

阳离子无序 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米棒正极材料的制备与充放电循环稳定性调控王 璨¹, 曹世丞¹, 李阿飞¹, 胡成志¹, 王国贤¹, 刘治保², 陈 凯², 王长平², 陈章贤¹

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009; 2. 中盐安徽红四方新能源科技有限公司, 合肥 231602)

摘 要: 高比容量正极材料的研发对进一步提升锂离子电池的能量密度具有重要的意义。 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 正极材料的实际比容量较高, 可达 $240 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上, 近年来引起了人们的广泛关注。然而, 由于锂离子传输动力学不足以及不可逆相变共同导致 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 具有充放电循环稳定性较差的问题, 限制了其作为锂离子电池正极材料的应用。在前期研究基础上制备了 Co^{3+} 掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米棒材料, 一方面通过形成一维结构避免充放电循环过程中的应力累积, 另一方面通过形成键能更强的 $\text{Co}-\text{O}$ 键提高材料结构的稳定性。此外, Co^{3+} 掺杂还扩大了晶格间距并提高了 V^{4+} 的比例, 最终使 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 正极材料的锂离子扩散系数和充放电循环稳定性获得显著改善。1% (摩尔分数) Co^{3+} 掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 样品(1%Co-LVO)在 50 mA/g 电流密度下的首次放电比容量达 $256.43 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 循环 100 圈后容量保持率达到 77.3%, 与未掺杂样品相比提升了 28%。与文献相比, 1%Co-LVO 样品的容量衰减率具有显著的优势(0.23%/圈), 为高能量密度锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 的制备与性能调控提供了一定的参考。

关键词: 钒酸锂; 锂离子电池; 阳离子无序; 正极材料

中图分类号: TM912.9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1670-10

网络出版时间: 2023-05-29

Preparation of Cation-Disordered $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ Nanorod Cathode Materials and Improvement of Their Electrochemical StabilityWANG Can¹, CAO Shicheng¹, LI Afei¹, HU Chengzhi¹, WANG Guoxian¹, LIU Zhibao², CHEN Kai², WANG Changping²,
CHEN Zhangxian¹

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

2. CNSG Anhui Hongsifang CO., LTD., Hefei 230009, China)

Abstract: It is important for the further improvement of lithium-ion battery energy densities to develop high-specific-capacity cathode materials. $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ has attracted much attention due to its high specific capacity, even exceeding $240 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. However, its low electrochemical cycling stability induced by the low Li^+ transport dynamics and irreversible phase transition restricts the application of $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ cathode materials in lithium-ion batteries. In this paper, co-doped $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ nanorod cathode materials were prepared. The one-dimensional structure can relieve the accumulation of strain during charging and discharging process. Also, Co^{3+} doping can stabilize the structure of $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ by forming the more intense $\text{Co}-\text{O}$ bonds. Furthermore, Co^{3+} doping expands the cell volume and ratio of V^{4+} in $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. These collectively result in the improved Li^+ diffusion coefficient and cycling stability of $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. The 1% Co-doped $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (i.e., 1%Co-LVO sample) has a specific discharge capacity of $256.43 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ at a current density of 50 mA/g and a capacity retention rate of 77.3% after 100 cycles, which is 28% greater than that of the pristine $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. 1%Co-LVO sample shows a superior capacity fading (i.e., 0.23%/cycle). This paper can provide an effective method for the preparation and performance regulation of high-energy-density lithium-ion cathode material (i.e., $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$).

Keywords: lithium vanadate; lithium-ion battery; cation disordered; cathode material

收稿日期: 2023-03-10。 修订日期: 2023-03-25。

基金项目: 安徽省科技重大专项(202003a05020046), 安徽省自然科学基金(2208085MB34)。

第一作者: 王 璨(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈章贤(1981—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-03-10. Revised date: 2023-03-25.

First author: WANG Can (1997—), male, Master candidate.

E-mail: hfutwangcan@163.com

Correspondent author: CHEN Zhangxian (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zxchen@hfut.edu.cn

可充电锂离子电池是一项可持续发展的能源技术, 具有能量密度高、循环寿命长等优点, 广泛应用于微电子、电动汽车(EV)、电网储能等领域^[1]。目前, 常用的正极材料主要包括: LiCoO_2 ^[2]、 LiFePO_4 ^[3]和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ^[4]等。其可逆放电比容量通常低于 $210 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 难以满足人们对锂离子电池高能量密度的追求^[5-6], 因此急需开发电化学性能优异的高比容量正极材料。

$\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 是一种实际放电比容量可高于 $240 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的锂离子电池正极材料^[5], 其结构可视为由正交相 V_2O_5 逐步嵌入锂离子形成的最终产物^[6]。随着锂离子的嵌入, 层状结构的 V_2O_5 (空间群为 Pmmn) 逐步转变为无序岩盐结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (空间群为 $\text{Fm}\bar{3}m$)。在此过程中存在一系列的相变, 可分为 $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 0.01$)、 $\varepsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0.35 < x < 0.7$)、 $\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0.7 < x < 1$)、 $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($1 < x < 2$) 以及 $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($2 < x \leq 3$) 5 个相^[7-8]。Christian 等^[9]发现, 在 $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 形成后的电化学循环不会再遵循上述的相变进程, 而是仅在高度无序相 $\beta\text{-Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 和相对有序相 $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 之间发生可逆的一步转化, 打破了过去普遍认为的形成 $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 是一种不可逆过程的想法。这为该材料在锂离子电池正极上的应用创造了一定的可能性。Liu 等^[10]采用阳离子无序 $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 作为锂离子电池的负极材料, 表现出优异的电化学性能和适用性。在 $100 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 至 $2000 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 电流密度下充放电循环 1000 圈后 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 的容量几乎没有损失。然而, 其平均电压较低 (小于 1.5 V), 在正极材料的电压平台下充放电时其循环稳定性较差 (通常 50 圈循环后容量保持率约为 70%)。这些问题性限制了 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 在锂离子电池正极材料中的应用。目前, 仅有少量文献报道将该材料用于锂离子电池正极的研究, 但是过快的循环性能衰退 (容量损失达 2.2%/圈) 使其难以满足应用需求, 循环性能较低是该材料亟待解决的问题^[11]。

本工作前期研究表明, 向 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 中掺入少量 Ni 元素可以有效地提升其电压窗口, 可将该材料由锂离子电池负极材料开发为正极材料。但是, Ni 掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 材料的循环稳定性仍较低, 难以满足实际应用需求。为解决此问题, 本工作通过进一步引入 Co 元素并结合形貌调控合成了 Co 掺杂含镍 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米棒材料, 系统地研究了 Co 掺杂比例对材料电化学性能的影响。结果表明, Co 掺杂可以显著提升掺杂含镍 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 材料的循环稳定性和倍率性能, 而形貌设计则可以降低电化学循环中的应力

累积, 两者共同作用使得该材料电化学性能得到显著提升。

1 实验

1.1 材料制备

首先采用水热法制备含镍 V_2O_5 前驱体。将 2 mL 丙酮、 0.01 mol V_2O_5 和 0.0004 mol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 一起加入 30 mL 去离子水中充分搅拌 1 h , 然后转移至水热反应釜中, 并将反应釜置入 200°C 烘箱中反应 48 h 。将自然冷却后的产物进行离心、洗涤、干燥, 然后转移至 500°C 马弗炉中加热 6 h , 所得中间产物为含镍 V_2O_5 纳米棒, 记为 VON。Co 掺杂的含镍 VON 样品合成过程与之类似, 但在上述原料中除了添加 0.0004 mol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 外, 还添加了不同摩尔分数的 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (分别为 0.00005 、 0.00010 、 0.00020 mol), 所得中间产物分别记为 $0.5\%\text{Co-VON}$ 、 $1\%\text{Co-VON}$ 和 $2\%\text{Co-VON}$ 。

取 0.005 mol 上述中间产物置于三口烧瓶中, 通入氩气保护, 并置于冰浴中。用注射器量取过量 10% 的正丁基锂溶液 (1.6 mol/L , 溶剂为正己烷) 缓慢注入三口烧瓶中, 并同时充分搅拌。反应 1 h 后, 将所得产物离心, 并用正己烷洗涤后放入烘箱干燥。所得产物即为 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 。将未掺 Co 的样品记为 LVON, Co 掺杂的样品分别记为 $0.5\%\text{Co-LVON}$ 、 $1\%\text{Co-LVON}$ 和 $2\%\text{Co-LVON}$ 。

1.2 材料表征

采用 Rigaku Rint-2000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析产物的物相 ($\text{Cu-K}\alpha$ 光源, $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$), 采用 Fullprof Suite 软件对 XRD 数据进行精修与分析。使用 Thermo ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 对元素的价态进行分析。采用 Hitachi SU8020 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和配备能量散射光谱 (EDS) 的 JEOL-2010 型高分辨率透射电镜 (HRTEM) 分析产物的微观形貌和结构。

1.3 正极片制备、扣式电池的组装及电化学性能测试

正极浆料由 60% (质量分数) 活性物质、30% (质量分数) 乙炔黑、10% (质量分数) PVDF 和适量 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 溶剂组成。将混合后的正极浆料均匀地涂在铝箔上并置于 110°C 的烘箱内干燥。在手套箱 (MBRAUN) 中将上述正极片裁切后与锂片负极、Celgard 2400 隔膜组装成扣式电池。电解液是溶解在体积比为 1:1:1 的碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 混合溶剂中, 浓

度为 1 mol/L 的 LiPF_6 溶液。使用新威电池测试系统在室温下测试电池的充放电性能。采用 CHI760e 型电化学工作站测试电池的交流阻抗谱(EIS)和电化学滴定曲线。其中电化学滴定曲线的测试条件为: 测试弛豫时间 τ 为 1 800 s, 恒电流充放电电流密度为 50 mA/g。

2 结果与讨论

2.1 物相与微结构

采用 XRD 以及 FESEM 对中间产物的结构和形貌进行了分析。如图 1a 所示, VON 和所有含镍 VON 样品的 XRD 谱均与正交相 V_2O_5 的标准谱图一致 (JCPDS 41-1426), 说明引入镍并没有导致杂质相的生成^[12]。表 1 列出了采用 Rietveld 法对 XRD 数据进行精修后的结构参数。由此可见, 与 V_2O_5 原料相

比, Ni 元素的引入在一定程度上增大了 V_2O_5 的晶格常数, 而 Co 元素的掺杂则进一步增大了其晶格常数。这是因为正交相 V_2O_5 属于层状材料, 层与层之间的相互作用是较弱的 van der Waals 力^[8], 容易接纳外来的掺杂离子并不引起 VON 物相的显著变化。而相比之下, VON 的形貌变化则非常显著。如图 1b~图 1f 所示, 原料 V_2O_5 是由形状不规则、尺寸不均匀的颗粒所组成, 而经过水热反应后 VON 具有尺寸和形状较均匀的纳米棒状形貌, 且在掺杂 Co 后其形貌没有发生明显的变化。据文献报道^[13], V_2O_5 纳米棒的形成可能是基于剥离-重组机理。即 V_2O_5 在水热反应釜中先发生剥离, 暴露出亚稳态并可以重组的(010)和(100)面。由于(010)表面的成核速度较快, 使 V_2O_5 沿[010]方向生长最终形成纳米棒状形貌 V_2O_5 。

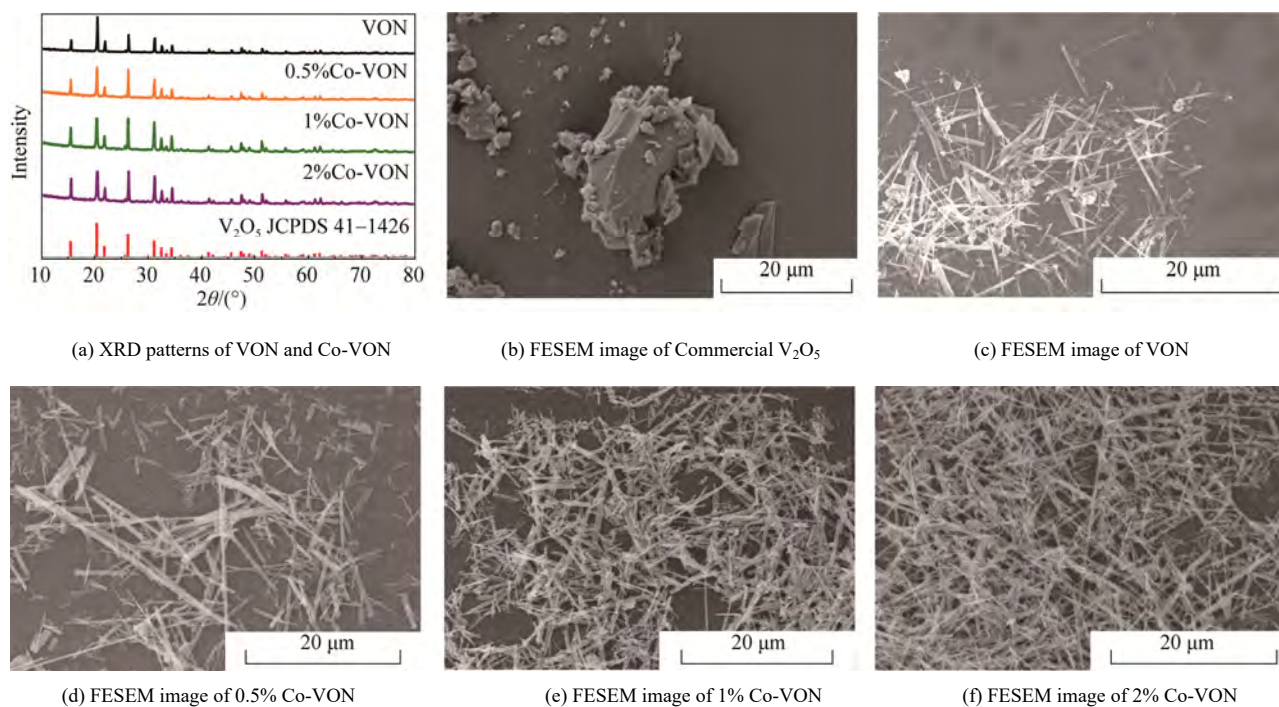


图 1 VON 和 Co 掺杂 VON 样品的 XRD 谱与 FESEM 照片
Fig. 1 XRD patterns and FESEM images of VON and Co-VON

表 1 VON 和 Co 掺杂 VON 样品的精修 XRD 结构参数

Table 1 Structure parameters of VON and Co-doped VON obtained by Rietveld refinement

Sample	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$R_p/\%$	$R_{wp}/\%$
V_2O_5	11.512	3.564	4.368	179.21	3.21	4.01
VON	11.516	3.571	4.383	180.24	4.07	4.83
0.5%Co-VON	11.519	3.573	4.401	181.13	3.54	4.15
1%Co-VON	11.521	3.574	4.428	182.33	3.64	4.39
2%Co-VON	11.522	3.578	4.461	183.98	3.23	3.97

a, b, c and V are the individual cell parameters; R_p and R_{wp} are the fitted R -factors.

采用 XRD 对最终产物的结构进行了分析。由图 2a~图 2d 可见, 所有样品由正交相 V_2O_5 均转变成阳离子无序 $Fm\bar{3}m$ 相的 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (LVON)^[10]。表 2 中的精修结构参数表明, Co 元素的掺杂使 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$

材料的晶格发生膨胀。同时, 精修数据表明阳离子无序 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 中由 4 个 LiO_6 或 VO_6 八面体共用 1 个 LiO_4 四面体^[10], 引入的 Ni/Co 元素将占据四面体的 8c 位置。

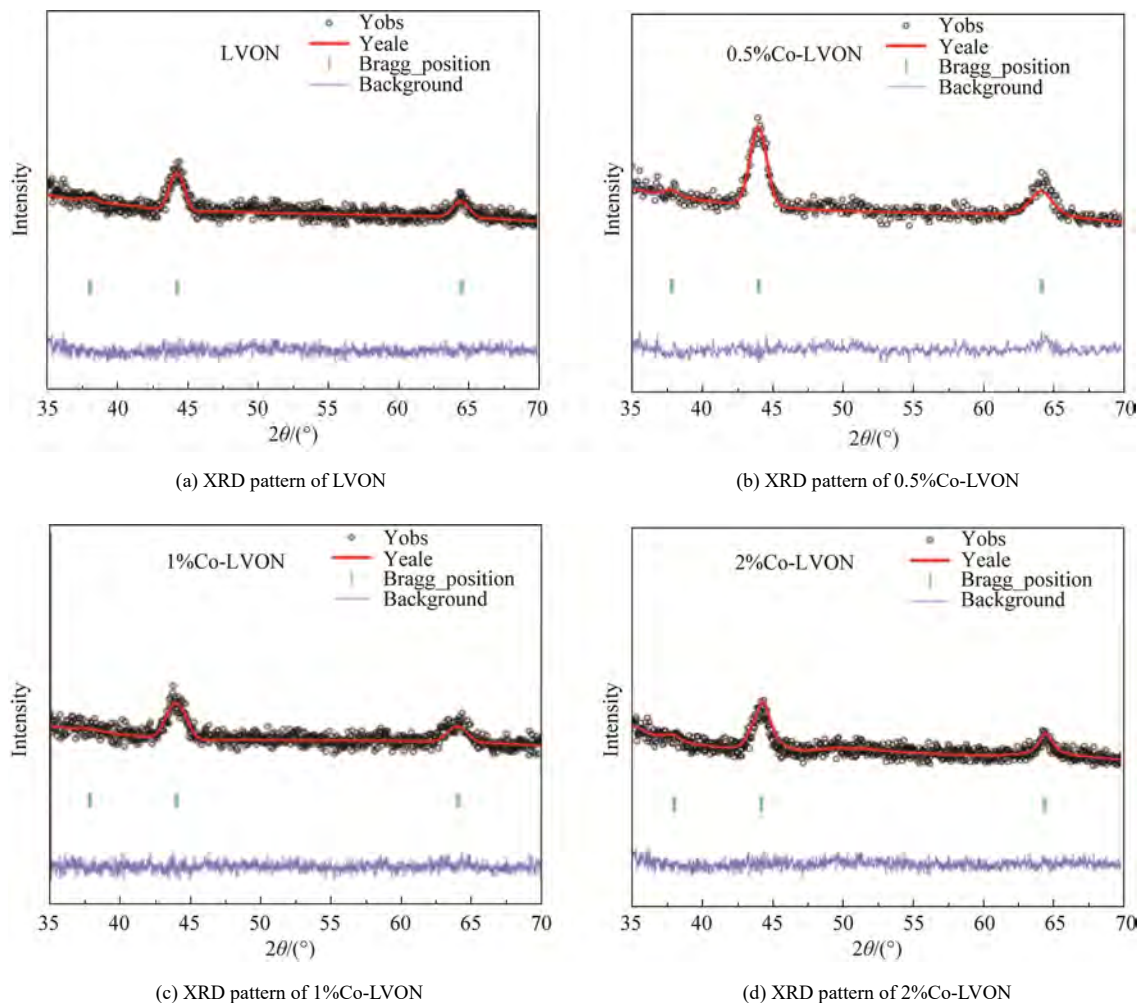


图 2 LVON 和 Co 掺杂 LVON 样品的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of LVON and Co-doped LVON

表 2 LVON 和 Co 掺杂 LVON 样品的精修 XRD 结构参数
Table 2 Structure parameters of LVON and Co-doped LVON obtained by rietveld refinement

Sample	$a/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$R_p/\%$	$R_{wp}/\%$
LVON	4.098	68.820	7.68	8.29
0.5%Co-LVON	4.134	70.650	5.28	6.04
1%Co-LVON	4.171	72.564	6.37	6.99
2%Co-LVON	4.202	74.194	7.40	8.12

采用 FESEM 对最终产物的形貌进行了分析。由图 3e~图 3p 可见, 所有 LVO 样品均较好地保留了中间产物 VON 的纳米棒状形貌, 纳米棒的直径约为 100~300 nm, 长度约为 15~25 μm 。这种均匀的纳米棒结构一方面有望降低材料充放电循环过程中的应力累积, 从而减少不可逆的结构破坏, 提

升结构稳定性^[14], 另一方面有利于暴露更多的锂离子嵌脱位点, 从而提升比容量^[15]。

图 4 为 LVON 和 1% Co 掺杂 LVON 样品的微结构表征。LVON 的 HRTEM 照片显示出较明显的晶格条纹, 其间距为 0.2040 nm, 对应 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 的(220)晶面(图 4a)。而 1%Co-LVON 样品的晶格条纹间距为 0.2047 nm(图 4c), 晶面间距略有增加, 说明 Co 元素被成功掺入材料的晶格中。样品的快速 Fourier 变换结果表明, 二者均具有 $Fm\bar{3}m$ 面心立方结构(图 4b、图 4d)。1%Co-LVO 样品的元素分布图表明 Ni、Co、V 元素均匀地分布在纳米棒中, V:Ni:Co 的摩尔比例为 6.90:1.00:0.41 (图 4e), 与设计的比例 10.0:1.0:0.5 相近。

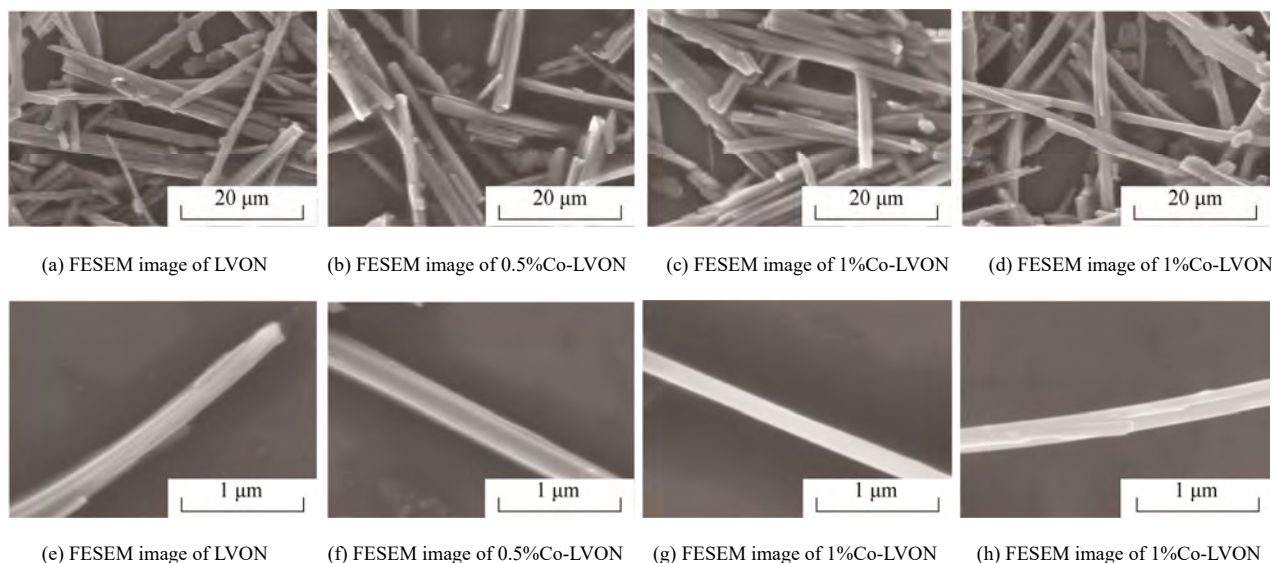
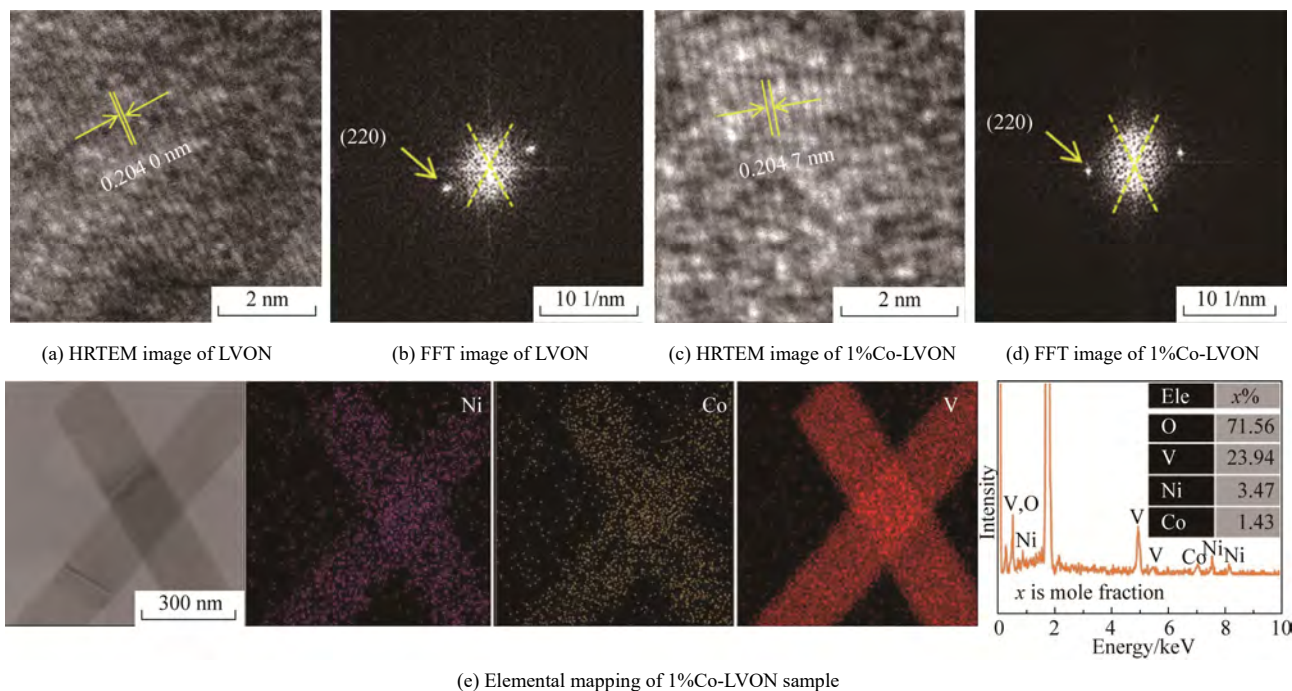


图3 LVON 和 Co 掺杂 LVON 样品的 FESEM 照片

Fig. 3 FESEM images of LVON and Co-doped LVON



(e) Elemental mapping of 1%Co-LVON sample

图4 LVON 和 1%Co-LVON 样品的 HRTEM 表征

Fig.4 HRTEM characterization of sample LVON and 1%Co-LVON

采用 XPS 分析了 LVON 和 1%Co-LVON 样品中 V、Ni 和 Co 过渡金属离子的价态。在二者的 XPS 全谱中,除了可见明显的 C 1s 和 O 1s 峰外,还可以观察到较强的 V 2p 峰以及较弱的 Ni 2p 和 Co 2p 峰(图 5a),表明 Ni、Co 元素已成功掺入 LVON 中。LVON 样品 V 2p_{3/2} 谱可拟合为 2 个峰,其中 517.1 eV 处的峰对应于 V⁵⁺,而 516.2 eV 处的峰来自于 V⁴⁺,V⁴⁺/V⁵⁺ 的比值为 46.51%(图 5b)。而 1%Co-LVON 样品 V⁴⁺/V⁵⁺ 的比值增加至 89.64%。据文献报道^[16],V⁴⁺ 更有利于提升材料的结构稳定性,因此

1%Co-LVON 的电化学性能有望获得改善。同时,Ni 2p_{3/2} 谱也可拟合为 2 个峰(图 5c),分别对应于 854.9 eV 处的 Ni²⁺和 856.1 eV 处的 Ni³⁺。与 LVON 相比,1%Co-LVON 的 Ni²⁺相对比例有一定程度的提升,这是由于电荷平衡使 Ni²⁺增多以适应 Co³⁺的引入。由于 Co 的比例较低,1%Co-LVON 样品中的 Co 2p 峰强度较弱(图 5d),其 2p_{3/2} 峰的结合能为 780.04 eV,表明钴离子呈+3 价^[17]。因此,XPS 结果表明 Co³⁺的掺入使得 LVON 材料中 V⁴⁺和 Ni²⁺的比例均获得一定程度的增加。

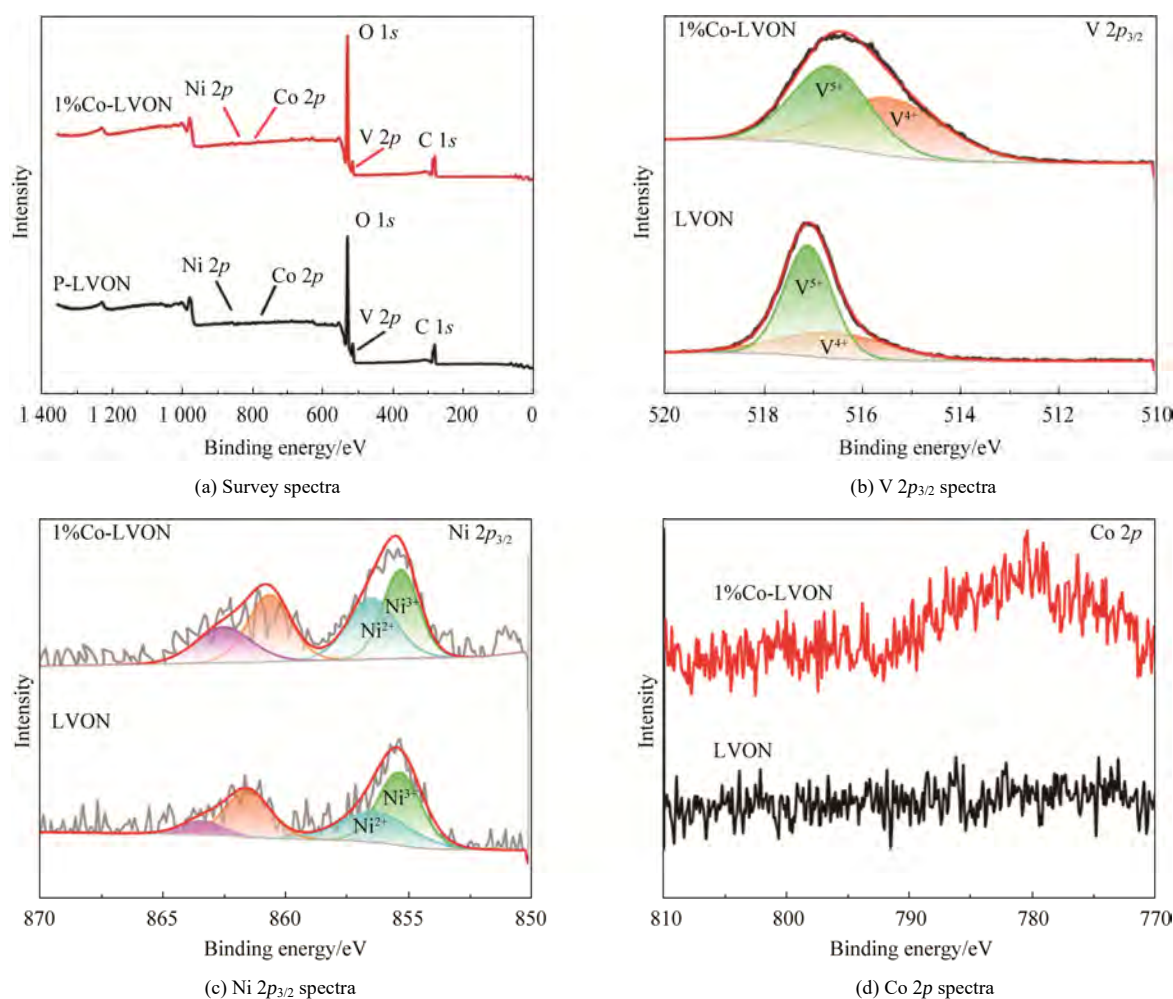


图 5 LVON 和 1%Co-LVON 样品的 XPS 谱
Fig. 5 XPS spectra of sample LVON and 1% Co-LVON

2.2 电化学性能

采用 CR2032 扣式电池对样品的循环和倍率性能进行了评价。由充放电曲线(1.5~4.3 V, 50 mA/g)可见, 样品 1%Co-LVON 在相同充放电次数下的电压衰减和容量衰减情况均优于样品 LVON(图 6a~图 6b), 二者在 3.6、1.8 V 附近均有类似的电压平台。此外, Co^{3+} 掺杂并没有引起额外的充放电反应。充放电循环性能测试表明, 样品 LVON、0.5%Co-LVON、1%Co-LVON 和 2%Co-LVON 的首次放电容量分别为 269.95、234.71、256.43 mA·h/g 和 228.42 mA·h/g, 循环 100 圈后的容量保持率分别为 59.2%、64.1%、77.3%和 82.4%(图 6c)。样品 0.5%Co-LVON 循环稳定性提升较为有限, 这是因为 Co 的掺杂量较低, 未能达到较好地稳定结构的作用; 而样品 2%Co-LVON 的循环性能较好, 但由于 Co^{3+} 在此电压窗口下不参与充放电反应, 过多的 Co 会导致正极材料比容量下降。综合比较之下, 1%Co-LVON 样品兼具较优异的容量和充放电循环稳定性。此外,

样品 1%Co-LVON 也具有较优异的倍率性能(图 6d)。

此外, 在样品 LVON 和 1%Co-LVON 的 CV 曲线上均可观察到上述 2 个电压平台对应的氧化还原峰(图 6d~图 6e)。3.6 V 左右的氧化还原峰对应于 Ni 元素在充放电循环中由 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 到 Ni^{4+} 相互转化, 起到了提供一部分容量的作用^[18]。相比之下, 样品 1%Co-LVON 的 CV 曲线重合度更高, 表明 Co^{3+} 掺杂抑制了 Ni 元素引起的部分极化现象, 从而提高了充放电循环稳定性。在 1.8~1.5 V 之间的氧化还原峰对应了 $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 相向 $\beta\text{-Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 相的一步转化反应^[9]。同样地, 样品 1%Co-LVON 的 CV 曲线重合度更高, 表明样品 1%Co-LVON 在电化学循环过程中的死锂量更少, 因而循环稳定性更高。表 3 比较了本工作和文献中的 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 电极材料的首次放电比容量、容量衰减率等电化学性能。对比可见, 本文中的电极材料在比容量和容量保持率上都具有一定的优势, 特别是容量衰减率最低, 约为 0.23%/圈。

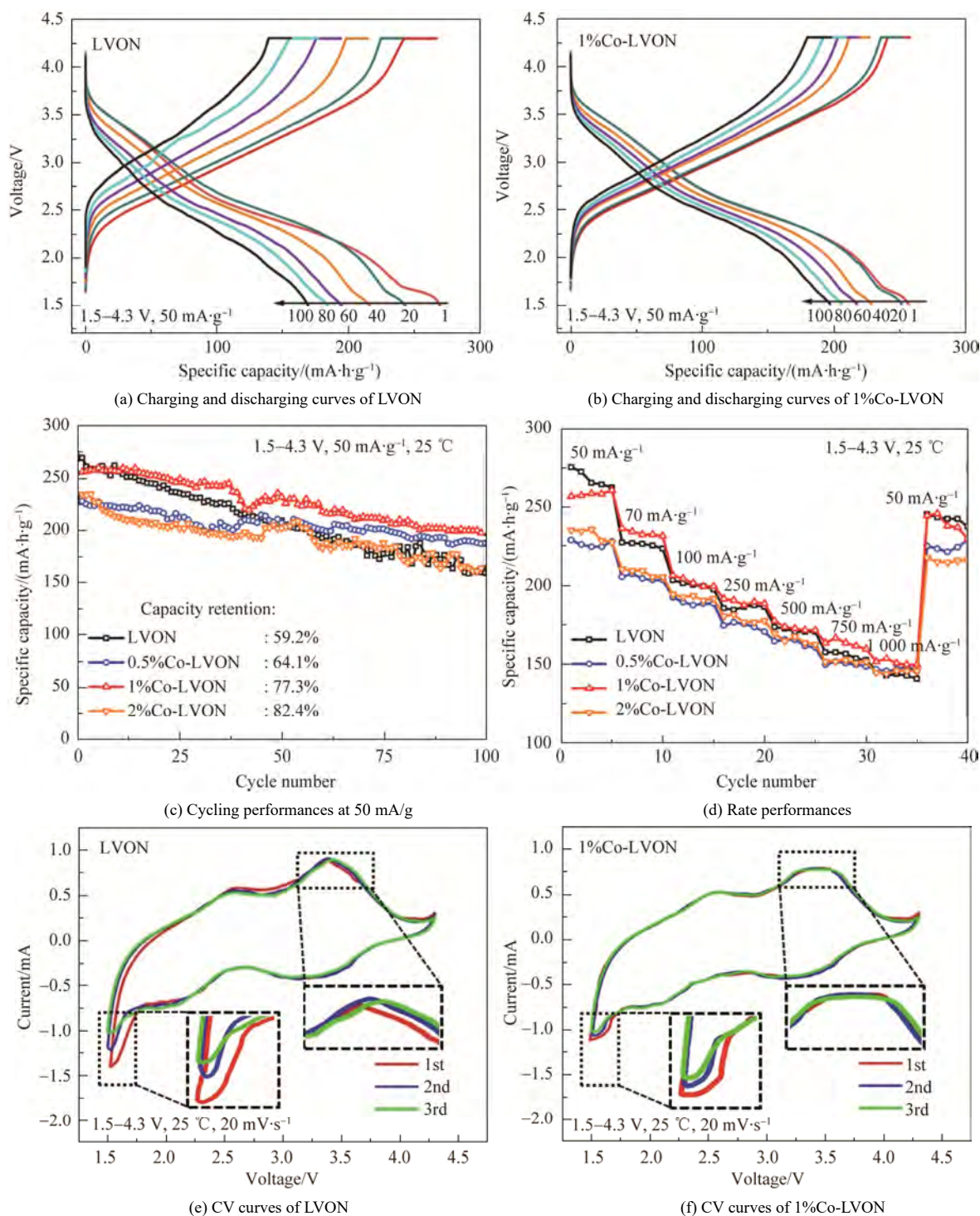


图6 样品 LVON 和 Co-LVON 的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performances of LVON and Co-LVON samples

表3 本工作与文献报道 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 材料的电化学性能对比Table 3 Electrochemical performance comparison of $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ materials in this work and references

$\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ cathode materials	Current density/($\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cycle number	1st Discharge capacity for cycling/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Capacity Fading Per Cycle/%	Reference
1%Co-LVON	50	100	256	0.23 (50 mA/g, 100cycles)	This work
2D nanosheets $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$	30	50	244	0.50(30 mA/g, 50cycles)	[19]
1D uniform nanobelts $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$	60	50	209	0.26(60 mA/g, 50cycles)	[20]
2D leaf-like nanosheets $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$	50	100	238	0.28(50 mA/g, 100cycles)	[21]
1D nanorods $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$	15	30	274	0.60(15 mA/g, 30cycles)	[22]
3D uniform yolk-shell	30	30	280	0.70(30 mA/g, 30cycles)	[23]
Microspheres $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$					

采用 EIS 和恒流间歇滴定技术(GITT)进一步分析了 Co^{3+} 掺杂改善 LVON 材料电化学性能的机理。由图 7a 可见, 样品 LVON 和 1%Co-LVON 的 EIS 谱均由半圆和直线 2 部分构成, 其中半圆区域代表样品的电荷转移电阻(R_{ct})^[24]。经计算得样品 LVON 和 1%Co-LVON 的 R_{ct} 分别为 $79.2\ \Omega$ 和 $136.5\ \Omega$, 说明 Co

掺杂可以降低电极电荷转移电阻, 而提升样品的反应动力学。采用 GITT 技术测试了 LVON 和 1%Co-LVON 样品充电过程中的电化学滴定曲线(图 7c~图 7d)。如图 7e~图 7f 所示, 2 种样品的弛豫时间 $\tau_{1/2}$ 与电压之间均呈良好的线性关系, 因此可根据 Fick 第二定律将 Li^+ 扩散系数(D_{Li})的计算简化为^[25]:

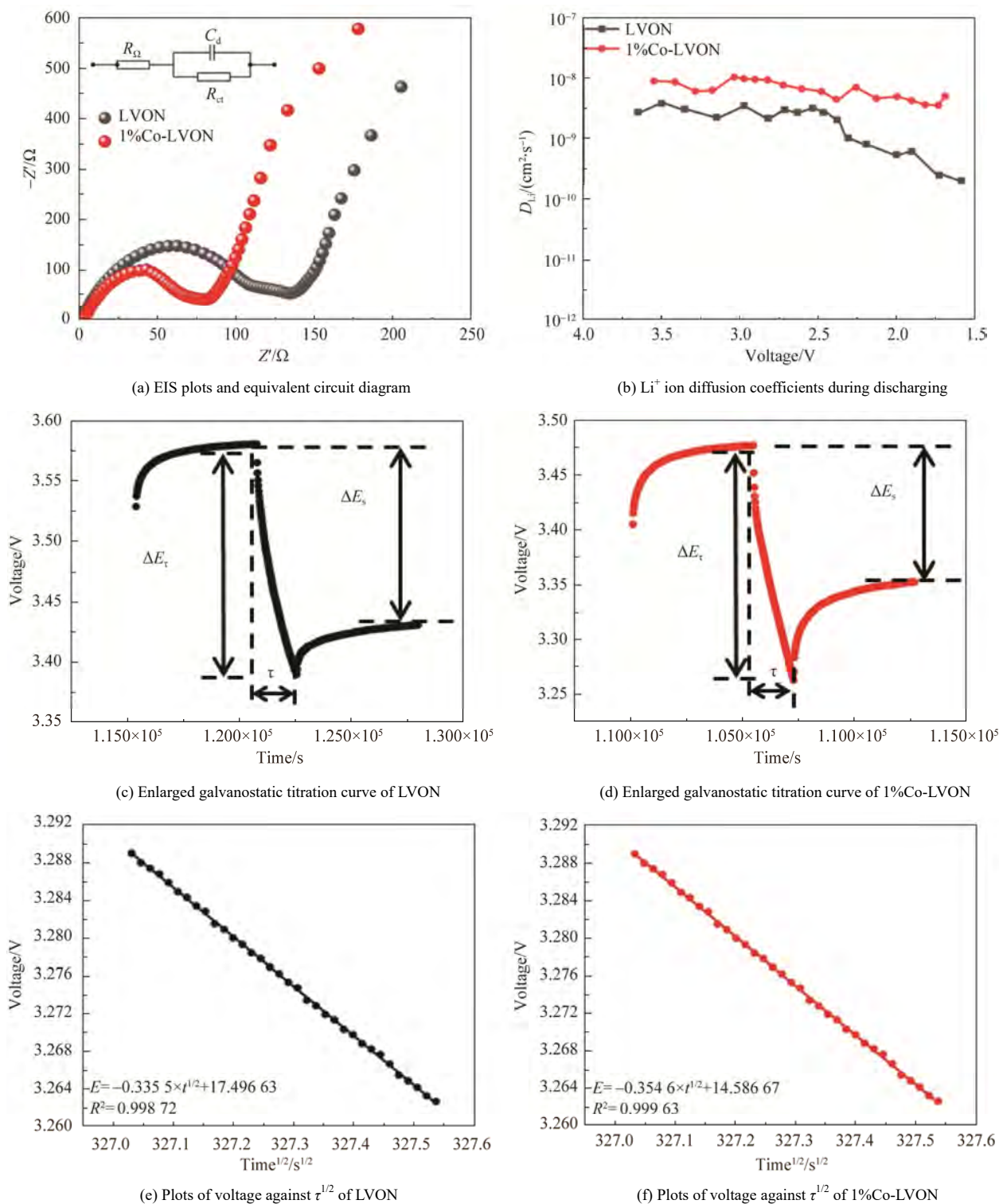


图 7 样品 LVON、1%Co-LVON 的 EIS、GITT 曲线

Fig. 7 EIS and GITT curves of sample LVON and 1% Co-LVON

$$D_{\text{Li}} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{mV_m}{MS} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_\tau} \right)$$

其中： m 、 M 和 V_m 分别代表活性物质的质量、摩尔质量和摩尔体积； τ 、 ΔE_s 、 ΔE_τ 和 S 分别为恒定电流脉冲时间(弛豫时间)、稳态电势变化、总电势变化和电极的表面积。如图 7b 所示，样品 LVON 和 1%Co-LVON 放电过程的锂离子扩散系数在 $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 级别，且样品 1%Co-LVON 的锂离子扩散系数在整个放电过程中都显著高于样品 LVON。未掺杂样品 LVON 的 D_{Li} 平均值为 $2.03 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，而 1%Co-LVON 的 D_{Li} 平均值为 $9.64 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，为前者的 4 倍多。该结果进一步表明， Co^{3+} 掺杂改性减小了 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 材料的 Li^+ 传输阻力，改善了材料在电化学循环中的反应动力学。

图 8 为 Co^{3+} 掺杂改性改善 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 电化学性能的机理示意图。如图 8 所示， Co^{3+} 掺入后占据了四面体的中心，周围 LiO_6 和 VO_6 八面体中的 Li^+ 或 V 离子受到静电斥力的影响而稍偏离于原位置，导致晶格间距增加，因此扩展了 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 的锂离子传输通道，减小了电荷转移电阻并提高了其锂离子扩散系数。此外， Co^{3+} 的掺入使 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 中能增强电化学稳定性的 V^{4+} 的比例提高，同时使能提高容量的 Ni^{2+} 的比例升高^[19]。在两者的共同作用下，材料的综合电化学性能获得了较大程度的改善。同时，Co-LVO 中形成了键能更高的 Co—O 键，可以充当结构骨架的作用而提升材料结构的稳定性，因此最终改善了 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 材料的电化学稳定性^[26]。

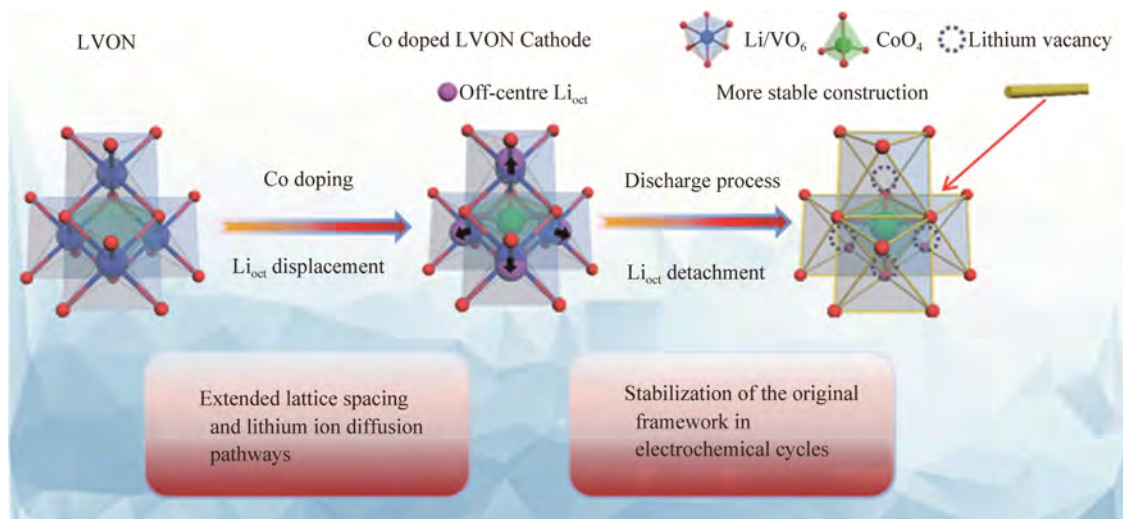


图 8 Co 掺杂改性机理示意图

Fig. 8 Co doping mechanism

3 结论

本工作合成了一系列 Co^{3+} 掺杂阳离子无序 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米棒正极材料， Co^{3+} 掺杂改性显著地改善了样品的充放电循环稳定性。1%Co-LVON 样品在 50 mA/g 电流密度下的首次放电比容量达 $256.43 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ，100 圈循环后的容量保持率达 77.7%，比未改性样品高 28%，容量衰减率为 0.23%/圈，表现出较好的综合电化学性能。结构表征和电化学性能测试表明， Co^{3+} 掺杂形成更强的 Co—O 键提高了 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 的结构稳定性，同时扩大了晶格间距，促进了锂离子的传输，提高了锂离子的扩散系数；此外， Co^{3+} 掺杂使材料中 V^{4+} 和 Ni^{2+} 的比例增大，有利于进一步提升材料的电化学性能。研究结果表

明， Co^{3+} 掺杂是改善阳离子无序 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 正极材料充放电循环性能的有效策略之一，为高能量密度 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 正极材料的改性研究提供了一定的参考。

参考文献:

- [1] LI J L, FLEETWOOD J, HAWLEY W B, et al. From materials to cell: State-of-the-art and prospective technologies for lithium-ion battery electrode processing[J]. Chem Rev, 2022, 122(1): 903–956.
- [2] CAMARGOS P H, DOS SANTOS P H J, DOS SANTOS I R, et al. Perspectives on Li-ion battery categories for electric vehicle applications: A review of state of the art[J]. Int J Energy Res, 2022, 46(13): 19258–19268.
- [3] WEISS M, RUESS R, KASNATSCHIEW J, et al. Fast charging of lithium-ion batteries: a review of materials aspects[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(33): 2101126.
- [4] XIA Y, ZHENG J M, WANG C M, et al. Designing principle for Ni-rich cathode materials with high energy density for practical

- applications[J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 434–452.
- [5] 王莉, 何向明, 高剑, 等. 锂离子电池正极材料生产技术的发展[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(5): 888–896.
- WANG Li, HE Xiangming, GAO Jian, et al. *Energy Storage Sci Technol (in Chinese)*, 2018, 7(5): 888–896.
- [6] 周国俊, 瞿翊帆, 李阿飞, 等. 氯掺杂富锂正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 调控晶格氧反应活性及电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(10): 2579–2590.
- ZHOU Guojun, QU Yifan, LI Afei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(10): 2579–2590.
- [7] DELMAS C, COGNAC-AURADOU H, COCCIANTELLI J M, et al. The $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ system: an overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation[J]. *Solid State Ion*, 1994, 69(3/4): 257–264.
- [8] YUE Y, LIANG H. Micro- and nano-structured vanadium pentoxide (V_2O_5) for electrodes of lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(17): 1602545.
- [9] CHRISTENSEN C, SØRENSEN D R, HVAM J, et al. Structural evolution of disordered $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ bronzes in V_2O_5 cathodes for Li-ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(2): 512–520.
- [10] LIU H D, ZHU Z Y, YAN Q Z, et al. A disordered rock salt anode for fast-charging lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2020, 585(7823): 63–67.
- [11] LI B X, XU Y, RONG G X, et al. Vanadium pentoxide nanobelts and nanorolls: from controllable synthesis to investigation of their electrochemical properties and photocatalytic activities[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(10): 2560–2566.
- [12] KONG D B, LI X L, ZHANG Y B, et al. Encapsulating V_2O_5 into carbon nanotubes enables the synthesis of flexible high-performance lithium ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(3): 906–911.
- [13] PAN J, LI M, LUO Y Y, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of V_2O_5 nanorods assemblies with an improved Li-ion batteries performance[J]. *Mater Res Bull*, 2016, 74: 90–95.
- [14] LUO Y T, BAI Y, MISTRY A, et al. Effect of crystallite geometries on electrochemical performance of porous intercalation electrodes by multiscale operando investigation[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(2): 217–227.
- [15] GU G, SCHMID M, CHIU P W, et al. V_2O_5 nanofibre sheet actuators[J]. *Nat Mater*, 2003, 2(5): 316–319.
- [16] YU H, RUI X H, TAN H T, et al. Cu doped V_2O_5 flowers as cathode material for high-performance lithium ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(11): 4937–4943.
- [17] BAGUS P S, SOUSA C, ILLAS F. Consequences of electron correlation for XPS binding energies: representative case for C(1s) and O(1s) XPS of CO[J]. *J Chem Phys*, 2016, 145(14): 144303.
- [18] TANG W J, ZHOU G J, CAO J, et al. Recent advances of mesoscale-structured cathode materials for high energy density lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(4): 2962–2975..
- [19] ZHENG Y Z, DING H Y, UCHAKER E, et al. Nickel-mediated polyol synthesis of hierarchical V_2O_5 hollow microspheres with enhanced lithium storage properties[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(5): 1979–1985.
- [20] RAMASAMI A K, REDDY M V, NITHYADHARSEN P, et al. Gel-combustion synthesized vanadium pentoxide nanowire clusters for rechargeable lithium batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 695: 850–858.
- [21] SASIDHARAN M, GUNAWARDHANA N, NOMA H, et al. $\alpha\text{-MoO}_3$ hollow nanospheres as an anode material for Li-ion batteries[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 2012, 85(5): 642–646.
- [22] PAN A Q, LIU J, ZHANG J G, et al. Template free synthesis of LiV_3O_8 nanorods as a cathode material for high-rate secondary lithium batteries[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(4): 1153–1161.
- [23] GUO J Y, ZHANG Z Y, GUAN T, et al. Photoredox-catalyzed stereoselective alkylation of enamides with N-hydroxyphthalimide esters via decarboxylative cross-coupling reactions[J]. *Chem Sci*, 2019, 10(38): 8792–8798.
- [24] CHEN Z X, ZHANG W X, YANG Z H. A review on cathode materials for advanced lithium ion batteries: Microstructure designs and performance regulations[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(1): 012001.
- [25] TANG W J, CHEN Z X, HUANG H J, et al. PVP-bridged $\gamma\text{-LiAlO}_2$ nanolayer on $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.182}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.538}\text{O}_2$ cathode materials for improving the rate capability and cycling stability[J]. *Chem Eng Sci*, 2020, 229: 116126.
- [26] CUI Z H, GUO X, REN J Q, et al. Enhanced electrochemical performance and storage mechanism of LiFePO_4 doped by Co, Mn and S elements for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 388: 138592.