

磷酸钒钠正极材料的结构设计及界面演变研究进展

高欢¹, 赵晨星², 赵玉文², 张志佳^{2,3*}

1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津市; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 先进分离膜材料全国重点实验室, 天津市; 3. 江苏复源芥子新材料研究院金属材料实验室, 江苏 徐州

摘要 | 磷酸钒钠 (NVP) 因具备坚固的三维开放式框架、高理论比容量和优异的晶格稳定性, 被认为是突破现有钠离子电池能量密度瓶颈、构建长寿命储能体系的理想正极材料。然而, NVP 本征电子电导率低以及在反复充放电过程中面临的动力学极化与结构应变失稳, 严重制约了其高倍率响应与循环寿命的实际应用。为了克服这些瓶颈, 研究人员从晶体工程与界面调控等维度展开了广泛探索。本文系统综述了近年来 NVP 正极材料的研究进展, 首先剖析了其 NASICON 型晶体结构特征, 并总结了水热法、固相法、溶胶-凝胶法及静电纺丝法等主流合成工艺对微观形貌与电化学性能的影响。在此基础上, 重点综合分析了多级碳网络构筑、从单元素到高熵多元素的离子掺杂, 以及物理场辅助取向工程核心改性机制。最后, 本文归纳了上述前沿改性策略在协同增强电子/离子双重传输动力学与界面稳定性方面的作用, 为高性能、长寿命钠离子电池正极材料的设计与开发提供了重要的理论参考与技术路径。

关键词 | 磷酸钒钠; 钠离子电池; 正极材料; 离子掺杂; 界面演变; 碳包覆; 物理场调控

Copyright © 2026 by the author(s).

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



引言

磷酸钒钠(NVP)具有高理论比容量、优异的晶格稳定性和快速的 Na^+ 传输能力, 被认为是突破现有钠离子电池能量密度瓶颈、构建长寿命储能体系的理想正极材料。尤其在钠离子全电池、高电压储能器件及固态钠电池中, NVP 的可逆嵌入/脱出行为直

接关系到电池的能量密度、倍率性能与循环寿命。NVP 属于典型的 NASICON 型聚阴离子化合物, 其稳定的三维 $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]$ 开放式框架由共价键紧密结合的 PO_4 四面体和 VO_6 八面体交替连接而成, 具有较大的间隙空间, 极大促进了 Na^+ 的快速可逆脱嵌^[1]。然而, NVP 正极的实用化并非受限于结构框架本身的离子扩散动力学, 而是受制于固有低电导率与脱嵌钠过程中的结构应变失稳。在反复充放电

作者简介: 高欢, 天津工业大学材料科学与工程学院, 主要从事储能材料与器件复合材料方向研究; 张志佳 (通讯作者), 天津工业大学材料科学与工程学院教授, 主要从事电化学储能材料与器件、自旋电子材料与器件方向研究。

文章引用: 高欢, 赵晨星, 赵玉文, 张志佳. 磷酸钒钠正极材料的结构设计及界面演变研究进展[J]. 应用科技研究, 2026, 1 (4): 185-191.

<https://doi.org/10.68070/6c30da63>

过程中, 迁移、去溶剂化、界面电子转移、相变演化及晶胞体积效应相互耦合, 严重限制了其高倍率充放电与快速充电能力。

目前, 碳包覆、异质结构建、晶格离子掺杂、纳米结构设计及固态界面调控等策略已被广泛用于改善 NVP 正极稳定性, 并在提升电子电导率和抑制相变失稳方面取得显著进展。改性过程并非单纯的导电网络构建或晶格膨胀, 而是涉及界面电子态调控与局域电荷分布重构的深层物理化学过程。因此, 界面导电相分布、微观局域应力场、空间电荷积累及电荷转移动力学均可能影响 Na⁺脱嵌能垒、相变路径和最终结构稳定性。然而, 作为影响电荷转移与结构应变的关键因素, 界面/晶格电子结构及其微观应力演化对 NVP 循环衰减机制的具体影响尚未得到充分关注。在钠离子电池长效服役过程中, 磷酸钒钠 (NVP) 正极材料的性能演变本质上是体相多级动力学过程与表面/界面微环境相互耦合的动态结果。从电极/界面深层机制来看, 传统 NVP 在反复充放电中面临的容量衰减与阻抗急剧增大, 主要归因于高电压下电解液引发的界面副反应、过渡金属钒 (V) 的溶解诱导的正极电解质中间相 (CEI) 无序增厚, 以及剧烈脱嵌钠引起的各向异性晶格体积应变与微应力集中。因此, 当前先进改性的核心已由单一的体相优化, 向“体相-界面跨尺度协同设计”演进。通过原子级缺陷工程、多元素掺杂、高熵稳定化及物理场取向调控, 不仅能够重构局域电子结构与降低离子迁移能垒, 更能在表面诱导自适应的坚固 CEI 钝化膜, 从而实现跨尺度抑制结构畸变与阻断界面副反应的有机统一, 为构筑高功率、长寿命钠离子储能系统开辟了关键的技术路径。

1 文献检索与分析方法

本文以 Web of Science Core Collection、Scopus、ScienceDirect 和中国知网 (CNKI) 为主要检索数据库, 并辅以 Google Scholar 追踪高被引文献; 检索时间截至 2026 年 10 月。检索关键词包括 “sodium vanadium phosphate” “Na₃V₂(PO₄)₃” “NVP cathode” “ion doping” “carbon coating” “interface regulation” “magnetic-field orientation” 及其中文对应词。纳入标准为: 以 NVP 或其改性材料为研究对象, 报道晶体结构、合成方法、电化学性能或界面机制的同行评议论文, 并优先纳入提供明确结构表征、性能数据和机理分析的研究; 排除标准为主题相关性不足、缺少可核验实验数据、重复报道或无法获取基本书目信息的文献。对纳入文献按合成方法、掺杂位点与元素数量、碳包覆与导电网络、物理场取向和界面稳定性五个维度进行归纳, 重点比较不同策略对电子传输、Na⁺迁移、体积应变和界面副反应的影响。鉴于不同研究在电极负载量、电压窗口和倍率定义

等方面存在差异, 本文不进行直接定量荟萃分析, 而以机制归纳和代表性结果比较为主。

2 Na₃V₂(PO₄)₃ 的晶体结构和合成方法

2.1 Na₃V₂(PO₄)₃ 的晶体结构

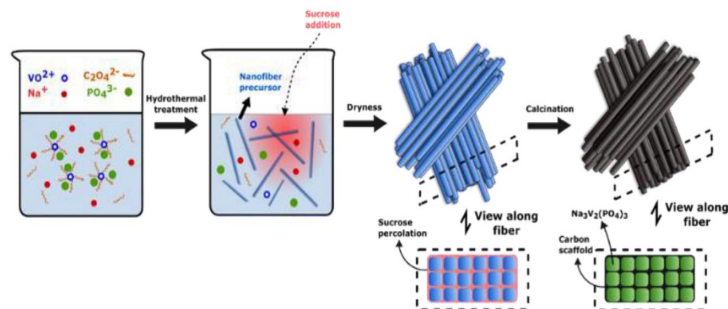
作为 SIBs 极具希望的正极材料, NVP 结晶具有三角系统, 属于 R-3c 空间群, VO₆ 八面体和 PO₄ 四面体通过共享角点相互连接, 构造出三维 [V₂(PO₄)₃] 框架, 其中钠离子分别占据 Na1 和 Na2 两个不同的位置。钠离子的脱嵌过程涉及从 Na₃V₂(PO₄)₃ 转变为 NaV₂(PO₄)₃, 通常认为所有外层钠离子都来自 Na2 位置, 而 Na1 位置保持不变。尽管去除了两颗钠, 但由于 (PO₄)₃- 的强烈共价效应, NVP 的框架仍可维持, 导致容量高达 117.6 mAh g⁻¹。Na₃V₂(PO₄)₃ 的合成方法在控制电极材料的形态和颗粒大小方面起着重要作用, 进一步影响其电化学性能。合成用于 SIBs 的 Na₃V₂(PO₄)₃ 电极材料的多种方法, 如溶胶法, 热液法, 固态方法, 以及电纺法, 理论比容量有限 (117 mAh g⁻¹), 且工作电压 (3.4 V) 不够高, 这些因素限制了其性能, 导致倍率性能和循环稳定性较差, 且能量密度较低 (< 370 W h kg⁻¹)。通过包覆和离子掺杂可以有效提高 NVP 的电子导电性, 从而改善其电化学性能。本论文旨在通过改性 NVP, 优化其在钠离子电池 (SIBs) 中的电化学性能, 为 NVP 正极材料的实际应用奠定基础。

2.2 合成方法

Na₃V₂(PO₄)₃ 作为钠离子电池中备受关注的 NASICON 型正极材料, 其结构、形貌及电化学性能高度依赖于合成工艺, 目前主流的制备路径主要涵盖水热法、固相法、溶胶-凝胶法以及静电纺丝法。在总结各种制备策略时, 研究表明不同的合成方法会赋予材料截然不同的微观形貌与电化学反应动力学特征。具体而言, 水热法作为一种湿化学合成手段, 能够有效保证产物具备高比表面积与高纯度, 能通过形貌设计构筑出如菊花状等有利于降低钠离子扩散能耗的高性能复合结构, 展现出优异的结构稳定性与循环寿命^[2]; 固相法凭借其反应条件可控、成本低廉且工艺简单的显著优势, 被广泛应用于大规模工业化量产之中, 尽管其传统上面临产物形貌异常及均匀性较差的挑战, 但 Yin^[3]通过引入多孔网络结构的碳包覆设计可有效促进电解液渗透并加速钠离子传输, 从而显著提升其高倍率充放电性能; 溶胶-凝胶法通过将胶体悬浮液转化为具备亚微米级孔隙的完整三维网络, 擅长制备出粒径均匀且电位极化极小的电极材料, 其在多循环测试中表现出极高的可逆容量与优异的容量保持率, 例如在具体的制备过程中, 它通过将原料在溶液中充分混合、

反应,并在持续搅拌下让体系完全变成胶体(colloid/凝胶),再经过干燥与高温煅烧得到复合材料;而静电纺丝法则凭借对连续纳米纤维结构的高效构筑能力,能够完美满足大规模工业化制备的需求,并借助相互交织的三维导电网络大幅改善了材料在超高倍率下的放电容量表现。综上所述,水热法、固

(a)



(b)

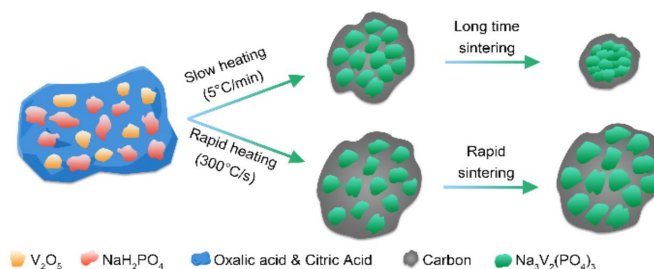


图 1 (a)水热法结合静电纺丝及碳包覆构筑三维互联碳网络的合成示意图^[2] (b)高温热冲击 (HTS) 与管式炉 (TF) 固相快烧合成 NVP 的示意图^[3]

Fig. 1. (a) Schematic of 3D interconnected carbon network synthesis via hydrothermal treatment, electrospinning, and carbon coating; (b) Schematic of NVP synthesis by high-temperature shock (HTS) and tube-furnace (TF) solid-state sintering.

3 电化学性能改性

3.1 离子掺杂

为解决磷酸钒钠 (NVP) 电子导电性差和倍率性能受限的问题,根据掺杂元素的数量,将 NVP 的改性研究划分为以下四大类:(1) 单元素掺杂 Na 位点掺杂:主要引入一价离子(如 Li⁺、K⁺)或二价离子(如 Mg²⁺)。例如, Li 掺杂可以提高 Na²⁺ 位点的反应活性,并抑制相变^[4]; K 掺杂能增大晶胞体积,扩大 Na⁺ 的迁移通道^[5]。V 位点掺杂:由于 V 是主要的价态变化元素,因此在 V 位点进行金属过渡元素(如 Fe、Mn)或稀土、铝等元素的掺杂最为常见。部分过渡元素(如 Fe、Mn)的引入能够诱导并激活高电位的 V⁴⁺/V⁵⁺三电子反应,大幅提升材料的能量密度和比容量^[6]。P 位点掺杂:包括阴离子单掺杂(如 F⁻、Cl⁻、B³⁺)和阴离子团簇掺杂^[7](如 MoO₄²⁻/SiO₄⁴⁻)。这能引起微观晶格畸变,

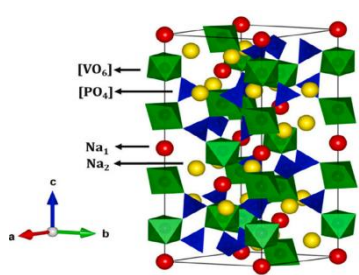
相法、溶胶-凝胶法与静电纺丝法各具核心优势,分别在纯度形貌、量产成本、粒径均匀性及导电网络构建上发挥着不可替代的作用,这些合成工艺的持续优化与选择应用,共同决定了 NVP 正极材料在钠离子电池实际应用中的综合电化学性能。

缩小带隙,促进 Na⁺的扩散^[7]。(2) 二元掺杂指同时引入两种外来元素(可在同一位点或不同位点,如 Na 位、V 位、V-P 位等)。协同效应:二元掺杂能够产生显著的协同效应。例如, Al-F^[8]或 K-Ca 共掺杂可以通过晶格调节、缩短扩散距离、降低扩散能垒来显著改善 Na⁺迁移动力学,并提高循环稳定性。(3) 三元掺杂同时引入三种元素(如 V 位三元掺杂,或 Na-V-P 位三元掺杂如图 2 所示)。多级氧化还原与低能垒:例如通过 Fe³⁺、Cr³⁺、Ti³⁺等多元素协同,实现多级氧化还原反应,进一步打破高压下的电位垒,降低钠离子迁移能垒,展现出优异的倍率性能和超长循环寿命^[9]。(4) 多元素掺杂/高熵掺杂在 NVP 晶格中引入四种或更多的外来离子。高熵稳定化:多元素高熵效应能够显著增强材料在钠离子嵌入/脱出过程中的结构稳定性,抑制不可逆相变,增强电子-轨道杂化,从而实现极高的比容量、高压平台激活和超长循环寿命(例如可达上万次循环)^[10]。

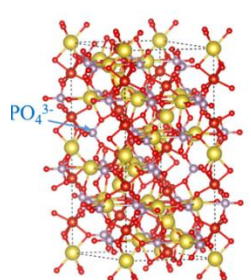
离子掺杂（从单元素到高熵多元素）通过协同效应、多电子反应和高熵效应，成功克服了传统 NVP 导电

性差、动力学慢的痛点，显著提升了工作电压、比容量、倍率性能和循环寿命。

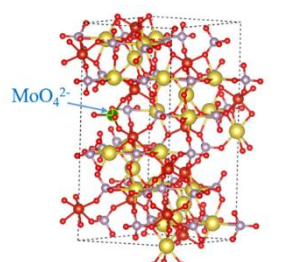
(a)



(b)



(c)



(d)

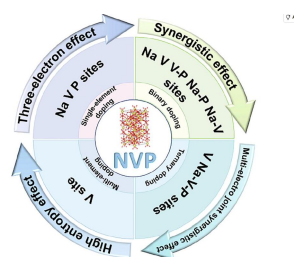


图 2 (a) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构示意图^[11] (b) 掺杂位点示意图^[7] (c) P 位掺杂位点示意图^[7] (d) NVP 按掺杂元素数量的分类及相应效应^[9]

Fig. 2. (a) Crystal structure of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; (b, c) Doping sites and P-site doping; (d) Classification of NVP by dopant number and corresponding effects.

3.2 表面改性与包覆

在钠离子电池 (SIBs) 正极材料的研究中, NASICON 结构的磷酸钒钠 (NVP) 因具备坚固的三维离子传输通道和良好的热稳定性而备受关注。然而, NVP 本征的电子电导率较低 (约 $10\text{--}12\text{ S cm}^{-1}$), 且其 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 骨架对电子传输形成分割阻碍, 导致材料在快速充放电过程中的电化学极化剧烈, 限制了其高倍率响应与长循环寿命的发挥。为了打破这一瓶颈, Fang^[12]等人提出利用化学气相沉积 (CVD) 技术在亚微米 NVP 颗粒表面原位构建“类石墨烯超薄包覆层 + 颗粒间互连碳纳米纤维”的三维分级石墨化碳网络 (HCF)。从界面电子传输、空间传质网络以及体积应变缓冲等多个维度实现了深度改性。从合成机制与微观形貌设计来看, 该工作首先利用草酸作为还原剂进行机械辅助预还原, 将 V^{5+} 均匀还原为 V^{3+} , 避免了传统高温固相法中因气氛扩散不均导致的局部还原缺陷, 从而在随后烧结中获得了高度结晶且晶界清晰的亚微米级 NVP 晶体。随后, 研究者巧妙利用 NVP 颗粒表面对乙炔气体的催化作用, 在 690°C 下进行原位 CVD 处理。乙炔分解不仅在每个 NVP 颗粒表面包覆了一层厚度约为 4 nm 、具备高结晶度与明显晶格条纹的类石墨烯超薄碳层

(sp^2 杂化碳), 同时还诱导生长的石墨化碳纳米纤维穿插延伸于颗粒之间, 形成了“颗粒表面类石墨烯薄层包覆 + 颗粒间碳纳米纤维穿插搭接”的三维分级导电网络 (HCF)。这种高石墨化程度的碳网络大幅提高了材料整体的电子导电性。从界面动力学与电化学反应来看, 这种分级导电网络对电极性能的提升发挥了关键作用。首先, 在电子传输层面, 连续互连的石墨化碳框架建立了跨越颗粒间与颗粒内部的高速电子传输通路, 显著降低了电极与电解液界面处的电子转移阻抗和电化学极化 (CV 曲线中的氧化还原峰电位差明显收窄), 使活性物质的理论容量在不同倍率下得到最大化释放。其次, 在结构稳定性与离子传输层面, 三维柔性碳骨架充当了强韧的缓冲基质, 能够有效吸收和缓解在反复 Na^+ 脱/嵌过程中由于晶格参数变化引起的体积应变, 防止活性颗粒在长时间大电流冲击下发生开裂或粉化, 维持了电极界面的机械完整性与微观网络连续性。得益于这种分级碳网络对电子/离子传输动力学的协同增强以及对体积应变的高效缓冲, HCF-NVP 正极展现出了卓越的电化学性能。在 0.2C 低倍率下, 材料输出了 115 mAh g^{-1} 的比容量, 极度接近 117 mAh g^{-1} 的理论极限。更令人瞩目的是其超高倍率承受能力: 在 50 C 、 100 C 及 300 C 下分别保持了

96、78 和 52 mAh g⁻¹ 的可逆容量；甚至在 500C 下，依然能够释放出 38 mAh g⁻¹ 的比容量，其倍率响应性能超越了绝大多数锂/钠离子电池正极材料，甚至可与超级电容器相媲美。此外，在 30C 的大倍率下经历 20,000 次超长深度循环后，容量保持率仍高达 54%，库仑效率长期维持在 99.5% 以上。综上所述，该研究表明通过 CVD 原位构建三维分级石墨化碳网络，能够有效解决 NASICON 结构材料本征导电性差与高倍率下体积应变叠加的难题。这种“表面类石墨烯薄层 + 跨颗粒碳纤网络”的设计理念，不仅打破了传统无定形碳包覆导电率低的瓶颈，更为开发兼具超高功率密度与超长循环寿命的大型储能电池正极材料提供了重要的界面工程范例与合成路线参考。

3.3 物理场辅助微观结构调控

磁性调控正极材料通常以具备顺磁/弱铁磁响应的 NASICON 型 (NVP)，及磁性过渡金属氧化物/复合材料为代表，兼具高各向异性磁响应、晶面择优取向能力、低迁移能垒三维离子传输通道与优异的结构稳定特性，可在降低极片迂曲度、减小界面传递阻抗、加速扩散动力学及抑制电解液界面副反应等方面发挥显著的协同作用。Wang^[13]等人利用外加垂直磁场诱导 NVP 颗粒转动，使具有低迁移能垒的 (113) 晶面择优暴露，降低电极迂曲度并优化 CEI

膜，从而显著提升了钠离子电池的高倍率性能与热安全性。以 NASICON 型 NVP 为例，由于其本征磁各向异性，在电极涂布过程中引入约 300mT 的垂直外加磁场即可驱动 NVP 单晶颗粒发生定向转动与排列，从而诱导极片定向暴露优异的 (113) 晶面。物理表征与密度泛函理论 (DFT) 计算表明，择优暴露的 (113) 晶面不仅将电极迂曲度从 1.27 大幅降至 0.52，构建了低阻碍的竖直离子扩散通道，更提供了低本征迁移能垒 (远低于非 113 晶面路径)，使得平均钠离子扩散系数提升至 $1.36 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。同时，优化后的 (113) 界面能显著抑制电解液副反应分解，诱导构建更薄、更致密且均匀的正极界面相 (CEI) 膜，有效减轻了高倍率充放电过程中的界面极化与去溶剂化阻抗。与未经磁场调控的原始 NVP 电极相比，磁场诱导的 NVP-M_⊥ 极片可同时消除浓差极化与副反应侵蚀。在 5 C 下循环 500 次后容量保持率达 85.1%，在 40 C 极限倍率下仍能稳定释放可逆容量，并在组装的 NVP-M_⊥||硬碳全电池及软包电池中表现出卓越的循环寿命与倍率性能。此外，绝热加速量热测试证实低迂曲度电极能显著降低电池内阻与产热速率，大幅提升了器件的热安全性。这种性能提升来源于磁矩应力重排、择优晶面暴露、低迂曲度电极工程与界面保护膜优化的协同作用，为磁场调制高动力学、高安全钠离子电池正极极片提供了重要的材料基础与机制启发。

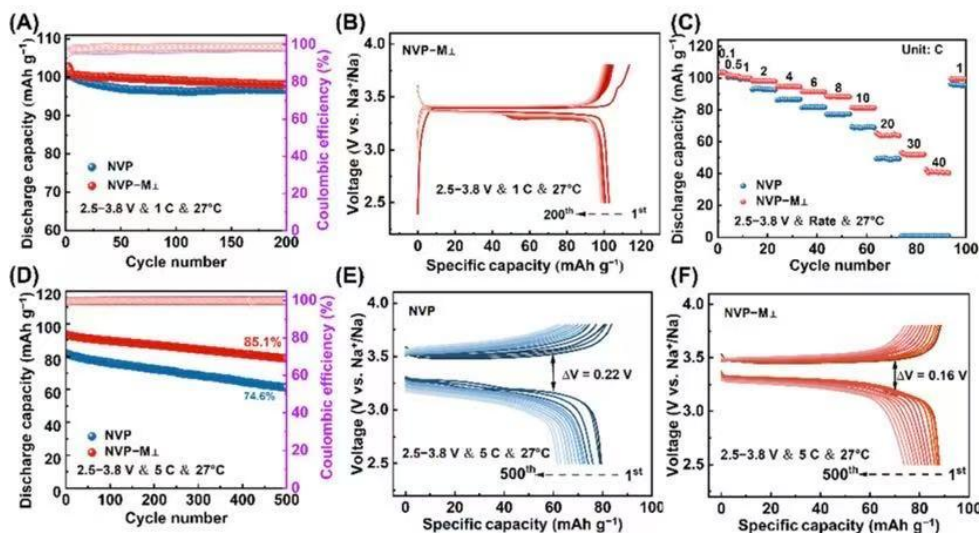


图 3 NVP 和 NVP-M_⊥ 电极在不同条件下的电化学性能：(A) 循环性能；(B) 充放电曲线；(C) 倍率性能；(D,E,F) NVP 和 NVP-M_⊥ 电极在 27°C 和 5C 条件下的长期循环性能^[13]

Fig. 3. Electrochemical performance of NVP and NVP-M_⊥ electrodes: (A) Cycling performance; (B) Charge-discharge curves; (C) Rate capability; (D-F) Long-term cycling at 27 °C and 5C .

3.4 改性策略的机理比较与协同规律

从作用尺度看，离子掺杂主要作用于晶体局域结构，通过调节 Na 位占据、V 价态和 P—O 共价性改变 Na⁺迁移能垒；碳包覆与导电网络主要作用于活性颗粒—电解液界面，可降低电荷转移阻抗、

缓冲体积应变并稳定 CEI；磁场取向工程作用于电极尺度，通过降低迂曲度和优化晶面暴露缩短离子传输路径；合成方法则决定晶粒尺寸、缺陷密度和碳分布，是上述策略能否落地的基础。表 1 概括了不同策略的作用层级、优势与边界。

表 1 NVP 主要改性策略的机理比较（基于文献[2-13]归纳）
Tab. 1. Mechanistic Comparison of Major NVP Modification Strategies

改性策略	主要作用尺度与机制	主要优势	局限与适用重点
离子掺杂	体相晶格；调节位点占据、价态补偿、带隙及 Na ⁺ 迁移能垒	可提高本征电子/离子传输能力并稳定骨架	掺杂量过高易产生杂相；需控制离子半径与价态匹配
碳包覆/导电网络	颗粒表面与颗粒间界面；构建电子通路、缓冲体积应变并稳定 CEI	倍率性能和循环寿命提升显著，工艺兼容性较好	过量碳会降低活性物质占比；需平衡碳层厚度与 Na ⁺ 扩散
物理场取向	电极尺度；诱导晶面择优暴露、降低迂曲度并优化界面反应	几乎不牺牲活性物质含量，可与其他改性兼容	依赖材料磁各向异性与涂布窗口，放大一致性仍需验证
合成/形貌调控	晶粒、孔隙与缺陷尺度；控制粒径、结晶度、碳分布和界面接触	决定改性策略的可实施性与重复性	不同路线成本、能耗和规模化能力差异较大
协同设计	体相—界面—电极跨尺度耦合；同步优化电子传输、离子迁移和结构应变	有望实现能量密度、功率密度与寿命的平衡	需要统一测试条件并借助原位表征验证真实作用路径

进一步看，三类核心策略并非彼此替代，而是分别作用于电子结构、界面和电极通道。若晶格掺杂降低了迁移能垒但界面接触不足，倍率提升仍会受到电荷转移阻抗限制；若导电网络完整但晶粒取向和孔道分布不合理，高负载电极中的浓差极化仍会加剧。因此，NVP 改性应从“单点优化”转向以界面稳定性和动力学匹配为核心约束的协同设计，并通过统一的负载量、电解液体系和测试温度验证不同策略的真实增益。

4 结论

本文综述了 Na₃V₂(PO₄)₃ 正极材料的一些常用制备方法，并分析了它们对 NVP 电化学性能的影响。溶胶-凝胶法被广泛用于获得粒径均匀的电极材料。水热处理可以保证产品具有高比表面积和高纯度。固相法具有成本低和工艺简单的优点。静电纺丝法适用于大规模工业化制备，且能够制备出均匀的材料。在此基础上，深入探讨了解决 NVP 本征低电导率与动力学受限的核心改性策略，通过合成工艺创新、多级导电碳网络设计以及物理场取向调控的协同发能够从根本上突破 NVP 正极材料在电子传输、离子扩散及界面稳定性方面的动力学限制。这些前沿改性策略不仅为开发高功率、长寿命、高安全的钠离子电池提供了坚实的理论支撑与技术路径，

也为其在未来大规模储能和动力器件中的实用化进程开辟了广阔的应用前景。

参考文献

[1] DING X, YANG X, LI J, et al. High-Entropy and Na-Rich-Designed High-Energy-Density Na₃V₂(PO₄)₃/C Cathode [J]. ACS Nano, 2024, 18(52): 35632-43.

[2] JIANG X, YANG L, DING B, et al. Extending the cycle life of Na₃V₂(PO₄)₃ cathodes in sodium-ion batteries through interdigitated carbon scaffolding [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(38): 14669-74.

[3] YIN R, GUO Z, LIU R, et al. Ultrafast synthesis of Na₃V₂(PO₄)₃ cathode for high performance sodium-ion batteries [J]. Chinese Chemical Letters, 2025, 36(2).

[4] CONG J, LUO S-H, LI P-Y, et al. Stable cycling performance of lithium-doping Na_{3-x}Li_xV₂(PO₄)₃/C (0 ≤ x ≤ 0.4) cathode materials by Na-site manipulation strategy [J]. Applied Surface Science, 2024, 643.

[5] SHEN L, LI Y, HU C, et al. A high-rate cathode material based on potassium-doped Na₃V₂(PO₄)₃

- for high/low-temperature sodium-ion batteries [J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 30.
- [6] XU C, ZHAO J, WANG Y A, et al. Reversible Activation of V⁴⁺/V⁵⁺ Redox Couples in NASICON Phosphate Cathodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(25).
- [7] LIU X, GONG J, WEI X, et al. MoO₄(²⁻)-mediated engineering of Na₃V₂(PO₄)₃ as advanced cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 606(Pt 2): 1897-905.
- [8] DONG H, WANG S, LIU C, et al. Simultaneous Modification of Al(³⁺)/F(-) Cosubstitution to Construct a Solid Framework for Na₃V₂(PO₄)₃ with High Thermal Stability and Near-Zero Strain Performance [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(38): 50690-705.
- [9] LI S, SHI H, WANG Y, et al. Doping regulation enables a high-performance Na₃V₂(PO₄)₃ cathode for sodium-ion batteries: review [J]. *Chemical Communications*, 2025, 61(99): 19537-54.
- [10] ZHU P, WANG Y, LI J, et al. A strategy of high entropy enabling advanced NASICON sodium-ion cathodes with high stabilization and multicationic redox [J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 71.
- [11] BIRUSEW D T, LEDWABA K, RAPHULU M, et al. Sodium vanadium phosphate cathodes for Na-ion batteries: Carbon modification strategies and electrolyte compatibility [J]. *Journal of Energy Storage*, 2026, 150.
- [12] FANG Y, XIAO L, AI X, et al. Hierarchical carbon framework wrapped Na₃V₂(PO₄)₃ as a superior high-rate and extended lifespan cathode for sodium-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(39): 5895-900.
- [13] WANG P, LIN X, CHENG H, et al. Magnetic - Field Modulation of Na₃V₂(PO₄)₃ Crystal Orientation for Enhanced Sodium - Ion Battery Performance [J]. *Carbon Energy*, 2025, 8(2).

Recent Advances in Structural Design and Interface Evolution of Sodium Vanadium Phosphate Cathode Materials

Gao Huan¹, Zhao Chenxing², Zhang Zhijia^{2,3*}

1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin; 2. State Key Laboratory of Advanced Separation Membrane Materials, Tiangong University, Tianjin 3. Metal Materials Laboratory, Jiangsu Fuyuan Mustard New Materials Research Institute, Xuzhou Jiangsu

Abstract: Sodium vanadium phosphate (NVP) is considered an ideal cathode material for breaking through the energy density bottlenecks of existing sodium-ion batteries and constructing long-life energy storage systems, owing to its robust three-dimensional open framework, high theoretical specific capacity, and excellent lattice stability. However, its practical application in high-rate response and cycling life is severely restricted by its intrinsic low electronic conductivity, as well as the kinetic polarization and structural strain instability encountered during repeated charge-discharge processes. To overcome these bottlenecks, researchers have conducted extensive explorations from dimensions such as crystal engineering and interfacial regulation. This paper systematically reviews the recent research progress on NVP cathode materials. First, its NASICON-type crystal structure characteristics are analyzed, and the effects of mainstream synthesis processes—such as hydrothermal method, solid-state method, sol-gel method, and electrospinning—on microstructural morphology and electrochemical performance are summarized. On this basis, the core modification mechanisms are comprehensively analyzed, focusing on multi-level carbon network construction, ion doping ranging from single elements to high-entropy multi-elements, and physical field-assisted orientation engineering. Finally, the role of the aforementioned cutting-edge modification strategies in synergistically enhancing electron/ion dual transport kinetics and interfacial stability is summarized, providing important theoretical references and technical pathways for the design and development of high-performance, long-life sodium-ion battery cathode materials.

Keywords: NVP ; Crystal structure and synthesis; Ion doping and coating; Magnetic-field orientation engineering