

焙烧条件对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的制备 及储锌性能影响

梁勇清¹, 许绍龙¹, 吕奕菊^{1*}, 刘 峥¹, 邹品田^{2*}

(1. 桂林理工大学, 广西电磁化学功能重点实验室, 广西 桂林 541004; 2. 广西桂林锐德检测认证技术有限公司, 广西 桂林 541100)

摘要: 采用喷雾干燥法合成了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) 前驱体, 然后经过高温煅烧得到水系锌离子电池正极复合材料 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (NVP/C), 考察了煅烧温度和煅烧时间对 NVP/C 性能的影响。通过 XRD、SEM 和 BET 对样品结构和形貌进行了表征, 通过循环伏安和充放电测试了样品的电化学性能。结果表明, 不同煅烧温度和煅烧时间制备样品均为纯相的 NVP/C, 且并没有改变 NVP/C 的晶体结构; 煅烧温度过高或煅烧时间过长会导致晶粒尺寸增大, 性能迅速衰减。NVP/C 制备最佳条件为煅烧温度 700 °C、煅烧时间 8 h, 在该条件下所制备的 NVP/C (记为 NVP/C-700-8) 形貌更为规整, 结晶性良好, 具有较小的阻抗以及更好的离子扩散能力, 进而表现出最佳的电化学性能。在 0.1 A/g 电流密度下表现出最佳的放电比容量 (122.4 mA·h/g)。在 1.0 A/g 电流密度下经过 200 圈循环后放电比容量仍高达 103.9 mA·h/g。

关键词: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; 锌离子电池; 电极材料; 电化学性能; 有机电化学

中图分类号: TM912; TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 03-0638-12

Effect of calcination conditions on preparation and zinc storage performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

LIANG Yongqing¹, XU Shaolong¹, LYU Yiju^{1*}, LIU Zheng¹, ZOU Pintian^{2*}

(1. Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. Guangxi Guilin RID Testing & Certification, Guilin 541100, Guangxi, China)

Abstract: Cathode composite material $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (NVP/C) in aqueous Zn-ion batteries was synthesized *via* high-temperature calcination of precursor $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) prepared by spray drying method, and the influence of calcination temperature and time on the performance of NVP/C were then investigated. The structure and morphology of NVP/C were characterized by XRD, SEM and BET, while the electrochemical activity of samples obtained were analyzed by cyclic voltammetry and charge and discharge test. The results showed that pure NVP/C were obtained regardless calcination temperature and time with no difference in its crystal structure as well. However, higher calcination temperature or longer calcination time could lead to increase in particle size and rapid activity decline. Therefore, calcination temperature 700 °C and calcination time 8 h were determined as the optimal NVP/C preparation conditions, under which the sample (named as NVP/C-700-8) displayed more regular morphology, good crystallinity, lower impedance and better ion diffusion ability, thus exhibited the best electrochemical performance with a discharge specific capacity of 122.4 mA·h/g at 0.1 A/g. Moreover, the discharge specific capacity still reached 103.9 mA·h/g after 200 cycles at 1.0 A/g.

Key words: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; Zn-ion batteries; electrode materials; electrochemical performance; organic electrochemistry

收稿日期: 2022-07-21; 定用日期: 2022-08-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220687

基金项目: 广西自然科学基金 (2016GXNSFAA380109, 2018GXNSFAA294042)

作者简介: 梁勇清 (1995—), 男, 硕士生, E-mail: 756869892@qq.com。联系人: 吕奕菊 (1986—), 女, 副教授, E-mail: league@glut.edu.cn; 邹品田 (1984—), 男, 工程师, E-mail: 317030242@qq.com。

随着能源的大量消耗, 能源危机等一系列环境问题日益严重, 现代社会的发展对电能的需求越来越大。因此, 寻求可再生的、可持续的清洁能源已成为研究者们密切关注的热点^[1-6]。近年来, 锂离子电池 (LIBs) 因高的能量密度和出色的循环性能等优势已成为目前主要的储能设备, 并长期在可充电电池领域占据着重要地位^[7-10]。然而, 锂资源匮乏、成本高、安全性低等问题使 LIBs 难以满足电动汽车和大型储能领域日益增长的需求。因此, 开发新型、综合性能好、绿色环保且成本低的可充电电池来代替 LIBs 已成为当前研究热点^[4, 11-13]。

水系锌离子电池 (AZIBs) 由于锌具有高的比容量 (820 mA·h/g)、与锂相近的离子半径 [Zn^{2+} (0.075 nm)/ Li^+ (0.076 nm)], 较低的氧化还原电位 (-0.763 V) 及资源丰富等优点^[14-16], 已成为下一代备受关注的可替代电池。然而, AZIBs 的研究仍处于起步阶段, 其在大型储能设备上的广泛使用和商业化发展面临的主要挑战是寻找在充放电过程中能保持结构稳定, 并具有高容量的正极材料^[17]。现有的 AZIBs 正极材料主要集中在锰基化合物^[18-20]、钒基氧化物^[21-23]、聚阴离子型化合物^[24-27]和普鲁士蓝类似物^[28-30]等。具有钠超离子导体 (NASICON) 结构的聚阴离子型化合物 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) 具有理论比容量适中、能量密度高、三维离子脱嵌通道较大、材料结构稳定、循环稳定性优异等优势^[31-33], 是一种极有前途的 Zn^{2+} 存储载体。目前, NVP 的制备方法主要有: 溶胶-凝胶法^[34]、水热法^[35]、喷雾干燥法^[36]等。溶胶-凝胶法合成工艺复杂、处理周期相对较长, 实现工业化难度较大; 水热法合成过程需在密闭反应釜中进行, 对设备要求较高且产量较低; 相比之下, 喷雾干燥法操作简单、能够较好控制形貌, 合成过程中能够实现制备、干燥同步进行, 成本较低, 适用于工业化生产。HU 等^[36]通过喷雾干燥法制得了 NVP@还原氧化石墨烯 (rGO) 复合材料, 该复合材料是由直径从几百纳米至几微米微球组成, 这种微球形貌特征使材料具有优异的放电比容量 (50 mA/g 电流密度时放电比容量为 107 mA·h/g) 和较好的循环稳定性 (500 mA/g 下经过 200 圈循环后, 容量保持率可达 75%)。ZHU 等^[37]采用喷雾干燥法合成了具有中空内部结构微球形貌的 $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ 复合材料, 壳层厚度较薄的中空结构能促进电解液与活性物质接触, 进一步提高反应活性且使 Na^+ 的扩散路径缩短, 从而使复合材料表现出较好的电化学性能和结构稳定性。可见, 喷雾干燥法可有效调节材料的形态结构, 而热处理过程影响晶体的生长与团聚。大量文献研究表明, 材料的微观形态结构对 NVP 的储锌性能影响较大, 然而系统地研究焙烧温度与焙烧时间对

NVP 形态结构和储锌电化学性能的影响鲜见报道。

本文拟采用喷雾干燥法来制备 NVP 前驱体, 然后经过高温煅烧得到 NVP/C, 以 3.0 mol/L 三氟甲磺酸锌 [$\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$] 水溶液为电解液, 将 NVP/C 作为正极材料应用在 AZIBs 中, 考察不同煅烧温度和煅烧时间对材料形态结构的影响, 并进一步考察形态结构与储锌性能的关系。本研究可为 NVP/C 制备及应用提供科学依据, 对扩大水系电池电极材料的研究领域具有重要的意义和应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

一水柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、二水合磷酸二氢钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), AR, 西陇化工股份有限公司; 偏钒酸铵 (NH_4VO_3), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙醇, AR, 天津市富宇精细化工有限公司; 乙炔黑 (C), 电池级, 焦作和兴化学工业有限公司; $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 电池级, 苏州中研化学科技有限公司; 聚偏二氟乙烯 (PVDF), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; GF/D 玻璃纤维隔膜, 英国 Whatman 公司; CR2032 型纽扣电池壳, 郑州景弘新能源科技有限公司; 锌片 (Zn), 国药集团化学试剂有限公司。

X'Pert3 Powder 型 X 射线衍射仪 (XRD), 荷兰 PA Nalytical 公司; SU5000 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; MSK-T10 型圆盘切片仪、MSK-110 型电池封口机, 深圳科晶智达有限公司; CT-ZWJ-4S-T-1U 型新威电池测试系统, 深圳新威有限公司; JW-BK112 型全自动比表面积及孔径分析仪 (BET), 北京精微高博科学技术有限公司; CHI600E 型电化学工作站, 上海辰华仪器设备有限公司; SKG-10123K 型开启式真空管式炉, 天津中环实验电炉有限公司; RY-1500 型喷雾干燥器, 上海锐元机械设备有限公司; 不锈钢箔, 泰州市巨硕金属制品有限公司。

1.2 方法

首先, 称取 1.5762 g (1 mmol) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.7546 g (2 mmol) NH_4VO_3 、3.5102 g (3 mmol) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100 mL 蒸馏水中, 室温下磁力搅拌 0.5 h 后得到亮黄色溶液, 随后使用喷雾干燥器进行喷雾干燥制得粉末状 NVP 前驱体, 将得到的前驱体转入到镍舟中, 在 N_2 氛围下以 5 °C/min 升温至 700 °C, 恒温 10 h, 得到 NVP/C。

采用单一变量法, 在煅烧时间 10 h 下, 分别改变煅烧温度为 600、700、800、900 °C, 得到的样品分别记为 NVP/C-600-10、NVP/C-700-10、NVP/C-800-10、NVP/C-900-10; 在最优煅烧温度 (700 °C)

下改变煅烧时间为 6、8、10、12 h，得到的样品分别记为 NVP/C-700-6、NVP/C-700-8、NVP/C-700-10、NVP/C-700-12。

1.3 结构表征与性能测试

XRD 测试：靶源为 Cu K α ， $\lambda=0.15406$ nm，扫描速率为 10 (°)/min，扫描角度为 10°~60°。SEM 测试：工作电压 5 kV。BET 测试：真空条件下 200 °C 脱气处理 8 h 以上。电化学测试：采用新威电池测试系统以及电化学工作站对材料进行相应的测试。恒电流充放电测试：电压窗口为 0.4~1.8 V，电流密度分别为 0.1 和 1.0 A/g；倍率测试范围 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 A/g；循环伏安测试：扫描电压范围为 0.4~1.8 V，扫描速率为 0.1 mV/s；交流阻抗测试：频率为 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^6$ Hz。

1.4 电池组装

锌电极预处理：将锌片裁剪成直径为 16 mm 的圆形极片，用砂纸将锌片表面打磨光亮，去除表面氧化膜，将锌片放在无水乙醇中超声清洗 10 min，去除表面油污；清洗完毕取出后，用滤纸吸干残留液体，备用。在研钵中按 8 : 1 : 1 的质量比加入制备的 NVP/C、乙炔黑和 PVDF (0.01 g)，再滴加 8~12 滴 NMP 并充分研磨成浆状物，然后均匀涂覆在清洁不锈钢箔表面，随后放入真空干燥箱，在 80 °C 下干燥 12 h，烘干后利用圆盘切片机制成直径为 16 mm 电极圆片备用。CR2032 扣式电池在空气中组装，以预处理好的锌片为对电极，GF/D 玻璃纤维隔膜作为隔膜，3.0 mol/L Zn(CF $_3$ SO $_3$) $_2$ 水溶液为电解液。

2 结果与讨论

2.1 不同煅烧温度对 NVP/C 形态结构及储锌电化学性能的影响

2.1.1 XRD 分析

图 1 为在不同煅烧温度制备的 NVP/C 的 XRD 谱图。

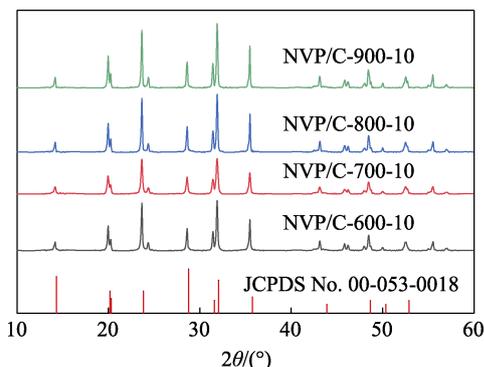


图 1 不同煅烧温度制备的 NVP/C 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of NVP/C synthesized at different calcination temperature

从图 1 可以看出，所有 NVP/C 所对应的衍射峰都是宽而尖锐的峰，说明不同煅烧温度制备的材料结晶性良好，所有的衍射峰均良好对应于 Na $_3$ V $_2$ (PO $_4$) $_3$ 正交晶系的 $R\bar{3}c$ ^[38] 空间群结构，并与标准卡 (JCPDS No. 00-053-0018) 一致，同时没有发现其他杂质峰，表明不同煅烧温度并未对 NVP/C 的纯度产生任何影响。

为进一步考察不同煅烧温度制备的 NVP/C 在晶体结构上的差异，通过 Jade 6.0 软件对数据进行了拟合分析，得到各个煅烧温度下制得的 NVP/C 的晶胞参数如表 1 所示。

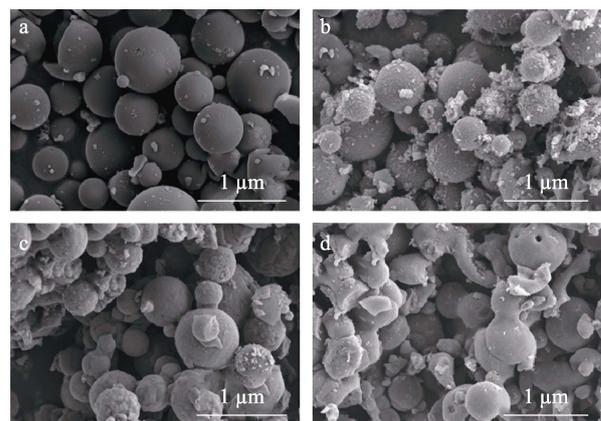
表 1 不同煅烧温度制备的 NVP/C 的晶胞参数
Table 1 Lattice parameters of NVP/C synthesized at different calcination temperature

样品	晶胞参数 a/nm	晶胞参数 b/nm	晶胞参数 c/nm	晶胞体积 V/nm 3
NVP/C-600-10	0.87556	0.87556	2.18908	1.45334
NVP/C-700-10	0.87562	0.87562	2.18839	1.45321
NVP/C-800-10	0.87596	0.87596	2.18717	1.45339
NVP/C-900-10	0.87604	0.87604	2.18726	1.45371

从表 1 可以看出，当煅烧温度从 600 °C 上升到 900 °C 时，材料晶胞 a 轴和 b 轴逐渐增大，晶胞 c 轴和晶胞体积 V 呈现先减小后增大的趋势。较大的晶胞体积会使得 Zn $^{2+}$ 的迁移路径延长，不利于 Zn $^{2+}$ 的脱嵌，导致结构稳定性变差，将影响材料电化学性能。

2.1.2 SEM 分析

图 2 为不同煅烧温度制备的 NVP/C 的 SEM 图。



a—NVP/C-600-10; b—NVP/C-700-10; c—NVP/C-800-10; d—NVP/C-900-10

图 2 不同煅烧温度制备的 NVP/C 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of NVP/C synthesized at different calcination temperature

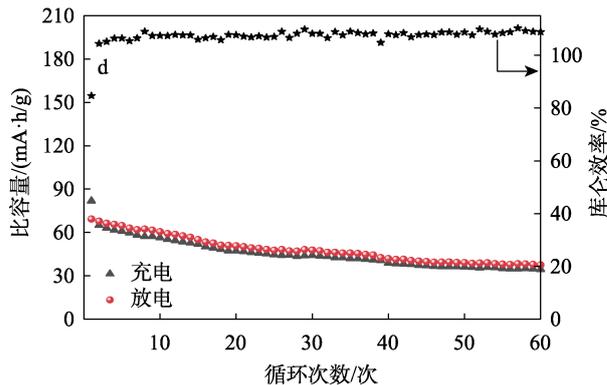
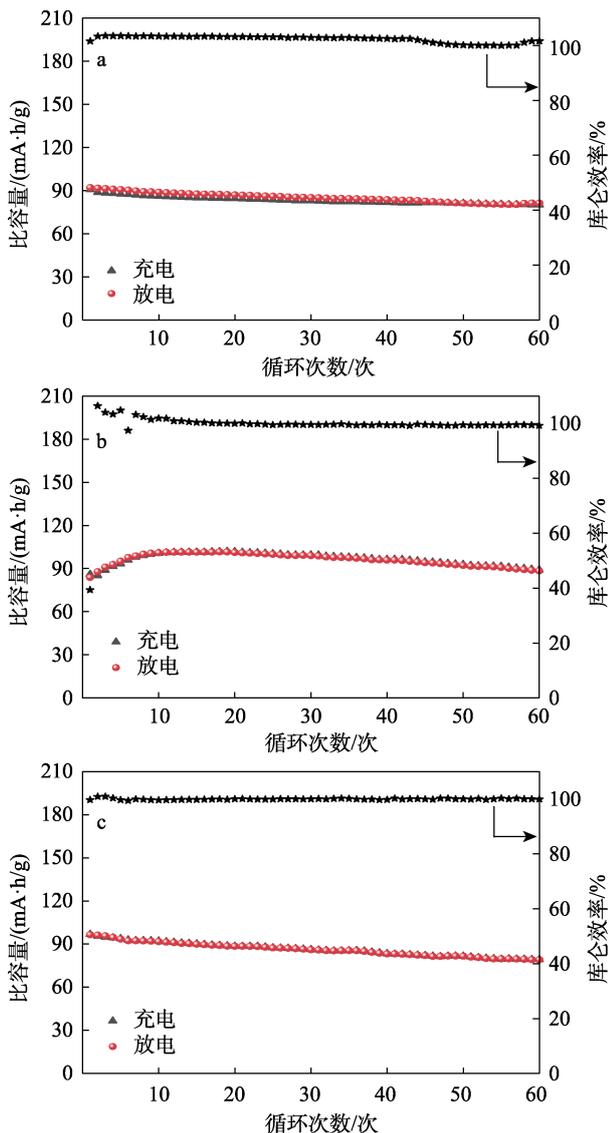
由图 2 可知，在合成 NVP/C 时，不同煅烧温度对样品的微观形貌、纯度以及结晶性有着重要影响，

4 种温度下样品的形貌基本相同, 呈现类似球状。当煅烧温度为 600 °C 时, 球形颗粒表面光滑, 随着煅烧温度的升高, 球形表面附着生长细小颗粒。当煅烧温度从 700 °C 升高到 900 °C 时, 煅烧温度过高导致材料形貌不规整, 材料晶粒尺寸逐渐增大, 出现团聚现象, 将使 Zn²⁺ 的扩散路径增长, 活性物质无法被充分利用, 进而影响材料电化学性能。

2.1.3 恒电流充放电测试分析

图 3 为不同煅烧温度制得的 NVP/C 在电流密度为 0.1 A/g 的循环性能。

从图 3a-d 可以看出, NVP/C-600-10、NVP/C-800-10 和 NVP/C-900-10 的放电比容量分别为 90.6、96.8 和 69.3 mA·h/g, 而 NVP/C-700-10 放电比容量可达到 106.5 mA·h/g。当煅烧温度从 600 °C 升至 900 °C 时, 材料放电比容量呈现先上升后下降趋势。当煅烧温度从 600 °C 升至 700 °C 时, NVP/C 的比容量逐渐上升。当煅烧温度从 700 °C 升至 900 °C 后, NVP/C 比容量开始下降, 循环性能变差。



a—NVP/C-600-10; b—NVP/C-700-10; c—NVP/C-800-10; d—NVP/C-900-10

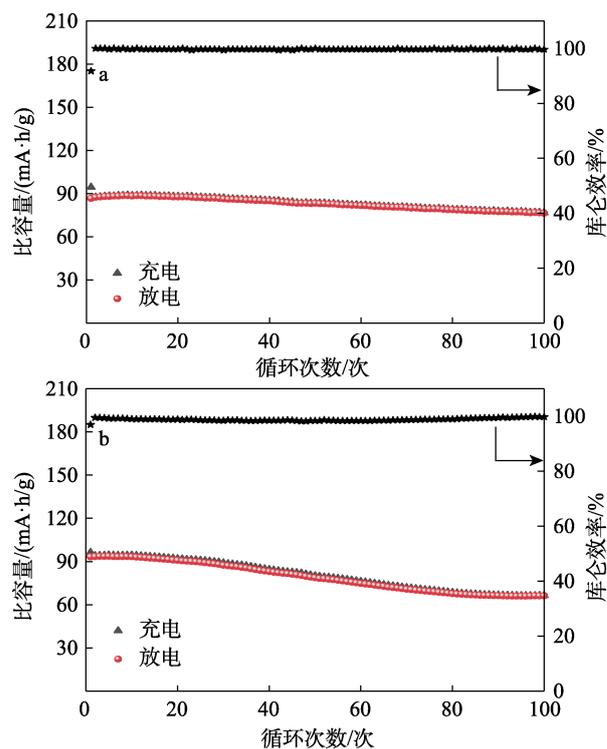
图 3 不同煅烧温度制备的 NVP/C 在 0.1 A/g 电流密度下的循环性能

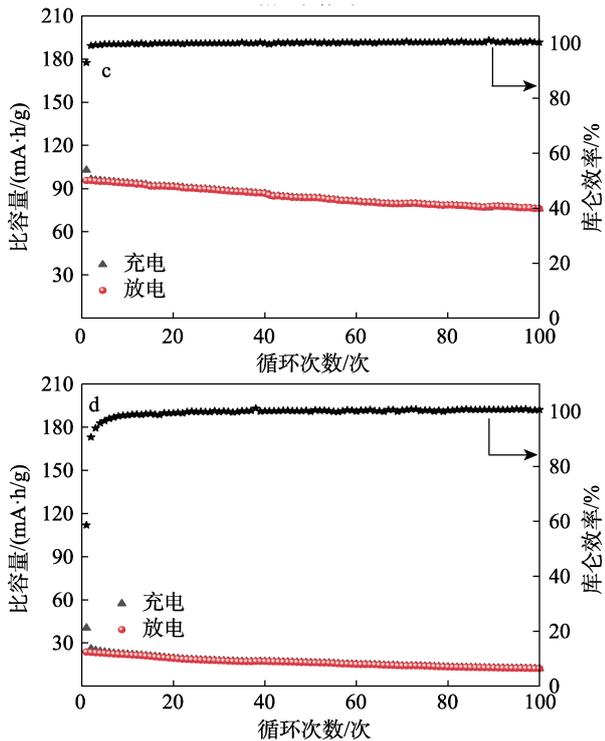
Fig. 3 Cycle performances of NVP/C synthesized at different calcination temperature at 0.1 A/g

原因主要是煅烧温度过高导致晶体颗粒不断增长, 造成晶粒增大, 产生团聚现象, 对材料结晶性影响较大, 不利于材料内部活性物质的充分利用, 从而使其电化学性能下降。

为考察大电流密度下 NVP/C 的循环稳定性, 对不同煅烧温度下制备的 NVP/C 在电流密度为 1.0 A/g 时的循环性能进行了测试, 结果见图 4。

从图 4a-d 可以看出, NVP/C-600-10、NVP/C-700-10 和 NVP/C-800-10 的放电比容量分别为 88.6、96.3 和 95.2 mA·h/g, 而 NVP/C-900-10 放电比容量仅为 25.9 mA·h/g。温度从 800 °C 上升至 900 °C 时, 放电比容量和循环稳定性呈现下降趋势, 造成该现象的原因主要是煅烧温度过高导致材料内部结构损坏, 性能衰减。这与 SEM 图的形貌观察结论一致。

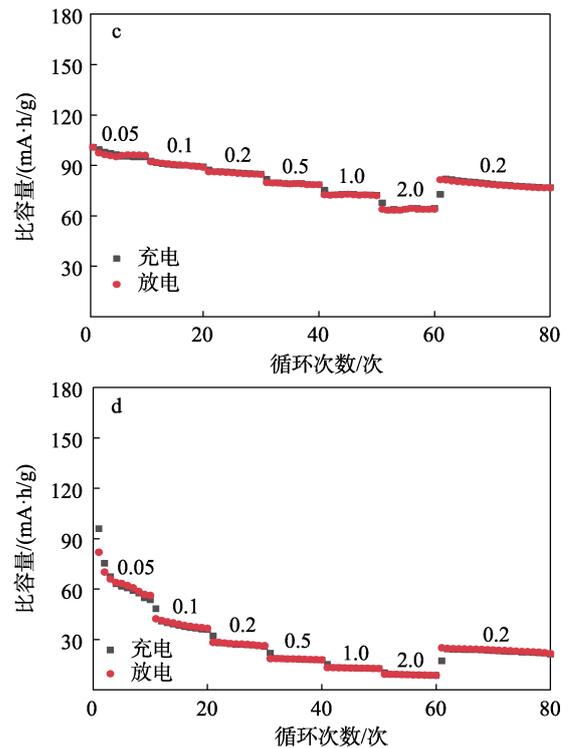




a—NVP/C-600-10; b—NVP/C-700-10; c—NVP/C-800-10; d—NVP/C-900-10

图 4 不同煅烧温度制备的 NVP/C 在 1.0 A/g 电流密度下的循环性能

Fig. 4 Cycle performance of NVP/C synthesized at different calcination temperature at 1.0 A/g



a—NVP/C-600-10; b—NVP/C-700-10; c—NVP/C-800-10; d—NVP/C-900-10

图 5 不同煅烧温度制备的 NVP/C 的倍率性能

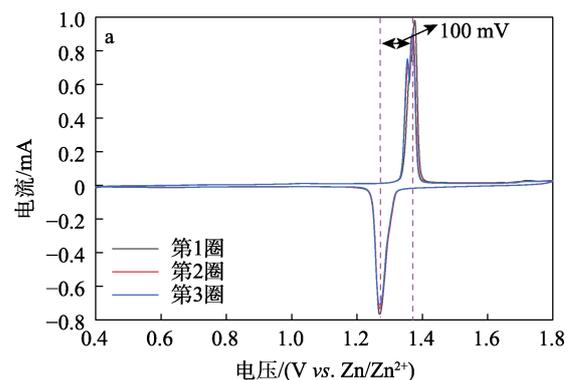
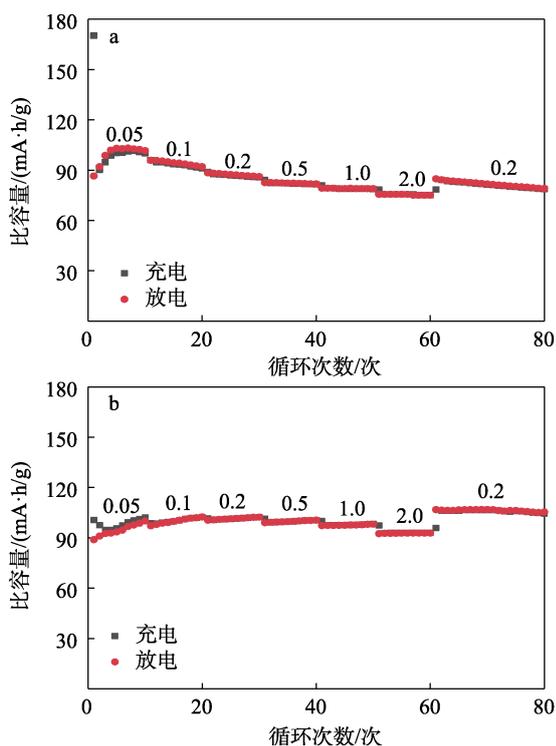
Fig. 5 Rate performance of NVP/C synthesized at different calcination temperature

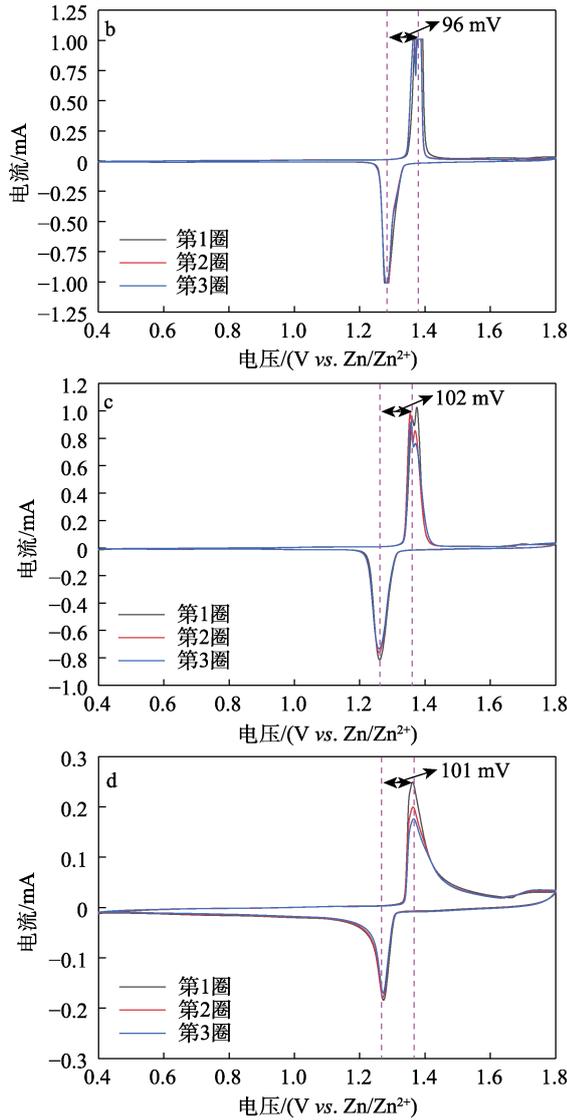
图 5 为不同煅烧温度下制备的 NVP/C 在电流密度从 0.05 A/g 增至 2.0 A/g 时的倍率性能。从图 5(a~d) 中的数字单位均为 A/g) 可见, NVP/C-700-10 均比其他材料具有更好的倍率性能。

NVP/C-700-10 在 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 和 2.0 A/g 电流密度下的放电比容量分别为 102.1、102.3、102.2、100.5、98.2 和 93.0 mA·h/g。另外, 当电流密度回到 0.2 A/g 时, 所有材料均能恢复到原始比容量, 表明材料具有一定的循环稳定性。从图 5a~d 还可以看到, 随着电流密度的增大, 材料的放电比容量逐渐降低, 其中 NVP/C-900-10 变化最为明显。这源于电流密度的增大使材料的储锌性能下降。当煅烧温度从 800 °C 升高至 900 °C 时, 放电比容量会随着电流密度和循环次数的增加而减小, 表明适宜的煅烧温度可以避免材料因过烧导致晶体颗粒长大而引起的团聚现象, 降低材料电化学性能衰减速率。

2.1.4 循环伏安曲线分析

图 6 为不同煅烧温度下制备的 NVP/C 的循环伏安曲线。





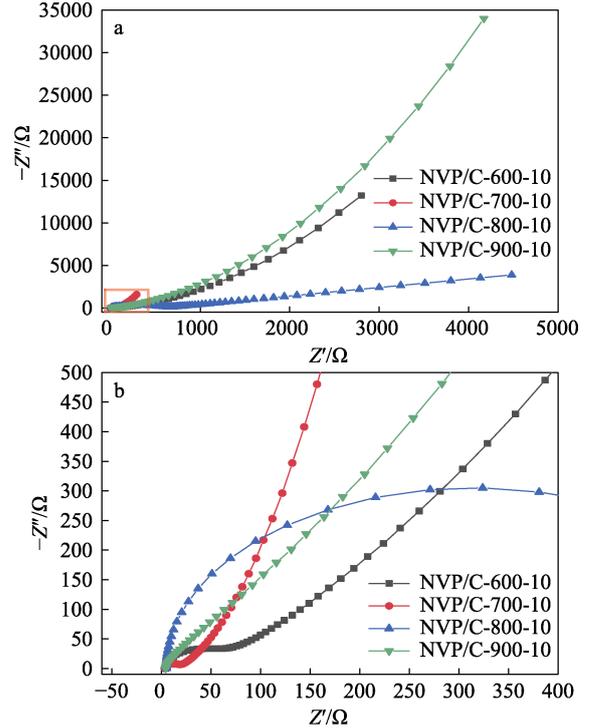
a—NVP/C-600-10; b—NVP/C-700-10; c—NVP/C-800-10; d—NVP/C-900-10

图 6 NVP/C 在 0.1 mV/s 下的 CV 曲线
Fig. 6 CV curves of NVP/C at 0.1 mV/s

从图 6 可以看出, 在相同扫描速率下, 所有样品的 CV 曲线均呈现出相似形状, 都有明显的氧化还原峰, 氧化峰出现在~1.4 V, 还原峰出现在~1.3 V, 分别对应 Na^+ 可逆地从 NVP 骨架中自由脱出与嵌入过程, 并伴随着 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 的氧化还原反应。从图 6 还可以看出, 4 个煅烧温度下制备的 NVP/C 的氧化还原电势差 (ΔV) 分别为 100、96、102 和 101 mV。通过比较 4 个煅烧温度下制备的 NVP/C 氧化还原电势差可知, 当煅烧温度为 700 °C 时, NVP/C-700-10 的氧化还原电势差最小, 产生的极化较小, 循环可逆性最好。较大的氧化还原峰电势差会使材料循环可逆性变差。

2.1.5 交流阻抗拟合分析

图 7 为不同煅烧温度下制备的 NVP/C 交流阻抗曲线和局部放大图。



a—EIS 图; b—局部放大图

图 7 不同煅烧温度制备的 NVP/C 的交流阻抗曲线与局部放大图

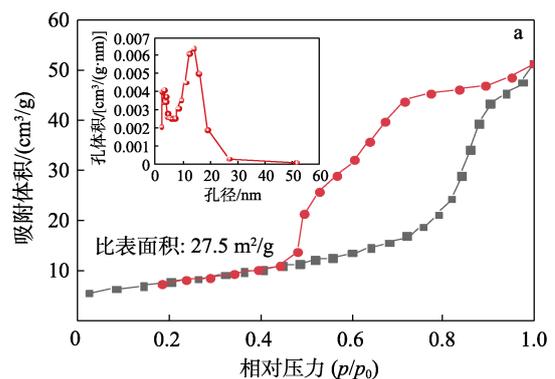
Fig. 7 EIS curves and enlarged view of NVP/C synthesized at different calcination temperature

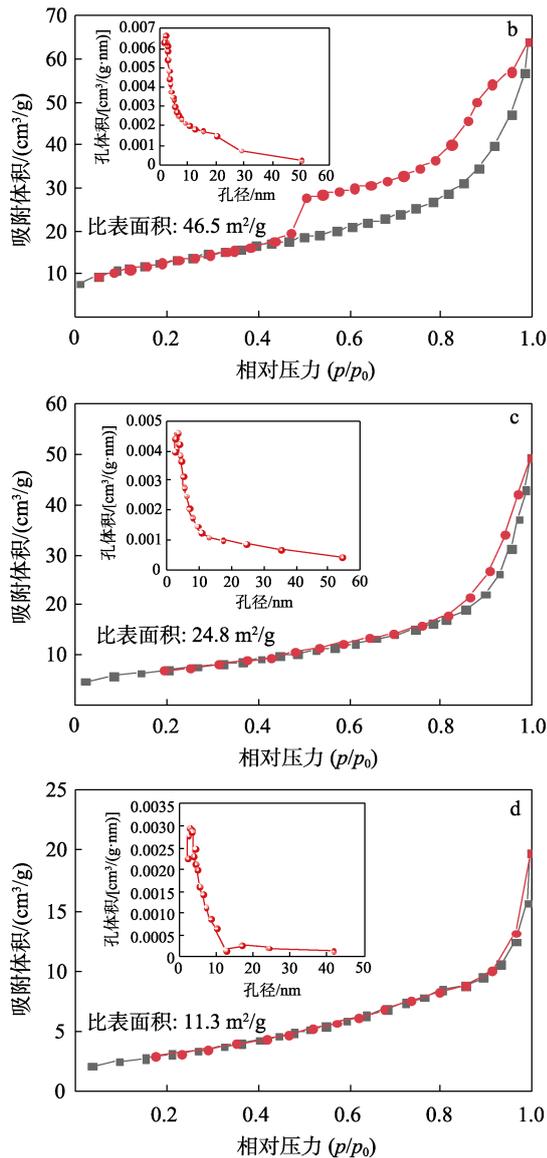
从图 7 可见, 交流阻抗谱图由高频区的半圆和低频区的直线两部分组成。其中, NVP/C-700-10 在高频区的半圆直径较小, 低频区的直线斜率较大, 说明 NVP/C-700-10 电极材料的电阻较小, 具有较快的电子和质子传输能力, 进而表现出更为优异的电化学性能。

2.1.6 BET 分析

图 8 为不同煅烧温度制备的 NVP/C 的 N_2 吸附-脱附等温曲线以及孔径分布。

从图 8a~d 可以看出, NVP/C-600-10 和 NVP/C-700-10 的 N_2 吸附-脱附等温曲线属于典型的 V 型吸附曲线, 材料的比表面积分别为 27.5 和 46.5 m^2/g 。NVP/C-800-10 和 NVP/C-900-10 的 N_2 吸附-脱附等温曲线属于 III 型吸附曲线, 材料的比表面积分别为 24.8 和 11.3 m^2/g 。





a—NVP/C-600-10; b—NVP/C-700-10; c—NVP/C-800-10; d—NVP/C-900-10

图 8 不同煅烧温度制备的 NVP/C 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布

Fig. 8 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore-size distribution of NVP/C synthesized at different calcination temperature

从插图可以看出, 4 种材料孔径分布在 2~10 nm 之间, 存在少量微孔结构, 但以介孔结构为主。其中, NVP/C-700-10 具有最大比表面积, 有利于活性物质与电解液的充分接触以及离子的嵌入/脱嵌, 所以其表现出较高的放电比容量。

综合上述物理表征以及电化学性能测试可以得出, 当煅烧温度为 700 °C 时, 制得的 NVP/C-700-10 所形成的形貌更为规整, 颗粒较为均匀, 具备良好的电化学性能。所以, 后续将选取煅烧温度为 700 °C 进行更进一步探讨。

2.2 不同煅烧时间对 NVP/C 形态结构和储锌电化性能的影响

2.2.1 XRD 分析

图 9 为经过不同煅烧时间制得的 NVP/C 的 XRD 谱图。

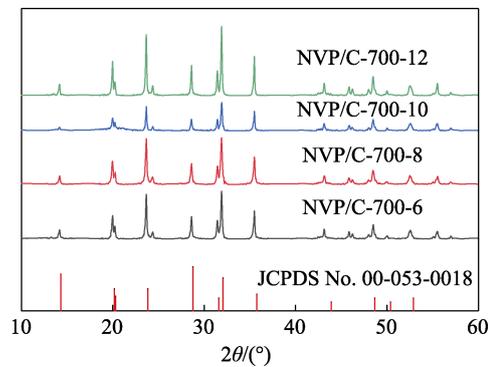


图 9 不同煅烧时间制备的 NVP/C 的 XRD 谱图

Fig. 9 XRD patterns of NVP/C synthesized at different calcination time

从图 9 可以看出, 所有材料对应的衍射峰都是宽而尖锐的峰, 衍射峰与 PDF 标准卡片 (JCPDS No. 00-053-0018) 能够很好地重合, 说明制备得到的材料均为纯相, 并具有良好结晶性。空间群为 $R\bar{3}c$ ^[38], 呈现出典型的 NASICON 结构, 另外未检测到碳元素的特征衍射峰, 说明碳是以无定形的形式存在或者碳含量较低。

为进一步考察不同煅烧时间制得的 NVP/C 在晶体结构上的差异, 通过 Jade 6.0 软件对数据进行了拟合分析, 得到各个煅烧时间下制备的 NVP/C 的晶胞参数如表 2 所示。从表 2 可以看出, 当煅烧时间从 6 h 延长至 8 h 时, 材料的晶胞 *c* 轴增大, 晶胞 *a* 轴和晶胞体积 *V* 减小。当煅烧时间从 8 h 延长至 10 h 时, 晶胞 *c* 轴减小, 晶胞 *a* 轴和晶胞体积 *V* 增大。在煅烧时间为 8 h 时的晶胞 *a* 轴、*b* 轴和晶胞体积 *V* 最小; 当煅烧时间从 10 h 继续延长至 12 h 时, 材料的晶胞 *a* 轴减小, *c* 轴以及晶胞体积 *V* 不断增大, 较大的晶胞体积会使 Zn²⁺ 的迁移路径延长, 材料内部 Zn²⁺ 的脱嵌受限, 导致结构稳定性变差, 影响材料电化学性能。

表 2 不同煅烧时间制备的 NVP/C 晶胞参数

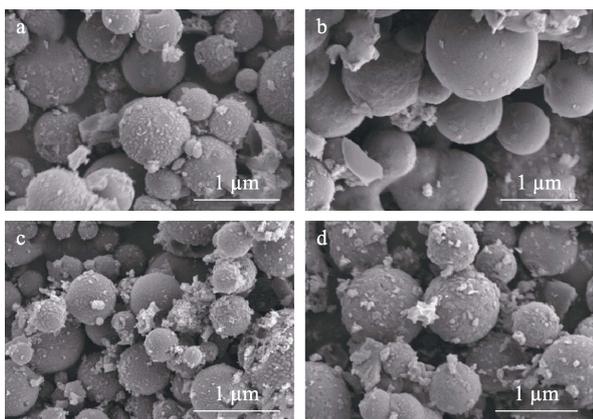
Table 2 Lattice parameters of NVP/C synthesized at different calcination time

样品	晶胞参数 <i>a</i> /nm	晶胞参数 <i>b</i> /nm	晶胞参数 <i>c</i> /nm	晶胞体积 <i>V</i> /nm ³
NVP/C-700-6	0.87554	0.87554	2.18741	1.45214
NVP/C-700-8	0.87538	0.87538	2.18971	1.45212
NVP/C-700-10	0.87562	0.87562	2.18839	1.45321
NVP/C-700-12	0.87548	0.87548	2.18894	1.45339

2.2.2 SEM 分析

图 10 为不同煅烧时间制备的 NVP/C 的 SEM 图。

由图 10 可知, 当煅烧时间为 6 h 时, 样品形貌不规则, 颗粒分布不均匀。当煅烧时间为 8 h 时, NVP/C 颗粒更为均匀, 颗粒间相对分散。当煅烧时间从 10 h 延长至 12 h 时, 微球表面粗糙度增加, 发生团聚形成较大尺寸的二次颗粒, 减小了材料表面的活性, 将影响锌离子的嵌入和脱出, 导致材料的电化学性能降低。结果表明, 煅烧时间在一定程度上影响着材料的形貌结构。



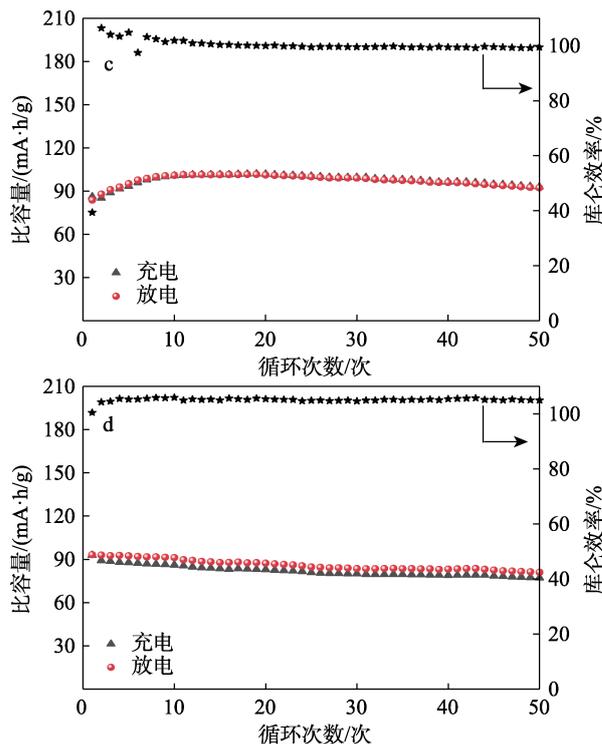
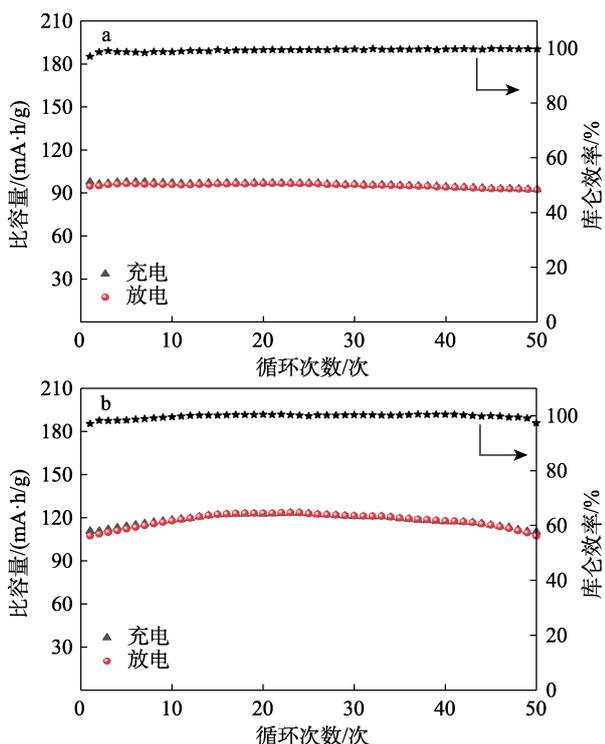
a—NVP/C-700-6; b—NVP/C-700-8; c—NVP/C-700-10; d—NVP/C-700-12

图 10 不同煅烧时间制备的 NVP/C 的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of NVP/C synthesized at different calcination time

2.2.3 恒电流充放电测试分析

图 11 为不同煅烧时间制备的 NVP/C 在电流密度为 0.1 A/g 的循环性能。



a—NVP/C-700-6; b—NVP/C-700-8; c—NVP/C-700-10; d—NVP/C-700-12

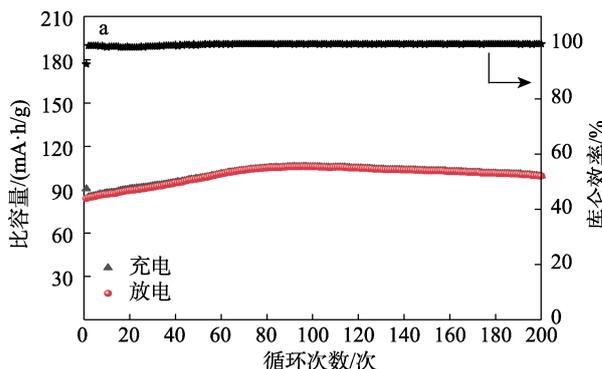
图 11 不同煅烧时间制备的 NVP/C 在 0.1 A/g 电流密度下的循环性能

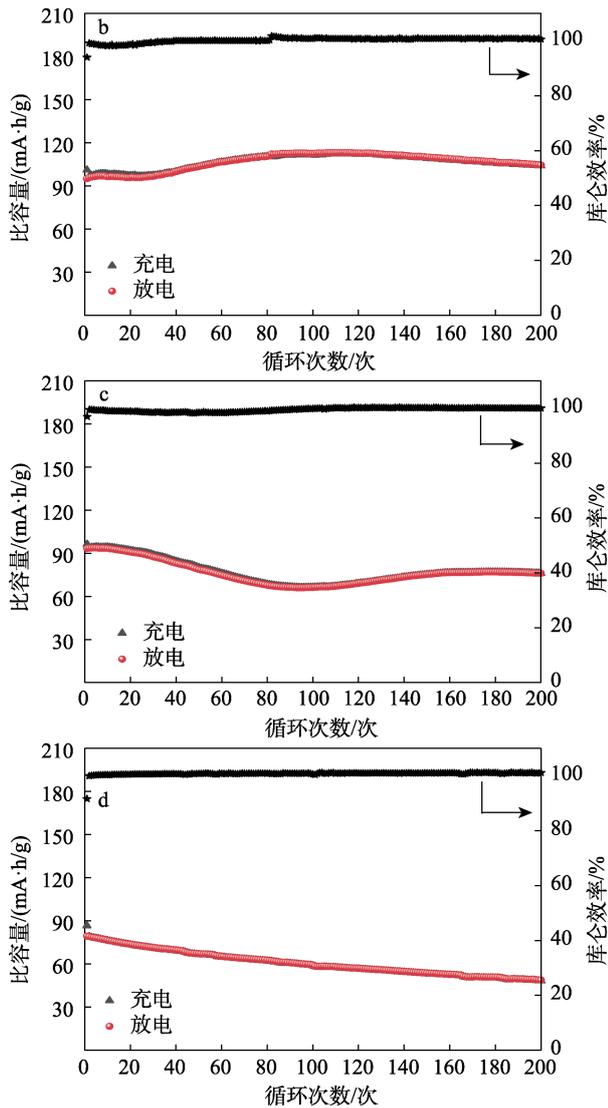
Fig. 11 Cycle performances of NVP/C synthesized at different calcination time at 0.1 A/g

从图 11 可以看出, NVP/C-700-6、NVP/C-700-10 和 NVP/C-700-12 的放电比容量分别为 97.7、106.5、92.8 mA·h/g, 而 NVP/C-700-8 放电比容量可达 122.4 mA·h/g。

从图 11b、c 可以看出, 当煅烧时间从 8 h 延长至 10 h 时, 放电比容量呈现逐渐上升然后下降的趋势。从图 11d 可以看出, 当煅烧时间延长至 12 h 后, 比容量开始下降, 循环性能变差。原因主要是煅烧时间过长, 晶体颗粒出现团聚现象, 对材料结晶性影响较大, 不利于材料内部活性物质的充分利用, 从而使材料电化学性能下降。

图 12 为不同煅烧时间制备的 NVP/C 在电流密度为 1.0 A/g 时的循环性能。





a—NVP/C-700-6; b—NVP/C-700-8; c—NVP/C-700-10; d—NVP/C-700-12

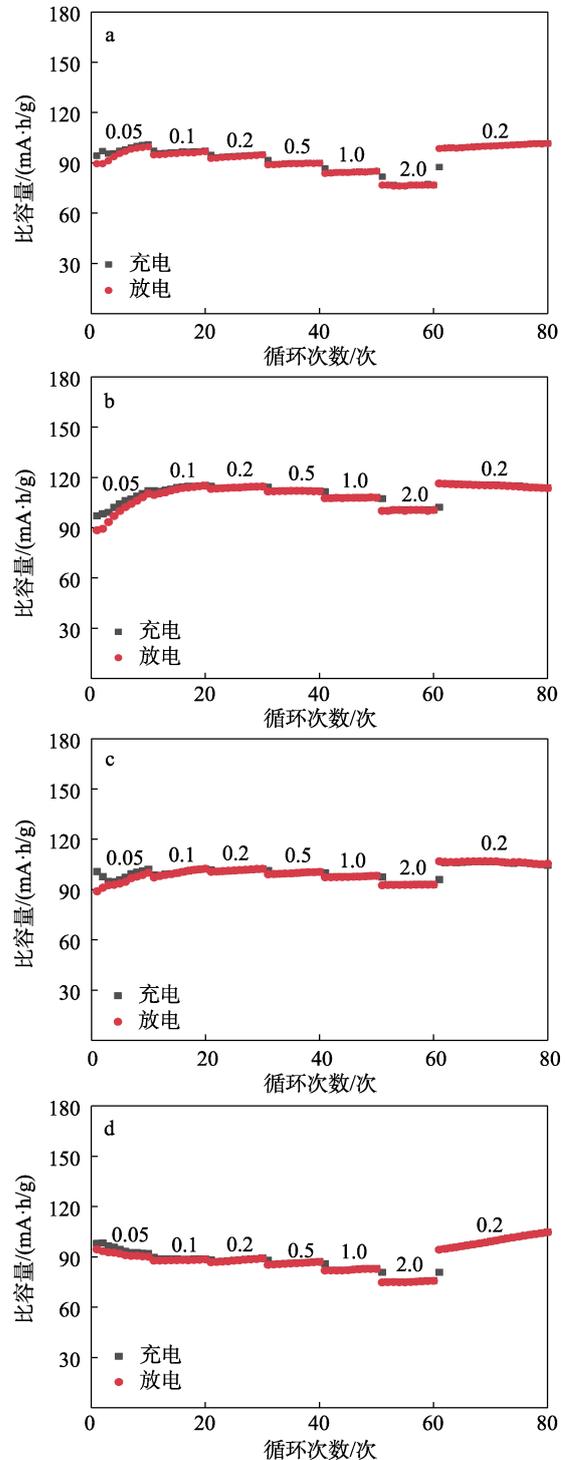
图 12 不同煅烧时间制备的 NVP/C 在 1.0 A/g 电流密度下的循环性能

Fig. 12 Cycle performance of NVP/C synthesized at different calcination time at 1.0 A/g

从图 12a~d 可以看出, NVP/C-700-6、NVP/C-700-8 和 NVP/C-700-10 的最佳放电比容量分别为 105.1、112.0 和 96.3 mA·h/g, 而 NVP/C-700-12 的最佳放电比容量仅为 79.1 mA·h/g。当煅烧时间从 6 h 延长到 8 h 时, 充放电前期材料的活化过程和电解液逐渐渗透导致放电比容量呈现逐渐上升趋势。当煅烧时间从 10 h 延长至 12 h 时, 放电比容量循环性能呈现明显的下降趋势, 主要是由于固体电解质界面膜 (SEI 膜) 形成过程不断被破坏, 无法形成稳定结构, 而导致 Zn²⁺ 消耗增加, 所以放电比容量出现下降。随着充放电过程的进行, 在稳定的 SEI 膜形成后, 更多的活性物质和电解液能够充分接触, 使电极材料的比容量上升, 循环性能趋于稳定^[39]。当煅烧时间达到 12 h 时, 材料的放电比容量远低于 8 h, 造成该现象

的原因主要是煅烧时间过长使颗粒开始不断团聚, 形成的较大颗粒导致颗粒尺寸增大, 表面活性降低, 进而影响材料的电化学性能。

图 13 为不同煅烧时间制备的 NVP/C 在电流密度 0.05 ~2.0 A/g 间的倍率性能, 图 13a~d 中的数字单位为 A/g。



a—NVP/C-700-6; b—NVP/C-700-8; c—NVP/C-700-10; d—NVP/C-700-12

图 13 不同煅烧时间制备的 NVP/C 的倍率性能
Fig. 13 Rate performances of NVP/C synthesized at different calcination time

从图 13a~d 可以观察到, NVP/C-700-8 均比其他几个时间所制备的材料具有更好的倍率性能。NVP/C-700-8 在 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 和 2.0 A/g 电流密度下的放电比容量分别为 112.1、115.2、114.6、111.8、108.1 和 100.6 mA·h/g, 明显高于其他 3 个煅烧时间制备的 NVP/C 放电比容量。

另外, 当电流密度恢复到 0.2 A/g 时, 所有材料均能恢复到原始比容量, 表明材料具有一定的循环稳定性, 并且适宜的煅烧时间可以保证材料充分生长与结合、反应并减少杂质的生成, 表面的无定形碳与材料结合得更加紧密, 提高材料的电化学性能。

图 14 为 NVP/C-700-8 在 0.1 A/g 电流密度下经过不同循环后的充放电平台变化曲线。

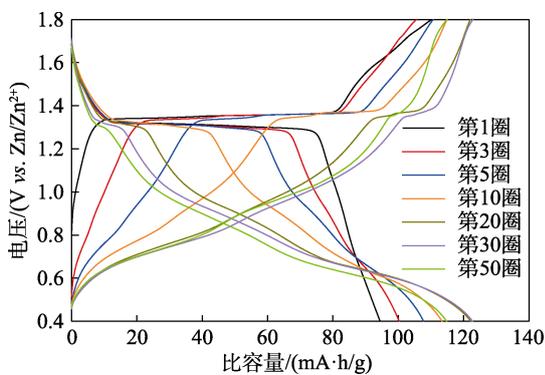
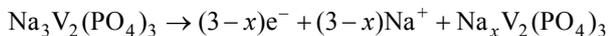


图 14 NVP/C-700-8 在 0.1 A/g 下的充放电曲线

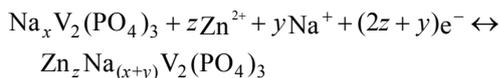
Fig. 14 Charge and discharge profiles for NVP/C-700-8 at 0.1 A/g

从图 14 可以看出, 材料在经过不同循环后依旧保持着相似形状, 充电平台为~1.4 V, 对应于 Na⁺从 NVP 骨架的脱嵌; 放电平台为~1.3 V, 对应于 Na⁺的嵌入。经过 5 次循环后, 在~1.0 V 附近出现了一个新的放电平台, 这可以归因于 Zn²⁺嵌入到 Na_xV₂(PO₄)₃ 骨架中。其主要反应机理如下方程式所示^[36]:

首次充电过程:



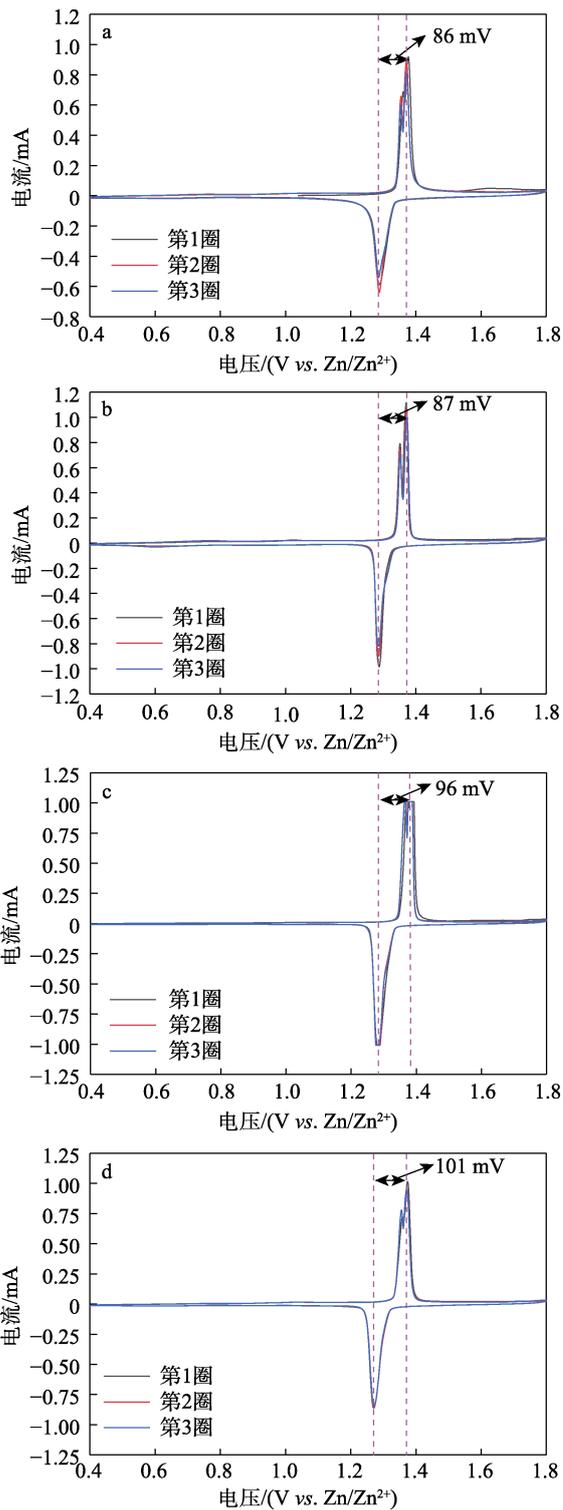
后续充放电过程:



NVP/C-700-8 具备较高放电比容量和较好循环可逆性原因一方面是归因于在该煅烧时间下材料具有更好的表面形貌且结晶性良好、结构更为稳定, 更有利于 Zn²⁺脱嵌; 另一方面源于材料在单组分电解液 [3.0 mol/L Zn(CF₃SO₃)₂] 中呈现出 Zn²⁺/Na⁺共嵌入机制^[36], 从而使材料表现出较为优异的电化学性能。

2.2.4 循环伏安曲线分析

图 15 为不同煅烧时间制备的 NVP/C 的循环伏安曲线。



a—NVP/C-700-6; b—NVP/C-700-8; c—NVP/C-700-10; d—NVP/C-700-12

图 15 NVP/C 在 0.1 mV/s 下的 CV 曲线

Fig. 15 CV curves of NVP/C at 0.1 mV/s

从图 15 可以看出, 在相同扫描速率下, 所有样品的 CV 曲线均呈现出相似形状, 都有明显的氧化还原峰, 氧化峰出现在~1.4 V, 还原峰出现在~1.3 V, 分别对应 Na⁺可逆地从 NVP 骨架中自由脱出与嵌入过程, 并伴随着 V³⁺/V⁴⁺的氧化还原反应。从图 15

可以看出, 4 个煅烧时间下制备的 NVP/C 的氧化还原电势差分别为 86、87、96 和 101 mV。当煅烧时间为 8 h 时, NVP/C-700-8 的氧化还原电势差相对较小, 产生的极化较小, 循环可逆性较好。当煅烧时间从 8 h 延长至 12 h 时, NVP/C 氧化还原峰电势差逐渐增大, 循环可逆性逐渐变差。由此可知, 当煅烧温度一定时, 煅烧时间的延长会对材料电化学性能产生一定影响, 适宜的煅烧温度和煅烧时间对材料的性能起到一定提升作用。

2.2.5 交流阻抗拟合分析

图 16 为不同煅烧时间制备的 NVP/C 交流阻抗曲线。

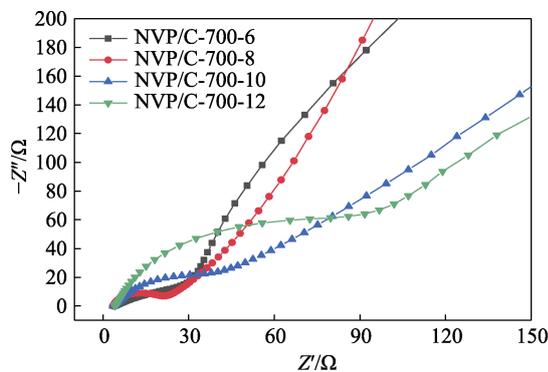


图 16 不同煅烧时间制备的 NVP/C 的交流阻抗曲线
Fig. 16 EIS curves of NVP/C synthesized at different calcination time

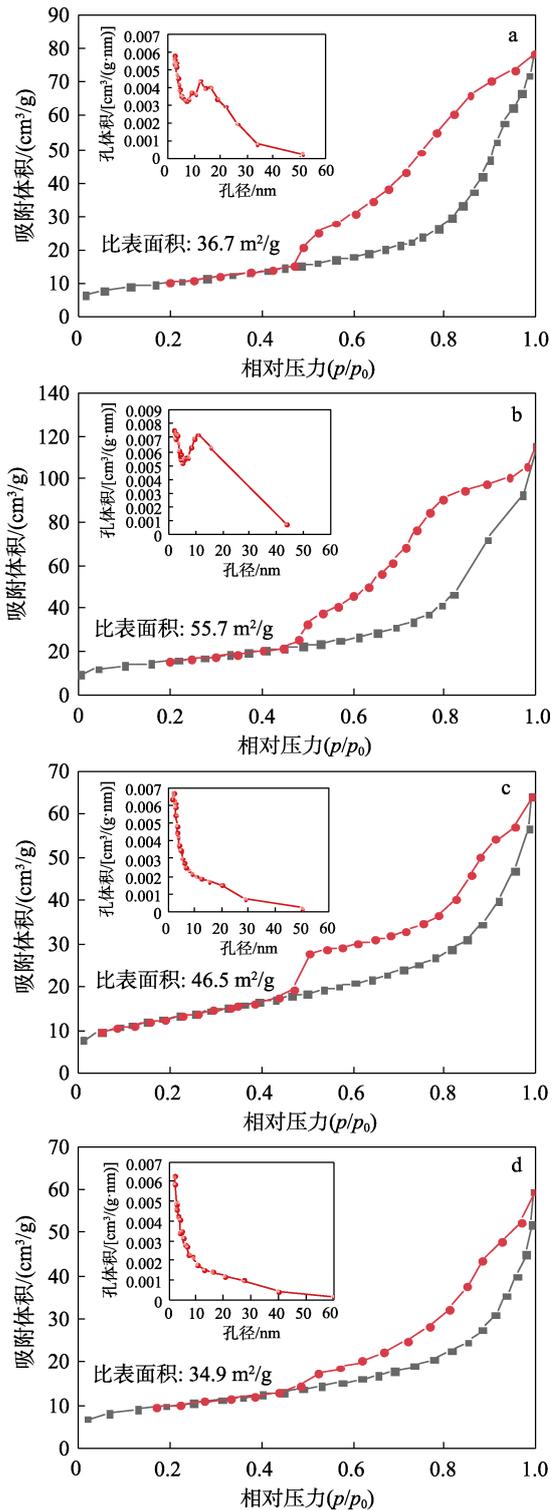
从图 16 可见, 交流阻抗谱图由高频区的半圆和低频区的直线两部分组成, 样品的阻抗值呈现逐渐增大趋势。其中, NVP/C-700-8 在高频区的半圆直径较小, 低频区的直线斜率较大, 说明该材料具有较小的阻抗以及更好的离子扩散能力, 能够为材料离子和电子运输提供更高效的通道, 使迁移能力更强, 进而表现出更为优异的电化学性能。

综上所述, 当煅烧温度为 700 °C、煅烧时间为 8 h 时, 制备的材料形貌更为规整, 颗粒较为均匀, 展现出更为良好的电化学性能。

2.2.6 BET 分析

图 17 为不同煅烧时间制备的 NVP/C 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线以及孔径分布。

从图 17a~d 可以看出, 4 个煅烧时间制备的 NVP/C 均属于典型的 V 型吸附曲线, 材料的比表面积分别为 36.7、55.7、46.5 和 34.9 m²/g, 从插图可以看出, 4 种材料孔径分布在 2~10 nm 之间, 具有少量微孔结构, 但以介孔结构为主。相比较可知, NVP/C-700-8 具有最大的比表面积, 有利于活性物质与电解液的充分接触以及离子的嵌入/脱嵌, 所以其表现出较高的放电比容量。



a—NVP/C-700-6; b—NVP/C-700-8; c—NVP/C-700-10; d—NVP/C-700-12

图 17 不同煅烧时间制备的 NVP/C 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布

Fig. 17 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore-size distribution plots of NVP/C synthesized at different calcination time

3 结论

采用喷雾干燥法制备了 NVP/C, 考察了煅烧时

间和煅烧温度对样品形态结构和储锌电化学性能的影响。XRD、SEM 和 BET 测试表明, 不同煅烧温度制备的样品均为纯相 NVP/C, 且材料都呈现类球形貌。煅烧温度从 700 °C 升高至 900 °C 时, 材料晶粒尺寸逐渐增大, 出现团聚现象。当煅烧温度为 700 °C、煅烧时间为 8 h 时制得的 NVP/C-700-8 形貌更为规整, 分散性更好, 颗粒尺寸较为均匀, 结构稳定性高。NVP/C-700-8 具有较小的阻抗和更强的离子扩散能力, 展现出较好的电化学性能。在 0.1 A/g 电流密度下表现较高的放电比容量 (122.4 mA·h/g)。在 1.0 A/g 下经过 200 圈循环后, 放电比容量仍可达到 103.9 mA·h/g。结果表明, 适宜的煅烧温度和煅烧时间既有利于材料晶体的充分发育, 也可避免颗粒因团聚而产生较大尺寸的二次颗粒。

参考文献:

- [1] LI Q (李芹), SHENG L C (盛利成), DONG L M (董丽敏), *et al.* Preparation and electrochemical properties of ZnCo_2O_4 and $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ composites[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2019, 47(4): 71-76.
- [2] WU Y F (吴怡芳), CHONG S K (崇少坤), LIU Y N (柳永宁), *et al.* Research progress on carbon nano-materials to construct Li-ion and Li-S batteries of high performance[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2020, 48(4): 25-35.
- [3] LING R, CAO B Q, QI W T, *et al.* Three-dimensional $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @carbon/N-doped graphene aerogel: A versatile cathode and anode host material with high-rate and ultralong-life for sodium storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869: 159307.
- [4] HUANG X B, YI X, YANG Q, *et al.* Outstanding electrochemical performance of N/S co-doped carbon/ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ hybrid as the cathode of a sodium-ion battery[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(18): 28084-28090.
- [5] ZHANG X H, CHEN H L, LIU W L, *et al.* A long-cycling aqueous zinc-ion pouch cell: NASICON-type material and surface modification[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2020, 15(9): 1430-1435.
- [6] MA J (马婧), WANG F P (王芳平), ZHOU K L (周凯玲), *et al.* Preparation of sandwich-type biochar electrode materials and performance of supercapacitor[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2): 374-379.
- [7] ZHANG P P (张盼盼), HUANG H (黄惠), HE Y P (何亚鹏), *et al.* Recent development of Li-rich manganese cathode material for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2021, 49(3): 48-58.
- [8] NI S B, LIU J L, CHAO D L, *et al.* Vanadate-based materials for Li-ion batteries: The search for anodes for practical applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(14): 1803324.
- [9] ZHENG Q, YI H M, LI X F, *et al.* Progress and prospect for NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for electrochemical energy storage[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(6): 1597-1617.
- [10] ZHOU J (周佳), LIU J (刘杰), CHENG S Y (程思远), *et al.* Preparation of Al-doped NiCo_2S_4 electrode material and its electrochemical properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(5): 972-978.
- [11] JIANG Y, WU Y, CHEN Y X, *et al.* Design nitrogen (N) and sulfur (S) co-doped 3D graphene network architectures for high-performance sodium storage[J]. *Small*, 2018, 14: 1703471.
- [12] ZHANG T (张涛), ZHOU K F (周坤蕃), YANG S N (阳思念), *et al.* Application of Al intercalated $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{25}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ cathode material in aqueous zinc ion battery[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(2): 282-287.
- [13] ZHOU S H (周世昊), ZHAO C X (赵才贤), ZHANG T (张涛), *et al.* Preparation of $\text{Zn Mn}_2\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ composite cathode material and its application in aqueous zinc-ion batteries[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 765-773.
- [14] LI W, WANG K L, ZHOU M, *et al.* Advanced low-cost, high-voltage, long-life aqueous hybrid sodium/zinc batteries enabled by a dendrite-free zinc anode and concentrated electrolyte[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(26): 22059-22066.
- [15] OBERHOLZER P, TERVOORT E, BOUZID A, *et al.* Oxide versus nonoxide cathode materials for aqueous Zn batteries: An insight into the charge storage mechanism and consequences thereof[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 11(1): 674-682.
- [16] MENG L Y, LIN D, WANG J, *et al.* Electrochemically activated nickel-carbon composite as ultrastable cathodes for rechargeable nickel-zinc batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(16): 14854-14861.
- [17] LIU S, LEI T, SONG Q Q, *et al.* High energy, long cycle, and superior low temperature performance aqueous Na-Zn hybrid batteries enabled by a low-cost and protective interphase film-forming electrolyte[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(9): 11425-11434.
- [18] XU C J, LI B H, DU H D, *et al.* Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 51(4): 933-935.
- [19] MATHEW V, SAMBANDAM B, KIM S, *et al.* Manganese and vanadium oxide cathodes for aqueous rechargeable zinc-ion batteries: A focused view on performance, mechanism, and developments[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(7): 2376-2400.
- [20] WANG L P, CAO Z Y, ZHUANG P Y, *et al.* Electrochemical injection oxygen vacancies in layered $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ for boosting zinc-ion storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(11): 13338-13346.
- [21] HE P, YAN M Y, ZHANG G B, *et al.* Layered VS_2 nanosheet-based aqueous Zn ion battery cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(11): 1601920.
- [22] WANG X Y, MA L W, SUN J C. Vanadium pentoxide nanosheets in-situ spaced with acetylene black as cathodes for high-performance zinc-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(44): 41297-41303.
- [23] HUANG S, HE S, QIN H, *et al.* Oxygen defect hydrated vanadium dioxide/graphene as a superior cathode for aqueous Zn batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(37): 44379-44388.
- [24] LU K, SONG B, ZHANG Y X, *et al.* Encapsulation of zinc hexacyanoferrate nanocubes with manganese oxide nanosheets for high-performance rechargeable zinc-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(45): 23628-23633.
- [25] WANG F, HU E Y, SUN W, *et al.* A rechargeable aqueous Zn^{2+} -battery with high power density and a long cycle-life[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(11): 3168-3175.
- [26] LI G L, YANG Z, JIANG Y, *et al.* Hybrid aqueous battery based on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode and zinc anode for potential large-scale energy storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 308: 52-57.
- [27] LI W, WANG K L, CHENG S J, *et al.* A long-life aqueous Zn-ion battery based on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 15: 14-21.
- [28] GUPTA T, KIM A, PHADKE S, *et al.* Improving the cycle life of a high-rate, high-potential aqueous dual-ion battery using hyper-dendritic zinc and copper hexacyanoferrate[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 305: 22-29.
- [29] CHAE M, HEO J, KWAK H, *et al.* Organic electrolyte-based rechargeable zinc-ion batteries using potassium nickel hexacyanoferrate as a cathode material[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 337: 204-211.
- [30] HOU Z G, ZHANG X Q, LI X N, *et al.* Surfactant widens the electrochemical window of an aqueous electrolyte for better rechargeable aqueous sodium/zinc battery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(2): 730-738.
- [31] ZHANG H, HASA I, BUCHHOLZ D, *et al.* Effects of nitrogen doping on the structure and performance of carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2017, 124: 334-341.
- [32] ZHANG X X, MA J, HU P, *et al.* An insight into failure mechanism of NASICON-structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ in hybrid aqueous rechargeable battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 32: 1-7.
- [33] LI L F (李玲芳), YANG J X (杨家兴), WU C (吴超). Research progress of vanadium phosphate sodium for cathode material of Na-ion batteries[J]. *Journal of Synthetic Crystals (人工晶体学报)*, 2017, 46(11): 2238-2243.
- [34] 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.
- [35] DUAN W C, ZHU Z Q, 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.