

葡萄糖添加量对溶胶凝胶燃烧法制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料储锂性能的影响

李娜丽, 张仁杰

(攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要:通过改变葡萄糖添加量,采用改进的溶胶凝胶燃烧法成功制备出不同碳含量的亚微多孔 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(\text{LVP})/\text{C}$ 复合材料。系统研究了葡萄糖添加量对 LVP 的结构、形貌及电化学性能的影响。添加葡萄糖虽然没有改变 LVP 的晶型结构和晶格参数,但是添加了葡萄糖的样品中出现了有利于电子传输和 Li^+ 扩散的纳米针状颗粒,且随着葡萄糖添加量的增加,纳米针状颗粒的体积分数增加,从而提高了 LVP/C 正极材料的倍率性能。葡萄糖碳化生成的无定形碳均匀包覆在 LVP 颗粒的表面,提高了复合材料的电导率,电导率随着葡萄糖添加量的增加而增加,但是葡萄糖添加量过多会导致碳包覆层过厚,不利于 Li^+ 的传输。得益于适当的葡萄糖添加量以及纳米针状颗粒和多孔结构, LVP/C-G15% 样品具有优异的储锂性能,其在 10 C 的高倍率下循环 200 次后仍可提供 75.1 mAh/g 的放电比容量,容量保持率高达 89.0%。

关键词: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料; 储锂性能; 葡萄糖添加量; 溶胶凝胶燃烧法; 碳含量

中图分类号: TF841.3, TM912

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)04-0041-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.04.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
聊科研

Effect of glucose content on the lithium storage performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials prepared by sol-gel combustion method

Li Nali, Zhang Renjie

(College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: In this paper, submicrometer porous $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP)/C composites with different carbon contents were successfully prepared by a modified sol-gel combustion method by changing the amount of glucose added. The effects of glucose addition on the structure, morphology and electrochemical properties of LVP were systematically studied. Although the addition of glucose did not change the crystal structure and lattice parameters of LVP, nanoneedle-like particles appeared in the samples with glucose, which were beneficial to electron transport and Li^+ diffusion. With the increase of glucose content, the volume fraction of nanoneedle-like particles increased, thus improving the rate performance of LVP/C cathode materials. The amorphous carbon generated by carbonization of glucose is evenly coated on the surface of LVP particles, which improves the conductivity of the composites. The conductivity increases with the increase of glucose content. However, excessive glucose addition will lead to too thick carbon coating, which is not conducive to the transmission of Li^+ . Benefiting from the appropriate amount of glucose addition, nanoneedle-like particles and porous structure, LVP/C-G15%

收稿日期: 2023-04-19

基金项目: 绿色催化四川省高校重点实验室开放基金项目(LYJ2006); 攀枝花学院校级科研项目(2020YB021); 攀枝花学院校级大学生创新创业训练计划项目(2022cxxy049)。

作者简介: 李娜丽, 1985 年出生, 女, 福建泉州人, 博士, 副教授, 主要研究方向为新能源材料, E-mail: nalili0630@163.com。

sample has excellent lithium storage performance. It can still provide a discharge specific capacity of 75.1 mAh/g after 200 cycles at a high rate of 10 C, and the capacity retention rate is as high as 89.0%.

Key words: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials, lithium storage properties, glucose addition, sol-gel combustion method, carbon content

0 引言

可充电锂离子电池(LIBs)具有工作电压高、能量密度大和循环寿命长等优点,广泛应用于新能源汽车、电动自行车等动力电池领域和电力电网、工业储能等储能领域,以及智能手机、笔记本电脑等3c数码领域。其中需求日益增长的动力电池通常需要更高的能量密度和安全性,这一般通过选择不同正负极材料的组合来实现。因此对电池材料的研究是开发能量型动力电池的重要研究课题之一。由于负极材料的理论容量较高,正极材料被认为是限制 LIBs 电化学性能的关键因素。因此,正极材料的选择是决定 LIBs 体系能量密度的关键因素。

在众多新型正极材料中,单斜相 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP)由于具有能量密度高、热稳定性好等优点,在 LIBs 中受到了广泛关注^[1-3]。在单斜晶系的 LVP 的三维结构中, VO_6 八面体和 PO_4 四面体通过共顶点氧原子连接, VO_6 八面体被聚阴离子基团 PO_4 分隔开来,导致单斜 LVP 在 300 K 的电子电导率仅为 $2.3 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ ^[4],在大电流充放电时产生巨大的极化,极大地影响了该材料的高倍率性能和长期循环稳定性,阻碍了其商业化应用。

近年来,许多方法被广泛用于解决 LVP 电子电导率低的问题。例如,减小晶粒尺寸能缩短电子/ Li^+ 的扩散路径,增加有效界面面积以增强电极动力学,被认为是提高 LVP 电化学性能的常用方法^[5-7]。Peng 等^[5]采用离子液体辅助静电纺丝法成功制备了 LVP 纳米立方体嵌入氮掺杂碳纳米纤维的自支撑正极材料,该材料在 1 C 倍率下具有 143.8 mAh/g 的高放电容量和超过 1 750 个循环的长循环寿命,并且在 5 C 倍率下经过 1 000 次循环后仍具有 143.6 mAh/g 的高倍率容量。表面包覆导电材料能提高 LVP 的表观电导率,进而提高倍率性能和循环性能^[8-12],其中碳是最便宜且高效的包覆材料。碳包覆能够抑制 LVP 颗粒在热处理过程中的长大和团聚,且能提高复合电极的电子电导率^[8-9, 12]。此外,多孔结构设计能够有效增大电化学反应面积和有利于电解液的充分浸润,从而提高 LVP 正极材料的电

化学动力学^[13-17]。

溶胶凝胶燃烧法由于可以制备出亚微米乃至纳米结构的多孔材料被广泛应用于制备电极材料^[16-18]。但是传统的溶胶凝胶燃烧法由于湿凝胶形成后需要低温长时间的干燥,并且由于引燃温度过低,得到的前驱体是非晶态的,在后续的高温热处理过程中的合成时间长,极大地限制了该制备方法在工业上的应用。笔者课题组重点针对传统的溶胶凝胶燃烧法合成时间长的缺点进行改进,通过提高引燃温度直接引燃湿凝胶,并在短期的凝胶燃烧阶段直接得到了晶态 LVP,省略了湿凝胶的低温长时间干燥环节,且极大地缩短了后续前驱体在氮气保护的管式炉中的高温煅烧时间^[19-21]。在改进的溶胶凝胶燃烧法制备 LVP 的湿凝胶燃烧阶段,由于引燃温度较高且样品的上半部分与空气接触,导致碳被氧气消耗掉,前驱体的上半部分为没有碳包覆的绿色的 LVP,而底部为含有碳的黑色的 LVP。因此,为了实现最终产物 LVP 的高结晶度和均匀的碳包覆,在氮气保护环境下进行高温煅烧提高 LVP 的结晶度的同时需要往前驱体中添加碳源对没有碳包覆的 LVP 颗粒进行碳包覆。葡萄糖由于碳化温度较低且价格便宜,是工业上最常用的碳源。葡萄糖添加量直接影响碳包覆层的厚度,从而影响充放电过程中电子和 Li^+ 的传输,进而影响电极材料的电化学性能^[8-9]。因此,葡萄糖添加量需要合理地设计和控制。笔者通过改进的溶胶凝胶燃烧法制备 LVP 前驱体,并添加不同含量的葡萄糖对其进行碳包覆,研究葡萄糖添加量对产物 LVP/C 复合材料的结构、形貌和电化学性能的影响,为快速制备亚微多孔的 LVP/C 正极材料提供借鉴。

1 试验

1.1 不同葡萄糖添加量的 LVP/C 复合材料的制备

试验所用原料均采购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,分析纯。首先将 112.5 mmol 一水柠檬酸、30 mmol 偏钒酸铵、45 mmol 一水氢氧化锂、45 mmol 磷酸二氢铵、67.5 mmol 硝酸铵和 15 mmol 乙二醇依次完全溶解于 200 mL 去离子水

中,再将所得的棕黄色溶液在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌蒸发至形成深蓝色凝胶,然后将湿凝胶直接放入到预先加热到 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中燃烧 20 min ,制得表面为绿色,底部为黑色的 LVP 前驱体,在前驱体中分别添加前驱体重量 0% 、 5% 、 10% 、 15% 和 20% 的葡萄糖,充分研磨混合均匀后,放到氮气保护的管式炉中 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h ,所得的黑色产物即为不同葡萄糖添加量的 LVP/C 复合材料,按葡萄糖添加量将产物分别标记为 LVP/C-G x ($x = 0, 5\%, 10\%, 15\%$ 和 20%)。

1.2 正极片的制备及纽扣电池的组装

将 400 mg 活性物质 LVP/C-G x 、 50 mg 导电炭黑和 50 mg 聚偏氟乙烯于玛瑙研钵中初步研磨后,滴加适量的溶剂 N-甲基吡咯烷酮,进一步充分研磨后得到具有均匀分散性和稳定性的正极浆料。用不锈钢四面涂膜器将浆料连续、均匀地涂覆在铝箔的表面,在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 10 h ,取出后用立式对辊机对其进行辊压,最后用冲片机将辊压后的极片冲成直径为 14 mm 的正极片。

以制作好的正极片为正极、Celgard 2500 为隔膜、金属锂片为负极、 $1\text{ mol LiPF}_6 + \text{EC} : \text{EMC} : \text{DEC} = 1 : 1 : 1\text{ Vol}\% + 5\%\text{FEC} + 1\%\text{VC}$ 为电解液,在高纯氩气气氛的手套箱中以正极盖→正极片→电解液→隔膜→电解液→锂片→垫片→负极壳的层堆次序组装 2016 纽扣电池。

1.3 LVP/C 复合材料的结构、形貌表征和电化学性能测试

采用美国 LECO CS230 碳硫分析仪测定 LVP/C 复合材料的碳含量;通过荷兰帕拉科 X Pert Powder 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行结构分析;通过高分辨冷场发射扫描电子显微镜(Hitachi SU8020)和高分辨透射电子显微镜(FEI Talos F200X)观察复合材料的形貌和碳包覆情况。在武汉 LANHE 电池测试系统上对纽扣电池进行恒电流充放电测试,电压范围为 $3.0 \sim 4.3\text{ V}$,测试温度为室温;在法国 Bio-Logic SP-150 电化学工作站上获得纽扣电池的电化学交流阻抗谱(EIS),测试频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5\text{ Hz}$,扰动信号幅值为 5 mV 。

2 结果与讨论

2.1 葡萄糖添加量对 LVP/C 复合材料的结构和形貌的影响

采用碳硫分析仪检测不同葡萄糖添加量的 LVP/C 材料中的碳含量,发现 LVP/C-G0、LVP/C-

G5%、LVP/C-G10%、LVP/C-G15% 和 LVP/C-G20% 的碳含量分别为 1.80% 、 2.43% 、 2.90% 、 3.79% 和 5.26% ,可以看出 LVP/C 复合材料中的碳含量随葡萄糖添加量增加而增加。不同葡萄糖添加量 LVP/C 样品的 XRD 图谱如图 1 所示。显然,所有材料的 XRD 图谱一致,且所有衍射峰与单斜结构的 LVP 的标准 XRD 图谱(PDF#01-072-7074)的衍射峰一一对应,这表明所有样品均为单斜 LVP,无明显的第二相存在。在所有样品的 XRD 图中都没有观察到对应于碳或者石墨的衍射峰,说明碳以无定形碳的形式存在。

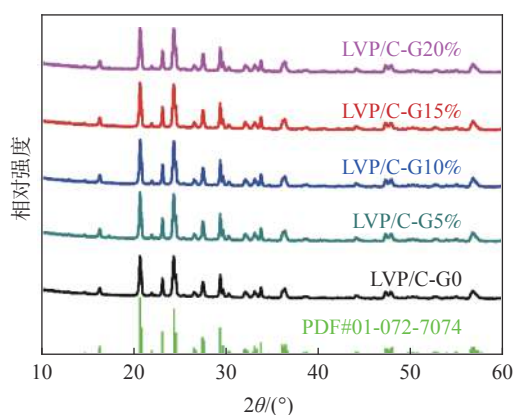


图1 LVP/C-G x ($x = 0, 5\%, 10\%, 15\%$ 和 20%) 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD diffraction patterns of LVP/C-G x ($x = 0, 5\%, 10\%, 15\%$ and 20%) composites

表 1 总结了使用 Maud 软件对所有 LVP/C 复合材料的 XRD 数据进行 Rietveld 全谱拟合精修的结果。从表 1 可以看出,所有样品的晶格参数和晶胞体积都非常接近,且数值与以前的研究报道^[22]一致,表明葡萄糖添加量对 LVP 的晶型结构和晶格参数没有影响。

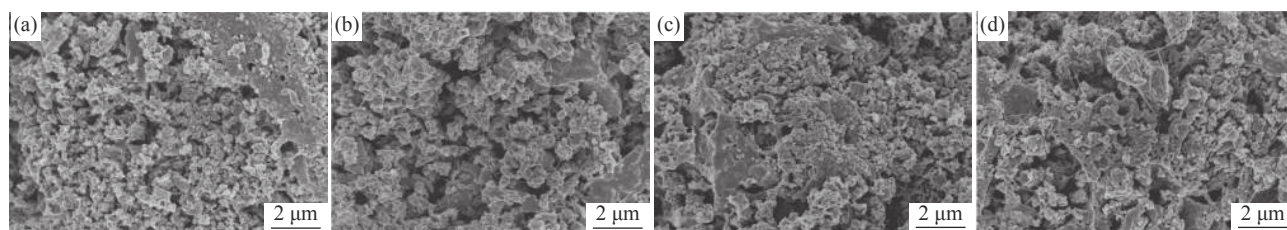
表 1 不同葡萄糖添加量的 LVP/C 样品的 XRD-Rietveld 精修晶体学参数

Table 1 Refined crystallographic parameters from XRD-Rietveld for LVP/C materials with different glucose additions

样品	a/nm	b/nm	c/nm	$B/^\circ$	V/nm^3	$R_{\text{wp}}/\%$
LVP/C-G0	0.861 1	0.860 5	1.205	90.56	0.893 0	6.94
LVP/C-G5%	0.861 0	0.860 1	1.205	90.54	0.892 5	7.06
LVP/C-G10%	0.861 1	0.860 2	1.205	90.55	0.892 6	6.89
LVP/C-G15%	0.861 0	0.860 4	1.205	90.53	0.892 8	6.68
LVP/C-G20%	0.861 0	0.860 3	1.205	90.54	0.892 6	6.53

图 2 为 LVP/C-Gx ($x = 0, 10\%, 15\%$ 和 20%) 复合材料的 SEM 形貌。从图 2 可以看出, 葡萄糖添加量对 LVP 的颗粒的形貌有较大的影响。未添加葡萄糖的样品的一次颗粒为多孔的亚微米级类球形颗粒, 分散性较好, 颗粒尺寸较为均匀, 大约为 200 nm , 几乎没有见到纳米针状颗粒。多孔结构的形成主要归因于燃烧过程中因发生氧化还原反应而产生的大量气体, 煅烧过程中释放的挥发性气体起到了促进作用。多孔结构增加了电极材料与电解液

的浸润面积, 缩短了离子/电子扩散路径, 提高了锂离子和电子的扩散速率, 从而提高了复合材料的电化学性能^[14-15, 20]。当葡萄糖添加量增加到 10% 时, 样品中除了多孔类球状颗粒外, 还出现了一些纳米针状颗粒。当葡萄糖添加量继续增加至 15% 和 20% 时, 纳米针状颗粒的体积分数随之增加。针状 LVP/C 由于其针状纳米结构和表面均匀包覆的非晶态碳层, 电子/离子迁移速率快, 从而表现出优异的倍率性能^[21, 23-25]。



(a) LVP/C-G0; (b) LVP/C-G10%; (c) LVP/C-G15%; (d) LVP/C-G20%

图 2 不同葡萄糖添加量样品的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of samples with different glucose additions

对 LVP/C-G15% 复合材料进行 HRTEM 表征以确定碳在复合材料中的存在形式(图 3)。从图 3 可以看到层间距为 0.385 nm , 与单斜 LVP(120)晶面的面间距相符的清晰的晶格条纹, 这表明 LVP 粉体具有良好的结晶性。更为重要的是, LVP 颗粒的外表面均匀包覆了一层厚度为 $4 \sim 5\text{ nm}$ 的无定形碳。这层碳有一部分是柠檬酸在高温燃烧过程中热解产生的, 一部分是葡萄糖在高温的氮气环境下碳化生成的。无定形碳包覆层的存在既可以抑制 LVP 晶核在高温煅烧过程中的进一步长大, 又可以抑制 LVP 颗粒的团聚, 使颗粒分布较为均匀。在充放电过程中, 无定形碳包覆层可以改善 LVP 正极材料的电导率, 并有效缓冲锂离子脱出/再嵌入过程中的体积变化, 从而提高 LVP 的电化学性能^[26-27]。

2.2 葡萄糖添加量对 LVP/C 复合材料电化学性能的影响

图 4(a) 显示了 LVP/C-Gx ($x = 0, 10\%, 15\%$ 和 20%) 样品在 0.2 C 倍率下, $3.0 \sim 4.3\text{ V}$ 电压范围内的充放电曲线。在图 4 可以观察到三对明显的充放电平台, 它们对应于充放电过程中两个 Li^+ 脱嵌/嵌入发生的三个可逆相变如式(1)(2)(3)所示^[28-30]:

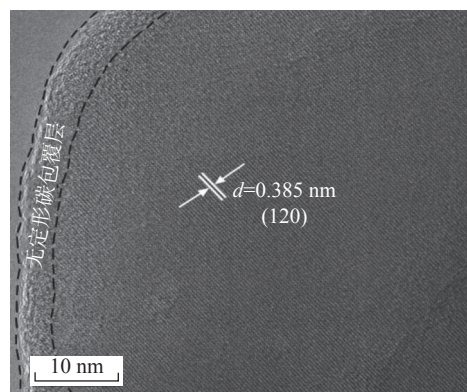
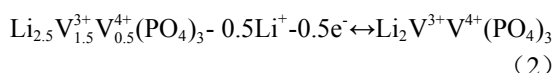
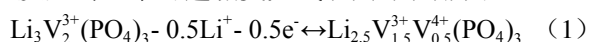
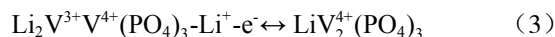


图 3 LVP/C-G15% 复合材料的 HRTEM 形貌

Fig. 3 HRTEM image of LVP/C-G15% composite



这说明所有样品具有相同的 Li^+ 脱嵌/嵌入机制, 葡萄糖添加量对 LVP 的电极反应机理没有影响。图 4(b) 描述了所有 LVP/C 样品在不同充放电倍率下的放电比容量。最开始在 0.2 C 倍率下循环 10 次, LVP/C-G0、LVP/C-G10%、LVP/C-G15% 和 LVP/C-G20% 样品的平均放电比容量分别为 110.6 、 113.4 、 128.9 、 120.1 mAh/g 。放电比容量随着充放电倍率的增加而下降。当充放电倍率增加至 5 C 并循环 10 次时, LVP/C-G0、LVP/C-G10%、LVP/C-G15% 和 LVP/C-G20% 样品的平均放电比容量分别降低至 55.9 、 95.5 、 98.7 、 92.4 mAh/g 。这说明添加了葡萄糖后明显提高了 LVP/C 的倍率性能, 但是

葡萄糖添加量不是越高越好。葡萄糖添加量过高会导致碳含量越高, 无定形碳包覆层越厚^[8-9]。过高的碳含量使得活性物质 LVP 的含量较低, 从而导致比容量较低。过厚的碳包覆层在一定程度上阻碍了 Li^+ 的扩散^[8-9], 不利于电化学性能的提高。因此葡萄糖添加量合适的 LVP/C-G15% 样品在所有倍率下均表现出最高的放电比容量。经过各种充放电倍率测试后回到 0.2 C, LVP/C-G0、LVP/C-G10%、LVP/C-G15% 和 LVP/C-G20% 样品的平均放电比容量分别回到了 106.6、104.2、119.2、117.3 mAh/g,

这些数值与最开始 0.2 C 下对应的平均放电比容量接近。这表明制得的所有 LVP/C 微晶在高倍率充放电后结构比较稳定, 没有被破坏。图 4(c) 描述了倍率性能最优的 LVP/C-G15% 样品的高倍率循环性能和库伦效率。LVP/C-G15% 样品在 3.0 ~ 4.3 V 电压范围内、10 C 倍率下首次放电比容量为 84.4 mAh/g, 循环 200 次后, 放电比容量仍为 75.1 mAh/g, 容量保持率为 89.0%, 库伦效率高达 98.1%。这表明本次制备的适量碳包覆的 LVP/C-G15% 样品具有优异的循环稳定性。

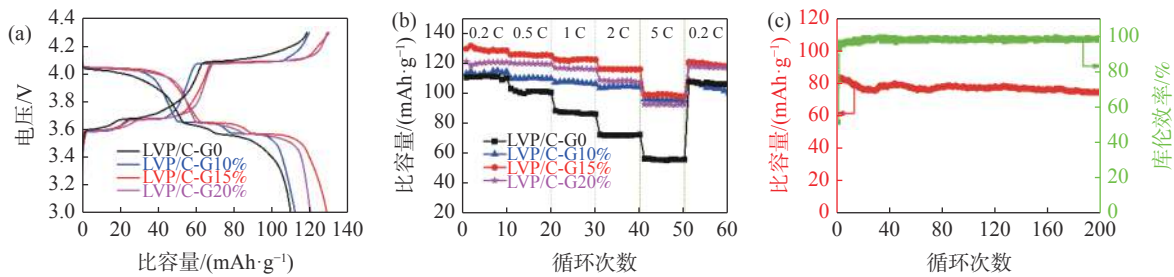


图 4 LVP/C-Gx ($x = 0, 10\%, 15\%$ 和 20%) 样品的 (a) 恒电流充放电曲线; (b) 倍率性能曲线; (c) LVP/C-G15% 样品在 10 C 倍率下的循环性能曲线

Fig. 4 (a) Galvanostatic charge-discharge curves, (b) Rate performance curves of LVP/C-Gx ($x = 0, 10\%, 15\%$ and 20%) samples, (c) Long-term cycling performance curves of LVP/C-G15% sample at 10 C

图 5(a) 为评价 LVP/C-Gx ($x = 0, 10\%, 15\%$ 和 20%) 电极动力学行为的 EIS 图谱。在图 5(a) 插入的等效电路中, R_s 表示电池的欧姆阻抗; C_{PE} 代表双电层电容, R_{ct} 表示电荷转移阻抗; Z_w 代表 Warburg 阻抗。所有样品的 EIS 图谱均由高频区的小截距、高中频区的半圆和低频区的斜线组成, 分别对应于 R_s 、 R_{ct} 和 Z_w 。采用 Zview 软件拟合 EIS 曲

线, 结果如图 5(a) 和表 2 所示。此外, 基于 EIS 拟合结果, 可使用方程式(4)和(5)计算 LVP/C 复合材料的 Li^+ 扩散系数(D)^[5, 31-32]:

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^{22}} \quad (4)$$

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} \quad (5)$$

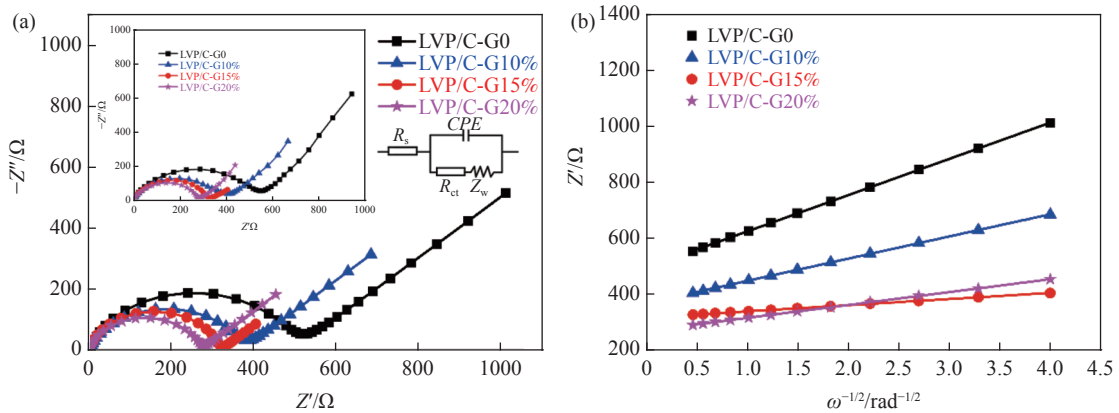


图 5 LVP/C-Gx ($x = 0, 10\%, 15\%$ 和 20%) 复合材料的 (a) EIS 图谱和 (b) 低频区中 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 的线性拟合曲线

Fig. 5 (a) EIS spectra and (b) linear fitting curves of Z' vs. $\omega^{-1/2}$ at low frequencies of LVP/C-Gx ($x = 0, 10\%, 15\%$ and 20%) composites

表 2 通过等效电路对 EIS 数据进行拟合得到的 LVP/C-Gx ($x = 0, 10\%, 15\%$ 和 20%) 电极的动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of LVP/C-Gx ($x = 0, 10\%, 15\%$ and 20%) electrodes obtained by fitting the EIS data through the equivalent circuit

样品	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	$\sigma / (\Omega \cdot s^{-1/2})$
LVP/C-G0	1.684	498.1	129.1
LVP/C-G10%	1.634	371.1	79.11
LVP/C-G15%	1.254	318.7	21.91
LVP/C-G20%	1.331	271.0	46.05

从式(4)可以看出, 由于其它参数 R , T , A , n , F 和 C 为定值, 因此 D 与 σ 成反比关系。从方程式(5)可知 σ 为低频区中 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 的线性拟合曲线的斜率, 如图 5(b) 和表 2 所示。从表 2 可以清楚地看出, LVP/C 复合材料的 R_{ct} 随着葡萄糖添加量的增加而减小, 这是因为随着葡萄糖添加量的增加, 碳含量增加, 而碳材料的电子电导率远高于 LVP, 从而提高了复合材料的电子电导率。 σ 随着葡萄糖添加量的增加先减少后增加, 意味着 D 随着碳含量的增加先提高后降低, 进一步说明了过厚的非晶态碳包覆层会在一定程度上阻碍 Li^+ 的扩散。LVP/C-G15% 复合材料的 R_{ct} 最小, D 最大, 有望具有最好的电化学性能, 这与恒电流充放电测试结果相符。这些结果表明, 通过增加葡萄糖添加量提高碳含量可以显著

增强电极材料的电子电导率, 但过高的碳含量可能不利于 Li^+ 的扩散。

3 结论

1) 通过改进的溶胶凝胶燃烧法制备了单斜结构的亚微多孔 LVP/C 复合材料, 该方法煅烧温度低、制备时间短, 且制得的样品分散性较好、颗粒粒度小且分布较为均匀、具有多孔结构、电化学性能较为优异。

2) 葡萄糖添加量对 LVP 的晶型结构和晶格参数没有影响, 但对其形貌有较大的影响。未添加葡萄糖的样品中未发现纳米针状颗粒, 而添加了葡萄糖的样品中纳米针状颗粒的体积分数随着葡萄糖添加量的增加而增加。

3) 适量的葡萄糖添加量可以提高 LVP/C 复合材料的电子电导率, 从而改善其储锂性能; 过量添加葡萄糖会使得无定形碳包覆层过厚而不利于 Li^+ 的扩散, 同时过高的碳含量会降低 LVP/C 复合材料中活性物质 LVP 的含量, 从而降低 LVP/C 复合材料的比容量。

4) 添加葡萄糖使其碳化, 从而在 LVP 颗粒表面均匀包覆非晶态碳层是提高 LVP 储锂性能的一种便宜且高效的改性方法。

参考文献

- [1] Sun Chunwen, Rajasekhara Shreyas, Dong Youzhong, *et al.* Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of $Li_3V_2(PO_4)_3/C$ -based composites for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(9): 3772–3776.
- [2] Membreño Nellymar, Park Kyusung, Goodenough John B, *et al.* Electrode/electrolyte interface of composite α - $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathodes in a nonaqueous electrolyte for lithium ion batteries and the role of the carbon additive[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(9): 3332–3340.
- [3] Membreño Nellymar, Xiao Penghao, Park Kyu Sung, *et al.* In situ Raman study of phase stability of α - $Li_3V_2(PO_4)_3$ upon thermal and laser heating[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(23): 11994–12002.
- [4] Yin S C, Strobel P S, Grondey H, *et al.* $Li_{2.5}V_2(PO_4)_3$: A room-temperature analogue to the fast-ion conducting high-temperature γ -phase of $Li_3V_2(PO_4)_3$ [J]. *Chemistry Of Materials*, 2004, 16(8): 1456–1465.
- [5] Peng Yi, Tan Rou, Ma Jianmin, *et al.* Electrospun $Li_3V_2(PO_4)_3$ nanocubes/carbon nanofibers as free-standing cathodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(24): 14681–14688.
- [6] Tan Huiteng, Xu Lianhua, Geng Hongbo, *et al.* Nanostructured $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathodes[J]. *Small*, 2018, 14(21): 1800567.
- [7] Cui Kai, Hu Shuchun, Li Yongkui. Nitrogen-doped graphene nanosheets decorated $Li_3V_2(PO_4)_3/C$ nanocrystals as high-rate and ultralong cycle-life cathode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 210: 45–52.
- [8] Mohanty Debabrata, Lu Zhenlun, Hung I Ming. Effect of carbon coating on electrochemical properties of Nitrogen-doped graphene cathode synthesized by citric-acid gel method for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2023, 53(5): 1003–1013.
- [9] Chen Jian, Zhao Na, Guo Feifan. Impact of carbon coating thickness on the electrochemical properties of $Li_3V_2(PO_4)_3/C$ composites[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2017, 53(4): 339–344.
- [10] Zhou Ji, Sun Xinyu, Wang Kai. Preparation of high-voltage $Li_3V_2(PO_4)_3$ co-coated by carbon and $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ as a stable

- cathode for lithium-ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(8): 10228–10236.
- [11] Han Hui, Qiu Feng, Liu Zhentao, *et al.* ZrO_2 -coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanocomposite: A high-voltage cathode for rechargeable lithium-ion batteries with remarkable cycling performance[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(7): 8779–8784.
- [12] Liao Yuxing, Li Chao, Lou Xiaobing, *et al.* Carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ derived from metal-organic framework as cathode for lithium-ion batteries with high stability[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 271: 608–616.
- [13] Chen Yueqian, Xiang Kaixiong, Zhu Yirong, *et al.* Porous, nitrogen-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials derived from oroxylum and their exceptional electrochemical properties in lithium-ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(4): 4980–4989.
- [14] Sun Hongxia, Du Haoran, Yu Mengkang, *et al.* Vesicular $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ hollow mesoporous microspheres as an efficient cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2019, 12(8): 1937–1942.
- [15] Lee Hwang Sheng, Ramar Vishwanathan, Kuppan Saravanan, *et al.* Key design considerations for synthesis of mesoporous α - $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ for high power lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 372: 137831.
- [16] Zhang Le, Xiang Hongfa, Li Zhong, *et al.* Porous $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode with extremely high-rate capacity prepared by a sol-gel-combustion method for fast charging and discharging[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 203: 121–125.
- [17] Ou Qingzhu, Tang Yan, Zhong Yanjun, *et al.* Submicrometer porous $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites with high rate electrochemical performance prepared by sol-gel combustion method[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 137: 489–496.
- [18] Taddesse Paulos, Belete Birhanu. Substitutional effect on structural, electrical and electrochemical behaviors of $\text{LiMn}_{1.977}(\text{Ce}, \text{Cu})_{0.023}\text{O}_4$ nanoparticles prepared by sol-gel combustion method[J]. *Chemical Physics*, 2019, 522: 260–266.
- [19] Li Nali, Tong Yanwei, Yi Dawei, *et al.* Facile synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite with a complex morphology and its excellent electrochemical performance as cathode material for lithium ion batteries[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(11): 115530.
- [20] Li Nali, Yu Yong, Tong Yanwei, *et al.* Sc^{3+} -doping effects on porous $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode with superior rate performance and cyclic stability[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(24): 34218–34224.
- [21] Li Nali, Tong Yanwei, Yi Dawei, *et al.* Effect of Zr^{4+} doping on the morphological features and electrochemical performance of monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material synthesized by an improved sol-gel combustion technique[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 868: 158771.
- [22] Li Ruhong, Liu Jianchao, Chen Tianrui, *et al.* Systematic evaluation of lithium-excess polyanionic compounds as multi-electron reaction cathodes[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(36): 16991–17003.
- [23] Yu Shicheng, Mertens Andreas, Kungl Hans, *et al.* Morphology dependency of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material regarding to rate capability and cycle life in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 232: 310–322.
- [24] Chen Lin, Yan Bo, Xu Jing, *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, 7(25): 13934–13943.
- [25] Yu Shicheng, Mertens Andreas, Schierholz Roland, *et al.* An advanced all phosphate lithium-ion battery providing high electrochemical stability, high rate capability and long-term cycling performance[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164: A370–A379.
- [26] Xiong Fangyu, Tan Shuangshuang, Wei Qiulong, *et al.* Three-dimensional graphene frameworks wrapped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with reversible topotactic sodium-ion storage[J]. *Nano Energy*, 2017, 32: 347–352.
- [27] Guo Shuainan, Bai Ying, Geng Zhenfeng, *et al.* Facile synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material for lithium-ion battery via freeze-drying[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 32: 159–165.
- [28] Rui Xianhong, Yan Qingyu, Skyllas Kazacos Maria, *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: 19–38.
- [29] Oh Woong, Park Hyunyoung, Jin Bong-Soo, *et al.* Understanding the structural phase transitions in lithium vanadium phosphate cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(20): 10331–10336.
- [30] Ruan Tingting, Lu Shengli, Lu Junyang, *et al.* Unraveling the intercalation chemistry of multi-electron reaction for polyanionic cathode $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 55: 546–555.
- [31] Bi Linnan, Song Zhicui, Liu Xiaoqin, *et al.* Critical roles of RuO_2 nano-particles in enhancing cyclic and rate performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 845: 156271.
- [32] Zhang Shu, Gu Qin, Tan Shan, *et al.* Improved electrochemical properties of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material synthesized from a V(III) precursor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 802: 583–590.