

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ 的溶胶-凝胶法合成和电化学性能

刘国聪^{1,2}, 刘又年¹, 刘素琴¹, 董 辉²

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 惠州学院 化学工程系, 惠州 516007)

摘 要: 以 $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和蔗糖为原料, 采用溶胶-凝胶法合成了掺锰磷酸钒锂/碳($\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$)复合正极材料, 用 XRD、XPS、SEM、电化学性能对样品进行了表征. 测试结果表明, 少量锰的掺杂并未改变 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的单斜结构, $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3$ 中的 Mn 和 V 分别以 +2 和 +3 价存在, 其颗粒类似球形, 直径比较均匀且小于 200 nm, 并表现出良好的电化学性能. 在 0.1C 倍率和 3.0~4.8 V 电压内, 该样品的首次充、放电容量分别为 182.1 和 168.8 mAh/g, 放电效率高达 92.69%, 而且 100 次循环后, 其放电比容量仍是首次放电容量的 77.4%.

关 键 词: 正极材料; 锂离子电池; $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TM912 文献标识码: A

Sol-Gel Synthesis and Electrochemical Performance of $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ Cathode Material for Lithium-ion Batteries

LIU Guo-Cong^{1,2}, LIU You-Nian¹, LIU Su-Qing¹, DONG Hui²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Department of Chemical Engineering, Huizhou University, Huizhou 516007, China)

Abstract: Novel cathode material $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ was successfully synthesized by Sol-Gel method using $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and sucrose as raw materials. The as-prepared products were characterized by XRD, XPS, SEM. The results show that a small amount of Mn^{2+} doping do not alter the structure of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ materials with a monoclinic structure (space group P21/n), and the valence states of V and Mn in $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ are +3 and +2, respectively. The $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3$ particle with uniform shape of sphere and diameter less than 200 nm, shows the best cyclic stability and rate performance. Controlling the charge and discharge voltage range from 3.0 to 4.8 V at the rate of 0.1C, the first charge and discharge capacity of $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3$ are up to 182.1 and 168.8 mAh/g, respectively, and its discharge efficiency is up to 92.69%. After 100 cycles, its discharge capacity can also retain 77.4% of the first one.

Key words: cathodic materials; lithiumion batteries; $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$; Sol-Gel method

近年来, NASICON 结构的单斜相 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 因结构稳定、氧化还原电位高、理论比容量高(完

全脱锂时为 197 mAh/g)、热稳定性以及循环性能好等优点引起广泛关注^[1-4]. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 单晶系属于

收稿日期: 2011-11-24; 收到修改稿日期: 2012-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(51162026); 中国博士后基金(20100480949, 201104509); 中南大学博士后基金
National Natural Science Foundation of China (51162026); Projects of China Postdoctoral Science Foundation
(20100480949, 201104509); Postdoctoral Science Foundation of Central South University

作者简介: 刘国聪(1969-), 男, 博士, 教授. E-mail: gcl_109@163.com

P21/n 空间群, 其中 3 个 Li^+ 均能可逆地嵌入和脱出, 而且聚阴离子 PO_4^{3-} 具有四面体结构, 与八面体的 VO_6 通过共用顶点的氧原子而形成三维网状骨架结构, 使每个 VO_6 单元与 6 个 PO_4^{3-} 单元相邻, 而每个 PO_4^{3-} 单元周围有 4 个 VO_6 单元, 因此每个单晶有 12 个锂离子, 理论上最多可有 5 个 Li^+ 参与脱嵌, 是比较理想的高功率锂离子电池的正极材料之一^[5-8].

磷酸钒锂是颇具前途的锂离子电池材料之一, 它有望替代钴酸锂、锰酸锂和磷酸铁锂等材料, 但其较低的电导率(室温下为 $2.4 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$)仍然制约它的工业应用^[9-11]. 因此提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的本征电子电导是扩大其商业化应用的关键因素之一. 通常采用碳包覆^[12-15]和金属阳离子掺杂^[16-20]改善和提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的导电性能. 迄今, 常用高温固相法^[21-23]、碳热还原法^[24]、微波合成法^[25-26]、水热法^[27]和溶胶-凝胶法^[28-29]等制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料. 然而高温固相法能耗高、过程复杂、用 H_2 还原成本高且不安全; 碳热还原法混料难均匀、产物粒度过大且耗能高; 微波合成法虽然步骤简单, 但产品放电容量与其理论值相差较大; 水热法虽然能调控颗粒尺寸和形貌, 却难以工业化生产; 而溶胶-凝胶法可克服上述方法的不足, 不仅能充分混合物料, 也能控制产物粒度, 并有效促进导电性残留碳的均匀分布.

本工作采用改进的溶胶-凝胶法合成了系列 $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ 样品, 并对产品的物相结构、形貌特征、颗粒尺寸、不同掺杂量样品的电化学性能进行了研究.

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、蔗糖和 H_2O_2 等均为分析纯试剂.

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司), SRJX-4-13 型马弗炉(长沙市远东电炉厂), DY-20 台式电动压片机(天津市科器高新技术公司).

1.2 复合正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的合成

取适量的冰块制成冰水混合物, 保持温度为 0°C . 在磁力搅拌器上, 向冰水浴中盛有 50 mL 10% H_2O_2 溶剂的容器中缓慢加入少量 V_2O_5 粉末, 不停搅拌, 每 30 s, 再加入少量 V_2O_5 粉末(使 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_2=0.184 \text{ g/mL}$), 溶液颜色逐渐变深, 大

约 3 h 后溶液呈红褐色, 继续搅拌直至无沉淀. 在室温下将过氧钒酸溶液静置 3 d 后形成红棕色的 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 湿凝胶, 再依次加入 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15.6250 g)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (17.9688 g)、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.5313 g)、蔗糖(30.0000 g), 强力搅拌 1 h, 然后将凝胶样品送入真空干燥箱中 140°C 下干燥 6 h 得到干凝胶, 并在氢氩混合气中 300°C 预处理 6 h, 除去产生的 CO_2 、 H_2O 和 NH_3 , 将所得中间体研磨 20 min, 再放入管式炉中在氢氩混合气中保持 650°C 继续烧结 8 h, 反应结束后取出样品用玛瑙研钵仔细研磨获得样品. 保持其它条件不变, 改变醋酸锰含量获得不同锰掺杂量的样品.

1.3 样品的检测

样品的物相分析使用 XD-98 型全自动 X 射线衍射仪, 管电压为 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度为 $4.0^\circ/\text{min}$. 形貌测定使用日本电子 JSM-5600 型扫描电子显微镜(20 kV); 样品的元素存在形态采用 VG MultiLab2000 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测定, 工作条件: 单色 Al K α , 功率 300W, 能量分析器固定透过能为 25 eV; 武汉力兴公司制造的 PCBT-32D-D 程控电池测试仪检测样品的电化学性能.

1.4 电化学性能测试

电化学性能测试的正极由合成样品、乙炔黑和聚四氟乙烯(PTFE)按照 16:3:1(质量比)组成, 将其混合均匀后, 置于真空干燥箱在 120°C 下烘干, 将烘干的样品均匀地涂于约 1 cm^2 的不锈钢集流体上, 在天津市科器高新技术公司制造的 DY-20 台式电动压片机上以 20 MPa 压制成电极片, 以金属 Li 作为对电极, 电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6 / \text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$ (体积比 1:1:1), 组装成模拟电池. 电池组装在充满氩气保护的 MBRAUN 手套箱中进行, H_2O 和 O_2 体积比都小于 10^{-6} . 以 0.1C 进行恒电流充、放电, 充电截至电压 4.8 V, 放电截止电压 3.0 V.

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 是经过 650°C 焙烧后的未掺杂和掺杂锰的磷酸钒锂样品的 XRD 图谱. 图 1 显示, 锰掺杂样品与纯磷酸钒锂具有相同的单斜晶型结构, 均属单斜晶系的 P2₁/n 空间群, 即使在 $x=0.12$ 时, 也未检测到 Mn 的任何杂相, 这表明掺杂 Mn 原子进入了晶格内部并占据了一些 V 的位置而形成了连续的固溶

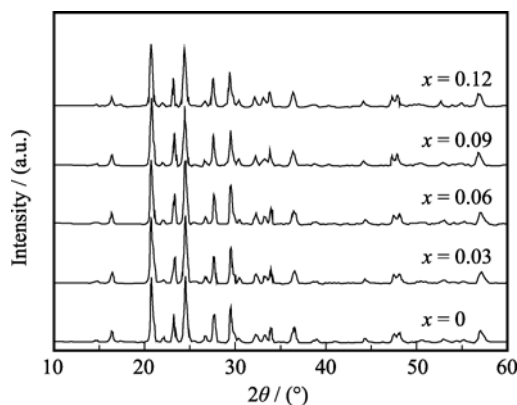


图 1 $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($0 \leq x \leq 0.12$)

体, V 被 Mn 取代后的磷酸钒锂的单斜结构并未改变. 另外, 在衍射图谱中也没有发现存在任何与碳相关的杂相, 说明用蔗糖为碳源的残留热解炭是以无定形状态存在. 另外, 所有样品强而尖锐的衍射峰说明煅烧后的产物具有良好的结晶性.

2.2 样品的 XPS 分析

图 2 是 $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的 X 射线光电子能谱图. 从溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3$ 的前驱体和煅烧后样品的宽程扫描谱(图 2(a))中可知, 样品中均出现了 Li、P、C、

V、O 等元素, 前驱体中还含有 N, 这是样品表面吸附的 NH_4^+ 所致, 而 Mn 的芯级能谱峰并不明显, 一旦经过退火处理, NH_3 完全逃逸样品表面, N 的芯级峰就完全消失, 而 Mn 的芯级峰比较明显. 处在 517.5 和 524.1 eV 的两个不同强度的 V2p 芯级峰(图 2(b))说明了 V 以 +3 价存在, 位于 641.9 eV 芯级能谱峰是 +2 价 Mn 的特征峰(图 2(c)). 图 2(d) 是煅烧后样品的 C1s 单谱, 其芯级能谱峰位于 284.5 eV 处, 不同于 OC-O 中的 C 谱(288.5 eV), 也不同于空气中 CO_2 的芯级谱(298.6 eV), 这说明有机物蔗糖热解后产生的碳残留于样品中, 有利于提高样品的电导率. 根据该样品和其它三种不同掺杂锰量样品 XPS 的 V 和 Mn 芯级能谱峰数据, 分别对两元素的原子数比指标化为 497: 75、2801: 86、2048: 95 和 1731: 108, 分别与它们的化学式中 V 和 Mn 原子比 1.98: 0.03、1.96: 0.06、1.94: 0.09 和 1.92: 0.12 接近. 可见该方法能够使原料配比中锰元素有效地掺杂到终极产品中.

2.3 样品的形貌分析

图 3 是 650℃ 焙烧后的未掺杂和掺锰磷酸钒锂样品的 SEM 照片. 由图 3 可知, 溶胶-凝胶法制备的样品颗粒都比较小, 颗粒尺寸较均匀, 且都小于 200 nm.

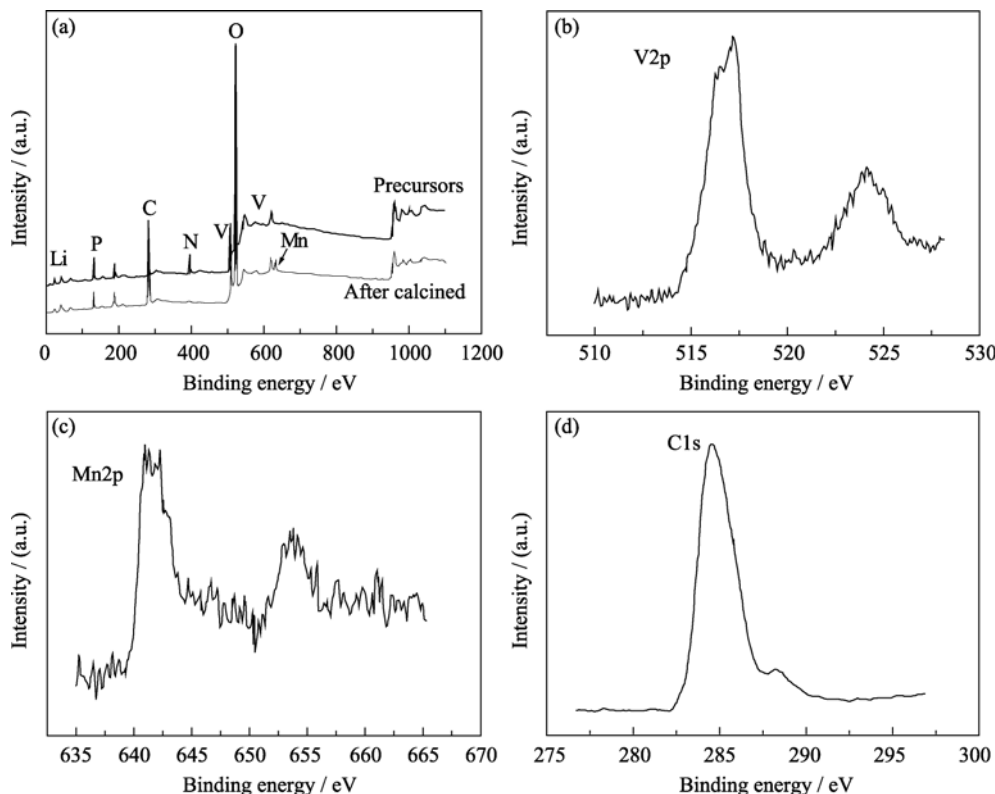


图 2 $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的 XPS 图谱
Fig. 2 XPS spectra of $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$
(a) Survey spectrum; (b) V2p; (c) Mn2p; (d) C1s

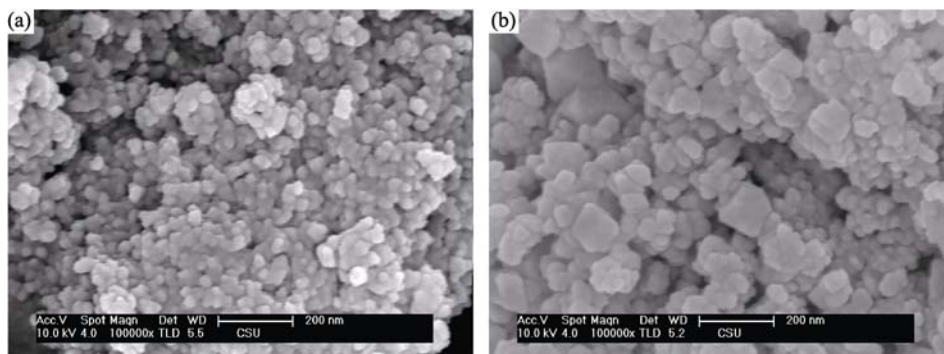


图 3 $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (a)和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (b)的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (a) and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (b)

仔细观察还发现, 掺杂的粉体 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体颗粒生长比较完整(图 3(a)), 大部分为细小的类球形颗粒, 粒度分布均匀, 直径小于 50 nm, 而未掺杂样品(图 3(b))的颗粒直径相对较大, 有的颗粒直径达到 150 nm, 其聚集现象较为明显, 甚至成块状, 但仍远小于固相法合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒尺寸^[30], 这种较小的颗粒粒径能减小锂离子和电子的扩散距离, 从而提高其实际比容量。

2.4 $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的电化学性能

图 4 是 $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料在 0.1C 倍率和 3.0~4.8 V 电压下首次充放电曲线。图 4 显示, 未掺杂时, 首次充放电容量较小, 充电比容量为 172.0 mAh/g, 放电比容量为 154.9 mAh/g, 充电效率为 90.06%。当 $x=0.03$ 、0.06、0.09 和 0.12 时, 其充电比容量分别是 172.1、176.2、182.1 和 179.5 mAh/g, 放电比容量分别为 157.7、162.3、168.8 和 164.3 mAh/g, 其充电效率分别达到 91.63%、92.11%、92.69%和 91.53%。可见, 随着锰掺杂量的增加, 制备的 $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ 首次充放电比容量略有增大, 充电效率略有提高但并不是线性增大, 而是先逐渐变

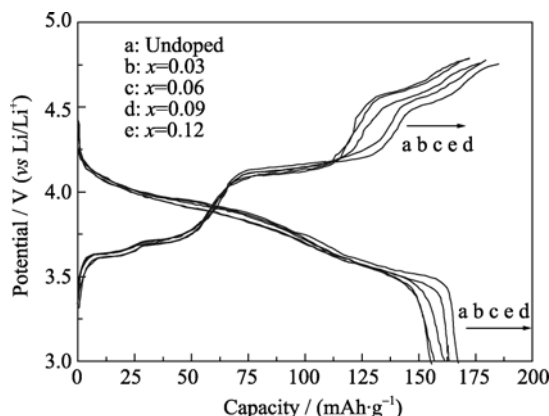


图 4 $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ 的首次放电曲线
Fig. 4 First cycle charge/discharge curves of $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$

大再减小, 其中当 Mn 掺杂量为 0.09 时, 其充放电效率最高达到 92.69%, 因此, 适量锰的掺杂有利于提高放电效率。

$\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ 样品的循环性能曲线如图 5 所示。由图 5 可知, 掺杂 Mn 样品的比容量的衰减值均小于未掺杂样品。100 次循环后, 未掺杂 Mn 时, 样品的比容量为 72.8 mAh/g, 仅为首次放电比容量的 42.7%; 当 $x=0.12$ 时, 样品的比容量变为 111.8 mAh/g, 仍为首次放电比容量的 72.2%; 而当 $x=0.03$ 、0.06 和 0.09 时, 样品的放电比容量分别是 96.1、100.7 和 122.0 mAh/g, 分别是首次放电比容量的 58.5%、62.0%和 77.4%, 其中掺杂量 $x=0.09$ 的样品的比容量保持率最高, 其循环性能最好。可见, 溶胶-凝胶法所得样品随着 Mn 掺杂量的增加, 其循环性先变好, 然后略变差, 而掺杂适量 Mn ($x=0.09$)可以改善 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的循环性能, 这源于适量 Mn^{2+} 离子进入 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶格中, 占据部分 V 的位置, 改变了阳离子的外层电子能量分布, 同时适量锰的掺杂还可导致烧结过程产生晶体结构缺陷, 从而提高材料的导电性能, 进而提高材料的充放电效率和循环性能^[14]。但掺杂过多 Mn^{2+} 会导致颗粒直径增大, 使 Li^+ 的固相扩散路程变长, 嵌-脱较困难, 样品的充放电容量的发挥就受到限制^[11]。

图 6 是 $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品在不同倍率下的循环寿命曲线。由图 6 可知, 该样品在不同放电倍率下的放电容量随着循环次数的增加而减小。在 0.2C、0.5C、1.0C 和 1.2C 倍率下, 该样品的首次放电分别为 161.2、153.2、152.7 和 146.2 mAh/g, 当 100 次循环后, 其放电容量分别为 125.2、117.5、111.4 和 107.8 mAh/g。可见, 随着充放电倍率增加, 100 次循环后电极的放电容量虽略有降低, 但变化量并不十分明显, 说明该样品具有良好的放电容量保持能力。

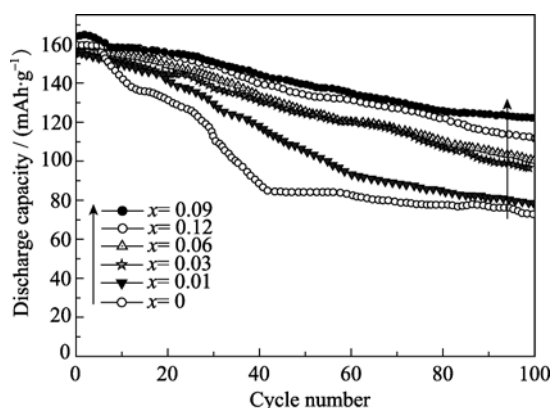
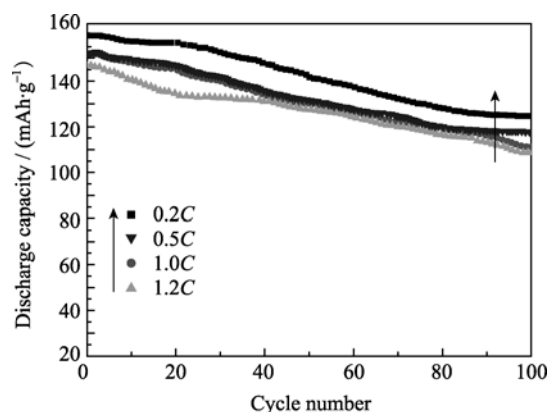
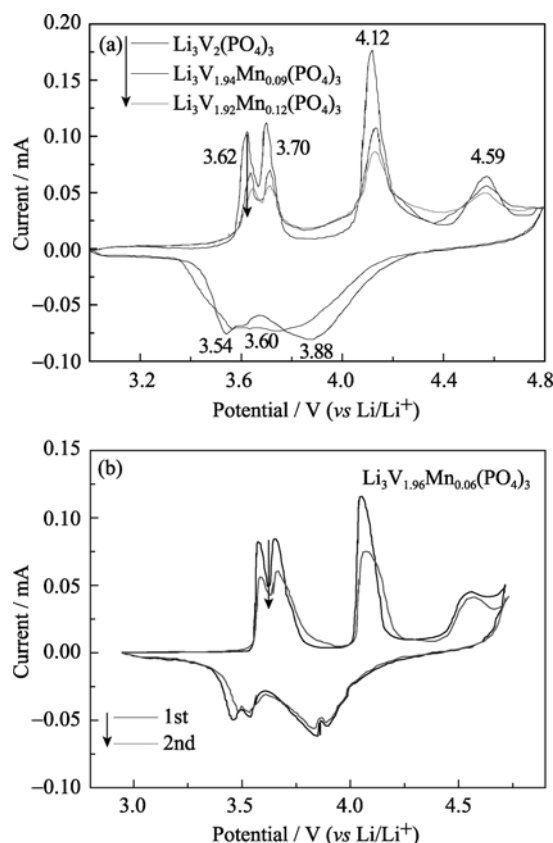
图 5 $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ 的循环曲线Fig. 5 Cycling performance of $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ 图 6 不同倍率下 $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的循环寿命曲线Fig. 6 Discharge capacity vs cycle number for $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ at different current densities of 0.2C, 0.5C, 1C and 1.2C

图 7(a) 是未掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和掺锰样品在电压范围为 3.0~4.8 V 和扫速为 0.2 mV/s 时的首次循环伏安曲线. 图 7(a) 显示, 掺杂和未掺杂锰样品的首次充电过程均出现了 4 个峰, 放电过程出现了 3 个峰. 充电时, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 脱出 1 个 Li^+ 后, 一个 +3 价 V 氧化为 +4 价, 在 3.68 V 左右产生 2 个峰, 这是样品放出 Li^+ 后因结构重排致使峰分裂生成的; 当 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 又脱出 1 个 Li^+ 后, 另一个 +3 价 V 也被氧化为 +4 价, 并在 4.12 V 处出现第 3 个峰; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 再脱出 1 个 Li^+ 后, V 从 +4 价氧化为 +5 价后于 4.59 V 处形成第 4 个峰. 样品的 3 个还原峰分别位于 3.88、3.60 和 3.54 V 处, 而后两个还原峰分离不是很明显, 可能是扫描速度过快导致的. 相比磷酸钒锂, 掺锰磷酸钒锂的氧化峰强度较小并与还原峰的距离较近, 但其氧化还原峰形状十分相似、对称性较好, 说明掺锰正极材料在 3.0~4.8 V 范围内有良好的锂脱-嵌可逆性. 图 7(b) 为 $\text{Li}_3\text{V}_{1.96}\text{Mn}_{0.06}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的第一和第二次循环伏安曲线. 由图 7(b) 可知, 两次扫描所得的 C-V 曲线的氧化峰和还原峰比较吻合, 这说明该种材料具有

图 7 (a) $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_{1.92}\text{Mn}_{0.12}(\text{PO}_4)_3$ 的循环伏安曲线, (b) $\text{Li}_3\text{V}_{1.96}\text{Mn}_{0.06}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的第一和第二次循环伏安曲线Fig. 7 (a) Cyclic voltammetry curves of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{V}_{1.92}\text{Mn}_{0.12}(\text{PO}_4)_3$, (b) 1st and 2nd cyclic voltammetry curves of $\text{Li}_3\text{V}_{1.96}\text{Mn}_{0.06}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

良好的稳定性, 相比第一次扫描所得循环伏安曲线, 第二次扫描所得循环伏安曲线的相应的氧化峰和还原峰的距离较为接近, 可见掺适量锰的磷酸钒锂在循环过程中具有较好的可逆性, 锰掺杂磷酸钒锂的 Li 离子的详细脱-嵌机理正在深入研究中.

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法合成了颗粒直径小于 150 nm 的 $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) 复合正极材料, 样品颗粒呈现细小类球形, 均有尖锐的衍射峰, 均能指标化为单斜晶系 P21/n 空间群.

2) 在 0.1C 和 3.0~4.8 V 电压范围内, 适量锰的掺杂有利于提高放电效率, 其中当 $x=0.09$ 时掺 Mn 样品的充放电效率达 92.69%.

3) 掺 Mn 样品的比容量的衰减值小于未掺杂样品, 在不同倍率下 100 次后的放电容量都略有降低, 但变化不大, 说明掺锰样品具有良好的放电容量保

持能力. 其中 $\text{Li}_3\text{V}_{1.94}\text{Mn}_{0.09}(\text{PO}_4)_3$ 样品 100 次循环后, 其放电比容量仍然是首次放电容量的 77.4%.

4) 蔗糖辅助溶胶-凝胶法合成的 $\text{Li}_3\text{V}_{2-2x/3}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合正极材料在 3.0~4.8 V 和 0.2 mV/s 扫速时具有良好的锂脱-嵌可逆性.

参考文献:

- [1] 刘素琴, 李世彩, 唐联兴, 等(LIU Su-Qing, *et al.*). $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的溶胶-凝胶法合成及其性能研究. 无机化学学报(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2006, **22**(4): 645–650.
- [2] Zhai J, ZHAO M S, Wang D D. Effect of Mn-doping on performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium ion batteries. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, **21**(3): 523–528.
- [3] Xia Y, Zhang W K, Huang H, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of Nb-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials for lithium-ion batteries. *Mater. Sci. Eng. B*, 2011, **176**(8): 633–639.
- [4] Liu H D, Gao P, Fang J H, *et al.* $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{graphene}$ nanocomposites as cathode material for lithium ion batteries. *Chem. Commun.*, 2011, **47**: 9110–9112.
- [5] Yin S C, Grondy H, Strobel P, *et al.* Electrochemical property: structure relationships in monoclinic $\text{Li}_{3-y}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(34): 10402–10411.
- [6] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **415**(15): 359–367.
- [7] Kuo H T, Bagkar N C, Liu R S, *et al.* Structure Transformation of LiVOPO_4 to $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with enhanced capacity. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**(36): 11250–11257.
- [8] Huang H, Faulkner T, Barker J, *et al.* Lithium metal phosphate, power and automotive application. *J. Power Sources*, 2009, **189**(1): 748–751.
- [9] Rui X H, Ding N, Liu J, *et al.* Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material. *Electrochim. Acta*, 2010, **55**(7): 2384–2390.
- [10] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries. *Nature*, 2008, **451**(7): 652–657.
- [11] Davis L J M, Heinmaa I, Groward G R. Study of lithium dynamics in monoclinic $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ using LiVT and 2D exchange MAS NMR spectroscopy. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(3): 769–775.
- [12] Qiao Y Q, Tu J P, Mai Y J, *et al.* Enhanced electrochemical performances of multi-walled carbon nanotubes modified $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(25): 7181–7185.
- [13] 唐安平, 王先友, 伍文, 等. 不同碳源对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料性能的影响. 中国有色金属学报, 2008, **18**(12): 2218–2223.
- [14] 钟胜奎, 尹周澜, 刘洁群, 等(ZHONG Sheng-Kui, *et al.*). 低温碳热还原法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其电化学性能. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2008, **37**(9): 1652–1655.
- [15] YU Feng, ZHANG Jing-Jie, YANG Yan-Feng, *et al.* Synthesis and performance of cathode material $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ by spray drying and carbothermal method (SDATM). *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(2): 349–352.
- [16] Zhong S K, Liu L T, Jiang J Q, *et al.* Preparation and electrochemical properties of Y-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium batteries. *J. Rare Earths*, 2009, **27**(1): 134–137.
- [17] Marcella B, Stefania F, Doretta C, *et al.* Mn influence on the electrochemical behaviour of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material. *Electrochim. Acta*, 2011, **56**(6): 2648–2655.
- [18] 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. Power Sources*, 2006, **162**(2): 1357–1362.
- [19] 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. *Electrochim. Acta*, 2010, **55**(5): 1575–1581.
- [20] Chen Y H, Zhao Y M, An X M, *et al.* Preparation and electrochemical performance studies on Cr-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**(24): 5844–5850.
- [21] 钟胜奎, 尹周澜, 王志兴, 等(ZHONG Shen-Kui, *et al.*). 低温固相反应合成正极材料及其性能. 无机化学学报(Chinese Journal of inorganic Chemistry), 2006, **22**(10): 1843–1846.
- [22] Fu P, Zhao Y M, Dong Y Z, *et al.* Synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with high performance by optimized solid-state synthesis routine. *J. Power Sources*, 2006, **162**(1): 651–657.
- [23] Zhou X H, Liu Y M, Guo Y L. Effect of reduction agent on the performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ positive material by one-step solid-state reaction. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**(8): 2253–2258.
- [24] 姜霖琳, 田彦文, 刘丽英. 碳热还原法制备锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的研究. 材料与冶金学报, 2006, **5**(2): 115–118.
- [25] 任慢慢, 李宇展, 周震, 等. 微波法合成正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. 电池, 2006, **31**(6): 13–14.
- [26] Liu L Y, Jiang L L, Wu H Q, *et al.* One-Step synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for Li-ion battery by microwave irradiation. *Rare Metal Mat. Eng.*, 2010, **39**(suppl.1): 364–368.
- [27] Sun C W, Rajasekhara S, Dong Y Z, *et al.* Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -based composites for lithium-ion batteries. *Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**(9): 3772–3776.
- [28] Yang G, Ji H M, Liu H D, *et al.* Crystal structure and electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ synthesized by optimized microwave solid-state synthesis route. *Electrochim. Acta*, 2010, **55**(11): 3669–3680.
- [29] 师秀萍, 唐致远, 刘东. Sol-gel 法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其性能研究. 电池工业, 2010, **15**(2): 103–107.
- [30] 翟静, 赵敏寿, 沙鸥, 等(ZHAI Jing, *et al.*). 锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的研究进展. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2010, **39**(7): 1310–1315.