

# 蒲公英状VO<sub>2</sub>纳米材料用于水系锌离子电池正极的性能研究

宫蕊, 李璐\*

哈尔滨师范大学, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2021年11月22日; 录用日期: 2021年12月20日; 发布日期: 2021年12月29日

## 摘要

水系锌离子电池由于其安全性高、成本低, 是一种极具应用潜力的储能系统, 但容量不佳以及正极循环稳定性差阻碍其进一步发展。本文应用水热法合成了一种由纳米线构成的蒲公英状的VO<sub>2</sub>正极材料, 该独特的形貌不仅改善了VO<sub>2</sub>纳米线的自堆积问题, 而且赋予VO<sub>2</sub>正极丰富的活性位点和优异的结构稳定性, 显示出极好的储锌性能。电流密度为0.1 A·g<sup>-1</sup>时, 其容量为307 mAh·g<sup>-1</sup>; 电流密度为0.5 A·g<sup>-1</sup>时, 其容量为261 mAh·g<sup>-1</sup>, 循环200次后容量保持率在64.6%, 且在5 A·g<sup>-1</sup>的高电流密度下循环2300次依然保持优异的稳定性。这项作为水系锌离子电池先进正极材料的设计及合成提供了新思路。

## 关键词

水系锌离子电池, 二氧化钒, 蒲公英状, 储锌性能

## Investigated the Performance of Dandelion-Like VO<sub>2</sub> Nanomaterials as Cathode for Aqueous Zinc Ion Batteries

Rui Gong, Lu Li\*

Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Nov. 22<sup>nd</sup>, 2021; accepted: Dec. 20<sup>th</sup>, 2021; published: Dec. 29<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Aqueous zinc ion battery is an energy storage system with great application potential because of its high safety and low cost, but its further development is hindered by low capacity and poor cycle

\*通讯作者。

stability of cathode materials. In this paper, dandelion-like VO<sub>2</sub> composed of nanowires was synthesized with hydrothermal method. This unique morphology not only improves the self-stacking problem of VO<sub>2</sub> nanowires, but also endows VO<sub>2</sub> cathode with abundant active sites and excellent structural stability. Thus, it exhibits excellent zinc ions storage performance of 307 mAh·g<sup>-1</sup> at 0.1 A·g<sup>-1</sup>, 261.5 mAh·g<sup>-1</sup> at 0.5 A·g<sup>-1</sup>, and the capacity retention rate is 64% after 200 cycles. It keeps capable cycling stability even after 2300 cycles. This work provides a new idea for the design and synthesis of advanced cathode materials for aqueous zinc ion battery.

## Keywords

Aqueous Zinc Ion Battery, VO<sub>2</sub>, Dandelion-Like, Zinc Ions Storage Performance

Copyright © 2021 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

近年来, 由电池安全问题引发的事故层出不穷, 造成的后果触目惊心。安全问题已成为储能应用发展中面临的首要问题。锂离子电池无疑是当前市场上最成熟的储能技术。然而, 有限的锂资源和可燃有机电解液的安全问题限制了锂离子电池的进一步发展[1]。于是, 开发高安全性的新型储能体系已迫在眉睫。水系可充电金属(如 Mg、Zn、Ca、Al 等)离子电池被认为是能够替代传统有机电解液体系电池的理想选择。它从根本上解决了易燃有机电解质的安全问题, 降低了制造成本, 且水系电解质的离子导电率比有机电解质高 2 个数量级, 在实现大规模储能上显现出巨大的潜力[2]。其中, 水系锌离子电池凭借金属锌负极理论容量高(5855 mAh·cm<sup>-3</sup>)、低电极电位(-0.762 V)、丰度高、价格低等独特优势, 迅速成为该领域的研究热点。

正极材料是决定水系锌离子电池性能的关键因素之一。近年来, 锰基材料[3]、钒基材料[4]、普鲁士蓝类似物(PBAs) [5]等正极材料被广泛报道。钒氧化物电极材料因其晶体结构多样(B相、D相、M相等)和价态丰富(+2 到+5), 具有较大的层间距有利于锌离子的可逆脱嵌[6], 而受到研究人员的青睐。钒氧化物(VO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等)通常提供理想容量(>300 mAh·g<sup>-1</sup>) [7]。其中, B相 VO<sub>2</sub>结构中的 V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>型四面体的双层共享转角, 形成具有一维隧道的剪切结构, 有利于锌离子的嵌入和脱出[8]。一般情况, VO<sub>2</sub>(B)材料的合成易形成一维形貌, 如纳米线、纳米纤维等。然而, 一维结构的 VO<sub>2</sub>(B)纳米线或纳米纤维往往存在团聚和堆叠问题, 严重影响电池的循环稳定性[9]。本文采用一步水热法合成了一种由纳米线构成的蒲公英状的 VO<sub>2</sub> 正极材料, 该独特的形貌不仅改善了 VO<sub>2</sub> 纳米线的自堆积问题, 而且赋予 VO<sub>2</sub> 正极丰富的活性位点和优异的结构稳定性, 显示出极好的储锌性能。电流密度为 0.1 A·g<sup>-1</sup> 时, 其容量为 307 mAh·g<sup>-1</sup>, 并且在 5 A·g<sup>-1</sup> 的高电流密度下循环 2300 次依然保持优异的稳定性的。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂

五氧化二钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、二水合草酸(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)、十二烷基硫酸钠(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na)、三氟甲烷磺酸锌(Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)均为分析纯, 购自于伊诺凯科技有限公司。

### 2.2. 蒲公英状 VO<sub>2</sub> 正极材料的制备

五氧化二钒(0.364 g)、二水合草酸(0.605 g)、十二烷基硫酸钠(0.49 g)加入到 40 mL 去离子水中, 恒温 40℃

搅拌 24 小时, 形成均匀的浅蓝色溶液。将溶液转移到 50 mL 衬有聚四氟乙烯的高压釜中, 在 180°C 的水热条件下反应 24 h。将制备的沉淀物分别用去离子水和乙醇在 8000 rpm 下离心 5 min, 在 60°C 下干燥 24 h。

### 2.3. 样品结构和电化学性质表征

样品形貌通过扫描电镜(FE-SEM, SU70, Hitachi, 日本)及透射电镜(TEM, FEI, Tecnai TF20)来表征。样品物相分析采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max2600, Rigaku, 日本)进行分析。样品结构通过 Raman 光谱(Horiba, HR-800)进行表征。

使用 LANCT 蓄电池测试系统完成样品的充放电性能测试。使用标准三电极结构的电化学工作站(VMP3, 法国)完成样品的循环伏安及电化学阻抗测试。将 VO<sub>2</sub>、乙炔黑和 PVDF 粘结剂(溶剂为 NMP, 浓度 5%wt)按照 7:2:1 的质量比混成匀浆, 然后均匀涂抹在碳布上, 置于真空干燥箱内, 真空状态下 60°C 恒温干燥 12 h, 自然冷却后将碳布裁制成直径 13 mm 的圆片状电极, 质量负载在 1 mg·cm<sup>-2</sup>。选用 3 M Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水系电解液, 直径 19 mm 的玻璃纤维隔膜(Whatman, Grade GF/A), 直径 15 mm 的锌片, 组装成纽扣电池(CR2016)。在 0.2~1.3 V 电势窗口下, 记录不同扫速下的循环伏安曲线和不同电流密度下的恒电流充放电曲线。阻抗(EIS)谱测试频率范围为 10 mHz~100 kHz。

## 3. 结果与讨论

图 1(a)、图 1(b)为合成的 VO<sub>2</sub> 样品的 SEM 图。从图 1(a)中可以观察到 VO<sub>2</sub> 的形貌是由纳米线组成的蒲公英状的微球形貌, 微球大小均匀, 都在 5 μm 左右。放大图片图 1(b)显示, VO<sub>2</sub> 纳米线呈中心向外辐射, 相互交错产生大量缝隙, 有效抑制了 VO<sub>2</sub> 纳米线的团聚和堆叠, 并暴露出更多的活性位点。此外, 大量的缝隙有助于电解液的存储和释放应力, 有利于缩短离子扩散距离和缓解材料的体积膨胀, 预示其可能会具有优异的电化学性能。VO<sub>2</sub> 样品的 TEM 图像如图 1(c)、图 1(d)所示。从图 1(c)中可以观察到纳米线组成蒲公英状微球的形貌。VO<sub>2</sub> 的晶格条纹和选区电子衍射如图 1(d)所示, 清晰的晶格条纹表明材料具有非常好的结晶性。其中, 晶面间距为 5.836 Å, 对应 VO<sub>2</sub> (200)晶面。

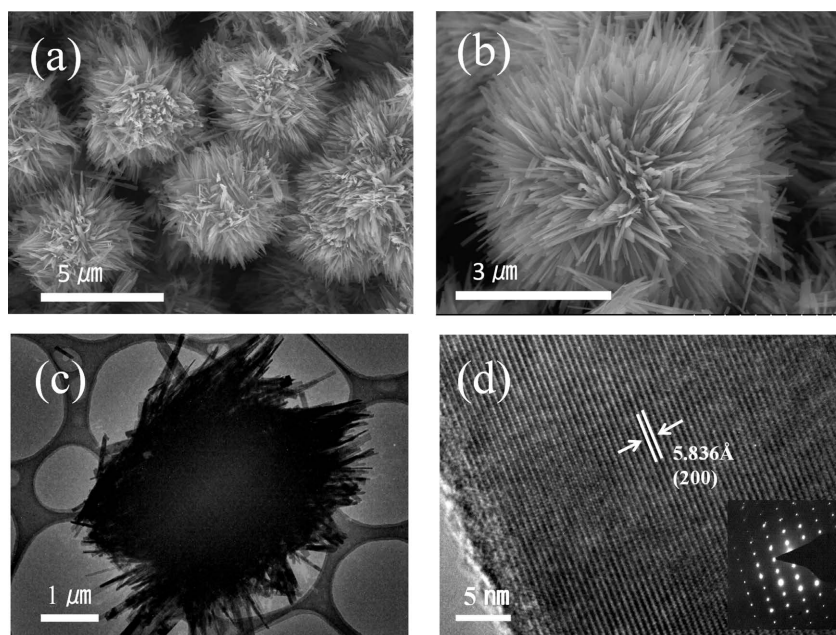


Figure 1. (a), (b) SEM image and (c), (d) TEM image of VO<sub>2</sub> sample  
图 1. VO<sub>2</sub> 样品的(a), (b)SEM 图像和(c), (d)TEM 图像

图 2(a)为所得样品的 XRD 衍射峰。从图中可以看出, 制备的 VO<sub>2</sub> 位于 14.4°、15.3°、25.2°、29°、30°、33.5°、44.2°、44.9°、49.1°、58.7° 的特征峰, 分别对应于 VO<sub>2</sub> 标准谱的(001)、(200)、(110)、(002)、(-401)、(310)、(003)、(-601)、(020)、(-421)晶面, 且没有其他杂峰, 说明成功制备了纯相的 VO<sub>2</sub> 样品。蒲公英状 VO<sub>2</sub> 正极材料的拉曼图谱如图 2(b)所示, 在 0~1100 cm<sup>-1</sup> 范围内的一系列特征峰源于不同 V-O 键的振动。112 cm<sup>-1</sup> 和 184 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰源于(V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 键的拉伸振动模式, 对应于链平移。在 280 cm<sup>-1</sup> 和 400 cm<sup>-1</sup> 处观察到的两个特征峰分别与 O<sub>3</sub>-V=O 的弯曲振动和 V-O<sub>3</sub>-V 的弯曲振动有关。而 476 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰源于涉及双配位氧的 V-O<sub>2</sub>-V 弯曲振动。674 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰与双配位氧 V<sub>2</sub>-O 拉伸模式有关。在 839 cm<sup>-1</sup> 处观察到的特征峰与双配位氧 V-O-V 弯曲振动模式有关[10]。以上结果表明成功制备了纯相的 VO<sub>2</sub> 样品。

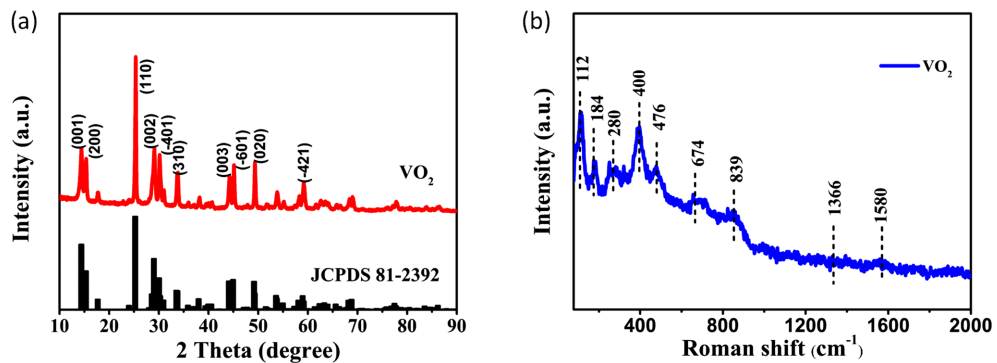
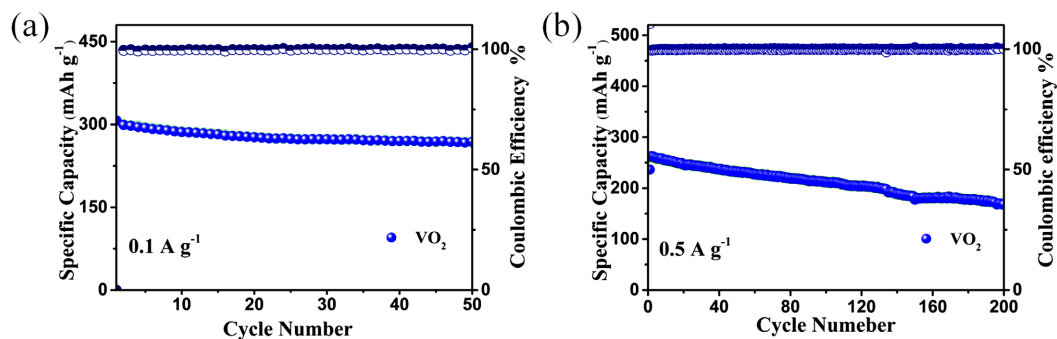
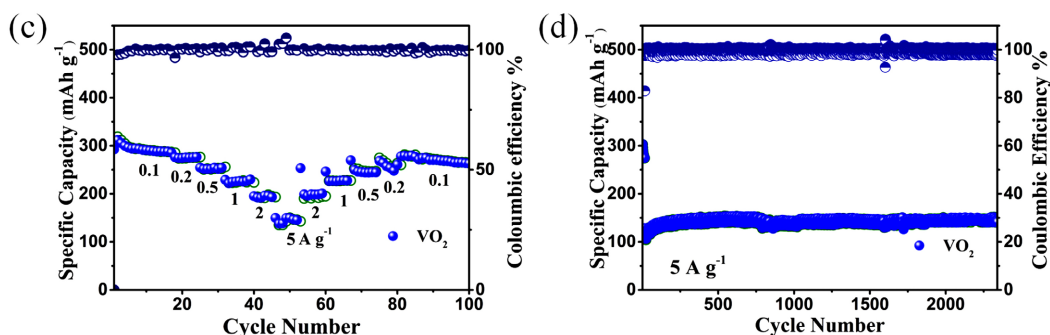


Figure 2. (a) XRD spectra and (b) Raman spectra of VO<sub>2</sub> sample  
图 2. VO<sub>2</sub> 样品的(a)XRD 图谱和(b)拉曼谱

以 VO<sub>2</sub> 电极为电池的正极, 锌片为负极, 玻璃纤维隔膜为隔膜, 3M Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液为电解液, 组装成 CR2016 电池, 进行电化学性能测试。图 3 为 Zn/VO<sub>2</sub> 电池在 0.2~1.3 V 电压范围内的电池性能测试结果。图 3(a)为 Zn/VO<sub>2</sub> 电池在 0.1 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下的 50 次充放电的循环曲线, 由图可知, Zn/VO<sub>2</sub> 电池初始放电容量为 307 mAh·g<sup>-1</sup>, 50 圈循环后放电容量在 267.3 mAh·g<sup>-1</sup>, 容量保持率为 87.1%。在图 3(b)中观察到 Zn/VO<sub>2</sub> 电池在 0.5 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下的初始放电容量为 261.5 mAh·g<sup>-1</sup>, 200 圈循环后放电容量在 168.8 mAh·g<sup>-1</sup>, 容量保持率为 64.5%。图 3(c)显示 Zn/VO<sub>2</sub> 电池在不同电流密度下的倍率性能。当电流密度由 0.1 A·g<sup>-1</sup>、0.2 A·g<sup>-1</sup>、0.5 A·g<sup>-1</sup>、1 A·g<sup>-1</sup>、2 A·g<sup>-1</sup>、5 A·g<sup>-1</sup> 增大时, 对应放电容量为 307 mAh·g<sup>-1</sup>、274 mAh·g<sup>-1</sup>、251 mAh·g<sup>-1</sup>、223 mAh·g<sup>-1</sup>、192 mAh·g<sup>-1</sup>、150 mAh·g<sup>-1</sup>, 且电流密度恢复到 0.1 A·g<sup>-1</sup>, 放电容量几乎无变化。图 3(d)显示 Zn/VO<sub>2</sub> 电池在 5 A·g<sup>-1</sup> 高电流密度下的循环稳定性。在 5 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下的初始放电容量为 128.5 mAh·g<sup>-1</sup>, 在 700 圈循环放电容量达到最大在 153 mAh·g<sup>-1</sup>, 在 2300 圈放电比容量在 144 mAh·g<sup>-1</sup>, 容量保持率为 112%。可能是存在活化过程导致容量升高。如表 1 所示, 对比了本文的 Zn/VO<sub>2</sub> 电池的储锌性能与发表的文献中水系锌离子电池的储锌性能。本文的 Zn/VO<sub>2</sub> 电池的具有更高的比容量和循环稳定性。







**Figure 3.** (a) Cycle performance at  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  current density; (b) Cycle performance at  $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  current density; (c) Magnification performance; (d) Cycle stability at  $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  current density

**图 3.** (a)  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的循环性能; (b)  $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的循环性能; (c) 倍率性能; (d)  $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的循环稳定性能

**Table 1.** Table of performance comparison with literature

**表 1.** 与文献中性能对比的表格

Cathode	Electrolyte	Voltage window	Specific capacity/Rate performance	Cycle performance	Loading mass	Ref
This work	3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	0.2~1.3 V	307 mAh/g at 0.1 A/g 261.5 mAh/g at 5 A/g	112%容量保持率在 5 A/g 电流密度 2300 循环后	$1 \text{ mg}/\text{cm}^2$	
RGO/ $\text{VO}_2$	3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	0.3~1.3 V	276 mAh/g at 0.1 A/g 120 mAh/g at 35 A/g	99%容量保持率在 4A/g 电流密度 1000 循环后	$1.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$	[11]
$\text{VO}_2$	1 M $\text{ZnSO}_4$	0.2~1.2 V	283 mAh/g at 0.1 A/g 310 mAh/g at 0.05 A/g	86%容量保持率在 3 A/g 电流密度 5000 循环后		[12]
(Ni) $\text{VO}_2$	3 M $\text{Zn}(\text{OTf})_2$	0.3~1.3 V	295.9 mAh/g at 0.1 A/g 182 mAh/g at 5 A/g	68%容量保持率在 10 A/g 电流密度 2000 循环后		[13]

如图 4(a)为  $\text{Zn}/\text{VO}_2$  电池在  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫速下前三圈的循环伏安曲线, 从图中看到分别在  $0.42 \text{ V}$ 、 $0.52 \text{ V}$  和  $0.57 \text{ V}$ 、 $0.67 \text{ V}$  位置出现氧化还原峰。前三圈的循环伏安曲线基本吻合, 证明材料具有好的循环稳定性。图 4(b)为  $\text{Zn}/\text{VO}_2$  电池的 Nyquist 阻抗谱, 由高频部分的半圆和低频部分的倾斜直线组成。半圆的半径为电荷转移电阻, 大小为  $60 \Omega$ 。电池存储过程分为赝电容过程和扩散过程。电容存储过程具有充电速度更快、功率密度更高的优势。为了评估  $\text{VO}_2$  电极的电容和扩散贡献对  $0.1\sim 0.6 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫速下的 CV 进行测试(如图 4(c))。基于这些数据, 根据以下公式

$$i = av^b \tag{1}$$

也可写作公式(2)

$$\log(i) = b \log(v) + \log(a) \tag{2}$$

其中  $i$  是电流,  $v$  是扫速,  $a$  和  $b$  是可调参数。当  $b$  值为 0.5 时, 它表明该过程是一个扩散控制的过程。当  $b$  值是 1 时, 它表明该过程是一个赝电容控制过程。如图 4(d)所示样品的四个氧化还原峰拟合的  $b$  值分别为 0.773、0.788、0.713、0.812, 这表明该储能过程是扩散过程和赝电容过程共同控制的过程。赝电

容存储过程具有充电速度快、功率密度更高的优势。

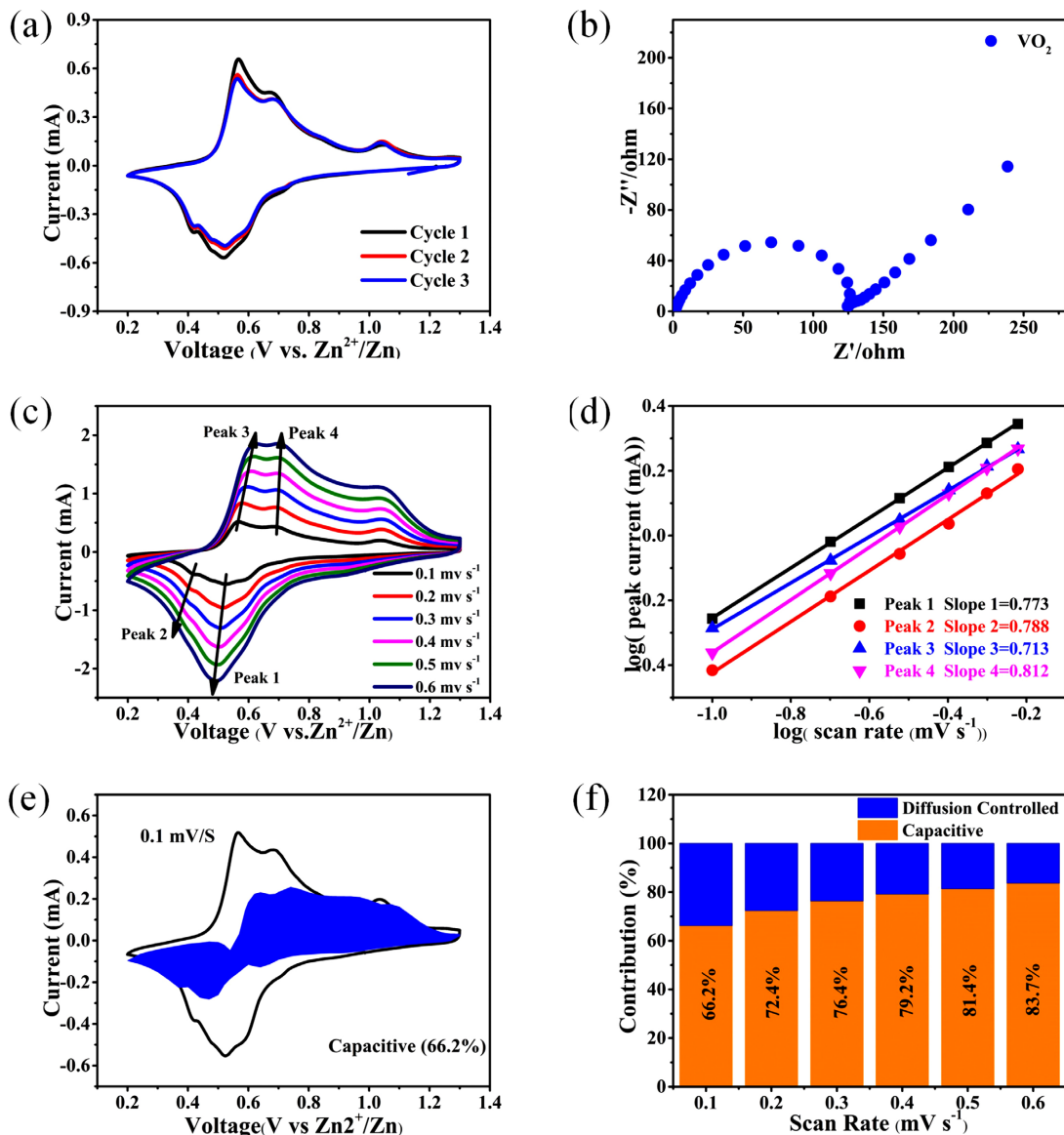
此外, 可通过以下公式进一步计算赝电容贡献所占的比例。

$$i = k_1v + k_2v^{1/2} \tag{3}$$

也可写作公式(4)

$$i/v^{1/2} = k_1v^{1/2} + k_2 \tag{4}$$

其中  $i$  是电流,  $k_1v$  表示赝电容控制过程,  $k_2v^{1/2}$  表示扩散控制过程。如图 4(e) 表示在  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫速下的赝电容贡献占 66.2%。如图 4(f) 不同扫速下赝电容贡献所占的比例, 随着扫速增大赝电容贡献随之增大。



**Figure 4.** (a) CV diagram of VO<sub>2</sub> at 0.1 mV·s<sup>-1</sup> scanning speed; (b) Impedance diagram; (c) CV diagram under different scanning speeds; (d) b value fitting of redox peak; (e) Pseudo-capacitance contribution at 0.1 mV·s<sup>-1</sup> sweep speed; (f) Pseudo-capacitance contribution and diffusion contribution at different scanning speeds

**图 4.** (a) VO<sub>2</sub> 在 0.1 mV·s<sup>-1</sup> 扫速下的 CV 图; (b) 阻抗图; (c) 不同扫速下的 CV 图; (d) 氧化还原峰的 b 值拟合; (e) 0.1 mV·s<sup>-1</sup> 扫速下的赝电容贡献; (f) 不同扫速下的赝电容贡献和扩散贡献

为进一步探究 Zn/VO<sub>2</sub> 电池的储能机理, 进行了不同充放电状态下的非原位 XRD 测试。如图 5(a)观察到, 初始放电过程中, XRD 图谱略有变化。在放电到 0.4 V 电压下, 在 12.3°、21.0° 度出现新的衍射峰, 这与 Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(JCPDS NO.50-570)的衍射峰很好地对应。Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的出现可能是由于在电池放电过程中锌离子的嵌入(Zn<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>)和水分子之间的表面氧化反应所致。在初始放电过程中, VO<sub>2</sub> 的(110)晶面的峰值位置移动到一个小角度如图 5(b)所示, 这证明 VO<sub>2</sub> 的(110)晶面的间距随着 Zn<sup>2+</sup> 的嵌入而增加。然后电池充电至 1.3 V 电压过程中, VO<sub>2</sub> 的(110)晶面的峰值位置回到初始位置, 新的峰值逐渐消失。第二次完全充电和放电状态与第一次循环的结论一致。Zn/VO<sub>2</sub> 电池在放电过程中锌离子嵌入以及 Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 转化, 在充电过程锌离子脱出并且新转化的 Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 消失。Zn/VO<sub>2</sub> 电池是通过锌离子嵌入和 Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 转化协同作用的储能机理。

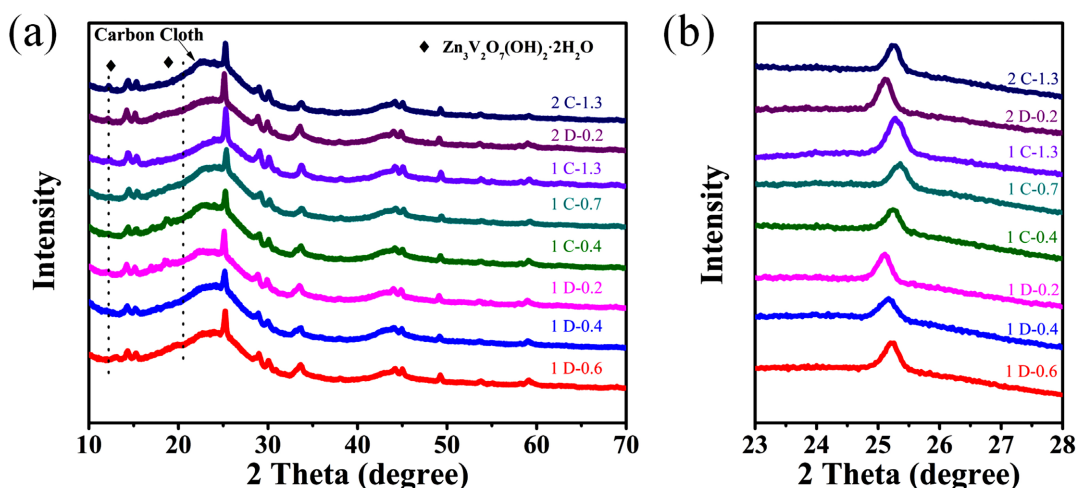


Figure 5. (a), (b) ex-situ XRD spectra of VO<sub>2</sub> electrode under different charge and discharge states

图 5. (a), (b) VO<sub>2</sub> 电极在不同充放电状态下的非原位 XRD 谱图

#### 4. 结论

本文应用水热法合成了一种由纳米线构成的蒲公英状的 VO<sub>2</sub> 正极材料, 该独特的形貌不仅改善了 VO<sub>2</sub> 纳米线的自堆积问题, 而且赋予 VO<sub>2</sub> 正极丰富的活性位点和优异的结构稳定性, 显示出极好的储锌性能。在 0.1 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下提供 307 mAh·g<sup>-1</sup> 的高容量。在 0.5 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下提供 261.5 mAh·g<sup>-1</sup> 的高容量, 在 200 圈后容量保持率在 64.5%。在 5 A·g<sup>-1</sup> 的高电流密度下, 在 2300 圈循环后容量保持率在 112%。插层和转化的协同反应机制在非原位 XRD 测试得到了证实。这项工作为水系锌离子电池先进正极材料的设计及合成提供了新思路。

#### 致谢

本文作者感谢国家自然科学基金青年项目(52102228)基金对本论文的资助。

#### 参考文献

- [1] Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T. and Yushin, G. (2015) Li-ion Battery Materials: Present and Future. *Materials Today*, **18**, 252-264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- [2] Kim, H., Hong, J., Park, K.Y., Kim, H., Kim, S.W. and Kang, K. (2014) Aqueous Rechargeable Li and Na Ion Batteries. *Chemical Reviews*, **114**, 11788-11827. <https://doi.org/10.1021/cr500232y>
- [3] Fang, G.Z., Zhu, C.Y., Chen, M.H., Zhou, J., Tang, B.Y., Cao, X.X., Zheng, X.S., Pan, A.Q. and Liang, S.Q. (2019)

- Suppressing Manganese Dissolution in Potassium Manganate with Rich Oxygen Defects Engaged High-Energy-Density and Durable Aqueous Zinc-Ion Battery. *Advanced Functional Materials*, **29**, 1808375. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808375>
- [4] Kundu, D., Adams, B.D., Duffort, V., Vajargah, S.H. and Nazar, L.F. (2016) A High-Capacity and Long-Life Aqueous Rechargeable Zinc Battery Using A Metal Oxide Intercalation Cathode. *Nature Energy*, **1**, 16119. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.119>
- [5] Trócoli, R. and La Mantia, F. (2015) An Aqueous Zinc-Ion Battery Based on Copper Hexacyanoferrate. *ChemSusChem*, **8**, 481-485. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403143>
- [6] Liu, Y. and Wu, X. (2021) Review of Vanadium-Based Electrode Materials for Rechargeable Aqueous Zinc Ion Batteries. *Journal of Energy Chemistry*, **56**, 223-237. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.016>
- [7] Zhang, Y., Deng, S.J., Luo, M., Pan, G.X., Zeng, Y.X., Lu, X.H., Ai, C.Z., Liu, Q., Xiong, Q.Q., Wang, X.H., Xia, X.H. and Tu, J.P. (2019) Defect Promoted Capacity and Durability of N-MnO<sub>2-x</sub> Branch Arrays via Low-Temperature NH<sub>3</sub> Treatment for Advanced Aqueous Zinc Ion Batteries. *Small*, **15**, 1905452. <https://doi.org/10.1002/sml.201905452>
- [8] Liu, Q., Tan, G.Q., Wang, P., Abeyweera, S.C., Zhang, D.T., Rong, Y.C., Wu, Y.A., Liu, J., Sun, C.J., Ren, Y., Liu, Y.Z., Muehleisen, R.T., Guzowski, L.B., Li, j., Xiao, X.H. and Sun, Y.G. (2017) Revealing Mechanism Responsible for Structural Reversibility of Single-Crystal VO<sub>2</sub> Nanorods upon Lithiation/Delithiation. *Nano Energy*, **36**, 197-205. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.023>
- [9] Niu, C.J., Meng, J.S., Han, C.H., Zhao, K.N., Yan, M.Y. and Mai, L.Q. (2014) VO<sub>2</sub> Nanowires Assembled into Hollow Microspheres for High-Rate and Long-Life Lithium Batteries. *Nano letters*, **14**, 2873-2878. <https://doi.org/10.1021/nl500915b>
- [10] Moraes, B. R., Campos, N. S. and Izumi, C. M. (2018) Surface-Enhanced Raman Scattering of EDOT and PEDOT on Silver and Gold Nanoparticles. *Vibrational Spectroscopy*, **96**, 137-142. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.04.006>
- [11] Dai, X., Wan, F., Zhang, L.L., Cao, H.M. and Niu, Z.Q. (2019) Freestanding Graphene/VO<sub>2</sub> Composite Films for Highly Stable Aqueous Zn-Ion Batteries with Superior Rate Performance. *Energy Storage Materials*, **17**, 143-150. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.07.022>
- [12] Chen, L.N., Ruan, Y.S., Zhang, G.B., Wei, Q.L., Jiang, Y.L., Xiong, T.F., He, P., Yang, W., Yan, M.Y., An, Q.Y. and Mai, L.Q. (2019) Ultrastable and High-Performance Zn/VO<sub>2</sub> Battery Based on a Reversible Single-Phase Reaction. *Chemistry of Materials*, **31**, 699-706. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03409>
- [13] Cai, Y., Chua, R., Kou, Z.K., Ren, H., Yuan, D., Huang, S.Z., Kumar, S., Verma, V., Amonpattaratkit, P. and Srinivasan, M. (2020) Boosting Zn-Ion Storage Performance of Bronze-Type VO<sub>2</sub> via Ni-Mediated Electronic Structure Engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 36110-36118. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09061>