

# Sc<sup>3+</sup>掺杂对碳热还原法制备 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C 正极材料储锂性能的影响

冯雪刚<sup>1</sup>, 李娜丽<sup>1,2\*</sup>, 刘甜甜<sup>3</sup>

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 3. 攀枝花学院创业学院, 四川 攀枝花 617000)

**摘要:**通过碳热还原法成功制备出 Sc<sup>3+</sup>掺杂 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C 正极材料。系统研究了 Sc<sup>3+</sup>掺杂量对 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的结构、形貌及电化学性能的影响。Sc<sup>3+</sup>掺杂虽然没有改变 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的晶格类型,但是使得 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的晶格膨胀,晶胞体积增大,有利于电子传输和 Li<sup>+</sup>扩散。此外,Sc<sup>3+</sup>掺杂使得不规则的多边形块状 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 颗粒球化并减小其尺寸。更为重要的是,合适的 Sc<sup>3+</sup>掺杂量能显著增强 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 正极材料的电子电导率和 Li<sup>+</sup>扩散系数。得益于适当的 Sc<sup>3+</sup>掺杂量以及碳包覆和多孔结构, Li<sub>3</sub>V<sub>1.85</sub>Sc<sub>0.15</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C 样品具有优异的储锂性能,其在 10 C 的高倍率下可提供 84.8 mAh/g 的首次放电比容量,并且循环 100 圈后容量保持率高达 93.5%。

**关键词:**Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; Sc<sup>3+</sup>掺杂; 碳热还原法; 储锂性能; 放电比容量

中图分类号:TF841.3, TM912

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2022)06-0031-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.06.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音  
与作者互动  
聊科研

## Effect of Sc<sup>3+</sup> doping on lithium storage performance of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C cathode material synthesized by carbothermal reduction method

Feng Xuegang<sup>1</sup>, Li Nali<sup>1,2\*</sup>, Liu Tiantian<sup>3</sup>

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Vanadium and Titanium Resource Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 3. College of Entrepreneurship, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

**Abstract:** In this paper, Sc<sup>3+</sup> doped Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C cathode material was successfully prepared by carbothermal reduction method. The effects of Sc<sup>3+</sup> doping amount on the structure, morphology and lithium storage properties of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> were systematically investigated. Although Sc<sup>3+</sup> doping does not change the lattice type of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, it makes the lattice of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> expand and the unit cell volume increase, which is beneficial to electron transport and Li<sup>+</sup> diffusion. In addition, Sc<sup>3+</sup> doping makes irregular polygonal Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> particles spheroidized and reduces the particle size. More importantly, the appropriate doping amount of Sc<sup>3+</sup> can significantly enhance the electronic conductivity and Li<sup>+</sup> diffusion coefficient of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cathode material. Benefiting from the appropriate Sc<sup>3+</sup> doping amount, carbon coating and porous structure, Li<sub>3</sub>V<sub>1.85</sub>Sc<sub>0.15</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C samples possess superior lithium storage properties. The initial discharge specific capacity is 84.8 mAh/g at 10 C rate, and the capacity

收稿日期:2022-09-23

基金项目:四川省科技厅应用基础研究项目(2018JY0284);钒钛资源综合利用四川省重点实验室项目(2019FTSZ14);攀枝花学院校级科研项目(2020YB021);国家级大学生创新创业训练计划项目(202111360005)。

作者简介:李娜丽,1985年出生,女,福建泉州人,博士,讲师,通讯作者,主要研究方向为新能源材料, E-mail: nalili0630@163.com。

retention rate is as high as 93.5 % after 100 cycles.

**Key words:**  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  doping, carbothermal reduction method, lithium storage properties, discharge specific capacity

## 0 引言

伴随着科技的快速发展和工业化进程的加快,人类对化石能源,如煤炭、石油、天然气等的消耗越来越大,传统不可再生能源变得日渐短缺,能源问题已经成为全球各国关注的焦点。与此同时,化石燃料的消耗带来了一系列的环境污染问题,越来越多的新能源被用于应对可持续发展的要求。但是风能和太阳能等新能源受地理位置限制,且随机性和间歇性较强,其发展普及的道路仍有较大阻碍,因此需要大力发展储能新技术,解决可再生新能源供给与需求不平衡以及供求在时间和空间上的矛盾。目前电化学储能是应用最为广泛、发展潜力最大的储能技术,也是全球储能开发的研究重点。在各种不同的电化学储能技术中,累计装机规模最大的是电压高、能量密度大的锂离子电池,被广泛应用于3C产品、动力电池和储能等领域。在锂离子电池中,正极材料是决定电池综合性能的关键,因此研究出综合性能优异、价格合适且安全性能更好的锂离子电池正极材料是目前锂离子电池行业的研究重点。

单斜结构的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  由于工作电压高、理论比容量高和热稳定性良好,成为高能量密度锂离子电池的一个非常有前途的正极材料,但是  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料的低电子电导率阻碍了其在锂离子电池中的商业化进程<sup>[1-3]</sup>。近年来,许多方法被广泛应用于解决这个问题。例如,表面包覆导电材料可以提高  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的表观电导率<sup>[4-8]</sup>。Bi 等<sup>[4]</sup>通过溶胶凝胶和高温退火相结合的方法在  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  颗粒表面成功包覆了一层均匀嵌入纳米  $\text{RuO}_2$  的非晶碳。该  $\text{RuO}_2/\text{C}$  包覆层有利于  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的锂离子扩散和电子传输,在强化反应动力学和提高材料的电化学性能方面起着关键作用。Xia 等<sup>[5]</sup>采用喷雾热解法合成了  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@/\text{C}/\text{CNT}$  复合材料,研究发现三维 CNT 网络通过在  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  晶粒之间形成桥,提供了高速的电子传导和显著的结构稳定性。离子掺杂是提高  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  固有电导率和锂离子扩散系数的另一种简便而高效的策略<sup>[9-13]</sup>。最近,黄等<sup>[9]</sup>采用喷雾干燥法来合成  $\text{Al}^{3+}$  掺杂的  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3@/\text{C}/\text{CNTs}$  复合正极材料。研究发现  $\text{Al}^{3+}$  掺杂可以进

一步提高  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的  $\text{Li}^+$  扩散系数和电导率,进而提高其电化学性能。 $\text{Al}^{3+}$  掺杂量为 8% 的样品在 0.5 C 倍率下的容量为 171.1 mAh/g,在 20 C 倍率下循环 400 次后的容量保持率为 94.9%。笔者所在课题组通过改进的溶胶凝胶燃烧法制备了  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂的  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合正极材料<sup>[12]</sup>。研究发现  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂不仅对  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的形貌有较大的影响,而且可以提高  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的电子电导率和  $\text{Li}^+$  扩散系数,从而显著提高掺杂样品的倍率性能和循环性能。

目前,文献报道的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的合成方法主要有溶胶凝胶法<sup>[11, 14-15]</sup>、溶剂热法<sup>[16-18]</sup>、喷雾干燥法<sup>[9, 19-20]</sup>、静电纺丝<sup>[10, 21-22]</sup>等,这些方法由于可以得到独特形貌的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,受到大量研究者的青睐,但是都存在着制备工艺复杂、效率低、成本高等问题,不适用于工业化大批量生产低成本的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料。碳热还原法因其操作简便,对设备要求低等特点最适合工业化生产,但合成的材料往往存在粒径不均匀、形貌不规则、团聚不可控等问题,制得的电极材料的倍率性能较差,因而相关报道较少。针对上述问题,笔者通过碳热还原法制备  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂的多孔  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合正极材料,研究  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂量对其结构、形貌和电化学性能的影响,为工业化制备低成本  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料提供借鉴。

## 1 试验

### 1.1 $\text{Sc}^{3+}$ 掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料的制备

试验所用原料均为分析纯,采购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。按化学计量比 3 : (1-x/2) : x/2 : 3 : 2 (x = 0.00, 0.05, 0.15 和 0.20) 称取  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,往聚四氟乙烯球磨罐中依次加入称量好的原料,按球料比为 10 : 1 放入  $\text{ZrO}_2$  球并以无水乙醇作为球磨介质,以 300 r/min 的转速在行星式球磨机中球磨 8 h,将所得浆料在 80 °C 下烘干并研磨,然后在  $\text{N}_2$  保护气氛的管式炉中先在 350 °C 预烧 4 h,再升温至 850 °C 高温煅烧 10 h,随炉冷却后,研磨过筛即得到所需要的黑色  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合材料。

## 1.2 电极片的制备及扣式电池的组装

按质量比 8 : 1 : 1 称取  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合材料、导电碳黑和聚偏氟乙烯(PVDF)于玛瑙研钵中初步研磨后加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 进一步研磨后得到均匀混合的正极浆料。利用“H”形制备器将浆料均匀地涂抹于铝箔集流体上, 再转置于真空干燥箱中 110 °C 保温 10 h, 取出后用立式对辊机将涂布后的极片压实, 最后用纽扣电池冲片机冲成直径为 14 mm 的圆片, 即得到电极片。

将制好的圆形电极片称重后转至高纯氩气气氛的电池装配手套箱中组装电池。以制作好的电极片为正极、金属锂片为负极, Celgard 2500 为隔膜, 采用商用耐高压分解电解液, 并以正极壳→正极片→电解液→隔膜→电解液→锂片→垫片→负极壳的层堆次序组装 2016 扣式模拟电池。

## 1.3 材料的结构分析和电化学性能测试

采用荷兰帕拉科 X Pert Powder 型的 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析, 扫描范围为 10° ~ 60°, 步长为 0.013°; 使用美国 FEI 公司的 FEI Talos F200X 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对样品的结构进行表征; 采用美国 LECO CS230 碳硫分析仪评估复合材料中的碳含量; 采用日本日立 SU8020 型扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行表征; 使用美国麦克公司的 ASAP 2 460 物理吸附仪分析样品的多孔结构。电池的恒流充放电测试在武汉 LANHE 电池测试系统上进行, 测试电压范围为 3.0 ~ 4.3 V; 利用法国 Bio-Logic SP-150 电化学工作站获得电池的电化学交流阻抗谱(EIS), 频率范围为  $10^{-2}$  ~  $10^5$  Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Sc}^{3+}$ 掺杂对 $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的结构和形貌的影响

图 1 为  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$  和

0.20) 样品的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂样品与未掺杂样品具有相似的 XRD 衍射图谱, 图谱中所有的衍射峰均与单斜结构的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的标准卡片 (PDF#01-072-7 074) 的特征峰一一对应, 没有观察到其它杂质峰的存在。在图中没有看到  $\text{Sc}^{3+}$  的特征衍射峰, 说明  $\text{Sc}^{3+}$  没有单独成相,  $\text{Sc}^{3+}$  取代  $\text{V}^{3+}$  进入到  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的晶格点阵中, 占据了 V 位, 形成了固溶体, 适量的  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂没有改变  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的晶格类型。对所有  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  材料的 XRD 数据进行了 Rietveld 精修, 以进一步研究  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂对材料的晶格参数的影响, 精修结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  的晶格参数和晶胞体积随  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂量的增加而逐渐增大。这是因为  $\text{Sc}^{3+}$  的离子半径为 0.074 5 nm, 而  $\text{V}^{3+}$  的半径为 0.064 nm<sup>[23]</sup>, 所以用  $\text{Sc}^{3+}$  替代  $\text{V}^{3+}$  会引起晶格膨胀。晶格膨胀可为  $\text{Li}^+$  嵌入/脱嵌提供更多空间, 这将提高电极材料的电化学性能<sup>[24]</sup>。另外尽管在合成的化合物中含有碳, 但并没有观察到碳的衍射峰, 这可能是由于碳在化合物中的含量较低或(且)碳以无定形形式存在。

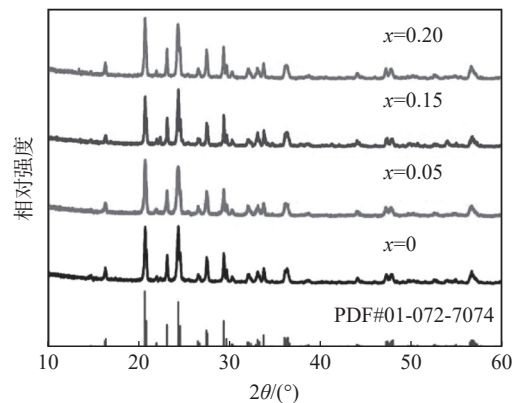


图 1  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$  和 0.20) 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$  and 0.20) composites

表 1 单斜  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  样品精修后的晶格参数和对应的晶胞体积( $a, b, c$  和  $\beta$ : 单斜晶系的晶胞参数;  $V$ : 晶胞体积)  
Table 1 Refined lattice parameters of monoclinic  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  materials and the corresponding unit-cell volumes ( $a, b, c$  and  $\beta$ : unit-cell parameters of the monoclinic system;  $V$ : volume of unit-cell)

样品	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{nm}^3$
$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	0.860 1	0.859 5	1.203	90.55	0.889 6
$\text{Li}_3\text{V}_{1.90}\text{Sc}_{0.05}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	0.860 8	0.860 2	1.203	90.52	0.891 0
$\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Sc}_{0.15}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	0.8613	0.860 7	1.205	90.51	0.893 1
$\text{Li}_3\text{V}_{1.80}\text{Sc}_{0.20}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	0.862 1	0.861 7	1.206	90.48	0.895 6

为了确定碳在复合材料中的存在形式,对  $\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Sc}_{0.15}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  样品进行 HRTEM 表征,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出对应于单斜  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (121) 晶面的清晰的晶格条纹像,说明  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  相的结晶度良好。碳以非晶态的形式均匀包覆在  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  颗粒的表面,厚度约为 5 nm。采用碳硫分析仪评估所有复合材料中的碳含量,测得  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_{1.95}\text{Sc}_{0.05}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Sc}_{0.15}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  和  $\text{Li}_3\text{V}_{1.80}\text{Sc}_{0.20}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  样品的碳含量(质量分数)分别为 4.62%、4.60%、4.47% 和 4.55%,这说明所有样品的碳含量相近且含量较低。相近的碳含量说明无定形碳包覆层对样品的电化学性能的影响是相当的。非晶态碳包覆不仅可以有效地改善  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极材料的电子电导率,也可以缓解充放电过程中的应力,从而延长电池的循环寿命<sup>[19,25]</sup>。

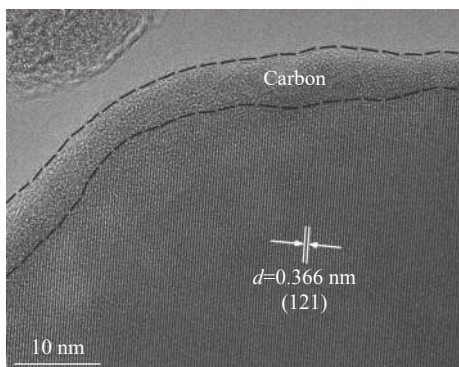
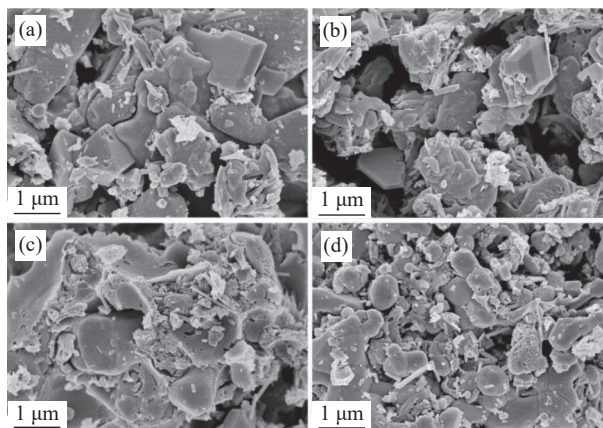


图 2  $\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Sc}_{0.15}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  样品的 HRTEM 形貌  
Fig. 2 HRTEM image of  $\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Sc}_{0.15}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sample

图 3 为  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$  和  $0.20$ ) 样品的 SEM 形貌。从图 3 可以看出,所有样品的颗粒的形貌和尺寸都非常不均匀,由多孔的块状颗粒和纳米棒组成。未掺杂样品的块状颗粒都是呈不规则的多边形且尺寸较大,随着  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂量的增加,块状颗粒的形貌从不规则的多边形向近球状转变且颗粒尺寸减小。这说明当在合成材料的过程中掺杂  $\text{Sc}^{3+}$  时,  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂对材料的形貌有较大的影响。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的粒径能通过简便的  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂得到细化,缩短  $\text{Li}^+$  在  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  晶格结构中的扩散距离,进而增强材料的储锂性能。

为了进一步研究材料的多孔结构,对  $\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Sc}_{0.15}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合正极材料进行了物理吸附测试,图 4 显示了相应的氮气吸脱附等温线和对应的孔径分布。 $\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Sc}_{0.15}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合正极材料的氮气吸脱附等温线为典型的具有 H3 型磁滞回线的

IV 型等温线,这表明该材料存在着多孔结构。 $\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Sc}_{0.15}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合正极材料的 BET 比表面积为  $32.71 \text{ m}^2/\text{g}$ ,对应的孔径分布表明该材料中存在介孔,孔径主要分布在  $2 \sim 10 \text{ nm}$  左右的范围内。这种高表面积和多孔特征将有利于  $\text{Li}^+$  和电子传输,增加电解液和电极的接触面积,这对于增强电化学反应性能至关重要<sup>[26-27]</sup>。



(a)  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ; (b)  $\text{Li}_3\text{V}_{1.95}\text{Sc}_{0.05}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ; (c)  $\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Sc}_{0.15}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ;  
(d)  $\text{Li}_3\text{V}_{1.80}\text{Sc}_{0.20}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

图 3 样品的 SEM 形貌  
Fig. 3 SEM images of samples

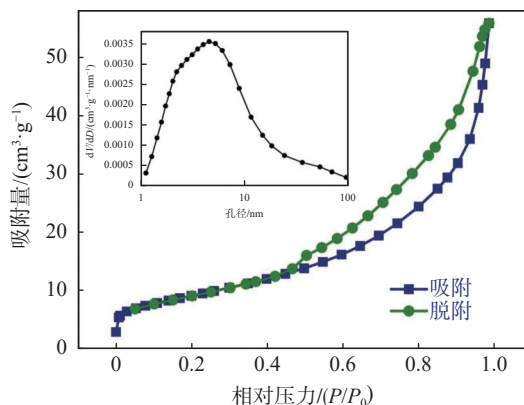


图 4  $\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Sc}_{0.15}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合正极材料的氮气吸脱附等温线,插入图为对应的孔径分布

Fig. 4  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherm, the pore-size distribution curve corresponding BJH (inset) of  $\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Sc}_{0.15}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composite

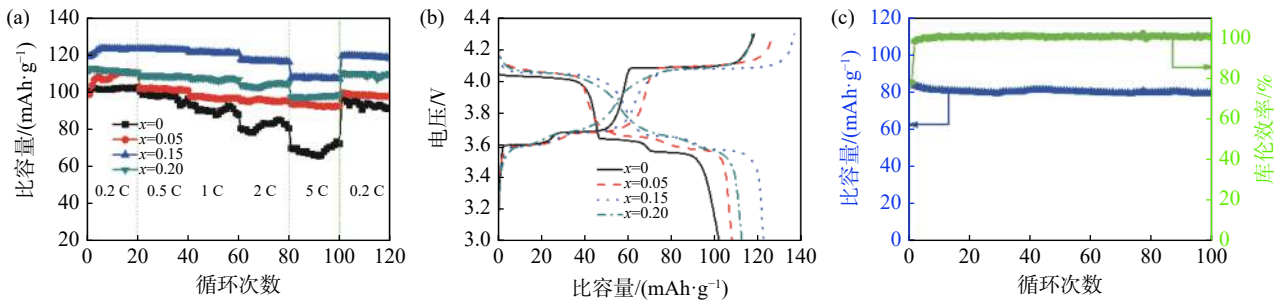
2.2  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂对  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  正极材料电化学性能的影响

### 2.2.1 充放电性能分析

图 5(a) 显示了  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $x = 0, 0.05, 0.15$  和  $0.20$ ) 样品的倍率性能。从图 5 可以看出,  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂样品在各个充放电倍率下的放电比容量都比未掺杂的样品要高,这说明  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  材料在各个倍率下的放电比容量可以通过简便的  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂实

现增长。由图 5 还可以看出, Li<sub>3</sub>V<sub>1.85</sub>Sc<sub>0.15</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C 样品在 0.2 C、0.5 C、1 C、2 C 和 5 C 的倍率下各自循环 20 次分别可提供 122.8、123.1、121.3、117.0 和 107.8 mAh/g 的平均放电比容量, 远高于其它样品的容量, 表现出卓越的倍率性能。值得一提的是, 当倍率回到 0.2 C 并循环 20 次, 该材料的平均放电比容量仍可恢复至到 119.2 mAh/g 左右, 恢复率高达 97.1%。图 5(b) 为所有样品在 0.2 C 时的充放电曲线, 可以看出所有样品都表现出相似的充放电曲

线, 均有三对稳定的充放电平台。这三对充放电平台对应于两个 Li<sup>+</sup>脱出/嵌入过程中发生的三个可逆的相变过程 (Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub><sup>3+</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ↔ Li<sub>2.5</sub>V<sub>1.5</sub><sup>3+</sup>V<sub>0.5</sub><sup>4+</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ↔ Li<sub>2</sub>V<sup>3+</sup>V<sup>4+</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ↔ LiV<sub>2</sub><sup>4+</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)<sup>[1, 28]</sup>, 说明所有样品的锂离子脱嵌机制相同。由图 5(c) 可知, Li<sub>3</sub>V<sub>1.85</sub>Sc<sub>0.15</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C 样品在 10 C 的高倍率下经过 100 圈循环后放电比容量仍高达 79.3 mAh/g, 容量保持率为 93.5%, 且除了首次外的每个充放电循环的库伦效率都高达 100%, 电化学可逆性优异。



(a) Li<sub>3</sub>V<sub>2-x</sub>Sc<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C (x = 0, 0.05, 0.15 和 0.20) 样品的倍率性能; (b) Li<sub>3</sub>V<sub>2-x</sub>Sc<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C (x = 0, 0.05, 0.15 和 0.20) 样品的恒流充放电曲线; (c) Li<sub>3</sub>V<sub>1.85</sub>Sc<sub>0.15</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C 样品在 10 C 倍率下的循环性能曲线

图 5 样品的倍率性能和循环性能

Fig. 5 Rate capability and cycle performance of samples

### 2.2.2 动力学过程分析

采用 EIS 技术研究 Li<sub>3</sub>V<sub>2-x</sub>Sc<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C 用作锂离子电池正极材料的动力学特性。图 6(a) 为 Li<sub>3</sub>V<sub>2-x</sub>Sc<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C 复合材料的 EIS 谱线, 用图中插入的等效电路模型来解释 EIS 谱线。所有复合材料的 EIS 谱线均由低频区的斜线、中高频区的半圆和高频区的小截距组成, 分别对应于 Warburg 阻抗(Z<sub>w</sub>), 电荷

转移阻抗(R<sub>ct</sub>)和欧姆阻抗(R<sub>s</sub>)。此外, 基于 EIS 结果, 可以使用以下方程式计算复合材料的 Li<sup>+</sup>扩散系数(D)<sup>[4, 21, 29]</sup>:

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (1)$$

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

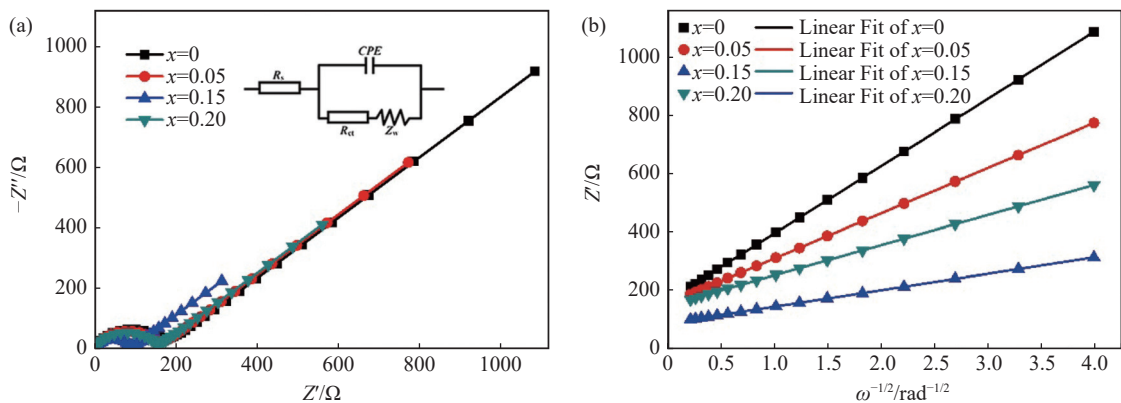


图 6 Li<sub>3</sub>V<sub>2-x</sub>Sc<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C (x = 0, 0.05, 0.15 和 0.20) 复合材料的 (a) 交流阻抗谱和 (b) 低频区中 Z' 与 ω<sup>-1/2</sup> 之间的线性拟合曲线  
Fig. 6 (a) EIS spectra and (b) the relationship between Z' and ω<sup>-1/2</sup> at low frequencies of Li<sub>3</sub>V<sub>2-x</sub>Sc<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C (x = 0, 0.05, 0.15 and 0.20) composites

从方程式(2)可以看出, σ 的值表示图 6(b) 中直线的斜率。同样地, 在方程式(1)中, 当 R, T, A, n, F

和 C 保持恒定时, D 的值随 σ 值的减小而增加。通过 EIS 数据拟合可知, 随着 Sc<sup>3+</sup>掺杂量的增加, 四个

样品的  $R_{ct}$  分别为 167.6、155.8、87.15、149.4  $\Omega$ ,  $\sigma$  分别为 230.6、154.9、56.42、103.4  $\Omega \cdot s^{-1/2}$ 。从数据可以看出, 当  $Sc^{3+}$  掺杂量为  $x = 0.15$  时, 对应的  $Li_3V_{1.85}Sc_{0.15}(PO_4)_3/C$  样品的  $R_{ct}$  和  $\sigma$  值最低(对应的  $D$  值最大), 这将显著提高其电化学性能。这些结果表明, 适当水平的  $Sc^{3+}$  掺杂( $x = 0.15$ )可以显著增强电子电导率和  $Li^+$  扩散速率, 而过量的  $Sc^{3+}$  掺杂则可能产生相反的效果。

综上所述, 通过简便的  $Sc^{3+}$  掺杂可以减小碳热还原法制备的多孔  $Li_3V_2(PO_4)_3/C$  复合正极材料的粒径, 引入晶格畸变, 提高电子电导率和  $Li^+$  扩散系数, 进而提升电极材料的电化学性能。该方法工艺操作比较简单、成本比较低, 适合企业大规模生产, 但是在高温和长时间煅烧下制备的  $Li_3V_2(PO_4)_3/C$  样品的颗粒较大, 粒度分布不均匀, 导致其电化学性能不如其它制备方法, 如溶胶凝胶法<sup>[14]</sup>、溶剂热法<sup>[16-18]</sup>等制备的  $Li_3V_2(PO_4)_3/C$  样品的电化学性能。本文证实了  $Sc^{3+}$  掺杂可以减少  $Li_3V_2(PO_4)_3/C$  样品的粒径, 后续工作在  $Sc^{3+}$  掺杂的基础上复合掺杂其它阳离子或(和)阴离子, 有望进一步减小粒径, 改善不均匀性, 提高电化学性能, 为利用碳热还原法工业化制备低成本的  $Li_3V_2(PO_4)_3/C$  正极材料提供有益借鉴。

## 参考文献

- [1] Oh W, Park H, Jin B S, *et al.* Understanding the structural phase transitions in lithium vanadium phosphate cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(20): 10331–10336.
- [2] Ding Xiaokai, Zhang Lulu, Yang Xuelin, *et al.* Anthracite-derived dual-phase carbon-coated  $Li_3V_2(PO_4)_3$  as high-performance cathode material for lithium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(49): 42788–42796.
- [3] Sørensen D R, Mathiesen J K, Ravnsbæk D B. Dynamic charge-discharge phase transitions in  $Li_3V_2(PO_4)_3$  cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396: 437–443.
- [4] Bi Linnan, Song Zhicui, Liu Xiaoqin, *et al.* Critical roles of  $RuO_2$  nano-particles in enhancing cyclic and rate performance of LISICON  $Li_3V_2(PO_4)_3$  cathode materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 845: 156271.
- [5] Xia Yang, Yu Liyue, Lu Chengwei, *et al.* Passion fruit-like structure endows  $Li_3V_2(PO_4)_3@C/CNT$  composite with superior cyclic stability and rate performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 859: 157806.
- [6] Yan Haiyan, Li Minhao, Fu Yuqiao, *et al.* Conductive polypyrrole-promoted  $Li_3V_2(PO_4)_3$  nanocomposite for rechargeable lithium energy storage[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022, 167: 110787.
- [7] Liao Yuxing, Li Chao, Lou Xiaobing, *et al.* Carbon-coated  $Li_3V_2(PO_4)_3$  derived from metal-organic framework as cathode for lithium-ion batteries with high stability[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 271: 608–616.
- [8] Yan Haiyan, Zhang Gai, Li Yongfei. Synthesis and characterization of advanced  $Li_3V_2(PO_4)_3$  nanocrystals@conducting polymer PEDOT for high energy lithium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 393: 30–36.
- [9] Huang Zan, Luo Peifang, Zheng Honghong, *et al.* Aluminum-doping effects on three-dimensional  $Li_3V_2(PO_4)_3@C/CNTs$  microspheres for electrochemical energy storage[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(13): 18765–18772.
- [10] Huang Zan, Luo Peifang, Zheng Honghong. Design of  $Ti^{4+}$ -doped  $Li_3V_2(PO_4)_3/C$  fibers for lithium energy storage[J].

## 3 结论

本论文利用碳热还原法成功制备了不同  $Sc^{3+}$  掺杂量的多孔  $Li_3V_2(PO_4)_3/C$  复合正极材料, 基于结构、形貌表征和储锂性能测试, 得出以下结论:

1)  $Sc^{3+}$  掺杂没有改变  $Li_3V_2(PO_4)_3$  的晶格类型, 仍为单斜晶系; 但是  $Sc^{3+}$  在其晶格中置换了  $V^{3+}$  的位置, 使得晶格膨胀, 晶胞体积变大, 从而扩大了  $Li^+$  的传输通道。

2)  $Sc^{3+}$  掺杂显著改变了  $Li_3V_2(PO_4)_3/C$  复合材料的形貌。未掺杂的  $Li_3V_2(PO_4)_3/C$  表现出由多孔多边形块状颗粒和纳米棒组成的混合形貌。随着  $Sc^{3+}$  掺杂量的增加, 多边形块状颗粒向球形颗粒转变并且尺寸减小。

3) 适量的  $Sc^{3+}$  掺杂可以提高  $Li_3V_2(PO_4)_3/C$  复合正极材料的电子电导率和锂离子扩散速率, 从而改善其储锂性能。 $Li_3V_{1.85}Sc_{0.15}(PO_4)_3/C$  复合材料表现出优异的倍率性能和循环性能。 $Li_3V_{1.85}Sc_{0.15}(PO_4)_3/C$  复合材料的放电比容量在 0.2 C 时为 122.8 mAh/g, 在 5 C 时为 107.8 mAh/g。在 10 C 的高倍率下循环 100 圈后放电比容量仍为 79.3 mAh/g, 容量保持率为 93.5%。

4)  $Sc^{3+}$  掺杂是提高  $Li_3V_2(PO_4)_3$  储锂性能的一种有潜力且简便的方法。

- Ceramics International*, 2022, 48(6): 8325–8330.
- [ 11 ] Qi Ning, Ma Yangyang, Ren Bing, *et al.* Comparison of the La-doped and Gd-doped Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C via electrochemical tests and first-principle calculations for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 150: 109889.
- [ 12 ] Li Nali, Yu Yong, Tong Yanwei, *et al.* Sc<sup>3+</sup>-doping effects on porous Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C cathode with superior rate performance and cyclic stability[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(24): 34218–34224.
- [ 13 ] Li Nali, Tong Yanwei, Yi Dawei, *et al.* Effect of Zr<sup>4+</sup> doping on the morphological features and electrochemical performance of monoclinic Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C cathode material synthesized by an improved sol-gel combustion technique[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 868: 158771.
- [ 14 ] Zhang Yu, Su Zhi, Ding Juan. Synthesis and electrochemical properties of Ge-doped Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 702: 427–431.
- [ 15 ] Liu Liying, Lei Xingling, Tang Hui, *et al.* Influences of La doping on magnetic and electrochemical properties of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 151(0): 378–385.
- [ 16 ] Ding Xiaokai, Liu Jing, Zhang Lulu, *et al.* High-performance Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C cathode material with a mixed morphology prepared by solvothermal assisted sol-gel process[J]. *Ionic*, 2019, 25(5): 2057–2067.
- [ 17 ] Peng Jianhong, Bao Haiping, Xu Xiaolong, *et al.* Electrochemical properties of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C cathode materials synthesized via ethylene glycol-assisted solvothermal method[J]. *Ionic*, 2018, 24(5): 1277–1283.
- [ 18 ] Wang Liping, Bai Jianming, Gao Peng, *et al.* Structure tracking aided design and synthesis of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nanocrystals as high-power cathodes for lithium ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(16): 5712–5718.
- [ 19 ] Li Yushan, Wang Jin, Zhou Zhaofu, *et al.* Large-scale synthesis of porous Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>@C/AB hollow microspheres with interconnected channel as high performance cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 774: 879–886.
- [ 20 ] Wu Ling, Zhong Shengkui, Lu Jiajia, *et al.* Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/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.
- [ 21 ] Peng Yi, Tan Rou, Ma Jianmin, *et al.* Electrospun Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nanocubes/carbon nanofibers as free-standing cathodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(24): 14681–14688.
- [ 22 ] Wei Sainan, Yao Jiming, Shi Bao. 1D highly porous Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C nanofibers as superior high-rate and ultralong cycle-life cathode material for electrochemical energy storage[J]. *Solid State Ionics*, 2017, 305: 36–42.
- [ 23 ] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32(5): 751–767.
- [ 24 ] Xia Yang, Zhang Wenkui, Huang Hui, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of Nb-doped Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Materials Science and Engineering:B*, 2011, 176(8): 633–639.
- [ 25 ] Sun Hongxia, Du Haoran, Yu Mengkang, *et al.* Vesicular Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C hollow mesoporous microspheres as an efficient cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2019, 12(8): 1937–1942.
- [ 26 ] Li Ruhong, Sun Shuting, Liu Jianchao, *et al.* From rational construction to theoretical study: Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nanoplates with exposed {100} facets for achieving highly stable lithium storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 442: 227231.
- [ 27 ] Lee H S, Ramar V, Kuppan S, *et al.* Key design considerations for synthesis of mesoporous α-Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C for high power lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 372: 137831.
- [ 28 ] Ding Manling, Cheng Chen, Wei Qiulong, *et al.* Carbon decorated Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> for high-rate lithium-ion batteries: Electrochemical performance and charge compensation mechanism[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 53: 124–131.
- [ 29 ] Chen Yueqian, Chen Han, Xiao Li, *et al.* Preparation for honeycombed Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C composites via vacuum-assisted immersion method and their high-rates performance in lithium-ion batteries[J]. *Vacuum*, 2020, 172: 108926.