$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$锂离子电池负极材料的制备及其电化学性能研究

廖　洁,李中林,卢锋奇

(桂林理工大学 材料科学与工程学院,广西 桂林　541004)

摘要:研究了采用高温固相法合成微米级 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$锂离子电池负极材料,并采用 X 射线粉末衍射、循环伏安测试等分析探讨了其结构和电化学性能。结构表征结果表明,该材料为正交晶系(空间群 Pmmm),其有序的 A 位缺陷层与刚性[NbO_6]八面体骨架协同构建了贯通型锂离子传输通道。电化学测试结果表明,在电流密度为 0.05 A/g 下,材料经 100 次循环后放电比容量仍可达 355.57 mAh/g,容量保持率为 94.4%;经 3 000次高倍率(1 A/g)循环后容量保持率为 84.9%。赝电容贡献分析结果表明,该材料在扫描速度为 1 mV/s下赝电容贡献率达 88%,动力学指数 b 为 0.771～0.895,证实其电荷存储以表面主导的赝电容机制为主。GITT 测试结果表明,锂离子扩散系数为 5.79×10^{-11} cm^2/s,具有优异的离子传输能力。该研究结果可为 A 位缺陷型铌基钙钛矿材料的开发及其在锂离子电池中的应用提供理论参考。

关键词:锂离子电池;微米级负极材料;A 位缺陷钙钛矿;赝电容;电化学性能

中图分类号:TF803.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)06-0740-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.06.005

随着全球工业化进程的加速推进和新型基础设施的规模化建设,能源供需矛盾日益凸显。传统化石燃料因储量有限且碳排放问题突出,已无法适应可持续发展的战略要求[1-3]。尽管水能、风能及潮汐能等可再生能源在清洁性方面具有优势,但其固有的间歇性特征和较低的能量转化效率,难以保障现代电力系统的稳定性需求[4-5]。在此背景下,兼具高能量密度和循环稳定性的电化学储能技术逐渐成为研究焦点。近年来,以锂离子电池(LIB)为核心的新一代储能体系,凭借其矿产资源储备丰富、综合成本效益显著等优势[6-7],在新能源汽车动力系统及智能电网调峰领域展现出广阔应用前景,这为深化锂离子电池技术研发提供了重要的理论依据与实践价值。

传统 ABO_3钙钛矿结构中 A 位阳离子的完全占据导致锂存储位点匮乏,严重制约了其作为锂离子电池负极材料的比容量表现。针对这一局限,有研究人员提出并实现了通过引入可控 A 位空位缺陷的策略,有效拓展锂离子嵌入通道。理论计算表明,钛/铌基 A 位缺陷型钙钛矿(如 $Li_{0.27}La_{0.54}TiO_3$及 $La_{1/3}NbO_3$)因具有丰富的锂存储位点、适中的工作电压窗口及优异的结构稳定性,负极材料特性更为突出[8-10]。因此,2021 年,有研究人员采用固相合成策略成功制备了新型 A 位缺陷钙钛矿 $Li_{0.1}La_{0.3}NbO_3$,该材料在正交晶系框架下(Pmmm 空间群)构建了有序的三维锂离子传输网络[11]。结构表征结果表明,A 位空位缺陷的引入形成了贯通型离子通道,结合晶界处的电荷快速传输机制与赝电容主导的储锂行为,使得材料在 10 C 高倍率下仍保持 64.5%的初始容量,且经过 2 000 次循环后容量衰减仅0.2%。电化学性能测试表明,该材料在 0.1 C 充放电条件下可逆比容量为 220 mAh/g,其锂离子扩散系数高达9.54×10^{-10} cm^2/s。此类材料的离子传导

收稿日期:2025-05-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22269006)。

第一作者简介:廖洁(2000—),女,硕士研究生,主要研究方向为有锂离子电池负极材料。

通信作者简介:卢锋奇(1984—),男,博士,副研究员,主要研究方向为锂离子电池电极及导体的合成、结构和性能分析。

E-mail:lufengqi@glut.edu.cn。

性能与锂空位浓度具有相关性，贫锂相 $Li_{0.27}La_{0.54}TiO_3$与富锂相 $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$具有相同晶型，但因锂空位浓度差异导致前者倍率性能和长循环稳定性提升[12]。相较于钛基类似物，A 位缺陷型铌基钙钛矿 $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$储锂潜力更优[13-14]。其晶体结构中的锂浓度与 La^{3+} 含量的占比对于锂离子电池的电化学性能的影响有待进一步探究。目前，相关研究较少，严重制约了材料性能的进一步优化。基于上述问题，试验聚焦于新型 A 位缺陷钙钛矿 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$体系的开发，在 0.01～3.0 V 电压窗口内研究了 $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$体系中 $x=0.08$ 时材料的电化学性能。

1　试验部分

1.1　试验原料及试剂

原料：三氧化二镧（La_2O_3），碳酸锂（Li_2CO_3），五氧化二铌（Nb_2O_5）。

试剂：炭黑（C），羧甲基纤维素钠（$C_8H_{16}NaO_8$），去离子水，铜箔（Cu），锂片（Li），六氟磷锂电解液（$LiPF_6$），隔膜（$(C_3H_6)_n$）。

1.2　材料的制备

$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$的制备采用高温固相反应法。依据材料化学计量比 1∶8∶25 精准称取各原料；然后将 Li_2CO_3（过量 10%以弥补高温时的挥发）、La_2O_3 和 Nb_2O_5 混合；使用球磨机在 300 r/min转速下球磨 6 h 后，将混合粉末在 800 ℃下预烧结 6 h，再次研磨；最后将原料在 1 250 ℃下煅烧 6 h，再次球磨，得 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 材料。

1.3　材料的表征测试

粉末的 X 射线衍射（XRD）数据采集采用配备 Cu Kα 辐射源（波长 1.541 8 Å）的 PANalytical EMYREAN 粉末 X-射线衍射仪完成；晶体结构精修通过 Topas-Academic 软件平台进行 Rietveld 全谱拟合分析，并利用 VESTA 晶体可视化软件构建三维原子排布模型；HR-TEM 及 SAED 花样通过 JEM-2100F 型透射电镜记录，同时结合牛津 INCAPentalFETx3 探测器进行能量色散 X 射线（EDX）谱面分布分析。

1.4　电极片的制备及电化学性能测试

首先依据配方设计按照质量比 7∶2∶1 称取活性物质、导电介质（Super P）及黏结剂（羧甲基纤维素钠 CMC）；之后将上述组分与溶剂（去离子水）混合置于小烧杯中，再将烧杯置于磁力搅拌器上，以一定的搅拌速度搅拌 240 min；待浆料均匀混合后取出，均匀涂布于铜箔上，并放在真空干燥箱中，于 80 ℃下干燥 12 h；待极片完全干燥后，用冲片机冲裁成直径为 14 mm 的圆形极片，通过控制电极片上活性物质负载量，筛选负载量在 1～2 mg/cm 范围内的极片。所有极片与隔膜在扣式电池组装前需进行二次干燥处理（80 ℃/6 h，真空环境）。

采用 CR2032 型扣式电池作为电化学性能测试载体，所有组装工序均在严格控水控氧的惰性气氛手套箱内完成（H_2O/O_2质量浓度≤0.1 mg/L），以避免电极材料与大气组分的副反应。电池装配按以下层级进行：负极壳体作为基底，依次放入负极极片（16 mm 锂片）、电解液、Celgard 2 400 隔膜（直径 16 mm）、正极电极（该材料电极），并通过不锈钢垫片与弹簧片构建稳定电接触，最终由正极盖体完成机械封装。电解液体系选用 1 mol/L $LiPF_6$ 溶质，按 V（EC-碳酸乙烯酯）∶V（DEC-碳酸二乙酯）∶V（EMC-碳酸甲乙酯）=1∶1∶1配制有机溶剂混合液。扣式电池的封装运用封口机，通过液压方式实现密封。

采用新威 CT-4008T-5V10mA-164 型电池测试系统（中国深圳）进行电化学性能评估，具体测试方法分为两类：一是 GCD 测试用于评估材料倍率特性及循环稳定性，充放电截止电压设定为 0.01～3.0 V（vs. Li^+/Li）；二是 GITT 采用 0.05 A/g脉冲电流进行 30 min 锂化/脱锂操作，随后静置 120 min 使电极表面浓度梯度消除，实现准稳态电位响应。所有测试均在（25±0.5）℃恒温箱内完成。采用晨华 CHI700E 电化学工作站（中国上海）进行 CV 与 EIS 表征。CV 测试在 0.2～1.0 mV/s 扫描速率范围内实施，通过氧化还原峰评估电极极化特性。

2　试验结果与讨论

2.1　材料的表征测试

2.1.1　结构表征

采用 XRD 对 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 材料晶体结构进行表征，如图 1(a)所示。通过对比正交晶系的 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$（PDF No. 01-074-9689）标准峰[15]，所合成的 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 材料于 11.2°、22.7°、25.3°、32.1°、46.4°及 57.6°等角度出现的衍射峰，依次与标准卡片中的(001)、(100)、(101)、(102)、(020)

和(122)晶面相对应,说明合成的是纯相。基于 XRD 图谱的 Rietveld 精修结果(图 1(b))表明:$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$的残余因子为 $R_{wp}\approx8.74\%$、$R_p\approx6.06\%$、$R_{Bragg}\approx2.81\%$,残余因子较小说明精修拟合优度较好;均处于较低水平,表明试验数据与理论模型高度吻合,精修结果较可靠;进一步分析布拉格衍射峰发现,所有峰位均与正交晶系(空间群 Pmmm)的衍射特征一致,且无杂相峰出现,证实成功合成了单一相的 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$。合成的 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 属于典型的 A 位缺陷型钙钛矿结构,其精修后的晶体参数为 $a=3.910\ 97$ Å,$b=3.919\ 78$ Å,$c=7.907\ 46$ Å,$V=121.223$ Å^3,且正交晶系的特征夹角($\alpha=\beta=\gamma=90°$)表明材料具有高度对称的三维框架。

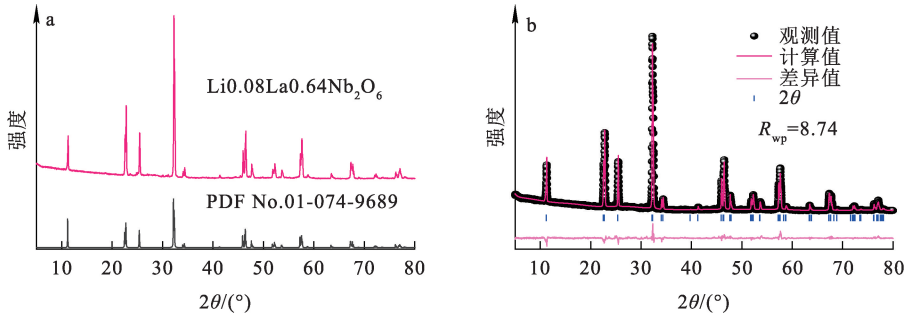


图 1 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 的 XRD 图谱(a)及 Rietveld 精修结果(b)

Fig. 1 XRD pattern (a) and Rietveld refinement results (b) of $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$

根据上述晶胞参数构建的晶胞结构如图 2 所示。Li 和 La 原子共同占据 1a 位点,形成了交替的富 Li/La/空位层和空位层,这种有序的 A 位缺陷分布为锂离子迁移提供了低能垒通道;Nb 原子位于 2t 位点,与周围六个氧原子通过强共价性 Nb—O 键相连,形成[NbO_6]八面体,之后这些八面体通过共享顶点沿 ab 平面延伸并沿 c 轴堆叠,形成稳定的三维骨架结构。值得注意的是,[NbO_6]八面体的刚性连接与 A 位缺陷层的协同作用,不仅保障了材料在锂离子脱嵌过程中的结构稳定性,还能拓宽离子传输路径。

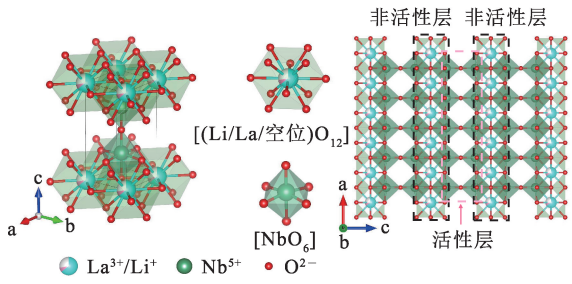
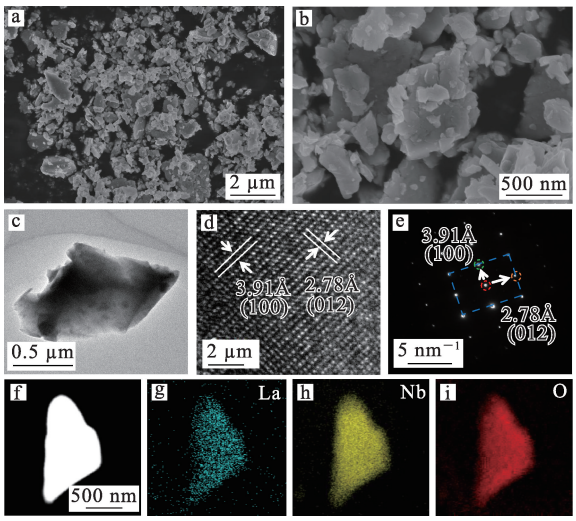


图 2 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 的结构

Fig. 2 Structure of $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$

2.1.2 微观形貌表征

通过 SEM 表征了 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 材料的微观形貌,结果如图 3(a)~(b)所示。可以看出,该材料呈现不规则块状特征,且尺寸基本上分布在 0.5~2 μm 范围内。为深入了解微观结构,进行 TEM、HR-TEM 测试,结果如图 3(c)、(d)所示,选区电子衍射图谱如图 3(e)所示,EDX 面扫描结果如图 3(f)~(i)所示。



a、b—$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$的 SEM;c—TEM;d—HR-TEM;e—SAED;f—TEM-EDX;g—La,EDX;h—Nb,EDX;i—O,EDX。

图 3 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 的电镜分析结果

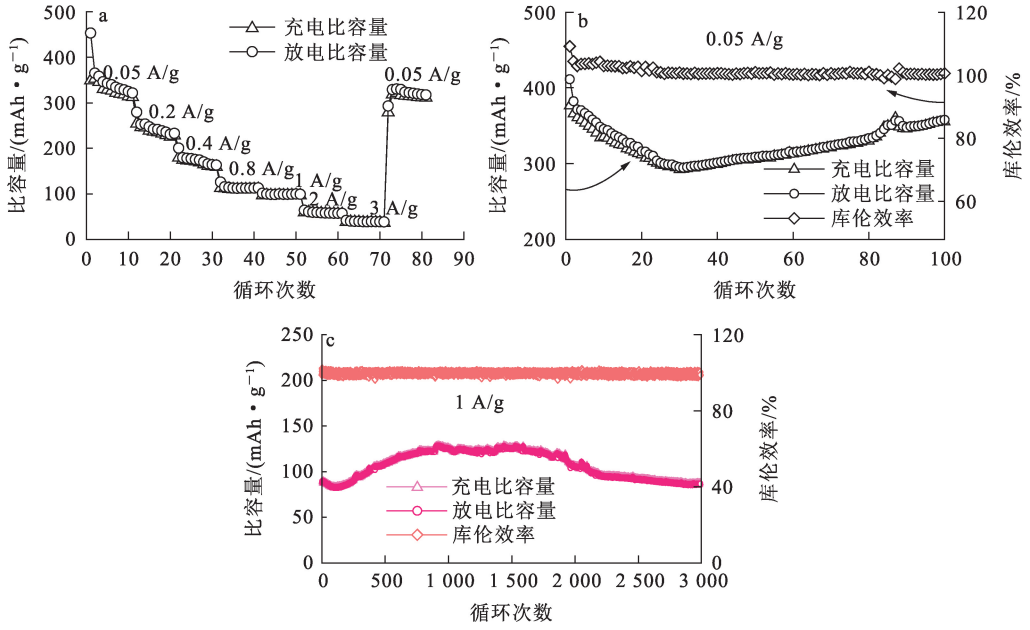
Fig. 3 Electron microscopy analysis results of $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$

由图 3(c)看出，该材料具有微米级块体特征。由图 3(d)看出，$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$具有较好的结晶度，其中，晶面间距 0.39 和 0.28 nm 分别对应于 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$的(100)和(012)晶面。由图 3(e)看出：有明亮衍射点出现，这进一步证实 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$具有高结晶度，且属于空间群为 Pmmm 的正交晶系。沿[0$\bar{2}$1]晶带轴观察时发现，这些衍射点可分别对应于(001)和(210)晶面，这与图 1(b)结果一致。由图 3(f)～(i)看出，La、Nb、O 元素在 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$中分布均匀。综上表明，通过固相反应制备的$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$具有单相特征，不存在异相。

2.2　材料的电化学性能测试

2.2.1　充放电循环测试分析

为考察 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$材料的倍率性能，对不同电流密度下材料的充放电性能进行分析，结果如图 4 所示。



a—在不同电流密度下的倍率性能；b—在 0.05 A/g 下的循环性能；c—在 1 A/g 下的长循环性能。

图 4　$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$的充放电循环性能

Fig. 4　Charge discharge cycling performance of $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$

由图 4(a)可知，在电流密度分别为 0.05、0.2、0.4、0.8、1、2、3 A/g 时，$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$的放电比容量分别为321.73、233.08、163.08、113.12、99.19、57.24、38.43 mAh/g；当电流密度恢复到 0.05 A/g 时，$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 的放电比容量恢复到 293.21 mAh/g，容量保持率为91.1%，甚至进一步提升至329.1 mAh/g，并在随后的循环中保持稳定。上述结果表明，$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$具有良好的倍率性能和结构稳定性。

为进一步评估电极的长循环性能，分别在 0.05 A/g(低电流密度)和 1 A/g(高电流密度)条件下进行系统测试，结果如图 4(b)所示。可知：电极在 0.05 A/g下经 100 次循环后仍保持355.57 mAh/g的可逆比容量，容量保持率为 94.4%，循环稳定性优异。值得注意的是，在更高电流密度 1 A/g 条件下，电极经过 3 000 次循环后仍保持 86.38 mAh/g 的放电比容量，容量保持率达 84.9%(图 4(c))。特别值得关注的是，2 种测试条件下的容量演化曲线均呈现先小幅衰减后逐渐回升的特征现象。该趋势与得到的 dQ/dV 曲线(图 5(b))中观察到的 Li^+可逆嵌入/脱嵌特征峰强度随循环次数增加而增强的现象相吻合，表明电极材料在循环过程中可能经历了持续的结构优化过程。这种动力学特性的改善可能源于电极/电解质界面 SEI 膜的稳定化，以及锂离子传输通道在循环过程中的逐步活化效应。

典型具有钙钛矿结构的铌基或钛基化合物的电化学性能见表 1。经对比可知，试验制备的$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$材料的倍率性能与循环稳定性较好。

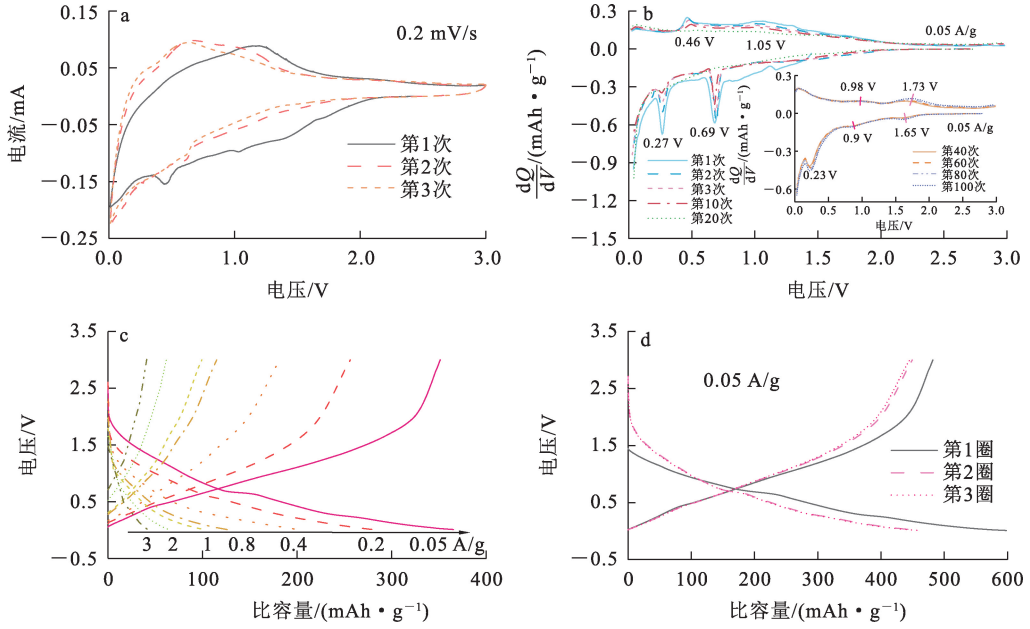
表 1 典型具有钙钛矿结构的铌基或钛基化合物的电化学性能

Table 1 Electrochemical properties of reported niobium based or titanium based compounds with perovskite structure

材料	电化学窗口/V(vs. Li^+/Li)	比容量/(mAh·g^{-1})	循环寿命(测试条件,循环次数)
$Li_{0.27}La_{0.54}TiO_{2.945}$[16]	0.01～3	145	～96%(—,50)
$La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$[12]	0.01～3	229(0.1 C)/100(10 C)	79%(10 C,3 000)
$Li_{0.1}La_{0.3}NbO_3$[11]	0.8～3	186(0.5 C)/142(10 C)	99.8%(5 C,2 000)
$LaCeNb_6O_{18}$[17]	0.8～3	155(0.5 C)/112(50 C)	90.6%(1 C,3 000)
$Li_{0.2375}La_{0.5875}TiO_3$[18]	0.01～3	241.3(0.1 A/g)/145.2(2 A/g)	95.2%(0.1 A/g,1 000)
$CeNb_3O_9$[19]	0.8～3	186(0.2 C)/91(10 C)	98%(5 C,1 000)
$LiYTiO_4$[20]	0.01～3	216(0.5 C)/174(20 C)	98%(20 C,3 000)
$LiSmTiO_4$[21]	0.01～3	240(0.1 C)/113(10 C)	95.2%(5 C,1 000)
$Li_{0.35}Nd_{0.55}TiO_3$[22]	0.01～3	201(0.1 A/g)/117(8 A/g)	93.5%(10 C,1 600)
$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$(本研究)	0.01～3	322(0.05 A/g)/99.2(1 A/g)	98.1%(1 A/g,3000)

2.2.2 循环伏安测试分析

图 5 是 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 的电化学曲线。在 0.2 mV/s 下的循环伏安曲线如图 5(a)所示。可以看出:在首次循环的阴极扫描中观察到,在 0.2 V左右出现宽而强的还原峰,这与一些不可逆的副反应影响有关,如电解液的不可逆分解和固体电解质界面膜 SEI 的形成;在整个第 1 次扫描中,在 1.3 V 处出现的宽的还原/氧化峰与 Nb(Ⅳ)/Nb(Ⅲ)之间的氧化还原转变有关;在第 2、3 次扫描中,在 1.3 V 处首次出现的宽的还原/氧化峰仍存在,因极化减小或界面动力学改善偏移至 1 V 处。



a—在 0.2 mV/s 下的循环伏安曲线;b—在 0.05 A/g 电流密度下的 dQ/dV 曲线;
c—不同倍率下的恒流充放电曲线;d—在 0.05 A/g 电流密度下的前 3 圈恒流充放电曲线。

图 5 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 的电化学曲线

Fig. 5 Electrochemical curves of $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$

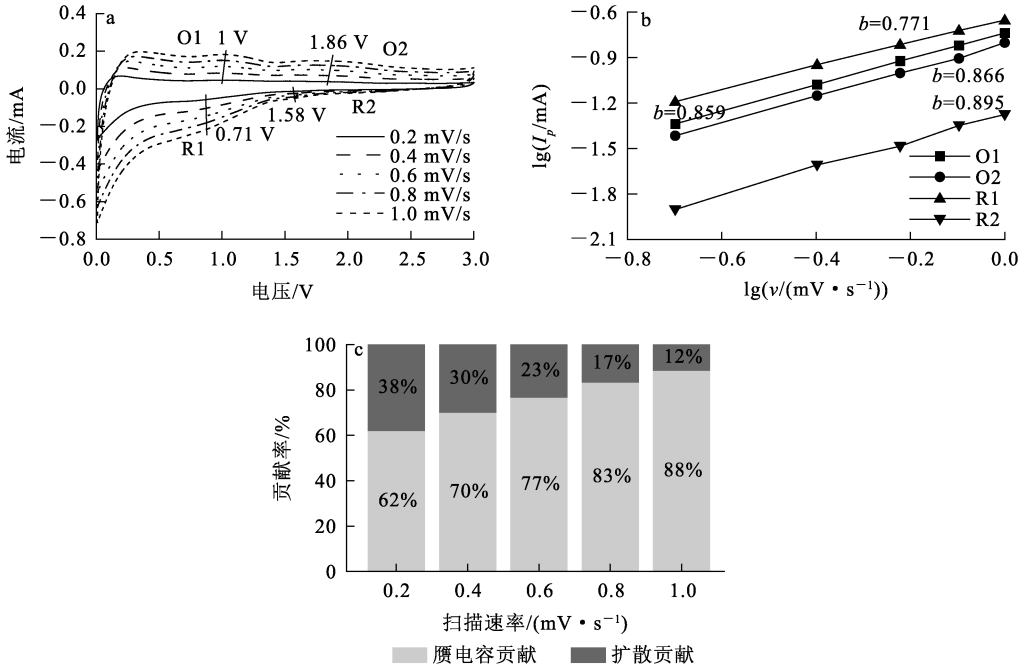
图 5(b)为 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 在 0.05 A/g 电流密度下的差分容量曲线(dQ/dV)。可以看出:

在前面 20 次循环的氧化还原情况与 CV 测试基本类似，而在 40 次循环开始，1.65 V/1.73 V 处的氧化还原对开始变得明显，与 Nb(Ⅴ)/Nb(Ⅳ)的氧化还原转变相关。这意味着在循环过程中，电极材料极有可能经历了一个持续的结构优化阶段。从动力学特性角度来看，其得以改善或许是由于电极与电解质界面处 SEI 膜发生了逐步稳定化现象。同时，锂离子传输通道在循环期间逐步被活化，也是动力学特性改善的重要因素之一。随循环次数增加，锂离子传输通道逐渐被“激活”，其内部结构或表面性质发生改变，使得锂离子能够更顺畅地通过，进而使电极材料的整体动力学性能得以提升。此外，基于 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 的 dQ/dV 分析结果可知，其嵌锂/脱锂反应呈现固溶体主导、局域相变协同的混合机制。在脱锂过程的高电压区，1 V 附近的宽缓氧化峰及 1.73 V→1.65 V 的连续负移表明主体为固溶体行为，即锂离子连续脱出伴随晶格参数的渐变，无明确相变平台。在嵌锂过程的低电压区，0.2 V 附近与 0.69 V 处尖锐的还原峰呈现半峰宽窄、强度随循环衰减，则揭示存在局域两相反应。

图 5(c)是该材料在不同倍率下的恒流充放电曲线，图 5(d)是该材料在 0.05 A/g 电流密度下的前 3 圈的恒流充放电曲线。可以看出：工作电压在 0.7～1 V 左右，初始放电/充电比容量确定为 411.35 和376.75 mAh/g，具有 91.6%的首周期库仑效率，不可逆的容量损失是由 SEI 的形成和电极的激活引起的[23-25]。

2.2.3　赝电容贡献分析

电化学储能体系中，电极材料的电荷存储机制主要包含扩散主导型和赝电容型 2 种模式。为系统解析 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 材料的储能特性，通过多扫速循环伏安(0.2～1.0 mV/s)测试分析其动力学行为。图 6 是该材料的赝电容贡献计算结果。不同扫速下的 CV 曲线如图 6(a)所示。可以看出：氧化还原峰电位偏移度基本较小，且 CV 轮廓形貌保持度较好，证实该材料兼具快速的电荷转移动力学与优异的结构稳定性。这种微弱的电压极化现象与高度可逆的峰位特征揭示了电极在循环过程中稳定的离子扩散路径和高效的电荷补偿机制。



a—不同扫速下的 CV 曲线；b—lg(峰值电流 I_p)和 lg(扫描速率 ν)之间的线性关系拟合曲线；c—电极赝电容及扩散贡献率。

图 6　$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 的赝电容贡献计算结果

Fig. 6　Calculation results of pseudocapacitance contribution of $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$

基于 CV 的定量解析可有效区分赝电容贡献与扩散控制容量。依据电荷存储机制的数学模型，电流响应 i 与扫描速率 ν 的定量关系[26]为：

$$i=av^b。\tag{1}$$

其中，动力学指数 b（lg I_p vs lg v 的线性斜率，I_p 代表峰值电流，v 代表扫描速率）的数值范围具有关键判定意义[20]：当 $b<0.5$ 时，代表体系受体相扩散控制；当 $0.5<b<1.0$ 时，则表现为表面主导的赝电容行为。

图 6(b)为 lg I_p 与 lg v 的线性关系拟合曲线，$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 电极材料的氧化峰 O1/O2 和还原峰 R1/R2 的 b 值分别为 0.859/0.866 和 0.771/0.895，显著高于传统扩散控制阈值(0.5)，说明其电荷存储以赝电容机制为主导。

随后，对扩散和电容各自在容量中所占的贡献率进行进一步计算，在特定的电位条件下，反应电流($i(v)$，mA)可被划分为 2 部分：k_1v(mA)表示电容性贡献的部分电流，能体现基于电容原理对整体反应电流的贡献程度；而 $k_2v^{1/2}$(mA)则代表由扩散控制的反应部分电流，反映扩散过程对反应电流的影响。具体的计算方程式如下：

$$i(v)=k_1v+k_2v^{1/2};\tag{2}$$

$$\frac{i(v)}{v^{1/2}}=\frac{k_1}{v^{1/2}}+k_2。\tag{3}$$

式(2)、(3)中，k_1、k_2 均为常数。通过对 $i(v)/v^{1/2}$ 和 $v^{1/2}$ 之间的线性关系进行拟合，可求得 k_1 和 k_2，k_1 为拟合曲线斜率，k_2 为截距。

电极赝电容及扩散贡献率计算结果如图 6(c)所示。可以看出：在扫描速率分别为 0.2、0.4、0.6、0.8 和 1 mV/s 时，$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 电极的赝电容贡献率分别为 62%、70%、77%、83% 和 88%。说明随扫描速率增大电容特性增强，这主要是因为快速表面氧化还原反应在电荷补偿中发挥了更大的贡献优势。这种特性也有效解释了材料在高电流密度条件下(1 A/g)展现的优异循环稳定性的原因。

2.2.4 锂离子扩散动力学分析

针对锂离子脱嵌/嵌入的完整电化学过程，通过 GITT 对 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 体系的表观锂离子扩散系数($D(Li^+)$)进行量化分析，结果如图 7 所示。试验采用 0.05 A/g 的脉冲电流刺激持续 30 min，以控制锂离子的嵌入和脱出，随后设置 120 min 弛豫阶段使电极达到准平衡态。$D(Li^+)$ 的计算公式如下：

$$D(Li^+)=\frac{4}{\pi\tau}\left(\frac{m_BV_m}{M_BS}\right)^2\left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_\tau}\right)^2,\tau\leqslant\frac{L^2}{D(Li^+)}。\tag{4}$$

式中：$D(Li^+)$—表观锂离子扩散系数，cm/s；τ—弛豫时间，s；m_B—质量，g；V_m—摩尔体积，cm^3/mol；M_B—分子量，g/mol；S—表面积，cm^2；ΔE_s—弛豫平衡阶段电压差，V；$\Delta E\tau$—单步滴定瞬态电压变化，V。

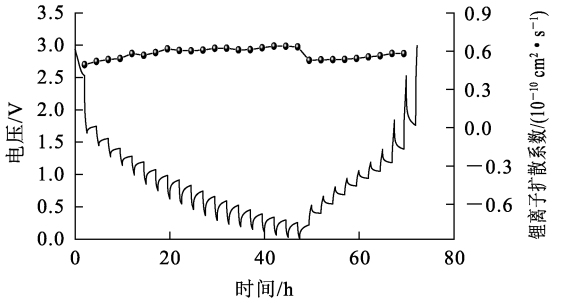


图 7 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 的 GITT 曲线和锂离子扩散系数

Fig. 7 GITT curves and lithium ion diffusion coefficient of $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$

由图 7 看出：$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 电极的锂离子扩散系数在 $4.93\times10^{-11}\sim6.39\times10^{-11}$ cm^2/s 范围内，平均值为 5.79×10^{-11} cm^2/s，说明 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 具有较强的锂离子扩散能力。

电化学阻抗谱(EIS)如图 8 所示，展示了 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 作为锂离子电池负极材料在循环前和经过 0.05 A/g 电流密度下循环 100 次的阻抗变化情况。可以看出：循环前材料的 Nyquist 曲线表现出较高的电荷转移阻抗和界面阻抗；而循环 100 次后，这些阻抗显著降低，表明界面阻抗减小，电荷转移过程更为顺畅。这一现象说明在前期循环过程中，电极与电解液之间的界面经历了一定的演化，使得界面逐渐稳定化。结合容量在初始下降而后逐渐上升的现象，可以推测材料在前几次循环时，由于固态电解质界面(SEI)膜尚未稳定形成或结构不均匀，导致锂离子的扩散路径不稳定，界面阻抗较大，因此表现为容量下降。但随循环次数增加，SEI 膜趋于稳定和均匀，电极结构逐渐活化，电子与锂离子的传输效率提高，从而使得整体界面阻抗降低并恢复电化学活性，最终导致容量逐步回升。EIS 图谱中这一阻抗下降趋势正好支持了这一电化学行为的演变过程，反映出 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 在经过适度循环后具有良好的界面稳定性和可逆性。

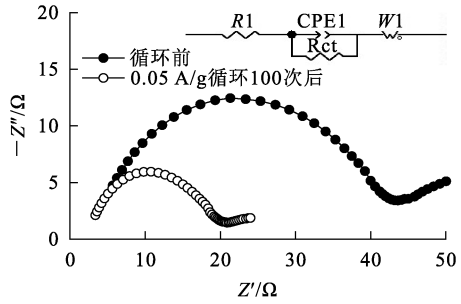


图 8　$Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$的电化学阻抗谱

Fig. 8　Electrochemical impedance spectroscopy of $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$

3　结论

通过高温固相法成功制备了 A 位缺陷型钙钛矿 $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ 负极材料。该材料为正交晶系(空间群 Pmmm)，有序的 A 位缺陷层与刚性[NbO_6]八面体骨架协同形成了贯通型锂离子传输通道，显著降低了锂离子迁移能垒。该材料在 0.05 A/g 电流密度下循环 100 次，容量保持率为 94.4%，在 1 A/g 电流密度下循环 3 000 次后容量保持率为 84.9%，循环性能优异，循环寿命较长。该材料的储能机制以表面主导的赝电容行为为主，在扫描速率为 1 mV/s 条件下电容贡献率达 88%，动力学指数 b 在 0.771～0.895 之间，具有快速电荷转移特性。锂离子扩散系数为 5.79×10^{-11} cm^2/s，离子传输能力较强。

该研究能为 A 位缺陷型铌基钙钛矿材料的储锂机制提供一定理论支撑，也可为开发高能量密度、长循环寿命的锂离子电池负极材料提供一种技术途径。今后有必要进一步优化 Li/La 比例，以调控缺陷浓度，并探索其在全电池体系中的实际应用潜力。

参考文献：

[1] WANG J, FENG L, PALMER P I, et al. Large chinese land carbon sink estimated from atmospheric carbon dioxide data [J]. Nature, 2020, 586(7831): 720-723.

[2] VAN RENSSEN S. The hydrogen solution? [J]. Nature Climate Change, 2020, 10(9): 799-801.

[3] GAO F, YUE X A, XU X Y, et al. AN/Co co-doped three-dimensional porous carbon as cathode host for advanced lithium-selenium batteries[J]. Rare Metals, 2023, 42(8): 2670-2678.

[4] ISHII S, DAO T D, NAGAO T. Radiative cooling for continuous thermoelectric power generation in day and night [J]. Applied Physics Letters, 2020, 117(1). DOI: 10.1063/5.0010190.

[5] LI Y, FAN L L, MIAO Z X. Stability control for wind in weak grids[J]. IEEE Transactions on Sustainable Energy, 2018, 10(4): 2094-2103.

[6] 王欣平，蔡宗英，曹卫刚，等. 钒酸钴负极材料合成及改性工艺研究进展[J]. 湿法冶金，2025，44(5)：583-591.
WANG Xinping, CAI Zongying, CAO Weigang, et al. Research progress on the synthesis and modification process of cobalt vanadate anode materials[J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(5): 583-591.

[7] 郑珑，曹卫刚，蔡宗英，等. 磷酸钒锂正极材料的制备工艺研究进展[J]. 湿法冶金，2024，43(6)：599-607.
ZHENG Long, CAO Weigang, CAI Zongying, et al. Research progress on preparation process of lithium vanadium phosphate cathode materials [J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(6): 599-607.

[8] CHEN K F, YIN S, XUE D F. Active La-Nb-O compounds for fast lithium-ion energy storage[J]. Tungsten, 2019, 1(4): 287-296.

[9] NADIRI A, LE FLEM G, DELMAS C. Lithium intercalation in $Ln_{1/3}NbO_3$ perovskite-type phases (Ln = La, Nd) [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1988, 73(2): 338-347.

[10] HUA C X, FANG X P, WANG Z X, et al. Lithium storage in perovskite lithium lanthanum titanate[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 32: 5-8.

[11] XIONG X H, YANG L T, LIANG G S, et al. A low strain a-site deficient perovskite lithium lanthanum niobate anode for superior Li^+ storage[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(1). DOI: 10.1002/adfm.202106911.

[12] ZHANG L, ZHANG X H, TIAN G Y, et al. Lithium lanthanum titanate perovskite as an anode for lithium ion batteries[J]. Nature Communications, 2020, 11(1). DOI: 10.1038/s41467-020-17233-1.

[13] 叶一桦，巴德良，刘帅磊，等. 高倍率铌基氧化物负极材料的研究进展[J]. 高等学校化学学报，2021，42(10)：3005-3023.
YE Yihua, BA Deliang, LIU Shuailei, et al. Recent progress on high-rate niobium-based oxides anode materials [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2021, 42(10): 3005-3023.

[14] 娄帅锋，程新群，马玉林，等. 锂离子电池铌基氧化物负极材料[J]. 化学进展，2015，27(增刊 1)：297-309.
LOU Shuaifeng, CHENG Xinqun, MA Yulin, et al. Nb-based oxides as anode materials for lithium ion batteries [J]. Progress in Chemistry, 2015, 27(Sup. 1): 297-309.

[15] GAVRILENKO O M. Lithium-containing materials based on niobates and tantalates of lanthanum: synthesis, structure, properties [J]. Journal of the Ukrainian Chemisal Society, 2004, 70(9/10): 31-34.

[16] HUA C X, FANG X P, WANG Z X, et al. Lithium storage

in perovskite lithium lanthanum titanate[J]. Electrochemistry communications, 2013, 32: 5-8.

[17] DAI K S, WANG Q Y, XIE Y T, et al. Disordered carbon coating free $Li_{0.2375}La_{0.5875}TiO_3$: a superior perovskite anode material for high power long-life lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(4): 2825-2838.

[18] YANG L T, XIONG X H, LIANG G S, et al. Atomic short-range order in a cation-deficient perovskite anode for fast-charging and long-life lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2022, 34(17). DOI: 10.1002/adma.202200914.

[19] ZHANG Y, HUANG J, SAITO N, et al. Layered perovskite lithium yttrium titanate as a low-potential and ultra-high-rate anode for lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(31). DOI: 10.1002/aenm.202200922.

[20] LI X, XU D M, ZHOU D, et al. Introducing large-radius elements in layered perovskite for low-voltage lithium storage[J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2023, 11(26): 14249-14256.

[21] LIU H B, XIAO J C, HE H Y, et al. Cation-deficient perovskite $Li_{0.35}Nd_{0.55}TiO_3$ as a high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2024, 119. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.109065.

[22] ZHOU L L, SHEN S Y, PENG X X, et al. New insights into the structure changes and interface properties of Li_3VO_4 anode for lithium-ion batteries during the initial cycle by in-situ techniques[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(36): 23739-23745.

[23] ASAKURA R, BOLLI C, NOVÁK P, et al. Insights into the charge storage mechanism of Li_3VO_4 anode materials for Li-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2020, 7(9): 2033-2041.

[24] LIU H C, HU P, YU Q, et al. Boosting the deep discharging/charging lithium storage performances of Li_3VO_4 through double-carbon decoration[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(28): 23938-23944.

[25] AUGUSTYN V, SIMON P, DUNN B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(5): 1597-1614.

[26] PU X J, ZHAO D, FU C L, et al. Understanding and calibration of charge storage mechanism in cyclic voltammetry curves[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(39): 21310-21318.

Preparation and Electrochemical Performance of $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ Anode Material for Lithium-ion Batteries

LIAO Jie, LI Zhonglin, LU FengQi

(*Department of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin* 541000, *China*)

Abstract: The synthesis of micrometer-sized $Li_{0.08}La_{0.64}Nb_2O_6$ anode material for lithium-ion batteries via a high-temperature solid-phase method was investigated and its structure and electrochemical properties were analyzed and discussed by X-ray powder diffraction (XRD) and cyclic voltammetry (CV). Structural characterization reveals that the material crystallizes in an orthorhombic system (space group Pmmm) and its ordered A-site defect layers, synergistically coupled with the rigid [NbO_6] octahedral framework, construct percolating lithium-ion transport channels. Electrochemical testing results demonstrate that at a current density of 0.05 A/g, the material delivers a discharge specific capacity of 355.57 mAh/g after 100 cycles, with a capacity retention rate of 94.4%. The capacity retention remains at 84.9% after 3 000 cycles at a high rate of 1 A/g. Analysis of the pseudocapacitive contribution indicates a pseudocapacitive contribution rate of 88% at a scan rate of 1 mV/s. The kinetic index b ranges from 0.771 to 0.895, confirming that its charge storage mechanism is predominantly surface-controlled pseudocapacitance. Galvanostatic intermittent titration technique (GITT) measurements yield a lithium-ion diffusion coefficient of 5.79×10^{-11} cm^2/s, indicating excellent ion transport capability. The research results can provide theoretical references for the development of A-site defective niobium-based perovskite materials and their application in lithium-ion batteries.

Key words: lithium-ion battery; micrometer-sized anode material; A-site defect perovskite; pseudocapacitance; electrochemical performance