

Research progress in doping of lithium vanadium phosphate cathode materials

Hulin DONG¹, Haiping BAO¹, Hao WANG^{2*}, Jianhong PENG^{1*}

1. College of Physics and Electronic Information Engineering, Qinghai University of Nationalities, Xining, Qinghai 810007, China

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract: A new clean-energy is urgently needed to replace the traditional clean-energy (such as solar energy, tidal energy, and wind energy) with the problem of low conversion efficiency and more difficult energy storage in the face of the rigorous energy and environmental problems. The lithium ion battery is favored by researchers because of its green environmental protection, good safety performance, high discharge capacity, long cycle life and easy to carry, especially $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP) lithium-ion battery. The LVP is one of the cathode materials of Li-ion batteries attracted most attention due to its higher discharge capacity, higher voltage platform, good safety performance, portability, environmental protection and low cost. However, the instinct drawbacks of monoclinic structure lead to low ionic conductivity and electronic conductivity, which seriously degrade the electrochemical properties of the materials. At present, among the various modified methods, ions doping is one of the most effective ways. The ions doping can optimize the lattice parameters of LVP, enhance the stability of the crystal structure in the process of charging and discharging, and improve the cycle life. In addition, it can also increase the ionic diffusion coefficient and perfect the ionic conductivity via enlarging interstitial void and diffusion path of ions. In present studies, the ions doping of LVP mainly includes doping in Li sites, doping in V sites, anion doping and multibit doping. Meanwhile, the doping in V sites of LVP also includes single doping and co-doping. In this work research processes of ions doping for enhancing the electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ were summarized and the development prospect of this material was also reviewed.

Key learning points:

- (1) The advantages of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ in lithium-ion battery cathode materials were summarized.
- (2) The electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ were analyzed.
- (3) The research progress in doping modification of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ was reviewed.

Key words: lithium vanadium phosphate; lithium ion battery; cathode material; doping

收稿: 2018-07-13, 修回: 2018-10-14, 网络发表: 2019-01-08, Received: 2018-07-13, Revised: 2018-10-14, Published online: 2019-01-08

基金项目: 教育部春晖计划资助项目(编号: Z2014012); 青海民族大学“纳米材料与技术”科研创新团队建设经费资助项目

作者简介: 董虎林(1990-), 男, 青海省民和县人, 硕士研究生, 研究方向为光电转换材料, E-mail: donghulin1203@163.com; 通讯联系人, 汪浩, E-mail: haowang@bjut.edu.cn; 彭建洪, E-mail: pjhhj@sohu.com.

引用格式: 董虎林, 包海萍, 汪浩, 等. 磷酸钒锂正极材料掺杂改性研究进展. 过程工程学报, 2019, 19(3): 483-491.

Dong H L, Bao H P, Wang H, et al. Research progress in doping of lithium vanadium phosphate cathode materials (in Chinese).

Chin. J. Process Eng., 2019, 19(3): 483-491, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218245.

磷酸钒锂正极材料掺杂改性研究进展

董虎林¹, 包海萍¹, 汪浩^{2*}, 彭建洪^{1*}

1. 青海民族大学物理与电子信息工程学院, 青海 西宁 810007

2. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124

摘要: 面对日趋严重的能源问题和环境问题, 迫切需要寻找新的清洁能源以解决传统清洁能源(太阳能、潮汐能、风能等)转换效率低、能量储存难度大等问题。锂离子电池因绿色环保、安全性能好、放电容量高、循环寿命长、便于携带等优点受到研究者青睐, 其中 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP) 锂离子电池因其较高的放电比容量和电压平台、良好的安全性能、便携性、环保型、低成本等优点成为备受关注的锂离子电池正极材料之一。由于 LVP 自身结构的缺陷, 导致其离子导电率和电子导电率较低, 不利于发挥其理论容量高、倍率性能优等特点。目前多数关于锂离子电池正极材料 LVP 的改性研究中, 离子掺杂是最有效的方法之一。离子掺杂一方面可以优化材料的晶格参数, 提高充放电过程中晶体结构的稳定性, 改善其循环寿命; 另一方面有助于增大晶格间隙, 扩大离子的扩散通道, 从而有利于提高离子扩散系数, 改善电极材料的离子导电率。在目前的研究中, LVP 的离子掺杂方法主要包括锂位掺杂、钒位掺杂、阴离子掺杂和多位掺杂四种, 其中钒位掺杂包括钒位单掺杂和共掺杂。本工作阐述了近年来 LVP 离子掺杂改性的研究进展, 并对该材料未来的发展趋势进行了展望。

要 点:

(1) 总结了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在锂离子电池正极材料中的优势。

(2) 分析了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电化学性能。

(3) 综述了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 掺杂改性的研究进展。

关键词: 磷酸钒锂; 锂离子电池; 正极材料; 掺杂

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2019)03-0483-09

1 前言

传统的石油、煤炭等资源已不能满足社会对高效、绿色、安全、可再生资源的需求, 寻找一种清洁、绿色、稳定、可循环的新能源迫在眉睫。相比于传统能源资源, 锂离子电池具有安全性能好、理论容量高、循环寿命长、便于携带等优点, 成为新能源开发的主要方向之一^[1,2]。目前, 已实现商用化的锂离子电池正极材料主要有钴酸锂(LiCoO_2)、锰酸锂(LiMn_2O_4)、磷酸铁锂(LiFePO_4)和磷酸钒锂($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)等锂离子电池化合物。

LiCoO_2 是锂离子电池中最常见的具有层状结构的正极材料, 属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 晶型, 具有开路电压高(3.7 V)、比能量高(理论比能量为 1068 Wh/kg, 理论容量为 274 mAh/g)、循环寿命长、放电快速等特点^[3,4]。但 LiCoO_2 电池的安全性能较差、成本较高, 且钴资源较匮乏, 制约了 LiCoO_2 正极材料的进一步发展和使用。

LiNiO_2 具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构, 属于 R3m 空间群^[5], 放电比容量高(理论比容量为 276 mAh/g, 实际容量为 140~180 mAh/g), 对环境危害小, 价格和资源上比 LiCoO_2 更具优势, 但存在热稳定性差、难合成、安全系数低等缺点。

LiMn_2O_4 属于尖晶石型结构, 具有四方对称性, 空间群为 $\text{Fd}3\text{m}$ ^[6], 存在容量较低(理论容量 148 mAh/g,

实际容量 120 mAh/g, 在 4 V 附近有 2 个放电平台)、循环性能较差、容量衰减较严重等缺点, 在较高温度下会发生分解, 生成杂相, 导致容量随循环衰减^[7]。

LiFePO_4 为橄榄石结构, 属于正交晶系, 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ^[8], 其存在磷酸根使材料具有稳定的结构, 具有安全性能好、无毒、理论容量高(170 mAh/g)、资源丰富等优点, 成为近年来最有发展前景的锂离子电池正极材料之一。但由于材料自身的缺点, 其电导率和离子扩散速率都很低^[9], 且能量密度较小, 应用受到限制。

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 属于 P21/n 空间群(晶格常数 $a=0.8662$ nm, $b=0.8624$ nm, $c=1.2104$ nm, $\beta=90.452^\circ$)^[10], 晶体结构中稍有扭曲的 VO_6 八面体和 PO_4 四面体共用氧原子, 用(V-O-P-O)_n 键连接, 形成三维的网络结构, 锂原子处于孔间隙中^[11]。每个晶胞有 3 个锂离子晶体学位置, 在电压 3.0~4.3 V 范围内, 每个 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶胞单元能可逆脱嵌 2 个 Li^+ , 理论容量为 133 mAh/g, 电压为 3.0~4.8 V 时, 第 3 个 Li^+ 完全脱嵌, 理论容量为 197 mAh/g。

相比于其它锂离子电池正极材料, 单斜结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有化学稳定性好、理论容量高(197 mAh/g)、工作电压高(3.0~4.8 V)、循环寿命长、倍率性能优、低温性能好等优点, 成为当前极具发展潜力的锂离子动力电池正极材料之一。但其结构中的 VO_6 八面体

被 PO₄ 四面体分隔, 无法形成连续的网络结构, 导致电子传导性低(室温下仅为 2.4×10⁻⁷ S/cm), 限制了其发展^[12-14]。国内外研究者主要通过碳包覆和离子掺杂改善 Li₃V₂(PO₄)₃ 的电子传导率。碳包覆会一定程度降低材料的振实密度, 使能量密度降低, 碳很难均匀包覆在正极材料表面, 包覆后形成的产物易团聚。越来越多的研究聚焦于掺杂改性。Li₃V₂(PO₄)₃ 正极材料离子掺杂改性主要有两个研究方向, 一是优化材料的晶格参数, 提高充放电过程中晶体结构的稳定性, 改善循环寿命^[15]; 二是增大晶格间隙, 扩大离子扩散通道, 提高离子扩散系数, 改善电极材料的离子导电率^[16]。离子掺杂是提升 Li₃V₂(PO₄)₃ 正极材料电化学性能的一条重要途径。Ren 等^[17]首次报道了通过 Fe³⁺掺杂使 Li₃V₂(PO₄)₃ 正极材料的导电性和稳定性均得到了很大改善, 之后更多研究者将精力放在了 Li₃V₂(PO₄)₃ 掺杂改性研究上。

2 离子掺杂对磷酸钒锂正极材料性能的影响

离子掺杂是指在材料中掺入微量等价或异价离子, 使晶格内产生缺陷, 通过调节晶格间隙空间, 降低离子迁移电阻, 从而改善材料的电化学性能。Li₃V₂(PO₄)₃ 的掺杂方式按掺杂位置可分为锂位掺杂、钒位掺杂(单掺杂和共掺杂)、阴离子掺杂和多位掺杂等。

2.1 锂位掺杂

Li₃V₂(PO₄)₃ 正极材料的 Li 位掺杂元素种类较单一, 以与 Li 同族的 Na 元素掺杂最常见, 作用最明显^[18]。李玲芳等^[19]采用溶液法以葡萄糖为碳源合成了锂位掺杂的 Li_{3-x}Na_xV₂(PO₄)₃/C(x=0, 0.01, 0.03, 0.05 和 0.07)锂离子电池正极材料。结果表明, 微量钠掺杂并未改变材料的相组成与晶体结构, 但晶胞参数发生变化,

Li_{2.97}Na_{0.03}V₂(PO₄)₃/C 电化学性能最好, 在 12 C 倍率下的放电比容量约为 100 mAh/g, 且具有较高的离子扩散系数, 比 Li₃V₂(PO₄)₃ 提高了 2 个数量级。Mao 等^[20]采用高温固相法合成 Li_{3-x}Na_xV₂(PO₄)₃ 正极材料, 金属 Na 离子进入 Li₃V₂(PO₄)₃ 晶格内, 取代 Li 的位置。LiNa₂V₂(PO₄)₃ 在锂离子脱嵌过程中可逆性和循环稳定性较差, Li_{2.5}Na_{0.5}V₂(PO₄)₃ 在 3.0~4.3 V 内首次放电容量达到 117 mAh/g, 循环 45 个周期后容量保持率为 91.8%, 且掺杂后材料的离子扩散速率明显提高至 10~11 cm²/s, 同时保持较好的循环稳定性和结构稳定性。以上结果表明, 适量的 Li 位 Na 掺杂不仅可提高材料的扩散速率, 还可改善材料的循环性能。Yin 等^[21]采用溶胶-凝胶法合成了 Mg²⁺掺杂 Li 位的 Li₃V₂(PO₄)₃, 结果表明低浓度 Mg²⁺掺杂可提高离子扩散速率, 减少材料的极化现象。Mg²⁺掺杂后不仅不会破坏晶体结构, 反而会增大晶胞体积, 有利于 Li⁺脱嵌。其中 Li_{2.94}Mg_{0.03}V₂(PO₄)₃/C 具有最佳的电化学性能, 首次放电容量达到 131 mAh/g, 在 1 C 下循环 30 个周期后, 容量保持在 123 mAh/g, 保持率为 96.8%。Zhang 等^[22]采用溶胶-凝胶法制备了一种具有菱形纳米结构的 Na 掺杂的 Li₂NaV₂(PO₄)₃ 正极材料, 结果表明采用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为 Na⁺源获得的 Li₂NaV₂(PO₄)₃ 材料具有较好的倍率性能(5 和 10 C 下放电容量分别为 80 和 68 mAh/g)和优异的可循环性(在 2 C 下循环 500 次后容量保持率为 93%)。Mateyshina 等^[23]采用高温固相法合成了 Li 位掺杂 K⁺的 Li_{2.85}K_{0.15}V₂(PO₄)₃ 正极材料, 电化学测试表明, 适量 K⁺占据 Li 位后, 在 3.95 V 附近有更平滑的放电平台, 表明掺杂后材料极化明显降低, 且具有较好的循环性能, 循环 20 个周期后容量保持率为 75.8%。Li₃V₂(PO₄)₃ 正极材料 Li 位掺杂对材料电化学性能的影响见表 1。

表 1 Li 位掺杂 Li₃V₂(PO₄)₃/C 正极材料的电化学性能
Table 1 Electrochemical performance of doped Li₃V₂(PO₄)₃/C cathode material in location of Li

Material	Rate/C	Cycle number	Specific capacity/(mAh/g)	Capacity retention/%	Reference
Li _{3-x} Na _x V ₂ (PO ₄) ₃ /C	12	—	100.0	—	[19]
Li _{2.5} Na _{0.5} V ₂ (PO ₄) ₃	1.0	45	107.4	91.8	[20]
Li _{2.94} Mg _{0.03} V ₂ (PO ₄) ₃ /C	1.0	30	123.0	96.8	[21]
Li ₂ NaV ₂ (PO ₄) ₃	2.0	500	95.0	93.0	[22]
Li _{2.85} K _{0.15} V ₂ (PO ₄) ₃	1.0	20	127.0	95.0	[23]
Li _{2.97} Na _{0.03} V ₂ (PO ₄) ₃	2.0	100	80.0	88.0	[24]

2.2 钒位掺杂

2.2.1 钒位单掺杂

大量研究发现, 采用 Ti⁴⁺^[25], Mg²⁺^[26,27], Al³⁺^[28,29], Fe³⁺^[30], Sn⁴⁺^[31,32], Co²⁺^[33,34]等金属阳离子对 Li₃V₂(PO₄)₃ 进行 V 位掺杂可以提高晶格内部的电子导电率和锂离子

在晶体内部的化学扩散速率, 从而提高活性材料的导电率。Xu 等^[35]采用第一性原理计算电子结构, 研究 Zr 掺杂影响 Li₃V₂(PO₄)₃ 的电化学性能的机理, 结果表明 Zr 掺杂并没有明显改变 Li₃V₂(PO₄)₃ 的晶体结构, 但通过降低带隙和增加费米能级的方式对电子结构密度(DOS)产

生了积极影响。与 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相比, $\text{Li}_3\text{V}_{1.87}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的导带下降了 0.73 eV, 导致其具有较窄的带隙(1.24 eV), 表明用 Zr 代替 V 可显著提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的导电性。 $\text{Li}_3\text{V}_{1.87}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 DOS 分析表明, 引入的 Zr 离子与相邻的 V 和 O 离子形成导电簇, 增强了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电子传导性。所有 Zr 掺杂样品均表现出了比原始样品更好的电化学性能, 其中 $\text{Li}_3\text{V}_{1.87}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 具有最高的容量和最佳的循环性能, 在 5 C 下循环 50 次后放电容量为 159 mAh/g, 容量保持率为 86.4%。Liu 等^[36]用溶胶-凝胶法合成了 Nd^{3+} 掺杂的 $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料, 结果表明当 Nd^{3+} 掺杂量不高于 0.1 时, 有利于合成纯相材料, 当掺杂量增至 0.15 时, 开始出现杂质的衍射峰。随 Nd^{3+} 掺杂量增加, 材料的晶胞体积略有增加, 更大的晶胞体积可提供更大的通道, 促进 Li^+ 扩散, 有利于提高离子电导率, $\text{Li}_3\text{V}_{1.95}\text{Nd}_{0.05}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料的首次放电容量达 129.2

mAh/g。 Nd^{3+} 的掺入未对材料的晶体结构造成破坏, 掺入适量 Nd^{3+} 可有效降低材料的转移电阻, 提高材料的电子传导率。Wang 等^[37]以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)胶体晶体珠为模板制备了 Ce^{3+} 掺杂的大孔 $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Ce}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}(x=0, 0.01, 0.03 \text{ 和 } 0.05)$ 样品, 电化学测量结果表明, 用适量的 Ce^{3+} 代替 V^{3+} 增加了 Li^+ 扩散系数, 与未掺杂的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相比, 在 5 C 下循环 100 次后放电容量仍为 96.5 mAh/g, 3.0~4.8 V 时分别在 1 和 5 C 下循环 100 次后容量达 147.9 和 124.7 mAh/g。较好的倍率性能和循环性能归因于 Ce^{3+} 离子占据晶格中的 V^{3+} 位点形成稳定的固溶体。较大离子半径的 Ce^{3+} 掺杂可能导致晶格膨胀, 使材料的晶胞体积增加, 为锂离子扩散提供更多空间, 有利于材料电化学性能提高。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料不同离子 V 位单掺杂在 3.0~4.8 V 范围内对材料电化学性能的影响见表 2。

表 2 V 位单掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的电化学性能(3.0~4.8 V)

Material	Rate/C	Cycle number	Specific capacity/(mAh/g)	Capacity retention/%	Reference
$\text{Li}_3\text{V}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	0.2	100	120	96.8	[37]
$\text{Li}_3\text{V}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	0.2	100	171.6	94.0	[38]
$\text{Li}_3\text{V}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	1	100	169	87.5	[39]
$\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Nd}_{0.15}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	0.5	50	162	86.6	[40]
$\text{Li}_3\text{V}_{1.96}\text{La}_{0.04}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	0.2	100	171	94.0	[41]

2.2.2 钪位共掺杂

Zhang 等^[42]通过溶胶-凝胶法制备了由 Ti^{4+} , Mn^{3+} 和 Fe^{3+} 掺杂的 $\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Ti}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$, 其中 Ti-Fe 共掺杂后得到的 $\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Ti}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$ 复合材料具有较小粒径、较大晶格参数、较稳定的结构, 在高倍率下表现出较好的循环性能和倍率性能, 10 C 下循环 160 个周期后容量达 110 mAh/g, 而 Ti-Mn 共掺杂所得材料的电化学性能相对较差(10 C 下循环 160 个周期后容量只有 70 mAh/g)。这是由于 Mn^{3+} 结构不稳定, 可能导致晶格剧烈变形。相比于 Ti-Fe 共掺杂, Ti-Mn 共掺杂对循环性能有不利影响。Deng 等^[43]研究了 Ti-Mg 共掺杂对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 性能的影响, 结果表明, Ti-Mg 共掺杂后材料电化学性能较好, Ti-Mg 进入了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶格中。 $\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Ti}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$ 在高电流密度下的循环稳定性和放电容量有效改善, 主要归因于 Ti-Mg 共掺杂后不仅使材料结构更稳定, 且 Ti-Mg 不参与氧化还原反应, 在晶格中存在 Ti-Mg 可减少充放电期间的晶格变形, 因为 V 氧化/还原和锂离子脱离/嵌入可使 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶格收缩/膨胀, Ti-Mg 共掺杂可在充放电期间稳定晶格, 从

而提高循环稳定性。张天睿等^[44]研究了 Mg-Al 共掺杂对单斜结构 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料电化学性能的影响, 结果表明, 少量 Mg-Al 共掺杂未影响 $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料的结构, 且共掺杂后材料的电化学性能提升很大, 电流密度为 0.1 C 下材料的首次放电容量达到 130.7 mAh/g, 循环 50 次后容量为 127.2 mAh/g, 容量保持率为 97.3%。V 位共掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的电化学性能见表 3。

2.3 阴离子掺杂

Yan 等^[45]采用阴离子 Cl^- 对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 进行掺杂, 结果表明适量 Cl^- 取代 PO_4^{3-} 可能会降低 Li-O 键能量, 锂离子易嵌入或脱出, 继而改变了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的固溶体范围, 增加了材料的稳定性, 减少了电极的极化。当 Cl^- 掺杂量 $x=0.12$ 时, 材料表现出较高放电容量和较好倍率性能(8 C 下循环 80 周期后容量约为 106.95 mAh/g), 相比于未掺杂的材料锂离子扩散系数($2.55 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$), 掺杂后材料提高较大($5.78 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$)。Yao 等^[46]通过微波辅助溶胶-凝胶法合成 Cl^- 掺杂的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料, 结果表明掺杂 Cl^- 后引起晶格畸变, 改变了晶粒形貌, 提高了材料的电子导电性。掺杂 Cl^- 后晶粒尺

寸明显减小且晶格间 Li-O 键能减弱,有利于锂离子传输。电化学测量表明,与 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 相比,Cl⁻掺杂后材料不仅初始容量和库仑效率提高,而且表现出较好的倍率性能。Zhong 等^[47]采用溶胶-凝胶法以 LiF 为掺杂剂对材料进行 F⁻掺杂,掺杂后获得了颗粒粒径均一、形貌规则的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_{2.90}\text{F}_{0.1}$ 正极材料,电化学性能优异,在 10 C 下循环 30 周期后放电容量为 117 mAh/g,容量保持率约为 90.60%。适量 F⁻能进入 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶格替代 PO_4^{3-} 离子,材料形貌均一旦电化学性能较好。

张钰^[48]采用 SO_4^{2-} 掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,得到 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_{2.97}(\text{SO}_4)_{0.03}/\text{C}(x=0, 0.01, 0.03, 0.05)$ 正极材料,掺杂对材料的放电比容量影响较大。电流密度为 0.2 C 时,材料的首次放电比容量为 132.4 mAh/g。这是由于 SO_4^{2-} 原子质量相对较小,有助于提高材料的理论容量,同时 SO_4^{2-} 的离子半径较小,掺入材料中降低了材料的有序度,增强了材料的电子导电性。阴离子掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的电化学性能见表 4。

表 3 V 位共掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的电化学性能

Table 3 Electrochemical performance of co-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material in location of V

Material	Rate/C	Cycle period	Specific capacity/(mAh/g)	Capacity retention/%	Reference
$\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$	10	160	110	—	[42]
$\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$	10	160	70	—	[42]
$\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Ti}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$	1	100	169	87.5	[43]
$\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	0.1	130.7	50	97.3	[44]

表 4 阴离子掺杂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的电化学性能

Table 4 Electrochemical performance of anion-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material

Material	Rate/C	Cycle period	Specific capacity/(mAh/g)	Capacity retention/%	Reference
$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_{2.88}\text{Cl}_{0.12}$	8	80	106.95	—	[45]
$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_{2.9}\text{F}_{0.1}$	10	30	117	90.6	[47]
$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_{2.97}(\text{SO}_4)_{0.03}/\text{C}$	0.2	—	132	—	[48]

2.4 多位掺杂

孙孝飞等^[49]采用 Na⁺, Al³⁺和 F⁻对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 进行多位掺杂,得到 $\text{Li}_{2.85}\text{Na}_{0.15}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_{2.9}\text{F}_{0.1}$ 正极材料,多位掺杂并未改变晶体结构,但抑制了晶粒团聚,使颗粒大小更趋于均匀。电化学测试表明,多位掺杂后在 1/9, 1, 8 和 14 C 下的放电容量分别为 172, 139, 119 和 115 mAh/g,在 1 C 下循环 300 次后,容量为 118 mAh/g,比未掺杂时高 32.6%。掺杂后的材料有较明显的放电电压平台(近似一条斜线),储锂机制可能不同,有待深入研究。Son 等^[50]通过固相法制备了由 V 位 Al³⁺和 O 位 Cl⁻掺杂的 $\text{Li}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_{2.99}\text{Cl}_{0.01}$ 正极材料,在 0.2 C 下放电容量达 178 mAh/g,100 次循环后容量保持率超过 80%。与只有 Al³⁺掺杂的样品相比,Al³⁺和 Cl⁻共掺杂后材料的放电容量和循环性能提升很大。

综合比较锂位掺杂、钒位掺杂、阴离子掺杂和多位掺杂等离子掺杂方式可知,不同的离子掺杂方式对 LVP 正极材料电化学性能的影响各有利弊。

Li 位掺杂虽能改善材料的电导率,但只有半径合适的离子才能有效占据 Li 位,在材料中形成 Li⁺空位等缺陷。目前报道的能有效占据 Li 位的只有极少数离子,掺杂离子的价态对材料的电化学性能影响很大。掺杂离子取代晶体结构中的 Li 位时,可能导致锂离子的一维扩散路径被堵塞。有关 Li 位掺杂的机理研究还有待进一

步探索。

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 V 位掺杂更有研究意义。V 位掺杂在稳定活性材料结构的同时,对提升电极材料本征电导率起重要作用。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的钒位掺杂包括钒位单掺杂和共掺杂。钒位单掺杂能有效提高材料的电导率,但存在单独掺入二价或三价阳离子引起电荷不平衡的问题,会导致最终产物中出现杂质相。钒位共掺杂虽有效解决了单掺杂引起的电荷不平衡的问题,但也存在一些弊端,如当两种相同或不同价态的离子共同掺杂晶体内同一位点时,可能会在晶体内存在间隙位置、无序结构甚至是掺杂物团聚等问题,将会导致材料中有杂相产生。由于掺杂的两种相同或不同离子的电子态与 V³⁺不同,可能会改变锂离子的局部电子环境,最终影响锂离子扩散。在钒位掺杂其它离子一定程度上会降低 V 的利用率,不利于材料性能的提升。

除了采用常见的阳离子体相掺杂改性外,合适的阴离子掺杂可减少电极材料极化,同时降低电荷转移电阻,也避免了 V 利用率下降的问题,有效增加了材料稳定性,减少了电极极化,较大提高了扩散系数,改善了材料的导电性,并使材料表现出较好的倍率性能。

与 Li 位、V 位和阴离子掺杂相比,多位掺杂在改善材料电化学性能的同时,有利于第 3 个锂离子的可逆嵌入和脱出,是一种很有前途的掺杂技术。多位掺杂的

主要作用在于不改变晶体结构但抑制了晶粒团聚,使颗粒更趋于均匀,提升了放电容量和循环性能。

3 制备工艺对磷酸钒锂正极材料性能的影响

3.1 高温固相法

Pan 等^[51]以 V_2O_5 和 $NH_4H_2PO_4$ 、醋酸锂、草酸、油酸、石蜡为原料合成了纳米带型的 $Li_3V_2(PO_4)_3/C$ 复合材料,该材料在 3.0~4.3 V 范围、1 C 倍率下首次放电容量为 131 mAh/g,接近理论容量(133 mAh/g);在 8 C 倍率下容量达到 110 mAh/g,循环 160 个周期后容量几乎无衰减(130 mAh/g)。Rui 等^[52]采用 Li_2CO_3 、 V_2O_5 和 $NH_4H_2PO_4$ 为原料,将冰糖作为还原剂和碳源合成多孔结构的 LVP/C 复合材料。利用固相法合成的多孔结构的 LVP/C 复合材料不仅动力学性能优良且低温性能较好,在 -20 °C 下于 0.3 C 倍率下首次放电容量达到 108.1 mAh/g。固相法虽然工艺简单、易于工业化生产,但合成过程中需较高的反应温度和较长的反应时间,且以纯 H_2 作还原剂,导致生产成本较高,存在一定的安全隐患,合成的粉体存在粒径分布不均、颗粒形貌不规则等问题,电化学性能稳定性较差。

3.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种重要的软化学合成方法,通常能在较低温下合成具有高比表面积的无机化合物粉体材料。相比于固相合成工艺,利用溶胶-凝胶法制备 LVP 正极材料具有组分易控制、合成温度低、热处理能耗低、产物粒径较小(通常可达到纳米级)等优点。彭洪源^[53]采用溶胶-凝胶法以柠檬酸为螯合剂和碳源制备了 LVP/C 纳米多孔复合材料,在复合过程中加入蔗糖有助于将水溶剂蒸发结晶析出,形成空间分隔调制网络,阻止颗粒长大,形成多孔正极材料,结果表明,在 5 C 下放电容量达到 89.6 mAh/g,为 0.1 C 时的 71.3%,这种特殊的多孔结构提高了材料的倍率性能。除常规的溶胶-凝胶法外,闫继^[54]采用一种新型自催化溶胶-凝胶法,用去离子水作催化剂合成了 LVP/C 正极材料,颗粒尺寸约为 0.5~1.5 μm ,材料具有良好的倍率性能,在 10 C 下的放电容量达 115.72 mAh/g。

3.3 微波水热法

微波法利用物质吸收微波产生的电磁能使其自我快速加热的原理,具有合成时间短、效率高、能耗低、无需气氛保护等优点。Wang 等^[55]将一定配比的 Li_2CO_3 、 V_2O_5 、 $NH_4H_2PO_4$ 、柠檬酸和氧化石墨混合,在功率 700 W 下微波反应 5 min 得到单斜结构 LVP/石墨烯复合材

料,在 3.0~4.8 V 范围内 0.1, 1, 2 和 5 C 下放电容量分别达到 182.6, 168, 152.2 和 129.6 mAh/g,且具有较好的循环性能(10 C 倍率下循环 1000 次后的容量保持率超过 85%)和优良的电化学性能,得益于复合的还原石墨烯(RGO)提高了载流子的传输效率。Pei 等^[56]利用微波辅助水热法合成氮掺杂石墨烯纳米片修饰的 N-G-LVP/C,材料在 3.0~4.8 V 范围内 0.1, 5, 10 C 下放电容量分别为 191.5, 172.6 和 160.5 mAh/g,在 20 C 倍率下循环 1000 个周期后容量保持率为 87.3%。微波法只适用于实验室小规模制备,不适合工业化生产。

3.4 水热法

Fei 等^[57]采用水热法合成了平均粒径为 1~2 μm 的片状 LVP;样品具有很好的循环性能和低温性能,在 1 C 倍率、电压 3.0~4.3 V 和 3.0~4.8 V 范围内,样品循环 200 个周期后容量分别保持在 91.4%和 85%,甚至 -20 °C 时容量也能达 120.7 mAh/g。Zhang 等^[58]利用水热法合成了具有三维多孔结构的 LVP/N-RGO 复合材料,其电子传输及离子扩散效率显著提高,获得了优良的倍率特性(30 C 倍率下放电容量达 92 mAh/g)和循环性能(5 C 倍率下循环 300 个周期后容量保持在 122 mAh/g);掺杂氮原子明显改善了还原石墨烯(RGO)的电导率,有利于提高充放电过程中的电化学反应速率。水热法因方法简单、产物粒径分布窄、形貌易控制、反应快速、热处理时间短、产物纯度高、结晶性好等优点,已被广泛用于制备多种纳米功能材料。

3.5 冷冻干燥法

相比于水热法,冷冻干燥法因其合成过程更简单、合成温度低、产物粒径更小、微观形貌较好和干燥效率高等优点,被广泛用于制备各种纳米材料。冷冻干燥法是将金属盐等溶液快速冷冻,在低温降压条件下升华脱水,再通过分解、破碎等工艺制备粉体。Wang 等^[59]将初始原料加入液氮中,在真空干燥箱内 -40 °C 下冷冻干燥,获得了平均粒径为 1~2 μm 的壳层多孔结构的 LVP/C。在 3.0~4.3 V 电压、30 C 倍率下,放电容量为 85 mAh/g,在 10 C 倍率下循环 300 次后其容量未发生衰减。Qiao 等^[60]用聚苯乙烯球体作为碳源,利用冷冻干燥法制备粒径小于 300 nm 的 LVP/C,该材料表现出了良好的电化学性能,在 3.0~4.3 V 范围内 1.5 C 倍率下的可逆容量为 125.2 mAh/g,且循环 100 周期后容量未衰减;在 30 C 倍率下循环 500 个周期后放电容量为 93.3 mAh/g。

3.6 静电纺丝法

静电纺丝技术是使高分子溶液带电后在静电场中流动变形,溶剂经挥发固化,得到纤维状材料的一种方法。通过静电纺丝技术能制备微米级甚至纳米级纤维,

且具有简单灵活、易于操作等优点。Chen 等^[61]采用静电纺丝法获得了长 5~20 μm 、平均直径 90~220 nm 的 LVP/C 纳米纤维。由于材料具有较大的比表面积(160.75 m^2/g)，与电解液接触面积较大，改善了材料的电化学性能，在 3.0~4.8 V 电压、0.1 C 倍率下容量达 190 mAh/g，而在 3.0~4.3 V 电压、20 C 倍率下容量为 130 mAh/g，均接近各自电压范围内材料的理论容量(197 和 133 mAh/g)。

4 结语与展望

目前，对单斜结构 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的掺杂改性尚无较认可的物理解释，精确的掺杂位置及适当的掺杂量尚存在争议，对离子掺杂原理仍需深入研究。大多数研究均证明离子掺杂能改善材料的电导率和电化学性能。适量 Li 位掺杂能提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的电导率；V 位掺杂能稳定晶体结构，减小材料在充放电循环中的结构变化；阴离子掺杂有利于离子扩散，改善材料的倍率性能和循环性能。适量的离子掺杂一定程度上能改善材料的电化学性能。但如何选取合适的掺杂离子及掺杂位置等有关离子掺杂的理论研究目前较少。今后应注重理论研究和多位共掺杂研究。

磷酸钒锂作为备受关注的锂离子电池正极材料，较低的电导率和较小的离子扩散系数是限制其进一步发展的主要原因。今后对磷酸钒锂的研究不应局限于简单的复合材料而应更多偏向于多元化的复合材料，如将碳包覆、颗粒纳米化和掺杂相结合，碳包覆后颗粒表面残余的无定型碳可改善 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电导率，颗粒纳米化可缩短离子传输路径，之后再掺杂改性，将在一定程度上抑制颗粒再次团聚，更有利于综合提高材料的电化学性能。

参考文献

- [1] Sato M, Tajimi S, Okawa H, et al. Preparation of iron phosphate cathode material of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ by hydrothermal reaction and thermal decomposition processes [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152: 247–251.
- [2] Cahill L S, Chapman R P, Britten J F, et al. Li NMR and two-dimensional exchange study of lithium dynamics in monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2006, 110(14): 7171–7177.
- [3] Yasuhara S, Yasui S, Taniyama T, et al. High-rate performance of LiCoO_2 epitaxial thin films with various surface conditions [J]. 2018, 3(22): 1243–1247.
- [4] Lee D, Ahn S, Lee D, et al. Investigation of laser cutting width of LiCoO_2 coated aluminum for lithium-ion batteries [J]. *Applied Sciences*, 2017, 7(9):914: 1–12.
- [5] 李运姣,王晨生,孙召明. 锂离子电池正极材料 LiCoO_2 和 LiNiO_2 的研究进展 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2002, 30(1):38–41.
- [6] Li Y J, Wang C S, Sun Z M. Development of LiCoO_2 and LiNiO_2 lithium-ion battery anode material [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2002, 30(1): 38–41.
- [7] Zeng X, Wu J, Hu Q. Effects of magnesium and chlorine co-doping on the structural and electrochemical performance of the spinel LiMn_2O_4 cathode materials [J]. *Micro & Nano Letters*, 2016, 11(12): 789–791.
- [8] Gotcu P, Seifert H J. Thermophysical properties of LiCoO_2 – LiMn_2O_4 blended electrode materials for Li-ion batteries [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(15): 10550–10562.
- [9] Vu A, Stein A. Lithium iron phosphate spheres as cathode materials for high power lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 245: 48–58.
- [10] Wang J J, Yang J L, Tang Y J, et al. Size-dependent surface phase change of lithium iron phosphate during carbon coating [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 1–8.
- [11] Hameed A S, Reddy M V V, Chowdari B V R, et al. Preparation of RGO wrapped magnetite nanocomposites and its energy storage properties [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(109): 64142–64150.
- [12] Sun C, Rajasekhara S, Dong Y, et al. Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -based composites for lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(9): 3772–3776.
- [13] Wang S L, Zhang Z X, Deb A, et al. Nanostructured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite as high-rate and long-life cathode material for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 143: 297–304.
- [14] Xu J T, Chou S L, Zhou C F, et al. Three-dimensional-network $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite as high rate lithium ion battery cathode material and its compatibility with ionic liquid electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246: 124–131.
- [15] Lim C H, Jung Y H, Su J Y, et al. Encapsulation of lithium vanadium phosphate in reduced graphene oxide for a lithium-ion battery cathode with stable elevated temperature performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 253(1): 208–217.
- [16] Xia Y, Shi S, Li C G, et al. Electrochemical properties of Sn-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material synthesized via a citric acid assisted sol-gel method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 652: 298–306.
- [17] Li Y J, Cao M L, Zhou C X, et al. A novel synthesis of gadolinium-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ with excellent rate capacity and cyclability [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(34): 28624–28632.
- [18] Ren M M, Zhou Z, Li Y Z, et al. Preparation and electrochemical studies of Fe-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 1357–1362.
- [19] Chen Q Q, Qiao X C, Wang Y B, et al. Electrochemical performance of $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 201: 267–273.
- [20] 李玲芳, 韩绍昌, 范长岭, 等. 以溶液法制备的钠掺杂锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ [J]. *化工进展*, 2018, (1): 201–205.
- [21] Li L F, Han S C, Fan C L, et al. Sodium doped cathode material of lithium ion batteries $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ synthesized by solution method [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, (1): 201–205.
- [22] Mao J L, Shao L Y, Li P, et al. Comparison of phase composition, morphology and electrochemical property for $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x=0.5, 1.5$ and 2.0) as lithium storage cathode materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 173: 96–104.

- [21] Yin W M, Zhang T T, Zhu Q, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(6): 1978–1985.
- [22] Zhang Y, Nie P, Shen L, et al. ChemInform abstract: rhombohedral NASICON-structured $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ with single voltage plateau for superior lithium storage [J]. *RSC Advances*, 2014, 45(29): 8627–8631.
- [23] Mateyshina Y G, Uvarov N F. Electrochemical behavior of $\text{Li}_{3-x}\text{M}'_x\text{V}_{2-y}\text{M}''_y(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}'=\text{K}$, $\text{M}''=\text{Sc}$, $\text{Mg}+\text{Ti}$)/C composite cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(3): 1494–1497.
- [24] Kuang Q, Zhao Y M, Liang Z Y, et al. Synthesis and electrochemical properties of Na-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(23): 10169–10175.
- [25] Stankov S M, Abrahams I, Momchilov A, et al. Effect of Ti-doping on the electrochemical performance of lithium vanadium(III) phosphate [J]. *Ionics*, 2015, 21(6): 1501–1508.
- [26] Chen Z Y, Yuan G H, Dai C S, et al. Electrochemical behavior of Mg-doped $7\text{LiFePO}_4\text{--Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ composite cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Ionics*, 2013, 19(8): 1077–1084.
- [27] Huang J S, Yang L, Liu K Y, et al. Synthesis and characterization of $\text{Li}_3\text{V}_{(2-2x/3)}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 5013–5018.
- [28] Naoi K, Kisu K, Okita N, et al. Cathode properties of nanocrystalline $\text{Li}_3\text{V}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ multi-walled carbon nanotube composites for hybrid capacitor prepared via ultra-centrifugation treatment [J]. *Electrochemistry*, 2015, 83(4): 249–255.
- [29] Ai D J, Liu K Y, Li Z G, et al. Aluminothermal synthesis and characterization of $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(7): 2823–2827.
- [30] Nathiya K, Bhuvaneswari D, Ganglibabu, et al. $\text{Li}_3\text{M}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($\text{M}=\text{Fe}$, Co) composite cathodes with extended solubility limit and improved electrochemical behavior [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(17): 6885–6889.
- [31] Bai G L, Yang, Y F, Shao H X, et al. Synthesis and electrochemical properties of polyhedron-shaped $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sn}_x(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 688: 98–102.
- [32] Liu H P, Bi S F, Wen G W, 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]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 543: 99–104.
- [33] Dang J X, Xiang F, Gu N Y, et al. Synthesis and electrochemical performance characterization of Ce-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 243: 33–39.
- [34] Chen R, Zhang H, Li Y, et al. Gadolinium/chloride co-doping of lithium vanadium phosphate cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2017, 304: 65–70.
- [35] Xu J, Chen G, Zhang H J, et al. Electrochemical performance of Zr-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2014, 45(2): 123–130.
- [36] Liu L Y, Qiu Y B, Mai Y Z, et al. Influences of neodymium doping on magnetic and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ synthesized via a sol–gel method [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 295: 246–253.
- [37] Wang S L, Zhang Z X, Deb A, et al. Synthesis characterization and electrochemical performance of Ce-doped ordered macroporous $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(50): 19525–19532.
- [38] Xia Y, Zhang W K, Huang H, et al. Synthesis and electrochemical properties of Nb-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2011, 176(8): 633–639.
- [39] Jiang B Q, Hu S F, Wang M W, et al. Synthesis and electrochemical performance of La-doped $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium batteries [J]. *Rare Metals*, 2011, 30(2): 115–119.
- [40] Yang Z Y, Hu J H, Chen Z Y, et al. Sol–gel-assisted, fast and low-temperature synthesis of La-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(23): 17924–17930.
- [41] Cui K, Hu S C, Li Y K, et al. Nitrogen-doped graphene nanosheets decorated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanocrystals as high-rate and ultralong cycle-life cathode for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 210: 45–52.
- [42] Zhang S, Wu Q, Deng C, et al. Synthesis and characterization of Ti–Mn and Ti–Fe codoped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 218: 56–64.
- [43] Deng C, Zhang S, Yang S Y, et al. Effects of Ti and Mg co-doping on the electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(30): 15048–15056.
- [44] 张天睿, 罗明标, 黄阳辉, 等. 镁铝联合掺杂对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学性能的影响研究 [J]. *化工新型材料*, 2018, (1): 121–124.
Zhang T R, Luo M B, Huang Y H, et al. Effect of Mg and Al co-doping on electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *New Chemical Materials*, 2018, (1): 121–124.
- [45] 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: 251–256.
- [46] Yao J H, Jia Z T, Zhang P J, et al. Microwave assisted sol–gel synthesis of chlorine doped lithium vanadium phosphate [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(2): 2165–2170.
- [47] Zhong K S, Liu L T, Liu J Q, et al. High-rate characteristic of F-substitution cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Solid State Communications*, 2009, 149(39/40): 1679–1683.
- [48] 张钰. 锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备及其改性研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆师范大学, 2016: 62–63.
Zhang Y. Study on synthesis and modification of as cathode materials for lithium-ion battery [D]. Urumqi: Xinjiang Normal University, 2016: 62–63.
- [49] 孙孝飞, 徐友龙, 郑晓玉, 等. 三元掺杂改性锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(8): 1513–1520.
Sun X F, Xun Y L, Zheng X Y, et al. Triple-cation-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(8): 1513–1520.
- [50] Son J N, Kim S H, Kim M C, et al. Superior charge-transfer kinetics of NASICON-type $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathodes by multivalent Al^{3+} and Cl^- substitutions [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 97: 210–215.
- [51] Pan A, Choi D, Zhang J G, et al. High-rate cathodes based on

- $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, nanobelts prepared via surfactant-assisted fabrication [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(7): 3646–3649.
- [52] Rui X H, Jin Y, Feng X Y, et al. A comparative study on the low-temperature performance of LiFePO_4/C and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathodes for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(4): 2109–2114.
- [53] 彭洪源. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 复合正极材料的溶胶凝胶法制备与电化学性能研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013: 24–38.
- Peng H Y. Preparation and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ composite anode materials by sol-gel method [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013: 24–38.
- [54] 闫继. 锂离子电池 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的制备与掺杂改性研究 [D]. 天津: 天津大学, 2012: 69–79.
- Yan J. An investigation on the synthesis and modification of $\text{Li}_3\text{C}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium-ion battery [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012: 69–79.
- [55] Wang Z, Guo H, Yan P. *In-situ* synthesis of reduced graphene oxide modified lithium vanadium phosphate for high-rate lithium-ion batteries via microwave irradiation [J]. Electrochimica Acta, 2015, 174(1): 26–32.
- [56] Pei B, Jiang Z, Zhang W, et al. Nanostructured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode supported on reduced graphene oxide for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2013, 239(10): 475–482.
- [57] Fei T, Hu Z H, Ma X H, et al. Hydrothermal synthesis of plate-like carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and its low temperature performance for high power lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2013, 91(3): 43–49.
- [58] Zhang C, Ping N, Shen L, et al. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /nitrogen-doped reduced graphene oxide nanocomposite with enhanced lithium storage properties [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016, 20(7): 1983–1990.
- [59] 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.
- [60] Qiao Y Q, Wang X L, Mai Y J, et al. Freeze-drying synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2012, 536(40): 132–137.
- [61] Chen Q, Zhang T, Qiao X, et al. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanofibers composite as a high performance cathode material for lithium-ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2013, 234(21): 197–200.