

锂离子电池正极材料磷酸钒锂的改性研究进展

徐莲花 王启昌

(安徽工业大学能源与环境学院, 马鞍山 243002)

摘 要 钠离子导体(NASICON)型单斜磷酸钒锂 $[\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]$ 作为锂离子电池正极材料近年来引起了广泛关注。然而, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 较差的固有电子电导率($2.4 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$)限制了其实际应用,因而对其进行改性研究。改性手段主要有导电层包覆、掺杂、纳米结构设计等。综述了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 磷酸钒锂的各种改性工艺的最新研究进展,并探讨了存在的问题及对未来的展望。

关键词 锂离子电池,磷酸钒锂,正极材料,改性研究

Study progress on modification of lithium vanadium phosphate as anode material for lithium ion battery

Xu Lianhua Wang Qichang

(School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002)

Abstract NASICON-type monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ has attracted much attention as anode materials for lithium secondary batteries. However, the poor intrinsic electronic conductivity ($2.4 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$) of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ has limited its application, thus the modification of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ is studied. Current main means of modification include conductive coating layer, doping, nanostructure design and so on, the latest research progresses of various modification processes of lithium vanadium phosphate were reviewed, and the existing problems and prospects for the future were discussed.

Key words Li-ion battery, lithium vanadium phosphate, anode material, modification

随着不可再生能源的日益短缺和人们环保意识的逐渐加强,以及全球变暖和生态环境恶化,使得人们为了可持续发展,对开发利用新能源的欲望越来越强烈。新能源主要有太阳能、风能、光能等清洁可持续的能源,而电池是这些能源能量储存、转换的关键。电池是一种将化学能转化为电能的装置^[1],是人类现代生活必不可少的动力源,是近年来科研人员研究的热点之一。

锂离子电池具有体积小、质量轻、循环寿命长、高能量密度、高功率密度、无记忆效应、自放电小和清洁环保等优点,是迄今为止最成功的储能器件。锂离子电池已广泛应用于手机、笔记本电脑、摄像机及便携式测量仪等小型电子设备领域,并在电动自行车和汽车领域展现出广阔的应用前景,未来也有可能在电网调峰、风能和太阳能蓄电等领域发挥重要作用。

锂离子电池性能的提高往往取决于正极材料的开发和改良研究,正极材料作为锂离子电池的主导材料,决定着锂离子电池的电化学性能、安全性能

等。由于正极材料的发展较慢,故锂离子电池的发展也受到了一定程度的限制,因此锂离子电池正极材料的开发和改性仍然是锂电行业的研究热点之一。正极材料主要有氧化钴锂(LiCoO_2)、氧化镍锂(LiNiO_2)、氧化锰锂(LiMn_2O_4)、磷酸铁锂(LiFePO_4)和磷酸钒锂 $[\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]$ 等。相比而言,单斜结构 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有很多优点,作为聚阴离子化合物,其具有高容量、高工作电压、优良的热稳定性及高安全性能等优点,成为许多科研人员研究的对象。由于我国钒矿资源丰富,因此从经济的角度来看,开发单斜结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 也非常有意义。

笔者综述了钠离子导体(NASICON)型单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的结构特性及改性工艺的最新研究进展,探讨了存在的问题及对未来的展望。

1 NASICON 型单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的结构

NASICON 型 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有两种结构:菱形和热力学更稳定的单斜两种晶系^[2],不同之处在于“笼状”单元 $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]$ 相互连接的方式^[3-4]。单

斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在结构上与菱形类似,但比菱形更加密集^[5]。其三维网状结构是由轻微变形的 VO_6 八面体和 PO_4 四面体共享氧顶点形成,它含有两个钒位点 $\text{V}(1)$ 和 $\text{V}(2)$, $\text{V}-\text{O}$ 键平均长度为 $2.003\text{\AA}$ 和 $2.006\text{\AA}$ 。锂原子在晶格间隙中占据 3 个不同的位置。与菱形结构相比,单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的 Li^+ 脱嵌性能更加优异,因此其对应的电化学性能也更加优异,受到了科研人员的广泛研究。

2 NASICON 型单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的充放电机理

单斜晶系 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 最多可以实现 3 个 Li^+ 的脱嵌,比菱形表现出更好的电化学性能。在电压范围 $3.0\sim 4.8\text{V}$ 内有 4 个电压平台分别位于 3.6 、 3.7 、 4.1 和 4.6V 处,对应 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x=3.0$, 2.5 , 2.0 , 1.0 和 0) 中一系列的相转变过程。 $\text{Li}(3)$ 是能量最高的位点,在氧化过程中第一个脱出,同时 $\text{Li}(2)$ 位点转移到与 $\text{Li}(1)$ 位点非常相似的一个四面体位点上。由于有序相 $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的存在, $\text{Li}(3)$ 的提取分为两个步骤,分别发生在 3.6 和 3.7V 处,同时得到 1 个 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 有序态,随后在 4.1V 处发生 1 个锂的脱出,对应 $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 转变为 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$,同时 V^{3+} 完全氧化为 V^{4+} 。在这一阶段,由于 $\text{Li}(1)^+-\text{V}(1)^{4+}$ 对的排斥能, $\text{Li}(1)$ 脱出。最后, $\text{Li}(2)$ 的提取发生在约 4.6V 处,对应于 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ 转变为 $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,同时 V^{4+} 完全氧化为 V^{5+} 。由于 $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的锂离子被完全清空且离子/电子导电率降低,因此该动力学过程很难完成。当截止电压降到 4.3V 时,没有固溶体行为发生。该电池显示出 3 个充电平台和相应的 3 个放电平台,与两相转变过程密切相关,即 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (约 3.6V), $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (约 3.7V), $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ (约 4.1V)。

3 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的改性研究

3.1 导电层包覆

3.1.1 碳包覆

碳包覆即在 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中分散或包覆导电碳,用无定形碳包覆 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒是提高电子导电性的最常见方式,碳包覆可以使活性材料在高倍率下得到最大化利用^[6]。在高温煅烧期间,碳碳化后包覆在材料表面形成包覆层,提高了粒子间的导电性,减轻了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒的生长和聚集。

除此之外,碳作为大分子有机物,可作为还原剂将 V^{5+} 还原为 V^{3+} ^[7]。掺杂碳最常见的方法是将碳源直接加入原料中,均匀混合后在管式炉中进行高温煅烧,得到复合材料,常见的碳源有:葡萄糖、蔗糖、柠檬酸、乙炔黑、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚乙二醇(PEG-4000)等。

Li 等^[8]使用有序的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)胶体晶粒阵列(CCA)作为模具,成功合成了三维有序大孔(孔径尺寸为 $50\sim 140\text{nm}$)碳包覆 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料。CCA 的纳米级空隙由 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体溶液填充以产生有序的有机-无机混合凝胶。三维有序大孔(3DOM) $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 纳米复合材料在 0.1C 倍率下的放电容量高达 151mAh/g ,在 5C 倍率下在电压区间 $3.0\sim 4.4\text{V}$ 下的放电容量容量高达 132mAh/g 。

Wu 等^[9]使用固相法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 @ \text{C}/\text{rGO}$ 复合材料。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒被无定形碳层(约 8nm)包覆,负载在还原氧化石墨烯(RGO)表面,促进了电荷在电极上的快速转移。在 $3.0\sim 4.8\text{V}$ 的宽电压范围内,其在 0.5C 下的初始放电容量达到 177mAh/g ,在 50 次循环后的容量保持率达到 96% ,表现出良好的循环性能。

Luo 等^[10]采用溶胶-凝胶法合成了具有纳米级无定形碳涂层层状碳包覆 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料。在高达 30C 的倍率下可以获得 121mAh/g 的初始放电容量。当以 20C 的倍率循环时,在循环 4000 次后的容量保持率高达 77% 。更重要的是, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料表现出优异的温度适应性(20°C , 60°C 条件下的初始放电容量为 130mAh/g ,在 5C , -20°C 下的初始放电容量为 106mAh/g)。

碳包覆改性方法是应用最广泛的一种改性手段,操作简单,对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学性能的提升效果尤为显著。但是研究发现,包覆碳层也存在一些缺点,第一,碳往往不能均匀的包覆在每个 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒表面;第二,过量的碳会阻碍 Li^+ 的传输,降低材料的电化学性能,因此对碳含量的控制显得至关重要。

3.1.2 其他导电层包覆

除了包覆碳层,向材料中加入金属、金属氧化物、磷酸锂涂层以及一些导电添加剂,也能大大改善材料的动力学性能。

Zhang 等^[11]采用固相沉淀法将氧化钌(RuO_2)纳米晶混入 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 表面的碳层内以提升正极材料的循环充放电性能。对比了不同含量 RuO_2

(分别为 0、1%、2%、3%, wt, 质量分数)的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的电化学性能, Ru 含量为 2% 的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品的电化学性能最优。在 0.5C 倍率下的初始放电容量为 164.1 mAh/g, 100 次循环后降至 138.6 mAh/g, 容量保持率为 84.5%。

Rui 等^[12]提出了一种简易的方法来合成附着在 RGO 片上, 嵌入在纳米多孔碳基质(NPCM)中的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 纳米晶体(LVP-NC@NPCM@rGO)。还原的石墨烯氧化物层不仅形成相互连接的导电支架以增强电荷转移, 并且也充当了异质成核位点以促进 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 纳米晶粒(5~8 nm)的生长。制得的 LVP-NC@NPCM@rGO 复合材料显示出高的比容量, 稳定的循环性能和优异的倍率能力。其在电压区间 3.0~4.8 V 内, 在电流密度分别为 197(1C)、394(2C)、591(3C)、985(5C)、1970(10C)、2955(15C)、3940(20C)和 5910(30C) mAh/g 条件下的放电容量分别为 168、164、160、154、145、136、126 和 109 mAh/g, 并且在 1000 次循环后的放电容量仍然可以达到 91 mAh/g。

综上所述, 导电层包覆(包括碳、金属氧化物、石墨烯氧化物等)改性法虽然对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 表面电子电导率的提升具有显著作用, 但不会改变 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构, 不能解决 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 固有电子电导率低的问题, 且对合成工艺的条件要求严格。因此, 确定合适的包覆碳量, 更适合的金属氧化物或其他包覆层物质, 进一步优化合成工艺成为该方向的研究重点。

3.2 离子掺杂

离子掺杂是一种改善本征电子电导率和锂离子扩散系数的有效方法, 能从本质上解决 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 固有电子电导率低的问题, 进一步提高其电子电导率和锂离子扩散速率。不仅如此, 其对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池的容量传递, 循环寿命和倍率性能产生了积极的影响^[13]。离子掺杂包括掺杂许多高价阳离子, 如锰离子(Mn^{2+})^[14]、钴离子(Co^{2+})^[15]、铁离子(Fe^{3+})^[16]和镍离子(Ni^{2+})^[17]等, 科研人员还进行了多元素掺杂^[18]和阴离子掺杂^[19]等方面的研究。

崔敏等^[20]用偏钒酸铵(NH_4VO_3)、蔗糖、磷酸二氢锂(LiH_2PO_4)、铬酸钾(K_2CrO_4)、二氧化钛(TiO_2)和六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为原料, 用球磨喷雾辅助碳热还原法分别制备了镁(Mg)、铬(Cr)、钛(Ti)掺杂的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。结果显示, Ti 离子的掺杂改变了晶体材料的粒径, 而掺杂少量的

Cr 离子对材料的形貌没有影响, 且循环性能差, 而掺杂了 Mg 离子的样品颗粒最大, 但是其容量保持率高达 93.3%, 电位差最小, 性能最优。因此, $\text{Li}_3\text{V}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ 复合正极材料具有优异的循环稳定性和倍率性能。

Liu 等^[21]以一水氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、五氧化二钒(V_2O_5)、磷酸氢胺($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、氧化锡(SnO_2)和蔗糖为原料, 通过微波固相法成功合成了锡离子掺杂的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合正极材料, 锡离子的掺杂对晶体的形貌稍有影响但未改变晶体的结构。 $\text{Li}_3\text{V}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料在 0.5C 倍率下的首次放电容量为 136 mAh/g, 并且该材料在循环 80 个周期后容量保持率依然高达 91.2%。相比于未进行掺杂的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sn}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x \leq 0.10$) 复合材料具有更好的循环性能和更高的放电容量。

离子掺杂的最大特点是从本质上解决了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 固有电子电导率低的缺点, 通过改变体相特征, 扩大 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 Li^+ 的扩散系数。但是需要解决的问题是掺杂元素的种类以及相应的反应合成机理尚未有系统的研究, 需要进一步深入探索。

3.3 纳米结构设计

近年来, 对锂离子电池正极材料进行纳米结构设计得到了广泛的研究, 相比传统正极材料具有以下特点: (1) 纳米结构设计提供了大的电极/电解液接触面积和短的 Li^+ /电子传输路径, 致使材料具有高的充放电倍率性能; (2) 锂的嵌入/脱出更加容易, 提高了电池的再充电能力^[22]。近年来, 科研人员已经在构造纳米结构电极上付出了很多努力, 以此来提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池的功率性能。

Nan 等^[23]采用水热后碳化法研究出了性能优良的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 纳米材料, 有效地存储由径向阵列旋转摩擦电纳米发生器产生的功率, 制得的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 纳米颗粒的尺寸 20~100 nm。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 纳米颗粒在 5C 的高倍率下的初始容量为 125 mAh/g, 并在 1000 次循环后仍然可以达到 112 mAh/g, 容量保持率高达 90%, 表现出优异的循环稳定性和倍率性能。

介孔纳米线(MNW)的碳化来自表面活性剂(CTAB 和草酸)。Wei 等^[24]用一步合成法, 使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和草酸为表面活性剂制得分层 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C-MNW}$ 。其中, 单 MNW 的直径范围 100~250 nm, 长度达数十微米, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 表面包覆一层厚度约 2.5 nm 的碳层。

LVP/C-MNW 的初始放电容量为 120mAh/g,并且在 1000 次循环后的容量仍可以达到 107mAh/g,容量保持率高达 89.2%。

Wang 等^[25]通过采用瞬时冷冻干燥法成功制得纳米结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @C 正极材料。将制得的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @C 络合物前驱体溶液逐滴滴入液氮中,随后进行真空干燥和退火处理。该材料在 3.0~4.3V 的电压范围内显示出优异的循环稳定性和倍率性能,在 30C 条件下的初始容量达到 85mAh/g。

Chen 等^[26]成功制得 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 纳米颗粒和碳纳米纤维(CNF)复合结构正极材料,该纳米复合结构不仅改善了离子/电子传导率,且在 900℃ 下抑制了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 纳米颗粒在高碳化碳纳米纤维上的有序生长。NF-LVP-900 中的 LVP 纳米晶体(直径约 100nm,长度 300nm)聚集在碳纤维上,在 3.0~4.3V 范围内在 20C 倍率条件下的初始放电容量为 122.6mAh/g,接近理论值(133mAh/g),并在第 1000 次循环后的容量仍然维持初始容量的 97%。

对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料进行纳米结构设计是提高其电化学性能的有效改性手段,不仅可以减小电极极化,也可以通过增大电极/电解液接触面积以增大电子/离子传输速率,从而增大其充放电电流密度。纳米结构设计能够控制 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的形状和尺寸,引起了科研人员的广泛关注。

4 结语

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池要突破其在市场上大规模应用的瓶颈,必须要面对的问题和相应的解决方案主要有:(1)碳包覆改性法因碳含量的不同导致包覆碳层的厚度也不同,而过量的碳会降低离子的传输速率,需要进一步确定碳源的量,优化其合成工艺;(2)离子掺杂虽然可以从根本上解决 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 固有电子电导率低的缺点,但是对其具体的机理还没有研究成果,仍需进一步的探索。

开发合成具有不同形态的纳米结构 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料,以实现更高的充/放电倍率能力,更高的能量密度以及更长的循环寿命成为未来研究的重点。如果能进一步简化纳米结构 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的制备工艺,解决纳米颗粒团聚问题,降低生产成本,将有助于推动纳米结构 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的工业化应用进程。

参考文献

[1] 吴宇平,张汉平,吴峰.绿色电源材料[M].北京:化学工业出版社

社,2008,1-6.

- [2] Gopalakrishnan J, Rangan K K. Vanadium phosphate ($\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$): a novel NASICON-type vanadium phosphate synthesized by oxidative deintercalation of sodium from sodium vanadium phosphate ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)[J]. Chemistry of Materials, 1992, 4(4): 745-747.
- [3] Gaubicher J, Wurm C, Goward G, et al. ChemInform abstract: rhombohedral form of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, as a cathode in Li-Ion batteries[J]. ChemInform, 2001, 32(8): 3240-3242.
- [4] Rui X, Yan Q, Skyllas-Kazacos M, et al. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, cathode materials for lithium-ion batteries: a review[J]. Journal of Power Sources, 2014, 258(21): 19-38.
- [5] Huang H, Yin S C, Kerr T, et al. Nanostructured composites: a high capacity, fast rate $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /carbon cathode for rechargeable lithium batteries[J]. ChemInform, 2003, 34(3): 1525-1528.
- [6] Wang L, Zhou X, Guo Y. Synthesis and performance of carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, cathode materials by a low temperature solid-state reaction[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(9): 2844-2850.
- [7] Rui X H, Li C, Chen C H. Synthesis and characterization of carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials with different carbon sources[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(12): 3374-3380.
- [8] Li D, Tian M, Xie R, et al. Three-dimensionally ordered macroporous $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /C nanocomposite cathode material for high-capacity and high-rate Li-ion batteries [J]. Nanoscale, 2014, 6(6): 3302-3308.
- [9] Wu K, Yang J. Synthesis of carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /reduced graphene oxide composite for high-performance lithium ion batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(2): 435-439.
- [10] Luo Y, Xu X, Zhang Y, et al. Electrodes: hierarchical carbon decorated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a bicontinuous cathode with high-rate capability and broad temperature adaptability [J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(16): 36-42.
- [11] Zhang L L, Liang G, Peng G, et al. Significantly improved electrochemical performance in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /C promoted by SiO_2 coating for lithium-ion batteries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(23): 12401-12408.
- [12] Rui X, Sim D, Wong K, et al. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, nanocrystals embedded in a nanoporous carbon matrix supported on reduced graphene oxide sheets: binder-free and high rate cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 214(4): 171-177.
- [13] Zhang Y, Huo Q Y, Lv Y, et al. Effects of nickel-doped lithium vanadium phosphate on the performance of lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2012, 542(1): 187-191.
- [14] Bini M, Ferrari S, Capsoni D, et al. Mn influence on the electrochemical behaviour of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, cathode material[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(6): 2648-2655.

(下转第 57 页)