

# 非平衡态钒酸锂锂电正极材料的构筑及应用

## 1 背景及意义

锂离子电池因其较高的能量密度，较好的循环性能和较强的荷电保持能力而被广泛应用于便携式电子器件中，同时也被认为是混合动力汽车和电动汽车的首选电源。尽管如此，其电化学性能仍不能完全满足当前高能量密度和大功率的要求，这主要是因为已商品化和即将进入开发性研究的正极材料大多是仅能脱/嵌 1 个锂离子的嵌锂过渡金属氧化物，这些材料存在致命的本征缺陷——较低的比容量。钒酸锂 ( $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$ ) 由于可以嵌入多个锂离子，具有较高的理论和实际比容量，因而逐渐受到各国材料电化学和能源领域研究者的关注，然而，其较差的循环性能和倍率性能成为发展的障碍，主要问题是  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$  在锂离子嵌脱过程中结构不稳定且导电性能差造成的。为从根本上解决这一问题，提高钒酸锂作为正极材料的综合电化学性能，本项目构建了基于非平衡态  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$  的正极材料体系，并利用了纳米、缺陷、无序和非晶的结构来抑制电化学反应过程中的不可逆相变，提高了材料本体的电子导电性和锂离子扩散系数，从而得到了容量性能和倍率性能均较高的  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$  的正极材料。

## 2 技术创新

到目前为止，我们已经掌握了非平衡态  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$  基正极材料制备和研究的多种方法和技术。实验表明，该类正极材料的充、放电稳定性和倍率性能不仅与非平衡态的种类有关，还与不同非平衡态之间的结合及位置有较大关系。我们通过结构设计，利用合理的制备方法，制备出或具有开阔结构(如无序、准晶、介晶结构)，或在纳米晶或非晶材料外包覆很薄一层含有缺陷的无序层，能够有效增加锂离子的嵌入/脱嵌容量，提高锂离子/电子的传输速率，增强材料的结构稳定性，从而实现锂电池正极材料的大容量、高倍率和高稳定性能。图 1 是我们采用水热化学合成及后处理技术制备非平衡态  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$  基正极材料的方法之一，即通过控制亚临界水热反应的溶液浓度和反应温度，制备前驱体凝胶，然后通过冷冻干燥的方法使其干燥后仍保持凝胶中的形貌，再通过低温热处理的方法得到含有大量氧空位的 Mo 掺杂  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$  纳米棒组装纳米纸。该纳米纸既具有开阔的结构可容纳较多的锂离子，又具有稳定的结构和良好的离子/电子导电性能，因此表现出很好的容量、循环和倍率性能，显示出其优越性。该研究的部分工作已在 **Journal of Materials Chemistry A** 上发表。

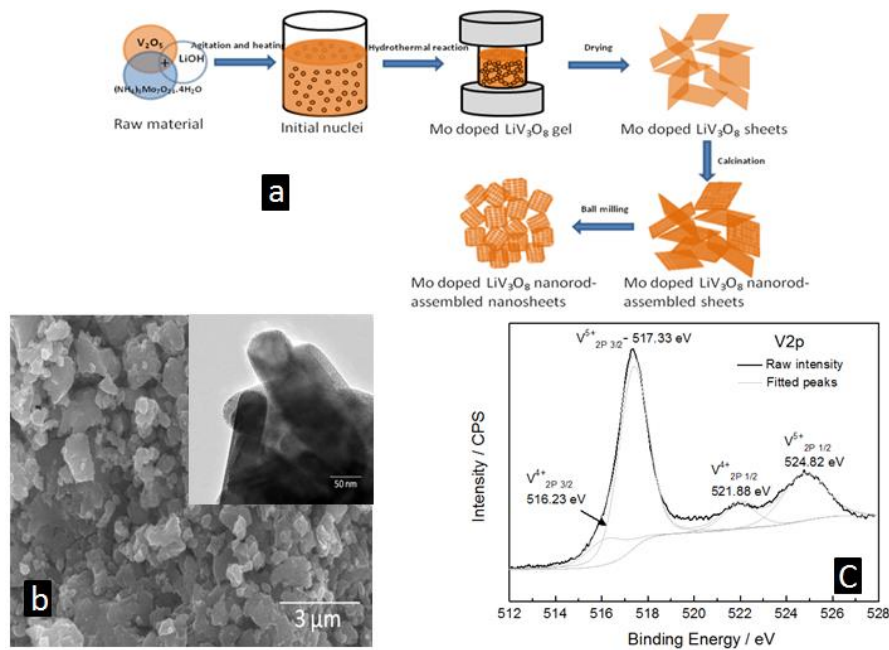


图 1 Mo 掺杂  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  纳米棒组装纳米纸的合成过程示意图(a), SEM(b), TEM(b 内插图)及 V 2p 的 XPS 谱图 (c) (J. Mater. Chem. A, 2015, 3: 3547-3558)

图 2 是采用缺氧水热化学合成及惰性气氛热处理的方法制备的欠氧  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  纳米纸与普通  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  纳米纸的放电性能比较图。可以看出在相同的电流密度下,  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  中引入 15% 的  $\text{V}^{4+}$  和氧空位后其放电容量显著增加且电流密度越大, 容量增加越多: 当电流密度为  $2\text{A/g}$  时, 欠氧  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的放电容量是普通  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的 2.42 倍; 而当电流密度增加到  $4\text{A/g}$  时, 欠氧  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的放电容量增加到普通  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  的 14.78 倍。经分析认为如此之好的倍率性能是由于引入  $\text{V}^{4+}$  和氧空位后, 提高了材料的电子/离子导电性, 加速了充放电过程中相变的进程, 减缓了相变应力, 因而导致了极好的电化学可逆性, 保证了锂离子快速而可逆地嵌入和脱出。该研究成果已在 **ACS Applied Materials & Interfaces** 上发表, 并得到了国内、外同行的一致认可。

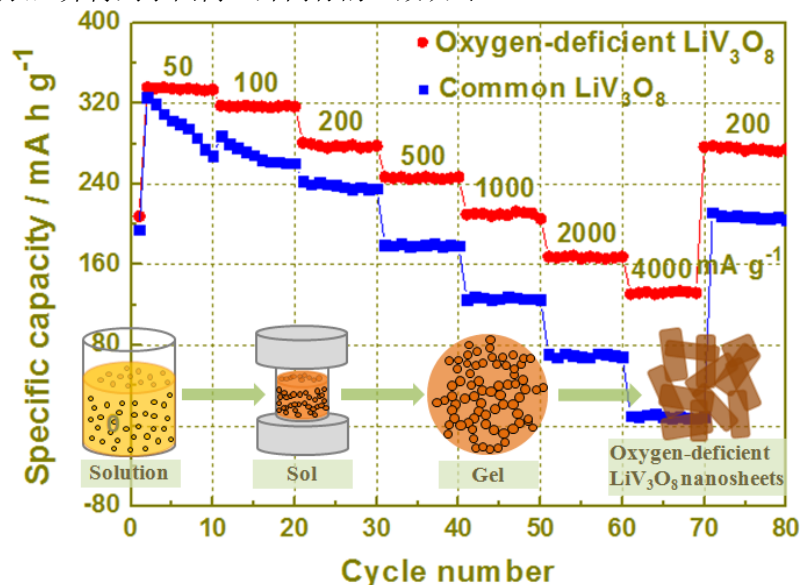


图 2 欠氧  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  与普通  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  在不同电流密度下循环的倍率性能比较 (ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9: 2875-2882)

图 3 为通过燃烧还原的方法制备的体相中含有  $\text{V}^{4+}$  和氧空位的  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  材料的循环性能曲线图。可以看出在  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  体相中进一步将  $\text{V}^{4+}$  提高到 16% 后的材料具有更高的

倍率性能和循环稳定性，在  $5\text{A g}^{-1}$  的大电流密度下，循环 300 圈仍能保持初始容量的 93%（是未引入  $\text{V}^{4+}$  和氧空位  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  材料的 12 倍），比在  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  表面引入氧空位具有更好的储锂性能。分析其原因认为是体相中含有更多的  $\text{V}^{4+}$  和氧空位进一步促进和提高了  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的赝电容储锂占比的缘故。该研究成果已在 **Nano Research** 上发表，并得到了国、内外专家的肯定。

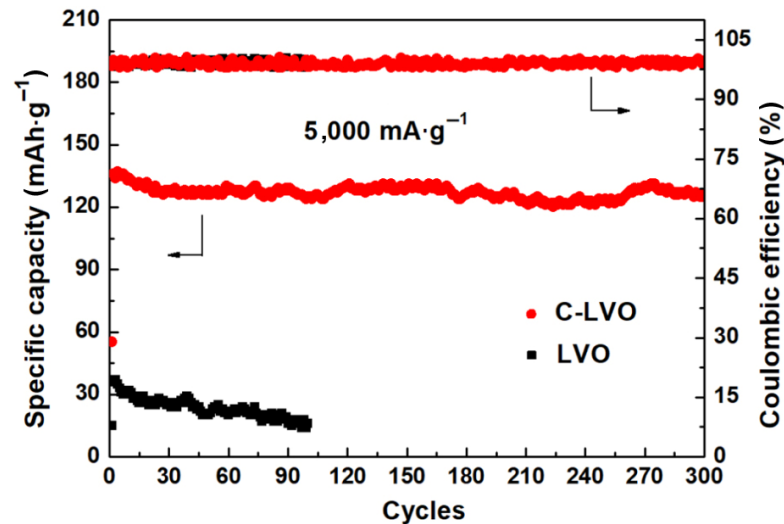


图 3 体相含有氧空位的  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  与普通  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  在  $5\text{A g}^{-1}$  的大电流密度下循环性能的比较 (Nano Research, 2021, 14: 814-822)

### 3 推广应用

#### 基于该技术的发明专利

专利名称	公开号
一种大比表面积镍掺杂钒酸锂纳米棒及其制备方法和应用	CN112047390A

### 4 联系方式

联系人：宋焕巧副研究员

联系电话：13522880150

邮箱：songhuanqiao@bipt.edu.cn