

钒基锂离子电池负极材料的研究进展与展望^①

堵伟桐, 黄茜, 陈卓, 李晖

(江苏科技大学 冶金工程学院, 江苏 张家港 215600)

摘要: 综述了近年来钒基化合物(包括钒氧化物、钒酸盐、钒磷酸盐和无氧钒基化合物)在锂离子电池负极材料领域的研究进展, 讨论并分析了相关负极材料的改性方法、材料结构与电化学性能的关系, 提出了钒基锂离子电池负极材料未来研究重点。

关键词: 钒基化合物; 负极材料; 电化学性能; 锂离子电池

中图分类号: TM912

文献标识码: B

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.009

文章编号: 0253-6099(2024)04-0047-07

Research Progress and Prospects of Vanadium-Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries

DU Weitong, HUANG Xi, CHEN Zhuo, LI Hui

(School of Metallurgical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China)

Abstract: An overview of progress in the research on anode materials of lithium-ion batteries based on vanadium-based compounds (including vanadium oxide, vanadate, vanadate phosphate and oxide-free vanadium-based compounds) is presented. Furthermore, based on the analysis of relationship among modification method and structure of material and electrochemical performance, it is proposed that vanadium-based anode materials for lithium-ion batteries shall become the trend in the future research.

Key words: vanadium-based compound; anode material; electrochemical performance; lithium-ion battery

锂离子电池(LIBs)是具有良好应用前景的储能装置,为可再生能源储能的发展作出了突出贡献,在便携式电子产品、储能电站和电动汽车等领域得到了广泛应用^[1-4]。负极材料是锂离子电池不可或缺的一部分^[5],以石墨为负极的传统锂离子电池能量密度较低,已不能满足市场对高能量密度电池的要求^[6-10]。

钒基化合物由于其不同的原子构型和多种钒价态而具有丰富的结构,提供了优越的储锂能力,被研究者们认为可以替代石墨从而实现高能量密度和高功率密度材料的开发^[11]。钒元素约占地壳成分的0.02%,自然界储量丰富,有利于钒基电极材料的研发和应用^[12]。钒价态丰富,可以与多种阴、阳离子复合形成各种钒基化合物,如钒氧化物、钒碳化物、钒氮化物、钒硫化物、钒磷酸盐和金属钒酸盐等。其中,钒氧化物、钒磷酸盐和金属钒酸盐作为电化学储能材料在过去的

几十年里受到了广泛关注,而近年来逐渐开展了关于钒氮化物和硫化物的研究^[13]。

1 钒氧化物电极材料

钒氧化物主要包括斜方晶系的 V_2O_5 、双层结构的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 、 VO_2 、 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 、 V_6O_{13} 和 V_2O_3 。有关钒氧化物在锂离子电池中的应用研究已有40余年^[13]。目前,碳包覆^[14-15]、纳米结构设计(纳米多孔结构)^[16-18]、导电元素掺杂^[19-20]是提高钒氧化物电极材料电化学性能的常用方法。

1.1 V_2O_5

V_2O_5 具有理论容量高、体积膨胀小等特征,该物质拥有独特的晶体和电子结构,其中多孔性纳米结构的设计可以为 Li^+ 嵌脱时引起的体积变化提供缓冲空间。

文献[21]采用聚乙烯醇辅助软模板溶剂热法成

① 收稿日期: 2024-06-02

基金项目: 江苏省自然科学基金青年项目(BK20210888); 张家港市产学研前瞻性项目(ZKYY2319); 江苏省研究生实践创新计划(SJCX24_2619)

作者简介: 堵伟桐(1990—), 男, 河北任丘人, 博士, 讲师, 硕士研究生导师, 主要研究方向为钒渣提钒及钒资源综合利用。E-mail: weitong.du@just.edu.cn

通信作者: 李晖(1990—), 男, 江苏盱眙人, 博士, 讲师, 硕士研究生导师, 主要研究方向为锂离子电池电极材料。E-mail: lihui919@just.edu.cn

功制备了多孔性 V_2O_5 , 在电流密度 200 mA/g 下循环 500 次的放电比容量为 762.1 mAh/g。随着热处理过程的进行, 纳米棒逐渐形成并生长, 相互连接的 V_2O_5 纳米棒构成多孔外壳, 提供更多活性位点, 缩短了扩散距离, 有利于提高电极的倍率性能。材料内部中空的结构可有效缓解充放电过程中的体积膨胀, 使电极具有较好的倍率性能和循环稳定性。

文献[22]采用两步溶胶-凝胶法合成了锌掺杂 V_2O_5 负极材料。锌的引入产生了更多的氧空位, 氧空位的存在有利于形成更开放的结构, 有利于锂离子的移动。在 V_2O_5 中掺入锌改善了锂离子在掺杂电极中的扩散动力学, 电化学动力学研究结果证实了 $Zn-V_2O_5$ 复合材料具有较高的锂离子扩散系数, 这些因素共同提高了负极材料的倍率性能和容量。 $Zn-V_2O_5$ 复合材料在 2C 下循环充放电 1 000 次, 仍保持较高的容量, 表现出良好的循环稳定性。与 V_2O_5 样品相比, $Zn-V_2O_5$ 复合材料提供了优异的倍率性能和更高的容量, 锌掺杂为发展高功率储能电极开辟了新的可能。

1.2 VO_2

VO_2 具有独特的结构、电子和光电性质^[23-24], 其晶型包括 $VO_2(M)$ 、 $VO_2(R)$ 、 $VO_2(T)$ 和少数亚稳相, 如 $VO_2(A)$ 、 $VO_2(B)$ 和 $VO_2(C)$ 等^[25]。

文献[26]通过微波辅助溶剂热法一步合成了 VO_2/rGO (石墨烯) 纳米复合材料。 $VO_2(B)$ 纳米棒在合成过程中发生团聚, 形成微米级的二次粒子, 片状石墨烯均匀包裹 $VO_2(B)$ 纳米棒。当 VO_2/rGO 纳米复合材料作为锂离子电池负极时, 在 200 mA/g 和 400 mA/g 的较高电流密度下, 可逆容量分别为 370 mAh/g 和 300 mAh/g; 即使电流密度升高至 1 000 mA/g, 其可逆容量仍大于 200 mAh/g, 倍率性能较好。

文献[27]通过溶剂热法一步合成了 $VO_2/CNTs$ (碳纳米管) 复合微球, 如图 1 所示。 $VO_2/CNTs$ 球具有纳米片和镶嵌的碳纳米管组成的纳米-微米结构, 碳纳米管均匀地镶嵌在整个微球中, 该结构可增强电解质与 $VO_2/CNTs$ 微球的接触, 还可提高电极的电导率。

在电流密度 50 mA/g 下, $VO_2/CNTs$ 的初始放电比容量为 972.2 mAh/g, 初始充电比容量为 648.1 mAh/g, 可逆比容量为 537.6 mAh/g; 电流密度 100、200、400、600、800、1 000、2 000 mA/g 下, $VO_2/CNTs$ 的放电比容量分别为 493.0、451.1、409.6、360.1、332.0、317.9、301.0 mAh/g。由于 VO_2 球和内嵌 $CNTs$ 的协同效应, $VO_2/CNTs$ 的独特结构利于离子和电子的转移, 提高了 VO_2 的倍率性能。此外, 碳纳米管的加入为电解质和 VO_2 微球间的接触提供了通道, 从而缓解了连续充放电循环过程中的体积变化, 有利于提高电极材料的循环稳定性。

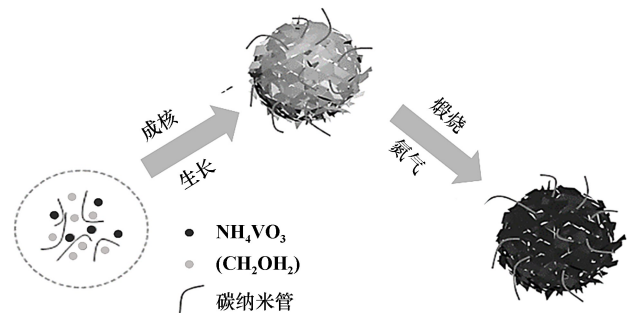


图 1 $VO_2/CNTs$ 球的合成过程示意图^[27]

1.3 V_2O_3

V_2O_3 具有理论比容量 (1 070 mAh/g) 高、成本低廉、安全无毒等优点^[28]。锂离子电池的电化学性能很大程度上取决于电极材料的固有化学和物理性质以及表面/界面效应^[29], 因此, 在 V_2O_3 表面上涂覆碳层是改善电极材料导电性和增加其比容量的有效策略^[30-31]。

文献[32]通过退火从 $VO_2(B)@C$ 前驱体自还原合成了一种由褶皱的纳米片组成的新型三维分层多孔 $V_2O_3@C$ 微/纳米结构, 如图 2 所示^[32], 并通过非原位 XRD 技术首次发现 V_2O_3 是一种新型的高容量插层型锂离子电池负极材料。作为锂离子电池负极材料, $V_2O_3@C$ 微/纳米结构在 100 mA/g 电流密度下的第 2 次放电比容量为 452 mAh/g, 随着循环次数增加, $V_2O_3@C$ 微/纳米结构的比容量先逐渐增加后趋于稳

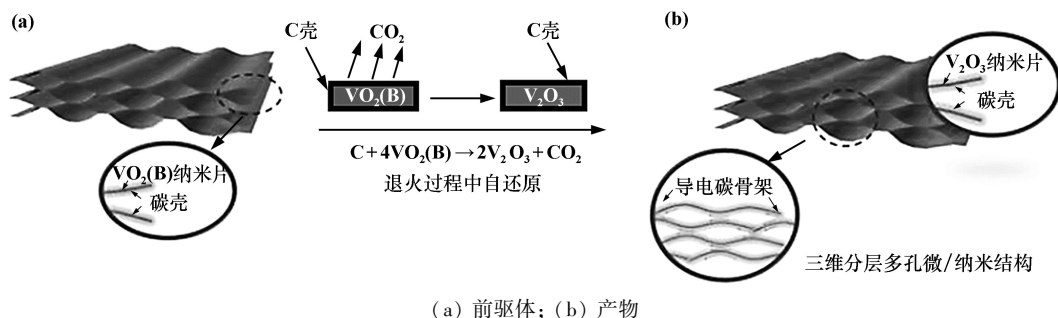


图 2 三维分层多孔 $V_2O_3@C$ 微/纳米结构的合成过程示意图^[32]

定,在136次循环后可以提供732 mAh/g的比容量,证实了 $V_2O_5@C$ 作为二次离子电池负极材料的巨大潜力。

文献[33]采用水热法合成了高性能锂离子电池多孔 V_2O_5 /碳纳米复合材料。用水热法从微米级 VO_2 微球中制备出 V_2O_5 /科琴黑(KB)碳复合材料,如图3所示。 VO_2 微球通过溶解和重结晶过程转化为尺寸更小的 VO_2 纳米颗粒,均匀分布于KB碳基体中,经高温退火,可得到高孔隙率的 V_2O_5 /碳纳米复合材料。其中复合电极在100、200、300、500、1000、2000 mA/g电流密度下的比容量分别为774.8、589.8、545.3、471.7、325.2、219.1 mAh/g。 V_2O_5 和KB碳纳米复合材料具有较高的孔隙率,可增大电极材料与电解液的接触面积,提高电解液的渗透性和纳米复合材料的电子导电性,使得 V_2O_5 /碳纳米复合材料具有良好的电化学性能。

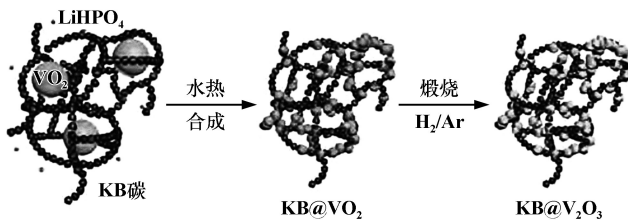


图3 V_2O_5 /碳纳米复合材料形成示意图

2 钒酸盐

钒酸盐是另一种重要的钒基材料,是钒氧化物与其他离子或团簇复合的衍生物,具有良好的电化学特性,在锂离子电池领域具有良好的应用前景^[34]。截至目前,已经有大量关于钒酸盐的研究且大部分被应用于 Li^+ 存储领域。

2.1 Li_3VO_4

文献[35]构筑了具有三维结构的 Li_3VO_4 /rGO(还原氧化石墨烯)复合负极材料,其制备过程如图4所示。 $LiOH$ 与 V_2O_5 在溶液中反应生成的 Li_3VO_4 前驱体原位吸附在氧化石墨烯(GO)表面,随着干燥过程的进行,GO纳米片逐渐演变为三维网络结构。在煅烧过程中, Li_3VO_4 前驱体转化成 Li_3VO_4 颗粒,GO纳米片在惰性气氛中被还原为rGO。 Li_3VO_4 /rGO复合材料作为锂离子电池负极时,在0.5C下首次放电比容量高达495.6 mAh/g,经过100次循环后,比容量仍保持在365.9 mAh/g。引入rGO导电基底的优势有以下几点:①解决了 Li_3VO_4 材料导电性差的问题,提高了锂离子的传输效率;②抑制了 Li_3VO_4 颗粒的团聚,降低了其原生纳米颗粒的粒径;③rGO形成的三维网络结构具有较高的力学强度和较好的导电性能,在充放

电过程中具有较高的结构保持能力,可以抑制电极材料粉化导致的容量衰减。

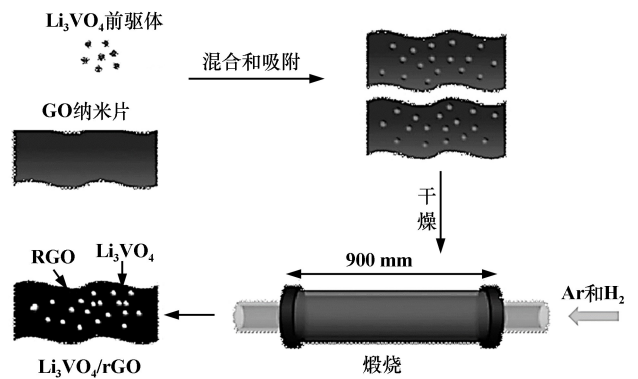


图4 Li_3VO_4 /rGO制备过程示意图^[35]

文献[36]采用溶剂热法在低温常压下制备了 Li_3VO_4 /rGO复合材料,如图5所示。其中GO对 Li_3VO_4 的形成起着至关重要的作用:一方面,它作为一个形核核心,诱导 Li_3VO_4 的生长,调整 Li_3VO_4 的形态,并加强 Li_3VO_4 和rGO之间的接触;另一方面,它在溶液中充当分散剂的作用,抑制 Li_3VO_4 的团聚,减小 Li_3VO_4 的尺寸。 Li_3VO_4 和rGO之间的紧密接触可以促进电子转移,并且较小尺寸的 Li_3VO_4 可以缩短电极内 Li^+ 扩散距离。 Li_3VO_4 /rGO电极具有高的可逆容量和优异的循环稳定性(在电流密度150 mA/g条件下200次循环后比容量为410.7 mAh/g)以及优异的倍率性能(在电流密度1600 mA/g下比容量为249.5 mAh/g)。简单、低成本且安全的制备方法和优异的电化学性能使 Li_3VO_4 /rGO在商业化锂离子电池中具有良好的应用前景。

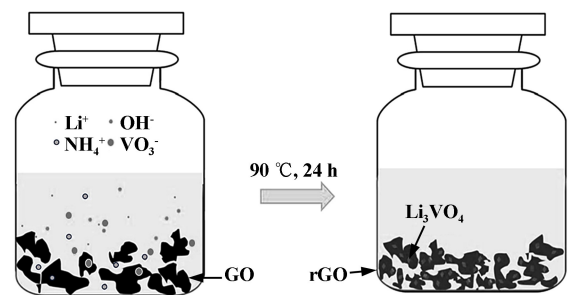


图5 Li_3VO_4 /rGO形成示意图^[36]

2.2 $Mn_3(VO_4)_2$

文献[37]通过流变相反应-热解法制备了碳包覆 $Mn_3(VO_4)_2$ 锂离子电池负极材料。所制备的材料微观组织呈不规则的短圆柱形和球形,颗粒直径分布在30~50 nm之间,短圆柱形颗粒长度在200 nm左右。颗粒表面覆盖一层厚度不均匀的碳,包覆碳以非晶态

存在。当电流密度为 100 mA/g 时, $\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2$ 负极材料第一周的放电比容量为 1 157 mAh/g, 可逆充电比容量为 876 mAh/g, 经过 100 次充放电循环后, 可逆充电容量下降约 3.8%, 表现出较稳定的循环性能。

3 钒磷酸盐

钒磷酸盐由于 $[\text{PO}_4]$ 四面体的存在, 具有输出电压高、骨架稳定、离子扩散快等不同于其他钒基电极的晶体结构和电化学性能^[13], 是一类很有前途的储能电极材料。

3.1 VPO_4

PO_4^{3-} 的聚阴离子结构可以抑制锂化和脱锂过程中的体积变化, 保持结构稳定^[38], 但 VPO_4 表现出的低电子电导率极大限制了其倍率性能^[39], 为克服该问题, 已有针对 VPO_4 的纳米结构化和添加导电材料等方面优化的相关研究^[40]。

碳包覆是提高 VPO_4 电子电导率进而改善其电化学性能的有效途径^[41]。然而, 过量的碳会对复合材料产生不利影响。为提高 VPO_4 复合材料的导电性能, 必须采用高导电率和高致密度的材料。文献[42]制备了具有微/纳米结构的 Ag 包覆 VPO_4/C ($\text{VPO}_4/\text{C}/\text{Ag}$) 复合材料, 合成工艺如图 6 所示。通过水热和煅烧处理, VPO_4 颗粒被无定形碳和 Ag 纳米颗粒覆盖。 VPO_4/C 和 $\text{VPO}_4/\text{C}/\text{Ag}$ 在 0.2C 下的初始放电比容量分别为 781.1 mAh/g 和 857.8 mAh/g。 VPO_4/C 在 0.2C、0.5C、1C、2C 和 5C 电流密度下的初始充电比容量分别为 545.4、447.1、355.7、257.6、172.2 mAh/g, 而在相应的电流密度下, $\text{VPO}_4/\text{C}/\text{Ag}$ 的初始充电比容量依次为 605.8、566.2、490.9、388.8、312.1 mAh/g。 VPO_4 表面包覆了高导电性的碳和银, $\text{VPO}_4/\text{C}/\text{Ag}$ 复合材料比 VPO_4/C 具有更高的比容量、更好的倍率性能和循环性能。在 VPO_4/C 复合材料中引入少量 Ag (质量分数 1% 左右) 不仅可以降低材料电阻, 进一步提高 VPO_4/C 导电性, 还可以显著提高复合材料的容量和倍率性能。

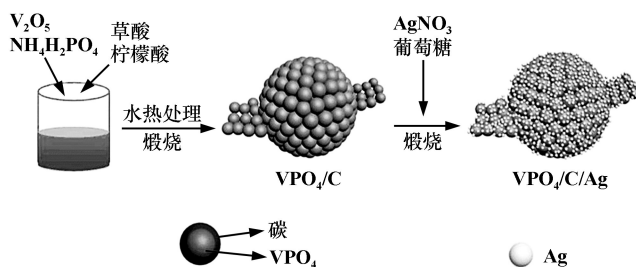


图6 VPO_4/C 和 $\text{VPO}_4/\text{C}/\text{Ag}$ 合成工艺示意图^[42]

VPO_4 的锂化可能导致电极粉化、颗粒聚集和形

成不稳定的 SEI 膜, 从而导致容量快速衰减^[41,43]。克服上述问题的一种有效策略是将 VPO_4 纳米颗粒掺入一个高导电性的相互连接的碳骨架中。文献[44]采用一种简单的有机-无机网络将 VPO_4 颗粒包裹在分级多孔碳骨架(3DHP- $\text{VPO}_4@C$)中, 合成了水凝胶衍生的 VPO_4 /多孔碳骨架(3DHP- $\text{VPO}_4@C$ 负极的制备过程如图 7 所示)。 VPO_4 通过 P—C 键与碳骨架发生化学作用, 在充放电循环期间充当缓冲层以保持结构的稳定。当 3DHP- $\text{VPO}_4@C$ 作为锂离子电池负极时, 第一圈的放电和充电比容量分别为 1 009.4 mAh/g 和 801 mAh/g, 在电流密度 100 mA/g 下经过 100 次循环后仍具有 700.5 mAh/g 的高放电比容量。 3DHP- $\text{VPO}_4@C$ 负极优异的倍率性能和循环稳定性得益于其多孔碳骨架, 此外, VPO_4 和多孔碳之间的强化学 P—C 键有利于调节 VPO_4 颗粒的体积变化, 并在锂离子电池的重复循环期间保持多孔结构的完整性。

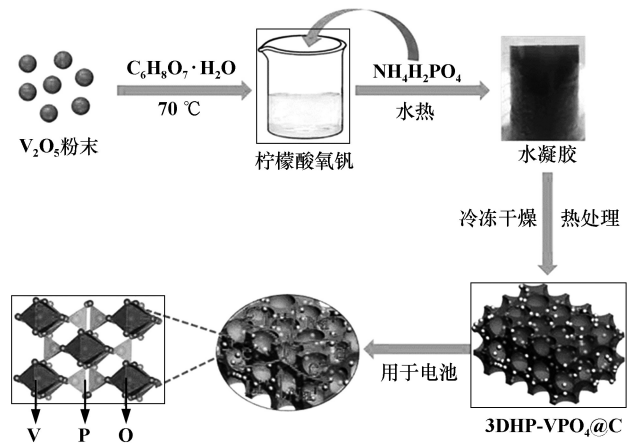


图7 3DHP- $\text{VPO}_4@C$ 负极制备过程示意图^[44]

3.2 VOPO_4

文献[45]采用水热法和煅烧法成功合成了 VOPO_4 纳米片, 并首次将 VOPO_4 纳米片用作负极电极材料, 约 80 nm 厚的纳米片组成的花状前驱体在煅烧后受到轻微破坏, 但仍保持纳米片的形貌。 VOPO_4 纳米片作为锂离子电池负极时, 在 0.1C 下的初始放电比容量为 1 356 mAh/g, 第 2 次循环中的放电比容量为 802 mAh/g, 其优异的电化学性能主要归因于 VOPO_4 的晶体结构和样品独特的纳米片结构。 VOPO_4 纳米片有望成为高容量和长循环寿命的负极材料。

4 无氧钒基化合物

无氧钒基化合物包括钒的硫化物、钒的氮化物、钒的碳化物和钒的硒化物, 由于其独特的电化学性能, 在能源相关应用中引起了人们的关注^[13]。

4.1 VN

氮化钒(VN)具有类似于NaCl的岩盐结构。文献[46]通过水热法及氮化处理制备出尺寸均一的多孔氮化钒纳米带锂离子电池负极材料。VN纳米带在40 mA/g电流密度下首次放电比容量可高达374 mAh/g。多孔的纳米结构为电解液流动提供了便捷的通道,有效缩短了锂离子传输路径,并且还能缓冲嵌锂和脱锂过程中产生的体积变化,具有潜在的应用价值。

文献[47]通过水热和NH₃热处理工艺在VN纳米片上合成了饼干状钴纳米颗粒(Co-VN@C),如图8所示。Co-VN@C电极在100、200、500、1 000 mA/g下的平均放电比容量分别为560.2、457.9、377.9、320.7 mAh/g,在500 mA/g下循环500次后显示出335.5 mAh/g的稳定容量。Co纳米颗粒均匀地嵌入VN基底中,且小尺寸的Co可以提高导电性,减轻体积膨胀引起的应力。饼干状Co-VN@C复合材料具有高孔隙率和丰富的活性位点,碳壳构成了活性材料大体积膨胀的缓冲层,并在脱锂/锂化期间改善了Li⁺扩散,这些特性使Co-VN@C具有长循环寿命、优异的库仑效率和倍率性能。因此,Co-VN@C可成为优异的锂离子电池负极材料。

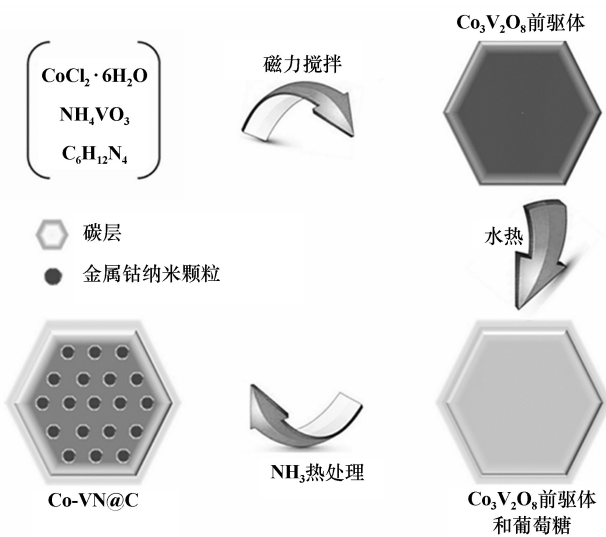


图8 Co-VN@C复合材料合成示意图^[47]

4.2 VS₄

文献[48]采用溶剂热法成功合成了具有单晶长刺的海胆状VS₄负极材料。该材料在100 mA/g下可以提供500 mAh/g的高可逆比容量,当电流密度增加到200、500、1 000、2 000 mA/g时,它分别降至400、250、150、60 mAh/g,当电流密度回到100 mA/g时,比容量恢复到480 mAh/g。海胆状VS₄优异的电化学性能可以归因于以下两点:①单晶长刺确保了电子和离

子的快速传输;②独特的海胆结构具有较大的比表面积,有利于Li⁺扩散,并且其丰富的孔隙度有利于适应循环时的体积变化。

5 小结

综合前文介绍的钒基电极材料的研发,汇总了部分钒基负极材料及其电化学性能参数,见表1。

表1 钒基负极材料电化学性能

| 钒基化合物 | 电流密度 | 循环次数/次 | 放电比容量/(mAh·g ⁻¹) | 参考文献 |
|---|----------|--------|------------------------------|------|
| V ₂ O ₅ | 200 mA/g | 500 | 762.1 | [21] |
| VO ₂ /CNTs | 100 mA/g | — | 493.0 | [27] |
| V ₂ O ₅ @C | 100 mA/g | 136 | 732.0 | [32] |
| Li ₃ VO ₄ /RGO | 0.5C | 100 | 365.9 | [35] |
| Mn ₃ (VO ₄) ₂ | 100 mA/g | 1 | 1 157.0 | [37] |
| 3DHP-VPO ₄ @C | 100 mA/g | 100 | 700.5 | [44] |
| VOPO ₄ | 0.1C | 1 | 1 356.0 | [45] |
| Co-VN@C | 500 mA/g | 500 | 335.5 | [47] |
| VS ₄ | 100 mA/g | — | 500.0 | [48] |

6 结论及展望

随着研究的不断深入,钒基化合物种类不断壮大,为锂离子电池领域提供了许多具有潜在应用价值的负极材料。为了提高钒基负极材料的性能,研究者们设计了诸多改性策略,主要包括碳包覆、结构调控和导电元素掺杂等。碳包覆可以提高材料的导电性从而提升其电化学性能,还能有效抑制体积膨胀和提高电池的倍率性能及循环稳定性。结构调控较常见的方式为纳米化以及纳米多孔结构设计,其中纳米化可以有效缓解材料在嵌脱锂过程中的体积变化、缩短离子扩散路径、增大材料与电解液的接触面积,从而提升其倍率性能和循环性能;多孔结构可提供更多的活性位点,缩短了扩散距离,还能有效缓解体积膨胀。导电元素掺杂不仅可以降低材料电阻,还可以产生更多的氧空位,有利于锂离子的移动,能有效提高电导率和锂离子扩散速率,显著提升复合材料的容量和倍率性能。

目前,钒基锂离子电池负极材料的研究还有待深入,仍有许多问题与挑战亟须解决,具体表现为:①一些具有高比表面积的钒基材料,当用作锂离子电池负极时首次库仑效率较低,首次可逆容量低;②在充放电过程中,Li⁺的嵌脱会引发材料的体积变化,影响电池的性能和循环寿命;③钒基负极材料制备工艺过程复杂、成本高,难以实现大规模商业化应用。

针对以上问题,可以采取以下措施:①采用预锂

化技术补偿初始循环中活性 Li^+ 的消耗,从而提高离子交换效率,有效改善锂离子电池首次库仑效率低的问题;② 合理设计具有高离子电导率和高电化学稳定性的固体电解质界面(SEI)可以有效缓解充放电过程中材料的体积变化,促进 Li^+ 扩散动力学,提高锂离子电池负极材料的电化学性能;③ 不断改进钒基材料合成方法,优化钒基材料改性技术,降低钒基材料合成成本,从而实现钒基锂离子电池负极材料的商业化应用。

参考文献:

- [1] 王玉婷,李秋桐,胡一鸣,等. 锂离子电池内部信号监测技术概述[J]. 储能科学与技术, 2024,13(4):1253-1265.
- [2] MENG L, GUO R, LI F, et al. Hierarchical porous $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4/\text{C}$ anode assembled with nanoflake for high-performance lithium-ion battery[J]. Journal of Materials Science, 2020,55:5522-5533.
- [3] MASIAS A, MARCICKI J, PAXTON W A. Opportunities and challenges of lithium ion batteries in automotive applications[J]. ACS Energy Letters, 2021,6(2):621-630.
- [4] 刘云峰,谭婷,杨乐之,等. 表面包覆碳层孔隙对石墨负极材料倍率性能的影响[J]. 矿冶工程, 2024,44(1):129-133.
- [5] WANG Y, QIU Z, YAN G, et al. Preparation and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Si}_3\text{N}_4$ composites as anode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. Ceramics International, 2022,48(1):1006-1012.
- [6] 张磊,曲昌宇,李治庆,等. 锂离子电池硅锆复合负极材料的研究进展[J]. 材料导报, 2024,38(增刊1):18-23.
- [7] 马思畅,李东阳,徐睿. 静电纺丝在制备高性能锂离子电池负极材料中的应用[J]. 化学进展, 2024,36(5):757-770.
- [8] 吴宝亮,李子坤,周豪杰,等. 石墨负极材料的发展历史与研究进展[J]. 炭素技术, 2022,41(4):6-12.
- [9] 张舰,陈旭,史世和,等. 椰壳炭作为锂离子电池负极材料的电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):169-173.
- [10] 张宇,邱杨率,张凌燕,等. 内蒙古某微细鳞片石墨制备锂离子电池负极材料的研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):147-153.
- [11] SHAO M, DENG J, ZHONG F, et al. An all-vanadium aqueous lithium ion battery with high energy density and long lifespan[J]. Energy Storage Materials, 2019,18:92-99.
- [12] 吴桦,马北越,苏畅,等. 钒酸盐电极材料的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2021,49(6):55-62.
- [13] XU X, XIONG F, MENG J, et al. Vanadium-based nanomaterials: a promising family for emerging metal-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2020,30(10):904398.
- [14] ZHENG J, ZHANG Y, WANG Q, et al. Hydrothermal encapsulation of $\text{VO}_2(\text{A})$ nanorods in amorphous carbon by carbonization of glucose for energy storage devices[J]. Dalton Transactions, 2018,47(2):452-464.
- [15] TOLOSA A, FLEISCHMANN S, GROBELSEK I, et al. Electrospun hybrid vanadium oxide/carbon fiber mats for lithium- and sodium-ion battery electrodes[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018,1(8):3790-3801.
- [16] ZHANG N, LI B, LI S, et al. Explored vanadium monoxide as a novel anode for lithium storage[J]. Materials Research Express, 2018,5(8):085502.
- [17] ZHANG G, REN L, HU D, et al. Fabrication of mesoporous carbon hollow spheres intercalated three-dimensional network structure V_2O_5 nanosheets with enhanced electrochemical performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019,781:407-414.
- [18] LIU G, ZHANG R, SHENG Z, et al. Porous network of ultrathin V_6O_{13} -polyoxometalates nanosheets grown on carbon cloth as anode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023,937:168474.
- [19] CHEN P, ZHENG G, GUO G, et al. Ce-doped V_2O_5 microspheres with improved electrochemical performance for high-power rechargeable lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019,784:574-583.
- [20] WANG R, HE T, WU Y, et al. Octahedral V_2O_5 derived Au-decorated disordered rock salt as high-rate and long-life anode materials for lithium-ion storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023,938:168506.
- [21] 倪祥祥,胡习之,李长玉. 多孔性 V_2O_5 的制备及在锂离子电池中的应用[J]. 电池, 2023,53(3):248-251.
- [22] JANG Y J, SEO H, KIM J H. Facile synthesis and electrochemical analysis of Zn-Doped V_2O_5 anode materials for high-rate Li storage[J]. International Journal of Energy Research, 2024(1):2441193.
- [23] VENKATKARTHICK R, RODTHONGKUM N, ZHANG X, et al. Vanadium-based oxide on two-dimensional vanadium carbide MXene ($\text{V}_2\text{O}_x@ \text{V}_2\text{CT}_x$) as cathode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020,3(5):4677-4689.
- [24] CHAO D, DEBLOCK R, LAI C H, et al. Amorphous VO_2 : A pseudocapacitive platform for high-rate symmetric batteries[J]. Advanced Materials, 2021,33(49):2103736.
- [25] KHAN Z, SINGH P, ANSARI S A, et al. VO_2 nanostructures for batteries and supercapacitors: a review[J]. Small, 2021,17(4):2006651.
- [26] HE G, LI L, MANTHIRAM A. VO_2/rGO nanorods as a potential anode for sodium-and lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015,3(28):14750-14758.
- [27] XIAO B, ZHANG B, ZHENG J, et al. Nano-micro structure VO_2/CNTs composite as a potential anode material for lithium ion batteries[J]. Ceramics International, 2018,44(11):13113-13121.
- [28] SONG H J, CHOI M, KIM J C, et al. Li-electroactivity of thermally-reduced V_2O_3 nanoparticles[J]. Materials Letters, 2016,180:243-246.
- [29] LEI D, YE H, LIU C, et al. Interconnected ultrasmall V_2O_3 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particles construct robust interfaces for long-cycling anodes of lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11(33):29993-30000.
- [30] JIANG L, QU Y, REN Z, et al. In situ carbon-coated yolk-shell V_2O_3 microspheres for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015,7(3):1595-1601.
- [31] KIM J H, KIM Y S, MOON S H, et al. Enhanced electrochemical performance of a selectively formed $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ composite structure for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2021,389:138685.

- [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. α - 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.