

CeO₂ 与碳共包覆 Li₃V₂(PO₄)₃ 正极材料低温电化学性能

江 虹¹, 徐江海², 郭瑞松³, 杨月霞³, 蔡光兰³

(1. 贵州广播电视大学, 贵阳 550004; 2. 贵州机场集团有限公司贵州空港动力能源分公司, 贵阳 550012;
3. 天津大学材料学院, 天津 300072)

摘 要: 采用控制 pH 值为 4 的溶胶-凝胶法制备 Li₃V₂(PO₄)₃/C 正极材料, 采用聚乙烯醇辅助的悬浮包覆法对其进行不同含量的 CeO₂ 包覆, 研究了 C 和 CeO₂ 共包覆制备工艺在常温、0 °C 和 -20 °C 对 Li₃V₂(PO₄)₃ 电化学性能的影响。结果表明, CeO₂ 包覆是提高 Li₃V₂(PO₄)₃/C 低温电化学性能的一种有效方法, 在 3.0~4.8 V 电压窗口下 CeO₂ 包覆量为 2%(质量分数)时, 材料具有最好的电化学性能, 适量的 CeO₂ 包覆可以提高材料的锂离子扩散系数并降低材料的电荷转移电阻。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸钒锂; 二氧化铈包覆; 低温电化学性能

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)01-0006-07

网络出版时间: 2015-12-23 05:19:58

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20151223.1719.002.html>

Low-temperature Electrochemical Properties of CeO₂ and Carbon Co-coated Li₃V₂(PO₄)₃ Cathode Materials

JIANG Hong¹, XU Jianghai², GUO Ruisong³, YANG Yuexia³, CAI Guanglan³

(1. Guizhou Radio and Television University, Guiyang 550004, China;

2. Guizhou Airports Group Company Limit, Guizhou Airport Energy Branch, Guiyang 550012, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Li₃V₂(PO₄)₃/C powders were synthesized by an improved sol-gel method, and subsequently the powders were coated with various amounts of CeO₂ by a suspension coating process in polyvinyl alcohol. The electrochemical properties of the samples at various temperatures (*i.e.*, room temperature, 0 °C and -20 °C) were characterized. The results show that the surface modification with CeO₂ is an effective way to improve the electrochemical performance of Li₃V₂(PO₄)₃ cathode materials at low temperatures. The Li₃V₂(PO₄)₃/C coated with CeO₂ of 2%(in mass fraction) exhibits the superior electrochemical performance in the voltage range of 3.0-4.8 V. The coating with an appropriate amount of CeO₂ can improve the diffusion coefficients of lithium ion and reduce the charge transfer resistance.

Keywords: lithium ion battery; cathode material; lithium vanadium phosphate; ceria-coated; low-temperature electrochemical performances

在当今能源危机和能源革命时代, 人类对能源的需求与日俱增, 引发了一系列的全球能源问题。各国都在增加对新一代能源材料的投资, 如太阳能电池、风能发电和锂离子电池。但是, 太阳能电池和风能发电具有不连续性, 需要与之对应的储能系统, 从而二次化学电源扮演着十分重要的角色。锂离子电池由于相对于其他电池具有工作电压高、比

能量高、工作温度范围宽、循环寿命长、无环境污染等优点, 已成为目前综合性能最好的电池体系并已经广泛应用于军事和民用各领域。

正极材料是决定锂离子电池电化学性能的重要因素, 开发高性能的正极材料也就成为目前锂离子电池研究的关键。和当前研究的 LiFePO₄ 相似^[1], Li₃V₂(PO₄)₃ 具有高的能量密度、原料丰富、污染小、

收稿日期: 2015-03-20。 修订日期: 2015-08-07。

基金项目: 贵州省省校科技合作计划项目([2014]7003)。

第一作者: 江 虹(1960—), 女, 教授。

Received date: 2015-03-20. Revised date: 2015-08-07.

First author: JIANG Hong (1960—), female, Professor.

E-mail: jh481709@163.com

热稳定性好等优点,此外它的理论比容量较 LiFePO_4 更高一些,电压平台多,更适合用作电池容量的电压指示,因此普遍认为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 更有可能成为下一代锂离子电池正极材料。

与 LiFePO_4 相似, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 低的电导率急需解决,否则将限制它的实际应用。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 低的电导率源自两个方面:一是颗粒之间的电子电导率较低^[2-3],二是颗粒内部锂离子嵌入和脱出的扩散速率较低^[4],这使得锂离子电池在大电流充放电时容量衰减迅速,高倍率性能差^[3,5]。此外,由于锂离子电池在使用过程中, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒往往直接与电解液接触,导致其不断受到侵蚀而使循环性能逐渐变差^[6-7]。目前,改性方法主要有包覆^[8-10]、掺杂^[11-13]和复合改性^[14-15]。对 LiFePO_4 的共包覆改性已有较多研究报道^[7,16-18],发现采用共包覆进行复合改性制备的 LiFePO_4 正极材料电化学性能都有了显著提高,特别是高倍率性能的改善更加显著。但对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的共包覆改性研究相对较少,已报道的通过共包覆来提高其电化学性能的主要有 Ag ^[8]、 Al_2O_3 ^[9]、 RuO_2 ^[10]等。Yang 等^[19]研究了氧化铈包覆 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的制备与常温电化学性能。

此外,许多应用领域,要求锂离子电池在低温($-20\text{ }^\circ\text{C}$ 甚至更低温度)工作时具有合适的能量密度和功率容量,因此从机理上需要了解影响锂离子电池低温性能的因素,并针对不同影响因素采取对应措施加以改善。

采用改进的溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极粉末^[20],用 C 和 CeO_2 共包覆该正极材料,其中 C 层阻碍颗粒生长并提供颗粒间良好的电接触, CeO_2 修复不完整的 C 网络。这种包覆层不仅提供了颗粒间高导电性纳米层,使颗粒具有低的电荷转移电阻和高的电导率,而且阻碍了颗粒和电解液之间的直接接触,降低了电解液对颗粒的腐蚀。共包覆降低了高倍率充放电时的容量损失、界面电阻和正极大极化。本工作希望从表面 CeO_2 包覆和改善制备工艺两方面来进行改性,以期能够提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的低温电化学性能。

1 实验

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

以分析纯 Li_2CO_3 、 V_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 。首先按化学计量比称取各原料,将 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量去离子水中,倒入装有 V_2O_5

的烧杯中,在磁力加热搅拌器上恒温 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌并形成深蓝色溶液。将 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 Li_2CO_3 分别溶于适量去离子水中,加入到深蓝色溶液中,在磁力加热搅拌器上恒温 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌。用乙酸调节 $\text{pH}=4$,使混合液体在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌并升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,继续搅拌使溶剂蒸发形成深蓝色湿凝胶。放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内静置 1 d 形成干凝胶。将干凝胶用研钵研磨呈绿色粉末状,在含氢 5%(体积比)的氢氮混合气下 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h,排除氨气和水汽等气体。之后升温至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 8 h,自然冷却至室温。将粉体研磨后过 280 目(筛孔尺寸约 $52\text{ }\mu\text{m}$)筛,即得到 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极粉体。采用元素分析仪分析可知其中碳含量为 5.73%(质量分数)。

1.2 包覆 CeO_2 的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 粉体制备

将得到的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 粉体分散到去离子水中形成悬浮液,加入质量分数为 0.5%的聚乙烯醇溶液,超声振荡后于室温下搅拌。按 CeO_2 质量分数(分别为 0%、1%、2%和 3%)称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中形成溶液,然后逐滴加入到 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 悬浮液中,于室温下继续搅拌,然后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌后升温到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌,直至水蒸发得到糊状物。将得到的糊状物放入烘箱 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥,之后研磨得到包覆 CeO_2 的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 黑色粉体。在氩气氛下 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 5 h,研磨过 280 目筛,得到包覆 CeO_2 的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 粉体样品。将 CeO_2 包覆量为 0%、1%、2%和 3%的样品,分别命名为 Ce-0、Ce-1、Ce-2 和 Ce-3。

1.3 包覆 CeO_2 的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 为正极的电池制备

将所制备的 CeO_2 和碳共包覆的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极粉体、聚四氟乙烯乳液和乙炔黑按质量比 80:15:5 混合制成正极片,在充满氩气的手套箱中组装成 2430 型扣式电池。电解液为 1 mol/L LiPF_6 的二甲基碳酸酯(DMC)和碳酸乙烯酯(EC)的混合液(DMC 与 EC 体积比为 1:1),电池隔膜为 Celgard 2400 聚丙烯微孔膜,电池的负极为锂片。

1.4 性能测试

用 X 射线衍射仪(D/max 2500V 型,日本理学公司)分析正极粉末相组成,辐射源为 Cu 靶 K_α 射线,波长为 $0.154\ 056\ \text{nm}$,管电流 200 mA,管电压 40 kV。测试角度为 $10^\circ\sim 60^\circ$,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。采用场发射透射电子显微镜(Tecna G2 F20 型,荷兰 FEI 公司)观察正极粉末颗粒表面的 CeO_2 颗粒与碳包覆层。采用电池性能测试仪(CT-3008W-5V10mA-S 型,深圳市新威尔电子有限公司)对组装的扣式电池进

行充放电性能和循环稳定性测试。采用电化学工作站(CHI660C, 上海辰华仪器公司)测试电池的交流阻抗(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)和恒电位阶跃(potential step chronoamperometry, PSCA), 所有测试温度分别为室温、0 °C和-20 °C。其中采用恒电位阶跃测试用于表征固相中离子扩散速率, 阶跃电位为 0.1 V, 阶跃时间为 200 s, 采样间隔为 1 s。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 Ce-2 样品的 X 射线衍射(XRD)谱, 同时还给出了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (空间群为 $P2_1/n$, JCPDS 01-072-7074) 和 CeO_2 (空间群为 $Fm\bar{3}m$, JCPDS 81-0792) 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的标准图谱作为对照。从图 1 可以看出, Ce-2 样品有尖锐衍射峰, CeO_2 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的标准峰在 Ce-2 样品的 XRD 谱中都得到了很好的对应, 表明 CeO_2 仅在 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的表面, 并没有改变 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的结构, CeO_2 本身的结构也没有发生改变。此外 XRD 谱中未见碳的衍射峰, 表明在材料中碳是以无定形的状态存在。

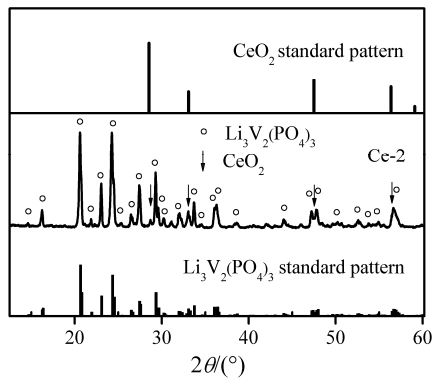


图 1 Ce-2 样品的 XRD 谱以及 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 CeO_2 的标准谱
Fig. 1 XRD pattern sample Ce-2 and standard XRD patterns of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS 01-072-7074) and CeO_2 (JCPDS 81-0792)

2.2 显微结构分析

图 2 为 Ce-2 样品颗粒表面的碳和 CeO_2 包覆层的高分辨透射电子显微(HRTEM)照片。从图 2 可以看出, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 表面包覆有两种形态的颗粒, 即形状规则且呈类球形的颗粒和形状不规则的絮状部分, 这两种颗粒分别为纳米 CeO_2 颗粒和无定形碳。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒和 CeO_2 颗粒部分都有明显的晶格条纹, 包覆在 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 表面的 CeO_2 颗粒粒径为 5~10 nm。

对于各种共包覆正极材料, 就无机包覆物与正

极材料之间是否发生固溶反应, 许多文献都未涉及。考虑到 Ce^{4+} 的半径为 0.097 nm, V^{5+} 的半径为 0.054 nm, 离子半径差=44.3%^[21], 根据固溶体生成条件, Ce^{4+} 不能进入磷酸钒锂的晶格中。此外, XRD 谱明显检测到 CeO_2 衍射峰的存在, 且 Ce-2 样品的晶胞参数($a=0.86122$ nm, $b=1.20856$ nm, $c=0.86284$ nm)与 Ce-0 仅有略微差别($a=0.85993$ nm, $b=1.20558$ nm, $c=0.85472$ nm), 因此认为 CeO_2 没有进入晶格中, 只是包覆在 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 磷酸钒锂颗粒的表面, 主要作用为表面效应。

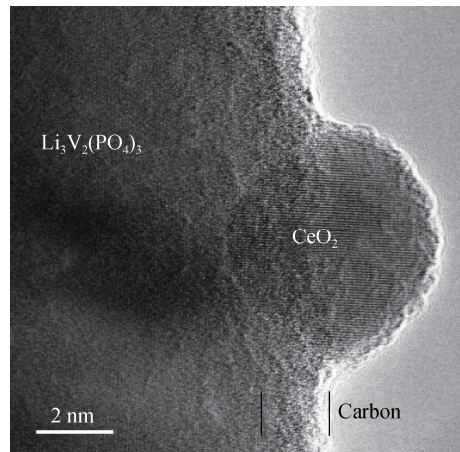


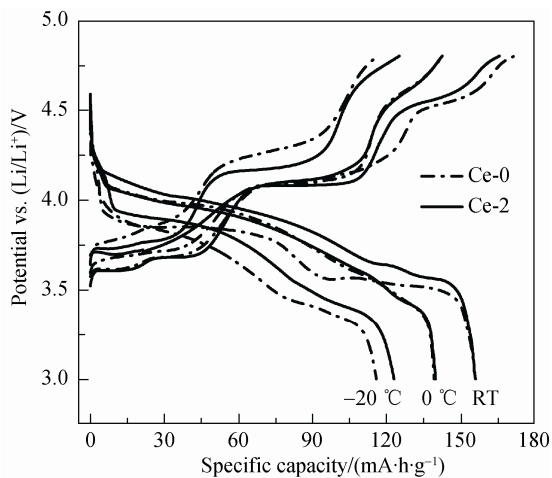
图 2 Ce-2 粉末试样的 HRTEM 照片
Fig. 2 HRTEM image of Ce-2 powder

2.3 电池的充放电性能分析

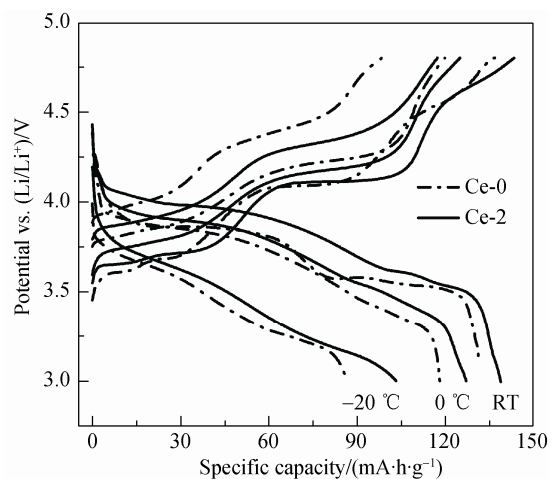
图 3 为样品 Ce-0 和 Ce-2 装配的电池在室温、0 °C和-20 °C, 电压窗口为 3.0~4.8 V、0.2C 和 1C 倍率下首次充放电曲线。从图 3 可以看出, 在较低倍率 0.2C 时, Ce-2 和 Ce-0 装配的电池首次放电比容量没有明显差别; 而随着倍率的增加, CeO_2 包覆改性对锂离子电池的电化学性能改善效果显著^[2]。这是因为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料本身在高倍率下的电化学性能差, 而 CeO_2 的存在能够修复 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 表面不完整的 C 网络, 降低 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在高倍率的极化, 因此高倍率下改性效果更好^[3,5]。与 Zhang 等^[22] 的研究结果是一致的, 他们制备了 SiO_2 改性的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, 在低倍率 0.5C 的条件下, 相对于未进行改性的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, SiO_2 改性后材料的首次充放电容量并没有明显差别, 但是在高倍率 5C 下, 2% SiO_2 改性的材料首次充放电改善明显, 首次放电比容量增加了 17.0 mA·h/g。

此外, 随着温度的降低, CeO_2 包覆改善效果更加明显, 1C 倍率下, 改性后样品较空白样品放电容

量均有不同程度的提高, 室温、 0°C 和 -20°C 下, Ce-2 放电容量增幅分别为 7.1、8.9 和 $16.6\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。



(a) 0.2C



(b) 1C

Samples Ce-0 and Ce-2 represent $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ coated using 0% (mass fraction) CeO_2 and 2% CeO_2 , respectively (the other with this).

图 3 样品 Ce-0 和 Ce-2 制备的电池在不同温度和倍率下的首次充放电曲线

Fig. 3 Charge and discharge curves for the first time of cells assembled using samples Ce-0 and Ce-2 respectively as cathodes at different discharge rates and temperatures

为了研究电池在 -20°C 时同一倍率下的循环稳定性, 对所有样品进行了 1C 倍率下循环 50 次的稳定性实验, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 1C 下循环 50 次后各样品的容量保留率分别为 80.7%、83.7%、93.8% 和 87.7%, 包覆 CeO_2 后的样品与未包覆的样品相比, 循环性能有着很大程度的提高, 且 Ce-2 具有最好的循环性能。Yao 等^[2]对商业用 LiFePO_4 进行了 CeO_2 包覆, 研究该材料 -20°C 的电化学性能结果显示, -20°C 下包覆 2% CeO_2 的

LiFePO_4 , 0.1C 下首次充放电容量高达 $99.7\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 且在不同倍率下循环 30 次后容量剩余为 98.6%。 CeO_2 包覆明显提高了材料的高倍率和低温电化学性能, 可见对正极材料进行表面改性是提高锂离子电池电化学性能的一种有效方法,

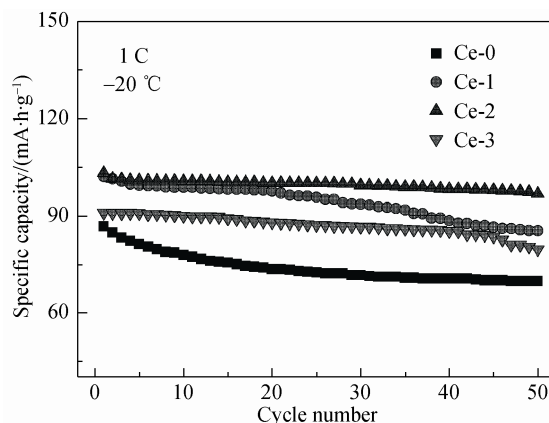


图 4 在 -20°C 和 1C 倍率下样品的放电循环曲线
Fig. 4 Discharge cycle curves of samples at 1C and -20°C

图 5 为所有样品在室温、 0°C 和 -20°C 下, 频率为 $0.1\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$ 的阻抗谱。从图 5 可见, 阻抗谱都是由高频区的近似半圆和低频区的直线构成。同一正极材料半圆直径随着温度降低而显著增大; 相同温度下, Ce-0 正极材料半圆直径最大, 而 Ce-2 半圆直径最小。这些谱图用图 6 的等效电路进一步分析, 电阻值由 Zview 软件拟合得到。其中 R_e 为电解液电阻, R_{s1} 为 Li^+ 穿过固体电解质界面(SEI)膜的扩散电阻, C_{s1} 为界面层的电容, R_{ct} 为电荷转移电阻, C_{ct} 等效于一个双电层电容, W 为 Warburg 阻抗^[23-25]。

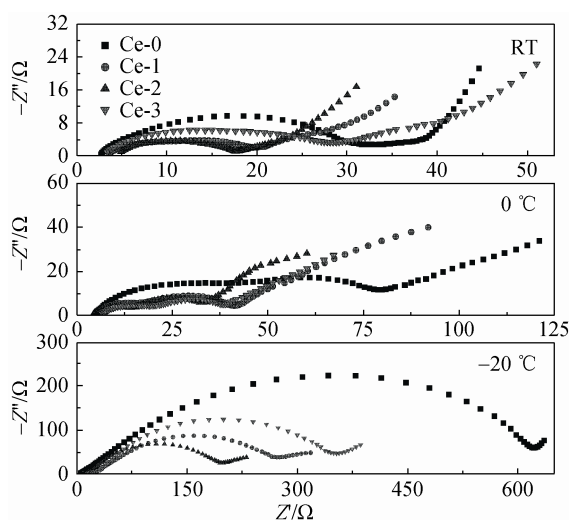
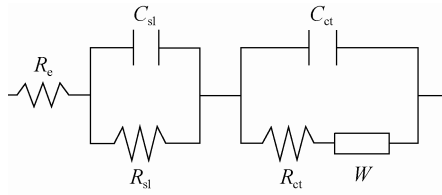


图 5 不同温度下样品在 $0.1\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$ 的交流阻抗谱
Fig. 5 Electrochemical impedance spectra (EIS) of samples in $0.1\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$ range at different temperatures



R_e —Resistance of electrolyte; R_{sl} —Migration resistance of lithium ions through solid electrolyte interphase; C_{sl} —Capacitance of surface layer; R_{ct} —Charge-transfer resistance; C_{ct} —Double-layer capacitance; W —Warburg impedance.

图 6 交流阻抗等效电路

Fig. 6 Equivalent circuit used for fitting the EIS data

表 1 为拟合得到的室温、0 °C 和 -20 °C 下的阻抗值。将拟合得到的阻抗值进行分析，发现 4 个样品电阻值的变化趋势非常相似，在同一温度下 R_e 值比较接近，这是因为组装电池时用了相同的电解液。在 3 个包覆样品(Ce-1、Ce-2 和 Ce-3)中 R_{sl} 和 R_{ct} 值较 Ce-0 均有降低，特别是 Ce-2 具有最小值。

表 1 等效电路拟合得到的在不同温度样品的电阻参数

Table 1 Parameters of samples obtained by fitting the impedance spectra using an equivalent circuit at different temperatures

Temperature / °C	Sample	R_e/Ω	R_{sl}/Ω	R_{ct}/Ω
RT	Ce-0	2.2	11.3	26.7
	Ce-1	2.7	6.4	10.9
	Ce-2	2.6	4.4	9.8
	Ce-3	2.6	8.1	20.4
0	Ce-0	14.8	43.9	57.0
	Ce-1	13.7	24.6	35.2
	Ce-3	15.1	18.9	31.7
-20	Ce-0	24.5	83.1	491.8
	Ce-1	22.4	61.5	129.9
	Ce-2	21.0	22.9	119.5
	Ce-3	27.9	56.6	198.9

图 7 为样品 Ce-0 的电阻 R_e 、 R_{sl} 和 R_{ct} 随温度的变化趋势，图 7 插图 of Ce-0 和 Ce-22 个样品的 R_{ct} 值随温度的变化曲线。由图 7 可见，Ce-0 的 3 个电阻参数都随温度的降低而增加，其中 R_{ct} 的变化最大，由室温的 26.7 Ω 剧增至 -20 °C 的 491.8 Ω ，这说明 R_{ct} 的大小是影响电池低温性能的关键因素。

图 7 的插图表明，在不同温度下对材料进行适量 CeO₂ 包覆后的 R_{ct} 有了一定程度的降低，尤以 -20 °C 下 R_{ct} 降低最明显，由 491.8 Ω 降低到 119.5 Ω 。 R_{ct} 越小，意味着锂离子穿过 SEI 膜越容易，电荷在电极和电解液之间转移也越快。通过表面改性，优化了电荷转移过程，减小电极极化，提高了 Li₃V₂(PO₄)₃/C 正极材料的低温性能^[26]。

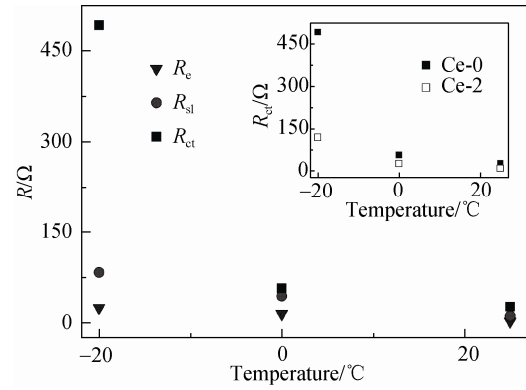


图 7 样品 Ce-0 的电阻 R 随温度的变化(插图为 Ce-0 和 Ce-2 样品 R_{ct} 值随温度的变化)
Fig. 7 Temperature dependence of R_e , R_{sl} and R_{ct} of Ce-0 electrode(The insert: temperature dependence of R_{ct} of Ce-0 and Ce-2 electrodes)

进行恒电位阶跃测试并对结果进行拟合可以将锂离子扩散系数 D_{Li^+} 量化，因此对所有样品在不同温度下进行了恒电位阶跃研究，结果如图 8 所示。拟合得到锂离子扩散系数的值见表 2。

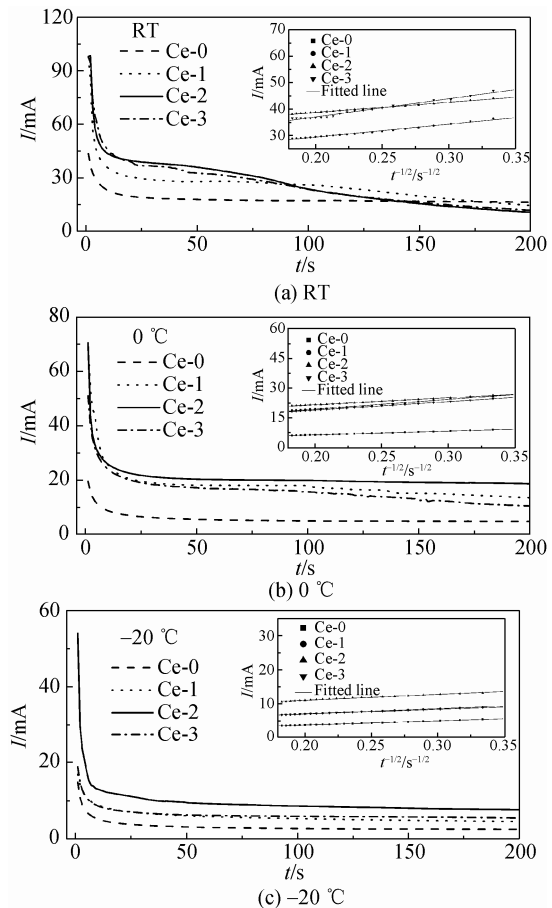


图 8 不同温度下样品恒电位阶跃(PSCA)电流(I)—时间(t)曲线 (插图为 $I-t^{-1/2}$ 拟合曲线)
Fig. 8 Potential step chronoamperometry (PSCA) curves ($I-t$) of all the samples at different temperatures (The insert: fitted lines of $I-t^{-1/2}$, I is current and t is time).

表 2 样品的锂离子扩散系数

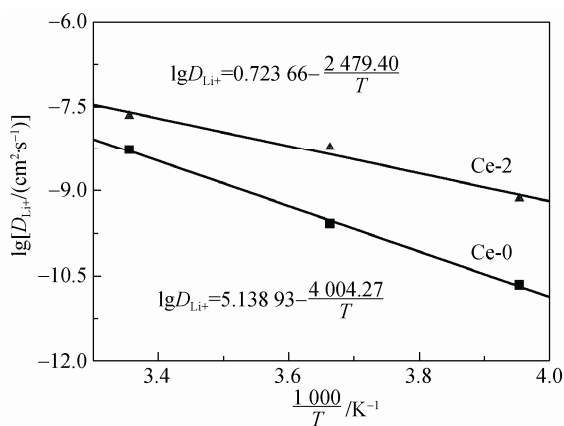
Table 2 Diffusion coefficients of Li⁺ ions of all the samples

Sample	Diffusion coefficients of Li ⁺ ions/(cm ² ·s ⁻¹)		
	RT	0 °C	-20 °C
Ce-0	5.33×10 ⁻⁹	2.61×10 ⁻¹⁰	2.18×10 ⁻¹¹
Ce-1	5.38×10 ⁻⁹	1.29×10 ⁻⁹	2.20×10 ⁻¹⁰
Ce-2	2.18×10 ⁻⁸	5.95×10 ⁻⁹	7.15×10 ⁻¹⁰
Ce-3	3.79×10 ⁻⁹	2.09×10 ⁻⁹	3.36×10 ⁻¹⁰

由表 2 可见, 室温、0 °C 和 -20 °C 下, 样品 Ce-2 的 Li⁺ 扩散系数最大, 分别相对于 Ce-0 的 Li⁺ 扩散系数的提高都达 1 个数量级。为了更清楚地观察温度对材料 D_{Li^+} 值的影响, 将 D_{Li^+} 和温度的关系进行了分析并对其进行拟合(见图 9), 得到 Ce-0 和 Ce-2 的 D_{Li^+} 和温度关系符合 Arrhenius 公式:

$$\lg D_{Li^+} = D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

式中: D_0 为指前因子; E_a 为活化能; R 为气体常数; T 为绝对温度^[27]。根据拟合直线的斜率, 计算得到 Ce-0 和 Ce-2 的 E_a 值分别为 76.7 和 47.5 kJ/mol。Ce-2 具有较低的活化能, 因而锂离子脱嵌更容易^[3]。

图 9 Ce-0 和 Ce-2 样品的表现 Li⁺ 扩散系数(D_{Li^+})的 Arrhenius 曲线Fig. 9 Arrhenius plots of the apparent diffusion coefficient (D_{Li^+}) of Li⁺ ions for samples Ce-0 and Ce-2

3 结论

采用 pH 值为 4 的溶胶凝-胶法制备了 Li₃V₂(PO₄)₃/C, 采用聚乙烯醇辅助的悬浮包覆法对其进行 CeO₂ 的包覆改性, 制备 CeO₂ 和 C 共包覆 Li₃V₂(PO₄)₃ 正极材料。考察了材料在不同温度下的电化学性能。结果发现, CeO₂ 包覆是提高 Li₃V₂(PO₄)₃/C 电化学性能的一种有效方法。在 3.0~4.8 V 电压窗口下 CeO₂ 包覆量为 2% 时, 材料具有最

好的电化学性能。电荷转移电阻的大小是影响电池低温性能的关键因素, 通过表面改性, 优化了电荷转移过程, 提高了 Li₃V₂(PO₄)₃/C 正极材料的低温性能。

参考文献:

- [1] TENG F, HAO H Z, CHEN C H, et al. Hydrothermal synthesis of plate-like carbon-coated Li₃V₂(PO₄)₃ and its low temperature performance for high power lithium ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2013, 91: 43–49.
- [2] YAO J W, WU F, QIU X P, et al. Effect of CeO₂-coating on the electrochemical performances of LiFePO₄/C cathode material [J]. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 5587–5592.
- [3] RUI X H, LI C, CHEN C H. Synthesis and characterization of carbon-coated Li₃V₂(PO₄)₃ cathode materials with different carbon sources [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 3374–3380.
- [4] SATO M, OHKAWA H, YOSHIDA K, et al. Enhancement of discharge capacity of Li₃V₂(PO₄)₃ by stabilizing the orthorhombic phase at room temperature [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 137–142.
- [5] XIA Y, ZHANG W, HUANG H, et al. Synthesis and electrochemical properties of Nb-doped Li₃V₂(PO₄)₃/C cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Mater Sci Eng B*, 2011, 176: 633–639.
- [6] CUI Y, ZHAO X L, GUO R S. Improved electrochemical performance of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ and carbon co-coated LiFePO₄ synthesized by freeze-drying process [J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 922–926.
- [7] AN J, LIU C W, GUO R S, et al. Ti₃SiC₂ modified LiFePO₄/C cathode materials with improved electrochemical performance [J]. *J Electrochem Soc*, 2012, 159(12): A2038–A2042.
- [8] ZHANG L, WANG X L, TU J P, et al. Synthesis and electrochemical performances of Li₃V₂(PO₄)₃/(Ag+C) composite cathode [J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 5057–5061.
- [9] ZHAI J, ZHAO M S, WANG Y Z. Effect of Al₂O₃-coating on the electrochemical performances of Li₃V₂(PO₄)₃/C cathode material [J]. *J Solid State Electrochem*, 2014, 18: 2857–2862.
- [10] ZHANG R Y, ZHANG Y Q, ZHU K, et al. Carbon and RuO₂ binary surface coating for the Li₃V₂(PO₄)₃ cathode material for lithium-ion batteries [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 2523–2530.
- [11] HUANG J S, YANG L, LIU K Y, et al. Synthesis and characterization of Li₃V_{(2-2x/3)Mg_x(PO₄)₃/C cathode material for lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 5013–5018.}
- [12] MATEYSHINA Y G, UVAROV N F. Electrochemical behavior of Li_{3-x}M_xV_{2-y}M_y(PO₄)₃ (M=K, M=Sc, Mg+Ti)/C composite cathode material for lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2011, 196: 1494–1497.
- [13] BARKER J, GOVER R K B, BURNS P, et al. The effect of Al substitution on the electrochemical insertion properties of the lithium vanadium phosphate [J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: A307–A313.
- [14] 郑俊超, 李新海, 王志兴, 等. 电池复合正极材料 xLiFePO₄·yLi₃V₂(PO₄)₃ 的复合机制 [J]. *物理化学学报*, 2009, 25(9): 1916–1920.

ZHENG Junchao, LI Xinhai, WANG Zhixing, et al. *Acta Phys-Chim Sin(in Chinese)*, 2009, 25(9): 1916–1920.

- [15] XIANG J Y, TU J P, ZHANG L, et al. Improved electrochemical performances of $9\text{LiFePO}_4\cdot\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite prepared by a simple solid-state method [J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 8331–8335.
- [16] LIU C W, AN J, GUO R S, et al. Enhanced electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode material modified with highly conductive TiN [J]. *J Alloy Compd*, 2013, 563: 33–38.
- [17] QU Y, CAO J M, GUO R S, et al. Electrochemical performance of $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CoO}_{3-\delta}$ and Carbon Co-Coated LiFePO_4 [J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2012, 15(2): A15–A18.
- [18] CAO J M, QU Y, GUO R S. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ modified LiFePO_4/C composite cathodes with improved electrochemical performances [J]. *Electrochim Acta*, 2012, 67: 152–158.
- [19] YANG Y X, GUO R S, CAI G L, et al. Preparation and electrochemical properties of ceria coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2014, 161(14): A2153–A2159.
- [20] XU W W, LIU L, GUO H L, et al. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material with an improved sol-gel method by changing pH value [J]. *Electrochim Acta*, 2013, 113: 497–504.
- [21] 靳正国, 郭瑞松, 师春生, 等. 材料科学基础[M]. 天津: 天津大学出版社, 2008
- [22] ZHANG L L, LIANG G, PENG G, et al. Significantly improved electrochemical performance in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ promoted by SiO_2 coating for lithium-ion batteries [J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 12401–12408.
- [23] DOKKO K, MOHAMEDI M, UMEDA M, et al. Kinetic study of Li-Ion extraction and insertion at LiMn_2O_4 single particle electrodes using potential step and impedance methods [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(4): A425–429.
- [24] RHO Y H, DOKKO K, KANAMURA K. Li^+ ion diffusion in LiMn_2O_4 thin film prepared by PVP sol-gel method [J]. *J Power Sources*, 2006, 157: 471–476.
- [25] SATO M, OHKAWA H, YOSHIDA K, et al. Enhancement of discharge capacity of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by stabilizing the orthorhombic phase at room temperature [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 137–142.
- [26] LIU Z Q, KANG X Y, LI C F, et al. Low-temperature behavior of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ as cathode material for lithium ion batteries [J]. *J Solid State Electrochem*, 2012, 16: 1917–1923.
- [27] RUI X H, JIN Y, FENG X Y, et al. A comparative study on the low-temperature performance of LiFePO_4/C and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathodes for lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2011, 196: 2109–2114.