

DOI: 10.13208/j.electrochem.130353

文章编号:1006-3471(2013)06-0579-06

片状 LiV_3O_8 软模板辅助溶胶-凝胶法制备及其在水系锂离子电池中的性能研究

谭 帅, 孙 旦, 王海燕*, 侯天丽, 肖仲星, 唐有根

(中南大学 有色金属资源化学教育部重点实验室, 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 负极材料是目前制约水溶液锂离子电池的关键。采用十二烷基苯磺酸钠软模板辅助的溶胶凝胶法制备了片状 LiV_3O_8 材料。XRD 和 SEM 测试表明, 目标材料为纯相的片状结构 LiV_3O_8 , 属单斜晶系, $P2_1/m$ 点群。组装 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{LiV}_3\text{O}_8$ 水溶液锂离子电池, 测试发现片状 LiV_3O_8 具有较高的倍率性能和较好的循环寿命。在 0.1C 下, LiV_3O_8 的放电比容量为 $154 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 1C、5C 和 10C 时, 放电容量分别为 $134 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $78 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $54 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。1C 前 170 周循环的容量保持率约 60%。

关键词: 水系锂离子电池; LiV_3O_8 ; 溶胶-凝胶法; 电化学性能

中图分类号: 0614.11; TM911

文献标识码: A

锂离子电池已经广泛应用于便携式移动工具、数码产品、人造卫星和航空航天等领域, 在动力电池领域也拥有广阔的前景。但是由于有机电解液的使用, 电池在滥用情况下容易出现起火爆炸等危险。因此, 安全问题已经严重制约锂离子电池产业发展^[1]。水系锂离子电池采用锂盐水溶液作为电解液, 从根本上解决了因有机电解液而造成的安全隐患, 为二次电池提供了新的思路。更为重要的是, 水溶液电解液的离子电导率较有机电解液提高了几个数量级, 电池大倍率性能有望得到提高。同时, 该电池具有安全性好、易加工及制作成本低廉等优点, 有望在动力电池和储能电堆等领域实现规模化应用, 在低压电池领域具有较强的竞争力。

负极材料是目前制约水系锂离子电池的关键环节。钒系材料因为高容量和合适的嵌锂电位 ($2 \sim 3 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$) 已广泛应用于水系锂离子电池负极^[2]。其中, LiV_3O_8 比容量高、易合成和成本低, 因而备受关注^[1]。目前, 研究者们以 LiV_3O_8 为负极先后构建了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{LiV}_3\text{O}_8$ ^[1]、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiV}_3\text{O}_8$ ^[3] 和 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{LiV}_3\text{O}_8$ ^[4] 等不同电池体系。但最初的研究显示, LiV_3O_8 水溶液电池比容量不足 $60 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[2], 循环寿命也短。通过对材料合成方法、电

解液优化及材料的改性处理可以提高其电化学性能。Liu 等^[5]发现 PPy 可以降低 LiV_3O_8 的电荷迁移阻抗, 提高材料稳定性能。Stojkovic 等^[6]采用溶液-固相烧结法合成的 $\text{Li}_{1.02}\text{V}_3\text{O}_8$ 首次放电容量为 $136.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次循环其保持率为 88%。Liu 等^[7]对 LiV_3O_8 进行 NiO 包覆, 60 次循环后容量保持率为 83%, 而未处理的仅 64%。

虽然 LiV_3O_8 的电化学性能有了明显提高, 但是相关研究还不够深入。 LiV_3O_8 电极在水溶液中仍然存在容量衰减较快, 可逆容量较低等问题^[4]。研究发现, 合成方法可能是制备高性能 LiV_3O_8 的重要途径。溶胶-凝胶法具有化学成分分布均匀、纯度高、化学计量比易控制和利于晶体形成与生长等特点, 并能有效降低反应温度和缩短时间^[8-11]。表面活性剂是一种具有双亲结构并具有降低表面张力、减少表面能、降低颗粒团聚的有机化合物, 在反应溶液体系里形成类似于“微反应器”的模板, 通过控制表面活性剂的类型和浓度等条件因素可以得到形貌可控的纳米材料。作者课题组曾采用表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法制得高性能的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ^[12]。在此基础上, 本文采用十二烷基苯磺酸钠辅助溶胶-凝胶法合成了片状 LiV_3O_8 ,

收稿日期: 2013-03-27, 修订日期: 2013-05-29 * 通讯作者, Tel: (86-731)88830886, E-mail: wanghy419@126.com

中国博士后基金(No. 2013M530356)、有色金属资源化学教育部重点实验室开放基金(No. 2012KF01)、中南大学科研启动基金及中南大学贵重仪器设备开放基金(No. CSUZYC201303)资助

组装了水溶液锂离子电池,以期提高 LiV_3O_8 的放电容量和循环寿命。

1 实 验

1.1 LiV_3O_8 的溶胶-凝胶合成

本文采用十二烷基苯磺酸钠为软模板的溶胶-凝胶法制备 LiV_3O_8 。以柠檬酸为螯合剂,偏钒酸铵和乙酸锂为原料,控制 Li: V: 柠檬酸的摩尔比为 1.05:3:4.5。首先分别将 NH_4VO_3 和乙酸锂加入蒸馏水,加热溶解,将两种溶液混合,磁力搅拌 0.5 h,加入适量的十二烷基苯磺酸钠(浓度约 $0.07 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),持续搅拌 1 h。将反应物置于磁力搅拌油浴锅中,控制温度为 55°C ,再缓慢滴加柠檬酸溶液。滴毕继续搅拌 3 h,使金属离子充分螯合形成均匀的溶胶。然后将反应物温度升高至 80°C 缓慢蒸发水溶液,即得湿凝胶。 110°C 下真空干燥过夜,研磨成粉末,将前驱体在马弗炉内 450°C 下热处理 8 h 可得 LiV_3O_8 目标材料。

1.2 材料表征

使用 X 射线衍射仪(丹东浩元,DX-2700)测试目标材料的物相,Cu 靶 $K_{\alpha 1}$ 线靶源,扫描步长 0.02° 。使用 JSM6430F 扫描电镜观测材料的形貌。

1.3 电化学性能测试

将制备的活性材料、导电剂 Super S 和粘结剂聚四氟乙烯(PTFE)按一定质量比(80:10:10)充分混合,滚制膜片($\phi 10 \text{ mm}$),并压制于不锈钢丝网(316 L)中, 110°C 真空干燥处理 12 h 即得负极片。正极 LiMn_2O_4 (湖南瑞翔新材提供)的制备方式与负极相同,电解液为饱和 Li_2SiO_4 水溶液。为减少正极材料的影响,更准确评估 LiV_3O_8 负极材料的性能,本文采取与有机电解液半电池中锂片负极过量的类似方法,正极 LiMn_2O_4 活性物质过量,正负极按质量比 3:1 组装成 CR2016 型扣式水溶液锂离子电池,静置 12 h,室温测试。另将 LiV_3O_8 电极与锂片负极与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)(1:1, by volume)电解液,在充满氩气的 MBRAUN 手套箱组装模拟电池进行对比分析。使用 Neware 电化学测试系统(深圳新威)进行充放电测试,电压范围 $0 \sim 1.7 \text{ V}$ 。使用 CHI660c 电化学工作站(上海辰华)进行循环伏安曲线测试,扫描电位区间 $0 \sim 1.7 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+),扫描速率 $0.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 LiV_3O_8 物相与形貌

图 1 显示了 LiV_3O_8 目标材料的 XRD 谱图。从图 1 中可知,目标材料主要特征衍射峰与标准卡 PDF#72-1193 基本吻合,说明本实验中溶胶-凝胶法合成的 LiV_3O_8 产物为层状结构(单斜晶系, $P2_1/m$ 点群)。谱线上无明显的其它杂质峰,说明产物纯相较纯。据计算,其晶胞参数分别为 $a=0.6745 \text{ nm}$, $b=0.3605 \text{ nm}$, $c=1.2069 \text{ nm}$ 和 $\beta=108.065^\circ$,与文献中报道结果相近^[13]。在层状 LiV_3O_8 中,(100)的峰强度被认为是衡量材料结晶度的重要指标,峰越强说明材料的结晶度越好,也意味着晶体中锂离子的扩散路径增长。通常,高结晶性的材料结构稳定性较好,但是会降低材料的可逆容量。此目标材料主峰(100)与次峰(-111)的比值适中,说明材料的结晶程度适宜,在保证其可逆容量的同时有利于晶体结构的稳定。

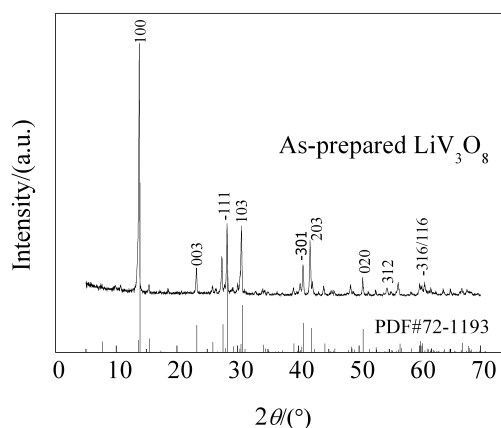
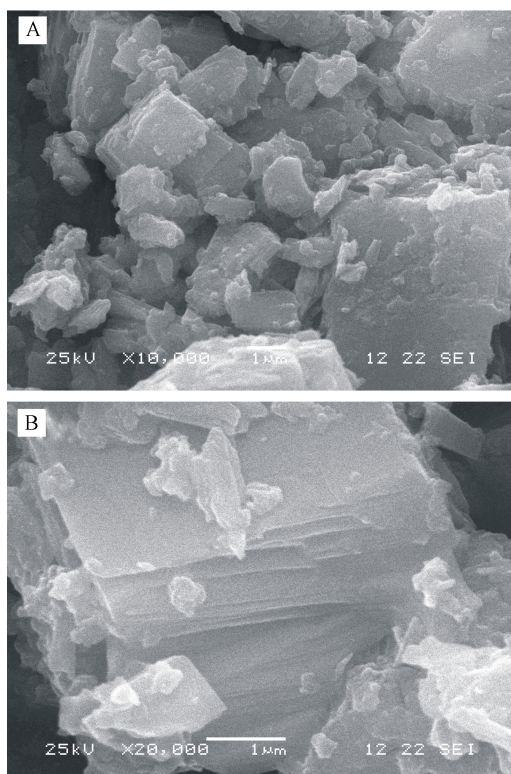


图 1 LiV_3O_8 目标材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of as-prepared LiV_3O_8 by sol-gel method

图 2 给出了 LiV_3O_8 目标材料的 SEM 照片。从图 2 中可以看到, LiV_3O_8 主要为片状形貌,高温烧结,材料发生了明显的团聚。图 2 中的片状 LiV_3O_8 是由众多薄片堆积而成。超薄片状材料因为在充放电过程中体积形变小以及二维的平面结构有助于锂离子的快速传输等特点,在电池材料中越来越受重视。此外,相比于纳米颗粒或其它形貌,片状材料的比表面积一般要小一些。较小的比表面积能更有效地抑制 LiV_3O_8 在充放电过程中钒的溶解,从而更好地稳定材料的层状结构。本实验制备的二维片

图2 目标材料 LiV_3O_8 的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of as-prepared LiV_3O_8

状 LiV_3O_8 作为水溶液锂离子电池负极材料有望获得较好的电化学性能^[13-16].

2.2 电化学性能

图3为 LiMn_2O_4 // 饱和 Li_2SO_4 // LiV_3O_8 水溶液电池在 0~1.7 V 的循环伏安曲线. 从图3可以看到, 正向扫描曲线呈现了3个较明显的氧化峰, 分别在 0.42 V、1.15 V 和 1.6 V 左右, 对应锂离子从 LiMn_2O_4 正极脱出, 并嵌入 LiV_3O_8 中. 同时, 在 0.7 V 和 0.95 V 左右还存在微弱的氧化峰. 而反向扫描曲线出现了3个还原峰, 分别在 0.3 V、1.15 V 和 1.25 V 左右. 值得注意的是, 电池氧化峰与还原峰电位并不一一对应, 其强度大小不一, 可能归因于 LiV_3O_8 负极在充放电过程中锂离子插入与脱出活化能存在差异. 文献^[17-19]报道, 钒系化合物的锂离子脱嵌过程较为复杂, 对应着多个氧化还原电对, 并且其脱嵌过程与材料的制备方法和热处理有较大关系. 前3周 CV 曲线的相关峰面积逐渐变小, 某些小峰甚至消失, 说明电池在前几周循环不稳定, 其容量的衰减主要与负极材料有关. 文献^[20-23]曾报道 LiV_3O_8 材料在水中有少量的溶解^[24], 充放电过程中存在不可逆相变过程^[13].

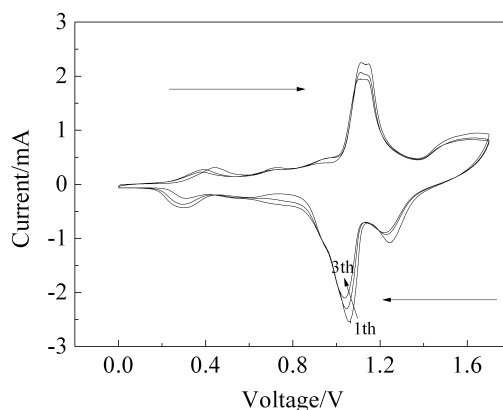
图3 LiMn_2O_4 // 饱和 Li_2SO_4 // LiV_3O_8 水溶液电池的 CV 曲线Fig. 3 The first three cyclic voltammetric curves of LiMn_2O_4 // saturated Li_2SO_4 // LiV_3O_8 ALIB

图4A为 LiMn_2O_4 // 饱和 Li_2SO_4 // LiV_3O_8 水溶液电池 $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的循环寿命曲线. 从图4A中可知, LiV_3O_8 的首次放电容量约 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其容量可能归因于材料较高的纯度和特殊的片状结构, 前30周循环电池容量有明显衰减. Huang 等^[25]曾详细分析了 LiMn_2O_4 // $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 电池容量衰减的原因, 多次循环后 LiMn_2O_4 正极物相仍保持稳定, 而 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 负极的结构却发生了明显变化, 电池容量衰减主要源于 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 负极, 而非 LiMn_2O_4 . 本文中的水溶液电池, 在随后 140 周循环保持稳定, 170 周循环后其容量仍有约 $80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 保持率 60% 左右. Zhao 等^[4]曾报道了 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}/\text{LiV}_3\text{O}_8$ 电池, 100 周循环后, 其容量保持率不足 50%. Wang 等^[3]组装了 LiMn_2O_4 // LiV_3O_8 电池, 100 周循环其容量保持率为 53.5%. Liu 等^[1]报道 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2//5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3/\text{LiV}_3\text{O}_8$ 水溶液电池在 2C 下 100 周循环后容量保持率为 23.59%. 相比而言, 本实验制备的片状 LiV_3O_8 材料具有较好的循环寿命.

图4B为 LiMn_2O_4 // 饱和 Li_2SO_4 // LiV_3O_8 水溶液电池在 0~1.7 V 电位区间不同循环次数后的充放电曲线. 可以看到, 随着循环次数的增加, 电池充放电平台发生了明显变化. 第一周充电曲线存在 1.0~1.2 V 和 1.5~1.7 V 两个主要平台. 而放电平台主要集中于 0.95~1.1 V、1.25~1.3 V 和 0.1~0.3 V. 电池容量衰减与充放电平台的衰减甚至消失有关. 随着循环数的增加, 曲线 0.1~0.3 V 的放电平台逐渐消失, 其 1.25~1.3 V 平台明显减小, 这与作者在 CV 上观察到的结果基本一致. 充放电曲

线上某些平台的消失充分说明,电池在循环过程中电极材料的结构可能发生了细微的变化,这是导致电池容量衰减的主要原因.第100周与第170周循环的充放电曲线没有明显变化,说明片状 LiV_3O_8 结构已趋于稳定.

图 5A 考察了 LiMn_2O_4 //饱和 Li_2SO_4 // LiV_3O_8 水溶液电池的倍率性能.从图中可知, LiV_3O_8 在 0.1C 下放电比容量达到了 $154 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,相当于脱出 1.65 mol 锂离子. Liu 等^[1]报道的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ //

饱和 LiNO_3 // LiV_3O_8 水溶液电池,在 $30 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下首次放电比容量为 $131 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Zhao 等^[4]报道的 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}/\text{LiV}_3\text{O}_8$ 水溶液电池在 0.1C 下的放电比容量为 $107 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 本文报道的材料具有较高的可逆容量.图 5B 为不同倍率下电池的放电曲线.结果显示, LiV_3O_8 在 1C、5C 和 10C 下的比容量分别为 $134 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $78 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $54 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Caballero 等^[24]报道的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3/\text{LiV}_3\text{O}_8$ 电池,在 0.2C 下比容量约为 $90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,但是 5C

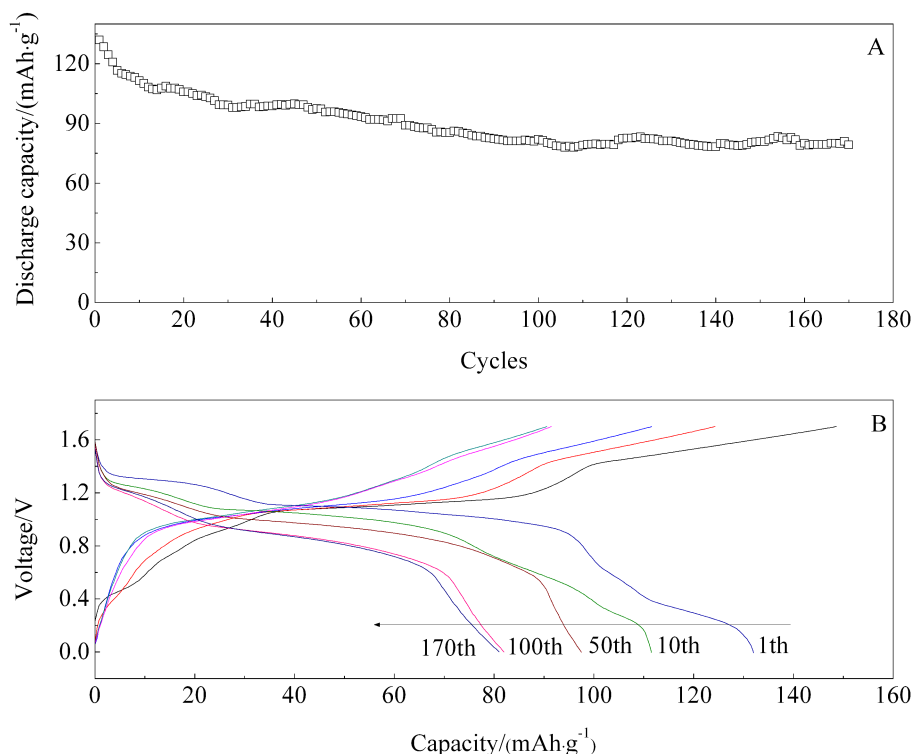


图 4 LiMn_2O_4 //饱和 Li_2SO_4 // LiV_3O_8 水溶液电池在 0~1.7 V 的循环寿命(A)和不同循环次数下的充放电曲线(B)

Fig. 4 The cycle performance (A) and charge-discharge curves at different cycles (B) of LiMn_2O_4 /saturated Li_2SO_4 // LiV_3O_8 ALIB between 0 and 1.7 V

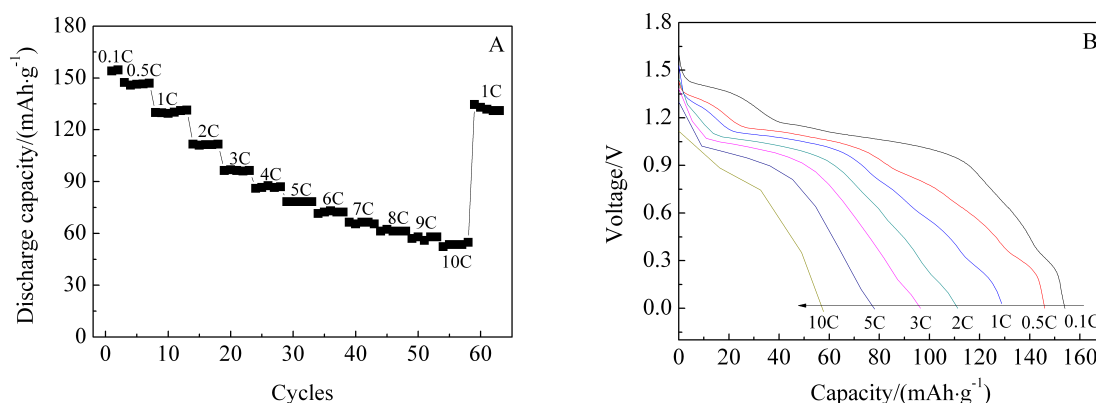


图 5 LiMn_2O_4 //饱和 Li_2SO_4 // LiV_3O_8 水溶液电池的倍率性能(A)和不同电流密度下的放电曲线(B)

Fig. 5 Rate performance (A) and discharge curves at different current densities (B) of LiMn_2O_4 /saturated Li_2SO_4 // LiV_3O_8 ALIB

下比容量下降至 $10 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 6 为 LiV_3O_8 在有机电解液中充放电电压为 $1.5 \sim 4 \text{ V}$ 时, 不同电流密度下的放电曲线。从图中可以看到, LiV_3O_8 在 0.1C 下, 放电容量达到了 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 0.2C 和 0.5C 下分别为 $274 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $221 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。上述结果进一步说明 LiV_3O_8 具有良好的脱嵌锂性能。片状结构的嵌锂材料在锂离子嵌入脱出过程中结构形变相对较小, 可以有效提高该材料在充放电过程中的结构稳定性能, 从而提高材料的循环寿命。此外, 二维结构的片状形貌有助于锂离子的快速传输。综上所述, 结晶度较好的二维结构片状形貌是 LiV_3O_8 具有较好电化学性能的重要原因。

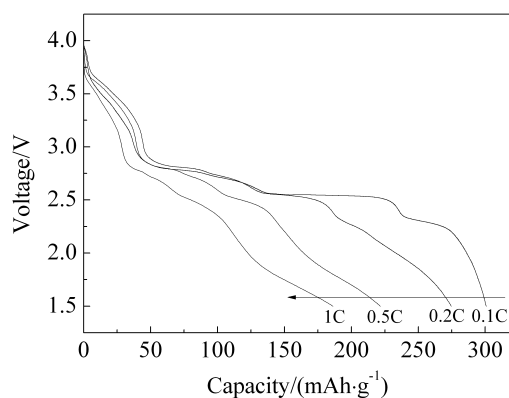


图 6 LiV_3O_8 在有机电解液下不同电流密度下的放电曲线

Fig. 6 Discharge curves of LiV_3O_8 at different current densities in organic system

3 结 论

以十二烷基苯磺酸钠辅助的溶胶-凝胶法制备纯相的片状 LiV_3O_8 。组装了 LiMn_2O_4 //饱和 Li_2SO_4 // LiV_3O_8 水溶液锂离子电池。研究发现, 该材料展现了较高的可逆容量和较好的循环稳定性能。在 0.1C ($1\text{C}=300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 下, 目标材料的放电比容量约 $154 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 1C 下容量维持在 $134 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 170 次循环后容量保持率约 60%。较高的可逆容量和较好的稳定性能可能源于 LiV_3O_8 特殊的片状形貌及较好的结晶程度。

参考文献(References):

[1] Liu L, Tian F, Yang Z, et al. Electrochemical behavior of nanostructured LiV_3O_8 in aqueous LiNO_3 solution[J]. Journal of Physics And Chemistry of Solids, 2011, 72 (12):

1495-1500.

- [2] Kohler J, Makihara H, Uegaito H, et al. LiV_3O_8 : Characterization as anode material for an aqueous rechargeable Li-ion battery system[J]. Electrochimica Acta, 2000, 46(1): 59-65.
- [3] Wang G J, Zhang H P, Fu L J, et al. Aqueous rechargeable lithium battery (ARLB) based on LiV_3O_8 and LiMn_2O_4 with good cycling performance[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(8): 1873-1876.
- [4] Zhao M, Huang G, Zhang B, et al. Characteristics and electrochemical performance of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ used as cathode for aqueous rechargeable lithium battery[J]. Journal of Power Sources, 2012, 211: 202-207.
- [5] Liu L L, Wang X J, Zhu Y S, et al. Polypyrrole-coated LiV_3O_8 nanocomposites with good electrochemical performance as anode material for aqueous rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 224: 290-294.
- [6] Stojković I, Cvjetičanin N, Mitrić M, et al. Electrochemical properties of nanostructured $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$ in aqueous LiNO_3 solution[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56 (18): 6469-6473.
- [7] Liu L, Zhou M, Wang X, et al. Improvement of electrochemical properties of $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ARLB by NiO nanofibers coating on the anode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(8): A1230-A1235.
- [8] Shui M, Zheng W, Shu J, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$ as cathode material prepared by citric acid and tartaric acid assisted sol-gel processes[J]. Current Applied Physics, 2013, 13(3): 517-521.
- [9] Liu L, Jiao L, Zhang Y, et al. Synthesis of LiV_3O_8 by an improved citric acid assisted sol-gel method at low temperature[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 111(2-3): 565-569.
- [10] Liu X, Wang J, Zhang J, et al. Sol-gel template synthesis of LiV_3O_8 nanowires [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(3): 867-871.
- [11] Zhou Y, Yue H F, Zhang X Y, et al. Preparation and characterization of LiV_3O_8 cathode material for lithium secondary batteries through an EDTA-sol-gel method[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(27/32): 1763-1767.
- [12] Wang H Y (王海燕), Huang K L (黄可龙), Liu S Q (刘素琴), et al. Preparation and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode ematerials by soft template assisted sol-gel method [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学), 2009, 12(25): 2090-2096.
- [13] Wang H, Ren Y, Wang Y, et al. Synthesis of LiV_3O_8

- nanosheets as a high-rate cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. *Crystengcomm*, 2012, 14 (8): 2831-2836.
- [14] Pan A, Zhang J G, Cao G, et al. Nanosheet-structured LiV_3O_8 with high capacity and excellent stability for high energy lithium batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(27): 10077-10084.
- [15] Heli H, Yadegari H, Jabbari A. Low-temperature synthesis of LiV_3O_8 nanosheets as an anode material with high power density for aqueous lithium-ion batteries [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(3): 476-479.
- [16] Yadegari H, Jabbari A, Heli H. An aqueous rechargeable lithium-ion battery based on LiCoO_2 nanoparticles cathode and LiV_3O_8 nanosheets anode [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(1): 227-234.
- [17] Al-Assiri M S, El-Desoky M M, Alyamani A, et al. Spectroscopic study of nanocrystalline $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ films doped with Li ions [J]. *Optics and Laser Technology*, 2010, 42 (6): 994-1003.
- [18] Wang H, Huang K, Ren Y, et al. $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ /carbon nanotubes composite cathode material with high capacity and good rate capability [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(22): 9786-9791.
- [19] Wang W, Wang H, Liu S, et al. Synthesis of $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ nanorods as a high-performance cathode for Li ion battery [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16 (7): 2555-2561.
- [20] Yang G, Wang G, Hou W H. Microwave solid-state synthesis of LiV_3O_8 as cathode material for lithium batteries [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2005, 109(22): 11186-11196.
- [21] Jiao L, Liu L, Sun J, et al. Effect of AlPO_4 nanowire coating on the electrochemical properties of LiV_3O_8 cathode material [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2008, 112 (46): 18249-18254.
- [22] Liu J, Liu W, Wan Y, et al. Facile synthesis of layered LiV_3O_8 hollow nanospheres as superior cathode materials for high-rate Li-ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2012, 2 (28): 10470-10474.
- [23] Jouanneau S, La Salle A L, Verbaere A, et al. The origin of capacity fading upon lithium cycling in $\text{Li}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_8$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(8): A1660-A1667.
- [24] Caballero A, Morales J, Vargas O A. Electrochemical instability of LiV_3O_8 as an electrode material for aqueous rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(13): 4318-4321.
- [25] Wang H, Huang K, Zeng Y, et al. Stabilizing cyclability of an aqueous lithium-ion battery $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ by polyaniline coating on the anode [J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2007, 10(9): A199-A203.

Preparation and Electrochemical Properties of Flake-Like LiV_3O_8 by Soft Template Assisted Sol-Gel Method as Anode Material for Aqueous Li-Ion Battery

TAN Shuai, SUN Dan, WANG Hai-yan*, HOU Tian-li, XIAO Zhong-xing, TANG You-gen
(Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Anode material has become the key issue for restricting the development of aqueous lithium ion battery (ALIB). Flake-like LiV_3O_8 materials were synthesized by sol-gel method using sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) as a template. The XRD and SEM results showed that as-prepared flake-like LiV_3O_8 was of high purity with monoclinic system and $P2_1/m$ space group. $\text{LiMn}_2\text{O}_4//\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{LiV}_3\text{O}_8$ ALIB was assembled and tested. As observed, the flake-like LiV_3O_8 here exhibited good high-rate performance and cycling stability. A high discharge capacity of $154 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (based on the mass of negative electrode) was delivered at 0.1C ($1\text{C}=300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$). At 1C , 5C and 10C rates, the reversible discharge capacities of $134 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $78 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and $54 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ were retained, respectively. More importantly, the capacity retention after 170 cycles at 1C was about 60%.

Key words: aqueous Li-ion battery; LiV_3O_8 ; sol-gel method; electrochemical properties