

## 不同碳源对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料性能的影响

唐安平<sup>1,2</sup>, 王先友<sup>1</sup>, 伍文<sup>1</sup>, 曹俊琪<sup>1</sup>, 胡涛<sup>1</sup>

(1. 湘潭大学 化学学院, 湘潭 411105;

2. 湖南科技大学 化学化工学院, 湘潭 411201)

**摘要:** 通过碳热还原法合成掺碳锂离子电池正极材料单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 用XRD、SEM及电化学测试等方法对材料的结构、形貌和电化学性能进行表征和测试, 探讨石墨、乙炔黑以及蔗糖3种碳源对材料性能的影响, 并分析不同碳源对材料性能影响的原因。结果表明, 碳源的选择对产物的结构和电化学性能有很大的影响。以蔗糖为碳源制备的单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料具有粒径小、电荷转移阻抗小等优点, 获得了较好的电化学性能, 当电压范围为3.0~4.3和3.0~4.8 V时, 其初始容量分别为127.8和166.2 mA·h/g, 30次循环后放电比容量分别为124.2和143.3 mA·h/g。

**关键词:**  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ; 正极材料; 碳源

**中图分类号:** TM 912.9      **文献标识码:** A

## Effects of different carbon sources on performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials

TANG An-ping<sup>1,2</sup>, WANG Xian-you<sup>1</sup>, WU Wen<sup>1</sup>, CAO Jun-qi<sup>1</sup>, HU Tao<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry, Xiangtan University, Hunan 411105, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Hunan 411201, China)

**Abstract:** The carbon-doped monoclinic  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  materials were synthesized by carbothermal reduction method. The crystal structures, morphologies and the electrochemical performances were characterized by XRD, SEM and electrochemical measurement. The effects of different carbon sources, such as graphite, acetylene black and sucrose, on the performance of as-synthesized cathode materials were investigated and the causes were also analyzed by impedance spectra and SEM. The results show that the carbon source exerts a significant influence on the structures and electrochemical properties of the materials. The material carbon-doped by sucrose has the best electrochemical performance due to smaller particles and lower charge-transfer resistance. In the voltage range of 3.0~4.3 and 3.0~4.8 V, the sample displays the initial capacity of 127.8 and 166.2 mA·h/g, respectively, and after 30 cycles, the discharge capacities are 124.2 and 143.3 mA·h/g, respectively.

**Key words:**  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ; cathode materials; carbon sources

近年来许多研究小组报道, 聚阴离子型化合物作为锂离子电池正极材料具有良好的性能, 极有可能成为新一代锂离子电池正极材料。尤其是过渡金属磷酸盐, 除氧化还原电位高和离子导电性良好外, 还表现出非凡的电化学性质和热稳定性<sup>[1-2]</sup>。其典型代表为具

有橄榄石型结构的 $\text{LiFePO}_4$ 。与 $\text{LiCoO}_2$ 等过渡金属氧化物相比,  $\text{LiFePO}_4$ 具有循环性能优良、价格便宜、环境友好等优点。除 $\text{LiFePO}_4$ 外, 钒系磷酸盐的研究也引起了人们的关注, 比如单斜 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 它具有成本较低、安全性高、比容量高等特点, 被认为是性

能良好的聚阴离子型正极材料之一<sup>[3-16]</sup>。

由于结构的限制,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的电子电导率为  $2 \times 10^{-8} \text{ S/cm}^{[3]}$ , 其  $\text{Li}^+$  在固相中的扩散系数为  $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}^{[17]}$ , 这些缺点极大地限制了  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的电化学性能。通常的解决方法是通过碳包覆或体相掺杂对材料进行改性以提高电子电导率。刘宇展等<sup>[10-11]</sup>以  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  凝胶为钒源、以高比表面碳或葡萄糖为碳源而分别合成粒径较小的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , 但由于碳前驱体加入状态的不同, 后者比前者具有更为优良的电化学性能, 在 3.0~4.8 V 电压范围内以 28 mA/g 的电流放电, 前者在室温下可获得 155 mA·h/g 的可逆容量, 后者为 167 mA·h/g。HUANG 等<sup>[9]</sup>采用  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  凝胶、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  作为前驱体而制得凝胶, 以间苯二酚-甲醛溶液反应形成的炭气凝胶为碳源前驱体, 得到  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合材料。在 3.0~4.3 V 电压范围内以 C/5 倍率充放电, 该材料的放电容量可以达到其理论容量的 100%。这些实验结果表明,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的电化学性能与碳前驱体的来源有关。

本文作者研究不同碳前驱体对  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的结构和电化学性能的影响, 并分析和解释产生这种影响的原因, 旨在为进一步优化  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的性能提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料的合成

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的制备工艺我们已做过详细报道<sup>[18]</sup>, 其基本过程如下:

1) 将化学计量比的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶于  $\text{LiOH}$  溶液中, 然后分别加入过量 100% 的石墨粉、乙炔黑(基于  $\text{C} \rightarrow \text{CO}$ )或者适量的蔗糖并剧烈搅拌, 再加入化学计量比的  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 继续搅拌 30 min, 蒸发浓缩后转入烘箱中 120 °C 下干燥 10 h;

2) 将干燥后的样品球磨 30 min, 将球磨后的材料压片在马弗炉中 300 °C  $\text{Ar}$  气氛下保温 4 h;

3) 随炉冷却至室温, 球磨 30 min, 压片;

4) 再在马弗炉中 700 °C  $\text{Ar}$  气氛下保温 12 h, 分别制备  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ +石墨混合材料(记为样品 A)、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ +乙炔黑混合材料(样品 B)和  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合材料(碳源是蔗糖, 样品 C)。

### 1.2 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的表征

采用 D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪分析粉体的物

相组成。采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察样品的颗粒大小和表面形貌。采用元素分析仪(型号 Vario EL)测量样品的碳含量。

### 1.3 电化学性能测试

以 N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂, 将制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、导电剂(导电剂包括乙炔黑和所制备材料中的残留碳)混合均匀, 涂膏于铝箔上制成正极片, 并在 70 °C 下真空干燥 12 h。

电化学测试采用 2025 型纽扣电池, 以金属锂(天津中能锂业公司)作为参比电极和负极, 以 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的碳酸乙酯/碳酸二甲酯(体积比为 1:1)溶液作为电解液, 电池隔膜为微孔聚丙烯膜(Celgard-2400)。电池的装配在充满氩气的手套箱中进行。采用 BTS-XWJ-6.44S-00052 多通道电池程控测试仪在 20 °C 以 C/5 倍率对电池进行充放电循环测试。电池的交流阻抗在 Autolab PGSTAT30 电化学工作站上测试, 电位振幅为 5 mV, 频率范围为 100 kHz~0.01 Hz。

## 2 结果与讨论

图 1 所示为样品 A、B 和 C 的 XRD 谱。各样品的 XRD 数据和碳含量见表 1。表 1 中粒径计算采用 Scherrer 公式:  $D=K\lambda/(\beta \cdot \cos\theta)$ ,  $K=0.89$ ,  $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ,  $\beta$  为半峰宽 FWHM,  $\theta$  为衍射峰的衍射角。由图 1 可见, 3 个样品的衍射峰位置基本上相同, 且衍射峰形尖锐、强度较强, 表明 3 个样品都有较好的结晶度。在样品 A 的衍射图谱上出现了石墨的衍射峰, 尽管样品 B 和 C 中碳的含量分别为 9.57% 和 4.01%, 但在相应的 XRD 谱上观测不到与碳有关的衍射峰, 说明

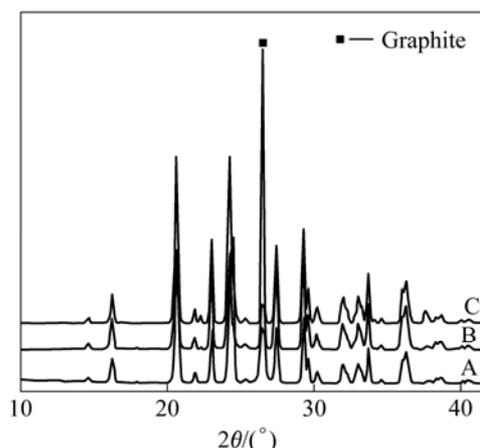


图 1 样品 A、B 和 C 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of samples A, B and C

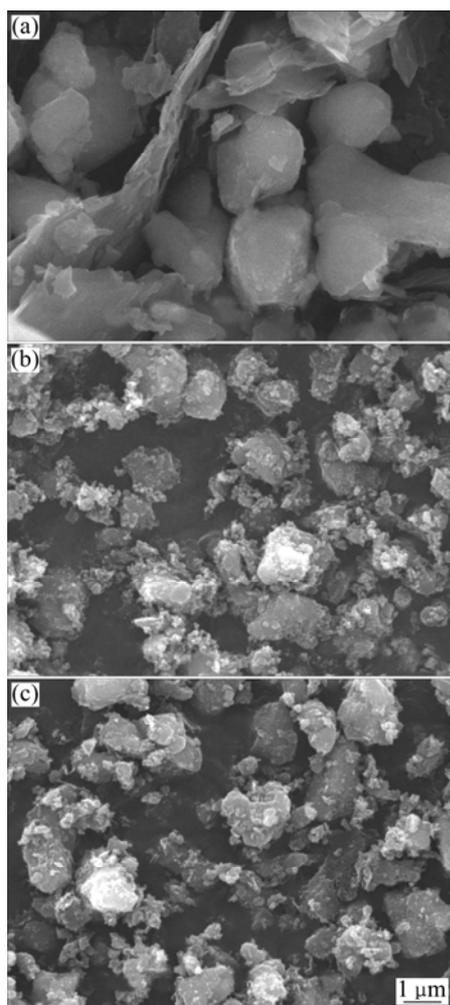
表1 样品A、B和C的XRD数据及其碳含量

Table 1 Lattice parameters and carbon contents of samples A, B and C

Sample	$d/nm$	$D/nm$	$x(C)/\%$
A	0.366	112	10.10
B	0.367	99	9.57
C	0.367	98	4.01

乙炔黑和热解碳以无定型存在。与文献值<sup>[9-11]</sup>对照可知,除了石墨的衍射峰外,其余表征物相的衍射峰与文献报道的单斜  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  结果十分吻合,说明从不同碳源合成的样品均为单斜晶体结构,碳源并不会影响  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的晶体结构,只是对形貌和电化学性能有影响。

图2所示为样品A、B和C的SEM像。由图2可见,样品B与样品C的颗粒尺寸比样品A的小,这

图2 不同碳源制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的SEM像Fig.2 SEM images of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  prepared with different carbon sources: (a) Sample A; (b) Sample B; (c) Sample C

与表1根据 Scherrer 公式计算的结果相一致。且样品B和C颗粒表面较为粗糙,这可能是因为乙炔黑粉末和蔗糖在惰性气氛中热分解所产生的碳微粒能够均匀地分布在  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  晶粒之间或包覆在晶粒的表面,从而有效地抑制  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  晶粒的生长,使得颗粒粒径较小,使大多数颗粒的粒径在  $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$  之间。LIAO等<sup>[19]</sup>和 SHIN等<sup>[20]</sup>分别报道了类似的结果,他们以蔗糖或乙炔黑为碳源合成了碳包覆的  $\text{LiFePO}_4$ 。而以石墨为碳源合成的样品颗粒表面较光滑,颗粒粒径较大,大多数颗粒的粒径在  $2\sim 4\ \mu\text{m}$  之间。另外,通过SEM照片观察到的颗粒尺寸比通过XRD数据计算得到的晶粒尺寸大得多,这是因为小晶粒团聚的缘故。

为了研究不同碳源制得的正极材料的电化学性能,图3所示为用各种正极材料制备的电池在  $C/5$  倍率下在不同充放电终止电压区间的首次充放电曲线。从图3中可以看出,在  $3.0\sim 4.3\ \text{V}$  电压范围内,充电曲线

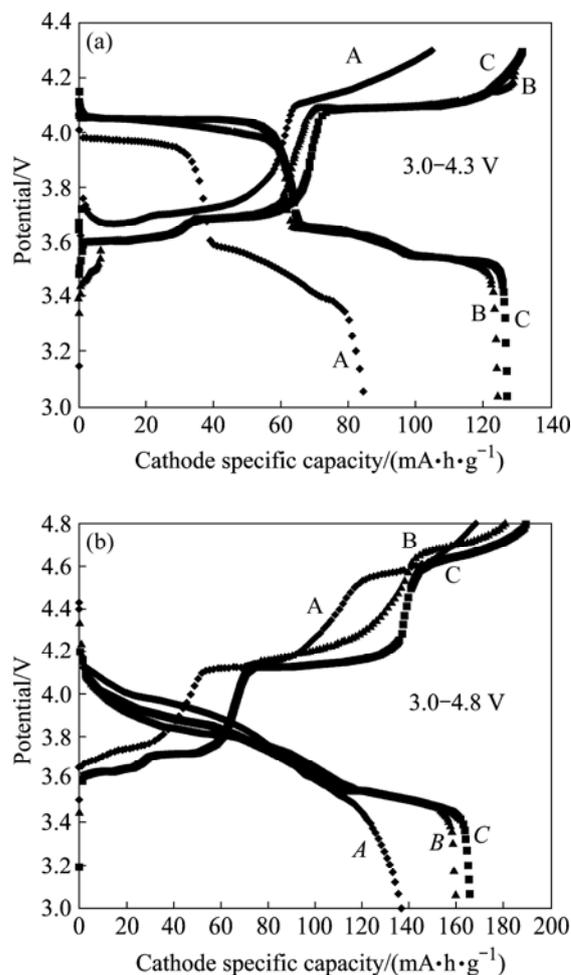


图3 各正极材料在不同电压范围的首次充放电曲线

Fig.3 First charge/discharge curves of samples in different charge/discharge voltage ranges: (a)  $3.0\sim 4.3\ \text{V}$ ; (b)  $3.0\sim 4.8\ \text{V}$

和放电曲线各有 3 个电压平台, 样品 A 的首次放电容量为  $85.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 其充放电效率为 81.1%, 达到其理论容量的 64.5%; 样品 B 和样品 C 的首次放电容量分别为  $124.6$ (理论容量的 94.4%)和  $127.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (理论容量的 96.8%); 首次充电容量分别为  $130.9$  和  $131.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 充放电效率则分别为 95.2%和 96.7%。

当电压范围为  $3.0\sim 4.8 \text{ V}$  时, 3 个样品的充电曲线上均有 4 个电压平台, 与充电曲线相比较, 放电曲线较为平滑。其中样品 B 和样品 C 的首次放电容量分别为  $160.3$  和  $166.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ; 首次充放电效率分别为 88.5%和 87.8%, 低于电压范围为  $3.0\sim 4.3 \text{ V}$  时的相应值。样品 A 的首次放电容量为  $136.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其充放电效率为 81.0%, 达到其理论容量的 69.4%。导致高电压范围下的充放电效率下降的原因, 我们认为有两个方面的因素, 即电解液在高电压下被氧化以及第 3 个  $\text{Li}^+$  的嵌出存在动力学上的困难<sup>[7]</sup>。

图 4 所示为 3 个样品在室温下以  $C/5$  倍率充放电的循环性能。从图 4 中可以看出, 样品 A 和样品 B 在

最初的几次循环中, 随着循环次数的增加, 可逆容量不断提高。在  $3.0\sim 4.3 \text{ V}$  范围内循环时, 样品 A 具有较好的循环性能, 但其初时容量低, 只有  $85.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 低于理论容量的 65%。充电电压升至  $4.8 \text{ V}$  时, 样品 A 的首次放电比容量达到  $136.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 但随着循环次数的增加, 容量迅速衰减, 在第 10 次循环中, 容量降至  $110.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 30 次循环后, 容量仅为其初始放电比容量的 64%。在  $3.0\sim 4.3 \text{ V}$  电压范围内, 样品 B 和样品 C 的首次放电比容量分别为  $124.6$  和  $127.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。循环 30 次后, 放电比容量分别为  $118.6$ (首次放电容量的 95.6%)和  $124.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (首次放电容量的 97.6%), 这表明两个样品在  $3.0\sim 4.3 \text{ V}$  电压范围内具有良好的充放电循环可逆性。当充电电压升至  $4.8 \text{ V}$  时, 样品 B 和样品 C 的首次放电比容量分别为  $160.3$  和  $166.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 30 次循环后放电比容量分别下降为  $134.4$  和  $143.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 容量保持率分别为 83.8%和 86.2%。因此, 尽管样品 B 和 C 在  $3.0\sim 4.3 \text{ V}$  电压范围内有良好的充放电循环性能, 但如果在  $3.0\sim 4.8 \text{ V}$  电压范围内使用, 材料的循环性能还有待于进一步改善。

上述 3 个样品碳源不同, 材料的电性能相差较大。为了探讨导致上述电性能差异的原因, 图 5 所示为 3 个样品的交流阻抗图谱。在交流阻抗测试之前, 先对样品电极进行 5 次恒流充放电以确保表面形成稳定的 SEI 界面膜以及电解液充分浸透电极材料, 然后在完全放电状态下进行测试。在交流阻抗复数平面图上, 高频区的压缩半圆代表电荷转移过程的阻抗, 而在低频区出现的斜线代表锂离子扩散至宿主晶格过程中所引起的 Warburg 阻抗。从图 5 明显看出, 样品 A、B 和 C 的电荷转移阻抗  $R_{ct}$  从约  $200 \Omega$  依次减小至约  $90 \Omega$ , 而欧姆电阻基本相同。充放电过程中电荷转移阻抗的

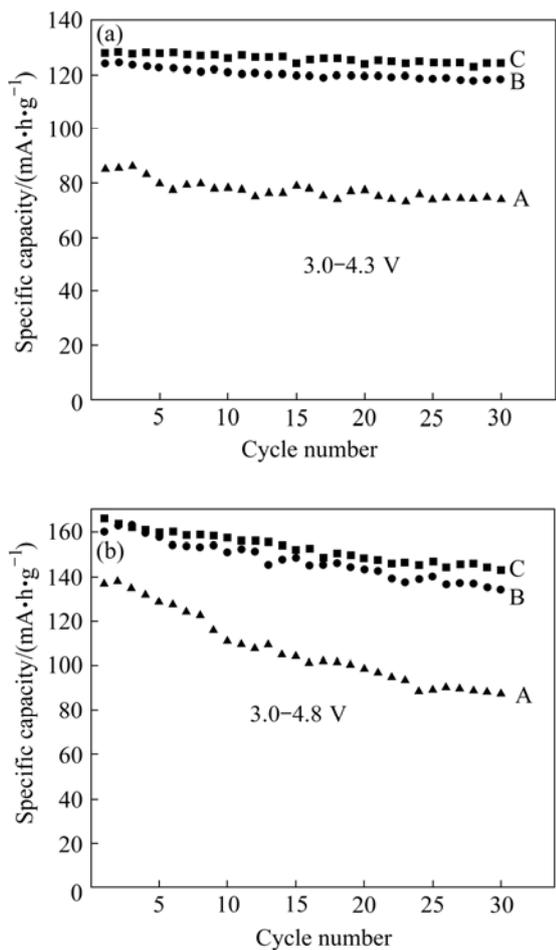


图 4 各正极材料在不同电压范围的循环性能  
**Fig.4** Cycling performances of samples in different charge/discharge voltage ranges: (a)  $3.0\sim 4.3 \text{ V}$ ; (b)  $3.0\sim 4.8 \text{ V}$

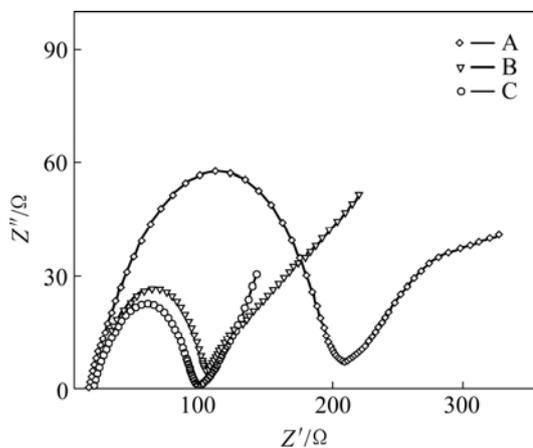


图 5 样品的交流阻抗谱  
**Fig.5** Impedance spectra of samples

减小有利于克服该过程中的动力学限制, 可以使  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  活性材料的嵌锂量增大, 从而有利于材料的容量的提高和电化学性能的改善。

除电荷转移阻抗外,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  充放电过程还受锂离子扩散控制<sup>[17]</sup>。对于受锂离子扩散控制的过程而言, 样品粒径的减小将有利于锂离子在其中的脱出和嵌入, 从而提高样品的电化学性能。由图 2 可以看出, 样品 A 的颗粒粒径较大, 有明显的团聚现象。当产品颗粒过大时, 在充放电过程中,  $\text{Li}^+$  的扩散路径增长, 不利于  $\text{Li}^+$  的脱出和嵌入, 导致  $\text{Li}^+$  很难扩散至该颗粒的中心部位以及活性物质的利用率降低, 引起容量下降。而样品 B 和 C 由于具有较小的粒径, 因此获得了相对较好的电化学性能。

另外,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  颗粒的形貌和比表面积对其循环性能也有重要影响, 比表面积大的样品具有更为优良的循环性能<sup>[6]</sup>。在我们的实验中, 样品 A 的颗粒粒径较大, 表面较光滑, 因而其比表面积较小, 而样品 B 和 C 的颗粒尺寸较小, 表面较为粗糙, 使得它们的比表面积较大, 因此获得了相对较好的循环稳定性。

### 3 结论

1) 分别以石墨、乙炔黑和蔗糖为碳源, 利用固相法制备了  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ +石墨混合材料、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ +乙炔黑混合材料和  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合材料。

2) 碳源的选择对产物的结构和电化学性能有很大的影响。

3) 以蔗糖为碳源制备的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合材料具有粒径小、电荷转移阻抗小等优点, 获得了较高的初始容量和相对较好的循环稳定性。因此, 在这 3 种碳源中, 蔗糖是最好的导电剂先驱物。

### REFERENCES

[1] 施志聪, 杨 勇. 聚阴离子型锂离子电池正极材料研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(4): 604–613.  
SHI Zhi-cong, YANG Yong. Progress in polyanion-type cathode materials for lithium ion batteries[J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(4): 604–613.

[2] YIN S C, GRONDEY H, STROBEL P, ANNE M, NAZAR L F. Charge ordering in lithium vanadium phosphates: electrode materials for lithium-ion batteries[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 326–327.

[3] YIN S C, GRONDEY H, STROBEL P, ANNE M, NAZAR L F. Electrochemical property: structure relationships in monoclinic  $\text{Li}_{3-y}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 10402–10411.

[4] BARKER J, SAIDI M Y, SWOYER J L. A Carbothermal reduction method for the preparation of electroactive materials for lithium ion applications[J]. J Electrochem Soc A, 2003, 150: 684–684.

[5] BARKER J, SAIDI M Y, HUANG H, ADAMSON G. Electrochemical properties of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochem Solid State Lett A, 2002, 5: 149–151.

[6] FU P, ZHAO Y M, DONG Y Z, AN X N, SHEN G P. Low temperature solid-state synthesis routine and mechanism for  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  using  $\text{LiF}$  as lithium precursor[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52: 1003–1008.

[7] SAIDI M Y, BARKER J, HUANG H, SWOYER J L, ADAMSON G. Performance characteristics of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2003, 119/121: 266–272.

[8] FU P, ZHAO Y M, DONG Y Z, AN X N, SHEN G P. Synthesis of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  with high performance by optimized solid-state synthesis routine[J]. J Power Sources, 2006, 162: 651–657.

[9] HUANG H, YIN S C, KERR T, TAYLOR N, NAZAR L F. Nanostructured composites: A high capacity, fast rate  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$  cathode for rechargeable lithium batteries[J]. Adv Mater, 2004, 14: 1525–1528.

[10] LI Y Z, ZHOU Z, REN M M, GAO X P, YAN J. Electrochemical performance of nanocrystalline  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$  composite material synthesized by a novel sol-gel method[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 6498–6502.

[11] LI Y Z, ZHOU Z, REN M M, GAO X P, YAN J. Improved electrochemical Li insertion performances of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$  composite materials prepared by a sol-gel route[J]. Materials Letters, 2007, 61: 4562–4564.

[12] LI Y Z, ZHOU Z, GAO X P, YAN J. A promising sol-gel route based on citric acid to synthesize  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$  composite material for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53: 4922–4927.

[13] BARKER J, GOVER R K B, BURNS P, BRYAN A. The Effect of Al substitution on the electrochemical insertion properties of the lithium vanadium phosphate,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154 (4): A307–A313.

[14] BURBA C M, FRECH R. Vibrational spectroscopic studies of monoclinic and rhombohedral  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. Solid State Ionics, 2007, 177: 3445–3454.

[15] LI Y Z, LIU X, YAN J. Study on synthesis routes and their influences on chemical and electrochemical performances of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$ [J]. Electrochimica Acta, 2007, 53: 474–479.

- [16] 刘素琴, 唐联兴, 黄可龙, 张 静. 新型锂离子电池正极材料  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的合成及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(8): 1294–1299.  
LIU Su-qin, TANG Lian-xing, HUANG Ke-long, ZHANG Jing. Synthesis and electrochemical characteristics of cathode materials  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  for lithium-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(8): 1294–1299.
- [17] 刘素琴, 李世彩, 黄可龙.  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  电极过程及其锂离子脱嵌动力学研究(I)[J]. 化学学报, 2007, 65(1): 10–16.  
LIU Su-qin, LI Shi-cai, HUANG Ke-long. Investigations on the electrode process and kinetics of Li-ion extraction/insertion in  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(1): 10–16.
- [18] TANG A P, WANG X Y, LIU Z M. Electrochemical Behavior of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composite cathode material for Lithium-Ion Batteries[J]. Materials Letters, 2008, 62: 1646–1648.
- [19] LIAO X Z, MA Z F, HE Y S, ZHANG X M, WANG L, JIANG Y. Electrochemical behavior of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material for rechargeable batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(12): A1969–A1973.
- [20] SHIN H C, CHO W, JANG H. Electrochemical properties of carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  cathode using graphite, carbon black, and acetylene black[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52: 1472–1476.

(编辑 何学锋)