

双碳包裹磷酸钒钠的合成及电化学性能研究

李子茜,李家宝*,唐绍聪,郝静静

(扬州大学化学化工学院,江苏扬州 225002)

摘要:聚阴离子型磷酸钒钠正极具有原料储量丰富、成本低和对环境友好的特点,具有十分稳定的钠离子超导体结构,其NASICON结构骨架形成了稳定的容纳位,并且开放的三维离子迁移通道有利于改善钠离子的扩散,是钠离子电池理想的正极材料。然而磷酸钒钠较低的电导率以及循环过程中结构的变化会导致较大的电极极化和晶体结构的变形,对磷酸钒钠的循环性能不利。为了改善磷酸钒钠的电导率以及缓解其在循环过程中的体积/结构变化,通过结合溶胶-凝胶以及原位聚多巴胺包裹的方法,引入柠檬酸和聚多巴胺,原位转化为多孔碳和氮掺杂碳,形成基于双碳包裹的磷酸钒钠。研究表明,双碳包裹结构能够提供高电导率以及足够的缓冲介质,该双碳包裹的磷酸钒钠表现出良好的电化学性能,在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下可逆比容量可达 $99.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $10.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环2000周后可逆比容量依旧高达 $76.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此,双碳包裹对于提升磷酸钒钠电极性能的有益作用,为改善聚阴离子型正极材料的电化学性能提供借鉴。

关键词:磷酸钒钠;氮掺杂碳;双碳包裹;正极材料;电化学性能

中图分类号:TK0

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2022)04-0511-07

引文格式:李子茜,李家宝,唐绍聪,等. 双碳包裹磷酸钒钠的合成及电化学性能研究[J]. 材料研究与应用,2022,16(4):511-517.

LI Ziqian, LI Jiabao, TANG Shaocong, et al. Synthesis of Dual Carbon Coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with Excellent Electrochemical Performance[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(4): 511-517.

近二十年来,基于锂离子电池的高能量密度、低成本以及长循环寿命的特点,已经被广泛应用于便携式电子设备、电动汽车及储能电网等领域中。然而锂资源的储量有限,并且随着锂离子电池的大量使用,锂离子电池的原材料价格不断上涨,限制了锂离子电池的进一步发展^[1-2]。钠离子电池具有与锂离子电池相似的工作机制,并且钠资源储量丰富,安全性更好,成为锂离子电池的潜在替代者,受到研究者的广泛关注^[3-6]。众所周知,电极材料对于电池的性能起到了至关重要的作用。由于钠离子的半径比锂离子的更大,因此在电极材料的设计上需要为钠离子提供足够的离子通道,实现高速可逆的离子嵌入和脱出^[7-8]。

按照工作机制,负极材料可分为嵌入型、转化型

和合金型三类,其中转化型和合金型负极的电导率差、体积结构变化大,不适合作为钠离子电池负极^[9-10]。钠离子电池嵌入型负极主要包括硬碳和二氧化钛,基于其合适的工作电压与稳定的结构,相关研究已被广泛开展,其储钠性能及相关机理也已经被揭示^[7]。相比于负极材料,正极材料的选择十分有限,并且正极材料的结构调控等对于提升钠离子电池的电化学性能至关重要。

聚阴离子型材料磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, NVP)具有稳定的三维空间结构及钠离子超导体通道,其理论比容量高达 $117\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、工作电压为 3.4 V ^[11-12]。磷酸钒钠不仅具有高能量密度和良好的热稳定性,其快速的离子通道更有利于钠离子在材料内部的迁移,是一种非常有前景的高性能钠离

收稿日期:2022-05-10

作者简介:李子茜(1997-),女,江苏扬州人,硕士研究生,主要研究方向为钠离子电池正极材料的结构优化和性能提升,
E-mail:1029002847@qq.com。

通信作者:李家宝(1991-),博士,主要从事高性能锂/钠离子电池电极材料的研发及电解液组分优化等相关工作,
E-mail:jiabaoli@yzu.edu.cn。

子电池正极材料^[13]。然而,由于磷酸钒钠自身电子导电性($10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)较低,导致其比容量和库伦效率较低,从而使其循环稳定性和倍率性能的下降^[14]。因此,对磷酸钒钠进行合理的结构优化,进一步改善其电化学性能有助于高性能钠离子电池的发展。

为了改善磷酸钒钠的电化学性能,近些年来研究者提出了很多改善方法,包括与导电碳网络进行复合、杂原子掺杂以及三维多孔网络结构的构建^[15]。与导电网络复合的方法,一方面可以提升磷酸钒钠的电子导电性并极大改善材料的极化,另一方面导电网络还可以提供足够的介质以缓解磷酸钒钠在循环过程中的体积/结构的变化^[16]。杂原子掺杂作为一种能够显著改善磷酸钒钠电化学性能的策略,其可以调控 NASICON(钠超离子导体)的微观结构,改善其离子/电子导电性^[11]。三维多孔结构的构筑,一方面可以提供较多的反应活性位点,另一方面可以改善电解液和电极材料之间的浸润,提升界面动力学^[17]。上述三个改善措施中,杂原子掺杂对于改善磷酸钒钠的机制目前尚不清晰,而碳复合及多孔结构的构建则更为直接高效。例如,Cui等利用溶胶-凝胶结合冷冻干燥的方法制备了磷酸钒钠/碳的复合物,其在0.1、1.0及10 C的电流密度下,比容量分别为113.4、107.0和87.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,展现出良好的储钠性能^[18]。此外,Salehi等^[12]报道了一种具有多孔结构的磷酸钒钠/碳复合物,具有良好的电化学可逆性和高电子导电性,在1.0 C电流密度下循环200周后其比容量高达99.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在10 C电流密度下其比容量为96.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在Ling^[16]和Wang^[19]的研究结果也表明,通过碳复合和三维立体结构构建,能有效提升磷酸钒钠的电化学性能。

目前,碳复合和构建三维多孔结构成为改善磷酸钒钠电化学性能的主要方法之一,但是大多数的研究中碳源主要来源于柠檬酸的碳化,而柠檬酸在反应体系中并不仅仅是提供碳源,同时也是合成磷酸钒钠的必要条件^[20]。与此同时,由柠檬酸衍生的碳在磷酸钒钠循环过程中起到的作用有限,比容量的衰减和循环寿命的缩短依旧不能避免。因此,需要进一步引入碳源,尤其是杂原子掺杂碳,对磷酸钒钠进行双碳包裹,进一步增强磷酸钒钠电极的电子导电性,以及缓解其自身在循环过程中的结构变化,从而提升磷酸钒钠电极的电化学性能。

本文利用凝胶-溶胶结合聚多巴胺包裹的方法,通过原位碳化的策略,实现对磷酸钒钠的双碳包裹。同时,对磷酸钒钠的结构及电化学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

实验中所用的钒酸铵(NH_4VO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)、磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)和多巴胺,均购自上海阿拉丁试剂有限公司,他们的纯度均为化学纯。实验室用水为去离子水。

1.2 双碳包裹的磷酸钒钠的制备

按照一定的化学计量比,将 NH_4VO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和柠檬酸添加到50 mL的去离子水中,其中柠檬酸和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的摩尔比为1:2。将上述混合物充分混合均匀后,在80 °C水浴中加热并搅拌直至水分完全挥发,然后将混合物放置在真空干燥箱中,80 °C下干燥过夜,待干燥后碾磨成粉末的碳包裹磷酸钒钠保存备用。而在后续的聚多巴胺包裹中,取干燥好的碳包裹磷酸钒钠1.0 g,将其均匀分散在缓冲溶液中并搅拌均匀,然后加入0.1 g的多巴胺后继续搅拌,实现多巴胺在碳包裹磷酸钒钠上的聚合并保存备用。首先将所得到的材料在400 °C下进行热处理,其中升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、保温4 h,然后在相同条件下进行进一步的热处理并保温6 h,上述热处理均在氮气保护气氛中进行,最终得到双碳包裹的磷酸钒钠。

1.3 结构表征

为了观察所制备材料的NASICON结构,利用D8 Advance X射线衍射仪对材料进行扫描测试(铜靶,电压为40 kV,X射线波长为 1.5406 \AA)。利用拉曼光谱(RM-100, Renishaw In Via)对双碳结构进行表征。为了证实聚多巴胺转为氮掺杂碳,利用X-射线光电子能谱对其组成和元素价态进行表征。为了研究双碳包裹对磷酸钒钠微观结构的影响,利用扫描电镜和透射电镜对所制备的样品进行形貌和结构观察。碳包裹磷酸钒钠命名为NVP/C,双碳包裹的磷酸钒钠命名为NVP/C/NC。

1.4 电化学性能测试

工作电极的制备,将碳包裹或者双碳包裹的磷酸钒钠、导电剂(乙炔黑)和粘结剂(羧甲基纤维素钠)按照质量比8:1:1混合,然后加入至去离子水中,将其调控至具有一定黏度后涂覆在干净的铝箔上,然后置于100 °C真空干燥箱中进行干燥。干燥后将电极裁剪为圆形电极片,称量并计算活性物质负载量。钠离子半电池的组装,钠片作为对电极和参比电极,Whatman玻璃纤维为隔膜,电解液为浓

度 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaClO_4 溶于碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯(体积比为 1:1)及添加剂为 5% 的氟代碳酸乙烯酯。所制备材料的电化学性能测试在蓝电电化学测试系统中进行,测试条件为频率 0.1—100 000 Hz、偏压 5 mV。循环伏安在辰华 660B 上进行。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌及结构表征

为了观察碳包裹和双碳包裹对磷酸钒钠电极的

形貌和微观结构的影响,对其进行了扫描电镜表征,结果如图 1 所示。从图 1 可见:NVP/C 呈现出明显块状结构,没有特殊形貌,其表面粗糙并具有颗粒感;相比之下,NVP/C/NC 的颗粒尺寸更小,这样有利于缩短离子的扩散距离,并且其表面呈现疏松多孔的结构,可以改善电解液的浸润,增强电极和电解液之间的相互作用^[21]。由此可知,双碳包裹形成的微观结构,更加有利于磷酸钒钠电极的电化学性能的提升^[22]。

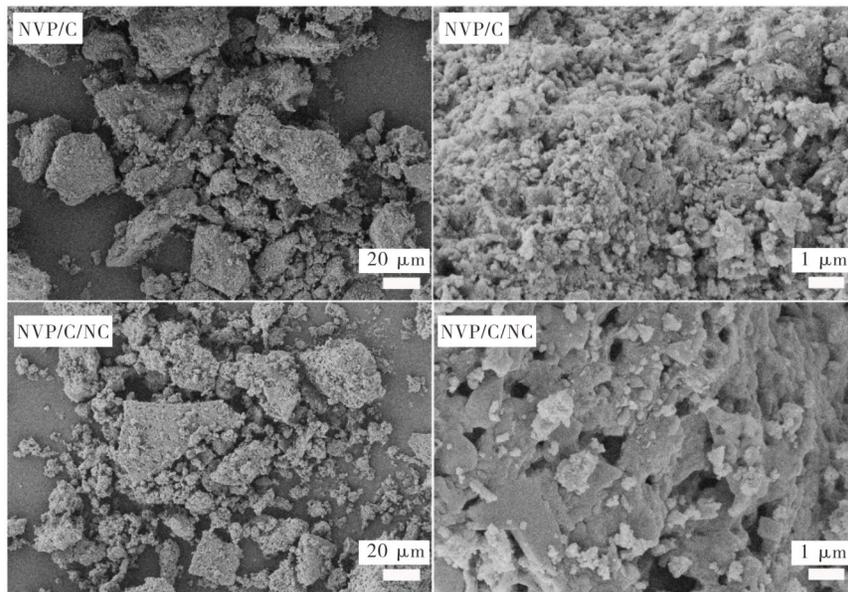


图 1 NVP/C 和 NVP/C/NC 不同放大倍数下的扫描电镜图片
Figure 1 SEM images of the NVP/C and NVP/C/NC with different magnifications

双碳包裹可以促进电解液的浸润,使离子在界面处的传输得到增强,与此同时碳材料优异的导电性也可以增强复合物的电子导电性^[23]。电极材料中离子/电子导电性的改善可以缓解电极极化,进而充分释放 NVP 的电化学活性^[24]。因此,通过透射电镜对材料微观结构进行了更加细致的表征,其结果如图 2 所示。从图 2 可见:在 NVP 颗粒的表面形成了多孔碳和氮掺杂碳的双碳包裹结构,这与实验设计相一致,充分证明了所采用的实验方法的可行性。

为了探究碳包裹和双碳包裹对于磷酸钒钠晶型结构的影响,针对所制备的材料进行了 X-射线衍射表征,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出:所有的衍射峰均可以归于磷酸钒钠的 NASICON 结构(JCPDS no. 53-0018),表明聚多巴胺的引入没有改变其 NASICON 结构^[20];此外,两个样品较强的衍射峰说明了磷酸钒钠具有良好的结晶性,有利于充

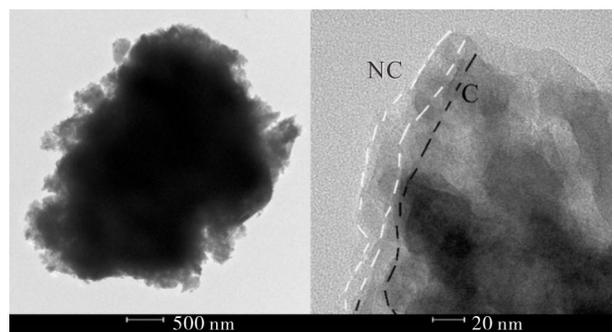


图 2 NVP/C/NC 在不同放大倍数下的透射电镜图片
Figure 2 TEM images of the NVP/C/NC with different magnifications

分发挥 NASICON 结构中离子通道快速传输离子的作用^[25]。

为进一步揭示双碳的结构特征,对所制备的两个样品进行了拉曼光谱表征(图 4)。从图 4 可以看出,在 1350 和 1580 cm^{-1} 处出现了两个明显的宽峰,

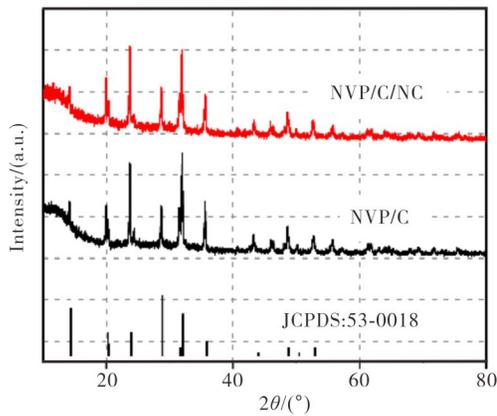


图3 NVP/C和NVP/C/NC的X-射线衍射图谱
Figure 3 XRD patterns of NVP/C and NVP/C/NC

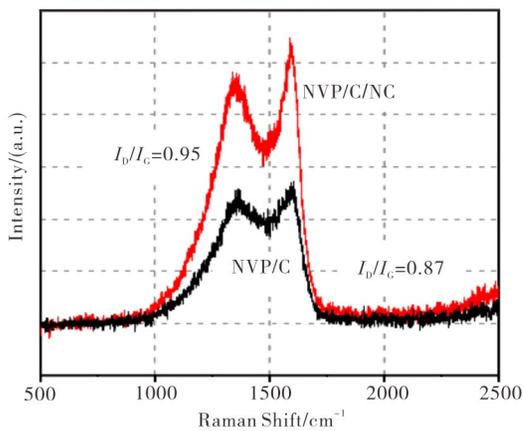


图4 NVP/C和NVP/C/NC的拉曼光谱
Figure 4 Raman spectra of NVP/C and NVP/C/NC

分别对应碳材料的D和G带。其中D带代表碳结构中的缺陷和无序结构,而G带则代表碳材料中的石墨化结构^[9]。值得注意的是D带和G带的强度之比,可以用来评估碳材料的石墨化程度。从图4还可见,NVP/C和NVP/C/NC两个样品中,D带/G

带的强度之比分别为0.87和0.95。表明,由聚多巴胺转化的氮掺杂碳可以提升双碳结构中的缺陷和无序结构,为电化学反应提供丰富的活性位点^[25]。

为进一步揭示所制备材料的表面元素组成和氧化价态,对所制备的样品进行了X-射线光电子能谱表征,如图5所示。从图5可见,在两个样品的总谱中可以观察到P 2p、C 1s、N 1s、V 2p、O 1s和Na 1s的信号峰,一方面证实了两个样品的化学组成,另一方面也证实了氮掺杂碳的存在。上述结构表征表明,凝胶-溶胶结合聚多巴胺包裹的方法不会对磷酸钒钠的晶体结构造成影响,同时磷酸钒钠与双碳的复合提供了大量的电化学活性位点,有利于充分发挥磷酸钒钠的电化学性能^[11]。

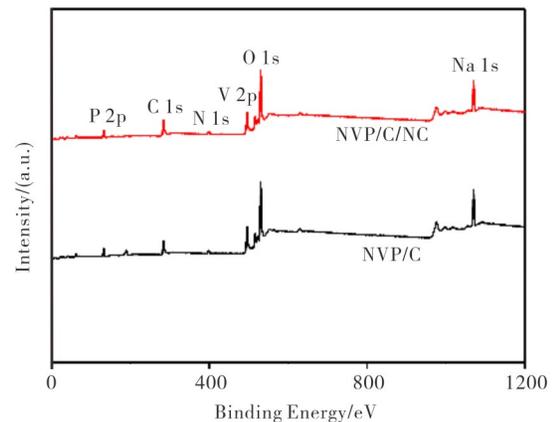


图5 NVP/C和NVP/C/NC的X-射线光电子能谱
Figure 5 XPS spectra of NVP/C and NVP/C/NC

2.2 电化学性能分析

基于上述双碳包裹的结构设计,针对不同样品的电化学性能进行了进一步的研究。首先对两个样品进行了循环伏安测试,结果如图6所示。从图6可见:存在一对明显的氧化还原峰,其氧化峰的位置大

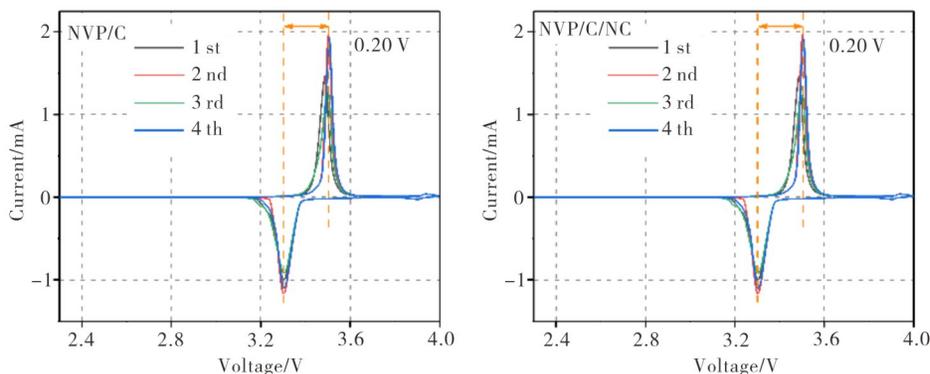


图6 NVP/C和NVP/C/NC的循环伏安曲线

Figure 6 CV curves from 2.3 to 4.0 V at the scan rate of $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ of NVP/C and NVP/C/NC

约在 3.5 V 左右,而还原峰的位置位于 3.1 V 左右,对应于 V^{3+}/V^{4+} 的可逆转变^[26];此外,两个样品的循环伏安曲线都表现出很好的可逆性,而 NVP/C/NC 的电压极化(0.20 V)也要小于 NVP/C (0.17 V)^[27]。

图 7 为 NVP/C 和 NVP/C/NC 在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环性能和倍率性能曲线。从循环对比图可以看出,NVP/C/NC 表现出更高的比容量,在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 100 周后,NVP/C/NC 的可逆比容量为 $99.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而 NVP/C 的比容量仅为 $94.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,

表明双碳包裹提升了磷酸钒钠的电性能。与循环测试类似,从倍率性能曲线可见:NVP/C/NC 同样展现出更为优异的倍率性能,在电流密度 0.1、0.5、2.0、5.0 和 $10.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,其可逆比容量分别为 110.5 、 104.3 、 99.0 、 84.9 和 $74.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,倍率性能明显优于 NVP/C。上述电化学测试表明,多孔碳和氮掺杂碳形成的双碳包裹结构不仅增强了复合物的离子/电子导电性,缓解了电极极化,同时提升了复合物的电化学性能^[13]。

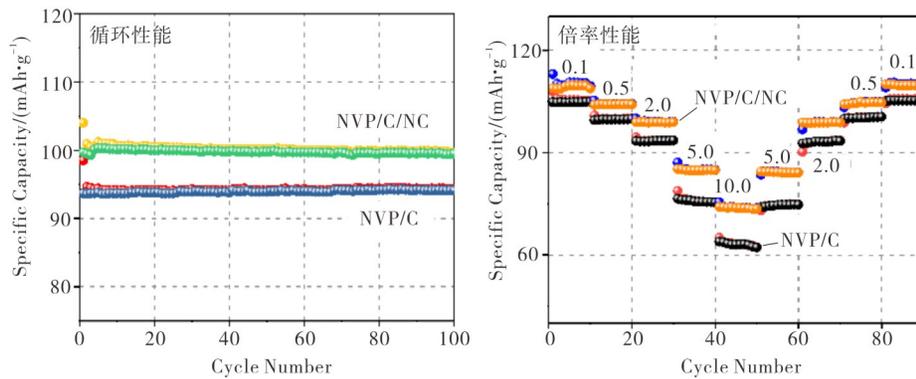


图 7 NVP/C 和 NVP/C/NC 在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环性能、倍率性能曲线

Figure 7 Cycling performance and rate capability of NVP/C and NVP/C/NC at $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

图 8 为 NVP/C 和 NVP/C/NC 的充放电曲线。从图 8 可以看出,电压平台在循环过程中保持的很

好,为相互重叠的充放电曲线。表明,两者具有良好的电化学可逆性^[28-29]。

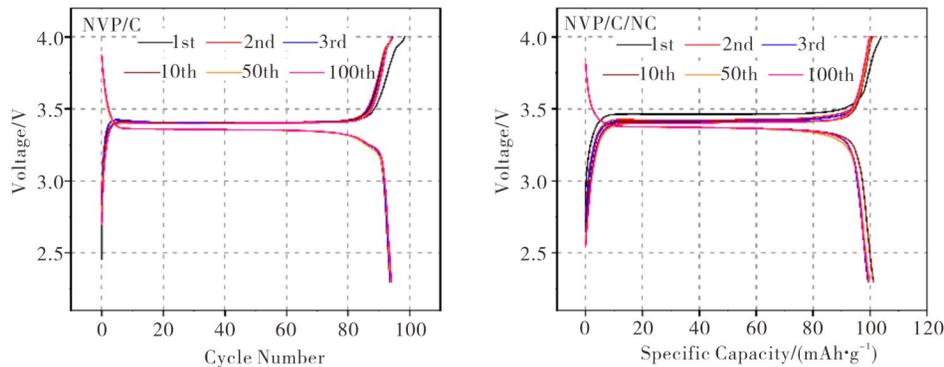


图 8 NVP/C 和 NVP/C/NC 的充放电曲线

Figure 8 Selected discharging/charging profiles of NVP/C and NVP/C/NC at $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

为了进一步分析 NVP/C 和 NVP/C/NC 电极的动力学差异,对两个电极在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 100 周后进行了电化学阻抗谱测试,其相应的奈奎斯特曲线如图 9 所示。从图 9 可以看出:两条奈奎斯特曲线均可以分为三个区域,即高频区的小半圆代表固体电解质界面的阻抗、中频区的大半圆代

表电荷转移阻抗、低频区的斜线代表与离子扩散相关的韦伯斯特阻抗^[13];拟合后发现,NVP/C 及 NVP/C/NC 电极的电荷转移阻抗分别为 460 和 280Ω 。由此表明,双碳包裹结构改善了电极的界面电荷传输,加快了电荷转移,对于电极的倍率性能有益^[12]。

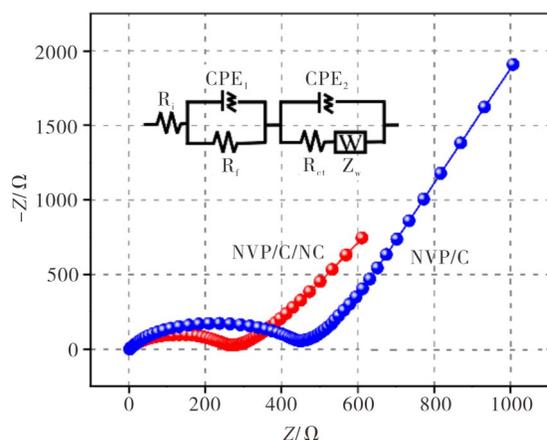


图9 NVP/C和NVP/C/NC电极在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环100周后的奈奎斯特曲线(插图为等效电路图)

Figure 9 The Nyquist plots for the NVP/C and NVP/C/NC electrode after 100 cycles at $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (the insert is the equivalent circuit model)

3 结论

利用凝胶-溶胶结合聚多巴胺包裹的方法制备了多孔碳,以及氮掺杂碳包裹的磷酸钒钠复合物。双碳包裹赋予了磷酸钒钠复合物良好的电子/离子导电性,极大地缓解了电极极化及在循环过程中的结构变化,电荷传输得到极大地改善。结构表征证实了双碳包裹结构及氮掺杂碳的存在,同时电化学测试表明了NVP/C/NC具有更高的循环性能和倍率性能。

参考文献:

[1] CHEN M, HUA W, XIAO J, et al. NASICON-type air-stable and all-climate cathode for sodium-ion batteries with low cost and high-power density [J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1480.

[2] LIU T, WANG B, GU X, et al. All-climate sodium ion batteries based on the NASICON electrode materials [J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 756-761.

[3] LI J, DING Z, LI J, et al. Synergistic coupling of $\text{NiS}_{1.03}$ nanoparticle with S-doped reduced graphene oxide for enhanced lithium and sodium storage [J]. *Chem Eng J*, 2021, 407: 127199.

[4] SUN H, LI J, WANG W, et al. Facile in-situ synthesis of heazlewoodite on nitrogen-doped reduced graphene for enhanced sodium storage [J]. *J Colloid Inter Sci*, 2021, 594: 35-46.

[5] LI J, LI J, DING Z, et al. In-situ encapsulation of Ni_3S_2 nanoparticles into N-doped interconnected carbon networks for efficient lithium storage [J]. *Chem Eng J*, 2019, 378:

122108.

[6] LI J, YAN D, HOU S, et al. Metal-organic frameworks derived yolk-shell ZnO/NiO microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Chem Eng J*, 2018, 335: 579-589.

[7] LI J, YAN D, LU T, et al. An advanced CoSe embedded within porous carbon polyhedra hybrid for high performance lithium-ion and sodium-ion batteries [J]. *Chem Eng J*, 2017, 325: 14-24.

[8] LI J, DING Z, PAN L, 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.

[9] LI J, TANG S, LI Z, et al. Crosslinking nanoarchitectonics of nitrogen-doped carbon/MoS₂ nanosheets/Ti₃C₂T_x MXene hybrids for highly reversible sodium storage [J]. *Chem Sus Chem*, 2021, 14(23): 5293-5303.

[10] LI J, TANG S, LI Z, et al. Boosting the lithium storage performance by synergistically coupling ultrafine heazlewoodite nanoparticle with N, S co-doped carbon [J]. *J Colloid Inter Sci*, 2021, 604: 368-377.

[11] TIAN Z, CHEN Y, 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]. *Ceram Int*, 2021, 47(15): 22025-22034.

[12] 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]. *J Power Sources*, 2021, 481: 228828.

[13] CHENG J, CHEN Y, WANG Y, 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]. *J Power Sources*, 2020, 474: 228632.

[14] WANG Z, LIU J, DU Z, 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]. *Inorg Chem*, 2020 (7): 1289-1297.

[15] PARK J Y, SHIM Y, KIM Y, et al. An iron-doped NASICON type sodium ion battery cathode for enhanced sodium storage performance and its full cell applications [J]. *J Mater Chem A*, 2020(8) 20436.

[16] LING R, CAI S, XIE D, 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]. *Chem Eng J*, 2018, 353: 264-272.

[17] CHEN G, HUANG Q, WU T, et al. Polyanion sodium vanadium phosphate for next generation of sodium-ion batteries—A review [J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(34): 2001289.

[18] CUI G, WANG H, YU F, 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 J Chem Eng, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.06.008>.
- [19] WANG E, CHEN M, LIU X, et al. Organic cross-linker enabling a 3D porous skeleton-supported $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ carbon composite for high power sodium-ion battery cathode [J]. Small Methods, 2018, 3(4): 1800169.
- [20] CHENG J, CHEN Y, SUN S, 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]. Electrochim Acta, 2021, 377: 138120.
- [21] YANG J, LI D, WANG X, et al. Constructing micro-nano $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ architecture for practical high-loading electrode fabrication as superior-rate and ultralong-life sodium ion battery cathode [J]. Energy Storage Mater, 2020, 24: 694-699.
- [22] LIU X, DENG R, WEI X, 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]. J Alloys Compd, 2022, 895: 162511.
- [23] MA H, ZHAO B, BAI J, et al. Improved electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ through electronic and ionic conductivities regulation [J]. J. Electrochem Soc, 2020, 167(7): 070548.
- [24] CAO X, PAN A, 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.
- [25] ZHAO Y, CAO X, FANG G, 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]. Chem Eng J, 2018, 339: 162-169.
- [26] HUANG Q, LIU C, CHEN Y, 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]. Ceram Int, 2021 48 (1): 397-406.
- [27] CHEN Y, XU Y, SUN X, 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]. J Power Sources, 2018, 375: 82-92.
- [28] 李志斌, 黎尽良, 马良, 等. 基底材料改性增强钾金属负极电池的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(1): 174-182.
- [29] 陈通, 张伟, 王学文. 一种简单溶剂热法合成海胆状硫化铋用于钾离子电池负极材料[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(3): 196-202.

Synthesis of Dual Carbon Coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with Excellent Electrochemical Performance

LI Ziqian, LI Jiabao*, TANG Shaocong, HAO Jingjing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

Abstract: Due to the rich reserves, low-cost and environmental friendliness, the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) with NASICON structure, possessing rapid ionic diffusion pathways, has attracted increasing attentions. The open framework, stable sodium storage sites and three-dimensional networks for ion migration make the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ to be one of the most promising cathode materials for sodium-ion batteries (SIBs). Unfortunately, the poor electronic conductivity and structure change of NVP lead to the increased voltage polarization and degradation of crystal structure, which results in poor cycling performance. To address those issues mentioned above, a facile approach combining sol-gel and subsequent polydopamine coating was developed for the synthesis of dual carbon coated NVP, using citric acid and polydopamine as the carbon sources, which can be converted to porous carbon and nitrogen doped carbon simultaneously. Benefitting from the improved electronic conductivity and efficient buffering matrix offered by the dual carbon coating, the resultant NVP wrapped by porous carbon and nitrogen doped carbon (NVP/C/NC) showed superior electrochemical performance, delivering reversible capacities of $99.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles at $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ and $76.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 2000 cycles at $10.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. More importantly, this work sheds some light for the design and fabrication of high-performance NVP based electrodes.

Keywords: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; nitrogen doped carbon; dual carbon coating; electrode materials; electrochemical performance

(学术编辑: 孙文)