

复合蛋黄壳型 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ 材料用作锂离子电池负极研究

张宇婷, 李晓斌, 刘尊义, 李 宁, 赵 鹞

(兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050)

摘 要: 过渡金属钒酸盐作为一种较有优势的锂离子电池负极材料, 目前存在着导电性差、充放电过程体积剧烈变化而造成循环稳定性差等瓶颈问题。本研究采用分步包覆策略制备了具有多级复合核壳结构的 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ 材料以改善此缺陷。首先以水热合成及离子交换法制备出的蛋黄壳结构 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米微球作为前驱体, 继而在其表面包覆坚固的 TiO_2 层和氮掺杂碳(NC)网络结构, 成功制备出分级介孔纳米结构。特定的蛋黄壳纳米球结构可以为 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 提供丰富的 Li^+ 传输通道, 而进一步包覆 TiO_2 层, 不仅增强了材料的稳定性和耐久性, 还为其提供了额外的电化学活性位点。同时, 引入氮掺杂碳网络结构, 不仅提升了有序多级核壳 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ 材料的导电性, 还有助于增强电子的快速传输, 进一步优化了材料的电化学性能。在最优条件下制备的锂离子电池负极材料, 其电池的初始比容量达到 $1422.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 500 次循环后比容量依然保持在 $1011.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 比容量保持率为 71.2%, 显示出高比容量、良好的倍率性能和出色的循环稳定性, 使得该材料在能源存储器件中具有广阔的应用前景。

关 键 词: 核壳结构; 过渡金属钒酸盐; 锂离子电池; 电化学性能

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)11-1221-08

Composite Yolk-shell $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ Material as Anode for Lithium-ion Batteries

ZHANG Yuting, LI Xiaobin, LIU Zunyi, LI Ning, ZHAO Yu

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Transition metal vanadates, as an advantageous anode material for lithium-ion batteries, currently have bottlenecks such as unsatisfied conductivity and cycle stability caused by drastic volume changes during charging and discharging. In this study, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ material with a multi-level composite core-shell structure was prepared using a step-by-step coating strategy to improve this defect. Initially, yolk-shell structured $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ nanospheres were synthesized as the precursor through hydrothermal synthesis and ion exchange methods. Subsequently, a robust TiO_2 layer and a nitrogen-doped carbon (NC) network structure were coated on the surface, resulting in formation of a hierarchical mesoporous nanostructure. The specific yolk-shell nanosphere structure

收稿日期: 2024-12-31; 收到修改稿日期: 2025-03-19; 网络出版日期: 2025-04-14

基金项目: 兰州市科技计划项目(2023-3-68)

Lanzhou Science and Technology Plan Project (2023-3-68)

作者简介: 张宇婷(1999-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1252557015@qq.com

ZHANG Yuting (1999-), female, Master candidate. E-mail: 1252557015@qq.com

通信作者: 赵 鹞, 教授. E-mail: yzhao@lut.edu.cn

ZHAO Yu, professor. E-mail: yzhao@lut.edu.cn

provides abundant channels for Li^+ transport in $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$, a promising electrochemical active material. Further coating with a TiO_2 layer not only enhances the stability and durability of the material, but also offers additional electrochemical active sites. Moreover, introduction of the nitrogen-doped carbon network structure not only improves conductivity of the ordered multi-level core-shell $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ material but also facilitates rapid electron transport, further optimizing its electrochemical performance. When lithium-ion battery anode materials were prepared under optimal conditions, the obtained cell exhibited an initial specific capacity of $1422.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, which remained $1011.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 500 cycles, corresponding to a specific capacity retention rate of 71.2%. This material demonstrates high specific capacity, good rate performance, and excellent cycle stability, displaying promising prospective for a wide range of applications in energy storage devices.

Key words: core-shell structure; transition metal oxide; lithium-ion battery; electrochemical performance

锂离子电池已广泛应用于便携式电子产品和电动汽车等领域。然而,作为最常见的商用阳极材料,石墨由于理论比容量低、倍率性能差,限制了锂离子电池的进一步发展^[1-3]。为了满足对储能系统日益增长的需求,亟需开发具有高比容量和长寿命的先进负极材料。在各种有前景的负极候选材料中,过渡金属钒酸盐由于钒的多重价态、过渡金属的氧化还原性以及金属氧化物和钒氧化物的协同效应,受到了广泛关注^[4-5]。然而,在锂离子的嵌入/脱出过程中,体积剧烈变化,严重破坏了金属钒酸盐的结构,造成电池比容量快速衰减,阻碍了金属钒酸盐负极的商业应用^[6-8]。

针对上述问题,一方面,可通过掺杂导电组分来提升材料的电导率,另一方面,也可通过设计具有特殊结构及形貌的电极材料,从而提升电化学性能及稳定性^[9]。此外,纳米级杂化结构有利于防止电极材料的极化和聚集,成为提高金属钒酸盐储锂性能的主要策略。该策略既可以利用纳米材料的小尺寸效应和大表面效应来提高金属钒酸盐的电化学性能,还可以通过合理设计的杂化结构,以适应锂离子嵌入/脱出过程金属钒酸盐的体积变化,从而提高金属钒酸盐的循环稳定性。与金属钒酸盐相比, TiO_2 在锂嵌入/脱出过程中表现出优异的化学/结构稳定性,是一种低成本、环保的材料。因此,金属钒酸盐和 TiO_2 的纳米复合材料引起了一些研究者的关注^[10-12]。

氮掺杂碳包覆作为一种材料的改性技术,在多个领域展现出独特优势^[13]。首先,氮掺杂碳包覆可以优化电化学反应过程,加快反应速率,提升电化学性能。其次,氮掺杂碳包覆层形成的保护膜,不仅可以防止内部结构破坏,避免充放电过程中体积膨胀导致的性能下降,还能减少材料与电解质之间的副反应,提高电池循环稳定性并延长寿命。盐酸多

巴胺在室温下可以发生氧化聚合,得到的聚多巴胺具有优异的表面黏附能力,能够在几乎任何材料表面形成稳定、均匀的碳涂层,并且聚多巴胺富含氮,可提高碳化后材料的氮含量。因此,本研究选用盐酸多巴胺作为碳源和氮源,通过分步包覆策略制备了 TiO_2 和氮掺杂碳共同包覆的多级蛋黄壳结构 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ 材料,其具有的 TiO_2 内层作为保护层,表现出优异的电化学性能,在锂离子嵌入/脱出过程中具有优异的结构稳定性。

1 实验方法

1.1 化学试剂

硝酸镍六水合物($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钴六水合物($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、偏钒酸铵(NH_4VO_3)、盐酸多巴胺、甘油酸酯、无水乙醇、*N*-甲基吡咯烷酮均购自上海麦克林试剂厂,丙醇、甘油、异丙醇钛(TIP)购于国药集团化学试剂有限公司,黏结剂聚偏氟乙烯($-(\text{CH}_2\text{F}_2)_n-$)购自广东烛光新能源科技有限公司,导电剂乙炔黑购自瑞士特密高 TIMCAL 公司,铜箔购自上海高晗实业有限公司,隔膜($-(\text{C}_3\text{H}_6)_n-$)购自美国 Cellgard 有限公司,电解液($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯(体积比 1 : 1)溶液)购自科路得创新科技有限公司。

1.2 合成方法

1.2.1 蛋黄壳 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ 的合成

蛋黄壳 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米微球的合成见补充材料。称取 3 份 25 mg $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 粉末,分别置于 3 个烧杯中。每个烧杯中加入 50 mL 无水乙醇,分散均匀。随后,向 3 个烧杯中依次滴加 0.1、0.2、0.4 mL TIP,剧烈搅拌以充分混合。将溶液在 60°C 搅拌加热 1.5 h,并缓慢加入 0.2 mL 去离子水。产物离心、

洗涤后, 在 80°C 鼓风干燥箱内干燥 12 h。最后, 产物在马弗炉中以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 350°C , 烧结 2 h, 得到三种不同 TIP 添加量的 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ 纳米复合材料, 分别标记为 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.1、 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.2、 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.4。通过对实验数据的深入分析, 确定 0.2 mL 的 TIP 添加量下得到的 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.2 样品性能最优。因此, 将这一条件下合成的样品作为后续研究的重点。

1.2.2 多级核壳 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 的合成

首先在 100 mL 三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液 (pH 8.5) 中加入 80 mg $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.2 粉末, 超声 30 min 后, 加入 20 mg 盐酸多巴胺并搅拌 12 h。然后收集黑色沉淀物, 用去离子水洗涤数次, 在 60°C 干燥 10 h, 最后在氮气气氛下以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 400°C , 煅烧 2 h, 得到多层核壳 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 材料。

材料表征和电化学测试方法见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 多级核壳 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 的物理表征及形貌分析

图 1(a) 为 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 的 XRD 图谱, 其衍射峰与正交 $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 相 (JCPDS#74-1486) 或 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 相 (JCPDS#70-1394) 相似^[15]。 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 在 $2\theta=18.76^\circ$ 、 29.84° 、 35.34° 、 43.46° 、 58.02° 及 63.38° 的衍射峰对应 $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 的 (120)、(131)、(122)、(151)、(162) 和 (442) 晶面。此外, 位于 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 的衍射峰对应 TiO_2 的 (101) 晶面, 这是 TIP 水解反应和随后产生的结晶。 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 和 TiO_2 共存证实成功得到了杂化材料^[16]。

图 1(b) 为 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.2 和

$\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 核壳材料的拉曼光谱图, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 在 1384 和 1591 cm^{-1} 处的衍射峰分别对应碳的 D 带和 G 带。其中 D 带反映了石墨中 sp^3 键碳的含量, 表明石墨缺陷程度; G 带反映了石墨中 sp^2 键碳的含量。 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 的 D 带和 G 带的强度比 (I_D/I_G) 约为 0.89, 碳涂层的石墨化程度较低, 说明煅烧过程中产生了缺陷和无序碳^[17-18]。高石墨化的石墨碳负极材料主要依赖 Li^+ 的层间嵌入进行储锂, 其比容量受限于层间间距和石墨化程度。而无定形碳材料的结构多样性允许更多 Li^+ 以不同的方式存储, 这些额外的储锂机制有助于提高电极比容量^[19]。同时, 掺杂 N 杂原子亦会引入大量的碳缺陷, 有利于增加额外的锂离子存储的活性位点。此外, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.2 和 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 材料在 810 cm^{-1} 处的尖锐峰的位置、大小及形状基本一致, 这个尖锐峰对应于 V-O-Ni 或 V-O-Co 的伸缩模式^[20]。

电极材料 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 和 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.2 的 N_2 吸脱附等温线如图 S1 所示。当相对压力 p/p_0 为 0.6~1.0 时, 可以观察到 IV 型滞后环^[21-22]。采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 及 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法定量分析比表面积及孔径分布, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 和 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.2 材料的比表面积分别为 102.8 和 $93.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径分别集中分布在 5.11 和 3.63 nm 左右 (图 S2)。

$\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 的 XPS 总图谱如图 S3(a) 所示, 在 284.6 、 399.2 、 457.2 、 516.5 、 530.0 、 780.3 和 854.7 eV 处显示了显著特征峰, 分别对应 $\text{C}1s$ 、 $\text{N}1s$ 、 $\text{Ti}2p$ 、 $\text{V}2p$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{Co}2p$ 、 $\text{Ni}2p$ 轨道。图 S3(b) 为 $\text{Ni}2p$ 高分辨率 XPS 谱图。在 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 轨道中, 854.7 和 855.9 eV 处的峰分别对应 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 物种, 861.8 eV 为 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 的卫星峰。图 S3(c) 为

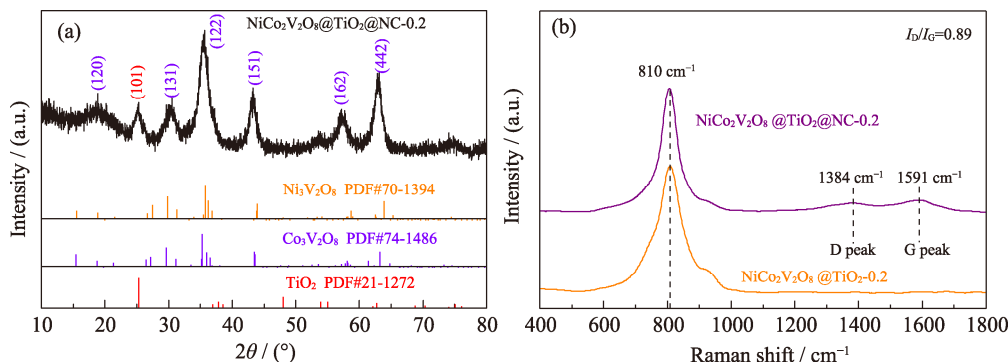
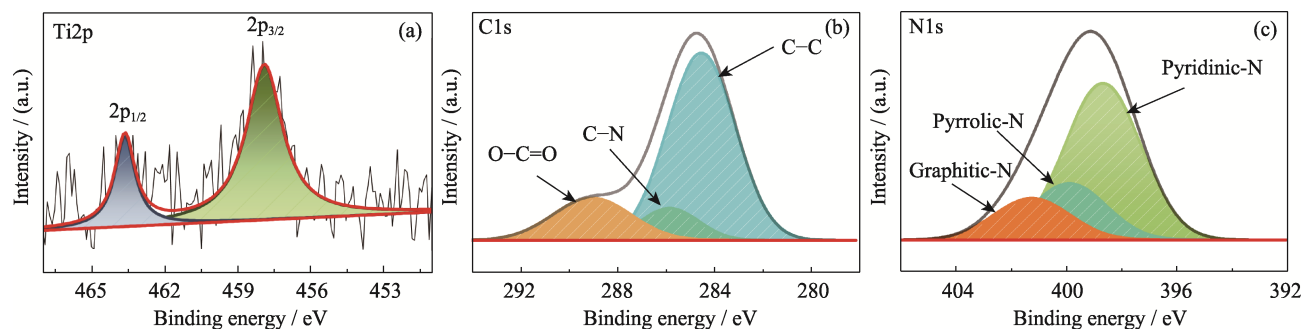


图 1 (a) $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 的 XRD 图谱; (b) $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.2 和 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 的拉曼光谱图

Fig. 1 (a) XRD pattern of $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2; (b) Raman spectra of $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.2 and $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2

图 2 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}-0.2$ 的 XPS 分析Fig. 2 XPS analysis of the synthesized $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}-0.2$

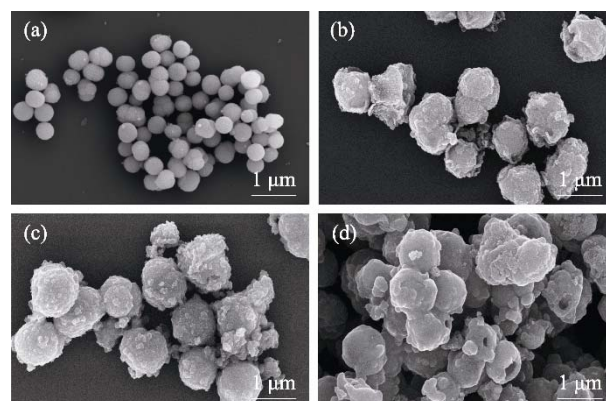
(a) Ti2p; (b) C1s; (c) N1s

Co2p 高分辨率 XPS 谱图。在 780.3 和 782.6 eV 处的峰分别对应 Co^{2+} 和 Co^{3+} 物种, 786.2 eV 处对应 $\text{Co}2p_{3/2}$ 的卫星峰^[23]。图 S3(d)为 V2p 高分辨率 XPS 谱图。516.3 和 516.6 eV 处的峰分别对应 V^{4+} 和 V^{5+} 物种^[24]。图 S3(e)是 O1s 高分辨 XPS 图谱, 位于 530.1、531.6 和 533.1 eV 处的峰分别对应于晶格 O^{2-} 、氧缺陷和表面氢氧化物^[25-27]。造成氧缺陷的原因可能是在惰性气氛下热处理造成了氧原子损失。此外, 高温下的氧扩散也可能导致局部氧原子重新分布, 进而形成氧缺陷。图 2(a)是 Ti2p 高分辨 XPS 图谱, 在 457.9 和 463.6 eV 处的两个峰分别与 Ti^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道对应。图 2(b)是 C1s 高分辨 XPS 图谱, 284.5、285.8、288.9 eV 处的特征峰对应 C-C、C-N、O-C=O 基团^[28]。图 2(c)是 N1s 高分辨 XPS 图谱, 398.7、399.9、401.2 eV 处的峰分别对应吡啶型-N、吡咯型-N 和石墨型-N^[29]。这些结果进一步证明了 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}-0.2$ 复合材料表面含有 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 等多种氧化还原对, 电子对可以进一步增强界面的电荷交换能力, 有利于电子传递, 从而提高复合材料的电化学活性^[30]。

为了探究 TIP 加入量对 TiO_2 包覆层的影响。图 3 是添加不同量 TIP 的 SEM 照片。 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 材料的 SEM 照片呈现出表面光滑的微球形态(图 3(a)), $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ (图 3(b~d))依旧保持微球形貌, 但 TiO_2 的外部包覆导致表面粗糙度增加。图 3(b)中 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.1$ 样品为微球结构, 但包覆不均匀。通过 EDS 分析 Ti 元素的原子分数约为 2.56%。图 3(c)是 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.2$ 的形貌, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 全部被均匀包覆在 TiO_2 壳层内, Ti 元素的原子分数约为 7.74%。 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.4$ (图 3(d))的球体出现了一定的团聚与黏连, Ti 元素的原子分数约为 16.86%。在考察 TIP 加入量对复合材料电化学性能的影响时, 发现调控 TIP 的添加量, 可以有效控制 TiO_2 壳层厚度。适量的 TiO_2 壳层可

以为活性组分提供更好的保护, 有助于维持材料在电化学循环过程中的稳定性^[31]。然而, TIP 过量可能会导致 TiO_2 壳层变厚, 延长锂离子在材料中的传输路径, 降低锂离子的扩散速率, 从而影响材料的电化学动力学性能。在综合考虑保护效果和电化学性能的基础上, 确定当 TIP 的加入量为 0.2 mL 时, 能够形成最佳的 TiO_2 壳层厚度及分散的球体形貌。

图 4 为 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}-0.2$ 的 SEM 和 TEM 照片。图 4(a)中, 许多 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米球是由 TiO_2 和碳黏连在一起的。由于碳物质为非均相聚合, $\phi \sim 600$ nm 微球的壳层上可以观察到明显的粗糙表面。图 4(b, c)显示了其内部微观结构, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 的原始球形结构保持完好, 而其外层则覆盖了一层微小的 TiO_2 纳米晶薄层和一层均匀的氮掺杂碳膜。具体来说, TiO_2 层的厚度约为 10 nm, 而氮掺杂碳层的厚度则约为 20 nm。这种结构设计有助于平衡电化学稳定性和导电性^[32-33]。图 4(d)的晶格条纹间距 $d=0.352$ nm, 对应 TiO_2 的(101)晶面。这一发现证明 TiO_2 成功沉积在 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米微球上, 形成了

图 3 (a) $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 、(b) $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.1$ 、(c) $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.2$ 和 (d) $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.4$ 的 SEM 照片Fig. 3 SEM images of (a) $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$, (b) $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.1$, (c) $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.2$ and (d) $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.4$

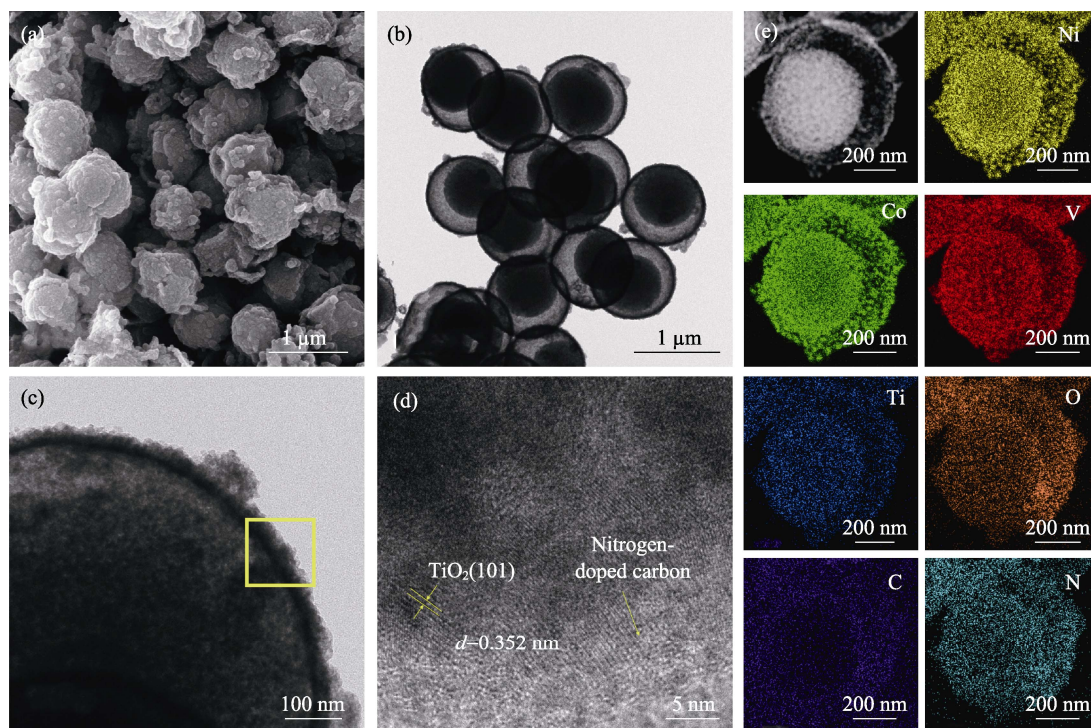


图 4 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}-0.2$ 的(a) SEM、(b, c) TEM、(d) HRTEM 照片以及(e) EDS 元素分布图

Fig. 4 (a) SEM, (b, c) TEM, (d) HRTEM images, and (e) EDS mapping element distributions for $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}-0.2$

稳定的复合结构。此外, EDS 元素图谱结果(图 4(e))证实了 Ni、Co、V、Ti、O、C、和 N 元素在微球表面均匀分布。特别地, C 元素由于测试时基底上面的碳骨架造成元素过于密集。这种结构不仅增强了材料的电化学性能, 还为其在能源存储和转换等领域的应用提供了可能。

2.2 多级蛋黄壳 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}-0.2$ 的电化学性能测试及分析

将具有独特的蛋黄壳结构和纳米尺度粒子特性的 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}-0.2$ 复合材料用作锂离子电池负极材料进行电化学性能测试。图 5(a)为 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}-0.2$ 电池在 0.01~3.00 V(vs. Li^+/Li)电压窗口内以 $0.3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率进行扫描的前五个循环伏安(CV)曲线。在首次放电过程中, 观察到一处不可逆的还原峰, 这可归因于 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}-0.2$ 复合材料在锂离子嵌入过程中发生的晶体结构破坏以及固态电解质界面(SEI)膜的初步形成^[34]。随着后续循环的进行, 可逆还原峰不再出现, 这可能是因为复合材料经历了不可逆的相变过程, 同时 SEI 膜已形成并保持稳定, 从而保证了电极的稳定性和循环性能。在首次循环中可观察到 1.43 和 2.62 V 两处氧化峰, 可能是因为不同阳离子的氧化反应^[35]。后续的阴极循环扫描过程中, 电极在 1.95 和 0.52 V 有明显的峰, 这是因为 Li^+ 进一步嵌入到非晶态 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 基质以及 NiO 和

CoO 的可逆生成^[36]。值得注意的是, 从第二次循环开始, CV 曲线展现出了极高的重合性, 证明了 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}-0.2$ 电极材料在循环过程中的稳定性, 并且电化学可逆性优异。图 5(b)为 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}-0.2$ 材料在 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下充放电 100 次的循环性能。结果表明, 该材料的初始充电和放电比容量分别达到了 981.3 和 $1457.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次库仑效率为 67.3%。100 次循环后, 充放电比容量稳定在 1151.2 和 $1163.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库仑效率显著提高至 98.9%。初始比容量损失主要归因于首次循环中不可逆的相变。同时, 形成 SEI 膜也是首次循环中比容量降低的一个关键原因, 因为它会消耗一部分锂离子来形成稳定的界面层^[37-38]。从第 10 次循环开始比容量呈现上升趋势, 这可能归因于电极内部的重新激活过程。

图 S4 为 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}-0.2$ 、 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.2$ 和 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{NC}$ 电极材料在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下充放电 500 次的循环性能。三种材料的初始放电比容量分别达到了 1422.0、1486.6 和 $1338.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。然而, 在前 30 次循环中, 所有电极的放电比容量呈下降趋势, 这主要源自两个原因: 1) 形成的 SEI 膜在电池循环过程中起到了关键的保护作用; 2) 电解液分解对电极性能产生了显著影响。图 S4 中, 单独掺杂 TiO_2 外壳层

($\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2\text{-0.2}$)的比容量低于单独掺杂 NC 层($\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{NC}$)的电池,这可能是由于 NC 比 TiO_2 导电性更强,以及 NC 外层有助于改善电解液的浸润性,促进 Li^+ 的传输,从而在一定程度上提高电池比容量。而 TiO_2 的主要作用是保护内部活性物质并减少副反应。因此采用 NC 与 TiO_2 复合型核壳结构可以共同优化电化学性能。 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC-0.2}$ 在前 300 次循环中比容量呈上升趋势,这可能是由于 NC 与 TiO_2 层的协同作用进一步加速了电解液浸润和活性物质活化,同时,SEI 膜不断增厚,一方面可以稳定负极电位并防止电解液进一步分解,另一方面 SEI 膜钝化碳表面使活性物质具有良好的动力稳定性。因此, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC-0.2}$ 电极材料的比容量逐渐上升^[39-40],最终在 500 次循环后比容量达到了 $1011.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。相比之下, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{NC}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2\text{-0.2}$ 电极在 500 次循环后的放电比容量分别仅为 $747.2^{[14]}$ 和 $388.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,显著低于 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC-0.2}$ 电极。

为了评价三种不同样品的倍率性能,控制电流密度从 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 开始,逐步增加至 0.2 、 0.5 、 1.0 、 2.0 、 $5.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$,之后返回至 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$,观察材料在不同电流密度下的性能变化。如图 S5 所示, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC-0.2}$ 展现出了更加卓越的倍率性能。随着电流密度升高,比容量呈下降趋势,当电流密度重新回到 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC-0.2}$ 电极的放电比容量高达 $1199.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这可以归因于其独特的多级核壳结构以及 TiO_2 和氮掺杂碳的协同作用。 TiO_2 表现出优异的电化学性能及在锂嵌入/脱出过程中的结构稳定性;同时,氮掺杂的碳外壳层可以有效提高材料

的导电性能。这种多级壳结构的协同作用构造了更多的活性位点,增大了电解质与电极材料间的接触面积,而且还促进了锂离子的迁移效率,从而提高了材料的电化学性能^[41]。

图 S6(a)为 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC-0.2}$ 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线。随着扫描速率的提高, CV 曲线除了面积大小有明显变化,形状、峰形和出峰位置基本一致,且均有两对氧化还原峰。因此,通过计算可得到图 S6(b)中四个峰的 b 分别为 0.95 、 0.86 、 0.85 和 0.86 (b 代表扩散效应和电容效应对电极的贡献),均接近 1,证明 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC-0.2}$ 电极反应的表面机制赝电容控制过程占主导地位^[42],锂离子的存储速度加快。当 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC-0.2}$ 电极的扫描速率从 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 提高到 $1.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,电容贡献率从 69.0% 增加至 82.5% ,如图 S6(c)所示。图 S6(d)显示在 $1.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下总比容量的 82.5% 来自于赝电容控制过程,该过程使 Li^+ 传输及反应更快。

在 $10^{-2}\sim 10^5 \text{ Hz}$ 频率范围内,以 5 mV 的电压对两种电极进行交流阻抗测试,以了解两种电极材料电化学特性差异的内在原因。如图 S7 和图 6 所示, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{NC}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC-0.2}$ 电极在高频范围内呈现出半圆形,在中频和低频范围内呈现一条斜线,这与经典的奈奎斯特曲线基本相似^[43-44]。通过拟合得到 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC-0.2}$ 的电荷转换电阻(R_{ct})和电解质电阻(R_s)分别为 52.6 和 3.8Ω ,如图 6 所示,而 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{NC}$ 电极的 R_{ct} 和 R_s 分别为 129.3 和 $4.1 \Omega^{[11]}$,如图 S7 所示。 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC-0.2}$ 电极具有更低的 R_s 和 R_{ct} ,这主要得益于多级核壳结构提供了更多的活性位点以及较短的离子传输路径。

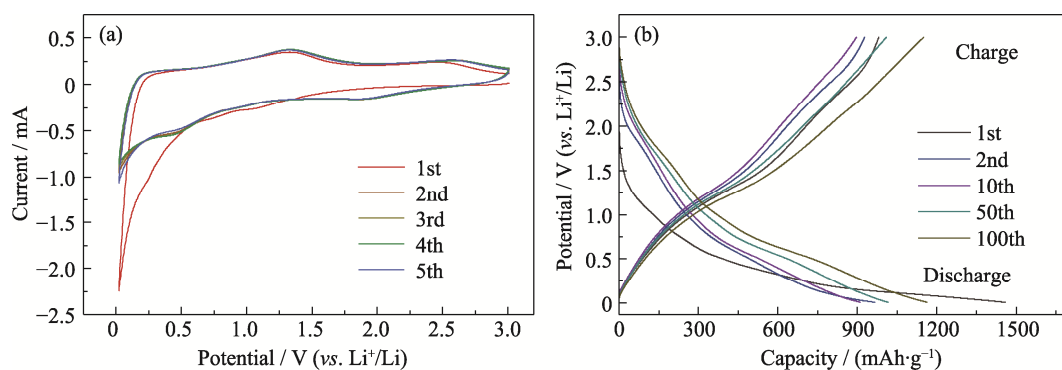


图 5 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC-0.2}$ (a)在 $0.3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下初始五个循环的 CV 曲线, (b)在 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的恒电流充放电曲线

Fig. 5 (a) CV curves of initial five cycles at $0.3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and (b) charging-discharging curves at $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ current density for $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC-0.2}$

Colorful figures are available on website

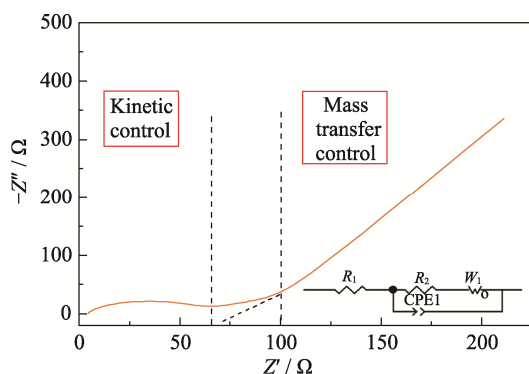


图 6 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 电极的奈奎斯特谱图
Fig. 6 Nyquist plot of $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 electrode

3 结论

本研究采用创新设计, 结合分级蛋黄壳纳米球、坚固的 TiO_2 层以及氮掺杂碳网络结构, 合成了具有多级复合蛋黄壳结构 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ 材料, 显著提升了电极材料的电化学活性、反应动力学以及结构稳定性。其中, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 作为锂离子电池负极材料, 在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 500 次充放电循环后, 比容量保持在 $1011.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下, 其赝电容占比高达 82.5%, 这得益于材料表面更高的反应活性, 促进了 Li^+ 离子的快速传输和反应。通过分析, 其优异的比容量、可逆比容量、倍率性能和循环稳定性得益于以下三点: 1) TiO_2 的刚性结构有效缓解了充放电过程中的体积效应, 在锂离子嵌入/脱出过程中表现出优异的电化学和结构稳定性; 2) 氮掺杂碳网络结构凭借良好的导电性, 提高了材料的循环稳定性; 3) 独特的多级复合蛋黄壳结构通过不同层之间的协同作用, 充分发挥了各层的独特优势。这种设计使得 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 电极具有优异的电化学性能, 为锂离子电池的负极材料开发提供了新思路。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240545> 查看。

参考文献:

- [1] SANKAR S S, KARTHICK K, SANGEETHA K, *et al.* Annexation of nickel vanadate ($\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$) nanocubes on nanofibers: an excellent electrocatalyst for water oxidation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, **8**(11): 4572.
- [2] JING S, ZHAO C, ZHANG X, *et al.* Rational construction of self-standing layered polyhedral $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoS}_2$ heterostructure materials boosting superior lithium storage performance. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, **9**(26): 2201230.
- [3] LIU Y, SHI H, WU Z S. Recent status, key strategies and challenging perspectives of fast-charging graphite anodes for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2023, **16**(11): 4834.
- [4] GUO W H, FU D C, SONG H W, *et al.* Advanced V-based materials for multivalent-ion storage applications. *Energy Materials*, 2024, **4**: 400026.
- [5] XU X M, XIONG F Y, MENG J S, *et al.* Vanadium-based nanomaterials: a promising family for emerging metal-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**: 1904398.
- [6] HUANG J, LIU Q, LI P, *et al.* Regulating Ni–O–V bond in nickel doped vanadium catalysts for propane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 2022, **644**: 118819.
- [7] MEN Y, LIU X, YANG F, *et al.* Carbon encapsulated hollow Co_3O_4 composites derived from reduced graphene oxide wrapped metal-organic frameworks with enhanced lithium storage and water oxidation properties. *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**(17): 10649.
- [8] ARASI S E, RANJITHKUMAR R, DEVENDRAN P, *et al.* Electrochemical evaluation of binary $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ nanorods as pseudocapacitor electrode material. *Ceramics International*, 2020, **46**(14): 22709.
- [9] LAURO S N, BURROW J N, MULLINS C B. Restructuring the lithium-ion battery: a perspective on electrode architectures. *eScience*, 2023, **3**(4): 100152.
- [10] DONG Z, MENG C, LI Z, *et al.* Novel $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{CdS}@\text{Au}$ double-shelled nanocage for high-efficient photocatalysis removal of U (VI): roles of spatial charges separation and photothermal effect. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, **452**: 131248.
- [11] YUAN Y F, ZHAO W C, CHEN L, *et al.* CoO hierarchical mesoporous nanospheres/ $\text{TiO}_2@\text{C}$ for high-performance lithium-ion storage. *Applied Surface Science*, 2021, **556**: 149810.
- [12] ZHENG H, YANG Y, LIU X, *et al.* Controllable synthesis of $\text{FeVO}_4@\text{TiO}_2$ nanostructures as anode for lithium ion battery. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, **19**: 243.
- [13] ZHANG C, ZHENG K, YE X, *et al.* Effects of nonmetallic heteroatoms doping on the catalytic performance of carbon materials. *Chemical Engineering Science*, 2025, **304**: 120980.
- [14] LI X, LIU Z, ZHANG Y, *et al.* $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{NC}$ spheres with mesoporous yolk-bilayer hierarchical structure for enhanced lithium storage. *Langmuir*, 2024, **40**(29): 15161.
- [15] LU Y, NAI J, LOU X W. Formation of $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ yolk-double shell spheres with enhanced lithium storage properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **130**(11): 2949.
- [16] LIAO G B, WANG J S, CHONG Z, *et al.* Aluminum doped non-stoichiometric titanium dioxide as a negative electrode material for lithium-ion battery: in-operando XRD analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **1005**: 175876.
- [17] ZHAO D, SHAO Q, ZHANG Y, *et al.* N-Doped carbon shelled bimetallic phosphates for efficient electrochemical overall water splitting. *Nanoscale*, 2018, **10**(48): 22787.
- [18] KAKAZEY M, SERRANO M, VLASOVA M, *et al.* Evolution of morphology and defect states in mechanically processed $\text{ZnO}+\text{xMWCNTs}$ nanosystems. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **762**: 605.
- [19] DING J, JI D, YUE Y, *et al.* Amorphous materials for lithium-ion and post-lithium-ion batteries. *Small*, 2024, **20**(5): 2304270.
- [20] SOUNDHARRAJAN V, SAMBANDAM B, SONG J, *et al.* Bitter gourd-shaped $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ anode developed by a one-pot metal-organic framework-combustion technique for advanced Li-ion

- batteries. *Ceramics International*, 2017, **43**(16): 13224.
- [21] CIFUENTES-CABEZAS M, GALINHA C F, CRESPO J G, *et al.* Nanofiltration of wastewaters from olive oil production: study of operating conditions and analysis of fouling by 2D fluorescence and FTIR spectroscopy. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **454**: 140025.
- [22] IVANOV I V. Modeling of water adsorption isotherms on clinoptilolite. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2024, **98**(8): 1828.
- [23] SOUNDHARRAJAN V, SAMBANDAM B, SONG J, *et al.* Facile green synthesis of a $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanoparticle electrode for high energy lithium-ion battery applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **501**: 133.
- [24] ZHANG Q, SHI Q, LI H, *et al.* Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of 3D $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ microsphere for alkaline rechargeable battery. *Journal of Power Sources*, 2019, **439**: 227087.
- [25] SOUNDHARRAJAN V, SAMBANDAM B, SONG J, *et al.* $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ sponge network morphology derived from metal-organic framework as an excellent lithium storage anode material. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(13): 8546.
- [26] LEI D, LIU C, DONG C, *et al.* Reduced graphene oxide/MXene/FeCoC nanocomposite aerogels derived from metal-organic frameworks toward efficient microwave absorption. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, **7**(21): 25259.
- [27] WANG Y H, LI L, SHI J, *et al.* Oxygen defect engineering promotes synergy between adsorbate evolution and single lattice oxygen mechanisms of OER in transition metal-based (oxy) hydroxide. *Advanced Science*, 2023, **10**(32): 2303321.
- [28] LIU J, ZHANG P, YU D, *et al.* Hierarchical Co_2VO_4 yolk-shell microspheres confined by N-doped carbon layer as anode for high-rate lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, **882**: 115027.
- [29] ZHOU X, CHENG F, YANG J, *et al.* N-doped carbon encapsulated MnO nanoparticles for enhanced lithium storage. *Materials Letters*, 2019, **234**: 335.
- [30] NAKADA A, MATSUMOTO T, CHANG H C. Redox-active ligands for chemical, electrochemical, and photochemical molecular conversions. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, **473**: 214804.
- [31] ZHAO L, SUN Y, ZHAO Q, *et al.* Dual-type confinement strategy: improving the stability of organic composite cathodes for lithium-ion batteries with longer lifespan. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **490**: 151547.
- [32] DING Y, LIU B, ZOU J, *et al.* $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ heterostructure composites: a high stability anode for lithium-ion battery. *Materials Research Bulletin*, 2018, **106**: 7.
- [33] HE Z, WEI Y, SONG Y, *et al.* Novel design of $\text{Sn}_4\text{P}_3@\text{N}_x\text{C}$ electrodes and their electrochemical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **1005**: 175940.
- [34] SAMBANDAM B, SOUNDHARRAJAN V, SONG J, *et al.* $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ porous morphology derived through a facile and green approach as an excellent anode for high-energy lithium ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **328**: 454.
- [35] LIU Z, HE D, WANG B, *et al.* A low-voltage layered $\text{Na}_2\text{TiGeO}_5$ anode for lithium-ion battery. *Small*, 2022, **18**(14): 2107608.
- [36] AMIRI M, DAVARANI S S H, KAVERLAVANI S K, *et al.* Construction of hierarchical nanoporous $\text{CuCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ hollow spheres as a novel electrode material for high-performance asymmetric supercapacitors. *Applied Surface Science*, 2020, **527**: 146855.
- [37] XU S, HESSEL C M, REN H, *et al.* $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ multi-shelled hollow microspheres for lithium ion battery anodes with superior capacity and charge retention. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(2): 632.
- [38] WU J. Study of prelithiated silicon as anode in lithium-ion cells. *ECS Meeting Abstracts*, **MA2014-01(2)**: 196.
- [39] ZHANG X, QIU Y, CHENG F, *et al.* Realization of a high-voltage and high-rate nickel-rich NCM cathode material for LIBs by Co and Ti dual modification. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(15): 17707.
- [40] LIU Y, TAO X, WANG Y, *et al.* Self-assembled monolayers direct a LiF-rich interphase toward long-life lithium metal batteries. *Science*, 2022, **375**(6582): 739.
- [41] ZHI Z, WANG J, ZHOU J, *et al.* Oxygen vacancies are generated in the inner layer of the core-shell structure by *in-situ* electrochemical activation to promote electrochemical energy storage. *Journal of Energy Storage*, 2024, **100**: 113528.
- [42] CHEN G Z. Linear and non-linear pseudocapacitances with or without diffusion control. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2021, **31**(6): 792.
- [43] CRUZ-MANZO S, GREENWOOD P. An impedance model based on a transmission line circuit and a frequency dispersion Warburg component for the study of EIS in Li-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, **871**: 114305.
- [44] YANG J P, ZHOU T F, ZHU R, *et al.* Highly ordered dual porosity mesoporous cobalt oxide for sodium-ion batteries. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, **3**(3): 1500464.

补充材料:

复合蛋黄壳型 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ 材料用作锂离子电池负极研究

张宇婷, 李晓斌, 刘尊义, 李 宁, 赵 鹍

(兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050)

S1 蛋黄壳 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米微球的合成

首先按照文献[14]合成蛋黄壳结构 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米微球。先通过水热法制备 Ni-Co 甘油酸酯, 将 58.2 mg 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 161.4 mg 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60 mL 的异丙醇和甘油的混合溶液(体积比为 5:1)中, 搅拌至粉红色。随后, 混合液在 180 °C 高压反应釜中反应 7 h。沉淀洗涤后干燥, 得到 Ni-Co 甘油酸酯产物。10 mg Ni-Co 甘油酸酯在 15 mL 无水乙醇中超声 30 min 后, 缓慢加入 10 mL 20 mmol·L⁻¹ NH_4VO_3 溶液, 90 °C 回流 2 h。样品用去离子水和无水乙醇离心、洗涤后在 60 °C 干燥 10 h。最后, 将前驱体以 2 °C·min⁻¹ 速率升温至 450 °C, 煅烧 2 h 后得到蛋黄壳结构的 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米微球。

S2 材料测试设备及方法

采用 ZEISS Sigma 300 型扫描电子显微镜(SEM)对 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.1、 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.2、 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.4 的形貌进行了精确观察。此外, 通过 PHI 5000 Versaprobe III 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 样品中的元素价态进行了深入分析。采用 JEOL JEM-F200 透射电子显微镜(TEM)分析 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 的内部结构。此外, 通过 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 和 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2$ -0.2 的成分及其内部分子结构进行了详细研究。最后, 使用 Micromeritics ASAP 2460 型比表面积分析仪(BET)对比表面积进行了测定, 以及采用 Horiba LabRAM HR Evolution 高分辨拉曼光谱仪对碳物质的本征结构和特性进行了分析。

S3 电化学测试

将活性材料($\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2)、导电乙炔黑与黏接剂以质量比 8:1:1 混合, 通过研磨、制浆、涂布、烘干和切割处理, 制备成电极材料。之后在 VGB-10-II 型手套箱内进行电池的组装工序。组装完成后的电池静置 12 h, 采用 LAMBO BT2018R 电池测试系统进行循环和倍率性能的测试。采用 DH 7000 C 型电化学工作站进行交流阻抗谱和循环伏安测试。具体组装步骤如下:

- (1)将 CR2025 型正负极壳、弹片、垫片、锂片、极片以及隔膜, 整齐地平铺在 A4 纸上, 以备使用。
- (2)将垫片的粗糙面与锂片的凹面相对齐, 轻轻按压确保两者紧密贴合, 随后将其放置在一旁待用。
- (3)将极片放在正极壳正中央, 活性物质朝上, 随后将隔膜轻轻放上去, 吸取 20 μL 的电解液(1.0 mol·L⁻¹ 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯(1:1)溶液)滴于正中央, 再吸取 20 μL 的电解液滴于隔膜边缘, 使其充分润湿。
- (4)将步骤(2)中准备好的锂片与垫片(锂片朝下, 垫片朝上)放置在润湿的隔膜正中央位置, 随后放上弹片(注意弹片的小孔径面应朝上)。
- (5)最后, 使用镊子将负极壳轻轻地扣在正极壳上, 然后利用纽扣电池封装机进行封装。封装完成后, 用纸巾轻轻擦拭电池表面多余的电解液, 并进行编号, 静置一段时间后即可进行测试。

S4 N₂ 吸脱附测试

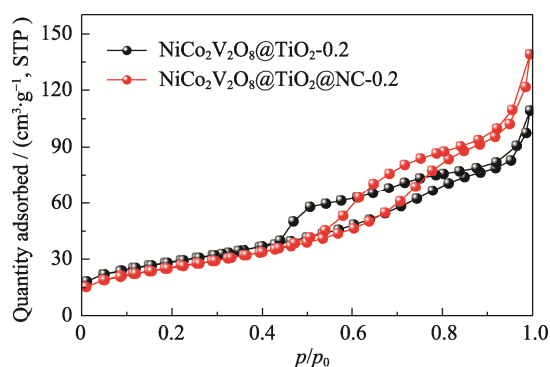


图 S1 NiCo₂V₂O₈@TiO₂-0.2 和 NiCo₂V₂O₈@TiO₂@NC-0.2 的氮气吸附-解吸等温线

Fig. S1 N₂ adsorption-desorption isomers for NiCo₂V₂O₈@TiO₂-0.2 and NiCo₂V₂O₈@TiO₂@NC-0.2

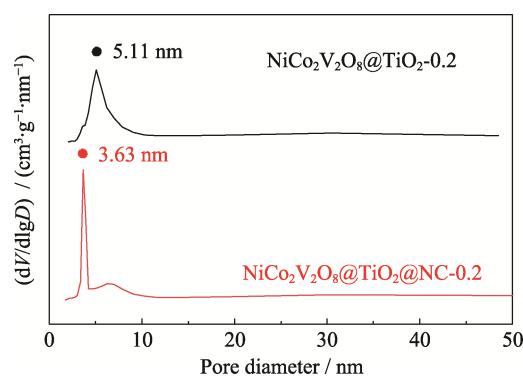


图 S2 NiCo₂V₂O₈@TiO₂-0.2 和 NiCo₂V₂O₈@TiO₂@NC-0.2 的孔径分布图

Fig. S2 Pore size distributions for NiCo₂V₂O₈@TiO₂-0.2 and NiCo₂V₂O₈@TiO₂@NC-0.2

S5 NiCo₂V₂O₈@TiO₂@NC-0.2 的 XPS 测试

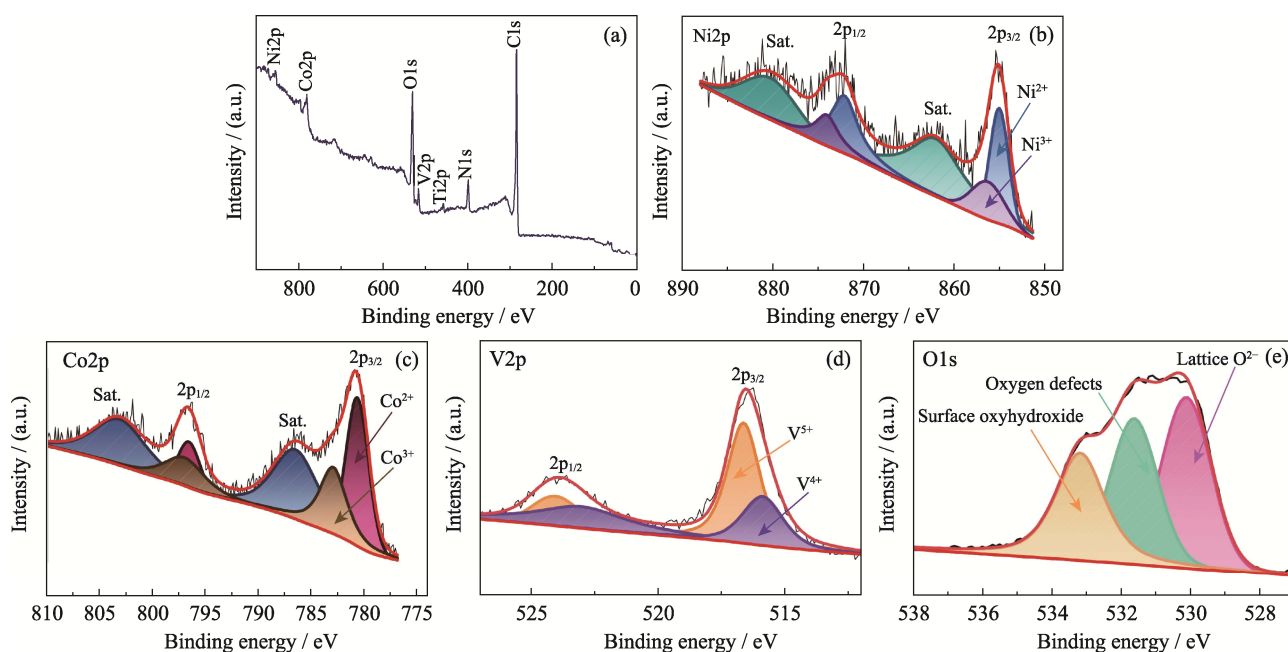


图 S3 NiCo₂V₂O₈@TiO₂@NC-0.2 的 XPS 分析

Fig. S3 XPS analysis of NiCo₂V₂O₈@TiO₂@NC-0.2

(a) Survey spectrum; (b) Ni 2p; (c) Co 2p; (d) V 2p; (e) O 1s

S6 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 的电化学测试及分析

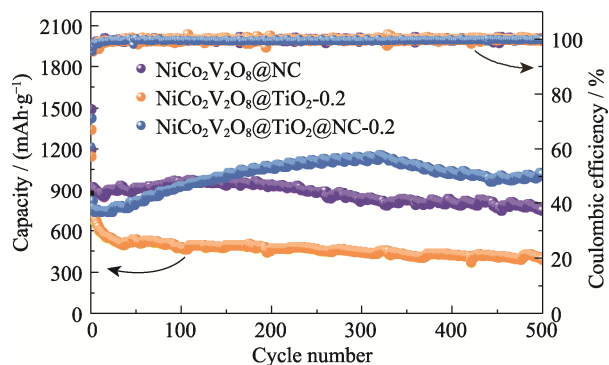


图 S4 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2、 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{NC}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.2$ 电极在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环比容量

Fig. S4 Cycling capacities at $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ current density for $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{NC}$ and $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.2$

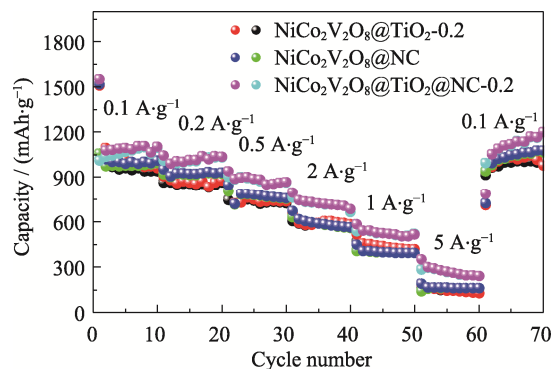


图 S5 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2、 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{NC}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.2$ 电极在不同电流密度下的倍率性能

Fig. S5 Rate performances at different current densities for $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2, $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{NC}$ and $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2-0.2$

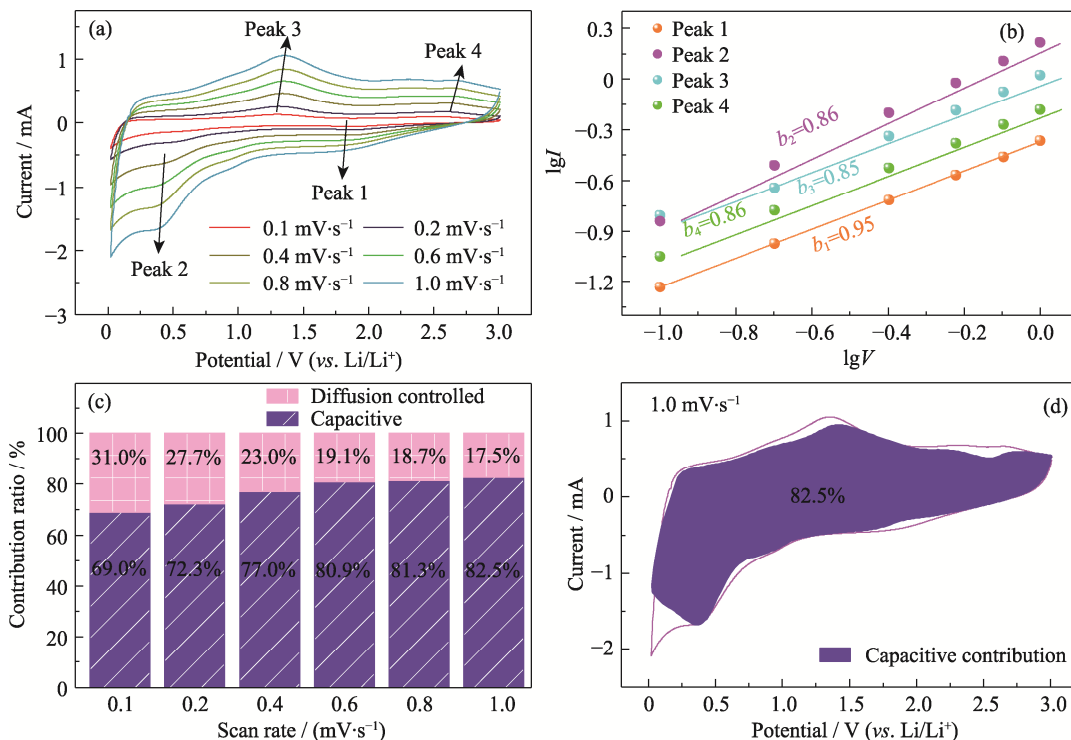


图 S6 (a) $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线、(b)特定峰值电流的 $\lg I$ – $\lg v$ 拟合直线、(c)不同扫描速率下赝电容的贡献比, 以及(d) $1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的赝电容贡献

Fig. S6 (a) CV curves at different scan rates, (b) $\lg I$ – $\lg v$ plots for specific peak currents, (c) contribution ratios of pseudocapacitance at different scan rates, and (d) CV curve at a scan rate of $1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ with the pseudocapacitance contribution in the purple area for $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{TiO}_2@\text{NC}$ -0.2 electrode

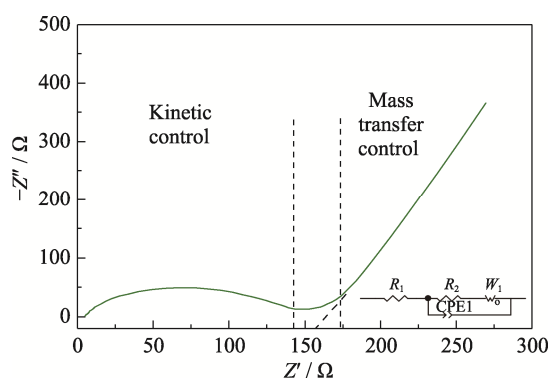


图 S7 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{NC}$ 电极的奈奎斯特谱图

Fig. S7 Nyquist plot of $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8@\text{NC}$ electrode