

Mn²⁺掺杂对 V₂O₅ 纳米材料结构与电化学性能的影响

李兆龙¹, 孙华君¹, 徐杰¹, 张晓艳¹, 黄胜男¹, 朱泉峣¹, 陈文¹,
Galina S. Zakharova²

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 俄罗斯科学院 乌拉尔分院固态化学研究所, 叶卡捷琳堡 620990, 俄罗斯)

摘要: 以 V₂O₅ 粉末、H₂O₂ 和 Mn(CH₃COO)₂·4H₂O 为原料, 采用水热法制备了纳米结构的锂离子电池阴极材料 Mn_xV₂O₅。运用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱分析(XPS)和扫描电镜(SEM)测试对制备的材料进行结构和形貌表征, 并利用充放电测试和交流阻抗测试研究了样品的电化学性能。结果表明: 随着锰掺杂量的增加, V₂O₅ 的正交晶型层状结构未发生改变, 其层间距逐渐扩大, 形貌由纳米短棒状向纳米带簇状变化。电化学测试表明: Mn²⁺ 掺杂提高了 V₂O₅ 的电化学性能, 其首次充放电效率由 70.8% 提高到 90% 以上; Mn_{0.01}V₂O₅ 经过 90 次充放电循环后, 其容量仍为 192.2 mAh/g。Mn²⁺ 掺杂对 V₂O₅ 电极材料的离子电导率有影响, Mn_{0.02}V₂O₅ 离子电导率由未掺杂时的 6.27×10⁻⁴ S/cm 提高到 1.58×10⁻³ S/cm。

关键词: Mn_xV₂O₅; 电极材料; 离子掺杂; 电化学性能

中图分类号: O657 文献标识码: A

Effect of Mn²⁺ Doping on Structure and Electrochemical Properties of V₂O₅ as the Rechargeable Electrode Material

LI Zhao-Long¹, SUN Hua-Jun¹, XU Jie¹, ZHANG Xiao-Yan¹, HUANG Sheng-Nan¹, ZHU Quan-Yao¹,
CHEN Wen¹, Galina S. Zakharova²

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch, Russian Academy of Science, Yekaterinburg 620990, Russia)

Abstract: Mn_xV₂O₅ (x=0~0.06) was prepared by hydrothermal method with H₂O₂ and V₂O₅ as precursors and Mn²⁺ added directly in the sol preparation process. Structures and morphologies of the materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and scanning electron microscope (SEM). The results indicate that the V₂O₅ is well crystallized as an orthorhombic structure without any detectable impurity phase with the doping of Mn²⁺. The doping Mn²⁺ is situated between anionic sheets of VO₆ chain in the V₂O₅ and the morphology of V₂O₅ changes from nanorods to nanobelts cluster. The electrochemical behavior of the Mn_xV₂O₅ acted as cathode materials is studied by charge-discharge test and electrochemical impedance spectra (EIS) test through a three electrode

收稿日期: 2013-03-08; 收到修改稿日期: 2013-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(51072152, 50872101); 国家自然科学基金国际合作项目(中-俄 51011120252); 科技部国际合作项目(2013DFR50710); 湖北省自然科学基金重点项目(2010CDA015); 武汉市科学技术计划项目(201051730550); 中央高校基本科研业务费专项基金(125201010)

National Natural Science Foundation of China (51072152, 50872101); Joint project of National Natural Science Foundation of China and Russian Foundation for Basic Research (NSFC-RFBR 51011120252); International Science & Technology Cooperation Program of China (2013DFR50710); Natural Science Foundation of Hubei Province (Key Program) (2010CDA015); Wuhan Scientific and Technological Project (201051730550); Fundamental Research Funds for the Central Universities (125201010)

作者简介: 李兆龙(1988-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 陈文, 教授. E-mail: chenw@whut.edu.cn

system. The results indicate that the efficiency of the first charge-discharge of the material enhances to 90% with the Mn^{2+} doping. The discharge capacity of the $\text{Mn}_{0.01}\text{V}_2\text{O}_5$ is up to 192.2 mAh/g after 90 charge-discharge cycles at 0.2C rate. The doping Mn^{2+} performs efficiently in ionic conductivity of V_2O_5 electrode material, and the ionic conductivity of $\text{Mn}_{0.02}\text{V}_2\text{O}_5$ is enhanced from 6.27×10^{-4} S/cm to 1.58×10^{-3} S/cm.

Key words: $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$; electrode material; ion doping; electrochemical properties

目前, 锂离子二次电池正极材料的研究是发展新能源材料的一个热点, 主要集中在具有层状结构的 LiMO_2 、尖晶石结构的 LiM_2O_4 和橄榄石结构的 LiMPO_4 化合物(M 主要为 Co、Ni、Mn 等过渡金属元素)^[1-4]。 V_2O_5 具有独特的层状结构, 每摩尔 V_2O_5 可以在其层间可逆的嵌入/脱出三摩尔锂离子, 使其理论容量高达 442 mAh/g。 V_2O_5 作为电极材料具有低成本、高密度、低自放电率以及在聚合物电解质中化学性能稳定等良好特性, 是发展前景很好的锂离子电池电极材料。但是, V_2O_5 作为电极材料使用还有需要改善的地方, 如 Li^+ 离子扩散系数较低、电导率较差(约为 6.27×10^{-4} S/cm), 在放电循环过程中容易发生不可逆的结构变化而导致可逆容量下降、循环寿命减短等问题。

目前, 解决上述问题的方法是将钒氧化物的形貌纳米化, 如制备成纳米线、纳米管、纳米带等形貌^[5-7], 利用纳米结构具有独特的电子、离子运输特性、较大的比表面积和高的表面活性等特点^[8-9], 可以极大地提高钒氧化物电极材料的离子电导率和循环稳定性。此外, V_2O_5 具有开放式的二维层状结构, 层内原子以共价键形式存在, 而层与层之间存在较弱范德华力, 原子或离子可以嵌入其层间。利用此结构特点, 扩大 V_2O_5 的层间距离, 从而削弱了 V_2O_5 层对 Li^+ 的静电作用, 同时, Li^+ 与嵌入物之间具有较好的相容性, 使其具有较好的脱嵌 Li^+ 性质。因此, 掺杂金属离子(Ag^+ 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+})对 V_2O_5 电极材料进行改性是提高材料电化学性能有效途径之一。有研究报道, Ag^+ 掺杂使 V_2O_5 凝胶的电导率提高了 2~3 个数量级^[10]; Cr^{3+} 掺杂的 $\text{Li}_{3.2}\text{Cr}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$ 正极材料, 50 次循环后的放电容量达到 350 mAh/g^[11]; Cu^{2+} 掺杂的 $\text{Cu}_{0.04}\text{V}_2\text{O}_5$ 电极材料, 循环稳定性显著增加^[12]。

本工作通过水热法制备了具有纳米结构 $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 材料, 研究了锰掺杂对 V_2O_5 电极材料的结构、形貌和电化学性能的影响, 通过交流阻抗谱测试(EIS)对其导电机理进行了分析。

1 实验

1.1 样品的制备

称取一定量的 V_2O_5 粉末, 在磁力搅拌的同时,

将其缓慢加入盛有去离子水的烧杯中, 充分搅拌; 然后用滴管缓慢加入一定量的 30% H_2O_2 , 经过一段时间后, 烧杯中的黄色悬浊液逐渐变成棕色透明液体, 最终得到 0.5 mol/L 的 V_2O_5 溶胶, 静置 1 d 后使用。将一定量的草酸锰溶于去离子水中配置成 0.1 mol/L 溶液, 静置 1 d。Mn/ V_2O_5 按摩尔比为 0、0.005、0.01、0.02、0.04 和 0.06, 分别量取一定量 0.1 mol/L 的草酸锰溶液, 缓慢滴加到剧烈搅拌的 40 mL V_2O_5 溶胶中, 室温下搅拌 2 h。然后, 所得混合液转入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 在 180℃ 下反应 5 d 后取出自然冷却。在 80℃ 空气中干燥, 得到深绿色固体, 然后将其研磨成粉末。

1.2 性能测试与表征

XRD 测试采用荷兰 PANalytical 公司的 X 射线粉末衍射仪, 实验条件: Cu-K α 辐射, 波长 0.15418 nm, 管电压 40 kV, 测角精度 $\Delta 2\theta \leq \pm 0.033^\circ$, 测量范围 $10^\circ \sim 70^\circ$ 。XPS 测试采用 VG Multilab 2000 X 射线光电子能谱仪, 激发源为 Al K α X 射线(1486.6 eV), 样品倾角为 65° , 扫描步长为 0.05 eV, 1×10^{-6} Pa 的真空环境, 采用 C1s 的结合能(284.6 eV)进行校正。SEM 测试采用日本电子株式会社的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜, 加速电压 20 kV, 低真空度 1~270 Pa, 分辨率 3 nm。

电化学测试的正极由制备好的样品、乙炔黑、PTFE 按质量比 70: 25: 5 的比例组成, 将其混合均匀, 在对辊机上压成 0.2 mm 薄片, 并制备成 $\phi 9$ mm 的电极片, 在 80℃ 烘箱中干燥 12 h 后组装成纽扣电池。纽扣电池组装是在充满氩气的手套箱中进行, 以锂片作为负极, 电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 1: 1: 1), 隔膜为 Celgard 2300, 集流体为镍网。

在恒流充放电仪(BTS 5 V/5 mA)上进行恒流充放电测试, 其电压范围 2~4 V, 电流密度 0.2 C。在荷兰 EcoChemie 型 PGSTAT302N (GPES/FRA) 电化学工作站上进行交流阻抗测试。测试样品为组装的模拟电池, 阻抗测试频率范围为 0.01 Hz ~10 kHz, 同时通过 Zsimpwin 软件进行拟合分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 XPS 分析

图 1 为不同锰掺杂量的 $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 的 XRD 图谱, 从

表 1 V2p 和 O1s 处的 XPS 能谱图拟合参数
Table 1 XPS fit parameters for the V2p and O1s of V₂O₅ and Mn_xV₂O₅

Sample	Binding energy/eV				(O _β /(O _α +O _β))/%
	V ⁴⁺	V ⁵⁺	O _α	O _β	
V ₂ O ₅	516.03	517.50	530.38	532.01	35.92
Mn _x V ₂ O ₅	516.01	517.49	530.36	532.04	31.27

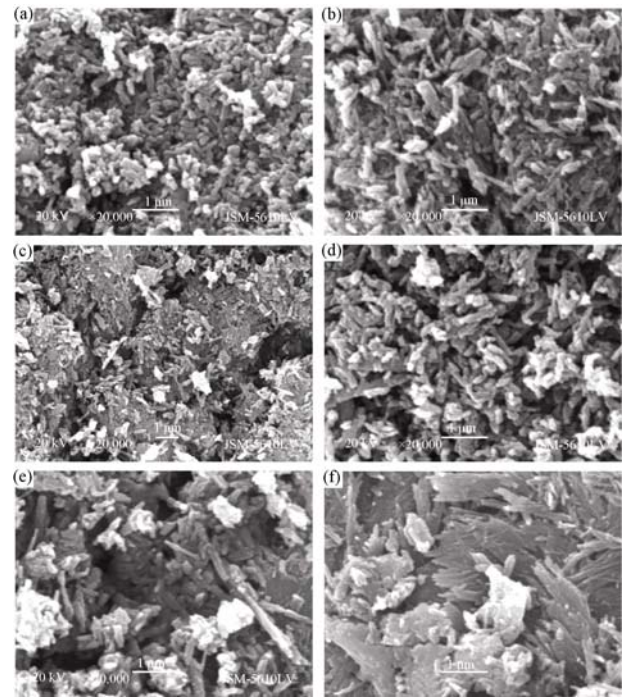
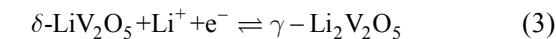
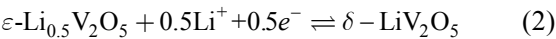
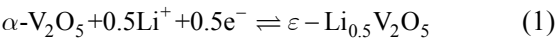


图 3 Mn_xV₂O₅ (x=0~0.06) 电极材料的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of Mn_xV₂O₅ with x value ranged from 0 (a) to 0.06 (f)

2.3 电化学性能测试

V₂O₅ 作为锂离子电池电极材料, 在充放电过程中, 锂离子通过电化学的方式在其层间可逆的脱嵌, 放电曲线存在多个平台, 平台间坡度较陡, 对应反应方程式和相变结构如公式(1)、(2)、(3)所示^[22-24]:



在室温下对 Mn_xV₂O₅ 样品进行了充、放电测试, 电流密度为 0.2C, 电压范围为 2.0~4.0 V。图 4 显示的是不同 Mn²⁺掺杂量的样品的首次充放电曲线。未掺杂 Mn²⁺的 V₂O₅ 的充放电曲线在 2.2~3.4 V 间明显呈三对平台, 平台之间界限十分明显, 充电时平台分别位于 2.5、3.3 和 3.4 V 处, 放电时分别对应于 3.35、3.2 和 2.2 V 处。在 V₂O₅ 放电过程中结构转变分为三个过程: $\alpha \rightarrow \varepsilon \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$ ^[25], 这与放电过程中三个放电平台一一对应。随着 Mn²⁺掺杂量的增加, 当 x 超过 0.02 时, V₂O₅ 电极材料的放电曲线在电压

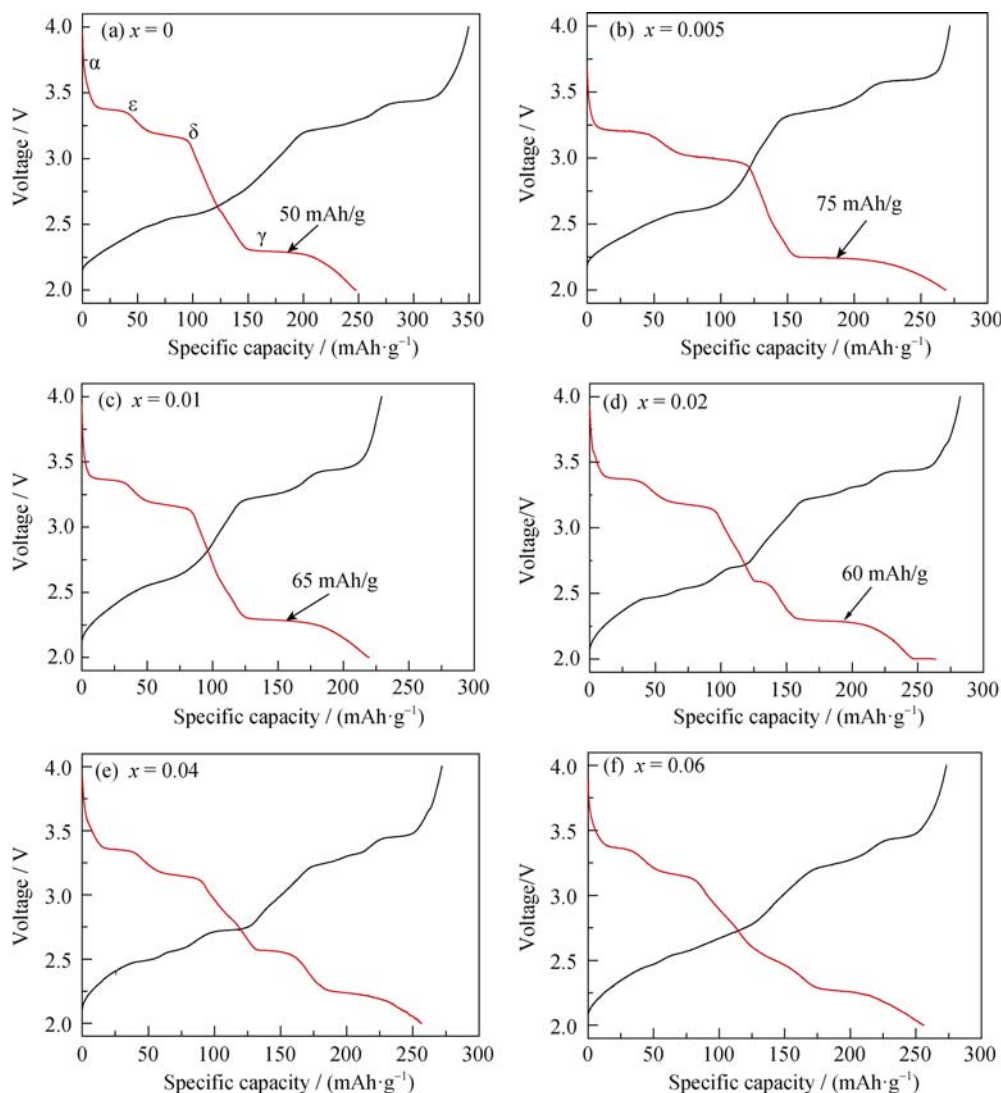
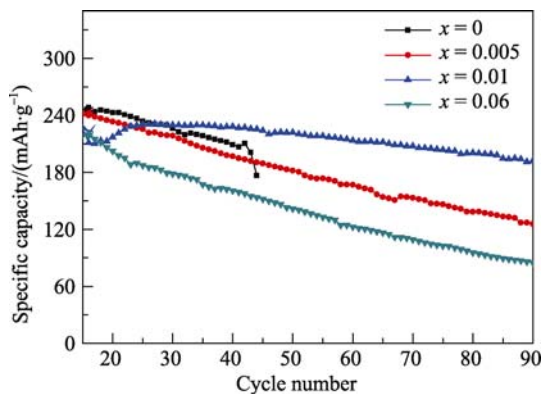
2.5 V 处出现一个极小的放电叠加平台, 并逐渐变成斜坡。过多 Mn²⁺掺杂进入 V₂O₅ 层间形成 MnO₆ 配位键, 与之对应的层状结构的 MnO₆ 结构与锂离子发生脱嵌, 在电压 2.5 V 处出现对应 Mn²⁺的充放电平台。

随着 Mn²⁺的掺杂, 样品的首次充放电曲线发生明显变化。V₂O₅ 的充放电效率明显提高。当 x=0 时, V₂O₅ 的首次充电容量为 349.8 mAh/g, 放电容量为 247.7 mAh/g, 效率为 70.8%。

当 x=0.005、0.01、0.02、0.04 和 0.06 时, 样品的首次充放电效率分别为 98.8%、95.8%、93.3%、94.4%和 93.6%。随着 Mn²⁺掺杂量的增加, 电极材料在电压为 2.2 V 处的放电平台变长, 对应的放电容量增加, 即 γ 结构的嵌锂量增多。V₂O₅ 中 V⁵⁺与 V⁴⁺存在一定的比例, 当适量 Mn²⁺掺杂进入 V₂O₅ 层间形成 MnO₆ 配位键时, V⁴⁺的比例增加, 可以容纳更多的 Li⁺嵌入和脱出, 形成更宽的放电平台^[26]。当 x=0.005 时, Mn_{0.005}V₂O₅ 首次放电, 在电压 2.2 V 处放电平台对应的放电量为 75 mAh/g。另外, Mn²⁺的掺杂也使 Mn_{0.05}V₂O₅ 的放电平台提高了约 0.2 V。当 Mn²⁺掺杂量过多形成的纳米带簇状结构, 使得材料比表面积减小, 锂离子的扩散路程变长, 嵌脱较困难, 样品的充放电容量的发挥就受到限制。

图 5 为 Mn_xV₂O₅ 在 0.2C 电流下的放电容量与循环次数的关系曲线, 从图中看出, 当 x=0 时, V₂O₅ 电极经过 45 次循环后, 容量急剧衰减, 这是循环过程中 V₂O₅ 电极的结构被破坏引起的。当 x=0.005 时, Mn_{0.005}V₂O₅ 经过 90 次循环后放电容量为 125.5 mAh/g。当 x=0.01 时, Mn_{0.01}V₂O₅ 经过 90 次循环后容量为 192.2 mAh/g。当 x=0.06 时, Mn_{0.06}V₂O₅ 经过 90 次循环后放电容量为 84.9 mAh/g。由此得到, 适量的 Mn²⁺掺杂能极大地提高 V₂O₅ 电极材料的稳定性性能。

对组装模拟电池进行了交流阻抗测试, 分析了 Mn²⁺掺杂对 V₂O₅ 电性能的影响, 模拟电池在测试前, 均进行活化处理, 在充满电后进行测试。图 6(a) 为不同 Mn²⁺掺杂量的 V₂O₅ 的交流阻抗图谱, 材料体系交流阻抗等效电路如图 6(a)中插图所示。各曲线在高频区的半圆, 反映出发生在电解质/氧化物电

图 4 $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=0\sim0.06$) 电极在 0.2 C 电流下的首次充放电曲线Fig. 4 First charge and discharge curves of $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ with different Mn^{2+} contents at current density of 0.2 C图 5 $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 电极在 0.2C 电流下的循环性能Fig. 5 Cycling performances of $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ at current density of 0.2C

极界面的电荷传输反应引起的阻抗, 即材料的电荷转移阻抗; 低频区的直线对应 Li^+ 在氧化物电极界面的扩散阻抗及相应容抗, 即 Warburg 阻抗^[27]。

Warburg 扩散系数 σ_w 可由公式(4)计算^[28]:

$$Z_{re} = R_s + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-1/2} \quad (4)$$

式中, Z_{re} 为体系总电阻, R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, ω 为阻抗谱低频部分的角频率。由阻抗图谱经过拟合可以得到 R_s 和 R_{ct} 的值, 因此 σ_w 可由 Z_{re} 和 $\omega^{-1/2}$ 组成曲线的斜率求得, 其关系图如图 6 (b) 所示。由图中直线斜率可求出不同掺杂 Mn^{2+} 离子量的 σ_w 值。锂离子在材料中的扩散系数可由公式(5)求出:

$$D = 0.5 \times \left(\frac{RT}{An^2 F^2 \sigma_w C} \right)^2 \quad (5)$$

式中, R 为气体常数, 为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, T 为室温 298.15 K , A 为测试电极的表面积, n 为电荷转移数, F 为阿伏伽德罗常数(96500 C/mol), C 为晶胞中锂离子的浓度。

材料的离子电导率可由公式(6)求出^[27]:

$$\sigma = \frac{1}{R_{ct}} \times \frac{t}{A} \quad (6)$$

式中, t 为测试材料电极片的厚度。

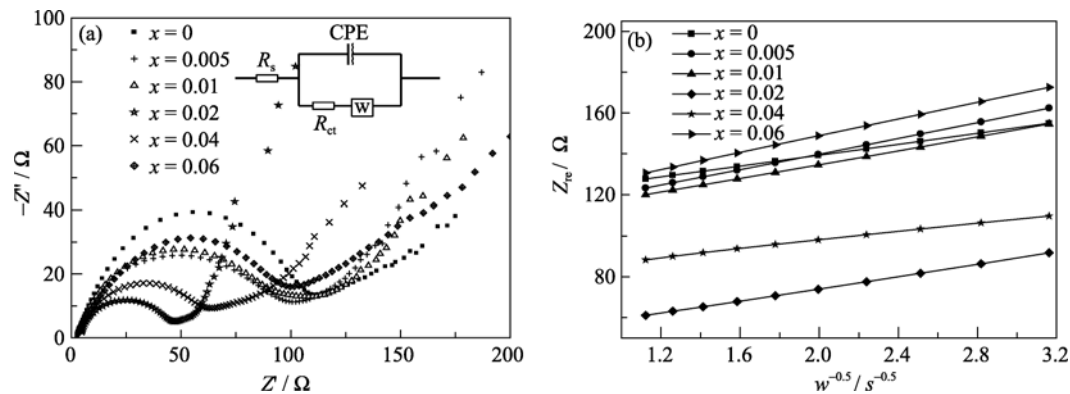


图 6 $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 电极的交流阻抗谱及其等效电路图 (a) 和低频段 Z_{re} 与 $\omega^{-1/2}$ 关系图 (b)

Fig. 6 (a) Electrochemical impedance spectra (EIS) of $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ and equivalent circuit of impedance, (b) The relationship between Z_{re} and $\omega^{-1/2}$ at low frequencies for $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ samples

表 2 不同锰掺杂量的 $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 的交流阻抗参数

Table 2 Impedance parameters of the $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ with different Mn^{2+} contents

Sample $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$\sigma_w/(\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-0.5})$	$D/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
$x=0$	2.28	112.933	13.377	1.17×10^{-8}	6.27×10^{-4}
$x=0.005$	2.72	103.700	19.124	8.22×10^{-9}	6.82×10^{-4}
$x=0.01$	1.99	102.000	16.882	9.31×10^{-9}	6.94×10^{-4}
$x=0.02$	2.13	44.800	14.880	1.06×10^{-8}	15.8×10^{-4}
$x=0.04$	3.63	84.200	10.804	1.45×10^{-8}	8.40×10^{-4}
$x=0.06$	2.45	108.430	20.700	7.50×10^{-9}	6.53×10^{-4}

经计算得到的阻抗参数如表 2 所示, 可以看出 $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 电极的溶液电阻变化不大, 电荷转移电阻开始随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加而减小, 当 $x=0.02$ 时, $\text{Mn}_{0.02}\text{V}_2\text{O}_5$ 的电荷转移电阻最小为 $44.8\ \Omega$, 与之对应的样品的离子电导率为 $1.58\times10^{-3}\ \text{S/cm}$, 相对未掺杂样品的 $6.27\times10^{-4}\ \text{S/cm}$ 有了很大的提高。随着掺杂量的增加, R_{ct} 逐渐增大, 当 $x=0.06$ 时 R_{ct} 为 $108.43\ \Omega$, 离子电导率为 $6.53\times10^{-4}\ \text{S/cm}$ 。这是因为适量 Mn^{2+} 的掺杂进入到 V_2O_5 的层间, 与 V-O 键中氧原子形成微弱配位键, 起到骨架作用, 使得 V_2O_5 的层间距扩大, 锂离子容易在层间嵌入/脱出, 使得电导系数得到提高。而掺入过量 Mn^{2+} , Mn^{2+} 占据 V_2O_5 层间位置, 导致嵌锂通道被堵塞, 使材料的离子电导率降低。

3 结论

通过水热法合成了掺杂 Mn^{2+} 的 $\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米材料, 充放电测试和 EIS 测试结果表明, Mn^{2+} 的掺杂能提高材料的电化学性能, 其首次充放电效率由 70.8% 提高到了 90% 以上; $\text{Mn}_{0.01}\text{V}_2\text{O}_5$ 经过活化, 90 次循环后放电容量高达 $192.2\ \text{mAh/g}$ 。 Mn^{2+} 离子掺杂还提高了材料的离子电导率, 当 $x=0.02$ 时, 材料的离子电导率由未掺杂时的 $6.27\times10^{-4}\ \text{S/cm}$ 提高到

了 $1.58\times10^{-3}\ \text{S/cm}$ 。

参考文献:

- [1] Dimesso L, Forster C, Jaegermann W, *et al.* Developments in nanostructured LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) composites based on three dimensional carbon architecture. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**(15): 5068–5080.
- [2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**(6861):359–367.
- [3] Chernova N A, Roppolo M, Dillon A C, *et al.* Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**(17): 2526–2552.
- [4] Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews-Columbus*, 2004, **104**(10): 4271–4302.
- [5] Muhr H J, Krumeich F, Schönholzer U P, *et al.* Vanadium oxide nanotubes—a new flexible vanadate nanophase. *Advanced Materials*, 2000, **12**(3): 231–234.
- [6] Seng K H, Liu J, Guo Z P, *et al.* Free-standing V_2O_5 electrode for flexible lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(5): 383–386.
- [7] Xiong C, Aliev A E, Gnade B, *et al.* Fabrication of silver vanadium oxide and V_2O_5 nanowires for electrochromics. *ACS Nano*, 2008, 2(2): 293–301.
- [8] Song H K, Lee K T, Kim M G, *et al.* Recent progress in nanostruc-

- tured cathode materials for lithium secondary batteries. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20(22)**: 3818–3834.
- [9] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47(16)**: 2930–2946.
- [10] Coustier F, Passerini S, Smyrl W H. Dip-coated silver-doped V_2O_5 xerogels as host materials for lithium intercalation. *Solid State Ionics*, 1997, **100(3/4)**: 247–258.
- [11] Leger C, Bach S, Soudan P, *et al.* Evaluation of the Sol–Gel mixed oxide $Cr_{0.11}V_{2.89}O_{5.16}$ as a rechargeable positive electrode working in the potential range 3.8/1.5 V vs Li. *Solid State Ionics*, 2005, **176(15)**: 1365–1369.
- [12] WEI Ying-Jin, LI Xu, WANG Chun-Zhong, *et al.* Preparation and electrochemical properties of Cu doped V_2O_5 . *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, **23(7)**: 1090–1094.
- [13] Jaya T, Jayaram P, Ramachandran T, *et al.* Synthesis of solid solutions of Mn and Bi substituted V_2O_5 and substitutional effect in structural and optoelectronic behavior. *Physica B: Condensed Matter*, 2012, **407(8)**: 1214–1218.
- [14] Doble A, Ngala K, Yang S, *et al.* Manganese vanadium oxide nanotubes: synthesis, characterization, and electrochemistry. *Chemistry of Materials*, 2001, **13(11)**: 4382–4386.
- [15] Park H K. Manganese vanadium oxides as cathodes for lithium batteries. *Solid State Ionics*, 2005, **176(3)**: 307–312.
- [16] Giorgetti M, Berrettoni M, Smyrl W H. Doped V_2O_5 -based cathode materials: where does the doping metal go? An X-ray absorption spectroscopy study. *Chemistry of Materials*, 2007, **19(24)**: 5991–6000.
- [17] Hara D, Shirakawa J, Ikuta H, *et al.* Charge-discharge reaction mechanism of manganese vanadium oxide as a high capacity anode material for lithium secondary battery. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12(12)**: 3717–3722.
- [18] Whittingham M S, Zavalij P Y. Control of the structure and properties of vanadium and manganese oxides through tailored soft synthesis. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, **3(8)**: 1231–1236.
- [19] Silversmit G, Depla D, Poelman H, *et al.* Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+}). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2004, **135(2)**: 167–175.
- [20] Larachi F, Pierre J, Adnot A, *et al.* Ce3d XPS study of composite $Ce_xMn_{1-x}O_{2-y}$ wet oxidation catalysts. *Applied Surface Science*, 2002, **195(1)**: 236–250.
- [21] Yu D M, Zhang S T, Liu D W, *et al.* Effect of manganese doping on Li-ion intercalation properties of V_2O_5 films. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20(48)**: 10841–10846.
- [22] Cheah Y L, Gupta N, Pramana S S, *et al.* Morphology, structure and electrochemical properties of single phase electrospun vanadium pentoxide nanofibers for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, **196(15)**: 6465–6472.
- [23] O'Dwyer C, Lavayen V, Tanner D A, *et al.* Reduced surfactant uptake in three dimensional assemblies of VO_x nanotubes improves reversible Li^+ intercalation and charge capacity. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19(11)**: 1736–1745.
- [24] Perera S D, Patel B, Nijem N, *et al.* Vanadium oxide nanowire – carbon nanotube binder-free flexible electrodes for supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 2011, **1(5)**: 936–945.
- [25] Cocciantelli J, Menetrier M, Delmas C, *et al.* On the $\delta \rightarrow \gamma$ irreversible transformation in Li/V_2O_5 secondary batteries. *Solid State Ionics*, 1995, **78(1)**: 143–150.
- [26] LIU Guo-Cong, LIU You-Nian, LIU Su-Qing, *et al.* Sol-Gel synthesis and electrochemical performance of $Li_3V_{2-2x/3}Mn_x(PO_4)_3$ cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(10)**: 1017–1022.
- [27] Cui Y, Zhao X, Guo R. Improved electrochemical performance of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ and carbon co-coated $LiFePO_4$ synthesized by freeze-drying process. *Electrochimica Acta*, 2010, **55(3)**: 922–926.
- [28] Qiao Y Q, Wang X L, Xiang J Y, *et al.* Electrochemical performance of $Li_3V_2(PO_4)_3/C$ cathode materials using stearic acid as a carbon source. *Electrochimica Acta*, 2011, **56(5)**: 2269–2275.