

双碳源制备磷酸钒锂及其电化学性能

孙华斌¹, 张露露^{1,2}, 杨学林¹, 李明¹, 温兆银²

(1. 三峡大学, 湖北 宜昌 443002)

(2. 中国科学院能量转换材料重点实验室, 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要:以葡萄糖为主碳源, 抗坏血酸(AA)为辅助碳源, 采用固相法合成了倍率性能优良的碳包覆磷酸钒锂(LVP/C-AA)复合正极材料。通过 X 射线衍射(XRD)仪、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、拉曼光谱(Raman)、恒电流充放电测试、循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)测试表征了材料的物相、形貌、结构和电化学性能。结果表明, 添加少量的抗坏血酸为辅助碳源对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体结构没有明显的影响, 但能明显提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的高倍率性能。LVP/C-AA 在 5 C 时的首次放电比容量可达 162.4 mAh g^{-1} , 100 次循环后容量保持率高达 80.4%。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸钒锂; 抗坏血酸

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-3023-07

自从 1997 年 Goodenough^[1]等首次提出将磷酸铁锂(LiFePO_4 , LFP)用作锂离子电池的正极材料后, 由于其成本低、热稳定性好、环境友好以及理论比容量高 (170 mAh g^{-1})^[1,2]等优点而被期望成为可替代钴酸锂 (LiCoO_2 , LCO)的新一代实现工业化的正极材料。随之, 其他聚阴离子型正极材料, 如: 硅酸铁锂($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, LFS)^[3,4]、硅酸锰锂($\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, LMS)^[3,5,6]、磷酸钒锂 ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LVP)^[7-11]等也逐渐被人们所关注。近年来, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 作为新一代聚阴离子型锂离子电池正极材料的代表, 更是因其理论比容量高 (197 mAh g^{-1})、工作电压高、循环性能优良、热稳定性好等优势^[7-11]而备受关注。然而, 由于 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 自身结构导致的电子电导率低^[12]而使其进一步发展和大规模应用受到了限制。针对这一缺点, 研究者常用碳包覆和金属离子掺杂等方法对其进行改性。其中, 碳包覆是目前已被证实的最简单、最有效的方法之一。常被用作碳源的有: 葡萄糖^[13,14]、蔗糖^[15,16]、柠檬酸^[17,18]、麦芽糖^[19]、碳纳米片^[20]、淀粉^[21]等。抗坏血酸也曾被用作碳源, 对 LiFePO_4 ^[22,23]、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ^[24,25]和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[26-28]等材料进行改性。Y. Q. Qiao 等^[26]利用抗坏血酸可作为碳源、还原剂、螯合剂的性质, 分别采用固相法、溶胶-凝胶法和水热法合成了碳包覆的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料, 发现: 以抗坏血酸为碳源和还原剂, 采用水热法合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料在 0.1 C 倍率下的首次放电比

容量可达 184.4 mAh g^{-1} (3.0~4.8 V), 而固相法所得材料的首次放电比容量仅为 163.3 mAh g^{-1} 。虽然, 研究者用抗坏血酸作碳源制备了理想性能的电极材料, 但与传统碳源(如葡萄糖、蔗糖等)相比, 完全使用抗坏血酸作碳源其合成成本相对较高, 不利于规模化生产。

本研究以葡萄糖为主碳源, 并辅以少量的抗坏血酸为第二碳源, 采用固相法合成了高倍率性能的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合正极材料, 并通过 XRD、SEM、TEM、Raman、恒电流充放电测试、交流阻抗谱等对其物相、形貌和电化学性能进行了分析。

1 实验

按照化学计量比 $\text{Li}:\text{V}:\text{P}=3.06:2:3$ 准确称取碳酸锂、偏钒酸铵、磷酸二氢铵, 以无水乙醇为介质行星球磨 10 h 后, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h。随后, 将上述粉末在 N_2 气氛下 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 6 h, 然后冷却到室温后, 得到前驱体。再在前驱体中加入 15% (质量分数, 下同) 的葡萄糖(主碳源)和 5% (质量分数, 下同) 的抗坏血酸(辅助碳源), 以无水乙醇为介质, 球磨 6 h, 干燥后, 于 N_2 气氛中 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 10 h, 自然冷却到室温后, 研磨、过筛, 得到 LVP/C-AA 正极材料。按照上述方法, 不添加抗坏血酸, 仅以葡萄糖为单一碳源, 制备了 LVP/C (15% 葡萄糖) 和 LVP/C' (18% 葡萄糖) 复合正

收稿日期: 2015-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51302153, 51272128); 中国科学院能量转换材料重点实验室开放课题基金项目 (CKEM131404); 湖北省教育厅重点项目 (D20131303); 三峡大学人才科研启动基金项目 (KJ2012B043)

作者简介: 孙华斌, 女, 1990 年生, 硕士生, 三峡大学机械与动力学院, 湖北 宜昌 443002, 电话: 0717-6392449, E-mail: sxsunhuabin@163.com

极材料以便对比。

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV, Japan)分析样品的物相, 测试采用铜靶, $K\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm)为辐射源。

采用场发射扫描电子显微镜(FSEM, JSM-7500F, JEOL)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, JEOL)观察材料的微观形貌和结构。采用激光共焦拉曼光谱仪(LabRAM HR800, Horiba JobinYvon)分析合成材料中残留碳的结构。采用高频红外碳硫分析仪(无锡英之诚高速分析仪器有限公司, HW2000B)对材料中的碳含量进行分析。

以所制备材料(LVP/C-AA、LVP/C 和 LVP/C')为活性物质, 乙炔黑(DENKA, 日本)为导电剂, 两者混合后加入溶有聚偏氟乙烯(PVDF, KYNAR-HSV900, 法国)的 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 上海)溶液(0.02 g mL⁻¹)。活性物质、乙炔黑和 PVDF 质量比为 75:15:10, 将混合均匀的浆料涂覆在铝箔上, 红外灯烘干后冲成直径为 14 mm 的电极片, 压片(6 MPa)后在 120 °C 真空干燥 12 h。将制好的电极片迅速转移至充满氩气的手套箱(MIKROUNA, Super 1220/750, $\times 10^{-8}$ H₂O, $\times 10^{-6}$ O₂)中。以金属锂片为负极, 1 mol/L LiPF₆/(EC+DMC, 1:1, 体积分数, %)为电解液(LB-301, 张家港国泰华荣), Celgard 2400(美国)为隔膜, 泡沫镍为填充物, 组装成 2025 型扣式电池进行测试。

电池的充放电性能测试在电池测试系统(LAND CT2001A, 武汉金诺)上进行, 测试条件为恒流充放电, 测试电压范围为 3.0~4.8 V。活性物质容量计算时, 规定 1 C=197 mAh g⁻¹, 且样品表面包覆的碳计算在内。交流阻抗在电化学工作站(CHI614C, 上海辰华)上进行, 测试的频率范围为 0.01 Hz~100 kHz。

2 结果与讨论

图 1 为 LVP/C 和 LVP/C-AA 样品的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出, LVP/C-AA 样品的所有衍射峰与 LVP/C 样品的完全吻合, 没有发现任何杂质峰。采用 Maud 软件对样品的 XRD 数据进行 Rietveld 精修, 所得晶格常数列于表 1。由表 1 可以看出, LVP/C 和 LVP/C-AA 粉末的晶格常数非常接近, 表明添加少量的抗坏血酸为辅助碳源对 LVP 的晶体结构没有产生明显的影响。而且, 2 个样品的 XRD 图谱都与标准卡片(JCPDS, No. 72-7074)一致, 表明这 2 个样品均属于单斜结构且空间群为 P2₁/n。同时, 2 个样品的衍射峰峰型尖锐, 表明其结晶良好。此外, 在 2 个样品的 XRD 图谱中也没有发现碳的任何衍射峰, 说明样品中的碳以无定型的形式存在或者是因为残留碳的含量较低而

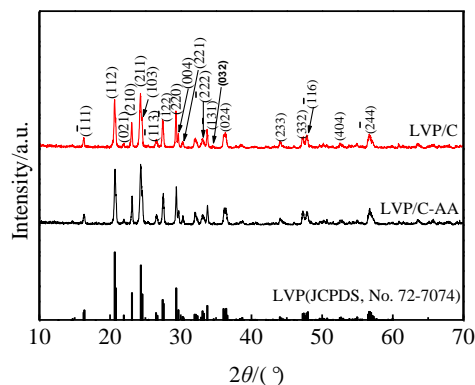


图 1 LVP/C 和 LVP/C-AA 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the LVP/C and LVP/C-AA samples

表 1 LVP/C 和 LVP/C-AA 粉末的晶格常数

Table 1 Lattice parameters of LVP/C and LVP/C-AA powders

Sample	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³
LVP/C	0.83626	0.81760	1.12216	0.76725
LVP/C-AA	0.83641	0.81725	1.12174	0.76677

没有被检测到。通过测试可知, LVP/C 和 LVP/C-AA 样品中的残留碳含量分别约为 2.4%和 3.3% (质量分数)。其中, LVP/C-AA 的碳含量偏高, 这是由于抗坏血酸在高温烧结时热解生成了碳而引起的。

图 2 为 LVP/C-AA 和 LVP/C 样品的 SEM 照片。由图 2 可知, 2 个样品均呈现出不规则的颗粒形貌, 且都有一定的团聚现象。引入少量的抗坏血酸作辅助碳源对 LVP 的颗粒尺寸影响不大, 2 个样品的粒径范围均为 100~500 nm。

图 3 为 LVP/C-AA 和 LVP/C 样品在 2 和 5 C 时的首次充放电曲线(图 3a, 3c)及相应的循环性能曲线(图 3b, 3d)。由图 3 可知, 2 个样品的充电曲线均有 4 个电压平台, 分别位于 3.59, 3.67, 4.07 和 4.57 V^[29], 对应于 Li_xV₂(PO₄)₃ (x=3.0, 2.5, 2.0, 1.0, 0)中一系列的相转换^[30]。锂离子的脱出/嵌入对应于 V³⁺/V⁴⁺和 V⁴⁺/V⁵⁺氧化/还原对。由图 3a 和 3c 可知, 在 2 和 5 C 时, LVP/C-AA 的首次充电比容量分别为 198.5 和 185.5 mAh g⁻¹, 远高于 LVP/C 的(2 C, 178.7 mAh g⁻¹; 5 C, 164.2 mAh g⁻¹)。其中, 2 C 时, LVP/C-AA 的首次充电比容量大于其理论比容量(197 mAh g⁻¹), 这可能是由于充电到高电压时对电极锂片中的 Li 过度脱出, 或电解液在高电压下的分解所致^[31]。由图 3 可以看出, LVP/C 在 2 和 5 C 下的首次放电比容量分别为 160.1 和 147.2 mAh g⁻¹, 经 100 次循环后其放电比容量分别为 122.0 和 107.2 mAh g⁻¹。而 LVP/C-AA 在 2 和 5 C 时的首次放电比容量则分别可达 176.0 和 162.4 mAh g⁻¹, 且

经 1 0 0 次

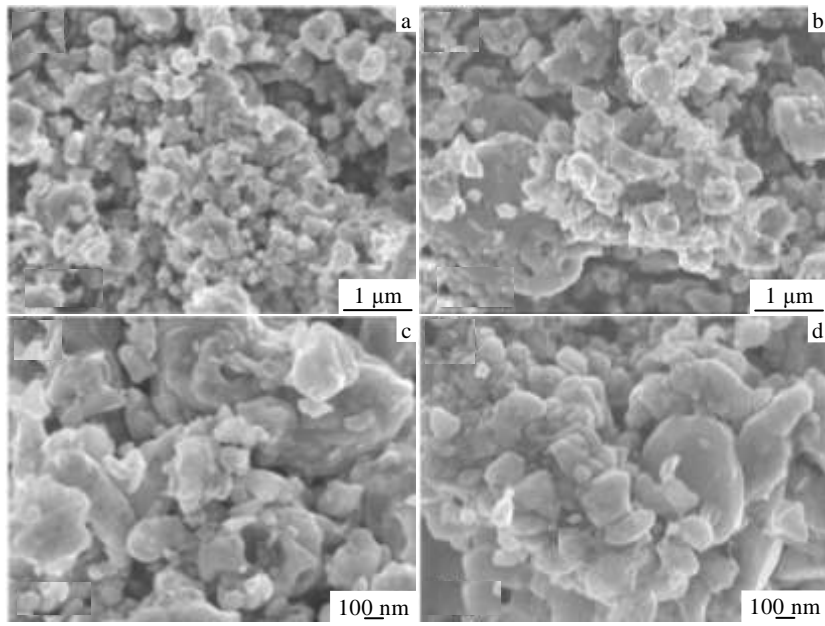


图 2 样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of samples: (a, c) LVP/C-AA and (b, d) LVP/C

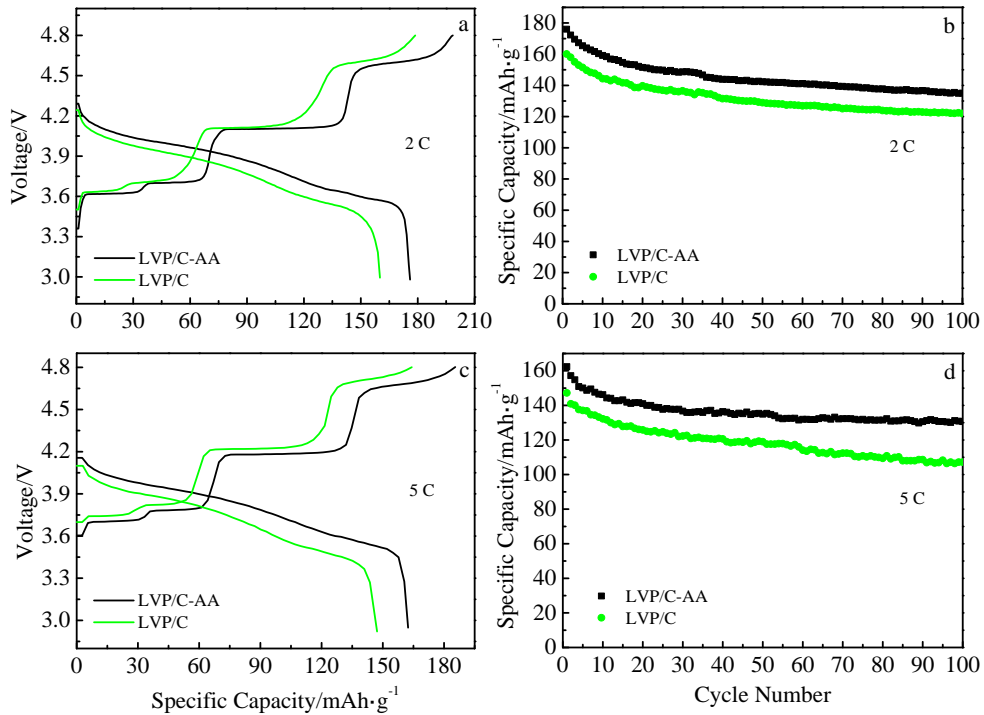


图 3 样品在 2 和 5 C 时的首次充放电曲线及循环性能

Fig.3 Initial charge/discharge curves (a, c); cycle performance of the as-prepared samples at 2 C (b) and 5 C (d)

循环后其放电比容量仍然分别有 135.0 和 130.6 mAh g^{-1} 。LVP/C-AA 在 2 C 时的比容量甚至高于文献 [26]报道 LVP 材料在 0.1 C 时的比容量。显然，引入少量的抗坏血酸作为辅助碳源，可以显著提高

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在高倍率下的比容量。此外，由图 3a 和 3c 不难发现，与 LVP/C 相比，LVP/C-AA 的充电曲线向下移，而放电曲线则向上移，也就是说 LVP/C-AA 样品充放电平台的电压差小于 LVP/C。在高倍率(5 C)

下, LVP/C-AA 样品的电压差减小更加明显。众所周知, 电极材料的充放电平台电压差越小, 极化越小, 容量及循环性能越优。LVP/C-AA 样品电压差的减小, 意味着 LVP/C-AA 将具有更高的容量和更优的循环性能。表 2 列出了 LVP/C 和 LVP/C-AA 样品的放电比容量和容量保持率。由表 2 可知, LVP/C 在 2 和 5 C 倍率下循环 100 次后, 其容量保持率分别为 76.2% 和 72.8%, 即随着倍率的增加, 极化增加, LVP/C 的容量保持率逐渐下降, 循环稳定性逐渐降低。然而, 在 2 和 5 C 倍率下, LVP/C-AA 相应的容量保持率则依次为 76.7% 和 80.4%, 呈逐渐增加的趋势。可见, 以抗坏血酸为辅助碳源, 不仅能提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在高倍率下的比容量, 还能提高材料在高倍率下的循环稳定性。

为了分析 LVP/C-AA 表现优异高倍率性能的原因, 对仅以葡萄糖为碳源, 添加 15% 和 18% 葡萄糖所得样品(即 LVP/C 和 LVP/C')的碳含量及其电化学性能进行了对比分析。经碳硫分析仪测试可知, LVP/C 和 LVP/C' 的碳含量分别约为 2.4% 和 3.3% (质量分数)。由图 4a 和 4b 可以看出, LVP/C 的容量明显高于 LVP/C' 的。也就是说, 在不添加 AA 的前提下, 添加 15% 葡萄糖所得样品的性能较优, 见表 3。因此, 在添加 15% 葡萄糖作主碳源的基础上, 又添加 5% 抗坏血酸作为辅助碳源, 其碳含量与仅添加 18% 葡萄糖作为单一碳源所得 LVP/C' 样品的一致, 也约为 3.3%。同时, 由图 4 可以看出 LVP/C-AA 的容量却明显高于 LVP/C'。可见, 在碳含量相同的前提下, 添加抗坏血酸作为辅助碳源所得样品的电化学性能明显优于仅以葡萄糖作为单一碳源的样品。这就表明, LVP/C-AA 表现出优于 LVP/C 的高倍率性能并不是因为其碳含量高, 而是由于 AA 的添加所引起的。AA 对 LVP 电化学性能改善的作用见后续的交流阻抗图谱、拉曼光谱图及 TEM 分析。

图 5 为 LVP/C-AA 和 LVP/C 样品的首次容量微分曲线。显然, 2 个样品的容量微分曲线形状相似, 且呈现出的氧化峰/还原峰均与其充/放电曲线(图 3)中的电压平台完全吻合, 即: 在 3.60, 3.68, 4.08 和 4.57 V 附近的 4 个氧化峰与 LVP 中 3 个锂离子的脱出反应有关, 依次对应于单相 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x=3.0, 2.5, 2.0, 1.0$,

表 2 LVP/C 和 LVP/C-AA 样品的放电比容量和容量保持率
Table 2 Discharge capacity and capacity retention ratio of LVP/C and LVP/C-AA samples

Samples	1st discharge capacity /mAh g ⁻¹	100th discharge capacity /mAh g ⁻¹	Capacity retention ratio/%
2 C LVP/C	160.1	122.0	76.2
LVP/C-AA	176.0	135.0	76.7

5 C	LVP/C	147.2	107.2	72.8
LVP/C-AA	162.4	130.6	80.4	

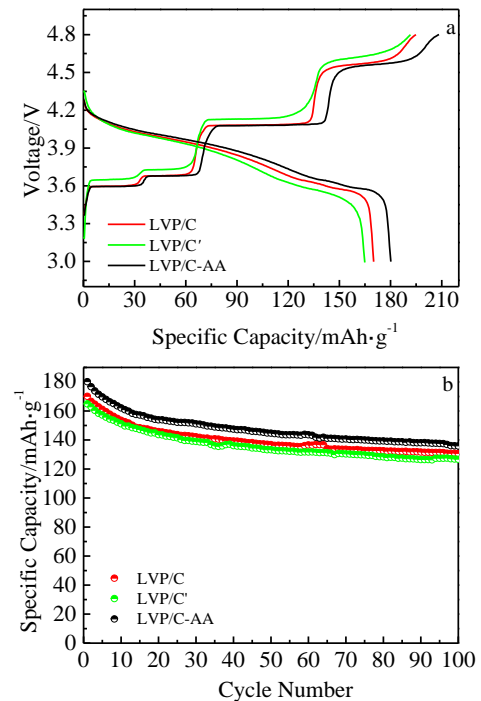


图 4 LVP/C、LVP/C' 和 LVP/C-AA 样品在 1 C 时的首次充放电曲线和循环性能

Fig.4 Initial charge/discharge curves (a) and cycle performance (b) at 1 C of the LVP/C, LVP/C' and LVP/C-AA samples

表 3 LVP/C, LVP/C' 和 LVP/C-AA 样品在 1 C 时的放电比容量

Table 3 Discharge capacity at 1 C of LVP/C, LVP/C' and LVP/C-AA samples

Samples	1st discharge capacity/ mAh g ⁻¹	100th discharge capacity/ mAh g ⁻¹
LVP/C	170.1	130.7
LVP/C'	164.9	126.7
LVP/C-AA	180.2	135.9

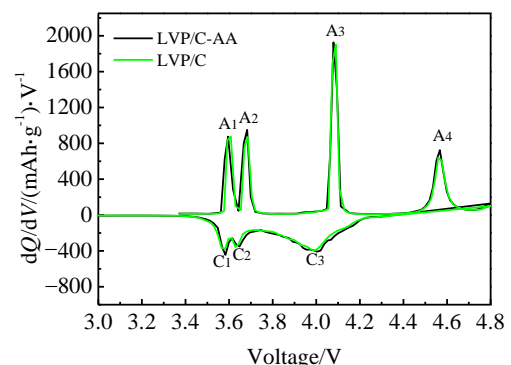


图 5 LVP/C-AA 和 LVP/C 样品的首次循环容量微分曲线

Fig.5 Differential capacity (dQ/dV) versus voltage curves for the first cycle of the LVP/C-AA and LVP/C samples

0) 间的相转变过程^[32]；在 4.00, 3.65 和 3.58 V 附近的 3 个还原峰归因于 LVP 中 3 个锂离子的重新嵌入，依次对应于一个固溶体行为(锂离子在脱锂态 $V_2(PO_4)_3$ 中的首次嵌入) 和后续的两步锂离子嵌入的过程： $Li_2V_2(PO_4)_3 \rightarrow Li_{2.5}V_2(PO_4)_3 \rightarrow Li_3V_2(PO_4)_3$ 。考虑到 LVP 在 3.0~4.8 V 区间脱嵌锂时，第 2 个锂和第 3 个锂的嵌入是一个固溶体行为，与其相应的脱出过程(第 2 和第 3 个锂的脱出则分别在 4.08 和 4.57 V 依次进行)并非电化学可逆，因此用第 1 个锂对应的氧化/还原峰电位来间接评价其可逆性。由图 4 和表 4 可以看出，2 个样品的氧化峰(A₁ 和 A₂)和还原峰(C₁ 和 C₂)峰位接近，且氧化/还原峰对应的电位差都小于文献报道值^[31]，表明这 2 个样品的极化都较小，在锂离子脱嵌过程中的可逆性均较好。

图 6a 和 6b 分别为 LVP/C-AA 和 LVP/C 样品的交流阻抗图谱和拉曼光谱图。由图 6a 可以明显地看出，2 个样品的 EIS 曲线形状相似，均由高频区的一段小的截距，中频区半圆以及低频区斜线组成。横坐标(Z') 小的截距表示电解液电阻(R_e)，半圆表示电极/电解液界面电荷转移电阻(R_{ct})以及电解液与电极之间的双层电容(C_{dl})，斜线表示与在 LVP 固相内锂离子扩散相关的 Warburg 阻抗(Z_w)。电荷转移电阻 R_{ct} 越高，电池反应的动力学就越低。通过 ZSimpWin 软件建立“R(C(RW))”的等效电路来拟合样品的 EIS 曲线，所得等效电路图如图 6a 插图所示^[33,34]。拟合后的 R_{ct} 值列于表 5 中。由表 5 可知，以抗坏血酸为辅助碳源所得 LVP/C-AA 样品的 R_{ct} (28.15 Ω) 远低于以葡萄糖为单一碳源所得 LVP/C 样品的 R_{ct} (62.66 Ω)，这表明由于辅助碳源抗坏血酸的添加，使 LVP/C 颗粒之间形成了更好的导电网络，从而使其电荷转移环境得到了明显改善，因此 LVP/C-AA 在电化学反应过程中有较好的动力学。图 6b 是样品的拉曼光谱图。由图 6b 可知，2 个样品在 ~1350 和 ~1600 cm^{-1} 处都有 2 个明显的宽峰，分别为碳材料的 2 个典型特征峰：D 峰和 G 峰。其中，G 峰来源于 sp^2 碳原子键的伸缩振动，是石墨类的特征峰；D 峰来源于 sp^3 碳原子键的呼吸振动，与石墨边缘的晶格对称性破缺、缺陷、晶型的不完整性、石墨片层间堆垛的无序化有关^[34]。D 峰和 G 峰的积分强度比越低，碳的石墨化程度越高，意味着碳的导电性越强，

表 4 LVP/C-AA 和 LVP/C 的峰电位值

Table 4 Peak potential of LVP/C-AA and LVP/C (V)

Sample	E_{A1}	E_{A2}	E_{C1}	E_{C2}	ΔE_{A1-C1}	ΔE_{A2-C2}
--------	----------	----------	----------	----------	--------------------	--------------------

LVP/C-AA	3.60	3.68	3.58	3.65	0.02	0.03
LVP/C	3.60	3.69	3.58	3.63	0.02	0.06

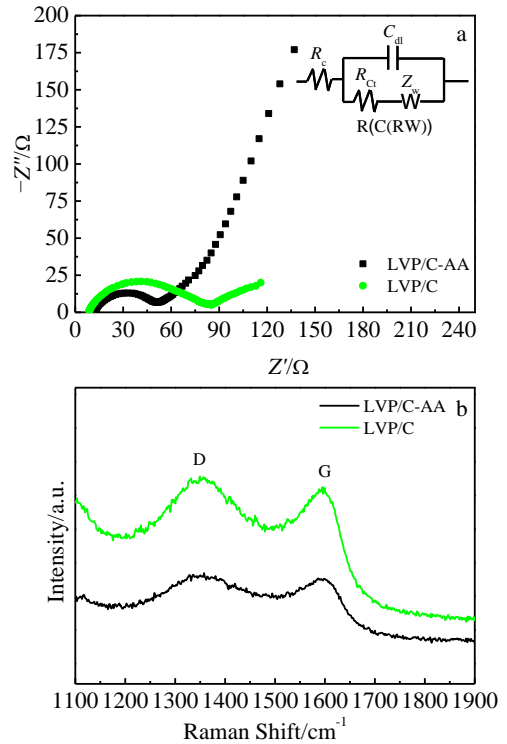


图 6 LVP/C-AA 和 LVP/C 样品的交流阻抗图谱及拉曼光谱图
Fig.6 EIS curves (a) and Raman spectra (b) of LVP/C-AA and LVP/C

表 5 LVP/C-AA 和 LVP/C 样品的交流阻抗参数和 I_D/I_G 比值
Table 5 EIS parameters and I_D/I_G of LVP/C-AA and LVP/C samples

Sample	R_{ct}/Ω	I_D/I_G
LVP/C-AA	28.15	0.70
LVP/C	62.66	0.87

材料的导电性也就越好。由表 5 可知，添加抗坏血酸作辅助碳源所得样品的 I_D/I_G 值(0.70)明显低于以葡萄糖为单一碳源所得 LVP/C 样品(0.87)，这说明 LVP-AA 中的残留碳其石墨化程度稍大，将更有利于材料电化学性能的提高。

为进一步证实 LVP/C-AA 和 LVP/C 样品中残留碳的石墨化程度差异，对样品进行了 TEM 分析，如图 7 所示。2 个样品的颗粒表面均有一层厚约 3~5 nm 的碳包覆层，这不仅有助于颗粒之间形成导电网络提高 LVP 颗粒的导电性，也有利于阻止 LVP 颗粒与电解液之间的直接接触，抑制钒在电解液中的溶解。仔细观察可以发现，与 LVP/C(图 7d)相比，LVP-AA 样品(图 7b)的碳包覆层中有更为明显的石墨特征晶格条纹，

这就进一步证实了引入抗坏血酸作辅助碳源有利于提 高热解碳的石墨化程度。

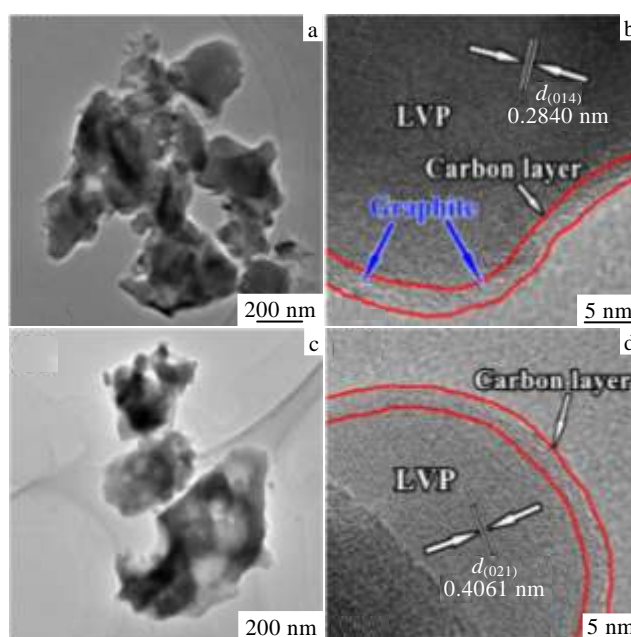


图 7 样品的 TEM 照片

Fig.7 TEM images of samples: (a, b) LVP/C-AA and (c, d) LVP/C

3 结 论

以葡萄糖为主碳源, 抗坏血酸为辅助碳源, 采用固相法合成了高倍率性能的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合正极材料。抗坏血酸的引入对 LVP 晶体结构没有明显的影响, 但能有效降低 LVP 正极材料的极化, 减小电荷转移电阻, 并提高了样品中残留碳的石墨化程度, 因此使 LVP/C-AA 材料表现出优越的高倍率性能和循环稳定性。LVP/C-AA 在 1、2、5 C 时的首次放电比容量分别可达 180.2、176.0 和 162.4 mAh g^{-1} , 100 次循环后其容量保持率分别达到了 75.4%、76.7% 和 80.4%。

参考文献 References

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J Electrochem Soc*[J], 1997, 144(4): 1188
- [2] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. *J Electrochem Soc*[J], 2001, 148(3): A224
- [3] Dominko R, Bele M, Gaberscek M *et al. Electrochem Commun* [J], 2006, 8(2): 217
- [4] Masese T N, Oriksa Y, Tassel C *et al. Chem Mater*[J], 2014, 26: 1380
- [5] Gummow R J, He Y. *J Power Sources*[J], 2014, 253: 315
- [6] Belharouak I, Abouimrane A, Amine K. *J Phys Chem C*[J], 2009, 113(48): 20 733
- [7] Huang H, Yin S C, Kerr T *et al. Adv Mater*[J], 2002, 14(21): 1525
- [8] Wang W, Zhang J, Lin Y *et al. Electrochim Acta*[J], 2014, 116: 490
- [9] Rui X, Yan Q, Skyllas-Kazacos M *et al. J Power Sources*[J], 2014, 258: 19
- [10] Zhai Jing(翟 静), Zhao Minshou(赵敏寿), Sha Ou(沙 鸥) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1310
- [11] Wang Yuefeng(王跃峰), Zhao Peng(赵 鹏), Li Donglin(李东林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 703
- [12] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. *Nat Mater*[J], 2002, 1(2): 123
- [13] Ren M M, Zhou Z, Gao X P *et al. J Phys Chem C*[J], 2008, 112(14): 5689
- [14] Wang L, Zhou X, Guo Y. *J Power Sources*[J], 2010, 195(9): 2844
- [15] Chen Z Y, Dai C S, Wu G *et al. Electrochim Acta*[J], 2010, 55(28): 8595
- [16] Jiang T, Du F, Zhang K *et al. Solid State Sci*[J], 2010, 12(9): 1672
- [17] Li Y Z, Zhou Z, Gao X P *et al. Electrochim Acta*[J], 2007, 52: 4922

- [18] Yuan W, Yan J, Tang Z *et al.* *J Power Sources*[J], 2012, 201: 301
- [19] Rui X H, Li C, Liu J *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2010, 55(22): 6761
- [20] Fei L, Lu W, Sun L *et al.* *RSC Advances*[J], 2013, 3(5): 1297
- [21] Zhang X, Liu S, Huang K *et al.* *J. Solid State Electrochem*[J], 2012, 16(3): 937
- [22] Yu W Y, Wu L L, Zhao J B *et al.* *Powder Technol*[J], 2012, 230: 219
- [23] Oh S M, Sun Y K. *J Power Sources*[J], 2013, 244: 663
- [24] Yan Z, Cai S, Miao L *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2012, 511(1): 101
- [25] Devaraju M K, Tomai T, Honma I. *Electrochim Acta*[J], 2013, 109: 75
- [26] Qiao Y Q, Tu J P, Xiang J Y *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2011, 56(11): 4139
- [27] Huang J G, Gu Y Q. *Curr Opin Colloid Interface Sci*[J], 2011, 16: 470
- [28] Guo Xiaodong(郭孝东), Zhong Benhe(钟本和), Song Yang(宋 杨) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 130
- [29] Yang C C, Kung S H, Lin S J *et al.* *J Power Sources*[J], 2014, 251: 296
- [30] Yin S C, Grondey H, Strobel P *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2003, 125(34): 10 402
- [31] Xu J T, Chou S L, Zhou C F *et al.* *J Power Sources*[J], 2014, 246: 124
- [32] Yang S Y, Zhang S, Fu B L *et al.* *J Solid State Electrochem*[J], 2011, 15(11-12): 2633
- [33] Zhang L L, Liang G, Peng G *et al.* *J Phys Chem C*[J], 2012, 116(23): 12 401
- [34] Peng G, Zhang L L, Yang X L *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2013, 570(18): 1

Preparation and Electrochemical Performance of Lithium Vanadium Phosphate with Double Carbon Sources

Sun Huabin¹, Zhang Lulu^{1,2}, Yang Xuelin¹, Li Ming¹, Wen Zhaoyin²

(1. China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

(2. CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Carbon coated lithium vanadium phosphate (LVP/C-AA) with high-rate performance was synthesized by a solid-state reaction using glucose as a main carbon source and ascorbic acid (AA) as an accessory carbon source. The phases, morphologies, structures and electrochemical performance of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), charging and discharging measurements, cyclic voltammogram (CV) testing and electrochemical impedance spectra (EIS). The results show that trace ascorbic acid as the accessory carbon source almost has no effect on the crystal structure of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, but greatly enhances the high-rate performance. The LVP/C-AA electrode delivers an initial capacity as high as 162.4 mAh g^{-1} at 5 C, and exhibits an excellent capacity retention ratio of 80.4% even after 100 cycles.

Key words: lithium ion battery; cathode material; lithium vanadium phosphate; ascorbic acid

Corresponding author: Zhang Lulu, Ph. D., Associate Professor, College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, P. R. China, Tel: 0086-717-6392449, E-mail: zlljoy@126.com