

文章编号: 1006-3471(2004)04-460-04

可再充镁离子电池正极材料 MgV_2O_6 的制备及其电化学性能研究

袁华堂*, 焦丽芳, 曹建胜, 刘秀生, 赵 明, 王永梅

(南开大学新能源材料化学研究所, 南开 - 天津大学联合研究院, 天津 300071)

摘要: 以 MgO 和 V_2O_5 为原料, 应用固相合成法制备具有单斜结构的 MgV_2O_6 . 在非质子性电解液(如 $\text{Mg}(\text{AlBu}_2\text{Cl}_2)_2/\text{THF}$ 溶液)中, Mg^{2+} 在这一正极材料中表现出较好的充/放电循环性能.

关键词: 镁离子; 电池; 正极材料; MgV_2O_6

中图分类号: O 646

文献标识码: A

作为高比能量的镁离子二次电池, 较之锂离子电池具有如下独特的优点: 自然资源丰富, 价格便宜, 高的安全性及环境友好等^[1,2]. 到目前为止, 只有几种电解质如非质子性的镁^[3]、铝^[4]和硼等的一些配合物适合于镁离子的电沉积. 1987 年, Pereira-Ramos 等人用电化学法合成了镁钒青铜 $\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ^[5]. XRD 分析表明, 由 Mg^{2+} 电化学插入 V_2O_5 合成的 $\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5$, 其晶胞结构有微小的变化; 循环伏安测试表明, Mg^{2+} 电化学插入 V_2O_5 晶格是一个准可逆的氧化还原过程, 且形成 $\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 之后, 可逆程度增大. Shkolver^[6] 和 Kenneth^[7] 也研究了 V_2O_5 晶体作为镁离子二次电池的正极材料, 但发现 Mg^{2+} 扩散到 V_2O_5 晶体主体内的速率很慢, 因此提高 Mg^{2+} 在可插入材料中的迁移速率是非常重要的.

本文采用高温固相法合成了 MgV_2O_6 镁离子二次电池正极材料, 并对其电化学性能进行研究. 结果表明, Mg^{2+} 在这一材料中表现出较好的嵌/脱循环性能.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SK-2-12 型管式电阻炉(天津实验电炉厂), CT-2001A 型 LAND 电测试系统(武汉蓝电), 2 KX-2B 型真空厌氧厌水手套箱(南京大学仪器厂), Solartron 1287 恒电位仪, 所用试剂均为市售分析纯.

收稿日期: 2003-12-01, 修订日期: 2004-01-02

*通讯联系人: Tel: (86-22) 23498089 E-mail: yuanht@nankai.edu.cn

国家自然科学基金(50271032), 973 计划(2002CB211800), 南开 - 天津大学发展基金资助

1.2 MgV_2O_6 的制备

MgO 和 V_2O_5 按化学计量比混合,玛瑙钵中研磨 0.5 h,然后置于管式炉中空气氛下烧结,得产物 MgV_2O_6 。

1.3 电化学充/放电测试

正积极片是由活性物质 MgV_2O_6 、乙炔黑和粘结剂(PTFE)按质量比为 85:10:5 混合压片,负极为打磨光亮的镁片,电解液为 $\text{Mg}(\text{AlBu}_2\text{Cl}_2)_2/\text{THF}$,组装成模拟电池进行电化学充/放电循环性能测试。

1.4 循环伏安测试

采用三电极体系:工作电极是含有 MgV_2O_6 活性物质的微电极,对电极和参比电极分别是镁带和镁丝,电解液为 $\text{Mg}(\text{AlBu}_2\text{Cl}_2)_2/\text{THF}$ 。

上述电池装配及循环伏安测试均在充满干燥的氩气手套箱中操作。

2 结果和讨论

2.1 XRD 样品的物相分析

图 1 和图 2 分别是产物在不同烧结温度和烧结时间下得到 XRD 物相分析图,与标准卡片对照可知,合成的最佳条件是:混合物在 700 °C 下烧结 48 h。

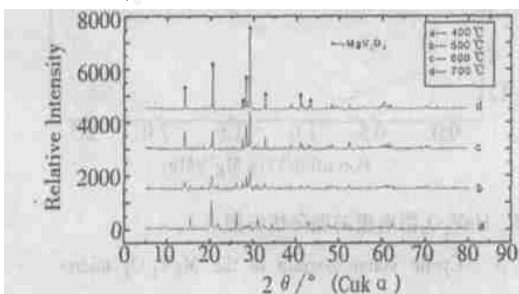


图 1 MgV_2O_6 不同烧结温度的 XRD

Fig. 1 XRD patterns of MgV_2O_6 obtained at various firing temperatures

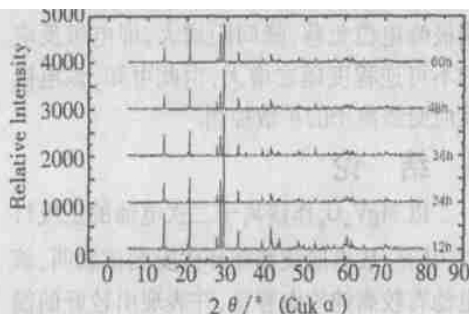


图 2 MgV_2O_6 不同烧结时间的 XRD

Fig. 2 XRD patterns of MgV_2O_6 obtained at various firing time

2.2 电化学性能测试

1) 电化学容量和循环性能测试

将组装的 MgV_2O_6 模拟电池反复充/放电循环 50 多次,图 3 示出其前 15 周的充/放电曲线。如图可见,该电池具有较高的开路电压。图 4 给出前 15 周活性物质比容量随循环次数的变化曲线,其首次充放电容量超过 120 mAh/g,较之文献报道的以 $\text{Mg}(\text{V}_3\text{O}_8)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ 为正极材料的容量高^[8]。随着循环次数的增加,容量不断衰减,但相应的电流效率却几乎达到 100 %。

2) 循环伏安测试

图 5 为 MgV_2O_6 电极的循环伏安曲线,如图可见,其阴、阳极过程各出现一还原峰和氧化峰,分别对应于镁在 MgV_2O_6 的嵌入(放电)和脱嵌(充电)。图中阴极峰面积大于阳极峰面积,

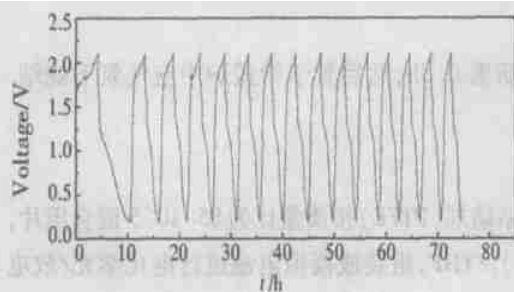


图3 $\text{Mg}|\text{Mg}(\text{AlBu}_2\text{Cl}_2)_2|\text{THF}|\text{MgV}_2\text{O}_6$ 模拟电池的循环性能

Fig. 3 Cycle behavior of the simulated cell $\text{Mg}|\text{Mg}(\text{AlBu}_2\text{Cl}_2)_2|\text{THF}|\text{MgV}_2\text{O}_6$

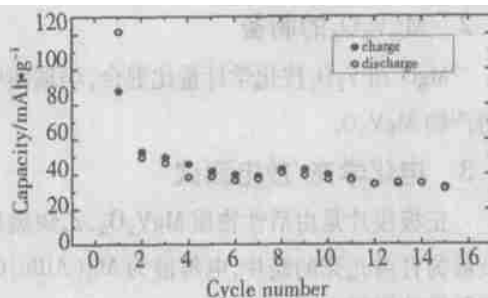


图4 图3 模拟电池前 15 周比容量随循环次数的变化

Fig. 4 Variance of the specific capacity in first fifteen cycles for the simulated cell as in Fig. 3

说明放电过程存在着不可逆容量损失. 而且随着扫速的增大, 阳极峰电位正移, 阴极峰电位负移, 峰间距增大, 即电极反应的不可逆程度随之增大, 由此可知, 该电极反应受镁离子的扩散控制.

3 结 论

以 MgV_2O_6 作镁离子二次电池的正极材料, 其充/放电曲线和循环伏安测试表明, 该电池有较高的放电容量, 并表现出较好的循环性能. 但是 Mg^{2+} 在正极中的扩散速率仍然较慢, 如何提高 Mg^{2+} 的嵌/脱速率, 仍是本课题研究的重点.

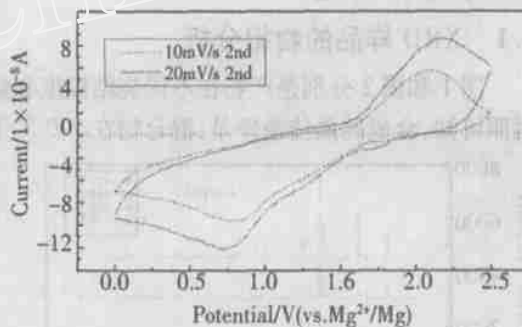


图5 MgV_2O_6 微电极的循环伏安图

Fig. 5 Cyclic voltammogram of the MgV_2O_6 micro-electrode

Preparation and Electrochemical Magnesium Insertion Behaviors of MgV_2O_6

YUAN Hua-tang*, JIAO Li-fang, CAO Jian-sheng,

LIU Xiu-sheng, ZHAO Ming, WANG Yong-mei

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University,

United Academy of Nankai- & Tianjin- University, Tianjin 300071, China)

Abstract: MgV_2O_6 was synthesized by conventional solid-state reaction from MgO and V_2O_5 as starting materials. X-Ray diffraction analysis showed that the prepared sample belongs to the

monoclinic structure. Electrochemical magnesium insertion from aprotic electrolytes such as organomagnesium halides into this host was found possible and exhibited charge/discharge circulation.

Key words: Magnesium ion, Battery, Positive materials, MgV_2O_6

References:

- [1] Burney H S, Taalbot J B. Report of the electrolytic industries for the year 1990[J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(10): 3 140 ~ 3 172.
- [2] YUAN Hua-Tang, CAO Jian-Sheng, ZHOU Yong, et al. Study on electrochemical behavior of the positive electrode $\text{Mg}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ in magnesium ion battery[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2002, 23 (10 supplement): 16 ~ 17.
- [3] Genders J D, Pletcher D. Studies using microelectrodes of the $\text{Mg}(\text{ })/\text{Mg}$ couple in tetrahydrofuran and propylene carbonate [J]. J. Electroanal. Chem., 1986, 199: 93 ~ 100.
- [4] Mayer A. Electrodeposition of aluminum / magnesium alloys, and magnesium from organometallic electrolytes [J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137 (9): 2 806 ~ 2 811.
- [5] Pereira-Ramos J P, Messina R, Perichon J. Electrochemical formation of a magnesium bronze $\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5$ in sulfone-based electrolytes at 150 °C [J]. J. Electroanal. Chem., 1987, 218: 241.
- [6] Shkolover V, Haibach T. Crystal structure of the product of Mg^{2+} insertion into V_2O_5 single crystals [J]. J. Solid State Chem., 1996, 123: 317 ~ 323.
- [7] Kenneth R Newby, Allen B Scott. Discharge mechanism of the V_2O_5 electrode [J]. J. Electrochem. Soc., 1970, 117(2): 152 ~ 156.
- [8] Petr Novák, Werner Scheifele, Otto Haas. Magnesium insertion batteries an alternative to lithium? [J]. J. Power Sources, 1995, 54: 479 ~ 482.