

钒基电极材料在储能领域的研究进展

周 华¹, 宋永昌², 刘 进¹, 郝延蔚¹, 孙瑞敏¹, 周永恒¹, 张艳树¹

(1. 开封大学功能材料研究中心, 河南 开封 475004; 2. 开封技师学院, 河南 开封 475004)

摘 要: 由于具有多变的价态、开放的结构和较高的理论容量, 钒基化合物被认为是一种低成本和高性能的储能材料, 在钠离子电池、锂离子电池和超级电容器等领域显示出巨大的应用潜力。对钒氧化物、硫化钒和钒酸盐等钒基电极材料进行了归纳总结, 在合理设计电极材料的基础上通过改性或复合的方法进一步提升其能量密度、功率密度和循环寿命, 从理论和实际应用上大大推动了钒基材料在储能领域的研究发展。

关键词: 钒基电极材料; 储能器件; 电化学性能

中图分类号: TF841.3, TM911

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)02-0073-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.012

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Progress of vanadium-based electrode materials in energy storage

Zhou Hua¹, Song Yongchang², Liu Jin¹, Hao Yanwei¹, Sun Ruimin¹, Zhou Yongheng¹, Zhang Yanshu¹

(1. Research Center of Functional Materials, Kaifeng University, Kaifeng 475004, Henan, China; 2. Kaifeng Technician College, Kaifeng 475004, Henan, China)

Abstract: Electrode materials derived from vanadium possessing variable valence states, open structures and high theoretical capacities are considered as low-cost and high-performance energy storage materials with potential application in the fields of sodium-ion batteries, lithium-ions batteries and supercapacitors. The electrode materials such as vanadium oxides, sulfides and vanadates were summarized and have attracted much attention on the design, the modification or composite materials furtherly enhancing the energy density, power density and cycle life, which have greatly promoted the research of vanadium materials for energy storage in theoretical and practical application.

Key words: vanadium-based electrode materials, energy storage, electrochemical performance

0 引言

金属氧化物、氢氧化物、氮化物和硫化物等是典型的赝电容电极材料, 这类电极材料通过化合物表面的电子吸附或者发生可逆的氧化还原反应来实现电荷的存储和释放, 赝电容电极材料具有较高的理论电容量, 是炭材料的 5 ~ 10 倍, 在超级电容器、锂电池和钠离子电池等领域中得到了广泛的应

用^[1-3]。其中钌的氧化物(RuO_2 等)是应用最早的金属氧化物电极材料, 其理论电容量为 1 000 F/g 并且稳定性优异, 但其价格昂贵从而限制了钌基电极材料的大规模应用^[4]。因此其他类型的金属氧化物逐渐成为人们研究和探索的热点, 如锰的氧化物(MnO_2)、钒的氧化物(V_2O_5)和镍的氧化物(NiO)等^[5-8], 这些电极材料的设计与开发拓展了金属氧化

收稿日期: 2021-11-23

基金项目: 开封市科技攻关项目(2101003, 2101002, 2101012); 河南省科技攻关项目(212102210243, 212102310507)。

作者简介: 周华(1986—), 女, 河南中牟人, 理学博士, 讲师, 通讯作者, 主要研究方向: 储能材料的设计与开发, E-mail: zhouhuayatou@163.com。

物等赝电容电极材料在人工智能、储能、传感和航天等新型领域中的实际应用。

钒系金属价格低廉、储量丰富且易于加工生产, 具有较大的开发研究价值, 其价态多变和多面体配位的特点有利于获得层状/孔道开放的钒电极材料(如 V_2O_5 、 VO_2 、 VS_2 、 VN), 这些电极材料微观形貌各异, 但均具有开放式的结构, 有利于离子的嵌入和脱出, 从而表现出良好的电化学储能特点^[9-12]。研究结果表明钒金属氧化物还可以与其他材料进行复合获得碳-金属氧化物复合电极材料, 从而提高其电导率和循环稳定性。

为了进一步拓宽钒基材料在储能领域的应用, 为解决快速增长的能源问题和环境问题提供技术方向, 笔者总结梳理了该领域前期研究进展。

1 钒氧化合物电极材料

钒氧化物具有连续开放的层状结构, 有利于电解液离子的嵌入和脱出, 其理论容量较高, 然而钒的价态多变, 导致其氧化物的物理/化学性质也是多种的, 如八面体的 VO_2 、四面体的 V_2O_3 和五边形金字塔的 V_2O_5 等形式。钒氧化合物的形貌和其合成方法有关, 但无论是何种微观结构, 其氧化还原反应既可以发生在材料表面也同时发生在材料的内部, 尤其是纳米结构能够大大缩短离子的扩散时间与传输距离。Tao 等人在多元醇中通过引入镍对 V_2O_5 微结构形态进行合成控制, 结果表明 Ni 的掺杂促进了 V_2O_5 样品中低价态钒的形成, 有利于保持 V^{4+} 态的电稳定性, 作为锂离子电池正极材料, 其容量高达 294 mAh/g, 并具有优良的循环稳定性和倍率性能^[13]。Cao 等人以 VO_2 微球为原料在未使用模板的条件下, 通过调节溶剂热的反应时间可控制备出不同层次结构的 V_2O_5 , 其中以核壳结构 V_2O_5 为锂电池的正极材料表现出高可逆容量、循环稳定性和良好的倍率特性, 为新型锂离子电池正极材料提供基础^[14]。Deng 课题组采用溶剂热法合成了不同厚度层次化结构的 V_2O_5 纳米片, 结果显示随着纳米片厚度的减小, 锂的可逆存储容量和稳定性均有所增加, 在 500 次循环测试后平均容量仅衰减 0.04% (2.0 ~ 3.0 V)^[15]。Lee 等人在聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 条件下利用新型溶剂热反应合成了纳米结构可调的 V_2O_5 空心微球, 深入研究了微球尺寸和砌块形状对储锂性能的影响, 当电流密度为 44.5 mA/g 时, 2D 空心 V_2O_5 微球的电容量为 292 mAh/g, 在锂离子插

入/萃取过程中纳米尺度的 2D V_2O_5 提供了最大的比表面积、最小的团聚阻力和最短的扩散路径, 电化学性能得到了明显的提高^[16]。Bao 课题组通过 Sn 诱导 V_2O_5 由纳米粒子转化为含有一级介孔结构、二维 Sn 掺杂的 V_2O_5 (SDVO) 纳米片和三级三维 (3D) 类银耳纳米结构组成的纳米薄片 SDVO, 其大量介孔和大比表面积提供了丰富的活性位点, 有效地缩短了 K^+ 的传输路径, 提高 SDVO 的整体电子导电性, 组装的钾离子电池在电流密度 0.5 A/g 时经过 3 000 次循环后仍呈现较高的电容量 188 mAh/g^[17]。

Colm 课题组利用高度有序的涡状 V_2O_3 纳米管制备出高晶界含量的 V_2O_3 纳米棒锂离子电池阴极材料, 经过 50 次循环 (153 mAh/g) 后, 其放电容量与常用的正极材料 ($LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$) 在纯锂金属的半电池中循环时获得的初始容量相当^[18]。Wang 等人报道了一种高性能的 V_2O_3 用于 Zn^{2+} 存储, 通过优化 V_2O_3 的纳米结构和 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 电解液实现了近 2 个电子转移过程, 在 0.1 A/g 时具有 625 mAh/g 的高放电容量和高循环稳定性, 这不仅揭示了低价 V_2O_3 的相变过程, 而且为先进阴极材料的设计提供了新方法^[19]。Deng 等人用高温熔盐还原硼的方法合成高稳定的 V_2O_3 样品, 结果表明 V_2O_3 电极材料在 3 A/g 时循环 2 500 次后, 容量保留率为 82.1% (即达到 110 mAh/g), 电化学动力学研究表明 V_2O_3 具有较高的赝电容行为和快速的锌离子的快速扩散系数^[20]。Mai 课题组设计了一种基于 VO_2 阴极、Mg 阳极和双电解质的混合镁-锂离子电池, 其中 VO_2 阴极提供了稳定的电压平台 (1.75 V), 组成的硬币型电池中显示出高的能量密度 (427 Wh/kg), 同时获得了优异的速率性能和宽操作温度窗口 (0 ~ 55 °C), 这为获得安全、低成本的高性能复合镁锂离子电池正极材料提供了基础^[21]。Zhu 等人通过 V_2O_3 在 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 溶液中发生电化学相变, 成功设计了 $Zn_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ (ZVO) 纳米材料, 结果表明预插层后的 Zn^{2+}/H_2O 协同增大了层间距离, 提供了有利 Zn^{2+} 快速扩散的路径, 从而表现出高比电容、高能量密度和优异的循环稳定性, 并且具有生态友好、成本经济、安全性高等优点, 有助于开发具有长期循环稳定性及高容量的电极材料^[22]。

2 硫化钒电极材料

硫化钒是一种层状过渡金属硫化物 (如 VS_4 、

V_2S_3 、 V_5S_8),具有较高的导电性和离子交换速率,近年来在离子电池、超级电容器和催化剂等领域取得了广泛的应用^[23-30]。Yao 课题组采用溶剂热法制备了厚度为 50 nm 的高结晶层状 VS_2 纳米片电极材料,具有良好的电导率和发达的层状结构,因此组装的全固态锂电池呈现出优异的倍率性能和循环稳定性,在 100 mA/g 和 500 mA/g 循环 100 次后,稳定放电容量分别维持在 436.8 mAh/g 和 270.4 mAh/g^[31]。Huang 课题组以不同的醇为溶剂,利用溶剂热法成功制备出微观形貌可控的微花、章鱼、海草、海胆结构的 VS_4 负极材料,其中类海胆结构的 VS_4 因独特的结构和大比表面积表现出最佳的循环性能和速率性能,经研究其固体电解质界面 (SEI) 的形成和 Li^+ 离子扩散的动力学行为,结果发现类海胆结构 VS_4 的单晶刺促进了电子和离子的快速传输,这一理论也适用于其他钒基电极材料,该研究为优化电化学性能的形貌控制合成提供了指导方向^[32]。Ma 等人利用表面活性剂辅助法制备了高支化一维原子链的镁电池正极材料 VS_4 ,枝晶中的 S_2^{2-} 二聚体为 Mg^{2+} 的嵌入提供了活性位点,类海胆结构的 VS_4 电极材料表现出优异的 Mg^{2+} 存储性能和长期循环稳定性,在 100 mA/g 时初始放电容量为 251 mAh/g,在 500 mA/g 的大电流密度下经过 800 次循环后容量依然为 74 mAh/g^[33]。Ren 课题组通过控制反应时间,成功制备了由均匀纳米片组成的 3D VS_4 材料, VS_4 -20h 电极表现出较高的初始库仑效率和优异的倍率性能,在电流密度 1 A/g 循环 400 次后,可获得稳定的可逆容量 410 mAh/g,容量保留率为 91%,有望成为一种极具应用前景的工业钠离子电池阳极材料^[34]。

3 钒酸盐电极材料

钒酸盐化合物大多是双金属氧化物,其合成方法多种多样,同时也影响着其电化学性能。钒酸盐是较为理想的水系负极材料,它们具有离子电导率高、比容量高和循环寿命长的优点,在锂离子电池和超级电容器等领域具有宽广的应用前景。Li 课题组室温下制备出钠掺杂的一维氧化钒纳米带 $NaV_3O_8 \cdot 1.69H_2O$ (NVO),具有长宽比高、电子/离子沿带轴流动等优点,大大提高了电化学传导能力,该纳米带可作为优异的 MBs 电极材料,深入研究了 2 ~ 2.6 V 的切断电压对其电化学性能的影响,该工作作为探索不同的 MBs 电极材料开辟了新途径^[35]。

麦课题组研制了一种阴极材料 $Na_2V_6O_{16} \cdot 1.63H_2O$ 纳米线,并以 CF_3SO_3 水溶液为电解质组装了高耐久性锌离子电池,研究了 Zn^{2+} 在纳米材料的固有存储机制,使其成为低成本、高安全性的锌离子电池阴极材料^[36]。Zhao 课题组利用简单的再结晶/还原策略制备出阴离子匮乏的 $Na_2V_6O_{16}$ 纳米带,其纳米结构和氧空位的共存促进了 Zn^{2+} 反应动力,超薄的纳米带 $Na_2V_6O_{16}$ 即使在 10 000 mA/g 的大电流密度下循环 5 000 次,仍具有良好的长期可靠性和良好的锌存储能力,该工作不仅为钒钠阴极材料的设计提供了新见解,而且拓宽了可充电锌离子电池的储能机理的视野^[37]。Tang 课题组合成了 NaV_6O_{15} 纳米片,基于其三维隧道结构、纳米片层形貌和稳定的电极表面,可与 $LiMn_2O_4$ 构建出循环性能优良的 $NaV_6O_{15}/LiMn_2O_4$ 电池系统,在 300 mA/g 的条件下 400 次循环后容量保持率为 80%,表明了该纳米片在 ARLBs 中的潜在应用前景^[38]。

除 NaV_6O_{15} 之外, LiV_3O_8 、 $K_2V_6O_{16} \cdot 2.7H_2O$ 和 $NH_4V_3O_8$ 在锂离子、钠离子电池应用中具有良好应用前景的钒酸盐电极材料。Hou 课题组开发出一种微波合成 LiV_3O_8 材料的方法,结果表明样品的晶粒尺寸、晶体结构和微结构中的缺陷浓度与辐照功率和时间有关,同时对离子的电导率、首次放电容量和循环性能均有影响,在较高的辐照功率和温度下制备的样品具有非常稳定的循环性能^[39]。Vivekanantha 报道了以乙二醇/水为介质利用溶剂热法制备出亚微米尺寸的棒状 $Li_{1.5}V_3O_8$ 晶体,作为锂离子电池的阴极材料,在电流密度 0.1 C 时 50 次循环后仍具有 239 mAh/g 的可逆放电容量^[40]。Ishak 等人利用固态合成法制备了一种锂电池正极材料的层状纳米片 LiV_3O_8 ,初始充放电容量分别为 212 和 175 mAh/g,同时 LVO-500 在循环 20 次后仍保持了第一次放电容量的 65.1%,经表面改性后有效提高了电化学性能,促进这类正极材料在锂离子电池中的应用^[41]。Wang 课题组利用新型原位变换氢还原的方法合成了由 $Li_xV_2O_5$ 包覆的 LiV_3O_8 纳米片,其厚度与还原时间有关,该纳米片作为锂电池的正极材料时表现出较高的电化学性,在电流密度为 1 C 即 300 mA/g 条件下循环 420 次后,容量保持率约为 82%,这是因为在独特的核壳结构中超薄 $Li_xV_2O_5$ 层不仅可以保护内部 LiV_3O_8 解散,同时还能增加 Li^+ 扩散系数和抑制电荷转移电阻,这种新型原位转化方法可以推广到其他电极材料的表面

改性^[42]。Kim课题组将制备出的一维纳米棒 $K_2V_6O_{16} \cdot 2.7H_2O$ (KVO)用于水系锌离子电池正极材料,深入研究了 Zn^{2+} 电的化学插层及脱插层机理,结果表明 Zn^{2+} 在层状KVO结构中的电化学扩散主要以钒的还原和氧化态为主,能量密度高达172.1 Wh/kg, KVO阴极、可逆锌金属阳极和 $ZnSO_4$ 水溶液电解质是一种潜在的环保、低成本和高稳定性的新一代储能系统^[43]。Xu等人采用水热法合成了层状结构的钒酸钾 $K_2V_6O_{16}$ 纳米线,利用XPS和XRD技术验证了钙离子在阴极钒酸钾材料中的可逆插层,结果显示层状 $K_2V_6O_{16} \cdot 2.7H_2O$ 是一种潜在的钙离子电池电极材料^[44]。Wang等人设计合成了 $NH_4V_3O_8 \cdot 1.9 \cdot H_2O$ 纳米带电极材料,该正极材料可以实现超快的 Zn^{2+} 扩散和高度可逆过程,在不同的弯曲状态下,电池表现出了持久的循环性能和稳定的电化学性能,研究表明 $NH_4V_3O_8 \cdot 1.9 \cdot H_2O$ 纳米带在柔性储能设备中具有较高的潜力^[45]。Huang等人采用十二烷基磺酸钠(SDS)辅助水热法合成了片状结构的 $NH_4V_3O_8 \cdot 0.2H_2O$,其片状平均厚度约为150 nm,在恒流密度为15 mA/g的条件下最大放电容量为225.9 mAh/g,经过30次循环后仍然保持209.4 mAh/g的高放电容量,并且在放电过程中锂金属阳极产生了新的锂离子,形成了新的 $(NH_4)Li_xV_3O_8 \cdot 0.2H_2O$ 化合物^[46]。同样该课题组利用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)辅助水热法制备了一维纳米棒 $NH_4V_3O_8 \cdot 0.37H_2O$ 纳米棒,具有优异的锂离子插入/脱出性能,在电流密度15 mA/g时其放电容量约为332 mAh/g,被认为是极具前景的锂离子电池正极材料^[47]。

4 氮化钒电极材料

与金属氧化物和金属盐相比,氮化钒(VN)具有良好的环境稳定性和较高的电导率,被誉为新一代极具潜力的电极材料,随着氮化钒电极材料的研究与开发,其形貌结构逐渐从单一的纳米晶开始转向复合结构,如嵌入式、核壳结构^[48-50]。Kumta等人在无水氯仿中 VCl_4 以两步氨解反应为基础,经过低温路线合成了纳米晶VN,结果显示纳米尺寸的晶体增加了材料表面氧化的敏感性,氮的高比表面积提供了更多的氧化反应位点,这更有利于VN纳米晶成为新型超级电容器材料,并研究了在循环过程中发生的动态电化学和结构变化,为探索过渡金属氮化物的其他多价态化合物作为潜在超级电容器电极

材料提供了理论基础^[51]。Yang课题组介绍了一种以球形多孔VN为负极和 NiO_x 干凝胶为正极的非对称超级电容器,当功率密度为365 W/kg和2 400 W/kg时能量密度高达50和26 Wh/kg,同时具有良好的循环性能(1 000次循环后比电容衰减约15%),这种非对称超级电容器在电动汽车和其他大功率器件中具有广阔的应用前景^[52]。Zhao课题组在静电纺丝前驱体溶液中先合成复合纤维前驱体,然后在高温下煅烧形成 V_2O_5 中空纤维,随后在 NH_3 气氛下退火, V_2O_5 中空纤维作为VN中空纤维的模板,制成的VN中空纤维保持了一维结构,其侧壁由许多多孔纳米颗粒组成,当电流密度为1 A/g时,其比电容为115 F/g,同时VN中空纤维表现出典型的赝电容特性^[53]。

Jin课题组制备了多孔壳型氮化钒纳米气泡(VN-NBs)锂-硫电池电极材料,VN-NBs与多硫化物具有很强的化学亲和/吸附作用,可以通过毛细约束和化学结合有效抑制梭效应,促进多硫化物的快速转化,以含硫5.4 mg/cm的VN-NBs阴极为基础的Li-S电池表现出高的面积比容量(5.81 mAh/cm)、优异的倍率容量和长周期稳定性^[54]。Brousse课题组采用直流反应磁控溅射法制备了不同厚度的VN薄膜,获得了优先向(111)方向生长的晶体薄膜,研究了不同厚度薄膜的电化学性能,结果表明当薄膜厚度小于100 nm时,优化后的VN薄膜电化学性能得到了改善,将两个VN薄膜电极和液态KOH/聚合物凝胶组成微型电容器,在体积能量和功率密度方面表现出更高的性能^[55]。Yao等人利用三电极系统,在碳纳米管纤维上生长出排列良好的三维氮化钒(VN)纳米线阵列(NWAs),组装的同轴非对称超级电容器不仅充分利用了有效比表面积,降低了两电极之间的接触电阻,而且为轴向电子和离子的超快传输提供快速通道,其比电容为213.5 mF/cm²,能量密度为96.07 μ Wh/cm²。该器件具有极佳的柔韧性,弯曲5 000次后电容保持率达到96.8%,可采用传统的编织工艺编织成柔性电子服装,这种非对称同轴结构设计为未来便携式和可穿戴电子设备制造高性能柔性器件提供了新途径^[56]。

5 钒/碳复合电极材料

赝电容系统是通过在电极材料发生快速的氧化还原反应来存储电荷,其能量存储能力是碳基电极材料的几十倍甚至上千倍,然而其循环稳定性却不

如碳基电极材料,因此若将二者结合进行复合材料的设计,则可弥补这一缺陷,对于过渡金属基电极材料的拓展应用也具有极大的现实意义。Zhang 课题组采用静电纺丝和氨水高温煅烧相结合的方法制备了一维氮化钒纳米纤维,由纳米粒子组成的交联纳米纤维为电荷和电解质离子提供了传输路径,碳封装的氮化钒纳米颗粒可以防止晶粒生长和聚集,为电解液离子提供更多的活性位点。此外,退火温度对氮化钒的性能也有显著影响,并且与纤维结构和结晶度有关,有效提高了其循环稳定性(1 000 次循环后保持 50% 的初始电容)^[57]。Huang 课题组制备出一种 V_2O_5 纳米颗粒的纳米杂化物,将其嵌入到具有高电导率 and 高质量传输的多通道碳纳米纤维中, $V_2O_5@MCNF$ 内部通道的互连导电网络极大地加速了电解质与 V_2O_5 之间的电子传递和通路,显示出了优越的钠存储能力,这种独特的功能电极具有重要的意义,并为生产高能、大功率钠离子电容器开辟了一个有前景的方向^[58]。Xie 等人利用 V_2O_5 和超薄石墨烯组成了纳米复合电极,该复合电极的新型结构最大限度地集成了各组分的优点,具有高电导率和超薄厚度,增强了全固态薄膜超级电容器(AS-STFSs)中的电子转移,缩短了离子扩散路径,增加了电极与电解质的接触,面积比电容高达 $11\,718\,\mu\text{F}/\text{cm}^2$,并能长期循环 2000 次,优异的电化学性能结合了超柔韧性、低成本、高安全性和全固态性质,为未来便携式电子器件探索新的电极材料提供了支持^[59]。Wu 等人为进一步提高一维纳米线 V_2O_5 的电子导电性和离子扩散率,将其与三维氮掺杂石墨烯气凝胶(NGA)进行复合构建了具有层次化结构的纳米材料 $N-GA@V_2O_5\text{NWAs}$, V_2O_5 纳米线阵列(NWAs)垂直排列在石墨烯基片上,并与 3D NGA 矩阵完美结合,呈现出 $710\,\text{F/g}$ 的超高比电容(电流密度为 $0.5\,\text{A/g}$)和良好的循环性能(在 20 000 次循环后比电容保持 95%),该研究为构建纳米级复合材料开辟了新途径^[60]。Liu 课题组以单层 V_2O_5 纳米带和石墨烯为原料,采用自下而上的方法构建异质

结构的复合电极材料,获得的超薄 V_2O_5 纳米带/石墨烯异质结构具有良好的可逆容量和稳定的循环性能,作为锂存储正极材料,在电流密度为 $10\,\text{C}$ 时电极表现出 $225\,\text{mAh/g}$ 的超高初始放电容量(相应库仑效率为 99.6%),经过 600 次充放电循环后容量保持率为 92.8%^[61]。Mai 课题组采用现代微加工光刻和热解碳微球的方法制备了碳/二硫化钒纳米片(C/VS_2)复合微电极,并组装出具有高能量密度、宽工作电压窗口的全固态电容器,结果表明其面积比电容高达 $86.4\,\text{F}/\text{cm}^2$,同时在 $0.5\,\text{V/s}$ 扫描速率下循环 10 000 次后,电容仍保持初始电容的 97.7%,这种方法为微型化电子器件的高性能储能器件的制造提供了一种非常有前景的策略^[62]。Zhu 等人采用溶剂热法制备了固定在氧化石墨烯纳米片复合材料上的纳米棒 VSG 电极材料,深入研究了其异质界面与 Li^+ 存储性能的关系,结果表明 VS_4 与 rGO 的协同效应和异质界面面积密切相关,VSG 复合材料具有较高的比容量和循环稳定性,以及较高的库伦效率,这一结果将有利于其他过渡金属硫化物的合理设计和石墨烯的组装作为锂-硫电池的高性能电极材料^[63]。

6 结语

得益于钒化合价的多变性,所以钒电极材料的形貌结构和电化学特性也有所不同,然而致力于开发形貌的多样性或从本质上提升钒电极材料的比电容依然是获得优异储能器件的关键,如通过掺杂、复合或改性等方法来提升能量密度和功率密度,同时引入原位表征等技术手段,更加精确地探究离子与电极材料的相互作用,进一步加强钒基储能材料在超级电容器、钠离子电池和锂离子电池等储能器件的应用,使其成为极具潜力的正极或负极材料。同时,我国钒的储量丰富、价格相对低廉,钒基储能材料的开发与研究也将进一步促进我国钒资源的开发利用。

参考文献

- [1] Chen Kunfeng, Yang Yangyang, Chen Xu, *et al.* Study of transition metal-based material for electrochemical energy storage[J]. Journal of Henan University (Natural Science), 2014, 44(4): 398-415.
(陈昆峰, 杨阳阳, 陈旭, 等. 过渡金属材料的电化学储能性能研究[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2014, 44(4): 398-415.)

- [2] Wang Feng, Fang Yi, Huang Gang, *et al.* Research progress in transition metal oxide anode materials[J]. Battery Bimonthly, 2017, 47(5): 312–314.
(王丰, 方宜, 黄刚, 等. 过渡金属氧化物负极材料的研究进展[J]. 电池, 2017, 47(5): 312–314.)
- [3] Zhang Zhian, Yang Bangchao, Deng Meigen, *et al.* Progress of research on electrode materials for metal-oxide ultracapacitors[J]. *Material Review*, 2004, 18(7): 30–33.
(张治安, 杨邦朝, 邓梅根, 等. 金属氧化物超大容量电容器电极材料的研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(7): 30–33.)
- [4] Li Dequan, Lu Qingjie, Zhang Jin, *et al.* Research progress of metal oxide electrode materials in supercapacitors[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2021, 27(1): 16–25.
(李德全, 卢清杰, 张瑾, 等. 超级电容器中金属氧化物电极材料的研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2021, 27(1): 16–25.)
- [5] Qian Tao, Xu Na, Zhou Jinqiu, *et al.* Interconnected three-dimensional V_2O_5 /polypyrrole network nanostructures for high performance solid-state supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(2): 488–493.
- [6] Zhu Haopeng, Wang Hongwei, Zhao Li. Preparation of manganese dioxide/biocarbon electrode materials and its capacitive performance[J]. *Journal of Jilin Jianzhu University*, 2021, 38(1): 44–48.
(朱浩鹏, 王宏伟, 赵丽. 二氧化锰/生物碳电极材料的制备及电容性能研究[J]. 吉林建筑大学学报, 2021, 38(1): 44–48.)
- [7] Xu Zhou, Hou Cheng, Wang Shiqin, *et al.* Quasi-solid-state asymmetric supercapacitor constructed with NiO/CNT composites and its electrochemical performance[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(10): 4088–4091.
(徐舟, 侯程, 王诗琴, 等. 氧化镍/碳纳米管构筑准固态不对称超级电容器及电化学性能[J]. 化工进展, 2020, 39(10): 4088–4091.)
- [8] Wang Changcheng, Hu Hongli, Li Long, *et al.* Research progress of transition metal oxide in super capacitor[J]. Power Capacitor & Reactive Compensation, 2020, 41(5): 81–87.
(王长城, 胡红利, 李龙, 等. 过渡金属氧化物在超级电容器中的研究进展[J]. 电力电容器与无功补偿, 2020, 41(5): 81–87.)
- [9] Wang Zhonghang, Zheng Shili, Du Hao, *et al.* Latest development of new vanadium materials[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2012, 33(3): 98–106.
(王中行, 郑诗礼, 杜浩, 等. 新型钒材料研究进展[J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(3): 98–106.)
- [10] Wei Qiulong, Jiang Zhouyang, Tan Shuangshuang, *et al.* Vanadium oxide nanomaterials for sodium-ion battery[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(5): 694–706.
(魏湫龙, 蒋周阳, 谭双双, 等. 钒氧化物纳米材料在钠离子电池中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(5): 694–706.)
- [11] Sun Wei, Gao Guohua, Zhang Kun, *et al.* Self-assembled 3D N-CNFs/ V_2O_5 aerogels with core/shell nanostructures through vacancies control and seeds growth as an outstanding supercapacitor electrode material[J]. *Carbon*, 2018, 132: 667–677.
- [12] Qian Aniu, Pang Yiwei, Wang Guangyu, *et al.* Pseudocapacitive charge storage in MXene- V_2O_5 for asymmetric flexible energy storage devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 12(49): 54791–54797.
- [13] Zheng Yanzhen, Ding Haiyang, Evan Uchake, *et al.* Nickel-mediated polyol synthesis of hierarchical V_2O_5 hollow microspheres with enhanced lithium storage properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(5): 1979–1985.
- [14] Ma Yining, Huang Aibin, Zhou Huaijuan, *et al.* Template-free formation of various V_2O_5 hierarchical structures as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(14): 6522–6531.
- [15] Li Guizhu, Qiu Yongcai, Yuan Hou, *et al.* Synthesis of V_2O_5 hierarchical structures for long cycle-life lithium-ion storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(3): 1103–1109.
- [16] Kim Kyungho, Lee Manjong. Template-assisted solvothermal assembly of size-controlled hierarchical V_2O_5 hollow microspheres with tunable nanoscale building blocks and their enhanced lithium storage properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 258: 942–950.
- [17] Xing Lidong, Yu Qiyao, Bao Yanping, *et al.* Strong (001)facet-induced growth of multi-hierarchical tremella-like Sn-doped V_2O_5 for high-performance potassium-ion batterie[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 7(45): 25993–26001.
- [18] David McNulty, Buckley D Noel, Colm O'Dwyer. V_2O_5 polycrystalline nanorod cathode materials for Li-ion batteries with long cycle life and high capacity retention[J]. Chem. Electro. Chem., 2017, 4(8): 2037–2044.
- [19] Luo Hao, Wang Bo, Wang Fei, *et al.* Anodic oxidation strategy toward structure-optimized V_2O_5 cathode via electrolyte regulation for Zn-ion storage[J]. ACS Nano, 2020, 14(6): 7328–7337.
- [20] Deng Lie, Chen Hongzhe, Wu Jian, *et al.* V_2O_5 as cathode of zinc ion battery with high stability and long cycling life[J].

- [Ionics](#), 2021, 27: 3393–3402.
- [21] Pei Cunyuan, Xiong Fangyu, Sheng Jinzhi, *et al.* VO₂ Nanoflakes as the cathode material of hybrid magnesium -lithium-ion batteries with high energy density[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(20): 17060–17066.
- [22] Hu Kang, Jin Danqing, Zhang Yao, *et al.* Metallic vanadium trioxide intercalated with phase transformation for advanced aqueous zinc-ion batteries[J]. [Journal of Energy Chemistry](#), 2021, 61: 594–601.
- [23] Cao Ziyi, Chu Hang, Zhang Hong, *et al.* An in situ electrochemical oxidation strategy for formation of nanogrid-shaped V₃O₇·H₂O with enhanced zinc storage properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(44): 25262–25267.
- [24] Xu Jun, Yu Bansui, Zhao Han, *et al.* Oxygen-doped VS₄ microspheres with abundant sulfur vacancies as a superior electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(39): 15055–15064.
- [25] Gregory Lui, Jiang Gaopeng, Duan Aoshu, *et al.* Synthesis and characterization of template-free VS₄ nanostructured materials with potential application in photocatalysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 54(10): 2682–2689.
- [26] Zhou Yanli, Liu Pengfei, Jiang Fuyi, *et al.* Vanadium sulfide sub-microspheres: a new near-infrared-driven photocatalyst[J]. [Journal of Colloid and Interface Science](#), 2017, 498: 442–448.
- [27] Li Wenbin, Huang Jianfeng, Cao Liyun, *et al.* Controlled construction of 3D self-assembled VS₄ nanoarchitectures as high-performance anodes for sodium-ion batteries[J]. [Electrochimica Acta](#), 2018, 274: 334–342.
- [28] Qin Haigang, Yang Zhanhong, Chen Linlin, *et al.* A high-rate aqueous rechargeable zinc ion battery based on the VS₄@rGO nanocomposite[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2018, 6(46): 23757–23765.
- [29] Bidhan Pandit, Lakshmana Kumar Bommineedi, Babasaheb R Sankapal. Electrochemical engineering approach of high performance solid-state flexible supercapacitor device based on chemically synthesized VS₂ nanoregime structure[J]. [Journal of Energy Chemistry](#), 2019, 31: 79–88.
- [30] Li Zhenjiang, Ding Shiqi, Yin Jifang, *et al.* Morphology-dependent electrochemical performance of VS₄ for rechargeable magnesium battery and its magnesiation/demagnesiation mechanism[J]. [Journal of Power Sources](#), 2020, 451: 227815.
- [31] Cai Liangting, Zhang Qiang, Jean Pierre Mwizerwa, *et al.* High crystalline layered VS₂ nanosheets for all-solid-state lithium batteries with enhanced electrochemical performances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(12): 10053–10063.
- [32] Yang Guang, Zhang Bowei, Feng Jianyong, *et al.* High-crystallinity urchin-like VS₄ anode for high-performance lithium-ion storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(17): 14727–14734.
- [33] Wang Yanrong, Liu Ziteng, Wang Caixing, *et al.* Highly branched VS₄ nanodendrites with 1D atomic-chain structure as a promising cathode material for long-cycling magnesium batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(12): 1802563.
- [34] Yang Fei, Zhong Wen, Wang He, *et al.* Three-dimensional VS₄ consisting of uniform nanosheets as excellent anode material for sodium ion batteries[J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2020, 834: 155204.
- [35] Muhammad Rashad, Zhang Hongzhang, Muhammad Asif, *et al.* Low cost room temperature synthesis of NaV₃O₈ · 1.69 H₂O nanobelts for Mg batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(5): 4757–4766.
- [36] Hu Ping, Zhu Ting, Wang Xuanpeng, *et al.* Highly durable Na₂V₆O₁₆ · 1.63 H₂O nanowire cathode for aqueous zinc-ion battery[J]. [Nano Letters](#), 2018, 18(3): 1758–1763.
- [37] Liu Xiaojing, Hu Xinyue, Hou Shuang, *et al.* Anion deficiency motivated Na₂V₆O₁₆ nanobelts for superior sustainable zinc ion storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(21): 21209–21218.
- [38] Sun Dan, Jin Guanhua, Wang Haiyan, *et al.* Aqueous rechargeable lithium batteries using NaV₆O₁₅ nanoflakes as high performance anodes[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2014, 2(32): 12999–13005.
- [39] Yang Gang, Wang Guan, Hou Wenhua. Microwave solid-state synthesis of LiV₃O₈ as cathode material for lithium batteries[J]. [The Journal of Physical Chemistry B](#), 2005, 109(22): 11186–11196.
- [40] Partheeban Thamodaran, Thangaian Kesavan, Murugan Vivekanantha, *et al.* Operando structural and electrochemical investigation of Li_{1.5}V₃O₈ nanorods in Li-ion batteries[J]. [ACS Applied Energy Materials](#), 2019, 2(1): 852–859.
- [41] Mohamad Izha Ishak, Mohd Sobri Idris, Rozana A, *et al.* Facile synthesis of layered LiV₃O₈ nanosheets and their electrochemical performance as cathode materials for Li-ion batteries[J]. [Journal of Materials Engineering and Performance](#), 2020, 29: 2542–2550.
- [42] Sun Dan, Jin Guanhua, Wang Haiyan, *et al.* Li_xV₂O₅/LiV₃O₈ nanoflakes with significantly improved electrochemical performance for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(32): 8009–8016.
- [43] Balaji Sambandam, Vaiyapuri Soundharrajan, Sungjin Kim, *et al.* K₂V₆O₁₆ · 2.7H₂O nanorod cathode: an advanced

- intercalation system for high energy aqueous rechargeable Zn-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(32): 15530–15539.
- [44] Dong Liwei, Xu Rengen, Wang Panpan, *et al.* Layered potassium vanadate $K_2V_6O_{16}$ nanowires: a stable and high capacity cathode material for calcium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 479: 228793.
- [45] Lai Jianwei, Tang Hui, Zhu Xiuping, *et al.* A hydrated $NH_4V_3O_8$ nanobelt electrode for superior aqueous and quasi-solid-state zinc ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(40): 23140–23148.
- [46] Wang Haiyan, Huang Kelong, Liu Suqin, *et al.* Electrochemical property of $NH_4V_3O_8 \cdot 0.2H_2O$ flakes prepared by surfactant assisted hydrothermal method[J]. *Journal of Power Source*, 2011, 196: 788–792.
- [47] Wang Haiyan, Ren Yu, Wang Wenjie, *et al.* $NH_4V_3O_8$ nanorod as a high performance cathode material for rechargeable Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Source*, 2012, 199: 315–321.
- [48] Zhao Jingxin, Liu Bao, Xu Shan, *et al.* Fabrication and electrochemical properties of porous VN hollow nanofibers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 651: 785–792.
- [49] Alexey M Glushenkov, Denisa Hulicakova-Jurcakova, David Llewellyn, *et al.* Structure and capacitive properties of porous nanocrystalline VN prepared by temperature-programmed ammonia reduction of V_2O_5 [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 914–921.
- [50] Xiao Xu, Peng Xiang, Jin Huanyu, *et al.* Freestanding mesoporous VN/CNT hybrid electrodes for flexible all-solid-state supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(36): 5091–5097.
- [51] By Daiwon Choi, George E Blomgren, Prashant N Kumta. Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(9): 1178–1182.
- [52] Gao Zhaohui, Zhang Hao, Cao Gaoping, *et al.* Spherical porous VN and NiOx as electrode materials for asymmetric supercapacitor[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 87: 375–380.
- [53] Zhao Jingxin, Liu Bao, Xu Shan, *et al.* Fabrication and electrochemical properties of porous VN hollow nanofibers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015: 785–792.
- [54] Ma Lianbo, Yuan Hao, Zhang Wenjun, *et al.* Porous-shell vanadium nitride nanobubbles with ultrahigh areal sulfur loading for high-capacity and long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(12): 7839–7846.
- [55] Portoa R Lucio, Bouhtiy S, Pierson J F, *et al.* VN thin films as electrode materials for electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 141: 203–211.
- [56] Zhang Qichong, Wang Xiaona, Pan Zhenghui, *et al.* Wrapping aligned carbon nanotube composite sheets around vanadium nitride nanowire arrays for asymmetric coaxial fiber-shaped supercapacitors with ultrahigh energy density[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(4): 2719–2726.
- [57] Xu Yunling, Wang Jie, Shen Laifa, *et al.* One-dimensional vanadium nitride nanofibers fabricated by electrospinning for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 173: 680–686.
- [58] Yuan Jun, Hu Xiang, Li Junwei, *et al.* V_2O_5 nanoparticles confined in high-conductivity and high throughput carbon nanofiber nanohybrids for advanced sodium ion capacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(8): 10001–10012.
- [59] Bao Jian, Zhang Xiaodong, Bai Liangfei, *et al.* All-solid-state flexible thin-film supercapacitors with high electrochemical performance based on a two-dimensional $V_2O_5 \cdot H_2O$ /graphene composite[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(28): 10876–10881.
- [60] Sun Wei, Gao Guohua, Du Yuchuan, *et al.* A facile strategy for fabricating hierarchical nanocomposites of V_2O_5 nanowire arrays on a three-dimensional N-doped graphene aerogel with a synergistic effect for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(21): 9938–9947.
- [61] Zeng Jing, Huang Jingdong, Liu Jun, *et al.* Self-assembly of single layer V_2O_5 nanoribbon/graphene heterostructures as ultrahigh-performance cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Carbom*, 2019, 154: 24–32.
- [62] Waqas Ali Haider, Muhammad Tahir, He Liang, *et al.* Integration of VS_2 nanosheets into carbon for high energy density micro-supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 823: 151769.
- [63] Zhu Liya, Yang Chengsheng, Chen Yanan, *et al.* Lithium storage performance and mechanism of VS_4/rGO as an electrode material associated with lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785: 855–861.