

十二烷基苯磺酸钠辅助合成 Na^+ 掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 及其电化学性能

陈静娟 赵佳宁 李 杨 刘德钱 何承东

(安庆师范大学化学化工学院, 安庆 246133)

摘 要 针对磷酸钒锂电导率低的问题,以硝酸锂、偏钒酸铵、磷酸二氢铵为原料,葡萄糖为络合剂和碳源,采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 粉末,并借助少量表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为钠源对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 进行 Na^+ 掺杂改性。结果表明:适量的十二烷基苯磺酸钠作钠源掺杂,使 $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_3$ 颗粒更好地分散在残留碳的网络结构中,显著提高了材料的倍率性能,100C 时放电容量仍有 52.5mAh/g,60C 倍率下循环 400 次容量仍高达 97.9mAh/g;循环伏安测试和交流阻抗测试的结果说明,适量的 Na^+ 掺杂能够提高 Li^+ 扩散系数,SDBS 的分散作用提高材料的离子电导率,从而导致 $\text{Li}_{2.97}\text{Na}_{0.03}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 优异的电化学性能。

关键词 锂离子电池,正极材料,磷酸钒锂,碳表面包覆, Na^+ 掺杂,十二烷基苯磺酸钠

中图分类号 TQ152

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2026)07-0153-08

DOI:10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2026.07.036

Sodium dodecylbenzene sulfonate-assisted synthesis of Na^+ -doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ and its electrochemical performance

Chen Jingjuan Zhao Jianing Li Yang Liu Deqian He Chengdong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246133)

Abstract To address the issue of low conductivity in lithium vanadium phosphate, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ powder was synthesized via a sol-gel method using lithium nitrate, ammonium metavanadate, and ammonium dihydrogen phosphate as raw materials, with glucose serving as both a complexing agent and carbon source. A small amount of surfactant sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) was employed as a sodium source for Na^+ doping modification of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. The results demonstrated that appropriate doping with SDBS as the sodium source enabled better dispersion of $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_3$ particles within the residual carbon network, significantly enhancing the material's rate performance. The discharge capacity remained 52.5mAh/g even at 100C. After 400 cycles at 60C, the capacity retention still reached as high as 97.9mAh/g. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy tests revealed that appropriate Na^+ doping increased the Li^+ diffusion coefficient, while the dispersive effect of SDBS improved ionic conductivity, collectively contributing to the superior electrochemical performance of $\text{Li}_{2.97}\text{Na}_{0.03}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$.

Key words lithium-ion battery, cathode material, lithium vanadium phosphate, carbon surface coating, Na^+ doping, sodium dodecylbenzene sulfonate

锂离子电池因其循环寿命长、使用安全、能高倍率快速充放电、耐高温、容量高、无记忆效应、体积小、质量轻和对环境友好等优点,被公认为是世界最为先进的能量储存系统之一^[1-2],其广泛使用反过来推动了锂离子电池新材料新技术的研究发展^[3-6]。与 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 相比, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 更具有结构稳定、电压高、热稳定性好、安全且理论

比容量高(197mAh/g)等独特优势^[7-10]。但是,单斜晶系 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 存在电子导电率低和 Li^+ 扩散系数小等缺点,这些不足很大程度上限制了磷酸钒锂的大规模应用^[11-13]。为优化材料的电化学性能,目前主要以碳包覆和金属离子掺杂的方式来提高其电子电导率^[14-17]。

在掺杂金属离子的研究中,用于掺杂 Li_3V_2

收稿日期:2025-08-07;修回日期:2025-11-06

基金项目:安徽省自然科学基金项目(1608085QE97)

作者简介:陈静娟(1984-),女,博士,副教授,主要从事锂/钠离子电池正极材料开发和应用研究工作,E-mail:chenjingjuan@aqnu.edu.cn。

(PO_4)₃ 材料的金属离子主要有 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Ge^{4+} 等几种,并得到了较深入的研究^[18-22]。Shi 等^[23]经过第一性原理分子动力学计算证明少量离子掺杂能够提高电导率,但同时也会阻碍 Li^+ 的一维扩散通道,导致电化学性能变差^[24]。计算表明, Na^+ 掺杂 LiFePO_4 具有更大的锂离子运输通道,提高其电子导电性^[25]。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料与 LiFePO_4 正极材料都有电导率低等相似的缺陷,关于 Na^+ 掺杂提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料电导率的工作鲜有报道。Li 等^[26]利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为表面活性剂使本不溶于水的高分子碳源聚四氟乙烯(PVDF)分散到了溶液中,并采用溶胶-凝胶法合成了具有良好倍率性能和循环性能的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 。

本研究利用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为表面活性剂和钠源,探究 Na^+ 掺杂对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 形貌结构及电化学性能的影响,并对比 Na_2CO_3 作为掺杂钠源,考察 SDBS 作为表面活性剂的作用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酸锂、磷酸二氢铵、偏钒酸铵、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、碳酸钠、蔗糖,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;*N*-甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯),上海化学试剂公司。

X 射线衍射仪(XRD, D/Max-2500V-PC 型),日本 Rigaku 公司;场发射扫描电镜(SEM, SU8020 型)、场发射透射电镜(TEM, JEM-2100F 型),日本 Hitachi 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCAL-AB250 型)、热重分析仪(TG, Q5000IR 型),美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 实验过程

通过溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x=0, 0.01, 0.03$ 和 0.06):首先,将 NH_4VO_3 和化学计量比的 SDBS 加入 60°C 去离子水中搅拌直至形成黄色溶液,然后加入化学计量比的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、5%过量 $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 2 倍于 NH_4VO_3 的量的柠檬酸,在 60°C 水浴中持续搅拌得到绿色溶胶,在 80°C 搅拌蒸干后,在 5% H_2/Ar 气氛下 350°C 预烧 5h 以除去 NH_3 、 H_2O 和有机化合物分解出来的易挥发成分。冷却至室温并研磨后,产物在 5% H_2/Ar 气氛下 750°C 煅烧 10h 得到黑色 $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料($x=0, 0.01, 0.03, 0.06$),分别记作 LVP、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS、LVP

$\text{Na}_{0.03}$ SDBS 和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS。

作为对比,以 Na_2CO_3 代替 SDBS 作为钠源,制备 $\text{Li}_{2.97}\text{Na}_{0.03}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$,实验过程与上述步骤相同,记作 LVP $\text{Na}_{0.03}$ Na_2CO_3 。

1.3 测试与表征

使用 XRD 对样品的晶体结构进行分析,靶材 Cu,扫描范围 $10\sim 60^\circ$;使用 SEM 和 TEM 对样品的微观形貌结构进行分析,TEM 测试的工作电压 200kV;使用 XPS 对样品的元素组成和键价态进行定性分析,单独的铝靶 $\text{Al K}\alpha$ $h\nu=1486.6\text{eV}$ 。

以质量比 75:15:10(正极材料:导电炭黑:聚四氟乙烯 PVDF)的比例将成品粉末混合,添加适量 NMP 调制成适当黏度的浆料并在研钵中研磨均匀,得到具有一定流动性的浆料。将该浆料均匀地涂覆在清洗干净的铝箔上,并在 120°C 的恒温烘箱中放置 4~5h,使 NMP 完全挥发。采用锂离子电池极片辊压机压实后,用电池冲片机冲片得到直径 14mm 的电极片,每片电极片活性物质质量约 3~4mg。然后放在 70°C 的真空烘箱中干燥 2~3h 待用。随后将电极片快速转移到手套箱中,在氩气保护的手套箱中组装成纽扣半电池(CR2032 型),电池结构为正极材料 $\parallel \text{LiPF}_6(1:1(\text{质量比})\text{EC:DEC}) \parallel \text{Li}$,其中 EC 为碳酸乙烯酯,DEC 为碳酸二甲酯。将 CR2032 型半电池置于新威电池测试仪上进行循环测试。利用电化学工作站(CHI-604D 型,上海辰华仪器有限公司)测试材料的循环伏安(CV)曲线,电压范围为 3.0~4.3V,扫描速率范围为 0.05~0.50mV/s。利用电化学工作站做交流阻抗(EIS)测试,电池状态为剩余电量 SOC=50%,扫描频率范围为 1MHz~0.01Hz,扰动电压为 10mV。

2 结果与讨论

2.1 LVP Na_x -SDBS($x=0, 0.01, 0.03, 0.06$)的结构表征分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 LVP、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS 和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS 的 XRD 谱图。由图可见,四者的衍射峰均可以指标化为纯相单斜晶型 LVP(JCPDS 卡片号为 47-0107),说明合成了 LVP 晶体,并且残留少量碳和掺杂少量 Na^+ 没有对 LVP 的晶体结构产生影响。没有检测到碳的衍射峰是因为它的非晶相结构和含量少。另外, Na^+ 掺杂的样品结晶性也很好,说明少量 Na^+ 掺杂没有破坏 LVP 的结构。

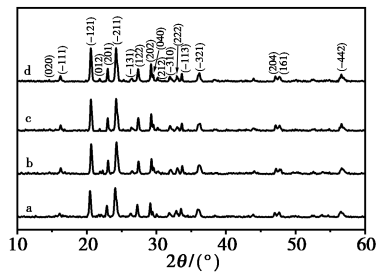


图 1 LVP(a)、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS(b)、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS(c)和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS(d)的 XRD 谱图

表 1 为 Rietveld 精修的 LVP、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS 和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS 的晶格参数。由表 1 可见,由于 Na^+ 离子半径($r=0.097\text{nm}$)比 Li^+ 离子半径($r=0.068\text{nm}$)大, Na^+ 掺杂使 LVP 材料晶格参数中 α 、 β 及晶格体积增大。较大的晶格体积为充放电过程中 Li^+ 嵌入和脱出提供了更大的通道,有利于 Li^+ 的扩散,可能提高 LVP 复合材料的嵌脱锂性能。在空气气氛下 TG 测试四者的碳含量为 3.6%。

表 1 Rietveld 精修的 LVP、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS 和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS 的晶格参数

样品	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/^\circ$	晶胞体积/ nm^3
LVP	0.8554	1.2067	0.8670	91.5	894.7
LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS	0.8627	1.2075	0.8608	89.8	896.7
LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS	0.8649	1.2081	0.8618	89.9	900.0
LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS	0.8651	1.2085	0.8622	90.0	901.4

2.1.2 SEM 分析

图 2 为 LVP、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS 和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS 的 SEM 图。由图可见,LVP 中从纳米级到微米级的颗粒紧密地堆积在一

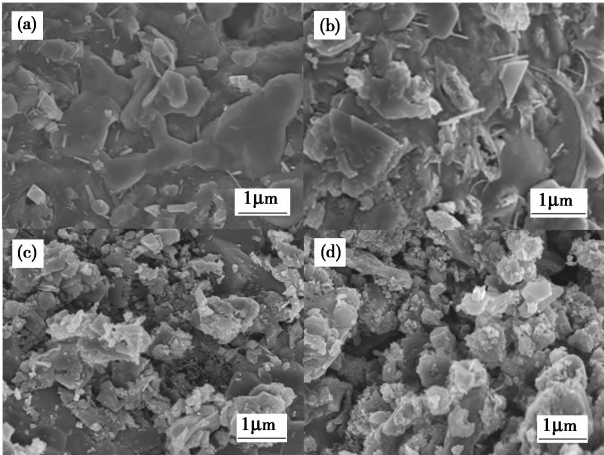


图 2 LVP(a)、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS(b)、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS(c)和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS(d)的 SEM 图

起;随着表面活性剂 SDBS 的增加,三者的颗粒变得更小且分散性更好,从而为活性材料与电解液的接触提供通道并缩短充放电过程中的 Li^+ 传输路径。

2.1.3 TEM 分析

图 3 为 LVP、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS 和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS 的 TEM 图。如图所示,图中相对较暗的区域为四者颗粒,亮灰色区域对应于残留碳的网络结构。LVP 中 LVP/C 颗粒团聚在一起,而残留的碳堆积在一起。随着作为钠源的 SDBS 加入,LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS 中 $\text{Li}_{2.99}\text{Na}_{0.01}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 颗粒和残留碳互相分散,因而残留的碳能够形成理想的导电网状以增强导电性;随着 SDBS 的量增加,LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS 和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS 的颗粒更均一,且更均匀地分散在碳的网状结构中,这样更有利于提高材料的电化学性能。与此同时,高清 TEM (HRTEM)图显示,四者的晶格间距为 0.38nm,对应于单斜 LVP 的(113)晶面,颗粒均被 10nm 左右的碳层包覆,以保护其不与电解液发生副反应。包覆碳层的存在能够抑制 LVP 颗粒的生长,同时提高其电子导电性,从而显著提高材料作为锂离子电池正极材料的电化学性能^[14-15]。

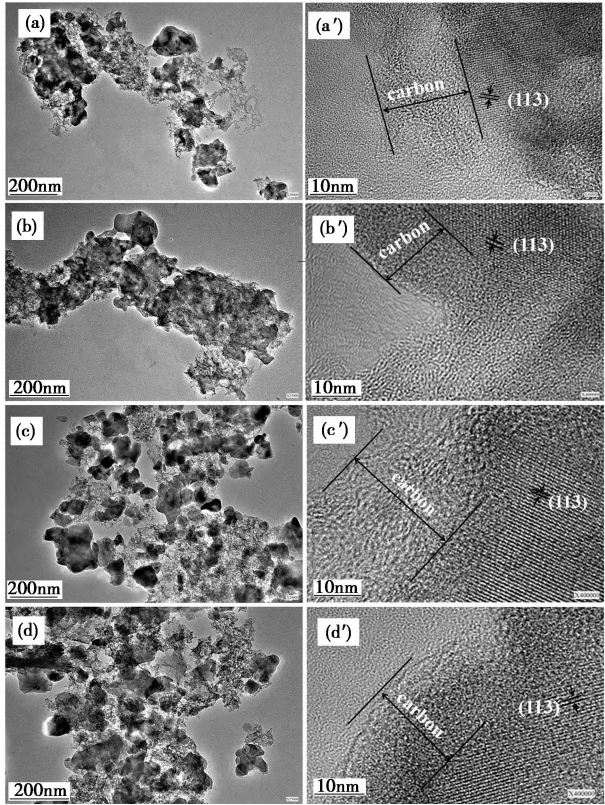


图 3 LVP(a)、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS(b)、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS(c)和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS(d)的 TEM 图
(a'—d'为 HRTEM 图)

2.1.4 XPS 分析

为了研究制备产物中 Na 元素的价态,对 LVP、LVP Na_{0.01} SDBS、LVP Na_{0.03} SDBS 和 LVP Na_{0.06} SDBS 进行 XPS 测试,结果见图 4。由图 4(a)可见,LVP 中没有出现 Na⁺ 的结合能峰,随着 SDBS 作为钠源的加入,Na 1s 峰逐渐增强,说明 Na⁺ 掺杂进入 Li_{3-x}Na_xV₂(PO₄)₃/C 复合材料体系。如图 4(b)所示,531.0eV、524.7eV 和 517.4eV 处的结合能峰分别对应于 V 元素的 V 1s 峰、2p_{1/2} 峰和 2p_{3/2} 峰,并且随着 Na⁺ 掺杂量的增加,V 的结合能峰向低结合能方向偏移,这是因为 Na 的电负性比锂弱。因此,少量 Na⁺ 掺杂嵌入到 LVP 的晶格中并且没有占据 V 位。

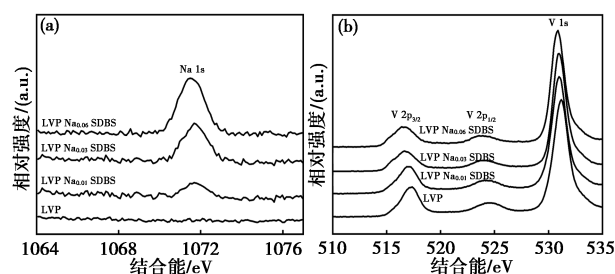


图 4 LVP、LVP Na_{0.01} SDBS、LVP Na_{0.03} SDBS 和 LVP Na_{0.06} SDBS 的 XPS 谱图
[(a) 钠元素;(b) 钒元素]

2.2 电化学性能分析

2.2.1 循环性能分析

LVP、LVP Na_{0.01} SDBS、LVP Na_{0.03} SDBS 和 LVP Na_{0.06} SDBS 组装的电池在 3.0~4.3V 电化学窗口以 0.5C 倍率的首次充放电曲线见图 5。由图可见,在充电过程中四者均在 3.6V、3.7V 和 4.1V 出现 3 个充电平台,在放电过程中分别在 3.5V、3.6V 和 4.0V 出现放电平台,对应于 Li_xV₂(PO₄)₃ ($x=3.0, 2.5, 2.0, 1.0$) 的相变过程。在充电过程中,第一个 Li⁺ 的脱嵌分 3.6V 和 3.7V 两步,由于 Li_{2.5}V₂(PO₄)₃ 有序相的存在,接下来第二个 Li⁺ 在 4.1V 平台脱嵌形成 LiV₂(PO₄)₃,这 3 个充电对应两个 Li⁺ 的脱出和 V^{3+/4+} 氧化还原电对。Na⁺ 掺杂没有对 LVP 首次充放电曲线有显著影响,没有观察到明显的电压平台的变化。LVP、LVP Na_{0.01} SDBS、LVP Na_{0.03} SDBS 和 LVP Na_{0.06} SDBS 的首次放电容量分别为 128.4mAh/g、127.3mAh/g、126.0mAh/g 和 122.9mAh/g,对应首次库仑效率分别为 91.58%、94.85%、95.10% 和 95.75%;首次放电容量的微弱差别说明 Na⁺ 掺杂没有堵塞 Li⁺ 脱出/嵌入的通道,首圈库仑效率的增大是由于 Na⁺ 掺杂了提高了材料的电子电导率。

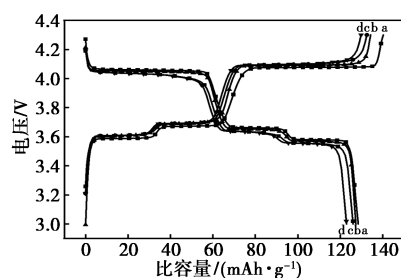


图 5 LVP(a)、LVP Na_{0.01} SDBS(b)、LVP Na_{0.03} SDBS(c) 和 LVP Na_{0.06} SDBS(d) 组装的电池在 3.0~4.3V 电化学窗口以 0.5C 倍率的首次充放电曲线图

四者组装的电池在 3.0~4.3V 电化学窗口以 0.5C 倍率充放电的循环性能曲线见图 6。由图可见,在 100 次循环中各个样品均无明显容量衰减,主要归因于材料的结晶稳定性和碳包覆。

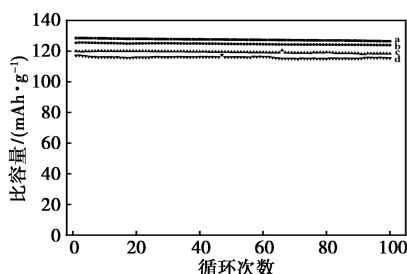


图 6 LVP(a)、LVP Na_{0.01} SDBS(b)、LVP Na_{0.03} SDBS(c) 和 LVP Na_{0.06} SDBS(d) 组装的电池的循环性能曲线图

2.2.2 倍率性能分析

倍率性能是正极材料应用于电动汽车和混合动力电动汽车的一个重要的电化学性能参数。图 7 为 LVP、LVP Na_{0.01} SDBS、LVP Na_{0.03} SDBS 和 LVP Na_{0.06} SDBS 组装的电池在 3.0~4.3V 电化学窗口的倍率性能测试结果图。由图可见,随着放电倍率从 0.5C 增大到 5C,容量衰减不明显;但在 20C、60C 和 100C 这样的大倍率放电时,容量衰减至 106.4mAh/g、27.6mAh/g 和 4.2mAh/g,在相应倍率下,LVP Na_{0.03} SDBS 的放电容量分别为 122.8mAh/g、101.7mAh/g 和 52.5mAh/g,倍率性能得到显著改善。其优越的倍率性能主要归因于 Na⁺ 的支柱作用为 Li⁺ 的嵌入/脱出提供更大的空间、残留碳包覆和 SDBS 的分散作用。另外,LVP Na_{0.06} SDBS 的倍率性能比 LVP Na_{0.03} SDBS 差,主要原因可能是高倍率下过多的 Na⁺ 掺杂阻碍了 Li⁺ 的扩散,因而 Li⁺ 没有足够的时间从材料表面扩散到电解液。LVP Na_{0.03} SDBS 的倍率性能最佳。所以 Na⁺ 掺杂对 Li₃V₂(PO₄)₃ 电化学性能的提高主要归因于电子电导率和 Na⁺ 的支柱效应。目前为止,

适量的 Na^+ 掺杂在 Li^+ 位上能够提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料的电子电导率和倍率性能。

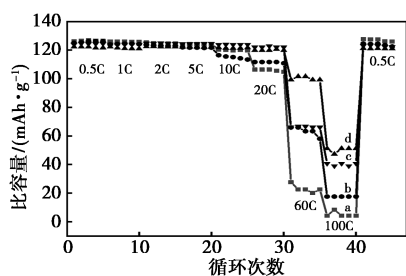


图7 LVP(a)、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS(b)、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS(c)和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS(d)组装的电池在 3.0~4.3V 电化学窗口的倍率性能测试结果图

为了说明 SDBS 作为表面活性剂的作用,利用 Na_2CO_3 作为钠源制备 $\text{Li}_{2.97}\text{Na}_{0.03}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$,并对比在 3.0~4.3V 电化学窗口的倍率性能,如图 8 所示。由图可见,从 0.5C 到 10C, LVP、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS 和 LVP $\text{Na}_{0.03}$ Na_2CO_3 的放电比容量衰减都不明显,而当放电倍率增大时, LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS 和 LVP $\text{Na}_{0.03}$ Na_2CO_3 在 60C 的放电比容量分别为 101.7mAh/g 和 53.3mAh/g,在 100C 时分别为 52.5mAh/g 和 11.8mAh/g。因此,以 SDBS 为钠源制备 $\text{Li}_{2.97}\text{Na}_{0.03}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 具有优异的电化学性能不仅仅是因为 Na^+ 掺杂, SDBS 的分散作用也不可或缺。

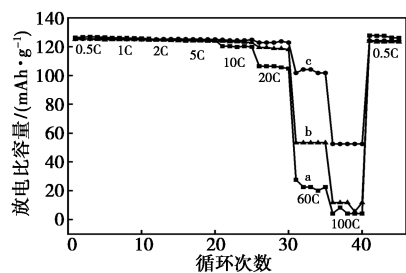


图8 LVP(a)、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS(b)和 LVP $\text{Na}_{0.03}$ Na_2CO_3 (c)的倍率性能图

2.2.3 高倍率长循环性能分析

以 60C 倍率循环测试 LVP、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS 组装电池的高倍率循环性能,结果见图 9。如图所

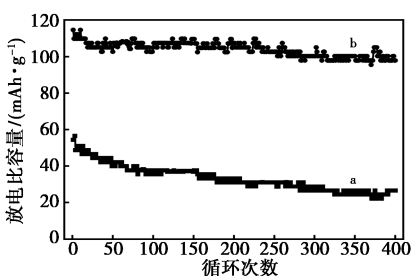


图9 LVP(a)和 LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS(b)组装电池的 60C 放电倍率性能图

示,经过 400 次循环后, LVP 和 LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS 的放电比容量分别为 26.6mAh/g 和 97.9mAh/g,主要归因于 SDBS 的分散性能。

2.2.4 循环伏安分析

为了进一步探索 LVP、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS 和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS 组装电池的优异电化学性能,进行了 CV 测试,结果见图 10,电化学窗口为 3.0~4.3V。由图可见,电流峰分别对应于 0.5、0.5 和 1 个 Li^+ 从 $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 中脱出,随着扫描速率的增大,氧化峰和还原峰分别向高电压方向和低电压方向迁移,因而电位差增大。LVP、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS 和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS 组装电池在高扫描速率下氧化还原峰重叠严重,由于极化现象和 Li^+ 的扩散跟不上扫描速率。

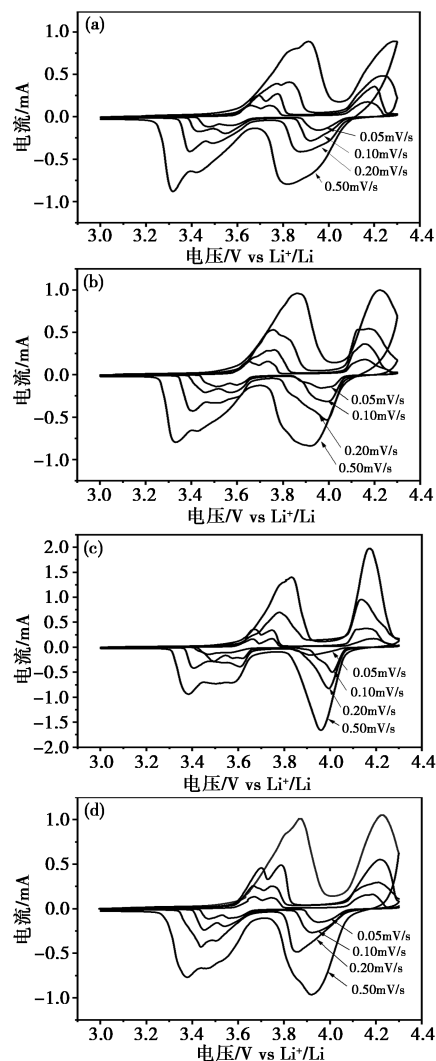


图10 LVP(a)、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS(b)、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS(c)和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS(d)组装电池在不同扫描速率下的 CV 曲线图

图 11(a) 为图 10 中 LVP、LVP Na_{0.01} SDBS、LVP Na_{0.03} SDBS 和 LVP Na_{0.06} SDBS 组装电池 4.2V 峰峰强度(I_p)与扫描速率平方根($\nu^{1/2}$)的关系图。由图可见, I_p 与 $\nu^{1/2}$ 成正比关系,说明为扩散控制过程。

Li⁺ 扩散因子可以通过式(1)计算,结果见图 11(b)。

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_{Li^+}^{1/2} C_{Li^+} \nu^{1/2} \quad (1)$$

式中, n 为嵌入/脱出反应的电子数,取 2; A 为电极的面积,1.54cm²; ν 为电压扫描速率,V/s; C_{Li^+} 为 Li⁺ 的浓度,mol/cm³,当扫描电压上限为 4.3V 时,Li₃V₂(PO₄)₃ 中 C_{Li^+} 为 3.7×10^{-3} mol/cm³, D_{Li^+} 为 Li⁺ 的扩散因子,cm²/s。

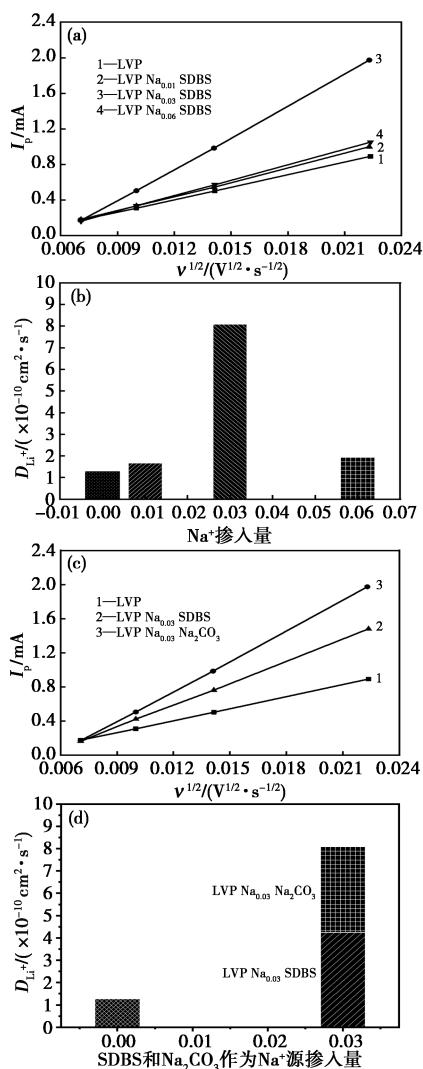


图 11 图 10 中 LVP、LVP Na_{0.01} SDBS、LVP Na_{0.03} SDBS 和 LVP Na_{0.06} SDBS 组装电池在 4.2V 处 I_p 与 $\nu^{1/2}$ 关系图(a)及四者的 Na⁺ 掺入量与 D_{Li^+} 关系图(b), LVP、LVP Na_{0.03} SDBS 和 LVP Na_{0.03} Na₂CO₃ 组装电池的 I_p 与 $\nu^{1/2}$ 的关系图(c)及三者的 Na⁺ 掺入量与 D_{Li^+} 关系图(d)

如图 11(b)所示,随着 Na⁺ 掺入量由 0 增大到 0.01 和 0.03, Li⁺ 扩散系数(D_{Li^+})由 1.268×10^{-10} cm²/s 增大到 1.663×10^{-10} cm²/s 和 8.092×10^{-10} cm²/s,这是由于 Na⁺ 的支柱作用为 Li⁺ 的嵌入/脱出提供了更大的空间;但当 Na⁺ 掺入量继续增至 0.06 时, D_{Li^+} 降至 1.937×10^{-10} cm²/s,这是因为过多的 Na⁺ 阻挡了高扫描速率下 Li⁺ 脱出。

为了说明 SDBS 的表面活性剂作用,对比了以 SDBS 和 Na₂CO₃ 为钠源制备的 Li_{2.97}Na_{0.03}V₂(PO₄)₃/C,结果见图 11(c—d)。如图所示,以 Na₂CO₃ 为钠源的 Li_{2.97}Na_{0.03}V₂(PO₄)₃/C 的 D_{Li^+} 为 4.253×10^{-10} cm²/s,仅为以 SDBS 为钠源掺杂样品对应值的一半。

2.2.5 交流阻抗性能分析

为了更好地了解 SDBS 为钠源 Na⁺ 掺杂对 Li₃V₂(PO₄)₃/C 电化学性能的影响,对 LVP Na_x-SDBS($x=0,0.01,0.03,0.06$) 组装电池进行交流阻抗测试,结果见图 12,相应参数见表 2。如图所示,所有样品的 Nyquist 曲线都相似,在高频区有一段很小的截距、在中频区有一个压低的半圆、在低频区为一条斜线,这样的 Nyquist 曲线可以通过等效电路利用 ZSimpWin 软件进行模拟,等效电路中 R_e 为电池中电解液的电阻(Ω),对应值为曲线在 Z' 轴上的截距; R_{ct} 和 CPE 分别为电极与电解液界面的电荷转移电阻(Ω)和双层电容(F),对应于曲线中压低的半圆; Z_w 为电极材料中 Li⁺ 扩散的 Warburg 阻抗($S \cdot s^{1/2}/cm^2$),对应于曲线中的斜线部分。

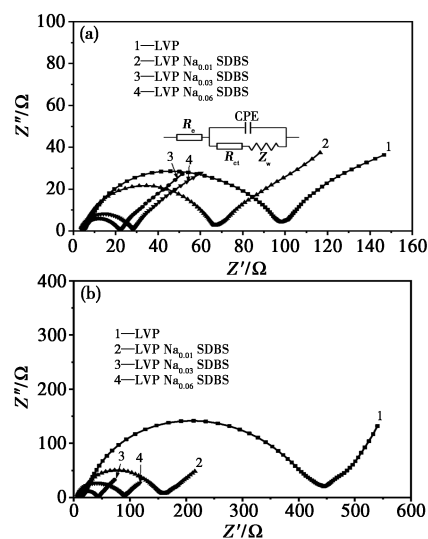


图 12 LVP、LVP Na_{0.01} SDBS、LVP Na_{0.03} SDBS 和 LVP Na_{0.06} SDBS 组装电池在 3 次循环后(a,插图为等效电路图)和 100 次循环后(b)的交流阻抗谱图

表 2 LVP、LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS、LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS 和 LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS 组装电池的等效电路模拟参数

样品	循环次数	R_e/Ω	R_{ct}/Ω	$Z_w/(S \cdot s^{1/2} \cdot \text{cm}^{-2})$
LVP	3	4.962	90.79	0.05879
LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS	3	4.570	61.05	0.05914
LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS	3	4.023	17.24	0.11330
LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS	3	3.438	23.49	0.09442
LVP	100	15.02	415.30	0.02293
LVP $\text{Na}_{0.01}$ SDBS	100	11.59	144.80	0.04715
LVP $\text{Na}_{0.03}$ SDBS	100	8.601	33.31	0.09094
LVP $\text{Na}_{0.06}$ SDBS	100	6.041	80.34	0.07247

根据表 2 可以看出,随着 Na^+ 掺入量从 0 增加到 0.01、0.03 和 0.06, R_e 的变化很小而 R_{ct} 从 90.79 Ω 显著降低到 61.05 Ω 、17.24 Ω , 但 0.06 时反而稍微增至 23.49 Ω , 这是由于过量的 Na^+ 掺杂阻挡了 Li^+ 的扩散。100 次循环后, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 R_e 从 4.961 Ω 增大到 15.02 Ω , 而 $\text{Li}_{2.97}\text{Na}_{0.03}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的对应值仅从 4.023 Ω 增到 8.601 Ω ; 与此同时, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 R_{ct} 值从 90.79 Ω 增大到 415.3 Ω , 而 $\text{Li}_{2.97}\text{Na}_{0.03}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 R_{ct} 仅从 17.24 Ω 增大到 33.31 Ω ; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 Z_w 值从 0.05879 $S \cdot s^{1/2}/\text{cm}^2$ 减少到 0.02293 $S \cdot s^{1/2}/\text{cm}^2$, 而 $\text{Li}_{2.97}\text{Na}_{0.03}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 Z_w 值仅从 0.1133 $S \cdot s^{1/2}/\text{cm}^2$ 减少到 0.09094 $S \cdot s^{1/2}/\text{cm}^2$, 这些结果都与 $\text{Li}_{2.97}\text{Na}_{0.03}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 优异的电化学性能一致, 说明以 SDBS 为钠源的 Na^+ 适量掺杂使 $\text{Li}_{2.97}\text{Na}_{0.03}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 与残留的碳更好地分散, 为 Li^+ 嵌入/脱出提供更好的通道。

3 结论

通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, 在材料合成过程中加上少量表面活性剂十二烷基苯磺酸钠作为钠源对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 进行 Na^+ 掺杂改性。结果表明: (1) 适量的十二烷基苯磺酸钠作钠源掺杂, 使 $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_3$ 颗粒更好地分散在残留碳的网络结构中, 显著提高了材料的倍率性能, 100C 时放电容量仍有 52.5 mAh/g, 60C 倍率下循环 400 次容量仍高达 97.9 mAh/g, 并且对比 Na_2CO_3 作为钠源掺杂的样品说明 SDBS 作为表面活性剂的分散作用; (2) 循环伏安测试和交流阻抗测试结果说明, 适量的 Na^+ 掺杂能够提高 Li^+ 扩散系数, SDBS 的分散作用提高了离子电导率, $\text{Li}_{2.97}\text{Na}_{0.03}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 具有优异的电化学性能。

参考文献

- [1] Tasneem O, Tasneem H, Xian X. Lithium-ion battery technologies for grid-scale renewable energy storage[J]. Next Research, 2025, 2: 100297.
- [2] Li Q, Song R, Wei Y. A review of state-of-health estimation for lithium-ion battery packs[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 118: 116078.
- [3] Gao J, Zhang Y, Lyu Y, et al. A novel ultrasonic transmission coefficient spectrums approach to detecting lithium deposition of lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2025, 636: 236555.
- [4] Costa C M, Pinto R S, Serra J, et al. Next generation sustainable lithium-ion batteries; micro and nanostructured materials and processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 509: 161337.
- [5] Natarajan S, Noda S. Advancements in direct recycling technologies for lithium-ion battery cathodes; overcoming challenges in cathode regeneration[J]. Materials Science and Engineering: R, 2025, 164: 100976.
- [6] Song Y, Yu S, Liu F, et al. Electrospun lithium-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ porous nanofibers as high-performance cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Materials Letters, 2025, 389: 138391.
- [7] Zhang X, Liu Y, Wang D, et al. Surface engineering for high voltage LiCoO_2 in halide all-solid-state lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2025, 524: 146052.
- [8] Wen Y, Shen L, Chen Y, et al. Mitigation of cation mixing of LiNiO_2 -based cathode materials by Li-doping for high-performing lithium-ion battery[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, 934: 117296.
- [9] Yu Y, Guo Y, Ning P, et al. A $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ dual-doped LiMn_2O_4 as high-performance cathode material for high-rate and long-cycle lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 110: 115309.
- [10] Lu J, Wang Y, Song F, et al. Carbon armor-layer decorated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ core-shell cathode materials derived from nitrogen doped lignin waste liquor for robust lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2022, 531: 231318.
- [11] Sun M, Han X, Chen S. Nano- $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @C particles embedded in reduced graphene oxide sheets as cathode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2018, 323: 166-171.
- [12] Liao Y, Li C, Lou X, et al. Carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ derived from metal-organic framework as cathode for lithium-ion batteries with high stability[J]. Electrochim Acta, 2018, 271: 608-616.
- [13] Dang J, Xiang F, Gu N, et al. Synthesis and electrochemical performance characterization of Ce-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 243: 33-39.
- [14] Ding M, Cheng C, Wei Q, et al. Carbon decorated Li_3V_2

