

一维 V_2O_5 纳米材料在锂离子电池正极材料中的应用及其研究进展

朱焕光, 门传玲*

(上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要:综述了一维纳米结构的锂离子电池正极材料 V_2O_5 的研究进展, 阐述了一维纳米结构 V_2O_5 (纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带) 的制备及其表面改性和复合改性的方法, 其中包括水热法、静电纺丝法、模板法等, 总结了一维纳米结构的 V_2O_5 材料在二次锂离子电池正极材料的应用。最后, 就一维 V_2O_5 纳米材料在锂离子电池中的应用前景进行了展望。

关键词:一维纳米材料; V_2O_5 ; 锂离子电池; 应用

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)03-0029-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.007

Recent progress of one-dimensional vanadium pentoxide cathode nanomaterials

ZHU Huan-guang, MEN Chuan-ling*

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The recent developments of one-dimensional vanadium pentoxide cathode nanomaterials in the lithium ion battery are reviewed. The preparation methods of one-dimensional nanostructures (nanowires, nanorods, nanotubes and nanobelts), including their surface modification and composite methods, are elaborated, such as hydrothermal method, electrospinning, template, etc.. The applications of one-dimensional vanadium pentoxide nanomaterials are summarized. Finally, the trends of the one-dimensional V_2O_5 nanomaterials in the future are also proposed.

Key words: one-dimensional nanomaterial; V_2O_5 ; lithium ion battery; application

近年来,随着环境不断恶化和传统石化能源的日益枯竭,锂离子电池具有环境友好、输出电压高、能量密度高和安全、循环性好等优点^[1]引起了广大科技工作者的极大兴趣,并在手机、笔记本电脑、移动电动工具等领域得到了广泛的应用。因此开发大容量、高能量密度、高功率密度和长生命周期的锂离子电池势在必行。正极材料对锂离子电池的性能起着举足轻重的作用,制备优良的正极材料是提高锂离子电池的关键。

在众多形态的纳米结构材料中,一维纳米材料比如纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带具有优良的尺寸效应,并且能够组成复杂的纳米尺度结构,具有强大的竞争力。 V_2O_5 的晶体结构具有典型的层状结构,成本低、自然界含量多、电压窗口大(1.5 ~ 4.0 V)、能量密度大等优点成为锂离子电池最理想的正极材料之一^[2]。本文中主要对一维 V_2O_5 纳米材料的多种形态及其改性、掺杂和复合性能在锂离子电池正极材料方面做了深入地探究,最后对一维 V_2O_5 纳米材料作为锂离子电池正极材料的发展方向进行了展望。

1 五氧化二钒纳米线

1.1 V_2O_5 纳米线

长径比约 1 000 数量级的纳米材料称为纳米线,是一维纳米材料之一。纳米线具有块状材料所不具有的独特性质,且纳米线的宽度比较窄导致在横向方向电子的量子约束。因此,纳米线中的电子能级不同于块状材料^[3]。一维 V_2O_5 纳米线的制备方法有水热法、静电纺丝法、模板法等。模板法还能够与电化学沉积结合制备一维 V_2O_5 纳米线^[4]。此外,模板法还与电泳法或水热法结合均制备出了一维 V_2O_5 纳米线,表现出了极其独特的电化学特性^[5]。

Patrissi 等^[6]结合模板法和溶胶凝胶法得到 V_2O_5 纳米线阵列和 V_2O_5 薄膜,研究发现,当放电速率较低时(C/20),二者的容量几乎相等;当放电速率较高时(200 C),前者的容量是后者的 3 倍;放电速率达到 500 C 时,前者的容量是后者的 4 倍。

Li 等^[7]采用模板法及水热法制备了单晶 V_2O_5 纳米线,研究了 Li^+ 嵌入脱出特性,其容量达到

收稿日期:2015-08-01;修回日期:2016-01-04

基金项目:上海市自然科学基金(13ZR1428200);国家级上海理工大学自然培训项目(14XPM06)

作者简介:朱焕光(1986-),男,硕士生;门传玲(1970-),女,博士,副教授,主要从事太阳能光伏发电材料与器件的研究和教学工作,通讯联系人,021-55272376,anziloveling@yahoo.com.cn。

351 mAh/g。

Zhai 等^[8]采用低成本静电纺丝而后烧结结晶的方法制备出了直径 100 ~ 200 nm、长达数微米的超长 V_2O_5 纳米线,如图 1。电化学表征显示,电压窗口在 1.75 ~ 4.0 V,初次放电容量达 390 mAh/g,第 50 次放电容量达 201 mAh/g;电压窗口在 2.0 ~ 4.0 V 时,初次放电容量达 275 mAh/g,第 50 次放电容量达 187 mAh/g。较水热法制备的长径比较小的 V_2O_5 纳米材料来说,这种超长 V_2O_5 纳米线显示了更大的容量^[7]。其原因是独特的结构避免了纳米材料的自团聚,从而增大了电解液和阴极材料的接触表面积。

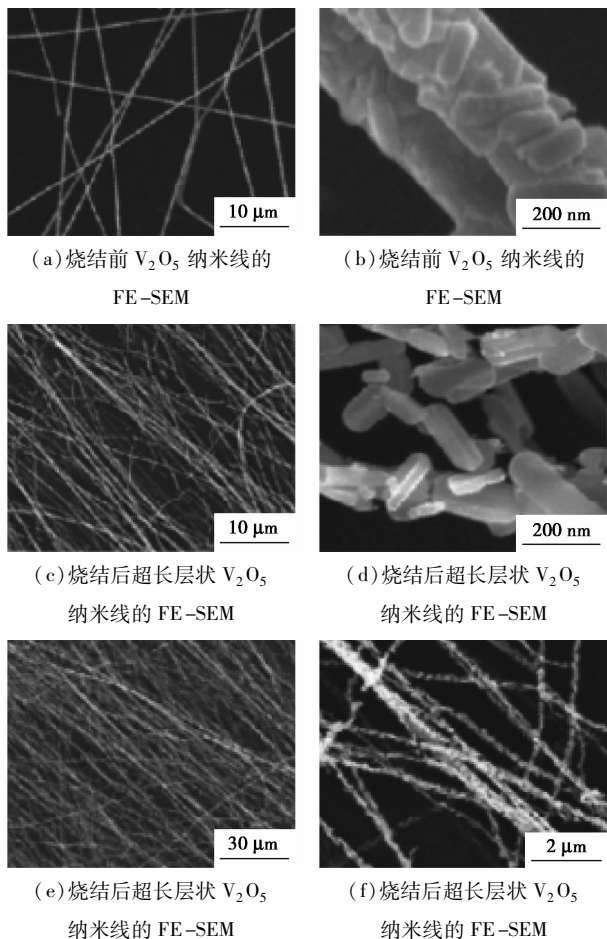


图 1 静电纺丝法制备 V_2O_5 纳米线的 FE-SEM

1.2 V_2O_5 纳米线的复合

尽管 V_2O_5 纳米线具有高的比表面积,提高了 Li^+ 在锂离子电池中的扩散速度和倍率性能,但 V_2O_5 纳米线本身所具有的导电性差、易粉化、充放电过程中体积变化大等原因成为实际应用的主要障碍。正因于此,对 V_2O_5 纳米材料进行掺杂、改性、复合等提高材料的导电性,阻碍 V_2O_5 的溶解,提高锂离子电池的耐用性。

Minoh 等^[9]在常温下制备出 V_2O_5 纳米线/石墨烯的复合材料。制备这种复合材料不需要除氧化石墨烯和 V_2O_5 颗粒之外其他的化学物质和外界的任何能量。这种复合材料具有高的导电性,其比容量和倍率性能得到了明显的提升。这对于可充电锂离子电池来说具有重要的现实意义。然而,制备这种复合材料的时间周期(8周)太长,实现量产难度较大。

Liu 等^[10]利用简单且绿色环保的水热法制备了超长、单晶的 V_2O_5 纳米线/石墨烯复合材料。其绿色环保制备在于传统上利用 Hummer 法制备石墨烯纳米片的过程中会释放 NO_2 、 N_2O_4 等有毒气体,而本实验却没有。这种无还原剂和氧化剂、环境友好的制备方法目前鲜有报道。

2 五氧化二钒纳米棒

2.1 V_2O_5 纳米棒

长径比为 3 ~ 5 的纳米材料称之为纳米棒。纳米棒也是一维的纳米结构材料。制备方法一般采用金属前驱物或者半导体材料直接化学合成。 V_2O_5 纳米棒作为锂离子电池正极材料,表现出了无可比拟的电化学性能。其原因分析认为, V_2O_5 纳米棒阵列是 V_2O_5 单晶沿着生长方向排列的,这种结构非常适合 Li^+ 的嵌入脱出和增强 Li^+ 在溶剂中的扩散,而且固态扩散距离非常小^[11]。

黄文达等^[12]利用简单、无模板和催化剂的水热法制备了具有较高结晶度的 V_2O_5 纳米棒。 V_2O_5 纳米棒长数微米,宽度 50 nm,厚度 20 ~ 30 nm。电化学性能显示, V_2O_5 纳米棒的初次放电比容量为 300 mAh/g,经过 20 次循环后放电比容量仍能达到 208 mAh/g,而 V_2O_5 粉末的比容量随循环次数衰减比较严重,经过 20 次循环后比容量只有 94 mAh/g。其原因分析为:一方面,一维纳米材料比表面积比较大,增大了材料与电解液直接接触的表面积;另一方面,缩短了反应过程锂离子的迁移路径,而其衰减的主要原因为 V_2O_5 的导电性差。

Alexey 等^[13]利用球磨法得到的 V_2O_5 粉末在空气中和其他物质烧结制备 V_2O_5 纳米棒。作为锂离子电池正极材料, V_2O_5 纳米棒经多次循环比 V_2O_5 粉末有更好的比容量保持率。作为锂离子电池负极材料, V_2O_5 纳米棒的比容量经多次循环后仍能保持在 450 mAh/g 的水平。

2.2 V_2O_5 纳米棒的表面改性及其复合

V_2O_5 纳米棒存在的问题同上述纳米线基本一致,解决这些问题的思路一般是:与其他材料复合增

加材料的导电性;掺杂其他的一些金属物质增大 V_2O_5 层间距(改变范德华力)以增加锂离子的嵌入量,从而提高锂离子电池的能量密度; V_2O_5 纳米棒在一定的条件下转化为导电性稍好的氮化物、硫化物等。因此, V_2O_5 纳米棒掺杂、包覆等是解决锂离子电池能量密度和倍率性能的有效手段。

Takahashi 等^[14]利用毛细管作用力在聚碳酸酯片模板上浇注 $VOSO_4$ 和 $TiOSO_4$ 混合液制备 $V_2O_5-TiO_2$ 复合材料。当 V/Ti 的摩尔比为 75/25,电流密度为 92 mA/g, $V_2O_5-TiO_2$ 纳米棒阵列的放电容量是 V_2O_5 纳米棒的 1.5 倍,说明 TiO_2 加入到 V_2O_5 中可以显著地提高 V_2O_5 的锂离子嵌入容量。这主要归因于 V_2O_5 的结晶度、晶格结构、层间范德华力的改变。

Kim 等^[15]将 $NaVS_2$ 硫化物在空气中热处理转化为单晶的 $\beta-Na_{0.33}V_2O_5$ 纳米棒。该纳米棒长 7~15 μm ,宽 1~3 μm 。 $\beta-Na_{0.33}V_2O_5$ 具有短轴晶胞参数、晶格缺陷等独特的晶体结构,这种结构在 V_2O_5 内部具有高孔隙度和实现离子快速扩散。在电化学性能方面,该材料显著提高了锂离子电池的能量密度。

Tian 等^[16]通过表面溶胶-凝胶过程制备了 TiO_2 包覆 V_2O_5 纳米棒。 TiO_2 包覆层不仅能作为 SEI 膜的保护层,而且能够提高 V_2O_5 纳米棒的循环性能。比如说, $V_2O_5-TiO_2$ 纳米棒经 60 次充放电循环后可逆比容量为 251 mAh/g,是初次容量的 76.0%,高于未包覆 V_2O_5 纳米棒的 51.2%。这为提高材料的循环性能提供了一种简单大规模生产的途径。

3 五氧化二钒纳米管

3.1 V_2O_5 纳米管

通常, V_2O_5 纳米管管径几十纳米甚至数百纳米,壁厚几纳米或几十纳米,长数微米。 V_2O_5 纳米管具有特殊的各向异性结构,这种结构能为 Li^+ 提供更多的嵌入空间及热力学上更好的嵌锂位置,使其具有独特的电输运特性。而普通的 V_2O_5 晶体中锂离子嵌入量(摩尔比)超过 0.78 时将导致不可逆相变和较大的容量损失^[17]。 V_2O_5 具有较高的开路电压和可逆的锂离子嵌入脱出特性,是最早被研究的锂离子二次电池正极材料之一,日益受到人们的关注。

Wang 等^[18]利用一种简单、高效的模板电沉积法制备了无晶态 V_2O_5 纳米管阵列。该纳米管长 10 μm ,外径 200 nm,内径 100 nm,如图 2。电化学性能表征显示,该纳米管具有 300 mAh/g 高的嵌入容量,是电化学沉积法制备的 V_2O_5 薄膜的 2 倍。 V_2O_5 纳米管首次电化学容量衰减的原因可能是

V_2O_5 纳米管的脆弱性。

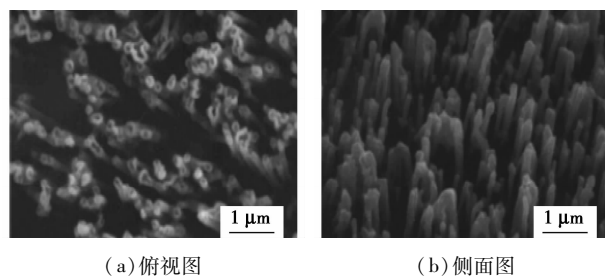


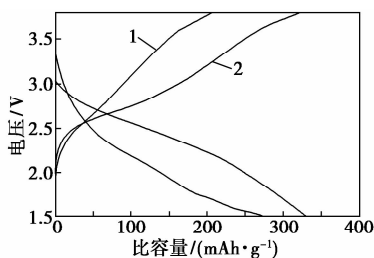
图 2 V_2O_5 纳米管的 SEM

Michael 等^[19]利用十六烷基胺结构导向剂诱导氧化钒三异丙醇改性的溶胶-凝胶反应,再经水热处理制备 V_2O_5 纳米管。电化学性能显示 Li^+ 在嵌入脱出材料的过程中并没有引起 V_2O_5 纳米管结构上的破坏,但其比容量随着循环次数而下降。该制备方法不仅没有采用模板,而且具有独特的纳米结构。

3.2 V_2O_5 纳米管的复合

一维纳米管 V_2O_5 材料具有内壁、外壁、管壁层间以及管底等更加丰富的界面,不仅极大程度上提高了材料的比表面积,为锂离子的大量嵌入提供了更加广阔的空间,而且还提供了许多充满电解液的通道,显著缩短了锂离子到达嵌入位置的扩散距离,实现了锂离子的快速传输^[20]。自从 20 世纪 90 年代 Spahr 首次研制出钒氧纳米管以来^[21],钒氧纳米管的制备、性能研究得到了前所未有的发展。但是,实验过程中发现,作正极材料应用于锂离子电池时,充放电循环过程中比容量衰减非常严重,其原因是在电化学循环过程中,模板剂参与电化学反应导致了钒氧纳米管的管状结构的坍塌所致^[19]。为了解决 V_2O_5 纳米管的上述问题以提高钒氧纳米管的循环稳定性和比容量,目前主要方法有 Na、K、Ca、Mn 等导电金属离子掺杂^[22],导电聚合物聚吡咯/ V_2O_5 纳米管复合^[23]等。

崔朝军等^[23]先以 V_2O_5 粉末和过氧化氢为原料制备钒氧纳米管,再结合阳离子交换技术用导电聚合物聚吡咯修饰替换钒氧纳米管中的模板剂十六烷基胺,制备了聚吡咯/钒氧纳米管复合材料。钒氧纳米管/聚吡咯的首次充放电比容量分别为 326、332 mAh/g,首次可逆比容量 98.0%,而 V_2O_5 纳米管的首次充放电比容量分别为 209、278 mAh/g,首次可逆比容量为 75.0%,如图 3。聚吡咯修饰替换使钒氧纳米管的首次充放电比容量和可逆比容量都有了极大的提高,这一改善归因于聚吡咯高的导电率和良好的柔韧性。



1—钒氧纳米管;2—聚吡咯/钒氧纳米管

图3 钒氧纳米管和聚吡咯/钒氧纳米管的首次充放电曲线

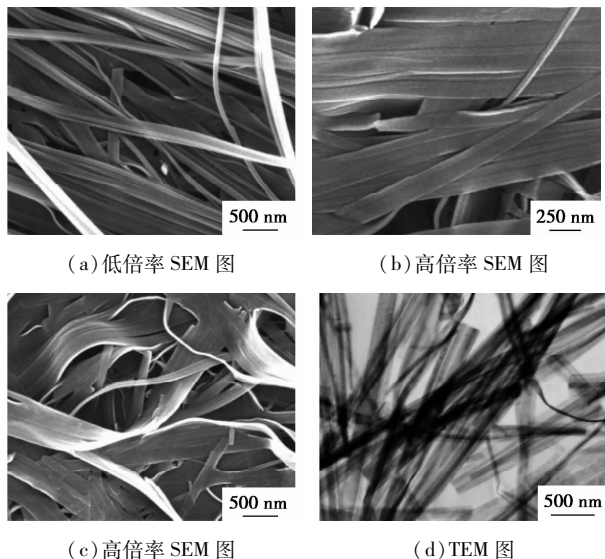
高秀谦^[24]以水热法合成 V_2O_5 纳米管,再热处理单质硫与 V_2O_5 纳米管,制备了硫含量 36% 和 70% 的硫-超导炭黑复合材料。硫和 V_2O_5 纳米管的复合,不仅提高 V_2O_5 纳米管的比容量,还能改善循环性能。单质硫与高比表面积的电极活性材料 V_2O_5 纳米管的复合也是一种新的思路。

4 五氧化二钒纳米带

4.1 V_2O_5 纳米带

纳米带是一类横截面为矩形的一维纳米结构材料。这种结构宽数百纳米,厚几十纳米,长达数百微米,其形貌完全不同于上述的纳米线、纳米棒、纳米管。 V_2O_5 纳米带具有矩形横截面和均匀的宽度、厚度,所以是一种理想的尺寸限制的功能氧化物,也是一种有前途的锂离子正极材料。

Shi 等^[25]以 V_2O_5 粉末为前驱体,SDS 为表面活性剂,利用水热法制备了单晶、超大长径比的 V_2O_5 纳米带,如图 4。该纳米带长达数百微米,直径 100 ~ 200 nm,厚 20 ~ 30 nm。虽然表面活性剂的加

图4 V_2O_5 纳米带的 FE-SEM 图

入一定程度上影响材料的电化学性能,但却获得了超大长径比的 V_2O_5 纳米带。

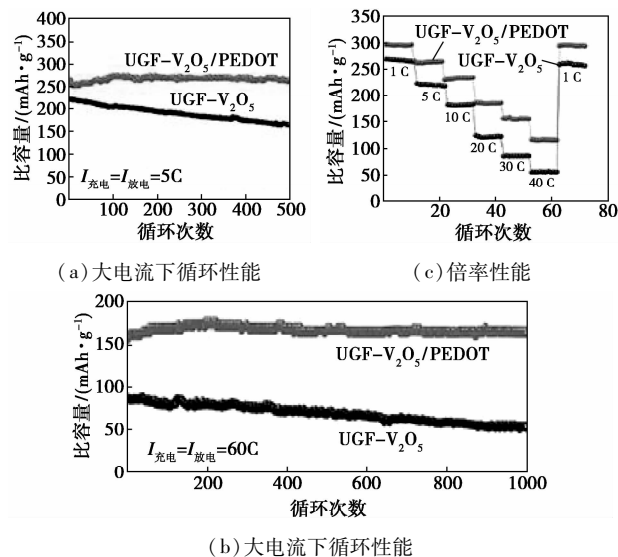
Li 等^[26]利用 V_2O_5 和 H_2O_2 水溶液的水热法制备了可以大规模生产且环境友好的斜方晶 V_2O_5 单晶纳米带。电化学性能显示 V_2O_5 纳米带能够显著地提高锂离子电池的放电比容量。这种制备方法最大的优势在于无杂质、有毒溶剂和表面活性剂。

4.2 V_2O_5 纳米带的掺杂及其复合

V_2O_5 的锂离子扩散系数 ($10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$) 和电导率 ($10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$) 比较小,导致充放电速率比较慢,而且在锂离子嵌入脱嵌过程中会发生一些不可逆的相变,导致其可逆嵌锂容量降低,这在很大程度上限制了其在锂电池正极材料上的商业应用^[27]。为了解决这一问题,目前主要的工作主要集中在掺杂、复合改性等方法。

Minoh 等^[28]利用低温水热法一步制备了石墨烯修饰的 V_2O_5 纳米带。电化学性能显示,该材料经 5 000 次循环仍然具有相当高的比容量和较长的使用寿命。石墨烯具有高的导电性,和 V_2O_5 的高比容量形成了很好的协同效应。

Chao 等^[29]先用溶剂热法在 CVD 法生长的三维石墨泡沫上生长 V_2O_5 纳米带,再经电沉积法在 V_2O_5 纳米带的表面沉积 PEDOT 导电层制备三维石墨片的 V_2O_5 /PEDOT 核壳纳米带阵列。电化学性能显示,用作锂离子电池正极材料时具有高倍率性能和超循环稳定性,如图 5。

图5 UGF- V_2O_5 /PEDOT 核壳纳米带阵列和 UGF- V_2O_5 纳米带阵列的电化学性能

5 结语

近年来一维 V_2O_5 纳米材料在锂离子电池中的

应用得到了长足的进步。由于具有层状结构、多种化合物并存及一维材料本身所具有的特性,一维 V_2O_5 纳米材料作为锂离子电池正极材料的优势十分突出,相信在未来的发展中潜力巨大。

一维 V_2O_5 纳米材料与其他材料之间的掺杂、复合改性等使其电化学性能得到了很大的提升,但其倍率性能弱、循环性能差和在锂离子嵌入脱出过程中的坍塌等问题并没有得到根本性的解决,这仍将是未来几年研究的重点。

参考文献

- [1] Tang Yuxin, Zhang Yanyan, Li Wenlong, *et al.* Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5926 – 5940.
- [2] Cao L, Zhu J, Li Y, *et al.* Ultrathin single-crystalline vanadium pentoxide nanoribbon constructed 3D networks for superior energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(32): 13136 – 13142.
- [3] Steunou Nathalie, Livage Jacques. Rational design of one-dimensional vanadium(V) oxide nanocrystals: An insight into the physico-chemical parameters controlling the crystal structure, morphology and size of particles[J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17: 6780 – 6795.
- [4] Takahashi K, Wang Y, Cao G, *et al.* Growth and electrochromic properties of single-crystal V_2O_5 nanorod arrays[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(5): 53 – 102.
- [5] Cao Guozhong. Growth of oxide nanorod arrays through sol electrophoretic deposition[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(52): 19921 – 19931.
- [6] Patrissi Charles J, Martin Charles R. Sol-gel-based template synthesis and Li-Insertion rate performance of nanostructured vanadium pentoxide[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(9): 3176 – 3180.
- [7] Li Xiaoxia, Li Weiyang, Ma Hua, *et al.* Electrochemical lithium intercalation/deintercalation of single crystalline V_2O_5 nanowires[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(1): A39 – A42.
- [8] Zhai T, Liu H, Li H, *et al.* Centimeter-long V_2O_5 nanowires: From synthesis to field-emission, electrochemical, electrical transport, and photoconductive properties [J]. *Adv Mater*, 2010, 22(23): 2547 – 2552.
- [9] Minoh Lee, Won G Hong, Hu Young Jeong, *et al.* Graphene oxide assisted spontaneous growth of V_2O_5 nanowires at room temperature [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(19): 11066 – 11071.
- [10] Liu Haimei, Yang Wensheng. Ultralong single crystalline V_2O_5 nanowire/graphene composite fabricated by a facile green approach and its lithium storage behavior[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10): 4000 – 4008.
- [11] 李莉, 王宝辉, 童茂松, 等. 一维 V_2O_5 纳米材料的性质及其应用进展[J]. *材料工程*, 2007, 12(16): 73 – 78.
- [12] 黄文达, 陈占军, 卢东亮, 等. 水热法合成 V_2O_5 纳米棒及电化学性能[J]. *电池*, 2013, 43(3): 133 – 135.
- [13] Alexey M, Glushenkov, Mohd Faiz Hassan, *et al.* Growth of V_2O_5 nanorods from ball-milled powders and their performance in cathodes and anodes of lithium-ion batteries[J]. *J Solid State Electrochem*, 2010, 14: 1841 – 1846.
- [14] Takahashi K, Wang Y, Cao G, *et al.* Fabrication and Li^+ intercalation properties of V_2O_5 - TiO_2 composite nanorod arrays[J]. *Appl Phys A*, 2006, 82: 27 – 31.
- [15] Kim Jae-Kwang, Senthilkumar B, Sun Hye Sahgong, *et al.* New chemical route for the synthesis of beta- $Na_{0.33}V_2O_5$ and its fully reversible Li intercalation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(12): 7025 – 7032.
- [16] Tian Shuang, Xing An, Tang Huang, *et al.* Enhanced cycling stability of TiO_2 -coated V_2O_5 nanorods through a surface sol-gel process for lithium ion battery applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(9): 2896 – 2900.
- [17] Leroux F, Goward G, Power W P, *et al.* Electrochemical Li insertion into conductive polymer/ V_2O_5 nanocompo sites[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, 144(11): 3886 – 3895.
- [18] Wang Ying, Shang Huamei, Cao Guozhong. Synthesis and electrochemical properties of vanadium pentoxide nanotube arrays[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, 144(11): 3886 – 3895.
- [19] Michael E Spahr, Petra Stoschitzki-Bitterli, Reinhard Nesper, *et al.* Vanadium oxide nanotubes: A new nanostructured redox-active material for the electrochemical insertion of lithium[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, 146(8): 2780 – 2783.
- [20] Mai Liqiang, Chen Wen, Xu Qing, *et al.* Cost-saving synthesis of vanadium oxide nanotubes [J]. *Solid State Communications*, 2003, 126(10): 541 – 543.
- [21] Spahr Michael E, Bitterli Petra, Nesper Reinhard, *et al.* Redox-active nanotubes of vanadium oxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37(9): 1263 – 1265.
- [22] Sara Nordlinder, Leif Nyholm, Torbjorn Gustafsson, *et al.* Lithium insertion into vanadium oxide nanotubes: Electrochemical and structural aspects[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(2): 495 – 503.
- [23] 崔朝军, 赵爱玲, 吴广明. 聚吡咯/钒氧纳米管复合阴极材料的制备及其电化学行为研究 [J]. *功能材料*, 2012, 10(43): 1281 – 1284.
- [24] 高秀谦. 硫- V_2O_5 纳米管复合材料的制备和电化学性能研究 [J]. *科技传播*, 2013, (15): 119 – 123.
- [25] Shi Shufeng, Cao Minhua, He Xiaoyan, *et al.* Surfactant-assisted hydrothermal growth of single-crystalline ultrahigh-aspect-ratio vanadium oxide nanobelts[J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7(9): 1893 – 1897.
- [26] Li Guicun, Pang Shuping, Guo Zhiyan, *et al.* Environmentally friendly chemical route to vanadium oxide single-crystalline nanobelts[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 9383 – 9386.
- [27] Kannan A M, Manthiram A. Synthesis and electrochemical properties of high capacity V_2O_5 cathodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(7): A990 – A993.
- [28] Minoh Lee, Suresh Kannan Balasingam, Hu Young Jeong, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of graphene decorated V_2O_5 nanobelts for enhanced electrochemical energy storage [J]. *Sci Rep*, 2015, 5(10): 1038 – 1045.
- [29] Chao Dongliang, Xia Xinhui, Liu Jilei, *et al.* A V_2O_5 /conductive-polymer core/shell nanobelt array on three-dimensional graphite foam: A high-rate, ultrastable, and freestanding cathode for lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(33): 5794 – 5800. ■