具前景的化学储能方法之一^[4~6]. 在二次电池中,锂离子电池由于其较高的比容量及能量转换效率而被广泛研究与应用^[7,8]. 在锂离子电池的正极材料中,过渡金属氧化物因具有比容量高、原材料丰富等优点而引起研究者的关注^[9~17]. 其中,层状的钒氧化物如 V_2O_5 , V_6O_{13} , $VO_2(B)$ 等表现出较好的储锂性能^[18~20]. 为进一步优化层状钒氧化物的电化学性能,许多研究者致力于扩大其层间距^[21~23]. 其中, V_2O_5 凝胶的层间距较大,可达 14.0 Å 以上,超过了三斜晶系 V_2O_5 的层间距,是较为理想的锂离子电池正极材料^[18,24,25]. 然而,正是由于其层间距较大, V_2O_5 凝胶的双层结构在离子嵌入时收缩明显,在离子脱出时膨胀严重,导致充放电过程中结构不稳定^[26,27]. 这种“晶格呼吸”现象导致了电极的钝化以及随之而来的容量衰减^[28,29]. 为了解决这个问题,必需首先将“晶格呼吸”对应的相变过程研究透彻. 最近,我们课题组报道了一种层状钒氧化物(VO_x),并发现 VO_x 在离子脱嵌过程中伴随明显的“晶格呼吸”现象^[26]. 然而, VO_x 在充放电过程中的反应机理并没有被仔细探讨. 本工作以同样的材料(VO_x)作为锂离子电池的正极材料,采用原位 XRD 技术研究了在锂离子脱嵌过程中 VO_x 的相变机理,发现了三个可逆的固溶反应. 这一研究结果为进一步研究层状钒氧化物的电化学性能提高其循环稳定性以及改性提供了理论依据.

2 结果与讨论

2.1 样品的物相和形貌分析

合成的样品首先采用 XRD 进行粉末衍射测试. XRD 图谱(图 1d)显示出钒氧化物凝胶结构的(001)型衍射峰^[24,27,30]. 同时我们对其结构进行了分析得到了材料的结构参数为: $a=4.56$ Å, $b=14.87$ Å, $c=12.38$ Å, $\alpha=117.26^\circ$, $\beta=96.02^\circ$, $\gamma=81.86^\circ$, 属于三斜晶系. 进而采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜来观测样品的形貌和结构. 如图 1a, 1b 所示, 所合成的样品具有典型的层状结构. 高分辨透射电子显微镜结构表明材料具有很好的结晶性. 根据空气中测得的热重分析(TGA)曲线(图 2)和氮气中的 TGA 曲线(图 S1)可以看出, 在 400 °C 之前, 由于材料中的水不断被空气中的氧气消耗, 材料的质量呈递减趋势. 材料的质量呈递减趋势. 400 °C 后, 材料中的钒元素被氧化, 因此质量有所增加. 由此可以得知材料中碳的质量百分含量约为 2.4%, 水含量约为 2.1%. 在提高材料导电性的同时, 如此低的碳含量对材料整体

的电化学性能不会产生很大影响. 同时综合 X 射线光电子能谱(XPS)分析(图 S2)可得该材料具体化学式为 $VO_{2.4} \cdot 0.2H_2O$.

图 1 VO_x 的低倍 SEM 照片(a)、高倍 SEM 照片(b)、TEM 照片(c)及 XRD 图谱(d)

Figure 1 SEM images of low- (a) and high- (b) magnification and TEM image (c) and XRD pattern (d) of VO_x

图 2 VO_x 对应空气中的热重曲线

Figure 2 TG-DSC curves of VO_x at air

2.2 电化学性能测试

图 3 为组装得到的 VO_x 电极前 50 次的恒流充放电曲线图, 其充放电电压区间为 1.5~4 V, 充放电电流密度为 100 mA/g. 由充放电曲线可知, 首圈放电容量达 136 mA·h/g, 经过 50 圈的充放电循环后, VO_x 的容量保持率高达 92.6%, 且库伦效率始终在 97% 以上, 说明在后续的循环过程中 VO_x 电极具有较强的稳定性和可逆性.

2.3 电化学机理分析

为研究 VO_x 的储锂机制, 在充放电的同时采用了原位 XRD 技术进行材料物相变化实时监测. 如图 4 所示,

图3 VO_x 电极的循环性能图Figure 3 Cycling performance of VO_x electrode

衍射峰的轮廓线清楚地显示了在电流密度为 100 mA/g 时充放电过程中的相变过程。在充放电过程中, 大多数衍射峰变化不明显, 只有少量衍射峰对锂离子脱嵌过程有明显反应。其中(001)晶面的衍射峰对锂离子的脱嵌十分敏感, 在整个充放电过程中变化明显^[31], 因此本实验选择(001)衍射峰来原位监测相变过程^[32,33]。整个放电过程分为三个阶段。在阶段 I, 随着最初少量锂离子的嵌入, (001)衍射峰迅速向高衍射角偏移, 表明此过程中 VO_x 的层间距迅速减小。这种层结构紧缩现象主要是由于带正电的锂离子与带负电的氧原子之间存在强烈的静电吸引力。在(阶段 II)电压平台 2.55 V 处, 随着更多锂离子的嵌入, (001)衍射峰依旧向高角度偏移, 但偏移的速度十分缓慢。在这一过程中, 一方面由于层间的锂离子数量已经较多, 锂离子间的相互排斥力增大, 另一方面, VO_x 靠近的两层之间排斥力也在不断增大, 导致 VO_x 双层之间的继续靠近受到较大阻碍^[34,35]。在(阶段 III)电压平台 2.15 V 处, 随着放电继续进行, (001)衍射峰再次以较大速率偏向高角度, 放电结束后对应 2θ 值为 9.4° 。这一过程除偏移速度与阶段 II 明显不同外, 其衍射强度也明显减弱, 表明晶体结构的部分破坏。因此, 合理的解释是, 在锂离子嵌入的末期, 虽然各种斥力在不断增大, 但锂离子与氧原子之间吸引力再次在层结构变化中占据绝对优势。在随后的过程中, (001)衍射峰随着充电的进行显示出与放电过程完全一致的衍射图样, 表明了此电化学过程的高度可逆性。从整个充放电过程来看, (001)衍射峰有着周期性的变化规律, 显示出 VO_x 层状框架在锂离子脱嵌过程中的稳定性^[35,36]。通过分析其最强峰在电化学反应过程中的演变发现, 其衍射峰所对应晶面间距 d 的变化如图 5 所示, 其变化范围为 9.5~11.5 Å, 对应的变化率为 10%。而 d 值所对应的突变点即为反应过程中平台的转变点, 反映出晶体结构在此条件下的响应情况。可以看出其主要突变有两个, 第一个为初始过程到放电开始时的过程, 第二个为 2.2 V 时平台骤变情况。 d 值的对称可逆变化表明充放电过程为可逆相变反应。图 6 为电流密度为 500 mA/g 下的高

低温循环测试(-20°C 和 60°C)。从低温下的循环曲线可以看出, 由于较低的离子传导性及电导率, 低温下的循环比容量普遍低于室温^[37,38]。另外, 低温下的电压平台不如室温下明显。与低温条件相反, 高温下较高的反应活性使电极材料的比容量提高、循环性能下降, 但其电压平台几乎消失^[39]。由此可以看出 VO_x 的电化学性能对温度较为敏感。

图4 恒流充放电时 VO_x 的原位 XRD 图谱Figure 4 *In situ* XRD patterns collected during galvanostatic discharge/charge process

图5 (001)层间距大小随充放电过程的变化

Figure 5 Evolution of d_{001} during the discharge/charge process 图6 -20 及 60°C 时分别对应的充放电曲线Figure 6 Charge/discharge curves for temperatures at -20 and 60°C

3 结论

采用原位 XRD 研究了锂离子脱嵌过程中 VO_x ($\text{VO}_{2.4} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$) 的相演变过程。在大多数文献的报道中, 当锂离子嵌入层状化合物时, 化合物的双层结构会膨胀导致层间距变大。但对于 VO_x 嵌锂时, 其层间距是连续的变小过程。原位 XRD 表征将嵌锂过程分为三个阶段。在初始放电阶段, 由于锂离子与氧原子之间强烈的静电吸引力, VO_x 双层结构快速压缩, (001) 衍射峰迅速向高衍射角偏移。此后的阶段 II 中, 一方面锂离子间的相互排斥力增大, 另一方面 VO_x 层间的排斥力也在不断增大。因此 VO_x 双层之间的继续靠近受到较大阻碍, (001) 衍射峰依旧向高角度偏移, 但偏移的速度十分缓慢。在最后的阶段 III, 虽然各种斥力在不断增大, 但锂离子与氧原子之间吸引力再次在层结构变化中占据绝对优势, (001) 衍射峰再次以较大速率偏向高角度。随后的充电过程中, (001) 对应的衍射图样的变化与放电过程完全一致, 表明了此电化学过程的高度可逆性。从整个充放电过程来看, (001) 衍射峰有着周期性的变化规律, 显示出 VO_x 层状框架在锂离子脱嵌过程中的稳定性。这样的发现揭示了锂离子电池电极材料中特有的一种晶格呼吸现象, 这种钝化材料的反应过程被全面的研究, 发现在这个相演变中晶体结构的变化率达到了 10%, 这样大的连续的变化率是先前所没有发现的。并且这样的演变揭示了我们在后期改性过程中要利用一些例子来稳定材料的晶格, 实现抑制这种变化的发展扩大。

4 实验部分

4.1 材料制备

VO_x 采用文献[26]中报道的方法进行合成。首先, 将 0.3 mmol 乙酰丙酮(分析纯)溶解于 38.5 mL 去离子水中, 搅拌均匀。继续加入 0.064 mol/L 的 V_2O_5 溶液 15.5 mL 并搅拌 1 h。搅拌完后, 将得到的均一液体置于 100 mL 反应釜中, 在 180 °C 下保温 48 h。反应釜冷却至室温后, 将得到的沉淀用去离子水和乙醇各洗涤三次, 之后分散在去离子水中并进行冷冻干燥处理。最后, 将冷冻干燥得到的样品在 150 °C 下真空干燥 5 h 即得样品。

4.2 结构和形貌表征

采用布鲁克 D8 Discover 型 X 射线衍射仪(Cu 靶)进行粉末衍射实验, 以收集相关晶体学信息, 对应的 2θ 角范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。SEM 图采用 JEOL-7100F 式扫描电镜收集, TEM 图采用 JEM-2100F 式透射电镜收集, 对应的 EDS 图采用 Oxford IE250 系统获得。在界气氛为空气的条件下, 热重-差示扫描分析(TG-DSC analyses)分别采用 VG MultiLab 2000 及 STA-449F3 系统获得, 对应的升温速率为 5 °C/min。采用 2016 型纽扣电池, 在充满纯氩气的手套箱中进行组装。以锂片为负极, 浓度为 1 mol/L 的 LiPF_6 为电解液, 其中 LiPF_6 溶于体积比为 1:1

的碳酸乙烯酯(EC), 碳酸二甲酯(DMC)混合液。正极含质量分数为 70% 的活性材料, 20% 的乙炔黑以及 10% 的聚偏氟乙烯(PVDF)。恒流充放电测试采用多通道电池测试系统(LAND CT2001A)实现, 电压区间为 1.5~4.0 V。

5 致谢

感谢武汉理工大学分析测试中心方德老师在分析测试上给予本工作的支持。

References

- [1] Larcher, D.; Tarascon, J. M. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 19.
- [2] Pan, H. L.; Hu, Y. S.; Chen, L. Q. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2338.
- [3] Zhang, Q. F.; Uchaker, E.; Candelaria, S. L.; Cao, G. Z. *ChemInform* **2013**, *44*, 3127.
- [4] An, T. C.; Wang, Y. H.; Tang, J.; Wang, Y.; Zhang, L. J.; Zheng, G. F. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *445*, 320.
- [5] Kim, H.; Hong, J. H.; Park, K. Y.; Kim, H.; Kim, S. W.; Kang, K. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11788.
- [6] Yang, C. P.; Yin, Y. X.; Ye, H.; Jiang, K. C.; Zhang, J.; Guo, Y. G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8789.
- [7] Lyu, Z. Y.; Feng, R.; Zhao, J.; Fan, H.; Xu, D.; Wu, Q.; Yang, L. J.; Chen, Q.; Wang, X. Z.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1013. (吕之阳, 冯瑞, 赵进, 范豪, 徐丹, 吴强, 杨立军, 陈强, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2015**, *73*, 1013.)
- [8] Feng, R.; Wang, L. W.; Lyu, Z. Y.; Wu, Q.; Yang, L. J.; Wang, X. Z.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 653. (冯瑞, 王立伟, 吴强, 吕之阳, 杨立军, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2014**, *72*, 653.)
- [9] Armand, M.; Tarascon, J. M. *Nature* **2008**, *451*, 652.
- [10] Armstrong, M. J.; O'Dwyer, C.; Macklin, W. J.; Holmes, J. D. *Nano Res.* **2014**, *7*, 1.
- [11] Han, M. H.; Gonzalo, E.; Singh, G.; Rojo, T. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 81.
- [12] Lukatskaya, M. R.; Mashtalir, O.; Ren, C. E.; Dall'Agnese, Y.; Rozier, P.; Taberna, P. L.; Naguib, M.; Simon, P.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. *Science* **2013**, *341*, 1502.
- [13] Naguib, M.; Gogotsi, Y. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *48*, 128.
- [14] Naguib, M.; Mochalin, V. N.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 992.
- [15] Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J. M. *Nature* **2000**, *407*, 496.
- [16] Reddy, M. V.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5364.
- [17] Wei, Q. L.; Tan, S. S.; Liu, X. Y.; Yan, M. Y.; Wang, F. C.; Li, Q. D.; An, Q. Y.; Sun, R. M.; Zhao, K. N.; Wu, H. A. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1773.
- [18] Chernova, N. A.; Roppolo, M.; Dillon, A. C.; Whittingham, M. S. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2526.
- [19] Dai, L.; Gao, Y. F.; Cao, C. X.; Chen, Z.; Luo, H. J.; Kanehira, M.; Jin, J.; Liu, Y. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5265.
- [20] Wang, C. Q.; Liu, X. L.; Shao, J.; Xiong, W. M.; Ma, W. J.; Zheng, Y. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 64021.
- [21] Murugan, A. V.; Kale, B. B.; Kwon, C. W.; Campet, G.; Vijayamohan, K. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2470.
- [22] Wang, Y.; Cao, G. Z. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2787.
- [23] Wang, Y.; Takahashi, K.; Lee, K. H.; Cao, G. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1133.
- [24] Sathiy, M.; Prakash, A. S.; Ramesha, K.; Tarascon, J. M.; Shukla, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16291.
- [25] Whittingham, M. S. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271.
- [26] Wei, Q. L.; Jiang, Z. Y.; Tan, S. S.; Li, Q. D.; Huang, L.; Yan, M. Y.; Zhou, L.; An, Q. Y.; Mai, L. Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 18211.
- [27] Wei, Q. L.; Liu, J.; Feng, W.; Sheng, J. Z.; Tian, X. C.; He, L.; An, Q. Y.; Mai, L. Q. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8070.
- [28] Zhao, Y. L.; Han, C. H.; Yang, J. W.; Su, J.; Xu, X. M.; Li, S.; Xu, L.; Fang, R. P.; Jiang, H.; Zou, X. D. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2180.
- [29] Zhou, Y. N.; Ma, J.; Hu, E. Y.; Yu, X. Q.; Gu, L.; Nam, K. W.; Chen,

- L. Q.; Wang, Z. X.; Yang, X. Q. *Nat. Commun.* **2013**, *5*, 5381.
- [30] Liu, Q.; Li, Z. F.; Liu, Y. D.; Zhang, H. Y.; Ren, Y.; Sun, C. J.; Lu, W. Q.; Zhou, Y.; Stanciu, L.; Stach, E. A.; Xie, J. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6127.
- [31] Dong, Y. F.; Xu, X. M.; Li, S.; Han, C. H.; Zhao, K. N.; Zhang, L.; Niu, C. J.; Huang, Z.; Mai, L. Q. *Nano Energy* **2015**, *15*, 145.
- [32] Berthelot, R.; Carlier, D.; Delmas, C. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 74.
- [33] Liu, H.; Strobridge, F. C.; Borkiewicz, O. J.; Wiaderek, K. M.; Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Grey, C. P. *Science* **2014**, *344*, 1451.
- [34] Wu, D.; Li, X.; Xu, B.; Twu, N.; Liu, L.; Ceder, G. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 195.
- [35] Yue, J. L.; Zhou, Y. N.; Shi, S. Q.; Shadike, Z.; Huang, X. Q.; Luo, J.; Yang, Z. Z.; Li, H.; Gu, L.; Yang, X. Q.; Fu, Z. W. *Sci. Rep.* **2014**, *5*, 8810.
- [36] Li, Q. D.; Wei, Q. L.; Sheng, J. Z.; Yan, M. Y.; Zhou, L.; Luo, W.; Sun, R. M.; Mai, L. Q. *Adv. Sci.* **2015**, *2*, 1500284.
- [37] Wu, X. L.; Guo, Y. G.; Su, J.; Xiong, J. W.; Zhang, Y. L.; Wan, L. J. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1155.
- [38] Liao, X. Z.; Ma, Z. F.; Gong, Q.; He, Y. S.; Pei, L.; Zeng, L. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 691.
- [39] Yang, S.; Gong, Y.; Liu, Z.; Zhan, L.; Hashim, D. P.; Ma, L.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1596.

(Zhao, C.)