

聚乙二醇为碳源合成 $0.7\text{LiFePO}_4 \cdot 0.3\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合正极材料及性能研究

马平平^{1,2}, 刘志坚¹, 夏建华¹, 卢志超¹

(1. 中国钢研科技集团公司 安泰科技股份有限公司, 北京 100081; 2. 北京中新联科技有限公司, 北京 100041)

摘要: 以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, 分别以不同聚合度的聚乙二醇(PEG-200、PEG-600、PEG-1000、PEG-2000、PEG-6000)为碳源, 通过高温固相法合成 $0.7\text{LiFePO}_4 \cdot 0.3\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合正极材料(LFVP/C)。用 X 射线衍射、拉曼光谱和扫描电镜对材料的结构和形貌进行了表征。充放电测试表明, 在电压范围为 2.0~4.3 V 时, PEG-200 为碳源的 LFVP/C 的复合正极材料具有较高的比容量、优良的循环性能和倍率特性。10C 条件下其放电容量可以保持 120 mAh/g。

关键词: 锂离子电池; LiFePO_4 ; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; 聚乙二醇; 正极材料

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Electrochemical Performance of $0.7\text{LiFePO}_4 \cdot 0.3\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode Materials Using Polyethylene Glycol as Carbon Source

MA Ping-Ping^{1,2}, LIU Zhi-Jian¹, XIA Jian-Hua¹, LU Zhi-Chao¹

(China Iron and Steel Research Institute Group Advanced Technology & Materials Co.Ltd. Technology Center, Beijing 100081, China; 2. Beijing Central Press Union Technology Co., LTD., Beijing 100041, China)

Abstract: Different molecular weight of polyethylene glycol (PEG), including PEG-200, PEG-600, PEG-1000, PEG-2000 and PEG-6000, were used as carbon sources and reduction agents for preparation of $0.7\text{LiFePO}_4 \cdot 0.3\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites via spray-drying followed solid-state reaction approach. The structure and morphology of the $0.7\text{LiFePO}_4 \cdot 0.3\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite samples were characterized by X-ray diffraction(XRD), Raman spectroscopy and field-emission scanning electron microscope (FE-SEM). The diffraction peaks of the synthesized compound were composed of both orthorhombic LiFePO_4 and monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, indicating the synthesized compound is a mixture phase of LiFePO_4 and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. The structure of residual carbon was characterized by Raman spectroscopy. A lower intensity ratio of the I_D/I_G band for PEG-200 in Raman spectrum indicated more graphite clusters in the structure of carbon, which would enhance the electronic conductivity of the residual carbon. The composites showed higher discharge capacity, better rate capability and cyclic performance. Even at a high charge-discharge rate of 10C, it still maintained a discharge capacity of 120 mAh/g in the potential range of 2.0-4.3 V.

Key words: Lithium-ion battery; LiFePO_4 ; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; polyethylene glycol; cathode materials

磷酸盐体系的正极材料以其结构稳定, 安全性能好, 资源丰富等优点而倍受关注, 其中 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有比容量高、循环性能好、环境友好等

特点, 是非常有前途的正极材料, 最有希望成为锂离子动力电池的正极材料。但是电子导电率低会导致它们高倍率充放电和低温环境下使用时电化学性能较

收稿日期: 2014-05-04; 收到修改稿日期: 2014-06-27

基金项目: 国家科学技术研究发展 863 计划(2008AA03Z208) 863 Program (2008AA03Z208)

作者简介: 马平平(1973-), 女, 博士. E-mail: pingping25cn@aliyun.com

差^[1-2]。研究者主要采用减小颗粒尺寸^[3-4]、离子掺杂^[5-6]、碳包覆^[7-8]等手段来提高它们的电化学性能。近年来,研究者尝试制备 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的复合材料来提高材料的性能^[9-11]。不同比例的 $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 两相复合材料可以明显地提高电池的放电容量和倍率性能^[11-13]。采用一定量的 V 掺杂可以提高 LiFePO_4 的电化学性能,并认为生成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 对材料性能的提高起到了至关重要的作用。相同聚阴离子磷酸复合阳离子盐在结构上具有一定的类似性,如果 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 复合材料中两相组元的 Fe 位和 V 位产生部分互相取代掺杂,形成取代固溶体复合材料,将会提高材料的电导率^[9-13]。

碳热还原法是合成 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的一种常见方法,该方法经济环保、能耗低,适用于规模化生产。研究发现碳源的种类对材料的性能有重要影响^[14-17]。在前驱体中加入一定比例的碳源,高温裂解的碳不仅作为还原剂在反应过程中还原高价离子,还可以吸附在材料表面阻止颗粒团聚长大,残留的碳可以提高材料的电导率。目前常见的碳源包括:有机碳源(如:聚苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚乙二醇、糖类、淀粉、蛋白质等)和无机碳源(柠檬酸、石墨烯、乙炔黑等)。其中,聚乙二醇(PEG)以其无毒、两亲性和生物相容性等特点在功能材料的合成中得到了广泛应用^[18-19]。研究者以 PEG^[20-22] 为碳源,采用水热法、溶胶-凝胶法、高温固相法等合成出 LiFePO_4/C 材料,能够控制颗粒形貌和尺寸,具有良好的电化学性能。不同聚合度 PEG 的分解温度、存在状态、吸附能力、溶解性都存在较大差异,它们对材料性能的影响尚未见报道。本工作以不同聚合度的 PEG 为碳源,通过高温固相法合成 $0.7\text{LiFePO}_4 \cdot 0.3\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合正极材料(LFVP/C),并研究了它们对材料电化学性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品的制备

以一定配比的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料,分别以不同聚合度的聚乙二醇(PEG-200、PEG-600、PEG-1000、PEG-2000、PEG-6000)为碳源,以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为溶剂,放入行星球磨机中球磨 4 h 后,对溶液进行喷雾干燥得到前驱体。将前驱体置于烧结炉中,在高纯氮气气氛下首先以 350°C 保温 4 h,然后以 700°C 焙烧 12 h,得到 LFVP/C 复合材料。

1.2 样品的检测

采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪来

表征材料的组成和结构。以铜靶(40 kV, 40 mA)为辐射源,扫描速率是 $1^\circ/\text{min}$,步宽 0.02° ,扫描范围是 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 Seiko 6300 TG-DTA 型热重分析仪进行热分析,测试温度范围为 $20 \sim 750^\circ\text{C}$,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,气氛为 N_2 。用扫描电镜(SEM, Hitachi S-3400N)观察样品的形貌和颗粒大小。采用 LabRAM HR800 型激光 Raman 光谱仪在室温下对 LFVP/C 进行 Raman 测试,激光源波长为 532 nm,测试范围: $800 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 电性能测试

将正极材料研细后,按 LFVP/C: 乙炔黑: PTFE (聚四氟乙烯)=75:20:5 的质量比混合均匀,在玛瑙研钵中研细后压制成薄片。在真空条件下 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 加热 12 h 以上干燥待用。负极采用高纯度的金属锂片,纯度 99.9%,直径 12 mm,厚度 0.5 mm。电池的装配在充满氩气的手套箱中进行。按照负极锂片、隔膜、正极极片、集流体、密封垫的顺序放入负极壳体,滴入电解液后,盖上正极壳体,用封口机加约 100 MPa 压强压合 1~2 min 装配成 CR2032 型扣式电池。

采用 Vmp3 电化学工作站进行循环伏安测试和交流阻抗谱研究。循环伏安测试电压扫描范围为 3.0~4.3 V (vs. Li^+/Li),扫描速度为 0.5 mV/s。交流阻抗测试频率范围是 100 kHz~100 mHz,交流电压幅值为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 热分析

图 1 为经球磨后所得的前驱体在氮气气氛下的热重曲线,从图中可以看出,各样品分解温度基本上一致, TG 曲线上总体上有五个主要的失重平台。第一个在 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 失重平台,对应于前驱体中物理吸附水

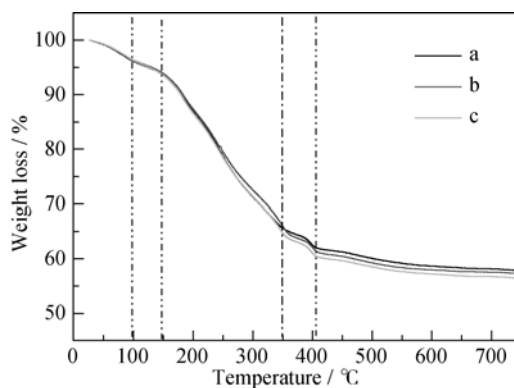


图 1 用不同碳源制备的前驱体的 TG 曲线
Fig. 1 TG curves of precursors prepared from different carbon sources
(a) PEG-200; (b) PEG-1000; (c) PEG-6000

的挥发; 第二个失重发生在 100~150℃ 之间, 对应前驱体中结晶水的挥发; 150~350℃ 的失重区间对应前驱体中 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 FeC_2O_4 等的分解; 350~400℃ 失重区间对应前驱体中 PEG 的分解; 400~600℃ 失重区间对应 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的生成和晶化; 600℃ 以后反应结束, 质量不再发生变化。因此样品制备过程先选择 350℃ 预烧, 保证前驱体和碳源充分分解; 再在 700℃ 下煅烧, 得到结晶度较高的产物。

2.2 物相结构分析

图 2 为不同聚合度 PEG 为碳源合成的复合材料样品的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 各样品的峰位置和峰形基本一致, 衍射峰由正交晶系的 LiFePO_4 和单斜晶系的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 特征峰组成, 并且不存在其它物相, 说明复合材料 LFVP/C 是 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 两相共存的, 没有其它晶态杂质。图 2 中没有出现明显碳的衍射峰, 说明生成的碳主要以无定型形式存在。

2.3 Raman 光谱分析

图 3 不同碳源样品的 Raman 光谱, 从图中可以

看出所有样品在波数 1000~1800 cm^{-1} 范围内出现两个部分重叠的 G 峰和 D 峰, 表明各样品表面为 sp^2 和 sp^3 混合结构组成的非晶碳包覆层^[23-24]。Doeff 等^[25-26]对重合的两峰用四个峰进行高斯拟合, 得到

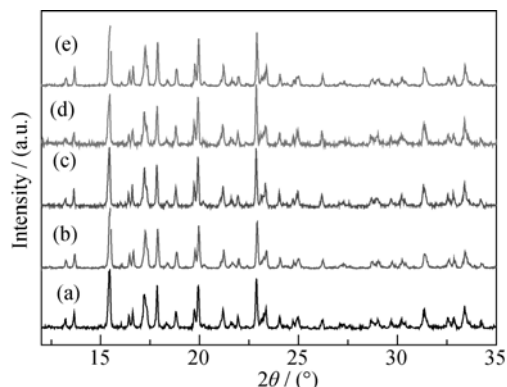


图 2 用不同碳源制备的 LFVP/C 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of LFVP/C compounds prepared with different carbon sources

(a) PEG-200; (b) PEG-600; (c) PEG-1000; (d) PEG-2000; (e) PEG-6000

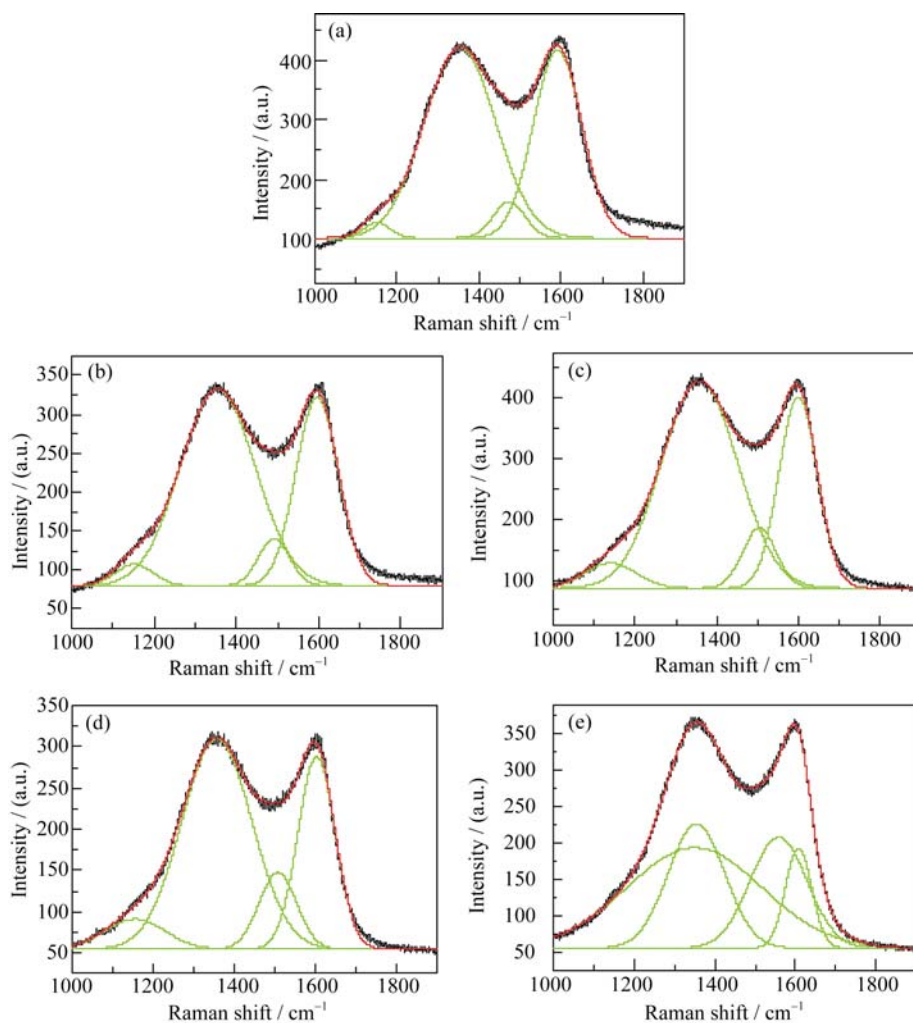


图 3 不同碳源样品的拉曼光谱和拟合结果

Fig. 3 Raman spectra and its fitted result of the products with different carbon sources

(a) PEG-200; (b) PEG-600; (c) PEG-1000; (d) PEG-2000; (e) PEG-6000

1190 和 1554 cm⁻¹ 处 sp³ 键态和 1356 和 1611 cm⁻¹ 处 sp² 杂化轨道的 D 峰和 G 峰光谱。拟合峰中 D 峰和 G 峰面积(A_D/A_G)之比以及 sp³ 杂化轨道和 sp² 杂化轨道所属峰的积分面积之比(A_{sp3}/A_{sp2})的比值, 与材料的电导率相关。表 1 为 Raman 光谱的拟合结果以及样品的碳含量和电导率结果, 从表中结果可以得出,

A_{sp3}/A_{sp2} 比值和 A_D/A_G 比值都随着聚合度的增加而逐渐增大, 并且残余碳的电导率呈减小趋势, 以 PEG-200 为碳源的产物 A_{sp3}/A_{sp2} 比值最小, 表明残留碳交联结构最高, 从而表现出最高的电导率。

图 4 显示了不同聚合度 PEG 为碳源合成的 LFVP/C 样品的扫描电镜(SEM)照片, 从图中可以

表 1 不同碳源合成 LFVP/C 样品的 I_D/I_G ratio、碳含量和电导率结果

Table 1 Results of I_D/I_G ratio, carbon content and electronic conductivity of LFVP/C compounds prepared with different carbon sources						
Carbon source	Wavenumber/cm ⁻¹	Area/(a.u.)	A_D/A_G	A_{sp3}/A_{sp2}	Carbon content	Electrical conductivity/(S·cm ⁻¹)
PEG-200	sp ²	1352	1.50	0.07	1.73%	1.89×10^{-3}
		70022				
		1590				
	sp ³	1150				
PEG-600		2035	1.84	0.10	1.59%	1.14×10^{-4}
		5886				
	sp ²	1354				
		57547				
PEG-1000		31336	2.07	0.14	1.81%	2.22×10^{-5}
		3165				
	sp ²	1596				
		5744				
PEG-2000		5744	2.17	0.21	1.47%	8.66×10^{-5}
	sp ²	1357				
		78754				
		38080				
PEG-6000		6453	2.68	2.01	1.68%	1.17×10^{-5}
	sp ²	1599				
		10158				
		10158				
PEG-2000		10158	2.17	0.21	1.47%	8.66×10^{-5}
	sp ²	1358				
		56532				
		26020				
PEG-6000		6771	2.68	2.01	1.68%	1.17×10^{-5}
	sp ²	1604				
		10759				
		10759				
PEG-6000		10759	2.68	2.01	1.68%	1.17×10^{-5}
	sp ²	1354				
		30012				
		11208				
PEG-6000		57748	2.68	2.01	1.68%	1.17×10^{-5}
	sp ²	1607				
		27004				
		27004				

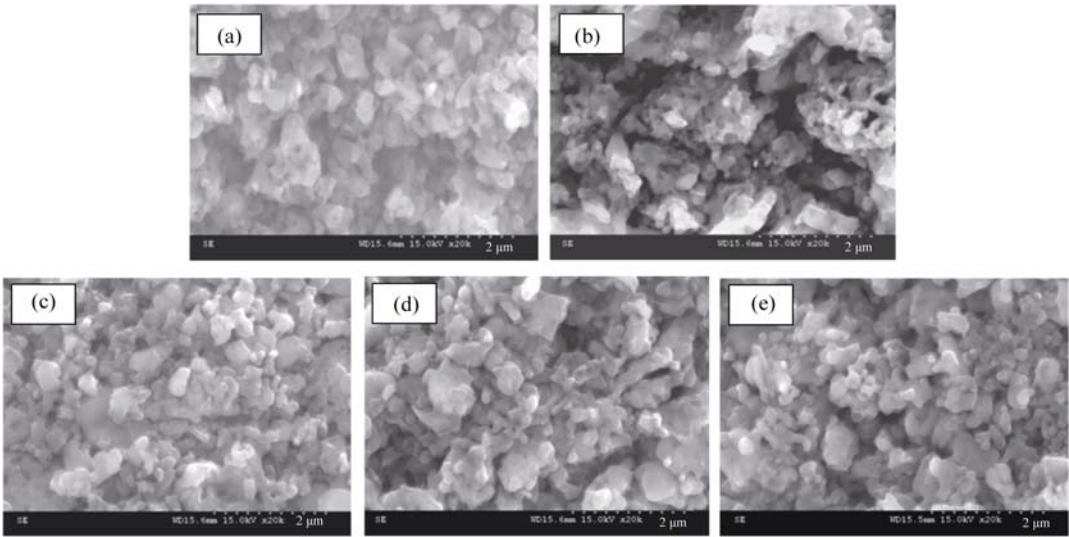


图 4 不同碳源合成 LFVP/C 样品的扫描电镜照片
Fig. 4 SEM images of LFVP/C compounds prepared with different carbon sources
(a) PEG-200; (b) PEG-600; (c) PEG-1000; (d) PEG-2000; (e) PEG-6000

看出,各样品颗粒尺寸较为均匀,颗粒的分散性较好,颗粒尺寸约 200~300 nm,说明碳源对样品的形貌和颗粒尺寸影响较小。图 5 是样品的 TEM 照片,各 LFVP/C 样品的颗粒周围都形成无定形碳包覆。PEG-200 的样品 LFVP 一次颗粒较小,约 50~100 nm,并且每个颗粒表面都包覆一层碳膜。随着 PEG 分子量的增加,包覆层逐渐不均匀,局部形成网状碳膜,但出现大面积颗粒表面没有形

成良好的均匀包覆,可能导致颗粒间的电接触较差,影响材料电化学过程的电荷转移。

2.4 充放电性能分析

在常温下分别以 0.2C、1C、5C、10C (1C=150 mAh/g) 对所得样品进行恒电流充、放电性能测试。充电截止电压 4.3 V,放电截止电压 2.5 V。各样品的放电曲线和电化学性能对比如图 6 和表 2 所示。

在低倍率充放电时各样品的性能差别不大,如

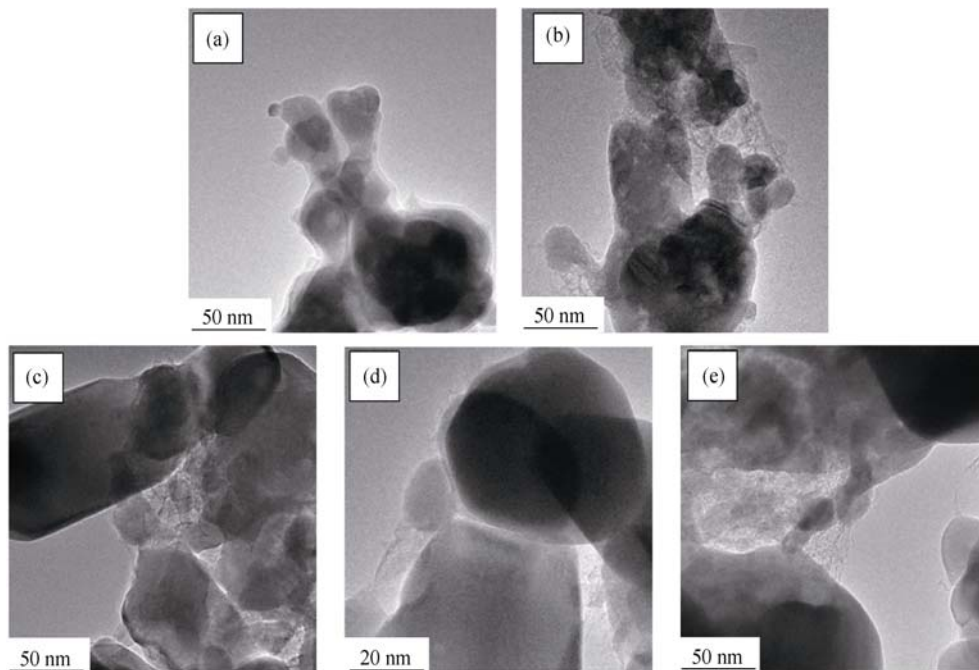


图 5 不同碳源合成 LFVP/C 样品的透射电镜照片

Fig. 5 TEM images of LFVP/C compounds prepared with different carbon sources (a) PEG-200; (b) PEG-600; (c) PEG-1000; (d) PEG-2000; (e) PEG-6000

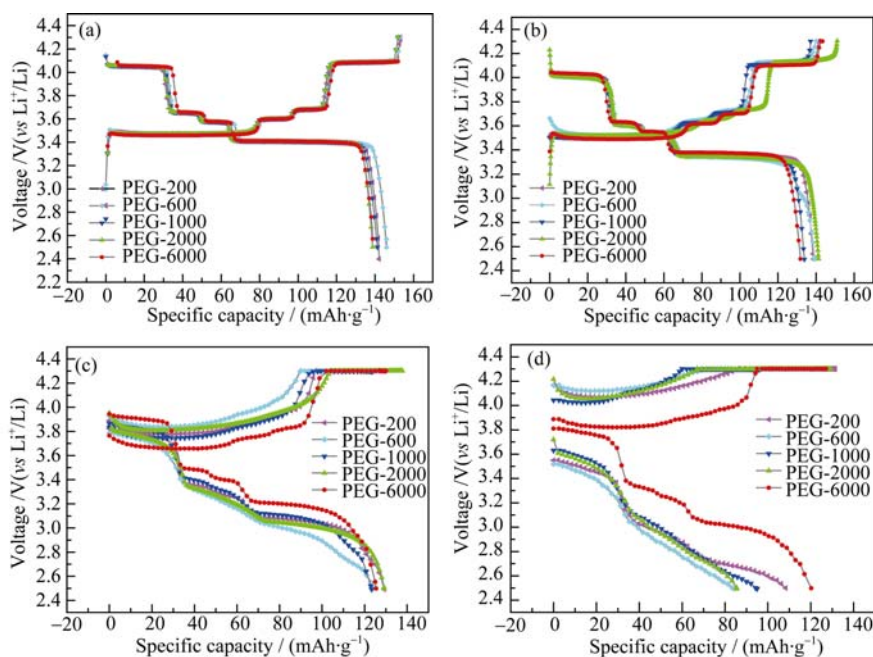


图 6 不同碳源合成样品在不同倍率下的充放电曲线

Fig. 6 Charge-discharge curves of LFVP/C compounds prepared with different carbon sources at different rates (a) 2C; (b) 1C; (c) 5C; (d) 10C

表 2 不同碳源 LFVP/C 样品放电容量(mAh/g)对比				
Table 2 Comparison of discharge capability (mAh/g) of LFVP/C compounds prepared with different carbon sources				
Carbon source	0.2C	1C	5C	10C
PEG-200	134	134	126	120
PEG-600	142	138	130	112
PEG-1000	145	139	126	79
PEG-2000	142	141	132	95
PEG-6000	140	141	129	72

图 6(a)所示,以 0.2C 对样品进行充放电测试,以 PEG-200、PEG-600、PEG-1000、PEG-2000 和 PEG-6000 为碳源的样品首次放电容量分别为 134、142、145、142 和 140 mAh/g,这与文献报道的 LiFePO₄-Li₃V₂(PO₄)₃ 复合材料接近^[11-13]。各样品放电曲线都包含四个平台,由于复合材料是由 LiFePO₄ 和 Li₃V₂(PO₄)₃ 两相组成的,因此 3.45 V 左右的平台对应 LiFePO₄ 的特征平台,3.57、3.61 和 4.1 V 附近的平台对应 Li₃V₂(PO₄)₃ 的特征平台。以 1C、5C、10C 分别对上述样品进行充放电测试(图 6 (b、c、d)),随着测试倍率的增加,电极的极化增强,四个平台逐渐变得不明显,各样品的放电容量也出现明显区别,10C 倍率下,PEG-200 样品电化学性能最好,放电容量约为 120 mAh/g;PEG-600 为碳源样品次之,放电容量约为 112 mAh/g;而 PEG-6000 为碳源样品的容量不到 80 mAh/g。从充放电曲线可以明显看出:在 5C 和 10C 倍率下,PEG-200 样品充放电平台电位差最小,说明该电极极化最小,可见聚合度低的碳源电化学性能较好。

在常温下分别以不同倍率对上述样品进行了充、放电性能测试,充电截止电压 4.3 V,放电截止电压 2.5 V。各样品在不同倍率下的放电容量性能对比如图 7 所示。低倍率测试时,样品的放电容量没有明显区别,但是测试倍率达到 10C 时,不同聚合度 PEG 为碳源的样品放电容量出现明显差异。常温下 10C 倍率充放电时,低聚度的 PEG-200 的性能最

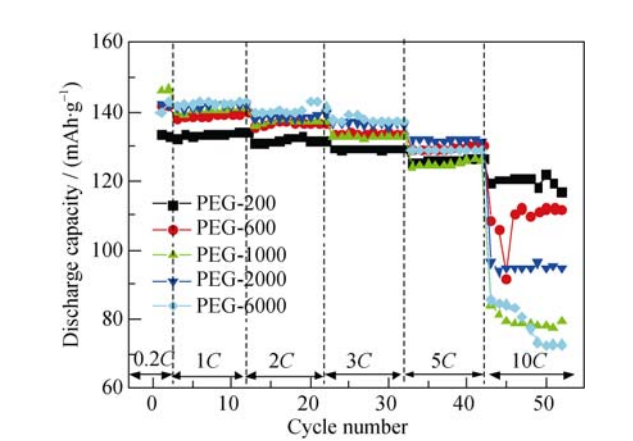


图 7 不同碳源样品在不同倍率下循环性能曲线
Fig. 7 Cycle life of LFVP/C compounds prepared with different carbon sources at different rates

好,能保持约 110 mAh/g 的容量;而高聚合度 PEG-6000 的样品容量最低,说明低聚合度的 PEG 可以较为显著地提高材料的倍率性能。LiFePO₄ 和 Li₃V₂(PO₄)₃ 的电子导电率低是导致它们高倍率性能差的主要原因,使用低聚合度的 PEG 为碳源,残留的石墨化程度高,提高材料的电导率,高倍率充放电时提高了电子转移的速率,减小了电化学极化,从而使电池的倍率性能有较大幅度的提高。

图 8(a)为 LFVP/C 的循环伏安曲线,扫描电压范围在 3.0~4.3 V,扫描速度为 0.1 mV/s。从图 8(a)可以看出复合材料 LFVP/C 的循环伏安曲线上有四对氧化还原峰,其中 3.62/3.54 V、3.71/3.62 V、4.13/4.01 V(vs Li/Li⁺)分别对应 Li_{3-x}V₂(PO₄)₃ 脱嵌 x=0~0.5、0.5~1.0、1.0~2.0 的氧化还原电对;3.58/3.32 V(vs Li/Li⁺)对应 LiFePO₄ 脱嵌锂的氧化还原特征峰,其 PEG-200 氧化还原电对的差值小于其它样品值,说明 PEG-200 为碳源的材料电化学过程极化最小。从交流阻抗研究可以看出,各种样品的阻抗曲线都是由一个半圆弧和一条直线组成,分别

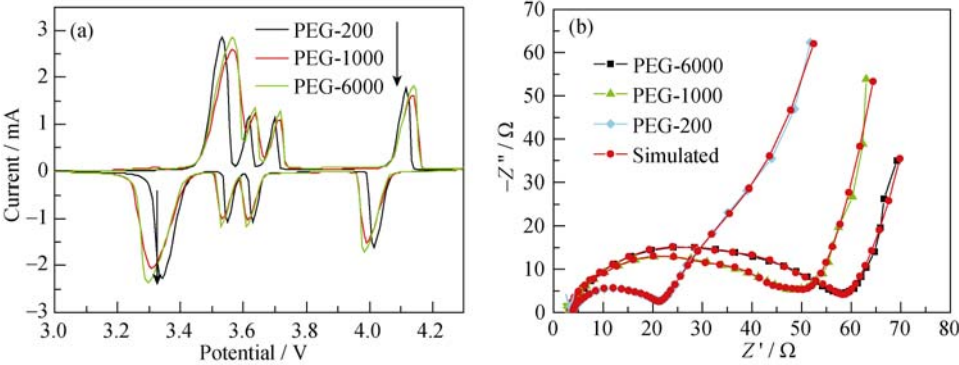


图 8 不同碳源样品循环伏安曲线(a)和交流阻抗图(b)

Fig. 8 CV curves (a) and impedance spectra (b) of LFVP/C compounds prepared with different carbon sources at 0.1 mV/s

对应电荷在电解液和材料中的转移和传递, 以及 Li^+ 在材料中的扩散过程。可见, PEG-200 样品半圆半径明显小于 PEG-1000 和 PEG-1000 样品, 说明 PEG-200 具有较快的电荷转移和传递速率, 所以材料表现出较好倍率性能。

3 结论

以不同聚合度的 PEG 为碳源, 通过高温固相法合成 LFVP/C 复合正极材料, 测试结果表明复合正极材料由 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 两相组成。不同聚合度的 PEG 作为碳源时, 复合材料的电导率随着聚合度的降低而增加。PEG-200 为碳源的材料倍率性能得到显著提高, 常温下 10C 充放电时可以保 120 mAh/g 的放电容量。

参考文献:

- [1] RUI X, DING N, LIU J, *et al.* Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material. *Electrochim. Acta*, 2010, **55**: 2384–2390.
- [2] ZHOU F, COCCIONI M, KANG K, *et al.* The Li intercalation potential of LiMPO_4 and LiMSiO_4 olivines with $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$. *Electrochem Commun.*, 2004, **6**: 1144–1148.
- [3] LEE J, TEJA A S. Synthesis of LiFePO_4 micro and nanoparticles in supercritical water. *Materials Letters*, 2006, **60**: 2105–2109.
- [4] ZHENG J C, LI X H, WANG Z X, *et al.* LiFePO_4 with enhanced performance synthesized by a novel synthetic route. *J. Power Sources*, 2008, **184**: 574–577.
- [5] YUAN L X, WANG Z H, ZHANG W X, *et al.* Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**: 269–284.
- [6] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nature Materials*, 2002, **1**: 123–128.
- [7] RAVET N, CHOUINARD Y, MAGNAN J F, *et al.* Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *J. Power Sources*, 2001, **97–98**: 503–507.
- [8] OH S W, MYUNG S T, OH S M, *et al.* Double carbon coating of LiFePO_4 as high rate electrode for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.*, 2010, **22**: 4842–4845.
- [9] ZHENG J, LI X, WANG Z, *et al.* Novel synthesis of $\text{LiFePO}_4\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ composite cathode material by aqueous precipitation and lithiation. *J. Power Sources*, 2010, **195(9)**: 2935–2938.
- [10] GUO Y, HUANG Y, JIA D, *et al.* Preparation and electrochemical properties of high-capacity $\text{LiFePO}_4\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, **246**: 912–917.
- [11] HONG J, WANG C S, CHEN X, *et al.* Vanadium modified LiFePO_4 cathode for Li-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2009, **12**: A33–A38.
- [12] XIANG J Y, TU J P, ZHANG L, *et al.* Improved electrochemical performances of $9\text{LiFePO}_4\cdot\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite prepared by a simple solid-state method. *J. Power Sources*, 2010, **195**: 8331–8335.
- [13] ZHANG B, ZHENG J C, YANG Z H. Structural properties of composite cathode material $\text{LiFePO}_4\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. *Ionics*, 2011, **17**: 859–862.
- [14] LI X L, KANG F Y. A novel network composite cathode of $\text{LiFePO}_4/\text{multiwalled carbon nanotubes}$ with high rate capability for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**: 663–666.
- [15] SARAVANAN K, REDDY M V, BALAYA P, *et al.* Storage performance of LiFePO_4 nanoplates. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**: 605–610.
- [16] BARKER J, SAÏDI M Y, SWOYER J L. A carbothermal reduction method for the preparation of electroactive materials for lithium ion applications. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**: A684–A688.
- [17] NIEN Y H, CAREY J R, CHEN J S. Physical and electrochemical properties of LiFePO_4/C composite cathode prepared from various polymer-containing precursors. *J. Power Sources*, 2009, **193**: 822–827.
- [18] DOBRYSZYCKI J, BIALLOZOR S. On some organic inhibitors of zinc corrosion in alkaline media. *Corros. Sci.*, 2001, **43**: 1309–1319.
- [19] HUANG C W, LI Y Y. *In situ* synthesis of platelet graphite nanofibers from thermal decomposition of poly(ethylene glycol). *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**: 23242–23246.
- [20] WANG L N, ZHAN X C, ZHANG Z G, *et al.* A soft chemistry synthesis routine for $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ using a novel carbon source. *J. Alloys Compd.*, 2008, **456**: 461–465.
- [21] KIM D K, PARK H M, JUNG S J, *et al.* Effect of synthesis conditions on the properties of LiFePO_4 for secondary lithium batteries. *J. Power Sources*, 2006, **159**: 237–240.
- [22] WANG L N, ZHANG Z G, ZHANG K L. A simple, cheap soft synthesis routine for LiFePO_4 using iron(III) raw material. *J. Power Sources*, 2007, **167**: 200–205.
- [23] DOEFF M M, HU Y, MCLARNON F, *et al.* Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO_4 . *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, **6**: A207–A209.
- [24] HU Y, DOEFF M M, KOSTECKI R, *et al.* Electrochemical performance of Sol-Gel synthesized LiFePO_4 in lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**: A1279–A1285.
- [25] KOSTECKI R, SCHNYDER B, ALLIATA D, *et al.* Surface studies of carbon films from pyrolyzed photoresist. *Thin Solid Films*, 2001, **396**: 36–43.
- [26] SALAH A A, MAUGER A, ZAGHIB K, *et al.* Reduction Fe^{3+} of impurities in LiFePO_4 from pyrolysis of organic precursor used for carbon deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**: A1692–A1701.