



# 极片面密度和压实密度对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电化学性能的影响

唐艳<sup>1,2</sup>, 欧庆祝<sup>2</sup>, 刘恒<sup>1</sup>, 郭孝东<sup>2</sup>, 钟本和<sup>2</sup>

(1. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610065;  
2. 四川大学 化学工程学院, 成都 610065)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法合成  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  正极材料, 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、充放电循环测试、电化学阻抗谱(EIS)、循环伏安(CV)等手段研究极片面密度和压实密度对  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  电化学性能的影响。结果表明:  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  的倍率性能随着面密度的增加而变差, 且面密度越大极化现象越严重, 20C 时放电比容量差距高达 22.8 (mA·h)/g。EIS 分析结果表明: 随着面密度的增加, 电荷转移阻抗增大, 锂离子表观扩散系数降低。当极片压实密度过高或过低时,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  的倍率性能均较差, 压力为 20 MPa 时放电比容量最高, 20C 时放电比容量为 94.0 (mA·h)/g, 而 0 和 35 MPa 时放电比容量仅 70 (mA·h)/g 左右。EIS 和 CV 测试结果表明: 极片压实密度较小和较大的情况均不利于电荷和锂离子的转移。

**关键词:**  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ; 面密度; 压实密度; 倍率性能; 锂离子; 扩散系数

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

## Effect of electrode plate surface density and press density on electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

TANG Yan<sup>1,2</sup>, OU Qing-zhu<sup>2</sup>, LIU Heng<sup>1</sup>, GUO Xiao-dong<sup>2</sup>, ZHONG Ben-he<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;  
2. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:**  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  anode material was prepared by sol-gel method. The effects of surface density and press density of the cathode electrode on electrochemical performance of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), galvanostatic charge-discharge test, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV). The results show that the rate capability of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  electrode becomes worse with the increase of surface density, delivering a discharge specific capacity gap of as high as 22.8 (mA·h)/g at 20C, and is accompanied by a more severe polarization. The EIS results show that the charge transfer resistance increases and apparent lithium ion diffusion coefficient decreases with the increase of surface density. Besides, the rate capability of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  is poor when the press density is either too low or too high. It is evidenced that  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  electrode pressed at the pressure of 20 MPa can provide the highest discharge capacity of 94.0 (mA·h)/g at 20C, but only about 70 (mA·h)/g at 0 and 35 MPa. The results of EIS and CV show that it is not conducive to the transformation of charge and lithium ion under too high or too low press density.

**Key words:**  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ; surface density; press density; rate capability; lithium ion; diffusion coefficient

锂离子电池具有体积小、循环性能优异、能量密度高和环境友好等优点,是最有潜力的车载动力电池。对于锂离子电池来说,正极材料是决定其性能和成本的主要因素。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料凭借比容量高(理论容量为 197 (mA·h)/g)、工作电压高(平均工作电压为 3.9 V)、结构稳定、循环性能和倍率性能优异等综合优势,近年来得到了越来越多研究者的关注<sup>[1-6]</sup>。但由于  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的电子电导率较低,锂离子传导速率较慢,影响了其电化学性能。目前,研究者主要通过碳包覆<sup>[7-8]</sup>、掺杂金属离子<sup>[9-11]</sup>以及缩小材料粒径<sup>[12]</sup>和制备特殊形貌<sup>[13-17]</sup>等方法来提高  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的电导率和改善锂离子的传导速率。这些措施的实施是否能够有效改善  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的电化学性能,主要是通过测试以  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  为正极活性物质的扣式电池的 electrochemical performance 来评判正极材料性能的好坏。而电池的性能除了与正极材料有关外,还与整个电极的设计参数,如面密度和压实密度等<sup>[18-19]</sup>有关。

极片面密度的大小直接关系到电池放电容量的大小。面密度越大,极片中所含的活性物质就越多,电池的容量也越高,但是这样就会导致充放电过程中锂离子的迁移路径变长,不利于大电流下的充放电性能。而面密度变小时,锂离子电池的容量也随之减小,在极片质量称定和电化学性能测试过程的误差变大,不容易测试出  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  材料的真实放电比容量。另外,如果是商业化的锂离子电池,面密度较小,放电容量较低,在一定程度也会影响其市场竞争力。丁冬等<sup>[20]</sup>研究了极片面密度对锂离子电池性能的影响,面密度越高,电池的倍率性能和循环性能越差。

压实密度与电池放电比容量、放电效率、电池内阻以及循环性能有密切的关系。合适的正极压实密度可以增大电池的放电容量,减小内阻,减小极化损失,延长电池的循环寿命,提高锂离子电池的利用率。压实密度过大或过小时,均不利于锂离子的嵌入和脱出。赖延清等<sup>[21]</sup>研究了  $\text{LiFePO}_4$  电池极片压实密度对其电性能的影响,认为压力为 30 t、压实密度为 2.2 g/cm<sup>3</sup> 时,  $\text{LiFePO}_4$  的比容量最高,压力继续升高后放电比容量衰减较快。杨洪等<sup>[22]</sup>也曾在  $\text{LiCoO}_2$  体系考察了压实密度对电池性能的影响,研究表明:压实密度过大和过小都会影响电池高倍率放电性能和高倍率循环性能。

到目前为止,几乎没见到关于面密度和压实密度对  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  电化学性能影响的研究报道。本文作者采用扫描电子显微镜(SEM)、交流阻抗(EIS)、循环伏安(CV)和充放电性能测试等研究手段对面密度和压实密度对  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  电化学性能的影响做了详细的研究。

## 1 实验

### 1.1 材料制备

采用溶胶-凝胶法制备  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  正极材料,以化学计量比的  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (99%)、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ (99%)、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ (85%)为起始原料,柠檬酸(99.5%)为螯合剂和碳源。首先将  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水中,然后依次加入  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和柠檬酸,电动搅拌至完全溶解。将上述混合液升温至 80 °C,保温搅拌 2 h 后减压蒸馏浓缩水分得到深蓝色凝胶状物质,干燥、粉碎,将粉末于氩气保护下以 5 °C/min 的速率升温至 700 °C 保温 6 h,自然降温得到  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  正极材料。

研究中涉及的面密度( $\rho_A$ )和压实密度( $\rho_B$ )计算公式见式(1)和(2):

$$\rho_A = \frac{(m_1 - m_2) \times w}{A} \quad (1)$$

$$\rho_B = \frac{\rho_A}{d_1 - d_2} \quad (2)$$

式中:  $m_1$  为极片质量;  $m_2$  为铝箔质量;  $w$  为活性物质质量分数;  $A$  为极片面积;  $d_1$  为极片碾压后的厚度;  $d_2$  为铝箔厚度。

### 1.2 材料的物理性能表征

采用 CS-902 型碳硫分析仪(北京万联达信科仪器有限公司生产)测定样品的碳含量。采用菲利普公司生产的 PW 1730 型多晶转靶 X 射线衍射仪(XRD)对制备的样品进行晶相分析,辐射源为  $\text{Cu K}\alpha$ ( $\lambda=1.5046 \text{ \AA}$ ),管电压为 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围  $10^\circ\sim 70^\circ$ ,扫描速度  $0.06 (^\circ)/\text{s}$ 。采用日立公司生产的 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品和极片的形貌、粒径大小、均匀程度。

### 1.3 材料的电化学性能表征

以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂,将制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  样品、乙炔黑、PVDF 按质量比 80:13:7 混合均匀,采用手动可调式涂膜器将膏状物涂覆于厚度 0.05 mm 的铝箔上,并调节涂膜厚度以制备不同面密度的极片,将涂好的铝箔于 100 °C 真空干燥箱中干燥 15 h 后裁切成直径为 14 mm 的正极片。采用手动压片机在 0~35 MPa 的压力下对正极片进行压片处理。以金属锂片为负极、1 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$  (体积比 1:1)为电解液、Celgard 2300 为隔膜,在充满氩气的手

套箱中组装成 CR2032 纽扣式电池。采用深圳 Neware 公司生产的 BTS 电化学性能测试仪, 室温下在 3.0~4.5 V 电压范围内以不同充放电倍率对组装的电池进行充放电测试。采用 Zahner(德国)电化学工作站对组装的电池进行循环伏安测试(CV)和交流阻抗测试(EIS)。循环伏安测试电压范围 3.0~4.5 V, 扫描速率 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mV/s; 交流阻抗扰动电压 5 mV, 测试频率 100 kHz~10 mHz, 采用 ZView 2 软件进行电化学元件模型数值拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的结构与形貌分析

图 1 所示为样品的 XRD 谱和 SEM 像。从图 1(a) 中可以看出样品的衍射峰峰型尖锐, 说明该样品的结晶较好, 与文献[23-24]对比可知, 该样品为单斜晶系的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 且纯度较高, 未见其他杂相。碳含量测试表明该样品的碳含量为 2.6%, XRD 谱中未见碳的衍射峰, 说明碳以无定型态存在。从图 1(b) 中可以

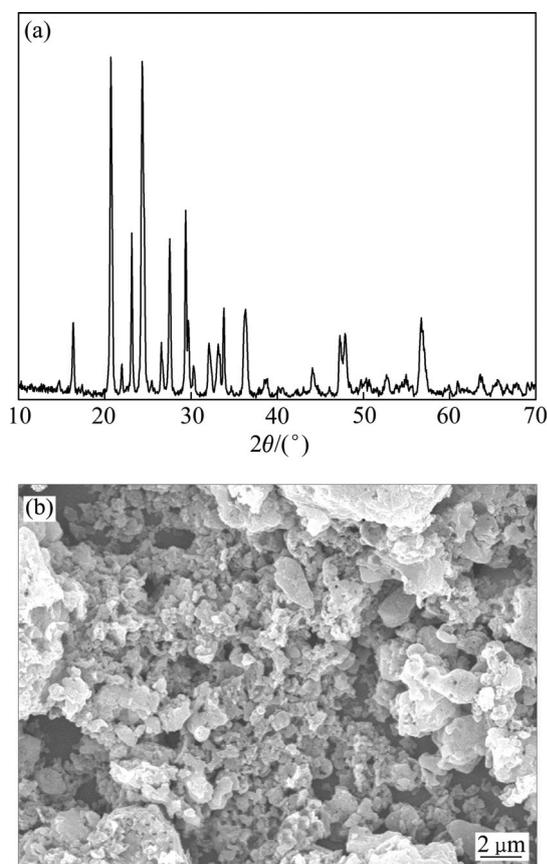


图 1  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  样品的 XRD 谱和 SEM 像

Fig. 1 XRD pattern(a) and SEM image(b) of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sample

看出该样品形貌不规则, 颗粒表面粗糙且大颗粒上有少量微孔, 使材料的比表面积增大, 为电极反应提供了较大的活性面积, 从而有利于电化学性能的提高。

### 2.2 面密度的影响

不同极片面密度样品在各倍率下的平均放电比容量如图 2 所示。从图 2 可以看出, 不同极片面密度下测试出的材料的电化学性能有较大的差别。在 0.1C 小倍率放电时, 各个电池的放电比容量相当, 为 130~133 (mA·h)/g。当倍率增加后, 放电比容量随着面密度的增加逐渐降低, 倍率增加到 5C 以后放电比容量衰减趋势变得非常明显, 比容量最高与最低差距逐渐增大, 5C、10C 和 20C 比容量差距分别为 15.4、19.8 和 22.8 (mA·h)/g。在低倍率放电时, 由于单位时间内需要转移的锂离子数量较少, 放电比容量基本不受面密度的影响; 当倍率增加后, 单位时间内需要转移的锂离子数量大大增加, 而面密度较大的极片需要转移的锂离子数量更多, 在锂离子的迁移路径上就容易发生拥堵, 而且面密度增加后使锂离子的迁移路径变长, 就会导致锂离子在短时间内不能完全脱嵌, 最后导致比容量损失。其次, 由于  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的导电率非常低, 高倍率下需要电子快速的传输, 面密度增加更是加重了电子传输的任务, 在规定的时间内一部分电子便来不及传输, 导致放电比容量衰减。另外, 面密度大意味着极片上的活性物质层较厚。较厚的电极层使电解液不宜渗透到电极的内部, 因此可利用的活性物质较少。故此在高倍率的情况下性能较差。因此, 为了获得较高的高倍率放电比容量, 需控制  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  极片涂覆层的厚度。

图 3 所示为不同面密度极片在 0.1C 和 10C 下的

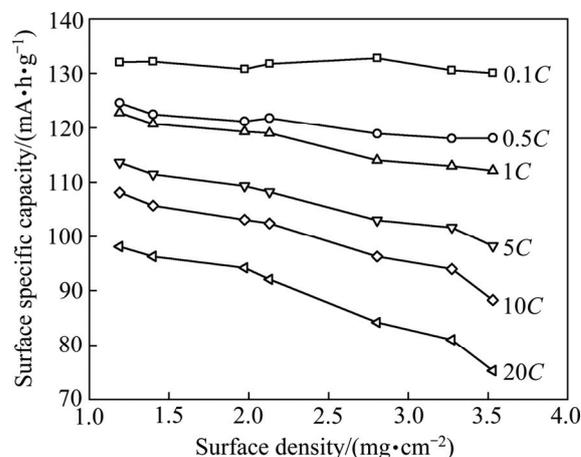


图 2 不同面密度样品在各倍率下的平均放电比容量

Fig. 2 Average specific capacities of samples with different surface densities at different discharge rates

放电曲线以及 10C 的微分容量曲线。从图 3(a)可以看出, 在 0.1C 放电时, 面密度对  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的放电曲线几乎没有影响, 各曲线几乎完全重合, 均呈现 3 个放电平台。而从图 3(b)看出, 当倍率增加到 10C 后, 平台电位随面密度的增加呈下降趋势, 极化现象逐渐严重。从图 3(c)可以看出, 随着面密度的增加, 平台

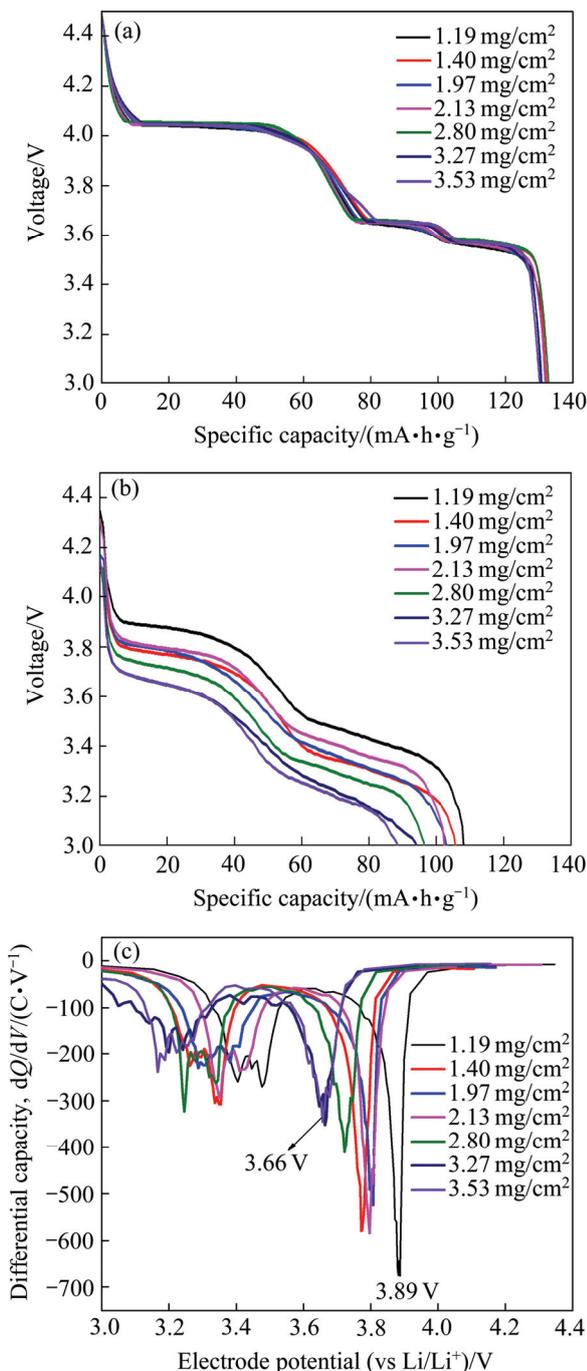


图 3  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  样品在 0.1C 和 10C 的放电曲线以及 10C 下的微分容量曲线

Fig. 3 Discharge curves of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sample at 0.1C(a) and 10C(b) with different surface densities and differential capacity curves of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  at 10C(c)

电位从 3.89 V 降到了 3.66 V, 电位差高达 0.23 V。因为随着面密度的增加, 单位面积需要转移的锂离子数量增加, 而受锂离子扩散系数的限制部分锂离子来不及转移, 就会造成电荷累积, 从而产生极化现象使电池电压降低。

对不同面密度极片所装配的扣式电池进行交流阻抗测试, 其复平面阻抗图和等效电路图如图 4 所示。阻抗图谱由 5 个部分组成: ①区为电池本征电阻, ②区为 SEI 膜阻抗, ③区为界面反应阻抗, ④区为电荷转移阻抗, ⑤区为锂离子的扩散引起的 Warburg 阻抗。图 4(c)所示为用 ZView 2 软件对图 4(a)模拟的等效电路图, 各元件拟合结果见图 4(b)。从图 4(b) 中拟

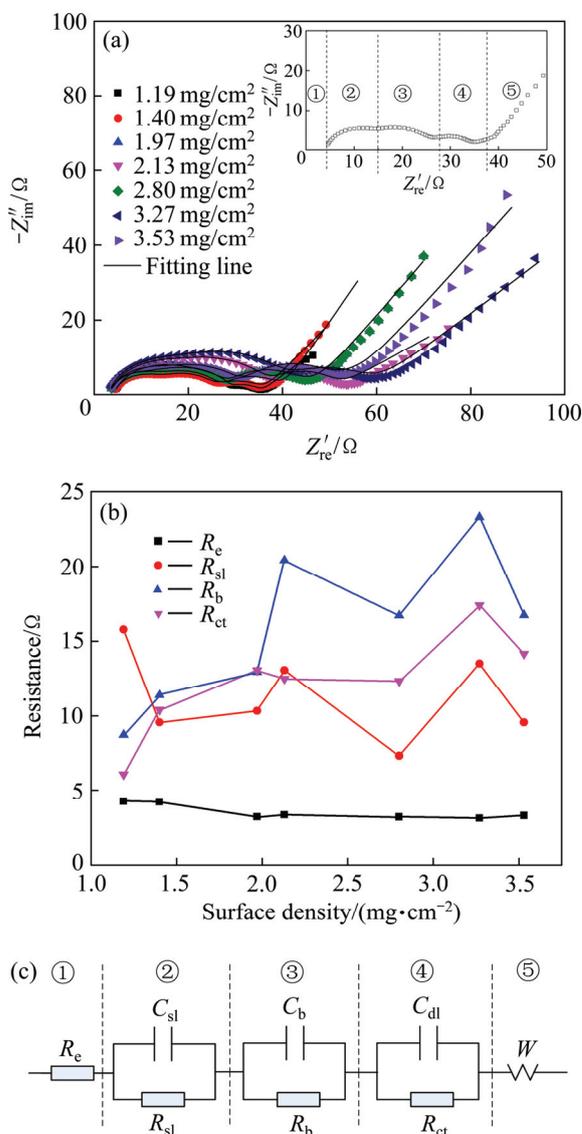


图 4 不同面密度  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  极片的 Nyquist 图谱、阻抗值和等效电路图

Fig. 4 Nyquist plots(a), resistances(b) and equivalent circuit(c) for  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  plates with different surface densities

合数据结果可知, 电池的本征阻抗基本相似, 为 3.1~4.2  $\Omega$ 。SEI 膜阻抗呈现波动现象, 最小值 7.32  $\Omega$ , 最大值 15.79  $\Omega$ , 与面密度大小没有明显的对应关系, SEI 膜阻抗较大说明 SEI 膜形成不够好, 对电子的转移阻力增大。界面反应阻抗和电荷转移阻抗随着极片面密度的增加呈现上升趋势, 说明面密度增加使电极反应的阻抗增加, 电荷转移变得困难, 不利于高倍率下的放电。

图 5 所示为实轴阻值( $Z'$ )与角频率平方根倒数( $\omega^{-1/2}$ )的关系图。用图 5(a)中的拟合直线的斜率计算出各样品的锂离子扩散系数值, 计算公式见式(3)和(4):

$$Z' = R_e + R_{sl} + R_b + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (3)$$

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 c^2 \sigma^2} \quad (4)$$

式中:  $R$  为摩尔气体常数;  $T$  为热力学温度;  $A$  为电极反应面积;  $n$  为反应的电子数;  $F$  为法拉第常数;  $c$  为

锂离子的浓度;  $D$  为锂离子扩散系数;  $\sigma$  为 Warburg 系数, 可通过式(3)求得;  $\omega$  为角频率。

图 5(a)所示为  $Z'$  与  $\omega^{-1/2}$  的关系图, 其线性拟合直线的斜率即为  $\sigma$ 。图 5(b)所示为计算的表观扩散系数图。虽然  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的扩散系数是一个常数, 但是本研究涉及的 EIS 和 CV 手段测试的均为表观扩散系数, 宏观上体现锂离子传导速率的快慢, 与极片制备工艺有较大的关系。从图 5(b)中可以看出, 锂离子的表观扩散系数随着极片面密度的增加而减小。极片面密度为 1.19~2.13  $\text{g}/\text{cm}^2$  时, 锂离子表观扩散系数减小的较快, 从  $2.91 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  降到了  $6.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; 极片面密度为 2.13~3.53  $\text{g}/\text{cm}^2$  时, 锂离子表观扩散系数衰减速率变慢, 从  $6.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  降到了  $2.52 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。面密度增加后单位面积单位时间内需要转移的锂离子数量增多, 锂离子的转移容易发生拥堵, 导致传导速率变慢, 表观扩散系数降低, 这是高倍率下放电比容量衰减的主要原因。因此, 为了获得较高的高倍率放电比容量, 不宜将极片的面密度设置太高。

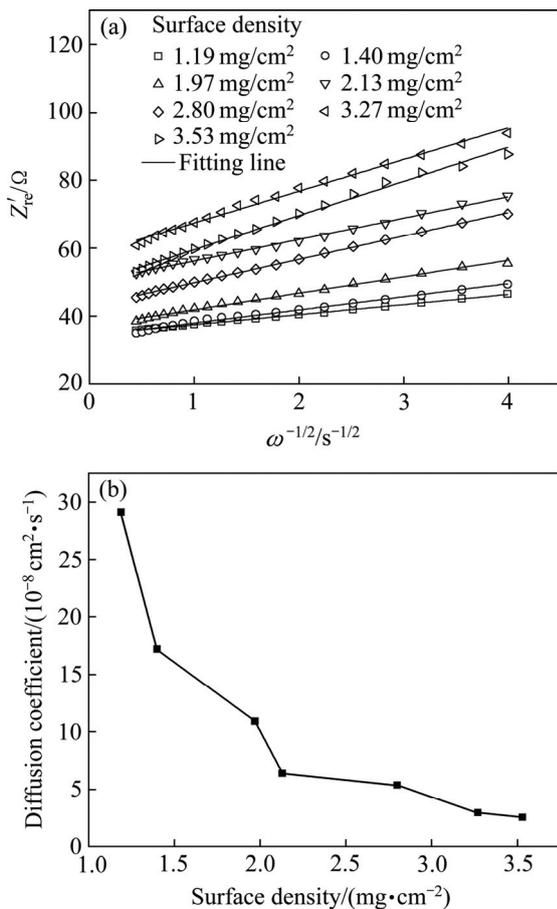


图 5 实轴阻值( $Z'$ )与角频率平方根倒数的关系( $\omega^{-1/2}$ )图和不同面密度  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的表观扩散系数

Fig. 5 Relationship plots between  $Z'$  and  $\omega^{-1/2}$ (a) and diffusion coefficient of sample with different surface densities(b)

### 2.3 压实密度的影响

压实密度与极片制备的压力有直接的联系, 由于极片厚度不方便测量, 本研究用极片制备压力来替代压实密度。图 6 所示为不同压力极片的 SEM 像。从图 6 中可以看到极片上涂覆层的厚度与碾压压力有很大的关系, 未经碾压的极片的涂覆层厚度约为 17.02  $\mu\text{m}$ , 极片的表面有很多孔洞; 当压力增加到 10 MPa 后, 涂覆层的厚度骤降到 5.41  $\mu\text{m}$  左右, 极片的表面也开始变得致密, 说明经过 10 MPa 的压力处理后极片上大多数的间隙已经被挤压掉; 当压力继续增加, 涂覆层的厚度减少已经不明显, 极片的表面在压力的作用下变得越来越致密。图 6(a)~(d)所示为涂覆层截面的放大图, 可以清晰的看到不同压力下涂覆层内部的致密情况。未碾压的极片截面上颗粒较松散, 可以看到一些大大小小的孔洞; 经过 10 MPa 的压力碾压后, 大孔洞已经基本上消失, 依稀可见少量小孔洞, 颗粒接触还不够紧密; 压力为 20 MPa 时, 已经几乎没有孔洞, 颗粒间的接触也变得紧密; 压力增大到 30 MPa 后, 颗粒几乎已经快连成了一体, 涂覆层的致密度进一步增加。极片制备时加入了溶剂调浆, 在极片干燥过程中溶剂挥发后便留下了较多的空隙。碾压压力的差异改变了粒子之间的距离和空隙, 使极片涂覆层具有不同的压实密度。

图 7 所示为不同碾压压力的极片在不同倍率下的平均放电比容量。从图 7 中可以看出, 极片碾压压力对电池的倍率性能有较大的影响。小倍率放电比容量

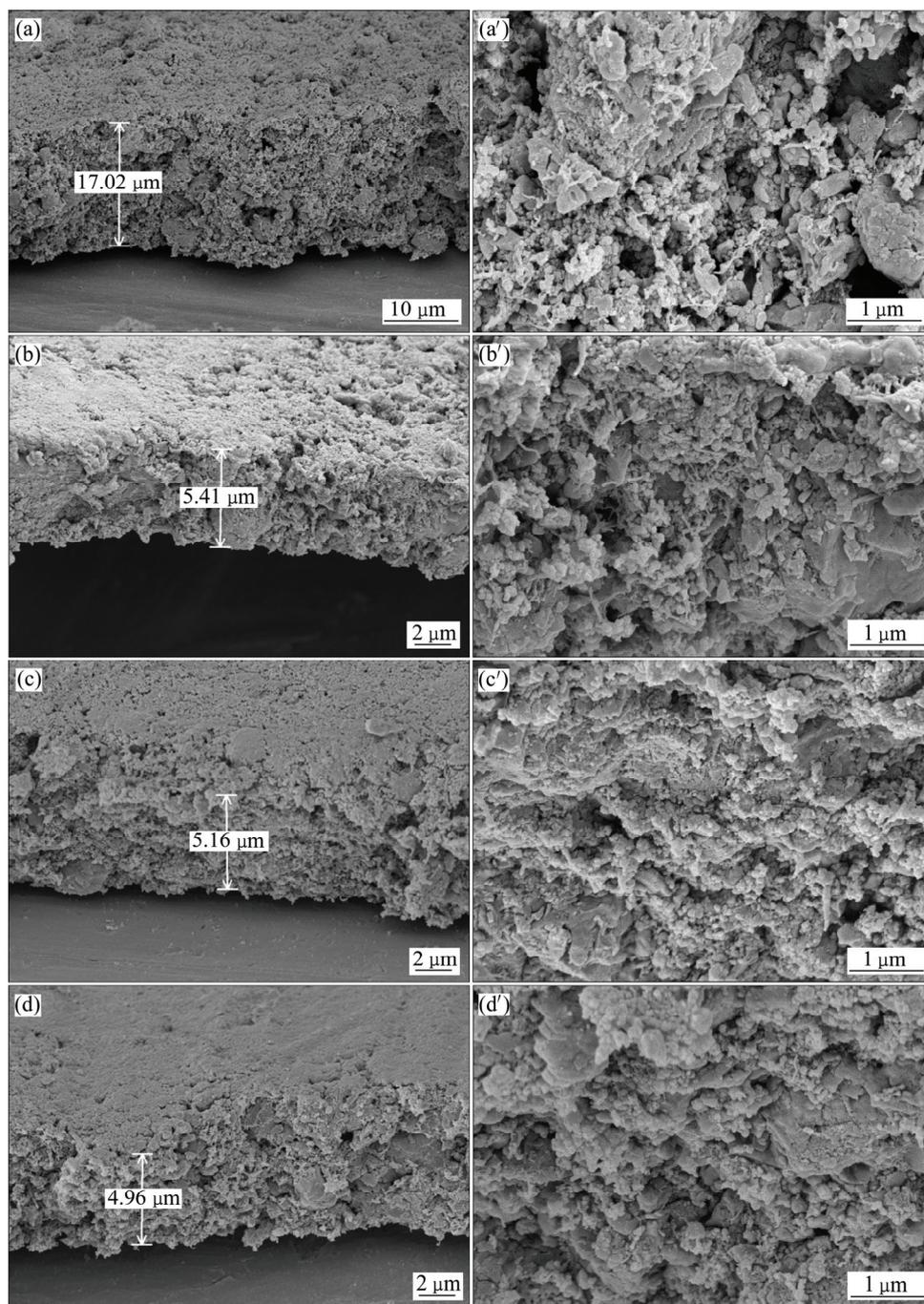


图 6 不同碾压压力极片的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of plates with different rolling pressures: (a), (a') 0 MPa; (b), (b') 10 MPa; (c), (c') 20 MPa; (d), (d') 30 MPa

几乎不受压力变化的影响, 当倍率增加后, 压力较小和较大时  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  的放电比容量都出现了明显的衰减, 压力为 20 MPa 时放电比容量最高, 20C 时放电比容量为 94.0 (mA·h)/g, 而 0 和 35 MPa 时仅 70 (mA·h)/g 左右。这是因为压力较小时极片上的涂覆层间隙较多, 活性物质颗粒、导电剂颗粒、集流体之间接触不充分, 电子和锂离子迁移都较慢, 不利于锂离子的脱出和嵌入。压力太大时, 颗粒间连接较为紧密, 极片上间隙较少, 电解液不能充分渗入活性物质颗粒

之间, 从而使锂离子扩散速率降低, 高倍率放电比容量降低。

图 8 所示为不同碾压压力  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  极片的复平面阻抗图以及等效电路中各元件的阻抗值。阻抗图的外形和等效电路图与图 4 相似。图 8(b)所示为由等效电路图拟合出的电极反应中各部分的阻抗值。从图 8(b)中数据可以看出, 随着压实密度的增大, 电池的本征阻抗( $R_e$ )变化不大, SEI 膜阻抗( $R_{sl}$ )呈曲折下降趋势。因为增大碾压压力后极片表面逐渐光滑致密, 有

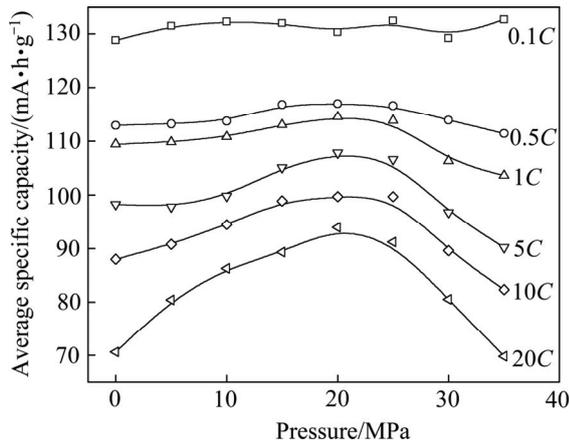


图7 不同碾压压力极片在各倍率下的平均放电比容量  
Fig. 7 Average specific capacity of plates at different discharge rates and rolling pressures

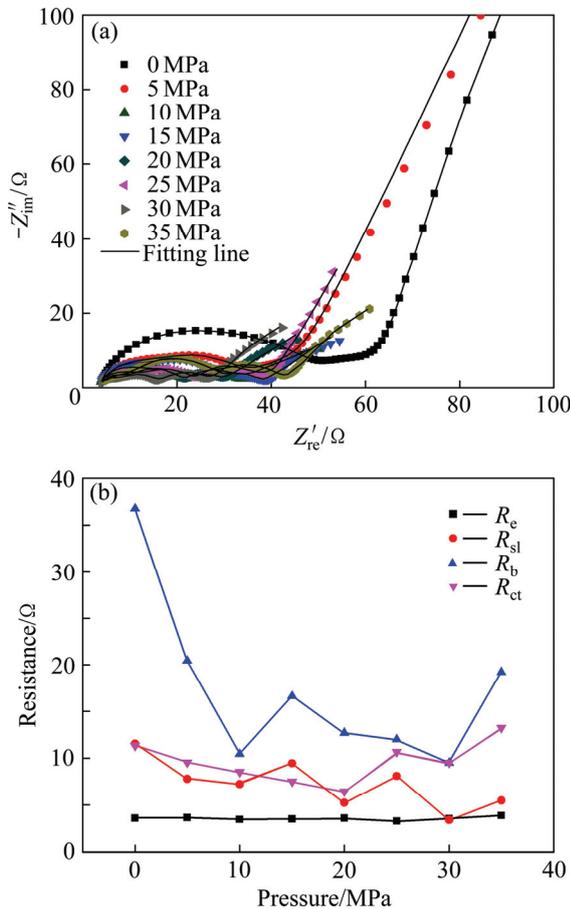


图8 不同压力极片的 Nyquist 图谱和阻抗值  
Fig. 8 Nyquist plots(a) and resistances(b) for  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  plates with different pressures

助于形成稳定的 SEI 膜, 所以膜阻抗值减小。界面反应阻抗( $R_b$ )和电荷转移阻抗( $R_{ct}$ )随着压实密度的增加阻抗值呈现先减小后增加的趋势。因为当极片没有经过碾压或者碾压压力较低时, 极片和集流体接触不紧密, 极片表面粗糙且极片中存在较多的空隙, 颗粒间

的接触不好, 所以电子传输阻力增大。当碾压压力增加后, 极片中的空隙减少, 颗粒间的接触机率和接触面积增大, 导电桥和通道增多使电荷转移阻抗减小。而当压实密度过大时, 由于电解液不易渗透到电极内部, 因此电荷转移阻抗变大。

图9所示为  $Z'$  与  $\omega^{-1/2}$  的关系图以及由其线性拟合计算出的锂离子表观扩散系数图。从图9中可以看出, 锂离子表观扩散系数随着极片压实密度的增加呈现先

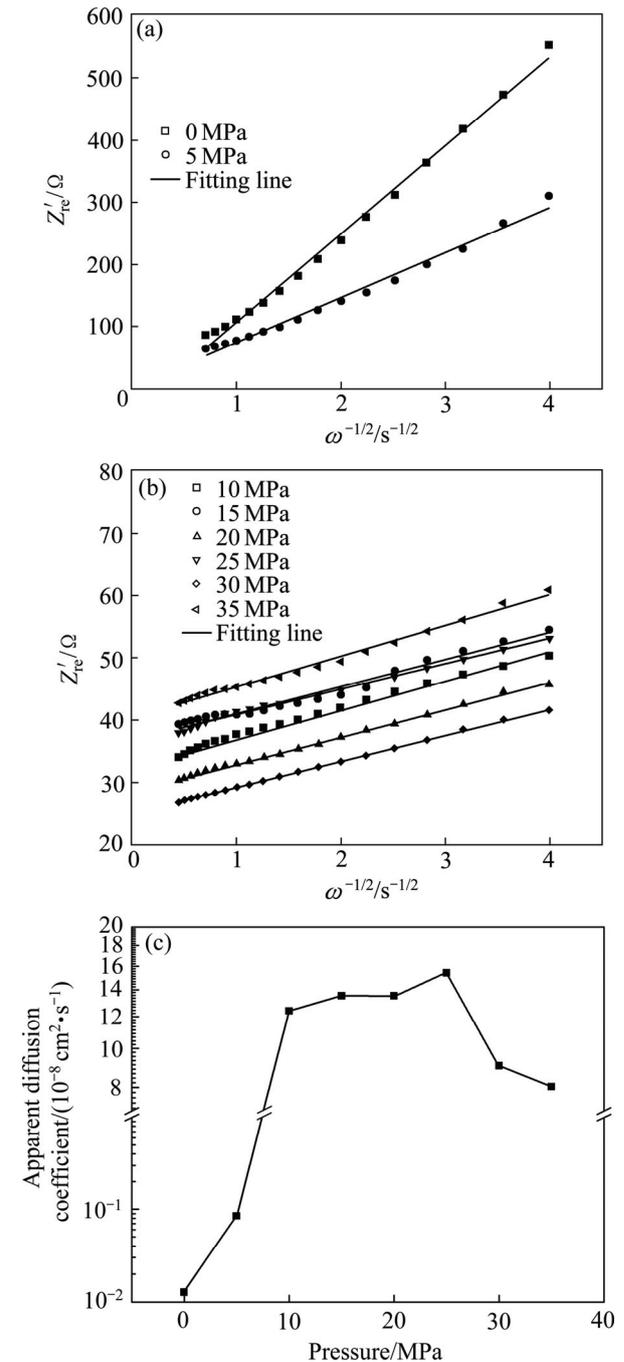


图9 实轴阻值( $Z'$ )与角频率平方根倒数的关系( $\omega^{-1/2}$ )图和不同压力下  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的表观扩散系数  
Fig. 9 Relationship plots between  $Z'$  and  $\omega^{-1/2}$ (a), (b) and apparent diffusion coefficient of samples at different pressures(c)

增加再减小的趋势。当压力为 0~5 MPa 时, 锂离子表观扩散系数非常小, 分别为  $1.27 \times 10^{-10}$  和  $8.46 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ; 压力增加到 10 MPa 后, 锂离子表观扩散系数迅速增加, 达到  $1.24 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , 增大 3 个数量级。压力继续增加后表观扩散系数增加较少, 当压力达到 30~35 MPa 时, 表观扩散系数呈下降趋势。因为压力较小时, 极片上的空隙较多, 不利于锂离子的传输;

而压力过大时, 极片中几乎没有空隙, 电解液无法充分渗透到极片内部, 使锂离子的扩散速率降低。因此,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  极片制备的压力为 10~25 MPa 较为合适。

图 10 所示为不同扫描速率下的 CV 曲线以及峰值电流与扫描速率平方根的关系图。从图 10 中可以看出, 未碾压的极片随着扫描速率的增加, CV 曲线的

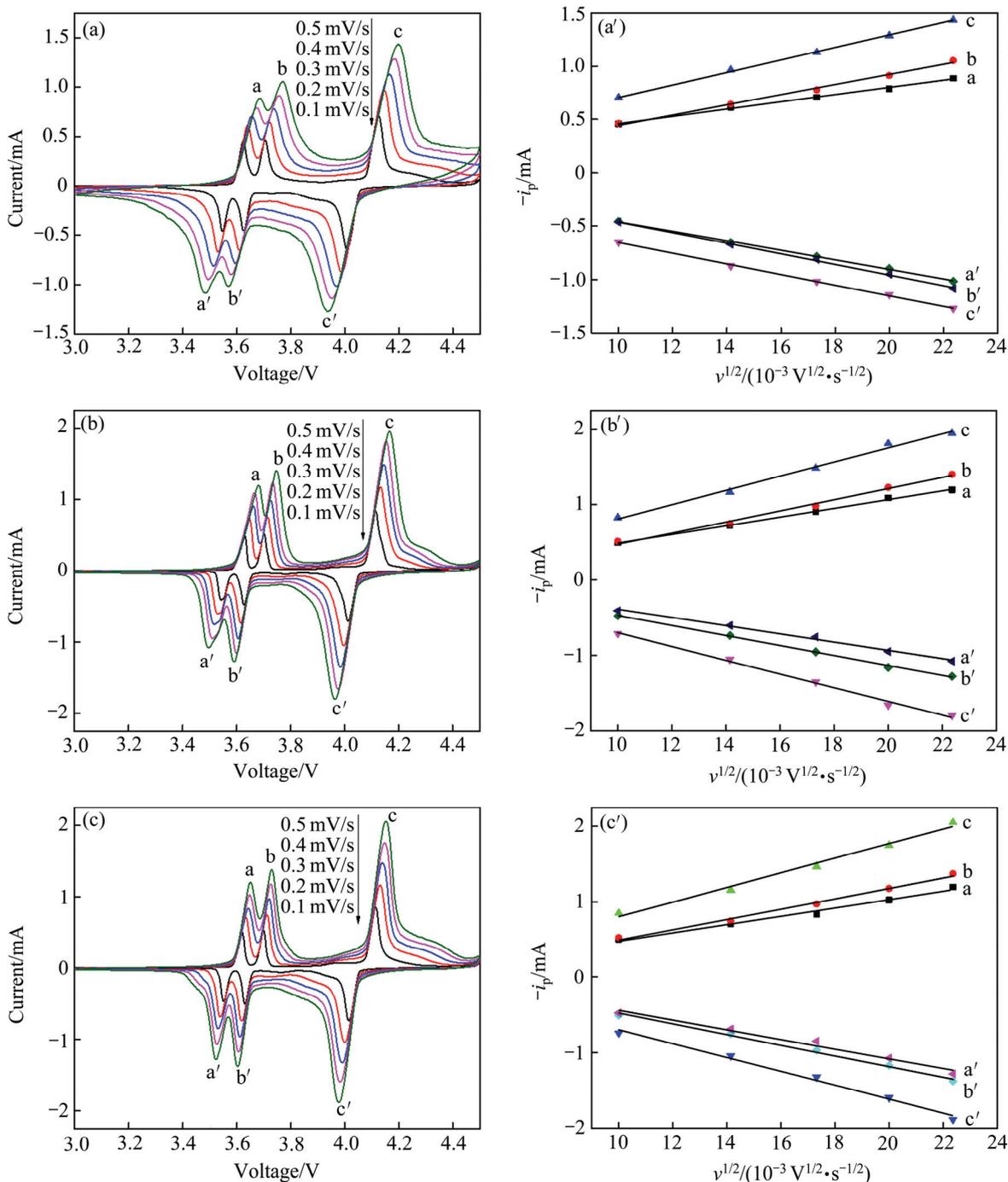


图 10 不同扫描速率下的 CV 曲线以及峰值电流与扫描速率平方根的关系图

Fig. 10 CV curves at different scanning rates((a)–(c)) and relationship between peak current and square root of scanning rate((a')–(c')) at different rolling pressures: (a), (a') 0 MPa; (b), (b') 20 MPa; (c), (c') 30 MPa

表1 由 CV 曲线计算出的锂离子扩散系数

Table 1  $\text{Li}^+$  diffusion coefficient calculated from CV curves

Pressure/MPa	$D_{\text{Li}^+}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$					
	a	a'	b	b'	c	c'
0	$1.535 \times 10^{-10}$	$3.349 \times 10^{-10}$	$4.748 \times 10^{-10}$	$4.233 \times 10^{-10}$	$3.645 \times 10^{-10}$	$2.859 \times 10^{-10}$
20	$4.507 \times 10^{-10}$	$4.054 \times 10^{-10}$	$1.128 \times 10^{-9}$	$9.250 \times 10^{-10}$	$9.409 \times 10^{-10}$	$8.804 \times 10^{-10}$
35	$4.174 \times 10^{-10}$	$5.666 \times 10^{-10}$	$1.012 \times 10^{-9}$	$1.058 \times 10^{-9}$	$9.946 \times 10^{-10}$	$9.076 \times 10^{-10}$

基线变高, 峰值电位差逐渐拉大, 说明电极的极化现象严重, 可逆性较差。当压力为 20 MPa 时, 随着扫描速率的增加 CV 曲线的基线上升的很少, 当压力增加到 35 MPa 后, 随着扫描速率的增加 CV 曲线的基线又出现了上升现象。CV 曲线扫描速率的增加可以直观的体现出样品的倍率性能, 表明 20 MPa 压力压制的极片具有较好的倍率性能。从图 10 中可以看出, 峰值电流随着扫描速率的增加而增加, 峰值电流与扫描速率的二次方根成线性关系, 由式(5)可以计算出锂离子的扩散速率:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} S D_{\text{Li}^+}^{1/2} c_{\text{Li}^+}^* \nu^{1/2} \quad (5)$$

式中:  $i_p$  为电位扫描峰值电流;  $n$  为反应的电子数;  $S$  为电极表面积, 此处为  $1.54 \text{ cm}^2$ ;  $D_{\text{Li}^+}$  为锂离子扩散系数;  $c_{\text{Li}^+}^*$  为锂离子浓度;  $\nu$  为电位扫描速率。

根据  $i_p-\nu^{1/2}$  的斜率可求得不同峰位电极反应的锂离子扩散系数(见表 1)。由表 1 可得, 锂离子的扩散系数为  $10^{-9} \sim 10^{-10}$  数量级, 与文献[25]报道一致, 但比交流阻抗测出的值偏小, 可能是因为测试方法不同导致的。结果表明, 经过 20 MPa 或 35 MPa 压制过的极片的锂离子扩散系数为 0 MPa 时的 2~3 倍, 说明对极片进行碾压有利于锂离子的扩散, 与交流阻抗测试得出的结论一致。因为经过压制后降低了极片中的空隙, 使  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  颗粒接触面积增加, 有利于锂离子的扩散。

### 3 结论

1) 以  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和柠檬酸为原料, 采用溶胶-凝胶法制备  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  样品, 研究了面密度和压实密度对  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  电化学性能的影响。

2) 面密度对  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  的放电比容量有较大影响。在小倍率放电时, 面密度对  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  的放电比容量几乎没有影响, 但是当放电倍率增加后, 面密度越大放电比容量随倍率增加衰减越快, 电极极化

现象也越严重。交流阻抗结果表明, 随着面密度增加, 电荷转移阻抗增大, 锂离子表观扩散系数降低。

3) 压实密度对  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  的放电比容量有较大影响。压力为 20 MPa 时放电比容量最高倍, 倍率性能最好, 压力过高和过低的情况均会使  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  倍率性能变差。交流阻抗结果表明, 压实密度过小和过大均不利于电荷和锂离子的转移, 锂离子表观扩散系数差距达 3 个数量级。CV 结果表明压力较小或较大都会加重电极的极化现象。

4)  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  极片制备过程中的面密度和压实密度对其电化学性能有较大的影响, 对提高  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  电池的放电比容量和倍率性有较重要的意义。

### REFERENCES

- [1] WANG Yan-ying, TANG Yan, ZHONG Ben-he, LIU Heng, ZHONG Yan-jun, GUO Xiao-dong. Facile synthesis of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  nano-flakes with high-rate performance as cathode material for Li-ion battery[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, 18: 215–221.
- [2] WU Ling, ZHONG Sheng-kui, LU Jia-jia, LÜ Fan, LIU Jie-qun.  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  microspheres with high tap density and high performance synthesized by a two-step ball milling combined with the spray drying method[J]. Materials Letters, 2014, 115: 60–63.
- [3] XU Jian-tie, CHOU Shu-Lei, ZHOU Cui-feng, GU Qin-fen, LIU Hua-kun, DOU Shi-xue. Three-dimensional-network  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composite as high rate lithium ion battery cathode material and its compatibility with ionic liquid electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2014, 246: 124–131.
- [4] YOON J, MUHAMMAD S, JANG D, SIVAKUMAR N, KIM J, JANG W H, LEE Y S, PARK Y U, KANG K, YOON W S. Study on structure and electrochemical properties of carbon-coated monoclinic  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  using synchrotron based in situ X-ray diffraction and absorption[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 569: 76–81.
- [5] 唐艳, 钟本和, 郭孝东, 刘恒, 钟艳君, 聂翔, 唐红. 混合溶剂对溶胶-凝胶法制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  高倍率性能的

- 影响[J]. 物理化学学报, 2011, 27(4): 869–874.
- TANG Yan, ZHONG Ben-he, GUO Xiao-dong, LIU Heng, ZHONG Yan-jun, NIE Xiang, TANG Hong. Effects of mixed solvents on the high-rate performance of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  prepared by sol-gel method[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2011, 27(4): 869–874.
- [6] 唐 艳, 方为茂, 钟本和, 刘 恒, 郭孝东. 溶胶-喷雾干燥法制备纳米  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  及其电化学性能[J]. 无机化学学报, 2013, 29(5): 915–921.
- TANG Yan, FANG Wei-mang, ZHONG Ben-he, LIU Heng, GUO Xiao-dong. Synthesis and electrochemical performance of nano-structure  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  by sol-spray drying method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(5): 915–921.
- [7] RUI X H, LI C, CHEN C H. Synthesis and characterization of carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials with different carbon sources[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(12): 3374–3380.
- [8] QIAO Y Q, TU J P, MAI Y J, CHENG L J, WANG X L, GU C D. Enhanced electrochemical performances of multi-walled carbon nanotubes modified  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(25): 7181–7185.
- [9] BINI M, FERRARI S, CAPSONI D, MASSAROTTI V. Mn influence on the electrochemical behaviour of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode material[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(6): 2648–2655.
- [10] WANG Ren-heng, XIAO Shun-hua, LI Xin-hai, WANG Jie-xi, GUO Hua-jun, ZHONG Fu-xin. Structural and electrochemical performance of Na-doped  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathode materials for lithium-ion batteries via rheological phase reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 575: 268–272.
- [11] BAI Guo-liang, YANG Yi-fu, SHAO Hui-xia. Synthesis and electrochemical properties of polyhedron-shaped  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sn}_x(\text{PO}_4)_3$  as cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 688: 98–102.
- [12] PAN An-qiang, LIU Jun, ZHANG Ji-guang, XU Wu, CAO Guo-zhong, NIE Zi-min, AREY B W, LIANG Shu-quan. Nano-structured  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$  composite for high-rate lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(12): 1674–1677.
- [13] TENG Fei, HU Zhi-hao, MA Xiao-hang, ZHANG Lin-chao, DING Chu-xiong, YU Yan, CHEN Chun-hua. Hydrothermal synthesis of plate-like carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  and its low temperature performance for high power lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 91: 43–49.
- [14] LIU Guo-cong, LIU You-nian, LIU Su-qing. Grinding-sol-gel synthesis and electrochemical performance of mesoporous  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2): 439–444.
- [15] QIAO Y Q, WANG X L, MAI Y J, XIANG J Y, ZHANG D, GU C D, TU J P. Synthesis of plate-like  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  as a cathode material for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(20): 8706–8709.
- [16] PAN An-qiang, CHOI Dai-won, ZHANG Ji-guang, LIANG Shu-quan, CAO Guo-zhong, NIE Zi-min, AREY B W, LIU Jun. High-rate cathodes based on  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  nanobelts prepared via surfactant-assisted fabrication[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(7): 3646–3649.
- [17] WNAG Sen-lin, ZHANG Zheng-xi, FANG Shao-hua, YANG Li, YANG Chun-chen, HIRANO Shin-ichi. Synthesis and electrochemical properties of ordered macroporous  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 111: 685–690.
- [18] 刘云建, 沈湘黔. 高倍率  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  锂离子电池的制作与性能[J]. 电池工业, 2010, 15(2): 89–93.
- LIU Yun-jian, SHEN Xiang-qian. Fabrication and performance of high rate  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Li-ion batteries[J]. Chinese Battery Industry, 2010, 15(2): 89–93.
- [19] 钟海江, 唐有根, 卢周广, 张 军.  $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池的高倍率充放电性能[J]. 电池, 2012, 42(3): 142–145.
- ZHONG Hai-jiang, TANG You-geng, LU Zhou-guang, ZHANG Jun. High rate charge-discharge performance of  $\text{LiFePO}_4$  Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2012, 42(3): 142–145.
- [20] 丁 冬, 吴国良, 庞 静. 电极面密度对锂离子电池性能的影响[J]. 电源技术, 2011, 35(12): 1496–1499.
- DING Dong, WU Guo-liang, PANG Jing. Influences of electrode surface density on lithium ion battery performance[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2011, 35(12): 1496–1499.
- [21] 赖延清, 李祥元, 李 晶, 张治安.  $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池的制备工艺研究[J]. 电池工业, 2008, 13(3): 147–151.
- LAI Yan-qing, LI Xiang-yuan, LI Jing, ZHANG Zhi-an. Research of Li-ion battery technology with  $\text{LiFePO}_4$  as cathode material[J]. Chinese Battery Industry, 2008, 13(3): 147–151.
- [22] 杨 洪, 何显峰, 李 峰. 压实密度对高倍率锂离子电池性能的影响[J]. 电源技术, 2009, 33(11): 959–962.
- YANG Hong, HE Xian-feng, LI Feng. Influence of press density on high rate lithium-ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2009, 33(11): 959–962.
- [23] AI Deng-jun, LIU Kai-yu, LU Zhou-guang, ZOU Min-min, ZENG Dong-qing, JUN Ma. Aluminothermal synthesis and characterization of  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  cathode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(7): 2823–2827.
- [24] JIANG Jian-bo, TAN Gong-rong, PENG San-jun, QIAN Dong, LIU Jin-long, LUO Dong-ming, LIU You-cai. Electrochemical performance of carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as a cathode material for asymmetric hybrid capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2013, 107: 59–65.
- [25] RUI X H, DING N, LIU J, LI C, CHEN C H. Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode material[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(7): 2384–2390.