

多钒氧酸盐 $K_9PV_{14}O_{42}$ 的合成及其储锌性能的研究

宋艳稳, 包梓成, 时晓凡, 梁 婕, 夏晨燕, 朱利敏*

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2026年7月23日; 录用日期: 2026年8月6日; 发布日期: 2026年8月17日

摘 要

水系锌离子电池(AZIBs)正极材料受限于 Zn^{2+} 扩散动力学缓慢和循环稳定性差, 开发新型高性能正极材料是推动AZIBs走向实用的核心任务。本研究以Keggin型多钒氧酸盐 $K_9PV_{14}O_{42}$ 为研究对象, 利用团簇间丰富的通道和空隙实现 Zn^{2+} 的传输与存储, 并通过 K^+ 作为抗衡阳离子在充放电过程中的部分离子交换, 起到稳定结构和辅助电导的作用。XRD和FTIR证实材料成功合成, TG显示其热稳定性良好, SEM表明其形貌可为 Zn^{2+} 的嵌入提供丰富的活性位点。电化学测试表明, $K_9PV_{14}O_{42}$ 具有良好的比容量和循环稳定性: 在 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下, 前四圈CV曲线逐步趋于重合, 显示良好的可逆性; 在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环100圈时比容量为 $162.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环400圈仍保持 $101.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库伦效率始终接近100%; 不同电流密度下的倍率测试及前三圈GCD结果均与CV结论一致。本工作为构建高容量、结构稳定的钒基正极材料提供了新思路, 丰富了多钒氧酸盐在AZIBs领域的应用研究。

关键词

水系锌离子电池, 多钒氧酸盐, $K_9PV_{14}O_{42}$, 正极材料, 储锌性能

Synthesis of Polyoxovanadate $K_9PV_{14}O_{42}$ and Its Zinc Storage Performance

Yanwen Song, Zicheng Bao, Xiaofan Shi, Jie Liang, Chenyan Xia, Limin Zhu*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: July 23, 2026; accepted: August 6, 2026; published: August 17, 2026

Abstract

Cathode materials for aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) are severely constrained by sluggish Zn^{2+}

*通讯作者。

文章引用: 宋艳稳, 包梓成, 时晓凡, 梁婕, 夏晨燕, 朱利敏. 多钒氧酸盐 $K_9PV_{14}O_{42}$ 的合成及其储锌性能的研究[J]. 物理化学进展, 2026, 15(3): 249-257. DOI: 10.12677/japc.2026.153024

diffusion kinetics and poor cycling stability, which arise from the strong electrostatic interactions between the divalent Zn^{2+} ions and the anionic frameworks of host materials. Developing novel high-performance cathode materials with open frameworks and robust structural stability is therefore a core task for promoting the practical application of AZIBs. Polyoxovanadates (POVs), as a subclass of polyoxometalates, feature well-defined cluster structures, tunable compositions, and abundant inter-cluster voids, making them promising candidates for multivalent ion storage. In this study, the Keggin-type polyoxovanadate $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ is investigated as a cathode material for AZIBs, aiming to achieve high reversible capacity and long-term cycling stability through its unique structural advantages. The $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ material was synthesized via a straightforward aqueous solution method. Structural characterization confirmed the successful synthesis of phase-pure $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ with a well-defined Keggin-type architecture. XRD patterns showed sharp and distinct diffraction peaks matching the standard PDF card, with no detectable impurity peaks, indicating high crystallinity and long-range structural order. FTIR spectra revealed characteristic absorption bands at 950 cm^{-1} (terminal $\text{V}=\text{O}$ stretching), 850 and 790 cm^{-1} (asymmetric $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ or $\text{V}-\text{O}-\text{P}$ bridging vibrations), and 1050 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}$ vibration of the central PO_4 tetrahedron), which are consistent with the typical features of Keggin-type polyoxovanadates. TGA demonstrated a mass loss of approximately 15.22% below 300°C , attributable to the removal of adsorbed and crystalline water, with negligible mass loss above 300°C , confirming good thermal stability under operating conditions. SEM images revealed square block-shaped crystalline particles with a uniform size distribution of approximately $20\text{ }\mu\text{m}$, providing abundant active sites for Zn^{2+} intercalation. Electrochemically, CV curves showed two reduction peaks at 0.57 V and 0.99 V , corresponding to the $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ redox couple and Zn^{2+} intercalation, respectively, and two oxidation peaks at 0.74 V and 1.05 V for the reverse processes. The CV curves gradually overlapped from the third cycle onward, indicating excellent electrochemical reversibility. EIS analysis yielded a charge-transfer resistance of approximately $110\text{ }\Omega$ and a steep Warburg-type tail in the low-frequency region, suggesting favorable ion diffusion kinetics. In GCD tests, the $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ electrode delivers a specific capacity of $162.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles at $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, and maintained $101.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 400 cycles at $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; with Coulombic efficiency approaching 100% throughout. Rate performance tests further demonstrated that the material can readily recover its capacity upon returning to low current densities, with no irreversible degradation observed. The GCD curves for the first three cycles showed good overlap from the second cycle onward, consistent with the CV results and further confirming the structural stability and reaction reversibility of the material. In summary, this work not only enriches the application of polyoxovanadate-based materials in the field of AZIBs but also provides new insights for the rational design of high-performance vanadium-based cathode materials with high reversible capacity and robust structural stability.

Keywords

Aqueous Zinc-Ion Batteries, Polyoxovanadate, $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$, Cathode Material, Zinc Storage Performance

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在全球能源紧张形势不断升级、生态环境压力持续增大的背景下, 开发高效率、低污染且可持续的能源存储技术已成为亟待解决的关键课题。水系锌离子电池(Aqueous zinc-ion batteries, AZIBs)因其安全性高、环境友好和成本适中等优势, 被认为是二次电池体系中最具发展潜力的候选者之一。锌金属负极具

有资源丰富、理论比容量高($820 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和氧化还原电位低(-0.76 V vs. SHE)等显著优点;同时, AZIBs 所采用的水系电解液不可燃,从本质上规避了传统有机电解液体系的安全隐患[1]。尽管如此, AZIBs 的实用化进程仍受到若干技术瓶颈的制约。其中,缺乏能够实现 Zn^{2+} 高效、稳定可逆嵌入/脱出的正极材料,是限制电池的比容量和循环寿命的关键因素[2]。这一问题的根源在于 Zn^{2+} 具有较高的电荷密度:当 Zn^{2+} 嵌入正极材料晶格时,会与骨架阴离子产生强烈的静电相互作用,导致其扩散动力学缓慢;同时,反复的嵌入/脱出过程容易诱发材料结构坍塌和活性物质溶解,进而造成容量的快速衰减[3]。因此,正极材料的电化学性能表现不佳已成为制约 AZIBs 商业化进程的核心因素之一。

目前, AZIBs 正极材料的研究主要集中在锰基、钒基、普鲁士蓝类似物以及有机材料等体系[4]。其中,钒基材料(如 V_2O_5 、 VO_2 及各类钒酸盐)因其优异的综合电化学性能,被视为最具应用前景的正极材料体系之一。钒元素具有+2 到+5 的多种价态,可形成丰富多变的配位构型并实现多电子转移反应,从而提供远高于其他体系的理论比容量[5] [6]。在晶体结构层面,大多数钒基材料具有层状或隧道型开放框架,可为 Zn^{2+} 的迁移提供宽敞的扩散通道,有利于实现快速可逆的嵌入和脱出。然而,传统钒氧化物在实际充放电过程中仍面临严峻挑战:其结构容易发生不可逆坍塌,且部分钒离子会溶解于水系电解液中,导致活性物质损失和容量快速衰减[7]。因此,开发高容量、结构稳定的新型钒基正极材料,对于改善 AZIBs 的循环稳定性和倍率性能具有重要意义。

针对上述挑战,本研究提出以 Keggin 型多钒氧酸盐 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 为研究对象,采用水溶液合成制备该晶体材料[8]。该结构具有两方面的优势:一方面,团簇间丰富的通道和空隙为 Zn^{2+} 的传输与存储提供了理想场所;另一方面, K^+ 作为抗衡阳离子可在充放电过程中发生部分离子交换,起到稳定结构和辅助电导的作用[9]。同时,结构中混合价态的钒离子($\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$)可实现可逆的多电子氧化还原反应,有望贡献较高的理论比容量。基于以上设计思路,本研究系统评估了 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 作为 AZIBs 正极材料的电化学性能,并探讨了其储锌机制,以期构建高容量、结构稳定的钒基正极材料提供新的实验依据和理论参考。

2. 实验材料与方法

2.1. 正极材料的制备

$\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 的合成:分别配置 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸溶液和 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液各 50 mL,置于容量瓶中备用。称取 2.25 g NaVO_3 于 12.5 mL、 75°C 去离子水中,完全溶解后过滤去除不溶物,向滤液中加入 3.1 mL、 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸溶液,搅拌均匀,然后用 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液调节 pH 至 2.3。另取 5 g KCl 溶于 20 mL 去离子水中,于 50°C 下充分溶解后,将上述调节好 pH 的溶液滴加入预热的 KCl 溶液中,混合均匀后置于 4°C 冰箱中冷却结晶,得到 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 晶体。

2.2. 正极片的制备

浆料配制:按质量比 7:2:1 分别称取 0.14 g $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 、0.04 g KB 和 0.4 g 质量比为 5% 的聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂。将 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 和 KB 置于研钵中,在红外灯照射下充分研磨 20 min。在干燥玻璃瓶里加入 PVDF 粘结剂和研磨好的混合粉末,放入磁力搅拌子,逐滴加入 N-甲基吡咯烷酮(约 2~3 滴),边滴边搅拌,直至浆料呈现均匀膏状。随后在室温下持续搅拌 7 h,获得分散均匀的浆料。

涂布与烘干:将配制好的浆料用涂膜棒以滚动方式均匀涂覆于不锈钢网表面,随后将不锈钢网固定一张洁净的白纸上,转移至 60°C 的真干干燥箱中干燥 12 h,以确保溶剂完全挥发。

裁切与压实:使用直径为 12 mm 的切片机将烘干后的电极片裁切成圆形正极片。选取表面涂覆均匀的正极片,在 50 MPa 压力下用压片机压实。用分析天平称量并记录每片极片的质量,将制备好的正极片放入密封袋中,标注活性物质质量等信息后备用。

2.3. 正极材料物性表征

采用以下方法对所得晶体进行物性表征。使用 X 射线衍射仪(XRD, Cu-K α 辐射, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 在 $5^\circ \sim 90^\circ$ (2θ) 范围内扫描, 分析样品的物相组成。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 波长范围 $2.5 \sim 25 \text{ \mu m}$, 对应波数 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) 识别材料的结构信息。通过热重分析(TG)在氮气气氛下评估材料的热稳定性, 升温区间为 $30^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用扫描电子显微镜(SEM)观察材料的微观形貌。

2.4. 电化学性能测试

以玻璃纤维为隔膜, 负载 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 材料的极片为正极, 锌片为负极, 组装 CR2032 纽扣电池进行电化学测试。电池组装顺序(由下至上)为: 负极壳、锌片、2~3 滴电解液、玻璃纤维隔膜、2~3 滴电解液、正极片、垫片、正极壳。电解液采用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 水溶液。采用 LAND-CT 2001A 型多通道电池测试系统进行恒流充放电(GCD)测试, 电压窗口为 $0.2 \sim 1.9 \text{ V}$, 电流密度分别设置为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, 评估材料的循环稳定性和倍率性能。前三圈 GCD 曲线用于评估材料初始可逆性。采用电化学工作站进行循环伏安法(CV)和电化学阻抗(EIS)测试。CV 测试在 $0.2 \sim 1.9 \text{ V}$ 电压范围内以 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行。EIS 测试频率范围和振幅分别为 $10 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$ 和 5 mV , 用于分析电极的电荷转移电阻和离子扩散行为。

3. 结果与讨论

3.1. 材料物性表征分析

采用 XRD 和 FTIR 对所得晶体进行结构表征, 以证实材料的成功合成。如图 1(a)所示, 水溶液合成法制备的 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 样品的 XRD 图谱与标准 PDF 卡片(No. 00-047-0650)比对, 二者的衍射峰位置、峰形和强度均基本一致, 可据此确定样品物相。谱图中未观察到杂峰存在, 且衍射峰尖锐清晰, 表明采用该方法可制备高纯度的 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 晶体; 尖锐的衍射峰也反映出材料具有规整的长程有序结构, 有利于构建稳定的离子传输通道[10]。图 1(b)为 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 的 FTIR 光谱图。950 cm^{-1} 附近存在一个明显的强吸收峰, 归属于端基氧 $\text{V}=\text{O}$ 键的伸缩振动; 850 cm^{-1} 和 790 cm^{-1} 附近出现的吸收峰分别对应于桥氧 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 或 $\text{V}-\text{O}-\text{P}$ 的不对称伸缩振动; 1050 cm^{-1} 处的肩峰则与中心 PO_4 四面体中 $\text{P}-\text{O}$ 键的振动有关[8] [9]。此外, 3400 cm^{-1} 附近的宽吸收峰归属于材料中结晶水或吸附水的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动; 1620 cm^{-1} 处的弱峰为水分子的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动。上述特征吸收峰与 Keggin 型多钒酸盐的结构特征高度一致, 进一步验证了合成产物的化学组成和骨架结构[11]。

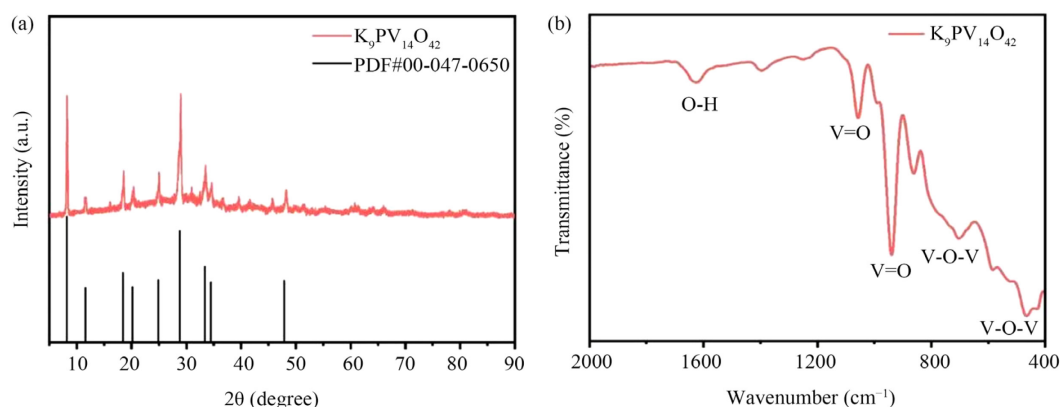


Figure 1. (a) XRD patterns of $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ compared with standard PDF card; (b) FTIR spectrum of $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$
图 1. (a) $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 的 XRD 图谱和标准 PDF 卡片对比图; (b) $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 的 FTIR 光谱图

采用热重分析(TG)记录样品质量随温度的变化,评估 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 的热稳定性。如图 2 所示,从室温至约 300°C 区间,样品出现约 15.22% 的质量损失,失重速率在约 140°C 时达到最大,该阶段的质量损失可归因于材料表面吸附水和部分结晶水的脱除。当温度升高至 300°C 以上时, TG 曲线趋于平稳,样品质量基本不再发生变化,表明材料在高温下具有较好的热稳定性。

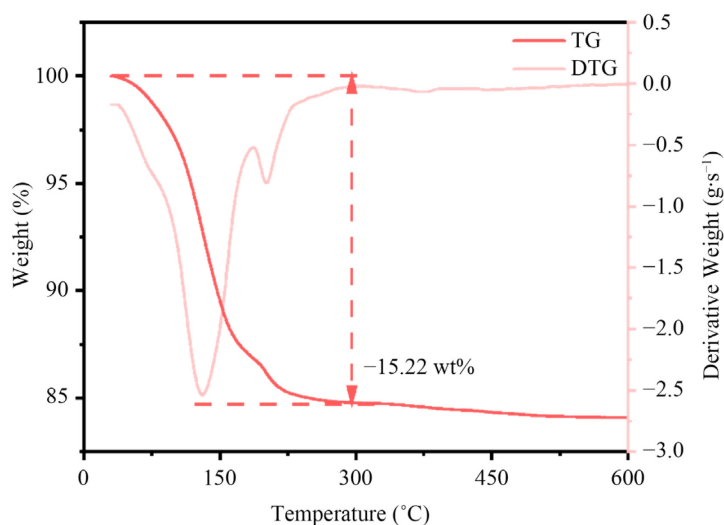


Figure 2. TGA curve of $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$

图 2. $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 的热重分析曲线

采用扫描电子显微镜(SEM)观察 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 的表面微观形貌。如图 3 所示, $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 呈现方形块状结晶颗粒,粒径约为 $20\ \mu\text{m}$,尺寸分布较为均匀。颗粒表面较为光滑,部分颗粒存在轻微堆叠现象。这种微米尺度的块体形有助于电解液的充分浸润,同时能够为 Zn^{2+} 的嵌入提供丰富的活性位点,从而有利于材料电化学性能的提升。

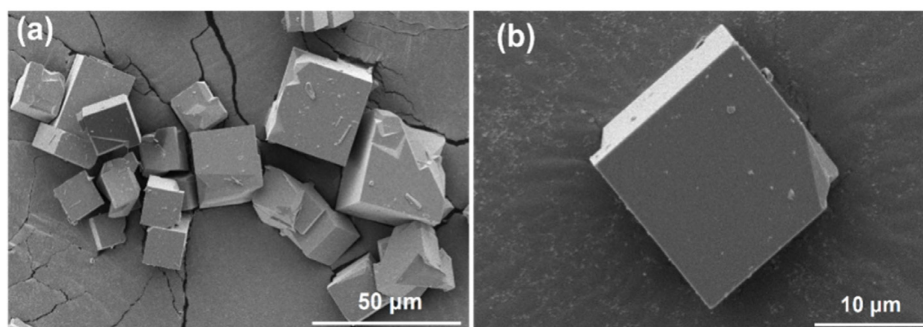


Figure 3. SEM image of $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$

图 3. $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 的 SEM 图像

3.2. 电化学性能分析

为评估 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 电极的电化学可逆性和循环稳定性,首先进行了 CV 测试。如图 4 所示,在首次扫描中, $0.57\ \text{V}$ 和 $0.99\ \text{V}$ 附近出现两个还原峰,分别对应 V^{5+} 还原为 V^{4+} 以及 Zn^{2+} 的嵌入过程; $0.74\ \text{V}$ 和 $1.05\ \text{V}$ 附近出现两个氧化峰,对应 V^{4+} 氧化为 V^{5+} 以及 Zn^{2+} 的脱出过程。首圈曲线与后续三圈的峰电流略有差异,归因于电极在首次充放电过程中的活化以及电极/电解液界面的稳定化。从第三圈开始, CV 曲

线表现出良好的重合性, 氧化还原峰位置和峰电流基本稳定, 表明 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 电极具有较好的电化学可逆性和循环稳定性。

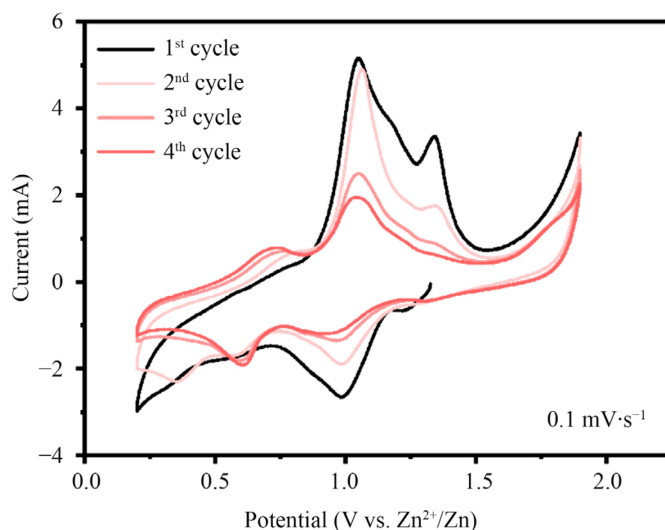


Figure 4. CV curves of $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ at a scan rate of $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 4. $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 在 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 曲线

采用 EIS 进一步分析电极在循环过程中的电荷转移行为。如图 5 所示, 高频区呈现为半圆弧, 其直径对应电荷转移电阻(R_{ct}), 数值较小(约 110Ω), 表明电极/电解液界面的电荷迁移过程较为顺利, 有利于电池快速充放电。低频区的直线反映了 Warburg 阻抗(W_s), 其斜率接近 45° , 说明系统处于经典的半无限线性扩散状态, 即扩散层厚度远远小于电解液的整体厚度, 电极表面非常平整、光滑, 电流分布极其均匀。原始点和拟合点几乎重合, 说明拟合结果具有较高的可信度。

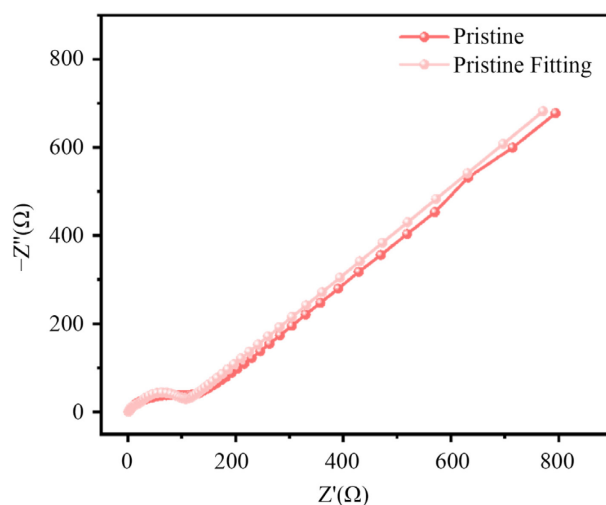


Figure 5. Nyquist plot of $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}/\text{Zn}$ battery at open-circuit voltage

图 5. $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}/\text{Zn}$ 电池在开路电压下的奈奎斯特图

在多通道电池测试系统上完成恒流充放电和循环性能测试。如图 6(a)所示, $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 由于电极初期的活化过程, 电池前几次循环的比容量有所降低。随着循环的进行, 容量逐渐趋于稳定, 循

环 40 圈后达到 $171.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此后容量开始缓慢衰减, 循环 100 圈时仍能提供 $162.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 在整个循环过程中, 库仑效率始终维持在接近 100% 的水平, 表明电极反应具有良好的可逆性。如图 6(b) 所示, 在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下, 材料同样呈现出容量先上升后缓慢下降的趋势。循环 266 圈后容量达到 $117.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。循环 400 圈时, 仍能保持 $101.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 容量衰减趋势平缓。该结果表明该 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 材料在大电流工作条件下具有良好的循环稳定性, 展现出良好的结构耐受性和长期循环潜力。

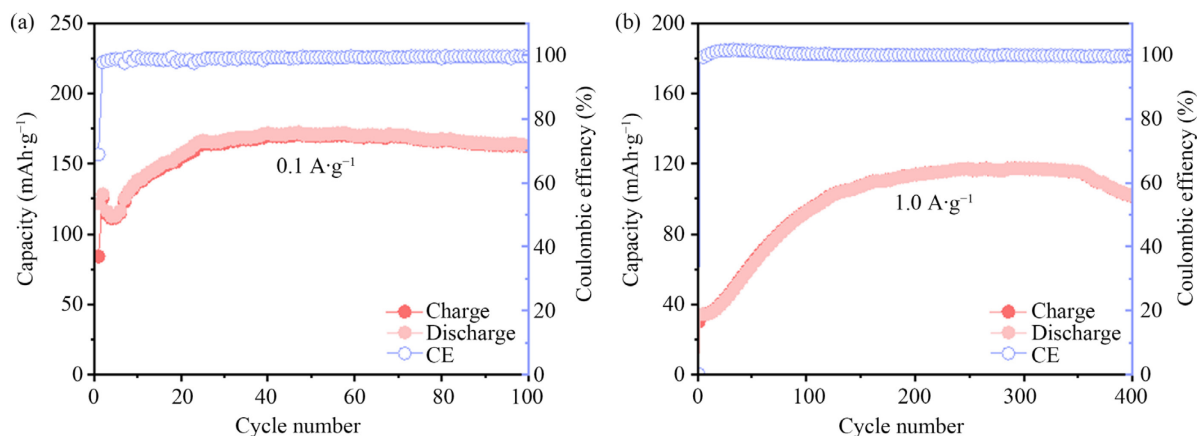


Figure 6. Cycling performance of $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$: (a) at $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (b) at $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

图 6. $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 在不同电流密度下的循环性能图: (a) $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 (b) $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

为进一步评估材料的倍率性能和可逆性, 在不同电流密度下进行倍率性能测试。如图 7 所示, 在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的低电流密度下, 材料稳定输出容量约为 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着电流密度逐步提高, 极化增大导致容量相应降低; 当电流密度恢复至低值时, 容量迅速回升, 表明材料具有良好的可逆性。在整个电流不断变化的测试过程中, 库仑效率始终稳定在接近 100%, 表明电极结构未因上升至大电流而产生不可逆坍塌, 进一步证实 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 材料在经历不同倍率充放电后结构保持良好, 表现出优异的倍率性能。

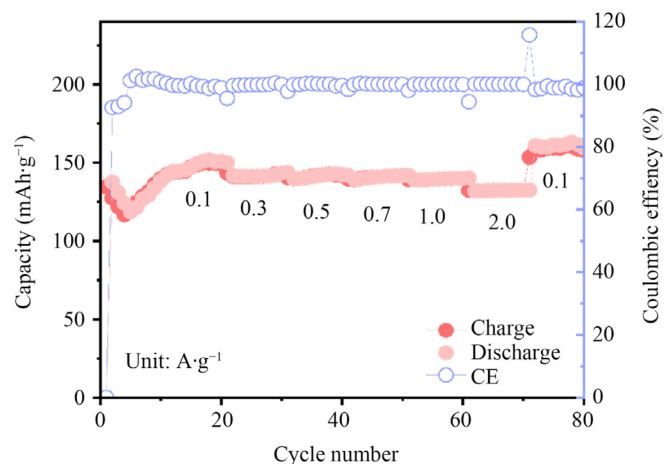


Figure 7. Rate performance of $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ at various current densities

图 7. $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 在不同电流密度下的倍率性能

前三圈的恒流充放电测试进一步证实了电极的电化学可逆性和循环稳定性。如图 8 所示, 前三圈的充电比容量分别为 $121.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $128.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $116.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。充放电曲线整体呈斜坡状, 没有出现

明显的长电压平台,符合固溶体反应机制的特征,即 Zn^{2+} 在嵌入/脱出过程中连续改变材料的组成,而没有发生明显的两相转变。第二圈与第三圈曲线重合度较高,表明经过首圈活化后电极反应趋于稳定,该结果与 CV 测试结论一致。

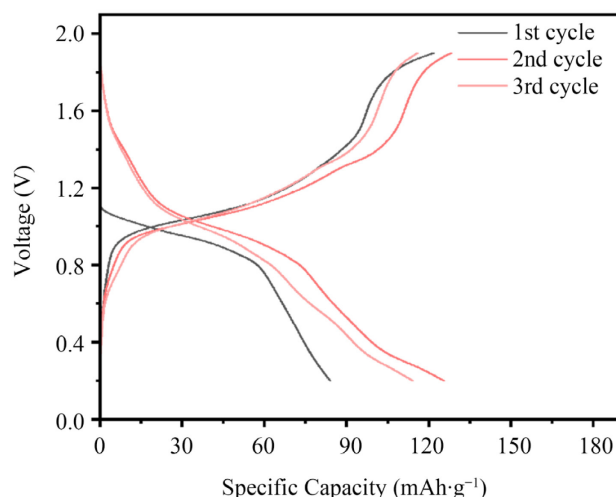


Figure 8. Charge-discharge curves of $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ for the 1st, 2nd and 3rd cycles
图 8. $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 第 1、2、3 圈的充放电曲线

4. 结论

采用水溶液合成法成功制备了 Keggin 型多钒氧酸盐 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 正极材料。该材料中多价钒离子 ($\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$) 可实现多电子氧化还原反应,提供较高的比容量;团簇间丰富的通道和空隙为 Zn^{2+} 的传输和存储提供了有利条件; K^+ 作为抗衡阳离子可在充放电过程中稳定材料结构。

电化学测试结果表明, $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 作为 AZIBs 正极材料具有优异的可逆性和循环稳定性。CV 曲线自第三圈起基本趋于重合,氧化还原峰位置稳定;EIS 测试证实电极具有适中的电荷转移电阻和良好的离子扩散能力;在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 100 圈时仍维持 $162.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 400 圈仍能提供 $101.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,且库伦效率始终接近 100%;倍率性能和 GCD 充放电结果均与 CV 结论一致。

本工作为构建兼具高可逆容量、开放框架结构和良好结构稳定的钒基正极材料提供了新的实验依据和设计思路,丰富了多钒氧酸盐类材料在 AZIBs 领域的应用研究。

基金项目

本工作得到大学生创新训练计划项目(No. 202510463023)的支持。

参考文献

- [1] Chen, X., Li, W., Reed, D., Li, X. and Liu, X. (2023) On Energy Storage Chemistry of Aqueous Zn-Ion Batteries: From Cathode to Anode. *Electrochemical Energy Reviews*, **6**, Article No. 33. <https://doi.org/10.1007/s41918-023-00194-6>
- [2] 雷燕子. 水系锌离子电池钒基正极材料的制备及储能研究[D]: [博士学位论文]. 桂林: 广西师范大学, 2025.
- [3] Chen, J., Dai, Y., Yang, H. and He, G. (2026) Interface Storage of Vanadium Based Materials in Zinc-Ion Batteries. *Materials Horizons*, **13**, 3144-3148. <https://doi.org/10.1039/d5mh02260f>
- [4] Song, T., Fan, W., Hu, Y., Zhang, H. and Bai, Y. (2025) Advances and Future Perspectives of Composite Strategies in Vanadium-/Manganese-Based Cathode Materials for Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Green Chemistry*, **27**, 10071-10093.

- <https://doi.org/10.1039/d5gc01694k>
- [5] Saha, P., Ali, A., Nayem, S.M.A., Shaheen Shah, S., Aziz, M.A. and Saleh Ahammad, A.J. (2023) Vanadium-Based Cathodic Materials of Aqueous Zn-Ion Battery for Superior-Performance with Prolonged-Life Cycle. *The Chemical Record*, **24**, e202200310. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200310>
- [6] Volkov, F.S., Eliseeva, S.N., Kamenskii, M.A., Volkov, A.I., Tolstopjatova, E.G., Glumov, O.V., *et al.* (2022) Vanadium Oxide-Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanocomposite as High-Performance Cathode for Aqueous Zn-Ion Batteries: The Structural and Electrochemical Characterization. *Nanomaterials*, **12**, Article 3896. <https://doi.org/10.3390/nano12213896>
- [7] Lv, T., Peng, Y., Zhang, G., Jiang, S., Yang, Z., Yang, S., *et al.* (2023) How about Vanadium-Based Compounds as Cathode Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries? *Advanced Science*, **10**, e2206907. <https://doi.org/10.1002/advs.202206907>
- [8] Aghmasheh, M., Rezvani, M.A., Jafarian, V. and Ardeshtiri, H.H. (2023) Synthesis and Characterization of a New Nanocatalyst Based on Keggin-Type Polyoxovanadate/Nickel-Zinc Oxide, $PV_{14}/NiZn_2O_4$, as a Potential Material for Deep Oxidative Desulfurization of Fuels. *Energy & Fuels*, **37**, 9474-9486. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01082>
- [9] Li, R., Guan, T., Li, K., Xia, C., Zhu, L., Xie, L., *et al.* (2024) Enhanced Electrochemical Performance and Cycling Stability of the $(NH_4)_8[V^{IV}_8V^{V}_{12}O_{41}(OH)_9] \cdot 11H_2O$ Cathode in Aqueous Zinc Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**, 44967-44978. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c10251>
- [10] Guo, Y., Jiang, H., Liu, B., Wang, X., Zhang, Y., Sun, J., *et al.* (2023) Better Engineering Layered Vanadium Oxides for Aqueous Zinc-Ion Batteries: Going beyond Widening the Interlayer Spacing. *SmartMat*, **5**, e1231. <https://doi.org/10.1002/smm2.1231>
- [11] Dedetemo Kimilita, P., Yoshimi, Y. and Sonoyama, N. (2024) Keggin Bicapped-Type Polyoxovanadate as Cathode Material for High-Performance Quasi-Solid-State Zinc-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, **7**, 629-638. <https://doi.org/10.1021/acsam.3c02561>