

# 具有优良性能的三维多孔Zn/Si双掺杂Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>涂层负载的Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C钠离子电池

俸锦旺, 雷炳新\*

广西民族大学材料与环境学院, 广西先进结构材料与碳中和重点实验室, 广西高校生态友好材料与生态修复重点实验室, 广西 南宁

收稿日期: 2024年12月18日; 录用日期: 2025年1月18日; 发布日期: 2025年1月30日

## 摘要

Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (NVP)作为一种多正离子正极材料, 在储能领域展现出巨大的潜力。然而, 由于其内在导电性差和严重的结构退化, 其应用受到了限制。在本研究中, 我们采用球磨和煅烧技术的协同混合, 制造出了一种Zn/Si双掺杂NVP正极材料(Na<sub>3</sub>V<sub>1.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2.9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.1</sub>/C)。此外, 这种材料的表面还通过湿法工艺附着了一层热稳定的Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>层。多孔Na<sub>3</sub>V<sub>1.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2.9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.1</sub>/C@Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>正极表现出卓越的稳定性, 即使在5C的倍率下循环1000次, 容量仍能保持90.8%。此外, 在10 C和20 C的较高倍率下, 正极的初始容量分别达到94.1 mAh·g<sup>-1</sup>和84.89 mAh·g<sup>-1</sup>, 而在2000次循环后, 其容量分别保持在86.19 mAh·g<sup>-1</sup>和76.54 mAh·g<sup>-1</sup>。通过Zn/Si共掺杂显著提高了电池的低倍率性能, 并且通过Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>改性显著提高了电池的高倍率性能。多孔Na<sub>3</sub>V<sub>1.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2.9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.1</sub>/C@Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>材料表现出较强的倍率性能和显著的循环稳定性, 突出了其在高性能储能应用方面的巨大潜力。因此, 本研究提出了一种通过表面改性和双掺杂技术来提高电化学性能的特殊方法。

## 关键词

Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Zn/Si共掺杂, 表面改性, 高倍率性能, 长循环寿命

## Zn/Si-Dual-Doped Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Coated Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C with 3D Porous Structure Boosting High Performance for Sodium Ion Batteries

Jinwang Feng, Bingxin Lei\*

School of Materials and Environment, Guangxi Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Carbon Neutralization, Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Eco-Friendly Materials and Ecological Restoration, Guangxi Minzu University, Nanning Guangxi

\*通讯作者。

文章引用: 俸锦旺, 雷炳新. 具有优良性能的三维多孔 Zn/Si 双掺杂 Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 涂层负载的 Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C 钠离子电池[J]. 材料科学, 2025, 15(1): 140-148. DOI: 10.12677/ms.2025.151017

## Abstract

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (NVP) demonstrates great potential as a polyanionic cathode material in the field of energy storage. However, its application is constrained by its poor intrinsic conductivity and severe structural degradation. In this study, we fabricate a Zn/Si-dual-doped NVP cathode material ( $\text{Na}_3\text{V}_{1.96}\text{Zn}_{0.04}(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{SiO}_4)_{0.1}/\text{C}$ ) employing a synergistic blend of ball milling and calcination techniques. Additionally, the surface of this material is adhered with a heat-stabilized  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  layer through a wet process. The porous  $\text{Na}_3\text{V}_{1.96}\text{Zn}_{0.04}(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{SiO}_4)_{0.1}/\text{C}@(\text{PO}_3)_3$  cathode exhibits exceptional stability, retaining a capacity of 90.8% even after 1000 cycles at 5C. Moreover, at the higher rates of 10 C and 20 C, the cathode achieves initial capacities of 94.1 and 84.89  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively, while maintaining 86.19 and 76.54  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  after 2000 cycles. The incorporation of Zn/Si co-doping significantly enhances the battery's low-rate performance, while the modification with  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  conspicuously improves its high-rate performance. The porous  $\text{Na}_3\text{V}_{1.96}\text{Zn}_{0.04}(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{SiO}_4)_{0.1}/\text{C}@(\text{PO}_3)_3$  material exhibits enhanced rate performance and remarkable cycling stability, highlighting its immense potential for high-performance energy storage applications. Thus, this research presents a special approach to enhancing electrochemical performance through surface modification and dual doping techniques.

## Keywords

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , Zn/Si Co-Doping, Surface Modification, High-Rate Performance, Long Cycle Life

Copyright © 2025 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. 前言

近年来, 锂离子电池在众多领域的广泛应用大大加剧了锂的逐渐耗竭, 导致相关成本大幅增加[1]。因此, 探索替代蓄电池至关重要。钠离子电池(SIB)因其在自然界中丰富的钠储量和成本效益而备受关注[2]。在各种 SIB 正极材料中,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (NVP)因其卓越的钠离子扩散特性和强大的结构稳定性而备受关注, 成为学术研究的热门课题[3]。作为一种聚正离子型材料, 它具有许多优点, 如开放式框架结构、低钠离子迁移能量、稳定的工作电压平台, 以及通过结构调整可调整的电压范围等[4]。然而, 这种材料的内在导电性较差, 体积收缩严重, 限制了其应用范围[5]。为了提高 NVP 正极的性能, 学术上已经提出了几种可行的改性切入方法: 1) 通过制造纳米薄片组装的多孔微球, 这种减小晶体的尺寸的方法, 拓宽钠离子的扩散路径[6]; 2) 通过 N 掺杂碳(NC)壳巧妙地组合在 NVP 纳米粒子上, 这种将 NVP 与碳或掺杂碳的结合, 促进了电极中电子的传输, 增强导电性[7]; 3) 通过多面体  $\text{SiO}_4^{4-}$  取代 NVP 晶格中的  $\text{PO}_4^{3-}$ , 大大改善钠离子电池(SIB)中磷酸盐正极的电化学性能。这种元素掺杂的技术可以稳定晶体的结构[8]。在之前的研究里, 人们曾多次尝试通过元素掺杂优化 NVP 的离子导电性来提高 SIB 的性能。为了实现 SIB 的高容量和更好的倍率性能, 人们探索了用 Cr、Zr 和 Mg 等元素部分替代 N 元素和 V 元素的方法[9]-[11]。

通过大量研究证明, 使用金属磷酸盐可以显著提高活性材料的热稳定性和电化学性能[12]。在合成用于 SIB 的锰基氧化物时,  $\text{AlPO}_4$  的加入显著提高了钠离子的储存性能和热稳定性[13]。同样的, 在应用

$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  对表面进行改性时, 也发现了类似的效果[14][15]。通过用氧化还原活性硅酸盐( $\text{SiO}_4^{4-}$ )替代惰性  $\text{PO}_4^{3-}$  离子, 可以有效调节 NVP 的晶体结构和化学特性。通过引入  $\text{SiO}_4^{4-}$ , 极大地促进了硅氧化还原活性位点的生成, 从而提高了 Na 的储存能力。此外, 它还能有效缩小晶格的能带间隙, 最终提高导电率[16][17]。这种替代方法能有效增强 NVP 的电化学性能。另外,  $\text{Zn}^{2+}$  离子的置换可产生 P 型掺杂, 从而引入有利的空穴载流子, 大大提高离子传导性[18][19]。与原始状态相比,  $\text{Zn}^{2+}$  离子的加入提高了电极的性能, 但其保留率仍有待提高。而  $\text{Si}^{4+}$  离子的加入提高了低倍率性能, 但在高倍率性能方面仍然存在不足。为了解决这些问题, 我们对  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  进行了表面改性, 并掺入了  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Si}^{4+}$ , 以提高电极在不同放大倍数下的性能。

在这项研究中, 我们提出了一种多孔正极材料  $\text{Na}_3\text{V}_{1.96}\text{Zn}_{0.04}(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{SiO}_4)_{0.1}/\text{C}@/\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ , 利用掺有  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  的 NVP, 并在其表面覆上热稳定的  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 。这种涂层能大大提高热稳定性, 并有效减轻电解质造成的侵蚀, 从而优化电池的整体性能。此外, 柠檬酸还有助于形成多层多孔结构, 从而提供更多的活性位点。电解质的渗透性得到增强, 钠离子的传输得到促进, 结构的稳定性也得到提高。此外,  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的改性增强了电池的高倍率性能, 而 Zn/Si 的共掺杂则显著提高了电池的低倍率性能。因此精致的多孔  $\text{Na}_3\text{V}_{1.96}\text{Zn}_{0.04}(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{SiO}_4)_{0.1}/\text{C}@/\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  正极显示出卓越的容量。值得注意的是, 在 5C 条件下, 1000 次循环后的保持率为 90.8%。此外, 在 10 C 和 20 C 的较高速率下, 初始容量分别为  $94.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $84.89 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在 2000 次循环后分别保持在  $86.19 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $76.54 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

## 2. 实验部分

### 2.1. $\text{Na}_3\text{Zn}_{0.04}\text{V}_{1.96}(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{SiO}_4)_{0.1}/\text{C}$ 的合成

所有四个样品都是通过简便的固相法制作的, 首先, 在一个玛瑙容器中精确地加入已达到一定比例的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 以及定量掺杂的原材料, 即  $\text{SiO}_2$  和  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Zn}$ 。三种样品的摩尔比分别为  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}(\text{NVP}/\text{C})$  的  $\text{Na}:\text{V}:\text{P} = 3:2:3$ ,  $\text{Na}_3\text{Zn}_{0.04}\text{V}_{1.96}(\text{PO}_4)_3/\text{C}(\text{Zn}_{0.04}\text{-NVP}/\text{C})$  的  $\text{Na}:\text{V}:\text{P}:\text{Zn} = 3:1.96:2.9:0.04$ ,  $\text{Na}_3\text{Zn}_{0.04}\text{V}_{1.96}(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_{0.1}/\text{C}(\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP}/\text{C})$  的  $\text{Na}:\text{Zn}:\text{V}:\text{P}:\text{Si} = 3:0.04:1.96:2.9:0.1$ 。将一定量的水柠檬酸作为还原剂和碳源(过渡金属与柠檬酸的摩尔比设定为 6:5)加入之前的浆料中。随后, 加入无水乙醇作为溶剂。然后将混合物通过球磨处理 2 小时。之后, 将得到的湿混合物转移到  $80^\circ\text{C}$  的真空烘箱中。最后, 将干燥的前驱体导入管式炉中, 炉内氩气饱和。随后, 以每分钟  $5^\circ\text{C}$  的速度对材料进行预处理, 预处理温度为  $350^\circ\text{C}$ , 时间为 3 小时。

### 2.2. $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 的包覆

在设计包覆  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  的  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP}/\text{C}$  的过程中, 加入 2 wt.% 的  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ , 并在乙醇中充分搅拌 30 分钟。随后, 将之前制备的  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP}/\text{C}$  加入上述溶液中, 并进一步搅拌 2 小时以确保完全均匀。之后, 蒸发溶剂得到干燥粉末, 并在  $600^\circ\text{C}$  的氩气环境中煅烧 6 小时。最终得到  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP}/\text{C}@/\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  产品。

### 2.3. 材料表征

利用 X 射线衍射(XRD)对四种试样的晶体结构进行了测量和表征。扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)用于分析样品的微观结构和形态。利用能量色散光谱(EDS)分析和记录了晶体中各种元素的分布。随后通过 X 射线光电子能谱(XPS)检测了元素(V、Si、Zn 和 Al)的化学状态, 校准  $\text{C}1s$  为  $284.8 \text{ eV}$ 。记录 TGA 结果以确定氧气流动下的碳含量。

### 2.4. 电化学测量

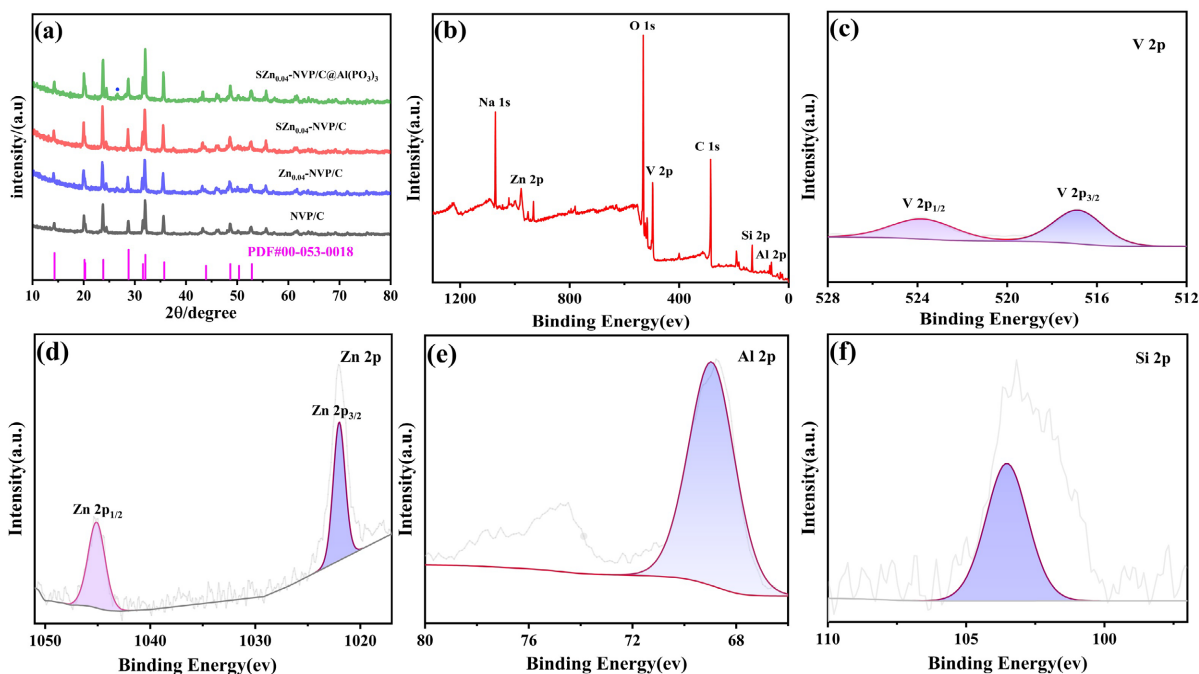
将制备的材料、导电炭黑和聚偏氟乙烯粘合剂按 70:20:10 的质量比均匀地混合在 N-甲基吡咯烷酮

(NMP)中, 然后沉积在铝箔上, 在 80°C 下真空干燥 10 小时。干燥后的电极片被切割仪器精确地切割成直径为 12 毫米的圆形。电解液由  $\text{NaClO}_4$  (1 mol L<sup>-1</sup>)、EC 和 PC 按 1:1 的体积比混合而成, 其中加入了 5 Vol% 的 FEC。使用纽扣型电池(CR2032)测试所得材料的电化学特性。使用 NEWARE 系统在 2.0 V~4.0 V 的电压窗口内测试了充放电和循环性能。循环伏安图(CV)和电化学阻抗谱(EIS)由电化学工作站(CHI760E, 上海振华)获得。循环伏安法(CV)的扫描速度范围为 0.1 至 1 mV s<sup>-1</sup>, 电化学阻抗谱(EIS)的测量是在 5 mV 的交变电流振幅下进行的, 均在 2.0 V 至 4.0 V 的电压范围内进行评估。

### 3. 结果与讨论

图 1(a)展示了四种不同样品的 XRD 图样, 表明 R $\bar{3}c$  空间群是由斜方晶系(PDF# 00-053-0018)索引的。可以明显看出, 衍射峰与 NASICON 框架一致[20]。通过观察 XRD 图样,  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  在 20~27°附近出现了微小的杂质峰, 对应于  $\text{NaVP}_2\text{O}_7$  和  $\text{NaVO}_2$  杂质相[3]。这些次要副产物有助于增强动力学特性。

图 1(b)显示了  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  复合材料的 XPS 全光谱。我们可以看到图 1(b)中含有 V、Zn、Al 和 Si 元素。在图 1(c)中, V 2p 光谱显示了大约在~516 和~524 eV 处的信号峰, 这与 V 2p<sub>3/2</sub> 和 V 2p<sub>1/2</sub> 的结合能一致[21], 证实了三价钒的存在[2]。图 1(d)显示了 Zn 2p 的 XPS 光谱, 在 1022 和 1045 eV 处有明显的峰值, 分别对应于  $\text{Zn}^{2+}$  2p<sub>3/2</sub> 和  $\text{Zn}^{2+}$  2p<sub>1/2</sub> 态, 这一现象表明  $\text{Zn}^{2+}$  离子已经有效地融入到 NVP/C 晶体中[22]。通过对  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  (图 1(e))的 Al 2p 光谱的细致观察, 可以明确地证明 Al 元素的存在源于  $\text{Al(PO}_3)_3$  层的存在[23]。此外,  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  样品的 Si 2p 光谱在~104 eV 附近显示出一个微弱的信号峰, 这证实了样品中成功地加入了 Si [16]。



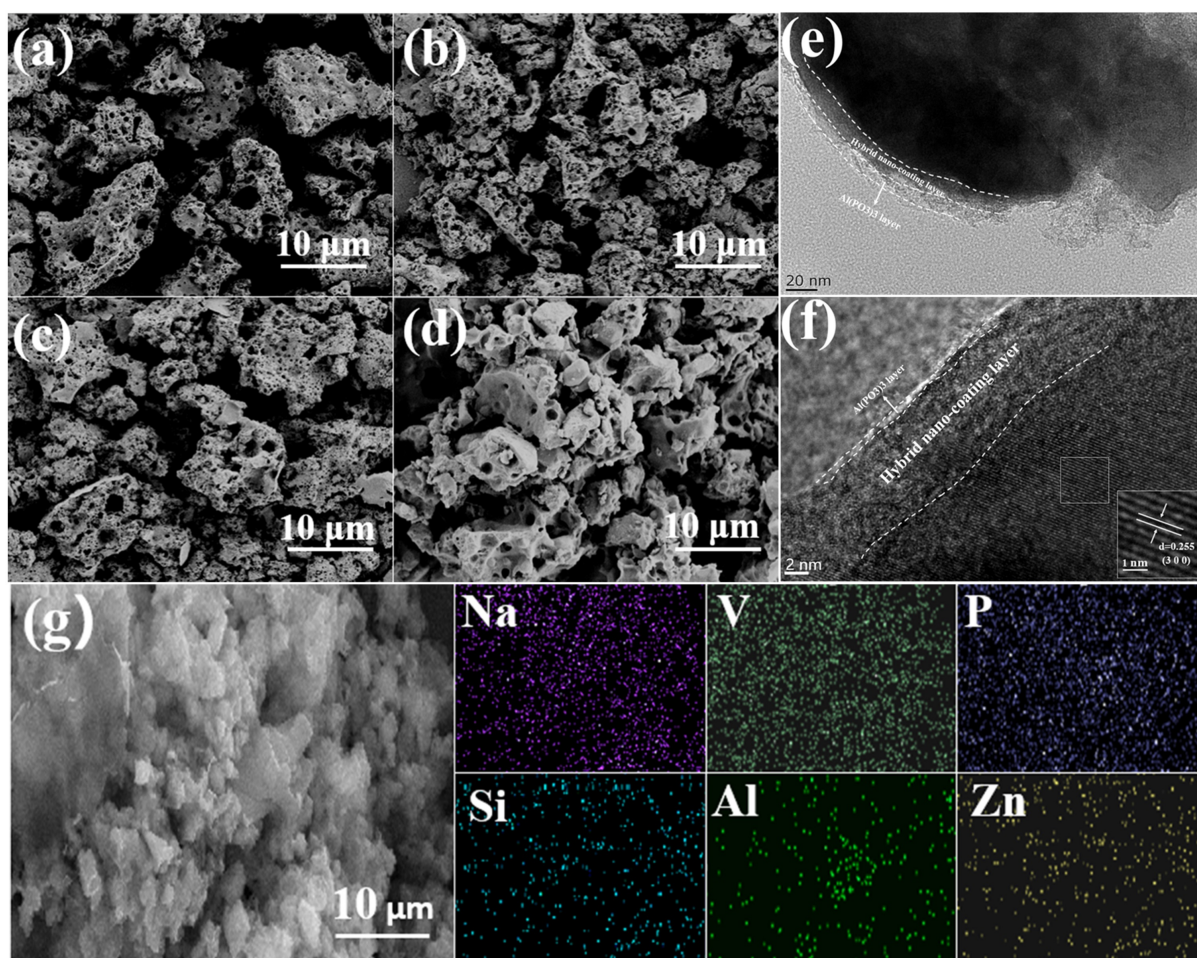
**Figure 1.** XRD patterns of four different samples (a), the XPS full spectrum (b) and the spectrum of V 2p (c), Zn 2p (d), Al 2p and Si 2p (d) for  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$

**图 1.** 四种不同样品的 XRD 图谱(a), XPS 全光谱(b)以及 V 2p (c), Zn 2p (d), Al 2p 和 Si 2p (d)在  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  的光谱

通过 SEM 和 HRTEM 对四种样品的表现形态和微观结构进行检测, 如图 2(a)和图 2(d)所示, 可以发

现, 所有四种不同的样品都是不规则形状的颗粒聚集体, 呈现出多孔结构的特征。这些多孔结构的形成归因于柠檬酸热反应过程中气体的释放。由于这些孔隙的存在, 活性材料和导电剂可以亲密接触, 使电解质能够迅速扩散到整个电极, 从而提高整体性能。

从图 2(e)和图 2(f)可以看出, TEM 图像进一步细化了  $SZ_{n_{0.04}}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  的区域纹理。结合之前的 XRD 和 XPS 分析, 可以确定这种混合纳米涂层由碳和  $\text{Al(PO}_3)_3$  材料组成[23]。通过测量透明晶格的 d 距边缘, 我们得到  $d = 0.255 \text{ nm}$ , 这与 NVP 的(3 0 0)平面相对应(PDF#00-053-0018)。这一结果表明, 经  $\text{Al(PO}_3)_3$  层修饰的 NVP/C 表面并没有改变其结晶度, 这与 XRD 标准卡片的结果一致。图 2(g)显示了  $SZ_{n_{0.04}}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  的 EDS 图谱, 表明 Na、V、P、Si、Al 和 Zn 等元素在晶体中均匀分布。



**Figure 2.** SEM images of NVP/C (a),  $Zn_{0.04}\text{-NVP/C}$  (b),  $SZ_{n_{0.04}}\text{-NVP/C}$  (c), and  $SZ_{n_{0.04}}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  (d); TEM images of  $SZ_{n_{0.04}}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  (e) (f); EDS mapping images of  $SZ_{n_{0.04}}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  (g)

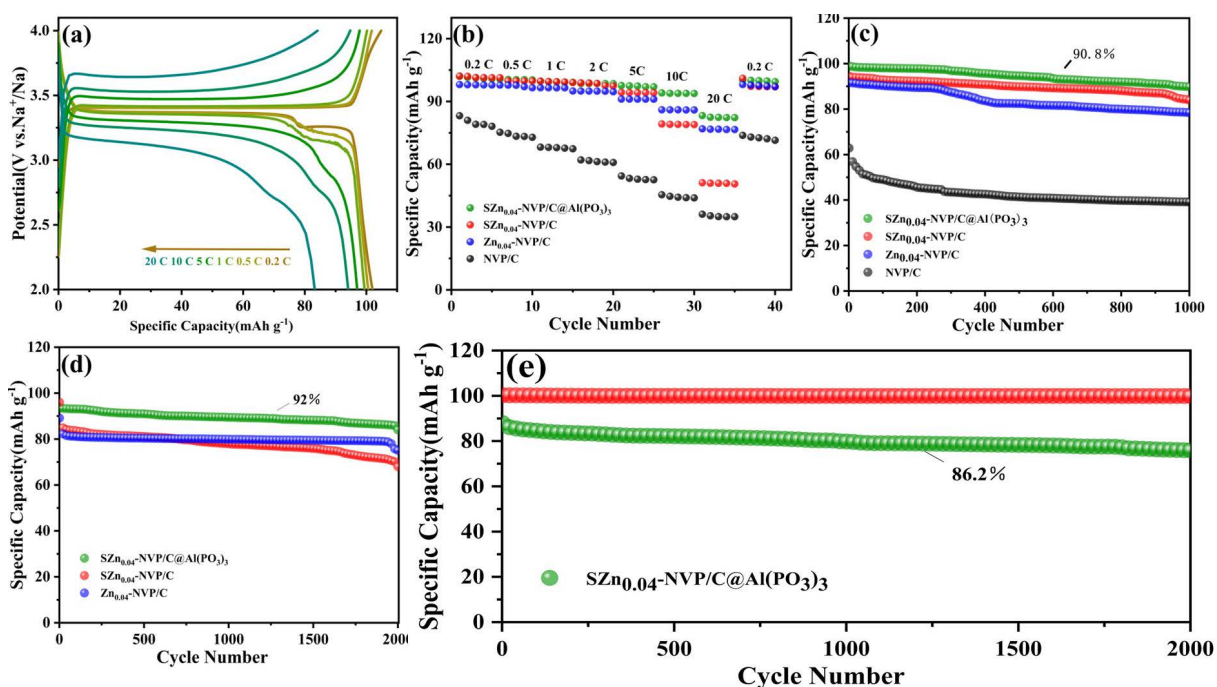
**图 2.** NVP/C (a)、 $Zn_{0.04}\text{-NVP/C}$  (b)、 $SZ_{n_{0.04}}\text{-NVP/C}$  (c)和  $SZ_{n_{0.04}}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  (d)的 SEM 图像;  $SZ_{n_{0.04}}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  (e) (f)的 TEM 图像;  $SZ_{n_{0.04}}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  (g)的 EDS 图谱

在 2.0 V~4.0 V 的电压范围内, 对所有试样进行了恒流充放电测量。图 3(a)描述了  $SZ_{n_{0.04}}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  在不同速率下的初始充放电曲线。当  $SZ_{n_{0.04}}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  样品中的  $\text{Na}^+/\text{Na}$  电压达到 3.4 V 时, 可以观察到一个明显延长的平台。即使在 20 C 的倍率下, 仍能明显观察到平台。

图 3(b)描述了 0.2 至 20 C 范围内四种正极的倍率能力。如图 3(b)所示, NVP/C 复合材料在 0.2、0.5、1、2、5、10 和 20 C 等不同电流倍率下的容量分别为 83.119、75.288、67.908、62.071、54.431、45.444 和 36.142

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可以看出, 当电流从 0.2 C 逐渐升高到 20 C 时, NVP/C 正极的放电容量急剧下降。对于  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  正极, 在 0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、5 C 和 10 C 下的比容量分别为 102、100.634、99.427、98.630、97.035 和 94.089  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  正极的比容量高达 87.96  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 即使在高达 20 C 的超高电流密度下也是如此。值得注意的是, 元素掺杂正极的倍率性能明显优于原始 NVP/C 正极。根据图 3(b) 中的分析, 显然 Zn/Si 共掺杂显著提高了电池在低倍率下的倍率性能, 这是因为通过元素掺杂调节了 NVP 的晶体结构和化学特性, 提高了钠离子的储存能力。而  $\text{Al(PO}_3)_3$  的改性则提高了电池在高倍率下的性能, 这是因为  $\text{Al(PO}_3)_3$  的包覆, 可以有效减轻电解质造成的侵蚀, 从而优化电池的整体性能。

图 3(c) 显示了四个电极在 5 C 倍率下的循环性能。经过 1000 次循环后, NVP/C 正极的容量从最初的 62.886  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  骤降至 39.157  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率仅为 62.26%。此外,  $\text{Zn}_{0.04}\text{-NVP/C}$  和  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C}$  正极的容量在 1000 次循环后分别从 91.722  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和 94.443  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  下降到 78.499  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和 83.975  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率分别为 85.5% 和 88.9%。相比之下,  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  正极的容量为 97.035  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 而且容量保持率异常稳定, 在 1000 次循环后仍能保持 90% 以上。图 3(d) 进一步显示了三种掺杂正极在 10 C 下循环 2000 次后的长期耐久性。在 10 C 下,  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C}$  和  $\text{Zn}_{0.04}\text{-NVP/C}$  正极的容量持续下降。具体来说, 在 2000 次循环后, 容量分别稳定在 77.957  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和 79.932  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率分别为 81.2% 和 89.6%。相反,  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  正极在 10 C 下经过 2000 次循环后, 容量从 94.089  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  降至 86.56  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率达到 92%。值得注意的是,  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  正极在 20 C 的高倍率下循环 2000 次后, 表现出异常持久的循环性能(图 3(e))。初始放电容量达到 87.96  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 而在经受 2000 次循环后, 持续容量保持在 75.899  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。容量保持率达到了令人印象深刻的 86.2%, 每个周期的容量损失仅为 0.0068%。因此,  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  是一种极具潜力的正极材料, 具有放电容量高和循环寿命长的特点。



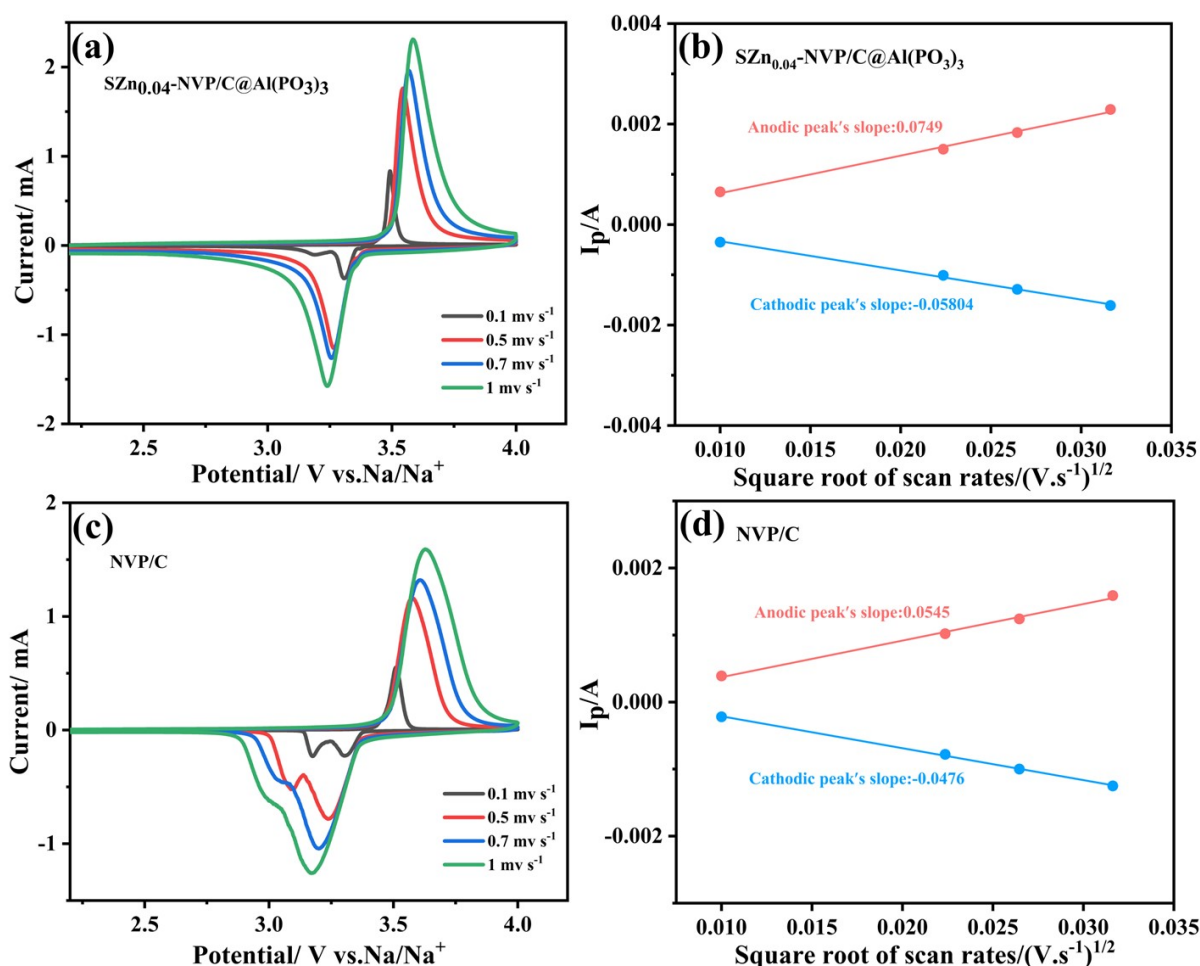
**Figure 3.** (a) Charging/discharging profiles of  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  at various rates; (b) rate performance of four samples; (c) long-term cycling performance of four samples at 5 C; (d) long-term cycle performance at 10 C of  $\text{Zn}_{0.04}\text{-NVP/C}$ ,  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C}$  and  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$ ; (e) long-term cycle performance at 20 C of  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$

**图 3.** (a) 不同倍率下  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  的充电/放电曲线; (b) 四种样品的倍率性能; (c) 四种样品在 5 C 下的长循环性能; (d)  $\text{Zn}_{0.04}\text{-NVP/C}$ 、 $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C}$  和  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  在 10 C 下的长循环性能; (e)  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  在 20 C 下的长循环性能

通过 CV 测试技术对正极材料的电化学动力学进行了全面分析。如图 4(a)和图 4(c)所示, 两个正极在 3.4 V 至 3.7 V 的电压范围内出现了一对氧化还原峰, 这正好与  $V^{3+/4+}$ 氧化还原耦合。从本质上讲, 还原峰和氧化峰之间的电压间隙越来越大, 意味着电化学动力学的恶化, 同时极化水平的提高。相比之下,  $SZn_{0.04}$ -NVP/C@ $Al(PO_3)_3$  的电压间隙明显小于 NVP/C, 这表明前者表现出极低的极化程度和卓越的钠离子转移动力学。这一结果归功于  $Al(PO_3)_3$  涂层的应用以及  $Zn^{2+}$ 和  $Si^{4+}$ 离子的掺杂。此外, 与 NVP/C 相比,  $SZn_{0.04}$ -NVP/C@ $Al(PO_3)_3$  正极的氧化峰值电流显著提高, 这突出表明其原生电导率显著增强。这种增强对于提高电荷吸附能力和离子传输效率至关重要。

**Table 1.** The CV kinetic parameters and  $D_{Na^+}$  values of the four cathodic electrodes  
**表 1.** 两个正极材料的 CV 动力参数和  $D_{Na^+}$  值

样品	充电斜率	放电斜率	$D_{Na^+}/cm^2 \cdot s^{-1}$ 充电	$D_{Na^+}/cm^2 \cdot s^{-1}$ 放电
$SZn_{0.04}$ -NVP/C@ $Al(PO_3)_3$	0.0749	-0.05804	$3.71 \times 10^{-10}$	$2.23 \times 10^{-10}$
NVP/C	0.0545	-0.0476	$1.96 \times 10^{-10}$	$1.49 \times 10^{-10}$



**Figure 4.** CV curves with a variety of scanning rates spanning from 0.1 to 1  $mV s^{-1}$  for (a)  $SZn_{0.04}$ -NVP/C@ $Al(PO_3)_3$ , (c) NVP/C; The interrelationship between the square root of the scanning velocity and the peak current (b)  $SZn_{0.04}$ -NVP/C@ $Al(PO_3)_3$ , (d) NVP/C

**图 4.** (a)  $SZn_{0.04}$ -NVP/C@ $Al(PO_3)_3$ 、(c) NVP/C 扫描速率在 0.1~1  $mV s^{-1}$  范围内的 CV 曲线; (b)  $SZn_{0.04}$ -NVP/C@ $Al(PO_3)_3$ 、(d) NVP/C 扫描速度平方根与峰值电流之间的相互关系

通过根据公式(1)精确测定  $\text{Na}^+$  扩散系数( $D_{\text{Na}^+}$ ), 我们可以更全面地了解电化学动态特性[3]。

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

“ $I_p$ ”表示峰值电,  $n$ 、 $A$ 、 $C$ 、 $D$  和  $v$  表示各种物理量:  $n$  表示电子交换的量子,  $A$  表示电极的有效面积,  $C$  表示电极内  $\text{Na}^+$  的浓度,  $D$  表示扩散系数,  $v$  表示扫描速率。

如图 4(b)和图 4(d)以及表 1 所示,  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  的  $D_{\text{Na}^+}$  ( $3.71 \times 10^{-10}$  和  $2.23 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) 超过了 NVP/C ( $1.96 \times 10^{-10}$  和  $1.49 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )。这一进步归功于  $\text{Al(PO}_3)_3$  层和 NVP/C 复合材料之间的界面形成了牢固的桥键, 从而发挥了稳定作用, 增强了电子和  $\text{Na}^+$  离子的快速转移。

## 4. 结论

总之, 我们提出了一种被命名为多孔  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  的阴极材料, 它采用了一种创新设计, 将  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  离子同时掺杂到 NVP 中, 再加上一层  $\text{Al(PO}_3)_3$  热弹性涂层。XRD 和 XPS 分析验证了  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  成功掺杂到 NVP 主晶格中, 从而提高了正极的稳定性。TEM 图像清楚地表明, 活性材料的表面被一层混合涂层所包裹。该镀膜层有效提高了阴极材料的稳定性, 同时显著抑制了电解液的侵蚀。通过 CV 测量结果表明,  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  样品的  $D_{\text{Na}^+}$  值明显优于原始 NVP/C 样品。多孔  $\text{SZn}_{0.04}\text{-NVP/C@Al(PO}_3)_3$  正极具有显著的电化学特性, 在 0.2 C 时的容量为  $102 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 即使升至 20 C 的高倍率, 也能保持高达  $87.96 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的容量。值得注意的是, 在 5 C 时, 即使经过 1000 次循环, 它仍能保持 90.8% 的惊人保持率。随后, 在 10 C 和 20 C 的更高倍率下进行测试时, 初始容量分别为  $94.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $84.89 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。令人印象深刻的是, 经过 2000 次循环后, 这些容量仍然保持在  $86.19$  和  $76.54 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的水平。这项研究有望推动阴极材料表面工程的发展, 从而促进适合 SIB 的高性能材料的开发。

## 基金项目

本研究得到国家自然科学基金(22362006)、广西自然科学基金(2023GXNSFAA026444)和广西民大科研基金项目(2022KJQD36、2022MDKJ005)的资助。

## 利益冲突

作者声明不存在任何经济利益冲突。

## 参考文献

- [1] Criado, A., Lavela, P., Tirado, J.L. and Pérez-Vicente, C. (2020) Increasing Energy Density with Capacity Preservation by Aluminum Substitution in Sodium Vanadium Phosphate. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 21651-21660. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03396>
- [2] Li, P., Gao, M., Wang, D., Li, Z., Liu, Y., Liu, X., et al. (2023) Optimizing Vanadium Redox Reaction in  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Cathodes for Sodium-Ion Batteries by the Synergistic Effect of Additional Electrons from Heteroatoms. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 9475-9485. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c22038>
- [3] Cheng, J., Chen, Y., Wang, Y., Wang, C., He, Z., Li, D., et al. (2020) Insights into the Enhanced Sodium Storage Property and Kinetics Based on the Zr/Si Codoped  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  Cathode with Superior Rate Capability and Long Lifespan. *Journal of Power Sources*, **474**, Article ID: 228632. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228632>
- [4] Lim, S.Y., Kim, H., Shakoor, R.A., Jung, Y. and Choi, J.W. (2012) Electrochemical and Thermal Properties of NA-SICON Structured  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as a Sodium Rechargeable Battery Cathode: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Journal of The Electrochemical Society*, **159**, A1393-A1397. <https://doi.org/10.1149/2.015209jes>
- [5] Xu, C., Xiao, R., Zhao, J., Ding, F., Yang, Y., Rong, X., et al. (2021) Mn-Rich Phosphate Cathodes for Na-Ion Batteries with Superior Rate Performance. *ACS Energy Letters*, **7**, 97-107. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02107>
- [6] Cao, X., Pan, A., Yin, B., Fang, G., Wang, Y., Kong, X., et al. (2019) Nanoflake-Constructed Porous  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{c}$  Hierarchical Microspheres as a Bicontinuous Cathode for Sodium-Ion Batteries Applications. *Nano Energy*, **60**, 312-323. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.03.066>

- [7] Li, W., Yao, Z., Zhou, C., Wang, X., Xia, X., Gu, C., *et al.* (2019) Boosting High-Rate Sodium Storage Performance of N-Doped Carbon-Encapsulated  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Nanoparticles Anchoring on Carbon Cloth. *Small*, **15**, Article ID: 1902432. <https://doi.org/10.1002/sml.201902432>
- [8] Wang, M., Guo, J., Wang, Z., Gu, Z., Nie, X., Yang, X., *et al.* (2020) Isostructural and Multivalent Anion Substitution toward Improved Phosphate Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Small*, **16**, Article ID: 1907645. <https://doi.org/10.1002/sml.201907645>
- [9] Ma, H., Zhao, B., Bai, J., Li, K., Fang, Z., Wang, P., *et al.* (2020) Improved Electrochemical Performance of  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3/c$  through Electronic and Ionic Conductivities Regulation. *Journal of The Electrochemical Society*, **167**, Article ID: 070548. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab812b>
- [10] Li, H., Yu, X., Bai, Y., Wu, F., Wu, C., Liu, L., *et al.* (2015) Effects of Mg Doping on the Remarkably Enhanced Electrochemical Performance of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Cathode Materials for Sodium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 9578-9586. <https://doi.org/10.1039/c5ta00277j>
- [11] Song, W., Ji, X., Wu, Z., Yang, Y., Zhou, Z., Li, F., *et al.* (2014) Exploration of Ion Migration Mechanism and Diffusion Capability for  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  Cathode Utilized in Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **256**, 258-263. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.025>
- [12] Wang, F., Luo, Y., Liu, P., Balogun, M., Deng, J. and Wang, Z. (2022) Improved Cycling Performance and High Rate Capacity of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  Cathode Achieved by  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  Modification via Dry Coating Ball Milling. *Coatings*, **12**, Article No. 319. <https://doi.org/10.3390/coatings12030319>
- [13] Zhang, Y., Pei, Y., Liu, W., Zhang, S., Xie, J., Xia, J., *et al.* (2020)  $\text{AlPO}_4$ -Coated P2-Type Hexagonal  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$  as High Stability Cathode for Sodium Ion Battery. *Chemical Engineering Journal*, **382**, Article ID: 122697. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122697>
- [14] Wang, K., Huang, X., Luo, C., Shen, Y., Wang, H. and Zhou, T. (2023) Boosting Cycling Stability through  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  Loading in a  $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3/c$  Cathode for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, **642**, 705-713. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.006>
- [15] Song, J., Wang, Y., Feng, Z., Zhang, X., Wang, K., Gu, H., *et al.* (2018) Investigation on the Electrochemical Properties and Stabilized Surface/Interface of  $\text{Na}_n\text{O}-\text{AlPO}_4$ -Coated  $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$  as the Cathode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 27326-27332. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06670>
- [16] Aragón, M.J., Lavela, P., Ortiz, G.F., Alcántara, R. and Tirado, J.L. (2017) On the Effect of Silicon Substitution in  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  on the Electrochemical Behavior as Cathode for Sodium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, **5**, 367-374. <https://doi.org/10.1002/celec.201700933>
- [17] Pal, S.K., Thirupathi, R., Chakrabarty, S. and Omar, S. (2020) Improving the Electrochemical Performance of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Cathode in Na-Ion Batteries by Si-Doping. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 12054-12065. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02188>
- [18] Ko, J.S., Paul, P.P., Wan, G., Seitzman, N., DeBlock, R.H., Dunn, B.S., *et al.* (2020) NASICON  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Enables Quasi-Two-Stage  $\text{Na}^+$  and  $\text{Zn}^{2+}$  Intercalation for Multivalent Zinc Batteries. *Chemistry of Materials*, **32**, 3028-3035. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00004>
- [19] Chen, Y., Tian, Z., Li, J. and Zhou, T. (2023) *In-Situ* Constructing Pearl Necklace-Shaped Heterostructure:  $\text{Zn}^{2+}$  Substituted  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Attached on Carbon Nano Fibers with High Performance for Half and Full Na Ion Cells. *Chemical Engineering Journal*, **472**, Article ID: 145041. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145041>
- [20] Shen, W., Li, H., Guo, Z., Wang, C., Li, Z., Xu, Q., *et al.* (2016) Double-Nanocarbon Synergistically Modified  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ : An Advanced Cathode for High-Rate and Long-Life Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 15341-15351. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03410>
- [21] Ni, Q., Bai, Y., Li, Y., Ling, L., Li, L., Chen, G., *et al.* (2018) 3D Electronic Channels Wrapped Large-Sized  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as Flexible Electrode for Sodium-Ion Batteries. *Small*, **14**, Article ID: 1702864. <https://doi.org/10.1002/sml.201702864>
- [22] Hu, P., Zou, Z., Sun, X., Wang, D., Ma, J., Kong, Q., *et al.* (2020) Uncovering the Potential of M1-Site-Activated NASICON Cathodes for Zn-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 1907526. <https://doi.org/10.1002/adma.201907526>
- [23] Feng, Z., Rajagopalan, R., Sun, D., Tang, Y. and Wang, H. (2020) *In-Situ* Formation of Hybrid  $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{AlPO}_4-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  Coating Layer on  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  Cathode with Enhanced Electrochemical Properties for Lithium-Ion Battery. *Chemical Engineering Journal*, **382**, Article ID: 122959. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122959>