

电池材料

pH 值调控对 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 电极材料储锌性能的影响

卢超¹, 杨智¹, 汪玉洁², 丁艺³, 向薪程¹, 张焱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] 水系锌离子电池因其低成本、安全环保等优点在大规模储能领域有着广泛的应用前景, 开发出高性能的正极材料至关重要。本文采用简易的水热法制备 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 正极材料, 分析不同 pH 值条件下所合成材料的结构及储锌性能。试验结果显示, pH 值对材料的结晶度与相纯度有着较大影响, 其中 pH = 4.5 时样品的结晶度和相纯度最高, 展现出最佳的电化学性能; 在 0.1、0.2、0.5、1、2 和 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的可逆容量分别达到 385.1、338.8、276.7、232.00、199.5 和 $158.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 大电流密度下循环 5 000 次后仍保有 $121.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量, 容量保持率高达 86.5%; 研究表明, 纯相 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 优良的循环稳定性及倍率特性得益于其晶体结构中 NH_4^+ 对 VO 层的支撑作用及其在大电流密度下的较高赝电容贡献率。

[关键词] 水系锌离子电池; 钒基化合物; 正极材料; $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$; pH 值; 电化学性能; 储锌性能

[中图分类号] O611; TQ15; TM912 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)05-0001-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.05.001

0 引言

传统化石燃料的快速消耗造成了严重的环境污染和资源枯竭, 开发新型清洁能源显得越来越迫切。当前, 锂离子电池以其高能量密度在储能领域有着广泛应用^[1-3], 但其存在的易燃易爆、锂资源短缺和电解液毒副作用大等问题阻碍和限制了其工业化发展^[4-6]。近年来, 水系锌离子电池

(AZIBs) 以其低成本、高安全性和环境友好性等优点受到了研究人员的广泛关注^[7-9], 是锂离子电池的理想替代品。由于金属锌具有相对较低的氧化还原电位(约 0.762 V) 和较高的理论容量(体积比容量为 $5855 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^3$, 重量比容量为 $820 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 使其成为 AZIBs 的理想负极^[10-11]。然而, 由于 AZIBs 正极循环稳定性差和能量密度低, 限制了其在工业领域上的规模化应用^[12]。因此, 开发出具有高能量密度和优异循环稳定性的正极材料至关重要。

AZIBs 正极材料中, 钒基化合物因 V 元素具有多重化合价(V^{5+} 到 V^{3+}) 特性而表现出高比容量和优良倍率性能, 有着巨大的应用潜力^[13-14]。其中, 具有较大层间距的钒氧化物层状结构非常有利于阳离子的嵌入/脱出, 然而这种层状结构不够稳定, 且在循环过程中易发生坍塌而导致容量快速衰减^[15]。鉴于此, 多位学者在钒氧化物的层间预插入阳离子(如 Na^{+} ^[16]、 K^{+} ^[17]、 Li^{+} ^[7]、 Ag^{+} ^[18]、 Al^{3+} ^[19]、

[收稿日期] 2022-08-20

[作者简介] 卢超(1985—), 男, 湖北咸宁人, 博士, 讲师, 主要从事新型储能电池材料、功能纳米复合材料的研究。

[基金项目] 四川省粉末冶金工程技术研究中心开放基金项目(SC-FMYJ2017-08、SC-FMYJ2021-11); 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); 成都大学人才工程科研启动项目(2081921012)。

[引用格式] 卢超, 杨智, 汪玉洁, 等. pH 值调控对 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 电极材料储锌性能的影响[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(5): 1-7.

Ca^{2+} [18]、 Mg^{2+} [20]) 稳定其结构, 以获得优异的循环稳定性。与金属阳离子相比, NH_4^+ 具有离子半径大、库仑电荷低和相对原子质量小的优势 [21], 在层状钒氧化物中预插入 NH_4^+ 不但可以拓宽层间距, 还可利用 NH_4^+ 与氧原子形成的氢键进一步增强 V-O 层的结构稳定性 [22], 这被认为是提高钒氧化物循环寿命和容量的一种有效途径 [23]。近几年, 陆续出现了多种有关 NH_4^+ 嵌入钒氧化物形成的铵钒酸盐 (如 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ [24] 和 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ [25] 等) 用作 AZIBs 正极材料的报道, 成为了该领域的一个研究热点。 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 由 V-O 层和 NH_4^+ “支柱” 组成特殊层状结构, 因而可允许 Zn^{2+} 的可逆脱出/嵌入, 并且可以容纳一定程度的体积膨胀。尽管 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的结构类似于 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 和 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$, 但有关其制备工艺及在锌离子电池中的应用却很少受到关注。因此, 对 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的合成与电化学性能进行探讨有着重要意义。

当前, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的制备工艺通常为简易的一步水热法。由于水热反应过程中晶体的形核及生长对溶液的酸碱度非常敏感, 故溶液的 pH 值对合成产物 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的结构、形貌及电化学性能有着重要影响。因此, 深入研究 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的可控合成显得很有必要。本文采用水热法制备 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$, 考察 pH 值对材料结构及电化学性能的影响, 并研究了电极中 Zn^{2+} 的存储机制。

1 试验介绍

1.1 试验材料

试验所用药品均为分析纯级。偏钒酸铵 (NH_4VO_3)、二水合草酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、盐酸 (HCl)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 等均购自成都科隆化学品有限公司; 乙炔黑、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、三氟甲烷磺酸锌 [$\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$]、钛箔、金属锌片、玻璃纤维隔膜 (Whatman 公司)、CR2016 型电池壳及垫片等均购自东莞市科路得实验器材科技有限公司。

1.2 试验内容

1.2.1 电极材料的水热合成

将 1 g NH_4VO_3 加入 50 mL 去离子水中搅拌 10 min, 直至获得浅黄色透明溶液, 再将 0.45 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 倒入透明溶液中, 持续搅拌, 获得橙红色溶液 I; 利用 1 mol/L 的盐酸溶液缓慢将溶液 I 的 pH 值分

别调至 3、4.5 和 6 后获得混合溶液 II。随后将溶液 II 倒入 100 mL 内衬为聚四氟乙烯的密闭反应釜中, 在烘箱中进行水热处理 (200 °C, 20 h), 所得水热产物用去离子水和无水乙醇进行交替离心洗涤, 最后在真空干燥箱中 60 °C 干燥 24 h 获得最终产物 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料。

1.2.2 电极制备及电池组装

首先, 将活性物质 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 、导电炭黑、黏结剂 (PVDF) 以 7:2:1 的质量比进行混合并研磨成均匀的粉末, 再将溶剂 NMP 滴加到研磨粉末中, 充分研磨后形成均匀浆料。随后将上述浆料均匀涂覆于钛箔上, 在 60 °C 下真空干燥 24 h 后将其用裁片机裁剪成直径为 14 mm 的圆片作为备用正极。以锌箔为负极, 隔膜使用 GF/D 型玻璃纤维滤纸, 3 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 作为电解液, 在空气环境中组装成 CR2016 型纽扣式半电池。

1.3 试验仪器

采用丹东浩元仪器公司的 DX-2700B 型 X 射线衍射仪 (XRD, 0.06°/s, 5°~80°) 对样品进行物相结构分析; 使用 Thermo Fisher 的 Apreo 2 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的形貌; 采用江苏东华分析仪器有限公司 DH7000 型电化学工作站对扣式电池进行循环伏安 (CV) 测试; 采用深圳新威的 CT-4008Tn 型多通道电池测试仪对纽扣式电池进行恒流充放电测试。

2 结果和讨论

2.1 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料的物相结构分析

图 1 为不同 pH 值条件下水热反应合成产物的 XRD 图谱。从图 1(a) 中可以看出, 3 种产物均属于 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ (JCPDS#23-0791), 其中 pH = 4.5 时样品的特征衍射峰强度最高且 XRD 图谱中未出现杂峰, 表明该产物为纯相的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 且具有最高的结晶度。与 pH = 4.5 时合成的产物相比, pH = 3.0 和 pH = 6.0 时样品的衍射峰强度均相对较低 (图 1(b)), 且在 $2\theta = 20^\circ$ 附近出现了属于 V_2O_5 物相的衍射峰 (图 1(a)), 表明两者的结晶度与相纯度均有所下降。上述分析表明, 水热反应过程中溶液 pH = 4.5 是晶体形核、生长、发育的最优环境条件。

2.2 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料的形貌分析

利用 SEM 观察不同 pH 值条件下水热合成产物

$(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料的形貌,如图2所示。当 $\text{pH} = 3.0$ 时,可以看出 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的晶粒发育良好,其一次颗粒为削棱截角的四方体形块状物(见绿色椭圆虚线区域),但其尺寸大小不一致,样品中存在异常长大的晶粒;当 $\text{pH} = 4.5$ 时,产物的一次颗粒中同时

出现四方体和菱方体形(红色椭圆虚线区域)的块状物,且产物的颗粒尺寸差异变小;当 $\text{pH} = 6.0$ 时,块状物晶粒之间发生较严重的堆积,晶粒的棱角变得尖锐。由此可见,水热反应过程中溶液的 pH 值(酸碱环境)对于 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 产物的形貌具有显著影响。

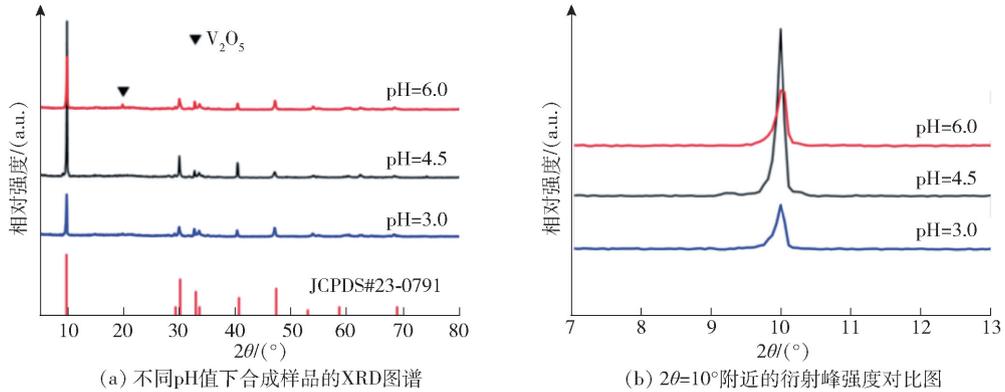


图1 不同pH值条件下合成产物的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples prepared at different pH values

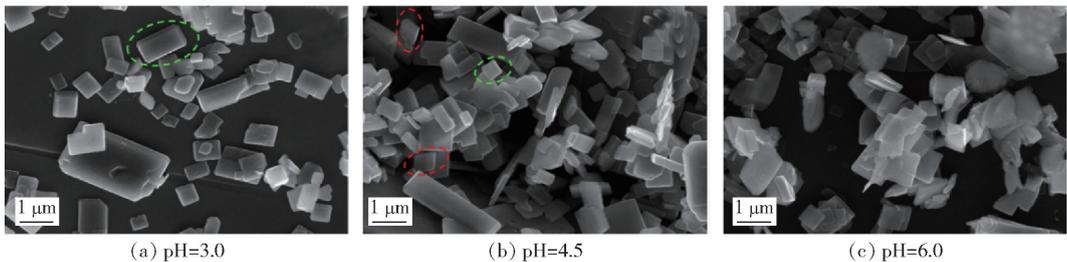


图2 不同pH值下合成样品的SEM图

Fig. 2 SEM images of samples prepared at different pH values

2.3 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 电极的电化学性能分析

图3(a)显示了不同 pH 值条件下合成的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 电极材料在不同电流密度下($0.1 \sim 5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)的倍率性能图。从图3(a)中可以看出,当 $\text{pH} = 4.5$ 时,电极材料在 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1 、 2 和 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下分别展现出 385.1 、 338.8 、 276.7 、 232.00 、 199.5 和 $158.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量,远高于 $\text{pH} = 3.0$ 时相应的电极材料放电容量(270.7 、 242.7 、 198.5 、 170.4 、 144.1 、 $111.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和 $\text{pH} = 6.0$ 时电极材料的放电容量(226.8 、 195.1 、 153.9 、 129.3 、 107.7 、 $80.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),表明该条件下电极的倍率性能最好。而且,当电流密度从 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 依次恢复到 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{pH} = 4.5$ 时合成的电极材料的容量恢复率达到 83.7% (放电容量为 322.32

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),高于 $\text{pH} = 3.0$ (81%)和 $\text{pH} = 6.0$ (77%)时合成的电极材料,表现出优良的电化学可逆性。图3(b)为 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 电极在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环400圈的循环性能曲线。明显可以看出, $\text{pH} = 4.5$ 时的电极材料经过400次循环后的容量保持率为 95.4% ,远高于 $\text{pH} = 3$ (74.3%)和 $\text{pH} = 6$ (69.9%)时电极材料的容量保持率,突显了其最佳的循环稳定性。为了进一步研究 $\text{pH} = 4.5$ 时 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 电极的循环稳定性,在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度下获得其循环伏安法(CV)曲线,结果如图3(c)所示。从图中可以看出,电极材料在第2、3圈循环的CV曲线与第1圈相比存在明显的差异,这是由于电极在初始阶段的充放电过程中发生活化所致^[26-27]。位于 0.6 V 和

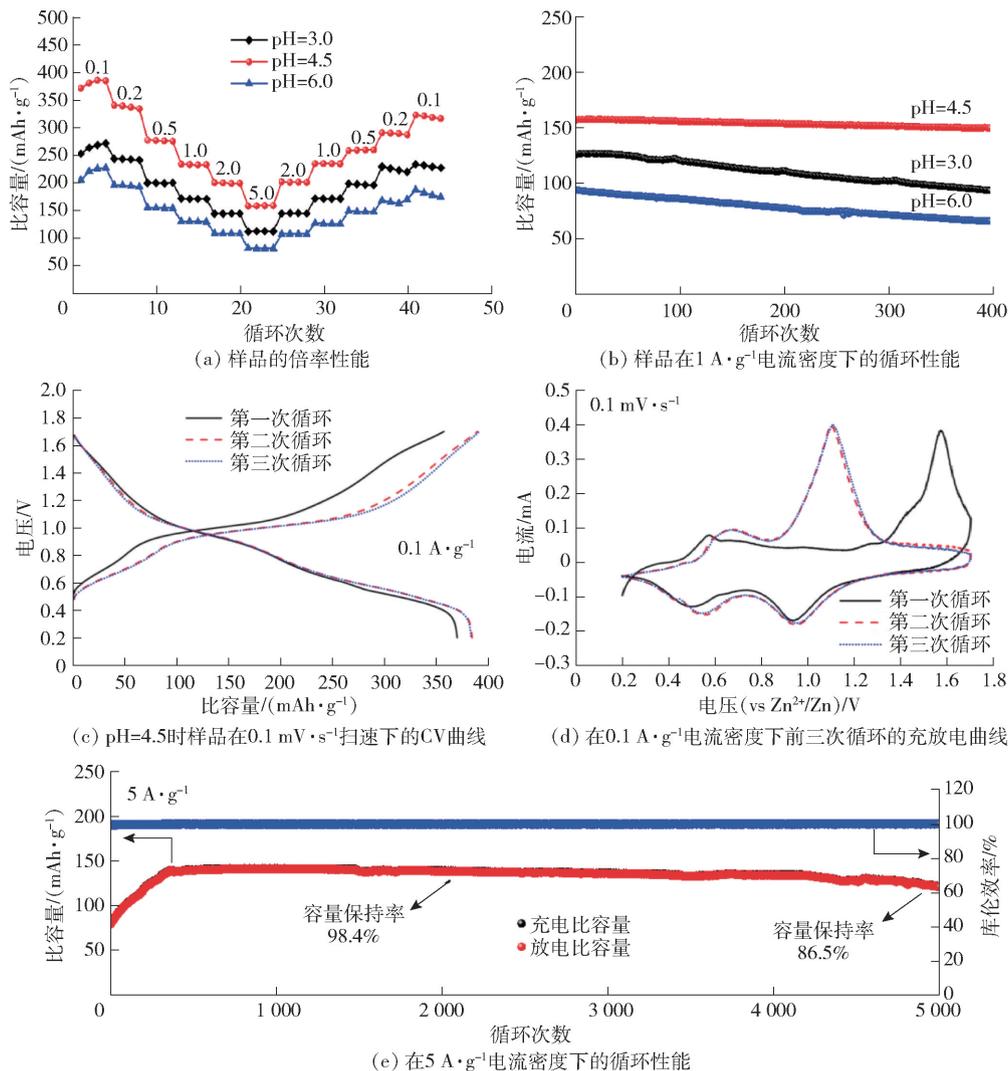


图3 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 电极材料电化学性能

Fig. 3 Electrochemical performance of $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ cathode material

1.1 V 附近的两对氧化还原峰 (0.65/0.53 V, 1.09/0.94 V) 分别对应于 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 和 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 在 Zn^{2+} 的嵌入/脱出过程中发生的氧化还原反应^[28]。另外,第2、3圈 CV 曲线的高度重叠也表明了电极具有优异的电化学可逆性。图 3(d) 是电极材料在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下前 3 圈的充放电曲线图,可以看出其充放电平台与 CV 曲线中的氧化/还原峰位相一致。图 3(e) 为 pH = 4.5 时制备的电极材料在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 大电流密度下进行 5 000 圈长循环的曲线图。显而易见,该电极以接近 100% 的库伦效率循环 2 000 圈后的容量保持率高达 98.4%,且持续循环 5 000 圈后依然具有 86.5% 的容量保持率 ($122.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),充分表明溶液 pH = 4.5 时合

成的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 材料具有优异的循环稳定性。研究分析认为,这可能是由材料本征的高结晶度与相纯度以及晶体结构中 NH_4^+ 对 VO 层的支撑作用所共同引起的。

图 4 为纽扣电池在 5 000 次电化学循环后处于放电状态时正极片的 XRD 图谱。从 XRD 图谱中可以看出,除了出现属于集流体金属钛箔的特征衍射峰外,还存在 $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 相。放电状态时,部分 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 中的 NH_4^+ 被插入的 Zn^{2+} 离子和 H_2O 分子共同替代,经相转变成层状结构的 $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。比较图 4 中 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 在 $2\theta = 9.1^\circ$ 处的特征峰和图 1(a) 中 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 在 $2\theta = 9.8^\circ$ 处的特征峰可知,经历 5 000 次循环后,

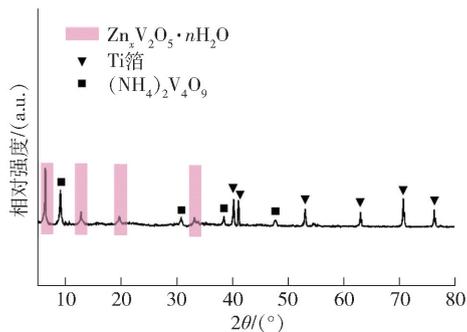
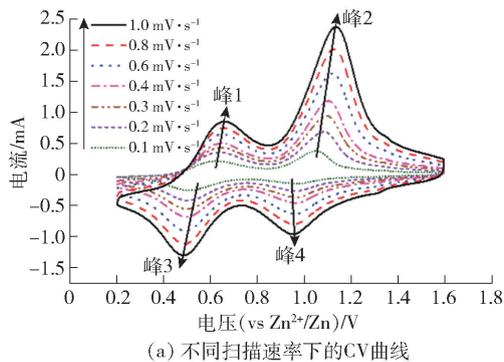


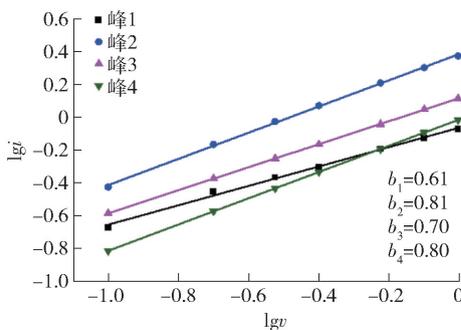
图4 pH = 4.5 时样品在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环 5 000 次后放电态产物的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of product in discharged state after 5 000 cycles at $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ for sample prepared at pH = 4.5

$(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 电极放电态产物的特征峰从高角度向低角度发生偏移,表明其层间距增大,这与 $\text{Zn}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 共嵌入 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 中形成 $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 相的结论相一致。长循环后产物中存在的部分 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 相可充分表明 NH_4^+ 在材料晶格中的稳定性,其对 VO 层的“支撑”作用是 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 具有优良循环

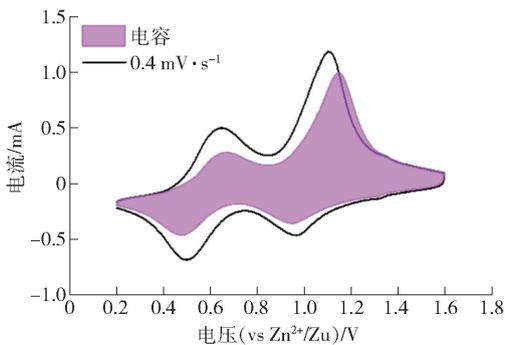


(a) 不同扫描速率下的 CV 曲线

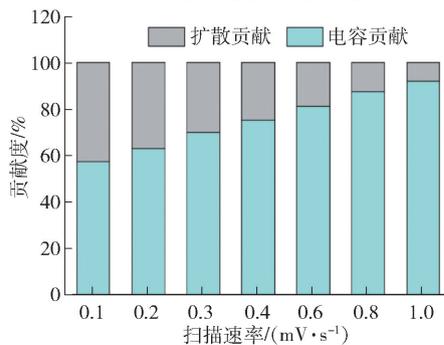


(i 表示电流, mA; v 表示扫描速率, $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

(b) $\lg i$ 对 $\lg v$ 的线性关系



(c) $0.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的电容效应



(d) 不同扫描速率下的电容贡献率

图5 pH = 4.5 时样品的锌离子存储动力学特性

Fig. 5 Zn^{2+} storage kinetics for sample prepared at pH = 4.5

稳定性的重要原因。

为了进一步探究 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 电极的 Zn^{2+} 存储机制,采用循环伏安法研究表面电容对总存储电荷的贡献^[29]。图 5 (a) 为 pH = 4.5 时所制备电极在 $0.1 \sim 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率 (v) 下的 CV 曲线。可以看出,峰值电流随着扫描速率的增加而增大,同时由于极化效应的影响, Zn^{2+} 脱出/嵌入过程中出现的氧化峰和还原峰分别向高电位和低电位方向移动^[30]。峰值电流 (i) 和扫描速率 (v) 之间的定量关系基于数学表达式: $\lg i = \lg a + b \lg v$ ^[31], 其中 a 和 b 是可变参数, b 值范围为 $0.5 \sim 1$, 且 b 值越小 (接近 0.5) 表示扩散控制过程的贡献越大, b 值越接近于 1 则表明电容效应越明显。根据图 5 (a) 绘制了 $\lg i - \lg v$ 的线性拟合图, 见图 5 (b), 图中直线斜率即为 b 值。经计算得到, 图 5 (a) 中氧化峰 (峰 1、峰 2) 和还原峰 (峰 3、峰 4) 的 b 值分别为 0.61, 0.81, 0.70 和 0.80。由此可知, 此电极材料的 Zn^{2+} 储存行为由电容过程和离子扩散过程共同控制。在整个充放电过程中, 电容控制行为 ($k_1 v$) 和扩散控制过程 ($k_2 v^{1/2}$) 的贡献可以通过等式定量估计: $i = k_1 v + k_2 v^{1/2}$, 其中 k_1 和 k_2 为给定的常数^[32]。图 5 (c) 显示出溶液 pH

值为 4.5 时 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 电极材料在 $0.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的电容贡献率(粉红色区域)。可以看出,该电极的电容贡献率达到 75.15%,表明其主要表现出赝电容行为。当扫描速率从 0.1 增大至 $1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,电容贡献率从 57.32% 增加至 91.88% (图 5(d)),表明电极中 Zn^{2+} 储存的电化学过程主要受赝电容行为控制,这种赝电容效应通过电极-电解质界面上电荷转移的氧化还原反应来储存电荷,具有高度可逆性,十分有利于提升电极材料的倍率性能^[33]。

3 结论

本文以 $\text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料,盐酸为 pH 调节剂,采用简易的一步水热法制备出水系锌离子电池正极材料 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$, 系统研究了溶液 pH 值对材料结构与电化学性能的影响,并研究了电极中 Zn^{2+} 的存储机制,得出以下结论。

1) 溶液 pH 值为 4.5 时合成得到了结晶度最高的纯相 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$, 该材料在 0.1、0.2、0.5、1、2 和 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的放电容量分别为 385.1、338.8、276.7、232.00、199.5 和 $158.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而且在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时循环 400 次可保持初始容量的 95.4%, 在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 大电流密度下循环 5 000 次后的容量保持率为 86.5%, 展现出最佳的循环稳定性和倍率特性。

2) 通过研究 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 电极的 Zn^{2+} 存储机制还发现, 纯相 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 在大电流充放电条件下的 Zn^{2+} 储存行为具有明显的赝电容特性, 这赋予了 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 电极优异的倍率性能。

本试验将为高性能水系锌离子电池正极材料的设计提供有益的借鉴。

[参考文献]

- [1] MAO Z, WANG R, HE B, et al. Large-area, uniform, aligned arrays of $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ on carbon nanofiber for quasi-solid-state sodium-ion hybrid capacitors[J]. *Small*, 2019, 15(36): 1902466.
- [2] HUANG J, WANG Z, HOU M, et al. Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-8.
- [3] DING J, DU Z, GU L, et al. Ultrafast Zn^{2+} intercalation and deintercalation in vanadium dioxide[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(26): 1800762.
- [4] ESSL C, GOLUBKOV A W, GASSER E, et al. Comprehensive hazard analysis of failing automotive lithium-ion batteries in over-temperature experiments[J]. *Batteries*, 2020, 6(2): 30.
- [5] LIU B, ZHANG J G, XU W. Advancing lithium metal batteries[J]. *Joule*, 2018, 2(5): 833-845.
- [6] LI X, QI S H, ZHANG W C, et al. Recent progress on FeS_2 as anodes for metal-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2020, 39(11): 1239-1255.
- [7] ALFARUQI 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.
- [8] MING J, GUO J, XIA C, et al. Zinc-ion batteries: materials, mechanisms, and applications[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2019, 135: 58-84.
- [9] SUN W, WANG F, HOU S, et al. Zn/MnO₂ battery chemistry with H^+ and Zn^{2+} coinserion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(29): 9775-9778.
- [10] SOUNDHARRAJAN V, SAMBANDAM B, KIM S, et al. The dominant role of Mn^{2+} additive on the electrochemical reaction in ZnMn_2O_4 cathode for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 28: 407-417.
- [11] 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 Letters*, 2020, 5(7): 2376-2400.
- [12] CAO Z, ZHU X, XU D, et al. Eliminating Zn dendrites by commercial cyanoacrylate adhesive for zinc ion battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 132-138.
- [13] XU X, XIONG F, MENG J, et al. Vanadium-based nanomaterials: a promising family for emerging metal-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(10): 1904398.
- [14] TANG H, PENG Z, WU L, et al. Vanadium-based cathode materials for rechargeable multivalent batteries: challenges and opportunities[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, 1(2): 169-199.
- [15] WAN F, NIU Z. Design strategies for vanadium-based aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(46): 16508-16517.
- [16] HE P, ZHANG G, LIAO X, et al. Sodium ion stabilized vanadium oxide nanowire cathode for high-performance zinc-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(10): 1702463.
- [17] TANG B, FANG G, ZHOU J, et al. Potassium vanadates with stable structure and fast ion diffusion channel as cathode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Nano energy*, 2018, 51: 579-587.
- [18] SHAN L, YANG Y, ZHANG W, et al. Observation of combination displacement/intercalation reaction in aqueous zinc-ion battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 18: 10-14.
- [19] PANG Q, HE W, YU X, et al. Aluminium pre-intercalated orthorhombic V_2O_5 as high-performance cathode material for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538: 148043.
- [20] XU W, LIUC, WU Q, et al. A stretchable solid-state zinc ion

- battery based on a cellulose nanofiber-polyacrylamide hydrogel electrolyte and a $\text{Mg}_{0.23}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$ cathode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(35): 18327–18337.
- [21] 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.
- [22] DONG S, SHIN W, JIANG H, et al. Ultra-fast NH_4^+ storage; strong H bonding between NH_4^+ and bi-layered V_2O_5 [J]. *Chem*, 2019, 5(6): 1537–1551.
- [23] TAMILSELAVN M, SREEKANTH T V M, YOO K, et al. Wide interlayer spacing ammonium vanadate $(\text{NH}_4)_{0.37}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.15(\text{H}_2\text{O})$ cathode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 93: 176–185.
- [24] LAI J, TANG H, ZHU X, et al. A hydrated $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ nanobelt electrode for superior aqueous and quasi-solid-state zinc ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(40): 23140–23148.
- [25] KIM S, SOUNDHARRAJAN V, KIM S, et al. Microwave-assisted rapid synthesis of $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ layered oxide: a high energy cathode for aqueous rechargeable zinc ion batteries[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(8): 1905.
- [26] LE GALL T, REIMAN K H, GROSSEL M C, et al. Poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone-3,6-methylene): a new organic polymer as positive electrode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119: 316–320.
- [27] ZHOU K, WANG S, ZHANG S, 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.
- [28] ESPARCIA JR E A, CHAE M S, OCON J D, et al. Ammonium vanadium bronze $(\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10})$ as a high-capacity cathode material for nonaqueous magnesium-ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(11): 3690–3696.
- [29] CHOI C, ASHBY D S, BUTTS D M, et al. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials [J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(1): 5–19.
- [30] HE P, YAN M, ZHANG G, et al. Layered VS_2 nanosheet-based aqueous Zn ion battery cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(11): 1601920.
- [31] LINDSTROM H, SODERGREN S, SOLBRAND A, et al. Li^+ ion insertion in TiO_2 (anatase). 2. Voltammetry on nanoporous films [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(39): 7717–7722.
- [32] TANTAWY N S, HEAKAL F E T, AHMED S Y. Synthesis of worm-like binary metallic active material by electroless deposition approach for high-performance supercapacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 31: 101625.
- [33] WEI T, LI Q, YANG G, et al. Pseudo-Zn-Air and Zn-ion intercalation dual mechanisms to realize high-areal capacitance and long-life energy storage in aqueous Zn battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(34): 1901480.

Effect of pH regulation on zinc-storage performance of $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ electrode materials

LU Chao¹, YANG Zhi¹, WANG Yu-jie², DING Yi³, XIANG Xin-cheng¹, ZHANG Yao¹

(1. School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China;

2. School of Resource and Environment, Baoshan University, Baoshan 678000, China;

3. School of National Defence Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Aqueous zinc-ion batteries have broad application prospects in the field of large-scale energy storage due to their low cost, high safety and environmental friendliness. Thus, it is of vital importance to develop high-performance cathode materials. In this paper, a simple hydrothermal method was used to prepare $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ cathode materials. The structure and zinc storage performance of these materials synthesized under different pH values were investigated. It is found that the pH value has a significant influence on the crystallinity and phase purity of the material. The specimen obtained at pH = 4.5 demonstrates the highest crystallinity and phase purity, showing the optimal electrochemical properties. Its reversible capacities at current densities of 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 and $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ are 385.1, 338.8, 276.7, 232.00, 199.5 and 158.1 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. A discharge capacity of 121.8 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ is still maintained after 5 000 cycles at a high current density of $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ as well as the capacity retention rate of 86.5%. The results show that the excellent cycling stability and rate capability of pure $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ electrode can benefit from the “pillar” effect of NH_4^+ between the VO layers and the high pseudo capacitive contribution rate at a large current density.

Key words: aqueous zinc-ion batteries; vanadium-based compounds; cathode material; $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$; pH; electrochemical performance; zinc-storage performance