

引文格式:高原,黄茜,陈一漫,等. 锂离子电池用钒氧化物电极材料研究进展[J]. 中国有色冶金,2025,54(6):69-79.

GAO Yuan, HUANG Xi, CHEN Yiman, et al. Research progress of vanadium oxide as electrode material for lithium-ion batteries[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(6): 69-79.

锂离子电池用钒氧化物电极材料研究进展

高原,黄茜,陈一漫,周涛,穆家永,陈卓,堵伟桐

(江苏科技大学 冶金工程学院, 江苏 张家港 215600)

[摘要] 基于可持续能源需求的日益增长,锂离子电池因其高能量密度、长循环寿命和较低的自放电率等优点,已成为全球科技创新与绿色经济转型的核心焦点,但传统锂离子电池电极材料在高容量输出、高倍率充放电等严苛性能要求下逐渐显露短板,难以适配未来储能场景的发展需求。本综述基于钒原子的多价态可逆性使得钒氧化物在锂离子嵌入和脱嵌过程中能够实现多电子反应,从而在理论上具有较高的比容量,使其在储能领域展现出不可替代的巨大应用潜力等前沿研究进展,首先系统分析了钒氧化物的电化学性质,并用 FactSage 8.3 版本的 Phase Diagram 模块精准计算得到 V-O 体系相图,为材料性能调控提供理论支撑;其次详细总结了水热法、固相法、静电纺丝法等主流合成方法,以及通过与碳材料复合、元素掺杂、纳米结构构建等改性策略以提升材料导电性、结构稳定性及循环性能的研究成果。最后探讨了钒氧化物的优势与应用潜力以及在实际应用中的关键挑战,并提出问题解决策略和未来展望。本文不仅对钒氧化物的核心特性如丰富氧化态、多样晶体结构、良好电化学性能及其成为锂离子电池材料重要候选者的核心逻辑提供了更清晰的理解,同时还深入阐释不同钒氧化物的结构特性如何影响电化学性能,系统梳理合成方法以及对材料性能的调控作用,精准定位钒氧化物在实际应用中的核心挑战并提出解决方案。

[关键词] 锂离子电池;钒氧化物;正极材料;负极材料;结构特性;电化学性能;合成方法;改性策略

[中图分类号] TM912;TF125.2⁺4 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)06-0069-11
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.06.006

0 引言

近年来,传统化石能源枯竭问题推动了可再生能源领域的发展,而基于可再生能源的储能技术被视为缓解全球变暖和代替化石燃料的重要手段^[1]。锂离子电池因其高能量密度、长循环寿命和较低的自放电率,在各种电子设备和电动汽车

等领域得到了快速发展和广泛应用^[2]。目前,锂离子电池已成为当今最为广泛使用的二次电池,其需求量远超其他类型的电池,如镍镉电池、锌电池和碱性电池等^[3]。然而,传统锂离子电池电极材料已逐渐无法满足高容量和高倍率性能的要求。因此,开发新型高效的电极材料已成为当前研究的热点^[4]。

钒氧化物作为过渡金属氧化物的一员,拥有丰富的氧化态、多样的晶体结构以及独特的电化学性能。钒原子的多价态可逆性使得钒氧化物在锂离子嵌入和脱嵌过程中能够实现多电子反应,从而在理论上具有较高的比容量^[5]。例如 V₂O₅ 作为正极材料时最多可以嵌脱 3 个锂离子,理论容量高达 442 mAh/g^[6]。此外,钒氧化物的结构多样性使其能够形成各种纳米结构和多孔结构,这些结构有助于

[收稿日期] 2025-05-10

[第一作者] 高原(2003—),男,江苏徐州人,本科生,研究方向为钒氧化物负极材料制备研究。

[通信作者] 堵伟桐(1990—),男,河北任丘人,博士,副教授,研究方向为钒渣资源综合利用。

[基金项目] 国家自然科学基金(52504363);江苏省自然科学基金(BK20241829);2024年大学生创新创业训练计划项目(202410289066Z)。

缓解充放电过程中产生的体积膨胀,进而提高材料的循环性能和倍率性能^[7]。

本文综述了钒氧化物作为锂离子电池电极材料的研究进展,分析了钒氧化物的电化学性质,重点介绍了近年来钒氧化物在合成方法、结构调控以及性能提升方面的最新研究进展。最后分析了当前研究中存在的问题,并对锂离子电池电极材料的发展方向进行了展望。

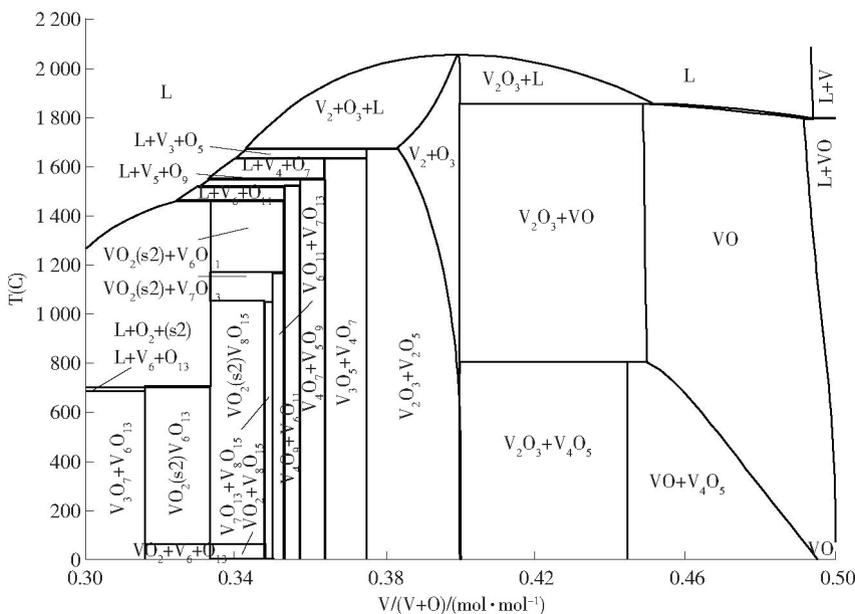


图1 V-O体系相图

Fig.1 V-O phase diagram

V_2O_3 和 V_6O_{13} 。

1.1 V_2O_5

V_2O_5 是一种较为常见的钒基化合物,钒元素通常以稳定的 +5 价形式存在,结构呈现二维层状,便于锂离子的嵌入^[8-9]。 V_2O_5 具有多电子转移能力,这使得其在电池等电化学设备中具有出色的电荷存储能力,其比容量相对较高,用作电极材料时,可以显著提升电池的能量密度^[10-11]。

1.2 V_3O_7

V_3O_7 是一种具有独特混合价态和复杂晶体结构的钒基氧化物,钒元素以 +4 和 +5 的混合氧化态存在。其晶体结构由钒氧八面体通过共享氧原子形成复杂的三维网络结构,具有较大的层间距,有利于锂离子的嵌入和脱嵌^[12]。 V_3O_7 因其含有多种价态表现出多种氧化还原活性,能够在电化学过程中进行多步锂离子嵌入和脱嵌^[13-14]。

1 钒氧化物电化学特性

钒具有多种氧化物,图1为热力学计算软件 FactSage 8.3 版本的 Phase Diagram 模块计算所得的 V-O 体系相图,由图1可知,钒的氧化物种类包括 VO 、 VO_2 、 V_2O_3 、 V_2O_5 、 V_3O_5 、 V_3O_7 、 V_4O_5 、 V_4O_7 、 V_5O_9 、 V_6O_{11} 、 V_6O_{13} 、 V_7O_{13} 、 V_8O_{15} 等多种。其中,常用作锂离子电池电极材料的有 V_2O_5 、 V_3O_7 、 VO_2 、

1.3 VO_2

VO_2 存在多种同分异构体^[15],是一种典型的层状过渡金属氧化物,具有亚稳态的单斜晶结构,因其层状结构可以容纳层之间的离子,具有较好的导电性。有研究表明,由锂阳极和 VO_2 阴极构建的电池在 20 次循环后没有出现任何容量衰减^[16]。

1.4 V_2O_3

V_2O_3 是一种常见的钒氧化物,其晶体结构中存在丰富的隧道,这有助于锂离子的嵌入和脱嵌^[17]。在 V_2O_3 的三维 V-V 框架中, V_{3d} 电子可以沿着 V-V 链流动,从而使其呈现出固有的金属行为,这也使得 V_2O_3 表现出较高的导电性^[18],有利于电子的传输和转移。此外 V_2O_3 吸附能力强,且空心结构能够提供更多的作用位点,对提升锂离子电池性能有显著作用^[19-20]。

1.5 V_6O_{13}

V_6O_{13} 中的钒元素主要以 +5 价存在,并且含有

少量的 +4 价, 是一种混合价氧化物^[21]。V₆O₁₃ 由交替的单钒氧化物层和双钒氧化物层构成, 其中 V⁵⁺ 只占据 V 原子的双层位, 而 V⁴⁺ 占据 V 原子的单层位和双层位, 这种交替结构可以提供更多的锂嵌入位点^[22-23]。V₆O₁₃ 具有较高的理论比容量, 且其工作电压可达 1.5 V 以上, 是一种很有前途的电极材料^[24]。

2 钒氧化物的制备及改性策略

2.1 V₂O₅ 电极材料

V₂O₅ 电极材料有多种常见合成方式, 如水热法、固相法、静电纺丝法等, 在众多钒氧化物中极具代表性。李基铭等^[25] 采用水热法制备了二维结构的 V₂O₅ 纳米片, 并将其作为锂离子电池的正极。经过 50 次循环后可逆容量达到 227 mAh/g, 与第二

圈的放电容量相比, 容量保持率为 89%。V₂O₅ 纳米片的起始比容量比 V₂O₅ 颗粒高不少, 在范围为 100 ~ 1 000 mA/g 的电流密度下平均比容量比 V₂O₅ 颗粒要稳定得多。当电流密度恢复为 100 mA/g 时, V₂O₅ 纳米片和 V₂O₅ 颗粒的平均放电容量分别为 250.3 mAh/g 和 221.6 mAh/g。由此可见, V₂O₅ 纳米片不仅具有优秀的充放电循环稳定性, 而且具备良好的倍率性能。

徐学留等^[26] 采取固相法成功合成了 EuVO₄ - V₂O₅ 复合物, 图 2 所示为 EuVO₄ - V₂O₅ 纳米线的制备流程。复合样品 EuVO₄ - V₂O₅ - 300 作为正极材料时, 其比容量高达 427 mAh/g, 且循环稳定性较好, 经过 50 次循环后仍保持在 377 mAh/g, 表现出良好的容量保持率。

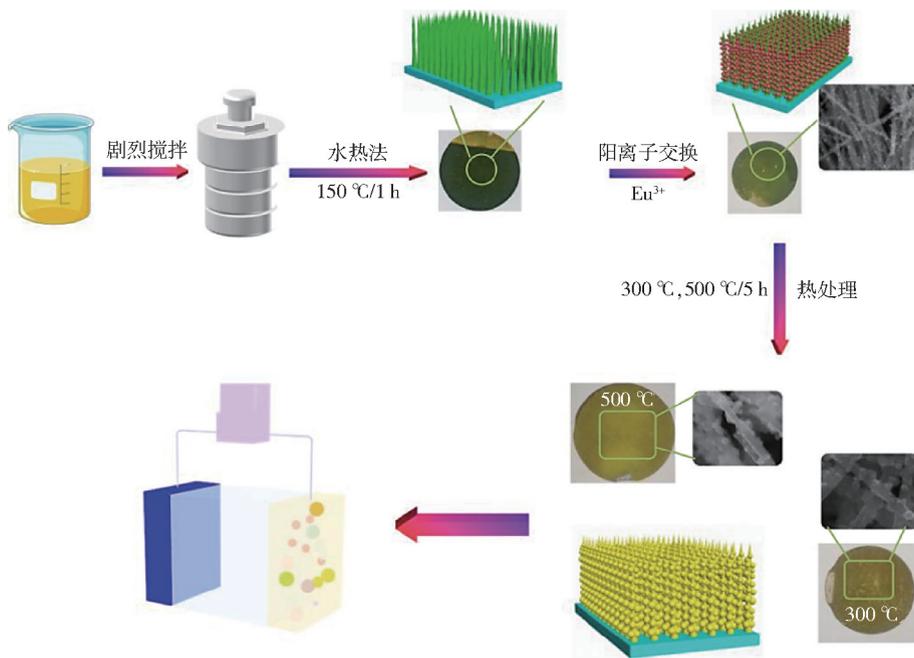


图 2 EuVO₄-V₂O₅ 纳米线的制备流程图^[26]

Fig. 2 Schematic illustration for the synthesis of EuVO₄-V₂O₅ nanowires

Zeng 等^[27] 通过水热工艺和静电自组装工艺成功合成了单层 V₂O₅ 纳米带/石墨烯异质结构作为正极材料。单层 V₂O₅ 纳米带的厚度为 800 pm, 宽度约为 80 nm, 通过逐层组装方法将其与带正电的石墨烯结合为三明治状异质结构。这种独特的异质结构为锂离子提供了较短的扩散路径, 在 10 C 的电流密度下, 由超薄 V₂O₅ 纳米带/石墨烯异质结构制成的正极具有 225 mAh/g 的初始放电容量, 在 600

次充放电循环后, 其保持率为 92.8%, 具有较好的循环稳定性。

Li 等^[28] 通过一步喷雾干燥工艺制备了 V₂O₅/碳纳米管(CNTs)多孔微球。如图 3 所示, 剪切成颗粒的 V₂O₅ 微球被 CNTs 编结壳均匀包裹, 然后经喷雾干燥制成 V₂O₅/碳纳米管多孔微球。V₂O₅ 颗粒被 CNTs 编结壳均匀包裹, 具有高导电性的独特多孔 CNTs 壳层有利于电子转移, 并通过在锂离子插

入/脱插过程中缓解体积变化来维持电极的结构稳定性。当作为正极材料时比容量达到 242.3 mAh/g, 在 0.2C 下循环 80 次后, 比容量仍保持在 223.8 mAh/g, 容量保持率为 92.3%, 具有较好的循环稳定性。Li 等提出的喷雾干燥策略简单有效, 可实现复合阴极材料的推广和低成本工业生产。

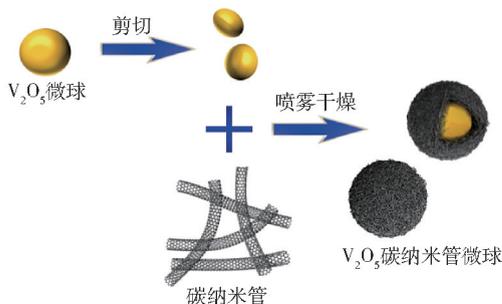


图3 V_2O_5 /碳纳米管多孔微球制备过程图^[28]

Fig.3 Schematic illustration of the synthesis of V_2O_5 /carbon nanotube porous microspheres

2.2 V_3O_7 电极材料

V_3O_7 的制备方法有多种, 目前主流的方法有水热法, 溶胶-凝胶法, 液相沉淀法等。Li 等^[29] 利用高温混合法 (HTMM) 合成了结晶良好的锂离子电池用 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米带^[30-31]。 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米带作为正极, 在 100 mA/g 下经历 100 次循环可维持 202 mAh/g 的比容量, 相当于初始容量的 83%。在 6C 的高电流密度下, 容量保持率可达 89%。得益于钒氧化物在循环过程中的溶解特性, 快速充放电过程可以缩短活性材料浸泡在电解质中的时间, 使循环过程更加稳定^[32-33]。

为了进一步提高 V_3O_7 的电化学性能, Liu 等^[34] 基于高温混合法 (HTMM) 原位合成了一维超薄的 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米带, 该纳米带具有优良的结晶性和稳固的结构, 可以缓解循环过程中较大的体积变化, 从而延长电池的使用寿命。将 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米带作为电池正极, 经过 100 次循环后, $V_3O_7 \cdot H_2O$ 的放电容量为 245 mAh/g, 达到初始容量的 94%, 具有较高的容量保持率和较好的循环稳定性。

Zhang 等^[35] 通过部分剥离多壁碳纳米管 (PECNTs) 开发了一种由石墨烯类薄片和 CNTs 组成的新型三维碳材料, 其合成方法如图 4 所示。石墨片将碳纳米管连接成多孔网络, 其直径约为 8 nm, 多壁为 5 至 8 层, 具有良好的电子导电性的多孔结构。

$V_3O_7 \cdot H_2O$ /PECNTs 在 200 mA/g 的电流密度下表现出 612 mAh/g 的高比容量, 即使在 2000 mA/g 的高电流下, 其平均放电容量仍保持在 220 mAh/g, 并且库仑效率接近 100%。 V_3O_7 /PECNTs 优越的电化学性能归因于丰富的锂离子嵌入位点, 较短的离子扩散距离和快速的电子转移途径。

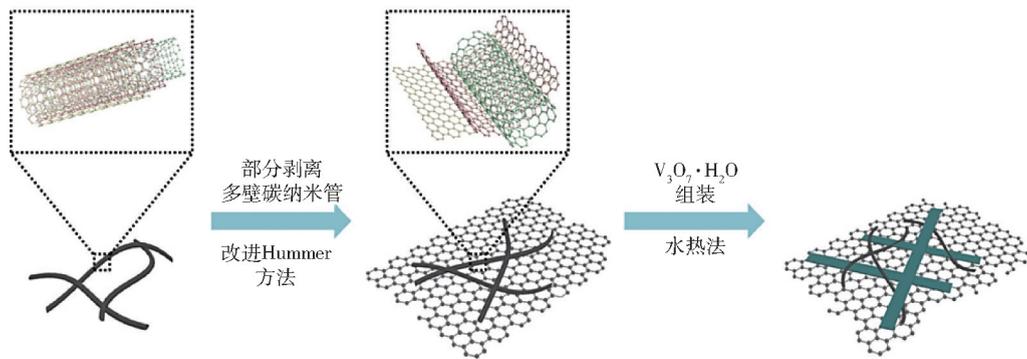
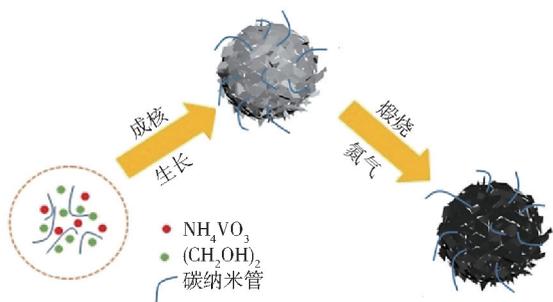
Li 等^[36] 通过水热法合成了含功能化碳纳米管的 $V_3O_7 \cdot H_2O$ /CNT 纳米复合材料。碳纳米管附着在 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米带表面形成纳米复合材料, 其形成机制遵循钒氧化物纳米结构的定向生长原理。固体电解质界面 (SEI) 层的形成有效降低了锂离子的迁移阻力, 从而对电极的初始容量产生了重要影响。在 200 mA/g 的电流密度下, $V_3O_7 \cdot H_2O$ /CNT 纳米复合材料的放电容量为 186.4 mAh/g, 经过 50 次循环后仍能保持在 198.9 mAh/g, 具有较好的循环稳定性。电极的电化学活化使电解质与电极充分接触, 得益于 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米带均匀的结构和高导电性的 CNT 及其形成的网络结构^[37], 对复合材料性能的提升具有重要影响。

2.3 VO_2 电极材料

Xiao 等^[38] 采用一步溶剂热法合成了纳米微结构的 VO_2 /碳纳米管复合微球, 如图 5 所示。碳纳米管可以提高复合材料的导电性, 并为电解质与 VO_2 球之间的接触提供通道, 从而缓解连续充放电循环过程中的体积变化。采用碳纳米管进行碳基复合改性, 操作简单, 安全性高。 VO_2 /碳纳米管复合材料的比容量与纯 VO_2 相比提升了 40%, 且具有较好的循环稳定性。

Su 等^[39] 制备了十字形二氧化钒纳米带组成的分层花状结构负极材料。纳米带可以缩短离子的扩散距离, 花状结构则为充放电过程中的体积变化提供了缓冲空间, 从而有效地提高了材料的电化学性能。当电流密度为 0.2 A/g, 循环次数为 200 次时, 花状 VO_2 (B) 的比容量可达 529.2 mAh/g, 相比初始容量提高了 10%, 这可能是由于电极材料被电解液浸泡逐渐润湿而产生的活化机制^[40]。

Jang 等^[41] 采用水热法制备了 1D/2D VO_2 纳米线/g- C_3N_4 (石墨相氮化碳) 杂化结构正极材料。改进一维纳米结构可以提高其电化学活性, 二维石墨相氮化碳由于其优异的电化学活性^[42]、优异的热化学稳定性、电子结构、较大的表面积、价格低廉和环保等优点, 在储能器件中得到了广泛的

图4 $V_3O_7 \cdot H_2O/PECNTs$ 合成示意图^[35]Fig. 4 Schematic illustration showing the fabrication process of $V_3O_7 \cdot H_2O/PECNTs$ 图5 纳米微结构 $VO_2/CNTs$ 合成过程示意图^[38]Fig. 5 Schematic diagram of the synthesis process for nano-micro structure $VO_2/CNTs$ spheres

应用^[43-44]。复合材料的比容量与 VO_2 和 $g-C_3N_4$ 相比分别提升了 29.5% 和 128.7%, 且具有良好的循环稳定性。

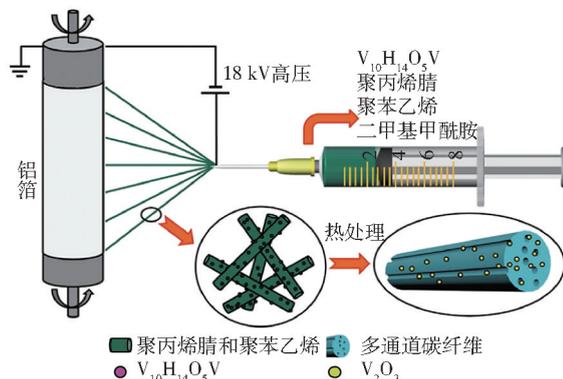
Kang 等^[45] 采用水热法制备了还原氧化石墨烯 (rGO) 和 VO_2 的介孔复合材料作为正极材料。 VO_2 均匀沉积在还原氧化石墨烯表面, 为 Li^+ 提供了快速扩散途径, 提高了电池的性能。该制备方法成本较低, 操作简单, 安全且无污染。与 VO_2 相比, 复合材料的比容量提高了 40% 以上, 且在 500 次循环后仍有 88.5% 的容量保持率, 具有较高的比容量和较好的循环稳定性。

2.4 V_2O_3 电极材料

Dong 等^[19] 利用聚合物热解辅助法合成了 V_2O_3 /碳纳米复合材料作为高性能锂离子电池负极材料。 $V_2O_3/CNTs$ (碳纳米复合材料) 在 0.2C 恒流速率下表现出良好的循环性能, 在 10 次循环后, 可逆容量为 730 mAh/g, 在 100 次循环后逐渐增加到 780 mAh/g, 具有良好的循环稳定性。此外, 碳的掺

入提高了 $V_2O_3/CNTs$ 电极的电导率, 加快了离子扩散/传输速率。

Zhang 等^[20] 利用静电纺丝和碳化工艺制备了自支撑柔性 $V_2O_3/MCCNFs$ (多通道碳纤维复合材料) 作为锂离子电池的负极材料, $V_2O_3/MCCNFs$ 复合材料的合成方法如图 6 所示。这种电极具有出色的倍率性能和超长的循环寿命, 在 5 A/g 的高倍率下经过 5 000 次循环后为 487.8 mAh/g, 衰减率仅为 0.003 23%。此外, 组装的袋式电池也显示出优异的循环性能 (在 1 A/g 下 500 次循环后为 348.3 mAh/g), 并且经过几次折叠后仍能正常工作。多通道一维纳米纤维不仅减少了锂离子的输运长度, 而且在不添加导电添加剂的情况下促进了电传输, 缓冲了体积变化, 增加了活性材料与电解质之间的接触面积。

图6 静电纺丝法制备 $V_2O_3/MCCNFs$ 复合材料合成示意图^[20]Fig. 6 Synthetic illustration and rote of the formation process of $V_2O_3/MCCNFs$ composites via electrospinning method

Su 等^[46]制备了 Ni-V₂O₃@NC 复合材料作为负极。如图 7 所示,通过 Ni 前驱体得到 Ni₃V₂O₈,再经过热解还原得到 Ni-V₂O₃@NC 复合材料。金属 Ni 的均匀分布优化了电导率,调整了表面/界面结构,使其具有更好的活性,有利于提高电化学性

能。Ni 具有很强的吸附能,可以与碳空位结合,提高了 Ni-V₂O₃@NC 的结构稳定性^[47]。此外,空心纳米结构有利于离子扩散,为体积膨胀提供了缓冲空间。这为设计和构建其他 TMOs(过渡金属氧化物)杂化电极提供了重要思路。

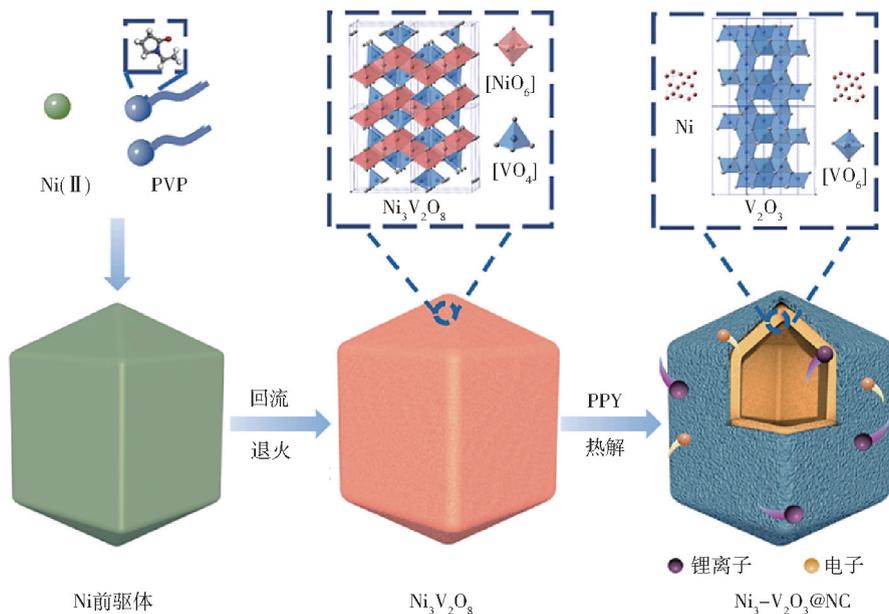


图 7 Ni-V₂O₃@NC 纳米棱镜多步制造工艺示意图^[46]

Fig. 7 Schematic illustration of the multistep fabrication process of Ni-V₂O₃@NC nanoprism

饶志欣^[48]采用静电纺丝法制备了 V₂O₃/CN(碳纳米纤维复合材料)为负极。当作为锂离子电池负极时,S 掺杂的 V₂O₃/C 纳米纤维电极在 0.1 A/g 的电流密度下首次放电比容量高达 931 mAh/g,经过 50 次循环后的放电比容量为 538 mAh/g,表现出优良的储锂能力,且经过三次循环后的库伦效率超过了 98%,表明该电极具有良好的可逆性。

2.5 V₆O₁₃电极材料

袁琦等^[49]使用水热法制备了铁掺杂的 V₆O₁₃作为正极材料。铁掺杂的 V₆O₁₃相比未掺杂的 V₆O₁₃显示出低角度偏移现象,这是由于 Fe³⁺离子较大的半径导致了 V₆O₁₃晶格膨胀。铁掺杂使得 V₆O₁₃纳米片有序地堆叠,并增大了纳米片间距,这种结构有利于锂离子的嵌入和脱出。电化学结果显示,铁掺杂的 V₆O₁₃性能优于纯 V₆O₁₃,掺杂量为 0.02 的样品首次放电比容量为 433 mAh/g,经过 100 次循环后容量保持率为 47.1%。

颜泽宇等^[50]使用溶液-凝胶法得到 Cr 掺杂的 V₆O₁₃作为正极材料。Cr³⁺掺杂增加了晶体轴长度,扩大了层间距,从而增加了 Li⁺的扩散空间,改善了 Li⁺嵌入和脱出过程,提升了电池容量。适量的 Cr³⁺掺杂还能提高电池电压,并有效改变 V₆O₁₃的晶体结构和晶胞参数。当掺杂量为 0.06 g 时,其放电比容量达到 337 mAh/g,比未掺杂时增加了 60 mAh/g。

邹正光等^[51]使用沉淀法制备了 Mn 掺杂 V₆O₁₃材料作为锂离子电池的正极。在 Mn 掺杂 V₆O₁₃材料中,锰离子取代了钒的位置,从而降低了材料在锂离子脱嵌过程中的破坏程度,保护了 V₆O₁₃结构的完整性。随着 Mn 含量的增加,产物由蒲公英状转变为带状,且团聚严重。Mn²⁺与 O²⁻的结合力比 V⁵⁺与 O²⁻更强,增加了样品的表面能,有助于维持晶体结构在充放电过程中的稳定性、延长电池循环寿命、提高电池能量效率、改善电池安全性和增强电池稳定性。

Tian 等^[52]通过氩气中低温剥离和二次水热锂

化制备了新型的 V_6O_{13} 纳米片作为负极材料,如图8所示。超薄纳米片电极可提供短的锂扩散路径,大大改善了电荷载流子传输动力学的双金属结构,使

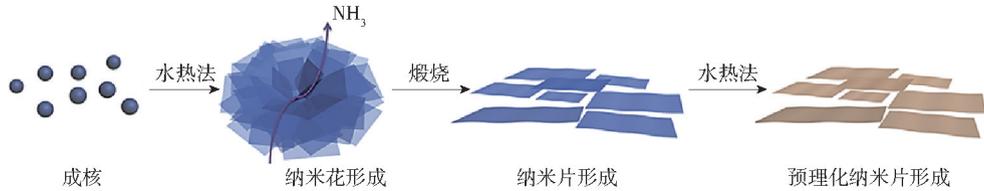


图8 超薄锂化 V_6O_{13} 纳米片合成工艺示意图^[52]

Fig. 8 Schematic illustration of the formation of ultrathin lithiated V_6O_{13} nanosheets

Li 等^[53]在 ITO 导电玻璃(氧化铟锡透明导电膜玻璃)上采用低温液相沉积法制备了 V_6O_{13} 薄膜,并在氮气下进行了热处理。纳米片薄膜堆叠形成了多孔花状簇微观结构。多孔花状形貌具有大的比表面积,这有利于电解质渗透和离子迁移。电解质的渗透和离子迁移直接影响电池的充放电效率和能量密度。有效的离子迁移路径可以减少内阻,提高电池的导电率,从而改善电池的功率输出和整体性能,有助于减少电池内部的极化效应和能量损失,延长电池寿命。

2.6 钒氧化物电极材料性能对比

综合前文介绍的钒氧化物电极材料,将部分钒氧化物负极材料及其性能汇总于表1。

3 总结与展望

钒氧化物具有丰富的氧化态、多样的晶体结构和良好的电化学性能,使其在储能领域展现出巨大的潜力。随着人们对电池能量密度、安全性和循环寿命要求的不断提高,钒氧化物被认为是锂离子电池材料的重要候选者。本综述系统梳理了钒氧化物作为锂离子电池电极材料的研究进展。钒氧化物凭借其丰富的氧化态(如 V^{5+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 等)和多样的晶体结构(包括层状结构的 V_2O_5 、 VO_2 , 隧道结构的 V_2O_3 , 以及复杂三维网络的 V_3O_7 和交替层状结构的 V_6O_{13}),为锂离子的可逆嵌入/脱嵌提供了有利条件,并使其能够发生多电子反应,从而在理论上具备高比容量(例如 V_2O_5 可达 442 mAh/g)。在电化学性能方面,不同钒氧化物展现出各自的优势,如 V_2O_5 的高容量、 $VO_2(B)$ 的良好循环稳定性、 V_2O_3 因金属性行为带来的高导电性,以及 V_6O_{13} 的较高工作电压等。

锂离子的传输速度加快。预锂化可以在锂离子的插入和脱插期间实现结构稳定性和高电导率,从而大大提高循环稳定性。

表1 钒氧化物电极材料电化学性能

Table 1 Electrochemical properties of vanadium oxide electrode materials

钒氧化物	电流密度	循环次数/次	比容量/(mAh·g ⁻¹)	参考文献
V_2O_5	100 mA/g	50	250.3	[25]
$EuVO_4-V_2O_5$	100 mA/g	100	427.0	[26]
$V_2O_5/CNTs$	0.2 C	80	223.8	[28]
$V_3O_7 \cdot H_2O$	100 mA/g	100	202.0	[29]
$V_3O_7 \cdot H_2O$	500 mA/g	100	245.0	[34]
$V_3O_7 \cdot H_2O/PECENTs$	400 mA/g	100	379.0	[35]
$V_3O_7 \cdot H_2O/CNT$	200 mA/g	50	198.9	[36]
$VO_2/CNTs$	100 mA/g	100	536.5	[38]
$VO_2(B)$	200 mA/g	200	529.2	[39]
$VO_2(B)/g-C_3N_4$	2 C	5 000	265.0	[41]
$VO_2(B)/rGO$	1 000 mA/g	500	134.0	[45]
V_2O_3/CNS	0.2 C	10	730.0	[19]
$V_2O_3/MCCNFs$	5 A/g	5 000	487.8	[20]
$Ni-V_2O_3/NC$	500 mA/g	200	98.0	[46]
V_2O_3/CN	100 mA/g	50	538.0	[48]
Fe 掺杂 V_6O_{13}	42 mA/g	100	203.0	[49]
Cr 掺杂 V_6O_{13}	42 mA/g	50	281.0	[50]
预锂化 V_6O_{13}	1 000 mA/g	150	174.0	[52]

然而,钒氧化物在实际应用中仍面临一些挑战:①钒氧化物自身电导率较差,限制了其电化学性能的提升;②钒氧化物在充放电过程中的体积变化较大,容易导致材料的结构崩塌,从而影响循环性能。为了解决上述问题,可以通过掺杂、表面修饰、纳米结构设计以及与导电材料复合等方法,提升钒氧化

物的导电性能;将钒氧化物纳米化,可以有效缓解体积变化带来的应力,提高循环稳定性;此外,多孔结构的设计也能够缓解体积膨胀。未来随着研究的不断深入,锂离子电池用钒氧化物电极材料将会实现更广泛的应用。

[参考文献]

- [1] LOPEZ J, MACKANIC D, CUI Y, et al. Designing polymers for advanced battery chemistries[J]. *Nature Reviews Materials*, 2019 (4): 312 - 330.
- [2] ARMAND M, TARASCON J. Building better batteries [J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652 - 657.
- [3] QIN Mulan, LIU Jun, LIANG Shuquan, et al. Facile synthesis of multiwalled carbon nanotube- V_2O_5 nanocomposites as cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18: 2841 - 2846.
- [4] 刘通,杨瑰婷,毕辉,等. 高能量密度高功率密度兼顾型锂离子电池研究现状与展望[J/OL]. *储能科学与技术*, 1 - 21 [2025-01-18]. <https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0611>.
LIU Tong, YANG Guiting, BI Hui, et al. Research status and prospect of lithium-ion batteries with high energy density and high power density [J/OL]. *Energy storage science and technology*, 2024: 1 - 21. [2025-01-18]. <https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0611>.
- [5] ARMER C F, YEOH J S, LI X, et al. Electrospun vanadium-based oxides as electrode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 395: 414 - 429.
- [6] 周艳,李远辉,郑有芬,等. 固体钒基电池的研究现状及发展趋势[J]. *绿色矿冶*, 2025, 41(2): 1 - 9.
ZHOU Yan, LI Yuanhui, ZHENG Youfen, et al. Research status and development trend of solid vanadium-based batteries [J]. *Sustainable Mining and Metallurgy*, 2025, 41(2): 1 - 9.
- [7] 关尹宁,高肖汉,张晓帆,等. 钒氧化物及金属钒酸盐在化学储能中的应用[J]. *石油学报(石油加工)*, 2024, 40(4): 1061 - 1071.
GUAN Yinning, GAO Xiaohan, ZHANG Xiaofan, et al. Application of vanadium oxide and metal vanadate in chemical energy storage [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2024, 40(4): 1061 - 1071.
- [8] 孙梦雷,张达奇,冯金奎,等. 钒基电极材料研究进展[J]. *电化学*, 2019, 25(1): 45 - 54.
SUN Menglei, ZHANG Daqi, FENG Jinkui, et al. Research progress on vanadium-based electrode materials [J]. *Electrochemistry*, 2019, 25(1): 45 - 54.
- [9] 周华,宋永昌,刘进,等. 钒基电极材料在储能领域的研究进展[J]. *钢铁钒钛*, 2022, 43(2): 73 - 80.
ZHOU Hua, SONG Yongchang, LIU Jin, et al. Research progress of vanadium-based electrode materials in the field of energy storage [J]. *Iron steel Vanadium Titanium*, 2022, 43(2): 73 - 80.
- [10] 王皓,李峻峰,马悦,等. 锂离子电池钒系电极材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(21): 21127 - 21142.
WANG Hao, LI Junfeng, MA Yue, et al. Research progress of vanadium-based electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Material Reports*, 2021, 35(21): 21127 - 21142.
- [11] BROWN E, ACHARYA J, PANDEY G P, et al. Highly stable three lithium insertion in thin V_2O_5 shells on vertically aligned carbon nanofiber arrays for ultrahigh-capacity lithium ion battery cathodes [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(23): 1600824.
- [12] LIU Pengcheng, ZHU Kongjun, GAO Yanfeng, 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.
- [13] CHERNOVA N A, ROPPOLO M, DILLON A C, et al. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(17): 2526 - 2552.
- [14] 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 - 188.
- [15] 张海楠,梁妹慧,韩相阁,等. 水热合成二氧化钒粉体的研究进展[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2023, 44(6): 1072 - 1080.
ZHANG Hainan, LIANG Shuhui, HAN Xiangge, et al. Research progress on hydrothermal synthesis of vanadium dioxide powder [J]. *Journal of Harbin Engineering University*, 2023, 44(6): 1072 - 1080.
- [16] KHAN Z, SINGH P, ANSARI S A, et al. VO_2 Nanostructures for Batteries and Supercapacitors: A Review [J]. *Small*, 2021, 17(4): 2006651.
- [17] 周香港,肖姗姗,侯婉君,等. 钒氧化物作为锂离子电池电极材料的研究[J]. *化工技术与开发*, 2021, 50(6): 41 - 45.
ZHOU Xianggang, XIAO Shanshan, HOU Wanjun, et al. Research on vanadium oxide as an electrode material for lithium-ion batteries [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2021, 50(6): 41 - 45.
- [18] 李新,陈良,马晓涛,等. V_2O_3 空心球的制备及在锂硫电池中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(9): 1972 - 1978.
LI Xin, CHEN Liang, MA Xiaotao, et al. Preparation of V_2O_3 hollow balls and their application in lithium-sulfur batteries [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2019, 40(9): 1972 - 1978.
- [19] DONG Yucheng, MA Ruguang, HU Mingjun, et al. Polymer-pyrolysis assisted synthesis of vanadium trioxide and carbon nanocomposites as high performance anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 261: 184 - 187.
- [20] ZHANG Teng, ZHANG Long, ZHAO Lina, et al. Free-standing, foldable V_2O_3 /multichannel carbon nanofibers electrode for flexible Li-ion batteries with ultralong lifespan [J]. *Small*, 2020, 16(47): 2005302.

- [21] LV Tingting, ZOU Zhengguang, LI Yanwei, et al. Hydrothermal synthesis of high specific capacity Al/Na co-doped V_6O_{13} cathode material for lithium-ion battery [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 829: 42–50.
- [22] LI Huiqiao, HE Ping, WANG Yonggang, et al. High-surface vanadium oxides with large capacities for lithium-ion batteries; from hydrated aerogel to nanocrystalline $VO_2(B)$, V_6O_{13} and V_2O_5 [J]. *Journal of materials chemistry*, 2011, 21 (29): 10999–11009.
- [23] BARKER J, KONSBANG R. The interfacial impedance variation of V_6O_{13} composite electrodes during lithium insertion and extraction [J]. *Electrochimica acta*, 1995, 40(6): 673–679.
- [24] 邹正光, 程浩, 何金云, 等. 锂离子电池正极材料 V_6O_{13} 的合成与电化学性能 [J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(7): 1399–1401.
ZOU Zhengguang, CHENG Hao, HE Jinyun, et al. Synthesis and electrochemical properties of V_6O_{13} , a cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013, 42(7): 1399–1401.
- [25] 李基铭, 覃慧, 刘嘉铭. 水热法制备 V_2O_5 作为高性能锂离子电池正极材料 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021, (11): 79–84.
LI Jiming, QIN Hui, LIU Jiaming. Hydrothermal preparation of V_2O_5 as a cathode material for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2021, (11): 79–84.
- [26] 徐学留, 方东, 易健宏, 等. $EuVO_4-V_2O_5$ 复合物作为高性能锂离子电池电极材料 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(4): 1488–1496.
XU Liuxue, FANG Dong, YI Jianhong, et al. $EuVO_4-V_2O_5$ composite as a high-performance electrode material for lithium-ion batteries [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(4): 1488–1496.
- [27] ZENG Jing, HUANG Jingdong, LIU Jun, et al. Self-assembly of single layer V_2O_5 nanoribbon/graphene heterostructures as ultrahigh-performance cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Carbon*, 2019, 154: 24–32.
- [28] LI Qian, CHEN Yuanfu, HE Jiarui, et al. Carbon Nanotube Modified V_2O_5 Porous Microspheres as Cathodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries [J]. *Energy Technol*, 2017, 5(5): 665–669.
- [29] LI Liye, LIU Pengcheng, ZHU Kongjun, et al. A general and simple method to synthesize well-crystallized nanostructured vanadium oxides for high performance Li-ion batteries [J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3(18): 9385–9389.
- [30] LIU Pengcheng, ZHU Kongjun, GAO Yanfeng, et al. Ultra-long $VO_2(A)$ nanorods using the high-temperature mixing method under hydrothermal conditions; synthesis, evolution and thermochromic properties [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(14): 2753–2760.
- [31] 黄文达, 高绍康, 魏明灯. 水热合成 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 纳米带及其电化学性能研究 [J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2009 (S1): 140–142.
- [32] HUANG Wenda, GAO Shaokang, WEI Mingdeng. Hydrothermal synthesis of $V_3O_7 \cdot H_2O$ nanoribbons and their electrochemical properties [J]. *Journal of South China Normal University(Natural Science Edition)*, 2009, (S1): 140–142.
- [33] 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]. *Advanced materials*, 2014 (33): 5794–5800.
- [34] MAI Liqiang, WEI Qiulong, AN Qinyou, et al. Nanoscroll buffered hybrid nanostructural $VO_2(B)$ cathodes for high-rate and long-life lithium storage [J]. *Adv. Mater*, 2013, 25(21): 2969–2973.
- [35] LIU Pengcheng, BIAN Kan, ZHU Kongjun, et al. Ultrathin nanoribbons of in situ carbon-coated $V_3O_7 \cdot H_2O$ for high-energy and long-life Li-ion batteries; synthesis, electrochemical performance, and charge-discharge behavior [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(20): 17002–17012.
- [36] ZHANG Xiyue, YU Minghao, ZHAO Shaobin, et al. 3D $V_3O_7 \cdot H_2O$ /partially exfoliated carbon nanotube composites with significantly improved lithium storage ability [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2016, 33(8): 531–537.
- [37] LI Zhaolong, SUN Huajun, XU Jie, et al. The synthesis, characterization and electrochemical properties of $V_3O_7 \cdot H_2O$ /CNT Nanocomposite [J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262: 30–34.
- [38] 李国倩, 邱诗波, 杜桂涛, 等. 低价态钒氧化物锂离子电池正极材料的制备及性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2022, 50(10): 145–148, 153.
LI Guoqian, QIU Shibo, DU Guitao, et al. Preparation and performance of cathode materials for low-valence vanadium oxide lithium-ion batteries [J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(10): 145–148, 153.
- [39] XIAO Bin, ZHANG Bao, ZHENG Junchao, 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.
- [40] SU Hang, CHANG Kuan, MA Yuhang, et al. Hierarchical flower-like structures composed of cross-shaped vanadium dioxide nanobelts as superior performance anode for lithium and sodium ions batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 882–887.
- [41] LIU Pengcheng, ZHU Kongjun, XU Yuan, 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.
- [42] JANG W Y, REDDY C V, WANG Rui, et al. Synthesis of 1D/2D $VO_2(B)$ nanowire/g- C_3N_4 hybrid architectures as cathode materials for high-performance Li-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146786.
- [43] JUSTINABRAHAM R, SOWMYA S, DURAIRAJ A, et al.

- Synthesis and characterization of SbSI modified g-C₃N₄ composite for photocatalytic and energy storage applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 935: 168115.
- [43] REDDY C V, KOUTAVARAPU R, SHIM J, et al. Novel g-C₃N₄/Cu-doped ZrO₂ hybrid heterostructures for efficient photocatalytic Cr(VI) photoreduction and electrochemical energy storage applications[J]. *Chemosphere*, 2022, 295: 133851.
- [44] BHARAGAV U, REDDY N R, RAO V N, et al. Bifunctional g-C₃N₄/carbon nanotubes/WO₃ ternary nanohybrids for photocatalytic energy and environmental applications [J]. *Chemosphere*, 2023: 137030.
- [45] KANG M S, PARK S K, NAKHANIVEJ P, et al. Mesoporous VO₂ (B) nanorods deposited onto graphene architectures for enhanced rate capability and cycle life of Li ion battery cathodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 855: 157361
- [46] SU Yizhao, ZHANG Peilin, YANG Yipan, et al. Mixed metal engineering of V₂O₃ hollow nanoprisms encapsulated in N-doped carbon as anode for high-performance lithium-ion storage [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 924: 166451.
- [47] YU Le, HU Han, WU Haobin, et al. Complex hollow nanostructures: synthesis and energy-related applications [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15): 1604563.
- [48] 饶志欣,陈智,张明,等. 硫掺杂 V₂O₃/C 纳米纤维的制备及其储锂/钠性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1): 9-15.
- RAO Zhixin, CHEN Zhi, ZHANG Ming, et al. Preparation of sulfur-doped V₂O₃/C nanofibers and their lithium/sodium storage properties[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(1): 9-15.
- [49] 袁琦,邹正光,万振东,等. 锂离子电池正极材料铁掺杂 V₆O₁₃ 的制备及电化学性能[J]. *材料工程*, 2018, 46(1): 106-113.
- YUAN Qi, ZOU Zhengguang, WANan Zhendong, et al. Preparation and electrochemical properties of iron-doped V₆O₁₃ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(1): 106-113.
- [50] 颜泽宇,邹正光,龙飞,等. Cr 掺杂 V₆O₁₃ 锂离子电池正极材料的合成及电化学性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(8): 2191-2198.
- YAN Zeyu, ZOU Zhengguang, LONG Fei, et al. Synthesis and electrochemical properties of cathode materials for Cr-doped V₆O₁₃ lithium-ion batteries [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(8): 2191-2198.
- [51] 邹正光,陈泓旭,龙飞,等. Mn 掺杂 V₆O₁₃ 正极材料的合成及电化学性能的研究 [J]. *武汉理工大学学报*, 2015, 37(7): 1-4.
- ZOU Zhengguang, CHEN Hongxu, LONG Fei, et al. Synthesis and electrochemical properties of Mn-doped V₆O₁₃ cathode materials [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2015, 37(7): 1-4.
- [52] TIAN Xiacong, XU Xu, HE Liang, et al. Ultrathin pre-lithiated V₆O₁₃ nanosheet cathodes with enhanced electrical transport and cyclability [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 255: 235-241.
- [53] LI Fei, XU Haiyan, LIU Fanglin, et al. Synthesis and electrochemical performance of V₆O₁₃ nanosheets film cathodes for LIBs [J]. *Materials*, 2022, 15(23): 8574.

Research progress of vanadium oxide as electrode material for lithium-ion batteries

GAO Yuan, HUANG Xi, CHEN Yiman, ZHOU Tao, MU Jiayong, CHEN Zhuo, DU Weitong

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

Abstract: Against the backdrop of the growing demand for sustainable energy, lithium-ion batteries (LIBs) have become a global focal point for technological innovation and the transition to a green economy, owing to their prominent advantages such as high energy density, long cycle life, and low self-discharge rate. However, traditional LIB electrode materials are increasingly revealing limitations under stringent performance requirements like high-capacity output and high-rate charging/discharging, making it difficult to meet the development needs of future energy storage scenarios. Based on recent research advancements highlighting the irreplaceable potential of vanadium oxides in energy storage—attributed to the multi-valent reversibility of vanadium atoms enabling multi-electron reactions during lithium ion insertion/extraction, thus granting high theoretical specific capacity—this review first systematically analyzes the electrochemical properties of vanadium oxides. The V-O system phase diagram, accurately calculated using the Phase Diagram module of FactSage 8.3, provides theoretical support for material performance modulation. Subsequently, it details mainstream synthesis methods such as hydrothermal, solid-state, and electrospinning, along with modification strategies like compositing with carbon materials, elemental doping, and nanostructure construction, all aimed at enhancing material conductivity, structural stability, and cycling performance. Finally, the advantages and application potential of vanadium oxides are discussed, alongside the key challenges in practical applications, for which solutions and future prospects are

proposed. This review not only offers a clearer understanding of the core characteristics of vanadium oxides –such as rich oxidation states, diverse crystal structures, and good electrochemical performance –and the fundamental rationale for their status as key candidates for LIB materials, but also elucidates how the structural features of different vanadium oxides affect their electrochemical properties, systematically summarizes synthesis methods and their regulatory effects on material performance, and precisely identifies the core challenges in practical applications while proposing potential solutions.

Key words: lithium-ion battery; vanadium oxide; cathode material; anode material; structural characteristics; electrochemical performance; synthesis methods; modification strategie

应对零 TC/RC 挑战中国铜产业倡议全球协同重塑健康生态

当前,全球铜产业面临复杂多变的经营环境,加工费持续走低并创下新低,地缘政治因素干扰加剧,市场波动异常剧烈,技术迭代不断提速。在此背景下,11 月 25 日,2025 亚洲铜业周在上海拉开帷幕。会议聚焦行业前瞻布局,共同研判产业变革趋势,探索全球铜产业格局重构之路。

本次活动由智利铜与矿业研究中心、中国有色金属工业协会共同主办。中国有色金属工业协会党委书记、会长葛红林,党委常委、副会长陈学森等出席活动。

今年以来,中国铜产业继续保持良好发展态势,精炼铜产量稳步增长,再生铜原料占比不断提升,有力支撑中国乃至全球新能源汽车、光伏储能等新兴产业的发展,实现传统产业与现代新兴产业的良性互动。

葛红林指出,全球铜产业正处于变革与重构的关键时期。绿色转型、数字智能和新能源革命带来前所未有的发展机遇,但资源约束、供应链波动和贸易格局重塑等挑战依然严峻。在此背景下,如何在变局中把握方向、在合作中凝聚共识,成为铜产业的重要课题。

为此,他提出 3 点倡议。一是强化全球科技合作,共塑创新驱动的产业新形象。中国铜产业持续加大在绿色矿山、低碳冶炼、高端材料、数智化及循环利用等环节的科技投入,取得显著成效,愿与全球同行分享中国在新工艺、新技术、新装备等方面的成果,共同提升全球铜产业的价值创造能力。二是强化全球绿色发展,共塑负责任的社会新形象。中国全面推进铜产业全生命周期碳管理,完善再生铜回收体系,推动 ESG 治理与产业实践深度融合。希望进一步加强与全球同行的合作,分享中国在实现“双碳”目标和 ESG 治理方面的经验,使铜真正成为“绿色金属”“未来金属”。三是强化全球协同应对,共塑健康发展的产业新形象。中国与其他主要铜精矿进口国家和地区一样,正面临零甚至负的 TC/RC 挑战。希望相关各方着眼长远,兼顾上下游利益,深化协同合作,构建自律、可持续的产业链,筑牢全球协同发展的基石。

智利矿业部长奥罗拉·威廉姆斯介绍了智利矿产业的发展现状与挑战。她指出,面对跨国界的全球性挑战,合作至关重要。建设具备韧性、发展均衡并与地方深度融合的矿业体系,需重点应对可持续发展、运营现代化、生产可追溯性和助力地方发展等四大核心挑战。她表示,在全球亟须更多关键矿产以应对气候变化的背景下,必须以保障民众、社区及地方经济福祉为基础,推动矿产的负责任生产与管理。智利不仅将继续发挥关键矿产供应国的作用,还将致力于打造绿色、创新、具有竞争力且可靠的全球矿业典范。

智利铜与矿业研究中心董事会主席克里斯蒂安·昆齐奥表示,今年以来,该机构与中国有色金属工业协会携手迈出新步伐,开启了聚焦科研、创新与共赢发展的新篇章。他强调,铜不仅是一种资源,更象征着携手合作与共同进步,连接起不同国家、企业与人群,共同致力于建设更清洁、更创新、更公平的未来。亚洲铜业周正如一座桥梁,联通智利与中国、生产者与消费者,融汇多元视野与经验,不断巩固扩大,已成为全球铜业版图的重要基石。