

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.06.007

VO₂·xH₂O 纳米棒用于水系锌离子电池正极材料

蒋玲玲*, 陆月朋

(淮南联合大学 智能制造学院, 安徽 淮南 232038)

摘要: 具有优异电化性能、环境友好和低成本的水性锌离子电池(AZIBs)已经成为有前途的储能器件。然而,缓慢的传输动力学和不稳定的主体结构是高性能AZIBs先进正极材料开发的主要障碍。在此,利用四甲酰基苯硼酸与五氧化二钒之间的反应作用,通过简单的一步水热反应制备出含有氧缺陷的水合二氧化钒(VO₂·xH₂O)纳米棒。采用XRD、Raman、FTIR、SEM、XPS表征了VO₂·xH₂O的形貌和结构。VO₂·xH₂O纳米棒用作AZIBs的正极材料展现了优异的储锌性能,主要归因于材料的高效传输动力学和丰富的反应位点。在0.5/5.0 A·g⁻¹电流密度下可提供314/199 mAh·g⁻¹的高放电比容量。本论文提供了一种简单合成高性能AZIBs正极材料的方法,也为其他新型正极材料的设计提供了科学指导。

关键词: 氧缺陷工程;正极材料;水系锌离子电池;钒基材料

中图分类号: TQ317

文献标识码: A

VO₂·xH₂O nanorods used as cathode materials for aqueous zinc-ion batteries

Jiang Lingling*, Lu Yuepeng

(School of Intelligent Manufacturing, Huainan United University, Huainan 232038, China)

Abstract: Aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) with excellent electrochemical properties, environmental friendliness, and low cost have emerged as promising energy storage devices. However, slow transport kinetics and unstable host structure are significant obstacles to develop advanced cathode materials for high-performance AZIBs. The reaction between tetraformylphenylboronic acid and vanadium pentoxide was used to prepare hydrated vanadium oxide (VO₂·xH₂O) nanorods containing oxygen defects through a simple one-step hydrothermal reaction. The morphology and structure of VO₂·xH₂O were characterized by XRD, Raman, FTIR, SEM and XPS. VO₂·xH₂O nanorods as cathode materials for AZIBs exhibited excellent zinc storage performance, mainly due to the efficient transport kinetics and abundant reaction sites of the material. It can provide a high discharge specific capacity of 314/199 mAh·g⁻¹ at a current density of 0.5/5.0 A·g⁻¹. Therefore, a simple strategy to synthesize high-performance AZIBs cathode materials was provided, and it would provide scientific guidance for the design of other advanced cathodes.

Keywords: oxygen defect engineering; cathode materials; aqueous zinc-ion batteries; vanadium-based materials

收稿日期: 2023-12-31

修回日期: 2024-01-26

*通信作者: 蒋玲玲(1982—),女,硕士研究生,讲师,主要从事电力电子与电力传动,智能发电方面的研究,

email: JiangLingling1233@126.com

基金项目: 安徽省教育厅科学研究重点项目(2023AH051157)

目前,新能源汽车使用的储能器件主要为锂离子电池等。锂离子电池是当前主流的储能器件,其具有能量密度高、循环寿命长、电压稳定等特点,是大多数车辆厂商的选择。固态电池作为一种被认为未来十年最有发展潜力的电池技术,其具有能量密度高、安全性高、长循环寿命等优点,但目前仍面临生产成本高和技术困难等问题^[1-4]。水系锌离子电池(AZIBs)是一种新兴的电池技术,主要由锌金属负极、水系电解质、负极、水系电解质、隔膜和 Zn^{2+} 主体正极组成^[5-7]。锌在地壳中广泛存在,形成无毒、低成本的水性电解质,从而确保低本金投资和高可靠性和安全性。然而,对于锌存储主体材料的研究仍然很少,因为大多数报道的二价 Zn^{2+} 存储电极材料都来自锰族^[8-10]。锰基正极材料由于锰的溶解会导致容量快速的衰减。与二氧化锰类似,钒基氧化物由于其资源丰富、成本低廉和理论容量高的优势,是另一种有前景的候选材料^[11-12]。

近年来,具有优异储锌性能的钒基电极材料引起了人们的广泛关注。例如,Hu X S等^[13]通过 V_2O_3 和碳纳米管的原位复合,开发了一种独特的水系锌离子电池复合正极材料($\text{V}_2\text{O}_3/\text{CNT}$)。 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 电极中表现出长期稳定的锌离子嵌入,在 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下循环4000圈仍能保持 $137\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量。与层状钒氧化物及其衍生物不同,隧道结构的 VO_2 由强 $\text{V}-\text{O}$ 化学键支撑,使其具有稳定的晶体结构,有利于 Zn^{2+} 的重复插入/脱出。然而,由于二价离子扩散和化学结构溶解缓慢,所报道的 VO_2 在倍率性能平庸和循环稳定性差方面遇到了重大障碍,因此需要采取紧急策略来有效清除上述障碍。缺陷工程已经广泛应用到AZIBs正极材料的设计中,其可以解决缓慢扩散和不可逆吸附/解吸的问题。因为引入缺陷可以调整材料表面化学状态,特别是电荷适应和吉布斯自由能修饰。然而,现有方法大多需要在高温和还原气体下引入氧缺陷,增加了操作的复杂性。

预嵌入的结晶水,其可以在钒基正极中起到“水润滑”的作用,起到支柱的作用,稳定结构,利于锌离子的可逆嵌入/脱嵌。同时,结晶水还能充当电荷屏蔽介质,以削弱静电作用,提高了锌离子的动力学。Chen X D等^[14]通过水热法成功合成了超稳定晶格富水 $\text{VO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 材料。在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环200圈后可提供 $376\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,并且在 $15\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环

8000圈后没有明显的容量衰减。在此,本文采用简单的一步水热反应合成了超稳定富含结晶水的 $\text{VO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒。作为AZIBs的正极材料, $\text{VO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒正极可以在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下提供 $314\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高放电比容量。更重要的是,这种新型正极还可以实现优异的高倍率性能,即使在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下也能表现出 $199\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量,2500圈循环后放电比容量还能保持 $133\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这项研究提出了一种新颖策略来设计先进的AZIBs正极材料,这对于设计和开发下一代AZIBs非常重要。

1 实验

1.1 原材料

本实验用到的四甲基苯硼酸、五氧化二钒、1-甲基-2-吡咯烷、三氟甲烷磺酸锌、导电剂(乙炔黑)、聚偏二氟乙烯(PVDF)和乙醇(75%)购自泰坦科技探索平台,药品均为分析纯,没有进一步提纯。玻璃纤维隔膜,铝箔(使用前用砂纸打磨)和钛箔均购自新威尔电子科技有限公司。

1.2 样品制备

依次向烧杯中加入 1.2 g 四甲基苯硼酸、 0.6 g 五氧化二钒和 20 mL 去离子水,搅拌 30 min 。随后加热至 $90\text{ }^\circ\text{C}$,反应 4 h 。冷却至室温后移至 100 mL 的反应釜中,在干燥箱中在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 12 h 。反应完毕后,待反应釜冷却至常温,所得的材料用 75% 乙醇和去离子水各离心两次,随后在真空烘箱中烘干得到粉末,即水合二氧化钒($\text{VO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$)。

1.3 电池组装

以 $\text{VO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、乙炔黑、聚偏氟乙烯质量比为 $7:2:1$ 的比例称取至小试管中,加入少量1-甲基-2-吡咯烷酮,在高速($3.5\times 10^4\text{ r/min}$)下匀浆5次,得到均匀浆料。将上述浆料用移液枪涂抹在钛箔上,放入 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 24 h 。水系锌离子电池的组装是在自然环境下进行(所制电极片为工作电极,金属锌箔片为对电极,玻璃纤维为隔膜)。

1.4 测试方法及表征

通过新威测试系统对电池进行恒流充放电测试。交流阻抗测试(交流阻抗的频率为 $0.01\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$)和循环伏安测试(扫描速率为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)采用上海辰华CHI760E型电化学工作站进行。用扫描电子显微镜(SEM、S-3400N型)对形貌进行表

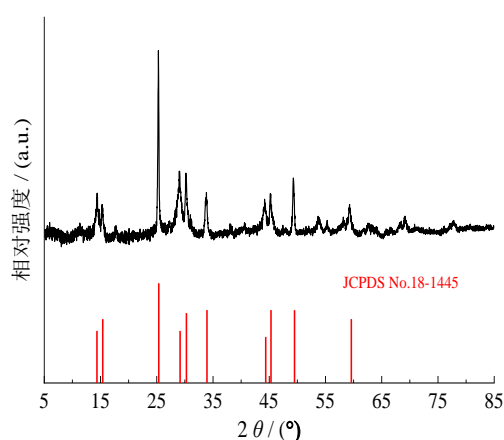
征。使用粉末X射线衍射(PXRD、Rigaku D/max-2500V)、傅里叶变换红外光谱(FTIR、Nicolet 380 FTIR光谱仪)、激光拉曼光谱仪(Raman、Renishaw inVia)和X射线光电子能谱仪(XPS、PHI ESCA-5000C)来确定 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的结构和成分。

2 结果与讨论

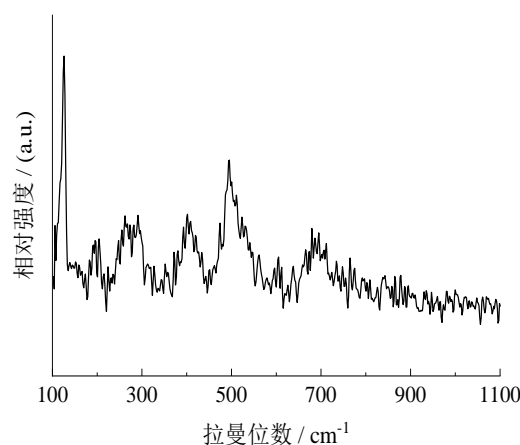
2.1 材料的结构和形貌分析

通过PXRD分析了 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构(图1),XRD图谱中 $2\theta = 14.4^\circ$ 、 15.3° 、 25.3° 、 29.1° 、 30.2° 、 33.9° 、 44.4° 、 45.3° 、 49.3° 、 59.3° 的特征峰与 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的标准卡片(JCPDS NO. 18-1445)相符,表明合成的材料为 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。在 $100\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 范

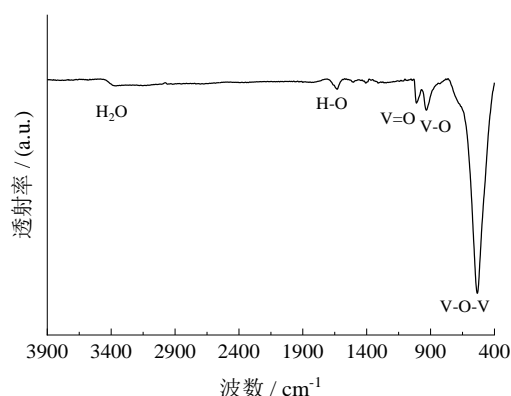
围的拉曼光谱大约在 126 、 273 和 402 cm^{-1} 处出现的三个特征峰与单斜晶系 VO_2 一致(图1(b))^[15]。其中, 126 cm^{-1} 处的峰与隧道结构密切相关, 273 cm^{-1} 处的峰为 $\text{V}=\text{O}$ 弯曲振动键。一般来说,材料的表面性质对正极材料的储锌动力学有一定影响。采用FTIR来研究产品的表面性能。如图1(c)描绘了 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 样品的 $\text{V}-\text{O}$ 、 $\text{V}=\text{O}$ 和 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 和结晶水的振动峰^[15]。采用SEM表征研究了 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的形貌和微观结构(图1(d))。 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 呈现出 $20\sim 50\text{ nm}$ 的纳米棒状结构。 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 结构清晰的纳米棒可以相互交织形成稳定的纳米网络结构,有利于锌离子的传输和储存。



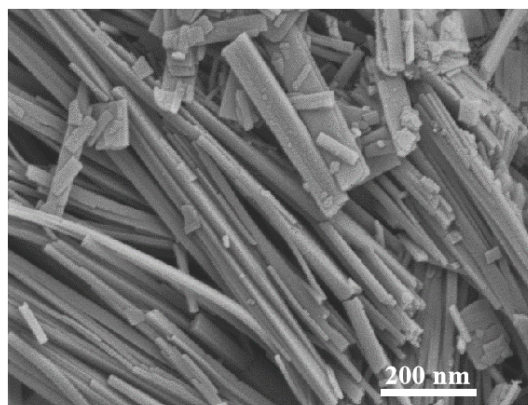
(a) $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的XRD图



(b) $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的拉曼光谱图



(c) $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的FTIR谱图



(d) $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的SEM图

图1 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的XRD、Raman、FTIR谱图和SEM图

Fig.1 XRD, Raman, FTIR spectrum and SEM images of $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

为了更好地分析 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的元素价态,进行了高分辨率XPS表征,如图2所示。

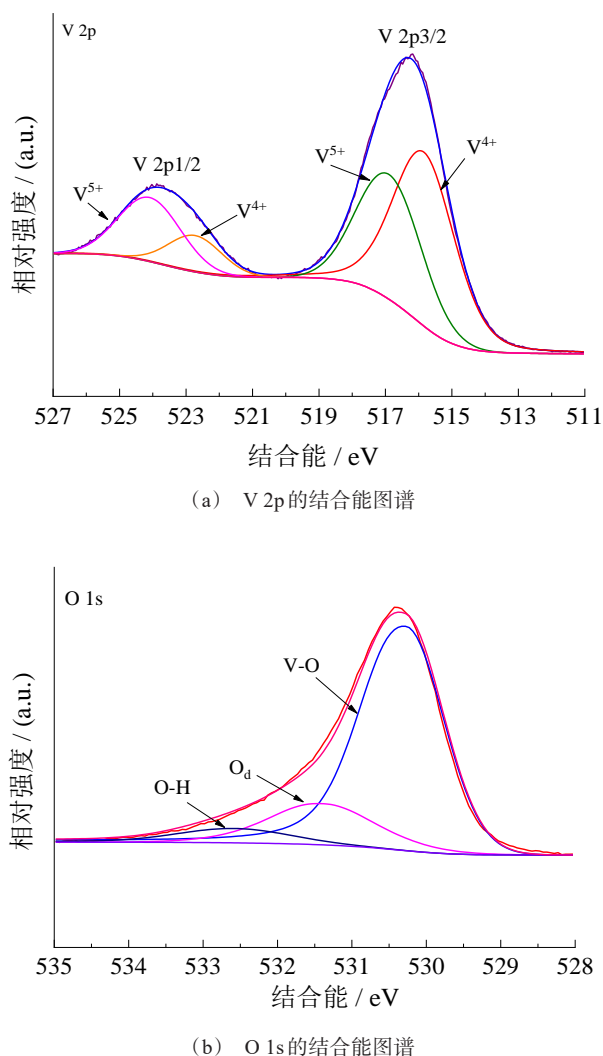


图2 V 2p和O 1s的结合能图谱
Fig.2 Binding energy spectrum of V 2p and O 1s

$\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中 V 2p 的 XPS 谱主要由两个峰组成,分别对应于 V 2p_{3/2} 和 V 2p_{1/2} (图 2(a))^[16-17]。515.9 eV、517.0 eV、522.8 eV、524.1 eV 处的峰分别对应于 V⁴⁺ 2p_{3/2}、V⁵⁺ 2p_{3/2}、V⁴⁺ 2p_{1/2} 和 V⁵⁺ 2p_{1/2}。V⁵⁺ 的存在主要归因于 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 材料的高表面积,在暴露时与氧气的相互作用。此外,多价态的钒存在二氧化钒表面可以增强材料的电导率,从而提高材料的动力学和电化学性能。O 1s 的 XPS 谱图在 530.3、531.6 和 532.6 eV 处有三个峰(图 2(b))。在 532.8 和 530.3 eV 的峰分别对应 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 V—O

峰和结晶水中 O—H 峰,这也佐证了 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的存在。在 531.6 eV 处的峰是 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中的二氧化钒缺陷位点对应氧的峰^[14]。

2.2 电化学能分析

通过循环伏安法(CV)和恒电流充放电测试来探讨 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在锌储存过程中的电化学行为,如图 3 所示。在第一个充放电循环期间,0.51/0.84 V 和 0.73/1.05 V 处的峰值主要归因于 Zn²⁺ 嵌入/脱出过程,这与充放电曲线的平台一致(图 3(b))。在接下来的两个循环中,两对还原/氧化峰几乎重叠,表明 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 电极具有良好的可逆性。然而,第一个循环和随后两个循环的氧化还原峰位置发生明显不同,表明第一个循环中存在不可逆反应。 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 正极在 0.5 A·g⁻¹ 的电流密度下在第一次循环中提供了 290/314 mAh·g⁻¹ 的高放电/充电比容量,相应的库仑效率为 92.4%(图 3(b))。在随后的两个充放电循环中,充放电容量分别高达 310/334 mAh·g⁻¹ 和 324/336 mAh·g⁻¹,相应的库仑效率也提高至 92.8 % 和 96.4 %。这表明 Zn²⁺ 的插入/脱出过程具有优异的可逆性,这归因于 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 正极的纳米棒结构。

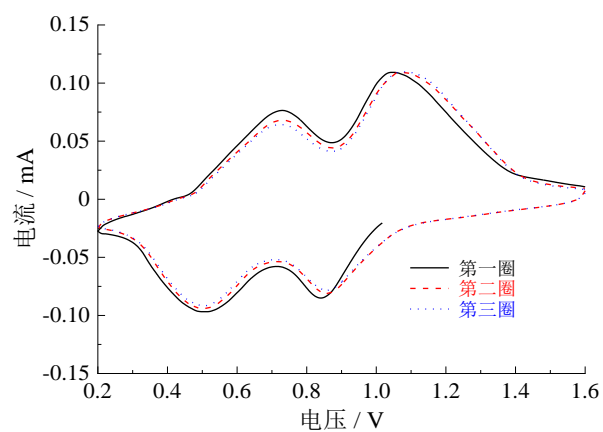
$\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 电极在电流密度为 0.5 A·g⁻¹ 时的循环图如图 3(c) 所示。由于重复循环过程中扩散动力学的改善和电解质注入的改善, $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 电极的容量在前 10 圈循环中显著增加。 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 电极经过 10 圈和 100 圈循环后可分别实现 384 和 246 mAh·g⁻¹ 的超高比电量。此外,所获得的 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 电极在 2 A·g⁻¹ (图 3(d)) 和 5 A·g⁻¹ (图 3(e)) 下分别循环 500 圈和 2500 圈后还能保持 200 mAh·g⁻¹ 和 133 mAh·g⁻¹ 的充电容量。 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 电极表现优异的电化学性能,这主要归因于 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒中的结晶水和氧缺陷之间的协同效应。

为进一步研究 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 正极材料对电化学性能的影响,对其进行了倍率性能和电化学阻抗谱(EIS)测试,如图 4 所示。

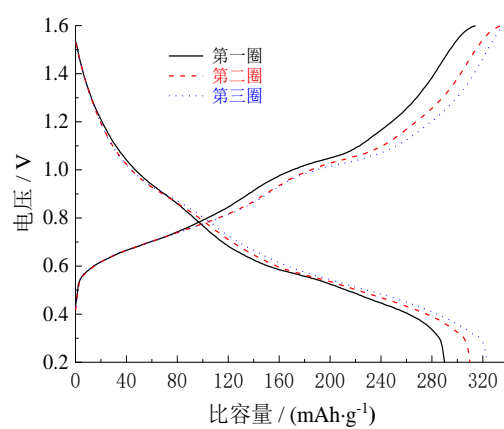
$\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒电极在 0.2、0.5、1、2、5 和 10 A·g⁻¹ 的电流密度下,分别能够保持 351、305、282、260、202 和 170 mAh·g⁻¹ 的放电比容量(图 4(a))。当电流密度恢复到 0.5 A·g⁻¹ 时,放电比容量为 294 mAh·g⁻¹,表明富含氧缺陷的 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒正极具有优异的倍率性能。EIS 谱图由两部分组成,分别是高频部半圆与低频部的直线。高频部半圆直

径越小,说明对应的界面电荷转移阻抗越小,电化学反应速率越快^[18]。按照等效拟合电路(图4(b)中的

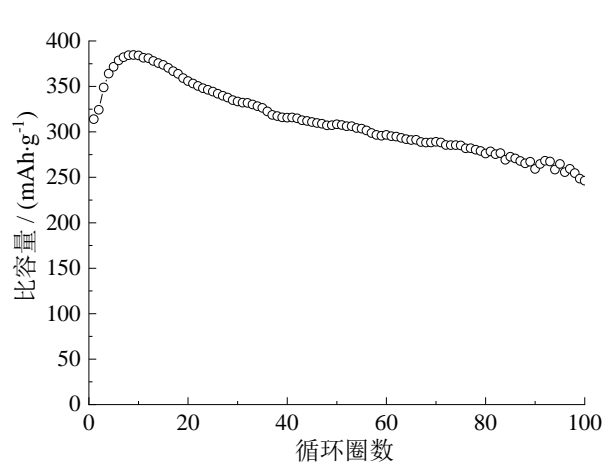
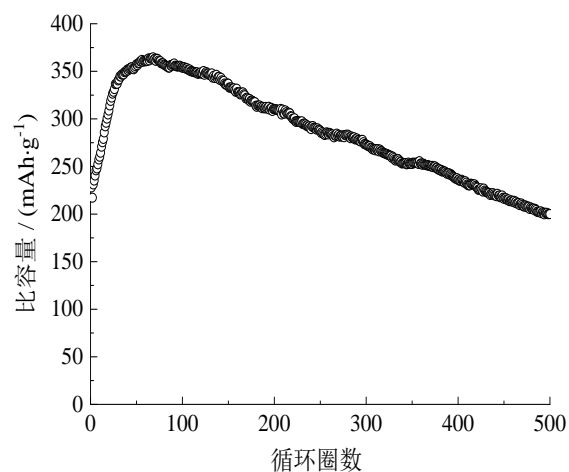
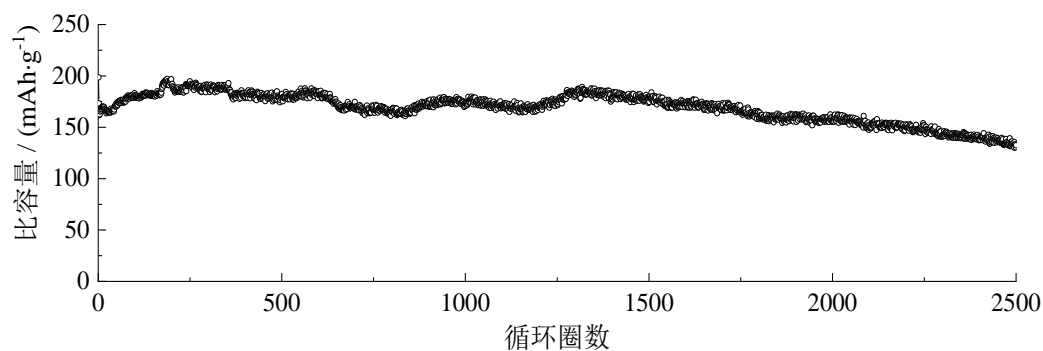
插图)进行拟合可以得出 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的电荷转移电阻 $R_{\text{ct}}=46\ \Omega$,这表明其拥有更好的反应动力学。

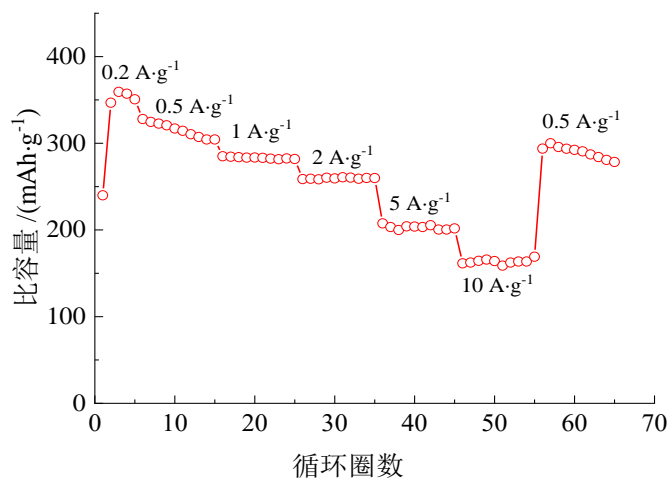
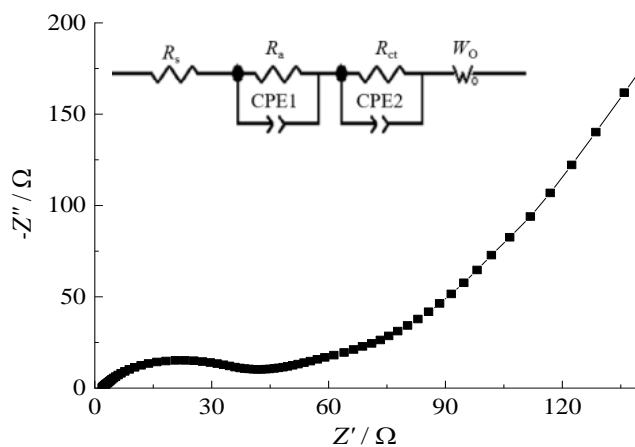


(a) CV曲线



(b) 充放电曲线

(c) $0.5\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环图(d) $2\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环图(e) $5\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环图图3 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的CV、充放电曲线和不同电流密度下的循环图Fig.3 CV and charge-discharge curves and cycle diagram at different current densities of $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

(a) $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的倍率性能图(b) $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 EIS 谱图图4 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的倍率性能图和 EIS 谱图Fig.4 Rate performance diagram and EIS spectrum of $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

3 结论

采用简单的水热法,成功制备了具有氧缺陷的 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒。 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 含有的结晶水可以充当润滑剂,还可以减弱插层阳离子与活性材料之间的静电相互作用,增强电解质与电极之间离子传输的动力学。因此, $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 用作 AZIBs 的正极材料表现出高容量(在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,循环 100 圈后为 $246 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、长循环稳定性(在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,循环 2500 圈后容量保持 $133 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。因此, $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒具有优异的储锌性能,这提供了一种高效、简单的合成方法来制备 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 AZIBs 正极,这将

有助于高性能 AZIBs 的开发。

参考文献

- [1] 陈修栋,柯江南,严平,等. 核壳纳米球钴基金属有机聚合物的制备及其储锂性能[J]. 无机化学学报, 2022, 38 (5): 836-842.
- [2] Chen X D, Li Y S, Wang L, et al. High-lithium-affinity chemically exfoliated 2D covalent organic frameworks [J]. Advanced Materials, 2019, 31(26): 1901640.
- [3] Jiang M, Danilov D L, Eichel R A. A review of degradation mechanisms and recent achievements for Ni-rich cathode-based Li-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(48): 2103005.

- [4] Chen X D, Yin X J, Aslam J, et al. Recent progress and design principles for rechargeable lithium organic batteries [J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2022, 5 (4): 12.
- [5] Chen X D, Zhang H, Liu J H, et al. Vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries: Mechanism, design strategies and challenges [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 50: 21-46.
- [6] Chen X D, Zhang H, Gao Y, et al. Zinc-ion hybrid supercapacitors: Design strategies, challenges and perspectives [J]. *Carbon Neutralization*, 2022, 1(2): 159-188.
- [7] Xiong T, Zhang Y X, Lee W S, et al. Defect engineering in manganese-based oxides for aqueous rechargeable zinc-ion batteries: A review [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10 (34): 2001769.
- [8] Mathew V, Sambandam B, Kim S, et al. Manganese and vanadium oxide cathodes for aqueous rechargeable zinc-ion batteries: A focused view on performance, mechanism, and developments [J]. *ACS Energy Letter*, 2020, 5(7): 2376-2400.
- [9] Shi Y C, Chen Y, Shi L, et al. An overview and future perspectives of rechargeable zinc batteries [J]. *Small*, 2020, 16(23): 2000730.
- [10] Du M, Miao Z Y, Li H Z, et al. Strategies of structural and defect engineering for high-performance rechargeable aqueous zinc-ion Batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 19245-19281.
- [11] Wang X, Zhang Z, Huang M, et al. In situ electrochemically activated vanadium oxide cathode for advanced aqueous Zn-ion batteries [J]. *Nano Letter*, 2022, 22(1): 119-127.
- [12] Lu Y Y, Wen Y T, Huang F, et al. Rational design and demonstration of a high-performance flexible Zn/V₂O₅ battery with thin-film electrodes and para-polybenzimidazole electrolyte membrane [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 27: 418-425.
- [13] Hu X S, Chen X D, Chen Y Y, et al. Synergistic H⁺/Zn²⁺ co-insertion mechanism in vanadium trioxide composited on carbon nanotubes cathode for aqueous zinc ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 945: 169271.
- [14] Chen X D, Hu X S, Chen Y Y, et al. Ultrastable hydrated vanadium dioxide cathodes for high-performance aqueous zinc ion batteries with H⁺/Zn²⁺ co-insertion mechanism [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(41): 22194-22204.
- [15] Yang M, Ma D T, Mi H W, et al. A unique morphology and interface dualengineering strategy enables the holey C@VO₂ cathode with enhanced storage kinetics for aqueous Zn-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(13): 8792-8804.
- [16] Ding J, Gao H, Zhao K, et al. In-situ electrochemical conversion of vanadium dioxide for enhanced zinc-ion storage with large voltage range [J]. *Journal Power Sources*, 2021, 487: 229369.
- [17] Luo H, Wang B, Wu F D, et al. Synergistic nanostructure and heterointerface design propelled ultra-efficient in-situ self-transformation of zinc-ion battery cathodes with favorable kinetics [J]. *Nano Energy*, 2021, 81: 105601.
- [18] 陈修栋, 简佳琴, 严平, 等. 双金属有机骨架衍生的 Fe-CrSe/C 负极材料制备及储锂性能 [J]. *无机化学学报*, 2022, 38(9): 1752-1758.