

文章编号: 1004 - 0609(2005)08 - 1294 - 06

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^①

刘素琴, 唐联兴, 黄可龙, 张 静
(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, C 为还原剂, 采用高温固相法合成了锂离子电池正极材料磷酸钒锂($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)。考察了合成温度等条件对产物组成和晶相的影响。结果表明: 随着焙烧温度的升高, 杂相的衍射峰相对强度逐渐减弱, 当焙烧温度达到 800 °C 时, 杂相衍射峰消失, 所得样品为纯相的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品; 按 Li、V、P 的摩尔比为 3: 2: 3 将原料在 800 °C 下焙烧 24 h, 合成得到正极材料。该材料在 0.1 C 充放电制度下, 首次充电比容量达到 135 mA · h/g, 首次放电比容量 130 mA · h/g, 充放电效率达 96.3%; 经过 20 次循环后, 放电容量仍然高达 110 mA · h/g。对经过 20 次循环后的样品进行了 X 射线衍射分析, 结果发现, 经过 20 次循环后样品仍然具有单斜晶体结构, 样品各主要衍射峰强度都急剧减弱, 说明样品在充放电过程中晶体结构发生了变化; 采用最小二乘法对样品充放电前后的晶胞参数进行了计算, 发现样品在经过充放电循环后晶胞参数都有不同程度的增加, 晶胞体积增大 0.6% 左右。

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

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Synthesis and electrochemical characteristics of cathode materials $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for lithium ion batteries

LIU Su-qin, TANG Lian-xing, HUANG Ke-long, ZHANG Jing
(School of Chemistry and Chemical Engineering,
Central South University, Changsha, 410083, China)

Abstract: The cathode material $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ was prepared by solid-state reaction of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, with carbon as the reduction agent. The effects of reaction conditions such as temperature on the structure were investigated by X-ray diffractometry. The results show that the sample synthesized from the raw materials with molar ratio of Li, V and P of 3: 2: 3 at 800 °C for 24 h has a pure monoclinic crystal structure, which derives a initial discharge specific capacity of 130 mA · h/g. After charged/discharged at 0.1 C rate for 20 cycles, the sample retains a discharge specific capacity of 110 mA · h/g. XRD patterns show that it retains monoclinic crystal structure, but the intensity of diffraction declines sharply. Least square method was used to calculate the unit-cell parameters of the sample before and after cycling, it is found that all of the parameters increase to some extend, and the unit-cell volume increases by 0.6%.

Key words: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; cathode materials; NASICON structure

具有 NASICON 结构的化合物 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ (其中 M = V, Fe 等, X = P, S, As, Si 等) 由于其

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20376086)

收稿日期: 2005 - 05 - 12; 修订日期: 2005 - 07 - 01

作者简介: 刘素琴(1966 -), 博士, 副教授.

通讯作者: 黄可龙, 教授; 电话: 0731 - 8879850; E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

在充、放电过程中的稳定性而受到广泛的重视^[1-9]。Goodenough 等^[2]认为具有 NASICON 结构的化合物有望作为高能量密度电池中的固体电解质。Padhi 等^[3]也认为具有 NASICON 结构的化合物是最具发展潜力的锂离子电池正极材料之一。另一方面, 在 NASICON 结构中, 由于金属离子相隔较远, 以至于减小了电子的迁移率, 使得该结构具有较低电子电导率^[3, 10]。通常的解决方法是通过掺杂对材料进行改性, 提高电子电导率^[7]。

目前文献报道 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 作为锂离子二次电池正极材料的合成方法主要是高温固相法, 且都是用纯 H_2 作为还原剂^[4, 11]。其他软化学方法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料还未见文献报道。与软化学方法相比, 高温固相法有着重要的优势就是更易实现工业化。

Sato 等^[7]以 Li_2CO_3 为 Li 源, 采用高温固相法在高达 1 100 °C 的条件下合成了 Zr 掺杂的正极材料 $\text{Li}_{2.8}(\text{V}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})(\text{PO}_4)_3$, 放电比容量为 103 mA·h/g。本文作者采用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为 Li 源, V_2O_5 和 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, 合成了正极材料磷酸钒锂 ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)。考虑到 C 是一种很好的还原剂, Barker 等^[5]曾采用碳热还原法 (carbo-thermal reduction) 合成了一系列化合物。本文作者结合原料钒需要还原以及合成材料电子电导率低的特点, 采用了碳热还原法。向原料中加入过量 C 不但可以作为还原剂, 同时过量的 C 还可以作为导电剂, 提高材料的电子导电率, 从而提高其电化学性能。同为固相法, 所采用的以 C 为还原剂比文献报道的以纯 H_2 作为还原剂更具可行性, 更适合于工业化批量生产。

1 实验

将按化学计量比的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (天津市化学试剂研究所), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (广州化学试剂厂), 和 V_2O_5 (湖南湘中精细化学品厂) 置于玛瑙研钵仔细研磨, 混合均匀。将混合物送入 SRJX-4-13 型马弗炉中 (长沙市远东电炉厂) 以 300 °C 左右预处理 2~4 h, 使其放出 NH_3 、 H_2O 等。随炉子自然冷却, 取出样品仔细研磨。加入过量 (25%) 碳, 将样品与碳混合均匀, 然后将样品送入管式炉在 N_2 保护下以 800 °C 左右焙烧 24 h, 随炉温冷却至室温, 反应结束后取出样品用玛瑙研钵研磨准备做检测和电化学测试。

用 XD-98 型全自动 X 射线衍射仪进行样品的

物相分析 ($\text{CuK}\alpha$)。管电压为 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度为 $4.0^\circ/\text{min}$ 。

用武汉力兴公司制造的 PCBT-32D-D 程控电池测试仪检测样品的电化学性能。正极由合成样品、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 按照 80:15:5 (质量比) 组成, 将其混合均匀后, 置于真空干燥箱在 120 °C 下烘干, 将烘干的样品在天津市科技高新技术公司制造的 DY-20 台式电动压片机上以 20 MPa 压制成电极片, 以金属 Li 作为对电极, 电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{ECD}+\text{MC}$ (1:1)。电池组装在充满氩气保护的 MBRAUN 手套箱中进行, H_2O 和 O_2 浓度都小于 1×10^{-6} 。以 0.1 C 进行恒电流充、放电, 充电截至电压 4.2 V, 放电截至电压 3.0 V。采用上海辰华仪器公司制造的电化学工作站进行循环伏安测试 (CHI 660A 程序)。

采用与文献 [12] 类似的方法对样品中残余碳含量进行了测定。将一定质量的样品溶于 1 mol/L 的硝酸中, 将溶液过滤, 用蒸馏水洗涤残留物, 然后干燥称取质量。

2 结果与讨论

2.1 温度对样品相组成的影响

为了考察不同煅烧温度对所得样品相组成的影响, 从微观角度分析煅烧温度对样品电性能影响的本质原因, 实验中对样品进行了 X 射线衍射分析, 结果如图 1 所示。图 1 中曲线 (a)、(b)、(c)、(d) 和

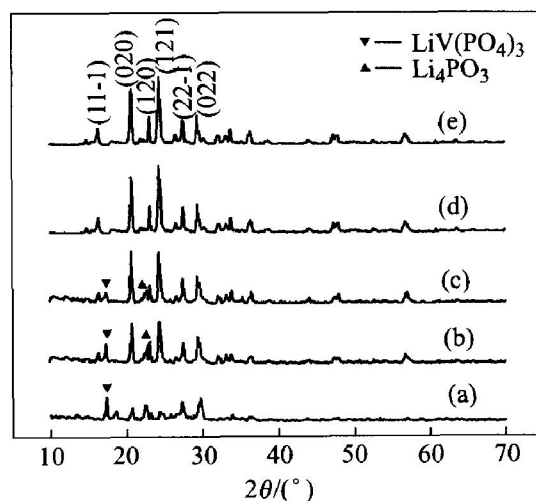


图 1 不同温度下合成样品的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of samples synthesized at various temperatures

(a) -650 °C; (b) -700 °C; (c) -750 °C;
(d) -800 °C; (e) -850 °C

(e) 分别对应 650、700、750、800 和 850 °C 时合成的正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 X 射线衍射谱。

从图 1 可以看出, 随着反应温度的升高, 所得的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品各晶面衍射峰的强度增加, 不同温度下各晶面衍射峰的相对强度不尽一致。但是, 除 650 °C 时 (121) 晶面还没有形成外, 衍射峰最强的晶面均为 (121) 晶面。650、700 和 750 °C 煅烧所得的样品中存在较多杂相峰。随着温度的升高, 杂相的衍射峰相对强度逐渐减弱, 当煅烧温度达到 800 °C 时, 杂相衍射峰消失, 所得样品为纯相的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品。这是因为温度对于 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶核的形成核晶粒生长有很大的影响, 温度较低时, 离子扩散速度较小, 在相同时间内 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的构晶离子 (Li^+ 、 V^{3+} 、 PO_4^{3-}) 来不及重排, 从而生成杂质相; 而温度升高原子振动加剧, 离子的扩散速度也增大, 因此温度升高有利于晶核的形成。所以在相同时间内, 温度越高, 晶体生长越完善, 其各个晶面的衍射峰相对强度也越大。在 X 射线衍射谱上观察不到晶态或无定形态碳的衍射峰, 同时也说明, 添加碳不会影响材料的晶体结构。

2.2 样品的电化学性能

2.2.1 循环伏安研究

常温下, 以不同扫描速率对样品进行了循环伏安扫描研究, 采用三电极体系, 工作电极为 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$, 对电极和参比电极均为 Li 片, 扫描电压范围 2.7~ 4.6 V, 结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 较慢扫描速率下 (0.1 mV/s), 在扫描电压范围内, 有三对氧化还原峰, 充电 (氧化) 时, 峰值分别为 3.62、3.73 和 4.10 V; 放电 (还原) 时, 峰值分别为 3.91、3.68 和 3.58 V; 低电势波峰间隔 (ΔE_p) 分别为 40 和 50 mV, 均小于 59 mV, 说明电极的可逆性高; 高电势波峰间隔 $\Delta E_p = 90$ mV。随着扫描速度的增加, 峰宽加大, 前两对峰逐渐合并成为一对, 氧化峰向高电位移动, 还原峰向低电位移动, 极化增大。当扫描速率达到 1 mV/s 时 ΔE_p 达到 700 mV, 说明电极反应为准可逆过程。这可能是由于所制备的材料电导率较低, 不太适用于大电流充放电, 与文献 [3, 10] 所报道的相一致。

在高速率扫描过后, 将模拟电池放置 2 h 后,

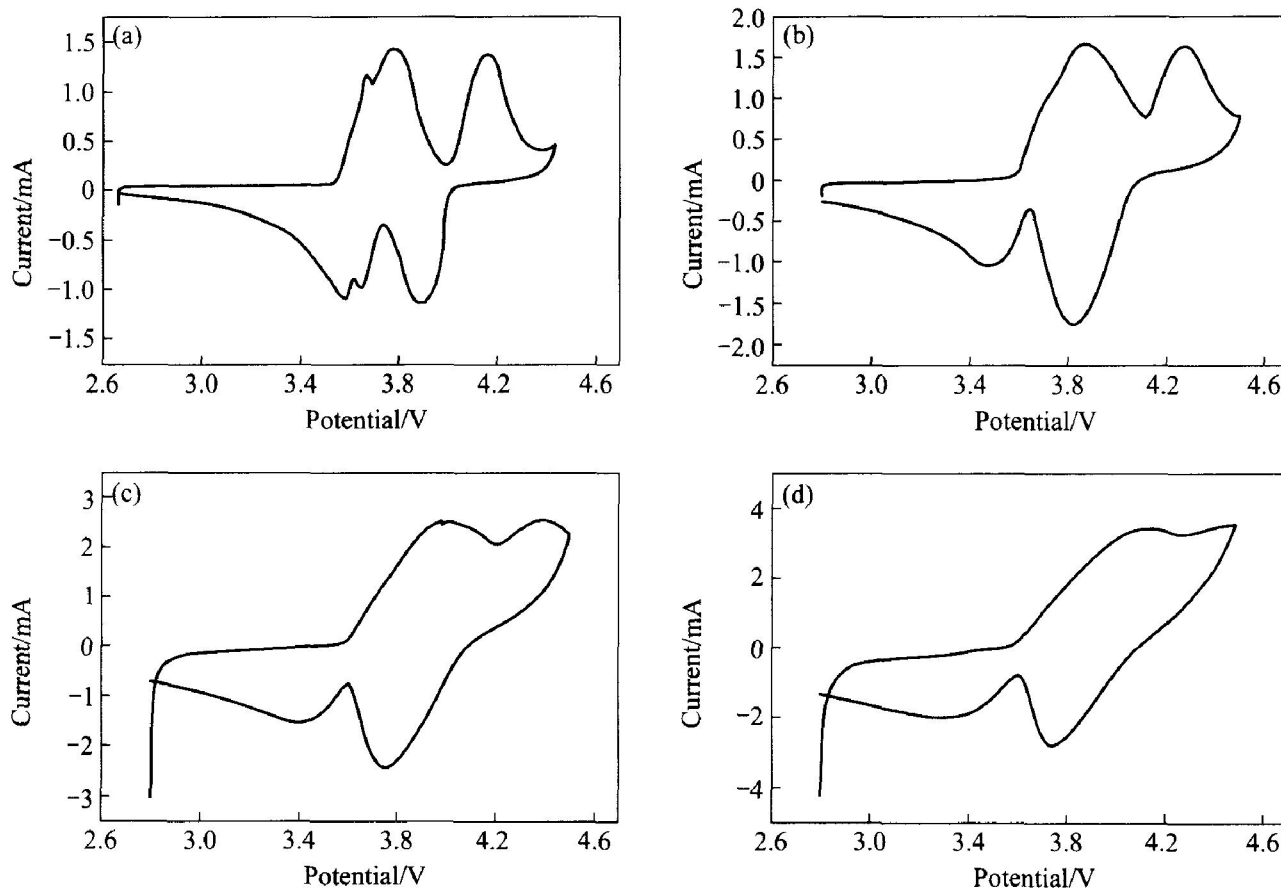


图 2 不同扫描速率下样品的循环伏安图

Fig. 2 CV curves of samples at various scanning speed

(a) 0.1 mV/s; (b) 0.2 mV/s; (c) 0.5 mV/s; (d) 1.0 mV/s

将同一样品重新采用 0.1 mV/s 速率扫描, 结果如图 3 所示。图 3 中曲线(a)所示为新做的模拟电池在 0.1 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线; 曲线(b)表示在经过高速率扫描并放置一段时间后重新采用 0.1 mV/s 速率扫描样品所得循环伏安曲线。如图 3 所示, 经过高速率扫描后重新采用 0.1 mV/s 扫描样品得到循环伏安曲线与第一次扫描一样具有三对氧化还原峰, 峰的位置没有发生偏移, 但是峰电流值有所减小, 表明在循环过程中材料的比容量有衰减。

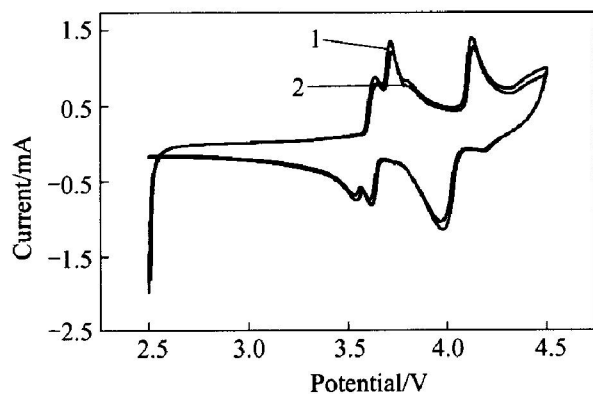


图 3 样品 0.1 mV/s 扫描速率下的循环伏安图

Fig. 3 CV curve of sample at speed of 0.1 mV/s
1—First cycle;
2—After higher scanning speed then return to 0.1 mV/s .

2.2.2 充放电测试

以 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下样品为例, 在常温下以 $C/10$ 进行了充、放电测试, 充电截止电压 4.2 V , 放电截止电压 3.0 V 。工作电极由合成样品、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 按照 $80:15:5$ (质量比) 组成, 以金属 Li 作为对电极, 电解液为 $1 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{ECD} + \text{MC}(1:1)$ 。图 4 所示为 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下合成样品首次循环充、放电曲线。

由图 4 可知, 合成样品的充、放电曲线都呈明显的 3 个平台, 充、放电曲线呈 L 形, 表明放电过程为多相反应过程^[13]。样品首次充电比容量 $135 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 放电比容量 $130 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 与每个分子 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 脱出两个 Li^+ 的理论容量 $133 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 接近。文献[4]的研究表明, 第三个锂离子在 4.5 V (vs Li/Li^+) 以上才能脱出。考虑到本实验所用的电解液为 $\text{LiPF}_6/\text{ECD} + \text{MC}$ 体系, 在较高 ($> 4.5 \text{ V}$) 的电压下容易分解, 因此, 未考察材料中第三个锂离子的脱、嵌。

如图 4 所示, 样品的充、放电曲线可以细分为

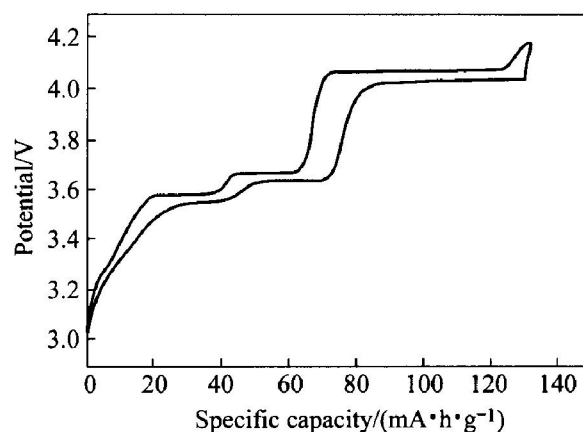


图 4 合成样品的首次循环充放电曲线

Fig. 4 First cycling curve of synthesized sample

3 个区域, 分别对应 $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 $x = 0.0 \sim 0.5$, $x = 0.5 \sim 1$ 和 $x = 1 \sim 2$, 每个范围内都可以观察到明显的电压平台。前两个 Li^+ 脱出的平均电压分别为 3.62 V (vs Li/Li^+) 和 4.07 V (vs Li/Li^+)。其中第一个 Li^+ 分两步脱出, 分别对应的电压平台 3.58 V (vs Li/Li^+) 和 3.66 V (vs Li/Li^+), 对应比容量分别为 33 和 $34 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 这与图 2 所示的循环伏安曲线在 $3.5 \sim 3.8 \text{ V}$ 范围内有两对氧化还原峰相一致; 第二个 Li^+ 脱出对应电压平台 4.07 V (vs Li/Li^+), 对应比容量 $67.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。脱出的前两个锂离子都是对应 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 氧化还原对, 所不同的是两个锂离子的位置不同^[4, 14], 因此对应的位能不同, 第二个锂离子的位能更低, 更稳定, 因此脱出第二个锂离子需要的电压较高^[4]。放电时, 两个 Li^+ 重新嵌入 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ 中, 分别对应电压平台 4.03 , 3.64 和 3.55 V 。充、放电电压平台相差小于 50 mV , 表明了该体系具有高度的可逆性。

2.2.3 样品的倍率性能

考察了样品在不同倍率充放电下的性能, 分别以 0.1 、 0.2 和 0.5 C 对样品进行了充放电测试。图 5 所示为样品在 0.1 、 0.2 和 0.5 C 下的首次充放电循环曲线。

由图 5 可知随着充放电倍率的提高样品首次充放电比容量逐渐减小。以 0.2 C 充放电样品首次放电比容量为 $115 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 当达到 0.5 C 时, 样品首次放电比容量仅为 $53.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 左右, 再次说明材料的导电性能较差, 不太适合大电流充放电。这与前面循环伏安曲线得到的结论相一致。

2.2.4 样品的循环性能

为了考察样品的循环性能, 在上述充放电制度下 (0.1 C , 充电截止电压 4.2 V , 放电截止电压 3.0

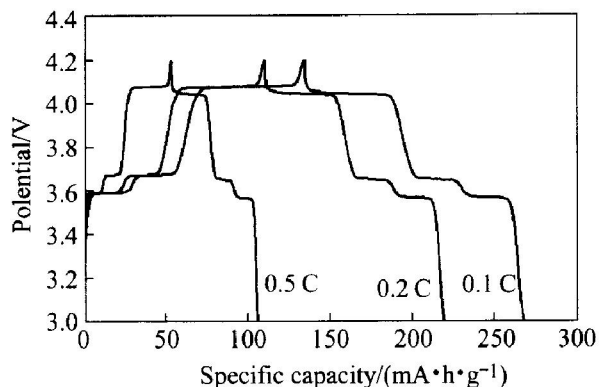


图 5 不同倍率充、放电条件下样品的电性能
Fig. 5 Electrochemical performance of sample charged/ discharged at different rates

V) 对样品进行了循环充放电测试。图 6 所示为前 20 次样品的放电比容量随循环次数的变化。

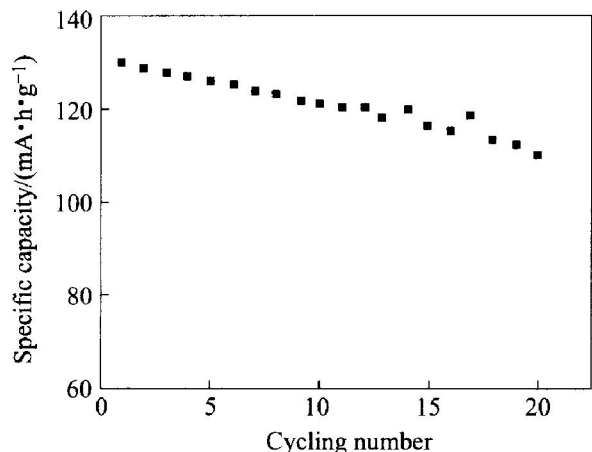


图 6 0.1 C 充、放电条件下样品的循环性能
Fig. 6 Cycling performance of sample charged/ discharged at 0.1 C rate

从图 6 可见，随着循环次数的增加，放电比容量逐渐减小，第 20 次时样品的放电比容量仅有 110 mA · h/g，为首次放电比容量的 85%。本文作者推测造成材料比容量衰竭的原因可能是充、放电过程中活性物质的晶体结构有所改变，因此实验中对经过 20 次充放电循环后的样品进行了 X 射线衍射分析。

图 7 给出了材料充放电前和经过 20 次充放电循环后的 X 射线衍射谱。显然，经过 20 次充放电循环后与充、放电前样品的 X 射线衍射谱相似，仍然具有单斜结构，121 晶面都具有最强的相对衍射强度，并且没有其他杂相峰产生。但是与充、放电前相比，121 晶面和其他各主要峰的衍射强度急剧下降甚至消失，说明晶体结构在充、放电过程中遭

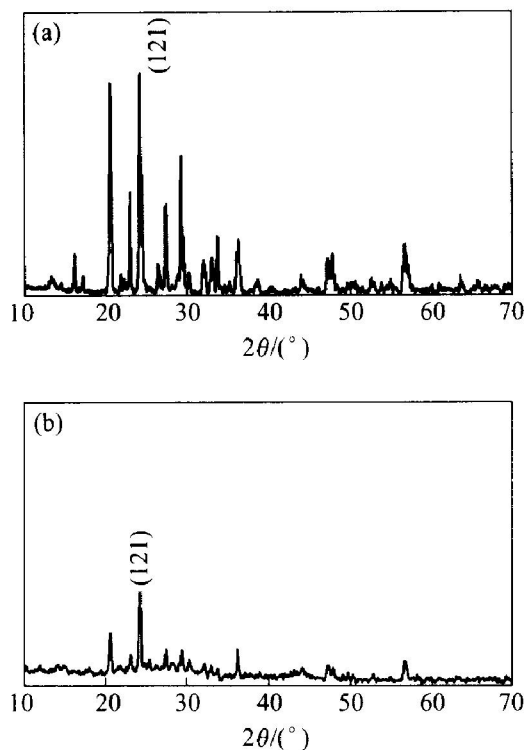


图 7 充、放电循环前后样品的 X 射线衍射谱
Fig. 7 XRD patterns of sample before charged (a) and after 20th cycle (b)

到破坏，与笔者推测样品充、放电比容量下降的原因相一致。对于所合成材料在充、放电过程中晶体结构发生变化的原因有待于进一步研究。

采用最小二乘法对样品充、放电前后的晶胞参数做了计算，比较其结果列于表 1。

表 1 合成样品的晶胞参数

Table 1 Unit-cell parameters for sample

Sample	<i>a</i> / nm	<i>b</i> / nm	<i>c</i> / nm	β / (°)	Cell volume/ mm ³
Before cycling	1.201 2	0.858	0.861 4	90.92	0.887 784
After 20th cycle	1.203 0	0.860	0.863 3	90.896	0.893 153

由表 1 可知，样品的晶胞参数与文献[15, 16]报道的相一致。在经过 20 次充放电后晶胞参数 *a*、*b*、*c* 均有不同程度的增加，晶胞体积增大 0.6%。由于材料在脱出两个 Li⁺ 形成 LiV₂(PO₄)₃ 结构其晶胞体积存在 8.4% 左右的变化^[10]，因此材料在循环过程中可能存在分解粉化的情况，Saidi 等^[4]也有过这样的推测，这可能同样是造成样品在循环过程中比容量衰减的原因，有待进一步进行探讨。

3 结论

具有单一晶相组成的单斜结构的锂离子二次电池正极材料 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ 可以通过高温固相法, 以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 和 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, C 作为还原剂, 在 N_2 气体保护下合成。温度对样品的晶相组成具有较大影响。800 °C 下合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料以 0.1 C 进行充放电, 充电截止电压 4.2 V, 放电截止电压 3.0 V。首次充电比容量达到 135 mA · h/g, 首次放电比容量 130 mA · h/g。经过 20 次循环, 比容量为 110 mA · h/g。进行充放电循环后, 材料的晶体结构有所变化。

REFERENCES

- [1] Nanjundaswamy K S, Padhi A K, Goodenough J B, et al. Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristic of NASICON-related 3D framework compounds[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 92: 1 - 10.
- [2] Goodenough J B, Manivannan V, Padhi A K. Tuning the position of the redox couples in materials with NASICON structure by anionic substitution[J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(5): 1518 - 1520.
- [3] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 2581 - 2586.
- [4] Saidi M Y, Barker J, Huang H, et al. Performance characteristics of lithium vanadium phosphate as a cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2003, 119 - 121: 266 - 272.
- [5] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. Electrochemical properties of beta- LiVOPO_4 prepared by carbothermal reduction[J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(6): A796 - A800.
- [6] Masquelier C, Padhi A K, Nanjundaswamy K S, et al. New cathode materials for rechargeable lithium batteries: the 3-D framework structures $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ [J]. *J Solid State Chem*, 1998, 135: 228 - 234.
- [7] Sato M, Ohkawa H, Yoshida K, et al. Enhancement of discharge capacity of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by stabilizing the orthorhombic phase at room temperature[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 137 - 142.
- [8] HUANG Huan, Shieh-Chieh Y, Tracy K, 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]. *Adv Mater*, 2002, 21: 1525 - 1528.
- [9] Sylvain F, Frederic L C, Carole B, et al. Comparison between different LiFePO_4 synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties [J]. *J Power Sources*, 2003, 119 - 121: 252 - 257.
- [10] Yin S C, Gronodey H, Strobel P, et al. Electrochemical property: structure relationships in monoclinic $\text{Li}_{3-y}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(34): 10402 - 10411.
- [11] Saidi M Y, Barker J, Huang H, et al. Electrochemical properties of lithium vanadium phosphate as a cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5(7): A149 - A151.
- [12] 吕正中, 周震涛. LiFePO_4/C 复合正极材料的结构与性能[J]. *电池*, 2003, 33(5): 269 - 271.
- LÜ Zheng-zhong, ZHOU Zheng-tao. Structure and property of LiFePO_4/C cathode materials[J]. *Battery Bimonthly*, 2003, 33(5): 269 - 271.
- [13] 郭炳焜, 徐 徽, 王先友, 等. 锂离子电池[M]. 第一版. 长沙: 中南大学出版社, 2002. 51 - 52.
- GUO Bing-kun, XU Hui, WANG Xian-you, et al. *Lithium-ion Batteries*[M]. 1st ed. Changsha: Central South University, 2002. 51 - 52.
- [14] Morgan D, Ceder G, Saidi M Y, et al. Experimental and computational study of the structure and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ compounds with the monoclinic and rhombohedral structure[J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 4684 - 4693.
- [15] Morgan D, Ceder G, Saidi M Y, et al. Experimental and computational study of the structure and electrochemical properties of monoclinic $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ compounds[J]. *J Power Sources*, 2003, 119 - 121: 755 - 759.
- [16] Yin S C, Gronodey H, Strobel P, et al. Charge ordering in lithium vanadium phosphate: electrode materials for lithium ion batteries [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(2): 326 - 327.

(编辑 龙怀中)