

锂离子电池复合正极材料 $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的复合机制郑俊超¹ 李新海^{1,*} 王志兴¹ 李金辉^{1,2}
伍凌¹ 李灵均¹ 郭华军¹¹中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083; ²江西理工大学材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000

摘要: 以 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 Li_2CO_3 为原料, 以乙二酸为还原剂, 通过湿化学还原-低温热处理方法制备出锂离子复合正极材料 $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。X 射线衍射(XRD)结果表明, 合成的材料中橄榄石结构的 LiFePO_4 和单斜晶系的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 两相共存; 从复合材料中 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相对于相同条件下制备的纯相 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶格常数变化以及结合高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、能量散射 X 射线(EDAX)的结果可以看出, 在复合材料 $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中存在部分 V 和 Fe, 分别掺杂在 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中, 并形成固溶体; X 射线光电子能谱(XPS)结果表明, Fe/V 在复合材料中的价态与各自在 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的价态保持一致, 分别为+2 和+3 价。充放电测试表明, 制备出的复合正极材料电化学性能明显优于单一的 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; 循环伏安测试表明, 复合正极材料具有优良的脱/嵌锂性能。

关键词: 锂离子电池; 复合正极材料; 掺杂; $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

中图分类号: O646; TM912.9

A Coalescence Mechanism for the Composite Cathode Material
 $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ZHENG Jun-Chao¹ LI Xin-Hai^{1,*} WANG Zhi-Xing¹ LI Jin-Hui^{1,2}
WU Ling¹ LI Ling-Jun¹ GUO Hua-Jun¹¹School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China; ²School of Materials and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi Province, P. R. China

Abstract: Composite cathode material $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ was obtained from wet chemical reduction and lithiation method by using $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Li_2CO_3 as raw materials and oxalic acid as reductant. X-ray diffraction (XRD) results showed that the composite material contained olivine LiFePO_4 and monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ phases. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM), energy dispersive X-ray spectrometry (EDAX) results indicated that some LiFePO_4 and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ in the composite material were doped by V and Fe, respectively, and formed a solid solution. The valences of Fe and V doping in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and LiFePO_4 are +2 and +3, respectively. Charge and discharge tests showed that the synthesized composite material exhibited better electrochemical performance than individual LiFePO_4 and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Cyclic voltammetry indicated the composite material showing good lithium ions extraction/insertion property.

Key Words: Lithium ion battery; Composite cathode material; Doping; $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

锂离子电池自商品化以来, 作为二次电池一直 备受人们的青睐. 然而随着社会的发展, 人们对锂离

Received: April 17, 2009; Revised: June 12, 2009; Published on Web: August 7, 2009.

*Corresponding author. Email: tonyson_011@163.com; Tel: +86-731-8836633.

The project was supported by the National Key Basic Research Program (973) of China (2007CB613607).

国家重点基础研究发展计划(973)项目(2007CB613607)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

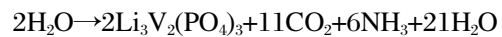
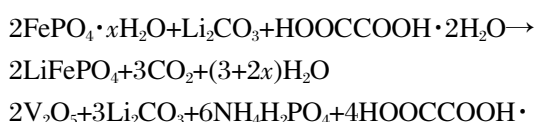
子电池的性能要求越来越高,如高容量、高安全性、价格低廉等。锂离子电池正极材料作为其最重要的组成部分,一直都是人们的研究热点。在众多锂离子电池正极材料中,磷酸盐体系因具备结构稳定、资源丰富、比容量高、平台优良^[1-3]等特点一直是人们研究的焦点,其中最具有前景的应该是 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 两种正极材料。 LiFePO_4 具有原料来源广泛、环境友好、结构稳定、高理论容量($170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)等优点,但存在离子导电率和电子导电率低的缺点^[4],一直限制着它的大规模应用; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有结构稳定,高比容量($197 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),放电平台高(平均放电平台 3.6 V),高离子导电率等优点^[5],但同样存在着电子导电率低的缺点。提高这两种材料的导电性都可以采用碳包覆^[6,7]、金属离子掺杂^[8,9]、制备小颗粒^[7,10]等来改善,但都存在不少问题。

由于这两种材料的特征接近,且制备这两种材料方法也是大同小异,且有关文献已报道过利用 Fe 或 V 分别来掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 LiFePO_4 可以提高材料的性能^[9,11],若将这两种材料复合在一起制备出来,可能会产生一部分 Fe 和 V 部分掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 LiFePO_4 ,从而提高材料整体的导电性。本课题组前期研究^[12]表明,将两种材料复合制备出来,利用部分高离子导电性的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 取代部分 LiFePO_4 来提高复合材料的离子导电性,其综合性能有较大提高,然而并没有阐明 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 LiFePO_4 在复合材料中的复合机制。本研究将重点研究复合材料 $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的复合机理。

1 实验

1.1 $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备

$x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 复合材料合成步骤如下:
(1) 将 Li_2CO_3 (纯度>99%,天津市双船化学试剂厂)、 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (纯度>95%,自制)、 V_2O_5 (纯度>99%,湘中化学试剂有限公司)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (纯度>98%,天津市博迪化工有限公司)和 $\text{HOCCOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (纯度>98%,国药集团化学试剂有限公司)按化学计量比在去离子水中混合均匀,在磁力搅拌器上搅拌 2 h 至糊状;(2) 常温下在球形球磨机中球磨 4 h;(3) 在鼓风干燥箱中 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘 24 h;(4) 在氩气气氛下进行热处理。具体反应方程如下:



1.2 材料表征

采用日本 Rigaku 公司的 X 射线衍射仪(Rint-2000, Rigaku)研究材料的物相结构;用 Tecnai G12型透射电镜(TEM)表征材料的微观结构;用 EDAX 表征材料中的元素分布;采用美国 Physical Electronics Company 的 PHI Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe 型能谱仪测试材料表面元素的化合价态。

1.3 电池组装和测试

实验电池正极片由合成的 $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 复合材料、导电剂乙炔黑与粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1混合,加入 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),均匀涂覆在铝箔上,于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 4 h。负极为金属锂,电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 的碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二乙酯(DEC)+碳酸甲乙酯(EMC)(1:1:1,体积比)溶液,隔膜为 Celgard2400 膜,在氩气保护的手套箱内装配成 CR2025 型扣式电池。充放电测试在 Neware 公司生产的充放电测试仪上完成,测试的温度为常温,充放电电压范围为 $2.5\text{--}4.5 \text{ V}$ 。用电化学工作站(上海辰华 CHI660A)研究样品的脱/嵌锂性能。

2 结果讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 12 h 所得不同复合比例 ($x:y$) 的复合材料 $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出复合比例 $x:y$ 分别为 1:0 和 0:1 时,合成的材料分别为橄榄石结构的 LiFePO_4 和

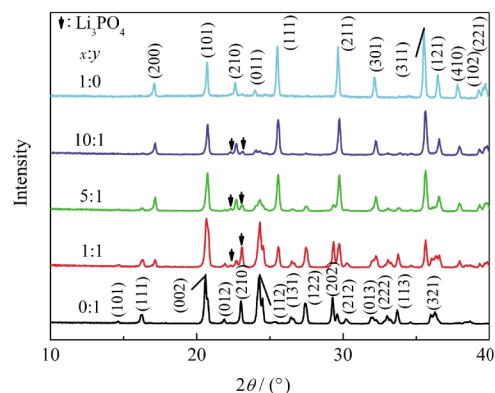


图 1 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的复合材料 $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of composite material $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ synthesized at $750 \text{ }^\circ\text{C}$

表1 合成材料 $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶胞参数
Table 1 Lattice parameters of the synthesized material $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Sample	Lattice parameters			
	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³
LFP ₀ (pure)	1.033392	0.600914	0.469484	0.29154
LVP ₀ (pure)	0.857662	1.190671	0.868620	0.88703
LFP(LFVP)	1.030525	0.599436	0.469276	0.28989
LVP(LFVP)	0.849628	1.212471	0.866493	0.89262

LFVP: $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; LFP: LiFePO_4 ; LVP: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

单斜晶系的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 且没有杂相生成; 随着复合比例在 1:0 和 0:1 之间变化, 合成材料的 XRD 图谱中逐渐出现了 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 两相的特征衍射峰, 同时出现了少量 Li_3PO_4 杂质峰. 根据 Chung 等^[13]的研究发现, 当出现 $\text{M}_2(\text{Fe})$ 位被取代时会出现阳离子缺陷, 从而倾向于形成 Li_3PO_4 杂质, 根据这一研究结果可以推断 LiFePO_4 中可能存在 Fe 位被 V 取代的现象.

为进一步证实这一现象, 本研究选择复合比例为 5:1 时合成的材料进行较为详细的研究. 表 1 所示为复合材料 $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LFVP) 中 LiFePO_4

(LFP)、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP) 的晶格常数以及相同条件下制备的纯相 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶格常数. 从表 1 可以看出, 复合材料 LFVP 中 LiFePO_4 的晶胞参数和晶胞体积相对于纯相的 LiFePO_4 的晶胞参数有所下降, 这可能是由于 V 的掺杂以及阳离子缺陷所导致的; 复合材料 $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 LVP 的晶胞参数 *b* 和晶胞体积相对于纯相的 LVP 却有所上升, 这可能是由于 Fe^{2+} 掺入 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶格中, 而 Fe^{2+} 离子的体积比 V^{3+} 离子体积更大导致; 根据文献^[9,11]的研究结果, 可以推测复合材料 $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中存在 Fe/V 相互掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiFePO}_4$, 进而形成 $\text{Li}_m\text{Fe}_{m-2}\text{V}_3\text{PO}_4/\text{Li}_3\text{V}_{2-m}\text{Fe}_m(\text{PO}_4)_3$ 固溶体.

2.2 HRTEM 分析

图 2 为 750 °C 下烧结 12 h 得到的复合材料 $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 HRTEM 图. 从图 2(a) 中可以看出, 1 区和 2 区分别为两个完整的晶粒, 中间“分界线”为一个晶界; 图 2(b) 为 2(a) 图的高分辨图, 从图中可以清楚看到复合材料的晶格. 图 3 为图 2(a) 中 1 区和 2 区的 EDAX 图谱, 可以看出这两个晶

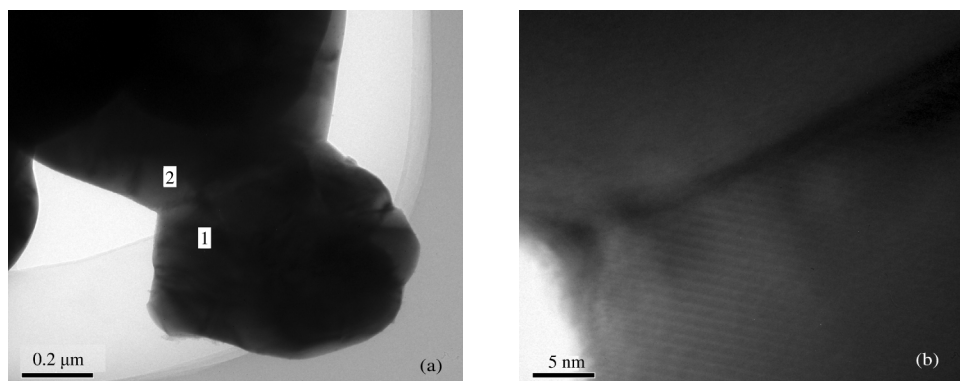


图 2 复合材料 $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 HRTEM 图像

Fig.2 HRTEM images of composite material $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

(b) is high resolution image of (a).

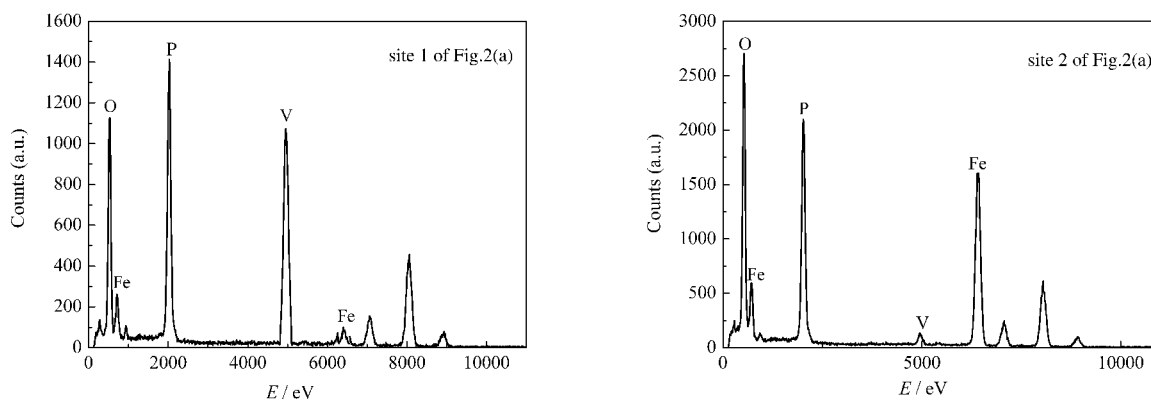


图 3 复合材料 $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 EDAX 图谱

Fig.3 EDAX patterns of composite material $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

粒所在的区域均含有 P、O、Fe 和 V, 从 EDAX 图谱中各元素的峰强度可以看出 1 区和 2 区所含的 Fe、V 的比例相差很大, 其中 1 区的 V 含量明显比 Fe 的含量高, 说明 1 区的主物相应该是 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 2 区的 Fe 含量比 V 的要高, 说明 2 区所在的晶粒是 LiFePO_4 . 由于这两个不同的晶粒中都存在 P、O、Fe 和 V 这四种元素, 可以推断元素 Fe 和 V 已经完全融入到 LiFePO_4 或 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶格之中; 结合前面的 XRD 图谱以及复合材料的晶格参数的变化, 说明在复合材料 $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中存在着 Fe 和 V 分别相互掺杂在 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 LiFePO_4 中.

2.3 XPS 分析

为了分析在合成材料中 Fe 和 V 的具体价态, 本实验对在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 温度烧结 12 h 制备出的复合材料 $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 进行了 XPS 分析, 如图 4 所示. 从图 4 中各个峰位可以看出, 制备出的复合材料中含有 O、Li、P、Fe、V 和 C 几个元素, 其中 C 元素来自于残余的草酸热分解而产生的, Fe $2p_3$ 和 V $2p$ 的峰位分别位于 712.1 和 517.3 eV 处, 表明 Fe 和 V 在复合材料的价态分别为 +2 和 +3 价. 这一结果说明无论是掺入 LiFePO_4 的 V, 还是掺入 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的 Fe, 其价态均与主相 LiFePO_4 及 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 Fe 和 V 的价态是一致的. Ren 等^[9]的研究表明, 当 Fe 掺杂到 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中时, Fe 的价态为 +3 价; 这一结论与本研究有所出入, 可能是由于本研究采用的强还原剂草酸将 Fe 还原为 +2 价所致.

2.4 电化学性能

从以上分析可知, 复合正极材料 $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的组成非常复杂, 但主要存在以下几个相: LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_m\text{Fe}_{m-2}\text{V}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{Li}_3\text{V}_{2-m}\text{Fe}_m(\text{PO}_4)_3$. 从理论容量上来讲, LiFePO_4 正极材料的理论容量可达 $170\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在脱两个锂离子

时的理论容量为 $132\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (由于本文中所采用电解液 ($1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$) 体系的限制, 在较高的电压 ($>4.5\text{ V}$) 下容易分解, 因此, 未考察材料中第 3 个锂离子的脱嵌), 将这两种材料复合在一起的复合材料的理论容量必然在 132 和 $170\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间. 由于掺杂体系 $\text{Li}_x\text{Fe}_{x-2}\text{V}_3\text{PO}_4$ 相和 $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ 相的出现, 必然会提高复合材料总体的导电性, 再加之 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 是具有 NASION 结构的快离子导体, 所以在理论上复合材料的倍率性能较单一的 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 都要好.

图 5 中 (a) 图为同一制备条件下制备出的纯相的 LFP、LVP 和 LFVP 的充放电曲线, 充电为 0.1C ($14\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$), 放电为 1C ($140\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$). 从图中可以看出纯相的 LFP 和 LVP 均表现出了各自的特征充放电平台, 而 LFVP 的充放电平台分别有四个, 对应着一个 LFP 特征平台和三个 LVP 特征平台; 从 LFVP 的特征平台可以看出, 在复合材料 LFVP 中, 除了 LFP 和 LVP 相的特征平台相互复合以外, 没有出现其他的未知平台. 在 1C 放电时, LFVP 的充放电曲线极化最小, 放电比容量最高, 达 $156\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这说明 Fe 和 V 相互掺杂使各个单一材料的导电性都有所提高, 从而具有良好的电化学性能.

图 5 (b) 为复合材料 LFVP 的循环伏安曲线, 扫描速率为 $0.05\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描电压范围为 $2.5\text{--}4.5\text{ V}$. 从图中可以看出, 曲线共有四对氧化还原峰, 分别对应着锂离子的脱嵌, 其中三对是属于 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的特征氧化还原峰, 电位分别对应着 $4.03(4.10)$ 、 $3.64(3.68)$ 和 $3.57(3.60)\text{ V}$; 一对属于 LiFePO_4 的特征氧化还原峰, 电位对应着 $3.38(3.54)\text{ V}$. 除了这四对特征峰以外, 没有发现任何其他特征峰. 从图中还可以看出, 各对氧化/还原峰所对应的电位的间隔差都非常的小, 这说明复合材料 $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的脱

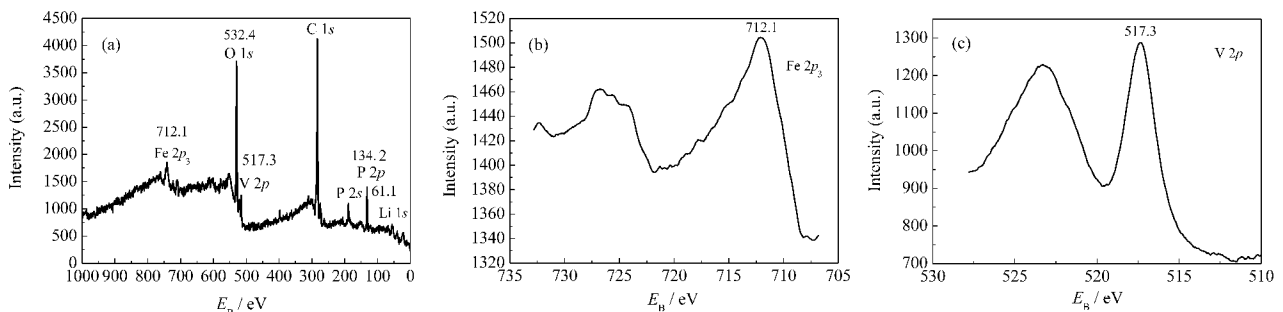


图 4 复合材料 $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of composite material $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

(b) and (c) are magnifications of (a) at Fe $2p_3$ and V $2p$ peaks.

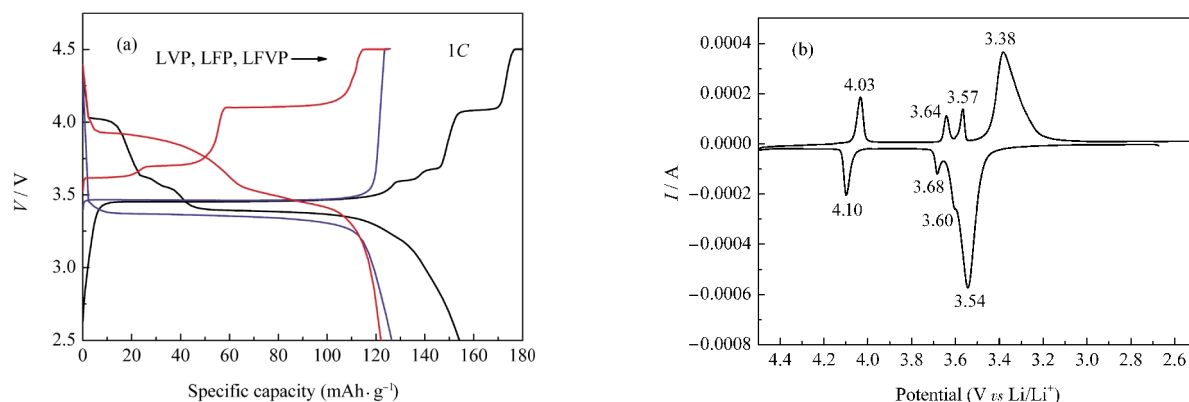


图5 复合材料 $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LFVP) 的充放电曲线(a)和循环伏安曲线(b)图
Fig.5 Charge/discharge curves (a) and cyclic voltammety curves (b) of the composite material $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LFVP)

(a) charge capacity: 0.1C ($14 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$); discharge capacity: 1C ($140 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$); (b) sweep rate: $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; sweep voltage: 2.5–4.5 V

嵌锂性能良好。

3 结论

以 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 Li_2CO_3 为原料,以乙二酸为还原剂,通过湿化学还原-低温热处理制备了锂离子电池复合正极材料 $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。XRD 结果表明,复合材料由 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 两相组成,杂质 Li_3PO_4 伴随着 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相的出现而出现;从复合材料 $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 两相的晶胞参数的收缩,以及 HRTEM 和 EDAX 的分析结果可知,复合材料中的 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 存在着 V 和 Fe 的相互掺杂;XPS 表明掺入 LiFePO_4 中的 V 和掺入 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的 Fe,价态都和主相 LiFePO_4 及 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的 Fe 和 V 的价态是一致的;电化学测试表明,这种相互掺杂的复合材料 $5\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有良好的充放电性能和脱/嵌锂性能。

References

- 1 Padhi, A. K.; Nanjund, A. K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*(4): 1188
- 2 Huang, H.; Yin, S. C.; Tracy, K. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*(2): 1524
- 3 Wu, Y. P.; Ying, J. R.; Jiang, C. Y. *Lithium ion battery*. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 56–58 [吴宇平, 应皆荣, 姜长印. 锂离子二次电池. 北京: 化学工业出版社, 2002: 56–58]
- 4 Padhi, A. K.; Nanjund, A. K. S.; Masquelier, C. *Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*(5): 1609
- 5 Huang, H.; Yin, S. C.; Kerr, T. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*(21): 1525
- 6 Liu, H.; Fu, L. J.; Zhang, H. P. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006**, *9*(12): A529
- 7 Li, Y. Z.; Zhou, Z.; Ren, M. M.; Gao, X. P.; Yan, J. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*: 6489
- 8 Liu, H.; Fu, L. J.; Li, C. *Electrochem. Commun.*, **2006**, *8*(10): 1553
- 9 Ren, M. M.; Zhou, Z.; Li, Y. Z.; Gao, X. P.; Yan, J. *J. Power Sources*, **2006**, *162*: 1357
- 10 Zheng, J. C.; Li, X. H.; Wang, Z. X. *J. Power Sources*, **2008**, *184*: 574
- 11 Chen, X. J.; Cao, G. S.; Zhao, X. B.; Tu, J. P.; Zhu, T. J. *J. Alloy. Compd.*, **2008**, *463*: 385
- 12 Zheng, J. C.; Li, X. H.; Wang, Z. X. *Journal of Inorganic Materials*, **2009**, *14*(1): 143 [郑俊超, 李新海, 王志兴. 无机材料学报, **2009**, *14*(1): 143]
- 13 Chung, S. Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y. M. *Nat. Mater.*, **2002**, *1*(2): 123