

钠离子电池正极材料磷酸钒钠的碳包裹制备及钛掺杂改性研究

李家宝¹, 李子茜¹, 王若星¹, 唐绍聪¹, 郝静静¹, 王赫胤¹, 潘丽坤²

(1.扬州大学 化学化工学院, 江苏 扬州 225002; 2.华东师范大学 物理与电子科学学院, 上海 200062)

摘要 磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 简称为 NVP)具有钠离子快速导体结构,被认为是很有前景的钠离子电池正极材料。但是 NVP 的低电子导电性以及循环过程中大的结构变化阻碍了其商业化应用进程。通过在 NVP 中引入导电碳载体以及进行微量的钛掺杂,显著提升了其电子和离子导电性。碳载体可以改善其电子导电性,同时为其体积变化提供了有效的缓冲;而微量钛掺杂一方面可以提升晶体结构的稳定性,同时加快了离子扩散和传输。碳包裹和钛掺杂的协同效应极大地改善了磷酸钒钠正极的电化学性能,在恒电流充放电测试中,0.1 A·g⁻¹电流密度下循环 100 周后,其可逆容量可以达到 111.7 mA·h·g⁻¹;在倍率测试中,在 10.0 A·g⁻¹电流密度下,可逆容量可以达到 85.3 mA·h·g⁻¹。

关键词 钠离子电池;磷酸钒钠;碳包裹;钛掺杂;电化学性能

中图分类号 TQ136.1

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



The Modified Electrochemical Performance of Sodium Vanadate Phosphate through Carbon Coating and Titanium Doping

LI Jiabao¹, LI Ziqian¹, WANG Ruoxing¹, TANG Shaocong¹,
HAO Jingjing¹, WANG Chengyin¹, PAN Likun²

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 252059, China; 2.School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract Due to the unique structure with fast Na^+ diffusion pathways, sodium vanadate phosphate ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, NVP) has been considered as one of the most promising cathodes for sodium-ion batteries. However, its poor electronic conductivity and huge structure change upon cycling restrict the further development of NVP for practical applications. Herein, a dual strategy, including carbon coating and simultaneous titanium (Ti) doping, have been developed for the modification of NVP cathode. Specifically, the introduction of carbonaceous agent dramatically improved the electronic conductivity and provided efficient buffering matrixes for the hybrid to mitigate the structure change upon cycling; meanwhile, partial Ti doping

收稿日期:2022-11-01

基金项目:国家自然科学基金项目(21978251)资助

通讯作者:潘丽坤,男,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:能量存储与转换, E-mail: lkpan@phy.ecnu.edu.cn。

enhanced the stability of crystal structure and accelerated ionic diffusion kinetics. In general, the synergistic coupling between carbon coating and Ti doping greatly improved the electrochemical performance of target NVP cathode. Consequently, the galvanostatic charge/discharge test demonstrates a reversible capacity of $111.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ after 100 cycles at $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, and a reversible capacity of $85.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ can still be obtained at $10.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ upon the rate test.

Key words sodium-ion battery; $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; carbon coating; titanium doping; electrochemical performance

1 引言

金属钠具有资源丰富以及价格低廉的优势,钠离子电池与锂离子电池的工作机制相似,有望在储能、基站以及消费电子等领域成为锂离子电池的最佳补充^[1,2]。然而,钠离子电池目前的困境在于其较大的离子半径以及迟缓的反应动力学,阻碍了其商业化进程^[3]。众所周知,电极材料对于钠离子电池的性能至关重要,硬碳具有储钠容量高,储钠电位低以及循环稳定的优势,是目前负极材料的首选^[4]。而针对正极材料而言,层状过渡金属氧化物、普鲁士蓝类似物以及聚阴离子型化合物成为研究热点,其中聚阴离子型化合物具有钠离子导体结构(NASICON),可以显著加快离子扩散动力学^[5-7]。聚阴离子型磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,简称为 NVP)具有开放的三维主体骨架结构和较大的离子迁移通道,这赋予其良好的结构稳定性和快速的离子迁移能力^[8],其理论比容量可达到 $117 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,平台电压位于 3.4 V ,可以与合适的负极材料构成电池,提供高能量输出^[9]。而 NVP 的电子导电性差,并且在循环过程中体积和结构均有较大的变化,影响其循环寿命以及高倍率性能,限制了其实际应用^[10-12]。

到目前为止,研究者采取了许多策略来提高 NVP 正极的电化学活性,诸如与导电碳剂复合,杂原子掺杂以及构建分级多孔结构^[13,14]。NVP 正极与导电碳材料的复合可以显著提升正极的电子导电性能,同时缓解正极在循环过程中的体积和结构变化,进而改善 NVP 复合正极的电化学性能。基于上述因素,构建 NVP/C 复合正极成为目前研究者提升 NVP 性能的首选方法^[15]。例如, Salehi 等报道了一种三维多孔的 NVP/C 复合正极,多孔复合结构的构建获得了高的电子导电性和良好的结构稳定性。电化学测试表明 NVP/C 复合正极具有优异的电化学性能,在 1 C ($1 \text{ C} = 117 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 电流密度下循环 200 周后,其可逆容量可达到 $99 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$;并且在 10 C 倍率下,比容量依旧高达 $96 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[16]。Cui 等利用溶胶凝胶和冷冻干燥相结合的方法制备了 NVP/C 复合正极材料,其在 0.1 C 、 1 C 和 10 C 电流密度下的平均可逆比容量分别为 113.4 、 107.0 和 $87.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该结果表明导电碳材料的引入大幅提升了 NVP/C 的倍率性能^[17]。除了与导电碳材料复合之外,杂原子掺杂则被认为是另外一种提升 NVP 正极材料电化学性能的有效手段。杂原子掺杂一方面有利于保持 NASICON 结构的稳定性,另一方面则可以改善离子的扩散,降低电化学极化^[9,18]。基于上述考虑,在 NVP 三维结构中,用镁、钾、锰、铝、铁、钛、钒等金属取代磷酸钒钠中的钠或者钒,已被证实可以显著提升 NVP 正极的长循环稳定性和倍率性能^[6,19]。例如, Chen 等制备了具有 NASICON 结构的铝掺杂磷酸钒钠与碳的复合正极($\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$),所得正极材料具有较低的电荷转移阻抗和高的离子扩散速率,赋予其稳定的晶体结构和优异的电化学性能^[1]。Tian 等通过简单的溶胶凝胶法在 NVP 正极中同时引入一价 K^+ 和二价 Co^{2+} ,分别取代 NASICON 结构中的 Na^+ 和 V^{3+} 位。离子取代提高了 NVP 的结构稳定性,同时也增大了层间距。NASICON 的双掺杂结构使其具有优异的电池性能,其在 1 C 电流密度下可逆容量为 $100.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,500 次循环下可逆容量依旧保持在 $71.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[6]。相比于上述金属元素, Ti^{4+} 的离子半径(0.064 nm)小于 V^{3+} 的离子半径(0.074 nm),并且 TiO_6 八面体结构比 VO_6 八面体结构更加稳定,钛的引入被认为会提高 NVP 正极材料的离子/电子导电性和结构稳定性。基于上述考虑,同时在 NVP 正极材料中引入导电碳载体和微量钛元素有望提升 NVP 正极的电化学性能^[20]。

本文通过球磨法制备了碳包裹钛掺杂磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$,简称为 Ti-NVP/C)复合正极材料,实验结果表明:碳包裹和微量钛元素均被成功引入,并且其 NASICON 结构保持不变。导电碳层和钛掺

杂的诱导效应有效抑制了 NVP 颗粒的团聚,提高了正极的电子导电性,加快了钠离子的扩散过程,从而显著提升了正极的电化学活性。

2 实验部分

2.1 材料与试剂

实验中所需要的碳酸钠(99.8%)、磷酸二氢铵(99.0%)、五氧化二钒(99.0%)、二氧化钛(99.99%)和柠檬酸(99.0%)等均为化学纯,统一购自上海泰坦科技股份有限公司。

2.2 碳包裹钛掺杂磷酸钒钠的制备

1.5 mmol 碳酸钠、3.0 mmol 磷酸二氢铵、0.95 mmol 五氧化二钒、0.1 mmol 二氧化钛和 2.0 mmol 柠檬酸加入到装有 20 mL 乙醇的球磨罐中,其中柠檬酸与磷酸二氢铵的物质的量比例为 1:2。将所得浆料在 600 转速下球磨 12 h 其中球/试剂的质量比为 6:1。所得产物放置在鼓风烘箱内,80 °C 下干燥备用。干燥后的样品在氮气氛围中 800 °C 保温 8 h(升温速率为 5 °C·min⁻¹),煅烧后的样品即为目标产物碳包裹的钛掺杂磷酸钒钠(Ti-NVP/C)。在同样的条件下,不添加二氧化钛制备,制备碳包裹的磷酸钒钠(NVP/C)。

2.3 结构表征

利用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Supra55)和透射电子显微镜(TEM, JEOL, JEM-2010)对所制备样品的形貌和结构进行观察。所制备样品的 NASICON 结构通过 X 射线粉末衍射(XRD, Holland p-analytical PRO PW 3040/60)进行表征。通过拉曼光谱仪(RM-1000, Renishaw in Via)分析包裹碳层的石墨化结构和无序结构。通过 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250 XI)分析样品的表面组成。

2.4 电化学测试

工作电极的制作过程包括混料、涂膜以及干燥。将活性材料 NVP/C(或者 Ti-NVP/C),导电剂(Super P)以及粘结剂(羧甲基纤维素钠)按照质量比 8:1:1 的比例在去离子水中混合,待形成具有一定黏度的浆料后均匀涂抹在铝箔上,并于 100 °C 下烘干备用。烘后的极片进一步裁剪成直径为 12 mm 的圆形电极片,称量计算出电极片上的活性材料负载量。利用 CR2032 型扣式电池对所制备的 NVP 复合正极的电化学性能进行测试,电池组装在充满氩气的手套箱中进行,对电极和隔膜分别是钠箔和 Whatman 玻璃纤维,电解液为添加氟代碳酸乙烯酯(质量分数为 5.0%)的 1.0 mol/L 高氯酸钠溶液,其中溶剂为质量比为 1:1 的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯的混合溶液。用蓝电 2001A 型电池测试系统测试 NVP 复合正极的电化学性能,用辰华 CHI 660B 电化学工作站测试循环伏安以及电化学阻抗谱。

3 结果与讨论

3.1 微观形貌及结构表征

利用扫描电子显微镜对所制备的材料进行形貌观察。如图 1(a,b)所示,NVP/C 样品表面粗糙,并且颗粒团聚严重,微粒尺寸在 5~10 μm。团聚和较大的颗粒不利于钠离子的扩散和传输,同时材料内部的电化学活性位点不能充分得到利用,这将限制其电化学性能^[21]。而进行微量钛掺杂之后,Ti-NVP/C 的颗粒尺寸明显减小,团聚现象也得到改善,见图 1(c,d)。Ti-NVP/C 较小的颗粒尺寸一方面缩短了离子的扩散距离,更容易达到颗粒内部,这将加快离子的传输;与此同时团聚现象的改善则可以促进电解液的浸润,提升电极与电解液之间的相互作用^[22]。此外,通过 NVP/C 以及 Ti-NVP/C 的粒径分布曲线[图 1(e,f)],可以明显看出微量钛掺杂后,NVP 正极的颗粒明显减小。

用透射电子显微镜观察了 NVP/C 和 Ti-NVP/C 的微观形貌及结构。从图 2(a)中可以明显看出 NVP 颗粒具有相互连通的形貌,这源于前驱体中柠檬酸的热解所产生的碳,这与 SEM 的结果相一致。图 2(b,c)是 Ti-NVP/C 的 TEM 形貌图,可以看出,钛掺杂诱导了 Ti-NVP/C 中多孔结构的形成;同时,从其高倍 TEM 图中,可观察到柠檬酸热解生成的包裹碳层,其厚度约为 10 nm。碳包裹以及钛掺杂的协同效应一方面可以抑制 NVP 颗粒的生长,改善电解液对活性材料的浸润,从而加快离子传输;另一方面,包裹碳层为

NVP 颗粒提供良好的电子导电性,降低材料的电化学极化,提升 NVP 复合正极的电化学性能^[23]。图 2(d) 是 Ti-NVP/C 的元素分布图,从中可以看出元素 Na、V、P、O、Ti 和 C 呈现均匀分布,表明均匀碳包裹层的存在以及钛的成功掺杂。

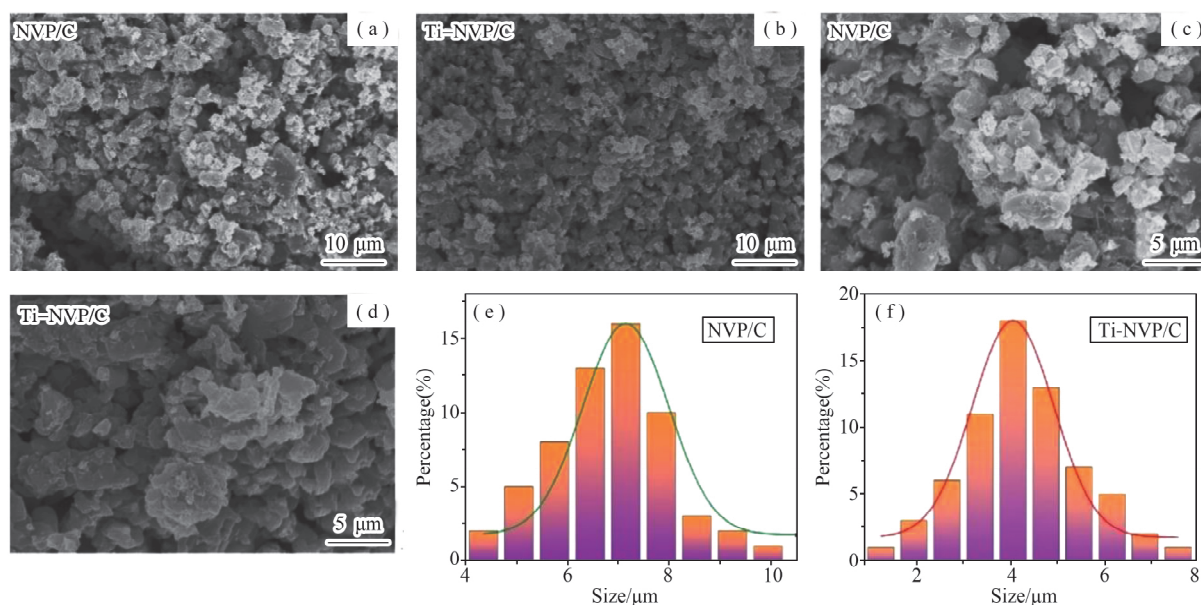


图 1 (a,c) NVP/C 和(b,d) Ti-NVP/C 在不同放大倍数下的 SEM 图,以及(e,f)两者的粒径分布曲线

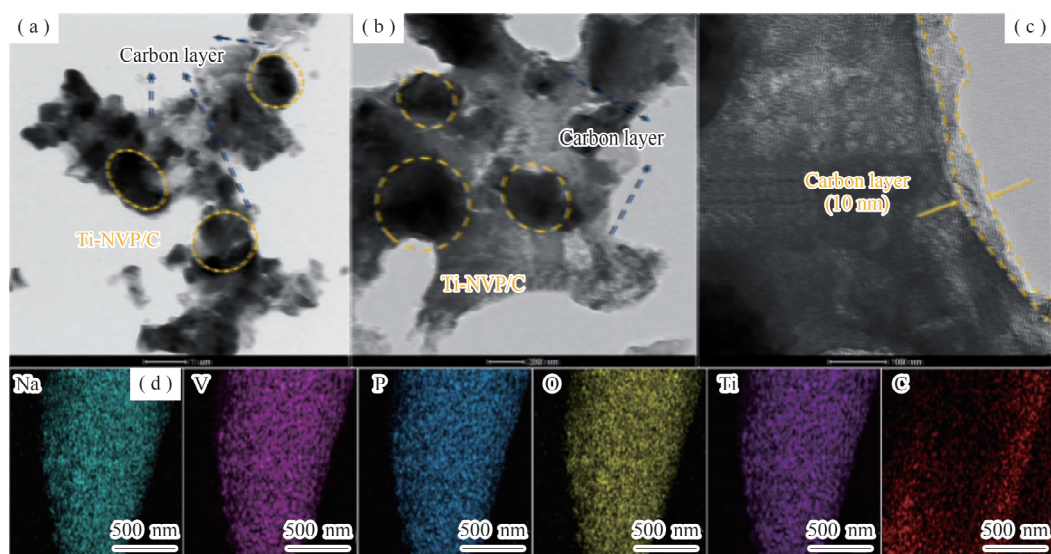


图 2 (a) NVP/C 和(c,d) Ti-NVP/C 在不同放大倍数下的 TEM 图,以及(d) Ti-NVP/C 的元素分布图

为了探究碳包裹以及 Ti 掺杂对于 NASICON 结构的影响,采用 XRD 研究了 NVP 正极的在掺杂前后的结构变化。如图 3(a)所示,NVP/C 和 Ti-NVP/C 呈现出的衍射峰均可以归属于 NASICON 结构(JCPDS 卡片号 53-0018),空间群为 $R-3c$ ^[8]。其尖锐的峰型和较窄的峰宽表明所制备材料具有良好的结晶性^[24]。此外,在 XRD 衍射结果中没有观察到任何杂质的衍射峰,充分证明微量钛元素的引入并不会影响到 NVP 正极的晶体结构^[25]。值得注意的是,在 $46^\circ \sim 48^\circ$ 和 $55^\circ \sim 60^\circ$ 之间出现了几个其它物相的较弱衍射峰,可能是球磨法制备时引入的 $NaVP_2O_7$ 杂相导致的。上述 XRD 衍射结果并没有给出碳包裹层的结构信息,因此继续利用拉曼光谱对 NVP/C 和 Ti-NVP/C 中的碳组分进行了表征。如图 3(b)所示,NVP/C 和 Ti-NVP/C 的拉曼光谱在 1333 cm^{-1} (D 带)和 1593 cm^{-1} (G 带)处出现了两个明显的宽峰,分别对应于碳材料中的无序结构和石墨化结构,此结果证实了所制备样品中含碳组分的存在^[26]。此外,拉曼光谱中的 D 带和 G 带强度之比(I_D/I_G)可以定量分析碳材料中的缺陷和石墨化程度^[27]。经过计算,NVP/C 和 Ti-NVP/C 的 I_D/I_G

值分别为 0.87 和 0.94,这表明 Ti 掺杂与碳包裹为 NVP 复合正极造成了丰富的缺陷,可提供额外的储钠活性位点,从而大幅提升其电化学性能^[28]。此外,我们比较了所制备的 Ti-NVP/C 与商业化 NVP(购于深圳科晶)的振实密度。如图 3(c)所示,Ti-NVP/C 与商业化 NVP 的振实密度分别为 $1.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。Ti-NVP/C 较低的振实密度是由于其中碳包裹层造成的,后续可进一步优化 Ti-NVP/C 中的碳含量来增加其振实密度。

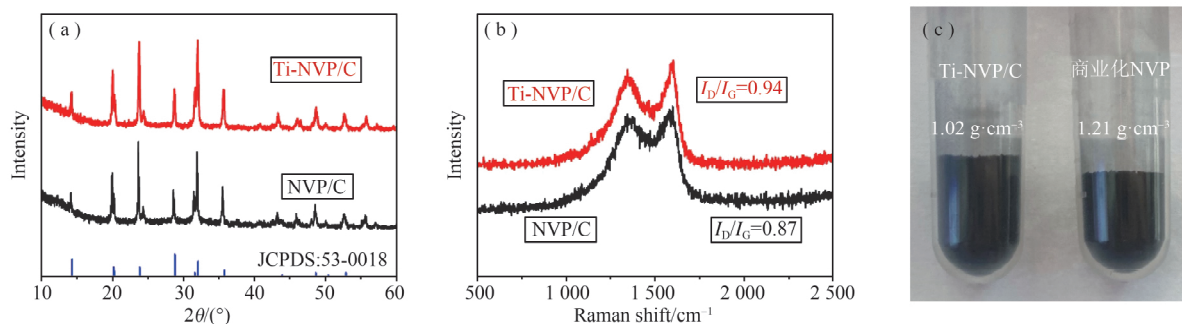


图3 NVP/C 和 Ti-NVP/C 的(a) XRD 图谱和(b)拉曼光谱;(c) Ti-NVP/C 与商业化 NVP 振实密度的比较

NVP/C 以及 Ti-NVP/C 材料的化学组成用 XPS 进行了系统表征。在 NVP/C 的总谱中[图 4(a)],可以明显看出 Na、P、V、C 和 O 的信号,这与其化学组成相一致;而钛掺杂后在总谱中额外出现了 Ti 信号峰,表明在 NASICON 结构中成功掺杂了钛元素。图 4(b,c)是 Ti-NVP/C 的 V 2p 和 Ti 2p 的高分辨 XPS 谱。在 V 2p 谱图中,其在 518.4 和 524.1 eV 处的结合能对应于 V^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 峰^[21]。而在 Ti 2p 谱中的两个分峰分别位于 458.1 和 464.3 eV,可以归属于 Ti^{4+} ,进一步证实了 Ti^{4+} 被成功掺杂到了 NASICON 的结构中^[20]。此外,Ti-NVP/C 的 XPS 原子含量结果表明所制备样品中 Ti 的原子摩尔含量为 2.3%。图 4(d)展示了 NVP/C 的 V 2p 高分辨 XPS 谱图,其 V $2p_{3/2}$ 和 V $2p_{1/2}$ 峰呈现出与 Ti-NVP/C 相似的特征。为了定量分析 NVP/C 以及 Ti-NVP/C 中的碳含量,我们对两个样品进行了热重分析[图 4(e,f)],可分析得到 NVP/C 和 Ti-NVP/C 中的碳的质量含量分别为 5.16% 和 7.27%。柠檬酸热解产生的碳一方面可以增加复合正极的电子导电性,还可以缓冲 NVP 循环过程产生的结构应力。

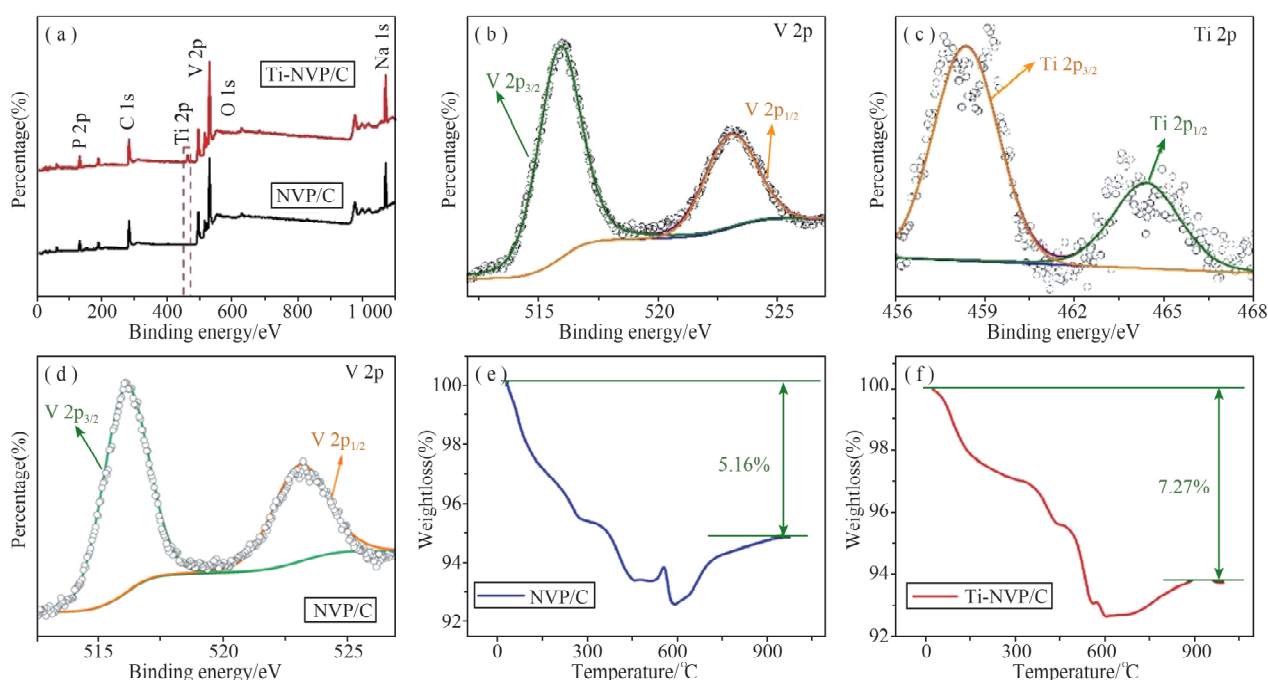


图4 (a) NVP/C 和 Ti-NVP/C 的 XPS 总谱图;Ti-NVP/C 的(b) V 2p 和(c) Ti 2p 的高分辨 XPS 谱图;
(d) NVP/C 的 V 2p 的高分辨 XPS 谱图;(e) NVP/C 和(f) Ti-NVP/C 的热重曲线

3.2 电化学性能分析

为了进一步探究钛掺杂对于 NVP 复合正极的电化学行为的影响,对所组装的扣式电池进行了循环伏安测试,测试条件为:扫描速度为 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电压范围为 $2.3 \sim 4.0 \text{ V}$ 。图 5 展示了 NVP/C 和 Ti-NVP/C 的前三圈循环伏安曲线。从两个样品的循环伏安曲线中可以看出,一对位于 $3.48/3.31 \text{ V}$ 的氧化还原电对,对应于 V^{3+} 和 V^{4+} 之间的转换^[23]。此外,在 3.2 V 左右出现了一个较弱的还原峰,这是由于 NVP 正极在放电过程中的结构转变导致的;而随着循环的进行,该峰会逐渐变弱,说明 NVP 正极在经历前期的结构活化后,其结构稳定性进一步得到改善^[29]。另外, Ti-NVP/C 的电化学极化(氧化峰和还原峰之间的电位差, ΔV)为 0.18 V ,也要小于 NVP/C ($\Delta V = 0.21 \text{ V}$),表明 Ti-NVP/C 在电化学过程中具有较低的电化学极化和良好的电化学可逆性^[23]。上述循环伏安结果表明,钛掺杂改善了 NVP 正极的电荷传输,降低了电极极化,有助于提升其电化学性能^[24]。

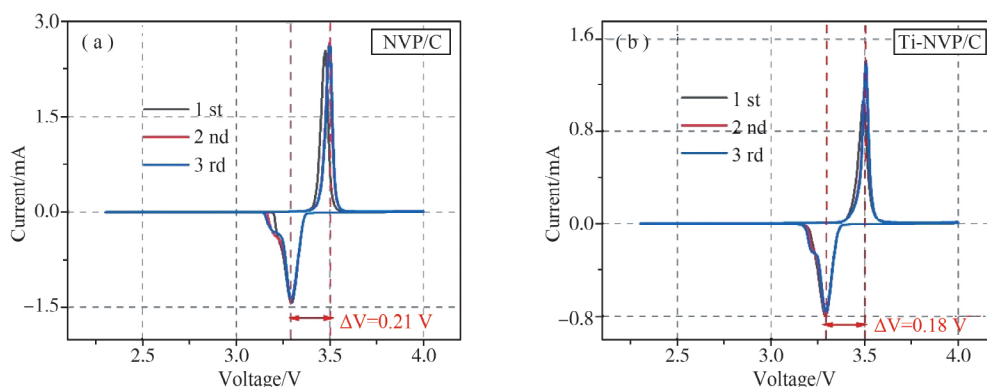


图 5 (a)NVP/C 和(b)Ti-NVP/C 在 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 电流密度下的循环伏安曲线

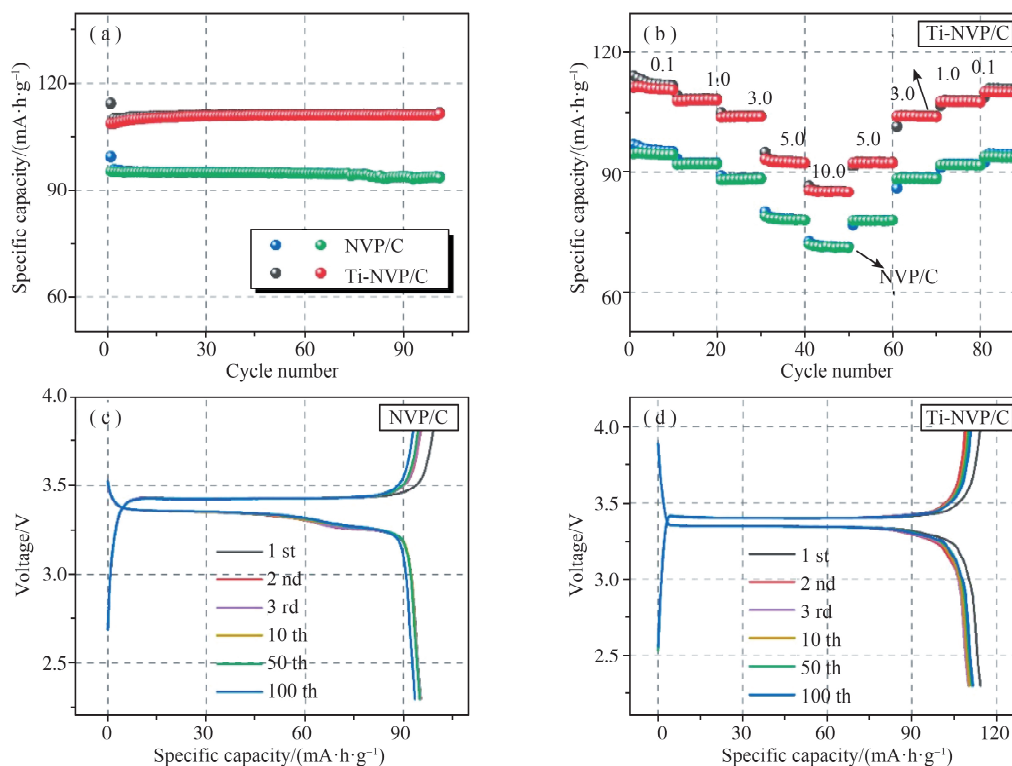


图 6 (a)NVP/C 和 (b)Ti-NVP/C 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性能和 (b)倍率测试;

(c)NVP/C 和 (d)Ti-NVP/C 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线

为了探究钛掺杂对于 NVP 正极电化学性能的影响,在半电池中进行了恒电流充放电和倍率测试。需要指出的是,为了真实反映复合正极材料的电化学活性,电化学测试中活性质量没有扣除碳的含量。图 6 (a)为所制备的 NVP/C 和 Ti-NVP/C 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环性能。从图中可以看出两个样品均表现出良

好的循环稳定性,这源于 NVP 开放的 NASICON 结构^[8]。而钛掺杂样品表现出更高的容量,在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 100 圈后, Ti-NVP/C 的可逆容量仍达到 $111.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于未掺杂样品(NVP/C)的可逆比容量($95.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)。需要强调的是, Ti-NVP/C 的高可逆比容量已接近 NVP 的理论比容量($117 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$),说明微量钛元素的引入提升了 NVP 正极的电化学活性和可逆性,这可归因于钛掺杂和碳包裹诱导的快速离子反应动力学和高电子传导性^[30]。此外, Ti-NVP/C 的倍率性能也明显优于 NVP/C [图 6(b)],当电流密度从 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $10.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$,其平均可逆容量分别为 111.2、108.3、104.1、92.8 和 $85.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,明显高于 NVP/C 的倍率性能(95.6、92.4、88.3、78.3 和 $71.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)。Ti-NVP/C 良好的倍率性能源于结构内部良好的离子扩散以及碳包裹带来的良好电子导电性,从而降低了材料的欧姆极化,提升 NVP 正极的性能输出^[22]。图 6(c,d)为 NVP/C 和 Ti-NVP/C 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线,其充放电曲线在 3.4 V 处均呈现出一个清晰的电压平台,对应于 V^{3+} 和 V^{4+} 之间的转换。充放电曲线中的电压平台和循环伏安测试中的氧化还原峰高度吻合。相比于 NVP/C, Ti-NVP/C 的平坦的电位平台与较低的电化学极化有助于 NVP 正极内部快速的电荷转移和高电化学活性^[1]。总之,微量的钛掺杂加快 NVP 正极的离子扩散,提高电极电子导电性和稳定性,有助于 Ti-NVP/C 的高容量输出和高倍率性能^[31]。

为验证 NVP/C 和 Ti-NVP/C 正极材料在电荷转移动力学方面的差异。我们对循环后的电极进行电化学阻抗谱测试[图 7(a)]。从两者的奈奎斯特曲线中可以看出,位于中频区的半圆以及低频区的斜线。其中中频区半圆对应于电荷转移阻抗,而低频区的斜线对应于瓦尔堡阻抗,与钠离子在固相电极内的扩散相关^[32]。拟合后结果表明 NVP/C 的电化学转移阻抗($1\,193.0 \, \Omega$)要远远大于 Ti-NVP/C ($696.6 \, \Omega$),从而表明 Ti-NVP/C 电极具有更快的电荷转移动力学和更高的电导率^[8]。此外,根据瓦尔堡阻抗与钠离子扩散系数之间的关系,可以根据低频区扩散数据进一步评估掺杂和未掺杂对 NVP 正极离子扩散动力学的影响。

$$D_{\text{Na}^+} = R^2 T^2 / 2 S^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2, \quad (1)$$

$$Z' = R_s + R_{\text{ct}} + \sigma \omega^{-1/2}, \quad (2)$$

在方程(1)中, σ 表示瓦尔堡因子, R 、 T 、 S 、 n 、 F 和 C 分别表示气体常数、热力学绝对温度、电极比表面积、参与氧化还原反应的电子数、法拉第常数和晶体结构中 Na^+ 离子的浓度($6.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[25]; 方程(2)中, Z' 、 R_s 、 R_{CT} 、 ω 和 σ 分别表示阻抗实部、电池系统阻抗、电荷转移阻抗、角频率和瓦尔堡阻抗。从方程(1)中可以看出,钠离子扩散系数只与瓦尔堡因子相关,较大的瓦尔堡因子意味着较大的钠离子扩散系数。从方程式(2)中可以看出,瓦尔堡因子可以从 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 的曲线中得到。经过进一步的拟合[图 7(b)],其 σ 值分别为 $111.7 \, \Omega \cdot \text{s}^{-1}$ (NVP/C) 和 $35.9 \, \Omega \cdot \text{s}^{-1}$ (Ti-NVP/C),结果说明 Ti-NVP/C 中的离子扩散系数几乎是 NVP/C 的 9.68 倍,进一步表明钛掺杂可以提升 NVP 正极的离子传输,减小电极极化,提升活性材料的利用率和电化学活性^[18]。

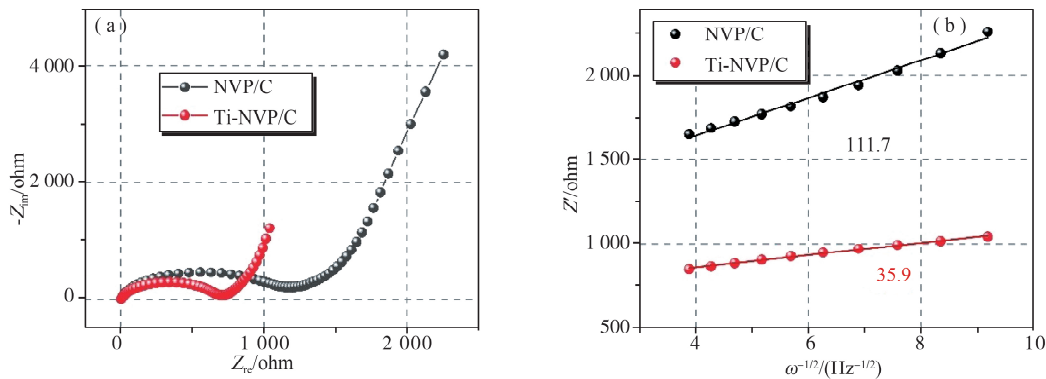


图 7 NVP/C 和 Ti-NVP/C 电极在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 100 圈后的 (a) 电化学阻抗谱以及 (b) Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 关系曲线图

4 结论

综上所述,利用简单快速的球磨法成功制备了 Ti-NVP/C 复合正极。在 NASICON 结构中部分引入微

量钛元素,可以显著增加 NVP 正极的结构稳定性,改善离子传输性能。此外,钛掺杂与柠檬酸热解产生的导电碳相结合促进了离子/电子传输,减小了电化学极化。系统的结构表征和电化学测试表明钛掺杂样品增加了钠离子扩散系数,显著提升了 NVP 正极的电化学活性。该工作可为今后高性能 NVP 正极的研发提供借鉴。

参 考 文 献

- [1] CHEN H Z,ZHANG B,WANG X,et al.CNT-decorated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ microspheres as a high-rate and cycle-stable cathode material for sodium ion batteries [J].ACS Applied Materials & Interfaces,2018,10(4): 3590-3595.
- [2] OH J A S,HE H Y,SUN J G,et al.Dual-nitrogen-doped carbon decorated on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ to stabilize the intercalation of three sodium ions[J].ACS Applied Energy Materials,2020,3(7): 6870-6879.
- [3] CHEN G X,HUANG Q,WU T,et al.Polyanion sodium vanadium phosphate for next generation of sodium-ion batteries-a review[J].Advanced Functional Materials,2021,30(34): 2001289.
- [4] LI J B,DING Z B,PAN L K,et al.Facile self-templating synthesis of layered carbon with N,S dual doping for highly efficient sodium storage[J].Carbon,2021,173: 31-40.
- [5] QUE H,CHANG C L,YAN J C,et al.Construction of simultaneous modified $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode with K/Zr substitution and carbon nanotubes enwrapping for high performance sodium ion battery[J].Ceramics International,2021,48(1): 397-406.
- [6] TIAN Z Y,CHEN Y J,CHENG J,et al.Boosting the rate capability and working lifespan of K/Co co-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ for sodium ion batteries[J].Ceramics International,2021,47(15): 22025-22034.
- [7] NAYAK P K,YANG L T,BREHM W,From lithium-ion to sodium-ion batteries;advantages,challenges, and surprises[J].Angewandte Chemie-International Edition,2018,57(1): 102-120.
- [8] HUANG H B,LUO S H,LIU C L,et al.Double-carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a superior cathode material for Na-ion batteries[J].Applied Surface Science,2019,487: 1159-1166.
- [9] ZHAO Y L,CAO X X,FANG G Z,et al.Hierarchically carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanoflakes for high-rate capability and ultralong cycle-life sodium ion batteries[J].Chemical Engineering Journal,2018,339: 162-169.
- [10] WAN X,LIU K L,LEI P,et al.Carbon Nanolayer-Coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanocrystals embedded in conductive carbon matrix as high-performance cathode for sodium-ion batteries[J].ChemElectroChem,2018,5(18): 2630-2635.
- [11] ZHENG L L,XUE Y,LIU B S,et al.High performance $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode prepared by a facile solution evaporation method for sodium-ion batteries[J].Ceramics International,2017,43(6): 4950-4956.
- [12] YAN Z C,TANG L,HUANG Y Y,et al.A hydrostable cathode material based on the layered P2@P3 composite that shows redox behavior for copper in high-rate and long-cycling sodium-ion batteries[J].Angewandte Chemie,2019,58(5): 1412-1416.
- [13] XU C L,XIAO R J,ZHAO J M,et al.Mn-rich phosphate cathodes for Na-ion batteries with superior rate performance[J].ACS Energy Letters,2021,7(1): 97-107.
- [14] LIU X,DENG R S,WEI X J,et al. Mg^{2+} and Mn^{2+} bimetallic co-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as advanced cathode for sodium-ion batteries[J].Journal of Alloys and Compounds,2022,895(2): 162511.
- [15] LIU T F,WANG B,GU X X,et al.All-climate sodium ion batteries based on the NASICON electrode materials[J].Nano Energy,2016,30: 756-761.
- [16] SALEHI A H,MASOUDPANAH S M,HASHEMINIASARI M,et al.Facile synthesis of hierarchical porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites with high-performance Na storage properties[J].Journal of Power Sources,2021,481: 228828.
- [17] CUI G J,WANG H,YU F P,et al.Scalable synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ with high safety and ultrahigh-rate performance for sodium-ion batteries[J].Chinese Journal of Chemical Engineering,2021,46: 280-286.
- [18] WANG E H,CHEN M Z,LIU X H,et al.Organic cross-linker enabling a 3D porous skeleton-supported $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$ composite for high power sodium-ion battery cathode[J].Small Methods,2018,3(4): 1800169.
- [19] WANG Z Y,LIU J M,DU Z J,et al.Enhancing Na-ion storage in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathodes for sodium ion batteries through Br and N co-doping[J].Inorganic Chemistry Frontiers,2020,7: 1289.
- [20] HUANG Y Y,LI X,WANG J S,et al.Superior Na-ion storage achieved by Ti substitution in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J].Energy Storage Materials,2018,15: 108-115.

(下转第 52 页)

- [23] ZHAO X, LIU D, HUANG H, et al. The stability and defluoridation performance of MOFs in fluoride solutions[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 185: 72-78.
- [24] ZHANG T, JIN X, OWENS G, et al. Remediation of malachite green in wastewater by ZIF-8@Fe/Ni nanoparticles based on adsorption and reduction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 594: 398-408.
- [25] YUR, WU Z. High adsorption for ofloxacin and reusability by the use of ZIF-8 for wastewater treatment[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 308: 110494.
- [26] NEKOUEI MARNANI N, SHAHBAZI A. A novel environmental-friendly nanobiocomposite synthesis by EDTA and chitosan functionalized magnetic graphene oxide for high removal of Rhodamine B: adsorption mechanism and separation property[J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 715-725.
- [27] DAI J, XIAO X, DUAN S, et al. Synthesis of novel microporous nanocomposites of ZIF-8 on multiwalled carbon nanotubes for adsorptive removing benzoic acid from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 64-74.
- [28] AOPNGAN C, NONKUMWONG J, PHUMYING S, et al. Amine-functionalized and hydroxyl-functionalized magnesium ferrite nanoparticles for Congo red adsorption[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(8): 5329-5341.
- [29] QIAN H, LIN Y L, XU B, et al. Adsorption of haloforms onto GACs: Effects of adsorbent properties and adsorption mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 849-859.
- [30] AHMAD Z U, YAO L, WANG J, et al. Neodymium embedded ordered mesoporous carbon (OMC) for enhanced adsorption of sunset yellow: Characterizations, adsorption study and adsorption mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 814-826.
- [31] SALAHSHOOR Z, SHAHBAZI A. Modeling and optimization of cationic dye adsorption onto modified SBA-15 by application of response surface methodology[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(29): 13615-13631.
- [32] LIU L, MA Y, YANG W, et al. Reusable ZIF-8@chitosan sponge for the efficient and selective removal of Congo red[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(36): 15459-15466.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 24 页)

- [21] CHENG J, CHEN Y J, SUN S Q, et al. Simultaneous zirconium substitution and polypyrrole interconnection of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanoparticles for superior sodium storage performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 377: 138120.
- [22] CHEN Y J, XU Y L, SUN X F, et al. Effect of Al substitution on the enhanced electrochemical performance and strong structure stability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 375: 82-92.
- [23] CHEN Y J, CHENG J, WANG C, et al. Simultaneous modified $\text{Na}_{2.9}\text{V}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}@r\text{GO}$ as a superior high rate and ultralong lifespan cathode for symmetric sodium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127451.
- [24] GUO C, YANG J W, CUI Z Y, et al. In-situ structural evolution analysis of Zr-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ coated by N-doped carbon layer as high-performance cathode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 65: 514-523.
- [25] LING R, CAI S, XIE D L, et al. Three-dimensional hierarchical porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ structure with high rate capability and cycling stability for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 264-272.
- [26] LI J B, LI J L, DING Z B, et al. In-situ encapsulation of Ni_3S_2 nanoparticles into N-doped interconnected carbon networks for efficient lithium storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122108.
- [27] LI J B, YAN D, HOU S J, et al. Metal-organic frameworks derived yolk-shell ZnO/NiO microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 579-589.
- [28] LI J B, TANG S C, LI Z Q, et al. Crosslinking nanoarchitectonics of nitrogen-doped carbon/MoS₂ nanosheets/Ti₃C₂T_x MXene hybrids for highly reversible sodium storage[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(23): 5293-5303.
- [29] CHENG J, CHEN Y J, WANG Y Z, et al. 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[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 474: 228632.
- [30] PARK J Y, SHIM Y S, KIM Y I, et al. An iron-doped NASICON type sodium ion battery cathode for enhanced sodium storage performance and its full cell applications[J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2020, 8: 20436.
- [31] CAO X X, PAN A Q, YIN B, et al. 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[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 312-323.
- [32] LI J B, DING Z B, LI J L, et al. Synergistic coupling of $\text{NiS}_{1.03}$ nanoparticle with S-doped reduced graphene oxide for enhanced lithium and sodium storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127199.

(责任编辑:蒲锡鹏)