

钒基负极材料在锂离子电容器中的应用

陈子洋, 任正鸿, 张金慧, 申来法

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏省高效电化学储能技术重点实验室, 南京 211106)

摘 要: 锂离子电容器一个电极采用电池型负极, 一个采用电容型正极, 因而兼具高能量密度、高功率密度的优点, 有望成下一代新型储能器件。基于 Faraday 反应的电池型电极与电容型电极动力学不匹配是锂离子电容器的一个巨大挑战, 因此研究者们发展了多种倍率性锂离子电池材料。在这些材料中, 钒基材料以其成本低、比容量大、倍率性能优异等优点被认为是锂离子电容器的理想负极材料。综述了包括 Li_3VO_4 、VN、 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 在内的多种不同类型钒基锂离子电池材料的储锂机理与性能优化的研究进展, 并展望了锂离子电容器中钒基负极材料的发展方向。

关键词: 锂离子电容器; 负极; 钒酸锂; 氮化钒; 锂钒氧化物

中图分类号: TM53 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0101-09

网络出版时间: 2021-12-29



Application of Vanadium-Based Anode Materials for Lithium-Ion Capacitors

CHEN Ziyang, REN Zhenghong, ZHANG Jinhui, SHEN Laifa

(Jiangsu Key Laboratory of Electrochemical Energy Storage Technologies, College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, Jiangsu, China)

Abstract: Lithium-ion capacitor has structure of consisting of the battery-type anode and capacitor-type cathode, thus having a enabling high energy density and a high power density. This capacitor expected to become the next generation of new energy storage devices. The kinetic mismatch between the Faradaic battery-type anode and capacitive cathode is a great challenge for lithium-ion capacitors. Therefore, researchers have developed a variety of high-rate lithium-ion battery materials. Among these materials, vanadium-based materials are considered as ideal anode materials for lithium-ion capacitor due to their low cost, large specific capacity, and superior rate performance. This review summarized recent work on the optimization strategies of several vanadium-based anode materials, *i.e.* Li_3VO_4 , VN and $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. In addition, the future directions in the application of vanadium-based anode materials for lithium-ion capacitor were also proposed.

Keywords: lithium-ion capacitors; anode materials; lithium vanadate; vanadium nitride; lithium vanadium oxide

21 世纪以来, 由于环境污染问题日趋严重、不可再生能源储量锐减等问题, 清洁可再生能源逐渐发展成为主要的供能来源。然而, 风能、太阳能、地热能等清洁能源存在周期性及波动性等缺点限制了人们对其直接应用^[1]。因此, 对这类能源的利用需要通过各种高效便捷的储能器件来实现, 其中, 电化学储能器件以其储能效率高、不受地域限制、

适合大规模应用和批量化生产等优点在各类储能器件中占据主导地位^[2]。

目前, 锂离子电池(LIBs)、超级电容器(SCs)是商业化程度较高、应用范围较广的两种电化学储能器件。LIBs 一般是通过 Li^+ 嵌入/脱出时可逆的氧化还原反应来进行能量的储存与释放, 由于 Faraday 反应过程可以容纳大量的电荷, 锂离子电池具有较

收稿日期: 2021-08-19。 修订日期: 2021-10-02。

基金项目: 国家自然科学基金(U1802256, 52072173); 江苏省特聘教授计划; 江苏省杰出青年基金(BK20200016)。

第一作者: 陈子洋(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 申来法(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-19. Revised date: 2021-10-02.

First author: CHEN Ziyang (1996—), male, Master candidate.

E-mail: chenziyang7777@163.com

Correspondent author: SHEN Laifa (1986—) male, Ph.D., Professor.

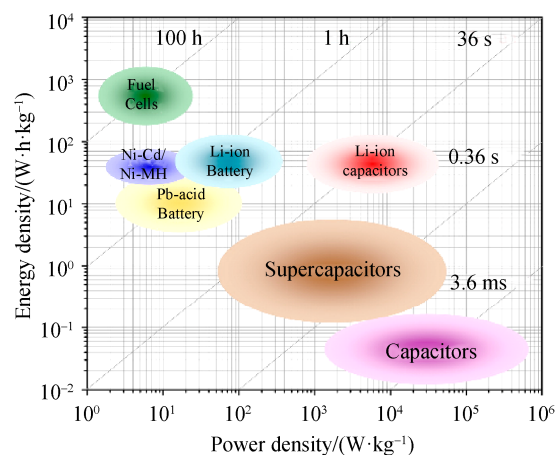
E-mail: lfshen@nuaa.edu.cn

高的能量密度($>150 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$)。但另一方面, Faraday 反应的动力学缓慢,这将导致 LIBs 的功率密度相对较低^[3-4]。相反, SCs 通过电极表面电荷吸附的物理过程来进行能量存储,这是一种发生在多孔材料表面的非 Faraday 过程,其可逆性与反应速率远高于 Faraday 反应,因此, SCs 具有优异的倍率性能和循环稳定性。但相对地, SCs 的能量密度又远不及 LIBs^[5-6]。随着电动汽车、便携式电子设备的不断发展,人们对于储能器件的要求不断提高。虽然这两种储能器件各自的优势非常明显,但是,固有缺陷使它们很难满足实际应用中同时对高能量密度,高功率密度,长循环寿命的需求。因此,一种结合了 LIBs 与 SCs 优势的新型储能器件—锂离子电容器应运而生(LICs)^[7]。

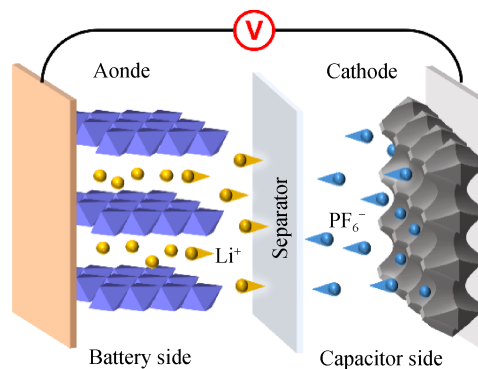
根据正负极材料反应机理的不同, LICs 可以分为 3 大类^[8-9]: 1) 电池型正极和电容型负极。这类 LICs 充电时 Li^+ 从正极材料中脱出,经由电解质传输,吸附到负极材料表面,放电时则与之相反。但是,由于负极工作电位较高,导致这类 LICs 输出电压窗口较窄,能量密度不高; 2) 电容型正极和嵌入/赝电容型负极。它的反应机制为: 充电时 Li^+ 通过 Faraday 反应进入负极材料,正极材料则通过物理作用吸附电解质中的阴离子来维持体系中电荷平衡,这时电解质中离子浓度降低。当转入放电过程时,两极释放离子,电解质中离子浓度升高; 3) 电容型正极和预锂化后嵌入/转换反应型负极。由于预锂化过程的存在,其充放电机理相当于前 2 类 LICs 的结合,在开路电压以上时为电解质消耗的机制,开路电压以下时为电解质传输机制。整体而言,后 2 类 LICs 有更宽的电压输出范围,能量密度与功率密度较高,与其他类型的储能器件相比具有明显优势(图 1a)^[10]。目前,对 LICs 的研究主要集中在后 2 类,其结构图如图 1b 所示。

LICs 特殊的结构使其具备了许多优点,但是由于正负极的反应机理不同,两极反应动力学以及循环稳定性存在不匹配的问题,影响全电容器的整体性能^[11-12]。因此, LICs 的进一步发展在于对两极材料的优化,以实现电池型负极材料的 Faraday 反应速率与电容型正极的吸附/脱附反应速率的平衡。对于正极材料(主要是各种碳材料)而言,可以通过提高材料的比表面积、调控适当的孔径分布以及引入有机官能团等方式来提升材料的比容量,进而提高整体器件的能量密度^[13]。对于负极而言,要求其具备快速的反应动力学,较小的体积变化以及较低的

充放电电位。将材料纳米化以缩短 Li^+ 的传输路径、通过离子掺杂和表面包覆以调控材料自身离子/电子输运速率是负极材料中常见的提升其倍率性能和稳定性的手段^[14]。电池型负极主要包括碳材料、钒基化合物、钛基化合物和铌基化合物等,其中,钒基化合物因其储量大、比容量大、倍率性能优异等优点被广泛研究^[15-16]。本文主要对 LICs 中最具应用前景的部分钒基材料进行了简要的总结和讨论,分析了 Li_3VO_4 , VN, $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 的结构、充放电机理、改性手段等,并对钒基 LICs 的研究方向进行了展望。



(a) Ragone plot of different energy-storage technologies^[10]



(b) Structures of typical LICs

图 1 常见电化学储能装置性能和常见 LICs 结构示意图
Fig. 1 Comparison of different energy-storage technologies and the structures of typical lithium-ion capacitors (LICs)

钒作为一种过渡金属,在常温以多种价态稳定存在于钒基化合物中,这意味着钒基材料作为电极材料时可以转移多个电荷,具有较高的理论比容量。钒基化合物的晶体结构主要包括层状结构、三维隧道结构、岩盐结构等,这些开放的结构有利于 Li^+ 在材料中的传输和嵌入/脱嵌^[17-18]。钒

基材料丰富的结构和多种价态为其在电化学储能领域中的应用提供了更多的可能。常见的钒基材料有钒酸盐、氮化钒、碳化钒、氧化钒、硫化钒等^[19–24], 它们被广泛应用于 LIBs, 钠离子电池 (NIBs) 和 LICs 中。

1 钒酸锂(Li_3VO_4)

Li 等^[25]在 2013 年首次提出将 Li_3VO_4 应用于 LIBs 的负极。如图 2a 所示, Li_3VO_4 为正交晶系结构, 属于 $Pnm2_1$ 空间群^[26]。 Li_3VO_4 是由 VO_4 和 LiO_4 四面体共同构成的中空三维结构, 所有四面体都沿 c 轴向上排列, 通过角共享连接。从原子排布来看, 氧原子以近似六边形的形状紧密排列, 阳离子占据有序四面体位置, 其中 Li^+ 占据 2 个不同的四面体位点, V^{5+} 占据第 3 个四面体位点。这种三维结构可以提供 Li^+ 的扩散通道和大量嵌入位点。 Li_3VO_4 的充放电机理可以用式(1)表示:



在结构分析的基础上, 研究者通过第一性原理计算验证了 Li_3VO_4 具有 2 种不同的 Li^+ 嵌入位点, 嵌入数最大为 3 (即 $0 \leq x \leq 3$)^[27], 完全嵌锂后的 Li_6VO_4 的对应结构如图 2b 所示。当 Li_3VO_4 可逆地嵌入 2 个 Li^+ 时, 理论比容量为 $394 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 进一步嵌入 1 个 Li^+ 后, 其理论比容量可达 $594 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。虽然嵌入 3 个 Li^+ 后的比容量较高, 但是其体积膨胀率 (约 20%) 也大于 2 个 Li^+ 的嵌入 (约 4%), 这会影响材料的循环寿命。

Li_3VO_4 作为储锂负极材料具有以下优点: 1) 易于合成。 Li_3VO_4 中钒为最高价, 容易在空气中通过固相反应大规模制备, 有利于商业化生产; 2) 充放电平台合适。与常见商业化材料石墨、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相比, Li_3VO_4 的充放电平台 ($0.5 \sim 1.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$) 介于二者之间 (石墨: $0.1 \text{ V vs. Li/Li}^+$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: $1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$), 既保持了低嵌锂电位的优势同时避免了锂枝晶的生长, 在安全性上远好于石墨; 3) 理论比容量较高。即使在嵌入 2 个 Li^+ 的情况下, Li_3VO_4 的理论比容量仍高于石墨 (约 $350 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$) 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (约 $150 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)。当然, Li_3VO_4 也存在一些缺点: 首先, 由于初次放电过程中不可逆相变以及不可逆反应的存在, Li_3VO_4 的首圈 Coulombic 效率较低 (一般 $< 70\%$), 容量损失较多; 其次, 虽然 Li_3VO_4 是良好的离子导体, 但是其电子电导率较低, 导致反应中电阻极化变大, 影响倍率性能。为此, 研究者开发了许多 Li_3VO_4 的改性方法来提升其电化

学表现。

通过液相合成法调控晶体生长来制备特殊形貌的 Li_3VO_4 纳米结构以优化其离子/电子传输通路能有效提升 Li_3VO_4 的电化学表现。如, Shen 等^[28]通过钒醇盐水解合成多孔球状 V_2O_5 前驱体, 将前驱体锂化煅烧得到了具有核壳结构的球状 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 材料。该材料在 0.08 A/g 电流密度的放电比容量为 $400 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 在 12 A/g 的大电流密度, 容量仍能维持在 $257 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 展现出优异的倍率性能。此外, 文献^[29–31]报道的 Li_3VO_4 的纳米棒、纳米线和纳米片等形貌都表现出较好的电化学性能。

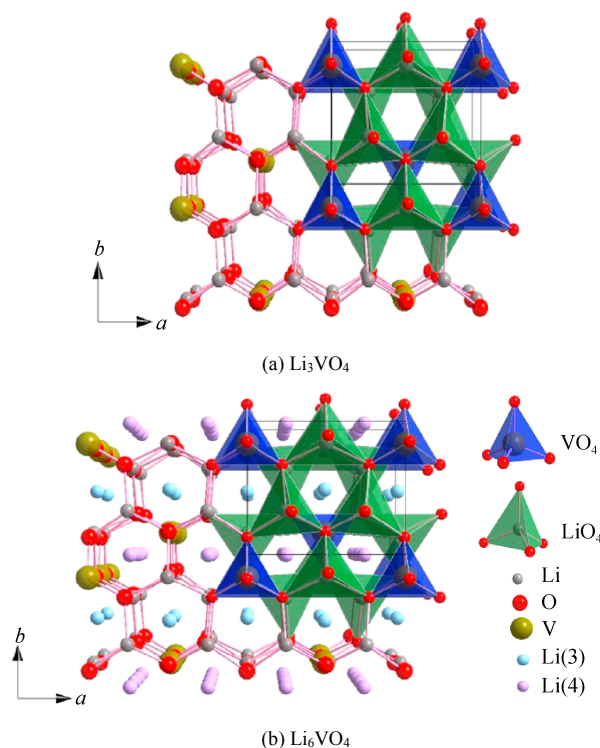


图 2 沿 c 轴向上排列的 Li_3VO_4 结构图和 Li_6VO_4 结构图^[26]
Fig. 2 Crystal structure of Li_3VO_4 and Li_6VO_4 projected along the c -axis^[26]

针对 Li_3VO_4 电子电导率低的问题, 研究者开发了包括碳材料 (石墨烯、碳纳米管等)、MXene、金属材料等在内的高导电性材料与 Li_3VO_4 复合来提升其倍率性能^[32–37]。如, Shi 等^[32]通过无模板原位水热法合制备了石墨烯纳米片包裹的 Li_3VO_4 空心盒子 (LVO/G)。得益于石墨烯纳米片优异的电导率, LVO/G 表现出优异的电化学性能, 其在 20 C ($1 \text{ C} = 0.4 \text{ A/g}$) 的大电流密度, 可逆容量仍然达到了 $223 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 在 10 C 循环 500 圈后, 容量几乎没有衰减。除了碳材料之外, 高电导率的 MXene 材料也可以用来与 Li_3VO_4 复合。Yang 等^[38]报道了氮掺

杂 MXene 负载的 Li_3VO_4 可以通过提升赝电容电荷存储过程来优化其电化学表现。 Li_3VO_4 还可以与金属材料复合来提高其电导率。Zhou 等^[39]通过静电喷涂沉积技术制备了泡沫镍负载的 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 电极。泡沫镍像海绵一样的三维多孔结构可以缩短锂离子的传输路径,金属镍基底可以提供电子传输网络并提供结构支撑。该复合材料具有优异的倍率性能,在 30 C 的电流密度具有 340.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆容量。

除了与导电材料复合以外,直接在 Li_3VO_4 表面进行碳包覆也是一种常见的改性手段。通过这种方法,一方面可以提高 Li_3VO_4 的电子电导率,另一方面外层碳可以限制 Li_3VO_4 颗粒的聚集,减小颗粒尺寸,这种简单而有效的方法被广泛应用。 Li_3VO_4 的碳包覆方法通常是先将锂源、钒源和碳源在溶液中均匀混合后,再通过高温煅烧,在晶体生长的同时碳源裂解形成均匀包覆层。柠檬酸、蔗糖、六亚甲基四胺、聚乙烯吡咯烷酮、F127、乙二醇和乙酰丙酮氧钒等都被研究作为包覆碳源^[40–46]。如, Ni 等^[42]使用水热法以六亚甲基四胺为碳源合成了氮掺杂的碳包覆 Li_3VO_4 (LVO/N-C), 得益于其高电导率和良好的结晶性, LVO/N-C 具有不错的倍率性能(2 A/g 电流密度比容量 274 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)和循环稳定性。Zhang 等^[46]则是创新性地以有机金属前驱体乙酰丙酮氧钒为钒源和碳源,通过与锂源混合后煅烧形成了原位碳包覆的 Li_3VO_4 纳米颗粒。该材料在 80 C 的极高电流仍具有 106 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆容量。

此外,还有报道可以在 Li_3VO_4 中通过 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 掺杂取代部分 Li^+ , Mo^{6+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 和 Fe^{3+} 掺杂取代部分 V^{5+} 来提高其电导率,改善电化学性能^[47–52]。比如, Tran 等^[48]报道了在水蒸气中通过简单的低温固相反应合成 Ca^{2+} 掺杂 Li_3VO_4

(LCVO-ABR)作为 LIBs 的负极材料。通过离子半径较大的 Ca^{2+} 部分取代 Li^+ 可制备晶胞参数扩大的 Li_3VO_4 , 有助于 Li^+ 的扩散。同时, 异价 Ca^{2+} 的掺杂可以形成氧空位, 提升电导率, 材料的倍率性能得到了明显提升。

通过使用不同的合成方法来减小 Li_3VO_4 颗粒尺寸和设计形貌来提高其反应活性可在一定程度上改善 Li_3VO_4 的倍率性能, 但是这些方法并没有改变其本征结构, 难以彻底克服其低离子电导率的缺陷。有报道 Li_3VO_4 存在离子电导率更高的高温相(γ 相)^[53–54]。更高的离子电导率意味着更快的 Li^+ 传输速率, 对于 Li_3VO_4 来说其 γ 相更适合应用于 LIBs 中。但是, γ 相 Li_3VO_4 只稳定于高温条件下, 冷却时它会自动转变为 β 相, 所以一直没有 γ 相 Li_3VO_4 储锂应用的报道。直到最近, Liao 等^[55]报道了通过 Si^{4+} 掺杂可将 γ - Li_3VO_4 稳定在室温下。众所周知, Li^+ 的嵌入机制和电化学表现(如, 电位平台, 比容量和反应动力学等)受电极活性物质的晶型和晶体结构的影响极大, 实验结果表明 γ 相 Li_3VO_4 具有更加快速地锂离子嵌入/脱出速率, 循环后容量保持率提高了 20%。虽然 γ 相 Li_3VO_4 的离子电导率相比于 β 相 Li_3VO_4 提升了很多, 但是其电子电导率仍不高。这种电子电导率和离子电导率不匹配, 导致离子嵌入反应慢、严重降低器件的功率密度。因此, Liang 等^[56]通过静电纺丝技术成功制备了碳包覆 Si^{4+} 、 Cr^{3+} 共掺杂 γ 相 $\text{Li}_{3.08}\text{Cr}_{0.02}\text{Si}_{0.09}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$ 复合材料(图 3a), 得益于其优异的电子/离子电导率, 该材料表现出极佳的倍率性能和循环稳定性。此外, 通过原位 X 射线衍射(图 3b)结合原位透射电子显微镜分析发现该材料的 Li^+ 嵌入/脱出过程为无相变的固溶反应, 是一种优秀的零应变材料, 在脱嵌锂过程中的体积变化只有 0.18%。

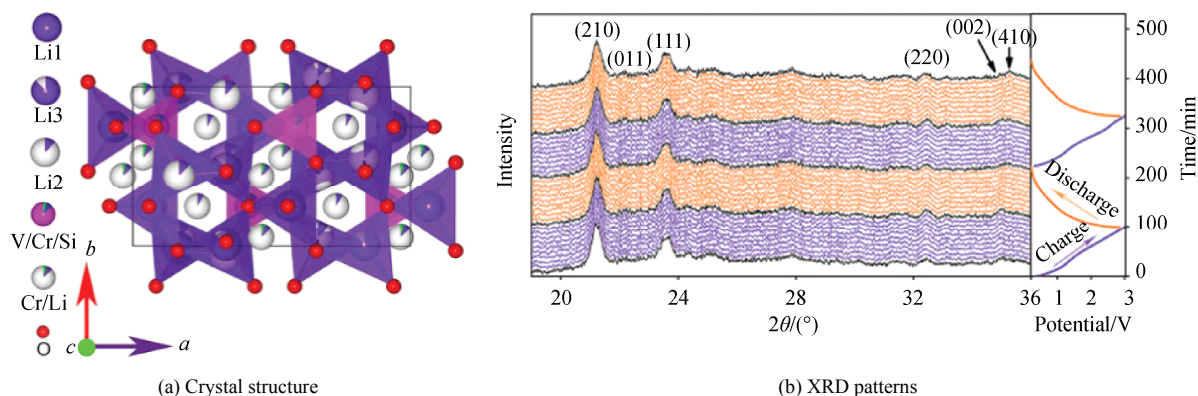


图 3 γ 相 $\text{Li}_{3.08}\text{Cr}_{0.02}\text{Si}_{0.09}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$ 的结构示意图和充放电原位 XRD 谱^[56]

Fig. 3 Crystal structure and *in-situ* XRD patterns during charge-discharge of γ phase $\text{Li}_{3.08}\text{Cr}_{0.02}\text{Si}_{0.09}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$ ^[56]

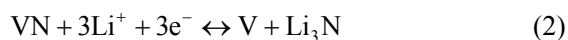
改性后的 Li_3VO_4 通常具有优异的倍率性能, 可作为 LICs 的中高性能电池型负极来匹配电容型正极以缓解正负极之间的动力学不平衡。如, Zhang 等^[34]将 Li_3VO_4 与石墨烯气凝胶复合后作为负极, 活性炭为正极构筑的 LICs 可以提供最高为 $122.2 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 的能量密度。Shen 等^[57]将一维 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ 纳米线 (LVO/C-NW) 材料为负极匹配商业化活性炭组装了 LICs。该锂离子电容器的工作电压可以拓展到 4 V, 能量密度最高可达 $136.4 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$, 且循环 1 500 次后容量保持率在 85% 以上。这些案例充分展现了 Li_3VO_4 应用于到锂离子电容器负极的潜力。

通过近 10 a 的研究, Li_3VO_4 的容量、倍率性能和循环稳定性已经得到了极大的提升, 但仍存在一些问题亟需研究者进行更深入、广泛的研究。首先, 已经有理论证明了 Li_3VO_4 能够嵌入 3 个 Li^{+26} , 但是对于 Li_3VO_4 的研究大部分是基于 2 个 Li^{+} 的嵌入反应。如何在不牺牲其循环寿命的条件下实现 3 个 Li^{+} 的可逆嵌入反应是未来研究的方向之一。其次, Li_3VO_4 的首圈效率不高, 应用到 LICs 中时会损耗电解液中 Li^{+} 的浓度, 导致器件能量密度损失。如何进一步提升其首圈 Coulombic 效率以及 Li_3VO_4 应用到 LICs 时的预锂化方法需要进一步研究。最后, γ 相 Li_3VO_4 已经被证明是一种有前景的负极材料, 但是离子掺杂制备 γ 相 Li_3VO_4 的方法有待拓展, 其相对于 β 相 Li_3VO_4 的离子电导率和储锂机制仍需深入研究。目前, 尚无 γ 相 Li_3VO_4 在 LICs 中的应用的报道, 但可以预见的是, 凭借其优异的倍率性能, γ 相 Li_3VO_4 在 LICs 中会有令人满意的表现。

2 氮化钒(VN)

不同的金属与氮元素反应时生成物的化学键不尽相同, 其中, 具有离子键的金属氮化物具有较高的离子电导率, 而通过共价键连接的金属氮化物往往硬度大、熔点高。钒作为一种过渡金属, 形成氮化钒时分子间作用力同时具有金属键、离子键和共价键的成分, 这一特性让氮化钒(VN)兼具有耐腐蚀、耐温和化学稳定性好等优点^[58]。从结构来看, VN 为立方结构, 属于 $Fm\bar{3}m$ 空间群, $a=b=c=0.41328 \text{ nm}$ 。金属钒是简单的金属结构, 在 VN 形成过程中, 较小的氮原子进入钒的晶格中, 随机分布在空位上, 导致晶胞参数提升。同时, 这些结构和键合的特征赋予 VN 优异的电导率、高电化学活性的优势, 使其可以用作电池型负极材料^[59-60]。VN 优良电子

电导率(约 10^6 S/m), 较宽的锂化电位($0.01 \sim 3.00 \text{ V}$)和较高的理论比容量等特性让其在作为储锂材料时具有优秀的表现^[61]。在氮化钒进行充放电时, 发生如下反应:



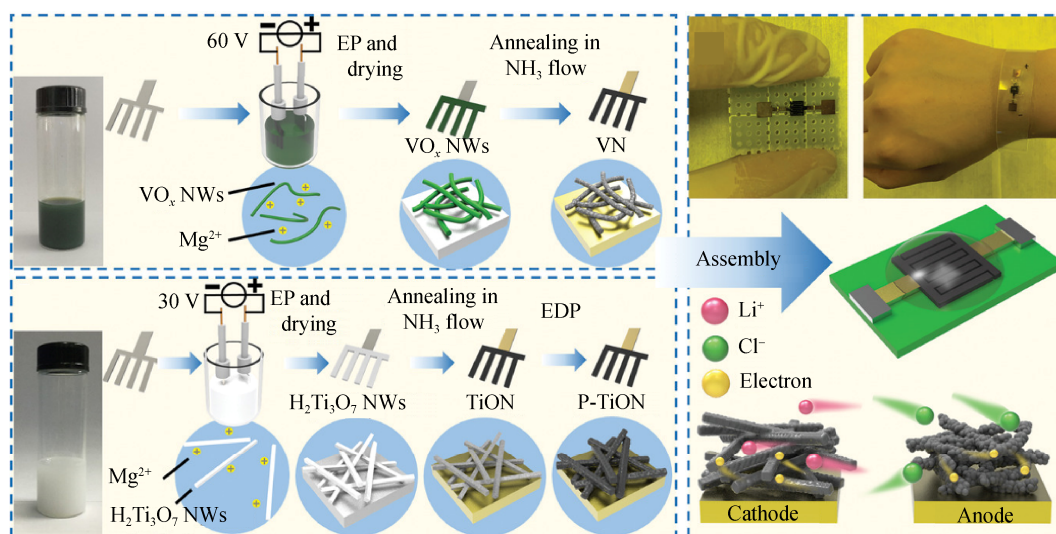
这种转化反应为 VN 提供了 $1\,236 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的高理论比容量, 但缺点是由于新相(金属 V 和 Li_3N)的形成, 会导致电极体积膨胀, 离子的扩散动力学变缓。

VN 的合成方法主要分为物理法和化学法。物理法主要包括磁控溅射沉积法和球磨法^[62-64], 化学法主要是通过将含钒元素的前驱体在含氮的气体或者可以分解产生氨气和 N_2 的物质(如氨气、尿素等)中加热反应生成 VN。纯相 VN 在在储锂时容量较低, 需要进一步优化其性能。通常的做法是设计各种 VN 的纳米结构或者与石墨烯、碳纳米管和碳布等材料复合构筑三维多孔结构来加快电荷转移, 进而提升其容量和电化学稳定性^[59,61,65-66]。如, Peng 等^[67]通过水热后在氨气下加热处理制备了多孔 VN 纳米片。这种多孔的纳米片结构扩大了电极/电解液接触面积, 同时缩短了 Li^{+} 的传输路径, 因此该 VN 电极具有较高的容量和优异的倍率性能。此外, Yang 等^[68]报道了一种基于 VN 纳米线负极, 聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT)包覆氮氧化钛纳米线(P-TiON)正极的全固态非对称微型超级电容器, 制备流程如图 4 所示。P-TiON 和 VN 的纳米线交织结构可以在高负载的情况下提供足够的电化学反应位点和快速的电子/离子传输通路。P-TiON/VN 器件表现出良好的电化学性能, 在电流密度为 1 mA/g 时, 其面积比容量可以达到 72 mF/cm^2 , 在 50 mA/cm^2 时容量保持率可达 68%。此外, 该微型电容器还具有优异的长循环性能(40 mA/cm^2 时循环 10 000 圈后的容量保持率为 86%)。将该微型电容器串并联后可以点亮发光二极管(LED), 证明其具有一定的实用价值。

在复合改性 VN 方面, 石墨烯是最常用的一种材料。石墨烯的层状结构有助于缓冲 VN 嵌锂过程中的结构变化, 还可以为 Li^{+} 提供传输通道与嵌入的活性位点。石墨烯与 VN 二者的协同作用, 极大的提升了 VN 的反应动力学。如, Wang 等^[69]通过水热再氮化的方法制备了一种 VN 纳米线复合还原石墨烯(rGO)的三维多孔材料。三维结构提供了较高的比表面积和多级孔道, VN 和 rGO 的复合则进一步提高了材料的导电性, 因此 VN/rGO 的比容量和 Li^{+} 传输动力学得到了明显提升, 其在 5 A/g 的大电流

密度下仍有 $270 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的比容量。通过动力学计算得到 VN/rGO 的 b 值接近于 1, 表明其储锂机制主要为赝电容贡献。以 VN/rGO 为负极和活性聚苯胺衍生碳(APDC)为正极组成的 LICs 也表现出优异的性能。该 VN/rGO//APDC LICs 的 CV 曲线表现为类矩形, 充放电曲线呈类三角形, 具有典型的非对称 LICs 的特征。VN/rGO//APDC LICs 具有良好的倍率性能、循环性能以及较宽的电位窗口($0 \sim 4 \text{ V}$), 其最高能量密度能达到 $162 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$, 在 10 kW/kg 的功率密度下仍有 $64 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 的能量密度, 由此可见 VN 作为 LICs 的负极材料是极具潜力的。

总体而言, VN 本身较高的导电性和电化学反应活性让其在储锂过程中表现出明显的赝电容特征, 因而倍率性能优异。但其嵌锂过程中的体积膨胀和结构不稳定的问题需要进一步的研究, 提出更加完善的解决方案, 使其具有产业化的价值。虽然目前有关 VN 材料在 LICs 中的应用报道较为有限, 但从文献中报道的电化学表现来看, VN 依然是一种相当有潜力的负极材料。VN 在组装器件时与活性碳的适配性较好, 符合 LICs 高功率密度的需求, 未来应更多的拓展其在这个方向的应用。



VN is vanadium nitride; NWs is nanowires; P-TiON is PEDOT wrapped TiON; EP is electrophoresis; EDP is electrodeposition.

图 4 P-TiON/VN 的制备过程^[68]

Fig. 4 Fabrication processes of P-TiON/VN^[68]

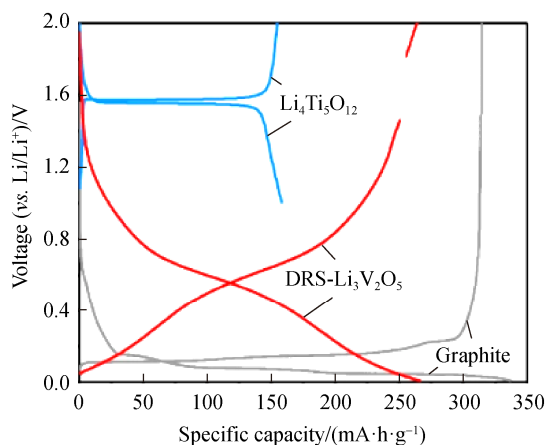
3 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$

钒可以在多种价态下稳定存在, 所以钒氧化物也有许多种类, 主要包括正交 V_2O_5 、 VO_2 、 $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 V_6O_{13} 和 V_2O_3 等, 其中, V_2O_5 中钒的价态最高, 理论上可以拥有最多的价态变化。在 Li^+ 嵌入到 V_2O_5 的过程中, $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 发生了多次相变: 当嵌入量 $x < 0.01$ 时为 $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, 当嵌入量 $0.35 < x < 0.70$ 时为 $\varepsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, 当嵌入量 $0.7 < x < 1.0$ 时为 $\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, 当嵌入量 $1 < x < 2$ 时为 $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, 当嵌入量 $2 < x < 3$ 时为 $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ^[70]。由于层状结构的缓冲, Li^+ 嵌入 V_2O_5 在高电压区间($1.8 \sim 4.0 \text{ V}$)是完全可逆的, 但随着电压进一步降低, 当 Li^+ 嵌入量超过 2 时, $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ 由于岩化作用不可逆地转变为 $\omega\text{-V}_2\text{O}_5$ 。因此, 在过去的研究中, V_2O_5 往往作为正极材料。然而, 在最新的研究中, Liu 等^[71]首次提出了在 V_2O_5 在嵌入 3 个 Li^+ 之后形成的无序岩石盐

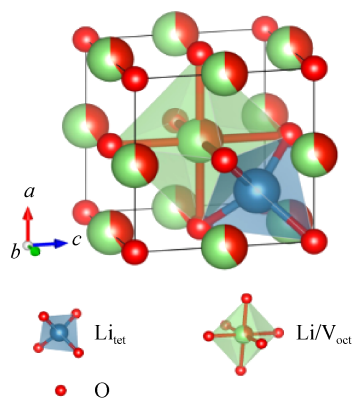
结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (DRS- $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$) 可实现 Li^+ 可逆地嵌入/脱出, 在 0.1 A/g 电流密度下在 $0.01 \sim 2.00 \text{ V}$ 的电位区间内能提供约 $266 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的容量(图 5a)。

DRS- $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 的晶体结构示意图如图 5b 所示, 其结构中的 $4a$ 位点被氧离子占据, 八面体 $4b$ 位点由 Li 和 V 共同占据, 少数 Li 占据了部分四面体 $8c$ 位点。因此, $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 的结构可以表达为 $[\square_{9.6}\text{Li}_{0.4}]8c[\square_{0.4}\text{Li}_{2.6}\text{V}_2]4b[\text{O}_5]4a$, 其结构中有大量的四面体空位(以 $\square$ 代表)供 Li^+ 嵌入。恒电流充放电测试表明 $\text{Li}_{3+x}\text{V}_2\text{O}_5$ 可以在约 0.6 V 的平均电压进行 2 个 Li^+ 的可逆嵌入/脱嵌。DRS- $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 的嵌锂电位相较于石墨来说处于无锂枝晶生长的安全区间内, 相比于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 来说其电位又不会过高导致器件的输出工作电位降低。与此同时, 得益于 DRS- $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 的再分散锂嵌入机制和低扩散能垒, 其作为 LIBs 负极时表现出优异的倍率性能和循环稳定性。DRS- $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 的提出为未来快充型储锂负极材料的

发展提供了新方向, 另外可以预见的是, 将结构优化和形貌设计后的 V_2O_5 嵌锂得到的 $DRS-Li_3V_2O_5$ 会具有更加优异的电化学性能, 将 $DRS-Li_3V_2O_5$ 应用于 LICs 中是其未来发展方向之一。



(a) Experimental voltage profiles of graphite, $Li_4Ti_5O_{12}$ and $DRS-Li_3V_2O_5$ under 0.1 A/g



(b) Crystal structure of $DRS-Li_3V_2O_5$

Tet is tetrahedron; Oct is octahedron.

图 5 $DRS-Li_3V_2O_5$ 充放电曲线和结构示意图^[71]

Fig. 5 Voltage profiles and crystal structure of disordered rock salt (DRS)- $Li_3V_2O_5$ ^[71]

4 总结与展望

锂离子电容器是一种介于锂离子电池和超级电容器之间的新型储能器件, 兼具高能量密度和高功率密度优势。钒基材料因具有价态多变、工作电位合适、资源丰富、倍率性能优异等优点成为了颇具应用前景的一类负极材料。主要对锂离子电容器以及用于锂离子电容器中负极钒基负极材料做了总结与介绍。综述了 Li_3VO_4 、VN、 $DRS-Li_3V_2O_5$ 的研究进展。材料的储锂能力与其离子/电子传输能力密切相关, 一般可以通过材料形貌设计的方式增加其反应活性位点, 优化离子传输通路, 另外还可以通过复合、包覆或掺杂的方法提高其电子电导率, 从而

达到提升电化学性能的目的。目前对钒基材料的研究已经取得了较多的进展, 但是钒基材料的未来发展方向仍待进一步研究:

1) 虽然目前已经有大量关于各种钒基材料的研究, 但是新型钒基材料的开发和新结构的探索依然是重要一环。如, 对于 Li_3VO_4 而言, β 相 Li_3VO_4 的研究已经比较成熟, 然而对具有更高离子电导率的 γ 相 Li_3VO_4 的研究还较少, 制备不同形貌尺寸的 γ 相 Li_3VO_4 来将结构优势与晶相优势协同起来, 进一步提升 $\gamma-Li_3VO_4$ 的性能仍有待研究。因此, 继续探索下一代储能器件的新型钒基材料是极为重要的。

2) 钒基材料与金属/金属化合物、碳基材料等材料复合时可以提高自身电导率、结构稳定性, 进而提高循环稳定性、能量密度和功率密度。尤其是 $DRS-Li_3V_2O_5$ 作为一种新开发出的材料, 对于其改性以及用于锂离子电容器负极材料的研究还空缺, 应进一步探索其相应的复合材料, 扩展其应用领域。

3) 开发新的体系来更好的匹配钒基材料也是未来研究中的一个重要方向。通过使用新的正极材料来拓宽器件的电压窗口, 提高锂离子电容器整体的循环稳定性也具有很好的研究意义。另一方面, 目前大部分锂离子电容器的研究都是针对有机电解质, 然而有机电解质成本一般较高, 并且带有一定毒性以及环境污染等问题, 因此开发凝胶型电解质、纯固态电解质等新的电解质体系也有助于促进钒基材料的应用。

参考文献:

- [1] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. Nature, 2012, 488(7411): 294–303.
- [2] MASSÉ RC, LIU C, LI Y, et al. Energy storage through intercalation reactions: Electrodes for rechargeable batteries[J]. Nat Sci Rev, 2017, 4(1): 26–53.
- [3] WINTER M, BARNETT B, XU K. Before Li ion batteries[J]. Chem Rev, 2018, 118(23): 11433–11456.
- [4] 庞春会, 吴川, 吴锋, 等. 锂离子电池纳米正极材料合成方法研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(2): 247–255.
PANG Chunhui, WU Chuan, WU Feng, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(2): 247–255.
- [5] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(2): 797–828.
- [6] 刘双宇, 巩学海, 徐丽, 等. 介孔碳/石墨烯复合材料的制备及在超级电容器中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 312–316.
LIU Shuangyu, GONG Xuehai, XU Li, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(2): 312–316.
- [7] AMATUCCI G G, BADWAY F, DU PASQUIER A, et al. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell[J]. J Electrochem

- Soc, 2001, 148(8): A930.
- [8] JIN L, SHEN C, SHELLIKERI A, et al. Progress and perspectives on pre-lithiation technologies for lithium ion capacitors[J]. *Energ Environ Sci*, 2020, 13(8): 2341–2362.
 - [9] LI B, ZHENG J, ZHANG H, et al. Electrode materials, electrolytes, and challenges in nonaqueous lithium-ion capacitors[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(17): 1705670.
 - [10] ARAVINDAN V, GNANARAJ J, LEE Y S, et al. Insertion-type electrodes for nonaqueous Li-ion capacitors[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(23): 11619–11635.
 - [11] LI S, CHEN J, CUI M, et al. A high-performance lithium-ion capacitor based on 2D nanosheet materials [J]. *Small*, 2016, 13(6): 1602893.
 - [12] DING J, HU W, PAEK E, et al. Review of hybrid ion capacitors: From aqueous to lithium to sodium[J]. *Chem Rev*, 2018, 118(14): 6457–6498.
 - [13] WANG X, LIU L, NIU Z. Carbon-based materials for lithium-ion capacitors[J]. *Mater Chem Front*, 2019, 3(7): 1265–1279.
 - [14] JAGADALE A, ZHOU X, XIONG R, et al. Lithium ion capacitors (LICs): Development of the materials[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 19: 314–329.
 - [15] HAN C, LI H, SHI R, et al. Nanostructured anode materials for non-aqueous lithium ion hybrid capacitors[J]. *Energ Environ Mater*, 2018, 1(2): 75–87.
 - [16] 魏淞龙, 蒋周阳, 谭双双, 等. 钒氧化物纳米材料在钠离子电池中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(5): 693–706.
WEI Qiulong, JIANG Zhouyang, TAN Shuangshuang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(5): 693–706.
 - [17] CHERNOVA N A, ROPPOLO M, DILLON A C, et al. Layered vanadium and molybdenum oxides: Batteries and electrochromics[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19(17): 2526–2552.
 - [18] WANG X, ZHENG S, WANG S, et al. Self-anchoring dendritic ternary vanadate compound on graphene nanoflake as high-performance conversion-type anode for lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 22: 179–88.
 - [19] MO J, ZHANG X, LIU J, et al. Progress on Li_3VO_4 as a promising anode material for Li-ion batteries[J]. *Chin J Chem* 2017, 35(12): 1789–1796.
 - [20] NI S, LIU J, CHAO D, et al. Vanadate-based materials for Li-ion batteries: The search for anodes for practical applications[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(14): 1803324.
 - [21] YUE Y, HAN P, DONG S, et al. Nanostructured transition metal nitride composites as energy storage material[J]. *Chin Sci Bull*, 2012, 57(32): 4111–4118.
 - [22] NAGUIB M, HALIM J, LU J, et al. New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(43): 15966–15969.
 - [23] 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 Hongbin, XU Jiaqiang. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(7): 1130–1134.
 - [24] ZHOU R, LI X, PANG H. VO_x/VS_x @graphene nanocomposites for electrochemical energy storage[J]. *Chem Eng J*, 2021, 404: 126310.
 - [25] LI H, LIU X, ZHAI T, et al. Li_3VO_4 : A promising insertion anode material for lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2013, 3(4): 428–432.
 - [26] LIANG Z, LIN Z, ZHAO Y, et al. New understanding of $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ as potential anode for Li-ion batteries: Preparation, structure characterization and lithium insertion mechanism[J]. *J Power Sources*, 2015, 274: 345–354.
 - [27] ARROYO-DE DOMPABLO M E, TARTAJ P, AMARILLA J M, et al. Computational investigation of Li insertion in Li_3VO_4 [J]. *Chem Mater*, 2016, 28(16): 5643–5651.
 - [28] SHEN L, CHEN S, MAIER J, et al. Carbon-coated Li_3VO_4 spheres as constituents of an advanced anode material for high-rate long-life lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(33): 1701571.
 - [29] QIN R, SHAO G, HOU J, et al. One-pot synthesis of Li_3VO_4 @C nanofibers by electrospinning with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. *Sci Bull*, 2017, 62(15): 1081–1088.
 - [30] QIN P, LV X, LI C, et al. Morphology inheritance synthesis of carbon-coated Li_3VO_4 rods as anode for lithium-ion battery[J]. *Sci Chin Mater*, 2019, 62(8): 1105–1114.
 - [31] XU J, LIANG P, ZHANG D, et al. A reverse-design-strategy for C@ Li_3VO_4 nanoflakes toward superb high-rate Li-ion storage[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(32): 17270–17280.
 - [32] SHI Y, WANG J-Z, CHOU S-L, et al. Hollow structured Li_3VO_4 wrapped with graphene nanosheets *in situ* prepared by a one-pot template-free method as an anode for lithium-ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(10): 4715–4720.
 - [33] LIU J, LU P-J, LIANG S, et al. Ultrathin Li_3VO_4 nanoribbon/graphene sandwich-like nanostructures with ultrahigh lithium ion storage properties[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 709–724.
 - [34] ZHANG M, DONG L, ZHANG C, et al. Heterogeneous nucleation of Li_3VO_4 regulated in dense graphene aerogel for lithium ion capacitors[J]. *J Power Sources*, 2020, 468: 228364.
 - [35] IWAMA E, KAWABATA N, NISHIO N, et al. Enhanced electrochemical performance of ultracentrifugation-derived nc- Li_3VO_4 /MWCNT composites for hybrid supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(5): 5398–5404.
 - [36] KANG T, NI S, CHEN Q, et al. Ag embedded Li_3VO_4 as superior anode for Li-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(3): A5295–A300.
 - [37] HUANG Y, YANG H, ZHANG Y, et al. A safe and fast-charging lithium-ion battery anode using MXene supported Li_3VO_4 [J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(18): 11250–11256.
 - [38] YANG S, ZHANG D, XU J, et al. Robust pseudocapacitive charge storage behavior in Li_3VO_4 induced by N doped MXene[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 388: 138567.
 - [39] ZHOU J, ZHAO B, SONG J, et al. Three-dimensional porous hierarchically architected Li_3VO_4 anode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Energ Mater*, 2019, 2(1): 354–362.
 - [40] LIANG Z, ZHAO Y, OUYANG L, et al. Synthesis of carbon-coated Li_3VO_4 and its high electrochemical performance as anode material for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2014, 252: 244–247.
 - [41] YANG Y, LI J, HE X, et al. A facile spray drying route for mesoporous $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ hollow spheres as an anode for long life lithium ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(19): 7165–7168.
 - [42] NI S, ZHANG J, MA J, et al. Superior electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{N-doped C}$ as an anode for Li-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(35): 17951–17955.
 - [43] YANG G, ZHANG B, FENG J, et al. Morphology controlled lithium storage in Li_3VO_4 anodes[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(2): 456–463.
 - [44] ZHANG C, LIU C, NAN X, et al. Hollow-cuboid $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater*

- Inter, 2015, 8(1): 680–688.
- [45] LI Q, WEI Q, SHENG J, et al. Mesoporous $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{C}$ submicron-ellipsoids supported on reduced graphene oxide as practical anode for high-power lithium-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2015, 2(12): 1500284.
- [46] ZHANG C, SONG H, LIU C, et al. Fast and reversible Li ion insertion in carbon-encapsulated Li_3VO_4 as anode for lithium-ion battery[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(23): 3497–3504.
- [47] DONG Y, ZHAO Y, DUAN H, et al. $\text{Li}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{VO}_4$: High rate capability and cyclability performances anode material for rechargeable Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2016, 319: 104–110.
- [48] TRAN HUU H, VU N H, HA H, et al. Sub-micro droplet reactors for green synthesis of Li_3VO_4 anode materials in lithium ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 3081.
- [49] DONG Y, DUAN H, PARK K S, et al. Mo^{6+} doping in Li_3VO_4 anode for Li-ion batteries: Significantly improve the reversible capacity and rate performance[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(33): 27688–27696.
- [50] MU C, LEI K, LI H, et al. Enhanced conductivity and structure stability of Ti^{4+} doped Li_3VO_4 as anodes for lithium-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(47): 26196–26201.
- [51] ZHAO L, DUAN H, ZHAO Y, et al. High capacity and stability of Nb-doped Li_3VO_4 as an anode material for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, 378: 618–627.
- [52] LIU X, LI G, ZHANG D, et al. Fe-doped Li_3VO_4 as an excellent anode material for lithium ion batteries: Optimizing rate capability and cycling stability[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 308: 185–194.
- [53] DOMPABLO M, AMADOR U, GALLARDO-AMORES J M, et al. Polymorphs of Li_3PO_4 and Li_2MSiO_4 (M=Mn, Co)[J]. *J Power Sources*, 2009, 189(1): 638–642.
- [54] TAO Y, YI D, LI J. Electrochemical formation of crystalline $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ solid solutions film[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(40): 2396–2398.
- [55] LIAO C, WEN Y, XIA Z, et al. Si-doping mediated phase control from β - to γ -form Li_3VO_4 toward smoothing Li insertion/extraction[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(9): 1701621.
- [56] LIANG G, YANG L, HAN Q, et al. Conductive $\text{Li}_{3.08}\text{Cr}_{0.02}\text{Si}_{0.09}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$ anode material: Novel “zero-strain” characteristic and superior electrochemical Li^+ storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(20): 1904267.
- [57] SHEN L, LV H, CHEN S, et al. Peapod-like $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{N}$ -doped carbon nanowires with pseudocapacitive properties as advanced materials for high-energy lithium-ion capacitors[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(27): 1700142.
- [58] ZHONG Y, XIA X, SHI F, et al. Transition metal carbides and nitrides in energy storage and conversion[J]. *Adv Sci*, 2016, 3(5): 1500286.
- [59] LU X, YU M, ZHAI T, et al. High energy density asymmetric quasi-solid-state supercapacitor based on porous vanadium nitride nanowire anode[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(6): 2628–2633.
- [60] SUN Z, ZHANG J, YIN L, et al. Conductive porous vanadium nitride/graphene composite as chemical anchor of polysulfides for lithium-sulfur batteries[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 14627.
- [61] ZHANG K, WANG H, HE X, et al. A hybrid material of vanadium nitride and nitrogen-doped graphene for lithium storage[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(32): 11916–11922.
- [62] LUCIO-PORTO R, BOUHTIYYA S, PIERSON J F, et al. VN thin films as electrode materials for electrochemical capacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 141: 203–211.
- [63] HANUMANTHA P J, DATTA M K, KADAKIA K S, et al. A simple low temperature synthesis of nanostructured vanadium nitride for supercapacitor applications[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(11): A2195–A206.
- [64] SUN Q, FU Z-W. Vanadium nitride as a novel thin film anode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2008, 54(2): 403–409.
- [65] XIAO X, PENG X, JIN H, et al. Freestanding mesoporous VN/CNT hybrid electrodes for flexible all-solid-state supercapacitors[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(36): 5091–5097.
- [66] BALAMURUGAN J, KARTHIKEYAN G, THANH T D, et al. Facile synthesis of vanadium nitride/nitrogen-doped graphene composite as stable high performance anode materials for supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2016, 308: 149–157.
- [67] PENG X, LI W, WANG L, et al. Lithiation kinetics in high-performance porous vanadium nitride nanosheet anode[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 214: 201–207.
- [68] YANG W, ZHU Y, JIA Z, et al. Interwoven nanowire based on-chip asymmetric microsupercapacitor with high integrability, areal energy, and power density[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(42): 2001873.
- [69] WANG R, LANG J, ZHANG P, et al. Fast and large lithium storage in 3D porous VN nanowires-graphene composite as a superior anode toward high-performance hybrid supercapacitors[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(15): 2270–2278.
- [70] YUE Y, LIANG H. Micro- and nano-structured vanadium pentoxide (V_2O_5) for electrodes of lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(17): 1602545.
- [71] LIU H, ZHU Z, YAN Q, et al. A disordered rock salt anode for fast-charging lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2020, 585(7823): 63–67.