

Cu Doped $V_2O_5 \cdot xH_2O$ Nanostructures for Rechargeable Lithium Batteries

Wei-zhong Wu, Shu-ping Pang, Gui-cun Li*, Zhi-kun Zhang, Ke-zheng Chen

College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, China

Email: guicunli@qust.edu.cn

Abstract: Cu doped $V_2O_5 \cdot xH_2O$ nanostructures have been synthesized by the reaction between peroxovanadic acid and copper acetic under hydrothermal conditions without the aid of any template and surfactant. The morphologies of Cu doped $V_2O_5 \cdot xH_2O$ nanostructures can be adjusted by controlling the molar ratio of Cu and V in the reagents. As the concentration of copper acetic increases, nanobelts can be changed into urchin-like nanostructures composed of radially aligned nanorods, which can be an important candidate of cathode materials for lithium batteries. The electrochemical test shows that discharge specific capacity of Cu doped $V_2O_5 \cdot xH_2O$ nanostructures is related to the Cu content. Cu doped $V_2O_5 \cdot xH_2O$ nanostructures with Cu/V molar ratio of 0.65 exhibit an initial high discharge specific capacity of 290 mAhg^{-1} in the potential range of 1.5–3.8 V and the capacity remains 150 mAhg^{-1} after 20 cycles.

Keywords: Nanomaterials; Electrical Properties; $V_2O_5 \cdot xH_2O$; Lithium Batteries

锂电池用 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米材料的研究

武卫忠, 逢淑平, 李桂村*, 张志焜, 陈克正

青岛科技大学, 材料科学与工程学院, 青岛, 中国, 266042

Email: guicunli@qust.edu.cn

摘要: 本文在没有采用任何模板和表面活性剂的情况下, 将过氧钒酸和乙酸铜混合水热制备出了 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 的纳米材料。通过改变反应试剂中 Cu 和 V 的摩尔比, 来控制 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 的纳米材料的形貌。随着乙酸铜浓度的增加, 纳米带最终变成了由大量放射状的纳米棒组成的针状纳米结构, 这些纳米结构材料是一种重要的锂电池正极材料。电化学测试表明, Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 的纳米材料的比容量与所掺杂的 Cu 的量有关。当 Cu 和 V 的摩尔比为 0.65 时, 放电电压在 1.5-3.8V 之间的初始放电比容量为 290 mAhg^{-1} , 经过 20 个循环后仍能达到 150 mAhg^{-1} 左右。

关键词: 纳米材料; 电学性能; 五氧化二钒; 锂离子电池;

1 引言

钒氧化物及其衍生物由于本身具有氧化还原活性, 且其层状结构利于不同离子插入, 因而引起了人们的广泛关注^[1-3]。近来, 随着人们发现 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 干凝胶和气凝胶具有多孔结构和高的比表面积^[4,5], 因此将其作为锂电池的正极材料进行了广泛研究。但是, 五氧化二钒存在电子电导率较低以及锂离子扩散速率不高^[6]等缺陷, 从而影响了它的容量和充放电速率, 限制了其在锂电池中的应用。在过去的几十年中, 人们一直致力于通过改变 V_2O_5 的晶体结构来改善其锂离子扩散速率和电子电导率。其中通过金属元素掺杂 V_2O_5 , 成功合成了

$M_xV_2O_5$ (M=Na, Ag, Cu 等) 正极材料, 期待通过 $M_xV_2O_5$ ^[7-10] 的独特结构来获得较高的电子传导率。在这些掺杂剂中, 通过 Cu 掺杂钒氧化物得到的锂电池正极材料的电池电压和能量密度都较高^[11,12]。Tarascon 等人^[13,14]报道合成了 $Cu_{2.33}V_4O_{11}$ 和 $Cu_{1.1}V_4O_{11}$ 等具有很好活性的正极材料。Passerini 等人^[15]采用溶胶-凝胶法, 通过异类掺杂和冷冻干燥合成了 Cu 掺杂 V_2O_5 的干凝胶, 这种干凝胶呈现出很高的离子扩散速率和良好的循环稳定性。最近, 钒氧化物纳米结构, 如: 纳米棒、纳米管、纳米带, 由于其用作锂离子电池中的正极材料而越来越受到关注^[16-20]。这些纳米结构具有比表面积大、离子和电子扩散路径短等特点, 因此它具有较高的充放电速率和锂电池容量。这里, 我们课题组在没用任何模板和表面活性剂的前提下, 将过氧钒酸和乙酸铜溶液混合, 水

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50702028)

热合成了 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 的纳米结构。这种 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 的纳米结构的形貌和电化学性质主要取决于所掺杂 Cu 的量。

2 实验部分

2.1 实验步骤

称取 0.18g V_2O_5 放入烧杯中, 加入 40ml 蒸馏水搅拌均匀形成亮黄色的溶液; 量取 5ml 30% 的 H_2O_2 逐滴加入到上述溶液中, 搅拌 5 分钟形成橘黄色的过氧钒酸溶液。称 0.2g 乙酸铜溶于 20ml 蒸馏水中, 搅拌至完全溶解得到乙酸铜溶液; 将两溶液混合转入 100ml 的高压釜中, $180^\circ C$ 下水热 24 h, 然后在空气中冷却至室温; 产物经洗涤、离心、干燥, 得到最终产物。

2.2 实验表征

将产物超声分散到乙醇中, 用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜 (FE-SEM) 扫描, 分析其表面形貌; 用 EDS 分析最终产物的 Cu、V 摩尔比; 将产物用 D-max 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 确定合成物的物相 (铜靶的 $K\alpha$ 为辐射源, $\lambda=0.15418nm$)。

产物的充放电性质通过以下方式表征: 将产物与 10% 乙炔黑、10% 聚偏氟乙烯 (PVDF) 充分混合研磨, 然后涂在铝箔上制成正极; 以锂片为负极; 以 1mol/L $LiPF_6$ /碳酸乙烯酯 (EC) + 碳酸二甲酯 (DMC) (EC 和 DMC 的体积比为 1:1) 为电解液。在充满高纯氩气的手套箱里组装成扣式电池。用电池测试系统 (LAND CT2001A) 测试电池的性能。

3 实验结果与讨论

图 1 是不同乙酸铜浓度下 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构的 XRD 图谱。如图 1 所示, 当乙酸铜的浓度为 0.004 mol/L 时, 大多数衍射峰可以归属为单斜钒铜矿结构: $Cu_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$, 卡号为 JCPDS: 46-1443 ($a = 10.61 \text{ \AA}$, $b = 5.860 \text{ \AA}$, $c = 7.205 \text{ \AA}$, and $\beta = 94.86^\circ$)。另外, 还有一个较强的峰 (用*标出) 与先前文献^[21,22]中报道的 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 的 (003) 晶面对应。结果表明, Cu^{2+} 成功的掺杂进了层状的 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 中, 并且以 $Cu_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$ 的形式存在。当乙酸铜的浓度增加到 0.015 mol/L 时, 得到的 XRD 图谱是图 1B, 其衍射峰和图 1A 的很相似。可以清楚地看出图 1B 中 $Cu_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$ 的衍射峰强度增强, 表明产物中 Cu 的掺入量增加, 在图中没发现其他杂峰, 因此最终

产物是 $Cu_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$ 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构。

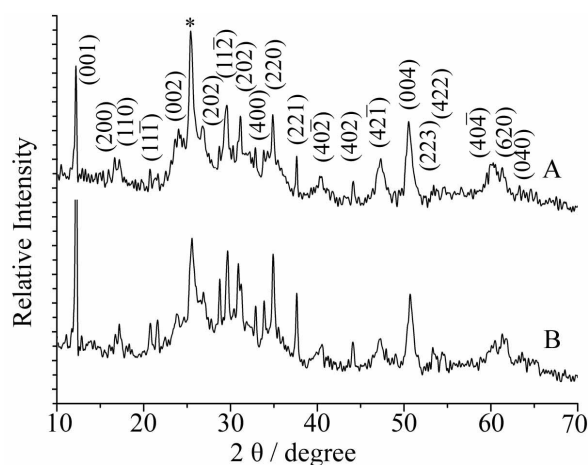


Figure 1. XRD patterns of Cu doped $V_2O_5 \cdot xH_2O$ nanostructures synthesized with different concentrations of $Cu(Ac)_2$. (A) 0.004 mol/L, (B) 0.015 mol/L.

图 1 不同乙酸铜浓度下合成的 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米材料的 XRD 图谱

(A) 0.004 mol/L (B) 0.015 mol/L

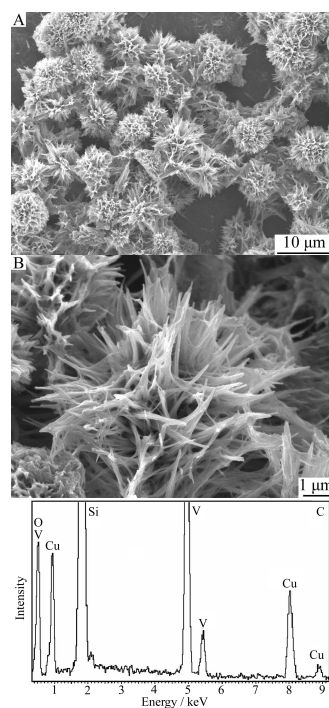


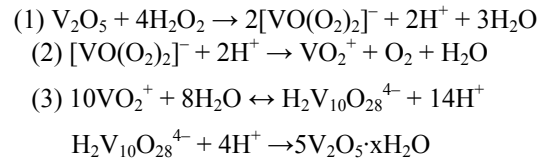
Figure 2. SEM images (A, B) and EDXA spectrum (C) of Cu doped $V_2O_5 \cdot xH_2O$ nanostructures synthesized with 0.015 mol/L $Cu(Ac)_2$.

图 2 乙酸铜的浓度为 0.015 mol/L 时合成的 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构的扫描电镜 (A, B) 和能谱图片 (C)

图 2 是乙酸铜的浓度是 0.015 mol/L 时, 合成的 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构的扫描电镜 (SEM) 和能谱照片。从低倍 SEM 照片可以看出, 得到的絮状沉淀物是由大量针状结构组成的直径为几微米的团簇。在高倍 SEM 图片中 (Figure 2B), 针状纳米结构的直径在 50-150 纳米, 长度是几个微米。图 2C 是 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构的能谱图, 从图中可以看到 Cu 和 V 的摩尔比为 0.65:1, Si 信号来自于 Si 底片。

当乙酸铜的浓度降为 0.004 mol/L 时, 得到了长度为几个微米的一维 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米材料 (Figure 3A)。从高能电镜图片中可以看出, 这种纳米材料是横截面为矩形的纳米带, 这种纳米带的结构和我们课题组以前报道的 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米带很相似^[22]。一维 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米带的厚度在 10-20 纳米之间, 宽度为 70-150 纳米。从能谱图中 (Figure 3B) 可以看出, Cu 和 V 的摩尔比为 0.11:1。

整个实验过程没有运用任何模板和表面活性剂, Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构的合成过程可以用以下方程式来表示:



为了检测 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米材料的充放电性能, 我们将其作为正极材料组装成纽扣电池进行测试。图 4A, B 是不同乙酸铜浓度下的 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构的初始充放电曲线。当乙酸铜浓度为 0.004 mol/L 时 (Cu 和 V 摩尔比为 0.11:1), Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米材料在 1.5-3.8V 之间的放电比容量为 160 mAh/g; 当乙酸铜浓度增大到 0.015 mol/L 时 (Cu 和 V 摩尔比为 0.65:1), 在同样的充放电电压范围内, 其放电比容量可达到 290 mAh/g, 这要比正交 V_2O_5 单晶纳米带的比容量 (286.4 mAh/g)^[18]高。以上测试表明 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米材料的充放电比容量与 Cu 的掺杂量有关。其比容量增大的原因应该是 Cu 的插入及 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构的高比表面积^[13,16,17]。图 4C 是乙酸铜浓度为 0.015 mol/L 时,

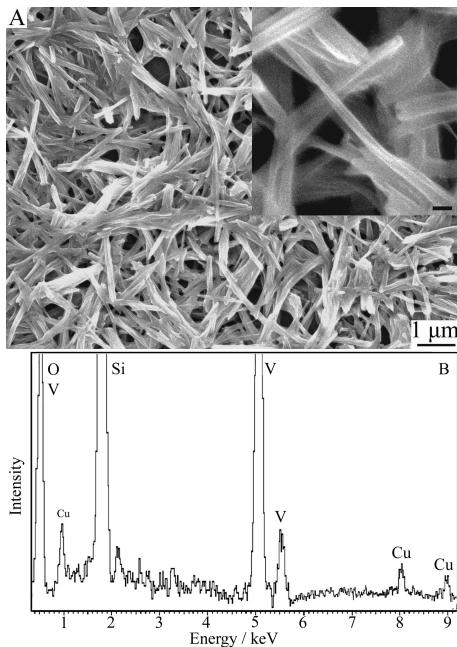


Figure 3, SEM image (A) and EDXA spectrum (B) of Cu doped $V_2O_5 \cdot xH_2O$ nanostructures synthesized with 0.004 mol/L $Cu(Ac)_2$. The inset in Fig. 3 shows a high-magnification SEM image and the scale bar is 100 nm.

图 3 乙酸铜的浓度为 0.004 mol/L 时合成的 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构的扫描电镜 (A) 和能谱图片 (B)。插图是高倍电镜图片, 刻度尺为 100 纳米

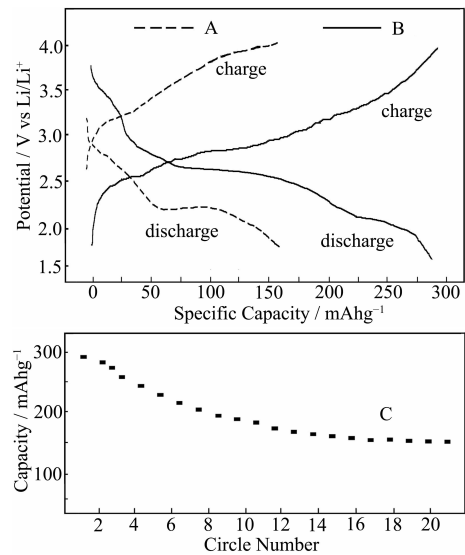


Figure 4. Charge-discharge curves (A, B) and cycle performance (C) of lithium batteries fabricated with Cu doped $V_2O_5 \cdot xH_2O$ nanostructures synthesized with different concentrations of $Cu(Ac)_2$. (A) 0.004 mol/L, (B, C) 0.015 mol/L.

图 4 不同乙酸铜浓度下的 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构的充放电曲线 (A, B) 和循环曲线 (C)。 (A) 0.004 mol/L, (B, C) 0.015 mol/L

Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构的循环稳定曲线。从图中可看出在前 12 个循环容量衰减的较快, 从 12 开始到后面的循环容量较稳定, 20 个循环后其比容量仍达到

150 mAh/g。与正交相的单晶 V_2O_5 纳米带相比, Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构的循环稳定性的提高, 很大可能是由于 Cu 的掺入改善了电极的电导率。

4 结论

我们采用简易的方法, 将过氧钒酸和乙酸铜溶液混合水热合成了 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构材料。初步的电化学测试表明, Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构充放电比容量的高低与 Cu 的掺杂量有关。当 Cu 和 V 摩尔比为 0.65:1 时, 合成的 Cu 掺杂 $V_2O_5 \cdot xH_2O$ 纳米结构的初始放电比容量达到 290 mAh/g (电压: 1.5-3.8V), 可作为正极材料应用于高容量的锂离子二次电池中。

References (参考文献)

- [1] M. S. Whittingham. Lithium Batteries and Cathode Materials[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104: 4271-301.
- [2] C. O'Dwyer, D. Navas, V. Lavayen, E. Benavente, M. A. Santa AMA, G. González, et al. Nano-urchin: the Formation and Structure of High-density Spherical Clusters of Vanadium Oxide Nanotubes[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18: 3016-3022.
- [3] S. P. Pang, G. C. Li, Z. K. Zhang. Synthesis of Polyani-line-vanadium Oxide Nanocomposite Nanosheets[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26: 1262-1265.
- [4] A. L. Titon, S. Passerini, B. B. Owens, W. H. Smyrl. Performance of Lithium/ V_2O_5 Xerogel Coin Cells[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1996, 143: 3473-3477.
- [5] S. Passerini, W. H. Smyrl, M. Berrettonib, et al. XAS and Electrochemical Characterization of Lithium Intercalated V_2O_5 Xerogels[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 90: 5-14.
- [6] Y. Wang, K. Takahashi, K. Lee, G. Cao. Nanostructured Vanadium Oxide Electrodes for Enhanced Lithium-ion Intercalation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16: 1133-1144.
- [7] P. N. Trikalitis, V. Petkov, M. G. Kanatzidis. Structure of Redox Intercalated $(NH_4)_{0.5}V_2O_5 \cdot mH_2O$ Xerogel Using the Pair Distribution Function Technique[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15: 3337-3342.
- [8] F. Coustier, J. Hill, B. B. Owens, S. Passerini, W. H. Smyrl. Doped Vanadium Oxides as Host Materials for Lithium Intercalation[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1999, 146: 1355-1360.
- [9] Y. Q. Chu, Q. Z. Qin. Fabrication and Characterization of Silver- V_2O_5 Composite Thin Films as Lithium-ion Insertion Materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14: 3152-3157.
- [10] X. C. Wu, Y. R. Tao, L. Dong, J. M. Hong. Synthesis and Characterization of Self-assembling $(NH_4)_{0.5}V_2O_5$ Nanowires[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14: 901-904.
- [11] E. Andrukaitis, J. P. Cooper, J. H. Smit. Lithium Intercalation In the Divalent Metal Vanadates MeV_2O_6 (Me=Cu, Co, Ni, Mn or Zn) [J]. *Journal of Power Sources*, 1995, 54: 465-469.
- [12] H. X. Li, L. F. Jiao, H. T. Yuan, M. Zhao, M. Zhang, Y. M. Wang. High-performance Cu-doped Vanadium Oxide ($Cu_xV_2O_5$) Prepared by Rapid Precipitation Method for Rechargeable Batteries[J]. *Materials Letter*, 2007, 61: 101-104.
- [13] M. Morcrette, P. Rozier, L. Dupont, E. Mugnier, L. Sannier, et al. A Reversible Copper Extrusion-insertion Electrode for Rechargeable Li batteries[J]. *Nature Materials*, 2003, 2: 755-761.
- [14] M. Morcrette, P. Martin, P. Rozier, H. Vezin, F. Chevallier, L. Laffont, et al. $Cu_{1.1}V_4O_{11}$: A New Positive Electrode Material for Rechargeable Li Batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17: 418-426.
- [15] F. Coustier, G. Jarero, S. Passerini, W. H. Smyrl. Performance of Copper-doped V_2O_5 Xerogel in Coin Cell Assembly[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 83: 9-14.
- [16] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. V. Schalkwijk. Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices[J]. *Nature Materials*, 2005, 4: 366-377.
- [17] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47: 2930-2946.
- [18] G. C. Li, S. P. Pang, L. Jiang, Z. Y. Guo, Z. K. Zhang. An Environmentally Friendly Chemical Route to Vanadium Oxide Single-Crystalline Nanobelts as Cathode Material for Lithium-ion Batteries[J]. *Journal Physical Chemistry B*, 2006, 110: 9383-9386.
- [19] K. Takahashi, Y. Wang, G. Z. Cao. Ni- $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Core-shell Nanocable Arrays for Enhanced Electrochemical Intercalation[J]. *Journal Physical Chemistry B*, 2005, 109: 48-51.
- [20] A. M. Cao, J. S. Hu, H. P. Liang, L. J. Wan. Self-assembled Vanadium Pentoxide (V_2O_5) Hollow Microspheres from Nanorods and Their Application in Lithium-ion Batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44: 4391-4395.
- [21] T. Chirayil, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham. Hydrothermal Synthesis of Vanadium Oxides[J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10: 2629-2640.
- [22] G. C. Li, L. Jiang, H. R. Peng. A Simple Route to $V_2O_5 \cdot xH_2O$ Bundle-like Nanostructures[J]. *Materials Letter*, 2007, 61: 4070-4072.