

## 钠离子电池钒氧化物电极材料研究进展

刘聪聪<sup>1</sup>,许世铤<sup>1</sup>,夏先明<sup>1</sup>,张香华<sup>2\*</sup>,芮先宏<sup>1\*</sup>

(1. 广东工业大学材料与能源学院,广东广州 510006; 2. 聊城大学材料科学与工程学院,山东聊城 252000)

**摘要:**钠离子电池具有资源丰富、成本低廉的特点,是锂离子电池的潜在替代,并且在储能领域中展现出巨大的发展潜力。为了实现高效、安全且具有商业可行性的钠离子电池,电极材料的开发与研究显得尤为关键。钒氧化物因拥有较大的理论容量和高工作电压,被认为是新一代钠离子电池电极材料中的有力竞争者。然而,由于其导电性较差,以及钠离子脱嵌过程中发生的体积变化较大,导致材料的电化学性能下降。以 $V_2O_5$ 和 $VO_2$ 为例,对其结构特征和储钠机理进行了综述,同时系统地总结了钒氧化物电极材料的电化学改性研究进展,包括纳米结构化、碳复合化、层间元素掺杂等。最后,对钒氧化物作为电极材料未来发展的方向进行了展望。

**关键词:**钒氧化物;钠离子电池;电极材料;能源存储

**中图分类号:**TM911

**文献标志码:**A

**文章编号:**1673-9981(2023)05-0912-11

**引文格式:**刘聪聪,许世铤,夏先明,等. 钠离子电池钒氧化物电极材料研究进展[J]. 材料研究与应用,2023,17(5):912-922.  
LIU Congcong, XU Shitan, XIA Xianming, et al. Research Progress in Vanadium Oxide Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(5): 912-922.

### 0 引言

随着人们对能源的需求急剧上升,化石燃料的枯竭及其引起的全球环境问题已经成为人类社会可持续发展的主要挑战之一<sup>[1-2]</sup>。在当前形势下,大力发展新型清洁能源如风能、太阳能、潮汐能、地热能等是实现可持续发展的必经之路<sup>[3-8]</sup>。但清洁能源的发展受到时间和空间上的限制,亟需高效率 and 稳定的储能系统来提高其使用效率。在各种储能技术中,电池具有可充电性好、能量密度高、携带方便等优点,因此迅速发展成为储能技术行业的宠儿<sup>[9]</sup>。

锂离子电池具有高的比能量和工作电压、良好的循环性能和环境友好性等优势,被广泛应用于便携式移动设备和电动汽车<sup>[10-11]</sup>。但锂资源在地壳中含量低且分布不均,严重的供需不平衡导致上游锂矿的价格持续飙升,碳酸锂的价格在2022年11月已经上涨至约60万元·t<sup>-1</sup><sup>[3,12]</sup>。严重的资源匮乏和昂贵的成本限制了锂离子电池的进一步发展和应用,因此有必要开发一种资源丰富、价格低廉的新型电池储能系统。钠离子电池与锂离子电池具有相似的电化学性质,遵循“摇椅式电池”的工作原理,即在

充放电过程中,钠离子可以从电极材料中可逆地嵌入和脱出<sup>[13]</sup>。加之其丰富的自然资源、低廉的价格、环境友好的特点,为电池储能技术提供了新的选择<sup>[4,13-15]</sup>。但与锂离子(0.76 Å)相比,钠离子的半径(1.02 Å)较大、标准氧化还原电位较高(Na为-2.71 V、Li为-3.04 V,相对于标准氢电极)、摩尔质量较重(Na为23 g·mol<sup>-1</sup>、Li为6.9 g·mol<sup>-1</sup>)<sup>[2,13]</sup>,上述缺点导致钠离子在电极材料中的扩散速率慢、电池循环性能差、能量密度和比容量低<sup>[16-17]</sup>。因此,探索合适的钠离子电池电极材料至关重要。

到目前为止,研究人员对钠离子电池电极材料进行了大量的探索,如常见的正极材料包括氧化物类<sup>[18]</sup>、聚阴离子类<sup>[19]</sup>、普鲁士蓝类<sup>[20]</sup>和有机聚合物<sup>[21]</sup>等。其中,具有多价态(+2、+3、+4、+5)的钒氧化物因理论比容量高、能量密度大、自然丰度大,已引起研究者们广泛地关注<sup>[22]</sup>。但是,钒氧化物作为钠离子电池电极材料仍然存在许多问题,如导电性差、离子扩散系数低,导致电池容量快速衰减、倍率性能和循环稳定性差<sup>[23]</sup>。针对这些缺陷,

收稿日期:2023-05-19

作者简介:刘聪聪,硕士研究生,研究方向为钠离子电池电极材料,E-mail:2112202226@mail2.gdut.edu.cn。

通信作者:张香华,博士,讲师,研究方向为新能源材料与器件,E-mail:zhangxianghua@lcu.edu.cn;

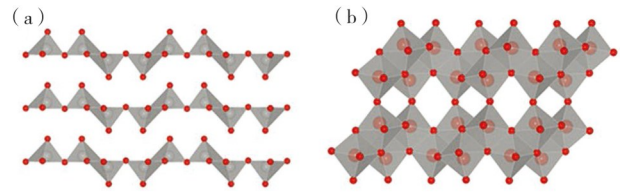
芮先宏,博士,教授,研究方向为先进储能材料与器件研究,E-mail:xhrui@gdut.edu.cn。

对钒氧化物结构进行改性可加快离子扩散、提高电化学反应速率、改善结构稳定性等。本文从钒氧化物的结构特点和储钠机制出发,综述了钒氧化物作为钠离子电池电极材料的最新优化策略,为钒氧化物进一步应用于钠离子电池提供了参考。

## 1 结构及储钠机制

在众多钒氧化物中  $\alpha$ - $V_2O_5$  和  $VO_2(B)$  在钠离子电池研究中较为广泛<sup>[23-25]</sup>, 构成  $\alpha$ - $V_2O_5$  和  $VO_2(B)$  晶体的结构单元是同源的, 其结构示意图如图 1 所示。 $\alpha$ - $V_2O_5$  和  $VO_2(B)$  都是由  $[VO_6]$  八面体层组成, 层间相互作用较弱, 钒原子位于氧原子形成的扭曲多面体中心位置,  $[VO_6]$  八面体以共边或共角的形式连接<sup>[26]</sup>。 $[VO_6]$  八面体倾向于扭曲成具有长 V—O 键和短 V=O 键的方形金字塔<sup>[25-27]</sup>, 连接方式的多样化导致材料具有不同的组成和结构而直接影响电化学性能<sup>[28]</sup>。该结构允许钠离子可逆嵌入/脱出, 并且可获得用于电子跃迁的许多电化学氧化态(+5、+4 和 +3), 进而可表现出较高的储钠比容量<sup>[25]</sup>。

$\alpha$ - $V_2O_5$  属于正交晶系, Pmmn 空间群, 具有典型



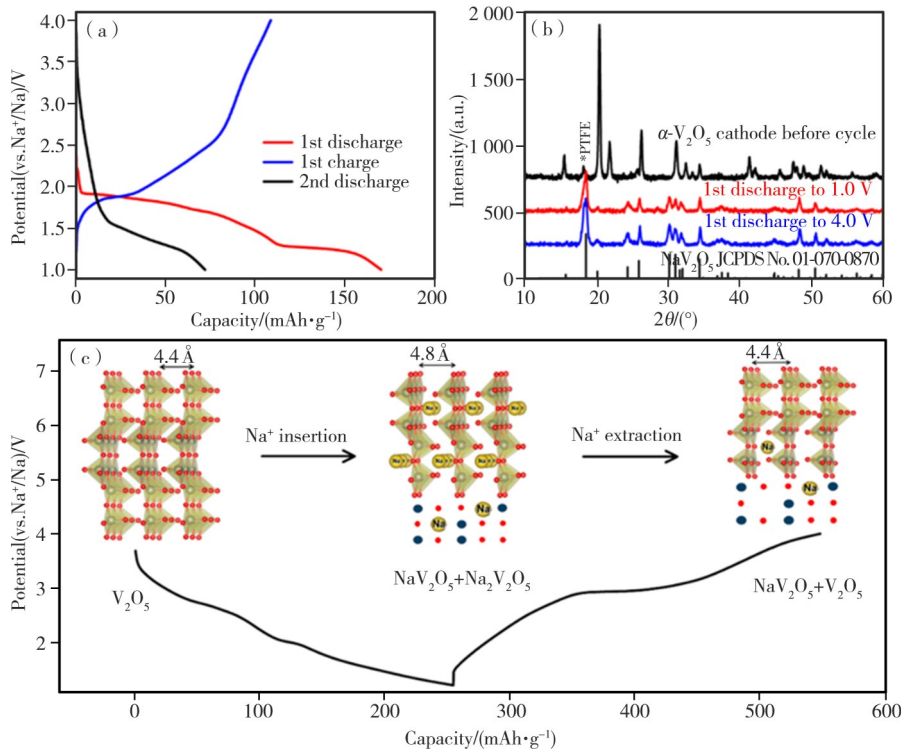
(a)— $\alpha$ - $V_2O_5$  晶体结构; (b)— $VO_2(B)$  晶体结构。

(a)—crystal structures of  $\alpha$ - $V_2O_5$ ; (b)—crystal structure of  $VO_2(B)$ 。

图 1  $\alpha$ - $V_2O_5$  和  $VO_2(B)$  晶体的结构示意图<sup>[28]</sup>

Figure 1 Crystal structures of  $\alpha$ - $V_2O_5$  and  $VO_2(B)$

的层状结构, 晶体结构中一个末端键(弱 V—O 键)比其他 V—O 键短, 这使得钒配位多面体形成方形金字塔, 相邻的  $[VO_5]$  金字塔以上-上-下-下的顺序共边和共角排列, 各层沿 c 轴堆叠, 层间由范德华力相互作用<sup>[25,29]</sup>。钠离子嵌入电极时存储在与 ab 面平行的  $[VO_5]$  层间, 其嵌入机制可以概括为  $V_2O_5 + xNa^+ + xe^- = Na_xV_2O_5$  ( $0 < x < 2$ )。近年来, Wei 等<sup>[30]</sup>研究了  $\alpha$ - $V_2O_5$  作为钠离子电池正极材料时的储钠机制(见图 2)。从图 2(a) 充放电曲线可以看出, 首次放电可以观察到两个平台, 然而第二次放电



(a)— $\alpha$ - $V_2O_5$  充放电曲线; (b)—不同充放电状态下  $\alpha$ - $V_2O_5$  正极的非原位 XRD 图谱; (c)— $Na^+$  脱嵌过程中  $\alpha$ - $V_2O_5$  结构变化图及充放电过程。

(a)—the discharge-charge curves of the  $\alpha$ - $V_2O_5$ ; (b)—the ex-situ XRD patterns of  $\alpha$ - $V_2O_5$  cathode at various charge/discharge states; (c)—the patterns of structure change of  $\alpha$ - $V_2O_5$  during  $Na^+$  de/intercalation along with charge-discharge process.

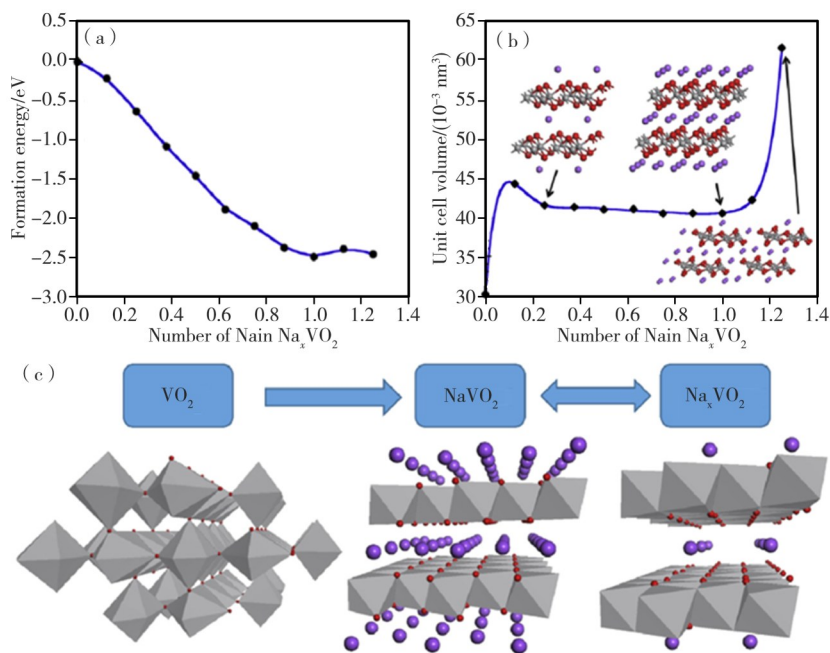
图 2  $\alpha$ - $V_2O_5$  正极材料的储钠机制<sup>[30-31]</sup>

Figure 2 The sodium storage mechanism of  $\alpha$ - $V_2O_5$  cathode materials

只显示出一个平台,表明在 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 的首次充放电过程中会产生不可逆的相变。从图2(b)可见,在不同充放电状态下 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 正极材料的非原位X射线衍射(XRD)显示出物相为 $\text{NaV}_2\text{O}_5$ (JCPDS No. 01-070-0870),充电到4.0 V后仍不能恢复到 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 相,被认为钠离子嵌入后结构的不可逆相变是 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 在随后的循环中容量快速衰减的原因。此外,Alì等<sup>[31]</sup>还采用了XRD和近边X射线吸收精细结构谱(NEXAFS)来研究 $\text{V}_2\text{O}_5$ 的钠离子脱嵌行为。当钠离子嵌入 $\text{V}_2\text{O}_5$ 的平行金字塔交替层中,在完全放电状态下沿c轴的层间距从4.4 Å扩展到4.8 Å,同时 $\text{V}_2\text{O}_5$ 主要转化为 $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ,并且与部分非晶态的 $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$ 次要相共存。在充电过程中,伴随钠离子的脱出, $\text{V}_2\text{O}_5$ 恢复到其原始晶体结构, $\text{NaV}_2\text{O}_5$ 为次要相(见图2(c)),表明放电产物为钒的氧化态混合物( $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ )。

亚稳态 $\text{VO}_2(\text{B})$ ,属于单斜晶系,C2/m空间群,

具有与 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 类似的层状结构,其中相邻的 $[\text{VO}_5]$ 方形金字塔通过共边和共角并以上下交替方式排列<sup>[26,29,32]</sup>。钠离子可逆地脱嵌于 $\text{VO}_2(\text{B})$ 的层状结构中而形成 $\text{Na}_x\text{VO}_2$ ,其储钠机制可概括为 $\text{VO}_2 + x\text{Na}^+ + xe^- = \text{Na}_x\text{VO}_2 (0 < x < 1)$ 。Wang等<sup>[32]</sup>结合XRD、X射线光电子能谱(XPS)和第一性原理计算,系统地研究了 $\text{VO}_2$ 作为钠离子电池正极材料的储钠机理(见图3)。从图3可见:随着钠离子嵌入量从0增加到1,形成能越低表明形成了更稳定相,钠嵌入过程(放电过程)可以从 $\text{VO}_2$ 相自发地生成 $\text{NaVO}_2$ 相;当钠离子的含量 $x$ 超过1时, $\text{Na}_x\text{VO}_2$ 的体积急剧增大,其形成能比 $\text{NaVO}_2$ 大,表明 $\text{NaVO}_2$ 具有更稳定的晶体结构,放电过程不能自发进行;在第一次放电过程中, $\text{VO}_2(\text{B})$ 转化为 $\text{NaVO}_2$ ,每插入一个钠离子,对应于 $323 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论容量,在随后的充电过程中钠离子不完全脱嵌,反应是 $\text{NaVO}_2$ 和 $\text{Na}_{0.3}\text{VO}_2$ 之间的可逆转化。



(a)— $\text{VO}_2(\text{B})$ 形成能与 $\text{Na}_x\text{VO}_2$ 中的钠数目的关系曲线;(b)—晶胞体积与 $\text{VO}_2$ 分子中钠离子数目的关系曲线;(c)—钠离子在 $\text{VO}_2$ 晶格中嵌入脱出过程的结构变化图。  
(a)—the relationship between the formation energy and the number of Na in  $\text{Na}_x\text{VO}_2$ ; (b)—the volume with respect to the number of Na ions in a  $\text{VO}_2$  molecule; (c)—the scheme of the Na insertion and extraction process.

图3  $\text{VO}_2(\text{B})$ 正极材料的储钠机理<sup>[32]</sup>

Figure 3 The sodium storage mechanism of  $\text{VO}_2(\text{B})$  cathode materials

## 2 改性策略

钒氧化物作为钠离子电池电极材料,其具有开放的层间结构、理论比容量高、能量密度大和结构稳定等特点,但其也有一些不可避免的缺陷。一方面,

大多数钒氧化物导电性差,难以达到理想的比容量;另一方面,在钠离子脱嵌和氧化还原过程中,容易发生晶体相变和不可逆副产物的形成<sup>[23,30-31]</sup>。研究者们通过许多有效地策略来克服这些缺陷,提高其纳

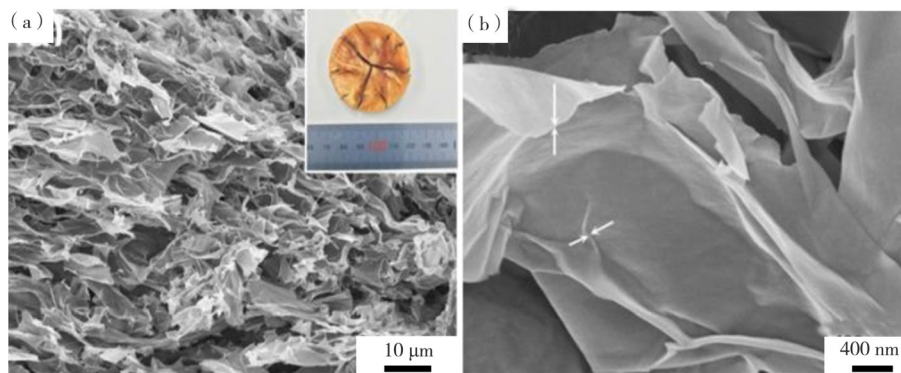
储存性能。一是制备纳米材料,如纳米管<sup>[33]</sup>、纳米片<sup>[32,34]</sup>、纳米带<sup>[35]</sup>等,可以有效缩短离子的传输路径,提高倍率性能<sup>[36]</sup>;二是复合导电材料,抑制体积膨胀,同时促进电子传导,提高充放电容量<sup>[37]</sup>;三是层间元素掺杂,扩大层间距,提高材料的结构稳定性,进而改善材料在循环过程中的电化学稳定性<sup>[38]</sup>。

## 2.1 纳米结构

根据扩散时间( $t$ )和扩散距离( $x$ )之间的关系  $t \propto \frac{x^2}{D}$  ( $D$ 为扩散系数),可以看出纳米材料在改善电极内部的钠扩散动力学中起着关键作用,其可有效地缩短离子和电子的扩散距离,改善电极内部的钠离子扩散动力学特性<sup>[26]</sup>。与此同时,纳米材料通常

具有较大比表面积,可以增加电极与电解液的接触面积,引入大量反应位点,增强材料的电化学反应活性<sup>[26,31]</sup>。

Zhu等<sup>[39]</sup>用冷冻干燥法制备了海绵状  $V_2O_5$  纳米材料,通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等技术手段分析了海绵状  $V_2O_5$  结构(见图4)特性并发现:海绵状  $V_2O_5$  纳米材料由  $V_2O_5$  纳米片自组装而成,二维纳米片的宽度为几微米,所选纳米片的厚度约为 15 nm;海绵状纳米结构不仅能有效地吸收电解液,而且为钠离子提供了短的传输途径,使其表现出较好的电化学性能,如在 1.25—4.0 V 的电压窗口和 20 mA·g<sup>-1</sup> 电流密度下,该材料具有 216 mAh·g<sup>-1</sup> 的高放电比容量;在电流密度为 100 mA·g<sup>-1</sup> 时,该材料在 100 次充放电循环后有 73% 的容量保持率。



(a)—SEM图;(b)—放大图。

(a)—SEM images;(b)—enlarged images.

图4  $V_2O_5$  纳米片扫描电镜图像<sup>[39]</sup>

Figure 4 SEM images of  $V_2O_5$  nanosheets

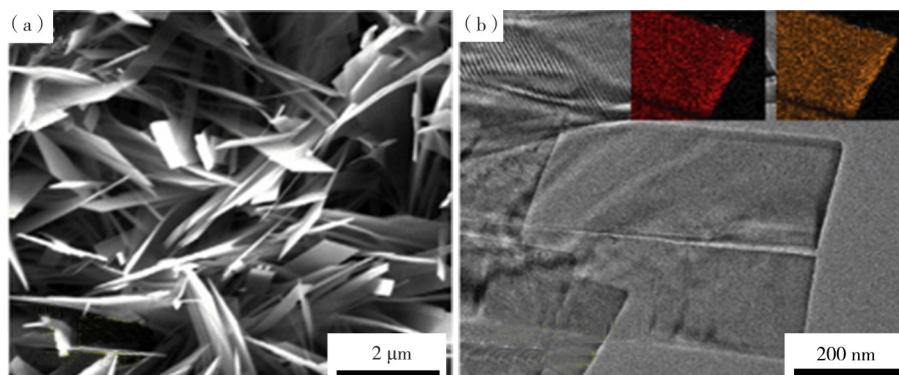
此外,在集流体上制备纳米结构材料有助于界面处电子的快速转移,提高电池比容量<sup>[40]</sup>。Wang等<sup>[41]</sup>采用水热法,通过调节不同的反应时间合成具有优先(110)取向的  $VO_2$  纳米线、纳米带和纳米片阵列并发现:阵列之间的开放结构,不仅允许钠离子的稳定扩散,而且能减少脱嵌过程中的体积变化,防止容量损失,这主要得益于其独特的纳米自组装结构; $VO_2$  纳米线、纳米带和纳米片阵列,在 0.3 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下 200 次循环后分别显示出 160、89 和 76 mAh·g<sup>-1</sup> 的比容量。同样,Wei等<sup>[42]</sup>通过简单的水热法直接在钒箔上合成均匀垂直排列的  $VO_2$  纳米带阵列,其宽度约为 200 nm、长度约为 5 mm(见图5)其中 V 和 O 元素均匀地分布,该结构可以缩短钠离子扩散距离而提高电化学性能,当  $VO_2$  纳米带阵列作为钠离子电池正极材料时,在 3.5—1.3 V 的电压范围与 50 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下放电比容量可达

199.2 mAh·g<sup>-1</sup>,在 100 mA·g<sup>-1</sup> 下的平均放电比容量为 138.5 mAh·g<sup>-1</sup>,即使在 700 次循环后容量仍成功保持在 98.7%,表现出较好的循环稳定性。

虽然纳米材料能够明显改善钒氧化物的储钠性能,但是低维纳米结构容易自团聚、易粉碎,造成材料微观结构坍塌,电池容量急剧衰减。为了能发挥纳米材料优点的同时克服它们的缺点,构建由低维纳米结构组成的三维微米/纳米结构,特别是分级多孔微/纳结构,是一种非常有效的方法<sup>[43]</sup>。Zhao等<sup>[44]</sup>首次采用水热法合成了  $VO_2$  空心微球,再经退火得到分级  $V_2O_5$  微球(HVMs)(见图6),HVMs 由  $V_2O_5$  纳米片组成,外层球壳直径为 737 nm、厚度为 154 nm,HVMs 作为钠离子电池正极材料时表现出优异的电化学性能,其在 1.0—4.0 V 的电压窗口与 0.1 A·g<sup>-1</sup> 恒定电流密度下的初始放电容量高达 314 mAh·g<sup>-1</sup>,在经 100 次循环后其平均库仑效率保持在

99.0%,表明其高度可逆的钠离子脱嵌行为。此外,HVMs材料也表现出优异的倍率性能,即使在 $1.0$ 和 $2.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 较大电流密度下,其可逆放电容量分别为 $141$ 和 $116\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。稳定的循环性能归功于材

料的独特中空结构、大比表面积和高孔隙率,可以避免材料自团聚带来的结构坍塌现象,以此实现钠离子快速扩散,进而确保了材料在高倍率下具有优异的循环稳定性。



(a)—SEM;(b)—TEM.

图5  $\text{VO}_2$ 纳米带阵列扫描电镜图像和透射电镜图像(插图为元素分布图)<sup>[42]</sup>

Figure 5 SEM and TEM images (insert: elemental mapping image) of  $\text{VO}_2$  nano-belt arrays

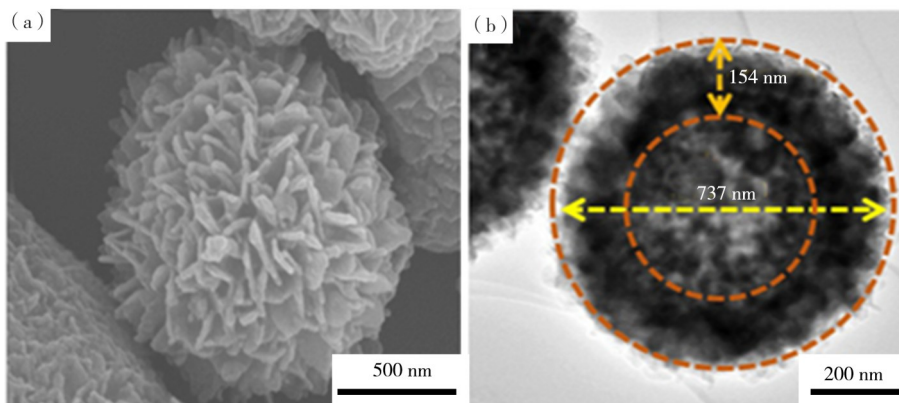


图6 分级 $\text{V}_2\text{O}_5$ 微球扫描电镜和透射电镜图像<sup>[44]</sup>

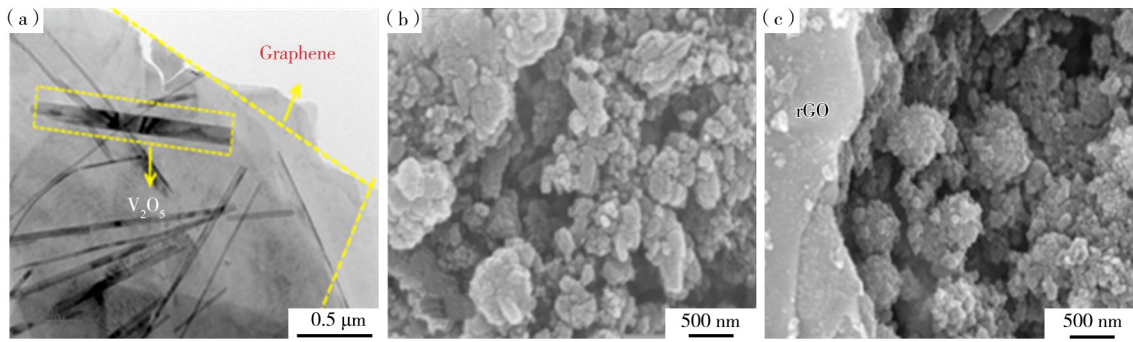
Figure 4 SEM and TEM images of hierarchical  $\text{V}_2\text{O}_5$  microspheres

## 2.2 复合材料

将钒氧化物与具有良好导电性和稳定性的碳质材料复合,可以有效地解决钒氧化物本征电导率较低、钠离子传输动力学缓慢等问题,进而提高钒氧化物材料的倍率性能和循环稳定性<sup>[45]</sup>。

石墨烯是一种常用的二维碳纳米材料,具有优异的导电性和机械性能。Wang等<sup>[46]</sup>选择石墨烯为碳源,采用冷冻干燥技术制备了 $\text{V}_2\text{O}_5$ /石墨烯复合材料(见图7(a)),石墨烯的引入可以提高复合材料的导电性,促进电极表面的电化学反应过程,显著改善钠离子储存动力学。电化学测试表明, $\text{V}_2\text{O}_5$ /石墨烯复合电极在首次循环中表现出 $154\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 放

电比容量(电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ),明显高于 $\text{V}_2\text{O}_5$ 电极在同等电流密度下的放电比容量(只有 $100.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )。Mahadi等<sup>[47]</sup>以还原氧化石墨烯(rGO)和 $\text{V}_2\text{O}_5$ 为原料采用溶剂热法合成了 $\text{VO}_2$ /rGO复合材料, $\text{VO}_2$ /rGO作为钠离子电池正极在 $2.0\text{--}4.1\text{ V}$ 、 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下显示出 $195\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首次放电比容量,经50次充放电循环后放电比容量仍保持 $112\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,表现出显著增强的电化学性能。通过对比循环过后的 $\text{VO}_2$ 电极(见图7(b))与 $\text{VO}_2$ /rGO电极(见图7(c))的扫描电镜图片发现,复合电极仍保留原始球形形貌,而纯 $\text{VO}_2$ 电极颗粒破碎,表明rGO的加入可以缓冲钠离子嵌入引起的体积变化,有助于 $\text{VO}_2$ 循环过程中的结构稳定性。



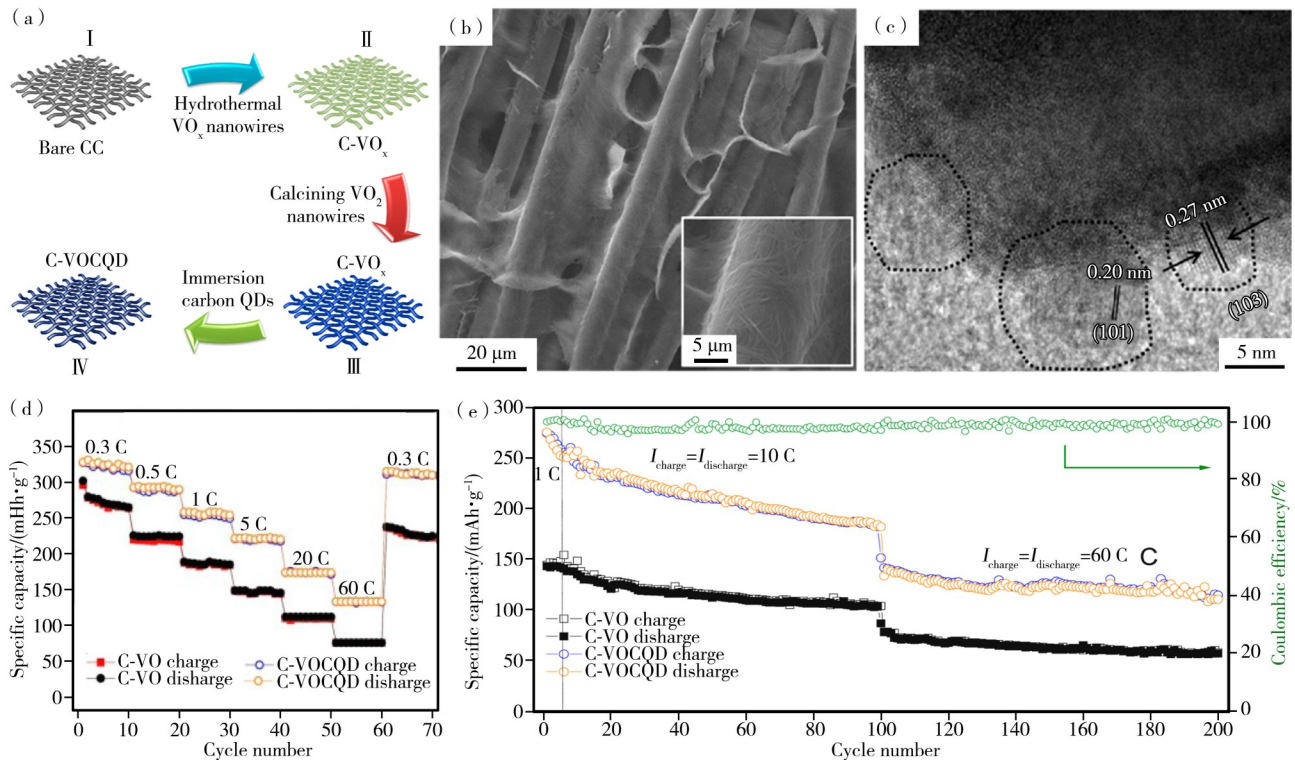
(a)—V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Graphene 扫描电镜图像<sup>[46]</sup>; (b)—VO<sub>2</sub> 扫描电镜图像; (c)—VO<sub>2</sub>/rGO 扫描电镜图像<sup>[47]</sup>。  
 (a)—SEM image of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Graphene; (b)—SEM image of VO<sub>2</sub>; (c)—SEM image of VO<sub>2</sub>/rGO electrodes after cycling.

图7 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/石墨烯、VO<sub>2</sub> 和 VO<sub>2</sub>/石墨烯复合材料的 SEM 图

Figure 7 SEM images of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/graphene, VO<sub>2</sub> and VO<sub>2</sub>/rGO composites

碳量子点 (CQDs) 已经成为一种新型的碳基纳米材料, 由于其无毒、易于合成, 在催化、能量储存方面引起了广泛的关注<sup>[48-49]</sup>。Balogun 等<sup>[43]</sup>以三维碳布 (CC) 为模板, 采用 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 为原料, 通过简单的水热法并在 N<sub>2</sub> 气氛中退火处理使得 VO<sub>2</sub> 纳米线均

匀分布在三维碳布上 (C-VO), 将所得的 C-VO 浸入 CQDs 溶液中干燥后得到碳量子点涂层 VO<sub>2</sub> 交织纳米线 (C-VOCQD), 具体制备过程如图 8(a) 所示。SEM 和 TEM 进一步阐述了 C-VOCQD 的形貌特征, 从 SEM 图像 (见图 8(b)) 可以观察到碳布上交



(a)—C-VOCQD 样品制备过程示意图; (b)—扫描电镜图像; (c)—高倍透射电镜图像; (d)—倍率性能; (e)—循环性能<sup>[43]</sup>。  
 (a)—schematic illustration demonstrating the fabrication process of C-VOCQD; (b)—SEM image of the C-VOCQD; (c)—HRTEM collected at the edge of the C-VOCQD nanowire; (d)—rate performance of the C-VO and C-VOCQD electrodes; (e)—cycling performance of the electrodes.

图8 C-VOCQD 的制备过程及电化学性能

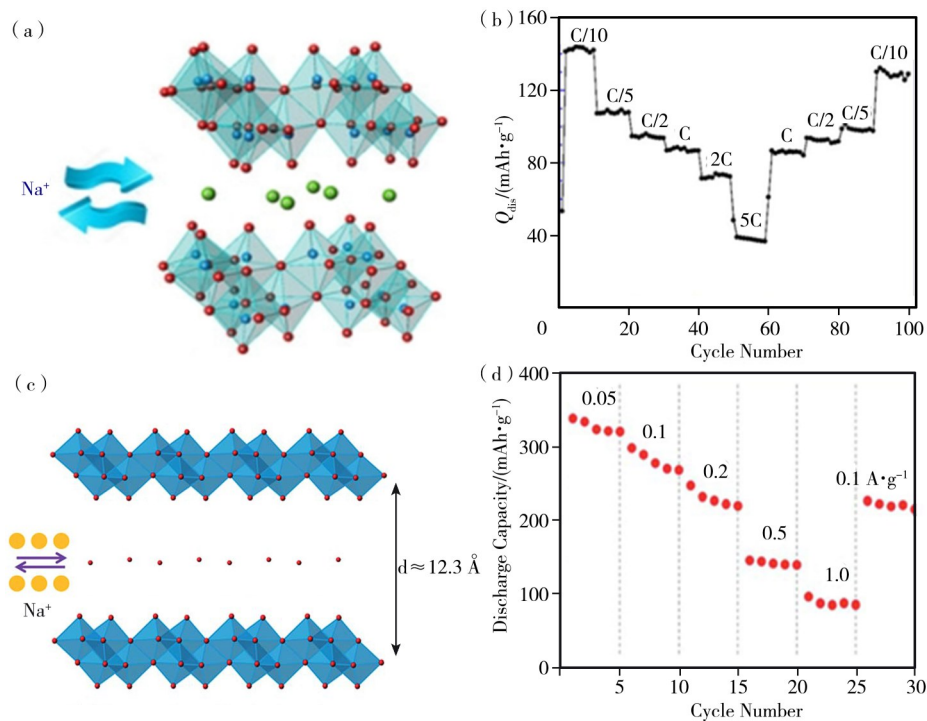
Figure 8 Fabrication process and electrochemical performance of C-VOCQD

织的VO<sub>2</sub>纳米线,从图8(c)可见CQDs涂覆在纳米线表面。在作为钠离子电池正极材料时C-VOCQD表现出优异的倍率性能和循环稳定性,在3.5—1.5 V电压窗口时C-VOCQD电极在0.3、0.5、1、5、20及60 C电流密度下放电比容量分别为321、290、254、220、173和133 mAh·g<sup>-1</sup>的,当电流密度重新返回到0.3 C时C-VOCQD电极材料的放电比容量仍可保持在318 mAh·g<sup>-1</sup>左右(见图8(d)),在1 C电流密度下经预循环后,C-VOCQD电极在10 C和60 C的电流密度下循环200次后容量保持率仍然有70%,而C-VO电极在相同的电流密度和循环次数后放电比容量仅保持66%(见图8(e))。C-VOCQD电极材料具有优异的电化学性能主要是由于其在碳布上生长的VOCQD纳米线结构设计,柔性碳布具有高机械强度,可以提高电池比容量,CQDs可以改善电导率、钠离子扩散动力学,防止纳米线在长期循环过程中团聚。更重要的是,这种三维交织网络有助于电子和离子的快速转移以及活性材料与电解液的充分接触,明显提高了材料的电化学性能。

### 2.3 层间掺杂

VO<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、VO<sub>2</sub>等大多数层状氧化物,由于开放的二维框架允许锂/钠离子在其层间扩散,可控的层间改性作为调制层状结构材料最常见的方法可以解决其稳定性低和扩散动力学缓慢等关键问题,这些可预插层物质包括金属离子、水分子或功能性有机分子等,通过成键、配位与电荷载流子相互作用有效优化晶体结构,提高材料的储钠性能<sup>[51-52]</sup>。

金属离子预插层在钒氧化物电极材料中可有效地提高导电性,并改善其在循环过程中的结构稳定性。Baddour-Hadjean等<sup>[53]</sup>以KVO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>作为原料采用湿化学法制备了双层钒酸钾K<sub>0.5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(KVO)。从图9(a)KVO结构模型可见,钾离子位于V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>层间起着支柱的效果,不仅扩大了离子通道,还加固了层间结构的稳定,由于大层间距与K<sup>+</sup>支柱的协同作用使得放电时允许1.14个钠离子可逆嵌入;从图9(b)倍率性能可见,在1/10、1/2和2 C电流密度下,KVO的放电比容量分别可以达到160、94和73 mAh·g<sup>-1</sup>,在1/10 C下循环50次后放电容量为152 mAh·g<sup>-1</sup>,表现出优异循环稳定性;XRD揭示了KVO材料在充放电过程中具有细微和可逆的结构



(a)—KVO结构模型;(b)—倍率性能;(c)—V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O结构模型;(d)—循环性能<sup>[54]</sup>。

(a)—structural models of KVO;(b)—rate performance;(c)—structural models of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O;(d)—cycling performance.

图9 KVO和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O的结构模型及电化学性能<sup>[53-54]</sup>

Figure 9 Structural models and electrochemical performance of KVO and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O

变化,包括在钠嵌入-脱出循环中KVO主体的“晶格呼吸”( $\Delta V/V \approx 3\%$ ),通过拉曼光谱分析也证明了KVO电极在循环时结构的高度稳定性。Wei等<sup>[54]</sup>通过简单的冷冻干燥过程合成了由纳米线交织组成的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 干凝胶。从图9(c) $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 结构模型可见,由于水分子嵌入了层结构, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的层间距(12.3 Å)大于正交 $V_2O_5$ 的层间距(4.37 Å);从图9(d)循环性能可见,作为钠离子电池的正极的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ,在 $0.05 A \cdot g^{-1}$ 时表现出 $338 mAh \cdot g^{-1}$ 的高初始容量,在 $1.0 A \cdot g^{-1}$ 时表现出 $96 mAh \cdot g^{-1}$ 的高倍率容量,但随着循环次数增加容量急剧降低,这是长期循环过程中层结构的收缩和坍塌可能是钠离子电池容量快速衰减的主要原因。

如果进一步抑制材料在钠离子嵌入/脱出过程中的体积变化,将会显著提高材料的循环稳定性。

Liu等<sup>[55]</sup>通过简单的溶胶-凝胶和冷冻干燥技术路线合成了 $Y^{3+}$ 预插层的水合 $V_2O_5$ 样品( $Y_{0.02}V_2O_5$ ),其中 $Y^{3+}$ 预插层可以有效调节水合 $V_2O_5$ 的形貌和储钠性能,作为钠离子电池正极材料 $Y_{0.02}V_2O_5$ 的循环稳定性比水合 $V_2O_5$ 样品的更好,在经100次循环后的高比容量为 $119 mAh \cdot g^{-1}$ ,并且 $Y_{0.02}V_2O_5$ 电极在10—100次循环间的容量衰减仅为0.12%。第一性原理计算表明,预插层的 $Y^{3+}$ 与两个来自 $[VO_5]$ 金字塔的氧原子和四个来自插层水分子的氧原子形成 $[YO_6]$ 支柱,这将 $V_2O_5$ 双层牢固地结合在一起,而预插的 $Y^{3+}$ 在水合 $V_2O_5$ 的层间空间内形成 $[YO_6]$ 八面体柱,极大地稳定了水合 $V_2O_5$ 的层结构,抑制结构坍塌和结晶度损失,有效地提高了电极的循环稳定性(见图10)。

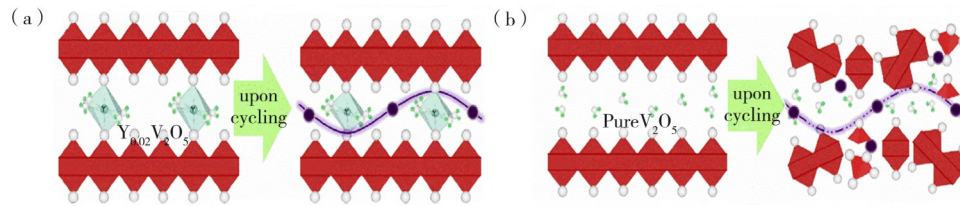


图10 重复放电/充电循环后的 $Y_{0.02}V_2O_5$ 和纯 $V_2O_5$ 样品的结构示意图<sup>[55]</sup>

Figure 10 Structure diagram of  $Y_{0.02}V_2O_5$  and pure  $V_2O_5$  samples upon repeated discharge/charge cycles

综上所述,钠离子电池正极材料钒氧化物的储钠性能与其结构特点存在必然的联系。表1总结归纳了典型钒氧化物( $V_2O_5$ 、 $VO_2$ )的优化策略、合成方

法及其电化学性质。采取合理的改性策略和适当的合成方法,是提升钠离子电池钒氧化物电极材料储钠性能的有效措施。

表1 钒氧化物电极材料电化学性能

Table 1 Summary of electrochemical properties of vanadium oxide electrodes

电极材料	合成方法	放电性能 (比容量/电流密度)	工作电 压/V	循环性能(比容量/ 电流密度/循环次数)	参考 文献
$V_2O_5$ 微球	水热法	$313 mAh \cdot g^{-1}/0.1 A \cdot g^{-1}$	1.0—4.0	$121 mAh \cdot g^{-1}/2.0 A \cdot g^{-1}/500$ 次	[44]
海绵状 $V_2O_5$	冷冻干燥法	$216 mAh \cdot g^{-1}/0.02 A \cdot g^{-1}$	1.25—4.0	$178 mAh \cdot g^{-1}/0.02 A \cdot g^{-1}/20$ 次	[39]
$V_2O_5$ /石墨烯	冷冻干燥法	$154 mAh \cdot g^{-1}/0.1 A \cdot g^{-1}$	1.0—4.0	$83 mAh \cdot g^{-1}/0.1 A \cdot g^{-1}/10$ 次	[46]
$V_2O_5$ /C	固相法	$226 mAh \cdot g^{-1}/0.1 A \cdot g^{-1}$	1.2—4.0	$255 mAh \cdot g^{-1}/0.1 A \cdot g^{-1}/10$ 次	[31]
$V_2O_5 \cdot nH_2O$ 气凝胶	冷冻干燥法	$306 mAh \cdot g^{-1}/0.1 A \cdot g^{-1}$	1.0—4.0	$227 mAh \cdot g^{-1}/0.1 A \cdot g^{-1}/50$ 次	[30]
$K_{0.5}V_2O_5$	固相法	$160 mAh \cdot g^{-1}/0.1 C$	1.5—4.0	$158 mAh \cdot g^{-1}/0.1 C/50$ 次	[53]
$Y_{0.02}V_2O_5$	溶胶-凝胶法和冷冻干燥法	$232 mAh \cdot g^{-1}/0.05 A \cdot g^{-1}$	1.0—4.0	$119 mAh \cdot g^{-1}/0.1 A \cdot g^{-1}/100$ 次	[55]
$VO_2$ /rGO	溶剂热法	$196 mAh \cdot g^{-1}/0.05 A \cdot g^{-1}$	2.0—4.1	$112 mAh \cdot g^{-1}/0.05 A \cdot g^{-1}/50$ 次	[47]
$VO_2$ 纳米片	水热法	$214 mAh \cdot g^{-1}/0.05 A \cdot g^{-1}$	1.5—4.0	$70 mAh \cdot g^{-1}/1 A \cdot g^{-1}/50$ 次	[32]
$VO_2$ 纳米带	水热法	$199.2 mAh \cdot g^{-1}/0.05 A \cdot g^{-1}$	1.3—3.5	$158.7 mAh \cdot g^{-1}/0.1 A \cdot g^{-1}/700$ 次	[42]
C-VOCQD交织纳米线	水热法和热处理	$328 mAh \cdot g^{-1}/0.3 C$	1.5~3.5	$188 mAh \cdot g^{-1}/10 C/100$ 次	[43]



### 3 总结与展望

钠离子电池由于其高能量、低成本及钠资源丰富等优势,引起了广泛的重视与研究。电极材料的研究与探索是新兴钠离子电池发展的重要因素。钒氧化物具有开放结构和多种氧化态,在钠离子电池中表现出良好的电化学性能,如较高的工作电压、理论比容量和能量密度,有潜在的发展前景。典型的钒氧化物(如 $V_2O_5$ 和 $VO_2(B)$ )材料是由 $[VO_6]$ 八面体层以共边或共角的形式连接,不同的连接方式导致材料具有不同的组成和结构,进而直接影响它们的电化学性能。此外,这些钒氧化物作为钠离子电池电极材料存在钠离子扩散系数低、电导率低等问题,导致其达不到理想比容量,倍率性能和循环稳定性不佳。研究发现,纳米结构能够有效增加电极与电解液接触面积、缩短离子扩散距离、缓解应力所带来的结构破坏,有效地改善电池的循环和倍率性能。但是,纳米结构材料通常具有低振实密度,这将导致单位体积的活性物质下降,从而降低体积容量和能量密度。其次,与导电材料(如导电碳、碳量子点和石墨烯等)复合可以明显提高材料的电子传导性,避免颗粒的二次生长和自团聚带来的结构坍塌现象,能够显著提升材料的循环稳定性。此外,借助层间元素掺杂(如金属离子、水分子或功能性有机分子等)调控材料的层间间距、稳定晶体结构,也能极大改善钒氧化物电极的电化学性质。但单一的改性手段很难彻底解决钒氧化物的缺陷,今后应注重多种改性方法的协同作用。

总的来说,钒氧化物作为钠离子电池电极材料表现出优异的储钠性能。但就目前发展形式来看,钒氧化物作为钠离子电池电极材料的商业化应用在短期内还无法实现,它们仍然面临着一些严峻的挑战。

(1)与商用锂离子电池相比,对于构建高性能全电池也至关重要的电解液开发不足,钒氧化物电极材料通常在较高电压窗口下使用(相对于常规电解液的电位)。为了获得高比容量和能量密度,电解液应具有良好的化学稳定性和宽的电压窗口,保证在工作电压范围内,电解液既不会自分解,也不会与钒氧化物发生副反应。

(2)硬碳负极常用于钠离子电池,但由于其有限的钠储存能力,导致钠离子全电池在能量密度和功率密度方面不如锂离子电池,可以探索用于钠离子电池的高性能负极材料,如金属钠或金属钠合金(Sn,Sb)。

(3)钒氧化物的钠离子储存机理目前尚不明晰,为了更深入地剖析其内部储钠机理,需要对其进行更广泛、更细致的探索,如非原位/原位表征技术、非

原位/原位测试技术等。

(4)制备工艺的复杂性也是阻碍钒氧化物电极材料实际应用的一个关键点,致其成本相对较高,需开发出简单、绿色、低成本、可大规模生产的合成方法。

### 参考文献:

- [1] 张平,康利斌,王明菊,等. 钠离子电池储能技术及经济性分析[J]. 储能科学与技术,2022,11(6):1892-1901.
- [2] MOHAN I, RAJ A, SHUBHAM K, et al. Potential of potassium and sodium-ion batteries as the future of energy storage: Recent progress in anodic materials[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 55: 105625.
- [3] 党荣彬,陆雅翔,容晓晖,等. 钠离子电池关键材料研究及工程化探索进展[J]. 科学通报,2022,67(30):3546-3564.
- [4] CHEN T, OUYANG B, FAN X, et al. Oxide cathodes for sodium-ion batteries: Designs, challenges, and perspectives[J]. Carbon Energy, 2022, 4(2): 170-199.
- [5] 孟丹. 碳达峰背景下能源的低碳转型发展[J]. 能源与节能, 2021(12): 22-25.
- [6] 潘慧霖,胡勇胜,李泓,等. 室温钠离子储能电池电极材料结构研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(8): 1269-1279.
- [7] 郑钧昊,吴源基,殷咏诗,等. 高性能氮掺杂中空碳纳米管的制备及其在钠离子负极中的应用[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(5): 804-811.
- [8] HIRSH H S, LI Y, TAN D H S, et al. Sodium-ion batteries paving the way for grid energy storage [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(32): 2001274.
- [9] PERVEEN T, SIDDIQ M, SHAHZAD N, et al. Prospects in anode materials for sodium ion batteries—A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 119: 109549.
- [10] 王学文,张伟,陈通. 一维磷酸锑纳米纤维的制备及其电化学性能研究[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(4): 393-398.
- [11] 容晓晖,陆雅翔,戚兴国,等. 钠离子电池:从基础研究到工程化探索[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 515-522.
- [12] 曹余良. 钠离子电池机遇与挑战[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(3): 757-761.
- [13] GUPTA P, PUSHPAKANTH S, HAIDER M A, et al. Understanding the design of cathode materials for Na-ion batteries[J]. ACS Omega, 2022, 7(7): 5605-5614.
- [14] LI N, WANG S, ZHAO E, et al. Tailoring interphase structure to enable high-rate, durable sodium-ion battery cathode [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 68: 564-571.
- [15] RAMESH A, TRIPATHI A, BALAYA P. A mini review on cathode materials for sodium-ion batteries [J]. International Journal of Applied Ceramic

- Technology, 2022, 19(2):913-923.
- [16] 宋刘斌,王怡萱,匡尹杰,等. 钠离子电池中关键材料及技术的发展与前景[J]. 化工学报, 2022, 73(11): 4814-4825.
- [17] CHENG Y, XIA Y, CHEN Y, et al. Vanadium-based nanowires for sodium-ion batteries [J]. Nanotechnology, 2019, 30(19):192001.
- [18] SUN Y, GUO S, ZHOU H. Adverse effects of interlayer-gliding in layered transition-metal oxides on electrochemical sodium-ion storage [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(3):825-840.
- [19] JIN T, LI H, ZHU K, et al. Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(8):2342-2377.
- [20] XIE B, SUN B, GAO T, et al. Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 460:214478.
- [21] CAO X, LIU J, ZHU L, et al. Polymer electrode materials for high-performance lithium/sodium-ion batteries: A review [J]. Energy Technology, 2019, 7(7):1800759.
- [22] LI Y, JI J, YAO J, et al. Sodium ion storage performance and mechanism in orthorhombic  $V_2O_5$  single-crystalline nanowires [J]. Science China-Materials, 2021, 64(3):557-570.
- [23] ZHANG S, TAN H, RUI X, et al. Vanadium-based materials: Next generation electrodes powering the battery revolution? [J]. Accounts of Chemical Research, 2020, 53(8):1660-1671.
- [24] HU X, ZHAO Z, WANG L, et al.  $VO_2(A)$ /graphene nanostructure: Stand up to Na ion intercalation/deintercalation for enhanced electrochemical performance as a Na-ion battery cathode [J]. Electrochimica Acta, 2019, 293:97-104.
- [25] WANG Q, XU J, ZHANG W, et al. Research progress on vanadium-based cathode materials for sodium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(19):8815-8838.
- [26] ZHANG X, SUN X, LI X, et al. Recent progress in rate and cycling performance modifications of vanadium oxides cathode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 59:343-363.
- [27] 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.
- [28] XU X, XIONG F, MENG J, et al. Vanadium-based nanomaterials: A promising family for emerging metal-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(10):1904398.
- [29] TAN H, RUI X, SUN W, et al. Vanadium-based nanostructure materials for secondary lithium battery applications[J]. Nanoscale, 2015, 7(35):14595-14607.
- [30] WEI Q, LIU J, FENG W, et al. Hydrated vanadium pentoxide with superior sodium storage capacity [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(15):8070-8075.
- [31] ALI G, LEE J, OH S H, et al. Investigation of the Na intercalation mechanism into nanosized  $V_2O_5/C$  composite cathode material for Na-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(9):6032-6039.
- [32] WANG W, JIANG B, HU L, et al. Single crystalline  $VO_2$  nanosheets: A cathode material for sodium-ion batteries with high rate cycling performance[J]. Journal of Power Sources, 2014, 250:181-187.
- [33] ZHANG K, GAO G, SUN W, et al. Large interlayer spacing vanadium oxide nanotubes as cathodes for high performance sodium ion batteries [J]. RSC Advances, 2018, 8(39):22053-22061.
- [34] WANG L, SHEN G, ZHAO Y, et al. Enhancing lithium/sodium-ion storage behaviors in a  $V_2O_5$  nanosheet by freeze-drying [J]. Cryst Eng Comm, 2022, 24(31):5605-5613.
- [35] RUI X, TANG Y, MALYI O, 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.
- [36] FANG Y, YU X Y, LOU X W. Nanostructured electrode materials for advanced sodium-ion batteries [J]. Matter, 2019, 1(1):90-114.
- [37] ZHAO L, WEI Q, HUANG Y, et al. Pseudocapacitive graphene-wrapped porous  $VO_2$  microspheres for ultrastable and ultrahigh-rate sodium-ion storage [J]. Chemelectrochem, 2019, 6(5):1400-1406.
- [38] LIU Z, SUN H, QIN L, et al. Interlayer doping in layered vanadium oxides for low-cost energy storage: Sodium-ion batteries and aqueous zinc-ion batteries[J]. Chem Nano Mat, 2020, 6(11):1553-1566.
- [39] ZHU K, ZHANG C, GUO S, et al. Sponge-like cathode material self-assembled from two-dimensional  $V_2O_5$  nanosheets for sodium-ion batteries [J]. Chem Electro Chem, 2015, 2(11):1660-1664.
- [40] 侯冬曼,周凯,周伟家. 一种导电基底生长纳米层状金属化合物电极材料及其制备与应用:CN107146711A [P]. 2017-09-08.
- [41] WANG H, LI W, FEI H, et al. Facile hydrothermal growth of  $VO_2$  nanowire, nanorod and nanosheet arrays as binder free cathode materials for sodium batteries [J]. RSC Advances, 2016, 6(17):14314-14320.
- [42] WEI T, LI Q, YANG G, et al. Towards highly stable Li/Na-ion batteries based on vertically aligned  $VO_2$  nanobelt arrays[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 827:154276.

- [43] BALOGUN M S, LUO Y, LYU F, et al. Carbon Quantum dot surface-engineered  $\text{VO}_2$  interwoven nanowires: A flexible cathode material for lithium and sodium ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(15):9733-9744.
- [44] ZHAO Z, LI D, WANG C, et al. Hierarchical  $\text{V}_2\text{O}_5$  microspheres: A pseudocapacitive cathode material for enhanced sodium ion storage [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 895:162617.
- [45] SU H, CHANG K, MA Y, et al. Hierarchical flower-like structures composed of cross-shaped vanadium dioxide nanobelts as superior performance anode for lithium and sodium ions batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480:882-887.
- [46] WANG L, WANG Y, ZHAO Y. Freeze-drying method to synthesize  $\text{V}_2\text{O}_5$ /graphene composites toward enhanced sodium ion storage [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(18):23279-23283.
- [47] MAHADI N B, PARK J S, PARK J H, et al. Vanadium dioxide—Reduced graphene oxide composite as cathode materials for rechargeable Li and Na batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 326:522-532.
- [48] NAN F, KANG Z, WANG J, et al. Carbon quantum dots coated  $\text{BiVO}_4$  inverse opals for enhanced photoelectrochemical hydrogen generation [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(15):153901.
- [49] XIE S, SU H, WEI W, et al. Remarkable photoelectrochemical performance of carbon dots sensitized  $\text{TiO}_2$  under visible light irradiation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(39):16365-16368.
- [50] NETHRAVATHI C, VISWANATH B, MICHAEL J, et al. Hydrothermal synthesis of a monoclinic  $\text{VO}_2$  nanotube-graphene hybrid for use as cathode material in lithium ion batteries [J]. *Carbon*, 2012, 50(13):4839-4846.
- [51] LI Y, CHEN M, LIU B, et al. Heteroatom doping: An effective way to boost sodium ion storage [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(27):2000927.
- [52] YAO X, ZHAO Y, CASTRO F A, et al. Rational design of preintercalated electrodes for rechargeable batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(3):771-778.
- [53] BADDOUR-HADJEAN R, HUYNH L T N, BATYRBEKULY D, et al. Bilayered potassium vanadate  $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$  as superior cathode material for Na-ion batteries [J]. *Chem Sus Chem*, 2019, 12(23):5192-5198.
- [54] WEI Q, LIU J, FENG W, et al. Hydrated vanadium pentoxide with superior sodium storage capacity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15):8070-8075.
- [55] LIU C, YAO J, ZOU Z, et al. Boosting the cycling stability of hydrated vanadium pentoxide by  $\text{Y}^{3+}$  pillaring for sodium-ion batteries [J]. *Materials Today Energy*, 2019, 11:218-227.

## Research Progress in Vanadium Oxide Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries

LIU Congcong<sup>1</sup>, XU Shitan<sup>1</sup>, XIA Xianming<sup>1</sup>, ZHANG Xianghua<sup>2\*</sup>, RUI Xianhong<sup>1\*</sup>

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006; 2. School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252000)

**Abstract:** Sodium-ion batteries, emerging as a potential substitute for lithium-ion batteries, have garnered significant attention in the realm of energy storage owing to their abundant sodium resources and cost-effectiveness. The research and development of electrode materials are extremely important for achieving efficient, safe, and commercialized sodium-ion batteries. Vanadium oxides, characterized by substantial theoretical capacities and elevated operational voltages, stand out as strong candidates for the next-generation electrode materials in sodium-ion batteries. However, their electrochemical performance often deteriorates due to their inherent drawbacks such as inadequate electrical conductivity and considerable volume fluctuations during the  $\text{Na}^+$  insertion/extraction processes. This paper focuses on two prominent vanadium oxides,  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{VO}_2$ , and comprehensively elucidates their crystal structures and sodium storage mechanisms. Notably, recent advances in improving the electrochemical performance of vanadium oxide electrodes through strategies like nanostructure design, incorporation with conductive carbon materials, and interlayer doping are systematically summarized. Finally, a forward-looking perspective is presented on the potential trajectory of vanadium oxide as a pivotal player in future electrode material development.

**Keywords:** vanadium oxide; sodium-ion batteries; electrode materials; energy storage

(学术编辑: 孙文)