钒酸钴负极材料合成及改性工艺研究进展

王欣平,蔡宗英,曹卫刚,墨云鹤,温　云

(华北理工大学 冶金与能源学院,河北 唐山　063210)

摘要:钒酸钴作为锂离子电池负极材料,因具有高比容量、优异的倍率性能和环境友好等特点而备受关注。介绍了钒酸钴负极材料的几种常见结构,重点阐述了该材料的主要合成方法和改性方法的研究进展,包括水热合成法、共沉淀合成法和静电纺丝合成法,以及复合改性、表面改性和离子掺杂改性方法等,并展望了该材料今后的重点合成和改性研究方向及应用前景。

关键词:钒酸钴;负极材料;锂离子电池;合成方法;电化学性能;研究进展;展望

中图分类号:TF816;TM912;TQ138.12　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)05-0583-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.05.001

锂离子电池因具有能量密度高、寿命长、无记忆效应等特性,近年来已逐渐成为应用最广泛的电能存储装置[1-3],主要由正极材料、负极材料、隔膜和电解液组成。其中,负极材料主要有碳基材料、硅基材料、钛氧化物材料和过渡金属氧化物材料等[4-5]。碳基材料以石墨为代表,其循环稳定性能优异,成本较低,但其在充放电过程中易产生枝晶,导致电池胀气,从而引发安全问题;硅基材料具有 4 200 mA·h/g 的超高理论容量,但存在严重的体积膨胀问题;钛氧化物材料以钛酸锂($Li_4Ti_5O_{12}$)为代表,其结构稳定,但容量较低,仅为 175 mA·h/g,导致应用受限;过渡金属氧化物与上述负极材料相比,可提供更加丰富的氧化还原反应,具有更好的导电性,且其独特的双金属结构能够产生良好的协同效应[6],是一种极具发展潜力的材料,逐渐成为了该领域的研究热点。

在多种过渡金属氧化物中,钒基氧化物因具有价态多样、导电性良好、比容量高、生产成本较低等优点,受到了广泛关注。其中,钒酸钴作为典型的钒基氧化物,更是成为了研究热点[7]。钒酸钴是一种化学稳定性好、耐热性好、结晶性能好的钒基氧化物,在光学器件、锂离子电池、超级电容器、催化剂等方面具有良好的应用前景,钒钴混合金属的界面效应和协同效应,使得该材料成为了钒基氧化物中电化学活性较高和循环寿命较长的潜在电极材料之一[8]。但钒酸钴负极材料的比表面积较小,导电性较差,一定程度上影响了其电化学性能,通过碳材料复合、微纳米化及离子掺杂等改性手段能得到提升。本文综述了钒酸钴负极材料的结构特征、充放电机制、合成工艺及改性方法的研究进展,并对其未来发展方向进行了展望。

1　钒酸钴的结构

常见的钒酸钴有 $Co_3V_2O_8$、$Co_2V_2O_7$、CoV_2O_6 和 CoV_2O_4 等,晶体结构如图 1 所示。

$Co_3V_2O_8$ 具有正交晶系的晶体结构,空间群为 Cmca,其晶体结构如图 1(a)所示,该结构具有独特的 Kagomé 阶梯几何形状,每个 Co 原子连接 6 个相邻的 O 原子,形成 CoO_6 八面体,共用边形成 Co-O 层,VO_4 四面体与 CoO_6 八面体共享顶端 O 原子,提供了 Co-O 层之间的分层[9],这种交替层状结构可以改善 Co-O 层与 V-O 层之间的界面效应和协同效应,有利于插层化学反应的进行。

$Co_2V_2O_7$ 具有单斜晶系的晶体结构,空间群为 $P2_1/c$,结构如图 1(b)所示,具有典型的 $K_2Cr_2O_7$ 型结构,该结构每个单元胞含有 3 个

收稿日期:2025-04-16

基金项目:国家自然青年科学基金资助项目(52104330)。

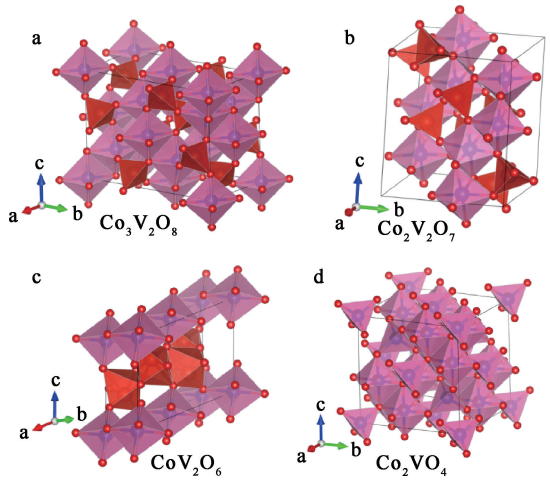
第一作者简介:王欣平(1999—),女,硕士研究生,主要研究方向为钒酸钴电极材料。

通信作者简介:蔡宗英(1977—),男,博士,副教授,主要研究方向为新能源材料。E-mali:czy1106@sina.com。

VO_4的四面体和 6 个CoO_6的八面体，每个VO_4四面体通过 O 原子与 4 个CoO_6八面体相连[10-11]，沿[010]方向的层状特征有利于二维纳米片的可控生长，为锂离子迁移提供了通道。

CoV_2O_6具有单斜晶系的晶体结构，空间群为 C121，结构如图 1(c)所示。该结构的Co^{2+}以CoO_6八面体形式存在，通过边共享方式形成线性链状结构，V^{5+}则以VO_5四方锥形式存在，通过底面-边连接沿 b 轴形成锯齿形链，使材料表现出显著的一维结构特征[12]。钴原子位于氧原子层之间，VO_6层间具有开阔的空间通道并呈层状结构，这种结构非常有利于锂离子的嵌入/脱出。

Co_2VO_4具有典型的立方晶系逆尖晶石结构。空间群为 Fd3m，结构如图 1(d)所示。该结构一半是Co^{2+}占据八面体，另一半是Co^{2+}占据四面体位置，V^{4+}占据八面体位置[13]，独特的阳离子分布创造了丰富的界面活性位点，这种三维网络结构可提供高效的电子传导通道。



a—$Co_3V_2O_8$；b—$Co_2V_2O_7$；c—CoV_2O_6；d—Co_2VO_4。

图 1 钒酸钴的晶体结构

Fig. 1 Crystal structures of cobalt vanadates

2 钒酸钴的合成方法

电极材料的合成方法有很多种，其中以固相法最为常用。但由于钒和钴的价态较多，采用固相法合成单一晶相的钒酸钴较为困难，因此目前主要采用水热合成、共沉淀合成和离子热合成等方法制备单一物相的钒酸钴。不同的合成方法对结构、形貌和电化学性能等均有很大影响。

2.1 水热合成法

水热合成法是在高温高压条件下，将含钒和钴的盐溶液加入到水溶液中进行水热反应合成钒酸钴材料的方法，具有设备操作简单、反应速度快、形貌控制容易等优点，是合成钒酸钴材料常用方法之一。Zhang Q. 等[14]以NH_4VO_3和$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$为原料，分别在 180、200 ℃下通过水热反应制备了晶粒粒径分别为 1、5 μm 的$Co_3V_2O_8$六棱锥体，经对比可知，粒径为 1 μm 的$Co_3V_2O_8$具有更小的层状尺寸和更多的间隔空隙，可加大电解质与电极材料之间的接触概率，为Li^+的迁移提供更便利的条件，从而提高电化学性能，其在1 000 mA/g的电流密度下，充放电循环 300 次后，放电容量仍高达 712 mA·h/g。Wang J. L. 等[15]研究了通过水热法合成$Co_2V_2O_7$六方棱柱状前驱体，分别以H_2O_2、$CO(NH_2)_2$为蚀刻剂，再通过水热反应得到$Co_2V_2O_7$空心圆柱体。蚀刻机制为：首先，随温度升高，$(NH_2)_2OC\cdot H_2O_2$释放出H_2O_2；随后，H_2O_2与$Co_2V_2O_7$的侧面发生反应，由外向内形成多孔结构；最后，当溶液中 Co 和 V 离子浓度达到临界值时，外表面发生再结晶形成致密壳层，最终获得空心圆柱体，该结构有利于提升材料的比表面积和离子传输性能。在 400 mA/g 的电流密度下，该材料可逆比容量可达500 mA·h/g。周红洋等[16]以NH_4VO_3和$CoCl_2\cdot 6H_2O$为原料，采用水热法合成了$CoV_2O_6\cdot 2H_2O$纳米带，其生长受固-溶-固过程控制，该纳米带在0.3 mA/cm^{2}电流密度下，初始放电比容量可达 980 mA·h/g，脱水后可获得CoV_2O_6纳米带，其初始放电比容量可达 675 mA·h/g，循环 10 次后，容量保持率分别为 44%和 10%。Zhu C. 等[17]通过多步水热法合成了新型尖晶石型Co_2VO_4材料。该材料在 1 000 mA/g的电流密度下，初始放电容量为 1 017 mA·h/g，经1 000次循环后可逆容量仍可达 706.8 mA·h/g。其中镍支架的多孔结构和Co_2VO_4纳米片之间的空间为锂离子提供了快速的运输通道，其电化学反应过程如下[17]：

$$Co_2VO_4+xLi^+\longrightarrow 2CoO+Li_xVO_2; \quad (1)$$

$$Li_xVO_2+yLi^+\rightleftharpoons Li_{x+y}VO_2; \quad (2)$$

$$CoO+2Li^++2e^-\rightleftharpoons Co+Li_2O。 \quad (3)$$

水热合成法虽较为常用，但也存在一些不足，如需严格控制反应时间、温度和压力等工艺参数，且反应需在高温高压条件下进行，对设备的密封

性及能源消耗要求较高，反应过程复杂，在一定程度上限制了该法的工业化应用。

2.2　共沉淀合成法

共沉淀合成法是在混合金属盐溶液中加入沉淀剂，使之与溶液中阳离子反应生成沉淀混合物或固溶体前驱体，之后再经过滤、洗涤、热分解得到粉体细小、结构均匀的产物。该法可通过改变沉淀剂类型和添加量，合成不同形状的微纳米钒酸钴材料。Chai H. 等[18]以 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 NH_4VO_3 为原料，利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)制备了 $Co_3V_2O_8$ 介孔微球，其中 PVP 对形成均匀的球形形貌起着关键作用，其诱导调节颗粒的生长大小，同时防止颗粒团聚。煅烧后的微球表面产生大量介孔(如图 2 所示)，材料的比表面积增加，并提供了更多的锂离子传输通道。将其用作锂离子电池负极材料时，在 500 mA·h/g 的电流密度下，首次放电容量高达 1 099.0 mA·h/g，经 200 次循环后的放电容量保持率仍高达 114.3%。Arasi 等[19]利用共沉淀法制备出由薄层堆叠成颗粒状的 $Co_3V_2O_8$，其在电化学反应过程中，因 Co、V 元素的协同作用，同时伴随着氧化态变化，钴由+2 价变为+3 价，钒由+4 价变为+5 价，氧由−1 价变为−2 价。因此，$Co_3V_2O_8$ 作为锂离子电池负极材料具有可逆的氧化还原机制，连续循环 10 000 次的放电容量保持率仍达 90.1%，其反应方程如下：

$$Co_3V_2O_8 + xLi^+ + xe^- \longrightarrow 3CoO + Li_xV_2O_5; \quad (4)$$

$$Li_xV_2O_5 + yLi^+ + ye^- \rightleftharpoons Li_{x+y}V_2O_5; \quad (5)$$

$$CoO + 2Li^+ + 2e^- \rightleftharpoons Co + Li_2O。 \quad (6)$$

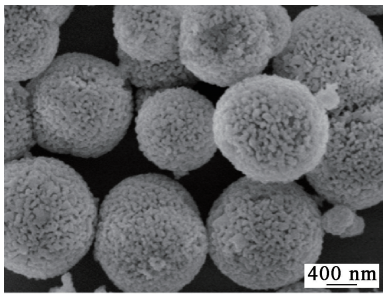


图 2　$Co_3V_2O_8$ 微球的 SEM 照片[18]

Fig. 2　SEM image of $Co_3V_2O_8$ microspheres[18]

He X. 等[20]采用共沉淀合成法合成了海绵状 CoV_2O_6 材料。该材料具有由相互连接的纳米颗粒组成的纳米孔洞结构，该结构可为离子提供更快的传输通道。其锂化过程的反应[21]如下：

$$3CoV_2O_6 + 2Li^+ + 2e^- \longrightarrow Co_3V_2O_8 + 2LiV_2O_5; \quad (7)$$

$$xLi^+ + xe^- + Co_3V_2O_8 \rightleftharpoons 3CoO + Li_xV_2O_5; \quad (8)$$

$$Li_xV_2O_5 + yLi^+ + ye^- \rightleftharpoons Li_{x+y}V_2O_5; \quad (9)$$

$$CoO + 2Li^+ + 2e^- \rightleftharpoons Co + Li_2O。 \quad (10)$$

Ren J. H. 等[22]以 NH_4VO_3 和 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 为原料、$C_6H_{12}N_4$ 为沉淀剂，采用用共沉淀合成法合成了多孔 Co_2VO_4 纳米盘。作为负极进行测试，在 0.4 C 的电流密度下，初始可逆比容量为 911 mA·h/g。在 10 C 的电流密度下，循环 1 000次可逆容量仍可达 344.3 mA·h/g。

共沉淀合成法制备的钒酸钴材料具有微纳米结构，该结构可缩短电子和离子在电极层面的扩散长度，进一步加速电化学反应，缓解在循环过程中的体积膨胀问题，延长电池循环寿命，满足不同的应用需求。从设备要求、操作、环保，以及经济角度来看，该法是最有发展前景的钒酸钴材料合成方法之一；但相较于水热法，易出现颗粒大小不均匀、沉淀不完全，甚至颗粒团聚现象。

2.3　静电纺丝合成法

静电纺丝合成法是一种较特殊的纤维制造工艺，采用该法制备的钒酸钴纳米纤维比表面积和孔隙率很大，有助于增加电极与电解液的接触概率，从而提高充放电倍率[23]。Xiang J. 等[24]先通过单喷丝头静电纺丝技术制备前驱体，再经过煅烧处理，成功合成了一维 $Co_3V_2O_8$ 中空纳米纤维。在热处理过程中，中间钒酸钴纳米纤维的一维结构保持不变，由于地形效应和 Kirkendall 效应，形成了高度多孔和中空的特征。作为锂离子电池的负极材料，在 5 000 mA/g 的电流密度下循环 2 000 次后，放电容量为 900 mA·h/g。Park 等[25]采用静电纺丝法，在 300～500 ℃下保温 2 h，制备了不同碳含量的 $Co_3V_2O_8$ 纳米纤维负极材料(如图 3 所示)。该材料在 1 000 mA/g 的电流密度下循环1 200次后，高碳、低碳和无碳的 $Co_3V_2O_8$ 纳米纤维的放电容量分别为 541、735 和 302 mA·h/g。因碳纳米纤维中的纳米晶体具有结构稳定性和更强的电子导电性，使得其增强了电池的循环稳定性；而无碳的 $Co_3V_2O_8$ 纳米纤维放电容量最低，主要是因为没有碳缓冲 $Co_3V_2O_8$ 纳米晶体在锂化过程中的体积膨胀，导致结构被破坏。这种将金属钒酸盐材料与一维碳基体复合的策略，具有一定的普适

性，可拓展应用于多个领域。

静电纺丝技术具有装置简单、成本低、工艺可控、易于操作等优势，所制备的钒酸钴纳米纤维具有较大的比表面积，能提高反应活性，降低离子传导阻力，纤维结构也能有效缓解充放电过程中的体积膨胀，防止电极粉化，从而提高钒酸钴作为负极材料的倍率性能；但在制备过程中，纤维之间可能会发生团聚，导致产量降低，这在一定程度上限制了该技术在工业上的广泛应用。

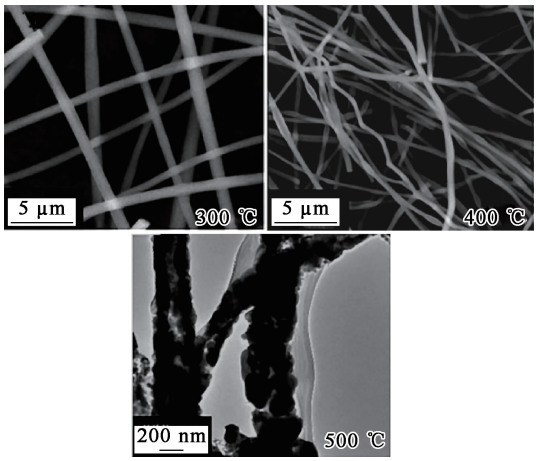


图 3 不同温度下所制备 $Co_3V_2O_8$ 纳米纤维的形貌[24]

Fig. 3 SEM images of $Co_3V_2O_8$ nanofibers prepared at different temperatures[24]

2.4 其他合成方法

除以上合成方法外，还有溶剂热合成法、微波辅助法和离子热合成法等。如 Soundharrajan 等[26]通过简单的溶剂热合成法合成了海绵网络状 $Co_3V_2O_8$；Teng Y. F. 等[27]采用微波辅助法，通过改变 pH 合成了 $Co_3V_2O_8$ 纳米颗粒和 CoV_2O_6 微米块状负极材料；Zhao Y. 等[28]在温和条件下，将原料溶解在 1-丁基-3-甲基咪唑溴化物中，并在 pH＝9、温度 150 ℃条件下合成了钒酸钴负极材料纳米颗粒。

这些合成方法各有优缺点，水热合成法能精确调控钒酸钴材料形貌，但需在高温高压条件下进行，反应条件复杂，能耗高，工业化应用受限；共沉淀法成本低、易于规模化生产，具有广阔的发展前景，但存在颗粒团聚和均匀性较差的问题，需优化沉淀工艺以提高材料一致性；静电纺丝技术可制备高比表面积的纳米纤维，有效缓解体积膨胀问题，但纤维易团聚，产量较低，需改进纺丝工艺以提高产率。未来可开发水热法结合微波/超声辅助技术，降低能耗，同时结合界面工程和结构设计，进一步提升其循环稳定性和倍率性能，以满足高能量密度电池的需求，并探索低污染、低成本的制备路线，推动钒酸钴材料的产业化应用。

3 钒酸钴的改性方法

钒酸钴的传统合成方法普遍存在体积膨胀和纳米颗粒聚集问题，作为负极材料会严重影响电极的导电性和循环性能。因此需要通过改性改善该材料的导电性和循环稳定性，主要方法包括复合改性、离子掺杂改性和表面改性等。

3.1 复合改性

3.1.1 与碳材料的复合

为了提高钒酸钴的电子电导率和减少结构变化，一种常见且有效的策略是将钒酸钴与碳材料结合。碳材料成本低廉，在锂离子电池领域是常用的改性材料[29]。几种常见的碳复合改性钒酸钴负极材料的电化学性能见表 1。可以看出，钒酸钴与碳材料复合明显提高了电化学性能。

表 1 与碳材料复合的钒酸钴负极材料的电化学性能

Table 1 Electrochemical performance of cobalt vanadate/carbon composite anode materials

组成	测试条件/($mA \cdot g^{-1}$)	放电比容量/($mA \cdot h \cdot g^{-1}$)	循环次数	参考文献
$Co_3V_2O_8$/石墨烯	200	1 208	100	[30]
$Co_3V_2O_8$/石墨烯	100	489	50	[31]
$Co_3V_2O_8$/C	200	1 043	120	[32]
$Co_2V_2O_7$/石墨烯	1 000	1 048	300	[33]
Co_2VO_4/石墨烯	1 000	531.8	1 000	[7]

Gao G. X. 等[34]采用水热合成制备了还原氧化石墨烯负载介孔分层 $Co_3V_2O_8$ 纳米颗粒复合电极材料。通过添加六亚甲基四胺使溶液碱性增强，pH 升高，促进 Co-V 前驱体生成，并加快其在氧化石墨烯表面的形成速度，该复合材料在 200 mA/g的高电流密度下循环 600 次后，其可逆容量保持在 899 mA · h/g，循环稳定性较好。Luo Y. Z. 等[35]以氧化石墨烯为模板合成了纳米颗粒连接的层片状 $Co_2V_2O_7$ 纳米片。这种纳米结构具有独特优势，不仅缩短了锂离子和电子的传输路径，还能为电化学过程中的体积膨胀提供

充足的空间，同时电解质填充于介孔网络中，从而实现了离子的快速传输。其电化学反应方程如下[35]：

$$Co_2V_2O_7+xLi^++xe^-\longrightarrow 2CoO+Li_xV_2O_5; \quad (11)$$

$$Li_xV_2O_5+4Li^++4e^-\rightleftharpoons 2Li_{0.5x}VO_2+2Li_2O; \quad (12)$$

$$Li_{0.5x}VO_2+yLi^++ye^-\rightleftharpoons Li_{0.5x+y}VO_2; \quad (13)$$

$$CoO+2Li^++2e^-\rightleftharpoons Co+Li_2O。 \quad (14)$$

Zhang L. 等[36]通过乙炔黑诱导异质生长合成了大孔 CoV_2O_6 纳米片复合材料。该复合材料在 200 mA/g 的电流密度下循环 200 次后，可逆比容量高达 702 mA·h/g，远高于纯 CoV_2O_6 材料的比容量(420 mA·h/g)。

钒酸钴与碳材料复合所形成的新型复合结构具有良好的柔韧性和较强的机械强度，能够有效缓冲反复充放电过程中电活性材料的体积变化，防止材料团聚。氧化石墨烯是决定钒酸钴形貌的关键因素，氧化石墨烯和有机物反应产生的气体会形成空位，而这些空位会进一步凝聚成大的介孔，重复形成纳米片形态，大大提高原始金属氧化物的电子导电性，优化钒酸钴的电化学性能。

3.1.2　与其他材料的复合

与金属及金属氧化物复合可以有效减少钒酸钴材料的团聚，通过和金属及金属氧化物的协同效应提高钒酸钴材料的电化学性能，提升电极材料的充放电容量和循环稳定性。Li Y. 等[37]通过在水热合成中加入泡沫镍制备了 $Co_3O_4/Co_3V_2O_8/Ni$ 纳米复合材料。该复合材料的形成过程如图 4 所示。首先在泡沫镍上制备出 Co_3O_4 纳米线，然后将 $Co_3V_2O_8$ 纳米线嵌入并粘附在 Co_3O_4 纳米线上，使复合材料同时拥有泡沫镍的多孔结构，而该独特结构在较小的空间内能为相邻纳米线间提供良好的物理隔离，并充分利用 Co_3O_4 和 $Co_3V_2O_8$ 纳米线的优势，在循环过程中减少材料的团聚，加速电解质渗透，从而提升材料的电化学性能。该材料在 100 mA/g 的电流密度下循环 100 次后，放电容量仍可达 1 201.8 mA·h/g。Yu R. 等[38]采用简单的二次水热—煅烧法合成了 $MnCo_2O_4/Co_3V_2O_8$ 纳米复合材料。该材料作为超级电容器进行测试时，在 1 000 mA/g 的电流密度下，比电容高达 1 460 F/g，经 3 500 次循环后的比电容保持率仍高达 84.61%。该法为超级电容器研究提供了新的方向。Wang H. W. 等[39]在泡沫镍表面制备了 $Co_2V_2O_7$ 纳米片，经过电化学重构，使每个 $Co_2V_2O_7$ 六方纳米片形成许多相互连接的多层纳米片而不改变形状。该材料在 5 A/g 的电流密度下循环 100 000 次后的比电容保持率为 272%。这是由于该层片结构能增加层片间隔，提高电解液接触面积，缩短离子和电子的传输路径，提高其电化学性能。Wang K. 等[40]采用两步水相合成法制备了 2D-2D 异质结构 Co/Co_2VO_4 复合材料。Co/Co_2VO_4 具有优化的堆叠结构，其中 Co 纳米晶在堆叠的 Co_2VO_4 纳米片之间形成数纳米的间隙，这种特殊结构使得材料与电解质充分接触，不仅能缩短锂离子传输路径，还能提供更多的活性位点，进而提升电化学性能。该材料在 1 000 mA/g的电流密度下，初始放电比容量为 988 mA·h/g，经 100 次循环后，仍保持在 700 mA·h/g左右，而纯 Co_2VO_4 在 100 次循环后下降至 500 mA·h/g，说明钒酸钴与金属及金属氧化物复合能显著提高其电化学性能。

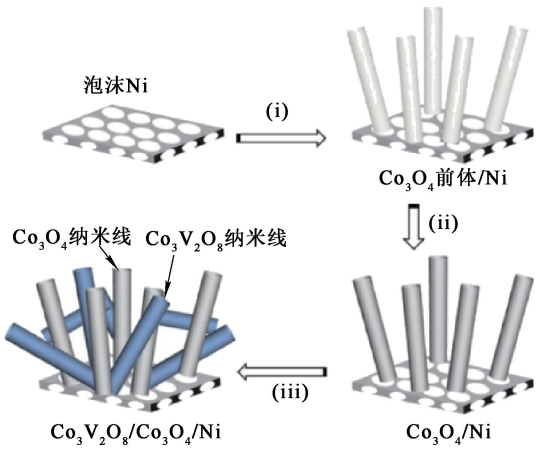


图 4　$Co_3O_4/Co_3V_2O_8/Ni$ 纳米复合材料的形成过程[37]

Fig. 4　Formation process of $Co_3O_4/Co_3V_2O_8/Ni$ nanocomposites[37]

3.2　表面改性

表面改性一般是通过控制反应条件等将材料制备成微纳米结构[41]。Wu F. F. 等[42]利用水热合成法制备了空心六角棱柱铅笔型 $Co_3V_2O_8\cdot nH_2O$ 电池负极材料。通过控制反应时间和 NH_4^+/OH^- 的物质的量比将内部由实心转变为空心。其中空心 $Co_3V_2O_8\cdot nH_2O$ 首次充、放电比容量分别为 1 063、839 mA·h/g，明显优于 Zhang Q. 等[14]合成的实心微铅笔 $Co_3V_2O_8$ 的电化学性能，表明中空结

构可提高材料的电化学性能。Zhang Q. 等[43]通过两步水热合成法制备了多孔 $Co_3V_2O_8$ 纳米片(如图 5 所示),重点研究了原位电化学重构和界面锂存储的协同效应,为自恢复容量现象提供了全新的概念阐释,同时也为设计高性能的锂离子电池电极开辟了更多可能性空间。该材料在 1 000 mA/g 的高电流密度下循环 750 次后,可逆容量高达 2 190 mA·h/g;在3 000 mA/g的高电流密度下循环 1 000 次后,可逆容量仍可达 1 560 mA·h/g,有望成为快充大型锂离子电池的潜在阳极材料。Zheng H. 等[44]以甘油和乙二醇为溶液,采用简便的溶剂热合成法合成了双壳 $Co_3V_2O_8$ 中空纳米球。该材料在 200 mA/g 的电流密度下循环 100 次后的可逆放电比容量高达 1 210 mA·h/g,在 5 000 mA/g 的高电流密度下循环 800 次后,表现出 628 mA·h/g 的出色容量。Wu F. F. 等[45]采用两步法成功合成了多孔 $Co_2V_2O_7$ 六方微片负极材料。该材料在 500 mA/g 的电流密度下循环 150 次后的可逆容量高达 866 mA·h/g,在 2 000 mA/g的电流密度下循环 580 次后的可逆容量仍为 520 mA·h/g,性能良好。马华等[46]采用水热法制备了纳米线和微米棒结构的 CoV_2O_6 电极材料,该纳米线的小尺寸结构能缓解充放电过程中的压力变化,维持结构稳定性,从而增加循环稳定性[46]。

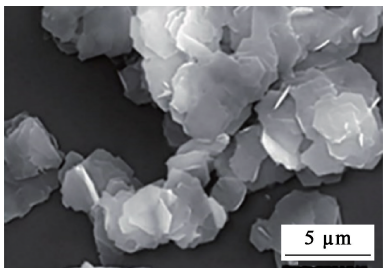


图 5 纳米片状 $Co_3V_2O_8$ 的 SEM 照片[43]

Fig. 5 SEM image of nanosheet $Co_3V_2O_8$[43]

微纳米结构可显著增加材料表面积,使其具有更多的活性位点,提高电极的反应速率和电荷转移效率,从而大幅提升比功率密度和能量密度,缓冲充放电过程中的体积膨胀,在整体上提升钒酸钴材料的电化学性能。空心纳米结构可有效增加电解质与电极界面的接触面积,促进锂离子和电子的扩散,减缓长周期过程中的容量损失,进而改善钒酸钴的电化学性能和循环性能,增加其作为锂离子电池负极材料的潜力。

3.3 离子掺杂改性

离子掺杂是一种常用的改性技术,通过在原料中引入其他金属离子,如 Mn、Ni 和 Fe 离子等,从而改善材料的电子导电性和结构稳定性[47]。Gong F. 等[48]制备了不同钴镍比的混合钒酸盐,结果表明,高镍比能明显增强其电化学性能,其中在钴镍物质的量比为 1∶2 时,混合钒酸盐在 200 mA/g的电流密度下循环 200 次后,可逆容量超高,约为1 800 mA·h/g,在 4 000 mA/g 的电流密度下表现出约 600 mA·h/g 的高倍率容量。Xia D. W. 等[49]采用两步水热合成法制备了钴锰钒酸盐复合材料,结果表明,Co/Mn 物质的量比对材料循环性能和倍率性能影响较大。Gajraj 等[50]采用溶剂热合成法制备了 $Co_2FeV_2O_8$ 微米棒复合物。该复合物在 2 000 mA/g 的电流密度下的比容量为 352 C/g,经 10 000 次循环后的容量保持率高达 103%,可以作为超级电容器储能装置使用。

离子掺杂能提高材料的电化学性能,这是因为在离子和钴的协同作用下,钴元素能提升电子导电性,赋予材料优异的电化学活性;而 Mn、Ni 和 Fe 等离子的加入能稳定材料结构,有效缓解体积膨胀导致的坍塌问题,该策略为混合钒酸盐材料在电化学领域的进一步探索提供了新的思路。

不同的改性方法对钒酸钴负极材料的电化学性能的影响也不同。离子掺杂不易改变材料形貌,从长远来看,钒酸钴与碳材料、金属及金属氧化物复合都能提高材料电导率和结构稳定性,进而提高循环稳定性;对材料微纳米化可提高电极的反应速率和电荷转移效率,缓冲充放电过程中的体积膨胀,下一步应深入探索将材料微纳米化后再与碳材料复合,实现钒酸钴的比容量、循环稳定性和倍率性能的提升,为其在锂离子电池中的实际应用提供更为可靠的支持。

4 结论

钒酸钴负极材料极具发展前景,在锂离子电池负极材料中占有重要地位。利用不同的合成方法所得钒酸钴负极材料,在结构、形貌、颗粒大小和电化学性能存在很大差异。而共沉淀合成法因制备工艺简单、反应速度快,具有广阔的工业发展

前景。目前，钒酸钴负极材料的发展方向主要有两方面。一是纳米结构调控和复合改性，以解决导电性差和体积膨胀等问题，并探索在钠离子电池和固态电池体系中的应用可能。二是围绕提升材料性能开展研究，当前研究重点主要是通过复合改性、表面改性和离子掺杂改性等方法有效增强钒酸钴电极材料的导电性和电化学性能；通过中空、多孔结构设计，缩短离子扩散路径，构建稳定的固态电解质膜，提高材料的稳定性；通过离子掺杂优化电子结构。此外，探索废钒废钴资源回收，减少原料成本，开发绿色低能耗合成方法也是重要的研究方向。与此同时，如何推动钒酸钴负极材料实现工业化、产业化也是目前亟待解决的问题之一。我国钒和钴资源丰富且相对环保，通过制备高性能的钒酸钴负极材料，有望显著提高锂离子电池的能量密度和循环寿命，进而推动新能源汽车、储能系统等领域的快速发展。

参考文献：

[1] BRUCE P G, SCROSATI B, TARASCON J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(8): 2930-2946.

[2] LONG J W, DUNN B, ROLISON D R, et al. Three-dimensional battery architectures[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4463-4492.

[3] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.

[4] 曹东学. 锂离子电池负极材料技术现状和发展趋势[J]. 炼油技术与工程, 2024, 54(9): 1-7.
CAO Dongxue. Technology status and development trend of anode materials for lithium-ion batteries[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2024, 54(9): 1-7.

[5] 周若，蔡宗英，曹卫刚，等. 电极材料钛酸锂的制备研究进展[J]. 湿法冶金, 2020, 39(2): 85-90.
ZHOU Ruo, CAI Zongying, CAO Weigang, et al. Research progress on preparation of lithium titanate electrode material[J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(2): 85-90.

[6] ZHENG Y, JIAO Y, ZHU Y H, et al. High electrocatalytic hydrogen evolution activity of an anomalous ruthenium catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(49): 16174-16181.

[7] SEKHAR S C, NAGARAJU G, NARSIMULU D, et al. Graphene matrix sheathed metal vanadate porous nanospheres for enhanced longevity and high-rate energy storage devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(24): 27074-27086.

[8] YAO G M, ZHANG N, ZHANG Y, et al. Nanostructured transition metal vanadates as electrodes for pseudo-supercapacitors: a review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 23(2). DOI: 10.1007/s11051-021-05158-9.

[9] QIN Z Z, PEI J, CHEN G, et al, Design and fabrication of $Co_3V_2O_8$ nanotubes by electrospinning as a high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(13): 5974-5980.

[10] GONG F, ZHOU Q, LIU J, et al. Facile and controllable synthesis of $Co_2V_2O_7$ microplatelets anchored on graphene layers toward superior li-ion battery anodes[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(6): 7616-7621.

[11] HE Z Z, YAMAURA J I, UEDA Y, et al. Magnetic properties of $Co_2V_2O_7$ single crystals grown by flux method[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182(9): 2526-2529.

[12] HE Z Z, YAMAURA J I, UEDA Y, et al. CoV_2O_6 single crystals grown in a closed crucible: unusual magnetic behaviors with large anisotropy and 1/3 magnetization plateau[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(22): 7554-7555.

[13] MU C, MAO J, GUO J X, et al. Rational design of spinel cobalt vanadate oxide Co_2VO_4 for superior electrocatalysis[J]. Advanced Materials, 2020, 32. DOI: 10.1002/adma.201907168.

[14] ZHANG Q, PEI J, CHEN G, et al. $Co_3V_2O_8$ hexagonal pyramid with tunable inner structure as high performance anode materials for lithium-ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2017, 238: 227-236.

[15] WANG J L, PEI J, HUA K, et al. Unique H_2O_2 etching agent synthesis of $Co_2V_2O_7$ hollow cylinders with enhanced lithium storage properties[J]. Chem Electro Chem, 2018, 5(5): 737-742.

[16] 周红洋，朱永春，钱逸泰. 单晶 $CoV_2O_6 \cdot 2H_2O$ 纳米带的合成及其电化学性质研究[J]. 无机化学学报：英文版, 2011, 27(7): 1393-1398.
ZHOU Hongyang, ZHU Yongchun, QIAN Yitai. Synthesis and electrochemical properties of single-crystalline $CoV_2O_6 \cdot 2H_2O$[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 27(7): 1393-1398.

[17] ZHU C, LIU Z Q, WANG J, et al. Novel Co_2VO_4 anodes using ultralight 3D metallic current collector and carbon-sandwiched structures for high-performance Li-ion batteries[J]. Small, 2017, 13(34). DOI: 10.1002/small.201701260.

[18] CHAI H, WANG Y C, FANG Y C, et al. Low-cost synthesis of hierarchical $Co_3V_2O_8$ microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 587-593.

[19] ARASI S E, RANJITHKUMAR R, DEVENDRAN P, et al. Studies on electrochemical mechanism of nanostructured cobalt vanadate electrode material for pseudocapaci-

tors[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 41. DOI: 10.1016/j.est.2021.102986.

[20] HE X, JIANG J, TIAN H, et al. A facile method to synthesize CoV_2O_6 as a high-performance supercapacitor cathode[J]. RSC Advances, 2019, 9(17): 9475-9479.

[21] NI S B, MA J J, ZHANG J C, et al. Electrochemical performance of cobalt vanadium oxide/natural graphite as anode for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 282: 65-69.

[22] REN J H, WANG Z Y, XU P, et al. Porous Co_2VO_4 nanodisk as a high-energy and fast-charging anode for lithium-ion batteries[J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1): 113-126.

[23] 邓庚凤,李志午,邓同生,等. 静电纺丝法制备钴酸镍及其电化学性能试验研究[J]. 湿法冶金,2023,42(1):45-49.
DENG Gengfong, LI Zhiwu, DENG Tongsheng, et al. Preparation of nickel cobaltate by electrospinning and its electrochemical performance[J]. Hydrometallurgy of China, 2023, 42(1): 45-49.

[24] XIANG J, YU X Y, PAIK U. General synthesis of vanadium-based mixed metal oxides hollow nanofibers for high performance lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 329: 190-196.

[25] PARK J S, KIM J H, KANG Y C. Synthesis of carbonaceous/carbon-free nanofibers consisted of $Co_3V_2O_8$ nanocrystals for lithium-ion battery anode with ultralong cycle life[J]. Electrochimica Acta, 2019, 313: 48-58.

[26] SOUNDHARRAJAN V, SAMBANDAM B, SONG J J, et al. $Co_3V_2O_8$ sponge network morphology derived from metal-organic framework as an excellent lithium storage anode material[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(13): 8546-8553.

[27] TENG Y F, LI Y D, YU D Y, et al. The microwave-assisted hydrothermal synthesis of CoV_2O_6 and $Co_3V_2O_8$ with morphology tuning by pH adjustments for supercapacitor applications[J]. Chemistry Select, 2019, 4(3): 956-962.

[28] ZHAO Y, GUAN R X, HOU Z, et al. Ionothermal synthesis of cobalt vanadate nanoparticles as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Electronic Materials, 2022, 51(6): 3260-3275.

[29] 钟存贵,谢留雨,华亚楠,等. 石墨烯复合材料在超级电容器中的研究进展[J]. 化工新型材料,2024,52(12):1-7.
ZHONG Cungui, XIE Liuyu, HUA Yanan, et al. Research progress of graphene composites in supercapacitors[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(12): 1-7.

[30] 郑浩,金佳幸,程劲松,等. $Co_3V_2O_8$/石墨烯复合负极材料的合成及其储锂性能[J]. 无机化学学报,2020,36(1):62-68.
ZHENG Hao, JIN Jiaxing, CHENG Jingsong, et al. Preparation and electrochemical properties of $Co_3V_2O_8$/graphene composite of anode material for lithium storage[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(1): 62-68.

[31] 魏洋,韩涛,靳秀芝,等. 铅笔头状 $Co_3V_2O_8$/石墨烯复合物的制备及其电化学性能研究[J]. 精细化工中间体,2018,48(6):61-64.
WEI Yang, HAN Tao, JIN Xiuzhi, et al. Synthesis and electrochemical properties of pencil-shaped $Co_3V_2O_8$/G composites[J]. Fine Chemical Intermediates, 2018, 48(6): 61-64.

[32] FENG Y W, XI J C, LIN Z T, et al. Combining ultrafine $Co_3V_2O_8$ nanoparticles and hollow carbon spheres for lithium storage applications[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(19): 22534-22544.

[33] GONG F, ZHOU Q, LIU J, WANG D, et al. A facile and controllable synthesis of $Co_2V_2O_7$ micro-platelets anchored on graphene layers towards superior Li-ion battery anodes[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(6): 7616-7621.

[34] GAO G X, LU S Y, DONG B T, et al. Mesoporous $Co_3V_2O_8$ nanoparticles grown on reduced graphene oxide as a high-rate and long-life anode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2016, 4(17): 6264-6270.

[35] LUO Y Z, XU X, ZHANG Y X, et al. Graphene oxide templated growth and superior lithium storage performance of novel hierarchical $Co_2V_2O_7$ nanosheets[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(4): 2812-2818.

[36] ZHANG L, ZHAO K N, LUO Y Z, et al. Acetylene black induced heterogeneous growth of macroporous CoV_2O_6 nanosheet for high-rate pseudocapacitive lithium-ion battery anode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(11): 7139-7146.

[37] LI Y, KONG L B, LIU M C, et al. The design and fabrication of Co_3O_4/$Co_3V_2O_8$/Ni nanocomposites as high-performance anodes for Li-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2016, 26(3): 494-500.

[38] YU R, LI Z K, WANG Q. With the synergistic effect of $MnCo_2O_4$/$Co_3V_2O_8$ composite nanomaterials for high performance supercapacitor electrodes[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2024, 329. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.124440.

[39] WANG H W, ZHANG H Y, ZHANG D F, et al. Toward enhanced electrochemical performance by investigation of the electrochemical reconstruction mechanism in $Co_2V_2O_7$ hexagonal nanosheets for hybrid supercapacitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(6): 8106-8114.

[40] WANG K, HU Y Y, PEI J, et al. Enhancing Co/Co_2VO_4 Li-ion battery anode performances via 2D-2D heterostructure engineering[J]. Nanoscale, 2021, 13: 13065-13071.

[41] 高仁喜,王杰,田胜军,等. 纳米技术与纳米材料研发现状[J]. 湿法冶金,2003,22(2):57-65.
GAO Renxi, WANG Jie, TIAN Shengjun, et al. Investigation and development status of nano-technology and nano-material[J]. Hydrometallurgy of China, 2003, 22(2): 57-65.

[42] WU F F, XIONG S L, QIAN Y T, et al. Hydrothermal synthesis of unique hollow hexagonal prismatic pencils of $Co_3V_2O_8 \cdot nH_2O$: a new anode material for lithium-ion batteries [J]. Angewandte Chemie, 2015, 54 (37): 10787-10791.

[43] ZHANG Q, PEI J, CHEN G, et al. Porous $Co_3V_2O_8$ nanosheets with ultrahigh performance as anode materials for lithium ion batteries[J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(13). DOI: 10.1002/admi.201700054.

[44] ZHENG H, CHEN X, YANG Y, et al. Self-assembled uniform double-shelled $Co_3V_2O_8$ hollow nanospheres as anodes for high-performance Li-ion batteries [J]. Rare Metals, 2021, 40(12): 3485-3493.

[45] WU F F, YU C H, LIU W X, et al. Large-scale synthesis of $Co_2V_2O_7$ hexagonal microplatelets under ambient conditions for highly reversible lithium storage[J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2015, 3(32): 16728-16736.

[46] 马华，冀伟强，杨晓婧，等. CoV_2O_6 纳米线/微米棒的制备及其在锂离子电池中的应用[J]. 中国科学(B 辑)，2009，39(9)：918-925.
MA Hua, JI Weiqiang, YANG Xiaojing, et al. The synthesis and lithium-ion batteries application of CoV_2O_6 nanowires and microrods[J]. Science in China: B, 2009, 39(9): 918-925.

[47] 钟盛文，钟风娣，张骞. 锂离子正极材料 $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ 的合成与掺杂 Al 的性能研究[J]. 有色金属科学与工程，2013，4(4)：11-16.
ZHONG Shengwen, ZHONG Fengdi, ZHANG Qian. Synthesis and Al-doping properties of lithium-ion cathode materials $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(4): 11-16.

[48] GONG F, XIA D W, ZHOU Q, et al. Novel spherical cobalt/nickel mixed-vanadates as high-capacity anodes in lithium ion batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 766: 442-449.

[49] XIA D W, YANG J, LI M Q, et al. Hybridized cobalt/manganese vanadates as high-performance anodes in lithium ion battery [J]. Materials Letters, 2021, 283. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128782.

[50] GAJRAJ V, DEVI P, KUMAR R, et al. Designing novel $Co_2FeV_2O_8$ microsticks with prompted multiple electrochemical performances for an asymmetric solid-state supercapacitor and the hydrogen evolution reaction [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(8): 4585-4595.

Research Progress on Synthesis and Modification Process of Cobalt Vanadate Anode Materials

WANG Xinping, CAI Zongying, CAO Weigang, MO Yunhe, WEN Yun

(*School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan* 063210, *China*)

Abstract: Cobalt vanadate, as the anode material of lithium-ion batteries, has attracted much attention due to its characteristics such as high specific capacity, excellent rate performance and environmental friendliness. Several common structures of cobalt vanadate anode materials are introduced. The research progress of the main synthesis and modification methods of this material is elaborated with emphasis, including hydrothermal synthesis method, co-precipitation synthesis method and electrospinning synthesis method, as well as composite modification, surface modification and ion doping modification methods, etc. The key synthesis and modification research directions and application prospects of this material in the future are also prospectively presented.

Key words: cobalt vanadate; anode material; lithium-ion battery; synthesis method; electrochemical performance; research progress; prospect