

# 3D花状VO<sub>2</sub>(B)正极材料的制备与电化学性能研究<sup>①</sup>

孔孟<sup>1</sup>, 郭攀<sup>2</sup>, 陈阳阳<sup>3</sup>

(1.河南物流职业学院 智能制造与交通学院,河南 郑州 450000; 2.郑州大学 力学与安全工程学院,河南 郑州 450000; 3.许昌电气职业学院 机电工程系,河南 许昌 461000)

**摘要:**以五氧化二钒和柠檬酸为原料,采用水热反应法制备了具有大比表面积和优异结构稳定性的3D花状VO<sub>2</sub>(B)电极材料。采用X射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等对VO<sub>2</sub>(B)晶体结构和形貌进行了表征,通过恒流充放电、循环伏安法等对VO<sub>2</sub>(B)电极材料的电化学性能进行了测试。结果表明:电流密度0.1 A/g下,3D花状VO<sub>2</sub>(B)电极材料的首次放电比容量达227 mAh/g;1 A/g高电流密度下,初始放电比容量仍达151 mAh/g,300次充放电循环后的容量保持率为79.6%,该电极材料表现出良好的倍率性能。

**关键词:**锂离子电池; 二氧化钒; 正极材料; 循环性能; 3D花状结构; 钒电极材料

中图分类号: TM912

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.008

文章编号: 0253-6099(2024)04-0042-05

## Preparation and Electrochemical Properties of 3D Flower-Like VO<sub>2</sub>(B) Cathode Material

KONG Meng<sup>1</sup>, GUO Pan<sup>2</sup>, CHEN Yangyang<sup>3</sup>

(1.School of Intelligent Manufacturing and Transportation, Henan Logistics Vocational College, Zhengzhou 450000, Henan, China; 2.School of Mechanics and Safety Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, Henan, China; 3.Department of Electromechanical Engineering, Xuchang Electrical Vocational College, Xuchang 461000, Henan, China)

**Abstract:** With vanadium pentoxide and citric acid as raw materials, a kind of 3D flower-like VO<sub>2</sub>(B) electrode material with large specific surface area and excellent structural stability was prepared by adopting hydrothermal synthesis. The crystal structure and morphology of the VO<sub>2</sub>(B) electrode material were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, and transmission electron microscope, and the electrochemical properties of VO<sub>2</sub>(B) electrode material were measured by constant current charge and discharge, as well as cyclic voltammetry. The results show that the first specific discharge capacity of 3D flower-like VO<sub>2</sub>(B) electrode material is 227 mAh/g at a current density of 0.1 A/g. It delivers the first specific discharge capacity of 151 mAh/g at a high current density of 1 A/g, and retains 79.6% of this capacity after 300 charge-discharge cycles, exhibiting a good rate performance.

**Key words:** lithium-ion battery; vanadium dioxide; cathode material; cycling performance; 3D flower-like structure; vanadium electrode material

锂离子电池(LIBs)因具有无污染、无记忆效应、循环寿命长和安全性较好等优点,在众多储能材料中脱颖而出<sup>[1-2]</sup>。LIBs性能的好坏与正极材料密切相关。传统正极材料如LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCoO<sub>2</sub>和LiFePO<sub>4</sub>等理论比容量较低,导致LIBs能量密度不高,在很大程度上限制了LIBs的进一步发展与应用。因此,开发新一代高性能LIBs正极材料至关重要。

钒氧化物因具有较低开发成本、较高理论比容量和能量密度,成为极具潜力的LIBs正极材料<sup>[3-5]</sup>。钒元素拥有+2、+3、+4价和+5价等多种价态,可以形成多种钒氧化物,如VO<sub>2</sub>、V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等<sup>[6]</sup>。在各种钒氧化物中,VO<sub>2</sub>(B)因其较高的理论容量(323 mAh/g)、良好离子脱嵌能力、稳定的晶体结构和独特的双层结构而被广泛关注<sup>[7-8]</sup>。VO<sub>2</sub>(B)属于单斜晶系( $a = 1.230$  nm,

① 收稿日期: 2024-02-26

作者简介: 孔孟(1986—),女,河南新乡人,讲师,主要从事汽车制造与试验技术和新能源汽车技术研究。E-mail:87256341@qq.com

$b = 0.369 \text{ nm}$ ,  $c = 0.640 \text{ nm}$ ,  $\beta = 106.1^\circ$ , 空间群 C2/m No.12), 其钒原子位于中心, 氧原子位于顶点位置, 每个钒原子分别与 6 个氧原子通过 V—O 键形成 [VO<sub>6</sub>] 八面体, 层与层之间则通过氧原子相互连接形成孔洞结构, 这就使得锂离子可以在其中来回脱嵌<sup>[9-10]</sup>。然而, 随着锂离子嵌入量的增多, 部分 V<sup>4+</sup> 会发生歧化反应而使得层状结构和锂离子扩散通道发生不可逆的破坏, 导致 VO<sub>2</sub> 的循环性和电导率大幅度降低<sup>[11]</sup>, 阻碍了其实际应用。因此, 如何提高 VO<sub>2</sub>(B) 结构稳定性和长循环寿命是目前亟待解决的问题。

近年来, 研究者们发现构建由低维纳米结构自组装而成的三维微-纳结构是一种提高电极材料结构稳定性和长循环寿命非常有效的方法之一。因此, 本文采用简易水热法合成了由纳米片组装的 3D 花状结构的 VO<sub>2</sub>(B) 正极材料, 研究了水热反应时间和还原剂柠檬酸用量对样品物相、形貌以及电化学性能的影响, 并测定了 3D 花状 VO<sub>2</sub>(B) 正极材料的电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 3D 花状 VO<sub>2</sub>(B) 正极材料的制备

将 0.54 g 五氧化二钒 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司) 和 1.16 g 柠檬酸 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, 分析纯, 西陇科学股份有限公司) 添加到 60 mL 去离子水中, 并在油浴锅 (DF-101S, 河南予华仪器有限公司) 中在 80 °C 下持续搅拌 1 h, 使五氧化二钒和柠檬溶于去离子水中, 获得蓝黑色透明溶液。待上述溶液冷却至室温后, 将所得溶液移至 80 mL 聚四氟乙烯内衬高压反应釜中, 并放入烘箱 (JHG-9023A, 上海精宏实验设备有限公司) 中于 180 °C 反应 12 h, 利用柠檬酸的还原性将五价钒还原成四价钒。水热反应结束后并冷却至室温后, 将获得的黑色沉淀物分别用酒精和去离子水进行 3 次离心操作, 随后将离心产物置于冷冻干燥机 (FD-1B-50, 北京博医康实验仪器有限公司) 中冷冻干燥 24 h, 获得 3D 花状 VO<sub>2</sub>(B) 电极材料。

### 1.2 材料表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical, 荷兰) 表征产物物相和晶体结构。使用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800, 日本) 观察样品的微观形态。通过高分辨率透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM 2010, 日本) 获得样品的晶格参数。通过 LabRAM HR Evolution 拉曼显微光谱仪 (HORIBA, 法国) 测量样品的拉曼光谱。使用 X 射线光电子能谱仪 (ESCAL AB 250Xi, 美国) 分析样品中元素价态。

### 1.3 电化学表征

将正极材料、乙炔黑 (分析纯, 天津亿博瑞化工有限公司) 以及聚偏氟乙烯 (分析纯, 太原力源锂电科技中心有限公司) 按质量比 7 : 2 : 1 依次称取, 并以 N-甲基-2-吡咯烷酮 (分析纯, 西陇化工股份有限公司) 为溶剂, 在玛瑙研钵中研磨约 50 min, 使其充分混匀。将所得浆料均匀涂覆在铝箔上, 于 80 °C 真空干燥 12 h。干燥后, 使用切片机将其切成半径 14 mm 的圆片, 作为 LIBs 的正极。之后, 在高纯氩气的手套箱中进行扣式电池 (2025 型) 组装, 以 1 mol/L 的 LiPF<sub>6</sub> (碳酸乙烯 (EC)/碳酸二甲酯 (DMC) = 3 : 7, 质量比) 为电解液、商用锂金属箔作为负极、Celgard 2300 作为隔膜。此外, 组装的电池通过新威尔电池测试系统进行循环测试, 在电化学工作站 (CHI 860D, 上海辰华仪器有限公司) 上进行循环伏安 (CV) 曲线和电化学阻抗谱 (EIS) 测试。

## 2 实验结果与讨论

控制 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 质量比为 1 : 2.15, 不同水热反应时间下样品的 XRD 图如图 1 所示。水热反应时间 4 h 时, 与标准卡片 (JCPDS-27-1318) 对比可知, 此时样品主要为 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 晶相。这是因为水热时间较短, 反应不充分, 只有少量 V<sup>4+</sup> 存在。水热反应时间 8 h 时, 在  $2\theta = 28.9^\circ$  处出现了属于 VO<sub>2</sub>(B) 的特征峰, 说明随着反应的进行, V<sup>4+</sup> 数量进一步增多, 但此时样品的主体晶相还是 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>。水热反应时间增加到 12 h 时, 在  $2\theta = 14.3^\circ$  和  $2\theta = 28.9^\circ$  处均出现了较为明显的 VO<sub>2</sub>(B) 特征峰, 且衍射峰越来越尖锐, 强度也在增大, 与标准卡片 (PDF#31-1438) 对比可知, 此时样品物相主要为 VO<sub>2</sub>(B)。水热反应时间 24 h 时, 样品各衍射峰强度都下降, 且位于  $2\theta = 28.9^\circ$  处的特征峰消失不见, 这是因为随着反应时间延长, 体系中产生了一些副反应, 从而导致样品结晶度下降。由以上物相分析结果可知, 水热反应时间 12 h 合成了结晶性较好的 VO<sub>2</sub>(B)。

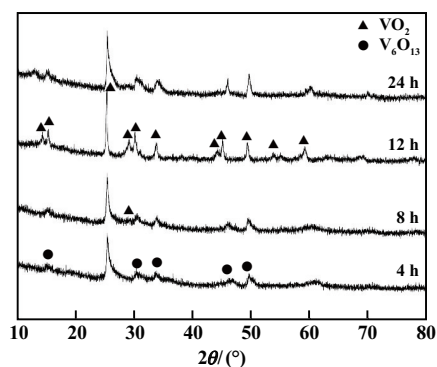
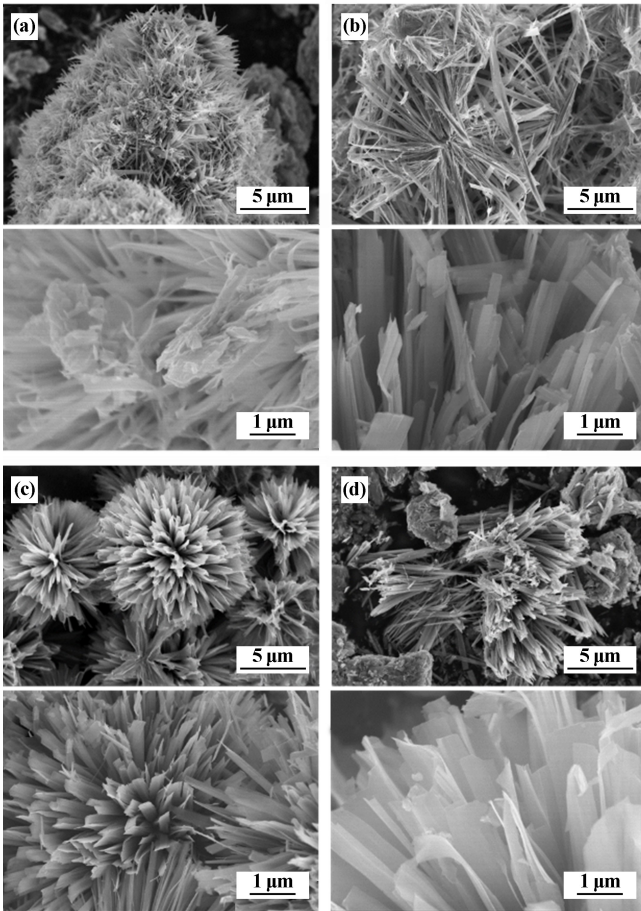


图 1 不同水热反应时间下样品的 XRD 图谱

图2为不同水热反应时间下样品的微观形貌。水热反应4 h,样品形貌由无序排列的纳米片组成,纳米片之间团聚较严重,堆积紧密,不利于锂离子的脱嵌和电解液的浸润。水热反应时间增加到8 h,样品形貌发生了较大变化,主要由直径约4  $\mu\text{m}$  未长开的花组成,且形貌不一,尺寸不均匀,团聚依旧严重。水热反应12 h,样品形貌呈纳米片自组装的3D微花结构,直径3~5  $\mu\text{m}$ ,尺寸均匀,分散性好。这种3D花状结构的电极材料不仅有利于电极材料与电解液充分接触,而且还可以缓解锂离子在脱嵌过程中产生的应变,进而提高其循环稳定性<sup>[12]</sup>。水热反应24 h时,可以看出3D微花结构坍塌,呈杂乱无章、堆积严重的现象,这不利于电解液的浸润,影响电极材料的电化学性能。因此,选择水热反应时间12 h,此时获得3D花状结构的样品。



(a) 4 h; (b) 8 h; (c) 12 h; (d) 24 h

图2 不同水热反应时间下样品的微观形貌

水热反应时间12 h,五氧化二钒与柠檬酸质量比( $w(\text{V}_2\text{O}_5)/w(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ )=1:1.07、1:1.59、1:2.15、1:2.67)对样品物相和形貌的影响见图3。

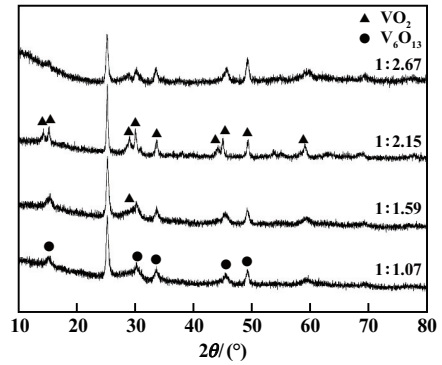
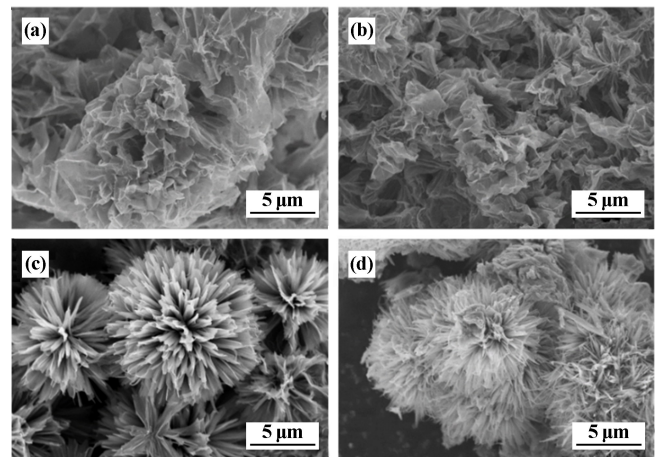


图3 不同五氧化二钒与柠檬酸质量比下样品的XRD图

当柠檬酸含量较少时( $w(\text{V}_2\text{O}_5)/w(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ )=1:1.07),在 $2\theta=15.1^\circ$ 和 $2\theta=30.2^\circ$ 出现了 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 特征衍射峰。此时体系内的还原度较低,存在大量 $\text{V}^{5+}$ ,与 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 标准卡片(JCPDS-27-1318)相比,可以确定样品主要为 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 晶相。随着柠檬酸加入量增加( $w(\text{V}_2\text{O}_5)/w(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ )=1:1.59),开始出现 $\text{VO}_2(\text{B})$ 特征衍射峰,表明体系内 $\text{V}^{4+}$ 逐渐增多,体系中还还原度也进一步提高。当 $w(\text{V}_2\text{O}_5)/w(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ =1:2.15时,在 $2\theta=14.3^\circ$ 和 $2\theta=28.9^\circ$ 处出现了非常明显的 $\text{VO}_2(\text{B})$ 特征衍射峰,与标准卡片(PDF#31-1438)对比可知,此时样品为具有单一晶相的 $\text{VO}_2(\text{B})$ 。柠檬酸含量继续增加( $w(\text{V}_2\text{O}_5)/w(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ )=1:2.67),样品晶相不再发生变化,但其结晶性变差。因此,选择 $w(\text{V}_2\text{O}_5)/w(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ =1:2.15,此时样品结晶度和纯度较高。

水热反应时间12 h,不同五氧化二钒与柠檬酸质量比下合成样品的微观形貌见图4。



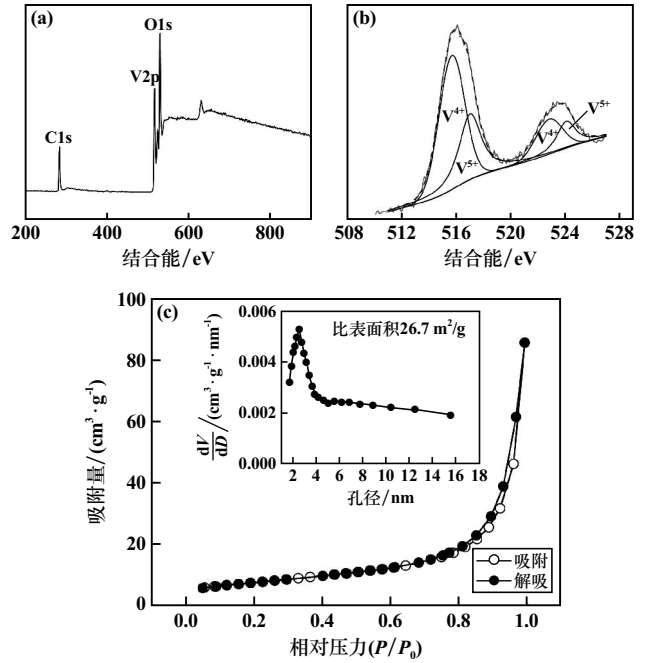
(a) 1:1.07; (b) 1:1.59; (c) 1:2.15; (d) 1:2.67

图4 不同五氧化二钒与柠檬酸质量比下样品的微观形貌

当五氧化二钒与柠檬酸质量比为1:1.07和1:1.59

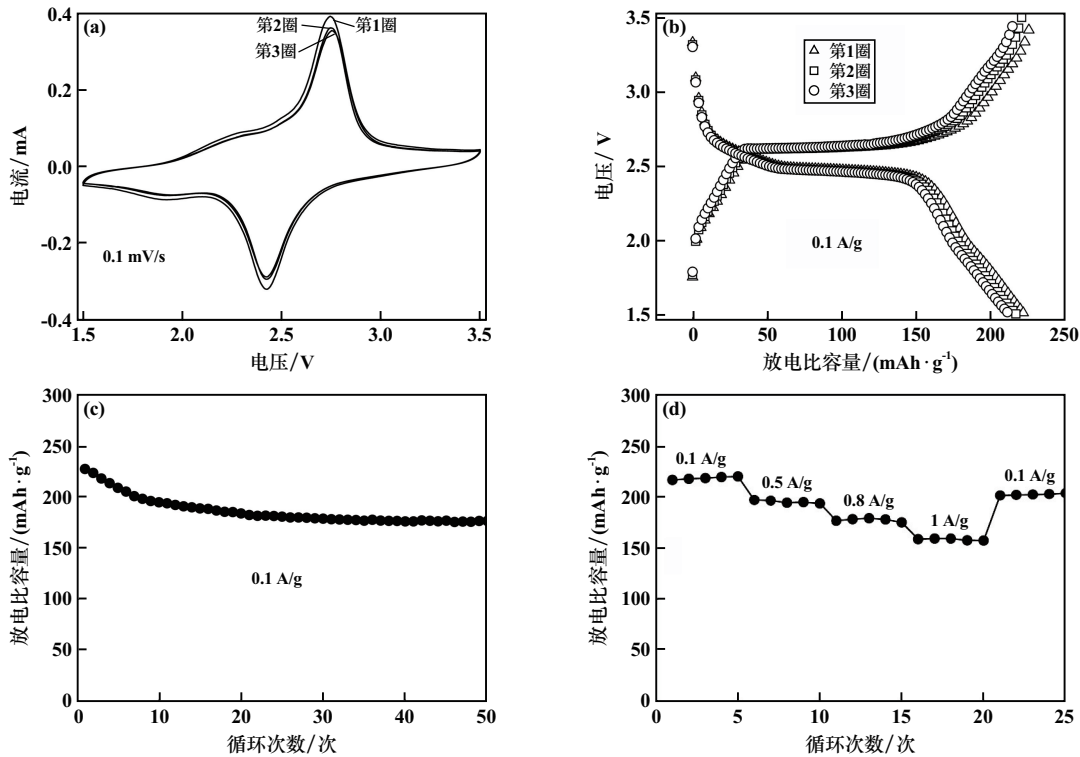
时,样品主要由无定型的微米片组成,且形状不均匀,排列无序,堆叠较严重,整体呈现黏结在一起的状态。五氧化二钒与柠檬酸质量比1:2.15时,样品由纳米片自组装的微花组成,且形状规则,分布均匀,尺寸均一。五氧化二钒与柠檬酸质量比增加到1:2.67时,样品形貌也为纳米片组成的微花,但团聚较严重,存在粘连现象,紧密的堆积不利于活性材料与电解液接触,导致锂离子嵌入量变得更少<sup>[13]</sup>。因此,选择五氧化二钒与柠檬酸质量比1:2.15,此时可以获得由纳米片自组装的微花VO<sub>2</sub>(B)。

水热反应时间12 h、五氧化二钒与柠檬酸质量比1:2.15条件下获得的3D花状VO<sub>2</sub>(B)的XPS图谱和比表面积见图5。从图5(a)可知,样品中主要包含C、V和O三种元素,其中C元素可能与还原剂碳化有关<sup>[12]</sup>。从图5(b)可以看出,V<sup>4+</sup>2p<sub>1/2</sub>和V<sup>4+</sup>2p<sub>3/2</sub>的结合能分别为523.1 eV和515.6 eV。由图5(c)可知,3D花状VO<sub>2</sub>(B)为介孔材料,比表面积达26.7 m<sup>2</sup>/g,高于前人报道的VO<sub>2</sub>(B)的比表面积<sup>[14]</sup>,这种结构可以有效提高材料与电解液的接触,有利于离子的脱嵌,从而获得更好的电化学性能。



(a) XPS全谱图; (b) XPS窄谱图; (c) 比表面积  
图5 3D花状VO<sub>2</sub>(B)的XPS图谱和比表面积

3D花状VO<sub>2</sub>(B)电极材料的电化学性能见图6。



(a) CV曲线; (b) 充放电曲线; (c) 0.1 A/g 电流密度下的循环曲线; (d) 倍率性能  
图6 3D花状VO<sub>2</sub>(B)电极材料的电化学性能

CV测试(图6(a))电压窗口为1.5~3.5 V,扫描速率设置为0.1 mV/s。从图中可以看到一对明显的

氧化峰和还原峰,且氧化峰与还原峰之间的电位差较小,说明电池极化程度小。前3圈的曲线形状几乎没

有发生变化,说明该3D花状VO<sub>2</sub>(B)电极材料具有优异的循环稳定性。

从图6(b)可以看出,该电极材料有一个明显的充放电平台,且前3圈的曲线形状几乎一致,进一步说明花状VO<sub>2</sub>(B)电极具有出色的循环稳定性。

由图6(c)可见,0.1 A/g下3D花状VO<sub>2</sub>(B)电极的首次放电比容量高达227 mAh/g,经过50次充放电循环后,剩余容量达176 mAh/g,容量保持率为77.7%。较高的初始容量以及较好的循环性能得益于该电极材料独特的3D花状结构,该结构具有较高的比表面积,可提供更多的活性位点,从而拥有较高的容量;而稳定的3D结构能够缓冲锂离子在脱嵌过程中所带来的应力应变<sup>[15-16]</sup>。

由图6(d)可见,电流密度分别为0.1 A/g、0.5 A/g、0.8 A/g和1 A/g时,3D花状VO<sub>2</sub>(B)电极初始放电比容量分别为216.6 mAh/g、197.0 mAh/g、176.7 mAh/g和158.9 mAh/g。电流密度回到0.1 A/g时,放电比容量为201.4 mAh/g,为初始容量的92.98%,表明该电极材料具有良好的倍率性能。

3D花状VO<sub>2</sub>(B)电极材料的高倍率循环性能如图7所示。1 A/g电流密度下,3D花状VO<sub>2</sub>(B)电极首次放电比容量高达151 mAh/g,300次充放电后,其比容量仍高达120.2 mAh/g,保持率为79.6%。

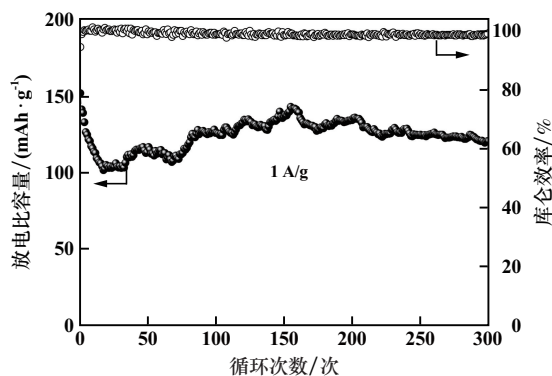


图7 3D花状VO<sub>2</sub>(B)电极在1 A/g电流密度下的循环曲线

3D花状VO<sub>2</sub>(B)与其他正极材料的电化学性能对比见表1。与前人研究结果<sup>[9,17-19]</sup>相比,3D花状VO<sub>2</sub>(B)电极材料展现出了优异的电化学性能。

表1 3D花状VO<sub>2</sub>(B)与其他正极材料的电化学性能比较

正极材料	小电流容量保持率 (循环次数,初始比容量)	大电流容量保持率 (循环次数,初始比容量)
VO <sub>2</sub> (B)纳米片 <sup>[9]</sup>	0.3 A/g, 75% (45, 172 mAh/g)	—
VO <sub>2</sub> (B)/C纳米带 <sup>[17]</sup>	0.05 A/g, 69.8% (100, 219 mAh/g)	1 A/g, — (—, 138 mAh/g)

续表

正极材料	小电流容量保持率 (循环次数,初始比容量)	大电流容量保持率 (循环次数,初始比容量)
Al掺杂VO <sub>2</sub> (B) <sup>[18]</sup>	0.05 A/g, 57% (100, 172 mAh/g)	1 A/g, — (—, 61 mAh/g)
螺旋状VO <sub>2</sub> (B)微球 <sup>[19]</sup>	0.1 A/g, 70% (50, 220 mAh/g)	0.3 A/g, 72% (350, ~160 mAh/g)
本文制备的 VO <sub>2</sub> (B)电极材料	0.1 A/g, 77.7% (50, 227 mAh/g)	1 A/g, 75% (300, 151 mAh/g)

### 3 结 论

1) 以五氧化二钒和柠檬酸为反应原料,在水热反应时间12 h、原料质量比1:2.15时,可控合成了具有较大比表面积和优异结构稳定性的纳米片自组装3D花状VO<sub>2</sub>(B)。

2) 3D花状VO<sub>2</sub>(B)作为锂离子电池正极材料时,0.1 A/g电流密度下,首次放电比容量高达227 mAh/g;电流密度增加至1 A/g时,首次放电比容量仍高达151 mAh/g,经过300次循环后,容量保持率为79.6%。

3) 3D花状VO<sub>2</sub>(B)电极材料在0.1 A/g、0.5 A/g、0.8 A/g和1 A/g电流密度下,放电比容量分别为216.6 mAh/g、197.0 mAh/g、176.7 mAh/g和158.9 mAh/g;电流密度回到0.1 A/g时,放电比容量为201.4 mAh/g,为初始容量的92.98%,表明该电极材料具有良好的倍率性能。

### 参考文献:

- [1] 马秋臣,刘军. MnO@C用于锂离子电池正极材料的研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(1): 110-113.
- [2] 黄云辉. 锂离子电池:20世纪最重要的发明之一[J]. 科学通报, 2019, 64(36): 3811-3816.
- [3] LIU P C, ZHU K J, GAO Y F, et al. Recent progress in the applications of vanadium-based oxides on energy storage: from low-dimensional nanomaterials synthesis to 3d micro/nano-structures and free-standing electrodes fabrication[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(23): 1700547.
- [4] LIU P C, ZHU K J, XU Y, et al. Hierarchical porous intercalation-Type V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as high-performance anode materials for li-ion batteries[J]. Chemistry-a European Journal, 2017, 23(31): 7538-7544.
- [5] NIU C J, MENG J S, HAN C H, et al. VO<sub>2</sub> Nanowires assembled into hollow microspheres for high-rate and long-life lithium batteries[J]. Nano Letters, 2014, 14(5): 2873-2878.
- [6] 安琴友. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电化学性能优化及新型钒酸盐正极材料探索[D]. 武汉:武汉理工大学, 2014.
- [7] GU L Q, WANG J, DING J W, et al. W-doped VO<sub>2</sub>(B) nanosheets-built 3D networks for fast lithium storage at high temperatures[J]. Electrochimica Acta, 2019, 295: 393-400.
- [8] ZIYAUDDIN K, PREM S, SAJJID A A, et al. VO<sub>2</sub> nanostructures for batteries and supercapacitors: a review[J]. Small, 2021, 17(4): 2006651.

(下转第53页)

- [32] LIU P, ZHU K, XU Y, et al. Hierarchical porous intercalation-type  $V_2O_3$  as high-performance anode materials for Li-ion batteries[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017,23(31):7538-7544.
- [33] 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]. *Science China Materials*, 2017,60(8):717-727.
- [34] LOW W H, KHIEW P S, LIM S S, et al. Facile solvothermal designing of graphene/ $Ni_3V_2O_8$  nanocomposite as electrode for high performance symmetric supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018,768:995-1005.
- [35] 谢飞,胡彦杰,李云峰,等.  $Li_3VO_4$ /RGO 纳米复合负极材料的制备及其电化学性能[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2018,44(1):55-61.
- [36] CAO J, ZHANG D, SUM P, et al. Low temperature and atmospheric pressure fabrication of  $Li_3VO_4$ /rGO hybrid as high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2021,27:1041-1048.
- [37] 袁正勇,冯传启. 钒酸锰负极材料的制备及其性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2021,39(6):912-915.
- [38] ZHAO D, MENG T, QIN J, et al. Rational construction of multivoids-assembled hybrid nanospheres based on  $VPO_4$  encapsulated in porous carbon with superior lithium storage performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017,9(2):1437-1445.
- [39] FEDOTOV S S, SAMARIN A S, NIKITINA V A, et al.  $\alpha$ - $VPO_4$ : a novel many monovalent ion intercalation anode material for metal-ion batteries[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019,11(13):12431-12440.
- [40] ZHENG J, HAN Y, ZHANG B, et al. Electrochemical properties of  $VPO_4$ /C nanosheets and microspheres as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014,6(9):6223-6226.
- [41] HU L, ZHENG S, CHEN Z, et al. 3D graphene modified sphere-like  $VPO_4$ /C as a high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018,284:609-617.
- [42] HU L, ZHENG S, CHENG S, et al. Micro/nano-structured Ag coated  $VPO_4$ /C as a high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2019,246:40-44.
- [43] TANG L, XIAO B, AN C, et al.  $VPO_4@C$ /graphene microsphere as a potential anode material for lithium-ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2018,44(12):14432-14438.
- [44] GUO D, YANG M, LI Y, et al. Hydrogel-derived  $VPO_4$ /porous carbon framework for enhanced lithium and sodium storage[J]. *Nanoscale*, 2020,12(6):3812-3819.
- [45] ZHANG B, HAN Y, ZHENG J, et al.  $VOPO_4$  nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2014,50(76):11132-11134.
- [46] 潘志国,高标,甘乾,等. 多孔 VN 纳米带锂离子电池负极材料研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015,44(9):2318-2321.
- [47] PENG T, GUO Y, ZHANG Y, et al. Uniform cobalt nanoparticles-decorated biscuit-like VN nanosheets by in situ segregation for Li-ion batteries and oxygen evolution reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2021,536:147982.
- [48] YANG G, ZHANG B, FENG J, et al. High-crystallinity urchin-like  $VS_4$  anode for high-performance lithium-ion storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018,10(17):14727-14734.

引用本文: 堵伟桐,黄茜,陈卓,等. 钒基锂离子电池负极材料的研究进展与展望[J]. *矿冶工程*, 2024,44(4):47-53.

(上接第46页)

- [9] WANG Q, PAN J, LI M, et al.  $VO_2(B)$  nanosheets as a cathode material for Li-ion battery[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015,31(6):630-633.
- [10] POMERANTSEVA E, GERASOPOULOS K, CHEN X Y, et al. Electrochemical performance of the nanostructured biotemplated  $V_2O_5$  cathode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012,206:282-287.
- [11] PAN A Q, BIN H, LE W, et al. Template-free synthesis of  $VO_2$  hollow microspheres with various interiors and their conversion into  $V_2O_5$  for lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013,52(8):2226-2230.
- [12] ZHONG S L, ZOU Z G, LV S J, et al.  $V_6O_{13}$  nanosheets self-assembled into 3D hollow microflowers for long-life and high-rate Li-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022,903:163845.
- [13] WU X Y, ZOU Z G, YANG Q, et al. Magnetic stirring assisted hydrothermal synthesis of fibrous- $V_6O_{13}$  cathode material for lithium-ion battery[J]. *Materials Letters*, 2019,235:176-179.
- [14] HU J, CHEN H, XIANG K X, et al. Preparation for  $V_6O_{13}@$  hollow carbon microspheres and their remarkable electrochemical performance for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021,856:157085.
- [15] MAI L Q, WEI Q L, AN Q Y, et al. Nanoscroll buffered hybrid nanostructural  $VO_2(B)$  cathodes for high-rate and long-life lithium storage[J]. *Advanced Materials*, 2013,25(21):2969-2973.
- [16] ZHONG S L, ZOU Z G, LE S W, et al.  $VO_2$  nanosheets assembled into flower-like microspheres for Li-ion batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022,5(12):18023-18034.
- [17] ZHAO Q Q, JIAO L F, PENG W X, et al. Facile synthesis of  $VO_2(B)$ /carbon nanobelts with high capacity and good cyclability[J]. *Journal of Power Sources*, 2012,199:350-354.
- [18] NIU C. Al-doped  $VO_2(B)$  nanobelts as cathode material with enhanced electrochemical properties for lithium-ion batteries[J]. *Functional Materials Letters*, 2018,11(4):1850068.
- [19] PARK S K, NAKHANIVEJ P, SHIN K H, et al. Thread like structured  $VO_2$  microspheres for improved lithium-ion storage kinetics and stability[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020,842:155721.

引用本文: 孔孟,郭攀,陈阳阳. 3D花状  $VO_2(B)$  正极材料的制备与电化学性能研究[J]. *矿冶工程*, 2024,44(4):42-46.