

二维褶皱状 V_2O_5 纳米材料的制备和储锂性能

李延伟^{1,2} 谢志平¹ 刘参政¹ 姚金环¹ 姜吉琼¹ 杨建文¹

1 广西电磁化学功能物质重点实验室桂林理工大学化学与生物工程学院 桂林 541004

2 中国科学院可再生能源重点实验室 广州 510640

摘要 用溶胶凝胶法制备 V_2O_5 凝胶, 调节凝胶的 pH 值和后续的冷冻干燥以及退火, 制备出 V_2O_5 纳米材料。X 射线衍射(XRD)和场发射扫描电镜(FESEM)的测试结果表明, 该样品是一种具有大面积二维褶皱形貌的正交晶相 V_2O_5 纳米材料, 每个纳米片又由大量的纳米小颗粒构成。使用循环伏安(CV)、交流阻抗(EIS)、电位弛豫(PRT)和充放电测试等手段表征了样品的储锂性能, 结果表明, 因具有独特的二维褶皱纳米结构, 该纳米材料具有比已经商业化的 V_2O_5 更高的放电比容量、更好的大电流充放电性能、优异的电化学循环稳定性和更好的电化学反应动力学性能。

关键词 材料合成与加工工艺, V_2O_5 , 溶胶凝胶法, 正极材料, 储锂性能

中图分类号 TB383

文章编号 1005-3093(2017)05-0374-07

Preparation and Lithium Storage Performance of Two Dimensional Fold-like V_2O_5 Nanomaterial

LI Yanwei^{1,2}, XIE Zhiping¹, LIU Canzheng¹, YAO Jinhuan¹, JIANG Jiqiong¹, YANG Jianwen¹

1 Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

2 Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Correspondent: YAO Jinhuan, Tel: 15577423989, E-mail: yaojinhuan@126.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 51664012, 51464009 & 21263003), Guangxi Natural Science Foundation of China (Nos. 2015GXNSFGA139006 & 2014GXNSFBA118238), and Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences (No. y507k61001)

Manuscript received 2016-08-23; in revised form 2016-12-30

ABSTRACT V_2O_5 gel was prepared by sol-gel method and V_2O_5 nanomaterial was fabricated by freeze-drying the V_2O_5 gel with proper pH value and followed by annealing treatment. XRD and FESEM results revealed that the prepared V_2O_5 nanomaterial consists of a single orthorhombic phase small V_2O_5 nanoparticles with large are a two-dimensional fold-like morphology. The lithium storage performance of the prepared V_2O_5 nanomaterial was characterized by cyclic voltammetry(CV), electrochemical impedance spectroscopy(EIS), potential relaxation technique(PRT), and charge-discharge tests. Due to the unique two-dimensional fold-like nanostructure, the prepared V_2O_5 nanomaterial exhibits much higher specific discharge capacity, better high rate performance, excellent cycling stability, and enhanced electrochemical reaction kinetics rather than the commercial V_2O_5 . Therefore, the two-dimensional fold-like V_2O_5 nanomaterial is a very promising cathode material for lithium-ion batteries.

KEY WORDS synthesizing and processing technics, V_2O_5 , sol-gel method, cathode material, lithium storage performance

资助项目 国家自然科学基金(51664012, 51464009, 21263003)、广西自然科学基金(2015GXNSFGA139006, 2014GXNSFBA118238)和中国科学院可再生能源重点实验室开放基金(y507k61001)

收稿日期 2016-08-23 **定稿日期** 2016-12-30

作者简介 李延伟, 男, 1979年生, 教授

通讯作者 姚金环, 副教授, yaojinhuan@126.com, 研究方向为冶金与电池电化学

DOI 10.11901/1005.3093.2016.498

移动电子设备和电动汽车的发展,对锂离子电池的能量密度和功率密度提出了更高的要求^[1]。研制高性能的正极材料,是提高锂离子电池整体性能的关键之一。正交相 V_2O_5 具有比容量高、储量丰富、成本低廉、易于制备以及安全性好等优点,是一种备受关注的正极材料^[2-6]。但是 V_2O_5 也有结构不稳定、电子和离子导电性差、循环性能不佳等不足,极大地限制了其作为锂离子电池正极材料的应用^[7-9]。将电极材料纳米化能提高电极反应表面积、缩短 Li^+ 在材料中扩散路径、有效地释放充放电过程材料中的应力,进而改善材料的储锂活性和嵌/脱锂的动力学性能^[10]。在各种纳米结构中,二维(2D)纳米结构具有更大的比表面积和特定的晶面,非常有利于 Li^+ 的快速嵌入和脱出。因此近年来,设计和制备具有 2D 纳米结构的电极活性材料受到了极大的关注^[11]。例如, Liang 等^[12]用溶胶凝胶法制备了层层堆叠的 V_2O_5 纳米片; An 等^[13]用超临界溶剂热法制备了超薄 V_2O_5 纳米片; Huang 等^[14]用超声波反应法并结合热分解处理制备了 V_2O_5 纳米片。用这些方法制备出的 2D 纳米结构,都显著地提高了 V_2O_5 作为锂离子电池正极材料的电化学性能。但是上述方法有制备步骤复杂、过程不易控制、产率偏低等缺点;同时,扁平的 2D 纳米片很容易再次交叠在一起,也不利于 2D 纳米结构优越性的充分发挥。本文以商业 V_2O_5 粉末和 H_2O_2 为原料用简便的溶胶凝胶法结合冷冻干燥技术和退火处理制备具有大面积 2D 褶皱形貌的 V_2O_5 纳米材料,研究其在 2.5~4.0 V(vs. Li^+/Li) 电位窗口内的储锂性能。

1 实验方法

1.1 样品的制备和结构表征

V_2O_5 凝胶的制备:先将商业化的 V_2O_5 粉体(记为 C- V_2O_5)与去离子水搅拌均匀后加入 30% 的 H_2O_2 (H_2O_2): $n(V)=8:1$),继续搅拌 15 min 形成红褐色溶液;将该红褐色溶液超声 10 min 后加入去离子水稀释到 $C_V=0.056$ M,继续超声 1 h 后得到砖红色的 V_2O_5 凝胶。

用去离子水将制备好的 V_2O_5 凝胶稀释到 $C_V=0.028$ M,充分搅拌形成透明均一的 V_2O_5 溶胶;在溶胶中加入适量的稀 HCl 调节其 pH 值至 2.3,静置 30 min 后使溶胶再次转变为果冻状凝胶。将该果冻状凝胶放置在冰箱中冷冻 24 h 后在冷冻干燥机(FD-1-50)中干燥,即得到 V_2O_5 前驱体;最后将该前驱体在 400℃ 空气气氛中退火 1 h,得到纳米(Nano-)结构 V_2O_5 样品(记为 N- V_2O_5)。

使用 X'Pert3 Powder 型多功能 X-射线衍射仪(Cu 靶, 40 kV, 30 mA)分析样品的晶体结构,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10\sim 70^\circ$ 。用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察样品的微观形貌。

1.2 样品电极的制备和储锂性能测试

以制备的 N- V_2O_5 样品为活性物质、乙炔黑为导电剂、PVDF 为粘结剂,将三者按 7:2:1 的质量比研磨混合均匀,然后加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)调成糊状,再将其均匀涂覆于铝箔上。将涂覆好的铝箔在 80℃ 真空中干燥至恒重,冲裁后得到直径为 15 mm 的圆形 V_2O_5 电极。以 V_2O_5 电极为工作电极,以金属锂片为对电极,以聚丙烯多孔膜(Celgard 2400)为隔膜,以 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)混合液($m(\text{EC}):m(\text{DMC}):m(\text{DEC})=1:1:1$)为电解液,在充满氩气的手套箱中组装出纽扣式模拟电池。作为对比,以 C- V_2O_5 为活性物质,用与上述相同的方法制备纽扣模拟电池。

使用 CHI860D 电化学工作站测试电池的循环伏安(CV)与交流阻抗(EIS)。其中 CV 测试的电压扫描范围 2.5~4.0 V,扫描速度为 0.2 mV/s; EIS 正弦激励信号振幅为 5 mV,测试频率范围为 $10^5\sim 10^{-2}$ Hz。使用 LAND 电池测试系统(CT2001A)对电池进行恒流充放电测试,电压范围为 2.5~4.0 V,倍率性能测试的电流密度分别设定为 50、200、500、1000、2000、3000 和 5000 mA/g,循环性能测试的电流密度为 200 mA/g。

2 结果和讨论

2.1 样品的微观结构

图 1 给出了本文制备的 N- V_2O_5 的 XRD 谱图。

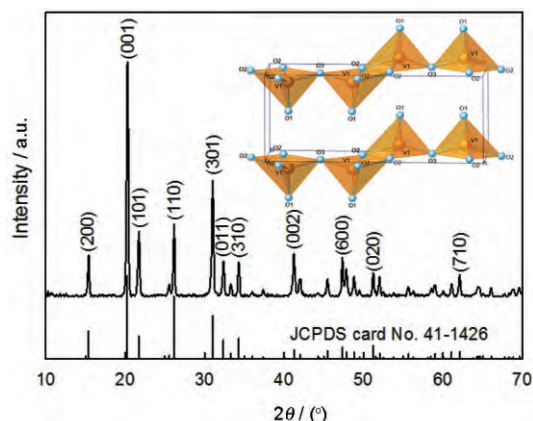


图 1 N- V_2O_5 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of N- V_2O_5 sample (the vertical lines on the x-axis correspond to the standard XRD reflections of orthorhombic V_2O_5 and the inset shows the crystalline structure of layer V_2O_5)

从图1可见,样品的所有衍射峰均与正交相 V_2O_5 的标准图谱(JCPDS card No.41-1426)相对应,在 2θ 为 15.49° 、 20.35° 、 26.23° 和 31.09° 出现的强衍射峰分别对应正交相 V_2O_5 的(200)、(001)、(101)和(110)晶面衍射峰,在XRD图谱中观察不到其他杂峰。这说明,本文制备的N- V_2O_5 是正交相的 V_2O_5 。根据XRD数据可计算出该样品的晶胞参数为 $a=1.151$ nm、 $b=0.356$ nm、 $c=0.437$ nm,平均晶粒尺寸约为36.1 nm。

图2a~c给出了N- V_2O_5 样品的FESEM图,作为对比,图2d给出了商业化 V_2O_5 (C- V_2O_5)粉体的FESEM图。从图2a可以看出,N- V_2O_5 具有明显的2D褶皱型片状结构,片的尺寸可达数十微米;从高倍率FESEM图(图2b, c)可以看到,N- V_2O_5 褶皱片是由大

量的纳米小颗粒构成,即该材料具有分级二维微纳结构。N- V_2O_5 片中的纳米小颗粒能缩短 Li^+ 的固相扩散路径;小颗粒之间的缝隙一方面有利于电解液的渗透和提高与电解液的接触面积,另一方面有助于释放 Li^+ 嵌入/脱出过程中 V_2O_5 因体积变化而引起的应力;N- V_2O_5 片中相互连接的小颗粒还有利于降低接触电阻,提高电子和 Li^+ 在N- V_2O_5 片中的传输性能;同时,N- V_2O_5 片的褶皱形貌能有效地抑制片状结构的相互交叠,有利于充分发挥材料的二维结构特性。从图2d可见,商业化C- V_2O_5 具有不规则的颗粒状形貌,颗粒粒径大小不一,大部分颗粒粒径约为2 μ m。

2.2 样品的储锂性能

图3a给出了N- V_2O_5 在0.2 mV/s扫描速度下的

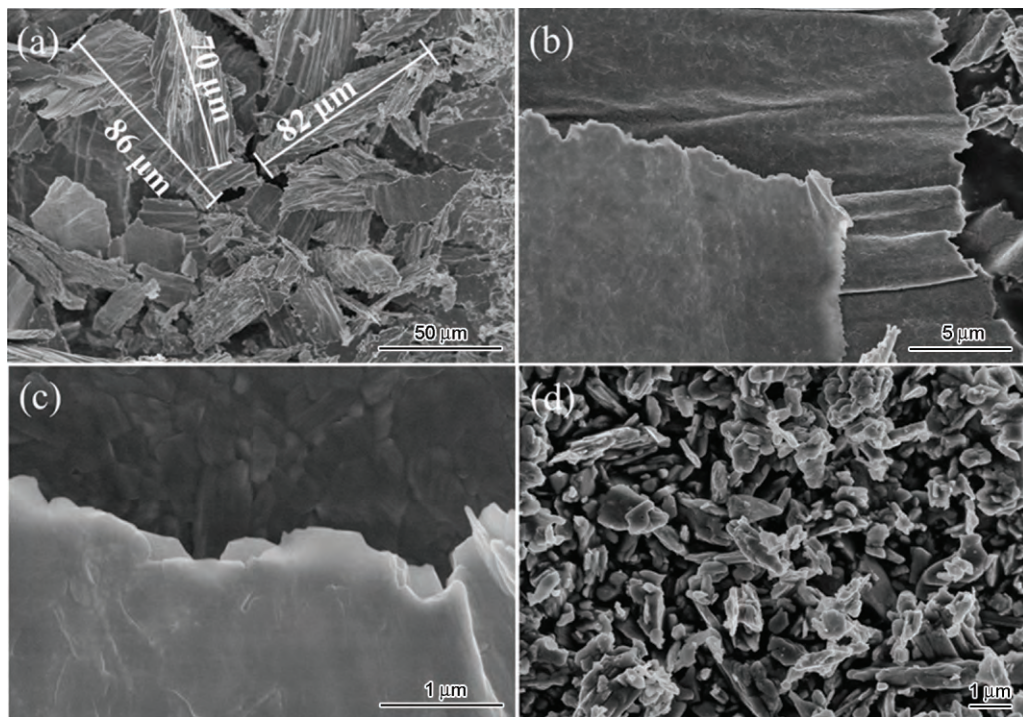


图2 N- V_2O_5 和C- V_2O_5 样品的FESEM图

Fig.2 FESEM images of N- V_2O_5 sample (a, b, c) and C- V_2O_5 sample (d)

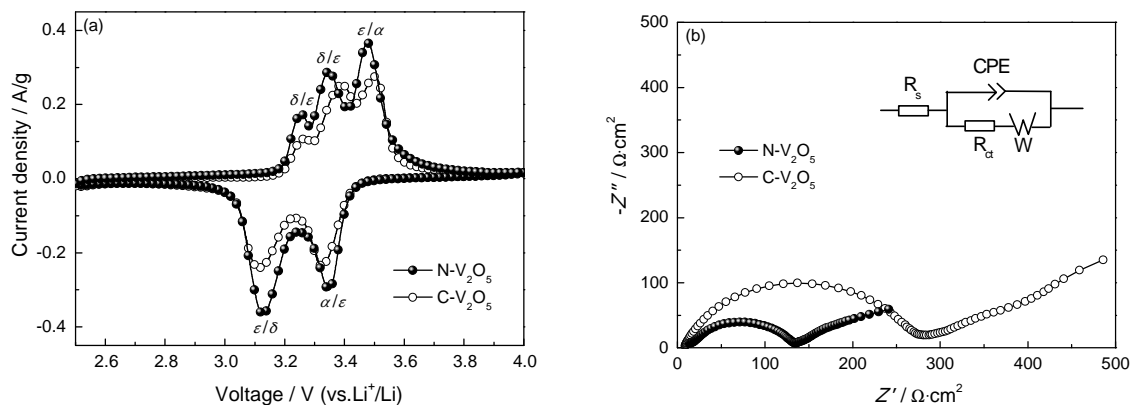


图3 N- V_2O_5 和C- V_2O_5 的CV和EIS图

Fig.3 CV curves (a) and EIS plots (b) of N- V_2O_5 and C- V_2O_5

循环伏安(CV)图,作为对比,图中也给出了 $C-V_2O_5$ 的 CV 图。从图中可见, $N-V_2O_5$ 和 $C-V_2O_5$ 都具有三个明显的氧化峰和两个明显的还原峰,其中在 3.25 V 和 3.36 V 附近的氧化峰对应的是 δ/ε 相变反应,在 3.49 V 附近的氧化峰对应的是 ε/α 相变反应;在 3.34 V 和 3.13 V 附近的还原峰分别对应 α/ε 和 ε/δ 相变^[15]。对比结果表明, $N-V_2O_5$ 的氧化/还原峰强度及峰面积均明显比 $C-V_2O_5$ 大,表明 $N-V_2O_5$ 的电化学活性比 $C-V_2O_5$ 高。CV 曲线上的氧化峰电位与还原峰电位之差,反映了电极电化学反应的可逆性。电位差越大则电极反应的可逆性就越差,反之则反应的可逆性越好^[16,17]。从图 3 可以看出, $N-V_2O_5$ 的氧化峰与还原峰的峰位差明显比 $C-V_2O_5$ 小,说明 $N-V_2O_5$ 比 $C-V_2O_5$ 具有更好的电化学反应可逆性。图 3b 给出了 $N-V_2O_5$ 和 $C-V_2O_5$ 样品电极的交流阻抗(EIS)图,插图为 EIS 分析所用的等效电路,其中 R_s 代表溶液电阻, CPE 为常相位角元件, R_{ct} 为电荷转移电阻, W 为与离子扩散有关的 Warburg 阻抗^[18]。等效电路拟合结果表明, $N-V_2O_5$ 和 $C-V_2O_5$ 的电荷转移电阻(R_{ct})分别为 123.4 Ω 和 267.8 Ω 。可见 $N-V_2O_5$ 的电荷传递电阻远小于 $C-V_2O_5$, 说明 $N-V_2O_5$ 的表面电化学反应更容易进行。

图 4a 对比了 $N-V_2O_5$ 和 $C-V_2O_5$ 电极在 200 mA/g 电流密度下的循环性能。可以看出,两个样品电极都具有很好的循环稳定性, $N-V_2O_5$ 的放电比容量明显高于 $C-V_2O_5$ 。 $N-V_2O_5$ 和 $C-V_2O_5$ 电极的首次放电比容量分别为 116 mAh/g 和 72 mAh/g, 随着循环进行两样品电极的放电比容量趋于稳定,最大放电比容量分别为 139.8 mAh/g 和 90.3 mAh/g。经过 50 次循环后,两样品的放电比容量分别为 137 mAh/g 和 85 mAh/g。可以计算出, $N-V_2O_5$ 和 $C-V_2O_5$ 电极经过 50 次循环后相对于最高放电比容量的容量保持率分别为 98% 和 94%。以上分析结果表明,与 $C-V_2O_5$ 相比, $N-V_2O_5$ 具有更高的放电比容量和更加优异的电化学循环稳定性。同时, $N-V_2O_5$ 的循环稳定性也优于文献报道的 V_2O_5 纳米带(在 20 mA/g 电流密度下循环 30 次后容量保持率为 91%)^[19]、 V_2O_5 纳米棒(电流密度为 7.5 mA/g 下循环 11 次后容量保持率为 80%)^[20] 以及具有分级多孔结构的 V_2O_5 微米球(电流密度为 147 mA/g 下循环 100 次后容量保持率为 75%)^[21]。图 4b 给出了 $N-V_2O_5$ 在 200 mA/g 电流密度下不同循环圈数下的充放电曲线。从图 4b 可见,首次放电后电极的充放电曲线形状从第 2 圈至第 50 圈几乎一致,说明电极具有优异的循环稳定性。放电

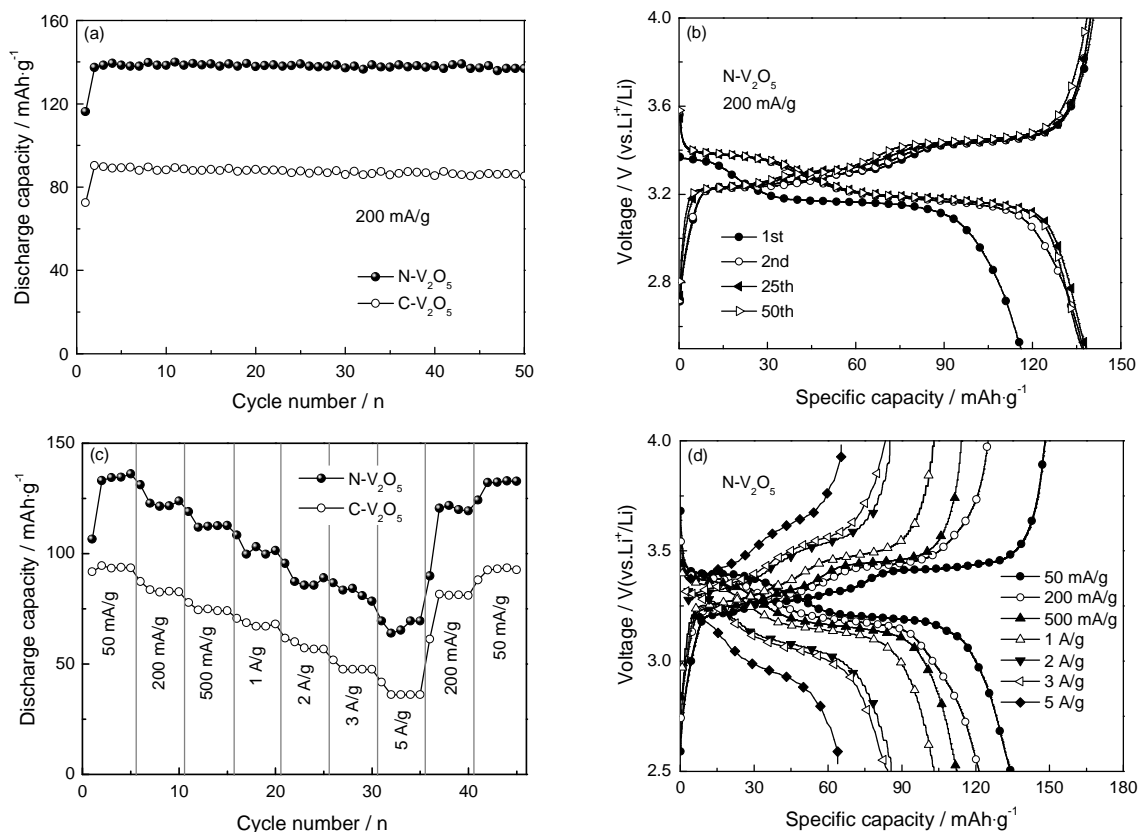


图 4 $N-V_2O_5$ 和 $C-V_2O_5$ 电极的循环性能和倍率性能图及相应的充放电曲线

Fig.4 Cycling performance (a) and rate performance (c) of $N-V_2O_5$ and $C-V_2O_5$ electrodes; charge/discharge curves at various cycles (b) and under various current densities (d) of $N-V_2O_5$ electrode

曲线在 3.4 V 和 3.2 V 处出现明显的电压平台, 分别对应 α/ε 和 ε/δ 相变; 充电曲线有三个明显的电压平台, 其中在 3.23 V 和 3.30 V 处的充电平台对应的是 δ/ε 相变, 3.43 V 处的充电平台对应的是 ε/α 相变^[22]。上述充放电反应平台与上文 CV 曲线的氧化还原峰特征相一致。图 4c 给出了 N-V₂O₅ 和 C-V₂O₅ 电极在不同电流密度下放电比容量图。从图 4c 可见, 随着充放电电流密度的增加两电极的放电比容量逐渐降低, 但是 N-V₂O₅ 的放电比容量显著高于 C-V₂O₅, 即 N-V₂O₅ 具有更高的电化学活性和更好的倍率性能。例如在 50 mA/g 的小电流密度下, N-V₂O₅ 的放电比容量高达 134.4 mAh/g, 而 C-V₂O₅ 的放比容量仅为 93 mAh/g; 在 5000 mA/g 的高电流密度条件下, N-V₂O₅ 的放电比容量仍保持有 69.4 mAh/g, 而 C-V₂O₅ 的放比容量仅为 36.1 mAh/g。N-V₂O₅ 的这种大电流充放电表明, 其电性能优于文献所报道的微米球形 V₂O₅ (2.2 A/g 电流密度下放电容量仅为 40 mAh/g)^[13] 及纳米棒状氧化石墨烯复合 V₂O₅ (4.4 A/g 电流密度下的放电比容量为 40 mAh/g)^[23]。图 4d 给出的是 N-V₂O₅ 电极在不同电流密度下的充放电曲线, 可见随

着充放电电流密度的增大电极的充电平台升高、放电平台降低, 对应的充放电比容量逐渐减小。但是所有的充放电曲线都保持有明显的充放电平台特征, 说明电极具有良好电化学反应动力学性能。

为了进一步分析 N-V₂O₅ 的嵌/脱锂动力学特性, 用电位弛豫法 (Potential Relaxation Technique, PRT)^[24] 计算了 N-V₂O₅ 在不同荷电状态下的 Li⁺ 扩散系数。将电池以恒定电流 (50 mA/g) 充/放电到一定的荷电状态, 停止充/放电并记录开路电位 (OCP) 随时间的变化, 即得到电极弛豫电位与时间的关系曲线。根据电极弛豫电位随时间的变化关系曲线, 根据公式

$$\ln \left[\exp \left(\frac{\varphi_{\infty} - \varphi}{RT} F \right) - 1 \right] = -\ln N - \frac{\pi^2}{d^2} D_{Li^+} t \quad (1)$$

可计算 Li⁺ 在活性物质中的扩散系数^[24,25]。式中 φ_{∞} 为弛豫足够长时间后的稳定开路电位 (V), φ 为弛豫电位 (V), R 为气体常数 (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹), T 为开尔文温度 (K), F 为法拉第常数 (96485 C·mol⁻¹), π 取值为 3.14, d 为电极活性物质厚度 (cm), D_{Li^+} 为锂离子扩散系数 (cm²·s⁻¹), t 为电位弛豫时间 (s)。

图 5a 给出了 N-V₂O₅ 在 50 mA/g 恒电流下的充

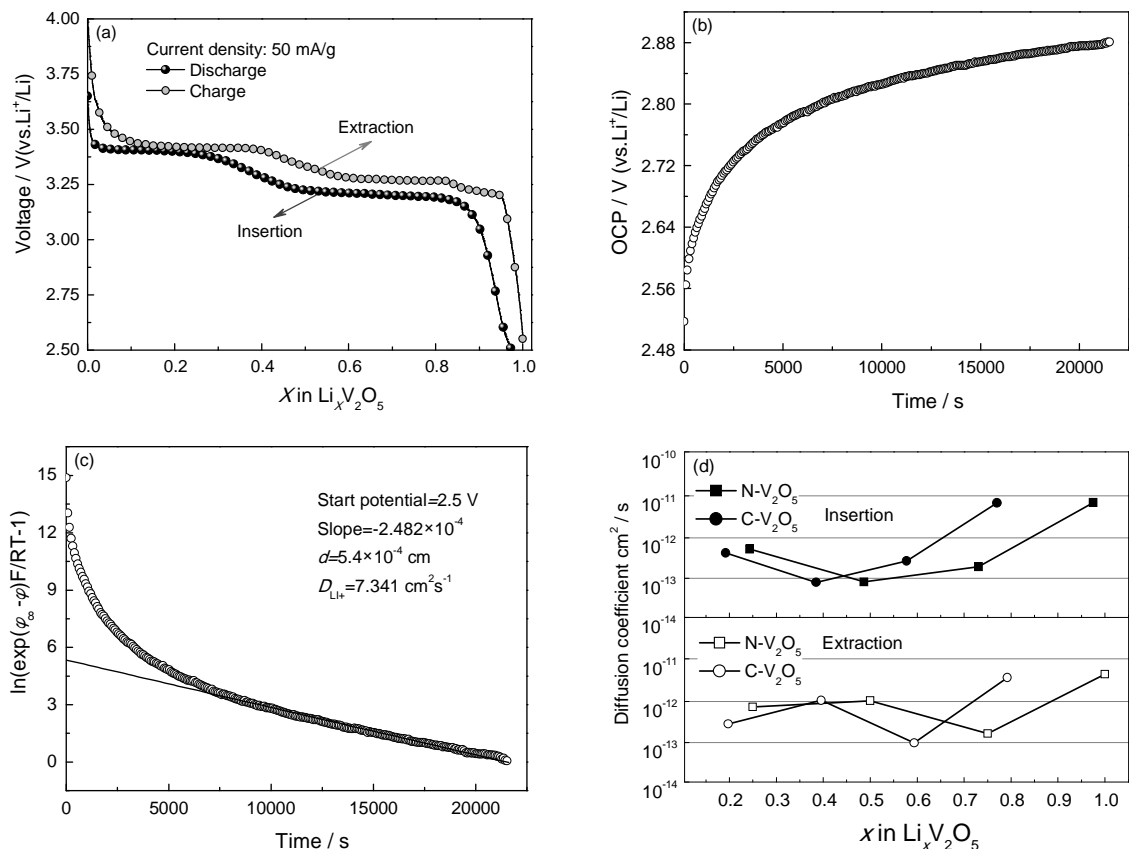


图 5 N-V₂O₅ 电极的充/放电曲线、OCP-t 曲线和 $\ln[\exp(\varphi_{\infty} - \varphi)F/RT - 1]$ vs. t 曲线以及 N-V₂O₅ 和 C-V₂O₅ 的锂离子扩散系数

Fig.5 Charge/discharge curve (a), typical OCP-t curve (b) and typical curve of $\ln[\exp(\varphi_{\infty} - \varphi)F/RT - 1]$ vs. t (c) of N-V₂O₅ electrode; (d) Chemical diffusion coefficient of Li ions in the N-V₂O₅ and C-V₂O₅ electrode

放电曲线,以 $N-Li_xV_2O_5$ 放电至 $x=0.975$ 为例,图 5b 给出了其弛豫电位随时间的变化关系曲线(OCP vs. t),利用图 5b 的数据可以得到 $\ln[\exp(\varphi_x - \varphi)/RT - 1]$ 与弛豫时间 t 的变化关系曲线,如图 5c 所示。将插图数据线性拟合所得斜率代入公式(1),可计算出对应的 Li^+ 扩散系数值。图 5d 给出了计算出的 $N-V_2O_5$ 和 $C-V_2O_5$ 在不同荷电状态下的 Li^+ 扩散系数。从图中可以看到, $N-V_2O_5$ 在放电过程中,随着嵌锂量的增加锂离子扩散系数先减小后增大;在充电过程中,随着脱锂量的增加锂离子扩散系数先增大后减小然后再增大。

$N-V_2O_5$ 优异的储锂性能,与其独特的褶皱状 2D 多级微纳结构密切相关。褶皱状二维结构能有效地避免片状材料之间的交叠,充分发挥 2D 材料的高比表面积特性。褶皱状 $N-V_2O_5$ 片由相互连接的 V_2O_5 纳米小颗粒构成,这些纳米颗粒能缩短 Li^+ 和电子的扩散距离,提高材料的反应动力学性能。另一方面,纳米小颗粒之间的缝隙还有利于电解液的渗透,提高电极活性材料与电解液的接触面积,改善电化学反应过程的传质特性。与孤立的纳米小颗粒相比, $N-V_2O_5$ 片中相互连接的纳米 V_2O_5 小颗粒更有利于降低接触电阻,有利于电子和 Li^+ 在大面积 $N-V_2O_5$ 片中的快速传输。褶皱状 2D 微纳结构能为 Li^+ 嵌入/脱出过程中引起的 V_2O_5 体积变化提供缓冲,进而提高材料的电化学循环稳定性。

3 结论

使用商业化的 V_2O_5 粉体和 H_2O_2 为原料制备 V_2O_5 凝胶,调控凝胶的 pH 和浓度并结合冷冻干燥技术和退火,可制备出大面积二维褶皱状 V_2O_5 纳米材料。这种褶皱状二维 V_2O_5 是正交相 V_2O_5 , 单个褶皱状二维 V_2O_5 片由大量的 V_2O_5 纳米小颗粒构成,其尺度可达数十微米。褶皱状二维 V_2O_5 具有高放电比容量、良好的倍率性能和优异的电化学循环稳定性。在 50 mA/g 和 1000 mA/g 电流密度条件下其放电比容量分别为 134.4 mAh/g 和 103.1 mAh/g, 远高于商业化 V_2O_5 电极的放电比容量(93.4 mAh/g 和 67 mAh/g); 即使在 5000 mA/g 电流密度条件下其放电比容量仍然保持有 69.4 mAh/g, 而商业化 V_2O_5 的放比容量仅为 36.1 mAh/g; 在电流密度为 200 mA/g 条件下循环 50 圈后放电比容量为 136.9 mAh/g, 容量保持率达到 98%。褶皱状二维 V_2O_5 的 Li^+ 扩散系数随着嵌/脱锂量的不同而变化,放电过程 Li^+ 扩散系数先减小后增大,充电过程 Li^+ 扩散系数先增大再减小然后再增大。

参考文献

- [1] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries [J]. Chem. Mater., 2010, 22(3): 587
- [2] Han P, Yue Y, Liu Z, et al. Graphene oxide nanosheets/multi-walled carbon nanotubes hybrid as an excellent electrocatalytic material towards VO_2^+/VO_2^{2+} redox couples for vanadium redox flow batteries [J]. Energy Environ. Sci., 2011, 4(11): 4710
- [3] Wang Y, Zhang H J, Lim W X, et al. Designed strategy to fabricate a patterned V_2O_5 nanobelt array as a superior electrode for Li-ion batteries [J]. J. Mater. Chem., 2011, 21(7): 2362
- [4] Yan D J, Zhu X D, Wang K X, et al. Facile and elegant self-organization of Ag nanoparticles and TiO_2 nanorods on V_2O_5 nanosheets as a superior cathode material for lithium-ion batteries [J]. J. Mater. Chem. A, 2016, 4(13): 4900
- [5] Liang S Q, Pan A Q, Liu J, et al. Research developments of V-based nanomaterials as cathodes for lithium batteries [J]. Chin. J. Nonferrous Met., 2011, 21(10): 2448
(梁叔全, 潘安强, 刘军等. 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)
- [6] Gao X T, Zhu X D, Le S R, et al. Boosting high-rate lithium storage of V_2O_5 nanowires by self-assembly on n-doped graphene nanosheets [J]. ChemElectroChem, 2016, 3: 1
- [7] Liu D W, Cao G Z. Engineering nanostructured electrodes and fabrication of film electrodes for efficient lithium ion intercalation [J]. Energy Environ. Sci., 2010, 3(9): 1218
- [8] Pan A Q, Wu H B, Zhang L, et al. Uniform V_2O_5 nanosheet-assembled hollow microflowers with excellent lithium storage properties [J]. Energy Environ. Sci., 2013, 6(5): 1476
- [9] Li Y W, Yao J H, Uchaker E, et al. Leaf-like V_2O_5 nanosheets fabricated by a facile green approach as high energy cathode material for lithium-ion batteries [J]. Adv. Energy Mater., 2013, 3(9): 1171
- [10] Wang Y, Li H, He P, et al. Nano active materials for lithium-ion batteries [J]. Nanoscale, 2010, 2(8): 1294
- [11] Liu J, Liu X W. Two-dimensional nanoarchitectures for lithium storage [J]. Adv. Mater., 2012, 24(30): 4097
- [12] Liang S, Qin M, Tang Y, et al. Facile synthesis of nanosheet-structured V_2O_5 with enhanced electrochemical performance for high energy lithium-ion batteries [J]. Met. Mater. Int., 2014, 20(5): 983
- [13] An Q, Wei Q, Mai L, et al. Supercritically exfoliated ultrathin vanadium pentoxide nanosheets with high rate capability for lithium batteries [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15(39): 16828
- [14] Huang J, Qiao X, Xu Z, et al. V_2O_5 self-assembled nanosheets as high stable cathodes for Lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2016, 191: 158
- [15] Song H, Zhang C, Liu Y, et al. Facile synthesis of mesoporous V_2O_5 nanosheets with superior rate capability and excellent cycling stability for lithium ion batteries [J]. J. Power Sources, 2015, 294: 1
- [16] Li Y W, Li Y X, Yao J H, et al. The structure and electrochemical performance of α/β mutually embedded nickel hydroxide [J]. Chin. J. Mater. Res., 2011, 25(1): 51
(李延伟, 李月晓, 姚金环等. α/β 互嵌氢氧化镍电极活性材料的结构和电化学性能 [J]. 材料研究学报, 2011, 25(1): 51)
- [17] Li Y W, Yao J H, Liu C J, et al. Effect of interlayer anions on

- the electrochemical performance of Al-substituted α -type nickel hydroxide electrodes [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35(6): 2539
- [18] Wu L, Zhong S, Lu J, et al. Synthesis of Cr-doped LiMnPO_4/C cathode materials by sol-gel combined ball milling method and its electrochemical properties [J]. *Ionics*, 2013, 19(7): 1061
- [19] 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 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5(8): 3475
- [20] Ragupathy P, Shivakumara S, Vasan H N, et al. Preparation of nanostrip V_2O_5 by the polyol method and its electrochemical characterization as cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(42): 16700
- [21] Wang H E, Chen D S, Cai Y, et al. Facile synthesis of hierarchical and porous V_2O_5 microspheres as cathode materials for lithium ion batteries [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2014, 418: 74
- [22] Li Y W, Yao J H, Uchaker E, et al. Sn-doped V_2O_5 film with enhanced lithium-ion storage performance [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117(45): 23507
- [23] Chen D Z, Quan H Y, Luo S L, et al. Reduced graphene oxide wrapped vanadium pentoxide nanorods as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Physica E*, 2014, 56: 231
- [24] Wang Q, Li H, Huang X, et al. Determination of chemical diffusion coefficient of lithium ion in graphitized mesocarbon microbeads with potential relaxation technique [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(7): A737
- [25] Wu C, Wu F, Chen L, et al. Fabrications and electrochemical properties of fluorine-modified spinel LiMn_2O_4 for lithium ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152-153: 327

(责任编辑:黄青)