



一维钒基纳米材料在水系锌离子电池中的研究进展

刘 杰, 尹 伟, 张秀秀, 音正龙, 周惠敏

(新疆大学新疆智能与绿色纺织重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘 要: 随着新能源存储需求的持续增长, 水系锌离子电池因其高安全性、低成本及环境友好的优势而备受关注。作为关键正极材料之一, 钒基氧化物具有可变的价态、开放的层状结构与较高的理论容量, 展现出可观的应用潜力。为进一步提升其电化学性能, 构建一维纳米结构(如纳米线、纳米带等)被视为有效策略, 可显著改善离子传输效率并缓解循环过程中的体积应变。当前, 一维钒基纳米材料在水系锌离子电池中的应用研究不断深入, 本文系统梳理其最新进展, 重点阐述了非原位和原位技术在 $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ 嵌入、转化反应等储能机理中的应用, 明确了两种技术在揭示储能本质、优化材料性能中的核心作用; 同时总结静电纺丝、水热法等可控制备途径, 分析各方法在制备一维钒基纳米材料中的优势与适用性, 并探讨离子预嵌、缺陷工程及导电复合等关键优化策略对材料电化学性能的调控作用。最后, 针对当前在动力学、结构稳定性及规模化制备方面仍存在的挑战, 展望了未来多尺度材料设计与系统集成研究方向, 为推动该体系向实用化发展提供有力支撑。

关键词: 水系锌离子电池; 钒基纳米材料; 一维纳米结构; 储能机理; 优化策略

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0361

中图分类号: TM 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 08-3110-21

A review on one-dimensional vanadium-based nanomaterials for aqueous zinc-ion batteries

LIU Jie, YIN Wei, ZHANG Xiuxiu, YIN Zhenglong, ZHOU Huimin

(Xinjiang University, Key Laboratory of Intelligent and Green Textiles of Xinjiang, Urumqi 830046, Xinjiang, China)

Abstract: With the continued growth in demand for new energy storage technologies, aqueous zinc-ion batteries have attracted extensive attention because of their high safety, low cost, and environmentally friendly nature. As one of the most important cathode materials, vanadium-based oxides possess variable valence states, open layered structures, and high theoretical capacities, offering promising application prospects. Constructing one-dimensional nanostructures, such as nanowires and nanoribbons, is an effective strategy for further improving electrochemical performance, because it can markedly accelerate ion transport kinetics and alleviate volume strain during cycling. Recent research on one-dimensional vanadium-based nanomaterials for aqueous zinc-ion batteries has progressed rapidly; this paper systematically summarizes these latest advances. It focuses on the critical roles of *ex situ* and *in situ* characterization techniques in elucidating energy storage mechanism, including $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ intercalation and conversion reactions, and optimizing material properties.

收稿日期: 2026-04-28; 修改稿日期: 2026-05-29。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(22305206)。

第一作者: 刘杰(2002—), 男, 硕士研究生, 研究方向为纱线电极及柔性储能器件的制备, E-mail: 13610625824@163.com; 通信作者: 周惠敏, 副教授, 硕士生导师, 研究方向主要为纳米纤维复合材料的功能化应用以及柔性储能器件的开发, E-mail: xjzhouhuimin@126.com。

引用本文: 刘杰, 尹伟, 张秀秀, 等. 一维钒基纳米材料在水系锌离子电池中的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(8): 3110-3130.

Citation: LIU Jie, YIN Wei, ZHANG Xiuxiu, et al. A review on one-dimensional vanadium-based nanomaterials for aqueous zinc-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(8): 3110-3130.

Meanwhile, the processes, characteristics, and applicability of controllable synthetic routes such as electrospinning and hydrothermal methods are summarized. The effects of ion pre-intercalation, defect engineering, and conductive composite modification on electrochemical behavior are also analyzed. Finally, in view of the existing challenges in reaction kinetics, structural stability, and large-scale preparation, this review proposes future research directions involving multiscale material design and system integration to promote the practical application of aqueous zinc-ion battery systems.

Keywords: aqueous zinc-ion batteries; vanadium-based nanomaterials; one-dimensional nanostructures; energy storage mechanisms; optimization strategies

现代社会经济和工业飞速发展,对能源的需求越来越高。由于传统能源的储量有限,煤、石油等化石能源的价格不断提升。锂离子电池(LIB)由于其卓越的能量密度和长循环寿命等特点,在众多领域得到了广泛应用。但有毒易燃的电解质、低安全性以及有限的锂资源,使LIB的快速发展受到阻碍^[1]。水系锌离子电池(ZIB)在安全、绿色环保、生产成本等方面都表现出良好的应用前景。近年来,水系锌离子电池在储能、可穿戴设备、新能源汽车等领域的研究与应用开发不断取得进展。

电极材料是决定电化学性能的关键因素,水系锌离子电池正极材料包括锰基化合物、钒基化合物、普鲁士蓝类似物、有机化合物等多种体系^[2]。钒基氧化物(例如 V_2O_5 、 V_2O_3 、 V_3O_7 等)具有丰富的价态变化和开放的晶体结构,能够为锌离子的嵌入/脱嵌提供充足的空间,因而具有较高的理论比容量,是水系锌离子电池正极材料的研究热点。其中 V_2O_5 作为最早应用到水系锌离子电池中的钒基化合物,具有很多优点,如层状结构的 V_2O_5 基于 V^{5+}/V^{3+} 双电子还原中心的理论容量为589 mAh/g^[3],但 V_2O_5 的实际应用仍然受到其低电导率与倍率性能以及离子嵌入/脱嵌的低离子扩散速率限制。

目前,钒基材料普遍存在导电性较弱以及在充放电过程中结构易发生变化等问题,会显著限制其电化学性能的发挥。目前主要采用的改进方法有与高导电基底复合、引入客体物种插层以及进行缺陷结构调控等。将钒基材料与高导电性的碳材料相结合,可以有效增强其电子导电性,并提升储电容量^[4]。缺陷工程构建合适的结构缺陷,能够有效拓宽离子传输路径,从而提升其扩散效率^[5]。为了解决在低电流密度下钒溶解的风险,可以在钒氧化物层间预嵌入 Na^+ 、 K^+ 或 Ag^+ 等金属阳离子,有效增

大其层间距,从而提高晶体结构的稳定性。同时,这些预嵌离子能够起到静电屏蔽作用,减少主体框架与 Zn^{2+} 之间的静电斥力,促进 Zn^{2+} 的高效可逆嵌入与脱出,进而显著提升材料的循环稳定性和离子迁移动力学^[6]。一维钒基纳米材料是AZIB极具前景的正极体系,其形貌与结构特性可解决传统电极动力学和循环稳定性方面的问题。一维形态的核心优势在于一维结构能为电子和 Zn^{2+} 提供高效的轴向传输通道,明显缩短离子扩散的路径、降低扩散时的阻力,从而使材料的倍率性能和反应动力学得到提升^[7]。例如,Cao等^[8]对比研究证实,相同晶相的 $Zn_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ 一维纳米线在2 A/g高电流密度下循环700圈后仍保持108 mAh/g的比容量,而二维纳米片在仅0.1 A/g的低电流密度下循环700圈后容量仅为1.5 mAh/g,性能差距达两个数量级。复合改性进一步提高了一维结构的扩散优势。Su等^[9]将ZVO/ $Ti_3C_2T_x$ 纳米线复合材料的 $D(Zn^{2+})$ 提升至 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,较纯ZVO纳米线($10^{-10} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)高出1~2个数量级。不仅如此,一维形态还方便构建自支撑电极,也能和碳材料(如石墨烯、碳纳米管)复合形成三维导电网络,进而减少非活性黏结剂的使用量,整体提高电极的能量密度和导电性^[10]。当前的研究主要聚焦在可控合成和材料改性上。在合成方面,水热/溶剂热法因操作简便、形貌可控而被广泛应用,已成功制备了多种高质量的一维钒基纳米材料。改性策略则包括客体离子预嵌入、氧空位缺陷工程、碳材料复合等。这些策略使一维钒基正极表现出良好的电化学性能。即便如此,钒的溶解、 Zn^{2+} 转移相变衰减、界面副反应导致循环恶化以及存储机制缺乏原位确证等问题仍亟待解决^[11-12]。

本文综述了一维钒基纳米材料在水系锌离子电池中的最新研究进展。文章首先介绍该类材料的主

要储能机理,包括 Zn^{2+} 嵌入/脱出、 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 共嵌入以及转化反应等;随后总结目前常用的几种制备方法,如静电纺丝、水热/溶剂热法及模板法,并分析其在一维结构调控中的作用;接着讨论通过离子预嵌入、缺陷工程、复合导电基底等策略提升材料电化学性能的途径。最后,结合当前研究中仍存在的循环稳定性不足、反应机理不明确等问题,对未来发展进行展望,以期为推动该类材料的实际应用提供参考。

1 钒基纳米材料的储能机理研究

各类正极材料与电池体系的研究虽已取得广泛进展,但储能机理尚未完全阐明,仍存在诸多争议性问题。深入研究钒基电极材料电化学储能机理对开发高性能电池具有重要意义。由于钒具有+2、+3、+4、+5等多种价态,导致钒基AZIB的反应机制复杂。为了深入理解这些电化学过程并有效解决相关问题,研究人员广泛运用了原位(*in situ*)和非原位(*ex situ*)表征技术研究电池材料结构、界面行为和反应动力学。非原位技术是在电池完成特定充放电状态后拆解电极,经预处理后进行离线表征,可获取材料在特定状态下的物相、价态、形貌等静态信息。而原位技术则是在电池充放电过程中实时、动态表征,能够追踪结构演化、相变、离子

迁移与界面反应,揭示瞬态中间相的形成与演变规律。两类技术结合,可系统解析电极材料的储能机制与动力学行为^[13-14]。基于上述表征手段的研究结果,将目前钒基氧化物的储能机理分为以下三类阐述:① Zn^{2+} 的嵌入/脱出机理;② $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 共嵌入/脱出机理;③转化反应机理。

1.1 Zn^{2+} 的嵌入/脱出机理

Zn^{2+} 的嵌入/脱出机理是AZIB体系最经典的储能机理,因 Zn^{2+} 的离子半径较小(约为0.074 nm),使之能在层状或隧道状的晶体结构中进行可逆的嵌入/脱出反应。在放电过程中, Zn^{2+} 嵌入到正极材料中,而负极的金属锌失去电子变为 Zn^{2+} 进入电解液中;充电过程中, Zn^{2+} 从钒基氧化物正极材料中脱出并沉积在金属锌负极上。Zhou等^[15]深入研究了 Zn^{2+} 在 V_2O_5 材料中的嵌入/脱出行为及伴随的结构变化特征,借助非原位X射线衍射(XRD)技术证实了电化学循环过程中新相 $\text{Zn}_n\text{V}_2\text{O}_5$ 的形成。但非原位X射线光电子能谱(XPS)对初始若干循环的表征结果显示, Zn^{2+} 的嵌入/脱出过程并非完全可逆,部分 Zn^{2+} 会残留在正极材料内,这一现象直接导致材料在长期循环中出现容量逐步衰减的问题(图1)。其正负极发生的主要反应为 $\text{V}_2\text{O}_5 + n\text{Zn}^{2+} + 2n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}_n\text{V}_2\text{O}_5$ (正极)、 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ (负极)。

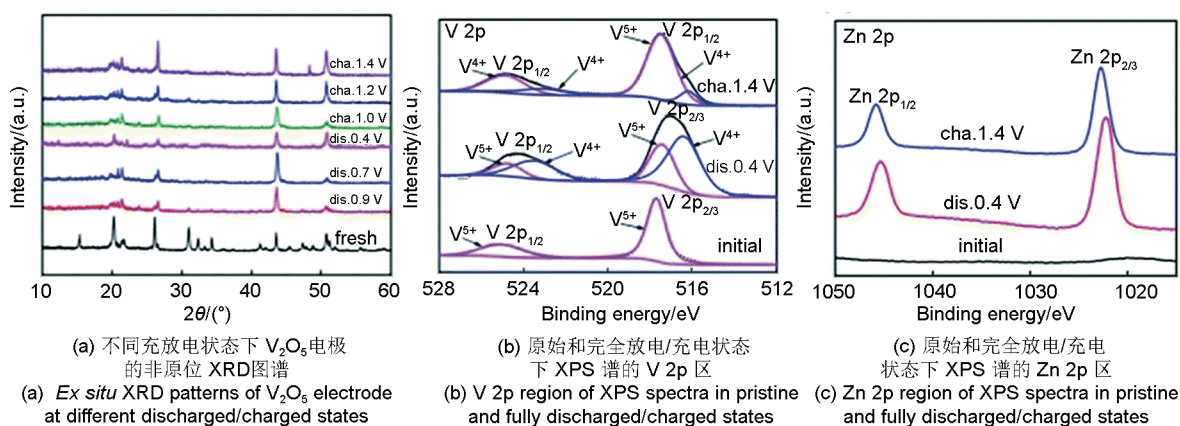


图1 Zn^{2+} 的嵌入/脱出机理的非原位表征分析^[15]

Fig. 1 *Ex-situ* characterization of Zn^{2+} insertion/extraction mechanism^[15]

除了可以借助非原位技术来分析储能机理外,还可以借助原位技术进行分析。例如Xing等^[16]研究了 Zn^{2+} 在NVO-AVO复合材料中的存储与释放机理,通过原位测试揭示了材料结构与离子迁移之间的紧密关系(图2)。原位XRD结果显

示,充放电过程中材料的主要衍射峰仅强度发生变化,未出现明显偏移或不可逆新峰,表明晶体结构具有良好的可逆性与稳定性。原位Raman光谱进一步证实, $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 和 $\text{V}=\text{O}$ 键的振动峰强度随循环发生可逆变化,且在充电后基本恢复。

原位 FTIR 从分子层面验证了结构的稳定, $V=O$ 键和 $O-H$ 键的特征峰位置保持不变, 仅强度呈现可逆波动。这些原位表征证实其可抵御循环坍塌, 保持 Zn^{2+} 迁移通道通畅; 结合非原位分析可

知, Zn^{2+} 的可逆嵌入与脱出伴随着钒价态的连续变化 ($V^{5+} \rightleftharpoons V^{4+} \rightleftharpoons V^{3+}$), 实现了高效的电荷补偿, 这一高度可逆的储能行为直接归因于材料本身稳固的结构。

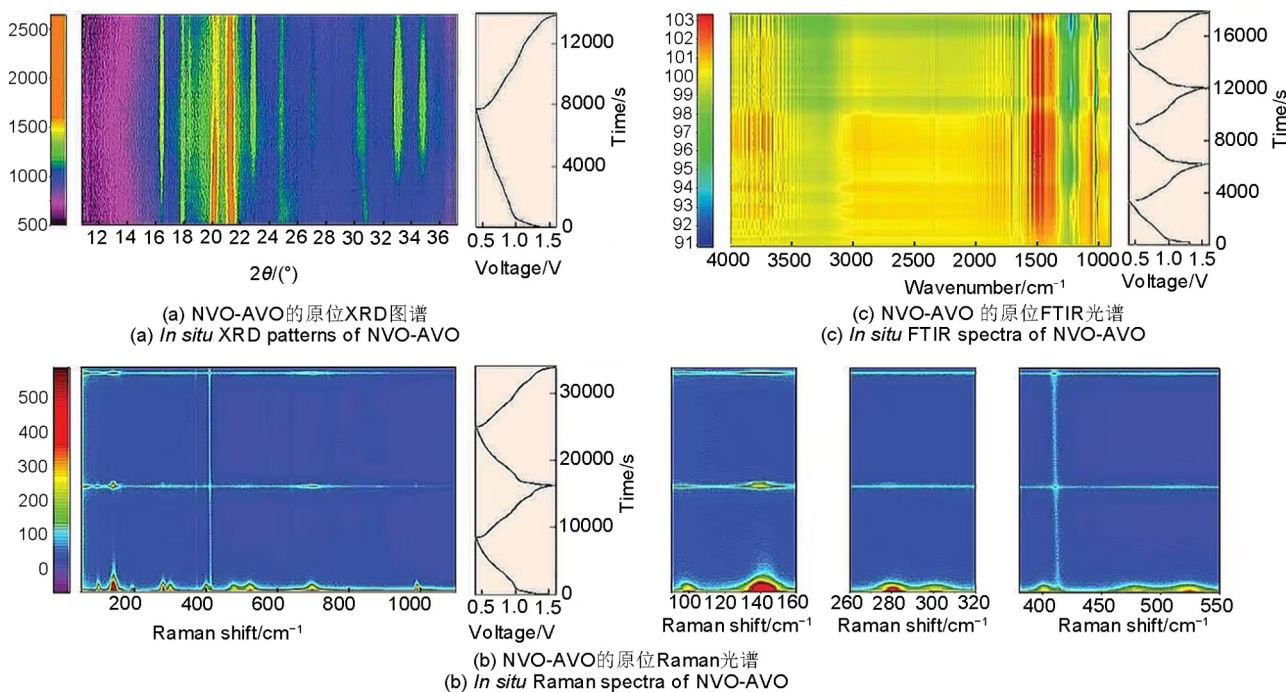


图2 Zn^{2+} 的嵌入/脱出机理的原位表征分析^[16]

Fig. 2 In-situ characterization of Zn^{2+} insertion/extraction mechanism^[16]

1.2 H^+/Zn^{2+} 共嵌入/脱出机理

水系锌离子电池 (AZIB) 的电解液通常采用 $ZnSO_4$ 、 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 等无机锌盐的水溶液。此类电解液体系通常呈现弱酸性, 这意味着其中除 Zn^{2+} 外, 还存在大量的 H^+ 。在放电时 H^+ 与 Zn^{2+} 协同嵌入钒基氧化物晶格, 由于 H^+ 的半径小、迁移快, 所以优先嵌入, 可适度撑开层间间距, 拓宽离子通道, 从而缓解因 Zn^{2+} 嵌入引起的晶格应变。充电时, H^+ 与 Zn^{2+} 同步脱出, 材料主体骨架发生可逆收缩, 并伴随钒 (如 V^{5+}/V^{4+}) 的可逆氧化还原。Li 等^[17] 研究了 PBpyA 插层 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (PBVO) 电极材料的电化学性能, 借助非原位表征手段验证了材料的 H^+/Zn^{2+} 共嵌入储能特性, 揭示了 H^+ 嵌入引发电解液界面 pH 升高与碱式锌盐生成的内在关联。非原位 XRD 测试[图 3(a)]表明, 放电过程中电极出现 $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 5H_2O$ 碱式锌盐中间相的特征衍射峰, 充电后该衍射峰完全消失, 印证了含 Zn/H 中间相的可逆生成与溶解过程。非

原位 XPS 表征[图 3(b)~(d)]证实, Zn^{2+} 于放电态嵌入电极并在充电后完全脱出, 同时 V 元素的价态在 V^{5+} 与 V^{4+} 之间发生可逆转变, 实现了电荷的有效补偿。该碱式锌盐存在显著的界面平衡效应, 可逆生成的均匀碱式锌盐界面层可有效抑制钒基材料溶解, PBVO 电极在 2 mol/L $ZnSO_4$ 浸泡 7 天后电解液中钒溶解浓度仅 0.180 mmol/L, 远低于纯 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($H-V_2O_5$) 的 0.603 mmol/L, 从而避免了惰性 $Zn_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$ 生成, 不可逆厚层产物则增大界面阻抗、阻碍 Zn^{2+} 传输, 不利于循环[图 3(e)~(g)]; 此外, 通过非水体系对照实验[图 3(h)]进一步验证, H^+ 共嵌入在储能过程中发挥关键作用, 与 Zn^{2+} 协同贡献容量。

但也有研究表明, H^+/Zn^{2+} 共嵌入机制存在本征机理缺陷, 而单一 Zn^{2+} 嵌入机制可从机理层面规避上述问题。例如 Deng 等^[18] 构建两种差异化电解质体系, 借助原位/非原位及 EIS 等表征技术, 系统研究了 $VO_2(B)$ 阴极的离子嵌入/脱出机理。在 H^+/Zn^{2+}

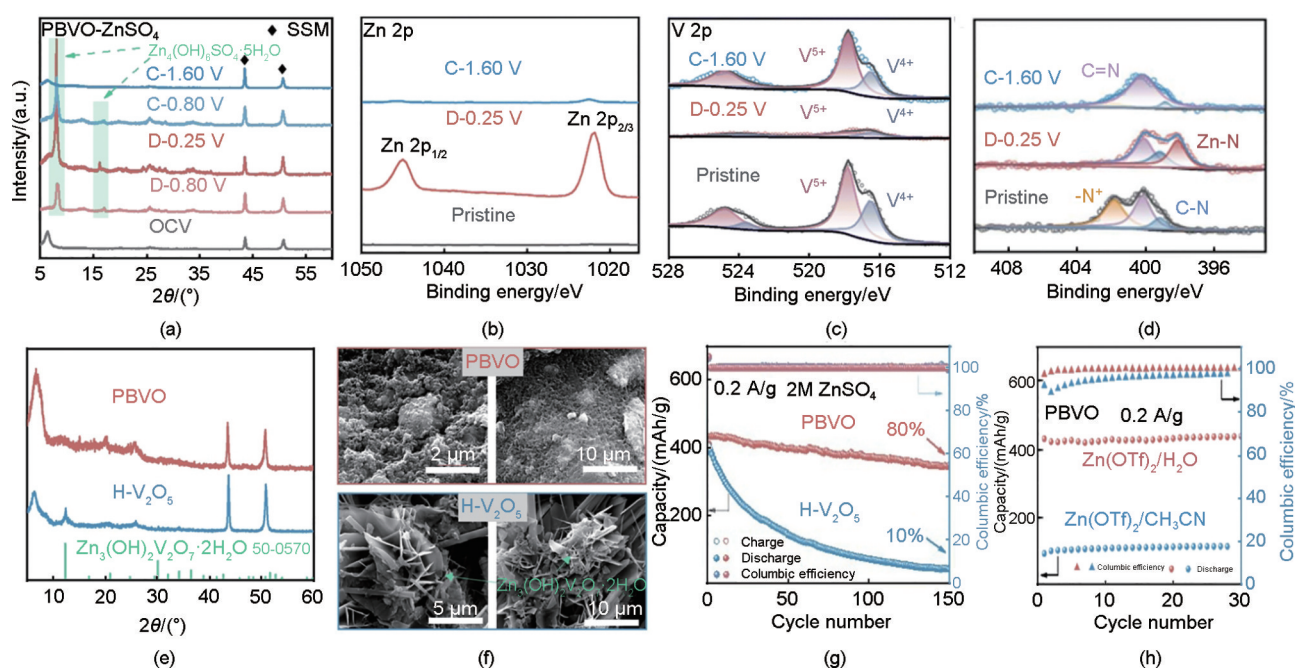


图3 PBVO电极中 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 共嵌入/脱出机理与界面行为表征^[17]。(a)不同荷电状态下PBVO正极的XRD图谱；(b)~(d)不同荷电状态下PBVO正极的XPS光谱；(e)~(f)循环后电极物相与形貌表征；(g)长循环性能曲线；(h)非水体系对照实验

Fig. 3 Mechanism and interfacial behavior characterization of $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ co-insertion/extraction in PBVO electrode^[17]. (a) XRD patterns of PBVO cathode at different states of charge; (b)—(d) XPS spectra of PBVO cathode at different states of charge; (e)—(f) Phase and morphology characterization of electrodes after cycling; (g) Long-cycle performance curves; (h) Control experiment in non-aqueous electrolyte

共嵌入过程中， H^+ 优先嵌入引发晶格通道畸变与闭合，破坏 Zn^{2+} 快速传输路径，非原位TOF-SIMS与动力学计算证实，共嵌入使 Zn^{2+} 扩散系数降至单一嵌入体系的1/10[图4(a)]；同时， H^+ 嵌入引发电极/电解液界面质子消耗与局部pH升高，触发界面副反应，非原位XRD、AC-TEM及EIS表明，共嵌入诱导生成 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 惰性副产物，并形成厚约4.77 nm的界面层，显著增大电荷转移阻抗[图4(b)~(d)]；此外， $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 协同嵌入引发晶格过度膨胀，原位XRD与AC-TEM显示，共嵌入使(110)晶面间距膨胀达5.68%，远高于单一 Zn^{2+} 嵌入体系的3.41%，最终导致晶体结构不可逆坍塌[图4(e)]。相比之下，单一 Zn^{2+} 嵌入机制可同时抑制通道阻塞、界面副产物生成及晶格过度膨胀，基于该机理的电池在1 A/g下可稳定循环1500次，平均每圈容量保持率99.95%，库仑效率稳定99%，展现出优异的循环稳定性。

1.3 转化反应机理

转化反应机理是充放电过程中正极材料发生化学键断裂与重组的转化反应，生成新的物相。这种机制能提供更高的比容量，但相变过程往往是不可

逆程度提高，易导致容量衰减。Deng等^[19]通过非原位X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)及电化学对照实验的系统表征，深入阐明了 VO_2 在水系锌离子电池中的转化反应机理及其物相演变特征，证实高压充电条件下， VO_2 经电催化析氧反应(OER)耦合界面氧化，定向转化为层状水合钒氧化物 $\text{V}_5\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 新相。

然而，传统非原位表征仅能获取反应不同阶段的静态终态信息，难以捕捉转化反应中快速演变的中间物相和动态界面行为，更无法实现从宏观晶格到微观电子结构的多尺度同步解析。近年来，原位XRD(晶格尺度)、原位Raman(分子键尺度)与原位XAFS(原子价态尺度)的多技术联用(图5)为破解这一难题提供了核心手段，能够实时追踪充放电过程中材料在不同空间维度的结构演化，通过多信号交叉验证构建完整的反应机理模型。Kim等^[20]通过复合还原氧化石墨烯(rGO)制备了 $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ (KVO)电极材料，借助多种原位与非原位表征明确其储能机理为脱质子/质子化耦合的转化反应(图6)。Operando XRD测试显示，首次充电至1.9 V时KVO的晶态特征峰完全消失并生成无定

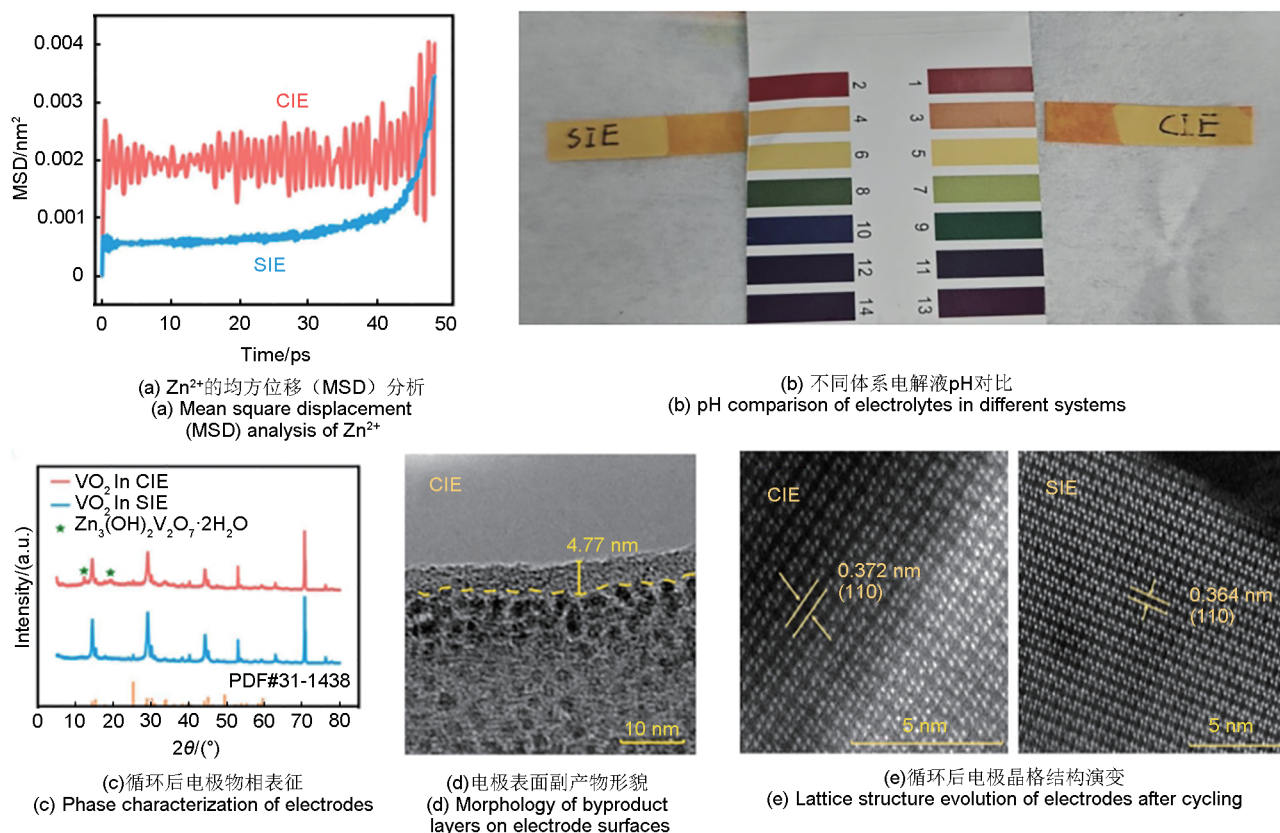


图 4 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 共嵌入与单一 Zn^{2+} 嵌入机制的动力学、界面演化及结构稳定性对比^[18]

Fig. 4 Comparison of kinetics, interface evolution and structural stability between $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ co-intercalation and single Zn^{2+} intercalation mechanisms^[18]

形相, 放电过程中出现 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀的衍射峰, 充电后该沉淀峰随之消失。原位 Raman 与 ToF-SIMS 测试证实, 充电后材料产生无定形 V_2O_5 的特征信号, 放电后则出现 VOOH 特征碎片 ($m=67.94$), 清晰验证了 V_2O_5 与 VOOH 的可逆转化过程。Operando XANES 与 XPS 测试表明, V 价态在 V^{5+} 与 V^{3+} 之间可逆切换, 成功实现双电子转移的电荷补偿。Operando pH 监测显示, 放电时电解液 pH 从 4 升至 6, 充电时回落, 直观印证了质子化/脱质子化的可逆特性。

2 一维钒基纳米材料的制备方法

一维钒基纳米材料的构筑, 其核心目标在于通过一维纳米材料结构缩短离子/电子传输路径、提供更大的活性比表面积, 并利用其结构柔性缓冲电化学循环中的体积应变^[21]。为达成对纤维直径、长径比、结晶度及成分的精确调控, 一系列制备方法被发展并广泛应用于电池领域。其中, 静电纺丝

法、水热/溶剂热法及模板法最为常用, 各方法在工艺和生产上各有优势。

2.1 静电纺丝法

静电纺丝法是制备一维纤维材料最常用且最成熟的技术之一, 凭借其操作简便、可控性强、适用材料范围广等优势, 已成为纤维钒基氧化物制备的核心方法。该方法通过高压静电场将聚合物前体溶液或溶胶-凝胶体系拉伸细化, 经固化与后处理后形成氧化物纤维, 能够精准调控纤维的直径、形貌与结构。图 7 所示为近年来静电纺丝在水系锌离子电池领域的研究成果^[22]。

钒氧化物因其可变的氧化态、较高的理论比容量以及多样的晶体结构, 被视为极具发展潜力的正极材料候选之一^[23]。早期, Viswanathamurthi 等^[24]以 PVAC 作为结构导向模板, 采用溶胶-凝胶与静电纺丝联用工艺, 经后续煅烧处理, 成功合成出高结晶度的 V_2O_5 纳米纤维。通过调控煅烧相关参数, 该制备路径还可进一步拓展至其他钒基氧化物纳米

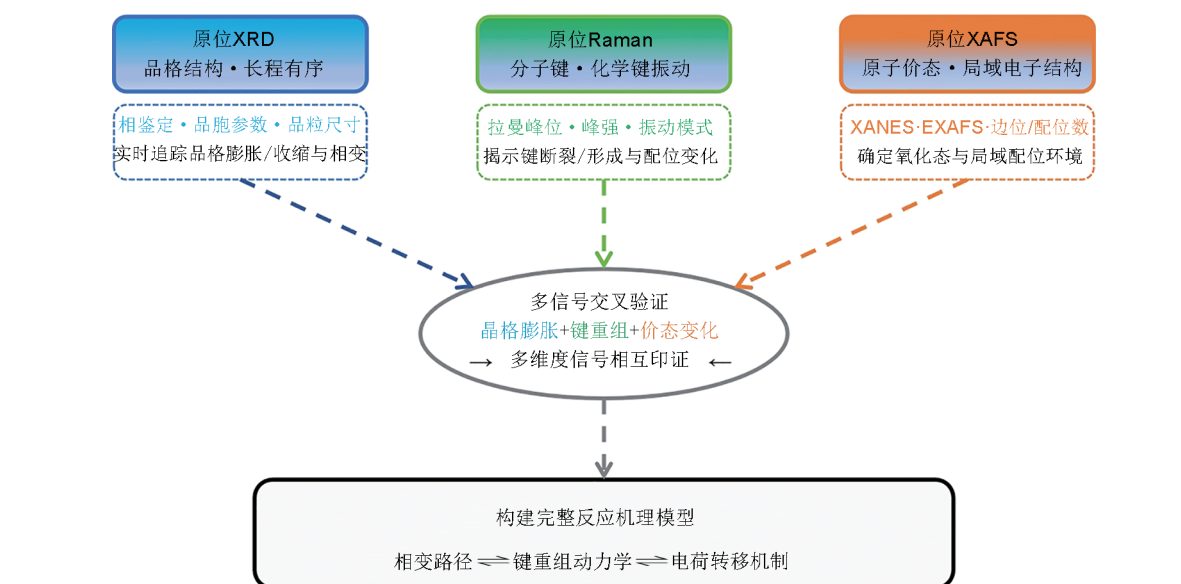
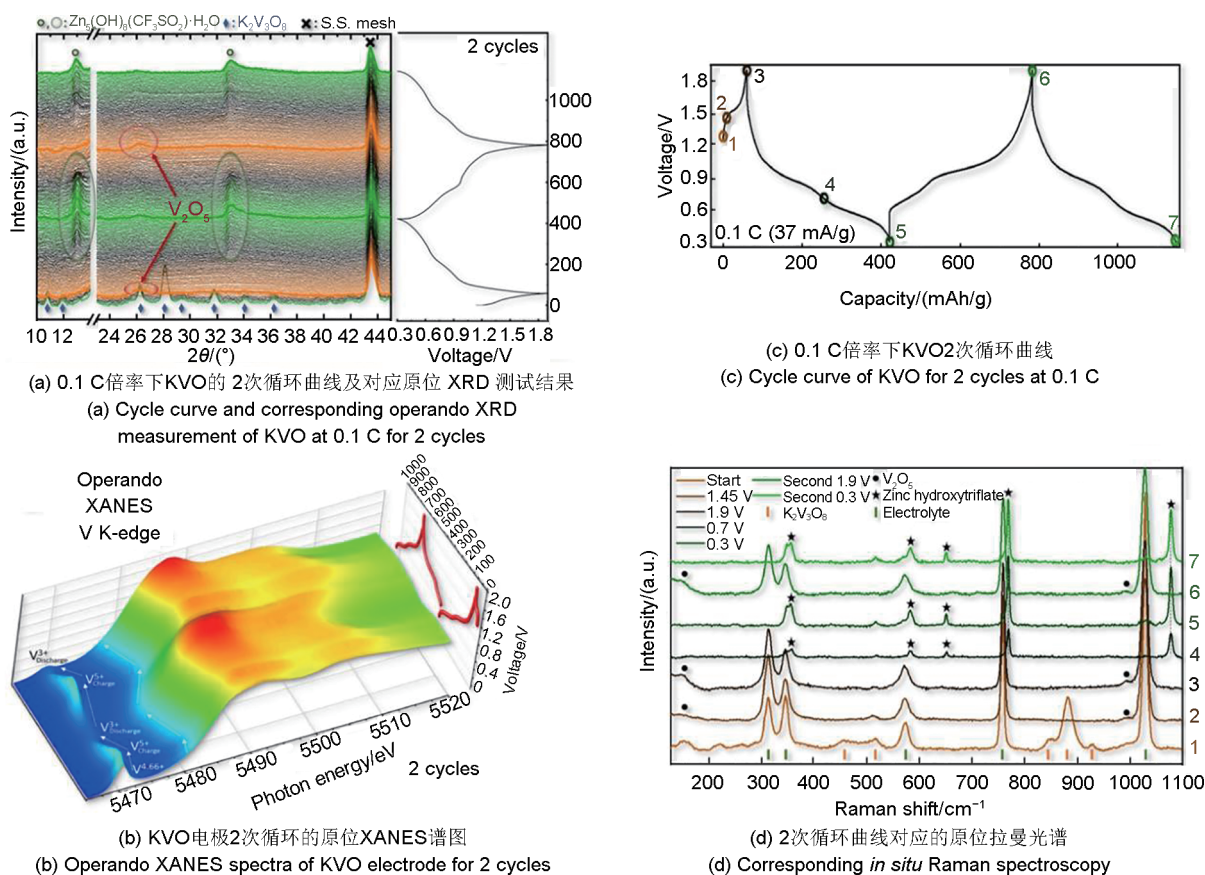


图5 原位多尺度联用解构转化反应机理

Fig. 5 *In situ* multiscale characterization for conversion reaction mechanism deciphering图6 KVO材料的转化反应机理分析^[20]Fig. 6 Conversion reaction mechanism of KVO materials^[20]

纤维的合成,为储能领域钒基氧化物材料的制备提供了极具价值的技术参考。

近年来,研究者进一步优化制备工艺与材料结

构设计。Wang等^[25]采用同轴静电纺丝结合多步煅烧工艺,如图8(a)以PAN为壳层、PMMA为芯层模板,将V₂O₅和Zn₂V₂O₇纳米颗粒原位封装于核壳

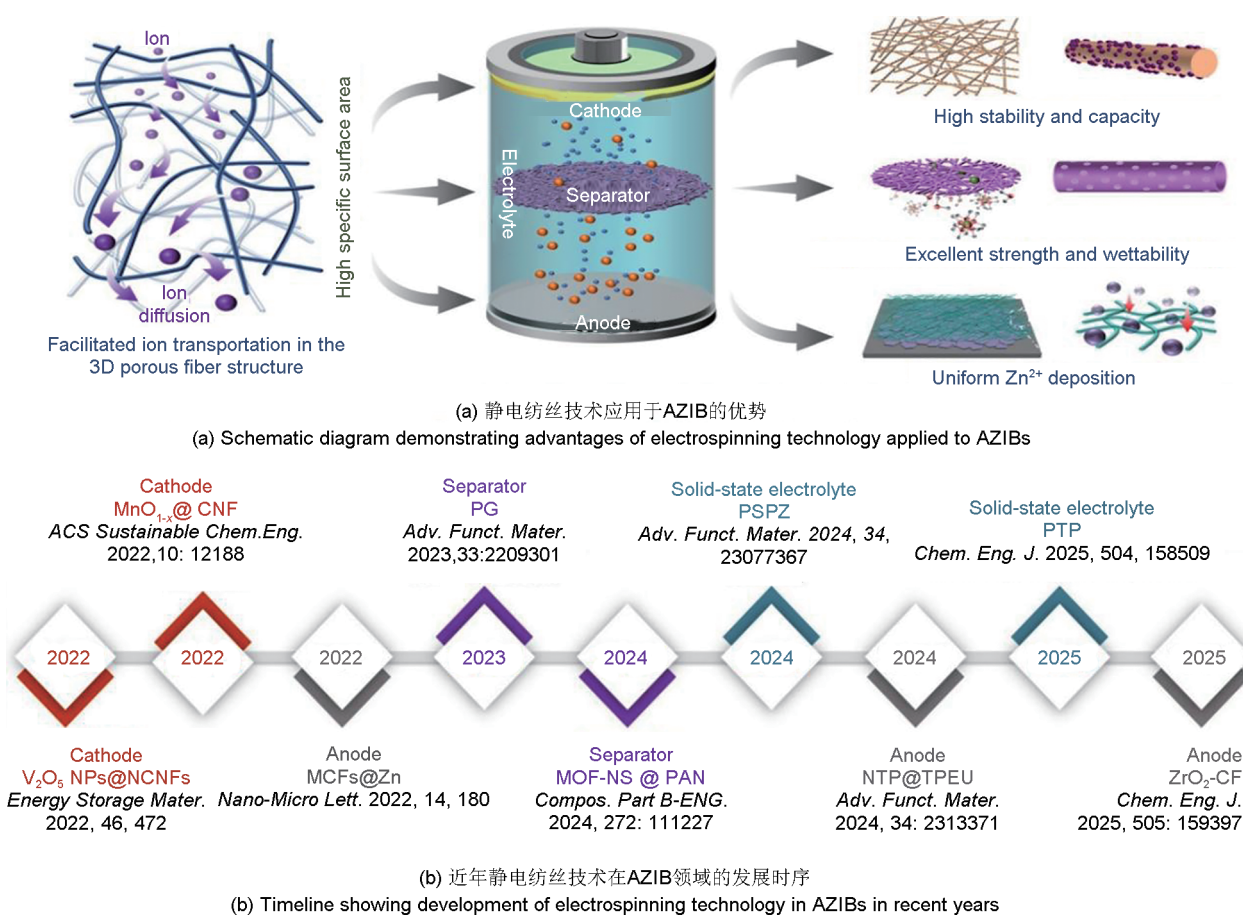


图 7 静电纺丝对水系锌离子电池性能的多尺度调控及近年代表性研究成果^[22]

Fig. 7 Multi-scale regulation of AZIB performance by electrospinning and representative achievements in recent years^[22]

结构杂化纤维中，所制备的柔性阴极材料具备锌离子快速嵌入/脱嵌能力与良好结构可逆性，为可穿戴储能设备用钒基氧化物的结构设计提供了新思路。Liu 等^[26]通过静电纺丝结合热处理与水蒸气处理的工艺，以 PAN 为模板、乙酰丙酮氧钒为钒源，制备出钒氧化物纳米点封装于碳纳米纤维中的自支撑阴极材料。该材料应用于水系锌离子电池时表现出优异性能，0.1 A/g 下比容量达 319 mAh/g，20 A/g 高电流密度下仍保持 215 mAh/g 的容量[图 8(b)、(c)]，经 18000 次循环后容量保持率为 63%，碳纳米纤维框架有效提升了材料导电性并抑制了钒的溶解。除静电纺丝外，其他纺丝技术也为调控材料结构与性能提供了可能，例如 Xia 等^[27]通过流变工程调控湿纺工艺，以 V_2O_5 纳米线为活性组分、GO 为流变调节剂，优化二者质量比制备出 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}_{10:1}$ 杂化纤维电极。该电极 0.1 A/g 下比容量达 486.03 mAh/g，5 A/g 下 1500 次循环容量保持率 88.37%[图 8(d)、

(e)]，基于其组装的准固态锌离子电池兼具柔性性与高储能效率，与 GaAs 太阳能电池集成后整体效率达 9.80%。

静电纺丝技术在钒基纳米材料的可控制备中所展现的技术优势得到充分验证，其不仅能够精准调控材料的微观形貌与结构特性，更通过一维纤维结构的构建解决了传统块体材料离子传输缓慢、体积膨胀显著等核心问题，从而为高性能水系锌离子电池（AZIB）正极材料的结构创新设计与电化学性能优化提供了兼具科学性与实用性的技术支撑。

2.2 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法属于液相化学法，也被称为热液法。“水热”概念最早由英国地质学家 Murchison 在地质热演化研究中提出^[28]。水热的系统研究始于 1900 年，Morey 团队^[29]在华盛顿地球物理实验室围绕多矿物体系相平衡展开开创性工作，建立了水热合成理论体系，为水热单晶生长与粉体材料制备奠

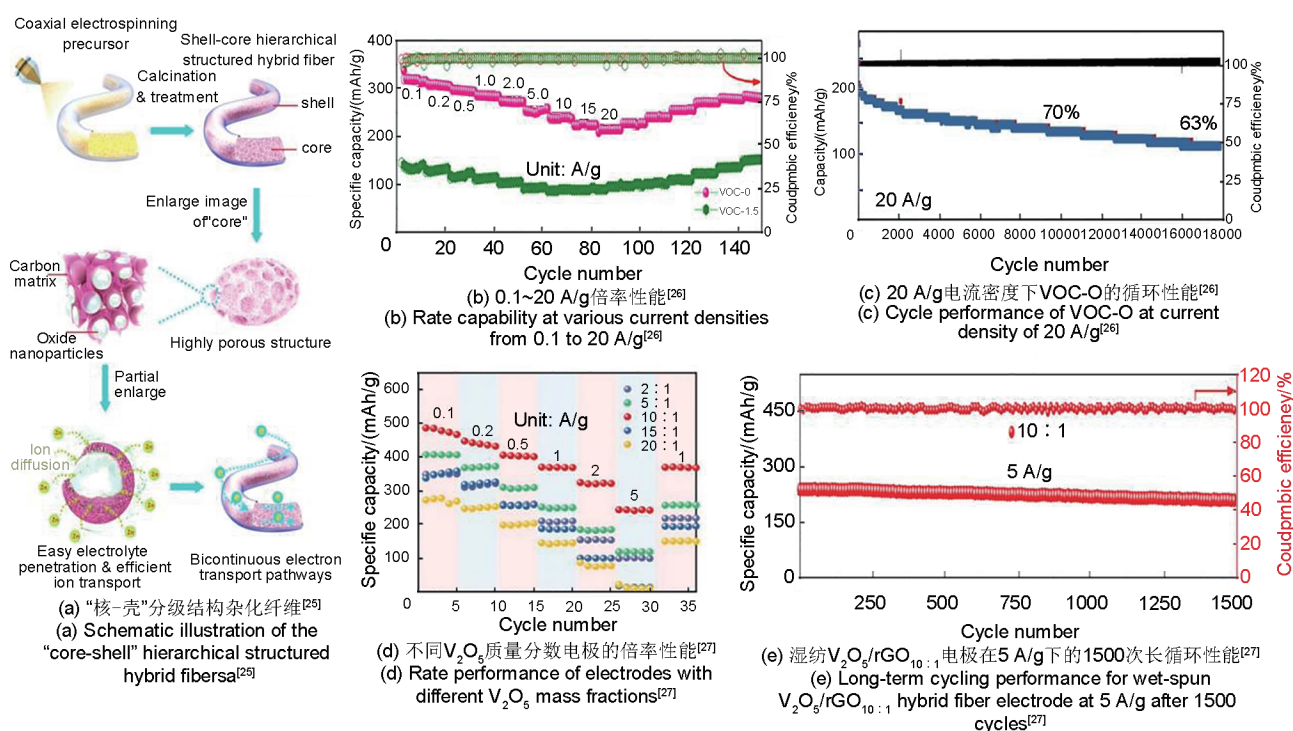


图8 电纺技术的相关研究成果

Fig. 8 Recent advances in electrospinning technology

定了重要基础。溶剂热法则是在水热法基础上发展起来的。近年来,两种方法在纳米材料合成中得到广泛应用,已成为该领域的重要研究热点。

2.2.1 水热法

水热法是指以水溶液作为反应体系,置于特制密闭高压釜内,通过加热加压或依赖体系自生蒸汽压形成高温高压反应环境,从而促使难溶、不溶物质溶解并重结晶,最终达成无机合成与材料处理目标的一种技术手段^[30-32]。其优势在于产物晶粒完整、细小均匀且不易团聚,具有低成本、易控制的特点,是纳米材料合成的首选,但对反应参数和设备要求严格。

基于上述优势,该方法已被广泛应用于特定功能纳米材料的可控制备。例如Mao等^[33]通过水热法合成了用于水系锌离子电池的一维 V_2O_5 纳米线正极材料[图9(a)]。该材料在3 mol/L $ZnSO_4$ 电解液中,于1000 mA/g电流密度下可提供276 mAh/g的可逆容量,循环500次后容量保持率为55%。此外,该制备方法得到的结晶性良好的正交相纳米线,在循环中会逐渐非晶化并形成 $Zn_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$,这一结构演化与初始容量上升和后续衰减密切相关,揭示了制备方式如何直接服务于储能机理。Chen

等^[34]通过水热法制备出 VO_2 纳米棒,以PEG-4000调控形貌,180℃反应24 h可得目标产物[图9(b)]。该材料作为水系锌离子电池正极,0.05 A/g下比容量达325.6 mAh/g,3.0 A/g下循环5000次容量保持率86%,其储锌机理为可逆单相反应。Liu等^[35]通过水热法,以 NH_4VO_3 为钒源、邻苯二甲酸为结构导向剂,经水热反应与烧结得到高结晶度一维 V_2O_5 纳米纤维[图9(c)]。该材料用作水系锌离子电池正极时,性能优于商业块体 V_2O_5 ,200 mA/g下最高比容量264.5 mAh/g,循环100次剩余200.0 mAh/g,2000 mA/g高倍率下仍有132.6 mAh/g。邻苯二甲酸引导 V_2O_5 沿[001]方向生长为一维纳米纤维,该方向暴露的(202)晶面具有开放的层状通道,有利于 Zn^{2+} 的两步嵌入/脱出($V^{5+} \rightarrow V^{4+} \rightarrow V^{3+}$)并缩短了固相扩散路径,该研究为水热法制备高性能一维钒基储能材料提供了简便可行的技术方案。

在传统水热法基础上,为进一步提升合成效率与结构可控性,微波辅助水热法作为一种高效的制备策略受到广泛关注。该方法可在更短时间内实现均匀成核与晶体生长,尤其适用于构建具有开放骨架结构的钒基正极材料。Xia等^[36]利用微波法快速制备了超长焦钒酸锌(简称ZVO)纳米线。该材料具有开放的

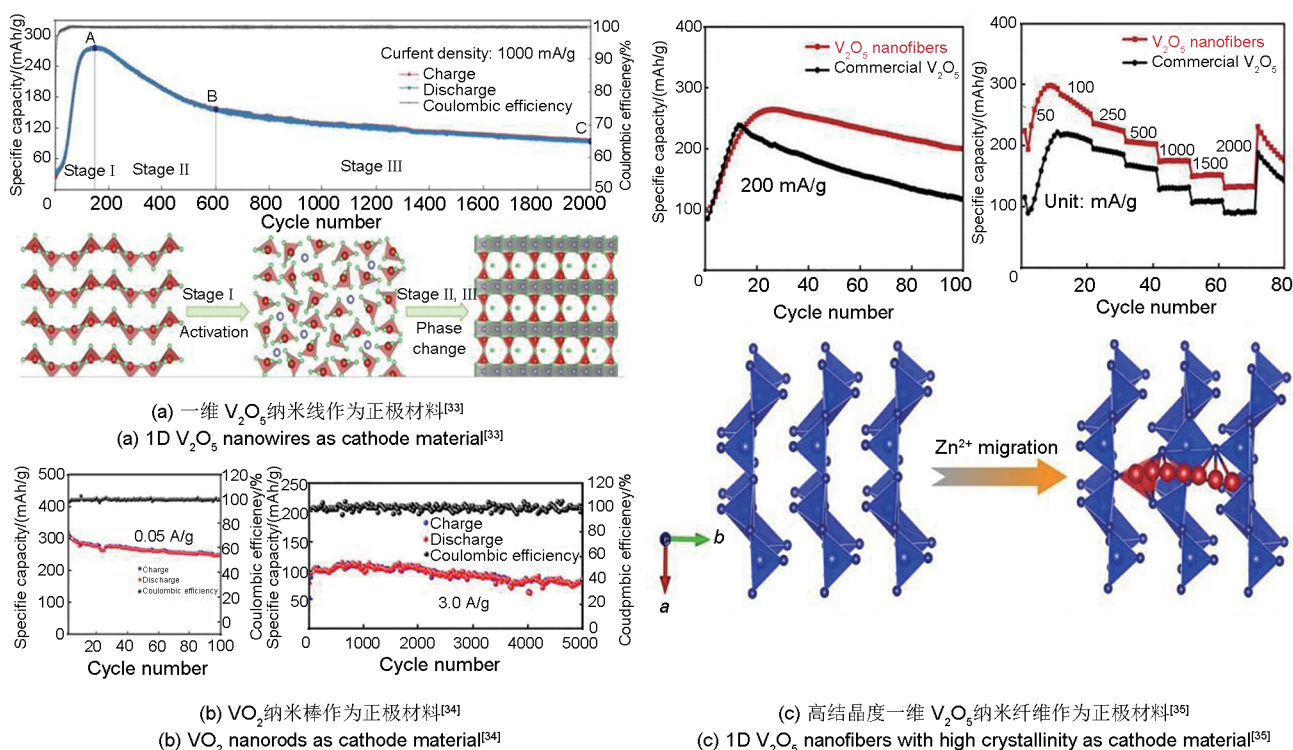


图9 水热法相关研究成果

Fig. 9 Recent advances in hydrothermal methods

层状骨架结构, 层间距约为0.72 nm, 有利于 Zn^{2+} 的快速嵌入和脱出。电化学测试结果表明, 在50 mA/g的电流密度下, ZVO正极的比容量可达213 mAh/g; 即使在3000 mA/g的高倍率下, 仍能保持76 mAh/g的容量, 能量密度高达214 Wh/kg, 明显优于商用铅酸电池。此外, 该微波策略还可拓展用于合成其他金属焦钒酸盐, 如 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 显示出较好的通用性。Chen等^[37]采用微波辅助水热法快速合成了NVO纳米线, 其层间距为0.82 nm。该正极材料在0.1 A/g下比容量达120 mAh/g, 在8 A/g高倍率下仍可保持145 mAh/g; 在2 A/g下循环500次容量保持率99%, 在8 A/g下循环10000次后仍保持75%的容量, 并具备良好的低温性能 (-20°C 、0.1 A/g下120 mAh/g)。机理研究表明, 层间的 NH_4^+ 和 H_2O 在首次放电中被部分替换为 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, 水合锌离子起到柱撑作用, 稳定了层状结构并促进 Zn^{2+} 的快速可逆嵌入/脱出。

2.2.2 溶剂热法

由于水热法仅适用于部分氧化物及耐水性较好的硫化物合成, 对水敏感的材料体系并不适用。为解决这一局限, 科研人员研发出溶剂热法。该方法与水热法原理基本一致, 是以有机溶剂或非水介质

为溶剂, 在高压釜密闭体系中进行的材料合成技术。相较于水热法, 该技术能有效抑制产物氧化, 且在结晶度与形貌调控方面更具优势。

基于溶剂热法在抑制氧化和精细调控材料形貌方面的优势, 该方法已成为制备特定结构功能材料的有效途径。Xu等^[38]采用溶剂热法 (180°C 、12 h), 以 V_2O_5 、草酸二水合物与硝酸钠为原料, 在乙醇-水体系中制备出类海胆状 $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 纤维材料, Na^+ 的嵌入起到结构支撑作用, 类海胆状结构富含微孔/介孔且径向纳米线可缩短离子传输路径, 如图10(a)所示, 该材料与商业 V_2O_5 相比在0.5 A/g下初始比容量高达250.5 mAh/g, 在10 A/g下循环11000次容量保持100 mAh/g (容量保持率85.7%)。Li等^[39]采用溶剂热法 (180°C 、24 h), 以 NH_4VO_3 为钒源、乙酸为溶剂与有机配体, 一步合成出有机-无机杂化乙酸钒 $[\text{VO}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{VA}]$ 纳米带, 其独特链状结构与杂化组分协同实现钒价态转化与羧基配位的双储能机制, 如图10(b)所示, 在500 mA/g下比容量达239.0 mAh/g, 5 A/g下循环1000次容量保持131.9 mAh/g。此外, 溶剂热法也存在一些明显的缺点, 比如产物产出效率不高, 不利于实现规模化工业生产, 而且参与反

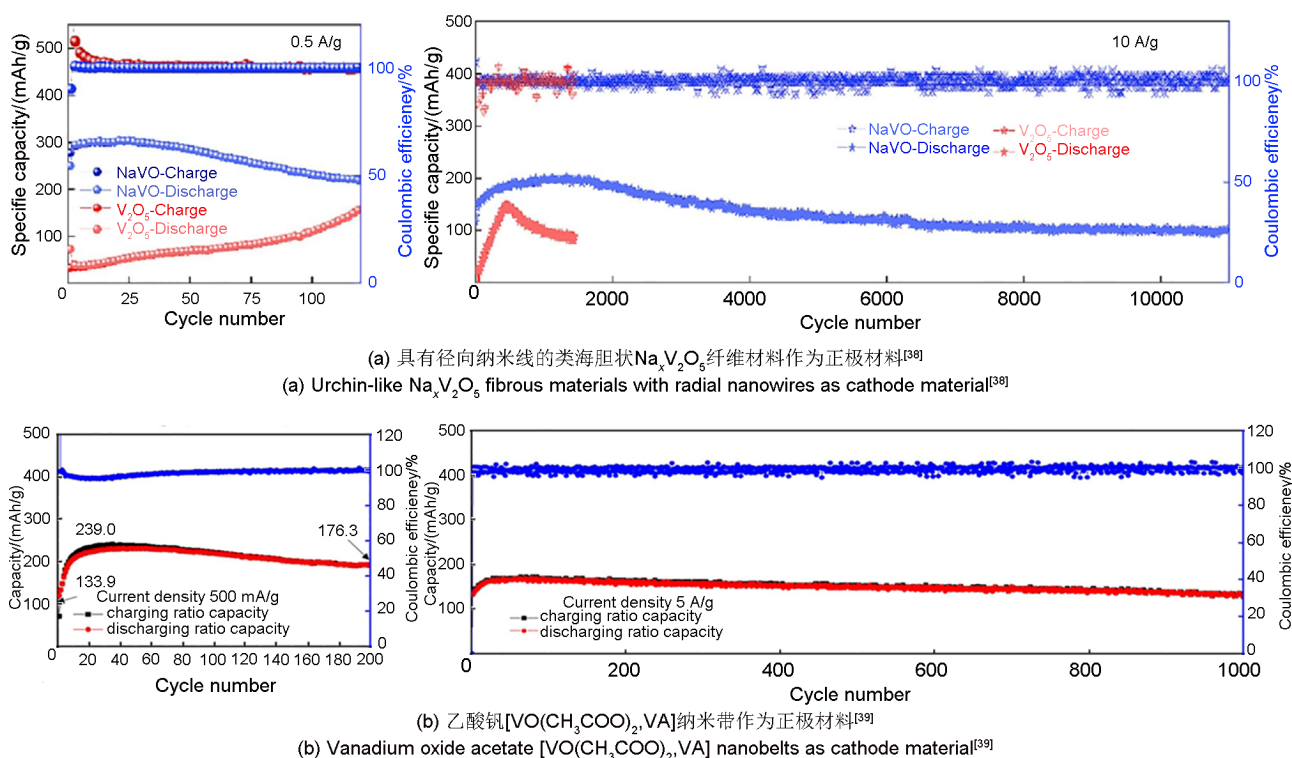


图10 溶剂热法相关研究成果
Fig. 10 Recent advances in solvothermal methods

应的大部分原料在该体系下易呈现出化学性质不稳定的特征。

2.3 模板法

模板法是以形貌可控、低成本的纳米结构物质为模板,通过物理或化学方式将前体沉积在模板表面或孔道中,去除模板后得到形貌与尺寸均一的纳米材料合成方法。该方法操作简便、易于规模化,可精准调控纳米材料的形貌、尺寸并提升其分散性,尤其适合构筑纳米线、纳米管等一维结构,可用于制备金属、半导体、聚合物及其复合纳米材料,产物结晶度与纯度较高,工艺高效环保。但模板法也存在易产生副产物、部分步骤操作难度较高等不足。该方法是制备纳米材料及纳米阵列的理想手段,在光电、生物材料等领域应用广泛,也是制备纤维状钒基氧化物的有效途径。

基于以上优点, Wang等^[40]通过模板法结合静电纺丝与热处理工艺,以聚四氟乙烯为造孔剂、偏钒酸铵为钒源,经18 kV静电纺丝、160℃预氧化及800℃碳化制备出氮掺杂珠链状中空碳纳米纤维负载 V_2O_5 纳米点复合材料($\text{V}_2\text{O}_5@\text{NHCNFs}$),经电化学氧化相转化后结构优化。如图11(a)所示,

该材料在0.5 A/g下比容量达443.8 mAh/g, 20 A/g下循环4000次容量保持率76%, 30 A/g下仍有159.1 mAh/g容量。Wang等^[41]采用硬模板法结合煅烧工艺,以棉纤维为硬模板、乙酰丙酮钒为钒源,将钒源与碳纳米管(CNT)分散液吸附于模板后,经60℃干燥及350℃煅烧(模板热解去除),制备出CNT交织的多孔 $\text{VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 异质结构微纤维(VMF/CNT)。如图11(b)所示,该材料借助异质结构与高导电CNT的协同作用,10 A/g下循环1500次容量保持率84%,为硬模板法制备高导电性、长循环的一维钒基纳米材料正极提供了异质复合与碳基增强策略。Liu等^[42]采用自模板法结合水热与退火工艺,以 VCl_3 和对苯二甲酸为原料先经180℃水热合成V-MOF(自模板)前体,350℃空气退火转化为 V_2O_5 后,与 K_2CO_3 经120℃水热插层及350℃退火,制备出K掺杂 V_2O_5 (K- V_2O_5)纳米带。如图11(c)所示,该材料借助 K^+ 柱撑效应拓宽 Zn^{2+} 扩散通道,0.1 A/g下比容量达320.5 mAh/g,在1 A/g下循环1000次容量保持率87.2%,为自模板法制备高稳定一维钒基纳米材料提供了离子插层与结构调控协同策略。

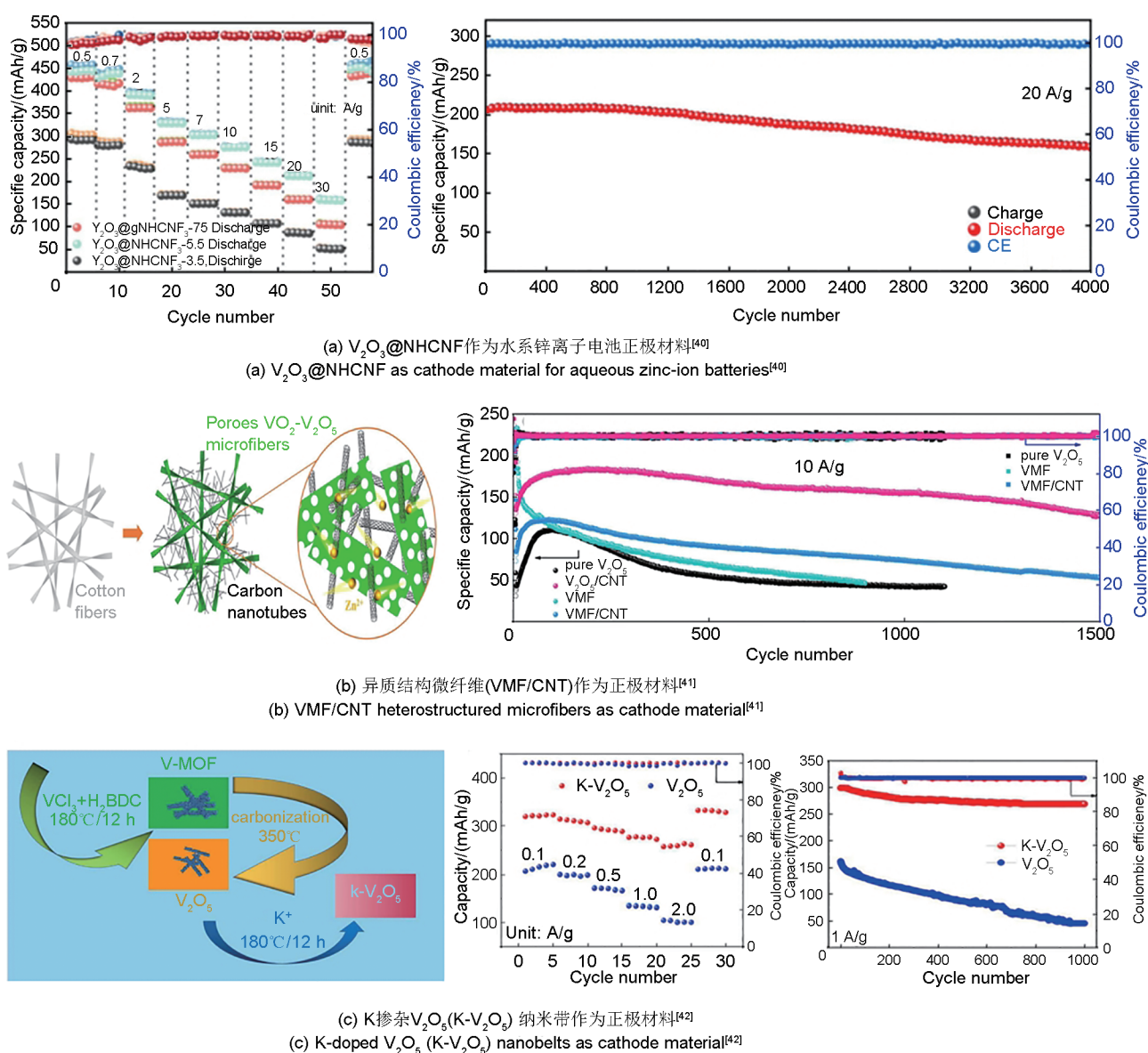


图 11 模板法相关研究成果

Fig. 11 Recent advances in template methods

3 优化策略

一维钒基纳米材料在水系锌离子电池 (AZIB) 正极领域具有广阔的应用前景, 但该类材料目前仍面临诸多突出挑战, 其中阴极溶解、低电压平台、能量密度偏低、强静电相互作用及结构稳定性不足等问题, 均未得到根本性解决。为攻克这些问题, 科研工作者围绕结构调控、界面修饰与组分复合三大方向开展系列探索, 构建了多维度协同优化的技术体系。下文将从层间预嵌入调控、缺陷工程构建与高导电基底复合三大策略出发 (表 1), 梳理各策略的作用机制、实施路径与研究进展, 并依托最新

研究成果剖析其性能优化的内在规律。

3.1 层间预嵌入

3.1.1 金属离子/有机物预嵌入钒氧化物层间

在锌离子电池体系中, 钒基氧化物依靠锌离子在层间的可逆嵌入与脱出实现能量存储。然而, 随着充放电过程的反复进行, 锌离子的持续往复嵌脱会引发材料层状结构的逐步劣化。这种不可逆的结构损伤不断累积, 最终导致主体骨架崩塌, 造成容量与循环稳定性的持续衰退。因此, 通过在钒基氧化物层间预嵌入金属离子 (如 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^+) 或有机分子, 可以有效扩大其层间距, 降低 Zn^{2+} 扩散的能垒, 提高离子传输速率^[60-61]。例如, Gao 等^[43]

表1 一维钒基纳米材料性能优化及电池性能对比

Table 1 Performance optimization and electrochemical comparison of 1D vanadium-based nanomaterials

材料名称	优化策略	质量负载量/(mg/cm ²)	比容量/(mAh/g)/ 电流密度/(A/g)	循环性能（容量保持率/循 环次数）（电流密度）	参考文献
Na _{0.56} V ₂ O ₅ （NVO）纳米带	Na ⁺ 预嵌入	0.90~1.40	317/0.1	87%/1000（1 A/g）	[43]
VOH-SDS 纳米带	Na ⁺ 预嵌入且引入氧缺陷	2.00	118/20	56.1%/5000（5 A/g）	[44]
KV ₃ O ₈ 纳米纤维	K ⁺ 预嵌入	1.78	556.4/0.8	81.3%/5000（6 A/g）	[45]
PVO 纳米带	聚苯胺（PANI）预嵌入	2.00	489/0.1	91.8%/2000（8 A/g）	[46]
V ₂ O ₅ ·H ₂ O/Graphene 复合材料	结构水预嵌入	2.50	372/0.3	71%/900（6 A/g）	[47]
h-VOW 纳米线	结构水预嵌入	—	455/0.1	85%/1200（0.5 A/g）	[48]
V ₃ O ₇ ·H ₂ O 纳米线	结构水预嵌入	1.00	394/0.1	87%/2000（6 A/g）	[49]
V ₂ O ₅ ·nH ₂ O 干凝胶	热处理调控层间含水量	4.00	456.5/0.1	94.3%/2000（3 A/g）	[50]
AIVOs	Al ³⁺ 预嵌入且优化结构水 含量	1.00~1.50	316/0.2	97.6%/2000（10 A/g）	[51]
多孔单晶 VO ₂ 纳米带	TBAOH 调控引入氧缺陷	—	265.3/0.2	90.1%/1000（1 A/g）	[52]
d-NHVO 纳米带	胍水合物还原处理引入氧 缺陷	1.00	512/0.3	—/1000（5 A/g）	[53]
S 掺杂 H ₂ V ₃ O ₈ 纳米带	S 掺杂与氧缺陷协同作用	2.00	496.5/0.3	87.7%/1000（10 A/g）	[54]
H ₂ V ₃ O ₈ 纳米线	调控 H ₂ O ₂ 浓度引入氧 缺陷	1.00	454.9/0.1	67.2%/1000（1 A/g）	[55]
V ₃ O ₇ ·H ₂ O@ CNTs 复合材料	碳纳米管构建三维连续导 电网络	1.50~2.00	268.5/0.1	101.8%/1500（10 A/g）	[56]
HAVO@G 纳米带	石墨烯包覆纳米带形成导 电网络	15.70	305.4/1	95.7%/400（2 A/g）	[57]
H ₂ V ₃ O ₈ /MXene 复合材料	1D/2D 异质结构	3.00	373/0.2	84.2%/5000（0.5 A/g）	[58]
VN/N-CNFs 复合材料	柔性自支撑的三维骨架 结构	0.60~0.70	710/0.5	123%/30000（50 A/g）	[59]

注：“—”表示引用文献未提及相关物理量或可供计算的参考数据。

通过水热法制备了Na_{0.56}V₂O₅（NVO）纳米带正极材料[图 12(a)]。HRTEM 分析表明，钠离子嵌入使V₂O₅的层间距显著扩大，有利于Zn²⁺的快速迁移。研究进一步采用由 3 mol/L ZnSO₄ 与 0.5 mol/L Na₂SO₄组成的混合阳离子电解质（0.5HCE）以稳定电极结构。在0.5HCE中，NVO 正极展现出优异的循环稳定性，在 1 A/g 下循环 1000 次后容量保持率达 87%，远高于在传统 ZnSO₄ 电解液中的性能。此外，该电极在不同电流密度下均表现出良好的倍率性能，说明钠离子预嵌与电解质优化可协同提升钒基材料在锌离子电池中的电化学表现。Li 等^[44]以十二烷基硫酸钠（SDS）为多功能添加剂，通过水热法（160℃、12 h）制备出 Na⁺预嵌入且氧空位丰富的V₂O₅·nH₂O 纳米带（VOH-SDS）[图 12(b)]，SDS 同时发挥结构导向、还原剂及 Na⁺源作用。所得纳米带结构可缩短离子传输路径，Na⁺柱与氧空位协同提升结构稳定性与导电性，在 5.0 A/g 下循环 5000 次容量保持 193 mAh/g，20 A/g 下仍达 118 mAh/g，为水热法制备高性能一维钒基纳米材

料提供了多功能添加剂调控策略。Wang 等^[45]合成了 K⁺预嵌入的 KV₃O₈ 纤维状正极材料。得益于 K⁺的“支柱”效应，材料的层间距得以扩大，显著提升了其结构稳定性与离子传输能力。该电极在 0.8 A/g 电流密度下展现出高达 556.4 mAh/g 的放电比容量，远优于原始 V₂O₅ 在相同条件下的容量表现。此外，该电极在 6 A/g 下循环 5000 次后仍保持 81.3% 的容量，突显了 K⁺插层对循环稳定性的显著改善。动力学分析表明，其储能过程以赝电容行为为主，说明 K⁺的引入不仅扩大层间距，也优化了电极的反应动力学，从而实现了综合电化学性能的显著提升。Zhang 等^[46]采用原位插层策略将导电聚苯胺（PANI）引入 V₂O₅ 层间，成功构建了有机-无机复合的 PVO 纳米带正极[图 12(c)]。PANI 作为大尺寸有机分子嵌入 V₂O₅ 层间，有效撑开了其层状结构，使层间距从原始的约 0.44 nm 显著扩大至 1.48 nm。聚苯胺的嵌入不仅显著提高了材料的整体电导率，还通过其富电子特性诱导部分 V⁵⁺ 还原为 V⁴⁺，增强了电极的氧化还原活性。

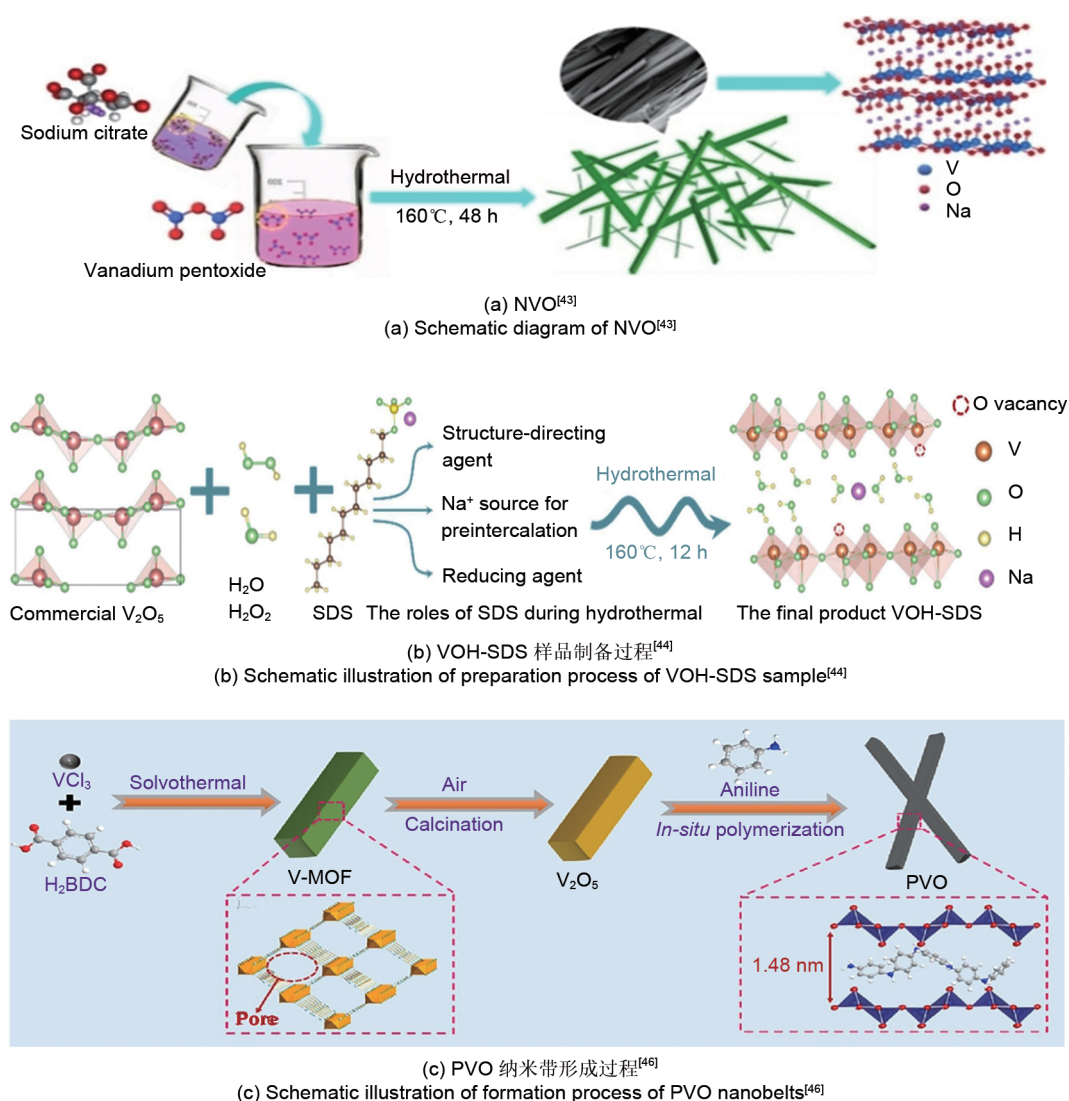


图 12 层间预嵌入

Fig. 12 Schematic illustration of interlayer pre-intercalation

这些结构优化协同减弱了 Zn^{2+} 与宿主骨架之间的静电相互作用，从而大幅提升了离子扩散动力学与结构可逆性。得益于上述改性，PVO 正极在 0.1 A/g 下提供 489 mAh/g 的高比容量，在 8 A/g 下循环 2000 次后仍保持 91.8% 的容量，展现了有机插层策略在同时提升钒基正极材料容量、倍率与循环稳定性方面的显著优势。

3.1.2 结构水预嵌入钒氧化物层间

Zn^{2+} 在嵌入和脱出电极材料时会产生较强的静电吸引力，这增加了离子迁移的能垒，阻碍了容量的发挥。为解决这一问题，在钒氧化物层间预嵌入结构水（又称结晶水）是一种有效策略。结构水分子能够包围 Zn^{2+} ，形成溶剂化壳层，屏蔽其部分电

荷，显著减弱 Zn^{2+} 与材料骨架间的静电相互作用，使离子脱嵌过程更为顺畅。同时，这些水分子充当了层间介质，为 Zn^{2+} 的快速扩散提供了通道，并像缓冲层一样支撑结构，防止其在循环中塌陷。此外，结构水与水性电解质的亲和性也优化了电极-电解液界面的离子传输。因此，精确调控结构水的含量和分布，是同步提升钒基正极材料反应动力学和循环稳定性的关键。Yan 等^[47] 合成了水合五氧化二钒/石墨烯作为正极材料，其层间距约 1.26 nm。材料中的结构水作为层间介质，通过溶剂化效应有效屏蔽 Zn^{2+} 的部分电荷，显著降低了 Zn^{2+} 与 V-O 骨架之间的静电相互作用，为离子迁移提供了快速通道。这些作用协同增强了 Zn^{2+} 的扩散动力学并提升了结构

稳定性。该材料在 0.3 A/g 下可提供 372 mAh/g 的高容量, 在 30 A/g 的高倍率下仍能保持 248 mAh/g; 相比之下, 经热处理去除结构水的样品 (VOG-350) 在 6 A/g 下初始容量仅为 157 mAh/g, 循环后迅速衰减。Li 等^[48]合成了具有核壳结构的水合杂化钒氧化物纳米线 (h-VOW), 其外壳为 $V_2O_5 \cdot nH_2O$, 内核为 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 。该材料中预嵌入的结构水 (含量为 3.2%~3.5%) 有效扩大了层间间距, 其中外壳 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的 (001) 晶面间距显著增加, 为 Zn^{2+} 的扩散提供了更宽敞的传输通道。此外, 材料中钒的混合价态 (V^{4+}/V^{5+}) 提升了电子导电性, 进一步优化了反应动力学。基于高浓度双盐电解液 $[Zn(CF_3SO_3)_2 + LiTFSI]$, 该正极在 0.1 A/g 下实现了 455 mAh/g 的高放电容量, 在 1 A/g 下循环 1200 次后容量保持率达 85%, 并同时展现出 340 Wh/kg 的能量密度和 9105 W/kg 的功率密度。研究人员还将该材料与聚丙烯酰胺水凝胶电解质集成构建柔性准固态电池, 在 -15℃ 低温下测试仍具备稳定的循环性能。Pang 等^[49]采用水热法合成了 $H_2V_3O_8$ 纳米线。该材料层间原本就含有结晶水 (化学式可写作 $H_2V_3O_8$ 或 $V_3O_7 \cdot H_2O$), 初始层间距大约为 0.84 nm (对应 [200] 晶面)。在 Zn^{2+} 嵌入时, 这些结构水分子会与 Zn^{2+} 一起进入层间, 产生“协同嵌入”效果, 使得局部层间距进一步扩大至 1.34 nm, 形成离子通道更宽的新结构相。这种“水合锌离子共嵌”的方式, 不仅减弱了 Zn^{2+} 与钒氧层之间的静电吸引, 也让离子扩散变得更加容易, 同时还保持了材料主体结构的稳定。基于该复合正极的锌离子电池在 20℃ 的高倍率下, 仍能提供 270 mAh/g 的可观容量, 循环 2000 次后容量保持率仍有 87%, 表现出很好的快充快放能力和长循环稳定性。

除上述研究外, 第一性原理密度泛函理论 (DFT) 计算从原子尺度为结构水的静电屏蔽机制提供了关键且定量的理论支撑, 进一步明确了其对 Zn^{2+} 输运动力学的本征调控规律。大量 DFT 模拟结果证实, 结构水并非简单的层间填充介质, 而是通过电荷再分布、静电势平滑化以及层间撑开效应, 实现对 Zn^{2+} 强静电相互作用的精准屏蔽。Wu 等^[62]通过系统 DFT 计算发现, 双层 V_2O_5 中层间结晶水可作为高效电子受体, 促进 Zn^{2+} 的充分电离并构建更加均匀的静电环境, 使得 Zn^{2+} 的扩散能垒从无水时的 1.40 eV 大幅降低到 $V_2O_5 \cdot 1.75H_2O$ 中的 0.81 eV (甚

至在 $V_2O_5 \cdot H_2O$ 中低至 0.66 eV), 降幅超过一半。这说明结晶水确实起到了“静电屏蔽”的作用, 从理论层面直接印证了它对 Zn^{2+} 扩散动力学的提升效果。在此基础上, Sun 等^[50]通过调控热处理温度, 制备了一系列不同层间水含量的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 干凝胶, 发现水含量并非越多越好, 而是存在一个最优值。当 $n=0.26$ 时, 材料在静电屏蔽与结构稳定性之间达到了最佳平衡: 适量的层间水既能有效削弱 Zn^{2+} 与钒氧层之间的静电吸引, 又不至于因水分子过多而挤占离子通道或引发副反应。DFT 计算表明, 此时 Zn^{2+} 扩散势垒仅为 0.34 eV, 远低于无水 V_2O_5 的 0.62 eV 和高水含量样品的 0.52 eV。得益于此, 在 3 A/g 下循环 2000 次后容量保持率仍高达 94.3%, 展现出优异的倍率性能和循环稳定性。为进一步强化静电屏蔽效应, Wei 等^[51]结合 DFT 计算与实验验证, 系统揭示了结构水对钒氧化物正极的静电屏蔽作用。计算表明, 在 Al^{3+} 预嵌入的 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 中, 适度结构水 ($AlVO-1.6H_2O$) 可使 Zn^{2+} 的 Bader 电荷从无水体系的 +1.32e 提升至 +1.39e, 意味着 Zn^{2+} 失去更多电子; 同时电荷密度差分析证实, 电子转移主要流向水分子中的氧, 而非钒氧骨架, 有效降低了扩散阻力。正是这种量化可观的电荷再分配, 使得该正极在 10 A/g 下循环 2000 圈后容量保持率仍高达 97.6%, 实验与 DFT 预测高度吻合。Nguyen 等^[63]结合 DFT 和 AIMD 计算, 系统研究了不同层间水含量 ($n=0 \sim 2.25$) 对 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 结构及离子存储的影响。计算表明, 当水含量优化至 $n=1.75$ 时, 层间距从无水的 0.897 nm 扩大至 1.320 nm, 形成能降至 -0.52 eV, 带隙也从 2.24 eV 显著收窄至 0.21 eV。电荷密度差分析进一步显示, 水分子中的氧原子会吸引 Zn^{2+} 的部分电子, 使电荷转移主要流向水分子而非钒氧骨架, 从而有效削弱 Zn^{2+} 与 V-O 层之间的静电相互作用。得益于此, Zn^{2+} 嵌入时体积膨胀控制在 3% 以内, 理论容量可达 251 mAh/g, 证明了适量结构水对改善离子扩散和结构稳定性的关键作用。

3.2 引入氧缺陷

在钒基正极材料中, 氧空位是最常见且极为关键的缺陷形式。得益于这一特点, 它能够在基本维持材料晶体结构稳定的前提下, 有效调控其多项性质。尤为重要, 氧空位对材料的电子导电性、离子迁移效率以及电化学活性位点等关键性能参数

均具有显著的优化作用^[64]。这说明在结构稳定的晶体中引入适量氧空位,并不会明显削弱材料自身的稳定性,也避免了电极溶解等常见问题。因此,改性后的电极材料能够保持较好的结构完整性,从而有助于实现锌离子更高效地可逆存储与释放^[65]。Wang 等^[52]利用 TBAOH 调控的缺陷工程策略,在 VO_2 纳米带中构建了可控的氧空位。研究表明,引入的氧空位改变了材料的电子结构,产生了富电子缺陷位点,有效降低了 Zn^{2+} 的扩散能垒。同时,该策略成功构建了具有贯通孔道的多孔单晶结构,不仅加速了离子/电子的跨界面传输,还为 Zn^{2+} 的存储提供了丰富的活性位点,从而协同提升了电极材料的反应动力学与结构稳定性。Qi 等^[53]用胍水合物进行还原处理的缺陷工程方法,用于调控 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{25}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 纳米带中的氧空位含量(图 13)。该处理使材料中的部分 V^{5+} 转变为 V^{4+} ,同时明显增加了氧空位的数量。这一结构变化调整了材料内部的电子排布和电荷状态,促进了电子的传输,并为

锌离子(Zn^{2+})的存储提供了更多的活性位置,从而有助于理解锌离子在该材料中可逆存储的机理。Zang 等^[54]通过溶剂热硫化法在碳布上原位制备了 S 掺杂的 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米带。密度泛函理论(DFT)计算结果显示,硫掺杂与氧缺陷的共同作用能够调控材料的电子结构,使其带隙降低至 0.69 eV,同时将 Zn^{2+} 吸附能减弱至 -2.65 eV,从而显著增强了电荷传导和 Zn^{2+} 存储能力。该正极在 0.3 A/g 电流密度下实现了 496.5 mAh/g 的高可逆容量,在 10 A/g 的高倍率下仍保持 287.4 mAh/g,电化学性能明显优于未掺杂的 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 材料。Li 等^[55]采用水热法制备了 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米线,并通过调节反应中 H_2O_2 的浓度,在材料中成功引入了可控的氧空位。氧空位的形成与含量可通过 EPR 和 XPS 表征与确认。这些氧空位能够优化材料的电子结构,提高其导电性,并扩大层间间距,从而促进锌离子的嵌入与脱出。最终,该电极材料表现出优异的储锌容量和循环稳定性。

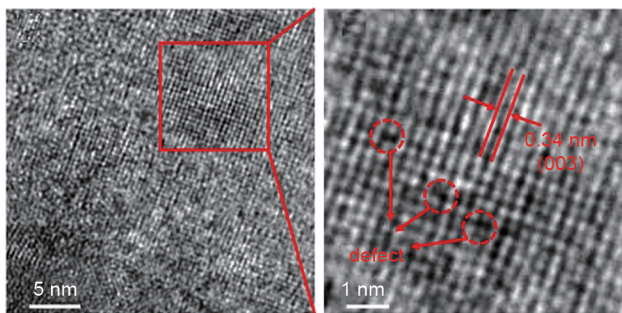
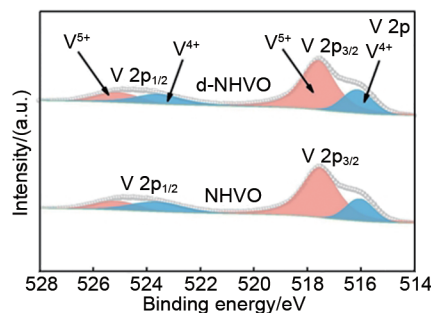
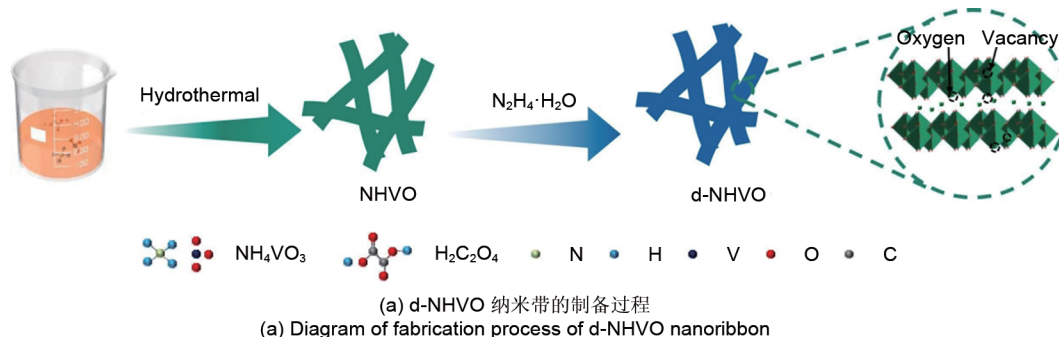


图 13 引入氧缺陷^[53]

Fig. 13 Schematic illustration of oxygen defect introduction^[53]

3.3 引入高导电基底材料

为提升钒氧化物作为锌离子电池正极材料的电化学性能,当前研究广泛采用将其与高导电碳材料

复合的方法。通过调控复合体系的微观形貌与界面结构,碳基质能够建立连续的电子传输路径,同时有效抑制活性材料的团聚及在电解液中的溶解,从

而协同增强电极的导电稳定性和锌离子存储能力^[66-67]。Ba等^[56]用水热法制备了 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 与碳纳米管的复合材料作为正极。在该材料中,碳纳米管相互交织,构成了三维连续导电网络。这一结构既显著提高了电极的导电性,又有效降低了其电荷转移阻抗。同时,碳纳米管网络有助于保持活性物质在循环过程中的结构完整性,从而共同提升了电极的倍率性能和长期循环稳定性。Zhang等^[57]通过水热结合冷冻干燥的方法,成功制备了石墨烯包覆的钒酸铝纳米带(HAVO@G)复合材料(图14)。研究中,石墨烯作为导电基底被均匀包裹在纳米带表面,形成了连续的导电网络,显著提高了材料的电子传导能力。这一结构不仅加速了锌离子(Zn^{2+})在电极中的嵌入和脱出过程,也有效抑制了活性物质在电解液中的溶解,从而增强了电极的结构稳定性。由于石墨烯的导电支撑作用,该电极即使在高面积负载(约 15.7 mg/cm^2)条件下,仍表现出良好的倍率性能和循环稳定性,在 2 A/g 的电流密度下循环400次后,容量保持率可达95.7%。研究人员也会将MXene作为导电基底与一维钒基材料复合来提升电化学性能,例如Duan等^[58]通过水热法合成了 $H_2V_3O_8$ 纳米棒与 Ti_3C_2 MXene的复合材料。二维层状MXene的高导电性与一维 $H_2V_3O_8$ 纳米棒结合,形成了独特的1D/2D异质结构。该结构不仅为电子提供了连续的传导路径,其层间空隙与表面官能团也有利于 Zn^{2+} 的快速扩散和稳定脱嵌。高分辨透射电镜图像中可见清晰的晶格条纹,表明 $H_2V_3O_8$ 纳米棒在MXene表面生长良好,两者界面接触紧密,共同提升了电极的倍率性能和循环稳定性。也有研究者将N掺杂碳作为导电与结构基底与钒基材料复合来实现超长循环寿命,Zhang等^[57]利用静电纺丝技术,结合钒基前体,制备了一种VN颗粒嵌入N掺杂碳纳米纤维的复合材料。该材料呈现三维自支撑的纤维骨架结构,VN纳米颗粒均匀分布在主干纤维及其表面生长的须状次级纳米结构中。N掺杂碳不仅提供了良好的电子传导网络,其包覆结构还有效抑制了钒活性物质在循环过程中的溶解。基于这一结构优势,该正极在 50 A/g 的大电流下循环30000次后,容量仍保持 482 mAh/g ,且在 100 A/g 的超高倍率下可输出 297 mAh/g 的容量,表现出优异的循环稳定性与高倍率性能。

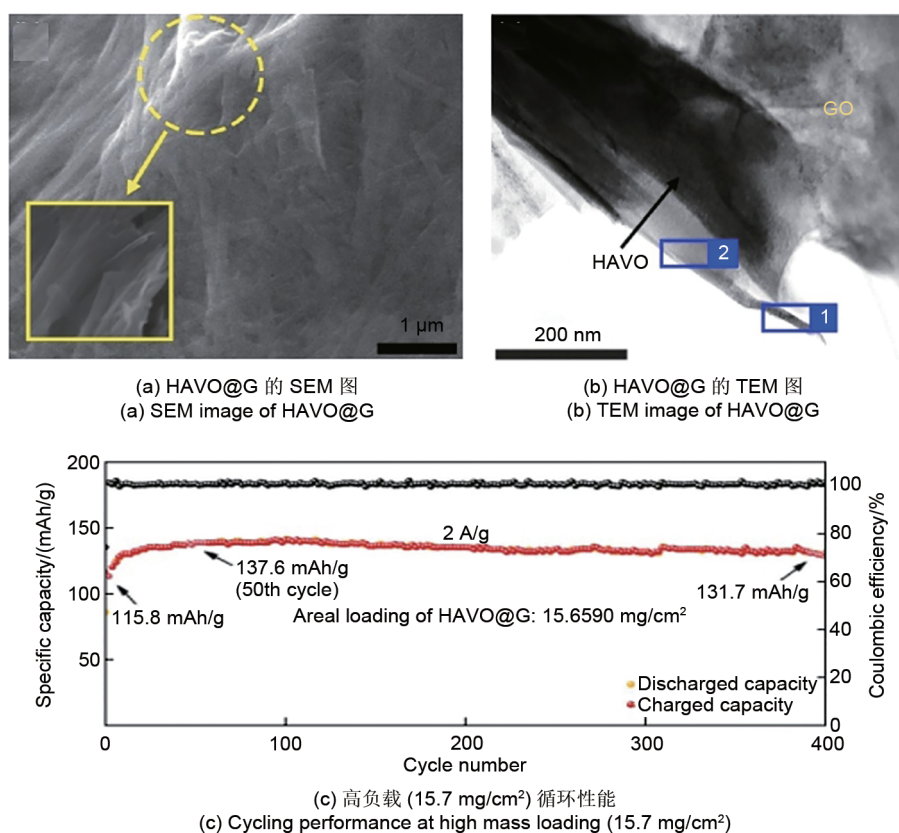
4 展望与总结

4.1 展望

虽然一维钒基纳米材料在水系锌离子电池中展现出良好应用潜力,但仍面临诸多关键问题:锌离子迁移阻力大、倍率性能受限;循环中结构易畸变、钒易溶解,导致容量衰减与寿命缩短;材料本征导电性差;制备工艺复杂、成本偏高; H^+/Zn^{2+} 竞争嵌入及副反应复杂,储能机理尚不明确。尽管引入氧空位与调控钒价态可加快锌离子传输,但缺陷的稳定构建与精准控制仍需深入探索^[68-72]。

针对上述挑战,未来研究需从储能机理与材料创新两方面推进。机理层面应结合原位表征与多尺度模拟,揭示结构演化、离子存储规律及 H^+/Zn^{2+} 竞争嵌入机制,阐明缺陷与掺杂对扩散动力学的影响,为材料设计提供理论支撑。制备层面应发展可规模化的一维复合结构构筑技术,精准调控形貌与组成;发展多功能协同改性策略,并拓展钒基聚磷化物、硫化物等新型正极体系。例如,在可操作的技术路径方面,可借鉴高价阳离子掺杂诱导氧空位的思路,开发“掺杂-还原-退火”三步法,通过调控掺杂比例(0.5%~5%)和退火温度(300~500℃)精确控制氧空位浓度,并结合等离子体处理在纳米带表面引入梯度氧空位层,以提升表面反应动力学^[73]。同时,可在一维钒基纳米带上构建“点-线-面”协同导电网络:以零维碳量子点或金属纳米颗粒锚定表面缺陷,以一维碳纳米管编织横向连接,以二维石墨烯或MXene构建整体导电骨架^[74]。

针对钒溶解这一核心问题,电解液与一维钒基正极的一体化协同设计可突破单一正极结构调控难以兼顾界面稳定性与倍率性能的瓶颈。电解液添加剂方面,可利用一维材料择优晶面暴露特性开发晶面特异性吸附剂,或通过溶剂化调控减少自由水对钒晶格的攻击: Na^+ 添加剂可使 $NaV_3O_8 \cdot 1.5H_2O$ 纳米带 1 A/g 循环100次的容量保持率从34%提升至90%^[75];异山梨醇二甲醚(IDE)可使 V_2O_5 纳米棒钒溶解量降低67%^[76]。高盐浓度(water-in-salt)电解液与一维材料的适配同样潜力巨大: $2 \text{ mol/L Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 + 8 \text{ mol/L LiCF}_3\text{SO}_3$ 体系可使 VO_2 纳米带在 10 A/g 下稳定循环10000次^[77];MgZn-bh饱和双离子体系可稳定电解液pH在4.71,使 $NH_4V_4O_{10}$

图 14 引入高导电基底^[57]Fig. 14 Schematic diagram of introducing a highly conductive substrate^[57]

纳米棒在 20 A/g 下仍保持 150 mAh/g 比容量^[78]。未来需进一步揭示界面动态作用机制，开发低成本高兼容性协同体系。

面向实际应用，需要建立标准化的全电池性能评价体系。在提升正极材料性能的同时，也要同步解决锌负极存在的枝晶生长、气体产生以及界面副反应等问题，可采用三维集流体、电解液组分优化、锌合金化等方法，提高负极的循环稳定性。使用匹配的凝胶电解质或固态电解质，能够有效提升电池的安全性能、拓宽工作温度范围，并实现电池的柔性化设计。全电池测试应综合考量面积容量、循环寿命、温度适应性等关键指标，建立统一的测试标准，严格控制生产成本并评估全生命周期的环境影响，从而更好地推动基础学术研究向实际产业应用转化。

4.2 总结

水系锌离子电池因其安全性高、成本相对较低且环境友好，被视为大规模储能技术的重要候选。该类电池的电化学性能主要取决于正极材料，其中层状钒氧化物以其丰富的价态变化、开放的框架结构及较高

的理论容量而成为研究重点。近年来，具有一维纳米结构特征的钒基复合材料，如纳米线、纳米带及其与碳材料的复合体系，通过结构维度的调控，进一步提升了电极材料的综合储能表现。本文围绕该类材料的储能机制、可控制备方法与性能优化策略展开系统梳理，深入解析其在一维形貌设计与复合结构构建方面的研究进展。在此基础上，进一步讨论了通过离子预嵌、缺陷引入及导电基质复合等策略如何有效缓解钒氧化物导电性不足、结构稳定性差等问题，并展望了一维钒基材料在未来高性能水系锌离子电池中可能的发展方向与应用前景。

参考文献

- [1] 王乔, 李海英, 汪小琪, 等. 废旧锂离子电池正极材料有价金属回收研究进展[J]. 化学通报, 2024, 87(4): 441-448.
WANG Q, LI H Y, WANG X Q, et al. Research progress in valuable metal recovery from cathode materials of used lithium-ion batteries[J]. Chemistry, 2024, 87(4): 441-448.
- [2] 王颖超. 一氧化锰/碳正极材料的制备及储锌性能研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2023.
- [3] ZHANG N, DONG Y, JIA M, et al. Rechargeable aqueous Zn-V₂O₅ battery with high energy density and long cycle life[J]. ACS

- Energy Letters, 2018, 3(6): 1366-1372. DOI: 10.1021/acsenergylett.8b00565.
- [4] NIE W Q, SUN P F, XU S, et al. Self-supported carbon cloth based-ammonium vanadate nanoribbons cathode for superior flexible aqueous zinc-ion batteries[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 674: 131891. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.131891.
- [5] CHO S H, PARK J S, KIM J H, et al. Oxygen-related defect engineering of amorphous vanadium pentoxide cathode for achieving high-performance thin-film aqueous zinc-ion batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(5): 2719-2727.
- [6] TAO Y M, ZHANG H J, LUO H X, et al. Advances of vanadium-based cathodes for aqueous zinc ion batteries[J]. Chemistry-A European Journal, 2025, 31(19): e202500219. DOI: 10.1002/chem.202500219.
- [7] YANG S N, ZHAO S S, CHEN S M. Recent advances in electrospinning nanofiber materials for aqueous zinc ion batteries [J]. Chemical Science, 2023, 14(46): 13346-13366. DOI: 10.1039/d3sc05283d.
- [8] CAO H L, PENG C, ZHENG Z Y, et al. Orientation effect of zinc vanadate cathode on zinc ion storage performance[J]. Electrochimica Acta, 2021, 388: 138646. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138646.
- [9] SU W T, LANG M, LI W W, et al. $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{MXene}$ cathode with fast ion diffusion for highly durable zinc ion batteries [J]. RSC Advances, 2024, 14(31): 22560-22568. DOI: 10.1039/d4ra03730h.
- [10] ZHANG Y B, LI Z H, GONG L J, et al. Rational construction of Ag@MIL-88B(V) -derived hierarchical porous $\text{Ag-V}_2\text{O}_5$ heterostructures with enhanced diffusion kinetics and cycling stability for aqueous zinc-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 77: 561-571. DOI: 10.1016/j.jchem.2022.11.049.
- [11] SIM K, LEE S, EOM K S. Vanadium redox shuttling as a hidden degradation pathway in vanadium oxide-based aqueous zinc-ion batteries[J]. ECS Meeting Abstracts, 2025, MA2025-02(8): 3567. DOI: 10.1149/ma2025-0283567mtgabs.
- [12] LIU F Y, ZHANG Y Q, LIU H, et al. Advances of nanomaterials for high-efficiency Zn metal anodes in aqueous zinc-ion batteries[J]. ACS Nano, 2024, 18(25): 16063-16090. DOI: 10.1021/acsnano.4c06008.
- [13] WANG K K, LUO D, MA Q Y, et al. Advanced *in situ* and operando characterization techniques for zinc-ion batteries[J]. Energy Technology, 2024, 12(9): 2400199. DOI: 10.1002/ente.202400199.
- [14] LI Y, ZHANG Y J, ZHAO H Y, et al. Unlocking the mysteries of interfacial processes in zinc-ion batteries through multiscale advanced characterization techniques[J]. Nano Research, 2026, 19(1): 94908045. DOI: 10.26599/nr.2025.94908045.
- [15] ZHOU J, SHAN L T, WU Z X, et al. Investigation of V_2O_5 as a low-cost rechargeable aqueous zinc ion battery cathode[J]. Chemical Communications, 2018, 54(35): 4457-4460. DOI: 10.1039/c8cc02250j.
- [16] XING L L, ZHANG X Y, XU N, et al. Mechanistic insights of Zn-ion storage in synergistic vanadium-based composites[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(14): 2312773. DOI: 10.1002/adfm.202312773.
- [17] LI W J, ZHU K Y, JIANG W K, et al. A multinitrogen π -conjugated conductive polymer stabilizing ultra-large interlayer spacing in vanadium oxides for high-performance aqueous zinc-ion batteries [J]. Chemical Science, 2025, 16(24): 10935-10943. DOI: 10.1039/d5sc01545f.
- [18] DENG Y, ZHANG B, FAN X H, et al. Visualizing the H/Zn co-intercalation and the Zn intercalation mechanisms in cathode to boost zinc-ion battery performance[J]. Energy Storage Materials, 2025, 80: 104445. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104445.
- [19] DENG W J, LI C, ZOU W X, et al. Understanding the super-theoretical capacity behavior of VO_2 in aqueous Zn batteries[J]. Small, 2024, 20(19): 2309527. DOI: 10.1002/sml.202309527.
- [20] 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. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.11.028.
- [21] 刘淼. 面向水系锌离子电池的 V_2O_5 基正极材料的制备与电化学性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2023.
LIU M. Preparation and electrochemical properties of V_2O_5 -based cathode materials for aqueous zinc ion batteries[D]. Changchun: Jilin University, 2023.
- [22] LIU Y P, HUANG J, HUANG H B, et al. Electrospinning engineering for aqueous zinc-ion batteries: From multi-scale structural regulation to energy storage performance enhancement [J]. Advanced Fiber Materials, 2026, 8(1): 1-33. DOI: 10.1007/s42765-025-00593-y.
- [23] CHEN Y W, MA D T, SHEN S C, et al. New insights into high-rate and super-stable aqueous zinc-ion batteries *via* the design concept of voltage and solvation environment coordinated control [J]. Energy Storage Materials, 2023, 56: 600-610. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.01.049.
- [24] VISWANATHAMURTHI P, BHATTARAI N, KIM H Y, et al. Vanadium pentoxide nanofibers by electrospinning[J]. Scripta Materialia, 2003, 49(6): 577-581. DOI: 10.1016/S1359-6462(03)00333-6.
- [25] WANG H M, ZHANG S, DENG C. *In situ* encapsulating metal oxides into core-shell hierarchical hybrid fibers for flexible zinc-ion batteries toward high durability and ultrafast capability for wearable applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(39): 35796-35808.
- [26] LIU J, ZHAN L, SUN K L, et al. Electrospinning preparation of a high-rate self-supported cathode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(21): 13278-13285. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c02633.
- [27] XIA Z, LI S, WU G Q, et al. Manipulating hierarchical orientation of wet-spun hybrid fibers *via* rheological engineering for Zn-ion fiber batteries[J]. Advanced Materials, 2022, 34(33): 2203905. DOI: 10.1002/adma.202203905.
- [28] HIRANO S I, SŌMIYA S. Hydrothermal reaction sintering of pure Cr_2O_3 [M]/Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering. Dordrecht: Springer Netherlands, 1989: 3. DOI: 10.1007/978-94-009-0743-0_1.
- [29] BYRAPPA K, YOSHIMURA M. Handbook of hydrothermal technology[J]. 2013. DIO:10.1016[R].C2009-0-20354-0.

- [30] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法的应用与发展[J]. 无机材料学报, 1996, 11(2): 193-206.
- SHI E W, XIA C T, WANG B G, et al. Development and application of hydrothermal method[J]. Journal of Inorganic Materials, 1996, 11(2): 193-206.
- [31] 冯守华, 徐如人. 无机合成与制备化学研究进展[J]. 化学进展, 2000, 12(4): 445-457. DOI: 10.3321/j.issn:1005-281X.2000.04.011.
- FENG S H, XU R R. Advances in inorganic synthesis and preparative chemistry[J]. Progress in Chemistry, 2000, 12(4): 445-457. DOI: 10.3321/j.issn:1005-281X.2000.04.011.
- [32] SUCHANEK W, YOSHIMURA M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants[J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(1): 94-117. DOI: 10.1557/JMR.1998.0015.
- [33] MAO F F, LI Y W, ZOU Z G, et al. Zn²⁺ storage performance and structural change of orthorhombic V₂O₅ nanowires as the cathode material for rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2021, 397: 139255. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139255.
- [34] CHEN L N, RUAN Y S, ZHANG G B, et al. Ultrastable and high-performance Zn/VO₂ battery based on a reversible single-phase reaction[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(3): 699-706.
- [35] LIU X D, LIU C Y, WANG Z Q, et al. Facile hydrothermal synthesis of V₂O₅ nanofibers as cathode material for aqueous zinc-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 896: 163071. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163071.
- [36] XIA C, GUO J, LEI Y J, et al. Rechargeable aqueous zinc-ion battery based on porous framework zinc pyrovanadate intercalation cathode[J]. Advanced Materials, 2020, 32(9): 1907798. DOI: 10.1002/adma.201907798.
- [37] CHEN S F, ZHANG Y F, GENG H B, et al. Zinc ions pillared vanadate cathodes by chemical pre-intercalation towards long cycling life and low-temperature zinc ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 441: 227192. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227192.
- [38] XU Y, BAI M X, HE Z H, et al. Solvothermal synthesis of sea urchin-like Na_xV₂O₅ structure for ultra-high stability aqueous zinc ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, 944: 117665. DOI: 10.1016/j.jelechem.2023.117665.
- [39] LI Y B, ZHAO Y M, WEN N, et al. Solvothermal synthesis of organic-inorganic cathode vanadyl acetate nanobelts for aqueous zinc-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(13): 5105-5114.
- [40] WANG Y M, WU J L, LU Z Q, et al. An ultrasmall structure-optimized vanadium oxides integrated into nitrogen-doped bead-chain-like hollow carbon nanofibers for advanced flexible cathode of zinc ion batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2026, 702: 138776. DOI: 10.1016/j.jcis.2025.138776.
- [41] WANG M L, NIE K Q, WU H B, et al. Carbon nanotubes intertwined porous vanadium oxide heterostructured microfibers as high-performance cathodes for aqueous zinc-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2023, 612: 155791. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155791.
- [42] LIU M M, LI Z H, ZHANG Y B. K-doped V₂O₅ derived from V-MOF precursor as high-performance cathode for aqueous zinc-ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, 942: 117539. DOI: 10.1016/j.jelechem.2023.117539.
- [43] GAO P, RU Q, YAN H L, et al. A durable Na_{0.56}V₂O₅ nanobelt cathode material assisted by hybrid cationic electrolyte for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2020, 7(1): 283-288. DOI: 10.1002/celec.201901851.
- [44] LI J Q, LI Y W, XU W H, et al. Preparation of Na⁺ preintercalated V₂O₅·nH₂O nanobelts with abundant oxygen vacancies as a high-performance cathode material for aqueous zinc-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1003: 175646. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.175646.
- [45] WANG Q M, WU J P, WANG M M, et al. Vanadate-based fibrous electrode materials for high performance aqueous zinc ion batteries[J]. Advanced Science, 2024, 11(11): 2307872. DOI: 10.1002/adv.202307872.
- [46] ZHANG Y B, LI Z H, LIU M M, et al. Construction of novel polyaniline-intercalated hierarchical porous V₂O₅ nanobelts with enhanced diffusion kinetics and ultra-stable cyclability for aqueous zinc-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463: 142425. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142425.
- [47] YAN M Y, HE P, CHEN Y, et al. Water-lubricated intercalation in V₂O₅·nH₂O for high-capacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries[J]. Advanced Materials, 2018, 30(1): 1703725. DOI: 10.1002/adma.201703725.
- [48] LI X L, MA L T, ZHAO Y W, et al. Hydrated hybrid vanadium oxide nanowires as the superior cathode for aqueous Zn battery[J]. Materials Today Energy, 2019, 14: 100361. DOI: 10.1016/j.mtener.2019.100361.
- [49] PANG Q, SUN C L, YU Y H, et al. H₂V₃O₈ nanowire/graphene electrodes for aqueous rechargeable zinc ion batteries with high rate capability and large capacity[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(19): 1800144. DOI: 10.1002/aenm.201800144.
- [50] SUN Q C, CHENG H W, YUAN Y F, et al. Uncovering the fundamental role of interlayer water in charge storage for bilayered V₂O₅·nH₂O xerogel cathode materials[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(3): 2202515. DOI: 10.1002/aenm.202202515.
- [51] WEI M D, ZHANG Y, GU Y Y, et al. Experimental validation of density functional theory predictions on structural water impact in vanadium oxide cathodes for zinc-ion batteries[J]. Small, 2024, 20(52): 2406801. DOI: 10.1002/sml.202406801.
- [52] WANG Y Y, ZHANG S J, ZHANG Y M, et al. Oxygen vacancy defect engineering of porous single-crystal VO₂ nanobelts for aqueous zinc ion battery cathodes[J]. Electrochimica Acta, 2024, 475: 143623. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.143623.
- [53] QI J J, ZHANG Y F, LI M, et al. Facile and effective defect engineering strategy boosting ammonium vanadate nanoribbon for high performance aqueous zinc-ion batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 642: 430-438. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.03.185.
- [54] ZANG Q, CHENG X J, CHEN S J, et al. Oxygen defect engineering triggered by S-doping boosts the performance of H₂V₃O₈ nanobelts for aqueous Zn-ion storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139396. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139396.

- [55] LI X, CHEN Z W, LI Y, et al. Oxygen vacancy $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ nanowires as high-capacity cathode materials for aqueous zinc-ion batteries [J]. *Ionics*, 2024, 30(9): 5279-5289. DOI: 10.1007/s11581-024-05667-2.
- [56] BA Y, WANG H S, ZHANG P C, et al. $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} @ \text{CNTs}$ as cathode for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2024, 355: 135523. DOI: 10.1016/j.matlet.2023.135523.
- [57] ZHANG W Y, LIANG S Q, FANG G Z, et al. Ultra-high mass-loading cathode for aqueous zinc-ion battery based on graphene-wrapped aluminum vanadate nanobelts[J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 69. DOI: 10.1007/s40820-019-0300-2.
- [58] DUAN W Y, CHEN S H, LI Y L, et al. One-dimensional $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ nanorods and two-dimensional lamellar MXene composites as efficient cathode materials for aqueous rechargeable zinc ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(45): 32023-32027. DOI: 10.1039/d3ra05754b.
- [59] ZHANG Y M, JIANG S Y, LI Y L, et al. *In situ* grown hierarchical electrospun nanofiber skeletons with embedded vanadium nitride nanograins for ultra-fast and super-long cycle life aqueous Zn-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(5): 2202826. DOI: 10.1002/aenm.202202826.
- [60] BAI Y C, QIN Y, HAO J Y, et al. Advances and perspectives of ion-intercalated vanadium oxide cathodes for high-performance aqueous zinc ion battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(11): 2310393. DOI: 10.1002/adfm.202310393.
- [61] NI M M, QIN M L, CHANG H, et al. Cations-pillared and polyaniline-encapsulated vanadate cathode for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *ChemSusChem*, 2024, 17(19): e202400526. DOI: 10.1002/cssc.202400526.
- [62] WU T, ZHU K Y, QIN C Y, et al. Unraveling the role of structural water in bilayer V_2O_5 during Zn^{2+} -intercalation: Insights from DFT calculations[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(10): 5612-5620. DOI: 10.1039/c8ta12014e.
- [63] NGUYEN N P, KHONG N Y T, LIU C H, et al. Tuning interlayer water content for optimized stability and mechanistic insights in bilayered $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cathode material for zinc (magnesium)-ion batteries: A DFT and AIMD study[J]. *Applied Surface Science Advances*, 2026, 32: 100948. DOI: 10.1016/j.apsadv.2026.100948.
- [64] LUO H, WANG B, WANG C L, et al. Synergistic deficiency and heterojunction engineering boosted VO_2 redox kinetics for aqueous zinc-ion batteries with superior comprehensive performance[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 33: 390-398. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.08.011.
- [65] ZENG X, GONG Z, WANG C, et al. Vanadium-based cathodes modification *via* defect engineering: Strategies to support the leap from lab to commercialization of aqueous zinc-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(31): 2401704. DOI: 10.1002/aenm.202401704.
- [66] SHAO Y L, ZENG J, LI J J, et al. Sandwich structure of 3D porous carbon and water-pillared V_2O_5 nanosheets for superior zinc-ion storage properties[J]. *ChemElectroChem*, 2021, 8(10): 1784-1791. DOI: 10.1002/celec.202100280.
- [67] WU S G, LIU S, HU L H, et al. Constructing electron pathways by graphene oxide for V_2O_5 nanoparticles in ultrahigh-performance and fast charging aqueous zinc ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 878: 160324. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160324.
- [68] LEI S Z, ZHANG Y, SHANG W, et al. Oxygen vacancy and mixed valence state synergy in vanadium oxide enabling ultrafast Zn^{2+} diffusion for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Science*, 2026, 319: 122253. DOI: 10.1016/j.ces.2025.122253.
- [69] ZHANG S C, ZOU Z G, GAO Y H, et al. Boosting zinc-ion storage in vanadium oxide *via* "dual-engineering" strategy[J]. *Nano Energy*, 2023, 115: 108736. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.108736.
- [70] SINHA R, XIE X S, YANG Y, et al. Failure mechanisms and strategies for vanadium oxide-based cathode in aqueous zinc batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(14): 2404815. DOI: 10.1002/aenm.202404815.
- [71] LUO P, LI D, LONG J Y, et al. Inorganic salt-assisted hydrothermal synthesis of composite vanadium oxides for stabilization of aqueous zinc ion batteries with low current density cycling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147727. DOI: 10.1016/j.cej.2023.147727.
- [72] SONG Y F, JING L Y, WANG R T, et al. Vanadium oxide nanospheres encapsulated in N-doped carbon nanofibers with morphology and defect dual-engineering toward advanced aqueous zinc-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 89: 599-609. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.10.013.
- [73] LI Y J, LI X Y, XIE M, et al. Morphology regulation and vacancy engineering for vanadium oxide cathodes *via* tungsten doping towards advanced zinc-ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 696: 137888. DOI: 10.1016/j.jcis.2025.137888.
- [74] LIU Y, JIANG X H, LI X P, et al. Weaving of $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and $\text{VO}_2(\text{B})$ nanoribbons by carbon nanotubes for aqueous zinc-ion batteries at room and high temperatures[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 635: 236504. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.236504.
- [75] WAN F, ZHANG L L, DAI X, et al. Aqueous rechargeable zinc/sodium vanadate batteries with enhanced performance from simultaneous insertion of dual carriers[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1656. DOI: 10.1038/s41467-018-04060-8.
- [76] ZHONG W, SHEN Z Y, MAO J L, et al. Mitigating cathodic dissolution through interfacial water masking to enhance the longevity of aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(5): 2059-2068. DOI: 10.1039/d3ee04208a.
- [77] LIU S C, HE J F, LIU D S, et al. Suppressing vanadium dissolution by modulating aqueous electrolyte structure for ultralong lifespan zinc ion batteries at low current density[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 49: 93-101. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.03.038.
- [78] GE H Y, XIE X, XIE X S, et al. Critical challenges and solutions: Quasi-solid-state electrolytes for zinc-based batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(10): 3270-3306. DOI: 10.1039/d4ee00357h.