



2D 结构 V_2O_5 材料的制备与储锂性能

李延伟, 温胜山, 姚金环, 梁晓丽, 张灵志

(桂林理工大学 化学与生物工程学院 广西矿冶与环境科学实验中心, 桂林 541004)

摘要: 以商业化 V_2O_5 粉体和 H_2O_2 为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了 V_2O_5 凝胶, 将 V_2O_5 凝胶稀释后进行冷冻干燥得到 V_2O_5 前驱体, 最后在空气中 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 得到正交晶系的 V_2O_5 样品。经过 X 射线衍射(XRD)、热重分析(TGA)和场发射电子扫描电镜(FESEM)分析发现, V_2O_5 前驱体是具有 2D 片状结构的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 粉体, 煅烧后转变为 2D 片状结构的正交晶系 V_2O_5 粉体。采用循环伏安(CV)、电化学交流阻抗(EIS)和充放电测试研究了 V_2O_5 样品的 Li^+ 扩散系数、电化学反应阻抗、倍率性能和电化学循环稳定性, 发现 V_2O_5 样品的 Li^+ 扩散系数和电化学反应阻抗大小与其放电深度密切相关, 所制备的 2D 片状 V_2O_5 样品具有较好的倍率性能和优异的电化学循环稳定性。

关键词: 五氧化二钒; 溶胶-凝胶法; 冷冻干燥; 储锂性能

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

Preparation and lithium storage performance of two-dimensional V_2O_5 material

LI Yan-wei, WEN Sheng-shan, YAO Jin-huan, LIANG Xiao-li, ZHANG Ling-zhi

(Guangxi Scientific Experiment Center of Mining, Metallurgy and Environment,
College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: V_2O_5 gel was prepared by sol-gel method with commercial V_2O_5 powders and H_2O_2 as raw materials. Then the V_2O_5 gel was diluted and freeze-dried to obtain V_2O_5 precursor. The V_2O_5 precursor was further treated at $450\text{ }^\circ\text{C}$ in air for 2 h to obtain orthorhombic V_2O_5 sample. X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and field emission scanning electron microscope (FESEM) analysis reveal that the precursor is $V_2O_5 \cdot nH_2O$ powders with 2D sheet structure, and after calcining in air the $V_2O_5 \cdot nH_2O$ powders change into 2D orthorhombic V_2O_5 powders. Cyclic voltammograms (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and charge-discharge tests were performed to study lithium ion diffusion coefficient, electrochemical reaction impedance, rate performance, and electrochemical cycling stability of the V_2O_5 sample. The results show that the lithium ion diffusion coefficient and electrochemical reaction impedance are closely related to depth of discharge of the V_2O_5 sample. The prepared 2D V_2O_5 sample has good rate performance and excellent electrochemical cycling stability.

Key words: vanadium pentoxide; sol-gel method; freeze-drying; lithium storage performance

锂离子电池因其较高的能量密度、良好的循环稳定性和低自放电率等优点, 已被广泛应用于便携式电子器件中, 同时其作为动力电池和储能电源正在被逐

渐应用于混合动力车(HEV)、纯电动车(EV)及可再生能源电站等领域^[1-2]。电极材料的优劣是决定锂离子电池综合性能的关键因素之一, 因此, 设计开发高性能、

基金项目: 国家自然科学基金项目(21263003, 51464009, 51204061); 广西自然科学基金项目(2012GXNSFAA053026, 2014GXNSFBA118238); 广西矿冶与环境科学实验中心科研项目(KH2011ZD005)

收稿日期: 2014-04-16; **修订日期:** 2014-09-11

通信作者: 姚金环, 副教授, 博士; 电话: 0773-8991547; E-mail: yaojinhuan@126.com

廉价的电极材料一直是锂离子电池的研究热点^[3-4]。在诸多的正极材料中, 具有层状结构的正交相 V_2O_5 以其原料来源广泛、价格相对低廉、容易制备、安全性好等优点受到了广泛关注, 被认为是非常有应用前景的新一代锂离子电池正极材料^[2, 5-7]。然而较差的循环稳定性、较低的锂离子扩散系数和不良的电子导电性一直是制约 V_2O_5 作为锂离子电池正极材料实际应用的关键问题^[8-10]。为了改善 V_2O_5 正极材料的电化学循环稳定性和嵌/脱锂动力学性能, 近年来国内外学者对其进行了大量的研究并发现纳米化是提高 V_2O_5 电化学性能的有效方法之一^[11-13]。与其他纳米结构相比, 2D 纳米结构(纳米片)通常会暴露出更大的比表面积和特定的晶面, 非常有利于 Li^+ 的快速脱/嵌, 因此在锂离子电池领域受到了越来越广泛的关注^[14]。我们在先前的工作中制备并研究了2D结构 V_2O_5 纳米片在2.0~4.0 V(vs Li/Li^+)电位窗口下的储锂性能, 发现该材料具有高的嵌锂活性和优异的大倍率充放电性能^[5]。实际上 V_2O_5 在2.5~4.0 V(vs Li/Li^+)电位窗口下其理论容量仍高达 147 mA·h/g, 而且在该电位窗口下充放电过程其结构变化相对较小, 通常比在2.5~4.0 V(vs Li/Li^+)电位窗口下具有更好的循环稳定性^[15]。因此, 系统地研究2D结构 V_2O_5 纳米片在2.5~4.0 V(vs Li/Li^+)电位窗口下的储锂性能及其动力学是非常必要的, 然而目前关于这方面的研究鲜有报道。本文作者采用溶胶-凝胶法并结合冷冻干燥技术制备了2D结构 V_2O_5 前驱体, 然后将前驱体在空气中煅烧得到具有2D片状结构的正交相 V_2O_5 样品, 通过循环伏安(CV)、电化学交流阻抗(EIS)和充放电测试研究了 V_2O_5 样品在2.5~4.0 V(vs Li/Li^+)电位窗口内的 Li^+ 扩散系数、电化学反应阻抗、倍率性能和电化学循环稳定性。

1 实验

1.1 样品的制备与结构表征

首先称量 0.25 g 商业化 V_2O_5 粉体, 在搅拌条件下将其倒入 3.85 mL 蒸馏水中, 再加入 1.15 mL H_2O_2 搅拌反应 15 min 后, 超声振荡 10 min, 然后加入 20 mL 蒸馏水, 继续超声振荡 60 min 即得到红棕色的 V_2O_5 凝胶。将制备好的 V_2O_5 凝胶稀释至 0.028 mol/L, 搅拌均匀后放入冰箱中冷冻 24 h, 然后取出放入冷冻干燥机(FD-1B-50, 北京博医康实验仪器有限公司)中进行冷冻干燥得到 V_2O_5 前驱体。将 V_2O_5 前驱体在空气中 450 °C 煅烧 2 h 即得到 V_2O_5 样品。

采用荷兰 PANalyteica X'Pert Pro 多功能 X 射线衍

射仪(Cu 靶, 40 kV, 30 mA)分析样品的晶体结构, 测试中扫描速度为 5 (°)/min, 扫描范围为 5°~75°。采用美国 SDTQ600 热重分析仪分析样品的热稳定性, 测试气氛为空气, 温度范围 25~600 °C, 升温速度为 10 °C/min。采用日本日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察样品的表面形貌。

1.2 样品的电化学性能测试

将制备好的 V_2O_5 样品、导电剂 Super P 和粘结剂 PVDF 按质量比 7:2:1 混合研磨均匀后, 加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 调匀成浆状后均匀涂覆在铝箔上, 在 80 °C 下干燥至恒重, 冲裁后得到 V_2O_5 电极片。以 V_2O_5 电极片为工作电极, 金属锂片为对电极, 聚丙烯多孔膜(Celgard 2400)为隔膜, 1 mol/L $LiPF_6$ 的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合液($m(EC):m(DMC):m(DEC)=1:1:1$)为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成 CR2025 型扣式电池。

采用电化学工作站(CHI860D, 北京科伟永兴仪器有限公司)对电池进行循环伏安(CV)与交流阻抗(EIS)测试, CV 测试的电压扫描范围为 2.5~4.0 V, 扫描速度为 0.02、0.04、0.06、0.08 和 0.1 mV/s; EIS 测试的频率范围为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5$ Hz, 正弦激励信号振幅为 5 mV。使用 LAND 电池测试系统(CT2001A, 武汉蓝电电子设备有限公司)对电池进行恒流充放电测试, 电压范围为 2.5~4.0 V, 其中倍率性能测试的电流密度分别为 20、50、200、500、1000 和 2000 mA/g, 循环性能测试的电流密度分别为 200 mA/g(循环 50 圈)和 500 mA/g(循环 100 圈)。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构分析

图 1 所示为冷冻干燥得到的 V_2O_5 前驱体在煅烧前、后的 XRD 谱。从图 1(a)可以看到, V_2O_5 前驱体在 2θ 为 7.65°、23.08°、30.92°、38.96°、47.31°处有明显的衍射峰, 分别对应 $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ 标准 XRD 谱(JCPDS card No. 40-1296)中的(001)、(003)、(004)、(005)、(006)晶面衍射峰^[15], 这说明 V_2O_5 前驱体为 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 冻干胶。由 XRD 数据计算可知 V_2O_5 前驱体的层间距约为 12.34 Å, 略高于文献[16]中报道的层间距值(11.50 Å)。从图 1(b)可以看到, V_2O_5 前驱体经过煅烧后其 XRD 衍射峰与正交晶系 V_2O_5 的标准 XRD 谱(JCPDS card No. 41-1426)完全吻合^[9, 12-13], 这说明

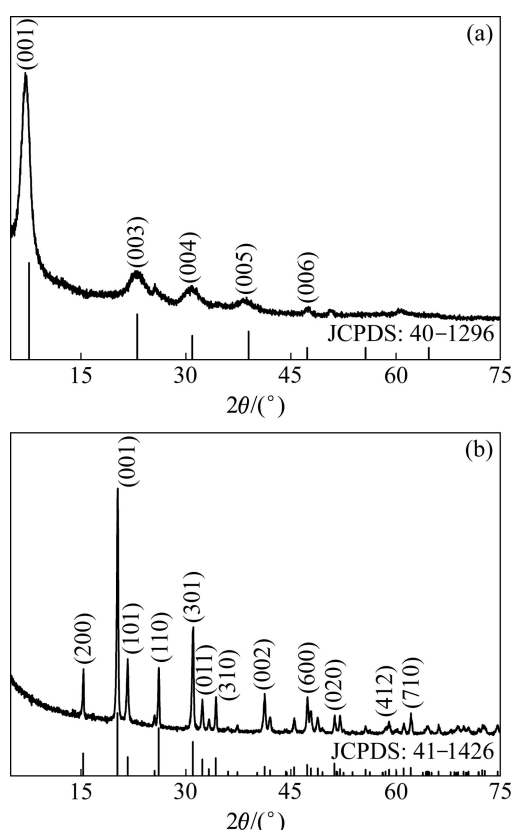


图 1 V_2O_5 前驱体在煅烧前和煅烧后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of V_2O_5 precursor before (a) and after (b) calcining in air

经煅烧后 V_2O_5 前驱体已完全转变为正交晶系 V_2O_5 样品。由 XRD 数据计算可知, V_2O_5 样品的晶格参数为 $a=11.51 \text{ \AA}$ 、 $b=3.56 \text{ \AA}$ 、 $c=4.38 \text{ \AA}$, 平均晶粒尺寸约为 43 nm。

图 2 所示为 V_2O_5 前驱体在空气气氛下的热重分析(TGA)曲线。从图 2 可以看到, V_2O_5 前驱体的质量损失主要可分为两个阶段。第一阶段为室温至 120 $^{\circ}\text{C}$,

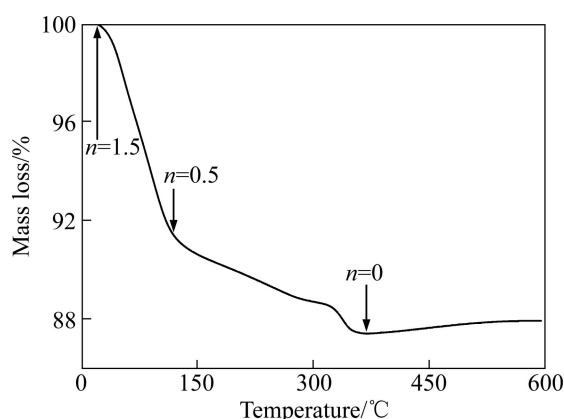


图 2 V_2O_5 前驱体的 TGA 曲线

Fig. 2 TGA plot of V_2O_5 precursor

这部分质量损失主要是样品中的吸附水和弱结晶水失去引起的; 第二阶段在 120~350 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 这部分质量损失主要是由样品中层间结晶水失去引起的^[17]。两阶段的总质量损失量约为 12.6%, 计算可知 V_2O_5 前驱体的化学式为 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, 这与上文的 XRD 测试结果基本一致(见图 1(a))。当温度达到 350 $^{\circ}\text{C}$, 样品已完全失水并转变为正交相 V_2O_5 ; 随着温度继续升高至 500 $^{\circ}\text{C}$ 样品略有增质(约 0.3%), 这主要是由正交相 V_2O_5 中氧缺陷去除引起的; 当温度高于 500 $^{\circ}\text{C}$ 样品的质量几乎不发生变化。

图 3 所示为 V_2O_5 前驱体及其煅烧后的 V_2O_5 样品 FESEM 像。从图 3(a)可以看出, V_2O_5 前驱体具有大面积的 2D 片状结构形貌, 在片状结构的边缘有纤维状的纳米结构存在(见图 3(a)插图), 这些纤维状纳米结构是五氧化二钒水化物($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)的特征结构^[16], 由此可推断 2D 片状结构 V_2O_5 前驱体是由大量的 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 纳米纤维组装而成, 这与上文的 XRD 测试结果相一致(见图 1(a))。从图 3(b)可以看出, V_2O_5 前驱体经煅烧后破碎为面积较小的 2D 片状结构 V_2O_5 和少量棒状结构 V_2O_5 颗粒, 2D 片状结构 V_2O_5 实际上是由大量小晶粒构成。

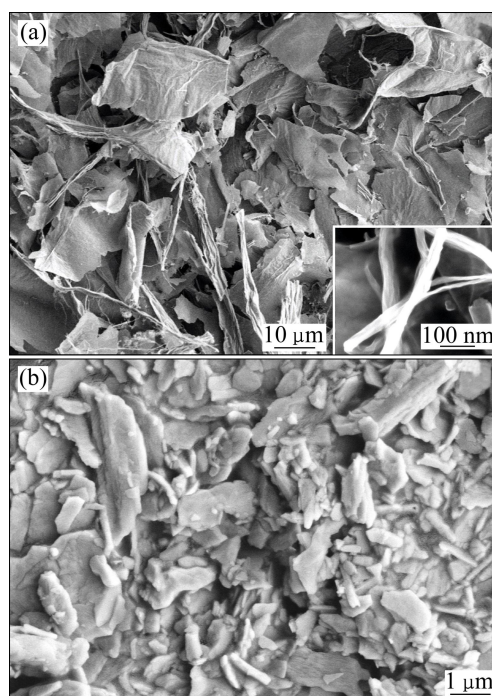


图 3 V_2O_5 前驱体在煅烧前和煅烧后得到的 FESEM 像

Fig. 3 FESEM images of V_2O_5 precursors before (a) and after (b) calcining in air

2.2 V_2O_5 样品的电化学性能

图 4 所示为煅烧后 V_2O_5 样品的倍率性能和循环

性能曲线。从图 4(a)可以看出, 在 20 mA/g 电流密度下 V_2O_5 样品的稳定放电比容量高达 144 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 与其理论比容量(147 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)非常接近; 随着充放电电流密度的增大, 样品的放电比容量逐渐降低, 在 50、200、500、1000 和 2000 mA/g 下的放电比容量分别达到 123、101、86、68 和 45 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。由此可见, V_2O_5 样品具有高的电化学活性和较好的倍率性能, 这主要是 V_2O_5 样品独特的 2D 片状纳米结构非常有利于 Li^+ 的快速脱/嵌。从图 4(b)可以看出, 当充放电电流密为 20 mA/g 时, V_2O_5 样品的放电曲线在 3.19 和 3.39 V 附近有两个明显的平台, 分别对应 α/ϵ 和 ϵ/δ 相变反应; 充电曲线在 3.22、3.30 和 3.42 V 附近有 3 个明显的平台, 其中 3.22 和 3.30 V 的平台对应的是 δ/ϵ 相变反应, 3.42 V 的平台对应的是 ϵ/α 相变反应^[18]。随着充放电电流密度的增加, 样品的充电电压逐渐升高, 原来在 3.30 V 附近的充电平台逐渐消失; 样品的放电电压逐渐降低, 并且第一个放电平台越来越短直至消失。图 4(c)和(d)所示分别为 V_2O_5 样品在 200 和 500 mA/g 电流密度下

的循环性能曲线。从图 4(c)可以看出, 在 200 mA/g 电流密度下, 其放电比容量稳定在 100 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 经过 50 次充放电循环后放电比容量几乎没有衰减; 从图 4(d)可以看出, 在 500 mA/g 电流密度下, 其放电比容量稳定在 90 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 经过 100 次充放电循环后放电比容量几乎没有衰减, 这明显优于文献中报道的 V_2O_5 纳米线(在 25 mA/g 电流密度下经过 50 次充放电循环容量保持率仅为 70%)^[19]、 V_2O_5 纳米纤维(在 20 mA/g 电流密度下经过 30 次充放电循环容量保持率为 90%)^[20]和 V_2O_5 纳米棒(在 150 mA/g 电流密度下经过 50 次充放电循环容量保持率约为 70%)^[21]的循环性能。2D 结构 V_2O_5 样品具有良好循环稳定性的主要原因是样品特殊的 2D 片状纳米结构一方面有利于 Li^+ 的快速脱/嵌, 另一方面还有助于释放 Li^+ 的脱/嵌过程中因体积变化而引起的应力。

图 5(a)所示为 V_2O_5 样品在不同扫描速度下的 CV 曲线。从图 5(a)可以看出, 正向扫描时样品有两个非常明显的氧化峰和一个较弱氧化峰, 反向扫描时样品

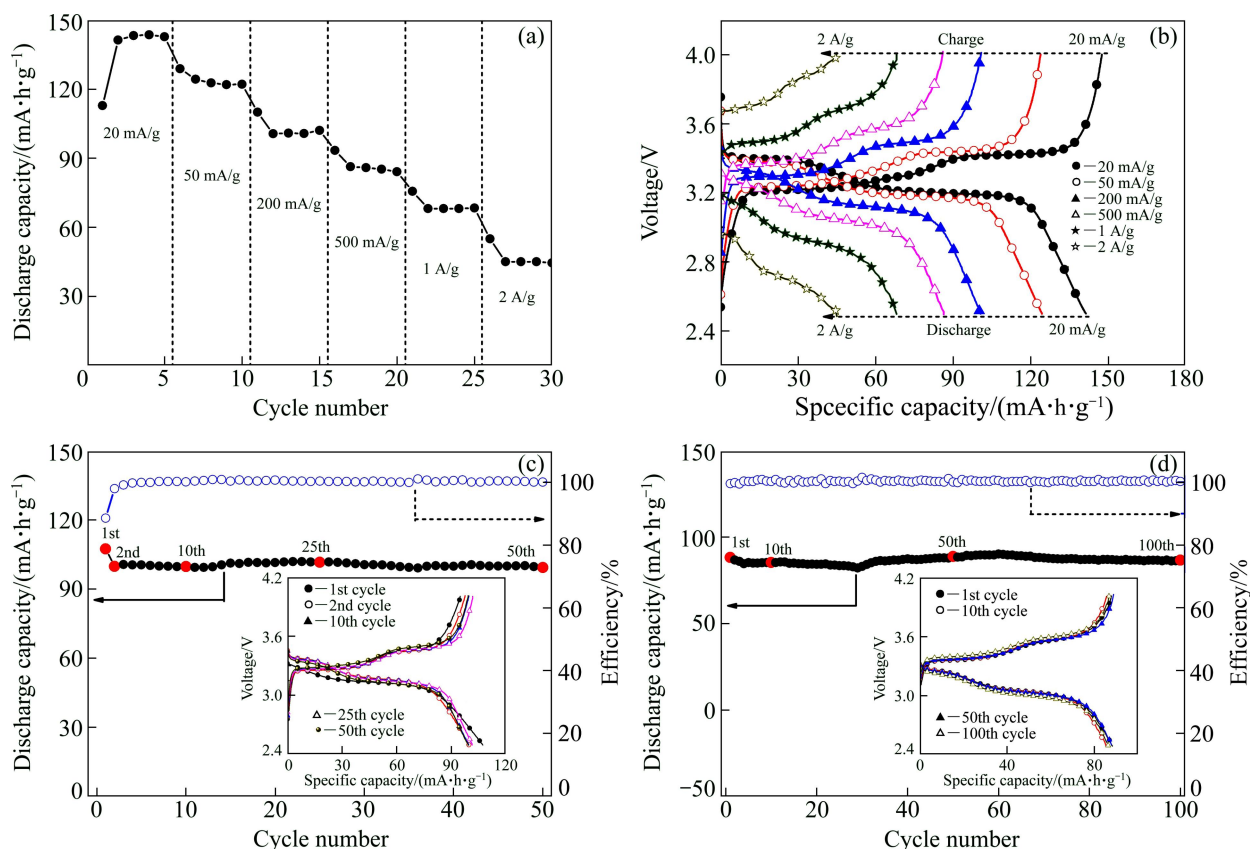


图 4 V_2O_5 样品在不同电流密度下的倍率性能曲线和充放电曲线以及在 200 mA/g 和 500 mA/g 电流密度下的循环性能曲线 (图 c、d 中插图对应的是不同循环圈数下的充放电曲线)

Fig. 4 Rate performance curves (a) and charge/discharge curves (b) of V_2O_5 samples electrode at various current densities, and cycling performance curves of V_2O_5 samples electrode at current density of 200 mA/g (c) and 500 mA/g (d), respectively (Inset showing charge/discharge curves at various cycles)

有两个非常明显的还原峰,这与上文中的充放电曲线平台特征一致。随着扫描速度的增加,样品的氧化峰向高电位移动、还原峰向低电位移动。同时峰电流随着扫描速度的增加而增大,峰电流(i_p)与扫描速度的平方根($v^{1/2}$)具有很好的线性关系(如图 5(b)和(c)所示),这是典型的扩散控制过程^[22-23]。在半无限扩散条件

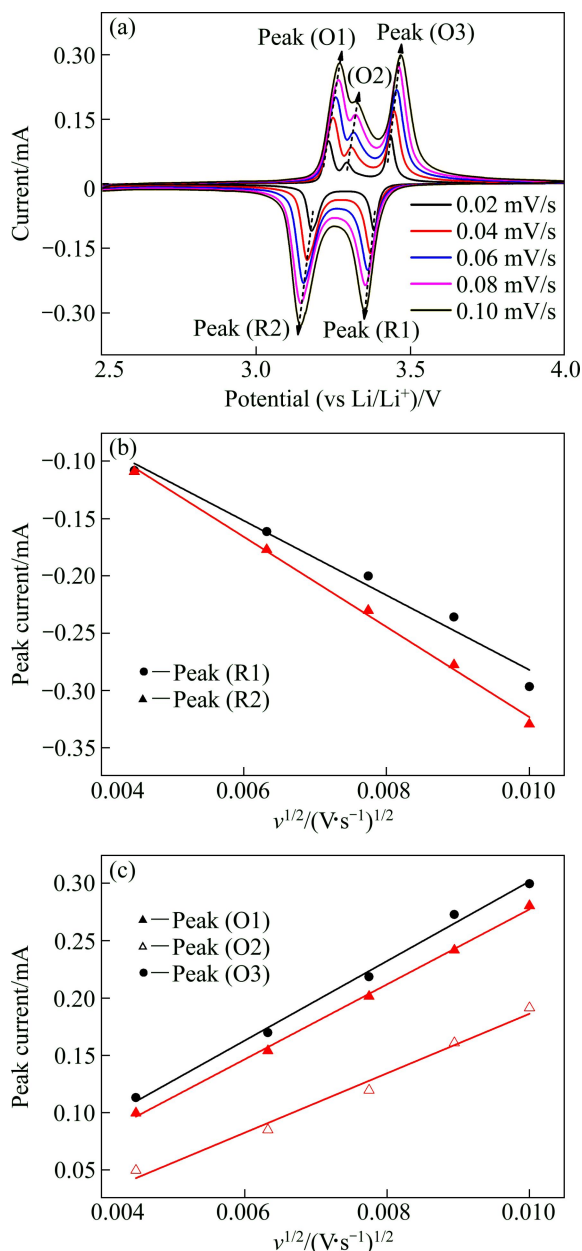


图 5 V_2O_5 样品在不同扫描速度下的循环伏安曲线及还原峰和氧化峰的峰电流与扫描速度平方根的关系拟合直线图(图中点和线分别代表实验数据和拟合直线)

Fig. 5 CV curves of V_2O_5 samples at various scan rates (a), and relationship of peak current (i_p) and square root of scan rate ($v^{1/2}$) for reduction peaks (b) and anodic peaks (c) (Symbols and lines representing experimental data and fitted linear lines, respectively)

下,样品的化学扩散系数可通过 Randle-Sevick 方程^[9]计算出:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} S D_{Li}^{1/2} c_{Li}^* v^{1/2} \quad (1)$$

式中: i_p 为峰值电流, A; n 为反应过程中转移的电子数, S 为电极表面积, cm^2 ; D_{Li} 为 Li^+ 的化学扩散系数, cm^2/s ; c_{Li}^* 为反应物体相浓度, mol/cm^3 ; v 为扫描速率, V/s。根据方程(1)以及图 5(b)和(c)中拟合直线的斜率可计算出各还原峰和氧化峰对应嵌/脱反应的 Li^+ 扩散系数,结果如表 1 所列。从表 1 可以看出 Peak(O2) 和 Peak(R1)对应的 Li^+ 扩散系数相对较小,说明这两个阶段的 Li^+ 脱出和嵌入过程动力学性能较差,由此可以推断在大电流充放电时这两阶段的容量衰减会更显著,这与上文中不同电流密度下的充放电测试结果一致(见图 4(b))。

表 1 V_2O_5 样品的锂离子扩散系数的计算值

Table 1 Calculated values of lithium ion diffusion coefficient for V_2O_5 sample

Stage description		Diffusion coefficient of Li^+ , $D_{Li}/(cm^2 \cdot s^{-1})$
Oxidation/charge	Peak(O1)	1.828×10^{-11}
	Peak(O2)	1.149×10^{-11}
	Peak(O3)	2.059×10^{-11}
Reduction/discharge	Peak(R1)	1.816×10^{-11}
	Peak(R2)	2.649×10^{-11}

图 6(a)所示为 V_2O_5 样品在不同放电深度(DOD)下的交流阻抗谱图。从图 6(a)可以看出,样品的电化学阻抗均由高频区的半圆和低频区的斜线组成,其中高频区的半圆反应的是电荷转移过程的阻抗以及电极和电解液间的界面容抗,低频区的斜线反应的是 Li^+ 在固态活性物质中扩散引起的 Warburg 阻抗^[24-26]。对图 6(a)中的数据采用等效电路(如图 6(a)中插图所示,其中 R_Ω 表示欧姆阻抗, CPE 表示常相角元件, R_{ct} 表示电化学反应阻抗, W 表示 Warburg 阻抗)进行拟合可求得各放电深度对应的电化学反应阻抗值(R_{ct}),结果如图 6(b)所示。从图 6(b)中可以看出,样品的 R_{ct} 值按 DOD 为 13%、37%、0%、68%、90%和 100%的顺序依次增大,其中在 3.39 V 附近放电平台(13% DOD)对应的电化学反应阻抗值最小(250 Ω);随着放电深度的增加,样品的电化学反应阻抗值也越来越大,当放电深度为 90% DOD 时样品的电化学反应阻抗值增加至 280 Ω ;当放电深度为 100% DOD 时样品的电化学反应阻抗值急剧增加至 322 Ω 。随着 Li^+ 嵌入量的增加,

V_2O_5 的电子导电性会逐渐变差^[27], 这可能是导致材料电化学反应阻抗增加的主要原因。

化学反应阻抗逐渐增大, 尤其是当放电深度为 100% DOD 时样品的电化学反应阻抗最大。

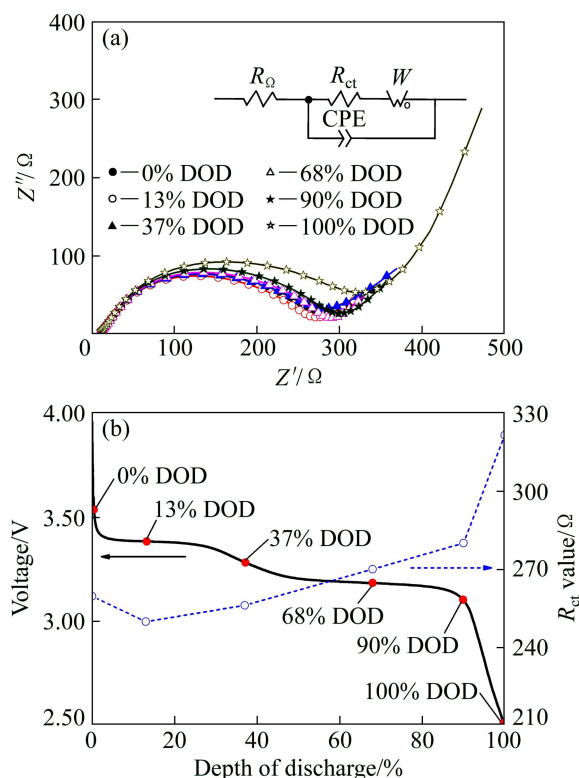


图6 V_2O_5 样品在不同放电深度下的 EIS 谱(a)和 R_{ct} 曲线(b)
Fig. 6 EIS plots (a) and R_{ct} values (b) of V_2O_5 samples at various depths of discharge (DOD) states

3 结论

1) 采用溶胶凝胶法制备 V_2O_5 凝胶, 通过对 V_2O_5 凝胶进行冷冻干燥并在空气中 450 °C 煅烧获得了 2D 片状结构正交相 V_2O_5 样品。

2) 充放电测试发现该样品具有高的电化学活性、良好的倍率性能和优异的电化学循环稳定性。其中在 20 mA/g 电流密度下, V_2O_5 样品的稳定放电比容量高达 144 mA·h/g; 在 1000 和 2000 mA/g 高电流密度下其放电比容量分别达到 68 和 45 mA·h/g; 在 200 mA/g 下充放电循环 50 圈和 500 mA·h/g 下充放电循环 100 圈, 样品的放电容量几乎未见衰减。

3) 循环伏安测试发现样品的充放电过程受扩散控制, 样品中的 Li^+ 扩散系数随着反应过程的变化而变化, 较低的扩散系数是样品在大电流充放电下容量衰减的主要原因之一。

4) 交流阻抗测试发现样品的电化学反应阻抗值与放电深度密切相关, 随着放电深度的增加样品的电

REFERENCES

- [1] ETACHERI V, MAROM R, ELAZARI R, SALITRA G, AURBACH D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3243–3262.
- [2] 梁书全, 潘安强, 刘军, 钟杰, 陈涛, 周江. 锂离子电池纳米钒基正极材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2448–2464.
LIANG Shu-quan, PAN An-qiang, LIU Jun, ZHONG Jie, CHEN Tao, ZHOU Jiang. Research developments of V-based nanomaterials as cathodes for lithium batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2448–2464.
- [3] 王兆翔, 陈立泉, 黄学杰. 锂离子电池正极材料的结构与改性[J]. 化学进展, 2011, 23(2/3): 284–301.
WANG Zhao-xiang, CHEN Li-quan, HUANG Xue-jie. Structural design and modification of cathode materials for lithium ion batteries[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(2/3): 284–301.
- [4] PAN Cheng-chi, BANKS C E, SONG Wei-xin, WANG Chi-wei, CHEN Qi-yuan, JI Xiao-bo. Recent development of $LiNi_{0.5}Co_{0.5}Mn_{0.2}O_2$: Impact of micro/nano structure for imparting improvements in lithium batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 108–119.
- [5] YANG J W, HUANG Y X, ZHANG M, CAO G Z. Leaf-like V_2O_5 nanosheets fabricated by a facile green approach as high energy cathode material for lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(9): 1171–1175.
- [6] 司玉昌, 邱景义, 王维坤, 余仲宝, 杨裕生. 锂钒氧系锂离子电池正极材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(5): 1096–1100.
SI Yu-chang, QIU Jing-yi, Wang WEI-kun, YU Zhong-bao, YANG Yu-sheng. Research progress in lithium vanadium oxides as cathode materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(5): 1096–1100.
- [7] 耿明, 赵宏滨, 徐甲强. 锂离子电池用高性能五氧化二钒[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(7): 1130–1134.
GENG Ming, ZHAO Hong-bin, XU Jia-qiang. High performance vanadium pentoxide for lithium battery[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(7): 1130–1134.
- [8] WHITTINGHAM M S. Lithium batteries and cathode materials[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4271–4320.
- [9] LI Y W, YAO J H, UCHAKER E, ZHANG M, TIAN J, LIU X Y, CAO G Z. Sn-doped V_2O_5 film with enhanced lithium storage performance[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(45): 23507–23514.
- [10] CHAN C K, PENG H L, TWESTEN R D, JARAUSCH K,

- ZHANG X F, CUI Y. Fast, Completely reversible Li insertion in vanadium pentoxide nanoribbons[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(2): 490–495.
- [11] WANG Y, TAKAHASHI K, LEE K H, CAO G Z. Nanostructured vanadium oxide electrodes for enhanced lithium-ion intercalation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(9): 1133–1144.
- [12] PAN A Q, WU H B, ZHANG L, LOU X W. Uniform V_2O_5 nanosheet-assembled hollow microflowers with excellent lithium storage properties[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(5): 1476–1479.
- [13] FANG D, LI L C, XU W L, LI G Z, LUO Z P, LIANG C W, JI Y S, XU J, XIONG C X. Self-assembled hairy ball-like V_2O_5 nanostructures for lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 25205–25209.
- [14] LIU J H, LIU X W. Two-dimensional nanoarchitectures for lithium storage[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(30): 4097–4111.
- [15] PETKOV V, TRIKALITIS P N, BOZIN E S, BILLINGE S J L, VOGT T, KANATZIDIS M G. Structure of $V_2O_5 \cdot H_2O$ xerogel solved by the atomic pair distribution function technique[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124(34): 10157–10162.
- [16] LIVAGE J. Vanadium pentoxide gels[J]. *Chemistry of Materials*, 1991, 3(4): 578–593.
- [17] WANG Y, SHANG H M, CHOU T P, CAO G Z. Effects of thermal annealing on Li^+ intercalation properties of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel films[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(22): 11361–11366.
- [18] LIN S, SHAO B, TANIGUCHI I. One-step synthesis of dense and spherical nanostructured V_2O_5 particles for cathode of lithium batteries and their electrochemical properties[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 49: 291–296.
- [19] SENG K H, LIU J, GUO Z P, CHEN Z X, JIA D Z, LIU H K. Free-standing V_2O_5 electrode for flexible lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(5): 383–386.
- [20] CHEAH Y L, ARAVINDAN V, MADHAVI S. Synthesis and enhanced lithium storage properties of electrospun V_2O_5 nanofibers in full-cell assembly with a spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ anode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5: 3475–3480.
- [21] CHEN D Z, QUAN H Y, LUO S L, LUO X B, DENG F, JIANG H L. Reduced graphene oxide enwrapped vanadium pentoxide nanorods as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2014, 56: 231–237.
- [22] MARK A J, RAISTRICK I D, HUGGINS R A. The kinetics of the electrochemical insertion of lithium into cubic sodium tungsten bronzes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1983, 130(4): 776–782.
- [23] RUI X H, DING N P, LIU J C, LI C G, CHEN C. Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode material[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(7): 2384–2390.
- [24] LIU B, YUAN H T, ZHANG Y S. Impedance of Al-substituted α -nickel hydroxide electrodes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(5): 453–458.
- [25] YU R X, ZHANG C F, MENG Q, CHEN Z X, LIU H K, GUO Z P. Facile synthesis of hierarchical networks composed of highly interconnected V_2O_5 nanosheets assembled on carbon nanotubes and their superior lithium storage properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(23): 12394–12399.
- [26] 宋刘斌, 李新海, 王志兴, 郭华军, 肖忠良, 唐朝辉. Fe^{3+} 掺杂 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的结构及电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(5): 1351–1355.
- SONG Liu-bin, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, XIAO Zhong-liang, TANG Zhao-hui. Structure and electrochemical performance of Fe^{3+} -doped $Li_4Ti_5O_{12}$ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(5): 1351–1355.
- [27] EI-SAYED A M, MOUSA S M A. Preparation and some properties of lithium vanadium bronzes[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2006, 53(3): 559–565.

(编辑 何学锋)