

V₂O₅ 正极材料的合成及电化学性能研究

王建平^{1*}, 李亚鹏¹, 祝远民²

(1. 东莞职业技术学院智能汽车产教融合创新中心, 广东 东莞 523808;

2. 东莞理工学院交叉科学研究中心及材料科学与工程学院, 广东 东莞 523808)

摘要: V₂O₅ 因能量密度高成为水系锌离子电池最有潜力的正极材料之一,但在高电流密度下稳定性和导电性较差。为了改善其充放电性能和高电流密度下的稳定性,采用水热法合成了十二烷基胺掺杂氧化钒纳米管(VONTs)。使用扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察到材料呈棒状,该结构有助于锌离子的插入/脱出,从而提升氧化钒纳米管的电化学性能。电化学测试结果表明,在电流密度为 2 A/g 时,VONTs 的放电比容量为 165.6 mAh/g,经历 390 次循环后放电容量仍保持约 66.2 mAh/g,容量保持率为 40%,相比于 V₂O₅,具有较好的循环稳定性。

关键词: 水系锌离子电池; V₂O₅; 水热法; 氧化钒纳米管; 电化学性能

中图分类号: TQ15

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)05-0125-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.022

Synthesis and electrochemical properties of V₂O₅ cathode materials

WANG Jian-ping^{1*}, LI Ya-peng¹, ZHU Yuan-min²

(1. Intelligent Automobile Industry-Education Integration Innovation Center, Dongguan Polytechnic, Dongguan

523808, China; 2. Research Institute of Interdisciplinary Science & Department of Materials Science and

Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: V₂O₅ is one of the most promising cathode materials for aqueous zinc-ion batteries due to its high energy density, but it has poor stability and conductivity at high current density. In order to improve its charge-discharge performance and stability at high current density, the vanadium oxide nanotubes (VONTs) were prepared by doping dodecylamine with hydrothermal method. The material was observed to be rod-shaped by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. This structure facilitates the intercalation/deintercalation of zinc ions, thereby improving electrochemical properties of VONTs. The electrochemical test results show that the specific discharge capacity of VONTs is 165.6 mAh·g⁻¹ when the current density is 2 A·g⁻¹. After 390 cycles, the discharge capacity still retains approximately 66.2 mAh·g⁻¹ with the capacity retention rate of 40%. Compared with V₂O₅, VONTs has better cycle stability.

Key words: aqueous zinc-ion battery; V₂O₅; hydrothermal method; vanadium oxide nanotubes (VONTs); electrochemical performance

开发高效、低成本和环境友好的储能系统已成为当代科学研究的热门方向。虽然锂离子电池已经占领了大部分的商用可充电电池市场,但其还面临着锂资源有限、制造成本高和高温安全隐患等问题,阻碍了其进一步发展^[1]。相比有机电解液的易燃、易挥发等安全隐患问题,水系电解液具有安全性高、价格低、离子传导率高和易于制造等优点,可用于开发下一代的绿色环保可充电电池^[2-3]。水系锌离子电池(AZIBs)因其丰富的地球资源、低成本、高安全性和对环境友好等优点,有望成为下一代电网和便携式电子设备储能系统极具潜力的发展方向^[4-6]。

正极材料的选择在很大程度上决定了 AZIBs 的容量和循环稳定性。近几年来,研究者们开发了一

系列正极材料,主要包括钒基材料^[7-8]、锰基材料^[9-10]、普鲁士蓝类似物^[11-12]、磷酸盐和有机材料等^[4,13-15]。V₂O₅ 作为一种典型的层状钒氧化物,具有开放框架结构,在充放电过程中,通过 V²⁺、V³⁺、V⁴⁺ 和 V⁵⁺ 之间的电子跳跃与变价可实现电荷转移,为离子扩散提供良好的通道^[16-18]。层状钒氧化物的常规工作机理是 Zn²⁺ 或 Zn²⁺/H⁺ 在层状钒氧化物层内/层外的嵌入/脱出^[19]。将含有羧基、羟基或杂原子的碳材料掺杂到钒基氧化物中,可以稳定或增加层间空间,增强插层动力学,从而提高材料的电化学性能^[20-23]。

本研究采用水热法,以十二烷基胺和 V₂O₅ 为原料,成功制备出层状氧化钒纳米管(Layered vanadium

收稿日期:2025-07-21;修回日期:2026-03-03

基金项目:广东省教育厅 2024 年度特色创新(自然科学类)项目(2024KTSCX411);广东省教育厅 2024 年度创新团队项目—智能汽车关键技术
研发创新团队(2024KCXTD091)

作者简介:王建平(1986-),女,博士,讲师,研究方向为新能源材料的结构设计及应用,通讯联系人,wangjianping0113@163.com。

oxide nanorods, VONTs), 并将其用作水系锌离子电池的正极。质子化的胺会插入 V_2O_5 并与 $V-O^-$ 连接, 从而形成均匀的 VO_x 层。烷基铵离子存在于层之间并稳定这些层。同时, 水热处理后, VO_x 层将卷起并形成纳米管的形态。纳米管结构增强了材料的结构稳定性, 提升了 Zn^{2+} 传输速率, 明显提升了锌离子电池的倍率性能和循环性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚偏氟乙烯(PVDF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、五氧化二钒和十二烷胺, 均为分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。导电炭黑、锌箔和无水乙醇, 均为分析纯, 科路得实验器材科技有限公司。实验用水均为去离子水。

X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance SS 型), 德国 Bruker 公司; 扫描电子显微镜(SEM, Verios G4 UC 型), 美国赛默飞世尔科技公司; 透射电子显微镜(TEM, TALOS F200S G2 型), 美国赛默飞世尔科技公司; 电池测试仪(CT-4008TN-5V50mA-164 型), 深圳市新威尔电子有限公司; 电化学工作站(CHI760E 型), 上海辰华仪器有限公司。

1.2 电池材料制备和电池组装

(1) 正极材料 VONTs 的制备: 正极材料的制备过程参照如下步骤^[24]: 将 30 mmol 十二烷胺加入 27.3 mL 无水乙醇中, 搅拌至十二烷胺固体完全溶解, 形成透明溶液; 将 30 mmol 的 V_2O_5 加入到上述溶液中, 搅拌 30 min; 将 16.4 mL 去离子水缓慢滴入混合的浆液中进行搅拌, 搅拌均匀后放置老化; 老化 3 天后, 进行水热处理, 浆液放入 100 mL 水热釜中置于 180℃ 的烘箱内 3 天, 得到黑色产物。将未反应的十二烷胺用水、丙酮和乙醇反复洗涤, 使用离心机离心处理。最终, 产品置于 80℃ 的真空烘箱内干燥得到黑色粉末产物, 即为 VONTs 正极材料。

(2) 正极极片的制备: 以 *N*-二甲基吡咯烷酮(NMP) 为溶剂, 将 VONTs 活性物质、导电炭黑和 PVDF 按质量比 7:2:1 混合均匀制得浆料。将该浆料涂覆在碳布上, 60℃ 真空干燥 12 h。电极中活性物质的平均负载量约为 0.57 mg/cm²。将负载活性物质的碳布裁切成直径 10 mm 的电极, 即为正极极片。

(3) 负极极片制备: 购买商业锌箔(厚度 0.1 mm), 用砂纸轻微打磨表面, 然后取适量去离子水和乙醇清洗干净, 并将其切成直径 10 mm 的小圆片, 随后

放入 60℃ 真空干燥箱中烘干 12 h, 即为锌离子电池负极极片。

(4) 扣式电池组装: 以 VONTs 极片为正极, 锌片为负极, 2 mol/L $ZnSO_4$ 溶液为电解液, 采用玻璃纤维为隔膜, 在空气中组装 CR2025 扣式电池。

1.3 材料表征

采用 X 射线粉末衍射仪分析样品的晶体结构, 工作电压 < 40 kV, 工作电流 < 40 mA, 角度范围 10~70°, Cu 靶, $K_{\alpha 1}$ 射线($\lambda = 0.154\ 059\ 8\ \text{nm}$)。采用扫描电子显微镜以及透射电子显微镜分析样品的微观结构。

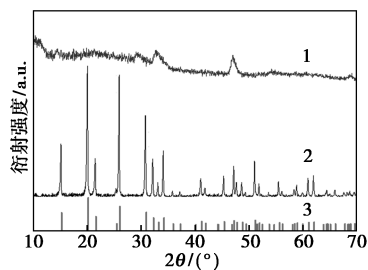
1.4 电池性能分析测试

电池的恒电流充放电(Galvanostatic charge-discharge, GCD)和倍率性能测试均基于电池测试仪测试完成, 测试温度为 25℃, 设置充放电电压范围为 0.4~1.9 V。电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)在电化学工作站测试完成, EIS 测试时控制施加的直流电压为开路电压, 交流电压振幅为 5 mV, 频率范围为 0.01~100 000 Hz。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌及结构表征

图 1 为 V_2O_5 和 VONTs 的 X 射线衍射谱图。从图中可以看出 V_2O_5 的衍射峰与 JCPDS 卡片 No. 85-0601 相一致, $2\theta = 15.4^\circ$ 、 20.3° 、 26.2° 、 31.0° 、 34.3° 、 41.2° 、 47.3° 和 51.2° 的衍射峰分别对应于 V_2O_5 的 (020)、(001)、(110)、(031)、(130)、(002)、(060) 和 (200) 晶面。 $2\theta = 20.3^\circ$ 的衍射峰为最高强度峰, $2\theta = 15.4^\circ$ 的衍射峰层间距离最大, 为 5.74 Å。十二烷胺掺杂改性后, VONTs 的壁是由钒酸盐层构成的, 具有长烷基链的十二胺位于钒酸盐层之间, 衍射峰与之前报道的 $C_{12}-V_7O_{16}-NTs$ 中的 V_7O_{16} 层相似^[25]。十二烷胺能够稳定 V_2O_5 层间空间, 为 Zn^{2+} 传输提供更多的空间和通道, 进而提升材料的储锌能力。



1—VONTs; 2— V_2O_5 ; 3— V_2O_5 -(PDF#85-0601)

图 1 V_2O_5 和 VONTs 的 X 射线衍射谱图

图2为 V_2O_5 和 VONTs 的扫描电子显微镜图。从图2(a)中可以看出, V_2O_5 为不均匀管状结构。从图2(b)中可以看出, 十二烷胺掺杂改性后生成均匀的 VO_x 纳米管^[24]。

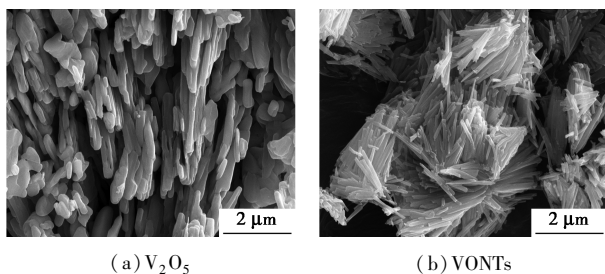


图2 材料的扫描电子显微镜图

图3为不同放大倍率下 VONTs 的透射电子显微镜图。从图中可以看出, VONTs 呈管状[图3(a)], 且纳米管的层间距为 0.778 nm[图3(b)], 该结果与 XRD 结果相一致。

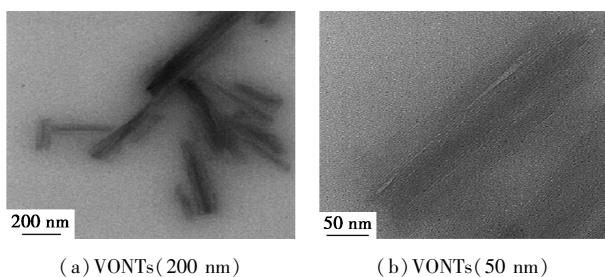
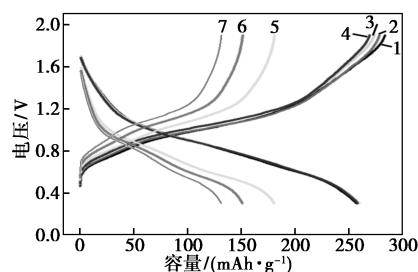


图3 不同放大倍率下 VONTs 的透射电子显微镜图

2.2 电池性能表征

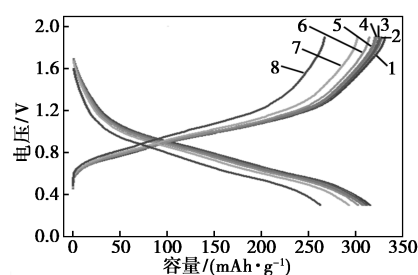
图4为 V_2O_5 和 VONTs 在 0.1 A/g 电流密度下的充放电曲线图。从图4(a)可以看出, 在 0.8~1 V 之间存在一个宽的放电平台, 该平台是 Zn^{2+} 在 V_2O_5 的嵌入电位, 在 0.8~1.2 V 之间存在一个宽的充电平台, 该平台是 Zn^{2+} 在 V_2O_5 的脱出电位^[26]。 V_2O_5 首次放电容量为 257.1 mAh/g, 首次充电容量为 283.58 mAh/g, 首次库伦效率为 90.66%。前 4 次循环曲线几乎完全重合, 表明正极材料在最初的 4 个循环中逐渐变得稳定。第 50 次循环放电容量约为 180.5 mAh/g, 容量保持率为 62.3%。第 75 次循环放电容量为 150.9 mAh/g, 容量保持率为 52.1%。第 100 次循环放电容量为 131.2 mAh/g, 容量保持率为 45.3%。从图4(b)中可以看出, 在 0.8~1 V 之间的放电平台和 0.8~1.2 V 之间的充电平台更宽, 说明 Zn^{2+} 在 VONTs 中的嵌入/脱出更平稳。同时, VONTs 的首次放电容量约 309.5 mAh/g, 首次充电容量为 331.6 mAh/g, 首次库伦效率为 93.33%。第 50 次循环放电容量约 303.1 mAh/g, 容量保持率

为 95.9%。第 100 次循环放电容量下降至约 292.9 mAh/g, 容量保持率为 92.7%。第 200 次循环放电容量约为 262.9 mAh/g, 容量保持率为 83.3%。相比 V_2O_5 正极材料, VONTs 有更高的充放电容量和更高的容量保持率。



1—第 1 次循环; 2—第 2 次循环; 3—第 3 次循环;
4—第 4 次循环; 5—第 50 次循环; 6—第 75 次循环;
7—第 100 次循环

(a) V_2O_5 不同循环次数的充放电曲线

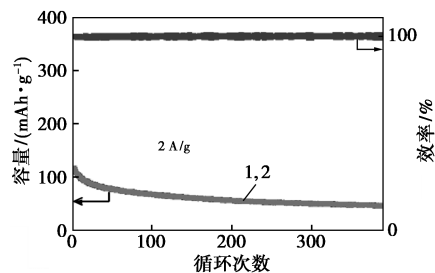


1—第 1 次循环; 2—第 2 次循环; 3—第 3 次循环;
4—第 4 次循环; 5—第 5 次循环; 6—第 50 次循环;
7—第 100 次循环; 8—第 200 次循环

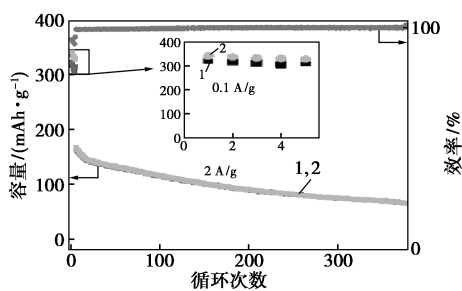
(b) VONTs 不同循环次数的充放电曲线

图4 材料的充放电曲线

图5为 V_2O_5 和 VONTs 分别作为锌离子电池正极材料在 2 A/g 电流密度下的循环性能曲线。从图5(a)可以看出, V_2O_5 作为正极材料, 首次放电容量约为 117.6 mAh/g, 395 次循环后放电容量仅剩余 47.2 mAh/g, 容量保持率为 40.1%。从图5(b)可以看出, VONTs 作为正极材料, 在 0.1 A/g 电流密度下, 首次放电容量约为 322.8 mAh/g。电流密度为 2 A/g 时, VONTs 正极材料的放电容量约为 165.6 mAh/g, 390 次循环后放电容量约为 66.2 mAh/g, 容



(a) V_2O_5 正极材料



(b) VONTs 正极材料

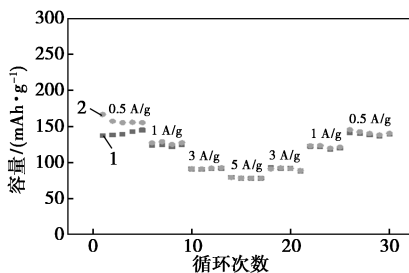
(插图为 0.1 A/g 电流密度下 5 个循环的比容量)

1—放电;2—充电

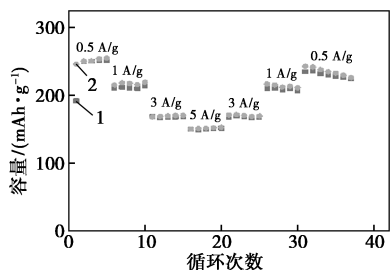
图 5 不同材料的循环性能曲线

量保持率约为 40%,与 V_2O_5 相比,容量与循环性能都有了很大的提高。

图 6 为 V_2O_5 和 VONTs 分别作为锌离子电池正极材料的倍率性能曲线。从图 6(a)可以看出, V_2O_5 作为锌离子正极材料,在 0.5、1、3、5 A/g 电流密度下,容量保持率分别为 55.4%、48.1%、35.3%、30.3%。从图 6(b)可以看出,VONTs 作为锌离子正极材料,在 0.5、1、3、5 A/g 电流密度下,容量保持率分别为 81.4%、69.1%、55.1%、49.1%,而再次回到 0.5 A/g 时,放电容量恢复至 93.7%。总之,相较于 V_2O_5 ,VONTs 具有更高的充放电容量和更小的能量损失。



(a) V_2O_5 的倍率性能曲线



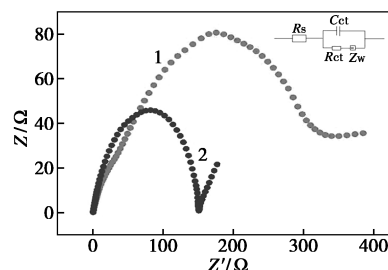
(b) VONTs 的倍率性能曲线

1—放电;2—充电

图 6 材料的倍率性能曲线

图 7 为 V_2O_5 和 VONTs 电极的电化学阻抗谱图,插图为锌离子电池工作的等效电路图。从图 7 可以看出,两电极电化学阻抗谱图基本一致,主要由

高频区的半圆弧和低频区的直线组成。按照图中插图所示等效电路对电化学阻抗谱图数据进行拟合,其中, R_s 表示锌离子在电解液中的电阻, C_{ct} 和 R_{ct} 分别表示固液界面双层电容和电荷转移电阻, Z_w 表示扩散阻抗。阻抗谱中的圆弧直径的大小反映电荷转移电阻的大小, VONTs 电极的阻抗谱圆弧直径比 V_2O_5 的小,表明 VONTs 的电荷转移电阻比 V_2O_5 的小^[27]。VONTs 电极的电荷转移电阻较小,表明锌离子在迁移过程中的阻力较小,氧化还原反应的阻力降低。总之,VONTs 电极相较于 V_2O_5 电极而言,内部阻抗更小,有利于锌离子在电解液中的运输,电荷转移界面的放电能垒较低,且 Zn^{2+} 在正极材料内的扩散速率更快,说明 VONTs 电极在充放电循环过程中稳定性较好且电化学反应更高效^[28]。



1— V_2O_5 ;2—VONTs

图 7 V_2O_5 和 VONTs 电极的电化学阻抗谱图

(插图为等效电路图)

3 结论

采用水热法合成了 VONTs,并通过 XRD、SEM 和 TEM 对材料的形貌、结构进行了表征。TEM 结果表明,合成的层状氧化钒纳米管表面平滑,一致性较好。将合成的材料作为锌离子电池正极组装成扣式电池,测试了其电化学性能,在 2 A/g 条件下, VONTs 电极的放电比容量约为 165.6 mAh/g,390 次循环后放电比容量约 66.2 mAh/g。EIS 结果表明,VONTs 电极的电荷转移电阻低于 V_2O_5 电极。实验结果表明,引入十二烷胺能稳定层间空间,为 Zn^{2+} 传输提供更多的空间和通道,增加了材料的储锌能力,水热法简单易操作,可以有效控制 V_2O_5 的颗粒尺寸。因此,十二烷胺改性是一种有效的方法,可以显著提高 V_2O_5 锌离子电池正极的性能,为进一步优化 V_2O_5 锌离子电池正极的设计和应用提供了数据支撑。

参考文献

[1] Chen J H, Naveed A, Nuli Y N, et al. Designing an intrinsically safe

- organic electrolyte for rechargeable batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 31: 382–400.
- [2] Suo L, Borodin O, Gao T, *et al.* “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries [J]. *Science*, 2015, 350(6263): 938–943.
- [3] Yan J, Wang J, Liu H, *et al.* Rechargeable hybrid aqueous batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 216: 222–226.
- [4] Tang B, Shan L, Liang S, *et al.* Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(11): 3288–3304.
- [5] Xu C J, Li B H, Du H D, *et al.* Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 124(4): 957–959.
- [6] Zhang H, Xu D X, Wang L P, *et al.* A polymer/graphene composite cathode with active carbonyls and secondary amine moieties for high-performance aqueous Zn-organic batteries involving dual-ion mechanism [J]. *Small*, 2021, 17(25): 2100902.
- [7] Li Y, Yang W, Yang W, *et al.* High-performance zinc-ion batteries enabled by electrochemically induced transformation of vanadium oxide cathodes [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 60: 233–240.
- [8] Qi Z C, Xiong T, Chen T, *et al.* Harnessing oxygen vacancy in V_2O_5 as high performing aqueous zinc-ion battery cathode [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 870: 159403.
- [9] Fang G Z, Zhu C Y, Chen M H, *et al.* Suppressing manganese dissolution in potassium manganate with rich oxygen defects engaged high-energy-density and durable aqueous zinc-ion battery [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(15): 1808375.
- [10] Huang J H, Wang Z, Hou M Y, *et al.* Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2906.
- [11] Ma L T, Chen S M, Long C B, *et al.* Achieving high-voltage and high-capacity aqueous rechargeable zinc ion battery by incorporating two-species redox reaction [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(45): 1902446.
- [12] Du G Y, Pang H. Recent advancements in Prussian blue analogues: Preparation and application in batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 387–408.
- [13] Mo F N, Liang G J, Meng Q Q, *et al.* A flexible rechargeable aqueous zinc manganese-dioxide battery working at -20°C [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(2): 706–715.
- [14] Zhang N, Cheng F Y, Liu J X, *et al.* Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 405.
- [15] Jia X X, Liu C F, Neale Z G, *et al.* Active materials for aqueous zinc ion batteries: Synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7795–7866.
- [16] Liu S D, Kang L, Kim J M, *et al.* Recent advances in vanadium-based aqueous rechargeable zinc-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(25): 2000477.
- [17] Wan F, Niu Z Q. Design strategies for vanadium-based aqueous zinc-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58(46): 16358–16367.
- [18] Kong S, Feng Y B, Xu Z M, *et al.* Constructing metal-organic framework-derived carbon incorporated V_2O_5 nanowire-bundle arrays on carbon nanotube fiber as advanced cathodes for high-performance wearable zinc-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 440: 141762.
- [19] Song Q Y, Zhou S H, Wang S Y, *et al.* Insights into the oxygen vacancies in transition metal oxides for aqueous zinc-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 142033.
- [20] Chen X D, Zhang H, Liu J H, *et al.* Vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries: Mechanism, design strategies and challenges [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 50: 21–46.
- [21] Zhu Q N, Wang Z Y, Wang J W, *et al.* Challenges and strategies for ultrafast aqueous zinc-ion batteries [J]. *Rare Metals*, 2021, 40(2): 309–328.
- [22] Wang M S, Zhang J, Zhang L Z, *et al.* Graphene-like vanadium oxygen hydrate (VOH) nanosheets intercalated and exfoliated by polyaniline (PANI) for aqueous zinc-ion batteries (ZIBs) [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(28): 31564–31574.
- [23] Zhou W J, Chen J Z, He C L, *et al.* Hybridizing δ -type $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with graphene towards high-performance aqueous zinc-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 321: 134689.
- [24] Yang F, Zhu Y, Xia Y, *et al.* Fast Zn^{2+} kinetics of vanadium oxide nanotubes in high-performance rechargeable zinc-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources* 2020, 451: 227767.
- [25] Worle M, Krumeich F, Bieri F, *et al.* Flexible V_7O_{16} layers as the common structural element of vanadium oxide nanotubes and a new crystalline vanadate [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2002, 628(12): 2778–2784.
- [26] Yang Y, Tang Y, Fang G, *et al.* Li^+ intercalated $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with enlarged layer spacing and fast ion diffusion as an aqueous zinc-ion battery cathode [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(11): 3157–3162.
- [27] Tan X P, Guo G L, Wang K D, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of the orthorhombic $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanorods as cathodes for aqueous zinc batteries [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(15): 2530.
- [28] Zhang X, Zhai Y, Xie B, *et al.* Modulating solvated structure of Zn^{2+} and inducing surface crystallography by a simple organic molecule with abundant polar functional groups to synergistically stabilize zinc metal anodes for long-life aqueous zinc-ion batteries [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 669: 590–599. ■