

有机-无机杂化光伏电池材料的最新研究进展

申 敏¹ 张继钢¹ 夏 昕² 武春亮^{2*}

(1.南方电网有限公司国际能源研究中心,广州 510080;2.中国化工信息中心,北京 100029)

摘 要 由于光伏电池制备技术越来越受到广泛关注,用于光伏电池的制备材料成为了研发的重点和热点。基于近两年的技术研发成果,重点选取了最新有机-无机杂化光伏电池材料,包括对苯撑乙烯(PPV)类材料、吡咯并吡咯二酮(DPP)类材料、聚噻吩(PT)类材料、苯并二噻吩(BDT)类材料以及其他有机-无机混合材料,研究其最新的制备方法和工艺,对比分析了各个光伏材料的转化性能,其中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-CsPbI}_3$ 类光伏电池转化效率远远高于其他材料。

关键词 光伏,光伏电池,光伏材料,有机-无机杂化

development of organic-inorganic hybrid photovoltaic cell materials

Shen Min¹ Zhang Jigang¹ Xia Xin² Wu Chunliang²

(1.International Energy Research Center,CSG,Guangzhou 510080;
2.China National Chemical Information Center,Beijing 100029)

Abstract As the preparation technology of photovoltaic cells attracted more and more attention, the preparation materials for photovoltaic cells have become the focus and hotspot during research and development. Based on the achievements of technical research and development in the past two years, the latest organic-inorganic hybrid photovoltaic battery materials were mainly discussed, including phenylene ethylene (PPV), pyrrole and pyrrole diketone (DPP), polythiophene (PT), benzothiophene (BDT) and other organic inorganic hybrid material. The latest preparation methods and processes were studied, and compared and analyzed the conversion performance of various photovoltaic materials in which $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-CsPbI}_3$ was much higher than that of other materials.

Key words photovoltaic, photovoltaic cells, photovoltaic material, organic and inorganic hybrid

太阳能光伏电池是将太阳能直接转化为电能的半导体设备,目前已得到广泛的应用。目前市售的多数太阳能光伏电池为无机半导体电池,其制备材料为单晶硅、多晶硅和碲化镉等^[1]。

应用最成熟的光伏材料为单晶硅,其太阳能转化效率最高接近 25%,使用寿命达 25 年^[1-2]。但是由于电池发电对单晶硅材料的纯度及硅层厚度均有较高的要求,导致单晶硅制造成本高昂,市场价格相对较高。采用多晶硅材料制备光伏电池,价格虽然低,但是性能及使用寿命上存在缺陷。此外,采用单晶硅和多晶硅等无机太阳能材料,在制作光伏电池过程中也会产生一系列污染,从而限制了其进一步的开发及应用。

采用有机光伏材料制备的有机太阳能电池由于其成本效益和大规模工业生产的潜力而备受关

注^[3]。相比无机光伏材料,有机光伏材料具有灵活性、轻便、易加工和成本低等一系列优点^[4]。但有机太阳能电池在效率和稳定性方面仍较无机电池存在不小的差距。据报道,目前单节有机太阳能电池最高的转化效率为 11.5%,远低于无机材料制备的光伏电池^[2]。研究发现由于有机材料介电常数较低,光电子-空穴对的结合非常紧密,需要使用诸如体异质结的专用结构来实现有效的电荷分离和提取。这个过程会损失一定量的电压,使光电转换效率降低。因此,提高电池转换效率是发展有机光伏产业亟需解决的问题。

鉴于无机和有机太阳能电池均存在一定的不足之处,近年来有机-无机杂化电池得到了迅猛的发展。该类电池通过将有机和无机材料相结合,形成优势互补,在电池性能方面具有长足的进步。如钙

作者简介:申敏(1978-),女,硕士,高级研究员,主要研究方向为电力投资及国际情报。

联系人:武春亮。

钛矿太阳能电池与硅结合,其电池效率可以达到 30% 以上^[5]。笔者重点选取了几种主要的有机光伏电池材料,包括对亚苯基乙烯(PPV)类材料、吡咯并吡咯二酮(DPP)类材料、聚噻吩(PT)类材料、苯并二噻吩(BDT)类材料以及其他有机-无机混合材料,研究了其最新合成方法与应用技术进展。

1 有机光伏电池材料

1.1 PPV 类光伏材料

PPV 类光伏材料即聚对苯基乙烯衍生物材料,是应用较广的一类有机光伏电池材料,其具有较好的发光特性和光伏特性^[6]。在光伏电池方面的应用,主要是采用烷基侧链取代的 PPV 类材料,其中以聚 2-甲氧基-5-(2-乙基-己氧基)对苯乙烯(MEH-PPV)和聚[2-甲氧基,5-(3',7'-二甲基-辛氧基)]-对苯撑乙撑(MDMO-PPV)两类材料最具代表性,两者均为太阳能给体材料。将 MEH-PPV 和 MDMO-PPV 两类材料给体与不同晶体的受体材料相结合,成为探索制备新的有机光伏电池材料的研究重点。

太阳能光伏受体材料包括 n-型共轭聚合物、CdSe 和富勒烯衍生物材料等^[7],其中富勒烯衍生物类材料(主要为 PC₆₁BM 和 PC₇₁BM)较为常见,并且具有诸多良好的光伏性能,但其昂贵的价格也是制约其应用的主要因素。而非富勒烯受体拥有性能稳定、无污染、自然界中分布广泛、可获得性强等优势。

Feng 等^[8]利用不同比例的纳米金刚石(ND)作为受体,与 MEH-PPV 给体结合,制备了太阳能电池。研究发现,随着 ND 含量的升高,共轭长度增加,会形成更为有序的结晶结构,在 ND 含量达到 20%(质量分数)时,其电转化率达到最高(0.23%),从而提高了 MEH-PPV:ND 电池的性能。

Wakahara 等^[9]采用另一种非富勒烯受体 C₆₀ 纳米晶须(C₆₀NWs)与共轭有机物 MDMO-PPV 制备太阳能电池,发现其开路电压为 0.73V,电转化率达到 0.033%,高于之前的 C₆₀ 纳米棒,为进一步利用 C₆₀ 纳米材料制备有机光伏电池提供了借鉴。

虽然近两年来 PPV 类光伏材料的研究具有一定的突破,但总体上 PPV 类光伏材料的电池效率仍较低,需进一步深入研究。

1.2 DPP 类光伏材料

DPP 类材料是目前较为成熟的用于制备光伏电池的材料之一,具有较高的空穴迁移率和电荷载

体迁移率,表现出较好的电池性能^[10]。有相关文献报道,DPP 类聚合物光伏电池的电转化率最高可达 8.08%^[11]。近两年,多数研究集中在如何改变 DPP 类材料分子结构或将 DPP 与受体进行不同比例共混,得到最优组合,从而探索制备高性能的 DPP 光伏电池。

改进 DPP 光伏电池的方法之一是寻找能隙较低的给体,与 DPP 受体相结合用于提高电池效率;Ahner 等^[3]合成了基于 DPP 受体的给体-受体共聚物中性短链 DPP(Bi-DPP),即两个 DPP 基团分列两边,中间由中性小分子基团连接,例如,DPP 分别位于苯环的对位。研究发现,Bi-DPP 在可见光波段具有较好的吸收,能隙较低(1.52~1.81eV),可与 PC₇₁BM 共混应用于光伏电池。在共轭聚合物上采用取代烷基增溶侧链,可以改变聚合物的性质,增加其光伏特性。同时他们进一步改进了 Bi-DPP 结构,通过化学偶联反应,在两个 DPP 基团分别对接其它化学结构,形成小分子中性短链(SM-Bi-DPP)共聚物,进一步提升了材料的性能。

Howard 等^[12]发现在半自由 P3HTT-DPP 聚合物中加入不饱和聚醚侧链(P3HTMETT-DPP),可以得到较好的电池性能;但加入半氟烷基侧链(P3HTFHTT-DPP)则效果欠佳。改变取代侧链的位置同样可以达到改善电池性能的目的。Más-Montoya 等^[13]合成了 4 种吡啶-DPP(H-TDPPP_y、3-TDPPP_y、4-TDPPP_y 和 5-TDPPP_y),其开路电压为 0.85~1.00V,填充因子为 0.24~0.48,电转化效率最高达到 2.60%;并发现由于电荷迁移率较高、双分子复合较低,4-TDPPP_y 和 5-TDPPP_y 的性能显著高于 H-TDPPP_y 和 3-TDPPP_y。给体与受体的比例也是影响有机太阳能电池性能的重要因素。

Collado-Fregoso 等^[10]将噻吩并[3,2-b]噻吩-二酮吡咯并吡咯共聚物(DPPTT-T)与 PC₇₀BM 按照不同比例混合,发现当两者比例为 1:2(质量比)时,其电池效率最高,达到 5.87。同时,还发现由于 DPPTT-T:PC₇₀BM 的亲合力较低、混溶性较差、激子分离受限,导致电池光子向电荷转化受阻。因此,提高 DPP 类材料的亲和力和混溶性是增加其能量转化效率的关键。

1.3 PT 类光伏材料

PT 材料是有机光伏电池中应用最为广泛的材料之一,可用于电致变色、光电传感器和发光二极管等多个领域。PT 材料的制备经历了无取代基的聚

噻吩、带有直链烷基的聚噻吩和带有支链烷基的聚噻吩等几个阶段,目前优选的性能良好,具有较强的应用前景、有代表的材料为3-己基取代聚噻吩(PH3T)材料。

近年来,关于PH3T的研究主要包括两个方面。一方面是采用物理方法改变PH3T材料及电池结构,从而提高其性能。如Sharma等^[14]利用离子辐照的方法改变PH3T聚合物的分子排序,从而改进了其结晶度,提高了能量转化效率。而Agbolaghi等^[15]对以P3HT为给体,PC71BM为受体的电池材料进行了多热处理,缩短了P3HT与PC71BM之间的面间距,使空穴迁移率达到 $8.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$,电子迁移率达到 $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$,电转化率达到4.39%。因此,采用物理方法可以达到改善PH3T材料晶体结构和PH3T电池性能的目的,可视为是一种简单易行的方法。另外,筛选不同受体与PH3T给体共混,寻求电池性能最优化也是最近的研究热点。

Yang等^[16]首次合成了供体-受体(D-A)共轭聚合物——噻吩稠合苯并噻唑与4,4,9,9-四(4-己苯基)-4,9-二氢-S-吡啶并[1,2-b:5,6-b']二噻吩的供体-受体铰链聚合物(PBXT-IDT);发现其在500~850nm具有较强的吸收,并且具有较低的最高占有轨道-最低空轨道(HOMO-LUMO)能量级(-5.33eV和-3.64eV);PBXT-ID与PH3T共混的全聚合太阳能电池能量转化率为1.09%,开路电压达到0.84V,能量损耗为0.59V。Xiao等^[17]首次合成了含苯并三唑非富勒烯受体,发现其与PH3T共混后开路电压达到1.02V,填充因子为0.70,电转化效率则达到5.24%,各指标均显著高于P3HT/PC61BM电池系统。因此,探索适宜的非富勒烯受体与PH3T共混,仍是下一阶段研究的重点。

1.4 BDT类光伏材料

BDT类衍生物材料具有平面性好、迁移率高等特点,呈较高的光伏特性,能量转化率最高达到了11.21%^[18]。通过改变BDT中烷基噻吩基链,加入烷基侧链,可提高开路电压,从而达到提高电池性能的效果。

常州大学科研人员研究了一种受体-供体-受体(A-D-A)结构的有机分子苯并二噻吩-3,3'-二己基-2,2':5',2''-三噻吩-茚二酮[BDT-3T(3-Hex)-ID],由于该结构分子具有外烷基侧链结构,吸收带较宽(400~750nm),其与PC₇₁BM混合制备的电池

[BDT-3T(4-Hex)-ID:PC71BM]电转化率达到6.55%^[19]。Hong等^[20]通过改变BDT中烷基噻吩基链,合成了4种BDT-TPD聚合物,发现支链烷基基链具有较高的开路电压(1.85~1.88V),电池效率最高也达到了5.36%。除了改变烷基侧链,在BDT中加入侧链也可达到较好的效果。Yao等^[21]首次设计了二烷硫基取代的噻吩基苯并二噻吩(BDT-DST)应用于光伏电池,并成功合成了三种聚合物,包括二硫代取代的噻吩-苯并二噻吩与1,3-双(噻吩-2-基)-5,7-双(2-乙基己基)苯并[1,2-c:4,5-c']二噻吩-4,8-二酮聚合物(PDST-BDD)、二硫代取代的噻吩-苯并二噻吩与噻吩并[3,4-b]噻吩聚合物(PDST-TT)、二硫代取代的噻吩-苯并二噻吩与2,5-二烷基-3,6-二噻吩-2-氯吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮聚合物(PDST-DPP),其开路电压分别达到1.0、0.98和0.88V,电池效率分别达到了5.95%、4.48%和3.14%。Venkatesan等^[22]在BDT的苯环上加入环侧链,合成了噻吩发光基团BDT(T3A)₂,其与PC₆₀BM共混制备体异质结太阳能电池,发现加热煅烧显著促进了其 π - π 作用,从而提高了电池的电转化率。

1.5 其他

钙钛矿太阳能电池是最新发展起来的一类有机-无机杂化太阳能电池,其具有转化率高的特点^[23]。据报道,钙钛矿太阳能电池最高转化率超过了20%^[24]。钙钛矿电池虽然具有高效性,但铅污染风险和不确定性制约了其进一步大规模应用。因此,Li等^[25]将不含铅且具有稳定结构的C₆H₄NH₂CuBr₂I应用到光伏电池中,为发展低污染、高稳定性的有机-无机混合光伏电池提供了方案。钙钛矿太阳能电池研究中,有机和无机材料均可以安装在薄膜上,因此具有广阔的研究前景。在最新的研发实验中,由于无机半导体纳米颗粒CsPbI₃的吸收性较强,并且具有价带结构,因此将其安装在CH₃NH₃PbI₃钙钛矿薄膜上,制备钙钛矿光伏电池,其电转化率达到28%^[26]。Liu等^[27]将DPP衍生物(4-甲氧基-N-(4-甲氧基苯基)-N-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼杂环戊烷-2-基)苯基)苯胺(OMeTPA-DPP)和BDT衍生物(4,4'-(4,8-双(2-乙基己基)氧基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)双(N,N-双(4-甲氧基苯基)苯胺)(OMeTPA-BDT)类材料应用到钙钛矿太阳能电池中,电转化率分别达到了8.69%和11.15%,得到了性能稳定的钙钛矿太阳能电池。此外,由于低生产成本、简单

的制备工艺和可调谐光学性质,染料敏化太阳能电池(DSSC)得到了广泛的关注。研究人员^[28]采用简单的化学沉淀法合成了 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 、 TiO_2/Sn 和 SnO_2 ,发现 TiO_2/Sn 作为光电极,可以使二异丙氧基钛(TDIP)材料电转化率最高可达 2.25%,纯 TiO_2 可使 SnCl_2 材料电转化率达到 4.39%。

2 研究进展

近两年,PPV 类材料的研究主要集中在纳米晶体受体方面;改变 DPP 材料的结构,从而提高其性能是目前的研究重点;PT 类材料的研究则集中在不同受体搭配方面;BDT 类材料的研究重点在烷基侧链的性能;其他有机-无机杂化电池材料的研究则侧重降低污染、筛选有机和无机材料方面。表 1 汇总了不同类型材料的结构组成及其电转化效率。由表可知, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-CsPbI}_3$ 类光伏电池转化效率远远高于其他材料。

表 1 有机太阳能电池最新结构组成及其转化效率

材料类型	最新材料	电转化效率/%
PPV	MEH-PPV:ND BHJs	0.100~0.230
	ITO/PEDOT:PSS/ C_{60}NWs -MDMO-PPV	0.033
DPP	DPPTT-T:PC70BM	0.230~5.870
	P3HTT-DPP	1.910~4.140
	TDPPPy:[70]PCBM	0.020~2.600
PT	P3HT/PCBM	4.390
	P3HT/PBXT-IDT	1.090
	PH3T:非富勒烯受体	5.240
BDT	BDT-3T(4-Hex)-ID	6.550
	BDT-TPD	2.740~5.360
	BDT-DST	3.140~5.950
	环 BDT(T_3A) ₂	0.470~2.540
其他	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-CsPbI}_3$	28.000
	OMeTPA-DPP 和 OMeTPA-BDT	8.690 和 11.150
	TDIP- TiO_2/Sn	2.250

3 结语

有机光伏电池和有机-无机杂化电池较传统的无机电池具有诸多优点,并且近两年也得到了迅猛的发展。但转化效率不高、稳定性差等缺点严重制约着光伏产业的发展。如 PPV 类材料能量转化率低,DPP 类材料可溶性差、钙钛矿电池具有污染风险等缺点均是目前存在的问题。因此,提高有机光

伏电池效率,增加有机-无机杂化电池稳定性是下一步研究以及该类光伏电池商业化开发亟待解决的问题。

参考文献

- [1] Zakutayev A. Brief review of emerging photovoltaic absorber materials[J]. Current Opinion in Green & Sustainable Chemistry, 2017, 4(1): 8-15.
- [2] Polman A, Knight M, Garnett E C, et al. Photovoltaic materials: present efficiencies and future challenges[J]. Science, 2016, 352(6283): 4424.
- [3] Ahner J, Nowotny J, Schubert U S, et al. Bi-diketopyrrolopyrrole (Bi-DPP) as a novel electron accepting compound in low band gap π -conjugated donor-acceptor copolymers/oligomers[J]. Designed Monomers and Polymers, 2017, 20(1): 210-220.
- [4] Sathiyar G, Sivakumar E K T, Ganesamoorthy R, et al. Chem- Inform abstract: review of carbazole based conjugated molecules for highly efficient organic solar cell application[J]. Tetrahedron Letters, 2016, 57(3): 243-252.
- [5] Bisquert J, Qi Y, Yan Y. Advances and obstacles on perovskite solar cell research from material properties to photovoltaic function[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(2): 520-523.
- [6] 胡洪超, 崔英德. 聚合物太阳能电池及材料研究进展[J]. 化工学报, 2016, 67(s1): 7-21.
- [7] 全威, 李贵芳, 刘金锁, 等. 聚合物太阳能光伏技术研究进展[J]. 高分子通报, 2012(3): 91-97.
- [8] Feng L, Wang F, Niu M, et al. Structural and optical properties of conjugated polymer and carbon-based nonfullerene material blend films for photovoltaic applications[J]. Optical Materials Express, 2017, 7(3): 687-697.
- [9] Wakahara T, Miyazawa K, Ito O, et al. Preparation of composite films of a conjugated polymer and C_{60}NWs and their photovoltaic application[J]. Journal of Nanomaterials, 2016(1): 2895850.
- [10] Collado-Fregoso E, Deledalle F, Utzat H, et al. Photophysical study of DPPTT-T/PC70BM blends and solar devices as a function of fullerene loading: an insight into EQE limitations of DPP-based polymers[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 27(6): 1604426.
- [11] Wang Q, Franeker J J V, Bruijnaers B J, et al. Structure-property relationships for bis-diketopyrrolopyrrole molecules in organic photovoltaics[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(27): 10532-10541.
- [12] Howard J B, Ekiz S, Noh S, et al. Surface energy modification of semi-random P3HTT-DPP[J]. ACS Macro Letters, 2016, 5(8): 977-981.
- [13] Más-Montoya M, Janssen R A J. The Effect of H- and J-aggregation on the photophysical and photovoltaic properties of small thiophene-pyridine-DPP molecules for bulk-heterojunction solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(16): 1605779.
- [14] Sharma T, Singhal R, Vishnoi R, et al. Ion irradiation induced modifications of P3HT: a donor material for organic photovol-

- taic devices[J]. *Vacuum*, 2017, 135(1): 73-85.
- [15] Agbolaghi S, Abbasi F, Zenoozi S, et al. Annealing-free multi-thermal techniques comprising aging, cycling and seeding to enhance performance of thick P3HT:PCBM photovoltaic cells via developing hairy crystals[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, 63(1): 285-294.
- [16] Yang Y, Wang J, Zhan X, et al. Designing a thiophene-fused benzoxadiazole as an acceptor to build a narrow bandgap polymer for all-polymer solar cells [J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(32): 19990-19995.
- [17] Xiao B, Tang A, Zhang J, et al. Achievement of high voc of 1.02V for P3HT-based organic solar cell using a benzotriazole-containing non-fullerene acceptor[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(8): 1602269.
- [18] Yao H, Ye L, Zhang H, et al. Molecular design of benzodithiophene-based organic photovoltaic materials[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7397-7457.
- [19] Zhang J, Zhu X, He C, et al. Impact of alkyl side chains position on the photovoltaic properties of solution-processable organic molecule donor materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(30): 11747-11753.
- [20] Hong N J, Park H, Baek M J, et al. Synthesis and correlation between structure and photovoltaic performance of two-dimensional BDT-TPD polymers[J]. *Organic Electronics*, 2016, 35(1): 101-111.
- [21] Yao H, Hao Z, Ye L, et al. Dialkylthio substitution: an effective method to modulate the molecular energy levels of 2D-BDT photovoltaic polymers[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(6): 3575.
- [22] Venkatesan S, Sun J, Zhang L, et al. An oligothiophene chromophore with a macrocyclic side chain: synthesis, morphology, charge transport, and photovoltaic performance [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(104): 102043-102056.
- [23] Ergen O, Gilbert S M, Pham T, et al. Graded band gap perovskite solar cells[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(5): 522-525.
- [24] Bi D, Yi C, Luo J, et al. Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21% [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(9): 16142.
- [25] Li X, Zhong X, Yue H, et al. Organic-inorganic copper(II)-based material: a low-toxic, highly stable light absorber for photovoltaic application [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(8): 1804-1809.
- [26] Sidhik S, Esparza D, Martínez-Benítez A, et al. Enhanced photovoltaic performance of mesoscopic perovskite solar cells by controlling the interaction between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films and CsPbX_3 perovskite nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(8): 4239-4245.
- [27] Liu X, Kong F, Tan Z, et al. Diketopyrrolopyrrole or benzodithiophene-arylamine small-molecule hole transporting materials for stable perovskite solar cells[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(90): 87454-87460.
- [28] Surya S, Thangamuthu R, Murugadoss G. Synthesis and study of photovoltaic performance on various photoelectrode materials for DSSCs; optimization of compact layer on nanometer thickness[J]. *Superlattices & Microstructures*, 2017, 102(2): 424-441.

收稿日期: 2017-08-18

(上接第52页)

- [15] Quan K, Zhao Y, An X, 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[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 55(5): 1575-1581.
- [16] Son J N, Kim G J, Kim M C, et al. Carbon coated NASICON type $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ (M=Mn, Fe and Al) materials with enhanced cyclability for Li-ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(1): A87-A92.
- [17] Wu W L, Liang J, Yan J, et al. Synthesis of $\text{Li}_3\text{Ni}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials and their electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(7): 2027-2033.
- [18] Zhang S, Wu Q, Deng C, et al. Synthesis and characterization of Ti-Mn and Ti-Fe co-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, as cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 218(218): 56-64.
- [19] Yan J, Yuan W, Tang Z Y, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_{3-x}\text{Cl}_x/\text{C}$ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 209(7): 251-256.
- [20] 崔敏, 王兴涌. 掺杂磷酸钒锂材料的合成及改性研究[J]. *材料导报(研究篇)*, 2013, 27(10): 22-26.
- [21] Liu H, Bi S, Wen G, et al. Synthesis and electrochemical performance of Sn-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium ion battery by microwave solid-state technique[J]. *Cheminform*, 2012, 543: 99-104.
- [22] Tang Y, Rui X, Zhang Y, et al. Vanadium pentoxide cathode materials for high-performance lithium-ion batteries enabled by a hierarchical nanoflower structure via an electrochemical process[J]. *J Mater Chem(a)*, 2013, 1(1): 82-88.
- [23] Nan X, Zhang C, Liu C, et al. Highly efficient storage of pulse energy produced by triboelectric nanogenerator in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode Li-ion batteries[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 8(1): 862-870.
- [24] Wei Q, An Q, Chen D, et al. One-Pot synthesized bicontinuous hierarchical $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ mesoporous nanowires for high-rate and ultralong-life lithium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 1042-1048.
- [25] Wang C, Liu H, Yang W. An integrated core-shell structured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$ cathode material of LIBs prepared by a momentary freeze-drying method[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(12): 5281-5285.
- [26] Chen L, Yan B, Xu J, et al. Bicontinuous structure of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ clustered via carbon nanofiber as high-performance cathode material of Li-Ion batteries[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 25(7): 13934-13943.

收稿日期: 2016-12-14

修稿日期: 2018-01-03