

ARTICLE

碳限域 Li_3VO_4 纳米材料的制备及其储锂性能范佳琪¹, 宋焕巧^{1,2,*}, 安佳莹¹, 阿依达娜·阿曼太¹, 陈默¹

1. 北京石油化工学院新材料与化工学院并氢能研究中心, 北京 102617

2. 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102617

摘要

采用水热-固相两步合成法合成了碳限域 Li_3VO_4 纳米材料 ($\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$), 并与相同的方法合成的非限域 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 纳米材料和固相法合成的 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 材料进行了对比。通过 XRD、Raman、TEM、BET 等表征方法, 研究了所合成材料的组成、结构、形貌及比表面积, 发现碳限域 Li_3VO_4 具有更小的晶粒大小, 限域层的厚度为 2–4 nm, 且限域后提高了 Li_3VO_4 的比表面积和孔体积。用作锂离子电池负极材料时 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 具有比 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 和 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 更高的储锂容量, 更好的倍率性能和更稳定的循环性能。经分析认为, 在 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 材料中碳限域层减小了其在充放电过程中的欧姆极化, 增大了材料的比表面积, 因而提高了电解液的渗透效率 and 与活性材料的接触面积, 缩短了锂离子的扩散路径, 故提高了电化学性能。

关键词: 碳限域; Li_3VO_4 ; 水热-固相法; 负极材料; 倍率性能

1. 引言

在能源需求日益增长的社会环境下, 煤、石油和天然气等不可再生资源在大量消耗同时也将导致环境污染日益严重, 因而电化学储能技术应运而生 [1–3]。电化学储能电池具有使用方便、环境污染少, 不受地域限制, 比能量和比功率高等优点, 所以得到了快速而大规模的发展 [4, 5]。当前主要的电化学储能电池有铅酸电池、氧化还原液流电池、钠硫电池、锂离子电池和超级电容器 [6–10]。其中, 锂离子电池因其高的开路电压和比能量、长的使用寿命、绿色环保等优势, 已在便携式电子设备和电动汽车上得到了广泛应用, 目前正在逐渐拓展至更加广泛的应用领域 [11]。

负极材料是锂离子电池充电过程中离子和电子的载体, 起着能量存储和释放的作用, 因而对锂离子电池的发展具有重要的影响 [12, 13]。锂离子电池负极材料经历了从最初的金属锂到锂合金、石墨、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的发展 [14, 15]。其中真正进入商业化的材料为石墨和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。然而, 石墨仍存在着比容量低、倍率性能差且副反应多等问题 [16]。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的导电性能差且嵌锂电位高, 在大电流充

电时电极材料极化严重且电池电压很低 [17]。因而很有必要研究和开发电化学性能更好的锂离子电池负极材料。

Li_3PO_4 是一种四面体的 Li_3PO_4 型化合物, 具有与 Li_3PO_4 和 Li_3AsO_4 相同的晶体结构 [18]。2013 年, Li 等发现 Li_3PO_4 可以用作锂离子电池负极材料, 且具有良好的电化学性能 [19]。与石墨和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相比, Li_3VO_4 的嵌锂电位 (0.5–1 V vs. Li/Li^+) 更合适, 其既能避免因电位过高而降低电池能量密度的缺点, 又能解决低电位下产生“锂枝晶”和结构塌陷的问题。因而, 越来越多的科研工作者开始从事 Li_3VO_4 作为锂离子电池负极材料的研究 [20, 21]。但是, Li_3VO_4 的电子导电性能很差, 会导致电池的倍率性能很不理想。研究人员先后对其进行了以下两种改进: (1) 对材料进行纳米化以增加活性; (2) 与具有优良导电性的材料进行复合以增强导电性能 [22, 23]。本论文结合以上两种方法的优点首先合成具有纳米结构的 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 前体, 然后在合成 Li_3VO_4 时添加 PEG, 使 Li_3VO_4 在先生成的纳米碳限制下合成, 从而得到 Li_3VO_4 纳米复合材料, 并研究了其结构、形貌、比表面积以及作为锂离子电池负极材料的充放电性能。

收稿日期: 2021-12-02; 修订日期: 2022-01-11; 录用日期: 2022-01-11; 网络出版日期: 2022-01-22

*通讯作者, 宋焕巧, Tel: (86-10)81292133, E-mail: songhuanqiao@bupt.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21805012)、北京市自然科学基金项目 (No. 2182015) 及北京市大学生研究训练计划项目 (No. 2021J00129) 资助。

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.211203>

1006-3471/© 2023 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY-NC license.

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

2. 实验

2.1. 试剂与仪器

主要试剂：所用试剂均为分析纯，水为去离子水；偏钒酸铵 (NH_4VO_3 , AR)、草酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, AR)、聚乙二醇 (PEG, AR)、五氧化二钒 (V_2O_5 , AR) 和氢氧化锂 (LiOH , AR) 均购自 innochem。

主要仪器：X 射线粉末衍射仪 (XRD, Bruker D8 ADVANCE)；激光拉曼光谱仪 (Raman, Horiba JOBIN YVON LabRAM HR Evolution)；透射电镜 (TEM, JEOL JEM-2010)；物理吸附仪 (BELSORP-MAX)；手套箱 (苏州威格 LG1200/750TS)；蓝电充电仪 (武汉蓝电, CT2001A)；管式焙烧炉 (天津中环, SK-G06123K)。

2.2. Li_3VO_4 材料的制备

2.2.1. 复合法制备 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 纳米材料

1.7 g NH_4VO_3 和 1.82 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 顺序加入 65 mL 的去离子水中，搅拌 4 h 后转移至 100 mL 的水热釜中于 180 °C 下反应 28 h。将冷却至室温的上述溶液离心洗涤 3 次，在 80 °C 过夜干燥后在 400 °C 马弗炉中焙烧 1 h[24]。将焙烧完毕的样品和 LiOH (摩尔比为 1:6) 放入研钵中再向其中加入 0.5 mL PEG, 研磨 1 h 后，在 60 °C 的烘箱中干燥 8 h。上述得到的样品在管式炉中于氩气保护气氛中 550 °C 焙烧 2 h，冷却至室温，产物记为 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 。

2.2.2. 复合法制备 Li_3VO_4 纳米材料

制备方法同复合法制备 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ ，只是在和 LiOH 一起研磨的过程中不加入 PEG。该产物记为 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 。

2.2.3. 固相法合成 Li_3VO_4

按照摩尔比为 1:6 称取 V_2O_5 (分析纯) 和 LiOH (分析纯) 后，在研钵中进行充分研磨 (1 h) 后在 550 °C 下焙烧 2 h，冷却后，产物记为 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 。

2.3. Li_3VO_4 的物化性能表征

采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 测定 Li_3VO_4 的晶型和晶体结构，测定条件：靶材 Cu ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)，扫描范围 5°–80°；利用拉曼光谱仪 (Raman) 测定 Li_3VO_4 的特征分子结构和碳的石墨化程度，测定条件：分辨率 $\pm 0.65 \text{ cm}^{-1}$ ；利用透射电镜 (TEM) 确定 Li_3VO_4 的形貌，工作电压为 200 kV；利用物理吸附仪测试样品的比表面积和孔径结构以确定电极材料与电解液之间的可浸润面积，比表面积计算

方法为 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法，孔径分布计算方法为 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法。

2.4. Li_3VO_4 的充放电性能表征

将 Li_3VO_4 用作活性材料在充满氩气的手套箱中组装成 2032 型扣式半电池，其中对电极和参比电极均为金属锂，聚丙烯 (Celgard) 作隔膜，浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 作电解液 (溶剂体积组成为 EC:DMC:EMC=1:1:1, EC: 碳酸乙烯酯, DMC: 碳酸二甲酯, EMC: 碳酸甲乙酯)。测试电极中使用铜箔作集流体，Super P 作导电剂，溶解在 NMP (N-甲基吡咯烷酮) 中的 PVDF (聚偏氟乙烯) 溶液为粘结剂，其中活性材料与粘结剂、导电剂的质量比为 75:5:20。而后对组装的扣式半电池进行电化学性能测试，利用蓝电测试仪测试 Li_3VO_4 的充放电电压平台、储锂容量、倍率性能和循环寿命，利用辰华电化学工作站测试 Li_3VO_4 的阻抗性能。

3. 结果与讨论

3.1. $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 和 Li_3VO_4 的组成结构分析

水热反应后所得样品的 XRD 图谱见图 1(a)。由图可以看出经水热反应制备的样品，其所有衍射峰都与单斜 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 的标准衍射峰位 (JCPDS No. 31-0075) 相匹配，且没有检测到其他物质衍射峰的存在，说明 NH_4VO_3 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 经水热反应生成了纯 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 。利用谢乐公式对 (-225) 晶面进行计算，得出 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 的晶粒大小为 82 nm，表明 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 为具有纳米结构和尺寸的材料。 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 在马弗炉中于 400 °C 下与空气中的氧气反应生成棕红色 V_2O_5 (XRD 及晶粒大小计算结果如图 1 (b) 所示)，而后与 LiOH 在有 PEG 和没有 PEG 两种情况下分别进行混匀并在高温下进行固相反应，得到样品 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 和 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ ，其 XRD 图谱列于图 2 中。为了进一步证明纳米前体的优势，商用 V_2O_5 和 LiOH 经固相反应制得的 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 的 XRD 图谱也列于图 2 中。对比三个样品的 XRD 图谱，可以发现三种材料的 X 射线衍射峰都能与正交结构的 Li_3VO_4 的标准 PDF 卡片 (JCPDS No. 38-1247) 相匹配，说明实验合成的材料为 Li_3VO_4 且纯度较高。三种材料 X 射线衍射峰的峰强度相比较，可以发现由 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 到 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 和 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 峰强度逐渐降低，表明由商用 V_2O_5 前体直接经固相法制备的 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 样品的晶化程度最高，而先通过水热法制备出纳米 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 前体再用固相法制备的样品中 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 的结晶程度要比添加 PEG 后制备的碳限域 Li_3VO_4 样品强的多，说明用水热法制备出

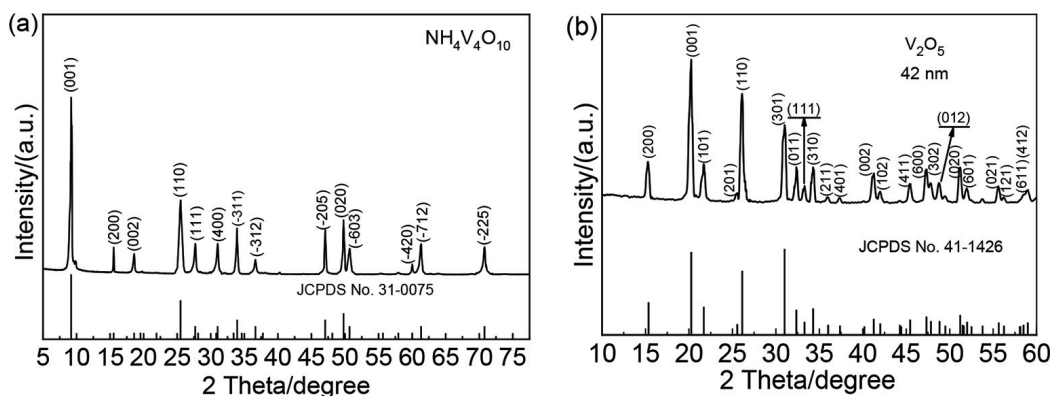


图 1. (a) $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 和 (b) V_2O_5 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of (a) $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ precursor and (b) V_2O_5 intermediate

纳米前体和碳限域的方法有利于 Li_3VO_4 晶粒的减小。利用谢乐公式和 Li_3VO_4 的 (111) 衍射峰数据进行计算, 得出 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 、 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 和 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 的平均晶粒大小分别为 113、93 和 51 nm, 由于碳的限域作用限制了钒酸锂的长大, 因而 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 中得到的 Li_3VO_4 晶粒最小。较小的晶粒将有利于嵌/脱锂过程中电解液在材料中的渗透和锂离子在 Li_3VO_4 中的扩散。

图 3 为 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 和 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 的 Raman 图谱。可以发现, 在 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 样品中于 817、785 和 328 cm^{-1} 处有明显的因 VO_4^{3-} 对称和不对称拉伸而引起的拉曼位移以及对应于弯曲模型的 VO_4 四面体振动引起的拉曼位移 [25]。而在 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 的拉曼图谱中仅在 817 cm^{-1} 处发现一个很小的 Li_3VO_4 特征拉曼位移, 其余特征位移均消失, 说明 Li_3VO_4 表面被其他物质所覆盖。在 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 拉曼图谱中 1346 和 1589 cm^{-1} 处发现两个明显的拉曼位移, 分别对应于碳的 D 带 (sp^3 杂化) 和 G 带 (sp^2 杂化), 表明 Li_3VO_4 表面上碳限域层的存在。通常, 可以

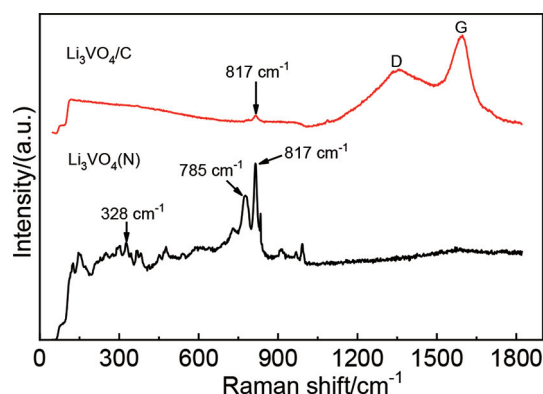


图 3 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 和 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 的 Raman 图谱

Fig. 3 Raman spectra of $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ and $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ samples

用碳 D 带和 G 带强度的比值 (I_D/I_G) 来表示其石墨化程度 [26]。 I_D/I_G 的值越小说明碳材料的石墨化程度越高, 反之石墨化程度越低。 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 纳米材料中 I_D/I_G 的值为 0.62, 说明在此材料中碳限域层的石墨化程度很高, 有利于提高 Li_3VO_4 的电子导电性。

3.2. Li_3VO_4 的形貌分析

为了进一步明确 Li_3VO_4 及其碳限域层的形貌和厚度, 对 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 和 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 分别拍摄了 TEM 照片, 如图 4 所示。将图 4 (a) 和 (b) 放大后分别测量其中 100 个粒子的直径, 不同粒径的粒子占比图列在了各自的插图中, 可以看出未加入 PEG 的 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 粒径分布在 66–120 nm 之间, 而加入 PEG 后形成的 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ (图 4 (b)) 纳米粒子大小分布在 35–64 nm 之间, 说明焙烧过程中 PEG 分解形成的碳可以有效阻止 Li_3VO_4 粒子的长大, 起到了限域作用, 因而得到平均粒径较小的 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 纳米材料, 此结果与 XRD 计算的平均晶

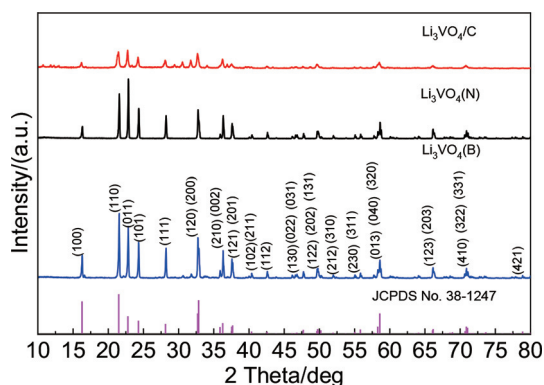


图 2 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 及 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ and $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ samples

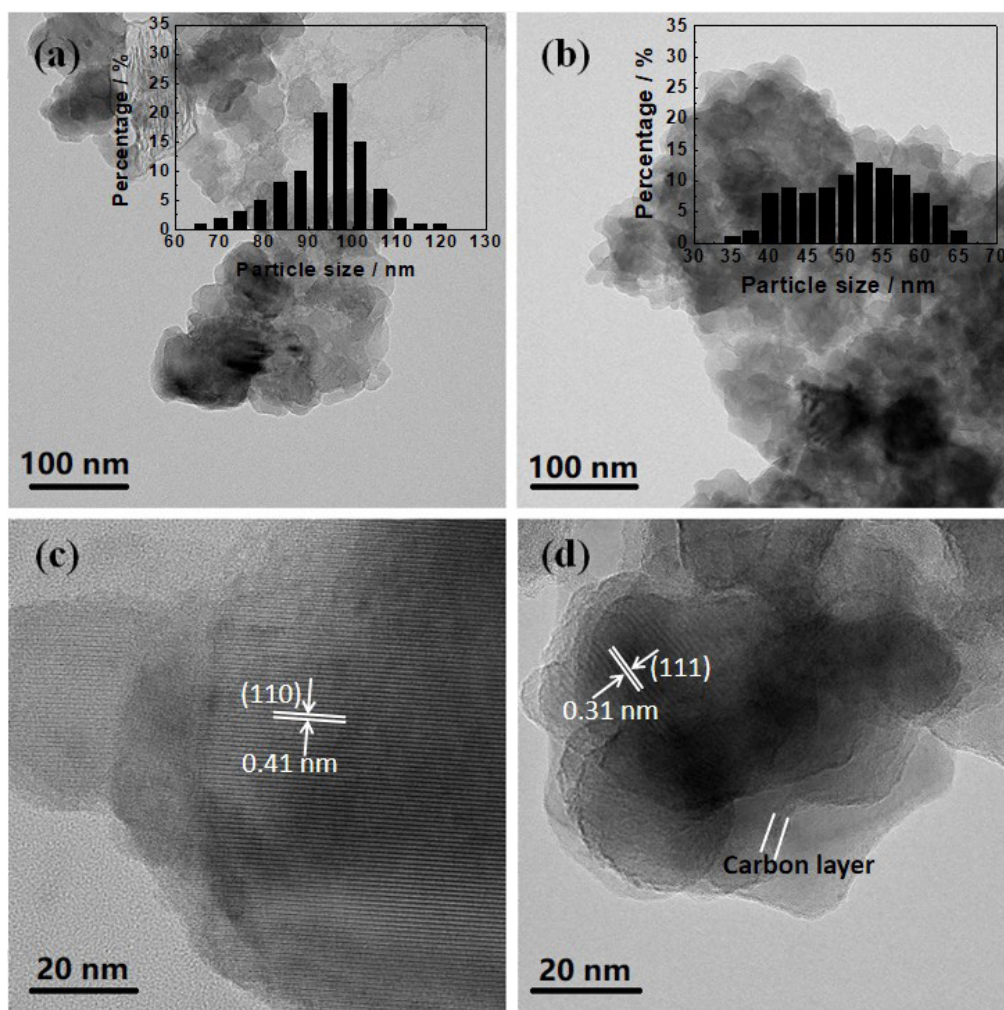


图 4 (a, c) $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 和 (b, d) $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of (a, c) $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ and (b, d) $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ samples. The insets show the corresponding size distribution curves

粒大小相一致。对 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 和 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 进一步放大后的照片放于图 4 (c) 和 (d) 中。从图 4 (c) 和 (d) 中均可以看见清晰的晶格条纹，条纹间距分别为 0.41 nm 和 0.31 nm，与 Li_3VO_4 的 (110) 和 (111) 晶面间距相对应。值得注意的是，图 4 (d) 中的大部分区域晶格条纹相对较模糊，且在晶粒的边缘可以清楚地看到一层厚度为 2–4 nm 的碳层均匀覆盖在 Li_3VO_4 的表面，进一步证明了该样品形成了碳限域 Li_3VO_4 结构。

3.3. Li_3VO_4 的比表面积及孔径分布分析

为了得到 Li_3VO_4 的 BET 比表面积和孔结构信息，对 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 和 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 分别进行了氮气物理吸附脱附实验，得到的等温曲线如图 5 所示。可以看出， $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 和 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 曲线均展现为带有回滞环的 IV 类曲线，表明这两种材

料中存在介孔结构。运用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 的方法对脱附曲线进行分析得出 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 材料的孔径主要分布在 5–30 nm 之间，孔体积为 $0.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ， $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 材料的孔径主要分布在 17–28 nm 之间，孔体积为 $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。而 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 呈现出典型的 III 类吸附等温线，结合图 5(c) 插图中 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 的孔径分布曲线可知其为含有少量分布较宽的不规则介孔材料，孔体积仅为 $0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 的方法对三种材料的比表面积进行了计算，得出其值分别为 30.49、26.42 和 $20.93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。因而在本研究所制备的三种材料中， $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 为比表面积和孔体积均最大的介孔材料。

3.4. 充放电性能测试

Li_3VO_4 用作锂离子电池负极材料的性能是通

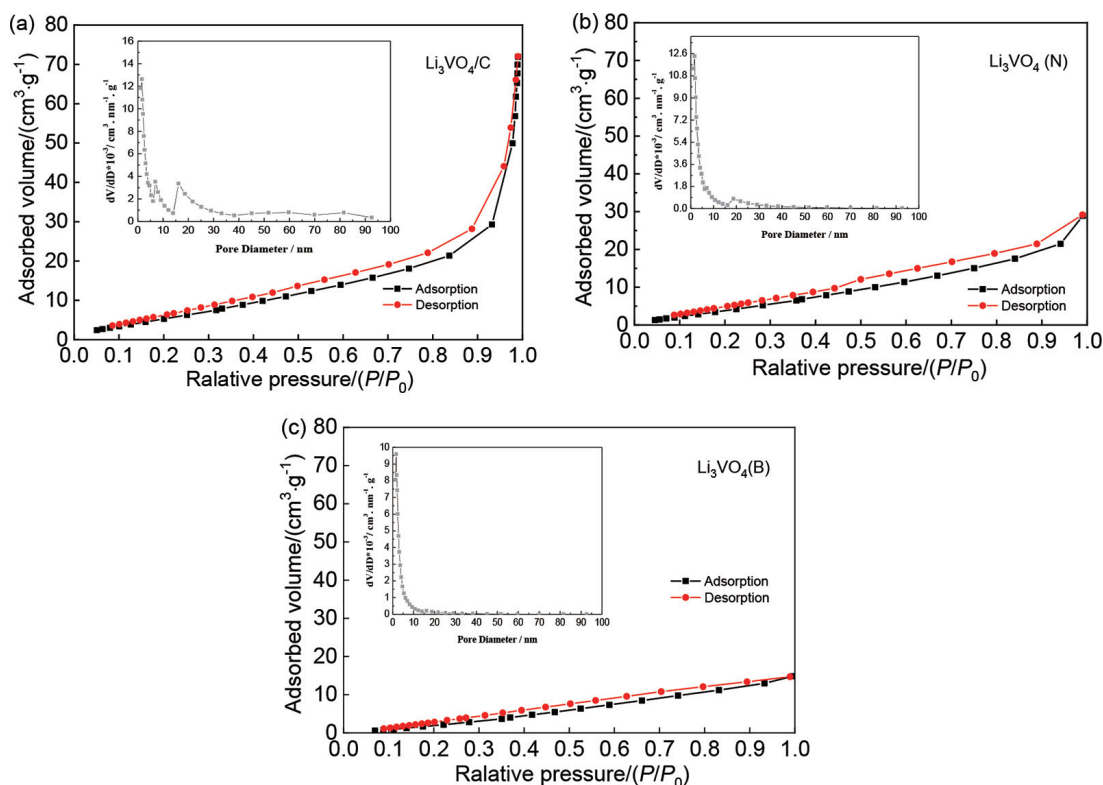


图 5 (a) Li₃VO₄/C、(b) Li₃VO₄(N) 及 (c) Li₃VO₄(B) 的氮气吸-脱附等温曲线和相应的 BJH 孔径分布曲线 (插图)

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms of the as-prepared (a) Li₃VO₄/C, (b) Li₃VO₄(N) and (c) Li₃VO₄(B). Insets: the pore size distribution curves

过将其组装成 2032 型扣式半电池来测试的。图 6 是 Li₃VO₄/C、Li₃VO₄(N) 和 Li₃VO₄(B) 三种材料在 0.2–3 V 电压范围内的充放电性能曲线。从图 6 (a) 和 (b) 中可以看出, 在 0.1 C 下, Li₃VO₄(N) 的首圈放电容量为 368 mAh·g⁻¹, 然而 Li₃VO₄/C 的放电容量为 456 mAh·g⁻¹, Li₃VO₄(B) 的放电容量为 353 mAh·g⁻¹, Li₃VO₄/C 的首圈放电容量最大, 发生嵌 Li⁺ 反应的电压范围为 0.5–1 V (以 Li/Li⁺ 为参比), 与文献相符 [27]。Li₃VO₄/C 电极上第二圈放电容量为 438 mAh·g⁻¹, 比第一循环低了 18 mAh·g⁻¹, 这可能是由于固体电解质界面 (solid electrolyte interface, SEI) 膜在其表面形成的原因。另外, Li₃VO₄/C 电极的容量要比 Li₃VO₄ 的理论容量 (394 mAh·g⁻¹) 还高, 尽管其他文献中碳与 Li₃VO₄ 的复合材料也具有超出理论值的高容量, 但都没有给出解释 [28, 29]。Jian 等研究了 Li₃VO₄/ 石墨烯材料用作锂离子电池负极, 认为其超出理论值的高容量是电极中被用作导电剂的石墨烯提供的 [30]。在我们之前报道的文献中也讨论过由于导电剂乙炔黑的容量贡献而使 Li₃VO₄ 容量超出理论值的情况 [31]。这里通过对比三个样品的充放电数据, 将 Li₃VO₄/C 高的容量归因于其表面的碳限域层限制了 Li₃VO₄ 粒径的长大因而与电解液有更大的接触面积和更多

的嵌锂活性位以及部分导电剂 Super P 对容量贡献的结果。

图 6 (b) 为 Li₃VO₄/C、Li₃VO₄(N) 和 Li₃VO₄(B) 三个样品的倍率曲线。可以看出 Li₃VO₄/C 在每个倍率下都展现出比 Li₃VO₄(N) 和 Li₃VO₄(B) 高的容量。在 0.1 C、0.5 C、1 C、5 C、10 C 的倍率下, Li₃VO₄/C 的放电容量分别为 435、428、401、356 和 302 mAh·g⁻¹, 而 Li₃VO₄(N) 的放电容量分别为 350、337、313、243 和 188 mAh·g⁻¹, Li₃VO₄(B) 的放电容量分别为 329、311、259、201 和 133 mAh·g⁻¹, 甚至放电电流增加至 20 C 时, Li₃VO₄/C 的放电容量仍然保持在 280 mAh·g⁻¹, 而 Li₃VO₄(N) 和 Li₃VO₄(B) 则分别降至 138 mAh·g⁻¹ 和 53 mAh·g⁻¹, 充分体现了 Li₃VO₄/C 材料中的碳限域作用在高放电倍率下的优势。

为了进一步确定 Li₃VO₄/C、Li₃VO₄(N) 及 Li₃VO₄(B) 循环稳定性的好坏, 对三种电极材料在 5C 下分别进行了 50 圈充放电循环测试, 结果如图 6 (c) 所示。可以看到, 无论是 Li₃VO₄/C 还是 Li₃VO₄(N) 及 Li₃VO₄(B) 都具有稳定的循环性能, 并且他们都具有接近 100% 的库仑效率。Li₃VO₄/C 电极循环 50 圈后的放电容量为 323 mAh·g⁻¹, 是起始放电容量的 92.3%, 比 Li₃VO₄(N) (213 mAh·g⁻¹,

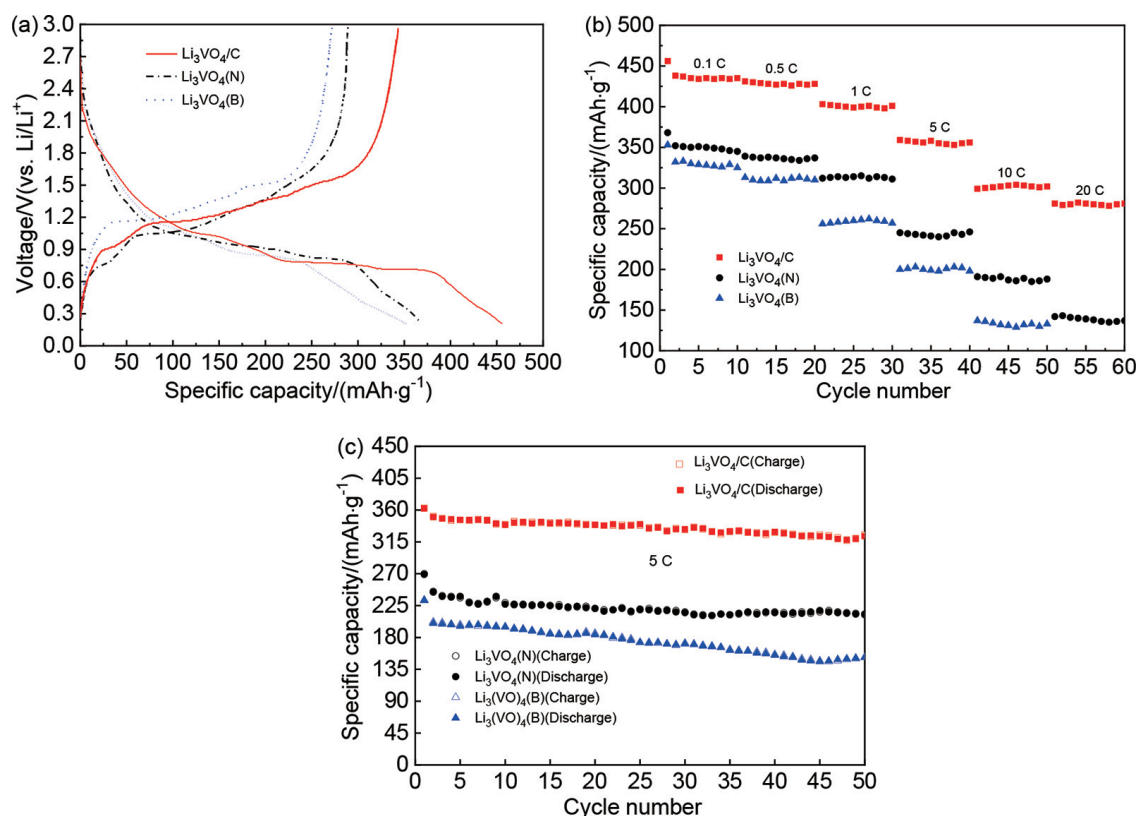


图 6 Li₃VO₄/C、Li₃VO₄(N) 及 Li₃VO₄(B) 样品的 (a) 在 0.1C 的充放电性能曲线、(b) 倍率性能曲线和 (c) 循环性能曲线

Fig. 6 (a) Galvanostatic discharge and charge profiles at 0.1C, (b) rate capability performance and (c) cycle performance of Li₃VO₄/C, Li₃VO₄(N) and Li₃VO₄(B) samples in the voltage range of 0.2–3 V

87.3%) 和 Li₃VO₄(B) (152 mAh·g⁻¹, 76.0%) 电极的第 50 循环放电容量及容量保持率都要高。这可能是由于 Li₃VO₄/C 表面碳限域层提高了 Li₃VO₄ 的电子导电性, 从而减小了充放电过程中材料欧姆极化的缘故。另外, 表面碳限域层的存在也保证了 Li₃VO₄ 在电化学反应过程中结构的稳定性。因此, Li₃VO₄/C 在三种电极材料中具有最高的放电容量和循环性能。

通过将 Li₃VO₄/C 和 Li₃VO₄(N) 电极充电至 3 V, 待电压稳定后进行电化学阻抗谱图测试来进一步确定 Li₃VO₄/C 材料中碳限域层的作用, 结果如图 7 所示。由图 7 (a) 可以看出, 每个阻抗谱图都是由一个从高频到中频压缩的半圆和一条约 45° 倾斜的斜线组成。半圆的半径表示电极的电荷转移电阻 (R_{ct}) 和常相位角元件 (CPE 为与颗粒表面粗糙度有关的双电层电容) 的大小, 斜线对应锂离子在 Li₃VO₄ 颗粒内部扩散的 Warburg 阻抗。对整个阻抗谱图进行拟合可以得到 Li₃VO₄/C 和 Li₃VO₄(N) 电极的电荷转移电阻 R_{ct} 分别为 54 Ω 和 88 Ω , 说明 Li₃VO₄/C 电极中由于碳限域层的存在而减小了锂离子嵌入/脱嵌过程中的电荷转移电阻, 即加快了锂离子在 Li₃VO₄ 中的嵌入/脱出动力学, 因而增

强了 Li₃VO₄ 的储锂可逆性能。

基于阻抗谱低频区域 (低于 1.0 Hz) 的斜线, 通过等式 (2) 和等式 (3) 可以得到锂离子在钒酸锂中的扩散系数。

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

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_w^2} \quad (3)$$

在等式 (2) 和等式 (3) 中, R_e 和 R_{ct} 为与频率无关的动力学参数; $\omega(2\pi f)$ 是低频角频率; R 为气体常数; T 为反应进行时的温度; A 为反应电极的面积; n 为电极反应中每摩尔活性材料转移的电子数目; F 为法拉第常数, C 为锂离子的摩尔浓度。

利用 Li₃VO₄/C 和 Li₃VO₄(N) 电极的阻抗谱图数据, 通过 $\omega^{-1/2}$ 对 Z' 作图, 得到图 7 (b), 对图中的数据进行线性拟合并结合等式 (3) 计算可以得到 Li₃VO₄/C 电极中锂离子的扩散系数为 4.91×10^{-12} , 而 Li₃VO₄(N) 电极中锂离子的扩散系数为 1.07×10^{-12} 。锂离子在 Li₃VO₄/C 中的扩散系数要比在 Li₃VO₄(N) 中大, 较高的锂离子扩散系数表明碳限域层有助于锂离子在 Li₃VO₄ 中的扩散和材料

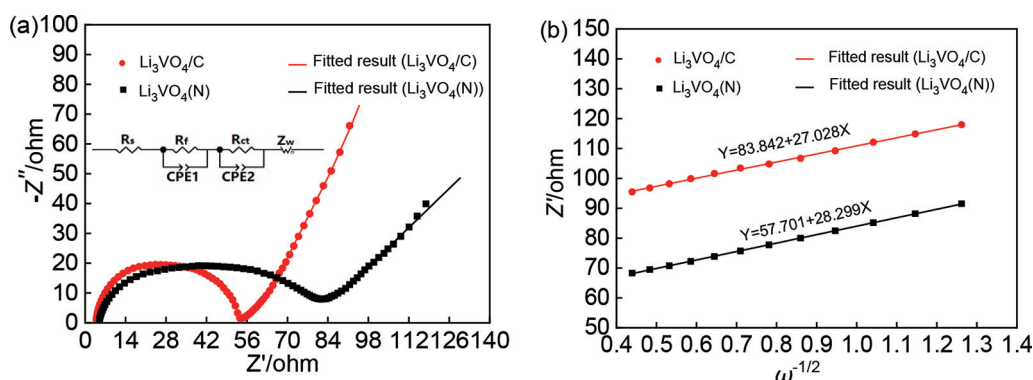


图7 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 和 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 在完全充电状态下的阻抗图谱 (a) 及低频区域 Z' 和 $\omega^{-1/2}$ 的关系曲线 (b)

Fig. 7 Nyquist plots of the $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ and $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ electrodes at fully charged stage (a) and the relationship curves between Z' and $\omega^{-1/2}$ in the low frequency range (b)

充放电倍率的提高。

从以上分析可知, 碳限域层的存在不仅有助于 Li_3VO_4 储锂容量和储锂稳定性的提高, 还能提高锂离子在 Li_3VO_4 中嵌入/脱嵌的速率, 所以 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 具有更好的综合储锂性能。

4. 结论

本文首先通过水热还原法合成了 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 纳米前体, 然后采用高温固相法成功合成出碳限域 Li_3VO_4 纳米材料。XRD、Raman、TEM 和 BET 结果表明经限域制备的 Li_3VO_4 具有较小的晶粒, 约为 51 nm, 限域碳的厚度为 2–4 nm, 且石墨化程度较高。与没有限域的 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 和直接固相法合成的 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 对比发现碳限域 Li_3VO_4 为介孔材料, 且比表面积和孔体积均高于 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 和 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 。将三种材料分别用作锂离子电池负极材料, 结果表明 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 具有快速锂离子和电子传输性能。在 0.1 C、0.5 C、1 C、5 C、10 C 及 20 C 下, $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 的放电容量分别为 435、428、401、356、302 和 280 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{N})$ 和 $\text{Li}_3\text{VO}_4(\text{B})$ 在相同倍率下的放电容量。经分析认为, 碳限域层提高了 Li_3VO_4 的锂离子扩散系数和电子导电性, 抑制了晶粒的长大, 增大了比表面积, 从而提高了锂离子的传输效率, 电解液的渗透效率与活性材料的接触面积, 因而获得了更好的充放电性能。

参考文献 (References):

- [1] Wang B, Ruan T T, Chen Y, Jin F, Peng L, Zhou Y, Wang D L, Dou S X. Graphene-based composites for electrochemical energy storage[J]. Energy Stor. Mater., 2020, 24: 22–51.
- [2] Guo R Q, Zhang L X, Lu Y, Zhang X L, Yang D J. Research progress of nanocellulose for electrochemical energy storage: A

review[J]. J. Energy Chem., 2020, 51: 342–361.

- [3] Lukatskaya M R, Dunn B, Gogotsi Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage[J]. Nat. Commun., 2016, 7: 12647.
- [4] Harpak N, Davidi G, Patolsky F. Self-transforming stainless-steel into the next generation anode material for lithium ion batteries[J]. J. Energy Chem., 2022, 64: 432–441.
- [5] Zhang M D, Chen B, Wu M B. Research progress in graphene as sulfur hosts in lithium-sulfur batteries[J]. Acta Phys-Chim. Sin., 2022, 38(2): 2101001.
- [6] Yang Y S. A review of electrochemical energy storage researches in the past 22 years[J]. J. Electrochem., 2020, 26(4): 443–463.
- [7] Huang J H, Wang Y G, Xia Y Y. Research progress of new energy storage electrochemical power sources[J]. Chinese J. Power Sources, 2020, 44(6): 793–798.
- [8] Chen J P, Chen C X, Hu Z G. Review of Li-ion battery energy storage system[J]. Battery Bimonthly, 2019(1), 49: 79–82.
- [9] Carvalho W M, Cassayre L, Quaranta D, Chauvet F, El-Hage R, Tzedakis T, Biscans B. Stability of highly supersaturated vanadium electrolyte solution and characterization of precipitated phases for vanadium redox flow battery[J]. J. Energy Chem., 2021, 61: 436–445.
- [10] Xu T, Du H S, Liu H Y, Liu W, Zhang X Y, Si C L, Liu P W, Zhang K. Advanced nanocellulose-based composites for flexible functional energy storage devices[J]. Adv. Mater., 2021, 33(48): 2101368.
- [11] Wu J, Liu X T, Meng J H, Lin M Q. Cloud-to-edge based state of health estimation method for Lithium-ion battery in distributed energy storage system[J]. J. Energy Storage, 2021, 41: 102974.
- [12] Goriparti S, Miele E, De Angelis F, Di Fabrizio E, Zaccaria R P, Capiglia C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries[J]. J. Power Sources, 2014, 257: 421–443.
- [13] Azam M A, Safie N E, Ahmad A S, Yuza N A, Zulkifli N S A. Recent advances of silicon, carbon composites and tin oxide as new anode materials for lithium-ion battery: A comprehensive review[J]. J. Energy Storage, 2021, 33: 102096.
- [14] Wang Q Y, Liu B, Shen Y H, Wu J K, Zhao Z Q, Zhong C, Hu W B. Confronting the challenges in lithium anodes for lithium metal batteries[J]. Adv. Sci., 2021, 8(17): 2101111.
- [15] Mao E Y, Wang L, Sun Y M. Advances in alloy-based high-capacity Li-containing anodes for lithium-ion batteries[J]. Chem. J. Chinese U., 2021, 42(5): 1552–1568.
- [16] Sun Y G, Tang J, Zhang K, Yuan J S, Jing L A, Zhu D M, Ozawa K, Qin L C. Comparison of reduction products from graphite oxide and graphene oxide for anode applications in lithium-ion batteries and sodium-ion batteries[J].

- Nanoscale, 2017, 9(7): 2585–2595.
- [17] Lin X, Pan F, Wang H. Progress of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium ion batteries[J]. Mater. Technol., 2014, 29(A2): A82–A87.
 - [18] Liang Z Y, Lin Z P, Zhao Y M, Dong Y Z, Kuang Q, Lin X H, Liu X D, Yan D L. New understanding of $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ as potential anode for Li-ion batteries: preparation, structure characterization and lithium insertion mechanism[J]. J. Power Sources, 2015, 274: 345–354.
 - [19] Li H Q, Liu X Z, Zhai T Y, Li D, Zhou H S. Li_3VO_4 : A promising insertion anode material for lithium-ion batteries[J]. Adv. Energy Mater., 2013, 3(4): 428–432.
 - [20] Huu H T, Vu N H, Ha H, Moon J, Kim H Y, Bin Im W. Sub-micro droplet reactors for green synthesis of Li_3VO_4 anode materials in lithium ion batteries[J]. Nat. Commun., 2021, 12(1): 3081.
 - [21] Zhu L M, Li Z, Ding G C, Xie L L, Miao Y X, Cao X Y. Review on the recent development of Li_3VO_4 as anode materials for lithium-ion batteries[J]. J. Mater. Sci. Technol., 2021, 89: 68–87.
 - [22] Liu X Q, Li G S, Qian P X, Zhang D, Wu J J, Li K, Li L P. Carbon coated Li_3VO_4 microsphere: ultrafast solvothermal synthesis and excellent performance as lithium-ion battery anode[J]. J. Power Sources, 2021, 493: 229680.
 - [23] Liu W J, Zhang X, Li C, Wang K, Sun X Z, Ma Y W. Carbon-coated Li_3VO_4 with optimized structure as high capacity anode material for lithium-ion capacitors[J]. Chinese Chem. Lett., 2020, 31(9): 2225–2229.
 - [24] Song H Q, Zhang C P, Liu Y G, Liu C F, Nan X H, Cao G Z. Facile synthesis of mesoporous V_2O_5 nanosheets with superior rate capability and excellent cycling stability for lithium ion batteries[J]. J. Power Sources, 2015, 294: 1–7.
 - [25] Tao Y, Yi D Q, Li J. Electrochemical formation of crystalline $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ solid solutions film[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(40): 2396–2398.
 - [26] Brehm S, Himcinschi C, Kraus J, Bock-Seefeld B, Aneziris C, Kortus J. Raman spectroscopic characterization of environmentally friendly binder systems for carbon-bonded filters[J]. Adv. Eng. Mater., 2021, 24(2): 2100544.
 - [27] Shi Y, Wang J Z, Chou S L, Wexler D, Li H J, Ozawa K, Liu H K, Wu Y P. Hollow structured Li_3VO_4 wrapped with graphene nanosheets *in situ* prepared by a one-pot template-free method as an anode for lithium-ion batteries[J]. Nano Lett., 2013, 13(10): 4715–4720.
 - [28] Liu J, Lu P J, Liang S Q, Liu J, Wang W J, Lei M, Tang S S, Yang Q. Ultrathin Li_3VO_4 nanoribbon/graphene sandwich-like nanostructures with ultrahigh lithium ion storage properties[J]. Nano Energy, 2015, 12: 709–724.
 - [29] Li Q D, Wei Q L, Wang Q Q, Luo W, An Q Y, Xu Y N, Niu C J, Tang C J, Mai L Q. Self-template synthesis of hollow shell-controlled Li_3VO_4 as a high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. J. Mater. Chem. A., 2015, 3(37): 18839–18842.
 - [30] Jian Z L, Zheng M B, Liang Y L, Zhang X X, Gheytni S, Lan Y C, Shi Y, Yao Y. Li_3VO_4 anchored graphene nanosheets for long-life and high-rate lithium-ion batteries[J]. Chem. Commun., 2015, 51(1): 229–231.
 - [31] Zhang C K, Song H Q, Liu C F, Liu Y G, Zhang C P, Nan X H, Cao G Z. Fast and reversible Li ion insertion in carbon-encapsulated Li_3VO_4 as anode for lithium-ion battery[J]. Adv. Funct. Mater., 2015, 25(23): 3497–3504.

Preparation and Lithium Storage Properties of Carbon Confined Li_3VO_4 Nano Materials

Jia-Qi Fan¹, Huan-Qiao Song^{1,2,*}, Jia-Ying An¹, Amantai A-Yi-Da-Na¹, Mo Chen¹

1. College of New Materials and Chemical Engineering & Hydrogen Energy Research Centre, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China

2. Beijing Key Laboratory of Clean Fuels and Efficient Catalytic Emission Reduction Technology, Beijing 102617, China

Abstract

Li_3VO_4 , as a promising anode material for lithium ion batteries, has been widely studied because of its low and safe voltage, and large capacity. However, its poor electronic conductivity impedes the practical application of Li_3VO_4 particularly at high rates. In this paper, carbon confined Li_3VO_4 nano materials ($\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$) were synthesized by hydrothermal and solid-phase method, and for comparison, the Li_3VO_4 (N) nano materials without carbon confinement and Li_3VO_4 (B) materials were also synthesized by pure solid-phase method. The composition, structure, morphology and specific surface area of the three samples were studied by XRD, Raman, TEM and N_2 adsorption-desorption tests. It was found that the grain size of Li_3VO_4 in $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ was the smallest, which is 51 nm, the grain size of Li_3VO_4 in Li_3VO_4 (N) was the second (93 nm), and the grain size of Li_3VO_4 prepared by pure solid-phase method was the largest (113 nm). The thickness of carbon confinement layer in $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ was 2–4 nm, which was uniformly coated on the surface of Li_3VO_4 . And the specific surface area and pore size distribution of the three samples were measured by BET and BJH methods. It was found that the samples prepared by hydrothermal and solid-phase method had mesoporous structure, and the Li_3VO_4 prepared by a simple solid-phase method had the least porous structure. The BET specific surface area and the pore volume of the carbon confinement sample were larger than those of the sample without carbon confinement layer ($30.49 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ vs. $26.42 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and $0.12 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ vs. $0.05 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), which is in agreement with the smaller grains of $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ by XRD analysis, indicating that the carbon layer limits the growth of Li_3VO_4 grains, so as to increase the contact area between active material and electrolyte when the sample is used as the anode material of lithium ion battery. The charge-discharge performances of the synthesized samples as anodes of lithium ion battery were studied. It was found that the $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ electrode displayed faster lithium ion storage performance than Li_3VO_4 (N) and Li_3VO_4 (B) electrodes. At the rates of 0.1 C, 0.5 C, 1 C, 5 C, 10 C and 20 C, the discharge capacities of $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ were 435, 428, 401, 356, 302 and 280 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. In particular, after 50 cycles at 5 C, $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ still maintained 92.3% of the initial capacity, which fully reflects the characteristics of larger capacity, higher rate capability and better stability of $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ electrode. By analyzing the relationship between morphology and electrochemical properties, it is considered that the carbon confinement layer reduces the ohmic polarization of Li_3VO_4 in the processes of charge and discharge, the large specific surface area improves the penetration efficiency of electrolyte, and the small particle size shortens the diffusion path of lithium ions. At the same time, the synthesis method in this work presents a universal strategy for the preparation of other transition metal oxide salts with porous structure and small particle.

Key words: Carbon confinement; Li_3VO_4 ; Hydrothermal and solid phase method; Anode material; Rate capability