

钼掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的制备及其电化学性能研究

唐致远^{1*}, 袁 威¹, 闫 继¹, 毛文峰¹, 马 莉²

(1. 天津大学 化工学院应用化学系, 天津 300072; 2. 迈科科技有限公司, 广东 东莞 523800)

摘要: 以 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 V_2O_5 和 MoO_3 为原料, 柠檬酸为络合剂和碳源, 采用溶胶-凝胶法制备了锂离子正极材料 $\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x=0.01, 0.02, 0.03$). X 射线衍射 (XRD) 表明, 合成的材料具有单一的单斜晶系结构, 空间群为 $P2_1/n$. 扫描电镜 (SEM) 显示 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 具有均一的表面形貌. 恒流充放电测试表明, 当 $x=0.02$ 时, 掺杂后的 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3$ 具有最佳的电化学性能. 在 1C 倍率下, 3.0 ~ 4.3 V 电位区间, $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的首次放电比容量达到 $122.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 50 周之后, 容量没有衰减的迹象; 而当 $x=0, 0.01$ 和 0.03 时, 首次放电比容量仅分别为 117.1 、 115.1 和 $116.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 在 3C 和 5C 倍率下, 样品 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 仍能保持优异的循环稳定性.

关键词: 正极材料; 磷酸钒锂; 钼掺杂; 溶胶-凝胶

中图分类号: O646.21

文献标识码: A

锂离子电池是一种新型的二次电源, 以其高能量密度、低自放电率和高循环稳定性备受关注. 但锂离子电池要成为车载动力电池, 仍面临诸多挑战. 目前商业化锂离子电池正极材料 LiCoO_2 的能量密度和功率密度都相对较低, 且成本高昂, 不能满足当前动力电池的需求. Padhi 等^[1-2] 于 1997 年发现橄榄石结构 LiFePO_4 , 这种环保、低廉的正极材料开始进入动力电池的产业应用中. 同时, 其它磷酸盐聚阴离子正极材料正处于积极地研发之中^[3-5], 特别是 NASICON 型 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 以其优异的电化学性能被视为新一代动力电池正极材料.

以单斜晶系 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 作为锂离子正极材料最早见于 Nazar 课题组报道^[6-7]. 该化合物具有 $P2_1/n$ 型空间结构群, 使得锂离子能在晶格中实现三维扩散, 优于 LiFePO_4 的一维扩散模式^[1]. 在 3.0 ~ 4.3 V 电位区间, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 呈现 3 个充电平台, 分别位于 3.60、3.68 和 4.08 V 处, 对应 2 个锂离子的脱出过程, 理论比容量达到 $133 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其放电平台则分别位于 3.57、3.64 和 4.05 V 处; 但如果将充电电压提高至 4.8 V 时, 就能脱出第 3 个锂离子, 理论比容量可达 $197 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 然而,

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 也存在电导率低的缺点. 针对这一问题, 人们做了大量的研究, 主要集中在包覆和异性离子掺杂材料两方面. 碳包覆被视为是一种能够提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学性能的简单有效的方法. 采用不同的碳源 (如 PEG^[8]、PVA^[9]、麦芽糖^[10] 等) 原位包覆 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 其电化学性能均能得到显著提高. 而 Zhai 等^[11] 利用金属氧化物 MgO 包覆 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 不仅提高了材料的电导率, 还改善了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 在高电压下的循环稳定性. 掺杂改性已有报道, 大多集中在 Fe^{3+} ^[12]、 Co^{3+} ^[13]、 Mg^{2+} ^[14-15] 等过渡金属阳离子. 研究表明, 金属离子掺杂不仅可以提高材料的电导率, 同时也可提高材料的放电比容量^[12-15]. 鉴于 Mo^{6+} 具有和 V^{3+} 相近的离子半径, 且钼掺杂对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 结构及其电化学性能的影响至今仍未见报道, 本文首次提出钼取代钒位对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料结构及其电化学性能的影响.

1 实验

1.1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的制备

按 $\text{Li}:\text{V}:\text{P}:\text{Mo}=3:(2-x):3:x$ ($x=0.01, 0.02$)

和 0.03) 化学计量比称取定量的 Li_2CO_3 、 V_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 MoO_3 . 将 Li_2CO_3 、 V_2O_5 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 于去离子水中超声预处理 1 h, 直至得到橙色透明溶液. 再将适量的柠檬酸溶于去离子水, 用氨水调节 pH 至 9.0, 另将 MoO_3 溶于适量氨水中制成钼酸铵溶液. 之后, 在剧烈搅拌下将橙色透明溶液和钼酸铵溶液缓慢滴加到柠檬酸溶液中, 于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴加热, 蒸去多余水分得到蓝色溶胶. 再 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h, 得到干燥泡沫状蓝色凝胶样品. 将研磨 0.5 h 后的样品置于管式炉中 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 氮气氛围下预烧 4 h, 释放出其中的 H_2O 、 CO_2 和 NH_3 . 冷却至室温后, 重新研磨 0.5 h, 又置于管式炉中 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 氮气氛围烧结 8 h. 冷却至室温, 经研磨后得到 $\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03$) 正极材料.

1.2 $\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电化学测试

按质量比 8:1:1 分别准确称取 $\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 、乙炔黑和粘结剂聚四氟乙烯 (PTFE, 60%), 加入少量乙醇, 超声震荡 1 h 使其分散均匀, 低温烘干后压制直径为 8 mm, 质量约 2 mg 的薄片. 然后将薄片于 10 MPa 下压在直径为 10 mm 的铝箔上, 置于真空干燥箱中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 制成正极极片. 以锂片为负极, Celgard2300 为隔膜, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{碳酸乙烯酯 (EC)} + \text{碳酸二甲酯 (DMC)} (1:1, \text{ by volume})$ 为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池, 使用 LX-PCBT-138-32D 型电池程控测试仪 (武汉力兴) 对该扣式电池 (2032) 做充放电测试, 起始电压 3.0 V, 截止电压 4.3 V.

物相分析使用 PTR III X 射线衍射仪; 表面形貌分析使用日立 S4800 扫描电镜; 循环伏安 (CV) 测试使用美国 Gamry 电化学工作站, 扫描速率为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 扫描电位区间为 3.0 ~ 4.4 V.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 是样品 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 和 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 XRD 图谱. 经与标准卡片对照, 合成的样品均为单斜晶系结构, 无其它杂质峰, 说明样品纯度较高. 掺杂后样品的半峰宽变窄, 意味着晶体颗粒尺寸增加, 这可能是由于 Mo 进入 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶格, 导致其晶胞参数变化. 还可以看到, 图谱中并没有出现残余碳的衍射峰, 原因可能是

包覆碳的含量比较少或者是该包覆碳为无定形结构所致. 样品 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的表面形貌照片如图 2 所示. 很明显, $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 颗粒分散较为均一, 尽管没有规则的形状, 但是粒径大都分布在 $0.5\text{ }\sim\text{ }1\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 几乎不存在因团聚而形成的较大二次颗粒. 这有利于电解液渗透到电极内部, 缩短锂离子扩散路径, 有助于提高材料的电化学性能.

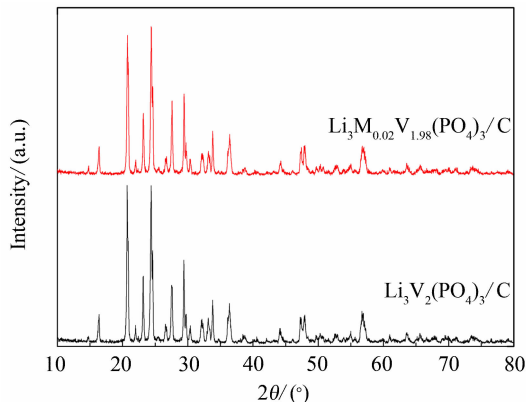


图 1 样品 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 和 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD patterns of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ and $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples

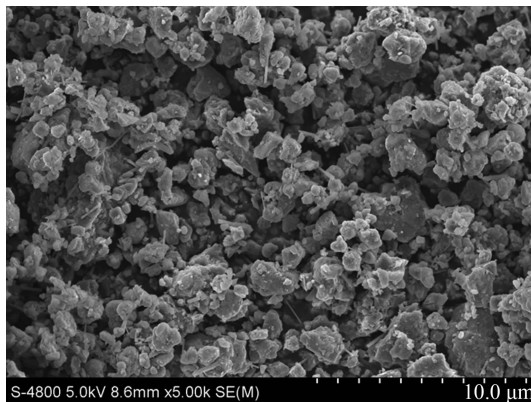


图 2 样品 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of the $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ sample

2.2 电化学性能

图 3 是 $\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在 1C 倍率下的首次充放电曲线 ($1\text{C} = 133\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 充放电电压区间为 3.0 ~ 4.3 V. 可以看出, 4 个样品充放电曲线彼此相似, 说明钼掺杂并没有改变材料的电化学行为. 因第 1 个锂离子分 2 步脱出并形成稳定的中间相 $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 所以对应的充放电

曲线就呈现 3 对明显的充放电平台. 其中 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的充电平台分别对应于 3.60、3.68 和 4.08 V, 放电平台分别位于 3.56、3.65 和 4.04 V 处, 3 对平台又分别对应着 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 充放电过程中在不同阶段的两相转化反应. 还可以发现钼掺杂对材料的放电容量有着较大影响, 当 $x=0, 0.01, 0.02$ 和 0.03 时, 样品的首次放电比容量分别为 117.1、116.1、122.3 和 116.0 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的放电比容量明显高于其它样品的放电比容量. 此外, 该样品充放电电压平台之间的差距最小, 说明 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 极化最小. 究其原因, 可能有两方面: 一是 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 表面碳包覆层改善了材料的表面性质, 例如增大的比表面积, 有利于电解液的渗透, 缩短了锂离子的扩散路径; 其次是适量的钼掺杂可在一定程度上改善 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体中的电子和锂离子传递机制^[14-15].

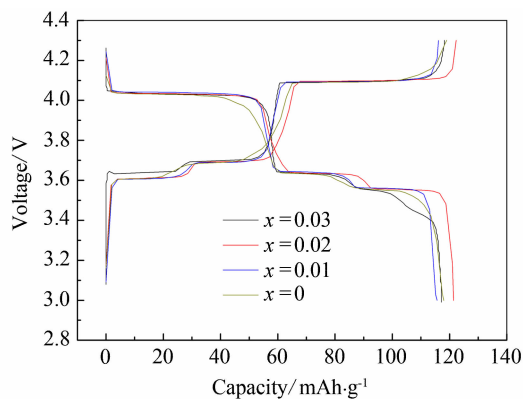


图 3 不同含量的钼掺杂 $\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在 1C 倍率下的充放电曲线

Fig. 3 Charge and discharge curves of the different Mo-doped $\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples at 1C rate

图 4 是掺杂样品 $\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 在 3C 倍率下的循环性能曲线. 由图可知, $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 依旧保持了较高的放电比容量和较稳定的循环性能. 循环 50 次之后, 其放电比容量仍然保持在 116.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率达到 98.5%. 而当 $x=0, 0.01$ 和 0.03 时, 循环 50 次后, 放电比容量分别维持在 113.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、113.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 104.4 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 倘若将充放电电流增加到 5C, 则由于电池极化的增加, 样品的放电比容量均呈现下降的趋势. 如图 5 所示, 只有 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}$

$(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的首次放电比容量仍达 111.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 50 次后, 容量几乎没有衰减. 而其余 3 个样品, 即 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 、 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.01}\text{V}_{1.99}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 和 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.03}\text{V}_{1.97}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的首次放电比容量仅分别为 107.0 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、108.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 104.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 此外, 从图 4 和图 5 还可看出, 不管是 3C 倍率, 还是 5C 倍率, $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.03}\text{V}_{1.97}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的容量都以较大的速率衰减, 这可能是由于过多的钼掺杂导致 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体结构不稳定^[13], 从而在充放电过程中, 不利于锂离子可逆脱嵌.

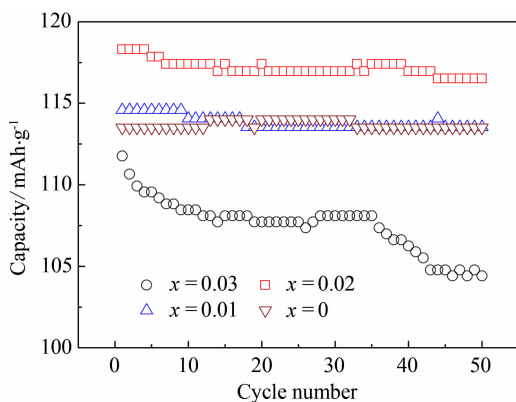


图 4 不同含量的钼掺杂 $\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在 3C 倍率下的循环性能

Fig. 4 Cycle performance of the different $\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples at 3C rate

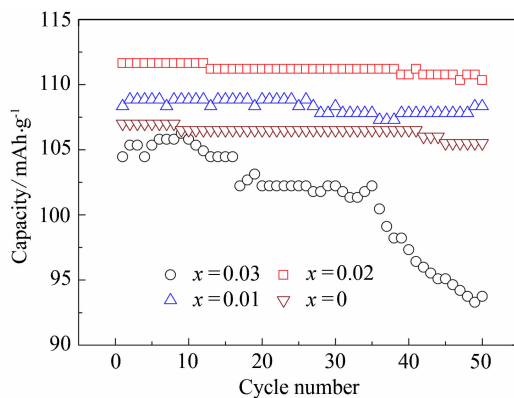


图 5 不同含量钼掺杂 $\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在 5C 倍率下的循环性能

Fig. 5 Cyclic performance of the different $\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples at 5C rate

图 6 示出 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 和 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的循环伏安曲线. 图中明显出现 3 对峰型尖锐且对称的氧化还原峰, 未掺钼样品的氧化还原峰电位分别处在 3.65 V/3.52 V、3.73

V/3.60 V 和 4.16 V/3.97 V. 这 3 对氧化还原峰与图 3 的 3 个充放电平台对应的电化学反应是一致的. 而样品经钼掺杂之后, $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的氧化峰向负方向移动, 还原峰则向正方向移动, 分别出现在 3.63 V/3.55 V, 3.71 V/3.62 V, 4.13 V/4.09 V 处. 氧化还原峰电位差越小, 说明电化学反应的可逆程度越高, 因此从侧面反映了钼掺杂提高了材料锂离子脱嵌的可逆性. 此外, $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 显示了较大的氧化还原峰电流. 据 $i_p \propto D^{1/2}$ ^[16] (i_p 为峰电流, D 为锂离子扩散系数), 可知该材料具有较大的锂离子扩散系数, 能够有效降低锂离子的扩散阻力, 从而提高了材料的电化学性能.

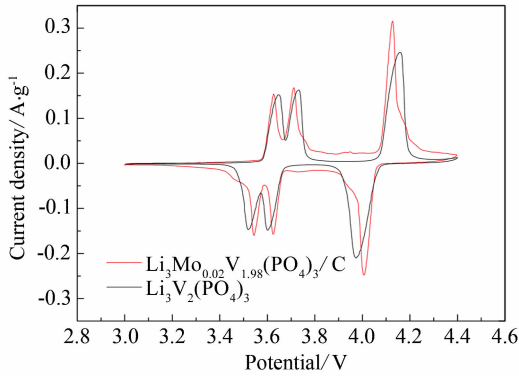


图 6 样品 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples

3 结 论

由溶胶-凝胶法制备的钼掺杂 $\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03$) 锂离子正极材料, 其中 $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 具有最佳的电化学性能. 在 3C 和 5C 倍率下, 首次放电容量分别达到 $118.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $111.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 50 次后, 放电容量仍然分别保持在 $116.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $110.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明碳包覆和钼掺杂的协同作用改善了材料的电化学性能. 此外, 循环伏安测试显示, 掺杂后样品的动力学特性有所提高, 脱嵌锂离子的可逆性明显高于未掺杂样品. 因此, 钼掺杂磷酸钒锂是提高材料电化学性能的有效方法.

参考文献 (References):

[1] Padhi A K, Nanjundaswamy, K S, Masquelier C, et al.

Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144 (8): 2581-2586.

[2] Padhi A K, Nanjundaswamy K, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144 (4): 1188-1193.

[3] Delacourt C, Poizot P, Morcrette M, et al. One-step low-temperature route for the preparation of electrochemically active LiMnPO_4 powders [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(1): 93-99.

[4] Amine K, Yasuda H, Yamachi M. Olivine LiCoPO_4 as 4.8 V electrode material for lithium batteries [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2000, 3 (4): 178-179.

[5] Herle P S, Ellis B, Coombs N, et al. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates [J]. Nature Materials, 2004, 3(3): 147-152.

[6] Yin S C, Grondley H, Nazar L F, et al. Electrochemical property: Structure relationships in monoclinic $\text{Li}_{3-y}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125 (34): 10402-10411.

[7] Huang H, Yin S C, Nazar L F, et al. Nanostructure composites: A high capacity, fast rate $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$ cathode for rechargeable lithium batteries [J]. Advanced Materials, 2002, 14(21): 1525-1528.

[8] Wang J W, Liu J, Yang G L, et al. Electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material using a novel carbon source [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54 (26): 6451-6454.

[9] Jiang T, Pan W C, Wang J, et al. Carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material prepared by a PVA assisted sol-gel method [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(12): 3864-3869.

[10] Rui X H, Li C, Liu J, et al. The $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites with high-rate capability prepared by a maltose-based sol-gel route [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55 (22): 6761-6767.

[11] Zhai J, Zhao M S, Wang D D, et al. Effect of MgO nanolayer coated on $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium-ion battery [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 502(2): 401-406.

[12] Ren M M, Zhou Z, Li Y Z, et al. 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(2): 1357-1362.

- [13] Kuang Q, Zhao Y M, An X N, et al. 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(5): 1575-1581.
- [14] Huang J S, Yang L, Liu K Y, et al. Synthesis and characterization of $\text{Li}_3\text{V}_{(2-2x/3)}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 5013-5018.
- [15] Dai C S, Chen Z Y, Jin H Z, et al. 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(17): 5775-5779.
- [16] Ren M M, Zhou Z, Gao X P, et al. Core shell $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@/\text{C}$ composites as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(14): 5689-5693.

Preparation and Electrochemical Performance of Mo-Doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode Materials

TANG Zhi-yuan^{1*}, YUAN Wei¹, YAN Ji¹, MAO Wen-feng¹, MA Li²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. McNair Technology Co., Ltd., Dongguan 523800, Guangdong, China)

Abstract: The molybdenum-doped $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x = 0.01, 0.02$ and 0.03) cathode materials were prepared with a sol-gel method by using Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, V_2O_5 and MoO_3 as raw materials, and citric acid as both chelating reagent and carbon source. The X-ray diffraction (XRD) analyses showed that the crystal structure of as-prepared samples is monoclinic with space group $P2_1/n$. Scanning electron microscopy (SEM) observations indicated the uniform morphology for $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ sample. Galvanostatic charge/discharge tests revealed that the optimal Mo-doping proportion is $x = 0.02$, and the best initial discharge capacity of $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ reaches $122.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ in the voltage range of $3.0 \sim 4.3 \text{ V}$ at 1C rate with almost no capacity loss after 50 cycles. However, at $x = 0.01$ and 0.03 , the initial discharge capacities are $117.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $115.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and $116.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Even at 3C and 5C rates, the $\text{Li}_3\text{Mo}_{0.02}\text{V}_{1.98}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ sample also exhibits excellent electrochemical performance.

Key words: cathode material; lithium vanadium phosphate; Mo-doping; sol-gel