

2017-08-25

## A New Type Carbon Compositd Molybdenum Doped Vanadium Oxide Nanowires as a Cathode Material for Sodium Ion Batteries

Guang-rui ZHANG

Henan Xinlianxin Chemical Fertilizer Company, Xinxiang, Henan, 410700;; 15090402941@163.com

Li-qiang HU

Bao-zhu ZHANG

---

### Recommended Citation

Guang-rui ZHANG, Li-qiang HU, Bao-zhu ZHANG. A New Type Carbon Compositd Molybdenum Doped Vanadium Oxide Nanowires as a Cathode Material for Sodium Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(4): 456-465.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160428

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss4/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160428

Artical ID:1006-3471(2017)04-0456-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(4): 456-465

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 一种新型的碳复合钼掺杂的 钒氧化物纳米线钠离子电池正极材料

张广瑞<sup>1\*</sup>, 胡利强<sup>2</sup>, 张宝珠<sup>1</sup>

(1. 河南心连心化肥有限公司, 河南 新乡 410700; 2. 新乡学院, 河南 新乡 410700)

**摘要:** 近年来, 由于锂资源逐渐紧缺而导致其成本增加, 锂离子电池发展受到限制. 作为一个有潜力的替代者, 有着相似电化学机制且成本较低的钠离子电池则发展迅速. 但由于钠离子与锂离子相较有着更大半径, 钠离子在脱嵌过程中, 对大多数电极材料的晶体结构破坏严重. 因此, 开发新型电极材料对钠离子电池的进一步发展尤为重要. 其中, 层状钒氧化物作为正极材料被广泛研究. 在这项工作中, 作者基于钒氧化物, 引入钼元素并与碳复合, 首次设计合成了一种新型的碳复合钼掺杂的钒氧化物纳米线电极材料, 并获得了优良的电化学性能. 在  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 最高放电比容量达  $135.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 在循环 75 次后仍有  $82.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆容量, 容量保持率高达 71.8%; 在  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的高电流密度下循环并回到  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  后, 可逆放电比容量仍能回复至  $111.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 研究结果证明, 这种具有超大层间距的新型碳复合钼掺杂的钒氧化物纳米线是一种非常有潜力的储钠材料, 为钠离子电池的进一步发展提供了一定的理论基础.

**关键词:** 钠离子电池; 正极材料; 钼钒氧化物; 碳复合; 纳米线

**中图分类号:** O646; TM152

**文献标识码:** A

锂离子作为重要储能装置已被广泛应用于通讯、交通等各行各业<sup>[1-4]</sup>, 但这也使得原本并不富饶的锂资源变得十分匮乏, 从而导致锂离子电池的成本增加<sup>[5-8]</sup>. 相较而言, 钠的储量丰富, 分布广泛, 成本低廉<sup>[9-10]</sup>, 且作为同一主族的钠元素, 与锂元素具有相似的物理化学性质, 而且在电池中同样表现了相似的电化学机制<sup>[11]</sup>. 因此, 钠离子电池是将来可能替代锂离子电池的最佳候选者. 然而, 钠离子比锂离子半径更大, 在脱嵌过程中对大部分电极材料的晶体结构破坏更为严重, 其比容量、循环、倍率等电化学性能受限. 因此, 寻找合适的物质作为电极材料成为目前钠离子电池领域亟需解决的问题<sup>[12-16]</sup>.

钒氧化物作为电极材料, 具有较高的比容量, 且我国钒矿资源丰富, 因此目前被广泛研究于锂离子电池<sup>[17-22]</sup>. 然而, 钒氧化物被用于钠离子电池电极材料时, 由于钠离子的离子半径较大, 在大多数钒氧化物的表、体两相进行脱嵌时, 对晶体结构的破坏更大, 从而造成钒氧化物的容量较低, 循环与倍率性能也较差<sup>[23-25]</sup>. 在合成时向钒氧化物中引

入其他元素, 即能借助一些作用力(如共价键、范德华力、氢键、交叉耦合作用、静电作用等), 直接或间接来使电极材料的晶体结构变得更加稳固, 或达到结构中各原子之间的协同作用, 而最终改善电池的电化学性能<sup>[26-29]</sup>. 根据元素化学中的“对角线规则”, 由于钼元素与钒元素的离子半径与离子所带电荷数对该离子的极化作用的影响相反, 导致两者离子势相近, 进而具有相似的离子构型, 故在成、断键时具有相似的化学机制<sup>[30-36]</sup>. 因此, 钼元素具有进入钒氧化物晶体结构的可能性<sup>[37-38]</sup>. 此外, 碳复合可以增强材料的电导率, 且在一定程度上减小充放电过程对电极材料自身晶体结构的破坏, 可进一步提高钒氧化物的电化学性能<sup>[39-43]</sup>. 因此, 构筑一种新型的引入钼并复合碳的钒氧化物, 作为钠离子电池电极材料将可能获得较高的性能.

本工作中, 作者通过一步水热法, 设计合成了具有优良电化学性能的碳复合钼掺杂的钒氧化物纳米线. 在  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 循环 75 次, 该材料最高可逆放电比容量高达  $135.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 71.8%, 第 75 次循环的放电比容量

为  $82.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 远高于同条件下所合成的原始钒氧化物纳米线的  $39.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 在  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的高电流密度下循环并回到  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  后, 可逆放电比容量仍能回复至  $111.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 上述结果证实, 碳的复合和钼的引入是改善钒氧化物的电化学性能的有效途径.

## 1 实验

### 1.1 试剂

$\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、浓  $\text{HNO}_3$  (wt30%)、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (葡萄糖). 所有试剂均购自国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯且未经进一步纯化. 实验用水均为超纯水 ( $12.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

### 1.2 材料的制备

#### 1) 钒氧化物纳米线的制备

将  $7 \text{ mmol NH}_4\text{VO}_3$  在  $80^\circ\text{C}$  水浴下溶解于  $70 \text{ mL}$  去离子水中, 随后向所得溶液中缓慢加入  $0.1 \text{ mL HNO}_3$  并搅拌, 得到橘黄色溶液. 将所得溶液转移至  $100 \text{ mL}$  反应釜中, 在烘箱中  $200^\circ\text{C}$  水热  $24 \text{ h}$  后自然冷却至室温, 并使用离子水和酒精分别洗样多次, 之后在  $70^\circ\text{C}$  下烘干, 即可获得钒氧化物纳米线, 记为 VO.

#### 2) 钼掺杂的钒氧化物纳米线的制备

将  $1 \text{ mmol } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶解于  $30 \text{ mL}$  去离子水中, 将  $7 \text{ mmol NH}_4\text{VO}_3$  在  $80^\circ\text{C}$  下水浴下溶解于  $40 \text{ mL}$  去离子水中, 之后将两种所得溶液混合, 搅拌后得到橘黄色溶液, 随后加入  $0.1 \text{ mL HNO}_3$  并搅拌至溶液颜色不继续发生变化. 将所得溶液转移至  $100 \text{ mL}$  反应釜中, 在烘箱中  $200^\circ\text{C}$  水热  $24 \text{ h}$  后自然冷却至室温, 并使用离子水和酒精分别洗样多次, 之后在  $70^\circ\text{C}$  下烘干, 即可获得钼掺杂的钒氧化物纳米线 (记为 MVO).

#### 3) 碳复合钼掺杂的钒氧化物纳米线的制备

将  $1 \text{ mmol } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶解于  $30 \text{ mL}$  去离子水中, 将  $7 \text{ mmol NH}_4\text{VO}_3$  在  $80^\circ\text{C}$  下水浴下溶解于  $30 \text{ mL}$  去离子水中, 之后将两种所得溶液混合, 搅拌后得到橘黄色溶液, 随后加入  $0.1 \text{ mL HNO}_3$  并搅拌至溶液颜色不继续发生变化. 然后将  $0.0133 \text{ g}$  的葡萄糖用  $10 \text{ mL}$  去离子水溶解后, 加入至上述混合液搅拌至溶液颜色不继续发生变化. 将所得溶液转移至  $100 \text{ mL}$  反应釜中, 在烘箱中  $200^\circ\text{C}$  水热  $24 \text{ h}$  后自然冷却至室温, 并使用离子水和酒精分别洗样多次, 之后在  $70^\circ\text{C}$  下烘干, 即可获得碳复合钼掺杂的钒氧化物纳米线, 记为

MVO/C.

## 1.3 材料结构与电化学性能的表征

### 1) 材料结构的表征

X-射线衍射分析 (XRD) 数据由德国 Bruker 公司 D8 Advanced 型的 X-射线衍射仪测得, 实验条件为: Cu 靶  $K_\alpha$  辐射, 波长  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ . 扫描电子显微镜 (SEM) 测试在 JEOL-7100F 型场发射扫描电子显微镜上进行, 加速电压为  $15 \text{ kV}$ . 透射电子显微镜 (TEM) 测试在 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜上进行, 加速电压为  $200 \text{ kV}$ . 等离子电感耦合光谱 (ICP) 测试在 Optima 4300DV 型全谱直读电感耦合等离子发射光谱仪上进行. 氮气吸附脱附测试 (BET) 使用的是 Tristar II 3020 型仪器, BET 比表面积是在液氮 ( $77 \text{ K}$ ) 条件下测得. 热重、差示扫描量热 (TG/DSC) 数据是在  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  空气加热速率的条件下, 使用 Netzsch STA 449C 同步热分析仪测得. 傅里叶变换红外光谱数据 (FT-IR) 是由美国热电尼高力公司 (Thermo Nicolet) 生产的 Nexus 型智能红外光谱仪测得. 电子束能谱 (EDS) 数据是由 JSM-7100F 型场发射扫描电子显微镜配套的能谱仪测得. 恒电流充放测试是在 LAND CT2001A 型多通道电池测试仪上进行的. 电化学阻抗谱 (EIS) 是由 Autolab PGSTAT 302 型电化学工作站测得.

### 2) 材料电化学性能的表征

在充满纯氩气的手套箱里装配 CR 2016 号扣式电池进行测试. 在该电池中, 负极为金属钠, 电解液为浓度  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的高氯酸钠 ( $\text{NaClO}_4$ ) 与体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯 (EC)-碳酸二甲酯 (DMC) 组成的混合溶液, 正极材料由 70% 的活性物质, 20% 的乙炔黑和 10% 聚四氟乙烯 (PTFE) 组成的浆料负载于铝箔上得到, 单个电极片的负载量约为  $1 \sim 2 \text{ mg}$ .

## 2 结果与讨论

样品物相的 XRD 测试谱图示于图 1A. 三组样品均在  $11^\circ$  左右出现了一个强的衍射峰, 而之后的峰都显得相对较弱, 证明这几组样品的结晶程度均不高, 因此无法通过 XRD 图谱具体判定其物相. 但通过最强的衍射峰, 可以推断出该类钒氧化物为典型的层状结构. 根据布拉格方程, VO 的最强峰约在  $11^\circ$ , 对应的层间距为  $\sim 8.2 \text{ \AA}$ . 对钒氧化物进行钼掺杂之后, MVO 与 VO 的衍射峰基本对齐, 但存在极少部分衍射峰未对齐, 说明钼元素的

引入后, 钒氧化物的晶体结构产生了较小的改变, 但主要层状结构仍被保留. 结合等离子电感耦合光谱(ICP)测试结果可知, 样品 MVO 中, Mo 元素与 V 元素的含量比为 0.047:1, 而在样品 MVO/C 中 Mo 元素与 V 元素的含量比为 0.003:1(表 1). 进入钒氧化物中的 Mo 元素的量相较于 V 元素较少, 表明 Mo 是以掺杂的形式存在于钒氧化物中. 葡萄糖的加入使纳米线在形成过程中发生了不一样的化学反应, 导致 Mo 元素的掺入量减少. 由此可知, MVO 与 MVO/C 两组样品为两种不同的物相. 这也是 VO 和 MVO 的 XRD 图谱在  $10^\circ$  左右有个小峰而 MVO/C 中该峰消失, 以及 MVO/C 中主峰向左偏移的原因. 值得注意的是, MVO/C 的 XRD 图谱中, 最强的衍射峰向低角度偏移至  $9^\circ$ , 对应于  $\sim 10.0 \text{ \AA}$  的超大层间距, 说明碳的复合扩大了钼钒氧化物的层间距, 可能为钠离子在钒氧化物层间脱嵌提供更为宽敞的扩散通道.

三组样品的扫描电镜形貌表征示于图 1. 由图 1B 可知, VO 样品是由直径  $100 \sim 500 \text{ nm}$  的纳米线所组成. 由图 1C 可以发现, 在掺入钼元素后,

MVO 纳米线的直径略微变小, 长度有所变短. 在同时加入碳元素进行复合后, 所得的 MVO/C 是由直径约为  $50 \sim 200 \text{ nm}$  细长的纳米线组成, 且纳米线的分散性良好, 均一度较高(图 1D). 这种明显更细小的结构将获得更大的比表面积, 可能为活性材料和电解液提供更大的接触界面. 为进一步获得样品的形貌以及结晶度信息, 对 MVO 和 MVO/C 样品进行了 TEM 表征. 从图 2A 和图 2C 可以发现, MVO 和 MVO/C 样品的内部并无空心或孔状结构, 且纳米线表层并未发现有其它物质包覆, 说明了碳元素不是以包覆的形式与纳米线复合的. 结合 XRD 图谱中 MVO/C 的最强峰明显向左偏移, 说明了碳元素在水热时, 掺入了纳米线的生长过程中, 导致 MVO/C 纳米线的物相与 MVO 不同. 此外, 从两个样品的 HRTEM 照片中均未观察到明显的晶格条纹(图 2B 和图 2D), 再次证明了 MVO 和 MVO/C 的结晶程度很低, 基本为无定形态.

为探究 MVO 和 MVO/C 两组样品中元素的价态, 作者对其进行了 XPS 测试(图 3). 图 3A 中  $233.2 \text{ eV}$  和  $235.8 \text{ eV}$  处的峰分别对应于 MVO 样品中 Mo 元素的  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  轨道, 均与  $\text{Mo}^{6+}$  结

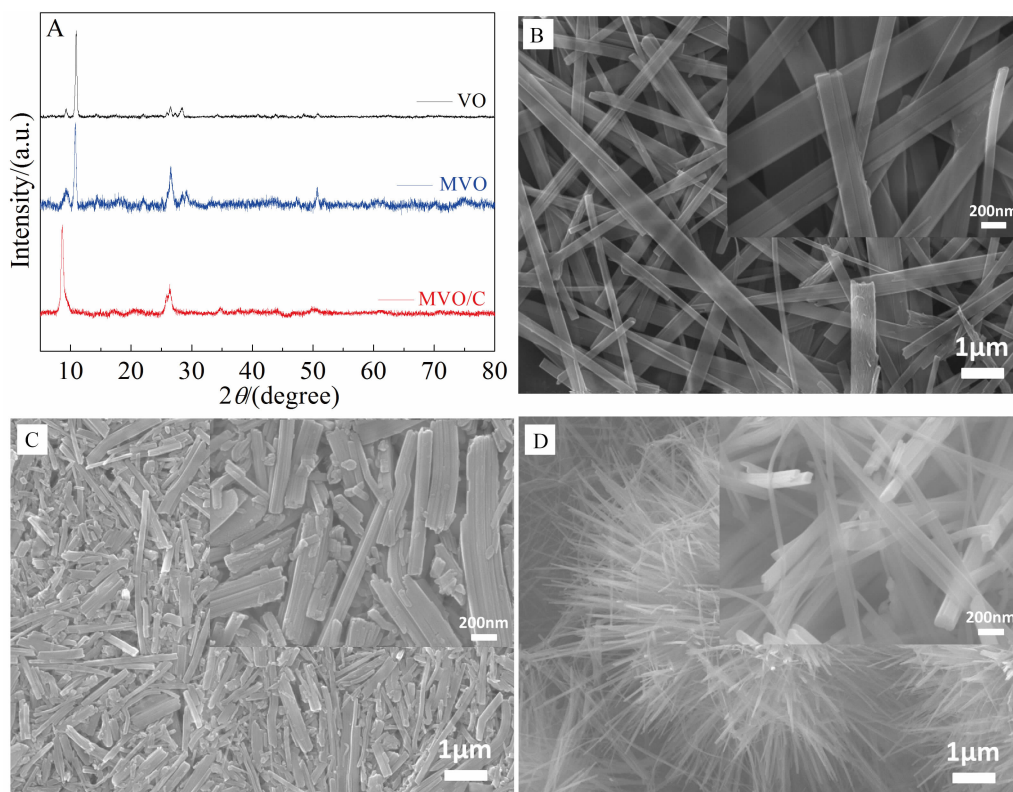


图 1 A. VO、MVO 和 MVO/C 的 XRD 图谱; B-D. VO、MVO 和 MVO/C 的 SEM 照片

Fig. 1 A. XRD patterns of VO, MVO and MVO/C; B-D. SEM images of VO, MVO and MVO/C

表 1 MVO 和 MVO/C 样品的 ICP 测试结果

Tab. 1 ICP results of MVO and MVO/C

Atomic ratio	MVO	MVO/C
V	1	1
Mo	0.047	0.003

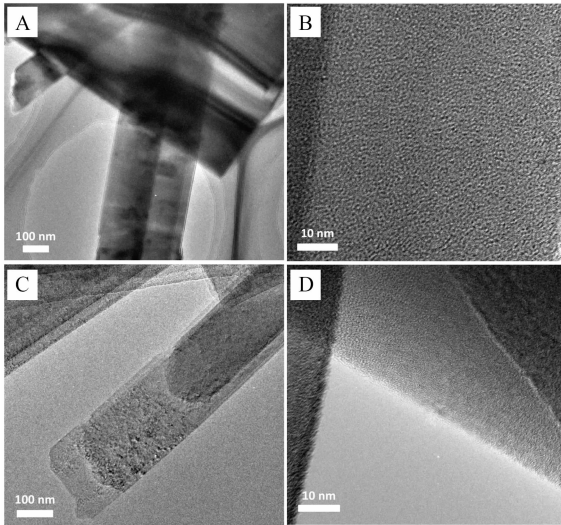


图 2 MVO(A,B)、MVO/C(C,D)的 TEM 和 HRTEM 照片  
Fig. 2 TEM and HRTEM images of MVO (A, B) and MVO/C (C, D)

合能位置相吻合<sup>[44-45]</sup>. 图 3B 中 517.3 eV 和 524.4 eV 处的峰分别对应于样品中 V 元素的 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub> 轨道, 且均与 V<sup>5+</sup> 的结合能位置相吻合<sup>[46-47]</sup>. 此外, 还有一个 520.2 eV 的峰对应于 V 元素 2p 轨道的卫星峰. 而由图 3C 和 3D 可得知, 在 MVO/C 样品中, Mo 元素的峰位置分别在 232.9 eV 和 235.9 eV, 相对于 MVO 的结果并无大的变化, 说明 Mo 元素在此样品中也是以 MO<sup>6+</sup> 的形式存在<sup>[44-45]</sup>. 值得注意的是, 在 V 元素的 2p 轨道的 XPS 图谱中, 经过分峰拟合后可得, 一部分 V 元素的峰变化到了较低的结合能位置(515.7 eV 和 523.1 eV), 对应于 V<sup>4+</sup> 的状态<sup>[48]</sup>, 而大部分的 V 元素仍然处于 V<sup>5+</sup> 的价态<sup>[46-47]</sup>. 这说明了在碳复合的过程中, V 元素被加入的葡萄糖还原了一部分. 此结果也印证了 XRD 结果中 MVO/C 的图谱与 MVO 的相比有所变化的现象, 表示所生成 MVO/C 的物相与 MVO 并不相同. 该结果还表明, MVO 与 MVO/C 之所以拥有不同的形貌, 是由于葡萄糖的存在影响了钒氧化物成核生长的过程, 从而使得最终的物相不相

同. 同时, 被干扰的成核与生长过程不仅导致了不同物相的产生, 也使产物的形貌发生了改变. 此外, 碳元素可能在水热过程中直接参与反应复合进了钒钼氧化物纳米线中.

为进一步验证上述判断, 作者对三组样品进行 BET 测试来获得其比表面积(图 4). 图 4A、4B、4C 分别显示了三组样品的氮气吸脱附曲线及孔径分布. 可以发现, 三组样品的表面均无明显孔洞存在. 根据氮吸脱附等温曲线计算得到 VO、MVO 和 MVO/C 三者的比表面积依次为 16.1 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>、24.4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 27.5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. 在 SEM 结果中, MVO/C 的形貌为更细更长的纳米线, 这与该样品拥有较大比表面积的结果相吻合. 该结果表明, 对钒氧化物纳米线进行钼引入和碳复合后, 不仅晶体结构有所改善, 其比表面积也有了一定的增大.

为深入分析碳复合钼掺杂后样品的内部结构, 作者对三组样品进行了傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试(图 5A-C). 在三组图谱中, 主要的几个吸收峰依次出现在了 520 ~ 550 cm<sup>-1</sup>、730 ~ 790 cm<sup>-1</sup>、960 ~ 1010 cm<sup>-1</sup>、1400 ~ 1410 cm<sup>-1</sup> 和 3200 ~ 3600 cm<sup>-1</sup> 附近, 分别对应于 V-O-V 键的伸缩振动、V-O-V 键的弯曲振动、V-O 键的伸缩振动、O-H 键的伸缩振动和 H-O-H 键的弯曲振动, 证明钒氧化物以及少量水的存在<sup>[49-52]</sup>. 对比发现, 在掺杂了 Mo 以后, 样品在 730 cm<sup>-1</sup> 处附近属于 V-O-V 键的位置发生了明显的左偏, 这说明 Mo 的掺入使得该类的键能发生了变化, 但由于 Mo 的含量非常少, 因此并没有新的峰生成<sup>[49]</sup>. 对比 MVO 和 MVO/C 样品的图谱可以发现, 复合了碳之后在 3560 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的吸收峰, 这对应着 -C=C- 键的振动, 证明了碳的确复合于钒氧化物中<sup>[51-52]</sup>. 为进一步表征 MVO/C 中所复合的碳的含量, 作者对其进行了热重、差示扫描量热(TG/DSC)测试(图 5D). 在温度从室温升至约 200 °C 时, 样品的质量有一段缓慢失重的过程, 这主要是由于样品中的结晶水与少量吸附水在高温下挥发, 该部分的水含量约为 1.12%. 温度继续上升至 370 °C 左右的过程中, 样品有一段快速失重的过程, 这主要是由于 MVO/C 中复合的碳发生氧化形成 CO<sub>2</sub> 气体逸出, 样品中复合的碳元素的质量约占 4.27%. 同时, 在这段过程中, 差热曲线的值迅速上升, 并在 370 °C 形成放热峰, 进一步说明这段反应过程放出了大量的热量, 与碳元素氧化这一分析结果相吻合. 为表征对

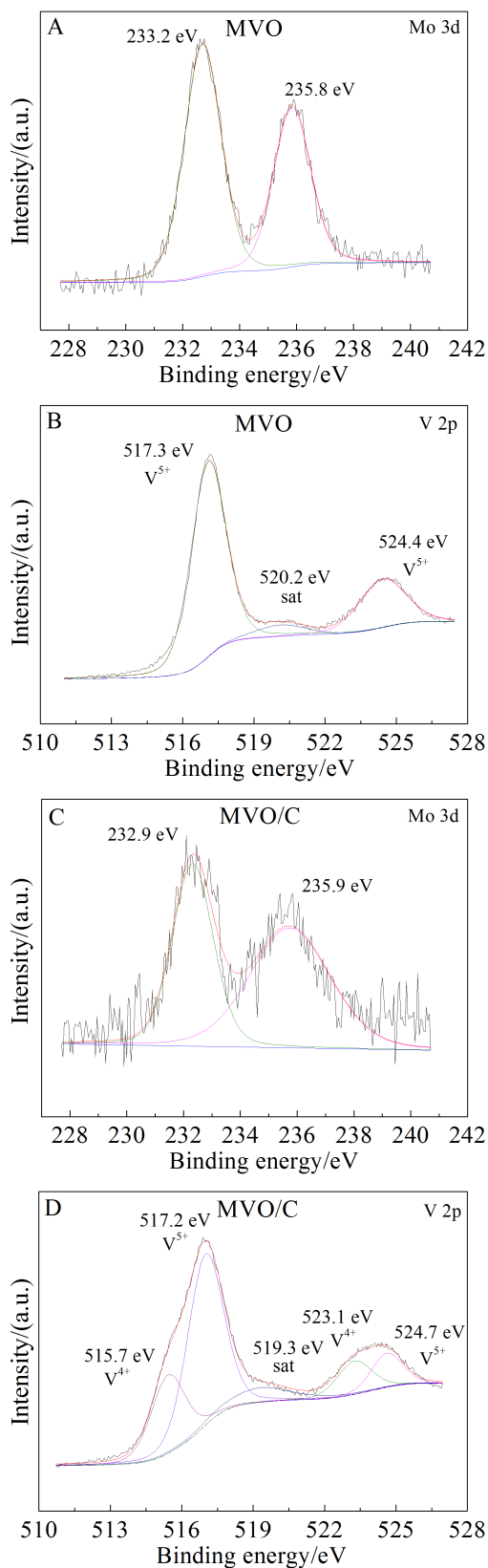


图 3 MVO(A,B)和 MVO/C(C,D)的 Mo 元素与 V 元素的 XPS 图谱  
 Fig. 3 XPS spectra of Mo 3d and V 2p in MVO (A, B) and MVO/C (C, D)

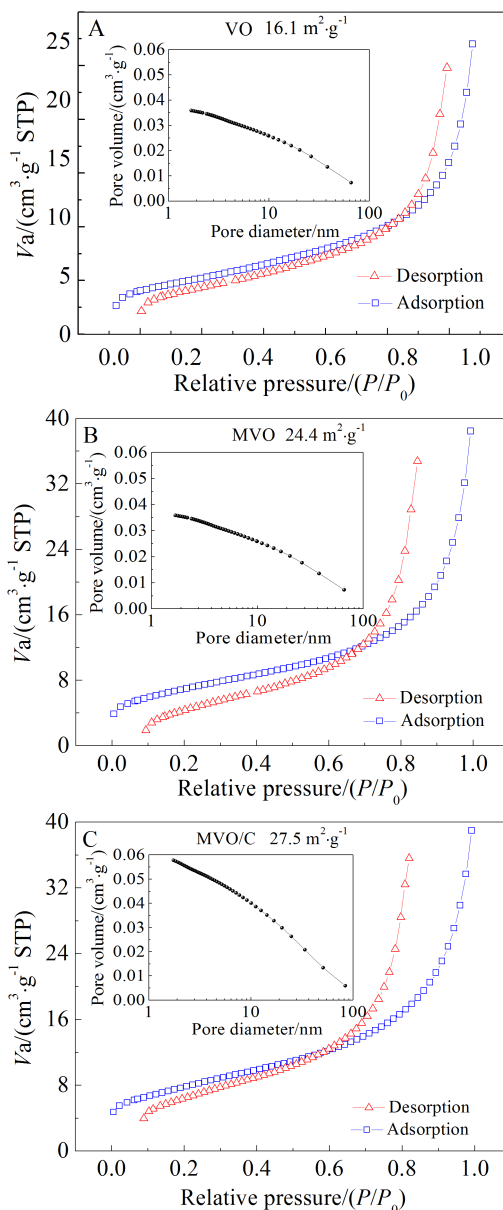


图 4 VO(A)、MVO(B)和 MVO/C(C)的氮气吸附-脱附等温线。插图为相应的孔隙大小分布图  
 Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of VO (A), MVO (B) and MVO/C (C). The insets show the corresponding pore size distributions. The specific surface areas are also provided for comparison.

钒氧化物进行碳复合后 MVO/C 中碳元素的分布情况,作者对其做了元素分布测试(图 5E)。可以发现,Mo、V、O、C 四种元素都有清晰的轮廓,说明它们都均匀地分布于样品中。

对三组样品进行了一系列电化学性能测试,如图 6 所示。可以发现,三组充放电曲线主要为斜坡状(图 6A),只有 VO 样品出现了一个小的放电平台

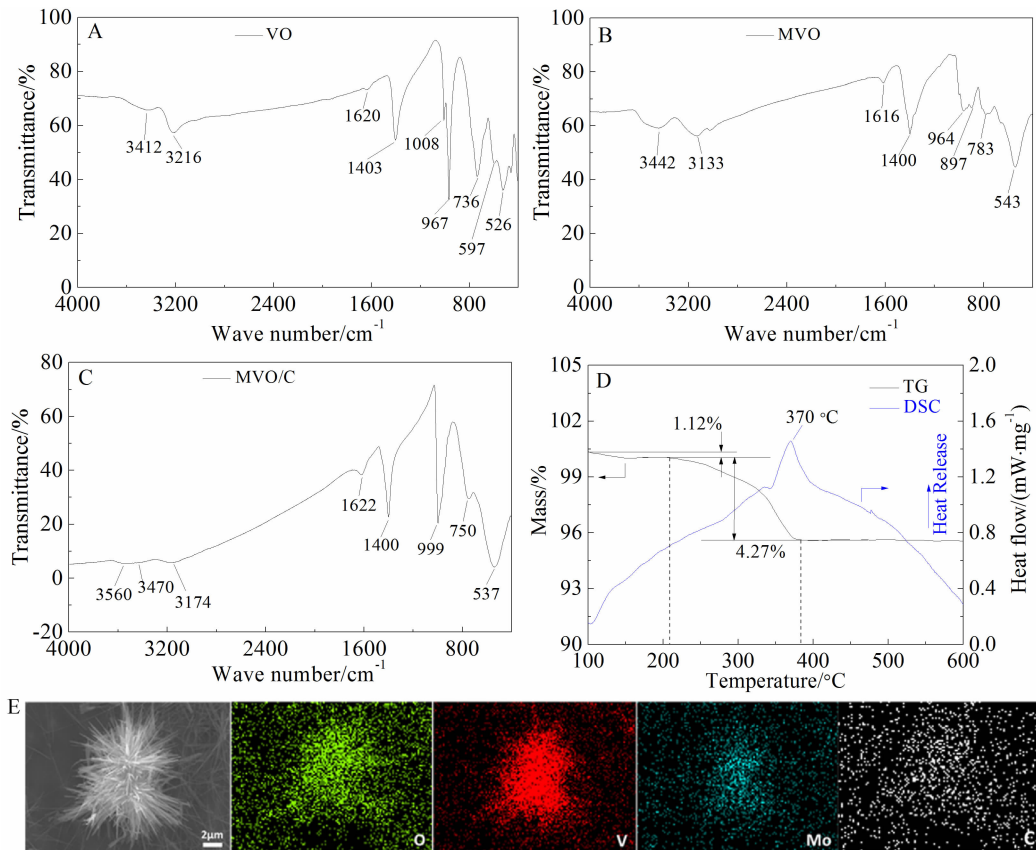


图 5 VO(A)、MVO(B)、MVO/C(C)的傅里叶变换红外光谱图、MVO/C 的热重/差示扫描量热图(D)和元素分布图(E)  
Fig. 5 FT-IR spectra of VO (A), MVO (B) and MVO-C (C); TG/DSC curves (D) and EDS-mapping images (E) of MVO/C

台. 通常, 一个材料的充放电曲线的形态取决于离子在脱嵌过程中, 材料内部的自由能的变化情况, 出现平台即为材料内部达到化学平衡状态, 能量改变微小, 因此这段过程的电势也变化微小. 通过之前的表征可以得知, 三组样品的物相并不完全一样, 钠离子进去材料后材料的能量变化情况也必然不同, 所以充放电曲线也有所不同. 由三组样品的循环性能(图 6B)可知, 在  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, MVO/C 样品首次循环容量略低, 第二次循环 MVO/C 表现了  $135.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的放电比容量, 这可能是由于浓度差导致的电解液自发扩散形成的电池自放电现象. 该容量远高于同条件下 VO 的  $88.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和 MVO 的  $106.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 并且在第 75 次循环时, MVO/C 的放电比容量仍有  $82.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 依然远高于 VO 和 MVO 的  $39.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $67.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 在循环过程中 MVO/C 的库仑效率始终保持在  $(100 \pm 5\%)$  左右, 表明该电化学反应过程是可逆的, 且电池在循环过程中稳定性良好. 此外, 循环 75 次后 MVO/C 的容量保持

率仍然有 71.8%. 当电流密度升至  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时, MVO/C 的容量依然有  $38.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而相同条件下, VO 和 MVO 的容量分别只有  $20.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $25.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , MVO/C 依然获得了最好的倍率性能(图 6C). MVO/C 于倍率测试中的库仑效率在前 5 次循环和高电压下浮动较大, 可能是由于刚开始电极材料尚未活化完全, 以及高电压下电容性反应提供容量较多所导致. 由上述结果可以发现, 钼掺杂样品获得了比初始样品更好的性能, 而同时进行碳复合后的样品则获得了最好的性能. 为分析碳复合后电化学性能有明显提高的原因, 作者对三组样品进行了电化学交流阻抗(EIS)测试(图 6D). 经拟合, VO、MVO 和 MVO/C 的  $R_{ct}$  阻值分别为  $2613 \Omega$ 、 $1945 \Omega$  和  $472 \Omega$ , 证实采取钼掺杂和碳复合的手段均对钒氧化物的电导率有提升作用. 此外, MVO/C 样品更小的形貌尺寸也为离子脱嵌提供了更短的路径, 以及增加了材料与电解液接触的活性面积, 这也是其性能更好的原因.

作者对近期文献报道的类似材料进行了性能

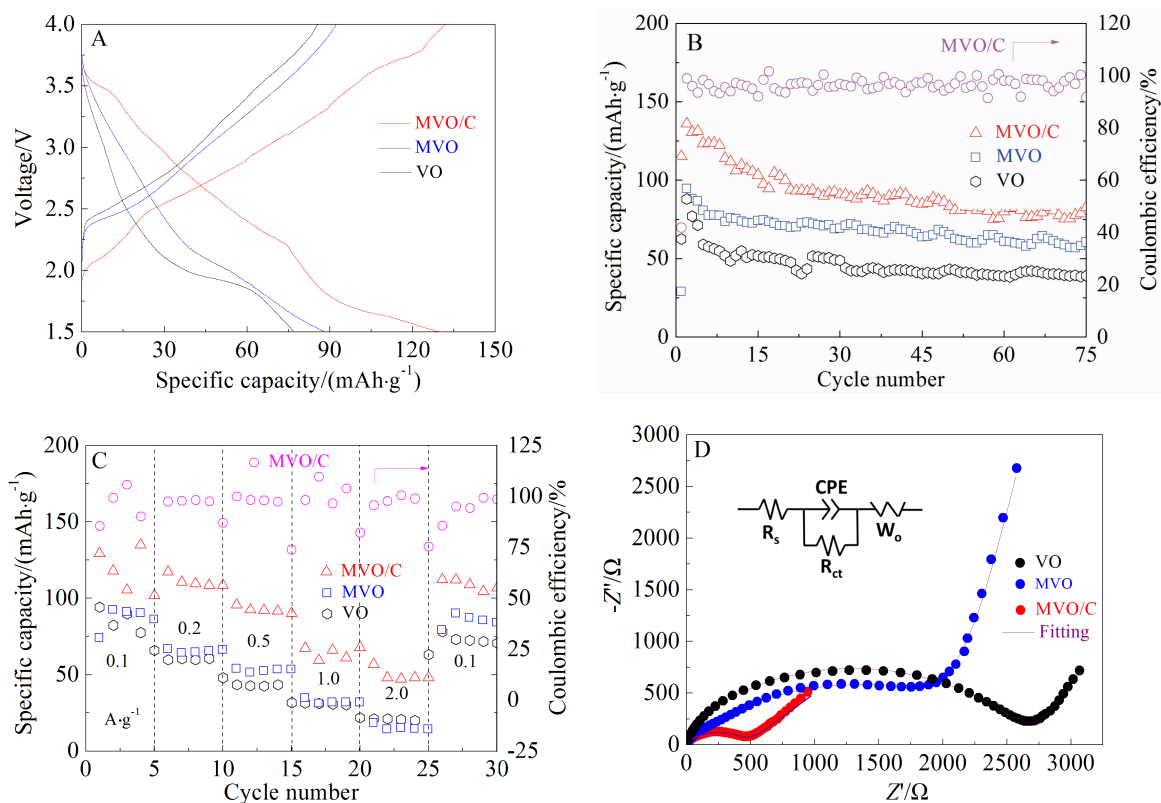


图 6 三组样品在  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下第 2 次循环的充放电曲线(A)、循环性能图(B)、倍率性能图(C)以及电化学阻抗谱图(D)

Fig. 6 The 2nd cycle charge-discharge curves (A), cycling performances under  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  (B), rate capabilities (C) and EIS spectra (D) of the as-prepared three samples. The inset in (D) shows an equivalent circuit.

对比. Wang 等<sup>[53]</sup>所合成的  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$  超长纳米线在  $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下获得了  $124 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的初始比容量,然而当电流密度增大到  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时,其容量仅保持有不到  $80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . Wang 等<sup>[54]</sup>制备的  $\text{V}_2\text{O}_5$  阵列在  $0.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下获得了  $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量,当电流密度增大到  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时,其容量仍保持有  $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . Wei 等<sup>[55]</sup>报道的  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  在  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下获得了  $306 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的高比容量,但在  $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下仅保持有不到  $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量. 可以发现, MVO/C 的性能处于近来钒氧化物做为钠离子电池电极材料的中等水平,在倍率性能方面稍有优势,有待后续工作来进一步完善.

从上述结果可知,这种碳复合钼掺杂的钒氧化物纳米线之所以能获得高的电化学性能,是由于:1) 钼元素的引入使得钒氧化物的晶体结构产生了改变,同时改善了材料内部的电导率;2) 碳的复合对材料的电导率有着进一步提升,且层间距

更大,为钠离子扩散提供了更有利的通道;3) MVO/C 材料的自身更大的比表面积为与电解液接触提供了更大的面积,增加了材料的活性位点,且较小的形貌尺寸使得离子的扩散路径更短,能提升高倍率充放电性能. 本研究说明,碳的复合与钼的引入这两种方法对钒氧化物电化学性能的改变效果是值得肯定的.

### 3 结 论

本文通过简单的方法构筑了碳复合钼掺杂的钒氧化物纳米线(MVO/C),并获得了优良的电化学性能. 作为钠离子电池正极材料,在  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下,初始充放电阶段,该材料获得了  $135.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的最高放电比容量,且充放电循环 75 次后容量保持率仍有 71.8%, 相比较没有改性的样品有了大幅的提升. 当电流密度上升至  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时,该材料的放电比容量仍然有  $38.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,依然远高于未经改性的样品,并在电流密度回到  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时仍能获得  $111.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可



逆比容量. MVO/C 所获的高电化学性能, 是由于钼元素的引入和碳元素的复合使钒氧化物的层间距变大, 提供了更宽的离子扩散通道, 晶体结构产生了改变, 提升了电导率. 材料的自身与电解液的接触面积增大, 增加了材料的活性位点. 实验结果证明, 钼引入和碳复合是获得高电化学性能正极电极材料的有效方法, 为钠离子电池的进一步发展奠定了理论基础.

### 参考文献(References):

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [2] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 19-29.
- [3] Reham N, Chotard J N, Dupont L, et al. A 3.6 V lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries[J]. *Nature Material*, 2010, 9(1): 68-74.
- [4] Kang K, Meng Y S, Breger J, et al. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries[J]. *Science*, 2006, 311(5763): 977-980.
- [5] Wang H. Ultrathin Na<sub>1.08</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanosheets-a novel cathode material with superior rate capability and cycling stability for Li-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6173-6179.
- [6] Wang S, Li S, Sun Y, et al. Three-dimensional porous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cathode with ultra high rate capability[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2854-2857.
- [7] Shubin Y, Xinliang F, Klaus M. Sandwich-like, graphene-based titania nanosheets with high surface area for fast lithium storage[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(31): 3575-3579.
- [8] Wu H, Chan G, Choi J W, et al. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(5): 310-315.
- [9] Hong S Y, Kim Y, Park Y, et al. Cheminform abstract: charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(7): 2067-2081.
- [10] Ellis B L, Nazar L F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries[J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2012, 16(4): 168-177.
- [11] Li H, Wu C, Wu F, et al. Sodium ion battery: A promising energy-storage candidate for supporting renewable electricity[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(1): 21-29.
- [12] Palomares V, Serras P, Villaluenga I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3): 5884-5901.
- [13] Kim S W, Seo D H, Ma X, et al. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7): 710-721.
- [14] Ong S P, Chevrier V L, Hautier G, et al. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3680-3688.
- [15] Liu J, Zhang J G, Yang Z, et al. Materials science and materials chemistry for large scale electrochemical energy storage: From transportation to electrical grid[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(8): 929-946.
- [16] Yan Y, McDowell M T, III R, et al. Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(7): 2949-2954.
- [17] Fergus J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4): 939-954.
- [18] Chao D, Xia X, Liu J, et al. Lithium-ion batteries: A V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/conductive-polymer core/shell nanobelt array on three-dimensional graphite foam: A high-rate, ultrastable, and freestanding cathode for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(33): 5794-5800.
- [19] Chunnian H, Shan W, Naiqin Z, et al. Carbon-encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a high-rate lithium ion battery anode material[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 4459-4469.
- [20] Raju V, Rains J, Gates C, et al. Superior cathode of sodium-ion batteries: orthorhombic V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles generated in nanoporous carbon by ambient hydrolysis deposition[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(7): 4119-4124.
- [21] Wang Y, Cao G. Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(12): 2251-2269.
- [22] Mai L, Xu X, Han C, et al. Rational synthesis of silver vanadium oxides/polyaniline triaxial nanowires with enhanced electrochemical property[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(11): 4992-4996.
- [23] Zheng C, Qin Y, Ding W, et al. Design and synthesis of hierarchical nanowire composites for electrochemical energy storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(21): 3420-3426.
- [24] Ying W, Katsunori T, Huamei S, et al. Synthesis and electrochemical properties of vanadium pentoxide nanotube arrays[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005,

- 109(8): 3085-3088.
- [25] Wei X J, An Q Y, Wei Q L, et al. A bowknot-like RuO<sub>2</sub> quantum dots@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cathode with largely improved electrochemical performance [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(35): 18680-18685.
- [26] Wei Q, Jiang Z, Tan S, et al. Lattice breathing inhibited layered vanadium oxide ultrathin nanobelts for enhanced sodium storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(33): 18211-18217.
- [27] Muller-Bouvet D, Baddour-Hadjean R, Tanabe M, et al. Electrochemically formed  $\alpha$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: A new sodium intercalation compound[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 586-593.
- [28] Zhu K, Zhang C, Guo S, et al. Sponge-like cathode material self-assembled from two-dimensional V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosheets for sodium-ion batteries[J]. *Chemelectrochem*, 2015, 2(11): 1660-1664.
- [29] Wang X, Li G, Hassan F M, et al. Sulfur covalently bonded graphene with large capacity and high rate for high-performance sodium-ion batteries anodes[J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 746-754.
- [30] Lux S F, Placke T, Engelhardt C, et al. Enhanced electrochemical performance of graphite anodes for lithium-ion batteries by dry coating with hydrophobic fumed silica[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(11): A1849-A1855.
- [31] Sun C, Deng Y, Wan L, et al. Graphene oxide-immobilized NH<sub>2</sub>-terminated silicon nanoparticles by cross-linked interactions for highly stable silicon negative electrodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(14): 11277-11285.
- [32] Kim H, Dong J K, Seo D H, et al. Ab initio study of the sodium intercalation and intermediate phases in Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub> for sodium-ion battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(6): 1205-1211.
- [33] Shen W, Li H, Wang C. Improved electrochemical performance of the Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cathode by B-doping of the carbon coating layer for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(29): 15190-15201.
- [34] Zhang C X. Electrochemical characteristics of C-doped NaVPO<sub>4</sub>F cathode material for sodium-ion battery [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(4): 649-654.
- [35] Yang Y. Carbon dots supported upon N-doped TiO<sub>2</sub> nanorods applied into sodium and lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(10): 5648-5655.
- [36] Simeone R, Misztal I, Aguilar I, et al. Evaluation of the utility of diagonal elements of the genomic relationship matrix as a diagnostic tool to detect mislabelled genotyped animals in a broiler chicken population[J]. *Journal of Animal Breeding & Genetics*, 2011, 128(5): 386-393.
- [37] Pouchko S V, Ivanov-Schitz A K. Lithium insertion into  $\gamma$ -type vanadium oxide bronzes doped with molybdenum (VI) and tungsten(VI) ions[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 144(1): 151-161.
- [38] Li Y M, Hibino M, Tanaka Y, et al. Evaluation of Mo-doped amorphous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films as a positive electrode for lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 143(1): 67-72.
- [39] Jiang Y, Yang Z, Li W, et al. Nanoconfined carbon-coated Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> particles in mesoporous carbon enabling ultralong cycle life for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(10): 1402104.
- [40] Park D Y, Myung S T. Carbon-coated magnetite embedded on carbon nanotubes for rechargeable lithium and sodium batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(14): 11749-11757.
- [41] Oh S M, Myung S T, Yoon C S, et al. Advanced Na-[Ni<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.25</sub>]O<sub>2</sub>/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sodium-ion batteries using EMS electrolyte for energy storage[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1620-1626.
- [42] Ge Y, Jiang H, Fu K, et al. Copper-doped Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/carbon nanofiber composites as anode for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 272(272): 860-865.
- [43] Jun L, Kepeng S, Changbao Z, et al. Ge/C nanowires as high-capacity and long-life anode materials for Li-ion batteries[J]. *Acs Nano*, 2014, 8(7): 7051-7059.
- [44] Turner N H, Single A M. Determination of peak positions and areas from wide-scan XPS spectra[J]. *Surface & Interface Analysis*, 1990, 15(3): 215-222.
- [45] Brox B, Olefjord I. ESCA Studies of MoO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>[J]. *Surface and Interface analysis*, 1988, 13(1): 3-6.
- [46] Cornaglia L M, Lombardo E A. XPS studies of the surface oxidation states on vanadium-phosphorus-oxygen (VPO) equilibrated catalysts[J]. *Applied Catalysis A General*, 1995, 26(45): 125-138.
- [47] Moser T P, Schrader G L. Stability of model V-P-O catalysts for maleic anhydride synthesis[J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 104(1): 99-108.
- [48] Qinyou A, Fan L, Qiuqi L, et al. Amorphous vanadium oxide matrixes supporting hierarchical porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene nanowires as a high-rate lithium storage anode[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(11): 6250-6256.
- [49] Jiang J, Tan G, Peng S, et al. Electrochemical performance of carbon-coated Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as a cathode material for asymmetric hybrid capacitors[J]. *Electrochimica Acta*,

- 2013, 107(3): 59-65.
- [50] Sheng J Z, Li Q D, Wei Q L, et al. Metastable amorphous chromium-vanadium oxide nanoparticles with superior performance as a new lithium battery cathode[J]. *Nano Research*, 2014, 7(11): 1604-1612.
- [51] Shanmugam M, Alsalmeh A, Alghamdi A, et al. Enhanced photocatalytic performance of the graphene-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposite in the degradation of methylene blue dye under direct sunlight[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 8(27): 53-59.
- [52] Zhang Y F, Liu X H, Chen D Z, et al. Fabrication of V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O@C core-shell nanostructured composites and the effect of V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O and V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O@C on decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 509(5): L69-L73.
- [53] Wang D, Wei Q, Sheng J, et al. Flexible additive free H<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanowire membrane as cathode for sodium ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(17): 12074-12079.
- [54] Wang H, Gao X, Feng J, et al. Nanostructured V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> arrays on metal substrate as binder free cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 182: 769-774.
- [55] Wei Q, Liu J, Feng W, et al. Hydrated vanadium pentoxide with superior sodium storage capacity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15): 8070-8075.

## A New Type Carbon Compositing Molybdenum Doped Vanadium Oxide Nanowires as A Cathode Material for Sodium Ion Batteries

ZHANG Guang-ru<sup>1\*</sup>, HU Li-qiang<sup>2</sup>, ZHANG Bao-zhu<sup>1</sup>

(1. *Henan Xinlianxin Chemical Fertilizer Company, Xinxiang 410700, Henan, China;*

2. *Xinxiang University, Xinxiang 410700, Henan, China*)

**Abstract:** In recent years, the development of lithium ion batteries (LIBs) has been limited due to the insufficient lithium resource and increasing cost. As a promising candidate, sodium ion batteries (SIBs) with the similar electrochemical mechanism and lower cost than LIBs are developing rapidly. However, as a result of the larger radius of Na<sup>+</sup> compared with Li<sup>+</sup>, the crystalline structures of the most electrode materials are damaged severely during the intercalation of Na<sup>+</sup>, which limits the electrochemical properties of SIBs. Thus, developing new types of electrode materials for SIBs is particularly important. Among the cathode materials, the layered vanadium oxides are being widely studied. In this work, for the first time, we designed and synthesized a new type of carbon compositing molybdenum doped vanadium oxide nanowires (MVO/C) with the excellent electrochemical performances. The highest capacity reached 135.9 mAh·g<sup>-1</sup> under 50 mA·g<sup>-1</sup>. After 75 cycles, there was still 82.6 mAh·g<sup>-1</sup> with 71.8% capacity remaining. When the current density was first increased to 1000 mA·g<sup>-1</sup> and then went back to 50 mA·g<sup>-1</sup>, a high reversible capacity of 111.5 mAh·g<sup>-1</sup> was obtained. The results demonstrated that the new type of carbon compositing molybdenum doped vanadium oxide nanowires with a ultra-high interlayer spacing is a promising material for sodium storage, providing a theoretical foundation for the further development of SIBs.

**Key words:** sodium ion batteries; cathode materials; molybdenum-vanadium oxides; carbon compositing; nanowires