

doi: 10.16104/j.issn.1673-1891.2024.04.005

NASICON 型 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 钠电正极材料研究进展

陈若宇^{1a}, Butenko Denys², 黄学烟^{1b}

(1. 福建船政交通职业学院 a. 机械与智能制造学院; b. 汽车学院, 福建 福州 350007;
2. 南方科技大学物理系, 广东 深圳 518055)

摘要: 钠超离子导体(NASICON)型磷酸盐材料是一类离子传导率高、结构稳定性高、晶体结构多样的钠离子电池正极材料, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)作为典型的NASICON型正极材料, 因其独特的电化学性能与优异的循环稳定性而受到研究人员的广泛关注, 但是NVP较低的电导率、原材料的高毒性和高成本等缺陷限制了其进一步发展与应用。对NASICON型磷酸盐正极材料的国内外研究工作进行了系统分析, 总结了不同的制备方法和改性方式对NVP结构特性和储钠性能的影响, 以期通过调整合成工艺、掺杂改性、表面包覆等优化手段, 进一步提升NASICON型钠离子电池正极材料的电化学性能, 进一步推进钠离子电池商业化发展进程。

关键词: 钠离子电池; 正极材料; 钠超离子导体; NASICON; $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

中图分类号: TM912.9 文献标志码: A 文章编号: 1673-1891(2024)04-0032-13

Research Progress on NASICON-Type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathode Materials for SIBs

CHEN Ruoyu^{1a}, Butenko Denys², HUANG Xueyan^{1b}

(1a.School of Mechanical and Intelligent Manufacturing; 1b.School of Automobile, Fujian Chuanzheng Communications College, Fuzhou 350007, Fujian, China; 2.Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: Na super-ionic conductor (NASICON) type phosphate material is a kind of cathode material for sodium ion battery with high ionic conductivity, high structural stability and diverse crystal structure. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP), as a typical NASICON-Type cathode, has attracted much attention due to its unique electrochemical properties and excellent cyclic stability. However, the low conductivity of NVP, high toxicity and high cost of raw materials limit its further development and application. In this paper, the research work on NASICON-Type phosphate cathode materials at home and abroad was systematically analyzed, and the effects of different preparation methods and modification methods on the structural characteristics and sodium storage performance of NVP were summarized, in order to further improve the electrochemical performance of NASICON-Type cathode for SIBs and further promote the commercialization of SIBs by adjusting the synthesis process, doping modification, surface coating and other optimization methods.

Keywords: sodium ion battery; cathode material; Na Super-Ionic Conductor; NASICON; $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

收稿日期: 2024-08-19

基金项目: 福建省自然科学基金(2022J05070); 福建省中青年教育科研项目(科技类)(JAT231207); 福建船政交通职业学院科教发展基金(20230110)。

作者简介: 陈若宇(1996—), 男, 福建福州人, 讲师, 博士, 研究方向: 钠离子电池正极材料研究, e-mail: chenry96@qq.com。

0 引言

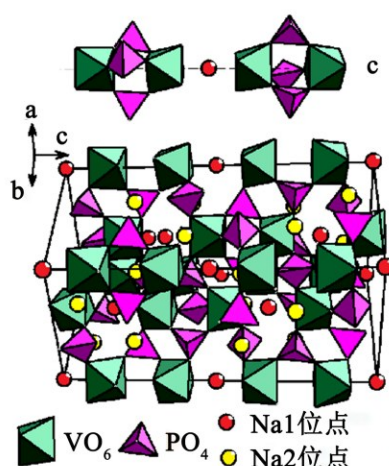
随着社会的进步、环境污染与能源枯竭问题的日益严峻,人们对可再生清洁能源的需求日益增多。因此,更加快捷高效的新型能源存储技术的研究与开发迫在眉睫。其中,锂离子电池(lithium ion battery, LIBs)得益于其高能量密度、高循环稳定性、绿色环保和无记忆效应等优点,在众多储能技术中脱颖而出^[1-2]。但是,锂矿资源在地壳中的储量仅有0.065%,并且全球锂资源主要集中分布于智利(41.1%),澳大利亚(14.3%)和阿根廷(13.2%),而中国仅占6.3%^[3-4]。因此,我国的锂资源高度依赖国外进口,2021年我国锂资源对外依存度高达67%。因此,锂资源在地壳中的有限性和地理分布不均性限制了LIBs的进一步发展与应用^[5-7]。

与LIBs相比,钠离子电池(SIBs)具有材料来源丰富、与LIBs相似的电化学特性等优势,可作为LIBs最有希望的替代品之一。并且,在使用相同电极材料体系的情况下,SIBs的材料成本相较于LIBs可降低12.5%左右^[8]。其中,正极材料直接影响电池的能量密度、使用寿命和生产成本。一方面,由于正极材料的容量普遍小于负极材料,因此在进行全电池制作时,正极材料的用量通常是负极材料的几倍之多,故而钠离子电池的价格成本主要受正极材料的影响;另一方面,由于负极材料的工作电位通常为0~1 V,故而电池的能量密度主要取决于正极材料的工作电位,即正极材料的工作电位越高,则电池能量密度越高^[9-10]。因此,开发具有高比能、长寿命、低成本的钠离子电池正极材料具有重要意义。目前,学者们研究的钠离子电池正极材料主要包括层状金属氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝衍生物和有机正极材料^[11-12]。其中,聚阴离子化合物因其阴离子基团的“诱导效应”与稳定的晶体结构,使其具有独特的电化学特性而受到研究人员的广泛关注。在具有开放式三维框架结构的聚阴离

子化合物中,钠超离子导体(Na super-ionic conductor, NASICON)型磷酸盐材料因其高结构稳定性、晶格结构多样性、高工作电位和独特的电化学性能,可作为较为理想的钠电正极材料进行高性能钠离子电池的设计与构建^[13-15]。

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP),作为典型的NASICON型磷酸盐材料,因其独特电化学性能和优异的结构稳定性而受到研究人员的广泛关注。NVP具有菱面体结构,属于六方晶系,空间群为R-3c群。如图1所示,其晶体结构主要由2个 VO_6 八面体和3个 PO_4^{3-} 四面体通过共顶点的方式相连接,形成一个 $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}$ 灯笼状基本单元,每个灯笼状基本单元与相邻6个基本单元相连,可形成具有较大间隙空间的三维开放式框架结构^[16]。当 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 作为钠离子电池正极材料时,其储钠机理主要是通过 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 的氧化还原反应来实现钠离子可逆地嵌入/脱出,这为NVP提供了较高的理论容量(117.6 mAh/g)^[17]。并且,稳定的三维开放式NASICON型框架能够为过渡金属离子的多电子转移和大量 Na^+ 的可逆脱嵌建立有利的通道,因此NVP具有优异的电化学稳定性。然而,由于NVP的 PO_4^{3-} 基团较大的相对分子质量和体积,导致过渡金属离子被互相分隔而无法发生电荷转化,故而形成孤立电子云,这使得NVP具有较差的本征电子导电率^[18-20]。此外,含钒化合物原料的高毒性和高成本,同样限制了NVP在钠离子电池商业化进程中的进一步应用与发展。

如何改善并提高NASICON型磷酸盐正极材料的电化学性能和动力学特性,如何设计并制备出成本低廉且绿色环保的电极材料以进一步推进其工业化生产和商业化进程,这些仍是很大的挑战。目前,提高 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极性能的改进策略主要包括以下几个方面:(1)采用不同制备方法优化NVP的性能;(2)通过材料颗粒碳包覆与纳米结构设计,提升钠离子扩散能力,改善电极动力学特性;(3)通过微量离子体相掺杂,对NVP晶格结构进行优化;(4)



注:a、b、c为惯用胞基矢长度。

图1 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体结构示意图^[16]

通过对NVP的 V^{+} 位点进行金属离子部分或全部替代,以设计出新型NASICON型磷酸盐化合物;(5)通过与高导电碳基材料的复合,提升NVP电子导电性。本文对NASICON型磷酸盐正极材料的国内外研究工作进行分析,总结了不同的制备方法和改性方式对NVP结构特性和储钠性能的影响,以期通过调整合成工艺、掺杂改性、表面包覆等优化手段,进一步提升NASICON型钠离子电池正极材料的电化学性能,进一步推进钠离子电池商业化发展进程。

1 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的制备方法

1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是酯类化合物或金属醇盐或无机盐分散于水或有机溶剂中,形成均匀的溶液,经过水解反应与活性单体的聚合反应,在溶液中形成稳定的溶胶,然后在一定温度下进行加热,蒸发大部分溶剂后形成凝胶,之后通过将所得凝胶进行低温干燥和高温烧结固化,制备出具有纳米结构的电极材料的一种制备方法^[21-22]。溶胶-凝胶法的制备过程可以归纳为液相下原料的均匀混合、稳定溶胶的形成、溶胶-凝胶转化及凝胶的低温干燥4个步骤。溶胶-凝胶法在形成凝胶时,能够使反应物在分子水平上被均匀混合,使所得前驱体材料具有较小的颗粒尺寸,可降低后续高温烧结固化所需的煅烧温

度和时间,并且该方法制备流程简单,易于工业化生产与调控。通常情况下,在制备 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 过程中会使用柠檬酸、葡萄糖或抗坏血酸作为碳源,通过溶胶-凝胶法对NVP前驱体颗粒进行原位包覆,并在后续的惰性气体高温煅烧中进行包覆层的炭化,以提高材料的电子导电性^[23-24]。Ding等^[22]以柠檬酸为碳源和络合剂,以尿素为氮源,通过溶胶凝胶法成功制备了被掺氮碳涂层包覆的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 复合材料NVP/NC。通过溶胶-凝胶法,使得尿素、柠檬酸和其余原料能够均匀混合,经由低温干燥与高温煅烧后,NVP颗粒表面被氮掺杂碳层均匀包覆。并且,掺氮碳涂层增加了NVP/NC的电子传输通道,大幅度提升其电子导电性。因此NVP/NC具有优异的倍率性能与长循环稳定性,在1C电流密度下初始容量可达109.18 mAh/g,当电流密度增加至50C时仍有88.3 mAh/g的可逆容量。并且在50C电流密度下循环8000圈后容量保持率高达72.89%。为了进一步提升NVP性能,一般采用添加额外改性材料的方式(如碳材料掺杂、微量离子掺杂等)对NVP的微观形貌、晶体结构、颗粒尺寸等进行性能改进。溶胶-凝胶法虽然能够很好地将所有原料进行充分地混合,但受限于原料在溶液中相互反应所生成的磷酸盐、柠檬酸盐或草酸盐等中间产物较低的水溶性,这使得溶液可能转化为悬浊液,而无法转化为均匀溶胶,这将严重影响前驱体的均一性和纯度。故而,需要对溶液的pH值、络合剂的添加、改性剂的含量等条件进行调控,以确保溶胶的形成。因此,虽然溶胶-凝胶法广泛应用于NVP的制备,但其前驱体溶胶的可控合成仍然是NVP正极规模化生产所需要面对的一大难题,需要对制备方法的优化改良进行进一步分析与研究。

1.2 高温固相法

高温固相法是NASICON型磷酸盐化合物最原始、最简单的制备方法。高温固相法是在高温煅烧过程中将充分混合均匀后的多组分固相材料进行

固相反应,以离子扩散形式形成固溶体或新的化合物的一种制备方法^[25-27]。高温固相法的制备过程可以归纳为原材料的研磨、压实和高温烧结3个步骤。一般情况下,将原材料与乙醇或丙酮在玛瑙研钵或行星球磨机中进行湿法研磨,然后将混合均匀的原材料进行压实后,在氧化性气体(如空气、氧气)、惰性气体(如氩气、氮气)或还原性气体中(如氢氩混合气、氢氮混合气)进行高温煅烧以获得目标产物。该制备方法流程简易、易于控制、操作简单,所需成本较低,产品纯度较高,能够有效应用于工业化生产。Jian等^[25]通过球磨固相法成功合成了表面均匀包覆6 nm碳涂层的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料。该样品作为正极材料在2.7~3.8 V电压区间、0.05 C电流密度下进行恒电流充放电测试,其初始容量可达98.6 mAh/g;此外,该样品作为负极材料在1.0~3.0 V电压区间、0.025 C电流密度下进行恒电流充放电测试,其可逆容量可达66.3 mAh/g,且经过50圈循环后仍有89%的容量保持。在高温固相法得益于简易的制备流程,是NASICON型磷酸盐材料最常用的制备方法之一。但是,通过高温固相法所制备的材料通常具有粒径均一性差、产物形貌不可控、容易产生杂质等缺点,这主要受其煅烧时间、煅烧温度、前驱体制备方法等条件的影响。因此,需要进一步对NASICON型化合物可控合成机制以及杂质形成机制进行探索与总结。

1.3 水热法

水热法是一种在密闭容器内完成的湿化学合成方法。将原材料溶解于水溶液中,在密闭容器内于一定温度和压强条件下进行结晶反应,以获得颗粒粒径均一性高且具有特殊形貌的纳米材料^[28-30]。水热法主要通过高压反应釜这个密闭体系来实现对温度、压力等反应条件的控制与调节。在水热过程中,可以通过调控反应条件来控制产物的晶体结构、结晶形态、晶粒纯度、微观形貌和纳米结构。此外,在水热法的基础上,使用有机溶剂或非水溶媒

作为反应介质,可用于制备对水敏感的材料(如氮化物、硫族化物等),该方法被称为溶剂热法^[31]。Sun等^[29]通过水热辅助溶胶凝胶法成功制备具有纳米花结构的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒。该材料独特且稳定的纳米花形貌,为钠离子的可逆脱嵌提供了更多的额外活性位点,并显著增加了电极和电解液之间的接触面积,从而有效提升电极动力学特性与电化学性能。优化后的NVP电极在10 C电流密度下具有98.7 mAh/g的高可逆容量,并且经过1 000圈循环后,容量保持率高达79.53%。但是,水热法也存在反应过程不易控制、可重复性较差、生成物产率较低、设备依赖性高等不足,并且还存在一定的安全问题,这也是该制备方法在产业化生产探索中亟待解决的问题。

1.4 冷冻干燥法

冷冻干燥技术是利用冰晶升华的原理,将原材料均匀分散于水溶液中后,利用液氮将溶液进行快速冻干处理,然后在高度真空的环境下,将冻干后的样品进行低温干燥处理,通过冰晶升华的方式脱离样品中的水分子,以得到前驱体材料^[32-34]。冷冻干燥法能够最大限度地保留原材料的特殊微观形貌(如多孔结构、胶体性质、层状结构等),所制备的前驱体样品都具有粉体形状规则、团聚少、纯度高、粒径小、均一性高等特点。Shen等^[34]通过冷冻干燥法,将掺氮碳包覆的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 与碳纳米管进行复合,成功制备了一种双纳米碳协同修饰的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}+\text{N}@\text{CNTs}$ 复合材料。冷冻干燥技术使得NVP颗粒均匀分散在碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)三维导电网络上。CNTs三维导电网络的构建和掺氮碳涂层极大提升了NVP颗粒之间的电子传输速度与钠离子在碳涂层上的迁移速度。因此,该复合材料具有优异的高倍率性能,当电流从0.2 A增加至70 A时,该材料的电化学容量由94.5 mAh/g下降为70 mAh/g,仅有26%的容量衰减。但是,为了保证前驱体材料中的水分被完全去除,须对材料

进行较长时间的真空低温,这使得冷冻干燥法具有较长的制备周期。如何在保证材料形貌不被破坏且水分除尽的情况下大幅度缩短冷冻干燥的时长,这是该制备方法在 NASICON 型正极材料商业化发展道路上须解决的难题。

2 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的改性方法

2.1 材料颗粒碳包覆与纳米结构设计

颗粒表面碳包覆作为改善材料电子导电性最有效简单的方法,常被应用于电极材料的制备与设计中。在 NVP 合成过程中,一般多采用单糖、二糖、聚合物、表面活性剂等有机物(如葡萄糖、蔗糖、聚乙烯吡咯烷酮、柠檬酸等)作为碳源,在利用溶胶-凝胶法制备前驱体溶液过程中或者利用球磨机进行原材料研磨过程中进行添加。在高温烧结过程中,碳源在惰性气体中受热分解形成无定形碳,原位包覆于 NVP 颗粒表面,形成导电碳涂层,在提高 NVP 电子导电性的同时,还能够有效抑制材料在煅烧过程中出现的颗粒团聚现象^[31,35]。柠檬酸和草酸作为常用的络合剂,被应用于典型的溶胶-凝胶法制备 NVP 过程中,可促使前驱体溶胶和凝胶的形成。其中,柠檬酸可作为碳源,在高温煅烧过程中形成无定形碳对 NVP 进行原位碳包覆。但是,草酸在高温下会分解为 CO_2 和 H_2O ,故而还需要额外添加其他碳源,如葡萄糖等。因此,在 NVP 制备过程中,柠檬酸和草酸+葡萄糖的组合是最为常见的碳源。但是,仅依靠颗粒表面碳包覆来对 NVP 的电化学性能进行改善,这十分有限。在碳包覆的基础上,还需对电极材料的颗粒尺寸和结构形貌进行纳米化设计,以对 NVP 的储钠性能进行进一步提升。

Kle 等^[36]通过基于油酸表面活性剂辅助方法成功制备了 NVP-OL1、NVP-OL05 和 NVP-SS 纳米材料,其中各样品所添加的油酸质量分数比例为 $\omega(\text{NVP-OL1}):\omega(\text{NVP-OL05}):\omega(\text{NVP-SS})=1:0.5:0$ 。NVP-SS 和 NVP-OL05 材料的微观形貌皆为不规则

块状结构,而 NVP-OL1 则为具有海胆状形态的亚微米团聚体,该团聚体由 NVP 核芯和外层覆盖的碳纳米纤维构成,这极大提升材料的电子传输速度,降低了电极与电解液界面之间的阻抗。因此,NVP-OL1 正极的倍率性能和循环性能得到明显改善。NVP-OL1 正极在 40 C 电流密度高倍率下仍具有 76.6 mAh/g 的高可逆容量,并且在 0.5 和 10 C 电流密度下循环 100 圈后仍分别有 105.3 和 96.7 mAh/g 的容量保持。Duan 等^[31]协同使用抗坏血酸和聚乙二醇 400 来控制 NVP 的颗粒尺寸并提供表面导电碳涂层,通过水热辅助溶胶凝胶法和后续高温煅烧制备的 NVP 具有独特的壳核纳米结构,其中核芯是 NVP 颗粒(尺寸约为 40 nm),外层则是均匀无定形薄碳层。纳米级壳核结构有利于促进在充放电过程中的电子和离子的传输,因此具有壳核结构的 NVP@C 复合材料在 0.5 C 电流密度下的初始容量能够达到 104.3 mAh/g,并且当电流密度增加至 5 C 时,该材料也具有 94.9 mAh/g 的高可逆容量,在循环 700 圈后容量保持率高达 96.1%。虽然材料纳米结构的设计能够显著提升 NVP 正极的储钠性能,但是该方法仍然具有设计方案难度高、合成方法可控性差、设备依赖度高等缺点。

2.2 离子体相掺杂

离子体相掺杂,即利用微量的金属阳离子或阴离子,对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 Na^+ 位点、 V^{3+} 位点和 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 位点进行掺杂,以对 NVP 的 NASICON 型结构进行调控,进而改善电极材料晶格结构稳定性和本征电导率。其中,NVP 的 Na^+ 位点和 V^{3+} 位点的掺杂为金属阳离子掺杂,而 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 位点的掺杂则为阴离子或阴离子基团掺杂。目前,各类阴阳离子对 NVP 材料晶格的微量掺杂效应的研究已有许多报道,如表 1 所示。

目前,对于 NVP 微量离子体相掺杂的研究工作主要以 V^{3+} 位点掺杂 NVP 为主。不同位点的掺杂,皆对 NVP 正极的电化学容量和在高倍率下循环稳定性具有显著提升效果。对于 NVP 的 Na^+ 位掺杂,

表 1 文献中已报道的 Na^+ 位、 V^{3+} 位和 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 位点掺杂 NVP 研究工作的储钠性能对比

类型	化学式	比容量/(mAh·g ⁻¹)	循环圈数/圈	电流密度/C	容量保持率/%	文献
Na ⁺ 位掺杂 NVP	$\text{Na}_{2.88}\text{K}_{0.12}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	107.3	200	0.2	83.9	[26]
		100	200	1	83	
	$\text{Na}_{2.79}\text{K}_{0.07}\text{Ca}_{0.07}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	99.4	50	0.1	91	[32]
		88.6	150	1	83	
V ³⁺ 位掺杂 NVP	$\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$	86.2	50	20	81	[37]
	$\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$	102	108	1	90.2	[38]
		96.7	180	10	88.9	
	$\text{Na}_3\text{V}_{1.93}\text{Mg}_{0.07}(\text{PO}_4)_3$	95	1 000	10	84.6	[39]
	$\text{Na}_{3.1}\text{V}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	113	100	1	94	[40]
	$\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$	95.8	50	0.6	99.2	[41]
	$\text{Na}_3\text{V}_{1.875}\text{Mn}_{0.025}(\text{PO}_4)_3$	89.2	100	10	97.2	[42]
		86.7	100	15	91.6	
	$\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	113	100	1	95	[43]
		78	50	10	90	
	$\text{Na}_3\text{V}_{1.92}\text{Cr}_{0.08}(\text{PO}_4)_3$	112.2	50	0.1	97.2	[44]
		107	40	2	99	
	$\text{Na}_{3.03}\text{V}_{1.97}\text{Ni}_{0.03}(\text{PO}_4)_3$	113.4	100	0.5	90.5	[45]
		107.1	100	1	95.5	
	$\text{Na}_3\text{V}_{1.97}\text{Ni}_{0.03}(\text{PO}_4)_3$	98.1	50	5	93.5	[46]
	$\text{Na}_{3.1}\text{V}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	109	100	1	94.7	[40]
$\text{Na}_{3.01}\text{V}_{1.99}\text{Co}_{0.01}(\text{PO}_4)_3$	116	100	0.5	92.2	[16]	
	106	1 000	10	83.3		
$\text{Na}_{3.03}\text{V}_{1.97}\text{Cu}_{0.03}(\text{PO}_4)_3$	114	100	0.5	87.7	[16]	
	92	1 000	10	78.8		
$\text{Na}_3\text{V}_{1.99}\text{La}_{0.01}(\text{PO}_4)_3$	108.1	100	0.2	97	[47]	
$(\text{PO}_4)^{3-}$ 位点掺杂 NVP	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_{2.93}\text{F}_{0.07}$	107.6	100	0.6	90.7	[48]
		97.8	1 000	1.7	86	
	$\text{Na}_{3.05}\text{V}_2(\text{PO}_4)_{2.95}(\text{SiO}_4)_{0.05}$	100	250	0.5	82	[49]
	$\text{Na}_3\text{V}_{1.97}\text{Zr}_{0.03}(\text{PO}_4)_{2.97}(\text{SiO}_4)_{0.03}$	107.7	500	1	90.3	[50]
103.8		500	6	93.9		
97.3		2 000	12	70.2		

掺杂离子一般多采用碱金属或碱土金属离子,如 Li^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等。在 NVP 中, Na^+ 的晶体学位点主要有 2 种,分别是处于六配位(6b)位置的 Na(1)和八配位(18e)位置的 Na(2)。在充放电过程中, NVP 的主要工作平台是位于 3.4 V 左右的对应 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 双电子转移的电化学平台,该平台对应的是 2 个 Na^+ 的脱嵌,且皆位于 Na(2)位置。而对于 NVP 的 Na^+ 位掺杂,掺杂离子一般多是取代 Na(1)位置,以拓宽 NVP 晶胞体积,有效抑制在高倍率下钠离子扩散通道的坍塌^[51-52]。对于 NVP 的 V^{3+} 位掺杂,所选的掺杂离子一般为 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 以及 3d 过渡金属离子,如 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 等。掺杂离子主要通过利用自身的高导电性,提升 NVP 材料内部的电子传输速度,并有效改善其晶格结构稳定性,从而显著提升 NVP 电化学性能与动力学特性^[16,37,40-46,53-54]。对于 NVP 的 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 位点掺杂,掺杂离子一般多采用 F^- 、 SiO_4^{4-} 、 Cl^- 等阴离子,对 NVP 的磷酸四面体结构进行修饰,从而增加 NVP 晶格稳定性,有效抑制在充放电过程中发生的结构退化现象,显著改善电极钠离子扩散动力学^[48-50]。但是,微量掺杂效应对 NVP 电化学性能的影响、掺杂型 NVP 在 Na^+ 脱嵌过程中的晶格演变规律、掺杂离子对 NVP 晶体结构的调节机制等问题目前仍然没有得到充分研究,须对其进行进一步的探究与阐明。

2.3 新型 NASICON 型磷酸盐化合物的设计

由于合成 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极所需的含钒化合物原料(如五氧化二钒、偏钒酸铵等)的高毒性和高成本,这限制了 NVP 的进一步应用与发展。为了进一步优化 NVP 材料的成本效益和环境友好性,可利用成本低廉且绿色环保的金属离子(如 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 等)对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 V^{3+} 位点进行部分替代或者全部替代,以设计出新型 NASICON 型 $\text{Na}_x\text{VA}(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Na}_x\text{AB}(\text{PO}_4)_3$ 化合物(其中, A 和 B 为金属离子),在利用所添加的金属离子的氧化还原反应来提高电极容量和工作电位的同时,还能够大幅度

降低电极的材料成本,这应是解决 NASICON 型钠离子电池商业化道路上的难题与障碍的最优解之一。目前,对于新型 NASICON 型磷酸盐化合物的研究主要以双金属、三金属和高熵态 NASICON 型磷酸盐为主。而根据 NASICON 型结构中主要过渡金属离子的不同,大致能够将其分为 V 基、Mn 基和 Ti 基 NASICON 型磷酸盐化合物。表 2 展示了文献中已报道的 V 基、Mn 基和 Ti 基 NASICON 型磷酸盐化合物及其储钠性能。

对于 V 基 NASICON 型磷酸盐化合物,如 $\text{Na}_3\text{VFe}(\text{PO}_4)_3$ ^[55]、 $\text{Na}_4\text{VNi}(\text{PO}_4)_3$ ^[55]、 $\text{Na}_4\text{VMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ^[61] 等, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 氧化还原对保障了该类材料的高电位平台和主要电化学容量,并且根据 NASICON 型结构其他金属离子的本征特性,如能够发生可逆的多电子反应、具有较强的电化学稳定性、具有较高的电子导电性等,进一步改善电极性能。对于 Mn 基 NASICON 型磷酸盐化合物,如 $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$ ^[70]、 $\text{Na}_4\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3$ ^[64]、 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ ^[55] 等,在 2.0~4.3 V 电压区间内能够连续稳定地发生 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原反应,这使得该类材料具有较高的理论容量和平均工作电压。此外, Mn 基 NASICON 型磷酸盐正极还具有绿色环保、成本低廉、原料自然资源丰富、安全性高等优点。对于 Ti 基 NASICON 型磷酸盐化合物,如 $\text{Na}_2\text{TiV}(\text{PO}_4)_3$ ^[66]、 $\text{Na}_4\text{TiMg}(\text{PO}_4)_3$ ^[71]、 $\text{Na}_4\text{TiCr}(\text{PO}_4)_3$ ^[68] 等,其所使用的 Ti 元素自然资源丰富且无毒环保,并且在充放电过程中 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 氧化还原对能够展现出优异的电化学容量和良好的循环稳定性,因此受到众多研究人员的青睐。

虽然 V 基、Mn 基和 Ti 基 NASICON 型正极各具特色,但它们各自的所需要面对的关键性难题也十分明显,如 V 基材料的 V 元素高占比而导致的材料成本高、Mn 基材料的 Jahn-Teller 效应而导致的循环稳定性差、Ti 基材料的平均工作电压低而导致的能量密度低等。因此,需要利用 NASICON 型结构的多样性,对高熵态多金属 NASICON 型结构进行合理设

表 2 文献中已报道的 V 基、Mn 基和 Ti 基 NASICON 型磷酸盐化合物及其储钠性能

类型	化学式	比容量/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	循环 圈数/圈	电流 密度/C	容量保持 率/%	电压/V	文献			
V 基 NASICON 型磷酸盐化合物	$\text{Na}_3\text{VFe}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	103	1	1000	97	2.0~3.8	[55]			
	$\text{Na}_4\text{VNi}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	70	5	500	83	2.5~3.8	[55]			
	$\text{Na}_3\text{VCr}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	90	0.1	50	86.2	2.5~4.3	[56]			
	$\text{Na}_{3.75}\text{V}_{1.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	85.3	1	100	87	2.75~3.8	[57]			
		84.5	5	100	96					
	$\text{Na}_{3.833}\text{V}_{1.167}\text{Mn}_{0.583}\text{Ni}_{0.25}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	108.1	0.2	100	79.3	2.0~4.0	[58]			
		85.9	5	1 000	85.8					
		80.1	20	10 000	63.5					
		$\text{Na}_{3.75}\text{VMn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	92	1	100			96	2.75~3.8	[59]
		$\text{Na}_4\text{VMn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	78	1	100			96	2.75~3.8	[59]
		$\text{Na}_4\text{VMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	87	1.5	450			90	2.4~3.8	[60]
	68		30	3 000	86					
$\text{Na}_4\text{VMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	104.2	5	500	99.3	2.0~3.8	[61]				
	81.7	20	3 000	94						
Mn 基 NASICON 型磷酸盐化合物	$\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	101	1	1 000	89	2.5~3.8	[55]			
	$\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	119	2	500	92	1.5~4.2	[62]			
	$\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	108.4	0.1	30	100	1.5~4.3	[63]			
		70.8	10	500	58					
	$\text{Na}_4\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	89	0.5	500	91	3.6~4.1	[64]			
	$\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	90	0.2	100	50	1.5~4.5	[65]			
	$\text{Na}_4\text{MnV}_{0.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	87.1	5	1 000	92	2.0~3.8	[24]			
		85.1	20	2 000	87					
Ti 基 NASICON 型磷酸盐化合物	$\text{Na}_2\text{TiV}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	77.9	10	500	77	1.5~4.5	[66]			
	$\text{Na}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	130.2	0.1	10	95	2.0~3.6	[67]			
		140	10	10 000	65					
	$\text{Na}_4\text{TiCr}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	110	20	20 000	51	0.01~3.0	[68]			
		82.4	20	10 000	68			0.01~3.0	[69]	

计,通过将各类金属之间的协同效应与稳定的高熵态结构相结合,设计并制备出具有优异储钠性能的高熵态 NASICON 型磷酸盐正极。Li 等^[72]通过溶胶凝胶法成功制备了高熵态 $\text{Na}_{3.4}(\text{FeMnVCrTi})_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ 正极材料。该正极材料具有由 5 种等物质的量浓度的过渡金属元素共同构建的高熵态 NASICON 型晶格结构,能够实现钠离子的高度可逆脱嵌。该高熵态 NASICON 型正极具有优异的电化学性能与长循

环寿命,在 5 C 电流密度高倍率下能够拥有 161 mAh/g 的高可逆容量,并且循环 1 000 圈后仍有高达 85% 的容量保持。但是对于高熵态多金属 NASICON 型材料,仍存在以下关键性问题仍须解决:(1)其过渡金属位多由 4 种或更多的金属元素组成,由于不同金属离子之间的尺寸与键能差异,在制备过程中必不可免会引起晶格畸变,这将严重影响该材料的可控合成和杂质相的产生;(2)V 元素

(高成本与高毒性)与 Cr 元素(高毒性)在材料中的含量占比仍然较高,这将对其成本效益与环境友好性造成影响。因此,仍需要对 NASICON 型结构的合理构建、可控合成、演变机制以及绿色制备进行进一步研究与探索。

2.4 高导电碳基材料复合

与高导电碳材料的复合,亦是 NASICON 型磷酸盐化合物常见的性能改进手段。通过利用碳基材料的高电导率和特殊的空间结构,在改善材料表面碳涂层结构并提高颗粒电子导电性的同时,还能够架构碳基导电网络,有效抑制电极材料在充放电过程中出现的材料颗粒团聚、材料表面退化、电极极化等现象,进一步提升其循环稳定性与循环寿命^[73-74]。在制备过程中,通常将高导电碳材料加入前驱体溶液中进行均匀搅拌,而后通过溶胶-凝胶法、冷冻干燥技术或水热法等手段进行前驱体的制备。常见的高导电碳基材料主要包括多壁碳纳米管、氧化还原石墨烯、交联碳骨架、中空碳纳米球、介孔有序碳骨架、薄膜碳层等类型。

Zhu 等^[75]通过简易溶胶凝胶法将 NVP 在分层多孔碳框架中密闭生长,成功制备了 NVP@pC-3 纳米材料。利用多孔碳导电框架的孔径限制,使 NVP 的颗粒尺寸限制在纳米级大小,并且导电框架中未填充的孔隙进一步增加了钠离子传输通道与电容性贡献。因此,该材料表现出优异的倍率性能和长循环稳定性,在 50、75 和 100 C 电流密度下,该材料分别拥有 80.1、60.6 和 45.7 mAh/g 的高可逆容量,并且在 20 C 电流密度下循环 10 000 圈后仍有 82.1% 的容量保持。Li 等^[74]通过简易溶胶凝胶法和固相反应,将还原氧化石墨烯 rGO 与 NVP 进行复合,rGO 的高导电性和层状结构能够提供更多的快速电子转移通道。因此,该复合材料具有出色的高倍率长循环性能,即使在 100 C 电流密度下仍具有约 80 mAh/g 的放电容量,并且在 30 C 电流密度下循环 10 000 圈后容量保持率仍高达 71%。Li 等^[73]以还原氧化石

墨烯 rGO 为原料,通过水热法与冷冻干燥技术制备了石墨烯气凝胶(GA),并将 $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3@C$ 纳米晶体均匀分散于由石墨烯气凝胶互相堆叠形成的三维导电网格之中,这显著提高了石墨烯气凝胶包覆磷酸锰钒钠正极($\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3@C@GA$)的电子电导率,从而获得优异的储钠性能。该复合材料在 0.5 C 电流密度下具有 380 Wh/kg 的高能量密度,即使在 50 C 电流密度高倍率下也有 60.1 mAh/g 的高可逆容量,并且在 20 C 下还拥有 4 000 圈长循环稳定性,容量保持率高达 87.6%。虽然高导电碳基材料的复合能够显著提升 NASICON 型正极材料的储钠动力学与电化学性能,但是目前该改性方法对于在充放电过程中碳基材料协同效应的反应机理、NASICON 型磷酸盐化合物的多电子反应机制、复合材料形貌的可控合成工艺等,还需进一步地探究与明晰。

3 结论与讨论

NASICON 型磷酸盐材料作为钠离子电池正极材料,具有高电化学容量、高循环稳定性、快速钠离子扩散动力学等优势,对其进行系统性的研究与开发对于新能源存储技术的发展与应用具有重要意义。通过溶胶-凝胶法、高温固相法、水热法、冷冻干燥法等不同制备方法和微量离子掺杂、高导电碳材料复合、新型 NASICON 型磷酸盐设计、颗粒纳米化与碳包覆等改性手段,能够在不同程度上对 NVP 及其他 NASICON 型化合物的电化学性能与动力学特性进行性能提升与改进,但在实际应用中,还需要关注以下几点。

1) NASICON 型晶体结构的合理构建与可控合成。得益于 NASICON 型材料丰富的晶体结构多样性,这为中高熵态多金属 NASICON 型化合物的设计与构建带来无限可能性。但是煅烧温度、煅烧时长、前驱体制备方法等条件皆会影响其晶格结构的形成,对于多金属 NASICON 型结构的合理构建、杂

质形成机制的规律总结以及NASICON型化合物可控合成机制的探索, 还需进一步进行深入研究。

2) NASICON型正极材料的电子反应机理与结构演变机制的探究。目前对于改性后的NASICON型正极材料, 其充放电过程中的结构演变和多电子反应机理仍不清楚, 如微量离子掺杂效应、碳基材料的协同效应等, 应借助同步辐射、X射线衍射测试(X-ray diffraction, XRD)精修、原位XRD、原位X射线光电电子能谱测试(In-situ X-ray photoelectron spectroscopy, In-situ XPS)等原位/非原位手段对其价态变化、晶相变化、结构变化等反应机制进行更

深刻的理解与探索。

3) 高能量密度、高成本效益、长循环寿命和绿色环保的NASICON型正极材料的开发及其产业化制备工艺的探索。为推动NASICON基钠离子电池商业化与产业化进程, 应进一步开发与探索具有廉价环保、高倍率性能、高循环稳定性、能稳定进行多电子反应等特性的NASICON型正极材料, 并对其制备方法和合成流程进行进一步优化与改善, 对规模化与产业化生产工艺进行探索, 以实现高性能低成本长寿命NASICON基钠离子电池的商业化发展与应用。

参考文献:

- [1] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
- [2] CAO W, ZHANG J, LI H. Batteries with high theoretical energy densities[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 26: 46-55.
- [3] YABUUCHI N, KUBOTA K, DAHBI M, et al. Research development on sodium-ion batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11636-11682.
- [4] 邢凯, 朱清, 任军平, 等. 全球锂资源特征及市场发展态势分析[J]. *地质通报*, 2023, 42(8): 1402-1421.
- [5] WINTER M, BARNETT B, XU K. Before Li ion batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(23): 11433-11456.
- [6] LI H, ZHOU H. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(9): 1201-1217.
- [7] YANG Q, DENG N, ZHAO Y, et al. A review on 1D materials for all-solid-state lithium-ion batteries and all-solid-state lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138532.
- [8] SENGUTTUVAN P, ROUSSE G, SEZNEC V, et al. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for SODIUM ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(18): 4109-4111.
- [9] LI H, WANG Z, CHEN L, et al. Research on advanced materials for Li-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(45): 4593-4607.
- [10] ALOTTO P, GUARNIERI M, MORO F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 29: 325-335.
- [11] SATRUGHNA J A K, KANWADE A, SRIVASTAVA A, et al. Experimental and computational advancement of cathode materials for futuristic sodium ion batteries[J/OL]. *Materials Today*, 2023[2024-05-02]. https://www.chem960.com/lang_de/journal/article_536631/.
- [12] PALOMARES V, SERRAS P, VILLALUENGA I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3): 5884-5901.
- [13] BIN D, WANG F, TAMIRAT A G, et al. Progress in aqueous rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1703008.
- [14] XIONG H, QIAN R, LIU Z, et al. A polymer-assisted spinodal decomposition strategy toward interconnected porous sodium

- super ionic conductor-structured polyanion-type materials and their application as a high-power sodium-ion battery cathode [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(11):2004943.
- [15] SHAKOOR R A, SEO D-H, KIM H, et al. A combined first principles and experimental study on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ for rechargeable Na batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38):20535-20541.
- [16] CHEN R, BUTENKO D S, LI S, et al. Effects of low doping on the improvement of cathode materials $\text{Na}_{3-x}\text{V}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}; x=0.01-0.05$) for SIBs[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(32):17380-17389.
- [17] SHEN W, WANG C, LIU H, et al. Towards highly stable storage of sodium ions: a porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(43):14712-14718.
- [18] GAO R, TAN R, HAN L, et al. Nanofiber networks of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a cathode material for high performance all-solid-state sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(11):5273-5277.
- [19] LI M, SUN C, NI Q, et al. High entropy enabling the reversible redox reaction of $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ couple in NASICON-type sodium ion cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(12):2203971.
- [20] CHEN S, WU C, SHEN L, et al. Challenges and perspectives for NASICON-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(48):1700431.
- [21] WANG E, CHEN M, LIU X, et al. Organic cross-linker enabling a 3D porous skeleton-supported $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Carbon}$ composite for high power sodium-ion battery cathode[J]. *Small Methods*, 2019, 3(4):1800169.
- [22] DING H, HE X, TAO Q, et al. N-doped carbon-layer-modified $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(17):10384-10394.
- [23] LAVELA P, KLEE R, HIDALGO M A, et al. Iron substitution in $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ as a strategy for improving the electrochemical performance of sodium-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 895:115533.
- [24] XU C, XIAO R, ZHAO J, et al. Mn-Rich phosphate cathodes for Na-ion batteries with superior rate performance[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(1):97-107.
- [25] JIAN Z, ZHAO L, PAN H, et al. Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 14(1):86-89.
- [26] LIM S J, HAN D W, NAM D H, et al. Structural enhancement of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode materials by pillar ion doping for high power and long cycle life sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(46):19623-19632.
- [27] JUNG Y H, LIM C H, KIM D K. Graphene-supported $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a high rate cathode material for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(37):11350-11354.
- [28] SHIMANOUCI R, TAKATSUKA A, OZEKI R, et al. Preparation and electric conductivity of $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ ceramic from a hydrothermally synthesized precursor[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 238:121927.
- [29] SUN S, CHEN Y, BAI Q, et al. Unravelling the regulation mechanism of nanoflower shaped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ in methanol-water system for high performance sodium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451:138780.
- [30] ZHAO L, ZHAO H, WANG J, et al. Micro/nano $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{N}$ -doped carbon composites with a hierarchical porous structure for high-rate pouch-type sodium-ion full-cell performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(7):8445-8454.
- [31] DUAN W, ZHU Z, LI H, et al. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ core-shell nanocomposites for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(23):8668-8675.
- [32] ZHU Q, CHENG H, ZHANG X, et al. Improvement in electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for sodium-ion batteries by K-Ca co-doping[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 281:208-217.

- [33] LI J, KUANG Q, WEN N, et al. Dual-carbon decorated $\text{Na}_3\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ nanocomposite via freeze drying: a zero-strain cathode material for sodium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 521: 230927.
- [34] SHEN W, LI H, GUO Z, et al. 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[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(24): 15341–15351.
- [35] LI H, BAI Y, WU F, et al. Budding willow branches shaped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanofibers synthesized via an electrospinning technique and used as cathode material for sodium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 784–792.
- [36] KLEE R, ARAGÓN M J, LAVELA P, et al. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanorods with improved electrode-electrolyte interface as cathode material for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(35): 23151–23159.
- [37] LI H, YU X, BAI Y, et al. 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[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(18): 9578–9586.
- [38] LI H, TANG H, MA C, et al. Understanding the electrochemical mechanisms induced by gradient Mg^{2+} Distribution of Na-rich $\text{Na}_{3+x}\text{V}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ for sodium ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(8): 2498–2505.
- [39] CHEN Y, CHENG J, WANG Y, et al. Insights into the elevated electrochemical performance and kinetic characteristics of magnesium-substituted $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ with superior rate capability and long lifespan [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(27): 13141–13156.
- [40] BAG S, MURARKA H, ZHOU C, et al. Understanding the Na-ion storage mechanism in $\text{Na}_{3+x}\text{V}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Mg^{2+} ; $x=0.1-0.5$) cathodes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(9): 8475–8486.
- [41] 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]. *Journal of Power Sources*, 2018, 375: 82–92.
- [42] SHEN W, LI H, GUO Z, et al. Improvement on the high-rate performance of Mn-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ as a cathode material for sodium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(75): 71581–71588.
- [43] PARK J-S, KIM J, JO J H, et al. Role of the Mn substituent in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for high-rate sodium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(34): 16627–16637.
- [44] RUAN Y, WANG K, SONG S, et al. Improved structural stability and electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material by Cr doping[J]. *Ionics*, 2017, 23(5): 1097–1105.
- [45] LI H, BAI Y, WU F, et al. Na-rich $\text{Na}_{3+x}\text{V}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ for sodium ion batteries: controlling the doping site and improving the electrochemical performances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(41): 27779–27787.
- [46] ZHANG B, CHEN H, TONG H, et al. Synthesis and electrochemical performance of Ni doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials for sodium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 728: 976–983.
- [47] HUANG H-B, LIU C-L, YANG Y, et al. Improved electrochemical performance of lanthanum-modified $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(2): 906–914.
- [48] CHEN Y, XU Y, SUN X, et al. Preventing structural degradation from $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ to $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: F-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode composite with stable lifetime for sodium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 423–432.
- [49] ARAGÓN M J, LAVELA P, ORTIZ G F, et al. 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[J]. *ChemElectroChem*, 2018, 5(2): 367–374.
- [50] 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]. *Journal of Power Sources*, 2020, 474: 228632.

- [51] ZHENG Q, NI X, LIN L, et al. Towards enhanced sodium storage by investigation of the Li ion doping and rearrangement mechanism in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(9): 4209–4218.
- [52] 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]. *Ceramics International*, 2021, 47(15): 22025–22034.
- [53] FANG J, WANG S, YAO X, et al. Ration design of porous Mn-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode for high rate and super stable sodium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 262–269.
- [54] ZHAO L, ZHAO H, DU Z, et al. Computational and experimental understanding of Al-doped $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ cathode material for sodium ion batteries: electronic structure, ion dynamics and electrochemical properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 282: 510–519.
- [55] ZHOU W, XUE L, LÜ X, et al. $\text{Na}_x\text{MV}(\text{PO}_4)_3$ (M=Mn, Fe, Ni) structure and properties for sodium extraction[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(12): 7836–7841.
- [56] LIU R, XU G, LI Q, et al. Exploring Highly Reversible 1.5-Electron Reactions ($\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$) in $\text{Na}_3\text{VCr}(\text{PO}_4)_3$ Cathode for Sodium-Ion Batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(50): 43632–43639.
- [57] GHOSH S, BARMAN N, MAZUMDER M, et al. High capacity and high-rate NASICON- $\text{Na}_{3.75}\text{V}_{1.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{PO}_4)_3$ cathode for Na-ion batteries via modulating electronic and crystal structures[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(6): 1902918.
- [58] CHEN R, ZHANG X, LI D, et al. Novel NASICON-type Na-V-Mn-Ni-containing cathodes for high-rate and long-life SIBs [J]. *Small*, 2024, 20(11): 2306589.
- [59] GHOSH S, BARMAN N, SENGUTTUVAN P. Impact of Mg^{2+} and Al^{3+} substitutions on the structural and electrochemical properties of NASICON- $\text{Na}_x\text{VMn}_{0.75}\text{M}_{0.25}(\text{PO}_4)_3$ (M=Mg and Al) cathodes for sodium-ion batteries [J]. *Small*, 2020, 16(45): 2003973.
- [60] SOUNDHARRAJAN V, ALFARUQI M H, LEE S, et al. Multidimensional $\text{Na}_4\text{VMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cotton-candy cathode materials for high energy Na-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(24): 12055–12068.
- [61] XU C, ZHAO J, WANG E, et al. A novel NASICON-typed $\text{Na}_4\text{VMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ cathode for high-performance Na-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(22): 2100729.
- [62] GAO H, LI Y, PARK K, et al. Sodium extraction from NASICON-structured $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ through $\text{Mn}^{(\text{III})}/\text{Mn}^{(\text{II})}$ and $\text{Mn}^{(\text{IV})}/\text{Mn}^{(\text{III})}$ redox couples[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(18): 6553–6559.
- [63] ZHANG W, LI H, ZHANG Z, et al. Full activation of $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ redox in $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$ as a high-voltage and high-rate cathode material for sodium-ion batteries [J]. *Small*, 2020, 16(25): 2001524.
- [64] GAO H, SEYMOUR I D, XIN S, et al. $\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3$: a high-voltage cathode for sodium batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(51): 18192–18199.
- [65] ZHENG Y, LIU J, HUANG D, et al. Prepare and optimize NASICON-type $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3$ as low cost cathode for sodium ion batteries[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 32: 102151.
- [66] WANG D, BIE X, FU Q, et al. Sodium vanadium titanium phosphate electrode for symmetric sodium-ion batteries with high power and long lifespan [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15888.
- [67] ARAGÓN M J, VIDAL-ABARCA C, LAVELA P, et al. High reversible sodium insertion into iron substituted $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 252: 208–213.