

Ni²⁺掺杂对 Li₃V₂(PO₄)₃ 电化学性能的影响

鲁道荣^{1,2}, 胡德鹏¹, 刘兴亮¹

(1. 合肥工业大学 化工学院, 合肥 230009;

2. 可控化学与材料化工安徽省重点实验室, 合肥 230009)

摘要: 采用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和电化学方法, 研究 Ni²⁺掺杂对正极材料 Li₃V₂(PO₄)₃ 的结构、形貌和电化学性能的影响。结果表明: 掺杂适量的 Ni²⁺不会改变 Li₃V₂(PO₄)₃ 的单斜晶系结构, 但可提高材料的电导率, 抑制电池在充放电过程的极化。在室温下, Li₃(Ni_{0.05}V_{0.95})₂(PO₄)₃ 以 0.1C 倍率放电的初始比容量为 115 mA·h/g, 放电倍率从 0.1C 增加到 0.4C 循环 60 次后, 比容量衰减率仅为 2.7%, 而未掺杂原样 Li₃V₂(PO₄)₃ 的初始比容量为 129 mA·h/g, 60 次循环后比容量衰减率约为 30.3%; 当放电倍率增至 1C 时, 80 次循环后, Li₃(Ni_{0.05}V_{0.95})₂(PO₄)₃ 比容量为 99.8 mA·h/g, 而原样的比容量为 84.1 mA·h/g; 当放电倍率增至 5C 时, 循环 120 次后, Li₃(Ni_{0.05}V_{0.95})₂(PO₄)₃ 比容量为 67.7 mA·h/g, 而原样的比容量降为 0。循环伏安和交流阻抗测试表明, Li₃(Ni_{0.05}V_{0.95})₂(PO₄)₃ 的可逆性明显优于 Li₃V₂(PO₄)₃ 的可逆性。

关键词: 锂离子电池; Ni²⁺; Li₃V₂(PO₄)₃; 掺杂; 电化学性能

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Effects of doping Ni²⁺ on electrochemical performance of Li₃V₂(PO₄)₃

LU Dao-rong^{1,2}, HU De-peng¹, LIU Xing-liang¹

(1. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Anhui Key Laboratory of Controllable Chemical Reaction & Material Chemical Engineering,
Hefei 230009, China)

Abstract: The effects of Ni²⁺ doping on the structure, morphology and electrochemical performance of cathode material Li₃V₂(PO₄)₃ were studied by X-ray diffractometry(XRD), transmission electron microscopy(TEM) and electrochemical method. The results indicate that the monoclinic structure of Li₃V₂(PO₄)₃ is not changed while the conductivity increases and the polarization of the battery is restrained during charge-discharge process due to doping appropriate amount of Ni²⁺. Li₃(Ni_{0.05}V_{0.95})₂(PO₄)₃ has an initial specific capacity of 115 mA·h/g at 0.1C discharging at room temperature and the specific capacity only decreases by 2.7% after 60 cycles when the discharging rate changes from 0.1C to 0.4C. However, the raw sample Li₃V₂(PO₄)₃ has an initial specific capacity of 129 mA·h/g and the specific capacity decreases by 30.3% after 60 cycles. Furthermore, when the discharging rate increases to 1C, the specific capacity of Li₃(Ni_{0.05}V_{0.95})₂(PO₄)₃ decrease slightly to 99.8 mA·h/g after 80 cycles, while the specific capacity of the raw sample declines considerably to 84.1 mA·h/g. When the discharging rate increases to 5C, the specific capacity of Li₃(Ni_{0.05}V_{0.95})₂(PO₄)₃ decreases to 67.7 mA·h/g after 120 cycles, while the specific capacity of the raw sample declines to 0. Additionally, the tests of cyclic voltammogram and AC impedance show that the reversibility of Li₃(Ni_{0.05}V_{0.95})₂(PO₄)₃ is obviously better than that of Li₃V₂(PO₄)₃.

Key words: Li-ion battery; Ni²⁺; Li₃V₂(PO₄)₃; doping; electrochemical performance

目前,全球能源匮乏与环境污染问题越来越严峻,发展交通运输、运载工具等领域应用的新型动力电源已成为世界各国寻找出路的必然之举,这为高性能、清洁环保的动力电池发展提供了广阔的空间。锂离子电池是人们研究的重点,电池的正极材料是决定电池性能的关键^[1-4]。具有类 NASICON 结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 是一种新型的锂离子二次电池正极材料^[5-7],该材料有两种晶型:一种是单斜晶型,另一种是斜方晶型。其中,单斜晶型具有极高的稳定性,即使在脱出 Li^+ 与过渡金属原子的摩尔比大于 1 时,仍能保持结构的稳定性。由于其结构稳定、工作电压高(3.6~4.5 V(vs Li/Li^+))、理论比容量较高(脱嵌 3 个 Li^+ 为 197 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)、电导率大于 LiFePO_4 的电导率^[8-9],被认为是最具发展潜力的锂离子二次电池正极材料之一,在大容量动力锂离子电池研发方面具有潜在的应用前景^[10-11]。但 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料仍然存在电导率低的缺点^[12],目前人们主要通过掺杂金属离子和包覆等方法对材料进行改性,以达到提高材料的电化学性能的目的。KUANGA 等^[13]研究了 Co^{2+} 掺杂使材料在高电压下脱嵌 3 个 Li^+ 的电化学性能,并取得了较好的效果。刘素琴等^[14]对材料进行 Ti^{4+} 掺杂改性,使得材料的电导率提高了 3 个数量级。HUANG 等^[15]和 DAI^[16]等用 Mg^{2+} 离子掺杂使得材料的结构更加稳定,提高了正极材料的循环性能。BARKER 等^[17]研究了 Al^{3+} 掺杂改性。REN^[18]研究了 Fe^{3+} 掺杂改性。刘云霞等^[19]尝试着研究了掺杂 Ni^{2+} 对材料的电化学性能的影响,但未进行较大倍率下充放电的研究。本文作者选择掺杂 Ni^{2+} 对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料进行改性,通过 XRD、TEM 和电化学方法,较系统地研究了 Ni^{2+} 不同掺杂量对正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的结构、形貌和电化学性能的影响,发现掺杂适量的镍获得的 $\text{Li}_3(\text{Ni}_x\text{V}_{1-x})_2(\text{PO}_4)_3$ 材料具有优越的高倍率放电性能。

1 实验

1.1 $\text{Li}_3(\text{Ni}_x\text{V}_{1-x})_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的制备与表征

按比例称取一定量的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 、 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 和柠檬酸,将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 分别溶于蒸馏水中。然后将两溶液混合,将 H_3PO_4 、 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸与上述溶液混合,调节混合溶液的 $\text{pH}=3$,然后将混合溶液置于磁力加热搅拌器上,在 80 $^\circ\text{C}$ 左右反应形成凝胶。将凝胶置于 100 $^\circ\text{C}$ 的真

空干燥箱中恒温 10 h 得到干凝胶。然后在氩氢混合气(体积比 85:15)中,于 300 $^\circ\text{C}$ 下预烧 4 h,自然冷却,取出样品研磨后,将其送入管式炉在氢氩混合气中,于 750 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 10 h,随炉温自然冷却至室温即得 $\text{Li}_3(\text{Ni}_x\text{V}_{1-x})_2(\text{PO}_4)_3$,其中 x (摩尔分数)分别为 0、3%、5%和 7%。所用试剂均为分析纯(上海国药集团化学股份有限公司生产)。

采用日本理学公司 D/Max-rB 型 X 射线衍射仪测试样品 $\text{Li}_3(\text{Ni}_x\text{V}_{1-x})_2(\text{PO}_4)_3$ 的结构($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154$ nm,管电压 40.0 kV,管电流 0.100 A,扫描速率 6 $(^\circ)/\text{min}$,扫描范围 10 $^\circ$ ~80 $^\circ$;采用透射电镜(日本日立 HitachiH-80 型)测试样品的表现形貌;采用 5V5mA 高精度电池测试系统(深圳新威尔公司生产)测试材料的充放电曲线;采用 CHI660B 型电化学工作站(上海辰华公司生产)测试材料的电化学性能,以正极为工作电极,负极为辅助和参比电极。

1.2 电池的组装

将样品、乙炔黑和聚偏氟乙烯按质量比 80:15:5 混匀后,滴加少量的 N-甲基吡咯烷酮调成膏状,再按 1.5 mg/cm^2 的量均匀涂覆于 0.01 mm 厚的铝箔上,100 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 10 h 后,用 2×10^6 Pa 的压力压实作为正极。以金属锂片为负极,Celgard 2300 为隔膜,1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (体积比 1:1,电池级)为电解液,在充满 Ar(99.999%)的干燥手套箱内组装成模拟电池。由于电解液在高于 4.5 V 时易分解,故充放电电压范围为 3.00~4.30 V,此时 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 可以脱嵌两个 Li^+ ,理论比容量为 133 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

2 结果与讨论

2.1 镍离子掺杂对正极材料结构的影响

对不同掺杂量的样品 $\text{Li}_3(\text{Ni}_x\text{V}_{1-x})_2(\text{PO}_4)_3$ 进行 XRD 测试,考察 Ni^{2+} 掺杂量 x 对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 结构的影响,结果见图 1。

从图 1 可知, Ni^{2+} 掺杂量 x 为 3%和 5%的样品的结构与标准卡片(ICSD#96962)吻合,未出现 Ni 的衍射峰,说明 Ni 未独立成相,可以推测 Ni^{2+} 已进入 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶格中,形成单斜晶系结构的 $\text{Li}_3(\text{Ni}_x\text{V}_{1-x})_2(\text{PO}_4)_3$ 。当掺杂量 x 为 7%时,出现 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 杂质峰。 Ni^{2+} 的掺杂量对各晶面的织构系数^[20]有一定影响,掺杂 Ni^{2+} 后使得两个主晶面(020)和(121)的织构系数均

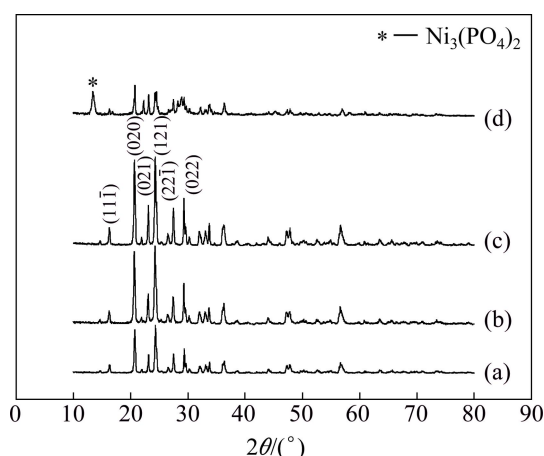


图1 不同Ni²⁺掺杂量样品的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of samples with different amounts of doping Ni²⁺: (a) $x=0$; (b) $x=3\%$; (c) $x=5\%$; (d) $x=7\%$

略降低,当Ni²⁺的掺杂量 x 为3%和5%时,(020)晶面的织构系数由未掺杂Ni²⁺的26.6%分别降至25.8%和26.1%,(121)晶面的织构系数由29.5%分别降至28.4%和27.9%,其他晶面(11 $\bar{1}$)、(021)、(22 $\bar{1}$)和(022)的织构系数均略有增加。当Ni²⁺掺杂量 x 为7%时,结晶度明显降低。说明掺杂过量的Ni²⁺将影响材料晶相生成。

应用XRD分析软件系统(Jade5.0)对纯样和掺Ni²⁺量 x 为3%和5%样品的晶胞参数进行计算,结果如表1所列。

由表1可以看出,Ni²⁺掺杂对Li₃V₂(PO₄)₃的晶胞参数有一定影响,使得晶胞参数 b 增大, c 和 a 均减小,晶胞体积收缩,这可能是V³⁺的离子半径(0.074 0 nm)比Ni²⁺的离子半径(0.070 nm)大引起^[21]。掺杂3%和5%的Ni²⁺后,样品的晶胞体积减小,使得材料中的Li⁺在充放电过程中的传输通道变短,减小了Li⁺的扩散阻力,因而改善了材料的电化学性能。

2.2 Ni²⁺掺杂对正极材料电化学性能的影响

为了确定Ni²⁺的最佳掺杂量,在理论比容量0.1C

放电倍率下,对Ni²⁺不同掺杂量(x 分别为0%,3%,5%,7%)的Li₃(Ni _{x} V_{1- x})₂(PO₄)₃材料进行20次充放电测试,结果如图2所示。由图2可知,未掺杂样品Li₃V₂(PO₄)₃的首次放电比容量较高,达到129 mA·h/g,但经20次循环之后,比容量降至105 mA·h/g,容量衰减了18.6%,循环性能较差。而掺杂量 x 为5% Ni²⁺样品Li₃(Ni_{0.05}V_{0.95})₂(PO₄)₃的初始容量为115 mA·h/g,20次循环后,容量不仅未降反而略有上升,循环性能明显提高。这可能是Ni²⁺掺杂使Li₃V₂(PO₄)₃产生了一定的晶格缺陷,导致材料的导电率增加,晶胞体积减小,使结构变得更加稳定。Ni²⁺掺杂量 x 为3%和7%样品的循环性能优于纯样Li₃V₂(PO₄)₃的循环性能,说明Ni²⁺掺杂可以改进材料的循环性能,其最佳掺杂量 $x=5\%$ 。

从图2中还可以看出,掺杂Ni²⁺后电池的初始比容量降低,这是因为Ni²⁺占据部分V³⁺位置,但Ni²⁺不参加反应(依据XPS测试),因而造成V³⁺的反应量减少,所以电池的初始比容量降低。

2.3 交流阻抗谱分析

将Li₃V₂(PO₄)₃和Li₃(Ni_{0.05}V_{0.95})₂(PO₄)₃材料为正极,金属锂片为负极,分别组装成模拟电池,在0.1C放电倍率下循环10次后对其进行交流阻抗测试。正极为工作电极,负极为辅助电极和参比电极。扫描频率范围为0.1~1 Hz×10⁵ Hz。测试结果见图3。

由图3可见,掺杂与不掺杂Ni²⁺电极材料的阻抗谱在中低频区的半圆直径相差很大。整个阻抗谱由高频区、中频区和低频区3部分组成。高频区反映Li⁺在正极表面膜中的迁移,高频端与实轴交点的数值为 R_s (相当于等效电路中的溶液电阻),可以看出正极材料掺杂与否,组成电池的 R_s 值相差很小,说明正极表面膜的稳定性良好。低频区直线对应着Warburg阻抗,反映Li⁺在固相中的扩散过程,更低频区反映Li⁺在晶格中的积累。中频区的半圆是负极锂片/电解液的界面阻抗,它包括两部分:一部分是Li⁺在负极表面SEI膜中的迁移,另一部分是Li⁺在膜界面电荷传递电阻与双电层电容(相当于等效电路中并联的 R_f 与 C_d)^[22]。

表1 样品的晶胞参数

Table 1 Unit-cell parameters of samples

Sample	a/nm	b/nm	c/nm	Cell volume/ nm^3
Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	0.859 049	0.847 66	1.202 141	0.881 57
Li ₃ (Ni _{0.03} V _{0.97}) ₂ (PO ₄) ₃	0.858 200	0.856 20	1.199 500	0.880 33
Li ₃ (Ni _{0.05} V _{0.95}) ₂ (PO ₄) ₃	0.857 990	0.852 97	1.199 801	0.879 09

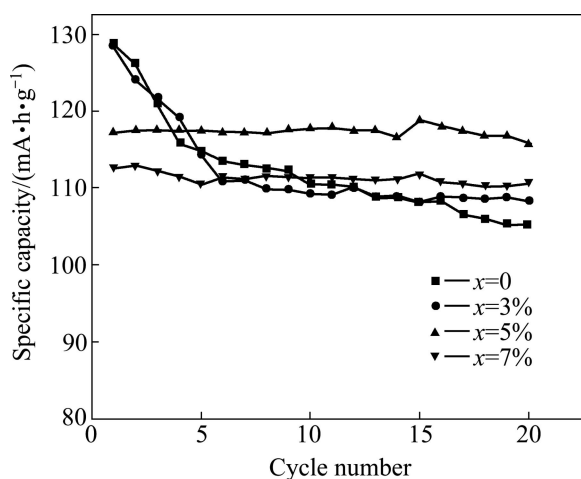
图2 不同 Ni^{2+} 掺杂量样品的循环性能

Fig. 2 Cycles performance of samples with different amounts of doping Ni^{2+}

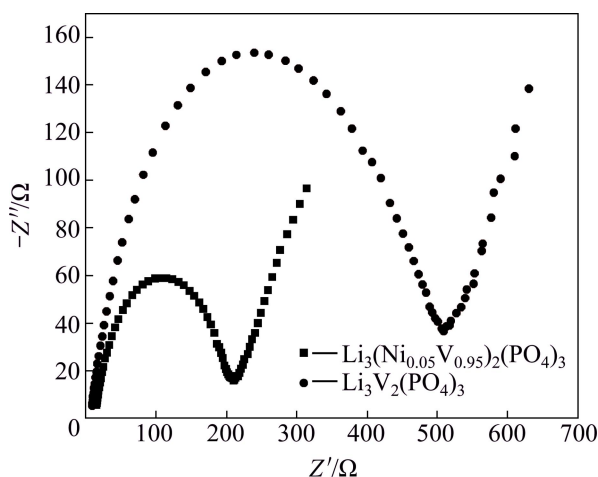


图3 样品的交流阻抗谱

Fig. 3 AC impedance spectra of samples

由图3可知,未掺杂的纯样 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在中、低频区的半圆直径代表的阻抗约为 $495\ \Omega$, Ni^{2+} 掺杂量 x 为5%样品 $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$ 的此部分阻抗约为 $194\ \Omega$,说明掺杂 Ni^{2+} 后,明显降低了充放电过程中电池的极化,提高了电池的可逆性,这可能是 Ni^{2+} 掺杂使材料产生了一定的晶格缺陷,进而改善了材料的导电性能所致。

2.4 循环伏安曲线分析

以 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$ 材料为正极,金属锂片为负极,分别组装成模拟电池,在 0.1C 放电倍率下充放电循环10次后对其进行循环伏安测

试。工作电极分别为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$, 辅助电极和参比电极均为锂片,测试电压范围为 $2.7\sim 4.6\text{ V}$,扫描速率为 0.1 mV/s ,测试结果见图4。

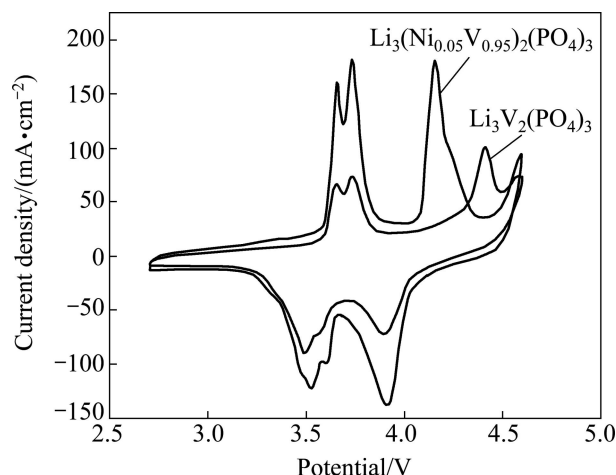


图4 样品的循环伏安曲线

Fig. 4 CV curves of samples

由图4可见4对氧化还原峰。阳极扫描时, Li^+ 从 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$ 中分别脱出; 阴极扫描时, Li^+ 分别嵌入 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$ 中。对于 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料,第4个氧化峰出现在 4.599 V ,但还原峰极不明显。第3对氧化还原峰分别出现在 4.415 和 3.899 V ,第2对氧化还原峰分别出现在 3.737 和 3.556 V ,第1对氧化还原峰分别出现在 3.659 和 3.496 V 。对于 $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$ 材料,第4个氧化峰出现在 4.593 V ,但还原峰极不明显。第3对氧化还原峰分别出现在 4.157 和 3.913 V ,第2对氧化还原峰分别出现在 3.733 和 3.598 V ,第1对氧化还原峰分别出现在 3.663 和 3.530 V 。

整个充放电过程脱嵌 Li^+ 数为2个,图4中出现了3对完整的氧化还原峰(第4对中还还原峰很不明显,故不考虑),揭示充放电中材料的相变过程。对于正极材料 $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$,充电时,第1个 Li^+ 的两步脱出^[22]对应的电压约为 3.663 和 3.733 V (vs Li/Li^+),第2个 Li^+ 脱出对应的电压约为 4.157 V (vs Li/Li^+); 放电时,嵌入第1个 Li^+ 对应的电压约为 3.913 V (vs Li/Li^+),嵌入第2个 Li^+ 对应的电压约为 3.598 和 3.530 V (vs Li/Li^+); 对于正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,充电时,第1个 Li^+ 的两步脱出对应的电压约为 3.659 和 3.737 V (vs Li/Li^+),第2个 Li^+ 脱出对应的电压约为 4.415 V ; 放电时,嵌入第1个 Li^+ 对应的电压约为 3.899 V ,第2个 Li^+ 嵌入对应的电压约为 3.556 和 3.496 V 。

$\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$ 的 3 对氧化还原峰电位差 ΔV 分别为 0.244、0.135 和 0.133 V; 而 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 3 对氧化还原峰电位差 ΔV 分别为 0.516、0.181 和 0.163 V。由此可知, $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$ 可逆性明显优于 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的, 说明 Ni^{2+} 掺杂可以改进材料的电化学性能。这可能由于适量的 Ni^{2+} 的掺杂, 使得晶胞体积减小, Li^+ 扩散通道变短, 扩散速率增加; 另外, Ni^{2+} 的掺杂使得晶格中出现缺陷, 提高了材料电导率, 从而使得正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的充放电反应的可逆性得到了改善。其次, $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$ 的 3 对氧化还原峰的电流密度明显比 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 3 对氧化还原峰电流密度高, 说明掺杂 Ni^{2+} 使得 Li^+ 的扩散速率增大, 电池充放电反应速率增加, 因此, 氧化还原峰电流密度增大。

2.5 放电倍率对材料循环性能的影响

对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$ 进行不同放电倍率的循环性能测试, 实验选择理论容量的 0.1C, 0.2C, 0.4C, 1C, 2C 和 5C 倍率放电, 各倍率下循环 20 次, 测试结果见图 5。从图 5 可知, 掺杂 Ni^{2+} 样品 $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$ 明显优于未掺杂的纯样 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的循环性能。当掺 Ni^{2+} 样品的放电倍率从 0.1C 增至 0.4C 时, 循环 60 次后, 比容量仅衰减 2.7%; 当放电倍率增至 1C 时, 循环到第 80 次后, 电池的比容量约为 99.8 mA·h/g; 当放电倍率增至 2C 时, 循环到第 100 次后电池的比容量约为 85.4 mA·h/g。当 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的放电倍率从 0.1C 增至 0.4C 时, 循环 60 次后, 比容量衰减幅度很大, 约为 30.3%; 当放电倍

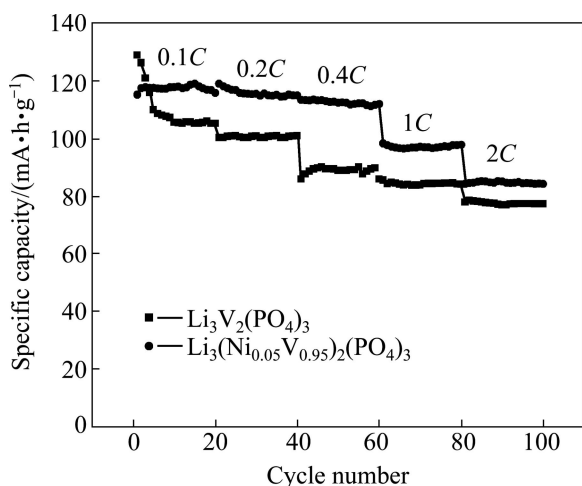


图 5 样品在不同放电倍率下的循环性能

Fig. 5 Cycles performance of samples with different discharge rates

率增至 1C 时, 循环到第 80 次后电池的比容量约为 84.1 mA·h/g; 当放电倍率增至 2C 时, 循环到第 100 次后电池的比容量约为 77.2 mA·h/g。当放电倍率增至 5C 时, $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$ 电池循环 120 次后比容量为 67.7 mA·h/g, 而 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 已经无法进行充放电循环(图 5 中略去 5C 倍率充放电循环曲线)。

由此可知, 掺杂适量的 Ni^{2+} 在一定程度上减小了晶胞体积, 提高了正极材料结构的稳定性, 增加了活性物质利用率, 改善了材料的高倍率放电性能。另外, Ni^{2+} 掺杂增加了材料的电导率, 减小了电池在充放电中的电学极化, 因而有利于电池在高倍率下放电。

2.6 TEM 分析

将 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$ 进行 TEM 测试, 结果分别见图 6(a)与(b)。

由图 6 可知, 掺杂前后样品均有团聚现象, 掺杂后样品比未掺杂样品颗粒的平均线性粒径明显减小, 根据 XRD 测试数据, 用谢乐公式处理软件, 计算得出未掺杂样品颗粒的平均线性粒径为 38.9 nm, 掺杂样品颗粒的平均线性粒径为 24.9 nm, 与表 1 中晶胞体

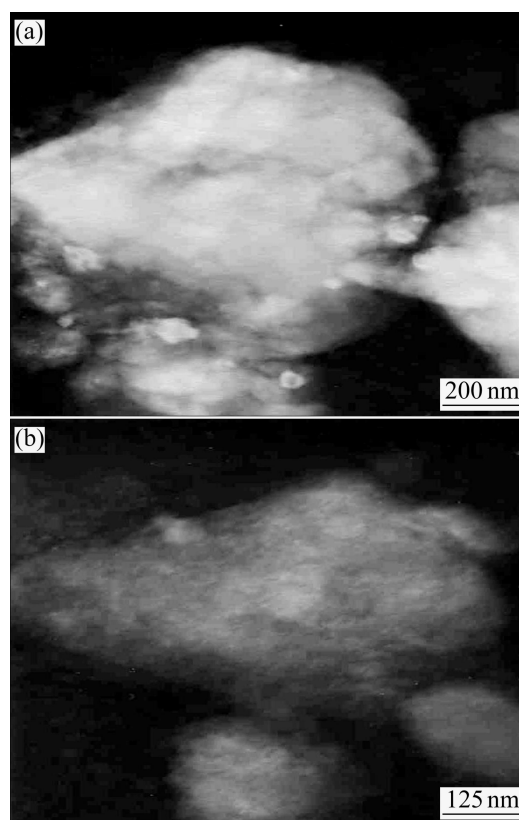


图 6 不同样品的 TEM 像

Fig. 6 TEM images of different samples: (a) $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; (b) $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$

积减小的结果吻合。这说明适量的 Ni^{2+} 掺杂可抑制正极材料晶粒生长,从而增加正极材料的比表面积和活性物质利用率,改善材料的电化学性能。

3 结论

1) 掺杂适量的 Ni^{2+} 不改变 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的单斜晶系结构,但使材料的晶胞体积减小,材料的各晶面织构系数发生改变。

2) 在 Ni^{2+} 最佳掺杂量为 $x=5\%$ 时得到的正极材料 $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$ 的循环性能明显优于 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的循环性能,掺杂 Ni^{2+} 能抑制正极材料在充放电过程中的极化,使电池的可逆性增强。

3) Ni^{2+} 掺杂量 $x=5\%$ 时得到的正极材料 $\text{Li}_3(\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2(\text{PO}_4)_3$, 改善了电池的高倍率放电性能,提高了电池的正极活性物质的利用率和循环性能。

REFERENCES

- [1] 梁叔全, 潘安强, 刘军, 钟杰, 陈涛, 周江. 锂离子电池纳米钒基正极材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2448–2464.
LIANG Shu-quan, PAN An-qiang, LIU Jun, ZHONG Jie, CHEN Tao, ZHOU Jiang. Research developments of V-based nanomaterials as cathodes for lithium batteries [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2448–2464.
- [2] 岳鹏, 彭文杰, 王志兴, 李新海, 李灵均, 郭华军, 胡启阳, 张云和. 正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的合成及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1601–1606.
YUE Peng, PENG Wen-jie, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, LI Ling-jun, GUO Hua-jun, HU Qi-yang, ZHANG Yun-he. Synthesis and electrochemical performance of micro-size $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(7): 1601–1606.
- [3] 刘晓彤, 赵海雷, 王捷, 何见超. 正极材料 Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) 的研究进展[J]. 电池, 2011, 41(2): 108–111.
LIU Xiao-tong, ZHAO Hai-lei, WANG Jie, HE Jian-chao. Research progress in cathode material Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) [J]. Battery Bimonthly, 2011, 41(2): 108–111.
- [4] LI Xiang-qun, WANG Zhi-xing, LIANG Ru-fu. Electrochemical properties of high-power lithium ion batteries made from modified spinel LiMn_2O_4 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(6): 1494–1498.
- [5] GOODENOUGH J B, MANIVANNAN V, PADHI A K. Tuning the position of redox couples in materials with NASICON structure by anionic substitution [J]. Electrochem Soc, 1998, 145(5): 1518–1520.
- [6] PADHI K, NANIUNDASWAY K S, MASQUELIER C, GOODENOUGH J B. Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation [J]. Electrochem Soc, 1997, 144(8): 2581–2586.
- [7] 刘素琴, 唐联兴, 黄可龙, 张静. 新型锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的合成及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(8): 1294–1299.
LIU Su-qin, TANG Lian-xing, HUANG Ke-long, ZHANG Jing. Synthesis and electrochemical characteristics of cathode materials $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for lithium-ion batteries [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(8): 1294–1299.
- [8] TANG A P, WANG X Y, XU G R, PENG R H, NIE H D. Chemical diffusion coefficient of lithium ion in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material [J]. Material Letters, 2009, 63: 2396–2398.
- [9] 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: 8706–8709.
- [10] ZHENG Jun-chao, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, HU Qi-yang, PENG Wen-jie. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material synthesized by chemical reduction and lithiation method [J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 476–479.
- [11] 刘素琴, 李世彩, 唐联兴, 黄可龙. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的溶胶-凝胶法合成及其性能研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(4): 645–650.
LIU Su-qin, LI Shi-cai, TANG Lian-xing, HUANG Ke-long. Lithium-ion battery cathode material $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: Synthesis by sol-gel procedure and performance studies [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(4): 645–650.
- [12] GUO Xiao-dong, ZHONG Ben-he, LIU Heng, SONG Yang, WEN Jia-jie, TANG Yan. Electrochemical performance of $\text{LiFePO}_4\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ composite material prepared by solid-hydrothermal method [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 19(8): 1761–1766.
- [13] KUANGA Q, ZHAO Y, ANB X N, LIUC J, DONGA Y, CHEN L. Synthesis and electrochemical properties of Co-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 1575–1581.
- [14] 刘素琴, 李世彩, 黄可龙, 陈朝晖. Ti^{4+} 离子掺杂对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体结构与性能的影响[J]. 物理化学学报, 2007, 23(4): 537–542.
LIU Su-qin, LI Shi-cai, HUANG Ke-long, CHEN Chao-hui. Effect of doping Ti^{4+} on the structure and performances of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(4): 537–542.

- [15] HUANG J S, YANG L, LIU K Y, TANG Y F. Synthesis and characterization of $\text{Li}_3\text{V}_{(22x/3)}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 5013–5018.
- [16] DAI C, CHEN Z, JIN H, HU X. Synthesis and performance of $\text{Li}_3(\text{V}_{1-x}\text{Mg}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 5775–5779.
- [17] BARKER J, GOVER R K B, BURNS P, BRYAN A. The effect of Al substitution on the electrochemical insertion properties of the lithium vanadium phosphate, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Electrochem Soc*, 2007, 154(4): 307–A313.
- [18] REN M, ZHOU Z, LI Y Z, GAO X P, YAN J. Preparation and electrochemical studies of Fe-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162: 1357–1362.
- [19] 刘云霞, 章芳琴, 耿良梅, 程龙兵, 朱先军. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 掺镍的性能研究[J]. *华中师范大学学报*, 2008, 42(4): 578–581.
- LIU Yun-xia, ZHANG Fang-qin, GENG Liang-mei, CHENG Long-bing, ZHU Xian-jun. Study on the modifying of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by Ni doping [J]. *Journal of Huazhong Normal University*, 2008, 42(4): 578–581.
- [20] 周绍民. 金属电沉积—原理与研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 435–437.
- ZHOU Shao-min. *Metal electrodeposition—Fundamentals and research methods* [M]. Beijing: Science Press, 1987: 435–437.
- [21] 周公度. 晶体结构测定[M]. 北京: 科学出版社, 1981: 303–308.
- ZHOU Gong-du. *Determination of crystal structure* [M]. Beijing: Science Press, 1981: 303–308.
- [22] 刘素琴, 李世彩, 黄可龙. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极过程及其锂离子脱嵌动力学研究[J]. *化学学报*, 2007, 65(1): 10–16.
- LIU Su-qin, LI Shi-cai, HUANG Ke-long. Investigations on the electrode process and kinetics of Li-ion extraction/insertion in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(1): 10–16.

(编辑 陈卫萍)