

分类号：
学 号：20222107022

密 级：
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



五氧化二钒改性方法及在水系锌离子电池中的应用研究

学 位 申 请 人	温焕章
指 导 教 师	陈龙 教授
申请学位门类级别	专业硕士
学 科、专 业 名 称	化学工程与技术
研 究 方 向	材料化工
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2025年6月

分类号：
学号：20222107022

密级：
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



五氧化二钒改性方法及在水系锌离子电池中的应用研究

学位申请人	温焕章
指导教师	陈龙 教授
申请学位门类级别	专业硕士
学科、专业名称	材料与化工
研究方向	材料化工
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2025年6月

Modification design of Vanadium Pentoxide electrode materials and applications in Aqueous Zinc - Ion Batteries

A Dissertation Submitted to
Shihezi University
In Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Engineering

By

Wen Huanzhang
(Materials and Chemical Engineering)

Dissertation Supervisor: Prof. Chen Long

May, 2025

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：温焯章

时间：2025年 5月 15日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：温焯章

时间：2025年 5月 15日

导师签名：

陈龙

时间：2025年 5月 15日

摘要

随着全球能源危机和环境问题的日益加剧，开发高效、安全、低成本的储能技术成为当前研究的热点。水系锌离子电池（AZIBs）凭借其资源丰富、环境友好、安全性高等优势，被视为最具潜力的大规模储能技术之一。五氧化二钒（ V_2O_5 ）作为 AZIBs 的候选正极材料，具有较高的理论比容量（ 589 mAh g^{-1} ）和多价态特性（ $V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$ ），但其本征电导率低、结构稳定性差以及离子扩散动力学缓慢等问题严重制约了其实际应用。因此，通过改性策略提升 V_2O_5 的电化学性能，对于推动 AZIBs 的商业化进程具有重要意义。本论文围绕五氧化二钒进行研究，采用插层、结构工程和复合改性研究等策略进行改性设计作为锌离子电池正极材料，并研究储能机理，所取得的研究成果如下：

1. 通过水热法制备了不同比例的玫瑰红酸插层 V_2O_5 ，采用 SEM，XRD 等测试手段以及多种电化学测试分析，探究了插层比例对形貌、价态分布和对储能性能的影响。插层后的材料层间距扩大，电子结构优化，储锌位点增加，离子迁移反应动力学加快。结果表明，RVO-2 具有纳米棒/纳米颗粒结构，暴露出更多活性位点因而储锌性能更佳。在 0.2 A g^{-1} 时的比容量达 461.2 mAh g^{-1} ， 20 A g^{-1} 下循环 20000 次容量保持率为 83.2%，且在 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 低温下也表现出良好的电化学性能。

2. 采用硫酸刻蚀的结构工程策略制备了 $V_2O_5\text{-H}_2\text{SO}_4$ ，具有交错纳米线结构，酸刻蚀增大了材料的比表面积，优化了电子结构，缩短了 Zn^{2+} 的扩散路径，加快了反应动力学。通过详细的 XPS 分析以及同步辐射分析探究了酸刻蚀对 V_2O_5 化学键以及钒价态的影响，验证了材料优化后形貌和电子结构的优越性。该材料在 0.2 A g^{-1} 时的比容量高达 515.2 mAh g^{-1} ， 20 A g^{-1} 循环 20000 次容量保持率为 79%。为进一步提高性能，结合 $\text{CuZn}_2/\text{In}/\text{InZn}_3$ 界面保护层负极的全电池倍率性能和稳定性得到极大提高，在 0.2 A g^{-1} 下比容量为 588.4 mAh g^{-1} ，200 次循环后容量保持率 88.4%。

3. 采用复合及异质结构工程策略，以 $V_2O_5\text{-H}_2\text{SO}_4$ 和 $V_2\text{CT}_x$ 为前驱体，三聚氰胺甲醛为模板，搅拌复合后高温退火处理，得到有 C, N 掺杂的非晶 VO_x 与 $V_2\text{CT}_x$ MXene 形成纳米片负载空心球异质结构的 C, N@ $V_2O_5/V_2\text{CT}_x$ 。HRTEM 与 EDS 证实，非晶态 VO_x 与 $V_2\text{CT}_x$ 纳米片形成丰富的异质界面。这种复合结构设计实现了多重协同效应： $V_2\text{CT}_x$ 与 C 层提供机械支撑并提高导电性，N 掺杂增加活性位点吸附能力，非晶态 VO_x 提供快速扩散离子通道。材料在 0.5 A g^{-1} 时比容量达 507.4 mAh g^{-1} ，电荷转移电阻仅 $86.6 \text{ } \Omega$ 。组装的全电池在具有更高的循环与倍率性能，在 10000 次循环后容量仍可达到 205.1 mAh g^{-1} 并且在 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下仍保持 371.1 mAh g^{-1} 的高容量以及 84% 的容量保持率。

关键词：五氧化二钒；水系锌离子电池；正极材料；储能机理

Abstract

With the escalating global energy crisis and environmental concerns, the development of efficient, safe, and low-cost energy storage technologies has become a research hotspot. Aqueous Zinc-Ion Batteries (AZIBs) are regarded as one of the most promising large-scale energy storage systems due to their abundant resources, environmental friendliness, and high safety. Vanadium Pentoxide (V_2O_5), a candidate cathode material for AZIBs, exhibits a high theoretical specific capacity (589 mAh g^{-1}) and multivalent properties ($V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$). However, its practical application is severely limited by intrinsic low electrical conductivity, structural instability, and sluggish ion diffusion kinetics. Therefore, enhancing the electrochemical performance of V_2O_5 through modification strategies is crucial for promoting the commercialization of AZIBs. This paper focuses on the research of vanadium pentoxide, using strategies such as intercalation, structural engineering, and composite modification strategies to modify and design it as a positive electrode material for zinc ion batteries, and studying the energy storage mechanism. The research results are as follows:

1. A series of rosolic acid-intercalated V_2O_5 materials with different intercalation ratios were prepared via hydrothermal synthesis. Morphological, valence state, and electrochemical characterizations (SEM, XRD, XPS, and electrochemical tests) revealed that intercalation expanded the interlayer spacing, optimized the electronic structure, increased zinc storage sites, and accelerated ion migration kinetics. The optimized RVO-2 material with a nanorod/nanoparticle structure demonstrated superior zinc storage performance due to its exposed active sites. It achieved a specific capacity of 461.2 mAh g^{-1} at 0.2 A g^{-1} and retained 83.2% of its capacity after 20,000 cycles at 20 A g^{-1} . Moreover, it exhibited excellent electrochemical performance at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$

2. V_2O_5 - H_2SO_4 material with an interlaced nanowire structure was developed using sulfuric acid etching. The acid treatment increased the specific surface area, optimized the electronic structure, shortened Zn^{2+} diffusion paths, and accelerated reaction kinetics. Detailed XPS and synchrotron radiation analyses clarified the effects of acid etching on chemical bonding and vanadium valence states, confirming the superiority of the optimized morphology and electronic structure. This material delivered a high specific capacity of 515.2 mAh g^{-1} at 0.2 A g^{-1} and retained 79% of its capacity after 20,000 cycles at 20 A g^{-1} . When paired with a self-supported $CuZn_2/In/InZn_3$ interfacial protective layer anode, the full-cell performance was significantly improved, achieving a specific capacity of 588.4 mAh g^{-1} at 0.2 A g^{-1} and retaining 88.4% of its capacity after 200 cycles.

3. Using composite and heterostructure engineering strategies, C, N-doped amorphous VO_x/V_2CT_x MXene heterostructure ($C, N@V_2O_5/V_2CT_x$) with a nanosheet-loaded hollow sphere architecture was

synthesized using $V_2O_5-H_2SO_4$ and V_2CT_x as precursors and melamine formaldehyde as a template. HRTEM and EDS analyses confirmed the formation of abundant heterointerfaces between amorphous VO_x and V_2CT_x nanosheets. This composite design achieved multiple synergistic effects: V_2CT_x and C layers provided mechanical support and high electrical conductivity, N doping enhanced active site adsorption, and amorphous VO_x facilitated rapid ion diffusion. The material exhibited a specific capacity of 507.4 mAh g^{-1} at 0.5 A g^{-1} and a low charge transfer resistance of $86.6 \text{ } \Omega$. The assembled full-cell demonstrated superior cycling and rate performance, retaining 205.1 mAh g^{-1} after 10,000 cycles and maintaining 371.1 mAh g^{-1} with 84% capacity retention at $-20 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Key words: Vanadium Pentoxide; Aqueous Zinc-Ion Batteries; Cathode Materials; Energy Storage Mechanism

目录

摘要.....	I
Abstract	II
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 水系锌离子电池概述.....	2
1.2.1 水系锌离子电池的组成.....	2
1.2.2 水系锌离子电池的储能机理.....	3
1.2.3 水系锌离子电池面临的挑战.....	4
1.3 钒基氧化物正极材料研究进展.....	5
1.3.1 钒基氧化物结构.....	6
1.3.2 钒基氧化物研究现状.....	7
1.4 五氧化二钒简介及改性方法.....	10
1.4.1 五氧化二钒介绍.....	10
1.4.2 五氧化二钒改性方法.....	11
1.5 论文选题依据及研究内容.....	15
1.5.1 选题依据.....	15
1.5.2 研究内容.....	16
第 2 章 实验材料及测试部分.....	17
2.1 实验试剂与仪器.....	17
2.1.1 实验试剂.....	17
2.1.2 实验仪器.....	18
2.2 电极的制备.....	18
2.3 纽扣电池组装.....	19
2.4 电化学性能测试.....	19
2.5 电化学性能计算公式.....	19
第 3 章 插层 V_2O_5 的制备及储锌性能研究.....	21
3.1 引言.....	21
3.2 正极材料的制备.....	22
3.3 结果与讨论.....	22
3.3.1 微观结构表征.....	22
3.3.2 电化学测试.....	25

3.3.3 储能机理研究.....	27
3.3.4 低温电池测试.....	29
3.4 本章小结.....	30
第4章 结构调控 V ₂ O ₅ 的制备及储锌性能研究.....	31
4.1 引言.....	31
4.2 正极材料的制备.....	32
4.3 结果与讨论.....	32
4.3.1 微观结构表征.....	32
4.3.2 电化学测试.....	38
4.3.3 储能机理研究.....	41
4.3.4 全电池测试.....	43
4.4 本章小结.....	46
第5章 异质结构工程改性 V ₂ O ₅ 的制备及储锌性能研究.....	47
5.1 引言.....	47
5.2 正极材料的制备.....	47
5.3 结果与讨论.....	48
5.3.1 微观结构表征.....	48
5.3.2 电化学性能.....	50
5.3.3 储能机理研究.....	54
5.3.4 全电池及低温测试.....	55
5.4 本章小结.....	56
第6章 总结与展望.....	57
6.1 总结.....	57
6.2 展望.....	58
参考文献.....	59
致谢.....	70

第 1 章 绪论

1.1 引言

近年来，全球面临着气候变化加剧和能源结构转型的严峻挑战，作为不可再生资源的传统化石燃料日益枯竭，而其开采和利用所带来的环境问题也越发严重^[1]。为应对这些挑战，人们将目光转向可再生和可持续的清洁能源，然而，这些能源会因季节和地理位置等因素的变化受到影响，存在间歇性和随机性^[2,3]。在此背景下，储能技术的重要性愈发凸显。储能技术不仅可以有效解决能源波动性问题，还可以为清洁能源的开发和优化提供技术支持。其中，电化学储能技术正逐渐成为主流方向之一。与传统的清洁能源开发方式相比，电化学储能的优势在于其灵活性、环保性、高能量密度以及短投资周期，在大规模应用中具有竞争潜力^[4]。

在众多电化学储能技术中，锂离子电池（LIBs）目前是使用最为广泛的一种，因其具有高能量密度，长循环寿命，在电子设备，交通工具，储能系统等多个方面得到广泛应用^[5,6]。但是在大规模使用锂离子电池的过程中，锂金属资源的不断消耗，生产和使用过程中对人身安全和环境产生危害的弊端不断暴露。所以开发具有成本低、环境友好，安全性高和循环寿命长的储能电池替代品势在必行。

现有水系离子电池主要包括钾离子电池、钠离子电池等单价金属离子电池以及铝离子电池、锌离子电池等多价金属离子电池^[7-10]。多价水系金属离子电池具有高丰度，安全环保和多电子转移带来的更高存储容量和能量密度的优点，并且可以在空气中进行组装，进一步降低成本^[11-13]。在众多水系离子电池候选材料中，水系锌离子电池（Aqueous Zinc-Ion Batteries, AZIBs）因其独特优势受到广泛关注。锌金属作为负极材料具有显著竞争力：（1）锌的地壳丰度远高于锂，且全球年产量可达 1300 万吨，足以支撑大规模应用；（2）锌具有较低氧化还原电位（-0.76 V vs. SHE）和高理论容量（820 mAh g⁻¹）；（3）水系电解液从根本上解决了有机电解液的易燃易爆问题，大幅降低了安全管理成本；（4）Zn²⁺的半径较小（0.74 Å），且 Zn²⁺带有两个电荷进行存储，具有较高的能量密度；（5）Zn²⁺在水系锌盐电解液液中可以实现可逆的沉积/剥离（6）电解液呈中性或微酸性，更安全且有利于大规模应用。这些优势使 AZIBs 成为各种储能应用的有吸引力的候选者，对水系离子电池储能行业的发展具有重要意义^[14-16]。

1.2 水系锌离子电池概述

AZIBs 作为一种新型环保型储能技术，在可再生能源技术（如光伏发电、风力发电等）中展现出显著的应用前景。其最早的发明可以追溯到 200 多年前的 18 世纪末期，由 A. Volta 组装的伏打电堆（VP）^[17]。在接下来的数十年中，科学家们围绕着锌离子电池存在的循环寿命短、电解液外泄、电极腐蚀等问题开展了一系列研究，目前，一次锌电池因其良好的电荷储存能力、低成本、和使用便捷等优点，目前还普遍应用在生活中。但是，一次锌电池系统能量密度和寿命有限，随意弃置对环境污染严重，而回收也需要额外消耗能源。随着科技的进步，碱性锌离子电池得到开发和应用，如 Zn-Mn 电池和 Zn-空气等，然而碱性条件下作为负极材料的金属锌存在枝晶、钝化、不可逆副反应的问题，严重影响电池的容量和循环寿命，导致其发展和应用进展缓慢^[18-20]。在 1986 年，Yamamoto 和 Shoji^[21]创造性的利用中性的 ZnSO₄ 电解液替换 KOH 电解液，组装了 Zn||MnO₂ 电池，开启了可充电水系锌电的研发之路。直至 2012 年，清华大学康飞宇团队报道了一种使用 1M ZnSO₄ 作为电解液的 Zn||MnO₂ 电池，首次提出了 Zn²⁺在正极材料 MnO₂ 中可逆嵌入/脱出的储能机理^[22]。至此，AZIBs 的概念已基本建立，越来越多的研究者将注意力转向这一领域，期待未来能更深入地揭示其反应机理并开发出性能更优的 AZIBs 电极和电解液材料。

1.2.1 水系锌离子电池的组成

ZIBs 主要由四部分构成，正极、负极、电解质和隔膜，如图 1-1 所示。

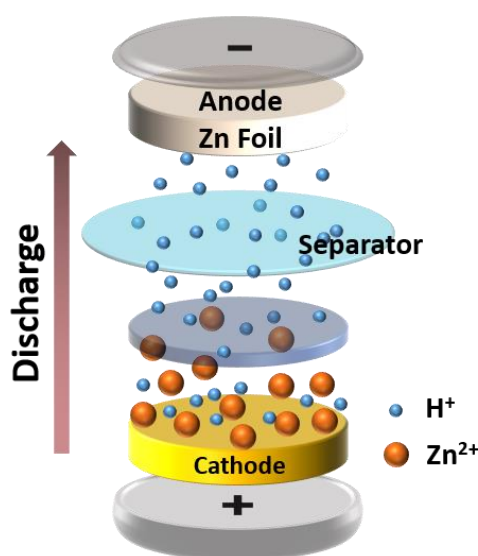


图 1-1 锌离子电池构造

Figure 1-1 Construction of Zinc Ion Battery

(1) 正极材料是决定电池性能的关键因素, 正极由活性物质、导电添加剂(如 Super P, Ketjen EC300J)、粘结剂以及集流体(不锈钢网、钛箔等)共同组成。目前常用的正极材料有锰基材料^[23]、钒基材料^[24]、有机化合物^[25]和普鲁士蓝类似物^[26]等, 通常具有片层状、隧道状、线/棒状结构。此外, 它们具有高储锌性能、适合的氧化还原电压窗口, 较为稳定的晶体结构, 有利于锌离子的嵌入和脱出。

(2) 负极材料通常采用高纯度金属锌, 在水中和空气中耐腐蚀、性质稳定、成本低且无毒^[27]。但是在充放电过程中, Zn^{2+} 会出现析氢现象, 腐蚀负极, 还会溶出并在锌箔表面沉积形成枝晶, 影响容量和库伦效率, 甚至刺破隔膜导致短路^[28]。因此, 研究人员围绕抑制腐蚀和枝晶形成开展了相当多的研究, 报道了表面涂层、界面修饰、多孔结构等策略, 以达到抑制枝晶和腐蚀的目的^[29, 30]。

(3) 电解质是在电池正负极之间承载电子和离子传输的桥梁。在水系锌离子电池中, 主要使用 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 等锌盐配制, 电解液呈中性或弱酸性, 可以避免强碱性环境导致的枝晶和强酸性环境导致的析氢。近些年的研究表明, 电解液参数也对电池的性能起重要影响, 通过加入无机或有机添加剂调节电解液的 pH、溶剂化结构, 改变锌盐的种类、浓度或进行混合, 制备固态或凝胶电解质等方法能够有效地提升电池的稳定性和寿命^[31, 32]。

(4) 电池隔膜可防止电极之间的物理接触并允许离子转移, 传统多孔隔膜(玻璃纤维、滤纸和聚丙烯)几乎不会影响电池的电化学性能。然而由不受控制的沉积引起的无序锌枝晶生长会渗透到隔膜中, 导致电池短路, 远离电极维度的电解质电场经常被忽略, 因此有必要从隔膜改性策略进一步探索离子流对锌沉积的影响^[33, 34]。

1.2.2 水系锌离子电池的储能机理

Zn^{2+} 的离子半径(0.74 Å)比其他金属离子的离子半径要小。因此可以有效地扩散到许多具有隧道状和层状结构的正极材料的主体结构中, 实现可逆存储。在 AZIBs 充放电过程中, 正极发生 Zn^{2+} 的嵌入/脱嵌, 负极经历 Zn^{2+} 沉积/剥离的可逆过程。由于阴极材料种类、晶体结构和化学性质的不同, 反应过程中离子嵌入/脱出的过程会有差异^[35]。目前报道的机理有以下几种:(1) 嵌入/脱嵌机理, 包括 Zn^{2+} 的嵌入/脱嵌机理; Zn^{2+}/H^+ 的共嵌入/脱嵌机理; Zn^{2+}/H_2O 的共嵌入/脱嵌机理。(2) 转化反应机理。由于直接的电荷传输, 电池中的高度可逆的转化化学反应为离子嵌入/脱嵌提供优越的能力。(3) 氧化还原反应机理。出现在有机正极材料中, 有机材料在 AZIBs 中的反应过程只伴随着化学键的重排, 没有水合 Zn^{2+} 的脱嵌, 能够有效地避免无机化合物中经常发生的大的结构变化。根据充放电过程中氧化还原活性基团的电荷状态变化, 可将有机电极材料的机理分为还原性、氧化性和氧化-还原性三大类。(4) 沉积/溶解反应机理。主要发生在锰基正

极材料中, 充电时, Mn^{2+} 转变为 MnO_2 , 在电极表面吸附, 而放电时 MnO_2 还原为 Mn^{2+} 。

(5) 驱替反应机理。在循环过程中, 插入的 Zn^{2+} 可以取代氧化物正极材料中一些预先插入的金属离子 (如 Fe^{2+} 、 Li^+ 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 等)。对于这种位移机理, 有观点认为与预插层的金属离子和氧化物阴极材料主体的类型有关, 但目前仍缺乏确凿的证据。(6) 多离子杂化插层机理。在一些尖晶石氧化物和钠超级离子导体 (NASICON) 型多阴离子化合物中, 这些离子会在第一次充电时部分从阴极框架中提取出来, 并为后续循环过程中离子的插入/脱出做出贡献 (图 1-2) [17, 36, 37]。

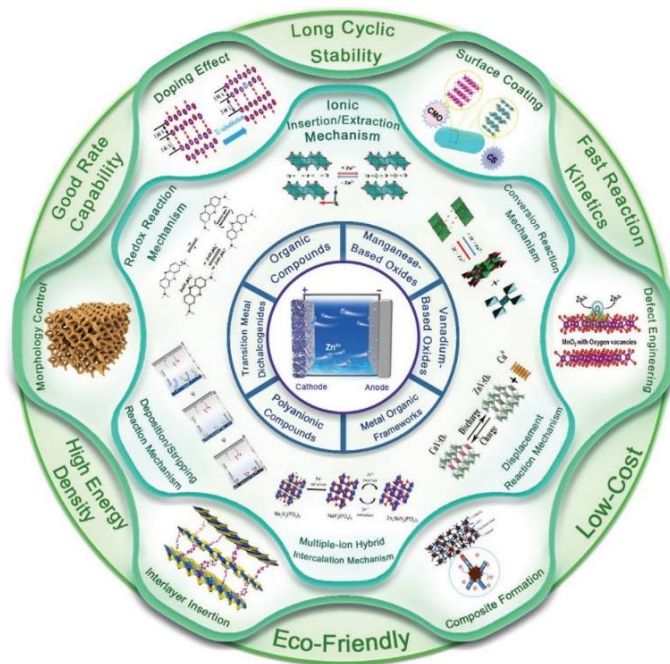
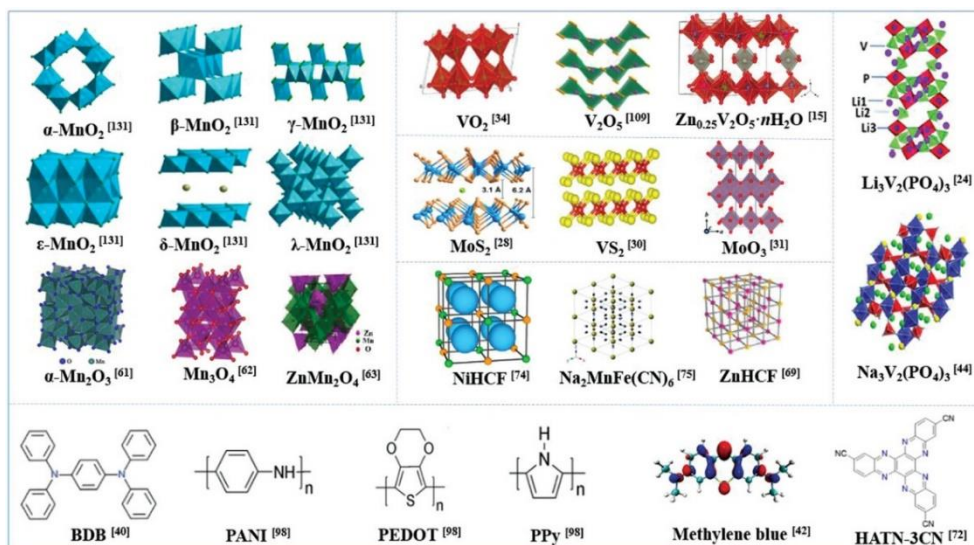


图 1-2 锌离子电池的储能机理与电极材料改性策略^[17]

Figure 1-2 Energy storage mechanism and electrode material modification strategy of zinc ion battery^[17]

1.2.3 水系锌离子电池面临的挑战

水系锌离子电池的实际应用面临的最大的挑战一是金属锌负极存在枝晶、副反应 (析氢反应 (HER)、钝化和腐蚀)、和低利用率^[38]。二是缺乏在 Zn^{2+} 存储过程中既能提供高容量又能提供结构稳定性的正极材料。尽管 Zn^{2+} 的离子半径相对较小, 但由于二价 Zn^{2+} 与阴极晶体结构之间的静电相互作用比 Li^+ 更强, 因此不容易找到合适的阴极^[26]。因此, 目前大多数关于水系锌离子电池的文献都集中在探索和开发阴极材料上。如图 1-3 所示, 研究并应用了不同类型的材料作为 AZIBs 的阴极, 可分为锰氧化物、钒氧化物、有机阴极、普鲁士蓝类似物、过渡金属二硫化合物、聚阴离子化合物等。其中, 钒基氧化物材料及其衍生物由于具有多种价态、结构和相态, 已成为电池系统中重要的电极材料, 受到广泛的研究^[17]。

图 1-3 不同类型的材料的 AZIBs 阴极^[17]Figure 1-3 AZIBs cathodes of different types of materials^[17]

尽管理论上具有优势，但研究人员发现钒氧化物作为电极材料的应用存在局限性。由于导电性差和强静电相互作用导致溶解和结构崩溃，从而产生副产物，从而限制了它的进一步发展。这些缺点减慢了电极内离子和电子传输的动力学，并且在需要大电流密度下的高可逆容量的情况下，动力学问题变得更加严重。多价离子容易落入由能量/相组合形成的陷阱，阻碍离子迁移^[37]。因此，与 Li^+ 或 Na^+ 等单价离子相比，具有更强静电斥力的 Zn^{2+} 离子与宿主材料表现出更大的相互作用，使它们更容易被困在宿主材料中，并在插入过程中造成进一步的结构扭曲^[39]。此外，未改性的钒氧化物作为 AZIBs 的阴极通常受其低电导率的限制，并且与锰基和 PBA 材料相比，钒基氧化物材料的工作电压要低得多。从提升传输速率角度，引入导电添加剂或优化结构可加快离子与电子传导，增强电池充放电效率与功率密度；在增强结构稳定性方面，构建稳定框架或引入支撑基团能减少结构扭曲，延长电池寿命；通过表面修饰、元素掺杂等改性手段可降低静电斥力，促进离子迁移；合理调整电子与晶体结构的改性方式，还有望提高工作电压与能量密度^[24, 40-42]。综上所述，对钒氧化物进行改性是克服其在锌离子电池应用中诸多缺陷的关键手段，对于提升电池综合性能与推动锌离子电池的发展具有重要意义。

1.3 钒基氧化物正极材料研究进展

近年来，科研人员围绕钒基氧化物正极材料开展了广泛且深入的研究，从材料结构设计、元素掺杂、复合策略等多个维度进行创新探索，取得了一系列令人瞩目的进展。这些研究进展不仅为解决钒氧化物面临的困境提供了可行方案，还为锌离子电池性能的提升开辟了新的路径。

1.3.1 钒基氧化物结构

近年来, 关于钒氧化物和钒酸盐作为 AZIBs 正极材料的报道不断涌现, 因为 V 元素具有多种价态 (V^{5+} 、 V^{4+} 、 V^{3+}), 使它可以在氧化还原反应中做到多电子转移从而获得高容量 (理论比容量 589 mAh g^{-1})。同时, V-O 多面体的形变, 形成了各种不同的组成结构和晶体结构, 例如 VO_4 四面体、 VO_5 三角双锥/正方形锥形或多面体、以及 VO_6 扭曲或规则的八面体 (如图 1-4 所示) [43]。

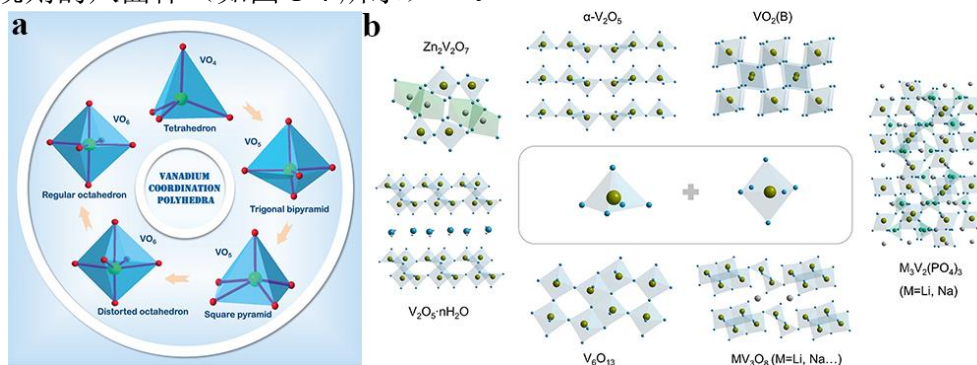


图 1-4 (a, b) 氧化钒晶体和晶相结构图[43]

Figure 1-4 (a, b) Vanadium oxide crystal and crystal phase structure diagram[43]

晶体结构和形貌会对钒氧化物在 AZIBs 中的反应机理以及电化学性能产生影响。常见的钒基氧化物结构有以下几种:

层状结构: 层状钒基氧化物是研究较为广泛的一类结构。以 V_2O_5 为典型代表, 其结构由 VO_4 四面体和 VO_5 四方锥体通过共边和共角连接形成层状。在层内, V 原子通过氧原子形成强共价键相互连接, 而层与层之间则依靠相对较弱的范德华力相互作用[44]。

隧道结构: 典型的隧道结构钒氧化物有 VO_2 、 KVO_3 等, 由 VO_6 八面体共享顶点和边形成一维隧道。隧道的大小和形状决定了其能够容纳不同的阳离子, 如 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 等。这些阳离子在隧道中可以进行可逆的扩散和迁移, 在电池应用中意义重大[45, 46]。

尖晶石结构: 在尖晶石结构的钒基氧化物中, 钒原子处于结构的八面体和四面体间隙。在正交、立方和六角结构的尖晶石结构中, 氧原子都排列在八面体的四个顶点上, 而钒原子在球体的中心。这种结构赋予了氧化物独特的磁学和电学性质, V^{4+} 、 V^{3+} 钒离子的自旋、轨道耦合和局部具有成键特性的迁移金属离子构成复杂的结构效应, 对电子的输运和磁性等方面产生重要影响[47, 48]。

NASICON 结构: 以 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 为典型代表, 其晶体结构可看作是由 VO_6 八面体和 PO_4 四面体通过角共享的方式连接, 构建成三维的开放框架结构。在这个框架中, 存在着两种不同的钠离子占据位点, 分别记为 Na1 和 Na2, 钠离子与框架中的氧原子存在静电相互作用, 被束缚在特定的位点上, 但又具备一定的迁移能力。这种三维框架结构十分稳固, 为钠离子等提供了多个可扩散的通道, 并且在离子嵌入/脱出的过程中, 能有

效限制晶格体积的变化^[49, 50]。

无定形结构: 无定形钒基氧化物没有长程有序的晶体结构, 原子排列呈现无序状态。与晶体结构相比, 无定形结构具有更高的结构灵活性和更多的活性位点, 有利于离子的快速吸附和脱附, 从而提高电池性能^[51, 52]。

1.3.2 钒基氧化物研究现状

钒氧化物和钒酸盐的化学成分的不同导致了储能机制的不同, 从而带来了电化学性能的巨大差异。目前已报道过的钒氧化物有 VO_2 、 V_2O_3 、 V_2O_5 、 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8)$ 、 V_6O_{13} 、 $\text{V}_6\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等, 如图 1-5 所示^[53]。

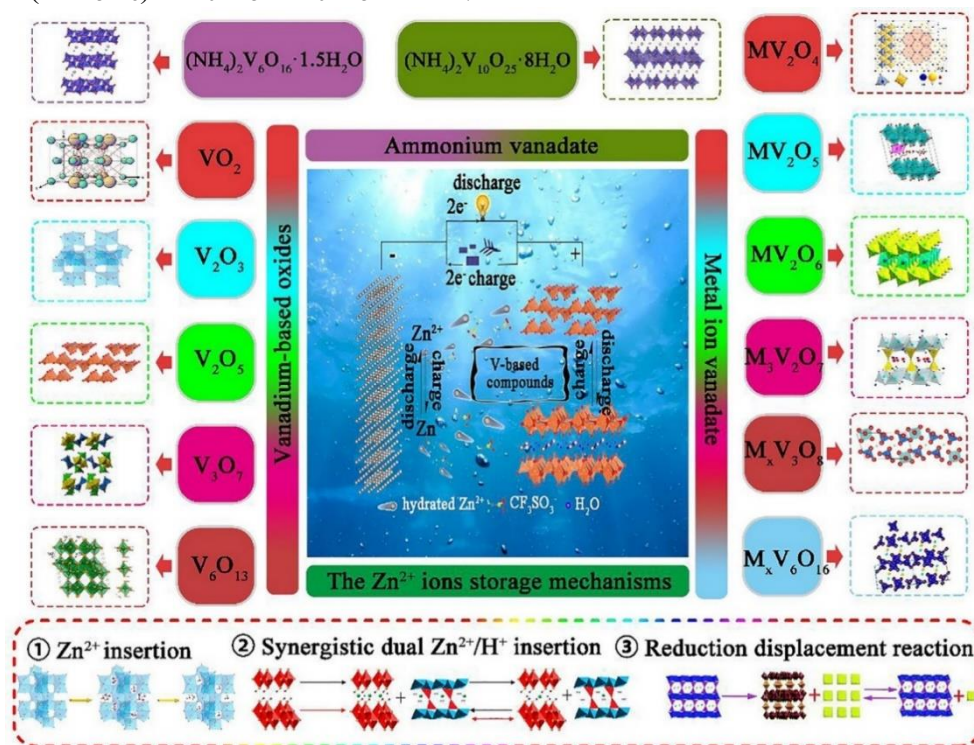


图 1-5 AZIBs 储能机理和基于钒氧化物的 AZIBs 正极材料的发展^[53]

Figure 1-5 Energy Storage Mechanism of AZIBs and Development of AZIBs Positive Electrode Materials

Based on Vanadium Oxide^[53]

二氧化钒 (VO_2) 具有较高的电极电位和丰富的隧道结构, 并且具有丰富的晶相, 包括但不限于 VO_2 (B)、 VO_2 (A)、 VO_2 (M)、 VO_2 (R)、 VO_2 (D) 和 VO_2 (P) ^[54]。 VO_2 (B) 是研究最多的隧道型氧化钒, 它具有三个一维扩散隧道 (沿 a 轴、b 轴和 c 轴分别为 0.34、0.82 和 0.5 nm^2 , 如图 1-6 所示)。与沿 a 轴的隧道相比, 沿 b 轴和 c 轴的隧道具有更好的结构稳定性和更快的离子转移速率^[46]。He 等人通过水热法制备了不同形貌的 VO_2 (B) 纳米带, 通过调整前驱体中葡萄糖的比例, 改变材料形貌的同时诱导优化隧道取向, 所得的分散形态 (001) 晶面为主的 VO_2 -D 纳米带在电极上能形成沿 c 轴方