

# EuVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 复合物作为高性能锂离子电池 电极材料

徐学留<sup>1</sup>, 方东<sup>1</sup>, 易健宏<sup>1</sup>, 李广忠<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 本研究采用水热法、阳离子交换法和后续煅烧处理, 制备出类似于梅花结构的 EuVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 复合物纳米线。后续煅烧处理为在空气中煅烧, 温度分别为 300 和 500 °C, 并且发现随着煅烧温度不断增加, EuVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 纳米线表面上的纳米颗粒发生了一定的团聚, 当温度升高至 500 °C 时, 纳米线出现了融化。其中, 300 °C 煅烧制备的 EuVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 复合物纳米线的电化学储锂性能较好, 在电流密度为 30 mA g<sup>-1</sup> 下经过 50 次循环后的放电比容量仍保持有 377 mAh g<sup>-1</sup>, 表现出良好的循环稳定性, 并且本研究开发了一种新的稀土钒酸盐合成路径。

**关键词:** EuVO<sub>4</sub>; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 锂离子电池; 阳离子交换

**中图分类号:** TM911.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2022)04-1488-09

随着科学技术的飞速发展, 人们越来越关注能源安全、气候变化、资源利用和可持续性发展等问题<sup>[1-3]</sup>。人们对绿色能源的需求引发了锂离子电池的快速发展。锂离子电池 (LIB) 具有高能量密度、长循环寿命和无记忆效应等优点<sup>[4-6]</sup>, 已被广泛用作便携式电子产品、电动汽车、航空航天等领域的储能和转换系统。尽管锂离子电池在可持续和清洁能源应用的商业化方面取得了巨大成功, 但是, 现有基于石墨和过渡金属氧化物的阳极电池系统存在着严重的锂枝晶问题, 导致电池的循环性能较差。因此, 急需开发一种插层结构且能提高循环性能的新型电极材料。钒酸盐纳米材料具有典型的插层结构, 有利于锂离子的嵌入和迁出, 从而提高电极结构稳定性和循环性。

最近几年来, 人们对稀土钒酸盐化合物<sup>[7-11]</sup> (RVO<sub>4</sub>, R=La、Ce、Sm、Eu 和 Gd 等) 给予了极大关注。纳米结构的 RVO<sub>4</sub> 已被用于催化<sup>[12-14]</sup>、光学偏振器<sup>[15-18]</sup>、气体传感器<sup>[19-21]</sup>、锂离子电池电极<sup>[22-25]</sup>、激光主体材料<sup>[26-29]</sup>、太阳能电池<sup>[30-32]</sup>、薄膜荧光体<sup>[33-36]</sup>和磁性材料<sup>[37-39]</sup>等。在稀土钒酸盐中, EuVO<sub>4</sub> 在发光、催化和变色领域早已被深度的研究。然而, 很少有人对 EuVO<sub>4</sub> 作为新型锂离子电池电极材料的研究进行报道。

在本研究中, 通过水热法、阳离子交换法和后续的退火处理制备了一种类似水墨画梅花结构形状的

EuVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 纳米线复合材料, 用于高性能的锂离子电池电极材料。通过电化学实验测试发现, 在 300 °C 温度下热处理制备的 EuVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 纳米线具有最佳的电化学性能, 在 30 mA g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 首次放电容量为 437 mAh g<sup>-1</sup>, 经过 50 次循环后仍具有 377 mAh g<sup>-1</sup> 的充放电容量, 而且电极有较高的循环稳定性。

## 1 实验

### 1.1 Na<sub>5</sub>V<sub>12</sub>O<sub>32</sub> 纳米线阵列前驱体的制备

在先前的工作中, 已经采用水热法在钛箔上制备了 Na<sub>5</sub>V<sub>12</sub>O<sub>32</sub> 纳米线阵列前驱体<sup>[40]</sup>。主要步骤如下, 将钒酸铵(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, 0.28 mol L<sup>-1</sup>):氯化钠(NaCl):草酸(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O):六亚甲基四胺(HMTA)的摩尔比为 1:6:2:0.2 的混合溶液, 在磁力搅拌器上剧烈搅拌 3 h。然后将直径为 1.5 cm 的圆形钛箔加入 50 mL 聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜里, 加热至 150 °C, 保温 1 h, 合成 Na<sub>5</sub>V<sub>12</sub>O<sub>32</sub> 纳米线阵列。反应结束后, 将高压釜自然冷却到室温, 并用镊子取出含有 Na<sub>5</sub>V<sub>12</sub>O<sub>32</sub> 纳米线阵列的钛箔, 然后用无水乙醇和去离子水分别洗涤 3 次, 除去多余的杂质。最后将其置于 70 °C 的箱式干燥箱中干燥 48 h。

### 1.2 EuVO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 纳米线的阳离子交换法制备

将生长 Na<sub>5</sub>V<sub>12</sub>O<sub>32</sub> 纳米线阵列的圆形钛片放入含

收稿日期: 2021-04-20

基金项目: 科技部重点专项 (2021YFE0104300); 云南省重点专项 (202002AB080001); 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题 (SKL-SPM-202023)

作者简介: 徐学留, 男, 1991 年生, 硕士, 昆明理工大学材料学院, 云南 昆明 650093, E-mail: 1543644273@qq.com

有 0.5 g 氯化铕的 50 mL 去离子水溶液中, 室温下静置反应 48 h。反应结束后, 取出样品并用无水乙醇和去离子水分别洗涤 3 次, 然后将其放入 70 °C 的干燥箱中干燥 24 h, 得到了直接制备的样品。然后将所有合成的复合物纳米线在 300 °C (以 2.5 °C  $\text{min}^{-1}$  的加热速率) 或 500 °C (以 2.5 °C  $\text{min}^{-1}$  的加热速率) 的空气中退火 5 h 以获得不同温度处理电极材料。为了能清楚地表达, 未进行温度处理的样品命名为  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ , 300 °C 退火处理的样品命名为  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$ , 500 °C 退火处理的样品命名为  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-500}$ 。具体的样品制备流程如图 1 所示。

### 1.3 $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 纳米线表征

运用 X 射线衍射仪(XRD, RIGAKU D/Max-2550, 日本), 能量色散 X 射线光谱仪(EDS), 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-6700F, 160 kV), 透射电子显微镜(TEM, Thecnai G220ST, 200 kV)和高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)对样品的晶体结构和形貌进行表征。通过 X 射线光电子能谱(XPS,  $\text{K}\alpha 1063$ , Thermo Fisher Scientific, UK)分析样品的元素组成及元素的化学价态。

### 1.4 $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 纳米线电化学性能表征

用锂金属作为负极、不同温度处理的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  纳米线用作工作电极 (因为直接

$\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  纳米线附着生长在 Ti 箔集流体上, 故没有使用任何粘合剂或导电添加剂)、1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯(EC/DEC, V/V=1/1)用作锂离子电池的电解液, 组装扣式电池(CR2016)进行电化学分析测试。电池的组装在含有氩气气氛的手套箱 (伊特克斯惰性气体系统(北京)有限公司生产的 Lab2000) 中进行。循环伏安法(CV) 测试在 CHI660 电化学工作站上以 0.3  $\text{mV s}^{-1}$  的扫描速率进行, 测试电压为 0.01~3.0 V。使用新威电池测试系统在不同的电流密度下对电池进行恒电流放电/充电测试。实验的所有测试和表征都在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构与形貌分析

图 2 展示了通过  $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$  纳米线阵列前驱体在氯化铕溶液中以相同的反应时间, 不同的退火温度进行阳离子交换而获得  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  和  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-500}$  的 XRD 图谱。从图中可知  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  和  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  样品都无法匹配到相应的 PDF 卡片, 这表明所制备的样品和 300 °C 煅烧的样品具有较低的结晶度。而在 500 °C 下煅烧制备的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-500}$  样品, XRD 图谱中出现了 2 种物质相的衍射峰, 说明所制备的样品为  $\text{V}_2\text{O}_5$  (JCPDS

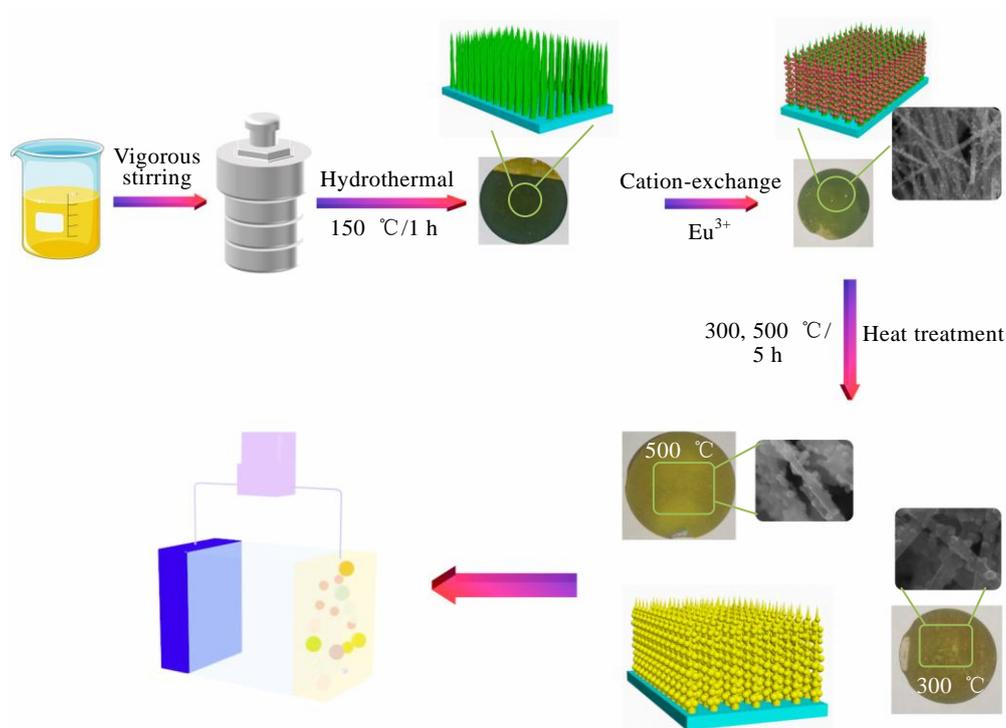


图 1  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  纳米线的制备流程图

Fig.1 Schematic illustration for the synthesis of  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  nanowires

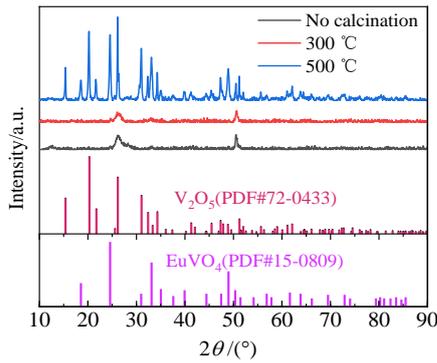


图 2 直接制备的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  和其在 300 和 500 °C 退火 5 h 下制备样品纳米线 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the as-prepared nanowire array and those annealed at 300 and 500 °C for 5 h

NO.72-0433) 和  $\text{EuVO}_4$  (JCPDS NO.15-0809) 的混合物。与此同时, 在衍射图谱中未能检测到  $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$  前驱体的衍射峰, 说明  $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$  前驱体中  $\text{Na}^+$  离子已经与溶液中的  $\text{Eu}^{3+}$  发生阳离子交换。

图 3 是前驱体  $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$  纳米线阵列样品的 SEM

形貌。在图 3 中能清晰地发现纳米线阵列像青草一样垂直均匀地生长于钛片上。在图 3 插图中能清楚地看到  $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$  纳米线之间相互缠绕连接在一起。此外, 进一步对阳离子交换后的样品及不同温度煅烧的样品的形貌进行了表征。图 4 a~4c 是直接制备的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  复合物纳米线的 SEM 形貌, 从图中可以清楚地发现纳米颗粒均匀地覆盖在纳米线表面上。在 300 和 500 °C 下煅烧处理后,  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  和  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-500}$  纳米线表面变得更粗糙, 并且纳米线直径更粗, 而且纳米颗粒也变大, 这主要是由于纳米线

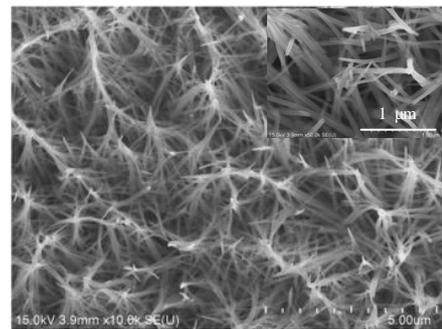


图 3  $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$  的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphology of  $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$

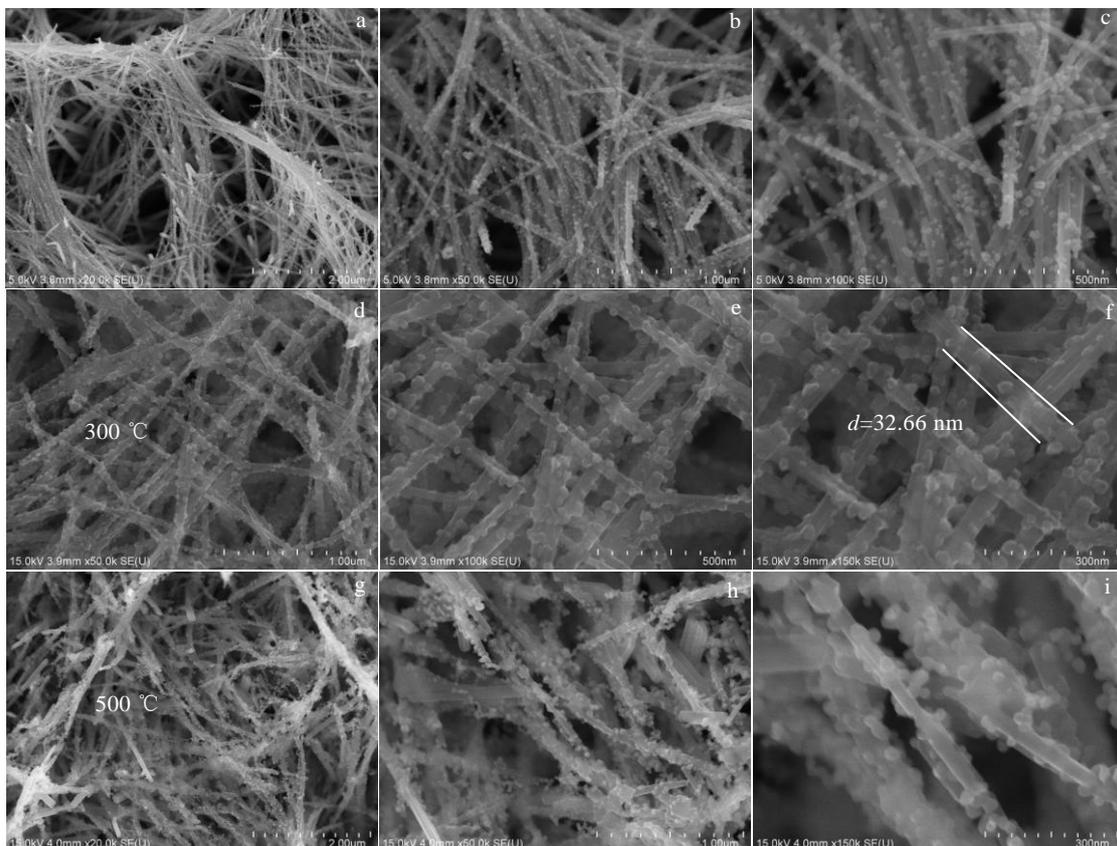


图 4  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  和  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-500}$  样品的 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  (a~c),  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  (d~f), and  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-500}$  (g~i) samples

上的颗粒发生了团聚和形核长大所导致的。当在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下退火处理时 (图 4d~4f), 所制备的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  纳米线的直径约为  $32.66\text{ nm}$ , 纳米线的结构和纳米颗粒的分布相对均匀 (图 4e, 4f)。当热处理温度达到  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时 (图 4g~4i), 纳米线开始熔化, 纳米线上的纳米颗粒发生了团聚, 导致纳米结构发生了破坏。而且在图中也能够发现, 在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  退火后的样品  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-500}$  纳米线的粗细和长度变得不均匀 (图 4i)。

图 5a~5e 是样品  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  纳米线 SEM 像及 EDS 元素面扫描, 揭示了 O、V 和 Eu 元素均匀地分布在纳米线上, 在图 5c 中, Ti 元素信号值的出现来自于 Ti 片基底。图 5f 是 5a 选定区域 A 的 EDS 能谱, 从图中也证实了 Eu、V 和 O 元素的存在, 但是没有发现 Na 元素存在, 证明了  $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$  纳米线阵列前驱体中的  $\text{Na}^+$  与溶液中的  $\text{Eu}^{3+}$  已进行了阳离子交换形成新的  $\text{EuVO}_4$  纳米颗粒。

为了进一步分析  $300\text{ }^\circ\text{C}$  退火下制备  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  样品的纳米结构和成分, 使用 TEM 对样品进行表征。如图 6a~6e 所示, 在图中能清晰看到像水墨画梅花结构似的纳米线, 每根纳米线的表面都较粗糙, 大量纳米尺寸的小颗粒覆盖在纳米线表面上, 其形貌结果与 SEM 一致 (图 4d, 4e)。此外, 在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  制备的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  纳米线的高分辨率 (HRTEM) 图像清楚地揭示晶格条纹间距为  $0.3598\text{ nm}$  (图 6f),

对应  $\text{EuVO}_4$  的 (200) 平面。图 6g 和 6f 中插图是对应的反傅里叶变换图和晶格条纹图。

为了确定在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧退火处理的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  化合物纳米线元素分布, 样品在透射电镜下做了 EDS 元素面扫描分析, 其结果如图 7a~7e 所示。在图 7a 中标明了线扫描的方向 (黄线箭头方向), 图 7b 是所有元素的复合分布图。图 7b~7e 呈现了 Eu、O 和 V 元素均匀分布在纳米线上, 这和前面在扫描电镜下的能谱结果一致。图 7f 的沿图 7a 标注箭头 EDS 线扫描揭示了随着扫描距离变化相应的元素含量变化, 从扫描图 7a 中可以得知扫描经过了 3 个纳米颗粒, 对应的图 7f 中 Eu 元素的含量变化路径中也出现 3 个峰, 说明纳米线上的纳米颗粒主要成分是  $\text{EuVO}_4$ , 而纳米线的主要成分为含有低 Eu 元素的钒酸盐- $\text{V}_2\text{O}_5$ , 此结果与前面的 XRD 和 SEM 测试结果一致。

X 射线光电子能谱仪 (XPS) 被用来表征  $300\text{ }^\circ\text{C}$  退火下制备的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  纳米线中元素组成和化合价态的变化。如图 8a 所示, 大约在  $517$  和  $524\text{ eV}$  处观察到的 2 个峰与  $\text{V } 2p_{3/2}$  和  $\text{V } 2p_{1/2}$  的自旋轨道峰相匹配, 并伴随着 4 个拟合峰在  $516.49$ 、 $517.67$ 、 $523.35$  和  $524.5\text{ eV}$  出现, 分别对应  $\text{V}^{4+} 2p_{3/2}$ 、 $\text{V}^{5+} 2p_{3/2}$ 、 $\text{V}^{4+} 2p_{1/2}$  和  $\text{V}^{5+} 2p_{1/2}$  [41-43]。2 个自旋轨道和拟合峰之间存在着结合能差, 表明 V 元素为 +4, +5 价。在图 8b 中,  $\text{Eu } 3d_{5/2}$

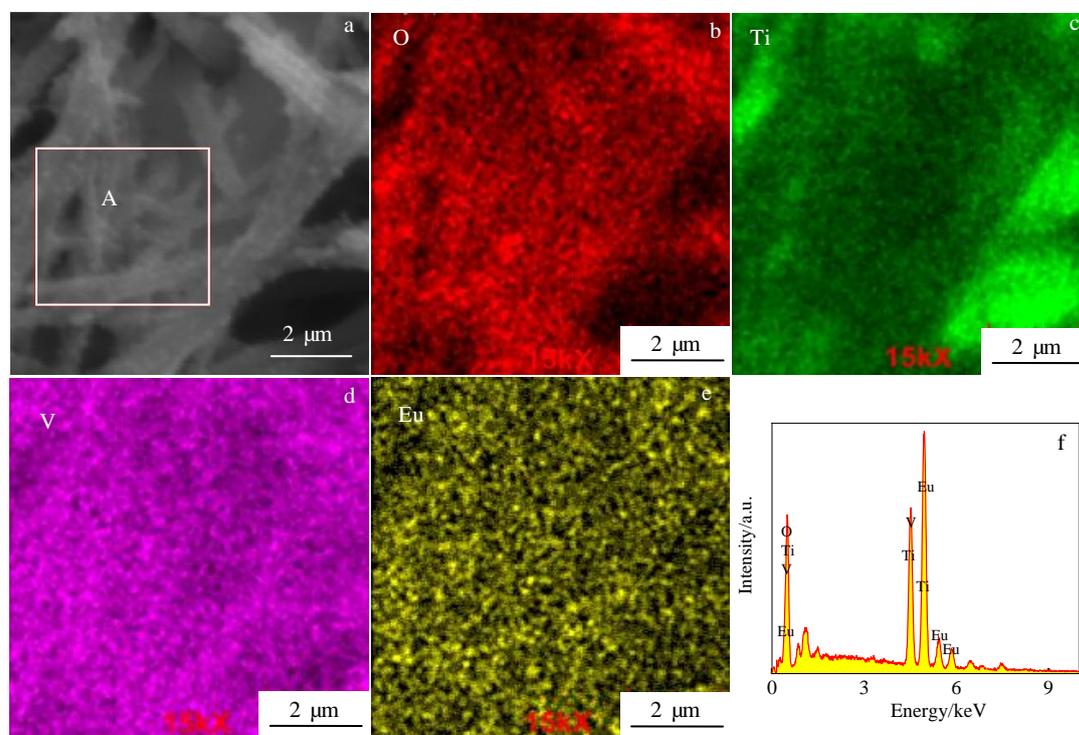


图 5  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  样品的 SEM 像, EDS 面扫描和能谱

Fig.5 SEM image (a) and EDS element mappings of O (b), Ti (c), V (d), and Eu (e) for  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  sample; EDS spectrum of region A marked in Fig.5a (f)

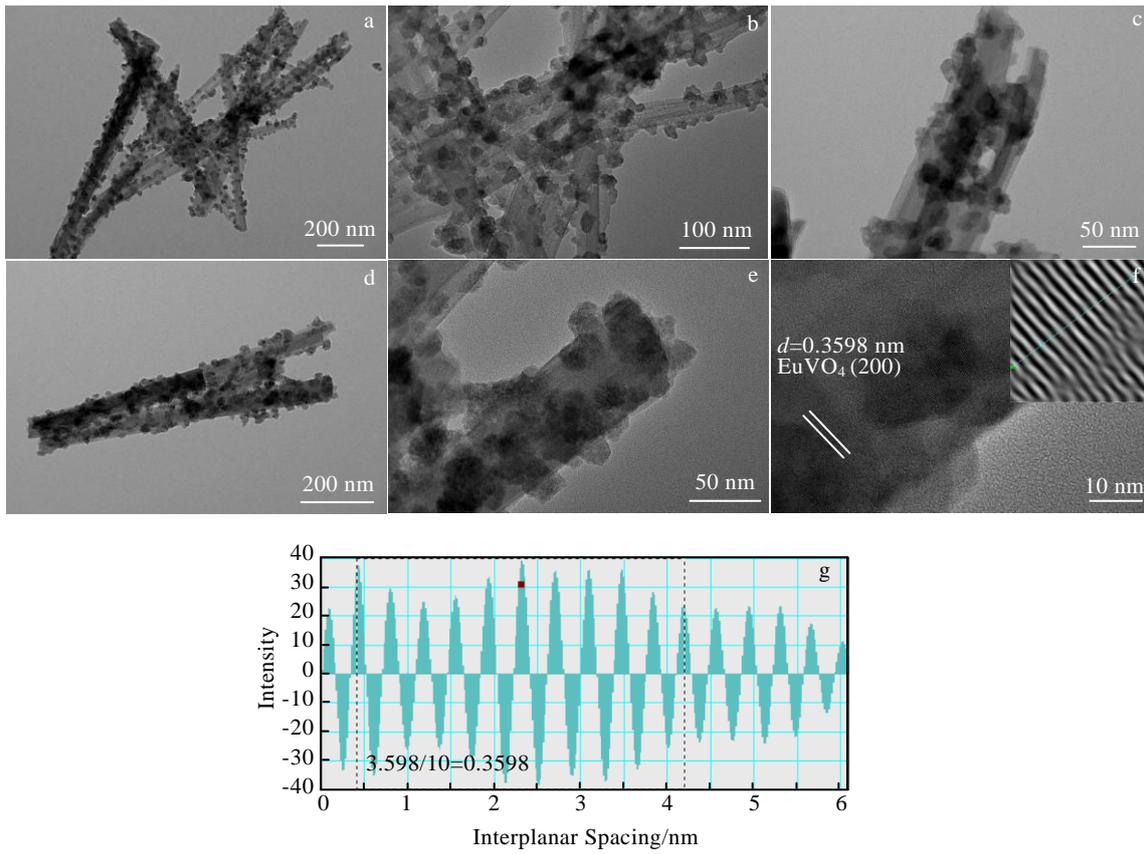


图 6  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  纳米线的 TEM 像和 HRTEM 像及反傅里叶变换图

Fig.6 TEM images (a-e), HRTEM image (f) and inverse Fourier transform diagram corresponding to Fig.6f (g) of the  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  sample

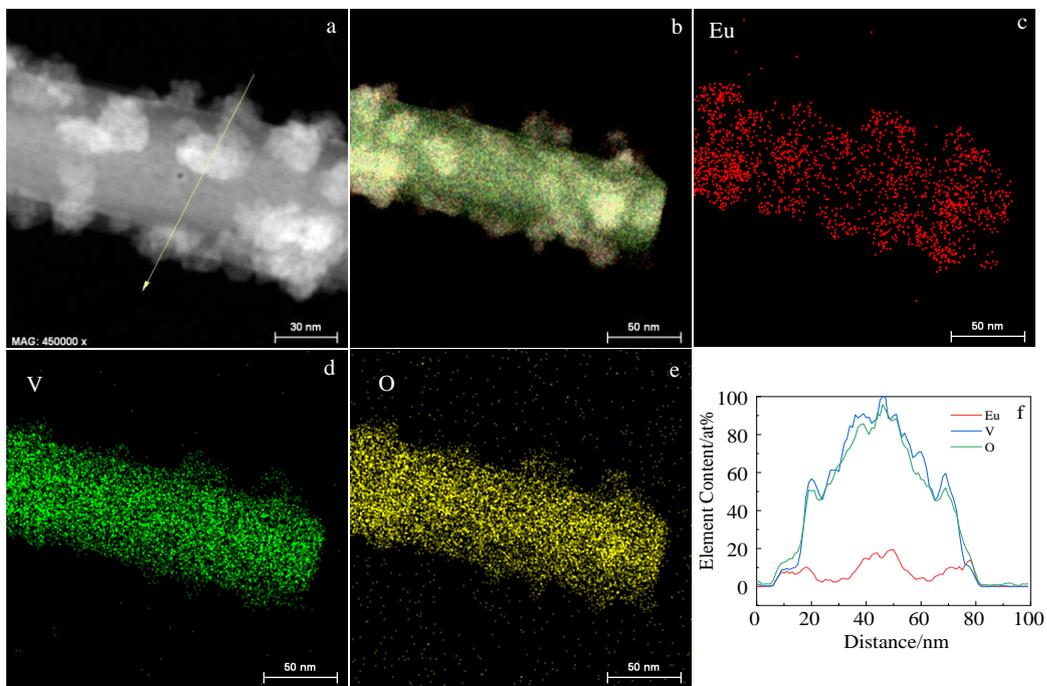
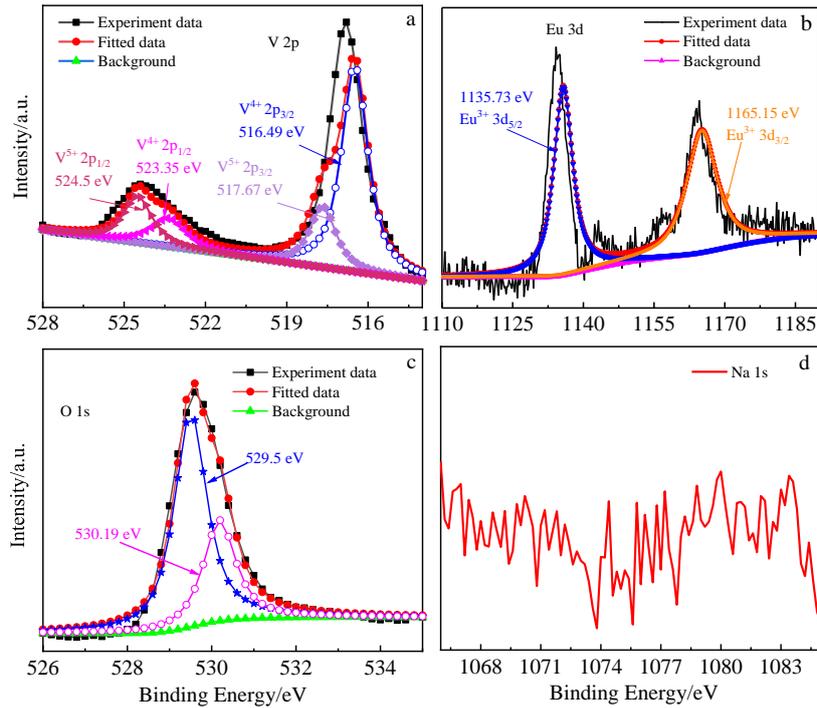


图 7  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  样品在透射电镜下的 EDS 元素分布

Fig.7 TEM image (a) of  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  sample, EDS mapping of all elements (b); EDS element mappings of Eu (c), V (d), and O (e); EDS element linear scanning along yellow arrow direction in Fig.7a (f)

图 8  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  样品的高分辨率 XPS 图谱Fig.8 High resolution XPS spectra of  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  sample: (a) V 2p, (b) Eu 3d, (c) O 1s, and (d) Na 1s

和  $\text{Eu } 3d_{3/2}$  的主峰出现在 1135.73 和 1165.15 eV 处<sup>[44]</sup>, 这归因于制备过程中的 Eu 以  $\text{EuVO}_4$  化合物的形式出现。图 8c 中的氧峰可以归因于  $M\text{-O}$  ( $M=\text{V}$  和  $\text{Eu}$ ) 的晶格氧 (529.5 eV) 及化学吸附水 (530.19 eV)<sup>[45]</sup>。在高分辨率 XPS 曲线中 (图 8d), 没有属于 Na 元素的峰, 这同时也表明  $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$  纳米线阵列前驱体中的 Na 离子与溶液中的 Eu 离子发生完全的交换, 生成了产物  $\text{EuVO}_4$ 。

## 2.2 电化学性能测试

图 9 显示了在 300 °C 热处理后所得的  $\text{EuO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  样品作为锂离子电池阳极材料的电化学性能。图 9a 是以  $0.3 \text{ mV s}^{-1}$  的扫描速率在 0.01~3.0 V 电压范围 (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 的前 4 次 CV 曲线。在  $\text{EuO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  纳米线的 CV 曲线中, 存在 2 对不同的氧化还原峰, 表明发生氧化还原反应。后 3 个 CV 循环曲线几乎重叠在一起, 没有明显的变化, 表明  $\text{EuO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  纳米线作为锂离子电池的阳极材料在嵌锂-脱锂过程中具有优异的可逆性。为了研究电极的循环性能, 进一步恒电流充放电测试。图 9b~9d 显示了  $\text{EuO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  纳米线阵列电极的前 3 次充电-放电曲线和长期循环性能图。图 9b 是在 1st、2nd 和 3rd 循环时的充放电曲线, 对应的放电比容量分别为 427、415 和 400  $\text{mAh g}^{-1}$ 。图 9c 显示了  $\text{EuO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  电极在 30、50、100 和 200  $\text{mA g}^{-1}$

的电流密度下的倍率性能, 对应的比容量大约分别为 380、328、273 和 194  $\text{mAh g}^{-1}$ 。当电流密度重新恢复为 30  $\text{mA g}^{-1}$  时, 电池比容量仍可以恢复至 373  $\text{mAh g}^{-1}$ 。图 9d 显示了在 30  $\text{mA g}^{-1}$  的电流密度下样品  $\text{EuO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  和  $\text{EuO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  经过 50 次循环的循环性能。从图中可以明显的发现 300 °C 热处理后得到  $\text{EuO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  的比容量明显较高, 而且循环性较稳定, 50 次循环后仍保持在 377  $\text{mAh g}^{-1}$ , 表现出良好的容量保持率和约 100% 的高库仑效率。这可能是由于 300 °C 煅烧后样品的结晶性提高。然而, 直接所得的样品  $\text{EuO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  的比容量较低而且循环性能不稳定, 随着循环次数的增加, 比容量也伴随着下降。500 °C 煅烧后样品因为严重的团聚, 循环性能也较差, 50 次循环后的容量低于 300  $\text{mAh g}^{-1}$ 。

为研究  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  电极的结构稳定性, 对电流密度为 30  $\text{mA g}^{-1}$  循环 50 次后的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  电极进行了形貌分析, 如图 10 所示。从形貌图中能清晰地发现样品还保留了原先的纳米线结构, 说明了  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  作为锂离子电池材料有较好的结构稳定和耐久性。与此同时, 在图中也能看到有一层薄膜覆盖在纳米线表面, 这可能归因于 SEI 膜的生成。

为了探讨直接制备的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  样品和 300 °C 退火的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  电极材料与锂离子反应的动

力学性能，进行了电化学阻抗谱（EIS）测试，如图 11 所示。每个图都由 1 个位于中频区域的半圆和 1 个位于低频范围的斜线组成。位于高频处的半圆对应于电荷转移电阻（ $R_{ct}$ ），表示电荷的转移阻抗，位于低

频处的倾斜线对应于沃伯格阻抗，表示锂离子在电极材料内部的扩散速率。此外， $R_{ct}$  是电解质与电极材料接触界面的电阻，因此，大的电极表面积具有较低的  $R_{ct}$ 。从阻抗图中可以发现 300 °C 热处理后的  $\text{EuVO}_4$ -

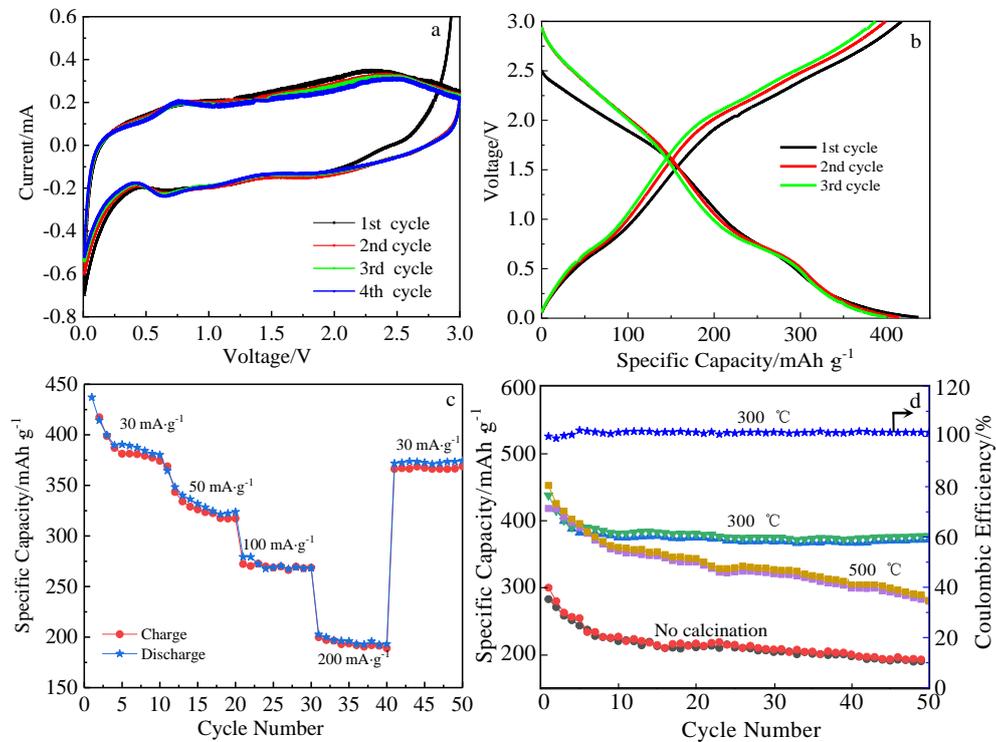


图 9  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$ ,  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 和 $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-500}$ 样品的电化学性能

Fig.9 The first four CV curves at a scanning rate of  $0.3 \text{ mV s}^{-1}$  (a), initial three discharge-charge curves at  $30 \text{ mA g}^{-1}$  in a potential range of  $0.01\sim 3.0 \text{ V}$  (b), discharge-charge capacities at various current densities for  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  sample (c), and cyclic performance at  $30 \text{ mA g}^{-1}$  of the  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$ , and  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-500}$  electrodes and the corresponding Coulombic efficiency of the  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  electrode (d)

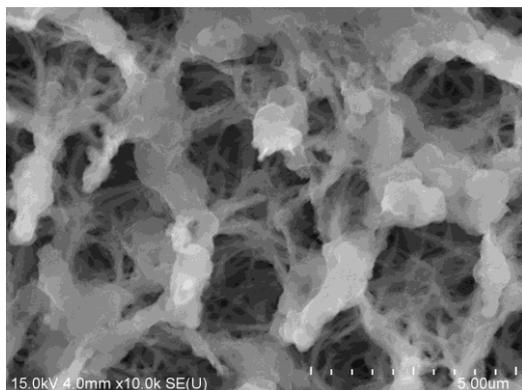


图 10  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  电极在  $30 \text{ mA g}^{-1}$  时 50 次循环后的 SEM 像

Fig.10 SEM images of the  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  electrode after 50 cycles at  $30 \text{ mA g}^{-1}$

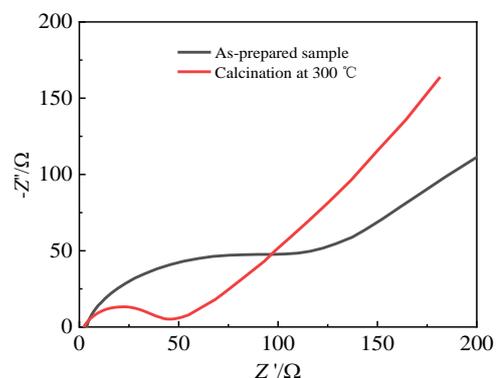


图 11  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  和  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  电极的 Nyquist 交流阻抗图

Fig.11 Nyquist EIS diagram of  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  and  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  electrodes

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-300}$  复合材料的半圆半径小于直接制备的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  样品纳米线的半径, 这表明  $300\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  复合材料具有较低的电荷转移阻力。因此,  $300\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  复合材料具有更好的倍率能力。

### 3 结 论

1) 随热处理温度的升高,  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  纳米线表面上的纳米颗粒发生了一定的团聚, 当温度升高至  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 纳米线出现了融化。

2) 在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下制备的  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  样品具有良好的电化学储锂性能。在电流密度为  $30\text{ mA g}^{-1}$  下, 经过 50 次充放电循环, 仍具有良好的储锂容量 ( $377\text{ mAh g}^{-1}$ )。

3)  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-300}$  复合物可用作锂离子电池电极材料。

#### 参考文献 References

- [1] Bauen A. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 157(2): 893
- [2] Toke D, Vezirgiannidou S E. *Environmental Politics*[J], 2013, 22(4): 537
- [3] King M D B, Gullede J. *Climatic Change*[J], 2014, 123(1): 57
- [4] Yang Gai(杨 改), Ying Jierong(应皆荣), Gao Jian(高 剑) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 936
- [5] Bai Yongmei(白咏梅), Qiu Peng(邱 鹏), Han Shaochang(韩绍昌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(5): 917
- [6] Si Yuchang(司玉昌), Qiu Jingyi(邱景义), Wang Weikun(王维坤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(5): 1096
- [7] Matsushima Y, Koide T, Hiro-Oka M *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(4): 1236
- [8] Wang J H, Huang H, Zhang D Q *et al. Nano Research*[J], 2015, 8(8): 2548
- [9] Brixner L H. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1965, 112(6): 70
- [10] Grzyb T, Szczeszak A, Shyichuk A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 741: 459
- [11] Mer A, Obbade S, Devaux P *et al. Crystal Growth & Design*[J], 2019, 19(6): 3305
- [12] Sharma T S K, Hwa K Y, Santhan A *et al. Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2021, 331: 129 413
- [13] Kim J, Lee S, Kwon D W *et al. Catalysis Today*[J], 2019, 359(1): 67
- [14] Kim J, Kim D H, Kwon D W *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 518: 146 238
- [15] Bi C Z, Ma J Y, Yan J *et al. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*[J], 2006, 51(2): 167
- [16] Ahmad Y, Verma S, Raina B *et al. AIP Conference Proceedings*[C]. Melville: AIP Publishing LLC, 2018: 20 021
- [17] Kaminskii A A, Ueda K, Eichler H J *et al. Optics Communications*[J], 2001, 194(1-3): 201
- [18] Bulbul B, Beyaz S, Akyol M *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2019, 19(9): 5644
- [19] Abdesselem M, Schoeffel M, Maurin I *et al. ACS Nano*[J], 2014, 8(11): 111 26
- [20] Hou J M, Huang H H, Han Z Z *et al. RSC Advances*[J], 2016, 6(18): 14 552
- [21] Ying M H, Hou J M, Xie W Q *et al. Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2018, 260: 125
- [22] Yi M Y, Park S K, Seong C Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 693: 825
- [23] Wang W L, Jang J, Nguyen V H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 724: 1075
- [24] Zhang H J, Shu J, Wei X *et al. RSC Advances*[J], 2013, 3(20): 7403
- [25] Narsimulu D, Kakarla A K, Yu J S. *Journal of Energy Chemistry*[J], 2021, 58: 25
- [26] Brixner L H, Abramson E. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1965, 112(1): 70
- [27] Cong H J, Zhang H J, Yao B *et al. Crystal Growth & Design*[J], 2010, 10: 4389
- [28] Maunier C, Doualan J L, Moncorgé R *et al. Journal of the Optical Society of America B*[J], 2002, 19(8): 1794
- [29] Ryba-Romanowski W, Lisiecki R Ł, Jelinková H *et al. Progress in Quantum Electronics*[J], 2011, 35(5): 109
- [30] Kumar V, Khan A F, Chawla S. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2013, 46(36): 365 101
- [31] Rambabu U, Han S D. *Ceramics International*[J], 2013, 39(2): 1603
- [32] Voitenko T, Nedilko S A, Savva K *et al. 2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology*[C]. Elnano: IEEE, 2020: 251
- [33] Nakajima T, Isobe M, Uzawa Y *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2015, 3(41): 10 748
- [34] Reitz C, Smarsly B, Brezesinski T. *ACS Applied Nano Materials*[J], 2019, 2(2): 1063
- [35] Yan B, Su X Q. *Optical Materials*[J], 2007, 29(5): 547
- [36] Yan B, Su X, Zhou K. *Materials Science and Engineering B*[J],

- 2006, 41(1): 134
- [37] Yahne D R, Sanjeewa L D, Sefat A S *et al. Physical Review B*[J], 2020, 102(10): 104 423
- [38] Szczeszak A, Grzyb T, Śniadecki Z *et al. Inorganic Chemistry*[J], 2014, 53(23): 12 243
- [39] Wang N, Chen W, Zhang Q F *et al. Materials Letters*[J], 2008, 62(1): 109
- [40] Fang D, Xu X L, Bao R *et al. Journal of Environmental Chemical Engineering*[J], 2021, 9(2): 104 765
- [41] Silversmit G, Depla D, Poelman H *et al. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*[J], 2004, 135(2-3): 167
- [42] Mendialdua J, Casanova R, Barbaux Y. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*[J], 1995, 71(3): 249
- [43] Hua K, Cui M M, Luo Z P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 801: 581
- [44] Kang J G, Jung Y, Min B K *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 314: 158
- [45] Hua K, Fang D, Cui M M *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2019, 485: 217
- [41] Silversmit G, Depla D, Poelman H *et al. Journal of Electron*

## **$\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ Composite as High-Performance Electrode Material of Lithium-Ion Battery**

Xu Xueliu<sup>1</sup>, Fang Dong<sup>1</sup>, Yi Jianhong<sup>1</sup>, Li Guangzhong<sup>2</sup>

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** The  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  composite nanowire with plum blossom structure was prepared by hydrothermal method, cation-exchange and calcination method. The  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  nanowire electrode materials were calcined at 300 and 500 °C. The results show that as the temperature continues to increase, the nanoparticles on the surface of the  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  nanowires have a certain agglomeration. When the temperature increases to 500 °C, the nanowires melt. Among them, the  $\text{EuVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  composite nanowire prepared by calcination at 300 °C has the best electrochemical performance, and the charge-discharge specific capacity remains 377 mAh g<sup>-1</sup> after 50 cycles with a current density of 30 mA g<sup>-1</sup>, showing good cycle stability, and this study develops a new synthetic route of rare earth vanadate.

**Key words:**  $\text{EuVO}_4$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; lithium-ion battery; cation exchange

---

Corresponding author: Fang Dong, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: fangdong@kmust.edu.cn