

水热反应时间对水系锌离子电池正极材料 (NH₄)₂V₄O₉ 电化学性能的影响

卢超¹, 杨智¹, 汪玉洁², 丁艺³, 李涛¹, 王恒¹, 唐博闻¹

(1. 成都大学机械工程学院, 四川 成都 610106; 2. 保山学院资源环境学院, 云南 保山 678000; 3. 西南科技大学国防科技学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:以 NH₄VO₃ 和 C₂H₂O₄·2H₂O 为原料, 采用简易的一步水热法制备出水系锌离子电池正极材料 (NH₄)₂V₄O₉。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、恒流充放电(GCD)、恒流间歇滴定技术(GITT)、循环伏安法(CV)以及电化学阻抗谱(EIS)等表征测试手段, 研究不同水热反应时间(16、20 和 24 h)对 (NH₄)₂V₄O₉ 结构、形貌及电化学性能的影响。研究结果表明: 水热反应 20 h 合成的 (NH₄)₂V₄O₉ 拥有最高的结晶度, 并表现出优异的电极反应动力学特性以及最佳的倍率性能和循环稳定性, 其在 0.1、0.2、0.5、1、2 A/g 和 5 A/g 的电流密度下分别提供了 554.6、472.2、386.6、322.6、266.2 mAh/g 和 199.5 mAh/g 的高放电比容量, 并且在 5 A/g 的大电流密度下长循环 10 000 圈后仍可保持 159.7 mAh/g 的放电比容量, 容量保持率高达 80.1%。

关键词:水系锌离子电池; 钒基正极材料; (NH₄)₂V₄O₉; 水热反应时间; 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)04-0062-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.04.010

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
聊科研

Effect of hydrothermal reaction time on electrochemical properties of (NH₄)₂V₄O₉ as cathode material for aqueous zinc ion batteries

Lu Chao¹, Yang Zhi¹, Wang Yujie², Ding Yi³, Li Tao¹, Wang Heng¹, Tang Bowen¹

(1. School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, Sichuan, China; 2. College of Resource and Environment, Baoshan University, Baoshan 678000, Yunnan, China; 3. School of National Defence Science & Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: (NH₄)₂V₄O₉ as cathode material for aqueous zinc ion batteries was prepared by a facile one-step hydrothermal method using NH₄VO₃ and C₂H₂O₄·2H₂O as raw materials. X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), galvanostatic charge-discharge (GCD), galvanostatic intermittent titration technique (GITT), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to investigate the effects of hydrothermal reaction time (16, 20 h and 24 h) on the structure, morphology and electrochemical properties of (NH₄)₂V₄O₉. The results show that (NH₄)₂V₄O₉ synthesized by hydrothermal reaction for 20 h has the highest crystallinity, electrode reaction kinetics, and rate capability as well as cyclic stability, delivering high discharge specific capacities of 554.6, 472.2, 386.6, 322.6, 266.2 and 199.5 mAh/g at current densities of 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 and 5 A/g, respect-

收稿日期: 2022-06-09

基金项目: 云南省高校怒江河谷生物质资源高值转化与利用实验室开放基金(Z386); 核废物与环境安全国防重点学科实验室开放基金(21kfhk02); 四川省粉末冶金工程技术研究中心开放基金(SC-FMYJ2021-11)。

作者简介: 卢超(1985—), 男, 湖北咸宁人, 博士(后), 讲师, 主要从事新型储能电池材料、先进复合陶瓷材料的研究, E-mail: luchao@cdu.edu.cn。

ively. It can also maintain a discharge capacity of 159.7 mAh/g after 10 000 long-term cycles at a high current density of 5 A/g, showing a capacity retention of up to 80.1%.

Key words: aqueous zinc ion battery, vanadium-based cathode material, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$, hydrothermal reaction time, electrochemical performance

0 引言

目前,具有高能量密度的锂离子电池作为一种高效储能装置已广泛应用于手机、笔记本电脑和电动汽车市场^[1-2],但其存在锂资源有限、有机电解液毒性大、安全性低等问题,极大地阻碍了其规模化发展^[3-4]。近几年,基于水基电解液的水系锌离子电池(AZIBs)因具有安全性高、组装简便、成本低廉、锌资源丰富等优点吸引了人们的广泛关注^[5-6],被认为是锂离子电池的优良替代品。当前,用做AZIBs正极的材料主要有锰基化合物^[7]、钒基化合物^[8]和普鲁士蓝类似物^[9],其中,钒基化合物因其具有原材料丰富廉价、多步氧化还原反应特性以及可调节的层状结构而引起了人们的极大兴趣^[10-11],是一类应用前景优良的正极材料。钒基化合物中,相对钠、钾等其它元素的金属钒酸盐而言, NH_4^+ 插层钒氧化物形成的铵钒酸盐表现出相对较小的分子量和密度,可提供更高的质量比容量和体积比容量^[12];此外,由于 Zn^{2+} 半径(0.076 nm)小于 NH_4^+ 半径(0.143 nm), NH_4^+ 作为VO层间的“支柱”可增大层间距,有利于 Zn^{2+} 的可逆脱嵌,可以减缓 Zn^{2+} 在脱嵌过程中引起的结构坍塌,能有效提升晶体结构稳定性并获得优良的循环性能。当前,已见报道的铵钒酸盐主要有 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ ^[13]、 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ ^[14]、 $(\text{NH}_4)_{0.38}\text{V}_2\text{O}_5$ ^[15]等。最近,Zhang等人^[16]首次报道了采用简易的水热法制备出了 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 纳米片,该材料在0.1、1 A/g电流密度下的放电容量分别为376、259 mAh/g,且在大电流密度5 A/g下循环2000圈仍保有125 mAh/g的容量,能量密度高达301 Wh/kg;Cui等人^[17]也采用水热工艺合成高容量(0.1 A/g电流密度下的放电容量高达508 mAh/g)、高能量密度(373.2 Wh/kg)的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 纳米片,且表现出优异的循环稳定性,在10 A/g超大电流密度下循环1000圈后的放电容量为259 mAh/g,容量保持率高达98.2%。由此可见, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 作为AZIBs正极材料有着巨大的发展潜力与应用前景。

由于 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的电化学性能与其制备方法

及工艺密切相关,而水热法又是合成 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的主要途径,故对水热工艺(如水热时间、水热温度、溶液pH值等)进行深入研究具有重要意义。然而,迄今为止鲜有涉及 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 水热合成工艺的系统性研究,尤其是针对水热时间问题的相关探索。通过水热时间的调控,可改变材料的物相组成和微观形貌等理化性质,进而实现材料电化学性能的合理优化。总结文献^[16-17]可知, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的水热合成温度/时间为180℃/48 h,为了提高 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的生产效率,降低生产成本,本工作将水热温度增加至200℃以达到缩短水热时间的目的。鉴于此,笔者采用简易的一步水热法合成 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$,探索了水热反应时间(16、20 h和24 h)对材料的结晶度、形貌及电化学性能的影响规律。结果发现,水热反应时间的不同未显著改变材料的形貌,但对材料的结晶度与电化学性能有着重要影响。水热反应20 h时,合成产物的结晶性最好,并显示出最高的放电比容量和最佳的长循环稳定性。本研究可为 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料的稳定可控制备提供可靠依据。

1 试验材料及方法

1.1 试验原料

本试验所用原料主要有:偏钒酸铵(NH_4VO_3)、草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、导电碳黑、聚偏氟乙烯(PVDF)、锌箔、三氟甲烷磺酸锌($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和玻璃纤维滤膜(GF/D)等。试验原料相关信息如表1所示。

1.2 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料的制备

首先将1 g NH_4VO_3 加入到50 mL去离子水中,搅拌10 min后得到浅黄色溶液a,再将0.45 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入溶液a中,持续搅拌20 min后获得橙红色混合溶液。随后,将上述混合溶液转移至100 mL聚四氟乙烯内衬的密闭反应釜中,再将反应釜置于烘箱中进行200℃恒温热处理,将水热保温时间分别设定为16、20、24 h。用去离子水和无水乙醇对水热产物进行多次交叉离心洗涤,然后在真空干燥箱中60℃干燥24 h获得最终产物。

表 1 试验原料规格与厂家
Table 1 Specifications and manufacturers of raw materials

名称	规格	厂家
偏钒酸铵(NH_4VO_3)	分析纯	成都市科隆化学品有限公司
草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	分析纯	成都市科隆化学品有限公司
导电碳黑	电池级	东莞市科路得实验器材科技有限公司
聚偏氟乙烯(PVDF)	电池级	东莞市科路得实验器材科技有限公司
N-甲基吡咯烷酮(NMP)	电池级	成都市科隆化学品有限公司
锌箔(Zn)	电池级	东莞市科路得实验器材科技有限公司
钛箔(Ti)	电池级	东莞市科路得实验器材科技有限公司
三氟甲烷磺酸锌($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$)	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
玻璃纤维滤膜	GF/D	英国Whatman公司

1.3 电极片的制备及电池组装

将活性物质 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 、导电碳黑和粘结剂 PVDF 按照 7 : 2 : 1 的质量比均匀混合后,加入适量的 NMP 溶剂后研磨成均匀的浆料。随后,将上述浆料均匀涂覆于钛箔上,再置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 24 h。用裁片机将干燥后的钛箔片冲裁成直径为 14 mm 正极圆片,再以锌箔为负极、3 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 为电解液、GF/D 级玻璃纤维为隔膜,在空气环境中组装成 CR2016 型扣式电池。

1.4 材料表征与电池测试

采用 DX-2700B 型 X 射线衍射仪(XRD, 辽宁丹东浩元仪器有限公司)对样品进行物相分析,步进速度 0.06 °/s,扫描范围 5° ~ 80°;使用 Apreo 2 型扫描电子显微镜(SEM, 赛默飞世尔科技公司)观察样品的形貌;使用 CT-4008Tn 型多通道电池测试仪(深圳市新威尔电子有限公司)对电池进行恒流充放电(GCD)和恒流间歇滴定(GITT)测试,电压测试范围为 0.2 ~ 1.6 V;利用 DH7000 型电化学工作站(江苏东华分析仪器有限公司)获得电池的循环伏安(CV)曲线和电化学交流阻抗谱(EIS),电压测试范围为 0.2 ~ 1.6 V,频率测试范围为 100 kHz ~ 5 mHz。

2 结果与讨论

2.1 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料的结构及形貌分析

图 1(a) 为不同水热反应时间(16、20、24 h)条件下合成产物的 XRD 图谱。从图 1 可看出,所有样品均为纯晶相的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ (JCPDS#23-0791),但各样品的衍射峰强度有所不同,其中水热反应 20 h 的衍射峰最高(图 1(b)),说明 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的结晶度受水热合成过程中水热反应时间的控制。结晶度越高时,晶体完整性越好,可为离子的脱嵌提供更稳定的结构,有助于提升材料的高倍率容量和循环稳定性^[18]。图 1(c) 是 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的层状结构示意图,其中 NH_4^+ 作为 VO 层之间的“支柱”,不但扩大

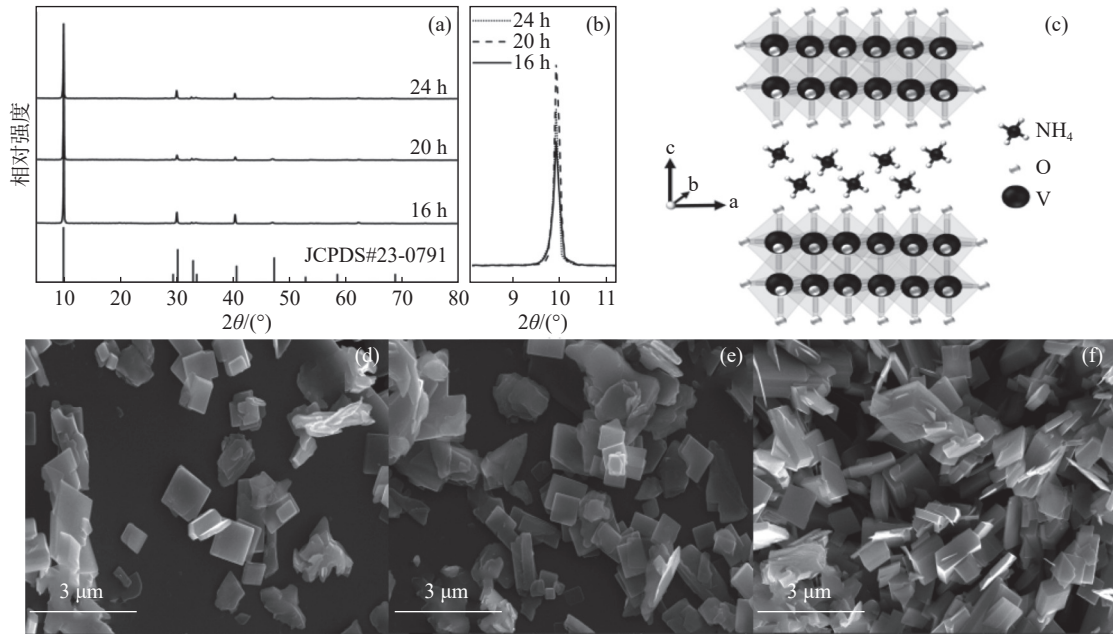
了 VO 层间距,还与 VO 层之间形成牢固的氢键($\text{N-H} \cdots \text{O}$),在促进锌离子快速脱嵌的同时还起到稳定层状结构的作用。图 1(d) ~ (f) 分别是水热反应 16、20、24 h 后产物的 SEM 形貌,可以看到所有样品均呈现出近似方形的纳米片形貌。 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 纳米片与电解液之间存在的较大接触面积可为锌离子的存储提供更多的活性位点,有助于提高材料的容量;纳米片状结构还可缩短锌离子/电子的迁移距离,加快锌离子的脱嵌反应动力学^[19],且能缓解充放电过程中的材料内部应力,增强材料的结构稳定性。

2.2 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料的倍率性能和循环性能分析

图 2(a) 显示了不同水热反应时间下所合成 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料的倍率性能。可以看出,水热反应 20 h 合成的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 样品在 0.1、0.2、0.5、1、2、5 A/g 的电流密度下分别可提供 554.6、472.2、386.6、322.6、266.2、199.5 mAh/g 的放电比容量,高于水热反应 16 h(425.2、338.8、252.5、208.4、170.3、126.8 mAh/g)和 24 h(340.5、278.3、217.1、178.0、145.4、109.2 mAh/g)样品的容量,显示出优良的倍率性能。令人印象深刻的是,当电流密度从 5 A/g 依次逐渐返回至小电流密度 0.1 A/g 时,材料的比容量仍可恢复至 423.3 mAh/g,恢复率达 76.3%。图 2(b) 是水热反应 20 h 时所合成 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的恒流充放电曲线,可以看出该样品在不同电流密度下的充放电曲线均保持相似的形状和多个稳定的充放电平台,说明 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料中的锌离子脱嵌具有优良的电化学可逆性并且是一个多步的电化学反应过程。由图 2(c) 可知,水热反应 20 h 所得 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料在 0.5 A/g 电流密度下的放电容量最高,经过 100 次循环后仍可保持 372.1 mAh/g 的放电容量,容量保持率高达 98.4%,高于 16 h(90.4%)和 24 h(85.1%)的样品。从图 2(d) 可以看出,在大电流密度 5 A/g 下经过 2 000 次循环后,水热反应 20 h 的样品依然保持有 199.6 mAh/g 的放电容量,远高于其它样

品的容量值; 该样品在 5 A/g 电流密度下经过 10 000 次长循环后的放电比容量维持在 159.7 mAh/g (容量

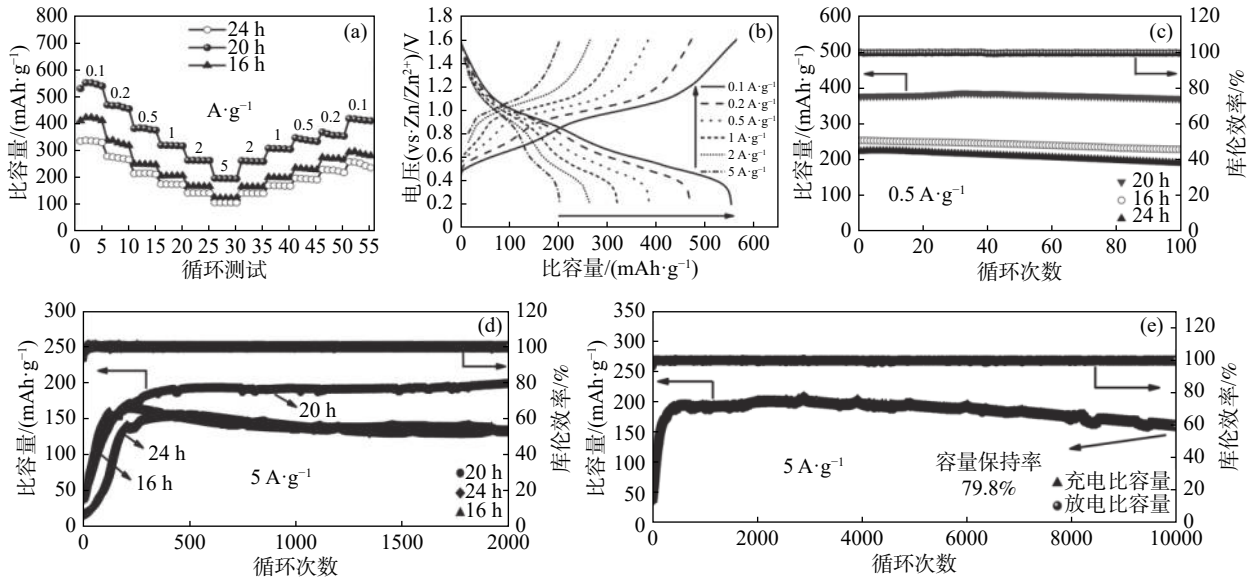
保持率高达 80.1%), 在每个充放电循环的库伦效率高达 100% , 具有优异的电化学可逆性(图 2(e))。



(a) 不同水热反应时间下样品的 XRD 谱; (b) $2\theta=10^\circ$ 附近衍射峰的强度对比; (c) $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的结构示意; 水热反应时间为 (d) 16 h, (e) 20 h 和 (f) 24 h 时样品的 SEM 形貌

图 1 水热反应时间对样品的物相结构及形貌的影响

Fig. 1 Effect of hydrothermal reaction time on structures and morphologies of samples



(a) 不同样品的倍率性能; (b) 水热反应 20 h 样品的恒流充放电曲线; (c) 不同样品在 0.5 A/g 电流密度下的循环性能; (d) 不同样品在 5 A/g 电流密度下的循环性能; (e) 水热反应 20 h 样品的长循环性能曲线

图 2 样品的倍率性能及循环性能

Fig. 2 Rate capability and cycle performance of samples

2.3 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料的动力学过程分析

采用 GITT 方法研究 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 用作 AZIBs 正极材料的动力学特性。图 3(a) ~ (c) 是电流密度为 100 mA/g , 电压区间为 $0.2 \sim 1.6 \text{ V}$, 电流脉冲时间

为 300 s , 弛豫时间为 600 s 的测试条件下, 不同样品在第二个充放电循环过程中所获得的 GITT 曲线;

图 3(d) ~ (f) 是根据 GITT 曲线计算得出的 Zn^{2+} 扩散系数($D_{\text{Zn}^{2+}}$), 其计算公式为^[20]: $D_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_m}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2$,

其中 m_B 为活性物质的质量, τ 为电池弛豫(静置)时间, M_B 为活性物质的分子量, V_m 为活性物质的摩尔体积, S 为活性物质的面积, ΔE_s 为弛豫过程电压的变化, ΔE_t 为脉冲过程电压的变化。计算得出水热反应 20 h 样品的 $D_{Zn^{2+}}$ 为 $1.22 \times 10^{-9} \sim 2.03 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, 优于水热反应 16 h 和 24 h 样品的 $D_{Zn^{2+}}$ (分别为

$7.24 \times 10^{-10} \sim 1.49 \times 10^{-11}$ 和 $6.15 \times 10^{-10} \sim 1.17 \times 10^{-11}$)。较大的锌离子扩散系数有助于 Zn^{2+} 的快速迁移, 表明 Zn^{2+} 在脱出/嵌入过程中拥有更快的动力学特性, 可获得更优异的大电流充放电性能, 这也与图 2(a) 中倍率性能的结论相吻合。

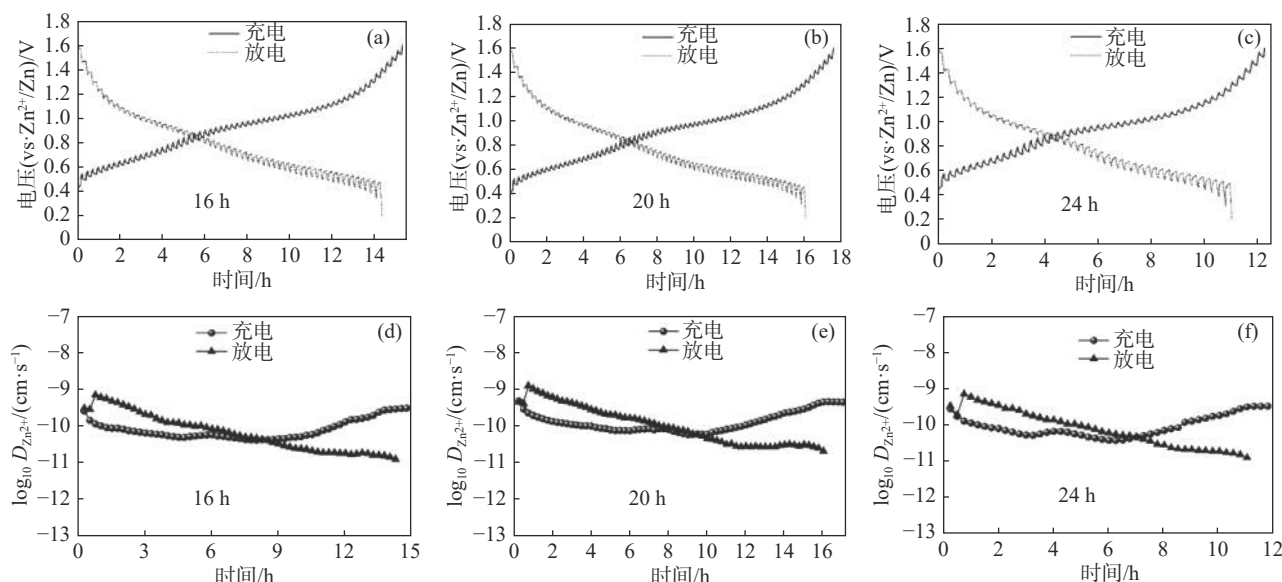


图3 不同水热反应时间合成样品的(a)~(c) GITT 曲线和(d)~(f) 锌离子扩散系数

Fig. 3 (a)-(c) GITT curves and (d)-(f) zinc diffusion coefficient of samples synthesized under different hydrothermal reaction time

图 4(a) 是水热反应 20 h 合成的样品在 0.1 mV/s 扫描速率下前 3 圈充放电循环的 CV 曲线。可以看出, 与第 1 圈的 CV 曲线相比, 第 2、3 圈 CV 曲线中的氧化还原峰位置有明显变化, 这种差异主要是由 $(NH_4)_2V_4O_9$ 材料在充放电循环初始阶段发生电化学活化所致^[21], 表明该材料在 Zn^{2+} 的首次脱嵌过程中发生了不可逆相变^[17]。此外, 第 2、3 圈的 CV 曲线包围的面积有所扩大, 曲线重合度很高, 氧化/还原峰电位差较小, 表明材料在循环过程中的容量有所提升^[22], 并且具有稳定的结构和高度可逆的电化学特性^[23-24]。从 CV 曲线可以观察到位于 0.67/0.55 V 和 1.10/0.95 V 的两对氧化还原峰, 其分别对应于 Zn^{2+} 在 $(NH_4)_2V_4O_9$ 电极的 VO 层中脱嵌时发生的 V^{4+}/V^{3+} 和 V^{5+}/V^{4+} 氧化还原反应^[25], 表明 $(NH_4)_2V_4O_9$ 电极的锌存储机制是一个多步可逆的 Zn^{2+} 脱嵌过程, 这已被图 2(b) 的恒流充放电结果所证实。图 4(b) 是水热反应 20 h 合成的样品在 100 mA/g 电流密度下前 3 圈的充放电曲线, 可以看出在 0.6、1.0 V 附近均存在明显的电压平台, 充放电容量也有明显提升, 这与图 4(a) 中前 3 圈的 CV 测试结果一致。

为了进一步研究 Zn^{2+} 在 $(NH_4)_2V_4O_9$ 材料中的

脱嵌动力学行为, 对水热反应 20 h 的产物 $(NH_4)_2V_4O_9$ 进行了不同扫描速率下 (0.1、0.2、0.3、0.4、0.6、0.8、1 mV/s) 的 CV 测试, 测试结果如图 4(c) 所示。可以看出, 随着扫描速率的增加, CV 曲线呈现出基本相似的形状, 表明 $(NH_4)_2V_4O_9$ 的结构在 Zn^{2+} 的脱嵌过程中具有良好的电化学稳定性; 由于受极化作用的影响, 氧化峰和还原峰则分别向高电压和低电压处轻微移动, 峰形也呈现出逐渐变宽的趋势。为了更清晰地阐明 $(NH_4)_2V_4O_9$ 电极的动力学过程, 将扩散控制的容量和电容控制的容量区分开来以评估赝电容贡献率, 其电化学动力学过程可以使用以下等式进行评估: $i = av^b$ 或 $\log(i) = \log(a) + b\log(v)$, 其中 i 为 CV 曲线中的峰值电流, v 为扫描速率, a 和 b 均为变量。当 $b=0.5$ 时意味着绝对的离子扩散控制行为, $b=1$ 时则表示电化学反应完全由表面电容行为主导^[26]。图 4(d) 是 $\log(i) - \log(v)$ 的拟合曲线, 峰 1~4 的 b 值分别估算出为 0.79、0.97、0.77、0.86。由此可见, $(NH_4)_2V_4O_9$ 提供电化学容量的过程同时受表面电容行为和扩散控制行为的控制。此外, 电容过程的贡献率可通过等式 $i = k_1v + k_2v^{1/2}$ 得出, 其中 k_1 和 k_2 为常数, k_1v 表示电

容过程, $k_2v^{1/2}$ 表示离子扩散过程, 这两种机制在不同扫描速率下的容量贡献率如图 4(e) 所示。由图可见, 当扫描速率从 0.1 mV/s 逐渐增加到 1 mV/s 时, 表面电容控制的容量贡献率从 71.6% 增加到 95.2%, 表明此时 Zn^{2+} 在 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 电极中的动力学行为主要受表面电容效应控制, 这是电极获得优良倍率性能的重要原因。图 4(f) 是不同水热反应时间合成的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 经过 10 次充放电循环后的电化学阻抗谱(EIS), 其中高频区的半圆表示电荷迁移

阻抗(R_{ct}), 低频区的斜线则反映的是锌离子在固态活性物质中的 Warburg 扩散阻抗。经对比可发现, 水热反应 20 h 所得样品的 EIS 图谱在高频区的半圆直径最小, 表明其 R_{ct} 值最小(15 Ω), 低于水热反应 16 h(26 Ω)和 24 h(40 Ω)合成样品的 R_{ct} 值; 再者, 此 EIS 曲线在低频区的斜线拥有最大的斜率, 表明其具有最优的锌离子扩散性能^[27], 这也与图 3 中锌离子扩散系数的分析结果一致。上述研究表明, 水热反应 20 h 合成的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 拥有最佳的电化学性能。

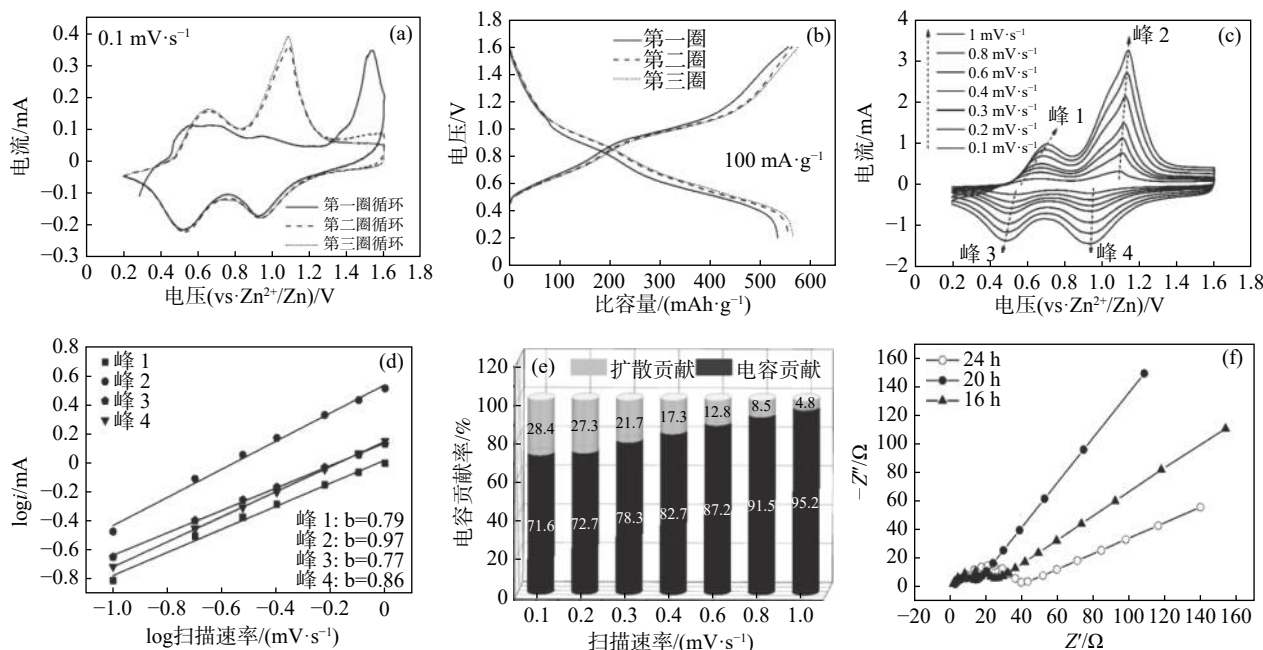


图 4 样品的电化学反应动力学
水热反应 20 h 的样品 (a) 0.1 mV/s 扫速下前三圈的 CV 曲线; (b) 100 mA/g 电流密度下前三圈的充放电曲线; (c) 不同扫速下的 CV 曲线; (d) $\log i$ - $\log v$ 曲线; (e) 电容贡献率柱状图; (f) 不同样品的 EIS 图

图 4 样品的电化学反应动力学
Fig. 4 Electrochemical reaction kinetics of samples

3 结论

1) 水热反应时间显著影响 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料的物相结构及电化学性能, 当水热时间从 16 h 增加到 20 h, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的结晶度明显增大, 电化学性能也相应增强; 水热时间延长至 24 h 时, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的结晶度降低, 电化学性能也随之下降。

2) 水热反应 20 h 合成的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 表现出最佳的倍率性能、循环稳定性及动力学特性, 其在 0.1、0.2、0.5、1、2、5 A/g 的电流密度下, 分别提供了 554.6、472.2、386.6、322.6、266.2、199.5 mAh/g 的

放电容量, 并且在 5 A/g 大电流密度下长循环 10 000 次后的容量保持率高达 80.1%。此外, 随着扫描速率的增加, 赝电容效应对容量的贡献率从 71.6% 增加到了 95.2%, 大幅增强了材料的倍率性能。

3) $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的电化学性能与水热合成工艺紧密相关, 后续工作中应系统研究水热反应温度、溶液 pH 值等工艺参数对材料的结构、形貌以及电化学性能的影响规律, 通过合成工艺的优化调整, 为 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 及其它 AZIBs 正极材料的稳定可控制备及规模化应用提供有益借鉴。

参考文献

- [1] Randau S, Weber D A, Kötter O, et al. Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(3): 259-270.

- [2] Zubi G, Dufo-López R, Carvalho M, *et al.* The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 89: 292–308.
- [3] Essl C, Golubkov A W, Gasser E, *et al.* Comprehensive hazard analysis of failing automotive lithium-ion batteries in overtemperature experiments[J]. *Batteries*, 2020, 6(2): 30.
- [4] Li Xin, Qi Shihan, Zhang Wenchao, *et al.* Recent progress on FeS₂ as anodes for metal-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2020, 39(11): 1239–1255.
- [5] Ming Jun, Guo Jing, Xia Chuan, *et al.* Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and application[J]. *Materials Science and Engineering:R:Reports*, 2019, 135: 58–84.
- [6] Alfuruqi M H, Mathew V, Song J, *et al.* Electrochemical zinc intercalation in lithium vanadium oxide: A high-capacity zinc-ion battery cathode[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(4): 1684–1694.
- [7] Zhu Chuyu, Fang Guozhao, Liang Shuquan, *et al.* Electrochemically induced cationic defect in MnO intercalation cathode for aqueous zinc-ion battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 394–401.
- [8] Zhou Hua, Song Yongchang, Liu Jin, *et al.* Progress of vanadium-based electrode material in energy storage[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2022, 43(2): 73–80.
(周华, 宋永昌, 刘进, 等. 钒基电极材料在储能领域的研究进展[J]. *钢铁钒钛*, 2022, 43(2): 73–80.)
- [9] Yi Haocong, Qin Runzhi, Ding Shouxiang, *et al.* Structure and properties of prussian blue analogues in energy storage and conversion applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(6): 2006970.
- [10] Wang Fei, Hu Enyuan, Sun Wei, *et al.* A rechargeable aqueous Zn²⁺-battery with high power density and a long cycle-life[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(11): 3168–3175.
- [11] Soundharajan V, Sambandam B, Kim S, *et al.* Na₂V₆O₁₆·3H₂O barnesite nanorod: an open door to display a stable and high energy for aqueous rechargeable Zn-ion batteries as cathodes[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(4): 2402–2410.
- [12] Rehman Lashari N, Zhao M, Zheng Q, *et al.* Enhanced rate capability and cycling stability of novel ammonium vanadate materials used in aqueous Li-ion batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(5): 4570–4576.
- [13] Kim S, Soundharajan V, Kim S, *et al.* Microwave-assisted rapid synthesis of NH₄V₄O₁₀ layered oxide: A high energy cathode for aqueous rechargeable zinc ion batteries[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(8): 1905.
- [14] Jiang Hanmei, Zhang Yifu, Xu Lei, *et al.* Fabrication of (NH₄)₂V₃O₈ nanoparticles encapsulated in amorphous carbon for high capacity electrodes in aqueous zinc ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122844.
- [15] Jiang Yingchang, Wu Zeyi, Ye Fei, *et al.* Spontaneous knitting behavior of 6.7-nm thin (NH₄)_{0.38}V₂O₅ nanoribbons for binder-free zinc-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 42: 286–294.
- [16] Zhang Yifu, Jiang Hanmei, Xu Lei, *et al.* Ammonium vanadium oxide [(NH₄)₂V₄O₉] sheets for high capacity electrodes in aqueous zinc ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(11): 7861–7869.
- [17] Cui Fuhuan, Hu Fang, Yu Xin, *et al.* In-situ tuning the NH₄⁺ extraction in (NH₄)₂V₄O₉ nano sheets towards high performance aqueous zinc ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 492: 229629.
- [18] Zhan Dan, Yang Fan, Zhang Qinggang, *et al.* Effect of solid-state reaction temperature on electrochemical performance of LiMn₂O₄ submicro-rods as cathode material for Li-ion battery by using γ-MnOOH submicro-rods as self-template[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 129: 364–372.
- [19] Zeng Jing, Zhang Zhonghua, Guo Xiaosong, *et al.* A conjugated polyaniline and water co-intercalation strategy boosting zinc-ion storage performances for rose-like vanadium oxide architectures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(37): 21079–21084.
- [20] Hu Fang, Xie Di, Cui Fuhuan, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of NaV₃O₈ nanobelts for Li/Na-ion batteries and aqueous zinc-ion batteries[J]. *RSC advances*, 2019, 9(36): 20549–20556.
- [21] Zhou Kai, Wang Shuwei, Zhang Shichao, *et al.* Investigating the increased-capacity mechanism of porous carbon materials in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(28): 14031–14042.
- [22] Fleischmann S, Mitchell J B, Wang R, *et al.* Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6738–6782.
- [23] Zhu Aiyue, Wu Tao, Huang Kevin. NaCa_{0.6}V₆O₁₆·3H₂O as an ultra-stable cathode for Zn-ion batteries: the roles of pre-inserted dual-cations and structural water in V₃O₈ layer[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(38): 1901968.
- [24] Guo Chenxiao, Liu Yang, Wang Liqiu. Aquinoneamine polymer and its application as cathode material in aqueous zinc ion batteries[J]. *Journal of Yanshan University*, 2022, 46(1): 82–89.
(郭晨晓, 刘洋, 王丽秋. 一种醌胺聚合物正极材料在水系锌离子电池中的应用[J]. *燕山大学学报*, 2022, 46(1): 82–89.)
- [25] Esparcia Jr E A, Chae M S, Ocon J D, *et al.* Ammonium vanadium bronze (NH₄V₄O₁₀) as a high-capacity cathode material for nonaqueous magnesium-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(11): 3690–3696.
- [26] Zhang Leyuan, Chen Liang, Zhou Xufeng, *et al.* Towards high-voltage aqueous metal-ion batteries beyond 1.5 V: the zinc/zinc hexacyanoferrate system[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(2): 1400930.
- [27] Pan Zikang, Ru Qiang, Zheng Minghui, *et al.* Construction of hierarchical flower-shaped (NH₄)₂V₃O₈/rGO with enhanced zinc storage performance[J]. *Chem. Electro. Chem.*, 2021, 8(23): 4618–4624.