

硫掺杂 V_2O_3/C 纳米纤维的制备及其储锂/钠性能

饶志欣¹, 陈 智¹, 梁丹妮¹, 冯志军¹, 杨会永¹, 李喜宝¹, 向 彤¹, 冯善志¹, 黄军同¹, 张 明²

(1. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063; 2. 湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

摘 要: 针对 V_2O_3 作为二次电池负极存在电导率低、稳定性差等问题, 提出了采用静电纺丝并结合硫化处理技术制备了硫(S)掺杂的 V_2O_3/C 纳米纤维以提高其储能性能, 并对其结构特征、化学组成、储能特性进行了系统表征。结果表明: 在作为锂离子电池负极时, S 掺杂的 V_2O_3/C 纳米纤维电极在 0.1 A/g 的电流密度下经过 50 个循环具有 538 mA·h/g 的放电比容量, 且在 2 A/g 的电流密度下在第 600 个循环的放电比容量仍能维持 288 mA·h/g。作为钠离子电池负极, S 掺杂的 V_2O_3/C 纳米纤维电极在 0.1 A/g 的电流密度下经过 100 个循环比容量还具有 233 mA·h/g。

关键词: 三氧化二钒; 硫掺杂; 静电纺丝; 锂离子电池; 钠离子电池

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0009-07

网络出版时间: 2021-12-27



Preparation and Lithium/Sodium Storage of Sulfur Doped V_2O_3/C Nanowires

RAO Zhixin¹, CHEN Zhi¹, LIANG Danni¹, FENG Zhijun¹, YANG Huiyong¹, LI Xibao¹, XIANG Tong¹,
FENG Shanzhi¹, HUANG Juntong¹, ZHANG Ming²

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2. School of Physics and Electronics, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: To solve the problems of low electrical conductivity and poor stability of V_2O_3 as an anode electrode of secondary batteries, sulfur (S) doped V_2O_3/C nanowires were prepared via electrostatic spinning and sulfuration treatment technology. The structure, chemical composition, and energy storage properties were characterized. The results show that the S doped V_2O_3/C nanowire as an anode electrode for lithium ion batteries has a discharge specific capacity of 538 mA·h/g at a current density of 0.1 A/g after 50 cycles, and the discharge specific capacity at 2 A/g after 600 cycles can still maintain 288 mA·h/g. The specific capacity of sodium ion batteries with S-doped V_2O_3/C nanofiber as an anode electrode is 233 mA·h/g at 0.1 A/g after 100 cycles.

Keywords: vanadium trioxide; sulfur doped; electrospinning; lithium ion battery; sodium ion battery

在高速发展的 21 世纪, 因高能量转换效率、高能量和功率密度、高使用寿命和价格低廉等优势, 锂离子电池(LIBs)已被广泛用作储能系统的电化学能源设备以及便携式消费电子产品和电动汽车的主要能源存储设备^[1-3]。然而, 锂资源有限、成本高等弊端限制了 LIBs 的进一步发展^[4-5]。与 LIBs 具有相似储能机理的钠离子电池(SIBs)因钠资源丰富而逐

渐受到关注^[6-8], 但其钠离子的较大半径限制了 SIBs 的进一步发展, 因此研究合适且低廉的负极材料以用于高性能的 Li^+/Na^+ 储存具有重要的意义。

在各种负极材料中, V_2O_3 由于其较高的理论容量(1 070 mA·h/g)、较低的放电平台并且安全无污染等优点, 被认为是具有很大潜力的储能材料^[9]。例如, Song 等^[10]制备的 V_2O_3 纳米颗粒在 0.1 A/g 的电

收稿日期: 2021-07-20。 修订日期: 2021-08-11。

基金项目: 国家自然科学基金地区基金项目(51862024)。

第一作者: 饶志欣(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈 智(1990—), 男, 博士, 讲师;

黄军同(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-07-20. Revised date: 2021-08-11.

First author: RAO Zhixin (1995—), male, Master candidate.

E-mail: 1163681490@qq.com

Correspondent author: CHEN Zhi (1990—), male, Lecturer;

HUANG Juntong (1983—), male, Professor.

E-mail: chen_zhi_2018@126.com (CHEN Zhi);

huangjuntong@163.com (HUANG Juntong)

流密度下经 400 个循环的储锂可逆容量可维持在 142 mA·h/g。然而, 电导率差、离子扩散系数低以及循环中体积变化大等缺陷易导致纯 V_2O_3 电极较低的容量^[11]。因此, 研究人员采用与高导电材料复合的方式改善容量及稳定性。Leng 等^[12]采用水热法得到的 V_2O_3 -rGO 在 1.86 A/g 的电流密度下经过 1 000 次循环还有 350 mA·h/g 的储锂放电比容量。Xun 等^[13]的 V_2O_3 /C 复合电极在 0.1 A/g 的电流密度下 100 次循环后储锂比容量还有 737 mA·h/g。He 等^[14]利用静电纺丝技术很好地实现了活性材料与碳纳米纤维的有效复合, 得到的纳米纤维结构可大大缩短离子的扩散并且增大与电解液的接触面积。此外, 杂原子掺杂也能明显增加电极材料的活性位点, 从而显著改善了电极容量^[15–17]。Yang 等^[18]制备了 S、N 共掺杂石墨烯包裹 V_2O_3 纳米颗粒复合物, 作为 SIBs 负极时, 该电极在 2 A/g 的电流密度下循环 4 000 次还能保持 181.3 mA·h/g 的容量, 展示出优异的储钠性能。

因此, 本工作结合复合高导电材料与杂原子掺杂 2 种方式制备了 S 掺杂的 V_2O_3 /C 纳米纤维, 以期在提高导电性的同时, 能够为 Li^+/Na^+ 提供更多的活性位点, 从而提高容量。在作为锂/钠离子电池负极时, S 掺杂的 V_2O_3 /C 纳米纤维电极展示出优异的倍率性能及循环稳定性。

1 实验

1.1 复合材料制备

1.1.1 V_2O_3 /C 纳米纤维复合材料制备 首先, 将 0.50 g 偏钒酸铵(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)溶解到含有 0.65 g 聚乙烯吡咯烷酮(上海阿拉丁生化科技股份有限公司, PVP)及 0.80 g 草酸(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)的 6 mL 混合溶液(4 g 去离子水(和泰超纯水机)、2 g 无水乙醇(富宇精细化工有限公司)中。然后常温搅拌 3 h, 将得到的凝胶装入 30 mL 塑料注射器中, 纤维收集器放置在距针尖 15 cm 处, 在 100 μ L/h 的喷射速率, 施加 15.5 kV 的强电场, 电纺完成后可收集纳米纤维前驱体。最后将前驱体在 Ar 气氛中, 以 1 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 550 $^{\circ}$ C, 并保温 2 h。

1.1.2 掺杂 S 的 V_2O_3 /C 纳米纤维复合材料制备 将上述碳化纳米纤维复合材料与硫粉(S)按质量比 1:5 比例均匀混合, 随后将其放置在 Ar 气氛中以 5 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 500 $^{\circ}$ C 并保温 2 h 进行硫化处理, 以实现 S 掺杂的 V_2O_3 /C 纳米纤维复合材

料的制备。

1.2 材料表征

用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 型, 德国布鲁克)对样品的物相成分进行测定。采用热重分析仪(TG, NETZSCH STA 449F3 型, 德国耐驰)对样品中碳含量进行测定。利用扫描电子显微镜(SEM, QUANTA FEG 450 型, 美国 FEI)表征 V_2O_3 /C 纳米纤维复合材料和 S 掺杂的 V_2O_3 /C 纳米纤维复合材料的表面形态和尺寸。采用 X 射线光电子能谱(XPS, Escalab 250Xi 型, 美国 Thermo Fisher Scientific)对 S 掺杂的 V_2O_3 /C 纳米纤维的各元素进行分析。

1.3 电化学测试

首先将 60% (质量分数)的活性材料, 20%导电剂炭黑和 20%的黏结剂添加到去离子水中, 通过均匀搅拌 8 h, 得到均匀的黏液。接着把这个黏液均匀地涂布在铜箔上并冲压成 12 mm 的极片, 其中活性物质的载量为 0.8~1.0 mg/cm²。随后在氧气和水的含量都小于 1 mg/L 的手套箱内进行组装电池, 其中锂片、钠块分别充当锂/钠离子电池的负极, 锂/钠离子电池的隔膜采用玻璃微纤维滤纸滤膜(Whatman GF/A), LIBs 的电解液是含有 1 mol/L 的 $LiPF_6$ 的碳酸二乙酯/碳酸亚乙酯(质量比 1:1)的溶液, SIBs 的电解液是含有 1 mol/L 的 $NaClO_4$ 的聚碳酸酯的溶液。最后通过电池测试系统(CHI760E 型, 广东深圳新威尔电子有限公司)测试锂/钠离子电池的电化学性能。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

硫化前后的产物 XRD 分析结果如图 1 所示。由图 1 可见, 硫化前后的产物与标准谱 JCPDS 71-280 一一对应, 表明硫化后的产物仍是 V_2O_3 , 硫化作用未改变材料的物相, 只是对碳纤维进行修饰。

为进一步证明这一推测, 对其进行 XPS 分析(图 2)。图 2a 为 C 1s 的精细谱, 位于 284.6、285.8 eV 和 286.7 eV 的特征峰分别与 C—C、C—S 和 C—O 键的结合能对应。O 1s 的精细谱(图 2b)包含的 2 个特征峰(位于 530.5 eV 和 531.5 eV)分别与 V—O 键和 C—O—V 键的结合能相对应。图 2c 为 S 2p 的精细谱, 其中位于 163.5 eV 和 164.7 eV, 分别与 C—S $2p_{3/2}$ 键和 C=S $2p_{1/2}$ 键的结合能相对应, 证明了 S 是与 C 成键^[11], 成功引入的 S 原子可产生缺陷和活性位点, 这有助于改善活性材料的电导率以及提高 Li^+/Na^+ 的存储。另外, V 2p 精细谱如图 2d 所示,

位于 517.5、523.7 eV 的特征峰, 分别与 $\text{V}^{3+} 2p_{3/2}$ 、 $\text{V}^{3+} 2p_{1/2}$ 相对应^[12], 位于 531.2 eV 的特征峰属于 O K1 激发峰, 是由于 O 1s 未占满 V 3d(t2g)和 V 3d(eg) 带而受到激发导致的^[19]。

图 3 为硫化前后样品的 SEM 照片。图 3a 为 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维的低倍 SEM 照片, 呈现出细长的纳米纤维的结构。在高倍下显示(图 3b), 该纳米纤维的直径大约 200 nm, 且其表面较为光滑。随后对样品研磨并进行硫化处理, 由 SEM 分析结果可见(图 3c 和图 3d), 纳米纤维的表面有大量的纳米棒, 推测可能是由于硫化作用促使 V_2O_3 析出, 从而可获得更大的比表面积, 有利于 Li^+/Na^+ 的快速嵌入脱出, 并且硫掺杂后表面变得十分粗糙, 可提供更多的活性位点, 大大提高存储, 因此预测 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维可能会有更高的电化学性能。此外, 对 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维进行了能谱分析(图 4), 发现 C、S 分布较为均匀, 而 V 元素分布更为致密, 表明可能高温硫化诱发 V_2O_3 析出, 造成表面粗糙。

对 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维复合材料在空气

氛中进行热重分析, 以研究复合材料的质量分数。如图 5 所示, 温度从室温上升到 750 $^{\circ}\text{C}$, 加热速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。在 150 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 初始质量的下降可以归因于样品的游离水和酒精的蒸发; 在 150~300 $^{\circ}\text{C}$, 样品的质量轻微增加, 可以归因于空气中

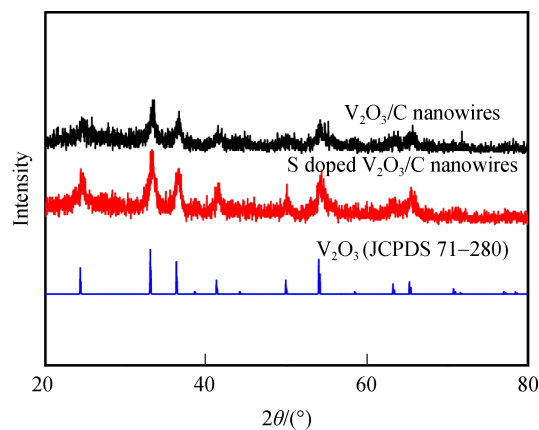


图 1 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维与硫掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanowires and sulfur (S) doped V_2O_3 nanowires

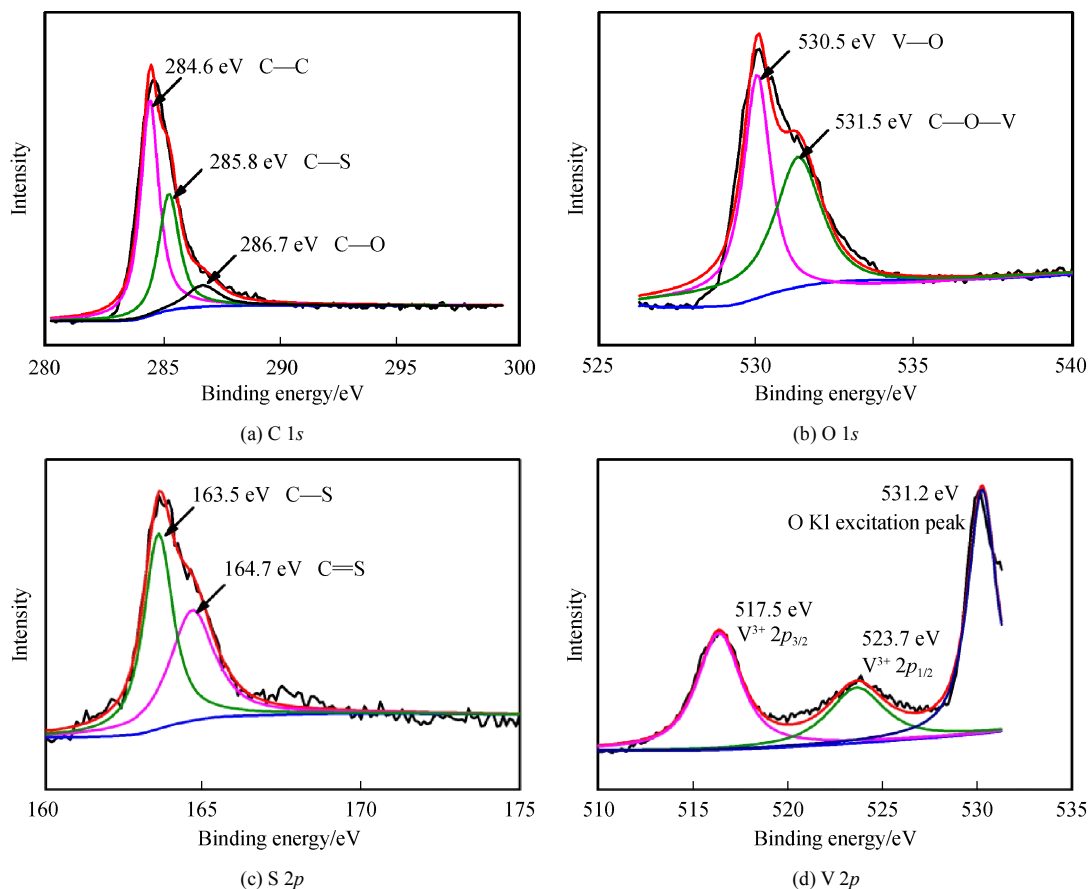


图 2 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维 XPS 的精细谱

Fig. 2 XPS high resolution spectra of S doped $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanowires

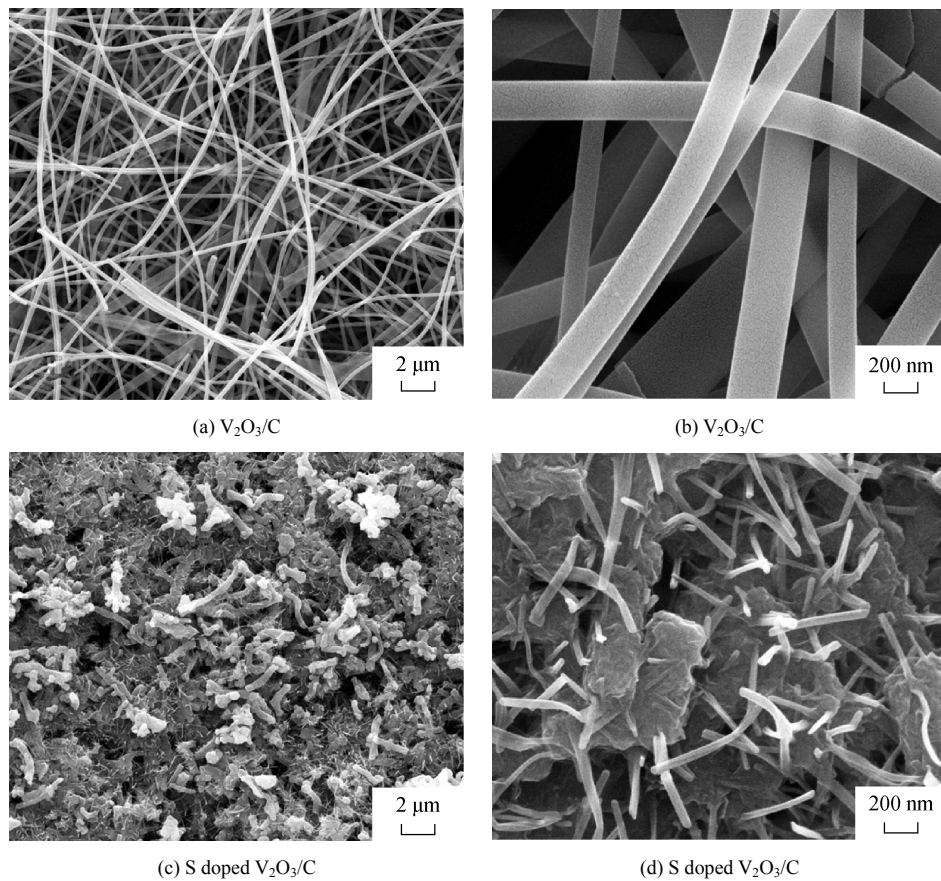


图3 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维与 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanowires and S doped $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanowires

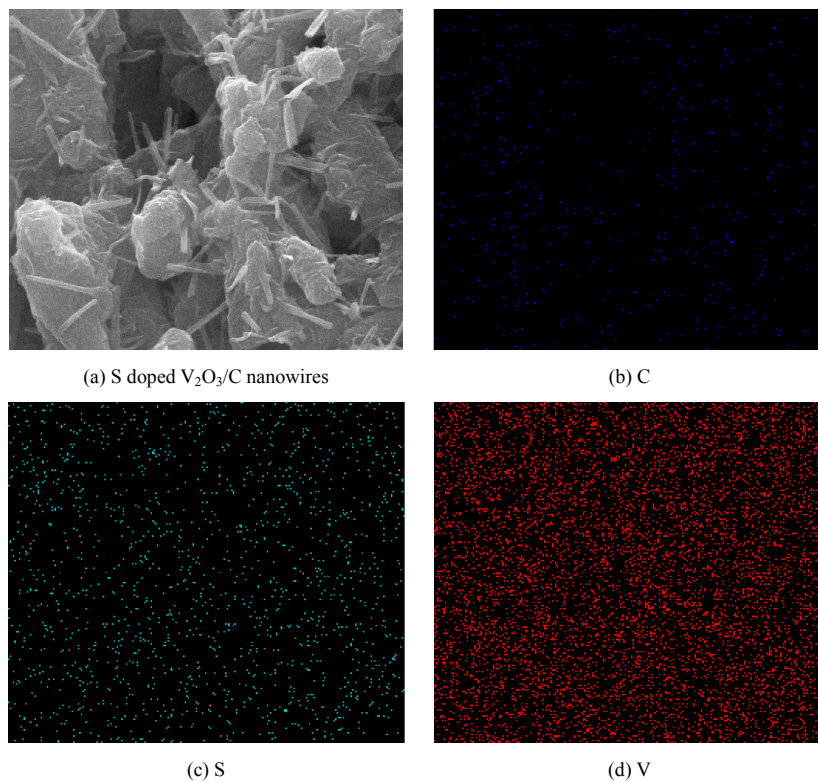
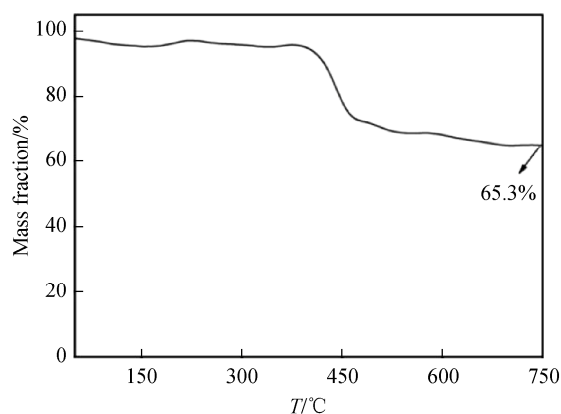


图4 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维能谱分析结果
Fig. 4 EDS mapping images of S doped $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanowires

图 5 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维的热重曲线Fig. 5 Thermogravimetric curve of $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanowires

V_2O_3 氧化为 V_2O_5 ^[20]; 375 °C 以后, 由于复合材料中碳纤维的消耗, 质量分数减少了 34.7%。 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维经热重表征后碳纤维全部转化为 CO_2 , V_2O_3 会完全转化为 V_2O_5 , 并且最终产物中只含有 V_2O_5 (占 65.3%), 其中 V_2O_5 的相对分子质量为 182,

V_2O_3 的相对分子质量为 150, 因此可以求出 V_2O_3 的质量分数为 53.8%。

2.2 锂电性能

首先将硫化前后的样品组装电池, 研究其锂离子存储的能力。图 6a 为 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极在扫描速率为 0.1 mV/s, 电压区间为 0~3 V 的循环伏安(CV)曲线。由图 6a 可见, 第 1 个循环出现的不可还原峰的位置出现在 0.91 V, 这是由于形成了固态电解质(SEI)膜^[13,21]。此外, 在随后的循环里位于 1.72 V 的还原峰与形成 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3$ 有关, 位于 0.89 V 还原峰则是由于生成单质 V, 位于 1.0 V 和 2.2 V 的氧化峰是与形成可逆的 V_2O_3 有关^[22-23]。图 6b 是 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极在 0.1 A/g 的电流密度的充放电曲线。首次的充放电容量分别为 624, 931 mA·h/g, 其 Coulombic 效率为 67%, 造成容量较大损失的原因可能是形成了不可逆的 SEI 膜, 但之后的循环中该电极的 Coulombic 效率逐渐升高, 展示出良好的可逆性。

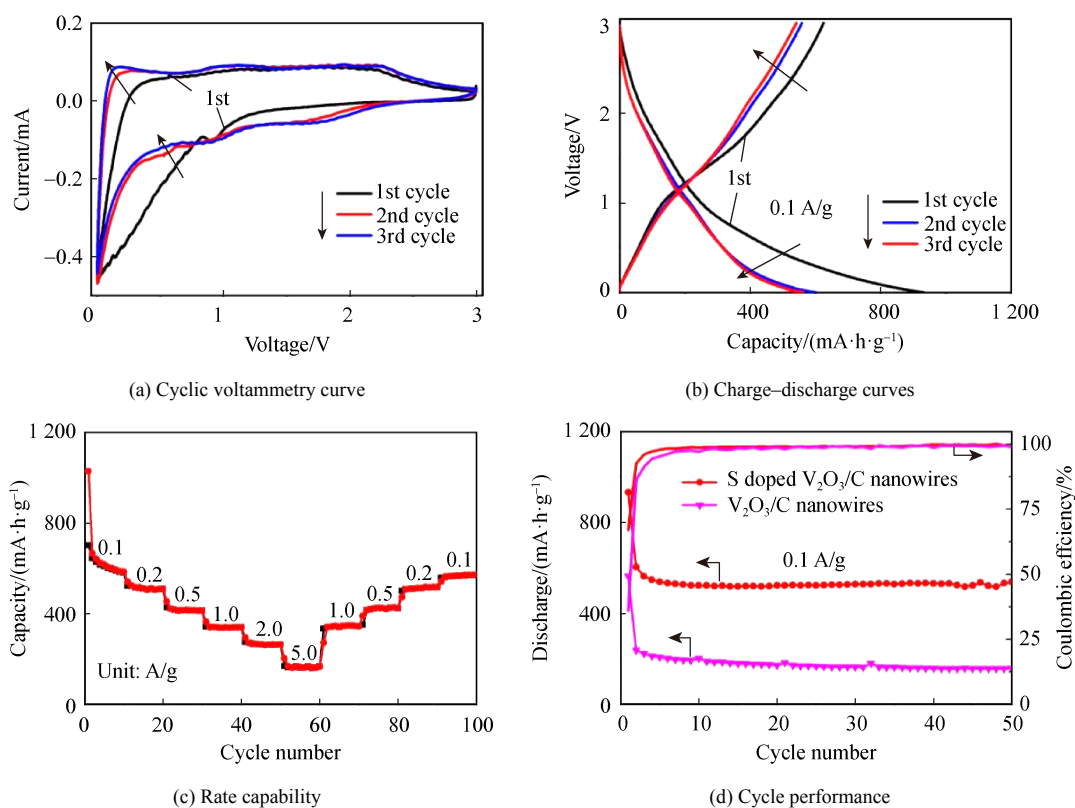
图 6 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极锂电性能Fig. 6 Performances of S doped $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanowire as electrode in lithium-ion battery

图 6c 为 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极在 0.1~5.0 A/g 的电流密度下的倍率性能。由图 6c 可见, 该电极在 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 A/g 电流密

度下的首次放电比容量分别为 1027、539、453、365、295、202 mA·h/g。当电流密度逐渐返回到 0.1 A/g 时, 其放电容量仍可维持在 570 mA·h/g, 表明 S 掺

杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极具有优异的倍率性能。由图 6d 可见, $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极在 0.1 A/g 的电流密度下首次可获得 $564 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比容量, 经 50 次循环后的放电比容量只有 $158 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。相反, 经硫化作用后的样品可为锂离子提供更多的活性位点, 有助于增强锂离子的吸附和活性材料的电导率, 其首次放电比容量高达 $931 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 50 次循环后的放电比容量还能保持 $538 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 展示出优良的储锂能力。而且经过几次循环后的 Coulombic 效率都超过了 98%, 表明电极具有良好的可逆性。另外, 图 7 为 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极在 2 A/g 的大电流密度下的循环稳定性。由图 7 可见, 该电极(在 0.1 A/g 活化 3 次后)经 600 次循环后还能保持 $288 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比容量, 体现出 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极具有很好的稳定性。

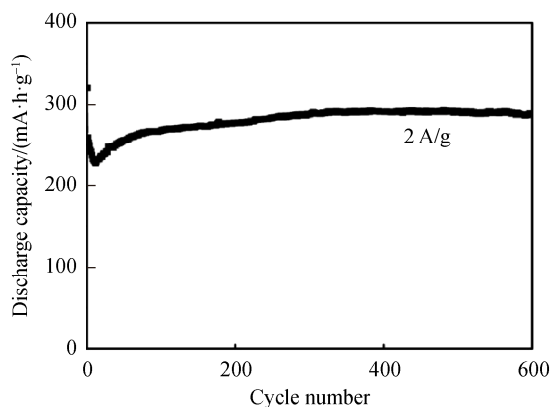


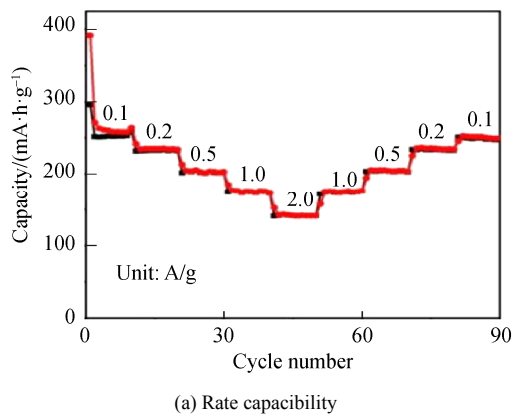
图 7 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极的循环稳定性

Fig. 7 Cycling stability of S doped $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanowire electrode

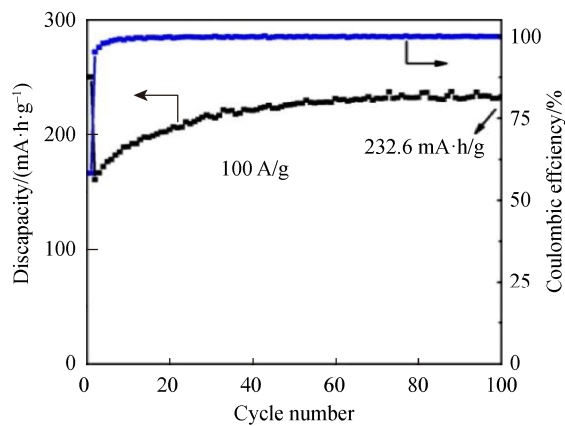
2.3 钠电性能

图 8a 为 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极的倍率特性, 在 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1.0 、 2.0 A/g 的电流密度下的首次放电比容量分别为 392 、 241 、 213 、 $185 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $152 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 并且当电流密度逐渐返回到 0.1 A/g 时, 其放电容量仍可维持在 $245 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 表明 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极具有优异的倍率性能。图 8b 为该电极在在 0.1 A/g 电流密度下的循环性能。由图 8b 可见, 该电极首次可获得 $250 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比容量, 其 Coulombic 效率只有 58%, 造成 Coulombic 效率较低的原因是由于形成 SEI 膜以及电解液的消耗^[24]。在随后的循环中, 该电极的 Coulombic 效率稳定在 99% 以上, 展示出优异的可逆性。由于电解液的浸润及活化的作用下, 电极的放电比容量呈现逐步上升的趋势, 并且在 100 次循环后该电极还能保持 $233 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比

容量。当测试电流密度为 1 A/g (图 9), 该电极(在 0.1 A/g 下活化 3 次后)在循环 500 次后的放电比容量还有 $128.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 表明 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极具有尚可的储钠稳定性。



(a) Rate capability



(b) Cycle performance

图 8 S 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极钠电性能

Fig. 8 Performances of S doped $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanowire as electrode in sodium-ion battery

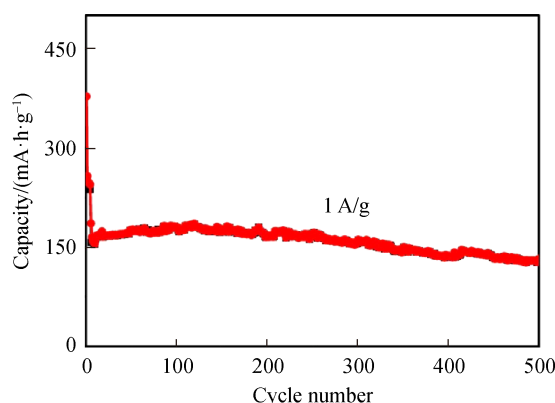


图 9 S 掺杂 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米纤维电极的长循环测试

Fig. 9 Long cycling test of S doped $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanowire electrode

3 结论

基于复合高导电材料与杂原子掺杂 2 种方式对

电极性能的改善作用, 制备了 S 掺杂的 V_2O_3/C 纳米纤维负极材料。XRD 分析表明 S 掺杂仅作用于碳材料, 不影响 V_2O_3 的结构。XPS 结果表明 S 与 C 成键, 形成了 S 掺杂的 V_2O_3/C 纳米纤维结构。在作为锂电池的负极材料, S 掺杂的 V_2O_3/C 纳米纤维电极首次放电比容量高达 $931 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 50 次循环后的放电比容量还能保持 $538 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。在作为钠电池的负极材料时, S 掺杂的 V_2O_3/C 纳米纤维电极在 0.1 A/g 的电流密度下经过 100 次循环后还具有 $233 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比容量。

参考文献:

- [1] NI S B, LIU J L, CHAO D L, et al. Vanadate-based materials for Li-ion batteries: The search for anodes for practical applications[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(14): 1803324.
- [2] PENG P P, WU Y R, LI X Z, et al. Toward superior lithium/sodium storage performance: Design and construction of novel TiO_2 -based anode materials[J]. *Rare Met*, 2021, 40(12): 3049–3075.
- [3] HUO Y F, QIN N, LIAO C Z, et al. Hydrothermal synthesis and energy storage performance of ultrafine $Ce_2Sn_2O_7$ nanocubes[J]. *J Cent South Univ*, 2019, 26(6): 1416–1425.
- [4] ZHOU Y Z, LIU K, ZHOU Y, et al. Synthesis of a novel hexagonal porous $TT-Nb_2O_5$ via solid state reaction for high-performance lithium ion battery anodes[J]. *J Cent South Univ*, 2020, 27(12): 3625–3636.
- [5] CHEN Z, XIANG T, XIONG Q M, et al. Highly active $SiO_2@C$ nanofiber: High rate and long cycling for lithium ion batteries[J]. *Ionics*, 2021, 27(4): 1385–1392.
- [6] LIU S, LI X Z, HUANG B, et al. Controllable construction of yolk-shell $Sn-Co@void@C$ and its advantages in Na-ion storage[J]. *Rare Met*, 2021, 40(9): 2392–2401.
- [7] 黄洋洋, 方淳, 黄云辉. 高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(2): 256–271.
HUANG Yangyang, FANG Chun, HUANG Yunhui. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(2): 256–271.
- [8] CHEN Z, XIANG T, FENG Z J, et al. A NiO/NiS_2 nanosheet integrated electrode for high area specific capacity alkaline metal battery[J]. *Mater Lett*, 2021, 283: 128771.
- [9] LIU P C, ZHU K J, XU Y, et al. Hierarchical porous and intercalation-type V_2O_3 for high performance anode materials of Li-ion batteries[J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(31): 7538.
- [10] SONG H J, CHOI M G, KIM J C, et al. Li-electroactivity of thermally-reduced V_2O_3 nanoparticles[J]. *Mater Lett*, 2016, 180: 243–246.
- [11] GOU W W, KONG X Z, WANG Y P, et al. Yolk-shell structured V_2O_3 microspheres wrapped in N, S co-doped carbon as pea-pod nanofibers for high-capacity lithium ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2019, 374: 545–553.
- [12] LENG J G, MEI H L, ZHAN L, et al. V_2O_3 nanoparticles anchored onto the reduced graphene oxide for superior lithium storage[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 231: 732–738.
- [13] XUN L C, GAO S, XU Y M, et al. Synthesis of dandelion-like V_2O_3/C composite with bicontinuous 3D hierarchical structures as an anode for high performance lithium ion batteries[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(12): 14128–14135.
- [14] HE S R, ZOU J P, CHEN L B, et al. A nanostructured $Ni/T-Nb_2O_5@carbon$ nanofibers as a long-life anode material for lithium-ion batteries[J]. *Rare Met*, 2021, 40(2): 374–382.
- [15] ZHANG Y Q, TAO L, XIE C, et al. Defect engineering on electrode materials for rechargeable batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(7): 1905923.
- [16] LI L, CHEN Z, ZHANG H, et al. The double effects of sulfur-doping on MoO_3/C nanofibers with high properties for Na-ion batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 455: 343–348.
- [17] WANG J, LI Y S, LIU P, et al. Green large-scale production of N/O-dual doping hard carbon derived from bagasse as high-performance anodes for sodium-ion batteries[J]. *J Cent South Univ*, 2021, 28(2): 361–369.
- [18] YANG L P, ZHANG Z H, XIA L S, et al. Integrated insights into Na^+ storage mechanism and electrochemical kinetics of ultrafine V_2O_3/S and N co-doped rGO composites as anodes for sodium ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(39): 22429–22435.
- [19] WON S J, LEE S Y, HWANG J Y, et al. Electric field-triggered metal-insulator transition resistive switching of bilayered multiphasic VO_x [J]. *Electron Mater Lett*, 2018, 14(1): 14–22.
- [20] LIU T, LI L, YAO T H, Integrating amorphous vanadium oxide into carbon nanofibers via electrospinning as high-performance anodes for alkaline ion ($Li^+/Na^+/K^+$) batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 369: 137711.
- [21] ZHANG D, LI G S, LI B Y, et al. A facile strategy to fabricate V_2O_3 /porous N-doped carbon nanosheet framework as high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. *J Alloy Compound*, 2019, 789: 288–294.
- [22] AN X, YANG H, WANG Y, et al. Hydrothermal synthesis of coherent porous V_2O_3 /carbon nanocomposites for high-performance lithium- and sodium-ion batteries[J]. *Sci China Mater*, 2017, 60(8): 717–727.
- [23] REN X L, AI D S, ZHAN C Z, et al. NaCl-template-assisted freeze-drying synthesis of 3D porous carbon-encapsulated V_2O_3 for lithium-ion battery anode[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 318: 730–736.
- [24] YUAN J, HU X, LI J W, et al. V_2O_3 nanoparticles confined in high-conductivity and high-throughput carbon nanofiber nanohybrids for advanced sodium-ion capacitors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(8): 10001–10012.