

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2017.01.015

多孔五氧化二铌球的合成及其电化学性能研究

石崇福¹, 向楷雄², 周伟², 茹皓辉², 李永海², 谭玉明¹, 陈晗²

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 湖南工业大学 冶金与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以表面活性剂 CTAB 为模板, 通过水热法及煅烧过程合成了多孔 Nb₂O₅ 微球。对所得产品的表征和电化学性能测试结果表明: 合成了正交结构的 Nb₂O₅ 球, 且其单分散性能较好, 直径为 900 nm 左右, 球上分布有很多孔径为 2~70 nm 的小孔, 形成了独特的多孔结构, 该结构增加了材料的比表面积, 其比表面积为 340 m²/g。独特的多孔结构和较大的比表面积使得其作为锂离子电池负极材料时表现出优异的电化学性能: 首次容量较高, 多孔 Nb₂O₅ 球的首次充放电容量分别为 297.8 和 395.9 mA·h·g⁻¹; 循环性能稳定, 在电流密度为 20 mA/g 下充放电时, 第 3 次循环后的库伦效率几乎达到 100%; 倍率性能优异, 在 50, 100 mA/g 电流密度下, 经过 20 次循环后的容量分别为 139.6, 117.1 mA·h·g⁻¹, 容量保持率都为 90% 以上。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; Nb₂O₅; 多孔材料

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2017)01-0081-06

Research on the Synthesis and Electrochemical Properties of Porous Nb₂O₅ Spheres

SHI Chongfu¹, XIANG Kaixiong², ZHOU Wei², RU Haohui², LI Yonghai², TAN Yuming¹, CHEN Han²

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Metallurgical and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Porous Nb₂O₅ spheres are to be synthesized in a calcination and hydro-thermal process, with its template the surfactant cetyltrimethyl-ammonium chloride (CTAB). Testing results of the characterization and electrochemical properties of the finished products show that a successful synthesis of orthorhombic Nb₂O₅ spheres can be obtained with a better dispersion performance. About 900 nm in diameter, the spheres are distributed with many porous of 2~70 nm in aperture, and its unique porous structure helps to increase the specific surface area (as large as 340 m²/g). As an anode material for lithium-ion batteries, the unique porous structure and relatively large specific surface area contribute to its excellent electrochemical properties: with an initial charge of 297.8 and a discharge capacity of 395.9 mA·h·g⁻¹, respectively; stable in its cycling performance, with its coulombic efficiency as high as 100% at the current density of 20 mA/g after the 3rd cycle; excellent in its magnification performance, with a capacity of 139.6 mA·h·g⁻¹ at 50 mA/g, and 117.1 mA·h·g⁻¹ at 100 mA/g. Meanwhile, the capacity retention at the current density of 50 and 100 mA/g reaches as high as over 90% after the 20th cycle. These results indicate that porous Nb₂O₅ spheres show a high reversible charge/discharge capacity, stable cycling performance and high rate capability.

Keywords: lithium-ion battery; anode material; niobium pentoxide; porous material

收稿日期: 2016-09-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51272074)

作者简介: 石崇福 (1991-), 男, 湖北黄冈人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为锂 (钠) 离子电池和超级电容器电极材料, E-mail: 235858855@qq.com

通信作者: 陈晗 (1974-), 男, 湖南汨罗人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事锂 (钠) 离子电池, 超级电容器电极材料和介孔材料方面的教学与研究, E-mail: lzdxcnhh@126.com

1 研究背景

当今社会的快速发展导致对于能源的依赖越来越大, 能源储存战略已在各国悄然进行。人们在追求可再生能源的同时, 也在寻找合适的电能转化与储存装置, 并努力使其具有能量密度高、体积小、价格低廉, 能在较高的电流密度下进行快速充电并且能储存大量能量的特点^[1-3]。

已有研究表明, 锂离子电池具有较高的能量密度, 其能量密度约为镍氢电池的 160%, 为镍镉电池的 220%, 这一特性使其在 1912 年被首次使用时就获得了材料科研工作者的空前关注。但是由于商业化传统石墨负极材料的大倍率性能较差, 理论容量有限 (仅约为 $370 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), 并且近年来因为理论容量高而被逐渐关注的 Fe_2O_3 ^[4]、 SnO_2 ^[5]、 Cu_2O ^[6]、 NiO ^[7]、 Co_3O_4 ^[8]、 MnO_2 ^[9]、 Si ^[10] 等材料, 在充放电过程中体积膨胀问题严重, 极易造成电极材料的皴裂、粉化、脱落等现象, 导致材料容量快速衰减, 所以其循环性能与倍率性能较差^[11-12]。

近年来, 由于五氧化二铌 Nb_2O_5 在充放电过程中表现出了稳定的循环性能, 因而吸引了材料科研工作者的广泛关注。 Nb_2O_5 稳定的循环性能是基于其具有独特的晶体结构, 该结构使它能较好地承受反应过程中的张力作用, 从而在充放电过程中产生的体积变化很小^[13]。另外, 由于 Nb_2O_5 嵌脱锂电位较高, 为 $1.4\sim 1.8 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+), 因而可以有效地避免锂枝晶的形成, 极大地提高了锂离子电池的安全性, 同时, 也抑制了循环过程中固体电解质界面膜 (solid electrolyte interface, SEI) 的不断形成与脱落, 减少容量的损失^[14]。由此可见, 对 Nb_2O_5 的性能进行研究是非常必要的。

当以 Nb_2O_5 为锂离子材料时, 必需面对其导电性能较差 ($\sigma=3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$) 和离子扩散缓慢而造成的倍率性能较差等问题^[15]。为了解决这些问题, 关于 Nb_2O_5 的纳米粒子、纳米线、纳米片、纳米棒、纳米管、纳米阵列等, 已经被不同的课题组合成和研究^[16-19]。已有的研究表明, 各种独特的形貌结构及其纳米效应, 使得 Nb_2O_5 展现出了优异的电化学性能^[20-23]。

本课题组经过前期的文献检索, 未发现关于多孔 Nb_2O_5 球的早期合成与研究。而 Nb_2O_5 的多孔结构能够增加与电解液的接触面积, 从而提升电极活性位点的反应机率, 另外也可以促进离子的移动。因此, 本研究拟采用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (hexadecyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)

为稳定剂和结构导向剂, 合成直径为 900 nm 左右的均匀多孔 Nb_2O_5 球, 并且通过 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、 N_2 吸附-脱附测量仪和电化学性能测试仪, 测定所制得材料的晶体结构, 并探讨这些结构对锂离子储存性能的影响, 以期为锂离子电池负极材料的性能改进提供一定的参考思路。

2 实验部分

2.1 主要试剂与仪器

草酸铌、无水乙醇、十六烷基三甲基溴化铵 CTAB、尿素, 均为分析纯, 由国药集团化学试剂有限公司生产。

X 射线衍射仪, Siemens D5000 型, 德国西门子公司生产;

扫描电子显微镜, JEOL JSM-6700F 型, 日本株式会社生产;

氮气吸附-脱附测量仪, ASAP-2000 型, 美国麦克仪器公司生产;

分析天平, AUW120D 型, 日本岛津公司生产;

恒电流充放电测试仪, LHS-B-5V5MA8D 型, 武汉赛克斯有限公司生产。

2.2 多孔 Nb_2O_5 球的形成机理与样品的制备

2.2.1 形成机理

多孔 Nb_2O_5 球的形成机理如图 1 所示。

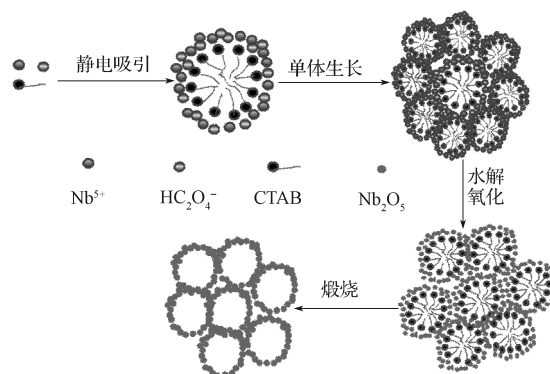


图 1 多孔 Nb_2O_5 球形成机理图

Fig. 1 Formation mechanism diagram for the the formation of ordered porous Nb_2O_5 spheres

多孔 Nb_2O_5 球的形成机理如下: 1) 当表面活性剂 CTAB 的浓度大于胶体临界浓度时, CTAB 会形成胶束, 草酸铌溶解后由于粒子间的静电作用而吸附于 CTAB 表面, 形成无定型纳米晶核, 然后逐渐形成晶核; 2) 由于水热反应, 草酸铌在高温下水解氧化形成五氧化二铌; 3) 通过煅烧, 去掉表面活性剂即可形成多孔结构样品。

2.2.2 样品的制备

1) 利用分析天平准确称取 0.1 g 表面活性剂 CTAB, 并且将其溶解于 50 mL 无水乙醇和去离子水的混合溶液中, 搅拌 2 h;

2) 在混合溶液中加入 0.33 g 草酸铌, 继续搅拌至草酸铌溶解;

3) 在混合溶液中加入 0.1 g 尿素, 搅拌 10 min;

4) 将混合溶液倒入反应釜中, 在 200 °C 温度条件下反应 12 h;

5) 取出反应后的混合溶液, 自然冷却后离心, 并用去离子水和酒精洗涤样品;

6) 将所得样品于 60 °C 温度条件下干燥 12 h;

7) 在空气环境中, 将样品升温至 700 °C 煅烧 4 h, 即可获得多孔 Nb₂O₅ 球。

2.3 多孔 Nb₂O₅ 球样品的表征

为了确定所获得的产物, 用 X 射线衍射仪对所得多孔 Nb₂O₅ 球样品进行物相分析, 用扫描电子显微镜观察样品的形貌, 并用氮气吸附-脱附测量仪测定样品的比表面积。

2.4 实验电池的组装及其电化学性能测试

首先, 将由质量分数为 80% 的活性材料、10% 的导电剂乙炔黑和 10% 的黏结剂聚偏氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride), PVDF) 的混合物溶于 N-甲基吡咯烷酮中, 并在玛瑙研钵中将混合物研磨成均匀的浆料, 然后涂于干净的铜箔上制成电极片。接下来将所得电极片置于真空干燥箱中, 于 80 °C 温度条件下干燥 12 h, 再用打孔器将完全干燥的膜切成直径为 14 mm 的小圆片, 称重后, 于 120 °C 真空干燥箱中干燥 24 h, 得到负极片。用锂片作为对电极, 采用浓度为 1 mol/L 的 LiPF₆/EC (ethylene carbonate) + DMC (dimethyl carbonate) 作为电解液, 且 LiPF₆/EC 与 DMC 的体积之比为 1:1, 在充满氩气的手套箱内组装成双电极实验电池。

电池组装好后, 采用恒电流充放电测试仪对其进行恒流充放电和倍率性能测试: 实验电压范围为 0.01~3.00 V, 电流密度为 20 mA/g。

3 结果与讨论

3.1 XRD 图谱分析

为了确定所得材料的晶体结构, 对煅烧后的多孔 Nb₂O₅ 球材料进行了 X 射线衍射测试, 所得结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 所得多孔 Nb₂O₅ 球材料的衍射峰都可以与标准衍射卡片 JCPDS no. 27-1003 的完美匹配, 这一结果表明所合成的是正交结构的 Nb₂O₅ 球。

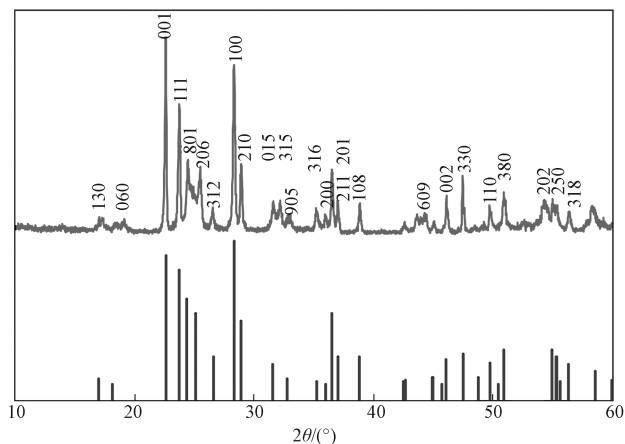
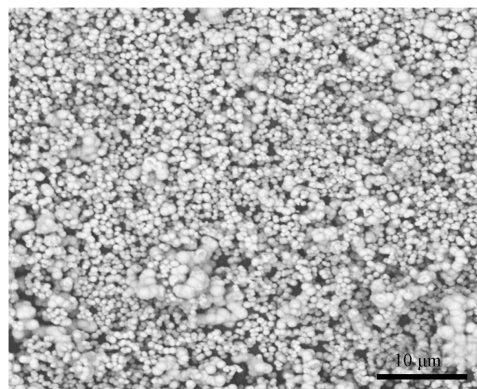


图 2 多孔 Nb₂O₅ 球的 XRD 图谱

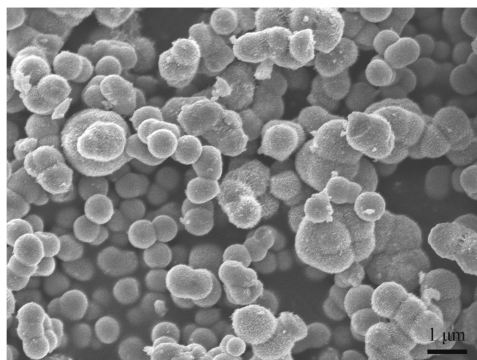
Fig. 2 XRD pattern of porous Nb₂O₅ spheres

3.2 扫描电镜观测

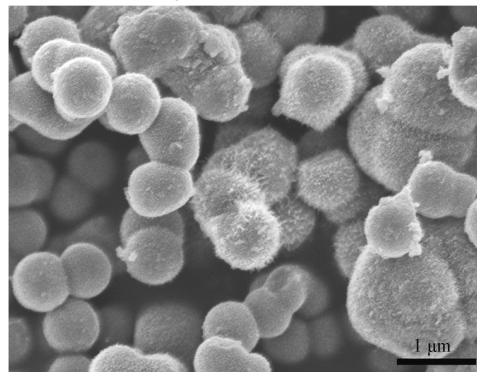
用扫描电子显微镜观察多孔 Nb₂O₅ 球样品的表面形貌, 如图 3 所示。



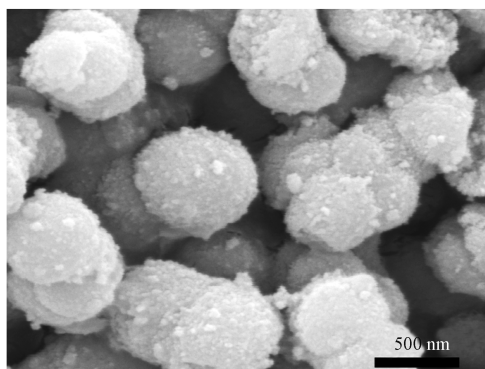
a) Nb₂O₅ 球局部放大前



b) Nb₂O₅ 球局部放大 10 000 倍



c) Nb₂O₅ 球局部放大 20 000 倍



d) 煅烧后多孔 Nb_2O_5 球局部放大 100 000 倍

图 3 多孔 Nb_2O_5 球的扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of porous Nb_2O_5 spheres

由图 3 所示 Nb_2O_5 球的表面形貌扫描电镜图可以看出, Nb_2O_5 球的单分散性能较好。其中图 3a~c 是未煅烧的 Nb_2O_5 球不同放大倍率的电镜图, 从中可以看出, Nb_2O_5 球的直径为 900 nm 左右, 且波动较小。从图 3c 还可以看出, Nb_2O_5 球表面分布着很多絮状物, 长度约为几十纳米, 这些絮状物的存在可以增加球的比表面积。

图 3d 是煅烧后 Nb_2O_5 球的表面形貌电镜图, 从中可以看出, Nb_2O_5 球很坚固, 煅烧后并未出现崩塌变形现象。另外, 可以观察到球上分布有很多小孔, 这是因为 CTAB 形成胶束作为模板支撑着球形结构。在空气气氛下高温煅烧后, CTAB 会分解, 从而形成了孔隙结构。

3.3 N_2 吸附-脱附测试

图 4 所示为实验测得多孔 Nb_2O_5 球样品的等温吸附-脱附曲线。

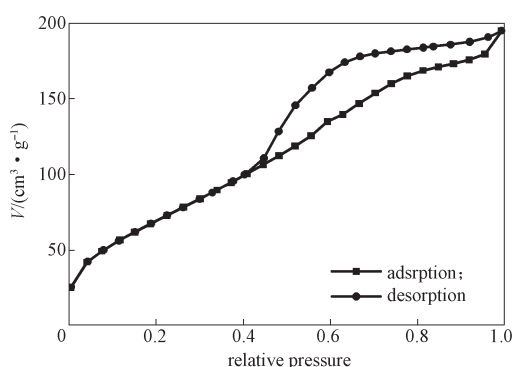


图 4 多孔 Nb_2O_5 球的等温吸附-脱附曲线

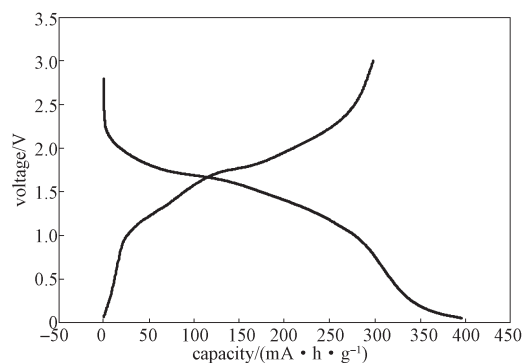
Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of porous Nb_2O_5 spheres

从图 4 中可以看出, 所制备的多孔 Nb_2O_5 球样品的等温吸附-脱附曲线中出现了第 II 种滞留回环, 这说明 Nb_2O_5 球的孔径分布较宽, 主要为介孔和大孔。 Nb_2O_5 球的孔径主要分布在 2~70 nm, 其比表面积为 $340 \text{ m}^2/\text{g}$, 表明样品具有较大的比表面积。大的比表

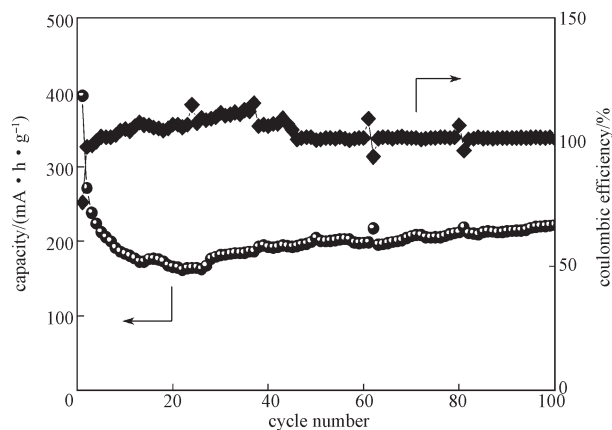
面积可以为离子提供更多的反应场所, 能够提高电池的比容量。

3.4 电化学性能测试

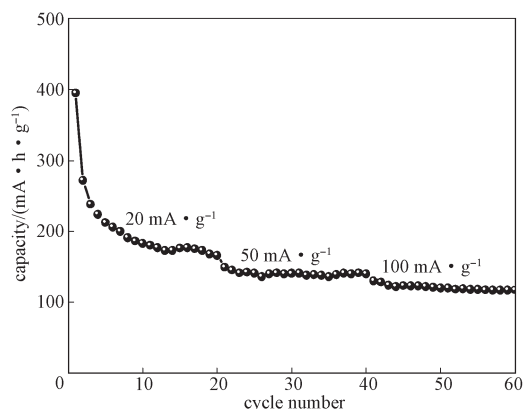
为了检测多孔球的 Nb_2O_5 电极对锂离子储存性能的影响, 对其进行了电化学性能测试, 所得结果如图 5 所示。



a) 20 mA/g 下的充放电曲线



b) 20 mA/g 下的循环性能和库伦效率



c) Nb_2O_5 球在不同电流密度下的倍率性能

图 5 多孔 Nb_2O_5 球的电化学性能图

Fig. 5 Electrochemical properties of porous Nb_2O_5 spheres

图 5a 是所制备的 Nb_2O_5 球在 20 mA/g 的电流密度下的充放电曲线图。从图 5a 中可看出, 在 20 mA/g 的低倍率下, 多孔 Nb_2O_5 球的充放电容量分别为 $297.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $395.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 其库伦效率达到了 75.2%。材料的首次电容衰减主要是因为离子脱嵌

或嵌入过程中, 活性物质的表面形成的固体电解质界面膜会消耗锂离子。

图 5b 是所制备的 Nb_2O_5 球的循环性能及其库伦效率图, 从该图中可以看出, Nb_2O_5 球在 20 mA/g 的电流密度下充放电时, 其第 2 次和第 3 次循环放电容量分别为 271.4, 238.0 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 其对应的库伦效率分别为 98.0%, 98.6%。 Nb_2O_5 球经充放电 100 个循环后的放电容量为 221.8 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 其对应的库伦效率为 101.3%; 且 Nb_2O_5 球经过第 3 次循环后的库伦效率几乎都达到了 100%, 这表明所制备的 Nb_2O_5 球具有稳定的循环性能。

图 5c 所示为 Nb_2O_5 球分别在电流密度为 20, 50, 100 mA/g 的电流密度下的放电容量。由图 5c 可以得知, Nb_2O_5 球不同倍率下的初始比容量分别为 395.0, 149.2, 130.0 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 每种倍率下经过 20 次循环后的比容量分别为 165.8, 139.6, 117.1 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 其对应的能量保持率约分别为 42.0%, 93.6% 和 90.0%。较低倍率下对应的初始阶段的容量衰减, 主要是由于固体电解质界面膜而形成的。在高电流密度下充放电时, 其仍然具有 90% 以上的容量保持率。这一结果表明, 材料具有优异的倍率性能。其后, 继续在高电流密度 100 mA/g 下充放电 20 次, 测得其容量保持率依然有 90.0%, 表明在较高的电流密度下, 它也能表现出稳定的循环性能。

这种 Nb_2O_5 负极材料在锂离子电池中能发挥出优异的锂离子储存性能, 主要是因 CTAB 的去除在球内形成了疏松的多孔结构, 增加了材料的比表面积, 从而扩充了电极材料与电解液之间的接触面积。同时, 这种多孔结构为锂离子和电子的移动提供了通道, 使得电子和离子的移动更加迅速, 从而提升了电池的倍率性能。

4 结论

以表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵为模板, 合成了多孔结构的 Nb_2O_5 球, 样品的表征与测试结果表明: 所合成的是正交结构的 Nb_2O_5 球。 Nb_2O_5 球的单分散性能较好, 其直径为 900 nm 左右; 球上分布有很多小孔, 孔径主要分布在 2~70 nm; 具有较大的比表面积, 为 340 m^2/g 。

将所制备的多孔 Nb_2O_5 球作为锂离子电池的负极材料进行电化学性能测试, 所得结果显示: 在 20 mA/g 的电流密度下, 经过 100 个充放电循环后, 其依然能保持 221.8 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量; 经过 3 个循环后, 其充放电效率几乎保持 100%, 表现出了优异的循环性能; 在较高的倍率下, 都能有 90% 以上的

能量保持率。

以上结果均表明: Nb_2O_5 有望成为新的高性能电池负极材料。

参考文献:

- [1] ARMAND M, TARASCON J M. Building Better Batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7): 652-657.
- [2] 陈 晗, 刘建华, 向楷雄, 等. 新型锂离子电池负极材料 $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ 的合成和电化学性能 [J]. *湖南工业大学学报*, 2011, 25(3): 21-24.
CHEN Han, LIU Jianhua, XIANG Kaixiong, et al. Synthesis and Electrochemical Performance of Lithium-Ion Battery Anode Materials of $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ [J]. *Journal of Hunan University of Technology*, 2011, 25(3): 21-24.
- [3] 马荣骏. 锂离子电池负极材料的研究及应用进展[J]. *有色金属*, 2008, 60(2): 38-45.
MA Rongjun. Progress of Research and Application on Negative Electrode Material for Lithium Ion Battery[J]. *Nonferrous Metals*, 2008, 60(2): 38-45.
- [4] LIN Y M, ABEL P R, HELLER A, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanorods as Anode Material for Lithium Ion Batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2: 2885-2891.
- [5] ZOU Yuqin, WANG Yong. Microwave Solvothermal Synthesis of Flower-Like SnS_2 and SnO_2 Nanostructures as High-Rate Anodes for Lithium Ion Batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 183-189.
- [6] XU Haolan, WANG Wenzhong. Template Synthesis of Multishelled Cu_2O Hollow Spheres with a Single-Crystalline Shell Wall[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(9): 1489-1492.
- [7] ZHANG Jicheng, NI Shibing, TANG Jun, et al. The Preparation of $\text{NiO}/\text{C}-\text{Ni}$ Composite as Binder Free Anode for Lithium Ion Batteries[J]. *Materials Letters*, 2016, 176: 21-24.
- [8] WU Zhongshuai, REN Wencai, WEN Lei, et al. Graphene Anchored with Co_3O_4 Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3187-3194.
- [9] WANG Xun, LI Yadong. Selected-Control Hydrothermal Synthesis of α - and β - MnO_2 Single Crystal Nanowires[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(12): 2880-2881.
- [10] WANG Jingjing, XU Tingting, HUANG Xiao, et al. Recent Progress of Silicon Composites as Anode Materials for Secondary Batteries[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(90): 87778-87790.
- [11] LOU Xiongwen, DENG Da, LEE Jimyang, et al. Self-Supported Formation of Needlelike Co_3O_4 Nanotubes and

- Their Application as Lithium-Ion Battery Electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2007, 20(2): 258–262.
- [12] 闫平, 胡舜钦, 李加加. 含氟聚乙烯锂离子电池隔膜的钛化改性[J]. *湖南工业大学学报*, 2016, 30(6): 55–60.
- YAN Ping, HU Shunqin, LI Jiajia. An Investigation on the Titanium Modification of Fluorinated Polyethylene Membranes Applied in Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Hunan University of Technology*, 2016, 30(6): 55–60.
- [13] CAI Yong, LI Xiu, WANG Lei, et al. Oleylamine-Assisted Hydrothermal Synthesis of Ultrasmall NbO_x Nanoparticles and Their in Situ Conversion to $\text{NbO}_x@C$ with Highly Reversible Lithium Storage[J]. *Journal of Mater Chemistry A*, 2015, 3(4): 1396–1399.
- [14] RAHMAN M M, RANI R A, SADEK A Z, et al. A Vein-Like Nanoporous Network of Nb_2O_5 with a Higher Lithium Intercalation Discharge Cut-Off Voltage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(36): 11019–11025.
- [15] LIM Eunho, JO Changshin, KIM Haegyeon, et al. Facile Synthesis of $\text{Nb}_2\text{O}_5@C$ Core-Shell Nanocrystals with Controlled Crystalline Structure for High-Power Anodes in Hybrid Supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(7): 7497–7505.
- [16] MOZETIĆ M, CVELBAR U, SUNKARA M K, et al. A Method for the Rapid Synthesis of Large Quantities of Metal Oxide Nanowires at Low Temperatures[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(17): 2138–2142.
- [17] MA Jianmin, WANG Lei, RUAN Boyang, et al. Amorphous Carbon Layer Contributing Li Storage Capacity to $\text{Nb}_2\text{O}_5@C$ Nanosheets[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(45): 36104–36107.
- [18] SASIDHARAN M, GUNAWARDHANA N, YOSHIO M, et al. Nb_2O_5 Hollow Nanospheres as Anode Material for Enhanced Performance in Lithium Ion Batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(9): 2161–2164.
- [19] VIET A L, REDDY M V, JOSE R, et al. Nanostructured Nb_2O_5 Polymorphs by Electrospinning for Rechargeable Lithium Batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(1): 664–671.
- [20] YAN Chenglin, XUE Dongfeng. Formation of Nb_2O_5 Nanotube Arrays Through Phase Transformation[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(5): 1055–1058.
- [21] YAN Chenglin, NIKOLOVA Liliya, DADVAND Afshin, et al. Multiple $\text{NaNbO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ Heterostructure Nanotubes: A New Class of Ferroelectric/Semiconductor Nanomaterials[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(15): 1741–1745.
- [22] WEI Mingdeng, WEI Kemei, ICHIHARA Masaki, et al. Nb_2O_5 Nanobelts: A Lithium Intercalation Host with Large Capacity and High Rate Capability[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(7): 980–983.
- [23] RAHMAN M M, RANI R A, SADEK A Z, et al. A Vein-Like Nanoporous Network of Nb_2O_5 with a Higher Lithium Intercalation Discharge Cut-Off Voltage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(36): 11019–11025.

(责任编辑: 廖友媛)