

引文格式:黄鑫权,卢超. 正极材料钒酸钾的可控制备及其电化学储锌性能[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(5): 40–46.

HUANG Xinquan, LU Chao. Controllable preparation and electrochemical zinc-storage properties of potassium vanadate as cathode material[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(5): 40–46.

正极材料钒酸钾的可控制备及其电化学储锌性能

黄鑫权, 卢超

(成都大学机械工程学院, 四川 成都 610106)

[摘要] $K_xV_2O_5$ 材料具有优异的电化学性能,可作为水系锌离子电池的优良正极材料,该材料的可控合成至关重要。本研究探讨水热法过程中草酸($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)和五氧化二钒(V_2O_5)的物质的量比对材料的结构、形貌及电化学性能的影响规律,实现了钒酸钾($K_{0.486}V_2O_5$)的可控制备。研究表明,当 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O/V_2O_5$ 的物质的量比约为 5:2 时,钒酸钾具有较高的结晶度和更规整的纳米棒状形貌,显著的赝电容效应赋予其卓越的倍率性能和优异的动力学特性,展现出高容量及良好的循环稳定性,在 0.1、0.2、0.5、1、2、5 和 $10 A \cdot g^{-1}$ 电流密度下,放电比容量分别为 395.3、366.9、323.4、283.5、247.7、181.8 和 $127.3 mAh \cdot g^{-1}$,在 $5 A \cdot g^{-1}$ 的大电流密度下循环 2000 圈的可逆容量仍保留 $196.5 mAh \cdot g^{-1}$,容量保持率达 127.9%。 $K_{0.486}V_2O_5$ 的电化学储能过程由离子扩散过程和表面电容行为共同控制,随着扫描速率增大, Zn^{2+} 的存储主要受电容行为控制,显著的赝电容效应是材料获得卓越倍率性能和优异电化学反应动力学的关键因素。

[关键词] 水系锌离子电池; 正极材料; 钒酸钾; 电化学性能; 赝电容效应

[中图分类号] TM911 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)05-0040-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.05.006

0 引言

当前,化石能源消耗引起的温室效应以及环境污染问题日益严重,新型清洁能源的开发迫在眉睫^[1-2]。锂离子电池(LIBs)虽具有使用寿命长、能量密度高的优点,但锂资源成本高、有机电解液毒性大且易燃等问题限制了其发展^[3]。基于水性电解液的水系可充电锌离子电池(ARZIBs)以金属锌为负极,其理论比容量高($820 mAh \cdot g^{-1}$)、氧化还原电位较低($-0.76 V$ vs. SHE),具有高安全、低成本和

环境友好特性,有望替代 LIBs 成为下一代新型储能器件^[4]。然而,设计开发出与锌负极相匹配的高性能正极材料是 ARZIBs 发展的关键^[5]。

目前报道的 ARZIBs 正极材料主要有锰基材料^[6]、钒基材料^[7]、普鲁士蓝类似物^[8]以及硫化物^[9],其中钒基材料因钒元素(V)具有多种价态(如 V^{5+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 和 V^{2+})而被赋予优异的储锌特性,因而备受关[10]。钒基材料主要以具有大层间距的钒氧化物为主,这种层状结构为 Zn^{2+} 的快速嵌入/脱出提供了便捷通道,然而,充放电过程中 Zn^{2+} 的反复脱嵌可造成层状结构坍塌,导致充放电容量衰减,从而使循环性能表现不佳^[11]。为了解决此问题,部分学者通过在钒氧化物中预嵌入阳离子(NH_4^+ ^[12]、 Li^+ ^[13]、 Mn^{2+} ^[14]、 Ca^{2+} ^[15]、 Zn^{2+} ^[16]、 Al^{3+} ^[17])作为层间支柱来稳定结构,研究发现, K^+ 比其他阳离子拥有更大的尺寸($1.38 \text{ \AA}$),其嵌入钒氧层间不仅可通过拓宽层间距来促进 Zn^{2+} 扩散,还能增强钒氧化物的结构稳定性从而实现循环寿命的

[收稿日期] 2024-06-10 [修订日期] 2024-07-16

[录用日期] 2024-07-18 [出版日期] 2024-10-01

[第一作者] 黄鑫权(1998—),男,四川遂宁人,硕士研究生,从事水系锌离子电池及其关键材料的研究。

[通信作者] 卢超(1985—),男,湖北咸宁人,博士,副教授,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] 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);成都大学人才工程科研启动项目(2081921012)。

提升^[18]。比如, $K_xV_2O_5$ ^[19]、 KV_3O_8 ^[20]、 $K_2V_3O_8$ ^[21] 和 $K_2V_6O_{16} \cdot nH_2O$ ^[22] 等钾酸钒类材料均展现出优良的电化学性能。其中, $K_xV_2O_5$ 中的 VO_6 和 VO_5 骨架相连接可形成层状结构, K^+ 在层状结构中发挥支柱作用而使得 VO 层更加牢固, 能为 Zn^{2+} 的迁移提供更快速稳固的扩散通道, 可使 $K_xV_2O_5$ 展现出更佳的电化学性能。因此, $K_xV_2O_5$ 材料的可控合成至关重要。

水热法反应条件温和, 具有工艺简单、晶粒发育完整、粉体粒径分布均匀等特点, 是制备金属钒酸盐的重要途径。本文以 V_2O_5 和 KCl 为反应原料, 以 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ 为还原剂, 采用简易的一步水热法工艺制备 $K_{0.486}V_2O_5$, 系统考察了 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O/V_2O_5$ 的物质的量比对产物形貌、结构的影响, 并对其倍率性能、循环稳定性、动力学特性进行分析, 为可控制备 $K_xV_2O_5$ 材料提供有益借鉴。

1 试验介绍

1.1 试验原料

五氧化二钒 (V_2O_5)、氯化钾 (KCl)、二水草酸 ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)、30% 过氧化氢 (H_2O_2)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为分析纯 (AR), 均购自成都科隆化学品有限公司; 聚偏二氟乙烯 (PVDF)、乙炔黑、三氟甲磺酸锌电解液 ($Zn(CF_3SO_3)_2$)、玻璃纤维隔膜 (GF/D)、CR2016 型扣式电池壳、锌片均购自东莞科路得实验器材科技有限公司; 钛箔购自合肥翁厚金属材料商行。

1.2 材料制备

将 0.65 g 的 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ 加入到 60 mL 去离子水中搅拌 10 min 后, 加入 0.364 g V_2O_5 剧烈搅拌 1 h, 随后加入 0.894 g KCl 搅拌 10 min, 再缓慢滴加 2 mL H_2O_2 (30%) 直至溶液变成暗红色, 随后将溶液转移到容量为 100 mL 的反应釜中, 于 180 °C 条件下水热反应 18 h, 将所得产物用去离子水 and 无水乙醇多次交叉洗涤离心, 最后在真空干燥箱中 60 °C 条件下保温 24 h, 所得材料命名为 KVO-2 ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O/V_2O_5$ 的物质的量比约为 5:2)。为了进行对比, 同样条件下当 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O/V_2O_5$ 的物质的量比约为 4:2 和 6:2 时, 所得产物分别记作 KVO-1 和 KVO-3。

1.3 电池组装

将活性物质与乙炔黑、PVDF 按 7:2:1 的质量比

例在玛瑙研钵中混合均匀, 再滴加适量的 NMP 后研磨成均匀浆料, 随后将浆料均匀涂覆于钛箔表面, 并置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 18 h, 再将钛箔裁切成圆片 (直径 14 mm) 作为正极, 并以锌片为负极、玻璃纤维为隔膜, 3 mol/L 的 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 为电解液, 装配成 CR2016 扣式电池。

1.4 试验设备

使用丹东浩元仪器有限公司的 X 射线衍射仪 (XRD, DK-2700, Cu-K α 靶) 进行物相表征, 扫描速率为 0.06°/s, 衍射角度为 5°~80°; 采用赛默飞世尔科技公司的 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher K-Alpha) 和能量色散 X 射线谱仪 (EDS) 对样品的元素组成和价态进行分析; 利用赛默飞世尔科技公司的扫描电子显微镜 (SEM, Thermo Scientific Apreo 2C) 进行形貌表征; 采用北京金埃谱科技有限公司的 BET 比表面积及孔径分析仪 (V-Sorb 2800P) 对样品进行比表面积检测; 采用东华分析仪器有限公司的电化学工作站 (DH 7000) 对电池进行循环伏安法 (CV) 测试, 电压区间为 0.3~1.6 V; 利用新威尔电子有限公司的电池测试仪 (CT-4008Tn) 对电池进行恒流充放电测试 (GCD)。

2 结果和讨论

2.1 材料表征

图 1(a) 为样品 KVO-1、KVO-2、KVO-3 的 XRD 图谱。可以看出, 三个样品的特征衍射峰均与标准卡片 JCPDS#86-0347 相匹配, 表明采用水热法成功合成出了钒酸钾 ($K_{0.486}V_2O_5$) 材料。从图 1(b) 可以看出, 相比于其他两个样品, KVO-2 样品在 (001) 晶面处的特征衍射峰强度最高, 表明 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O/V_2O_5$ 的物质的量比会对 $K_{0.486}V_2O_5$ 特定晶面的结晶度产生影响。有研究认为, 结晶度越高, 晶体结构越完整, 有助于抑制离子在材料中反复脱嵌引起的体积变化, 可提高材料的循环稳定性和倍率性能^[23]。为了进一步弄清材料的元素化学状态, 对样品 KVO-2 进行了 XPS 测试。从图 1(c) 的 XPS 全谱图可以看出, KVO-2 中存在 K、V、O 元素。分析图 1(d) 发现, 295.6 eV 和 292.8 eV 两处明显的特征峰分别对应于 K 2p_{1/2} 和 K 2p_{3/2}, 证明了样品中 K^+ 的存在。图 1(e) 中 525.0 eV 处的 V 2p_{1/2} 峰可分为 V^{5+} (525.0 eV) 和 V^{4+} (523.6 eV) 两个峰, 同时位于 517.8 eV 处的 V 2p_{3/2} 峰可归因于 V^{5+} (517.8

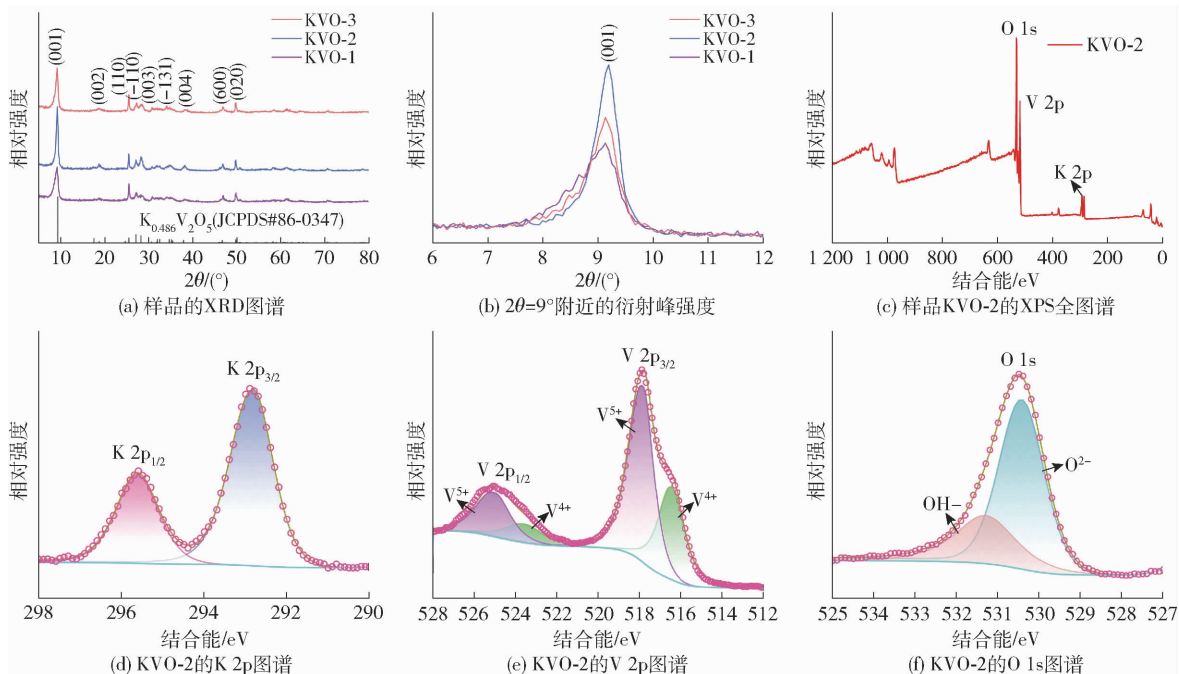


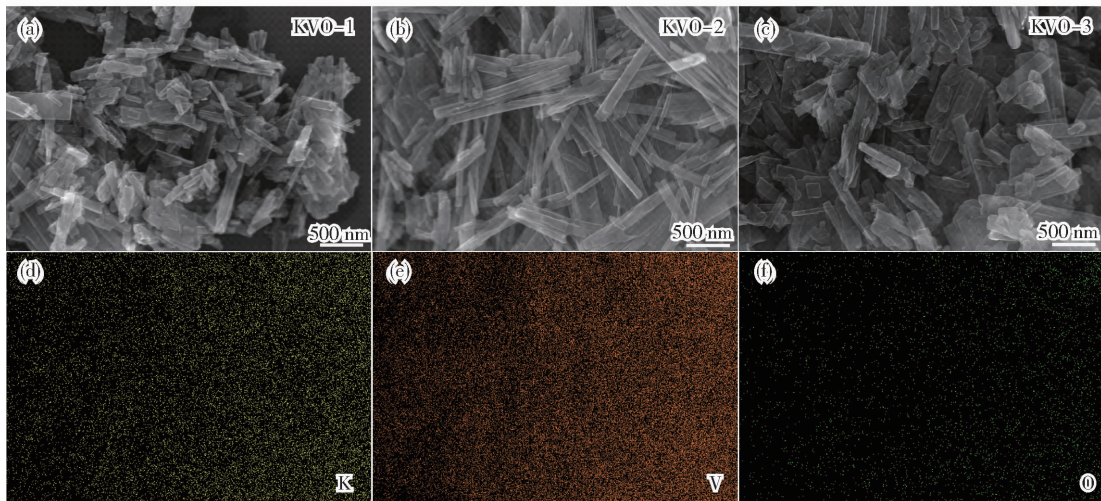
图1 样品的XRD图谱和XPS图谱

Fig. 1 XRD patterns and XPS patterns of the samples

eV) 和 V^{4+} (516.4 eV)^[24], 说明样品同时存在 V^{5+} 和 V^{4+} , 其中 V^{4+} 的存在是由于部分 V^{5+} 被 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ 还原的缘故。O 1s 的 XPS 光谱如图 1(f) 所示, 531.3 eV 和 530.4 eV 结合能处的峰分别属于材料中的表面羟基氧 ($-OH$) 和晶格氧 (O^{2-})^[18]。

利用 SEM 观察样品的形貌, 如图 2 所示。从图 2(a) 可看出, 样品 KVO-1 呈长短不一的纳米棒状

及片状混杂形貌, 且颗粒团聚较为严重。图 2(b) 中, 样品 KVO-2 呈现出尺寸均匀的纳米棒状形貌, 长度约为 200 ~ 2 000 nm, 直径在 40 ~ 120 nm 范围内, 这种均匀分布的纳米棒能有效缩短 Zn^{2+} 的扩散距离, 为离子扩散提供快速的离子扩散通道, 增强离子的扩散速率^[25]。观察图 2(c) 可以发现, 随着 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O / V_2O_5$ 的物质的量比进一步增大,



(a) ~ (c) 样品 KVO-1、KVO-2、KVO-3 的 SEM 图; (d) ~ (f) 样品 KVO-2 的 EDS 元素 mapping 图

图2 样品的SEM图和EDS元素mapping图

Fig. 2 SEM images and EDS element mapping of samples

KVO-3 产物的形貌又转变为不规则的片状、棒状混杂结构,且颗粒长度显著减小、直径增大。上述现象说明了 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 V_2O_5 的用量比会显著影响产物的颗粒尺寸与形貌。对样品 KVO-2 进行 EDS 面扫描(图 2(d) ~ (f)),结果表明样品中的 K、V、O 元素呈均匀分布状态,这是由于 K^+ 进入 VO 层形成了成分均匀的 $\text{K}_{0.486}\text{V}_2\text{O}_5$ 产物。

为了进一步探究样品 KVO-2 的比表面积和孔径分布情况,对样品进行了 BET 测试。图 3 为样品 KVO-2 的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图,结果显示该材料的比表面积高达 $27.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 29.1 nm ,纳米孔结构和大比表面积有利于增加电极材料与电解液的接触面积,可为 Zn^{2+} 的存储提供丰富的活性位点。

2.2 电化学性能测试

为研究 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ 的物质的量比对材料电化学性能的影响,分别将三个样品组装成纽扣电池进行测试。图 4(a) 为所制备 KVO-1、KVO-2 和 KVO-3 电极材料的倍率性能图,从图中可以看出,随着电流密度的增加,3 个电极材料的容量均有所下降,KVO-2 在 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1 、 2 、 5 和 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,分别具有 395.3 、 366.9 、 323.4 、

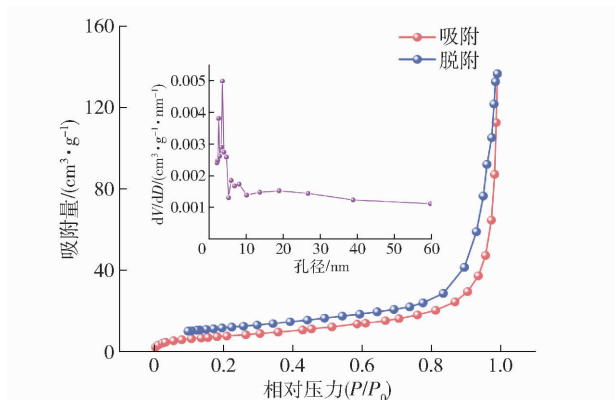


图 3 样品 KVO-2 的 BET 图

Fig. 3 BET plot of sample KVO-2

283.5 、 247.7 、 181.8 和 $127.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量,高于 KVO-1 (374.3 、 321.9 、 284.8 、 252.6 、 211.4 、 150.3 、 $109.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 KVO-3 (379.7 、 310.6 、 268.9 、 230.3 、 183.6 、 127.4 、 $92.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),具有优异的倍率性能。当电流密度从 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 变为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,KVO-2 的放电比容量能恢复到 $370.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,恢复率可达 94% ,高于 KVO-1 (87%) 和 KVO-3 (82%) 的容量恢复率。图 4(b) 为 KVO-2 在 $0.1 \sim 10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线图

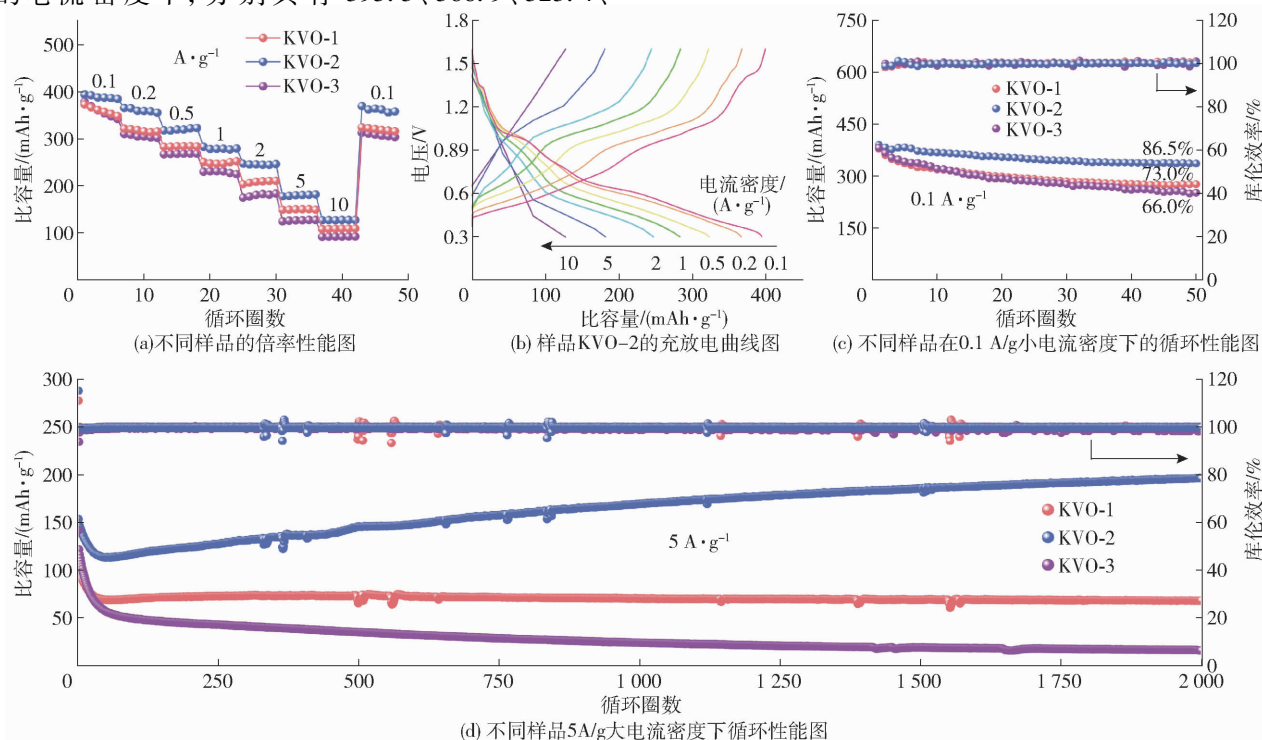


图 4 样品的电化学性能

Fig. 4 Electrochemical properties of the samples

(GCD),从图中可观察到电流密度从 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 到 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, GCD 曲线都保持相似的形状,充放电平台较为稳定,极化程度低;随着电流密度继续增大, GCD 曲线变化较大,极化程度加剧,充放电平台逐渐消失。图 4(c) 为三个样品在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下充放电 50 圈的循环性能图,可以明显发现三个电极材料的库伦效率都接近 100%,且 KVO-2 电极材料在充放电循环 50 圈后,仍有 $337.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 高放电比容量,容量保持率为 86.5%。而 KVO-1 和 KVO-3 的容量保持率仅为 73.0% 和 66.0%,远低于 KVO-2。图 4(d) 为三个样品在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 大电流密度下的长循环性能图,显而易见,样品 KVO-2 在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下经过 2000 圈的长循环后,放电比容量为 $196.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,相较于 $153.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始放电比容量,其容量保持率高达 127.9%,这是由于该样品在大电流密度下长时间活化所致。样品 KVO-2 展现出远高于 KVO-1 (66.3%) 和 KVO-3 (11.3%) 的容量保持率,充分表明了 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ 的物质的量比约为 5:2 的条件下,合成的 $\text{K}_{0.486}\text{V}_2\text{O}_5$ 具有更优异的循环稳定性及倍率性能。

为了更深入探究 $\text{K}_{0.486}\text{V}_2\text{O}_5$ 材料的电化学反应机理和可逆性,采用循环伏安法 (CV) 对三个样品进行测试。图 5(a) ~ (c) 对应样品 KVO-1、KVO-2

和 KVO-3 在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 曲线。从图中可以看到,3 个样品的首圈 CV 曲线和后两圈的重合度较差,这是由于电极材料在活化过程中产生了不可逆相变^[26]。还可观察到每个样品均有 3 对氧化还原峰,表明 Zn^{2+} 的脱嵌是一个多步骤过程^[27]。另外, KVO-2 的第二圈和第三圈 CV 曲线几乎完全重合,重合度优于 KVO-1 和 KVO-3,说明 KVO-2 拥有更好的电化学可逆性。为进一步分析样品的电化学反应动力学,对 KVO-2 进行不同扫描速率下的 CV 测试。图 5(d) 为 KVO-2 在 $0.1 \sim 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 曲线,随着扫速的增大,氧化峰向高电位偏移、还原峰向低电位偏移,说明电极材料的极化效应增强。峰值电流 i 和扫描速率 v 的关系可用公式 $i = av^b$ 来描述,其中 a 、 b 均为可变参数, b 值可反映电化学反应过程,当 b 值为 0.5 时,反应由扩散控制,而 b 值为 1 时则由赝电容行为主导^[28]。图 5(e) 为样品 KVO-2 的 $\lg i - \lg v$ 线性拟合图, b 值为拟合直线的斜率,可以得到峰 1、峰 2、峰 3 和峰 4 的 b 值分别为 0.81、0.66、0.73 和 0.87,这表明 KVO-2 的电化学储能方式由离子扩散和表面赝电容行为共同控制。不同扫速下的离子扩散和赝电容对容量的贡献率可由下式衡量: $i = k_1v + k_2v^{1/2}$, 式中 k_1v 和 $k_2v^{1/2}$ 分别代表赝电容和离

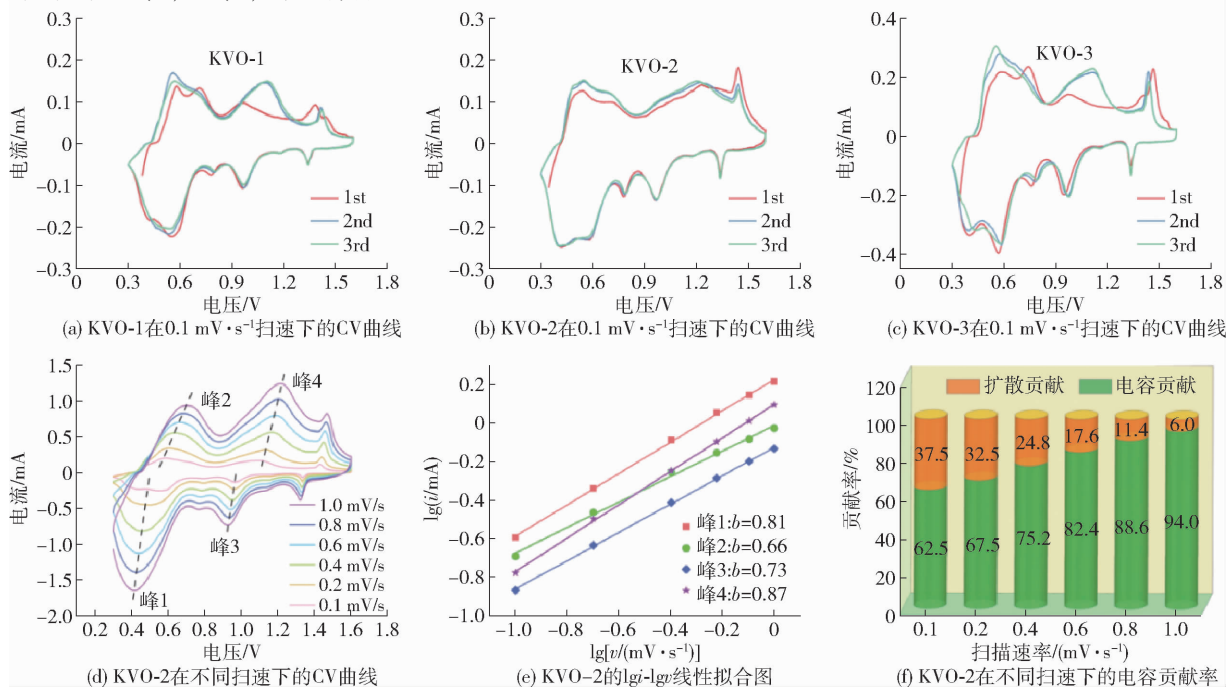


图 5 样品的 CV 曲线及电化学动力学

Fig. 5 CV curves and electrochemical kinetics of samples

子扩散的贡献^[29]。图 5(f) 为 KVO-2 在不同扫速下的电容贡献率, 当扫速为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 赝电容贡献率分别为 62.5%、67.5%、75.2%、82.4%、88.6% 和 94%, 高的赝电容贡献率可赋予 KVO-2 材料快速的电化学反应动力学, 有助于提高材料的倍率性能。

3 结论

本研究采用一步水热法成功制备了 $\text{K}_{0.486}\text{V}_2\text{O}_5$ 材料, 考察了 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (还原剂) 和 V_2O_5 (钒源) 的用量比例对材料的结晶度、形貌和电化学性能的影响, 并对其电化学储锌行为进行探究, 得到以下主要结论。

1) 当 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ 的物质的量比约为 5:2 时, 所合成的 $\text{K}_{0.486}\text{V}_2\text{O}_5$ 材料结晶度高, 呈现出均匀分布的纳米棒状形貌, 具有丰富的活性位点和大的比表面积, 赋予该材料高的储锌性能和优良的循环稳定性, 其在 0.1、1 和 10 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下分别拥有 395.3、283.5 和 127.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量, 且在 5 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 2 000 圈后的容量保持率高达 127.9%。

2) $\text{K}_{0.486}\text{V}_2\text{O}_5$ 的电化学储能过程由离子扩散过程和表面电容行为共同控制, 随着扫描速率增大, Zn^{2+} 存储主要受电容行为控制, 显著的赝电容效应是材料获得卓越倍率性能和优异电化学反应动力学的关键因素。

[参考文献]

- [1] ALHAZIMEH T, RAHEEM M, AL-OTHMAN A. Covalent organic frameworks (COFs): characteristics and applications for lithium-ion batteries (LIBs) and sodium ion batteries (SIBs) [J]. *International Journal of Thermofluids*, 2024, 21: 100531.
- [2] KHAN T, GARG A K, GUPTA A, et al. Comprehensive review on latest advances on rechargeable batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 57: 106204.
- [3] YANG Y, YANG B, LUO M, et al. Considerably enhanced electrochemical and thermomechanical performance of lithium battery (LIB) separators of PVDF/vermiculite nanosheets (VNs) composites via constructing well-defined hierarchical microstructure [J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 446: 142074.
- [4] YAN Q, HU Z, LIU Z, et al. Synergistic interaction between amphiphilic ion additive groups for stable long-life zinc ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 67: 103299.
- [5] WEN J, HU Z, SONG R, et al. MnO_2 @PANI nanorod arrays for high-performance aqueous zinc-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 976: 173209.
- [6] LIU Y, MA Y, YANG W, et al. Spontaneously dissolved MnO_2 : a better cathode material for rechargeable aqueous zinc-manganese batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145490.
- [7] HU H, ZHAO P, LI X, et al. Heterojunction tunnelled vanadium-based cathode materials for high-performance aqueous zinc ion batteries [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 665: 564–572.
- [8] TAN Y, YANG H, MIAO C, et al. Hydroxylation strategy unlocking multi-redox reaction of manganese hexacyanoferrate for aqueous zinc-ion battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141323.
- [9] GAO J, QI X, YANG B, et al. V^{2+} -doped VS_2 with rich defects for high-performance zinc storage in aqueous zinc-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170550.
- [10] MEI Y, LIU Y, XU W, et al. Suppressing vanadium dissolution in 2D $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MXene}$ heterostructures via organic/aqueous hybrid electrolyte for stable zinc ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139574.
- [11] ZHU K, JIANG W, WANG Z, et al. Hewettite $\text{ZnV}_6\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ with remarkably stable layers and ultralarge interlayer spacing for high-performance aqueous Zn-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(1): e202213368.
- [12] LU C, YANG Z, WANG Y, et al. Ethylene glycol-regulated ammonium vanadate with stable layered structure and favorable interplanar spacing as high-performance cathode for aqueous zinc ion batteries [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(8): 108572.
- [13] 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.
- [14] LIU C, NEALE Z, ZHENG J, et al. Expanded hydrated vanadate for high-performance aqueous zinc-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(7): 2273–2285.
- [15] ZHANG Y, WAN F, HUANG S, et al. A chemically self-charging aqueous zinc-ion battery [J]. *Nature communications*, 2020, 11(1): 2199.
- [16] ZHU K, WU T, VAN DEN BERGH W, et al. Reversible molecular and ionic storage mechanisms in high-performance $\text{Zn}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ xerogel cathode for aqueous Zn-ion batteries [J]. *ACS nano*, 2021, 15(6): 10678–10688.
- [17] WAN F, HAO Z, WANG S, et al. A universal compensation strategy to anchor polar organic molecules in bilayered hydrated vanadates for promoting aqueous zinc-ion storage [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(36): 2102701.
- [18] SUN D, ZHANG M, WAN W, et al. Modified vanadium oxide with enhanced diffusion kinetic for high rate aqueous zinc-ion batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73: 109236.
- [19] HE W, MENG C, AI Z, et al. Achieving fast ion diffusion in

- aqueous zinc-ion batteries by cathode reconstruction design [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140260.
- [20] KIM H J, JO J H, CHOI J U, et al. KV3O8 with a large interlayer as a viable cathode material for zinc-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2020, 478: 229072.
- [21] KIM H J, JO J H, KIM J-Y, et al. De/protonation associated sustainable conversion reaction applicable to high-capacity zinc storage in mildly acidic aqueous system [J]. Energy Storage Materials, 2023, 55: 105–116.
- [22] SAMBANDAM B, SOUNDHARRAJAN V, KIM S, et al. $K_2V_6O_{16} \cdot 2.7H_2O$ 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.
- [23] ZHAN D, YANG F, ZHANG Q, et al. Effect of solid-state reaction temperature on electrochemical performance of $LiMn_2O_4$ 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.
- [24] REN J, WANG B, RAN Y, et al. Binder-free $K_{0.44}V_2O_5$ nanowires @ carbon cloth cathodes with fast electrochemical kinetics for high-performance aqueous zinc metal batteries [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 73: 108850.
- [25] LU C, YANG Z, DING Y, et al. Enhanced electrochemical performance of ammonium vanadate ($NH_4V_4O_{10}$) cathode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries by altering pH regulators [J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 105993.
- [26] QIU N, YANG Z, XUE R, et al. Toward a high-performance aqueous zinc ion battery: Potassium vanadate nanobelts and carbon enhanced zinc foil [J]. Nano Letters, 2021, 21 (7): 2738–2744.
- [27] WAN F, ZHANG Y, ZHANG L, et al. Reversible oxygen redox chemistry in aqueous zinc-ion batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(21): 7062–7067.
- [28] HUA F, ZHANG Y, CAO S, et al. Long-life P-type co-doped polyaniline cathodes for ultrahigh-energy-density aqueous zinc-ion batteries [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 68: 107779.
- [29] CHEN X, KONG Q, WU X, et al. V_2O_3 @ C optimized by carbon regulation strategy for ultra long-life aqueous zinc-ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138765.

Controllable preparation and electrochemical zinc-storage properties of potassium vanadate as cathode material

HUANG Xinquan, LU Chao

(School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

Abstract: $K_xV_2O_5$ with excellent electrochemical properties can be used as an excellent cathode material for aqueous zinc-ion batteries, and its controllable synthesis is especially important. In this study, the effects of the molar ratio of oxalic acid ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$) to vanadium pentoxide (V_2O_5) on the structure, morphology and electrochemical properties of potassium vanadate ($K_{0.486}V_2O_5$) cathodes were investigated. The controllable preparation of $K_{0.486}V_2O_5$ was achieved. The results show that when the molar ratio of $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O/V_2O_5$ is about 5 : 2, potassium vanadate has higher crystallinity and more regular nanorod-like morphology. The distinct pseudocapacitive effect endows it with excellent rate performance and outstanding kinetic characteristics, showing high capacity and good cycling stability. At current densities of 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 and 10 $A \cdot g^{-1}$, the discharge specific capacities are 395.3, 366.9, 323.4, 283.5, 247.7, 181.8 and 127.3 $mAh \cdot g^{-1}$, respectively. At a high current density of 5 $A \cdot g^{-1}$, it still delivers a reversible capacity of 196.5 $mAh \cdot g^{-1}$ after 2 000 cycles with an ultrahigh capacity retention rate of 127.9%. The energy storage process of $K_{0.486}V_2O_5$ is controlled by ion diffusion process and surface capacitance behavior. With the increase of the scanning rate, the storage of Zn^{2+} is mainly controlled by the capacitive behavior. The significant pseudocapacitance effect is the key factor to obtaining excellent rate performance and eminent kinetic behavior.

Key words: aqueous zinc-ion battery; cathode material; potassium vanadate; electrochemical performance; pseudocapacitance effect