

钙离子与三氟甲基磺酸根离子共插层V₃O₇纳米带用于高容量水系锌离子电池正极材料

许珂叶, 陈泽楷, 李睿, 程海林, 王付鑫*, 余艳霞*, 郑得洲

五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门

收稿日期: 2026年4月6日; 录用日期: 2026年5月6日; 发布日期: 2026年5月15日

摘要

七氧化三钒(V₃O₇, 简称VO)作为一种典型的层状钒氧化物, 具有高理论比容量和成本低等优点, 是水系锌离子电池(AZIBs)正极材料的有力候选者之一。然而, 其固有的层间距狭窄导致的锌离子扩散缓慢以及循环过程中钒溶解等问题严重制约了其进一步发展。针对此, 本文采用一步水热法制备了钙离子(Ca²⁺)和三氟甲基磺酸根离子(OTf⁻)共插层的V₃O₇正极材料(SVO)。该正极材料具有更高的比容量和循环稳定性。具体来说, Ca²⁺作为层间支柱, 可以显著扩大V₃O₇的层间距, 从而提高Zn²⁺的扩散速率; OTf⁻的插入可中和共嵌入Ca²⁺的部分正电荷, 有效抑制了因Ca²⁺嵌入引起的钒的过度还原与过量氧空位的生成, 从而提升钒氧化物的氧化还原活性。通过XRD、Raman、TGA、XPS等表征测试, 证实了Ca²⁺与OTf⁻在V₃O₇层间的成功共嵌入。最后, 组装的Zn//SVO电池在0.5 A·g⁻¹的电流密度下实现了497 mAh·g⁻¹的高比容量, 显著优于空白VO (372 mAh·g⁻¹)和Ca²⁺插层的VO (466 mAh·g⁻¹, CVO)。同时, 该电池还表现出优异的倍率性能, 在电流密度增加到10 A·g⁻¹时, 仍能保持213.8 mAh·g⁻¹的比容量。此外, Zn//SVO电池在10 A·g⁻¹的电流密度下经过12,000次循环后容量保持率高达87%, 其稳定性远优于VO (34%)和CVO (43%)。

关键词

水系锌离子电池, 正极材料, V₃O₇, 层间调控

Ca²⁺/OTf⁻ Co-Intercalated V₃O₇ for High-Capacity Aqueous Zinc-Ion Batteries

Keye Xu, Zekai Chen, Rui Li, Hailin Cheng, Fuxin Wang*, Yanxia Yu*, Dezhou Zheng

School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen Guangdong

Received: April 6, 2026; accepted: May 6, 2026; published: May 15, 2026

*通讯作者。

文章引用: 许珂叶, 陈泽楷, 李睿, 程海林, 王付鑫, 余艳霞, 郑得洲. 钙离子与三氟甲基磺酸根离子共插层 V₃O₇ 纳米带用于高容量水系锌离子电池正极材料[J]. 材料科学, 2026, 16(5): 114-122. DOI: 10.12677/ms.2026.165105

Abstract

Trivanadium heptaoxide (V_3O_7 , abbreviated as VO), a typical layered vanadium oxide, exhibits the advantages of high theoretical specific capacity and low cost, making it one of the promising candidates for cathode materials in aqueous zinc-ion batteries (AZIBs). However, the slow diffusion of Zn^{2+} caused by its intrinsically narrow interlayer spacing and vanadium dissolution during cycling severely restrict its further development. To address these drawbacks, a V_3O_7 cathode material co-intercalated with calcium ions (Ca^{2+}) and trifluoromethanesulfonate ions (OTf^-), denoted as SVO, was synthesized via a one-step hydrothermal method in this work. The as-prepared cathode delivers enhanced specific capacity and cycling stability. Specifically, Ca^{2+} acts as an interlayer pillar to significantly expand the interlayer spacing of V_3O_7 , thereby accelerating the diffusion kinetics of Zn^{2+} . The intercalation of OTf^- neutralizes part of the positive charge from co-inserted Ca^{2+} , effectively suppressing the over-reduction of vanadium and excessive generation of oxygen vacancies induced by Ca^{2+} intercalation, thus improving the redox activity of the vanadium oxide. Characterizations, including XRD, Raman spectroscopy, TGA, and XPS, verified the successful co-intercalation of Ca^{2+} and OTf^- into the interlayers of V_3O_7 . Finally, the assembled Zn//SVO cell achieved a high specific capacity of $497 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, which was remarkably superior to those of pristine VO ($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) and Ca^{2+} -intercalated VO ($466 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, CVO). Meanwhile, the cell exhibited outstanding rate capability, retaining a specific capacity of $213.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ even when the current density increased to $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. Furthermore, the Zn//SVO cell displayed a high capacity retention of 87% after 12,000 cycles at $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, and its cycling stability was far better than that of VO (34%) and CVO (43%).

Keywords

Aqueous Zinc-Ion Battery, Cathode Material, V_3O_7 , Interlayer Regulation

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

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

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



Open Access

1. 引言

水系锌离子电池(AZIBs)凭借其高安全性、低成本与环境友好等优势,在大规模储能领域展现出巨大的应用潜力。钒氧化物,尤其是层状钒氧化物,因其多电子转移反应而具有较高的理论比容量,是当前AZIBs正极材料的研究热点之一[1]-[3]。然而,其本征导电性差、层间距有限、循环过程中结构坍塌导致的钒溶解等问题,严重制约了其进一步发展。预插层策略是解决上述问题最直接有效的手段之一,尤其是金属阳离子预插层(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+)凭借显著的支柱效应与结构稳定作用,可有效提升钒氧化物的储锌性能[4][5]。其中, Ca^{2+} 因其适中的离子半径以及与钒氧层较强的键合作用,能够有效扩大钒氧层间距促进 Zn^{2+} 传输。同时, Ca^{2+} 的引入也能有效抑制循环过程中的结构滑移与坍塌,从而显著提升钒氧化物的容量和循环稳定性[6]-[8]。例如,王淑华团队制备的 Ca^{2+} 预嵌入 V_2O_5 ($Ca_{0.04}V_2O_5\cdot H_2O$)正极材料在 $4 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下仍表现出 $192.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,且经 1000 次循环后比容量保持率为 62.5% [9]。卢锡洪团队将 Ca^{2+} 引入 V_3O_7 纳米带中,有效提高 V_3O_7 的电导率并扩大层间距,实现 Zn^{2+} 的快速扩散和电子的高效转移。其组装的全电池在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下获得了 $432.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的优异比容量,在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下展现出 $165.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的良好倍率性能,且循环寿命优异(800 次循环后容量保持率为 78.5%) [10]。然而,金属阳

离子插层后会致钒氧骨架中的 V^{5+} 被过度还原, 引入过量氧空位, 减少材料的氧化还原活性位点, 从而降低材料的电化学性能。

针对上述问题, 本文采用简单的一步水热合成法在碳布上生长了一层由 Ca^{2+} 与 OTf 共插层的 V_3O_7 材料(SVO)用于水系锌离子电池正极。通过一系列表征测试, 证实 Ca^{2+} 与 OTf 成功插入 V_3O_7 的层间。受益于 Ca^{2+} 与 OTf 的协同插层机制及其发挥的层间支柱效应与电荷平衡双重作用, 有效增强了 Zn^{2+} 传输动力学与钒氧骨架的氧化还原活性, 从而显著提升了材料的储锌性能与结构稳定性。最后, 组装的 Zn//SVO 电池表现出优异的比容量($497 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下)和长循环寿命(循环 12,000 次容量保持率为 87%)。总之, 阴阳离子共插层策略为开发高性能 AZIBs 正极材料提供了新的思路。

2. SVO、CVO 和 VO 电极材料的制备与表征

2.1. SVO、CVO 和 VO 电极材料的制备

碳布($2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$)经 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸、无水乙醇各超声 20 min, 烘干备用。将 $0.13 \text{ g NH}_4\text{VO}_3$ 与 50 mM 三氟甲基磺酸钙溶于 18 mL 去离子水, 60°C 搅拌 30 min, 冷却后用 $12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸调 pH 至 ~ 2 , 转入 20 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 垂直放入预处理碳布, 160°C 水热 3 h, 自然冷却后取出用乙醇清洗, 70°C 真空干燥 12 h, 得原位生长于碳布的 SVO 样品。同法制备 VO、CVO (等 Ca^{2+} 浓度的 $CaCl_2$) 样品, 所有样品活性物质载量均约 $1.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2.2. SVO、CVO 和 VO 电极材料的表征

为了探究合成的 VO、CVO 与 SVO 样品的微观形貌与结构特征, 通过扫描电镜(SEM)对三个样品进行了形貌表征。SEM 表征如图 1(a)~(c)所示, 三种样品均为超薄纳米带构筑的三维互联多孔网络, 其纳米带完整均匀, 表明离子的嵌入并不会改变材料形貌。接着, 通过透射电子显微镜(TEM)对 SVO 样品的微观晶格结构进行了表征。如图 1(d)~(f)所示, 三个样品的(200)晶面对应的层间距存在一定的差异, 如 VO 为 1.08 nm 、CVO 为 1.14 nm 、SVO 为 1.2 nm 。CVO 的层间距大于 VO, 初步证实了 Ca^{2+} 成功插入到 VO 的层间, 而 SVO 的层间距大于 CVO 也表明除钙离子外还有 OTf 的成功插入。通过能量色散 X 射线谱仪(EDS)对样品进行了元素面分布表征, 图 1(g)可以看出 SVO 样品中 V、O、Ca、F、S 元素均呈现出均匀分布, 证实了 Ca^{2+} 与 OTf 在 V_3O_7 层间均匀嵌入。为了进一步表征层间结构变化, 对三个样品进行了 X 射线衍射图谱(XRD)测试表征(图 1(h))。可以看出 VO、CVO、SVO 三个样品的衍射峰均与层状 V_3O_7 的标准特征峰匹配良好(JCPDS#27-0940) [10]。值得注意的是, VO、CVO、SVO 中(200)晶面对应的 2θ 分别为 8.4° 、 7.7° 、 6.91° 。根据布拉格方程, 衍射角越小对应的层间距则越大, 表明随着 Ca^{2+} 和 OTf 的嵌入其层间距逐渐增大, 进一步证明了 Ca^{2+} 与 OTf 的成功嵌入。进一步通过热重分析(TGA)(氮气氛围, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 700°C)分析 VO、CVO 与 SVO 三个样品, 如图 1(i)所示: 在 200°C 以下三个样品均出现 $<10\%$ 的轻微失重, 对应表面吸附水脱除, 表明插层改性未显著改变样品表面吸附水含量。 $200^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$, 各样品失重行为差异显著, VO、CVO、SVO 的质量保持率分别为 92%、83%、76.8%, SVO 更大的失重源于结晶水脱除与 OTf 的初步热分解, 证实 OTf 成功引入。 $400^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$, 各样品失重对应插层阴离子的完全分解, VO、CVO、SVO 最终质量保持率分别为 84.2%、77%、67%, 再次验证了 OTf 的成功插入。利用拉曼光谱(Raman)对样品的结构进行了进一步的表征。如图 1(j)所示, 三个样品的特征峰均与 V_3O_7 相吻合。在低波数区, VO 对应 156.3 cm^{-1} 处的 -V-O-V-O-链振动峰, 在 CVO 中发生分裂、SVO 中出现红移, 分别证实 Ca^{2+} 的插层效应与 OTf 的扩层作用。中低波数区, V=O 弯曲振动峰随改性依次红移, 反映 V-O 键逐步弱化, 与层间距梯度变化规律匹配。高波数区仅 SVO 出现 949.3 cm^{-1} 与 876 cm^{-1} 特征峰, 证实 OTf 可稳定钒价态、优化钒氧骨架电子结构[11] [12]。

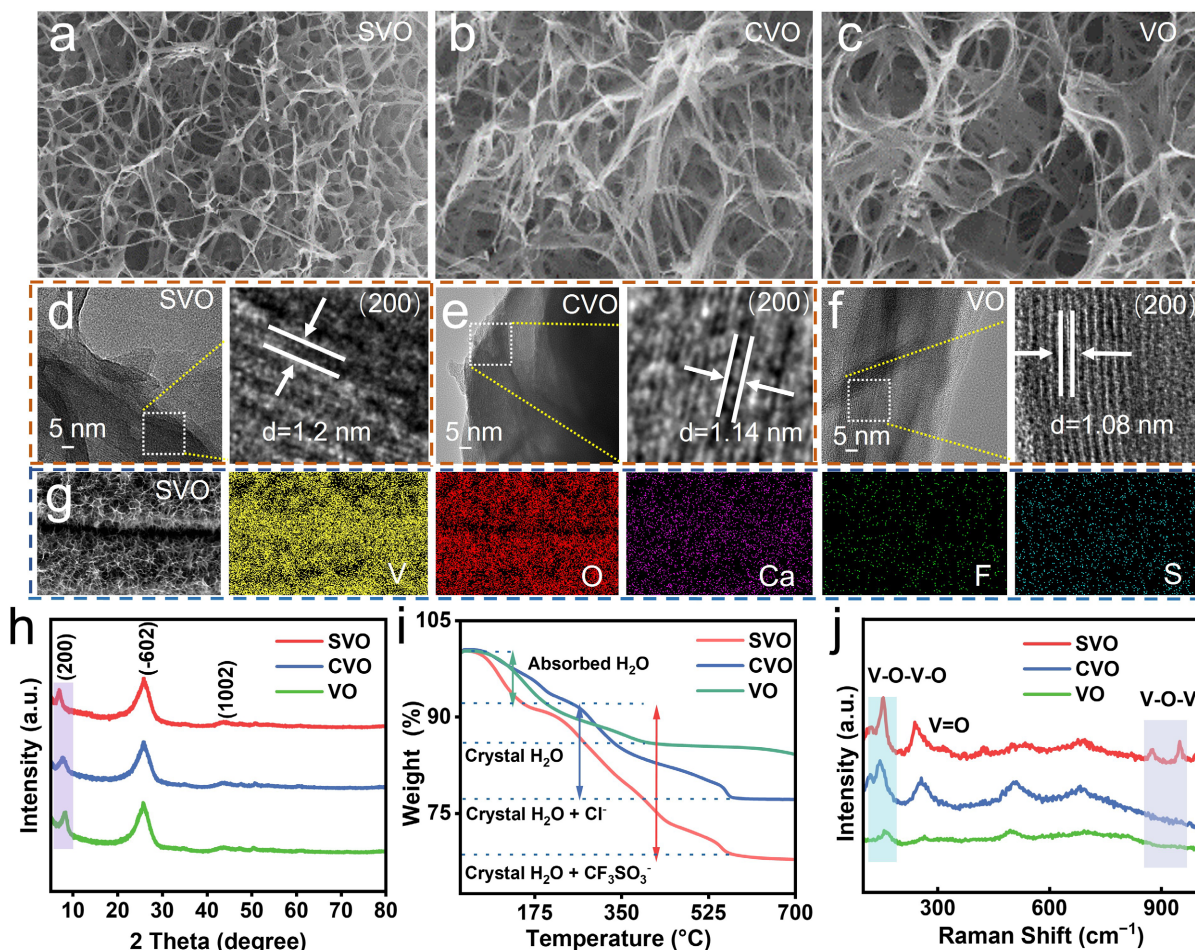


Figure 1. (a) SEM images of SVO; (b) SEM images of CVO; (c) SEM images of VO; (d) TEM and HRTEM images of SVO; (e) TEM and HRTEM images of CVO; (f) TEM and HRTEM images of VO; (g) EDS mapping images of SVO; (h) XRD patterns of SVO, CVO and VO; (i) TGA curves of SVO, CVO and VO samples; (j) Raman spectra of SVO, CVO and VO

图 1. (a) SVO 的 SEM 图; (b) CVO 的 SEM 图; (c) VO 的 SEM 图; (d) SVO 的 TEM 及 HRTEM 图; (e) CVO 的 TEM 及 HRTEM 图; (f) VO 的 TEM 及 HRTEM 图; (g) SVO 的 EDS mapping 图; (h) SVO、CVO、VO 的 XRD 图谱; (i) SVO、CVO、VO 的 TGA 曲线; (j) SVO、CVO、VO 的 Raman 光谱

采用 X 射线光电子能谱(XPS)表征了 VO、CVO 及 SVO 的元素组成与价态。如图 2(a)所示, CVO 样品除基本特征峰外, 检测到明显的 Ca 2p 特征峰, 表明 Ca^{2+} 的成功引入。而 SVO 样品不仅可检测到 Ca 2p 特征峰, 同时也出现了 F 1s、S 2p 的特征峰, 表明 Ca^{2+} 与 OTf 的成功引入。高分辨 V 2p 图谱可解卷积以下特征峰, 分别为 517.5 eV、525.1 eV、516.2 eV、523.9 eV, 三个样品的特征峰位均未发生偏移, 与单斜晶系 V_3O_7 的文献报道完全吻合。相较于空白 VO, CVO 与 SVO 中 V^{4+} 占比显著提升, 表明 Ca^{2+} 插层使得部分 V^{5+} 被还原为 V^{4+} (图 2(b))。Ca 2p 图谱证实 CVO 与 SVO 中 Ca^{2+} 成功插层, 且两种样品中 Ca^{2+} 的化学环境高度均一(图 2(c))。高分辨 O 1s 图谱可解卷积为两个特征峰: ~531.4 eV 对应空位氧(vacant O, 包括表面吸附-OH 基团与氧空位), ~530.21 eV 对应晶格氧(lattice O)。其中 CVO 空位氧占比相较 VO 有所提升, 源于 Ca^{2+} 插层的电荷平衡效应, 而 SVO 则通过 OTf 的强电负性抑制 V^{5+} 过度还原, 避免更多氧空位的生成(图 2(d))。图 2(e)-(f)仅 SVO 样品中检测到 F 1s 与 S 2p 的特征峰, 说明了 OTf 的成功共插层。高分辨 S 2p 图谱可解卷积为 163.2 eV 与 161.6 eV, 对应 S=O 键的特征振动, 同时在 168.8 eV 处出现 S=O 的特征峰, 与三氟甲烷磺酸根(OTf)的分子结构特征完全吻合; 高分辨 F 1s 图谱在 688.7 eV 处出现尖锐

特征峰, 对应 C-F 键的典型结合能, 结合 XRD 进一步证明 OTf 以阴离子形式插入 V_3O_7 层间。总之, Ca^{2+} 插层的电荷平衡效应会改变钒价态与氧空位占比, 而 OTf 可通过强电负性精准调控钒价态, 有效抑制氧缺陷过量生成[13][14]。

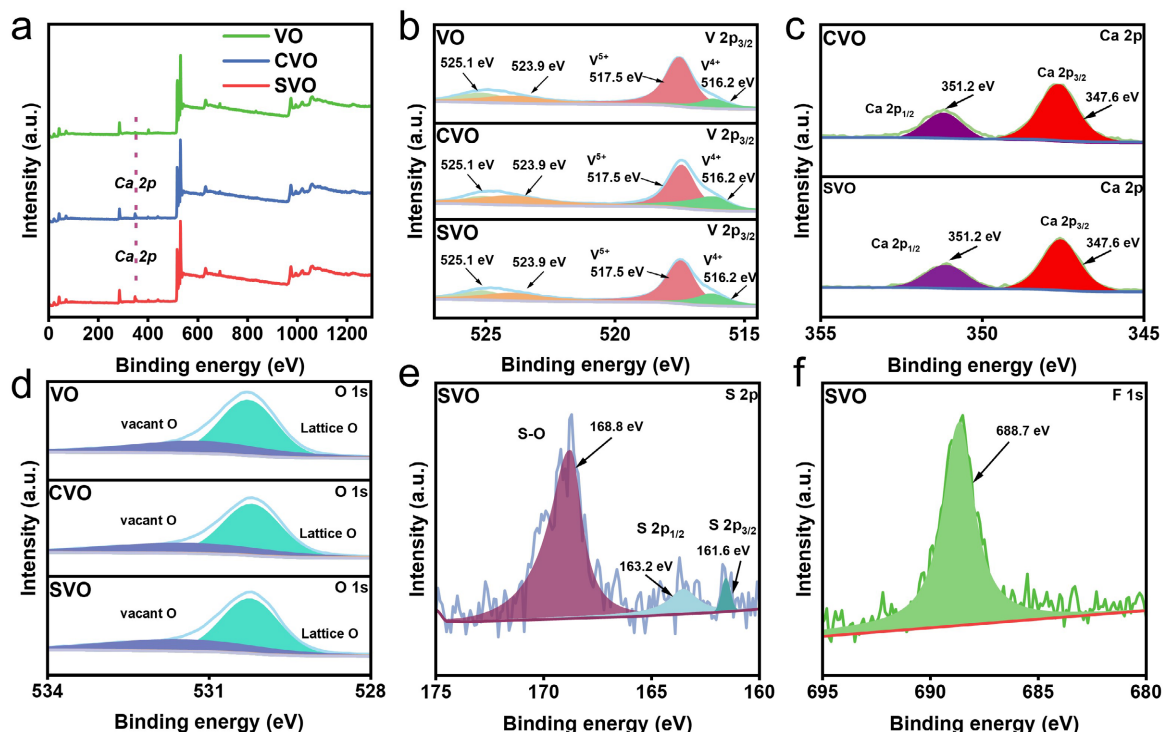


Figure 2. (a) XPS survey spectra of VO, CVO and SVO samples; (b) High-resolution V 2p XPS spectra of VO, CVO and SVO samples; (c) High-resolution Ca 2p XPS spectra of VO, CVO and SVO samples; (d) High-resolution O 1s XPS spectra of VO, CVO and SVO samples; (e) High-resolution S 2p and (f) F 1s XPS spectra of SVO sample

图 2. (a) VO、CVO 与 SVO 样品的 XPS 全谱图; (b) VO、CVO 与 SVO 样品的高分辨 V 2p XPS 谱图; (c) VO、CVO 与 SVO 样品的高分辨 Ca 2p XPS 谱图; (d) VO、CVO 与 SVO 样品的高分辨 O 1s XPS 谱图; (e) SVO 样品的高分辨 S 2p XPS 谱图和(f) 高分辨 F 1s XPS 谱图

3. Zn//SVO、Zn//CVO 和 Zn//VO 电池的电化学测试及分析

以 VO、CVO 及 SVO 为正极, 商用锌片为负极, $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 为电解液组装纽扣电池进行了电化学性能的测试。图 3(a) 为三个样品在 0.2~1.6 V 电压区间下 $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下测试的循环伏安(CV)曲线。可以看到, 三个样品均呈现两对氧化还原峰, 分别对应 V^{5+}/V^{4+} 与 V^{4+}/V^{3+} 氧化还原电对[15]。其中 Zn//SVO 的电流响应远高于 Zn//CVO 与 Zn//VO, 表明其比容量得到提升[16]。如图 3(b)~(c) 为三个样品在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下测得的恒流充放电(GCD)曲线。很明显, Zn//SVO ($497 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 的比容量远高于 Zn//CVO ($466 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 与 Zn//VO ($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下前五圈的循环测试中, Zn//SVO 的比容量分别为 497、495.5、492、491、487 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 其比容量没有发现明显的衰减, 表明 SVO 具有较高的结构稳定性。接着, 在 $0.5\sim 10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下对三个样品进行了倍率测试(图 3(d))。结果表明, Zn//SVO 在各电流密度区间比容量均高于 VO 和 CVO, 且在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下仍保有 $213.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当电流恢复至 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 其比容量保持率达 88.5%, 进一步证实了 Ca^{2+} 与 OTf 共插层可有效加速 Zn^{2+} 传输, 提高其倍率性能。图 3(e) 为 Zn//SVO、Zn//CVO 与 Zn//VO 电池在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环稳定性能。在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 800 圈后, Zn//SVO、Zn//CVO、Zn//VO 的比容量保持率分别为 67.0%、58.2%、34.6%。这说明 Ca^{2+} 与 OTf 共插层

可以显著提高电极材料结构稳定性。此外,在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下经过 12,000 次充放电循环后,其比容量保持率仍高达 87%,其循环稳定性优于 Zn//CVO (43%)与 Zn//VO (34%) (图 3(f))。上述结果表明,Zn//SVO 稳定性的提升源于 Ca^{2+} 与 OTf 共插层的“层间支柱效应”与电荷平衡作用,可有效缓解 V_2O_5 在 Zn^{2+} 反复嵌脱过程中的结构坍塌。

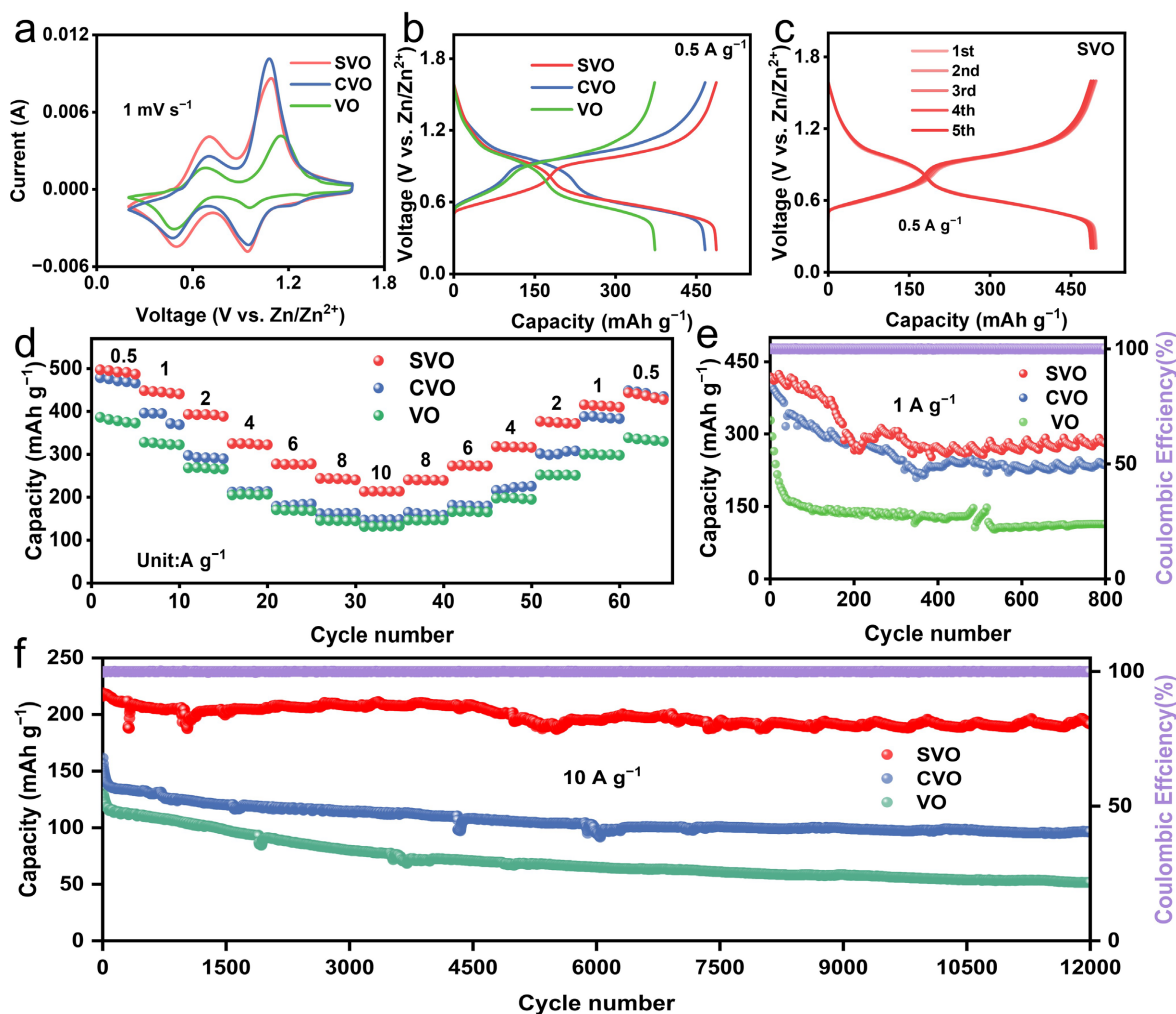


Figure 3. (a) CV curves at a scan rate of $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) GCD profiles at a current density of $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ of Zn//VO, Zn//CVO and Zn//SVO; (c) GCD profiles of Zn//SVO for the initial 5 cycles at a current density of $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (d) Rate capabilities of Zn//VO, Zn//CVO and Zn//SVO; (e) Cycling performance and Coulombic efficiency at a current density of $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (f) Long-term cycling performance map at a current density of $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

图 3. Zn//VO、Zn//CVO 与 Zn//SVO 的(a) $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下 CV 曲线; (b) $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 GCD 曲线图; (c) $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 Zn//SVO 的前 5 圈 GCD 曲线; (d) Zn//VO、Zn//CVO 与 Zn//SVO 的倍率性能; (e) $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环性能与库伦效率; (f) $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的长循环性能图

最后,通过 CV、恒电流间歇滴定技术(GITT)、电化学阻抗(EIS)等测试技术进一步探究了 Zn//SVO 性能提升的关键工作机制。图 4(a)为 $0.1\sim 1.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下的 CV 测试结果。通过拟合发现,电容贡献率随扫速升高从 85.8%升至 96.2% (图 4(b)~(c))。其中,峰值电流与扫速符合幂函数关系: $i = av^b$ [17]。当 b 的值为 0.5 时,表示该过程由扩散控制。 b 的值为 1 时,该过程为电容贡献。当 b 值介于 0.5 和 1 之间时,表示由扩散控制和电容贡献混合控制[18][19]。经过曲线拟合得到 Zn//SVO 氧化还原峰 b 值分别为 0.88、

0.74、0.85、0.96(图 4(d)), 表明其电荷存储以电容控制为主, 证实 Ca^{2+} 与 OTf 共插层可有效促进界面电荷转移[20][21]。GITT 测试显示, Zn//SVO 的 Zn^{2+} 扩散系数达 $5.37 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (图 4(e)), 高于 Zn//CVO ($3.72 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 与 Zn//VO ($4.17 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 表明 Ca^{2+} 与 OTf 共插层可加快锌离子在通道中的扩散。EIS 测试结果如图 4(f) 所示, Zn//SVO 的电荷转移电阻为 242.2Ω , 远低于 Zn//CVO 与 Zn//VO, 表明 Ca^{2+} 与 OTf 共插层对界面电荷的转移有促进作用[22][23]。

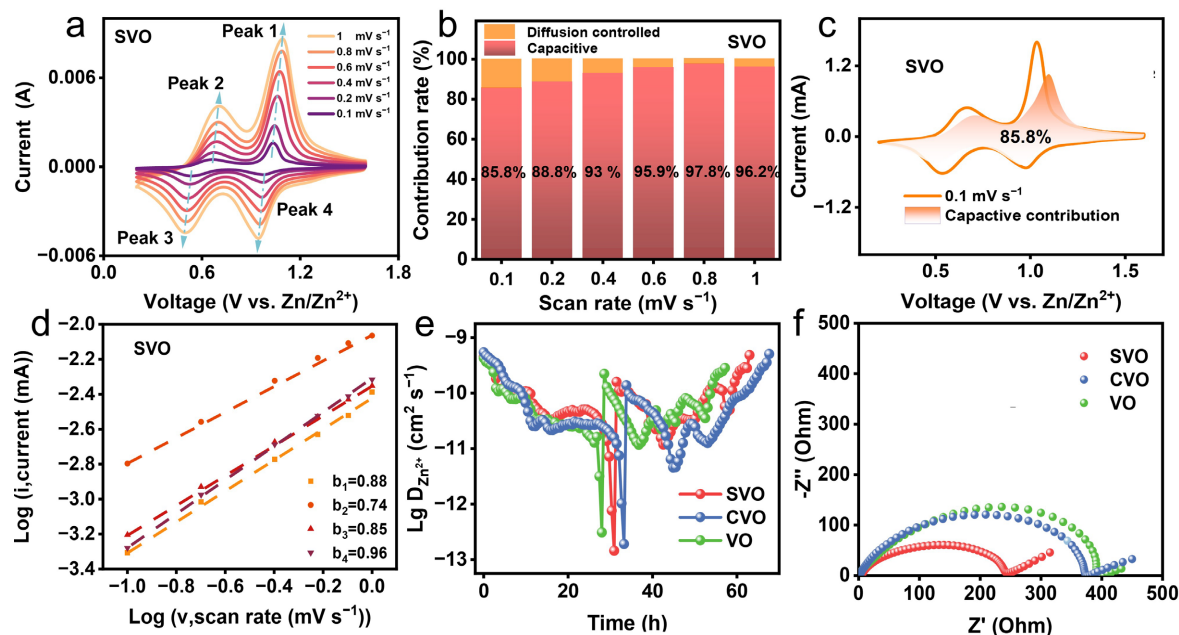


Figure 4. (a) CV curves at various scan rates; (b) Capacity contribution ratios of diffusion-controlled and capacitive-controlled processes at different scan rates; (c) CV curve and corresponding capacitive contribution at a scan rate of $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, and (d) $\log(i)$ versus $\log(v)$ fitting curves and corresponding b values of different redox peaks of Zn//SVO battery; (e) Zn^{2+} diffusion coefficients and (f) EIS Nyquist plots of Zn//SVO, Zn//CVO and Zn//VO

图 4. Zn//SVO 电池(a) 不同扫描速率下的 CV 曲线; (b) 不同扫描速率下的扩散控制过程与电容控制过程的容量贡献占比; (c) 扫描速率 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的 CV 曲线及对应的电容贡献; (d) 不同氧化还原峰对应的 $\log(i) \sim \log(v)$ 拟合曲线及相应的 b 值; Zn//SVO、Zn//CVO 与 Zn//VO 的(e) Zn^{2+} 扩散系数、(f) 电化学阻抗谱图

4. 结语

在本文中, 采用一步水热法成功实现了 Ca^{2+} 与 OTf 共插层 V_3O_7 , 并通过层间支柱效应与电荷平衡效应的协同作用, 即前者扩大 V_3O_7 层间距、提高 Zn^{2+} 传输速率, 缓解循环过程中的结构坍塌; 后者起到平衡电荷、抑制 V^{5+} 过度还原的作用。实现了 V_3O_7 正极材料比容量、倍率性能与循环稳定性的协同提升。电化学测试结果表明: Zn//SVO 具有更小的电荷转移电阻、更高的 Zn^{2+} 扩散系数($\sim 5.37 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。并且 Zn//SVO 在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下初始比容量达 $497 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环 800 圈后容量保持率为 67%, 而在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下长循环 12,000 圈后比容量保持率为 87%, 远优于 Zn//CVO 和 Zn//VO 的电化学性能。本研究为钒基正极材料的插层改性提供了可靠的实验依据与新思路, 展现了 SVO 作为高性能水系锌离子电池正极材料的应用潜力。

基金项目

本研究得到了国家自然科学基金(52502303)、广东省教育厅创新基金(2024KTSCX045)以及五邑大学高层次人才科研启动基金(BSQD2517)的资助。

参考文献

- [1] Fu, X.Y., Zhang, L.L., Wang, C.C., *et al.* (2025) Recent Progress of Prussian Blue Analogues as Cathode Materials for Metal Ion Secondary Batteries. *Rare Metals*, **44**, 34-59. <https://doi.org/10.1007/s12598-024-02887-3>
- [2] Bi, X., Yu, A., Zhang, J., Yu, J., Li, C., Ren, Y., *et al.* (2025) Ca²⁺-Preintercalated V₂O₅ as a Dual-Function Cathode Additive for Polyiodide Anchoring in Zn-I₂ Batteries. *ACS Nano*, **19**, 25438-25454. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5c07460>
- [3] Du, H., Zhang, H., Zhou, C., Song, W., Guo, X., Li, X., *et al.* (2025) Organic-Inorganic Hybrids toward High Energy-Density and Long-Term Stable Zinc-Ion Batteries. *Nano Energy*, **146**, Article 111514. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.111514>
- [4] Jiang, H., Zhang, Y., Waqar, M., Yang, J., Liu, Y., Sun, J., *et al.* (2023) Anomalous Zn²⁺ Storage Behavior in Dual-Ion-in-Sequence Reconstructed Vanadium Oxides. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article 2213127. <https://doi.org/10.1002/adfm.202213127>
- [5] Zhang, P., Gong, Y., Fan, S., Luo, Z., Hu, J., Peng, C., *et al.* (2024) Glutamic Acid Induced Proton Substitution of Sodium Vanadate Cathode Promotes High Performance in Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **14**, Article 2401493. <https://doi.org/10.1002/aenm.202401493>
- [6] Guo, W., Fu, D., Song, H. and Wang, C. (2024) Advanced V-Based Materials for Multivalent-Ion Storage Applications. *Energy Materials*, **4**, Article 400026. <https://doi.org/10.20517/energymater.2023.82>
- [7] Ali, A., Mohammadi Moradian, J., Naveed, A., Zhang, S., Tahir, M.H., Shehzad, K., *et al.* (2026) Progress in Cathode Materials for Rechargeable Zinc-Ion Batteries: From Inorganic and Organic Systems to Hybrid Frameworks and Biomass-Derived Innovations. *Progress in Materials Science*, **156**, Article 101543. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2025.101543>
- [8] Zhao, X., Zhang, F., Li, H., Dong, H., Yan, C., Meng, C., *et al.* (2024) Dynamic Heterostructure Design of MnO₂ for High-Performance Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Energy & Environmental Science*, **17**, 3629-3640. <https://doi.org/10.1039/d4ee00341a>
- [9] Du, M., Zhang, F., Zhang, X., Dong, W., Sang, Y., Wang, J., *et al.* (2022) Calcium Ion Pinned Vanadium Oxide Cathode for High-Capacity and Long-Life Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries. *Science China Chemistry*, **63**, 1767-1776. <https://doi.org/10.1007/s11426-020-9830-8>
- [10] Zheng, D., Pei, X., Lin, H., Tang, H., Song, Y., Feng, Q., *et al.* (2022) Ca-Ion Modified Vanadium Oxide Nanoribbons with Enhanced Zn-Ion Storage Capability. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 5614-5619. <https://doi.org/10.1039/d1ta10805k>
- [11] Zhou, T. and Gao, G. (2024) Pre-Intercalation Strategy in Vanadium Oxides Cathodes for Aqueous Zinc Ion Batteries: Review and Prospects. *Journal of Energy Storage*, **84**, Article 110808. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110808>
- [12] Guo, J., He, B., Gong, W., Xu, S., Xue, P., Li, C., *et al.* (2024) Emerging Amorphous to Crystalline Conversion Chemistry in Ca-Doped VO₂ Cathodes for High-Capacity and Long-Term Wearable Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **36**, Article 2303906. <https://doi.org/10.1002/adma.202303906>
- [13] Huang, C., Zhang, G., Liu, T., Yang, J., Hou, S., Deng, Q., *et al.* (2026) Atomic-Level Regulation of Gibbs Free Energy for Thermodynamically Suppressing Vanadium Dissolution in V₆O₁₃ Cathode toward Stable Zinc Storage. *Advanced Energy Materials*, **16**, e05848. <https://doi.org/10.1002/aenm.202505848>
- [14] Liu, W., Dong, J., Zhang, L., Li, N., Gao, Y. and Ge, L. (2025) Dynamic Tuning of D-P Orbital Hybridization during Sulfur Vacancy Evolution in Co₉S₈ toward Efficient Overall Water Splitting. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, **44**, Article 100661. <https://doi.org/10.1016/j.cjsc.2025.100661>
- [15] Yang, M., Lin, Y., Chen, P., Lai, M., Zhu, J., Li, G., *et al.* (2025) Unlocking Ultrafast-Kinetics Asymmetric Heterojunction with Multi-Anionic Redox Chemistry Enables High Energy/Power Density and Low-Temperature Zinc-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **64**, e202510907. <https://doi.org/10.1002/anie.202510907>
- [16] Cheng, X., Xiang, Z., Yang, C., Li, Y., Wang, L. and Zhang, Q. (2023) Polar Organic Molecules Inserted in Vanadium Oxide with Enhanced Reaction Kinetics for Promoting Aqueous Zinc-Ion Storage. *Advanced Functional Materials*, **34**, Article 2311412. <https://doi.org/10.1002/adfm.202311412>
- [17] Kim, J., Lee, S.H., Park, C., Kim, H., Park, J., Chung, K.Y., *et al.* (2021) Controlling Vanadate Nanofiber Interlayer via Intercalation with Conducting Polymers: Cathode Material Design for Rechargeable Aqueous Zinc Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article 2100005. <https://doi.org/10.1002/adfm.202100005>
- [18] Feng, Z., Zhang, Y., Jiang, H., Liu, Y., Sun, J., Hu, T., *et al.* (2024) On the Origin of Enhanced Electrochemical Kinetics in Guest-Ions Pre-Intercalated Layered Vanadium Oxides: Interlayer Spacing vs Lattice Distortion. *Energy Storage Materials*, **71**, Article 103552. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103552>
- [19] Li, H.X., Shi, W.J., Liu, L.Y., *et al.* (2023) Fabrication of Dual Heteroatom-Doped Graphitic Carbon from Waste Sponge with “Killing Two Birds with One Stone” Strategy for Advanced Aqueous Zinc-Ion Hybrid Capacitors. *Journal of Colloid*

- and Interface Science*, **647**, 306-317. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.05.118>
- [20] Gong, S., Sun, K., Cao, N., Chao, D., Jia, X. and Wang, C. (2024) Potassium Phthalimide Doped with Delta-Site Structures to Construct Ultra-Long Cycle Life Aqueous Zn-Polymer Batteries. *Advanced Functional Materials*, **34**, Article 2409805. <https://doi.org/10.1002/adfm.202409805>
- [21] Jing, F., Liu, Y., Shang, Y., Lv, C., Xu, L., Pei, J., et al. (2022) Dual Ions Intercalation Drives High-Performance Aqueous Zn-Ion Storage on Birnessite-Type Manganese Oxides Cathode. *Energy Storage Materials*, **49**, 164-171. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.04.008>
- [22] Zhou, J., Qiu, S., Hou, X., Ni, T., Zhang, C., Dai, S., et al. (2025) Defect-Driven Stepwise Activation of Metal-Organic Frameworks toward Industrial-Level Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *Angewandte Chemie*, **137**, e202503787. <https://doi.org/10.1002/ange.202503787>
- [23] Yang, M., Zhu, J., Lai, M., Chen, P., Lin, Y., Li, G., et al. (2025) Discovery of D-Band Center Engineered Amorphous Cathode with Ultrahigh, Superfast, and Wide-Temperature Zn²⁺ Storage Capability. *Advanced Materials*, **38**, e20708. <https://doi.org/10.1002/adma.202520708>