

## 储能与材料

# 固体钒基电池的研究现状及发展趋势

周艳, 李远辉, 郑有芬, 曾利民, 单永奎, 何科瀚

(西昌学院, 四川 西昌 635000)

**[摘要]** 钒氧化物,特别是五氧化二钒,因其价态易变、具有层状结构、适合于离子储存的特性和资源丰富、价格低廉的原料市场竞争力,在用作清洁能源的储能电池材料方面格外引人注目。本文在介绍钒氧化物性质基础上,综述了钒基锂离子电池、钒基钠离子电池和钒基锌离子电池等固体钒基电池的研究现状、存在问题和发展趋势。目前,钒基电池技术已取得了显著地改进,固体钒基电池技术虽然还没有达到实用化水平,但在电池比容量、倍率性能、能量效率以及循环稳定性方面均有大幅提升。

**[关键词]** 钒钛磁铁矿; 钒基锂离子电池; 钒基钠离子电池; 钒基锌离子电池; 钒氧化物; 储能电池; 电极材料

**[中图分类号]** TQ135.11; TM912 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)02-0001-09

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.02.001

## 0 引言

随着全球能源需求的持续增长,开发高效、可持续发展的能源技术已成为当前研究的重点<sup>[1]</sup>。传统化石燃料的过度使用不仅加剧了环境问题,也凸显了能源结构转型的紧迫性。在此背景下,风能、太阳能和潮汐能等可再生能源因其清洁性和可再生性受到广泛关注。然而,这些能源的间歇性和地域分布不均等固有缺陷,限制了其在能源存储与利用中的大规模应用<sup>[2]</sup>。为应对这一挑战,近年来研究者将目光转向了新型能量存储系统,包括二次电池、金属离子电容器、氢燃料电池以及超级电容器等<sup>[3-6]</sup>。其中,锂离子电池(LIBs)自20世纪90年代以来,凭借

其高能量密度和宽工作温度范围等优势,在便携式电子设备、电动汽车及智能电网等领域占据主导地位<sup>[7]</sup>。然而,LIBs的有机电解液存在易燃性等安全隐患,加之锂资源储量有限导致成本居高不下,这些因素制约了其进一步发展。相比之下,以钒作为电极基础材料的电池(钒基电池),因其高安全性、低成本以及优异的离子导电性等特性,展现出巨大的应用潜力。以钒氧化物作为电极材料,开发出新型的高性能正极材料以满足储能设备的应用需求,已成为当前能源存储领域的研究热点之一。

基于现已报道的大量研究结果,以钒作为电极基础材料的电池(钒基电池)可以分为全钒液流储能电池和固体钒基电池。本文主要综述固体钒基电池相关研究的进展和发展趋势。

## 1 固体钒基电池

固体钒基电池是指钒元素以固态的形式作为电池电极材料的各类电池。固体钒基电池中的钒基材料以钒氧化物最为常见,其中最具有代表性的是层状结构的 $V_2O_5$ (图1)<sup>[8]</sup>。 $V_2O_5$ 的晶体属于正交晶系,  $Pmmn$ 空间群,晶胞参数为  $a = 11.512(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.564(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.368(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 179.2(1) \text{ \AA}^3$ <sup>[8]</sup>。

在晶体结构中, $V_2O_5$ 四方锥体通过共角和共边

**[收稿日期]** 2024-09-23

**[基金项目]** 周艳(1998—),本科,主要从事钒基电极材料研究。

**[作者简介]** 西昌市科技计划项目(QYCX-2023-08);凉山州科技计划项目(23ZDYF0103);凉山州科技计划项目(23KJFZ0011)。

**[引用格式]** 周艳,李远辉,郑有芬,等. 固体钒基电池的研究现状及发展趋势[J]. 绿色矿冶,2025,41(2):1-9.

ZHOU Yan, LI Yuanhui, ZHENG Youfen, et al. Research status and development trend of solid vanadium-based batteries [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(2): 1-9.

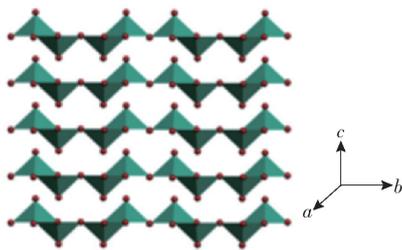


图1  $V_2O_5$  晶体结构示意图

的交替连接方式,在  $a$  轴和  $b$  轴组成的平面内形成二维结构,在沿  $c$  轴方向构成周期性排列的层状结构, $V-O$  键长  $2.791(3) \text{ \AA}$ ,层内  $V-O$  键结合力较强,但层间只有较弱的范德华力相互作用<sup>[9-10]</sup>。同时,钒存在从 +3 到 +5 价的多种价态特性,使层状  $V_2O_5$  能够很容易地在层内发生多个电子和在层间发生带相反电荷离子的嵌入和脱出<sup>[11-12]</sup>,因此  $V_2O_5$  可用作固体电极材料。且与传统的钴酸锂、锰酸锂等电极材料相比,  $V_2O_5$  表现出较高的理论比容量和功率密度,其理论比容量最高可达到  $442 \text{ mAh/g}$ <sup>[13]</sup>。

由于  $V_2O_5$  层间范德华力作用比较微弱<sup>[14]</sup>,虽然有利于离子的嵌入和脱出,但是造成  $V_2O_5$  不够稳定,在充放电的过程中极易发生坍塌。为了克服这个问题,近年来,人们将  $V_2O_5$  材料结构通过纳米化、纳米复合或掺杂改性等方法来进行改进,增加其比表面积和缩短离子间的扩散距离,同时提高其导电性及循环稳定性,这使得  $V_2O_5$  用作实际电池正极材料成为了可能。

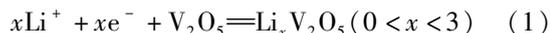
其他的钒氧化物,如  $VO_2$ 、 $V_2O_3$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $V_3O_7 \cdot H_2O$ 、 $V_3O_8$  等,也是常见的良好的钒基材料。 $VO_2$  也是一种极具潜力的电池正极材料(理论容量可达  $323 \text{ mAh/g}$ ), $VO_2$  晶相会随着温度的改变而改变,自然界中存在多种  $VO_2$  晶型。目前已经发现了 6 种类似  $V_2O_5$  层状晶体结构的  $VO_2$ ,即四方晶系  $VO_2(A)$ 、四方金红石结构  $VO_2(R)$ 、三斜晶系  $VO_2(T)$ 、单斜晶系  $VO_2(M)$ 、 $VO_2(D)$  和  $VO_2(B)$ <sup>[14]</sup>。虽然  $VO_2$  有很多同素异形体,即多种晶型,但是只有  $VO_2(B)$  有着独特的结构,所以  $VO_2(B)$  成为了研究得最多的晶型。 $VO_2(B)$  是由扭曲的  $VO_6$  八面体通过共享的角和棱形成的隧道状晶格框架,这种大的晶格隧道结构有利于金属离子的快速嵌入和脱出<sup>[15]</sup>。

$V_2O_3$  是典型的刚玉结构,在其电子结构中, $V-3d$  电子可以沿着  $V-V$  链移动,表现出金属行为。同时,固有的 3D 开放隧道结构有利于离子的快速扩散。 $V_6O_{13}$  中  $V$  的价态是  $V^{4+}$  和  $V^{5+}$  的混合

价,且在室温下表现出高电导率,这有利于反应过程中快速充放电。由于具有以上这些优势, $V_2O_3$  和  $V_6O_{13}$  亦被视为潜在的电池正极材料。其余的  $V_3O_7 \cdot H_2O$ 、 $V_3O_8$  等钒氧化物也有相似的结构和性能,均可能是良好的固态电池材料。但由于  $V_2O_5$  资源丰富,价格低廉,颇受科研工作者的青睐,目前关于钒基固态电池的研究大多是以  $V_2O_5$  为基础材料。按照传递电荷的离子种类,可将固态钒基电池主要分为钒基锂离子电池、钒基钠离子电池以及钒基锌离子电池等。

### 1.1 钒基锂离子电池

钒基锂离子电池与钒基钠离子电池原理相似,不同之处在于钒基锂离子电池中的电荷依赖于锂离子在钒基材料中以嵌入/脱出的方式传递。 $V_2O_5$  的层状结构为锂离子嵌入提供了活性位点,并能使锂离子在其层间快速地可逆嵌入/脱出。1976 年,Whittingham<sup>[14]</sup> 首次报道  $V_2O_5$  作为锂离子电池材料的研究结果,发现在室温下  $V_2O_5$  能够被可逆插层嵌锂。钒基锂离子电池可逆充放电反应如式(1)所示。



式中, $x$  为锂离子的嵌入量(计量比)。当  $x$  值不同时形成不同的  $Li_xV_2O_5$ ,其相应的比容量也会发生变化,而  $x$  值的大小取决于充放电时电压的大小,即充放电时电压不同,形成的  $Li_xV_2O_5$  不同。随着  $x$  值的变化, $Li_xV_2O_5$  呈现出  $\alpha$ 、 $\varepsilon$ 、 $\delta$ 、 $\gamma$  和  $\omega$  晶相。当电压范围从  $4.0 \text{ V}$  变化到  $2.8 \text{ V}$ , $x$  值从 0 增至 1,锂离子嵌入引起从  $\alpha$ - $V_2O_5$  到  $\varepsilon$ - $Li_{0.5}V_2O_5$ ,再到  $\delta$ - $LiV_2O_5$  的晶相变化;当电压从  $3 \text{ V}$  降到  $2 \text{ V}$ , $x$  值从 1 增至 2,锂离子嵌入引起从  $\delta$ - $LiV_2O_5$  到  $\gamma$ - $Li_2V_2O_5$  的晶相变化<sup>[16-17]</sup>;当电压低于  $1.9 \text{ V}$  循环时,会产生  $x=3$  的  $\omega$ - $Li_3V_2O_5$  晶相<sup>[18]</sup>。

对于不同的  $Li_xV_2O_5$  化合物,不仅嵌入锂离子的数量不同,而且随着锂离子数量的变化,晶胞体积和嵌-脱锂离子的性能也发生变化。当  $x \leq 1$  时,获得的  $\alpha$ 、 $\varepsilon$ 、 $\delta$  相锂化物是可逆的;当  $1 < x \leq 2$  时,由于  $\gamma$  相的出现,获得的锂化物部分可逆,在锂离子嵌-脱过程中,只有部分能恢复其晶体结构;当  $2 < x \leq 3$  时,形成具有岩盐结构的  $\omega$  相,该锂化物的形成不可逆,会导致多次循环时比容量衰减。此外,由于  $\alpha$ - $V_2O_5$  晶胞体积 ( $a = 1.151 \text{ nm}$ ,  $b = 0.356 \text{ nm}$ ,  $c = 0.437 \text{ nm}$ ) 小于  $\gamma$ - $Li_2V_2O_5$  的晶胞体积 ( $a = 0.980 \text{ nm}$ ,  $b = 0.360 \text{ nm}$ ,  $c = 1.024 \text{ nm}$ ),二者之间的相变会引

起晶格结构破坏,导致比容量迅速改变<sup>[10,12]</sup>。由此可见,在不同电压范围内所形成的  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  不同,相应的  $\text{V}_2\text{O}_5$  比容量和循环稳定性是不同的。其中,当  $x=1\sim 2$  时,形成的是  $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  相,比容量为  $147\sim 294\text{ mAh/g}$ ;当  $x=2\sim 3$  时,形成不可逆转的  $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  晶型,比容量为  $294\sim 442\text{ mAh/g}$ <sup>[19]</sup>。

虽然通过调节工作电压,可避免在电极材料  $\text{V}_2\text{O}_5$  中发生不可逆相变和结构膨胀,获得性能较好的可逆性电极,但是晶体材料中嵌入的锂离子数量少,电压窗口窄,导致比容量减少,难以满足高功率与高能量密度的需求。

钒元素多种价态的特性和  $\text{V}_2\text{O}_5$  晶体内独特的层状结构,有利于  $\text{V}_2\text{O}_5$  晶体中发生多个电子与离子的嵌入和脱出,因此,在通常的工作电压范围内,  $\text{V}_2\text{O}_5$  作为正极材料时,其理论比容量最高可达  $442\text{ mAh/g}$ 。相比于锂离子电池其他电极材料,如  $\text{LiCoO}_2$  ( $140\text{ mAh/g}$ )、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $148\text{ mAh/g}$ )、 $\text{LiFePO}_4$  ( $170\text{ mAh/g}$ )、 $\text{V}_2\text{O}_5$  的理论比容量具有明显优势,是  $\text{LiCoO}_2$  的 3 倍以上<sup>[20]</sup>。但是,  $\text{V}_2\text{O}_5$  块体材料存在电导率低( $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{ S/cm}$ )、离子扩散系数小(约  $10^{-12}\text{ cm}^2/\text{s}$ )以及在离子嵌-脱循环中结构易坍塌的问题。这些固有缺陷常导致其作为正极材料时比容量低,倍率性能差<sup>[21-22]</sup>。为了克服这些缺陷,常采用纳米化、复合导电材料和掺杂金属离子等措施来改进  $\text{V}_2\text{O}_5$  作为电极材料的性能<sup>[20]</sup>。

在纳米化方面,为了克服  $\text{V}_2\text{O}_5$  层状结构易坍塌、扩散系数小的缺点,崔朝军等<sup>[21]</sup>利用溶胶-凝胶法和水热法,以  $\text{V}_2\text{O}_5$  粉末、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  和十六烷基胺为原料,制备出了锂离子氧化钒纳米管正极材料,从其循环伏安曲线图(图 6)可看出,在  $3.3\text{ V}$  和  $3.0\text{ V}$  处各有一个扁平峰,它们分别为氧化峰和还原峰,对应着  $\text{Li}^+$  在氧化钒正极材料中的脱-嵌过程,即充、放电过程,这说明在锂离子嵌入/脱嵌该纳米管材料的过程中,材料的层状结构并没有被破坏,具有较好的循环稳定性。

Mai 等<sup>[22]</sup>采用静电纺丝法制备了直径为  $100\sim 200\text{ nm}$ 、长度为几个毫米以上的超长分级  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米线,并以该氧化钒纳米线作为锂离子电池阴极材料,当电压在  $1.75\sim 4.00\text{ V}$  的范围时,第一次放电比容量高达  $390\text{ mAh/g}$ ,循环 50 次后,其比容量仍有  $201\text{ mAh/g}$ ;当电压在  $2.0\sim 4.0\text{ V}$  的范围内,其第一次放电比容量为  $275\text{ mAh/g}$ ,放电循环 50 次后,其

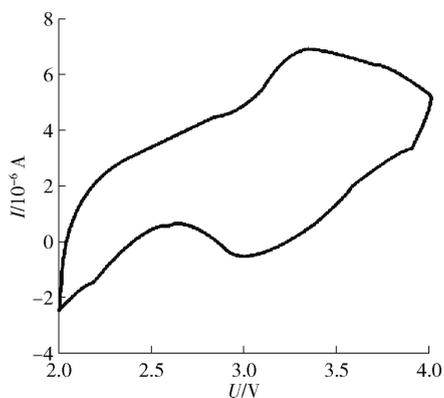


图 2 锂钒纳米材料的循环伏安图

比容量仍有  $187\text{ mAh/g}$ ,该材料展示了很好的电化学性能。

Yu 等<sup>[23]</sup>采用 PMMA 纤维作为原料,制备了多孔  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米材料,该材料由许多粒径为  $50\sim 100\text{ nm}$  的米状纳米粒子组成,在  $2.0\sim 4.0\text{ V}$  电压范围内和  $0.2\text{ C}$  倍率下,多孔  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米材料可提供  $283\text{ mAh/g}$  的高可逆容量,且在  $12\text{ C}$  的倍率下,仍能提供  $104\text{ mAh/g}$  的比容量,展示出了优异的倍率性能;在  $4\text{ C}$  的倍率条件下,循环 300 次后,其放电容量保持率为  $85\%$ ,表现出较好的循环性能。

钒氧化物材料的纳米化在一定程度上对钒电极材料的导电系数、倍率性能等参数有所改善,但由于纳米材料的小粒子堆积及其多孔结构会存在填充密度低和锂离子电池的体积能量密度偏低的现象,因此,钒基材料纳米化作为电池电极材料还有待进一步优化。

为了改善钒氧化物的电子传递性,Rui 等<sup>[24]</sup>采用溶剂热法以及退火工艺制备多孔  $\text{V}_2\text{O}_5$  球/还原氧化石墨烯(rGO)复合材料,该材料在  $19\text{ C}$  ( $5700\text{ mA/g}$ ) 的倍率下,可逆比容量为  $102\text{ mAh/g}$ ,且循环 200 次之后,比容量仍能达到  $93\text{ mAh/g}$ 。相比于以往报道的五氧化二钒正极材料<sup>[25-27]</sup>,该复合材料作为锂离子电池的电极材料在倍率性能、比容量和循环稳定性方面都有明显改进。

Lee 等<sup>[28]</sup>制备了  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米线/石墨烯复合结构材料,超细薄  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米线在石墨烯片中均匀分散,在电压为  $1.7\sim 3.8\text{ V}$ 、电流密度  $100\text{ mAh/g}$  的条件下,循环第一次后,比容量为  $293.7\text{ mAh/g}$ ,循环 200 次后,比容量仍保持为  $230.5\text{ mAh/g}$ ,且经过 100 000 圈循环后,15% 的  $\text{V}_2\text{O}_5$  仍可保持良好的可逆容量( $94.4\text{ mAh/g}$ ),展现了较好的循环稳定性。

掺杂金属离子也是改变钒氧化物导电率系数,

从而改变钒氧化物锂离子电池电化学性能的有效途径。Hu 等<sup>[29]</sup>通过水热合成法以  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  为前驱物,以乙酰苯为还原剂,合成  $\varepsilon\text{-Cu}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$  纳米带电极材料( $\varepsilon\text{-CVO}$ ),并以该材料作为锂离子电池电极材料时,1 mol  $\varepsilon\text{-CVO}$  中能可逆嵌层插入 2.64 mol  $\text{Li}^+$ ,其比容量为 292 mAh/g。在电流密度 20 mA/g、电压 2.0 ~ 3.6 V 的条件下,以其作为锂离子电池电极材料,循环 6 次以后其比容量保持为稳定的 200 mAh/g,但在循环 10 次以后,其比容量衰减至 189 mAh/g,表明其作为锂离子电池材料的循环稳定性还需要提高。

Yu 等<sup>[30]</sup>采用水热法合成了纳米花形状 Cu 掺杂的  $\text{V}_2\text{O}_5$  材料,该材料与未掺杂 Cu 的材料相比,表现出了更好的电化学性能,且也加快了锂离子扩散系数。在 58.8 mA/g(0.2 C) 的电流密度下,放电循环 50 次后,未掺杂 Cu 的五氧化二钒电极材料的放电容量为 167 mAh/g,容量保持率为 69%,而两个掺杂了 Cu(铜掺杂量分别为摩尔比 3% 和 6%) 的  $\text{V}_2\text{O}_5$  电极材料经过循环放电 50 次后,比容量分别为 197 mAh/g 和 226 mAh/g,其容量保持率分别为 76% 和 85%,两个掺杂铜的电极材料放电容量分别比未掺杂铜的电极高出 18% 和 35%,这说明在掺杂金属离子之后,钒电极材料的循环稳定性得到了改善,其电化学性能得到了提高。与上述化合物  $\varepsilon\text{-Cu}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$  相比较可证明,金属掺杂电极材料的性能不仅与掺杂离子本身性质有关,而且还与掺杂离子数量、材料的形貌等因素密切相关。

除了掺杂金属离子之外,其他阳离子也可以掺入  $\text{V}_2\text{O}_5$  电极材料中。Wang 等<sup>[31]</sup>采用水热法,以  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、十二烷基苯磺酸钠作为原料,合成了  $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$  纳米带,以该纳米带制备的锂离子电池负极材料具有良好的可逆嵌层插锂能力,在电流密度为 15 mA/g、电压为 1.8 ~ 4.0 V 的条件下,其第一次的放电比容量为 225.2 mAh/g,放电循环 11 次后,放电比容量仍有 197.5 mAh/g;且在电流密度为 150 mA/g 条件下,循环 100 次后,其比容量保持率为 81.9%,展示出了优异的循环稳定性。

众多研究表明,钒氧化物,特别是  $\text{V}_2\text{O}_5$  作为锂电池电极材料,具有优异的理论比容量,经过纳米化、复合导电材料以及掺杂金属离子改良,钒氧化物的电子传输能力和循环充、放电过程中结构的稳定性有明显的改进,但依据目前的研究水平和实用的需求来看,钒基锂电池的倍率性能和循环稳定性仍

需大幅度提升。

## 1.2 钒基钠离子电池

钠离子电池主要由正负电极、电解质溶液及隔膜组成。正负电极主要由活性材料、导电剂、粘结剂及集流体和电池外壳支撑组成,如图 5<sup>[32]</sup> 所示。

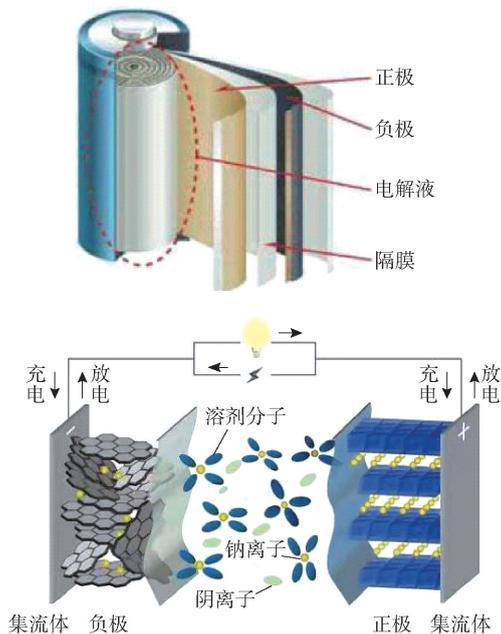


图 3 钠离子电池结构示意图

1988 年,West 等<sup>[33]</sup>第一次报道了采用层状  $\text{V}_2\text{O}_5$  作为固态钠离子电池的正极材料,研究表明层状  $\text{V}_2\text{O}_5$  在第一次放电完成后,其结构会发生变化,但循环时展现出良好的比容量保持率。后来研究证明层状  $\text{V}_2\text{O}_5$  作为钠离子电池正极材料时,钠离子存储在与  $ab$  面平行的  $\text{V}_2\text{O}_5$  四棱锥层间,形成嵌入式固体电极。且该材料具有较大的层间距,约为 11.53 Å,其独特的双层  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米带更有利于  $\text{Na}^+$  的嵌入和脱出<sup>[34]</sup>。

钠离子电池的正极材料主要为含钠离子的层状过渡态金属氧化物,而在可以用作钠离子电池正极材料的过渡金属氧化物中,钒氧化物是目前理论比容量最高的材料<sup>[35]</sup>。

2013 年,Su 等<sup>[35]</sup>利用水热法制备了一种厚度为 50 nm 的单晶双层  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米带,该纳米带层间距约为 11.5 Å。当钠离子嵌入该材料中时,在电压 1 ~ 4 V、电流密度 80 mA/g 的条件下,第一次放电比容量为 206.3 mAh/g,循环 100 次后,其放电比容量仍然保持有 170 mAh/g,具有较好的稳定性,即使在 640 mA/g 的电流密度下,双层  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米带放电比容量仍可达到 132 mAh/g,展示了极好的循环稳定

性。后来他们又利用无模板多元醇诱导的溶剂热方法制备了球形结构的纳米乙二醇酸氧钒。该材料经过煅烧之后即可得到球形结构的  $V_2O_5$ 。研究表明,当该材料用作钠离子电池的正极材料时,比容量约为  $150 \text{ mAh/g}$ ,相当于每个  $V_2O_5$  单元嵌入了 1 个  $Na^+$ ,在一定程度上提高了钠离子电池的循环稳定性。该纳米球第一次放电比容量为  $229.68 \text{ mAh/g}$ ,与单晶双层  $V_2O_5$  纳米带相比,其放电比容量提高了  $23.38\%$ ;其库伦效率平均为  $95.43\%$ ,且在电流密度为  $80 \text{ mA/g}$  的条件下,循环 100 次后,放电比容量保持为  $141 \text{ mAh/g}$ ,与循环第二次的放电容量几乎一样<sup>[36]</sup>。

芮贤宏等<sup>[37]</sup>在  $25^\circ\text{C}$  温度条件下以  $V_2O_5$  粉末为前驱体,制备了  $V_2O_5$  单晶纳米带,该  $V_2O_5$  单晶纳米带用作钠离子电池的正极材料时,在快速充放电条件下,展现了良好的储钠性能,如循环第一次的放电比容量为  $264 \text{ mAh/g}$ ,循环 50 次后,其比容量仍可达  $151 \text{ mAh/g}$ ,且即使在  $10 \text{ C}$  ( $2940 \text{ mA/g}$ ) 的倍率下,也仍可提供  $61 \text{ mAh/g}$  的比容量,展示出了优良的倍率性能。

总体来看,随着科学研究的不断深入,以钒氧化物作为正极材料的钠离子电池所表现出的电化学性能正逐步提升,这使得丰度高、价格便宜的  $Na^+$  电池具有广阔的发展空间,对推动开发钠离子电池大规模能源存储系统具有重要意义。但从当前研究现状来看,钠离子储能系统与实际运用还存在较大差距。

### 1.3 钒基锌离子电池

以  $V_2O_5$  为基础电极材料的钒基锌离子电池的原理与钒基锂离子电池、钒基钠离子电池相似,其特点为  $Zn^{2+}$  从  $V_2O_5$  材料中嵌入和脱出。关于钒基锌离子电池的相关报道较多。陶斌武等<sup>[38]</sup>研究了  $V_2O_5$ /石墨烯复合电极材料在水系锌离子电池中的电化学性能,发现当复合材料质量比为 1:1 时,该电极具有最好的电化学性能,开路电压可达  $1.64 \text{ V}$ ,且在  $1.01 \text{ V}$  和  $1.26 \text{ V}$  时,将  $Zn^{2+}$  分步嵌入该电极材料中,其嵌入电流密度最高可达  $70 \text{ mAh/g}$ ,远远大于普通  $V_2O_5$  作为电极材料的嵌入速率。从复合材料质量比为 1:1 时的循环伏安图(图 4)可看出,该材料具有较好的循环充放电性能,经过 20 次循环后,其嵌入/脱出的峰电流密度下降幅度都很小。

Premkumar 等<sup>[39]</sup>提出了纯钒体系  $V_2O_5/Zn$  电池体系,该电池体系在  $0.85 \text{ V}$  的电压下,可逆比容量达到  $170 \text{ mAh/g}$ ,且在  $20 \text{ C}$  的倍率下,其比容量可

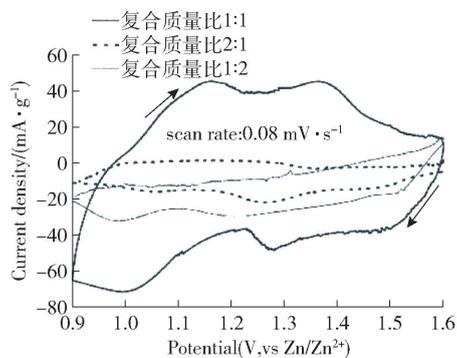


图 4  $V_2O_5$ /石墨烯复合材料循环伏安图

达  $130 \text{ mAh/g}$ ,功率可达  $1500 \text{ W/kg}$ ,展示出了较好的电池性能。

其他含钒氧化物,如  $V_2O_5$  水合物、 $V_3O_7$ 、 $VO_2$  等用作钒基锌离子电池电极材料,也展现良好的电池性能。Kundu D<sup>[40]</sup>报道合成了纳米带的  $Zn_{0.25}V_2O_5 \cdot nH_2O$  正极材料,该材料在  $V_2O_5$  层间插入了  $Zn^{2+}$  和  $H_2O$ ,增大了层间距,提高了  $Zn^{2+}$  在层间结构中的迁移速度,同时锌离子的加入稳定了  $V_2O_5$  材料层状结构,提高了该电池循环稳定性。该电池在  $1 \text{ C}$  倍率下,比容量可达  $282 \text{ mAh/g}$ ,在  $8 \text{ C}$  倍率下,充放电循环 1000 次后比容量保持率仍有  $80\%$ 。Yan 等<sup>[41]</sup>将  $V_2O_5$  水合物与石墨烯复合,制备了具有双层结构的  $V_2O_5 \cdot H_2O$ /石墨烯(VOG)复合材料,并应用于水系锌离子电池中,其结果表明,该材料具有优异的电化学性能,与  $V_2O_5$  相比,由于有结晶水的存在,可减弱了  $Zn^{2+}$  与  $V_2O_5$  主体结构之间的静电相互作用,同时增大了  $V_2O_5$  的层间距且促进了  $Zn^{2+}$  的嵌入/脱出,在电流密度分别为  $0.3 \text{ A/g}$  和  $15 \text{ A/g}$  时,其比容量可分别达到  $372 \text{ mAh/g}$  和  $319 \text{ mAh/g}$ ,且在  $6 \text{ A/g}$  的电流密度下循环 900 次后,容量保持率仍有  $71\%$ ,即使是在  $30 \text{ A/g}$  的高电流密度下,VOG 材料亦能表现出较好的倍率性能和循环稳定性,其放电比容量可达  $248 \text{ mAh/g}$ 。Yang 等<sup>[42]</sup>在  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  材料中微量预嵌入  $Li^+$ ,增加了该材料的层间距,稳定了  $Zn^{2+}$  嵌入/脱出过程中的结构,同时提高了锌离子的扩散速率,以其作为电极的锌离子电池在  $5 \text{ A/g}$  的电流密度下比容量可达  $304.2 \text{ mAh/g}$ ,循环 500 圈后,比容量仍达到  $232 \text{ mAh/g}$ ,在  $10 \text{ A/g}$  的电流密度下循环 1000 次后,比容量仍有  $192 \text{ mAh/g}$ 。

Su 等<sup>[43]</sup>制备了掺杂  $K^+$  的  $K_{0.5}V_2O_5$  电极材料, $K^+$  的掺入增强了锌离子的嵌入动力学性能,使其具有出色的储锌性能。在  $5 \text{ A/g}$  的电流密度下循环

1 000 次后,该材料可提供 251 mAh/g 的高可逆比容量,即使在温度  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下,在 1 A/g 和 5 A/g 的电流密度下循环 1 000 次后,仍分别有 241 mAh/g 和 115 mAh/g 比容量,其循环稳定性较好。

另外, $\text{V}_3\text{O}_7$ 、 $\text{VO}_2$  用作锌离子电池电极材料也有报道。Shen 等<sup>[44]</sup> 采用水热法制备了一种  $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /氧化石墨烯(rGO) 纳米带材料,并以其为正极,以还原的氧化石墨烯所修饰的锌片作为负极,以  $\text{Zn}_2\text{SO}_4$  溶液为电解液,成功了组装了水系锌离子电池。在 300 mAh/g 的电流密度下,该电池的可逆比容量为 267 mAh/g,在 1.5 A/g 的电流密度下循环 1 000 次后,其比容量仍有 141 mAh/g。Chen 等<sup>[45]</sup> 以  $\text{VO}_2$  作为电极基础材料,采用简单的水热法合成的  $\text{VO}_2$  纳米棒,并以其作为电极制备了  $\text{Zn}/\text{VO}_2$  电池,实验结果证明该电池具有 325.6 mAh/g 的初始容量和出色的倍率性能。

除此之外,钒酸盐也可作为锌离子电池的电极材料。Wan 等<sup>[46]</sup> 报道了一种以钒酸钠纳米带(NVO) 为正极的锌离子电池系统。在以往的钒基锌离子电池中,锌离子以嵌入/脱出的方式工作,而在该种电池中锌离子和氢离子一起嵌入/脱出。钒酸钠纳米带作为锌离子电池电极材料显示了较好的电化学性能,其平均工作电压约为 0.8 V,在 0.05 A/g 的电流密度下,第一次循环可逆比容量可达 380 mAh/g,但是在循环 300 次后,比容量衰减至 33 mAh/g,这是因为 NVO 电极材料在硫酸锌溶液中溶解,以及 Zn 枝晶形成,如果在硫酸锌溶液中加入添加剂硫酸钠,因硫酸钠抑制了 NVO 的溶解和锌枝晶的形成,电池显示很好的循环寿命和比容量保持率,在 4 A/g 的电流密度下循环 1 000 次后,比容量保持率为 82%。

近 20 年来,钒基锌离子电池的性能在不断提升。虽然钒氧化物作为锌离子电池电极材料表现出高比容量,但是在充放电循环过程中钒氧化物材料会发生一定程度的溶解,同时锌离子电池中的  $\text{Zn}^{2+}$  会与钒氧化物材料发生相互作用,导致电池的化学反应动力学行为变差,从而使电池的循环稳定性降低,因此,钒基锌离子电池的性能需要仍进一步改进。

#### 1.4 其他固态钒基电池

除了以上 3 种钒基电池外,还有钒基钙离子电池、钒基钾离子电池、钒基镁离子电池等,但相关报道较少。钒基材料(以  $\text{V}_2\text{O}_5$  为例)用作镁离子电池电极材料时,1 mol 五氧化二钒可以嵌入 2 mol 镁离子,其理论开路电压可达 3.06 V,理论比容量可达

1 200 Wh/kg,具有优异的电化学储能性能<sup>[47]</sup>。Novák 等<sup>[48]</sup> 研究了  $\text{V}_2\text{O}_5$  在  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  和有机溶剂中作为镁离子电池负极材料的电化学性能,结果表明,该材料具有较好的比容量和可逆性,且镁离子嵌入  $\text{V}_2\text{O}_5$  中的数量取决于  $\text{H}_2\text{O}$  和 Mg 的比例以及电解质溶液中水的存在(水分子的溶剂化作用有利于镁离子的嵌入)。在 1 mol 的  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2^{2+}$  和 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  的乙腈溶液中, $\text{V}_2\text{O}_5$  材料的比容量可高达 170 mAh/g,但该条件下的  $\text{V}_2\text{O}_5$  电极材料的循环稳定性还有待进一步提高。

钒基镁离子电池有着较好的初始比容量,特别是理论比容量尤为引人注目,但电化学反应动力学性能、循环稳定性和倍率性能等方面不能令人满意。镁离子自身存在离子半径小、电荷密度大的特点,与主体电极材料相互作用较强,从而导致镁离子在其电极材料中扩散困难,动力学性能差。此外,由于电荷密度大,溶剂化现象严重,镁离子在电解质溶液中迁移速度慢。这些问题都在一定程度上限制了钒基镁离子电池的发展。

## 2 固体钒基电池存在的问题

近年来,随着固体钒基电池的研究与发展,越来越多的研究学者对固体钒基电池电极材料进行研究,尤其是对钒基材料中典型层状钒氧化物。研究结果表明虽然这类材料有着良好的电化学性能,但其块体材料存在固有缺陷,限制了其在电极材料方面的应用。

1)  $\text{V}_2\text{O}_5$  块体材料电子电导率低( $10^{-3} \sim 10^{-2}$  S/cm),离子扩散系数小(约为  $10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ),导致该材料的比容量较低,倍率性能差。同时在充放电过程中,常会出现不可逆相变,或者反复相变、体积膨胀严重等问题,这些都极易导致钒基材料结构的坍塌,从而使其比容量大幅下降,降低了其倍率性能和循环稳定性。为克服块体材料的缺点而制备的纳米材料,虽然用作电极材料时能够表现出一些优良特性,但也常出现纳米材料的离子载量不高,因电极材料与电池电解液的接触面积增大,引发更多的界面副反应的现象,从而导致比容量降低,进而影响电池的能量密度。

2) 对于钒基钠离子电池,  $\text{Na}^+$  在  $\text{V}_2\text{O}_5$  电极材料中扩散缓慢,很难实现快速充放电,并且当  $\text{Na}^+$  嵌入/脱出电极材料时,会导致  $\text{V}_2\text{O}_5$  晶体结构的变形,从而导致电极材料的体积也发生相应的变化(膨胀

或收缩),使电极材料表现出较差的循环稳定性。

3)而对于钒基锌离子来说,虽然钒基锌离子电池电极材料的研究取得了较大进展,但仍然存在一些问题需要解决。例如,锌离子电池正极中的钒基材料与电解液相互作用时会发生溶解,使电极中的活性物质流失,溶解后的钒离子可能会沉积在负极表面上,从而导致电极发生严重钝化,电化学性能下降、电池寿命降低。

4)对不同类型钒基电池的优劣势、可能应用场景、未来发展的经济性和效果等需要进行深入分析。 these 问题是提升固体钒基电池性能的主要障碍,如何突破这些障碍限制,研制高效稳定的固体钒基电极材料对推进固体钒基电池的实用化有着极为重要的意义。

### 3 总结与展望

本文探讨了固体钒基电池制备和性能研究的现状、水平和存在的问题,重点讨论了以  $V_2O_5$  为正极材料的钒基钠离子电池、钒基锂离子电池以及钒基锌离子电池的电化学性能相关研究。钒氧化物由于自身的理化性质和独特的层状结构,用作电池电极材料的优点和缺陷都很明显。为克服钒氧化物固有的缺陷,常实施钒氧化物材料纳米化、复合导电材料或掺杂金属离子。纳米化可增大电极材料比表面积,缩短离子扩散距离,有效缓解离子脱嵌引起的体积和结构的变化,获得优良比容量和循环稳定性。钒氧化物与导电材料复合及掺杂金属离子,不仅对钒氧化物有保护作用,还可有效提高电极材料的电导率和离子扩散系数,使电池获得高倍率性能和长期耐用性。同时,钒氧化物材料纳米化和复合导电材料方法的组合,可能是获得优异性能电极材料的有效途径,因而这也是全球研究者关注的热点。

固体钒基电池具有的广阔应用前景,越来越引人瞩目,突破性研究成果不断涌现,接近或达到实用水平的钒基电极材料也不少见,但这些成果均没有走出实验室,与商业化的目标还有相当大的距离,实现固体钒基电池实用化仍然面临着巨大挑战,任重道远。然而,随着社会科学迅速发展,产业技术的日益更新,突破固体钒基电池实用化的限制为期不远,固体钒基电池的大规模商业化必将构建成为一个崭新的清洁能源高新技术创新产业链和企业集群,形成具有强劲活力的经济生长点。

### [参考文献]

- [1] GOODENOUGH J B. Energy storage materials: a perspective[J]. *Energy Storage Materials*, 2015, 1: 158 – 161.
- [2] HANNAN M A, WALI S B, KER P J, et al. Battery energy-storage system: a review of technologies, optimization objectives, constraints, approaches, and outstanding issues [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 42: 103023.
- [3] NI S, LIU J, CHAO D, et al. Vanadate-based materials for Li-ion batteries: the search for anodes for practical applications [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(14): 1803324.
- [4] LIU Y, UMAR A, WU X. Metal-organic framework derived porous cathode materials for hybrid zinc ion capacitor[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(9): 2985 – 2991.
- [5] THOMAS J M, EDWARDS P P, DOBSON P J, et al. Decarbonising energy: the developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 51: 405 – 415.
- [6] 王鹏,张桂林,唐晶晶,等. 水系锌离子电池正极材料研究进展[J]. *有色设备*, 2024, 38(3): 1 – 9.
- [7] TIAN Y, ZENG G, RUTT A, et al. Promises and challenges of next-generation “beyond Li-ion” batteries for electric vehicles and grid decarbonization [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(3): 1623 – 1669.
- [8] RIOU D, ROUBEAU O, FERREY G. Evidence for the solid state structural transformation of the network-type decavanadate  $(NC_7H_{14})_4 [H_2V_{10}O_{28}]$  into a lamellar topology  $(NC_7H_{14}) [V_4O_{10}]$  [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1998, 624(6): 1021 – 1025.
- [9] SHAN Y, HUANG R H, HUANG S D. A new route to organic intercalates consisting of vanadium pentoxide and pyridines:  $(4-H_2N-C_5H_5NH) V_2O_5$  [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(12): 1751 – 1755.
- [10] LAI K, KONG A, YANG F, et al. Intercalation of alkylviologen dications into the layered vanadium pentoxide [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2006, 359(4): 1050 – 1054.
- [11] YANG Y, LI L, FEI H, et al. Graphene nanoribbon/ $V_2O_5$  cathodes in lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(12): 9590 – 9594.
- [12] LIU Ying, WU Xiang. Review of vanadium-based electrode materials for rechargeable aqueous zinc ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 56(5): 223 – 237.

- [13] 王诗文, 高红鸽, 郑淮阳, 等. 水系锌离子电池钒基氧化物正极材料研究进展[J]. 化学通报, 2020, 83(10): 891–896, 939.
- [14] WHITTINGHAM M S. The role of ternary phases in cathode reactions[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1976, 123(3): 315.
- [15] LI G, QIU Y, HOU Y, et al. Synthesis of  $V_2O_5$  hierarchical structures for long cycle-life lithium-ion storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(3): 1103–1109.
- [16] MAI L, XU L, HAN C, et al. Electrospun ultralong hierarchical vanadium oxide nanowires with high performance for lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2010, 10(11): 4750–4755.
- [17] 李秀娟, 曹云鹤, 华康, 等. 钒氧基电极材料特点及其改性方法[J]. 化学进展, 2017, 29(10): 1260–1272.
- [18] 梁兴, 高国华, 吴广明. 氧化钒作锂离子电池正极材料的研究进展, 材料导报 A, 2018, 32(1): 12–33.
- [19] WANG X, JIA W, WANG L, et al. Simple in situ synthesis of carbon-supported and nanosheet-assembled vanadium oxide for ultra-high rate anode and cathode materials of lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(36): 13907–13915.
- [20] SONG H, LIU C, ZHANG C, et al. Self-doped  $V^{4+}$  -  $V_2O_5$  nanoflake for 2 Li-ion intercalation with enhanced rate and cycling performance[J]. Nano Energy, 2016, 22: 1–10.
- [21] 崔朝军, 吴广明, 张明霞, 等. 锂钒氧化物纳米管的合成与表征[J]. 无机材料学报, 2009, 24(4): 787–792.
- [22] MAI L, XU L, HAN C, et al. Electrospun ultralong hierarchical vanadium oxide nanowires with high performance for lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2010, 10(11): 4750–4755.
- [23] YU J J, YANG J, NIE W B, et al. A porous vanadium pentoxide nanomaterial as cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. Electrochim Acta, 2013, 89: 292–299.
- [24] RUI X H, ZHU J X, SIM D H, et al. Reduced graphene oxide supported highly porous  $V_2O_5$  spheres as a high-power cathode material for lithium ion batteries[J]. Nanoscale, 2011, 3(11): 4752–4758.
- [25] PAN A, ZHANG J G, NIE Z, et al. Facile synthesized nanorod structured vanadium pentoxide for high-rate lithium batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(41): 9193–9199.
- [26] HU Y S, LIU X, MÜLLER J O, et al. Synthesis and electrode performance of nanostructured  $V_2O_5$  by using a carbon tube-in-tube as a nanoreactor and an efficient mixed-conducting network[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 48(1): 210–214.
- [27] WANG S, LU Z, WANG D, et al. Porous monodisperse  $V_2O_5$  microspheres as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(17): 6365–6369.
- [28] LEE J W, LIM S Y, JEONG H M, et al. Extremely stable cycling of ultra-thin  $V_2O_5$  nanowire-graphene electrodes for lithium rechargeable battery cathodes[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(12): 9889–9894.
- [29] HU Wen, ZHANG Xinbo, CHENG Yongliang, et al. Low-cost and facile one-pot synthesis of pure single-crystalline  $\epsilon$ - $Cu_{0.95}V_2O_5$  nanoribbons: high capacity cathode material for rechargeable Li-ion batteries chemical communications[J]. Chem. Commun, 2011, 47(18): 5250–5252.
- [30] YU H, RUI X H, TAN H T, et al. Cu doped  $V_2O_5$  flowers as cathode material for high-performance lithium ion batteries[J]. Nanoscale, 2013, 5(11): 4937–4943.
- [31] WANG Haiyan, HUANG Kelong, HUANG Chenghuan, et al.  $(NH_4)_{0.5}V_2O_5$  nanobelt with good cycling stability as cathode material for Li-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 5645–5650.
- [32] 张惟栋. 锂/钠离子电池钒基正极材料的制备及性能研究[D]. 湘潭大学, 2016.
- [33] WEST K, ZACHAU Christiansen B, JACOBSEN T, et al. Sodium insertion in vanadium oxides[J]. Solid State Ionics, 1988, 28: 1128–1131.
- [34] 林源, 宋镛, 贡卫涛, 等. 五氧化二钒电极材料的研究新进展[J]. 无机盐工业, 2012, 44(10): 57–60.
- [35] SU D, WANG G. Single-crystalline bilayered  $V_2O_5$  nanobelts for high-capacity sodium-ion batteries[J]. Acs Nano, 2013, 7(12): 11218–11226.
- [36] SU D, DOU S X, WANG G. Hierarchical orthorhombic  $V_2O_5$  hollow nanospheres as high performance cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(29): 11185–11194.
- [37] RUI X, TANG Y, MALYI O I, et al. Ambient dissolution-recrystallization towards large-scale preparation of  $V_2O_5$  nanobelts for high-energy battery applications[J]. Nano Energy, 2016, 22: 583–593.
- [38] 陶斌武, 刘建华, 李松梅, 等. 水相锌二次电池正极材料  $V_2O_5/C$  的电化学性能研究[J]. 物理化学学报, 2005(3): 338–342.
- [39] PREMKUMAR, SENGUTTUVAN, SANG Don, et al. A high power rechargeable nonaqueous multivalent Zn/

- $V_2O_5$  Battery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(24): 1–6.
- [40] KUNDU D, ADAMS B D, DUFFORT V, et al. A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(10): 1–7.
- [41] YAN M, HE P, CHEN Y, et al. Water-lubricated intercalation in  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  for high-capacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1703725.
- [42] YANG Y, TANG Y, FANG G, et al. Li<sup>+</sup> intercalated  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  with enlarged layer spacing and fast ion diffusion as an aqueous zinc-ion battery cathode [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(11): 3157–3162.
- [43] SU G, CHEN S F, DONG H L, et al. Tuning the electronic structure of layered vanadium pentoxide by pre-intercalation of potassium ions for superior room/low-temperature aqueous zinc-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(4): 2399–2407.
- [44] SHEN C, LI X, LI N, et al. Graphene-boosted, high-performance aqueous Zn-ion battery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(30): 25446–25453.
- [45] CHEN L, RUAN Y, ZHANG G, et al. Ultrastable and high-performance Zn/ $VO_2$  battery based on a reversible single-phase reaction [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(3): 699–706.
- [46] WAN F, ZHANG 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(1): 1–11.
- [47] LE D B, PASSERINI S, COUSTIER F, et al. Intercalation of polyvalent cations into  $V_2O_5$  aerogels [J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10(3): 682–684.
- [48] NOVAK P, DESILVESTRO J. Electrochemical insertion of magnesium in metal oxides and sulfides from aprotic electrolytes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(1): 140–144.

## Research Status and Development Trend of Solid Vanadium-based Batteries

ZHOU Yan, LI Yuanhui, ZHENG Youfen, ZENG Limin, SHAN Yongkui, HE Kehan  
(Xichang University, Xichang 635000, China)

**Abstract:** Vanadium oxides, especially vanadium pentoxide, have attracted much attention as energy storage battery materials in clean energy because of characteristics such as their variable valence, layered structure, suitable for ion storage and market competitiveness of raw materials with abundant resources and low price. On the basis of introducing the properties of vanadium oxides, this paper reviewed the research status, existing problems and development trend of solid vanadium-based batteries such as vanadium-based lithium ion batteries, vanadium-based sodium ion batteries and vanadium-based zinc ion batteries. At present, vanadium-based battery technology has been significantly improved. Although solid vanadium-based battery technology has not been used in practical application, it has greatly improved in battery specific capacity, rate capability, energy efficiency and cycle stability.

**Key words:** vanadium titanium magnetite; vanadium-based lithium ion battery; vanadium-based sodium ion battery; vanadium-based zinc ion battery; vanadium oxide; energy storage battery; electrode materials