

引用格式:杨晓平,李汶交,段建国,等. 钠离子电池正极材料  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$  研究进展[J]. 有色设备,2024,38(6):8-21.

YANG Xiaoping, LI Wenjiao, DUAN Jianguo, et al. Research progress on  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$  cathode material for sodium-ion batteries[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment,2024,38(6):8-21.

# 钠离子电池正极材料 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ 研究进展

杨晓平<sup>1,2</sup>, 李汶交<sup>1,2</sup>, 段建国<sup>2</sup>, 辛亚男<sup>1</sup>, 韩慧果<sup>1</sup>, 王 丁<sup>1,2\*</sup>

(1.攀钢集团研究院有限公司 钒钛资源综合利用国家重点实验室,四川 攀枝花 617000;

2.昆明理工大学 冶金与能源工程学院 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心,云南 昆明 650093)

**[摘要]**  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ (NVOFP)凭借其高达 130 mAh/g 的比容量、约 3.9V 的工作电压以及出色的结构稳定性(体积变化小于 2%),已然成为钠离子电池(SIBs)领域极具潜力的正极材料之一。在提升 NVOFP 储钠性能方面,从与各类导电碳材料的杂化处理,到微观形貌的精心设计,再到阴阳离子的掺杂改性,开展了大量工作。本文聚焦于对 NVOFP 的合成方法与内在原理等维度进行全面梳理,力求深化对 NVOFP 研究进程的理解。同时,深入阐释 NVOFP 独特的微观架构及其与储钠性能之间的内在关联。文中不仅详细介绍了 NVOFP 正极材料当下的研究状况、取得的阶段性进展以及存在的局限性,还对这一材料未来的发展方向予以展望,期待高性能的 NVOFP 正极材料能够成功迈向实际应用场景,为能源存储领域带来新的突破与变革。

**[关键词]** 钠离子电池;  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ ; 正极材料; 合成方法; 碳改性; 离子掺杂

**[中图分类号]** TG146.4<sup>+</sup>13

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 1003-8884(2024)06-0008-14

**DOI:**10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.06.002

## 0 前言

为了克服传统化石燃料枯竭的问题,人们一直致力于开发太阳能、风能和其他可再生能源技术<sup>[1]</sup>。然而,鉴于新能源时效性与不连续性的限制使得高效电化学储能(EES)技术的发展势不可挡。在各种 EES 技术中,锂离子电池(LIBs)因其自放电率低、能量密度高等优势占据市场主导地位,而 LIBs 面临着高成本和资源储备有限的瓶颈,具有丰富资源和低成本的钠离子电池 SIBs 再次引发了研究热潮<sup>[2,3]</sup>。由于 Na 与 Li 属于同一主族,因此 Na 表现出与 Li 相似的物理化学性质,从而可以将 LIBs

技术引用于 SIBs。然而,目前的 SIBs 在循环稳定性和能量密度方面尚未达到与 LIBs 同等的水平,这需要相当大的科学和工程改进来推动 SIBs 的发展<sup>[4]</sup>。

开发经济、可靠的储能装置对可再生能源的广泛应用具有重要意义,相比于锂离子电池(LIBs),钠离子电池(SIBs)因其经济可行性而成为最有前途的选择之一。正极材料作为整个电芯的重要组成部分,决定着电池的容量与电压。SIBs 正极材料分为层状氧化物<sup>[5-6]</sup>、普鲁士蓝类似物<sup>[7]</sup>以及聚阴离子型化合物<sup>[8]</sup>等,其中,由于聚阴离子型化合物结构的稳定性以及高的输出电压特性,其一度被认为是 SIBs 中最具潜力的正极材料之一<sup>[9]</sup>。基于钒基的聚阴离子化合物由于其开放的 3D 主体骨架和强诱导效应而通常表现出优异的长期循环稳定性,例如  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>[10]</sup>、 $\text{NaVOPO}_4$ <sup>[11]</sup>、 $\text{NaVPO}_4\text{F}$ <sup>[12]</sup>、 $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ <sup>[13]</sup>、 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )<sup>[14]</sup> 和  $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ <sup>[15]</sup> 等。特别是,NVOFP 化合物已被广泛研究,因其可以提供高容量 130 mAh/g,具有双电子转移和约 3.8 V 的高工作电压。此外,其具有高离子导电性和稳定的晶体结构,非常适用于高能 SIBs。

本文详细介绍了 NVOFP 的晶体结构、钠化/去

**[收稿日期]** 2024-09-26

**[第一作者]** 杨晓平(1998—),男,云南保山人,硕士研究生,主要研究方向为聚阴离子型钠离子电池正极材料。

**[通信作者]** 王丁(1987—),男,湖南娄底人,副教授,研究方向为锂/钠离子电池关键正负极材料、废旧电池综合回收利用及锂硫电池正极材料。

**[基金项目]** 钒钛资源综合利用国家重点实验室开放基金项目(2022P4FZG09A);云南省重大科技专项(202202AG050003)。

钠化反应机理及合成方法。重点分析了从增强电子传导的角度改善 NVOFP 电化学性能的策略,并对其的研究进展进行了展望。

## 1 NVOFP 晶体结构与储钠机制

基于 NASICON 型 NVP 磷酸盐正极材料,通过使用电负性较强的氟元素替代部分磷酸基团不仅显著提升材料的放电电压,而且减少相应氟磷酸盐的相对分子质量使理论比容量增加,以此衍生出

$\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 与  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  等先进 NASICON 型氟磷酸盐正极材料。2018 年, Ding 等<sup>[16]</sup>通过采用高温固相法、水热法与溶胶凝胶法对  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$  以及如图 1(a) 不同程度氧元素占位的  $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_x$  ( $0 < x < 2$ ) 三种类型的氟磷酸钒钠在结构与组成方面进行了全面的研究,澄清了氟磷酸钒钠如图 1(b) 中低于 3.6 V 平台电压出现的原因是由于不同数量氟原子被氧原子取代所导致。具体地,普通的固相法可以获得

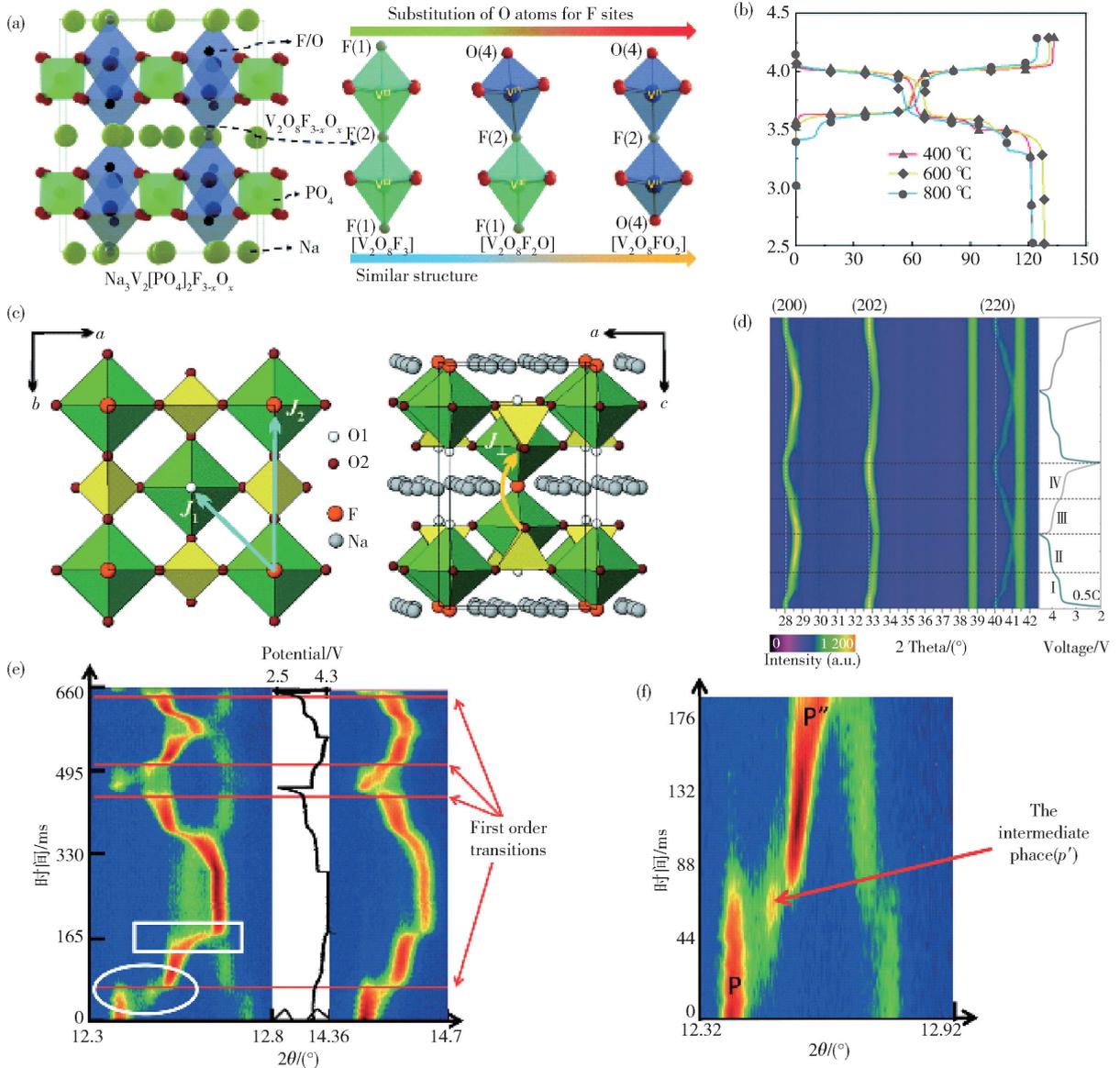


图 1 (a)  $\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_{3-x}\text{O}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 双八面体在  $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 中的局部环境; (b) NVOFP 充放电曲线<sup>[16]</sup>; (c) NVOFP 晶胞结构<sup>[19]</sup>; (d, e, f) NVOFP 原位 XRD 图谱<sup>[20,21]</sup>

Fig. 1 (a) Localized environment of  $\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_{3-x}\text{O}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) double octahedron in  $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ); (b) Charge-discharge curves of NVOFP<sup>[16]</sup>; (c) Crystal structure of NVOFP<sup>[19]</sup>; (d, e, f) In-situ XRD patterns of NVOFP<sup>[20,21]</sup>

纯相的 NVPF, 溶胶-凝胶法在液相阶段将氧原子引入 NVPF 晶体中的氟位形成了  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_x$  ( $0 < x < 2$ ) 结构, 而水热/溶剂热等纯液相合成方法所合成的氟磷酸钒钠为 NVOPF 单晶结构。在 2.5 ~ 4.5 V 的窗口电压下, NVOPF 表现出  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  氧化还原电对的双电子转移, 产生高平台放电电压 (~3.9 V)、高理论放电容量 (130 mAh/g) 与高能量密度 (500 Wh/kg) 使 NVOPF 成为 SIBs 中极具吸引力的正极材料。

迄今为止, 已经报道了  $I4/mmm$  ( $a = b = 6.381\ 10\ \text{\AA}$ ,  $c = 10.586\ 20\ \text{\AA}$ ) 与  $P4_2/mnm$  ( $a = b = 8.904\ \text{\AA}$ ,  $c = 10.805\ \text{\AA}$ ) 两种不同的四方相空间群晶胞结构<sup>[17]</sup>。具体地,  $I4/mnm$  型 NVOPF 在  $a$ - $b$  平面上  $[\text{VO}_5\text{F}]$  八面体与  $[\text{PO}_4]$  四面体通过氧原子相互连接, 在  $a$ - $c$  与  $b$ - $c$  平面上  $[\text{VO}_5\text{F}]$  八面体通过氟原子连接, 以此形成  $\text{Na}^+$  存在开放通道中的三维框架结构 (如图 1 (c))。鉴于 NVOPF 在 3.6 V 和 4.0 V (*vs.*  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ) 处存在 2 个放电平台, 以此定义了其中不同种类的  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Na1}$  位点 (8h) 由 6 个 O 和 1 个 F 配位, 而  $\text{Na2}$  位点 (8j) 由 6 个 O 配位, 且  $\text{Na1}$  与  $\text{Na2}$  之间的距离较小。理论上,  $\text{Na1}$  位点的占位度为 100%,  $\text{Na2}$  位点为 50%, 其分别对应 4.0 V 与 3.6 V 两个电压平台, 在 2.5 ~ 4.5 V 电压范围内, NVOPF ( $I4/mmm$ ) 可实现每个分子单位的两个  $\text{Na}^+$  的可逆嵌入/脱出<sup>[18]</sup>。

Tsirlin 等<sup>[19]</sup> 在 2011 年首次报道了 NVOPF 的另一种结构, 属于  $P4_2/mnm$  空间群, 并确定了其晶胞参数 ( $a = b = 9.030\ 51\ \text{\AA}$ ,  $c = 10.620\ 02\ \text{\AA}$  与晶胞体积  $V = 866.064\ \text{\AA}^3$ ), 具有与  $I4/mmm$  空间群相似的 3D 框架。值得指出的是, 与  $I4/mmm$  空间群相比, 空间群  $P4_2/mnm$  结构中钠原子的排列更加有序,  $\text{Na1}$  与  $\text{Na2}$  之间的距离较长。对于  $I4/mmm$  与  $P4_2/mnm$  空间结构的 NVOPF 充放电机理进行了原位 XRD 测试研究以获得电化学结构演变的信息, 如图 1 (d)、(e) 和 (f) 所示, 观察到 NVOPF 脱钠时两相反应与固溶反应机制共存<sup>[20,21]</sup>。

## 2 NVOPF 合成方法

具有纳米级形态、孔隙率高和大比表面积活性材料对于卓越电化学性能的发挥至关重要。纳米结构材料可以增强电极/电解质界面处的电荷转移反应位点, 从而降低电极提供的极化电阻, 缩短了离子的扩散路径<sup>[22]</sup>。钠扩散动力学取决于孔隙率的

大小和孔隙的相互连通性, 易于电解液充分浸润活性材料, 开放和相互连接的孔隙通过消除应变来改善输运性能。多孔结构电极还提供额外的空隙空间, 可以缓解在充放电循环过程中的体积应变以利于实现稳定的循环性能<sup>[23]</sup>。

自从 Goodenough 等<sup>[24]</sup> 发现  $I4/mmm$  空间群的 NVOPF 以来, 各种合成技术被用来制备具有不同微观结构的 NVOPF。这些技术可分为水热/溶剂热法、共沉淀法、固相法等。本节总结了最常见的 NVOPF 稳定相的合成方法, 旨在促进高电压 NVOPF 正极材料的开发与应用。

### 2.1 水热/溶剂热法

水热工艺广泛用于形貌可控的 NVOPF 粉末合成, 温度低至 120 °C, 具有较高的应用潜力。通常使用比较容易获得的  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $\text{NaF}$  作为原料, 并且添加柠檬酸、草酸等还原剂用于将全部  $\text{V}^{5+}$  原位转化为低价态, 然后将反应的含水混合物转移到密封容器中, 并在指定温度 (< 220 °C) 下保持在电烘箱内长时间处理。通过改变合成参数 (例如时间、温度、pH 值与浓度等) 可以控制结晶度、粒度和形态。该技术具有窄的粒度分布、形态控制、快速反应动力学、相纯度高和高结晶度等优点, 因此水热合成的材料粉末表现出优异的放电容量和倍率性能。总之, 一步水热/溶剂热法是合成 NVOPF 正极材料的一种简便、经济的方法, 已经得到了广泛的研究<sup>[25]</sup>。本小节将从水热的工艺条件与材料的形貌结构结合进行分析总结。

pH 值差异表现为体系中  $\text{H}^+$  与  $\text{OH}^-$  浓度的变化, 其对 NVOPF 的电化学性能的影响归结于体系中  $\text{VO}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等离子体的电离与水解, 进而影响所合成 NVOPF 的理化属性。Qi 等<sup>[26]</sup> 通过选择不同磷源 ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  与  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 达到调节体系 pH 值的特点, 经过 XRD 分析发现 pH 值过高时  $\text{OH}^-$ 、 $\text{H}^+$  与  $\text{H}_2\text{O}$  等占据 F 位 (图 2 (a) 和 (b))。此后, 他们接着基于简易低温水热的策略, 采用如图 2 (c) 不同的起始钒源磷源 (不同的 pH 值) 和相应的合成条件, 对纯相 NVOPF 的制备进行了全面的研究, 发现  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是最合适的磷源,  $\text{VCl}_3$ 、 $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  是最佳的钒源, 证明过量的  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  将增加电荷转移电阻。因此, 在中性或微酸条件下获得的产品 NVOPF 表现出更优异  $\text{Na}^+$  存储性能<sup>[27]</sup>。Yi 等<sup>[28]</sup> 通过添加草酸或氨水调节体系 pH 值探究了其对 NVOPF 结构与形貌的影响。具体地,

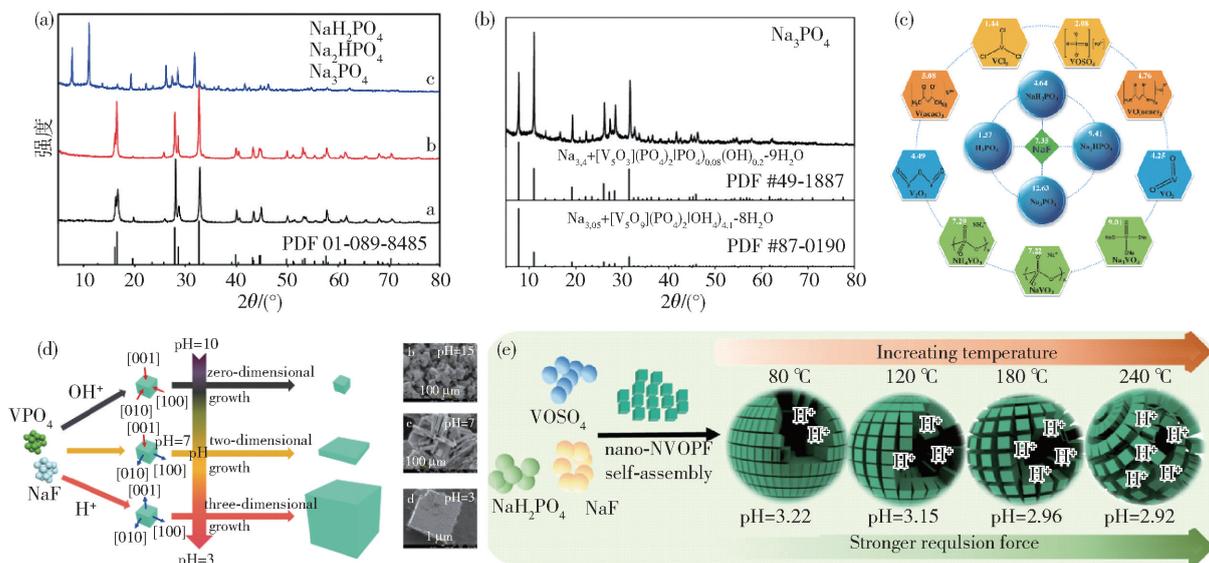


图 2 (a) 不同磷源下 NVOPF 的 XRD 图谱; (b)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  为磷源的 XRD 分析<sup>[26]</sup>; (c) 不同原料的组合示意图<sup>[27]</sup>; (d) 不同 pH 下 NVOPF 的结构变化<sup>[28]</sup>; (e) 空心微球的组装示意图<sup>[29]</sup>

Fig. 2 (a) XRD patterns of NVOPF under different phosphorus sources; (b) XRD analysis of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  as a phosphorus source<sup>[26]</sup>; (c) Schematic of the combination of different raw materials<sup>[27]</sup>; (d) Structural changes of NVOPF under different pH<sup>[28]</sup>; (e) Schematic of the assembly of hollow microspheres<sup>[29]</sup>

在碱性环境下,样品由粒径为 100 ~ 200 nm 的 0D 纳米颗粒组成;在中性溶剂中,样品呈现出厚度约为 100 nm 的二维纳米片结构;在酸性环境下,可以观察到粒径大于 10  $\mu\text{m}$  的三维立方体结构(图 2(d))。晶体生长过程中的形态主要由表面能和吸附能 2 个因素决定<sup>[30,31]</sup>。从碱性到中性再到酸性环境时 NVOPF 形貌经历了从 0D 到 2D 再到 3D 结构的转变,并通过 DFT 计算了  $\text{OH}^-$  与  $\text{H}^+$  的表面能与吸附能,得出了 NVOPF 晶体在酸性溶液中吸附能越高,表面能越高,其生长速度越快的结论。Shen 等<sup>[29]</sup>通过调节温度与 pH 值的水热策略可控合成了由有序的一次纳米颗粒组装而成的二次空心微球结构的 NVOPF(图 2(e))。结果表明随着加热温度从 80  $^\circ\text{C}$  升高到 120  $^\circ\text{C}$ 、180  $^\circ\text{C}$  和 240  $^\circ\text{C}$ ,反应溶液的 pH 值分别从 3.22 降低到 3.15、2.96 和 2.92; NVOPF 纳米粒子表面吸附的氢离子产生了越来越多正电荷和更强的排斥力,导致 NVOPF 微球内部结构疏松。此外,在微球的形成过程中可能存在着 Ostwald 熟化机理。将合成的 NVOPF- $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  组装成全电池进行了实际应用评价。综合以上确定了水热体系 pH 值、温度、原料等参数是影响 NVOPF 的关键,有关以碳材料、气泡等作为 NVOPF 生长的模板等研究将在后续讨论。

## 2.2 共沉淀法

与水热/溶剂热法等其他合成方法相比,共沉淀法具有操作简便、形貌可控、节能高效与易于商业生产等优点。2018 年, Qi 等<sup>[32]</sup>首次采用将原位产生的  $\text{N}_2\text{O}$  作为软模板,然后室温一步合成多孔分层的微米球形 NVOPF,如图 3(a)和(b)所示,这是首次报道的一种快速、简便、大规模的室温可控合成 NVOPF 微球的方法。Qi 等<sup>[33]</sup>采用了一种简单、廉价但有效的低温液相溶液生产 NVOPF 的方法,通过控制初始溶液的 pH 值,在 10 h 内获得了具有多功能结构的纯相 NVOPF,最重要的是,所开发的一步合成工艺可以毫不费力地扩展到公斤级产量(图 3(c))。Zhang 等<sup>[34]</sup>采用简易的一锅法在室温下制备出 NVOPF。具体步骤为,先以氨水精准调节  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  与  $\text{NaF}$  混合溶液 pH 值,为后续反应营造适宜的酸碱环境,随后将低浓度的  $\text{VOSO}_4$  溶液缓缓倒入,这一操作直接促使 NVOPF 结晶形成,且所得颗粒呈现出单分散立方体形态,边长被精准控制在 800 nm 左右,如图 3(d)所示。与此不同的是,采用计量泵以不同流速将特定化学计量比的高浓度  $\text{VOSO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  与  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液泵入含有水作为底液的反应釜中均相共沉淀合成了 NVOPF,如图 3(e)所示,采用单一变量法重点研究了 pH 值、pH 值调节

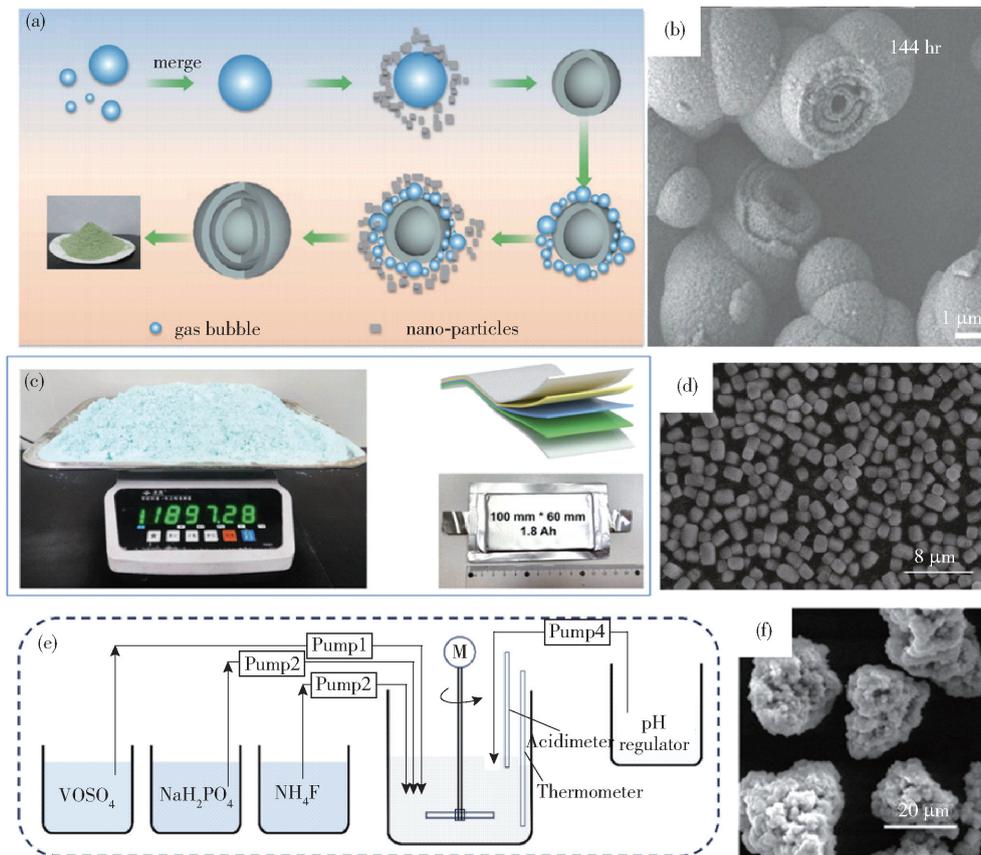


图 3 (a)  $N_2O$  为软模板合成多层 NVOPF 微球示意图; (b) 多层微球 SEM 图<sup>[32]</sup>; (c) 公斤级样品及软包电池示意图<sup>[33]</sup>; (d) 单分散立方体 NVOPF 颗粒 SEM 图<sup>[34]</sup>; (e) 共沉淀法进料示意图; (f) 类球形 NVOPF 颗粒 SEM 图<sup>[35]</sup>

Fig. 3 (a) Schematic diagram of multilayer NVOPF microspheres synthesized from  $N_2O$  as a soft template; (b) SEM of multilayer microspheres<sup>[32]</sup>; (c) Schematic diagram of kilogram samples and soft pack cell<sup>[33]</sup>; (d) SEM of mono-dispersed cubic NVOPF particles<sup>[34]</sup>; (e) Schematic diagram of co-precipitation method of feeding; (f) SEM of spherical-like NVOPF particles<sup>[35]</sup>

剂与进料溶液浓度对 NVOPF 结构与性能的影响作用规律,并获得最优合成工艺条件,合成了粒径约  $17 \mu m$  的类球形 NVOPF 颗粒(图 3(f))<sup>[35]</sup>。

### 2.3 高温固相法

与基于水热/溶剂热的方法相比,高温固相法具有无溶剂、高效和定量的优点,通常包括 2 个步骤,前体元素的混合和高温处理。然而,该方法具有产生不规则颗粒形状、时间和能量消耗的缺点。纯固相路线:首先通过高能球磨和随后的高温烧结合成  $VOPO_4$ , 然后将其与  $NaF$  和  $Na_2CO_3$  继续高能球磨混合后烧结<sup>[36]</sup>。与此同时,液固混合路线:先将前驱体原料通液相手段混匀后,通过喷雾干燥等特殊手段获得前驱体粉末后烧结。

在纯固相法中,Nguyen 等<sup>[37]</sup>在约  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  的高温下进行了  $VOPO_4$ 、 $VPO_4$ 、 $Na_2CO_3$  和  $NaF$  的特定化学计量反应,合成了具有不同 F/O 比例的 NVOPF,其具有水洗可去除材料中的可溶性杂质以及 NVOPF 水稳定性的特点。值得注意的是,Shen 等<sup>[38]</sup>使用一步球磨的快速机械化学直接合成了 NVOPF,而无需后续高温处理,如图 4(a)所示。其中,关键在于还原剂盐酸羟胺( $HONH_2 \cdot HCl$ )的加入,其保证了  $V^{5+}$  向  $V^{4+}$  的绝对转化,成功构建了 NVOPF 纳米颗粒。Yin 等<sup>[39]</sup>通过喷雾干燥和后续烧结处理首次制备了 NVOPF/rGO 微球复合材料。如图 4(b)所示,将  $NH_4VO_3$ 、 $NaF$  和  $NH_4H_2PO_4$  的元素源以特定的物质的量比溶解在蒸馏水中,并向上

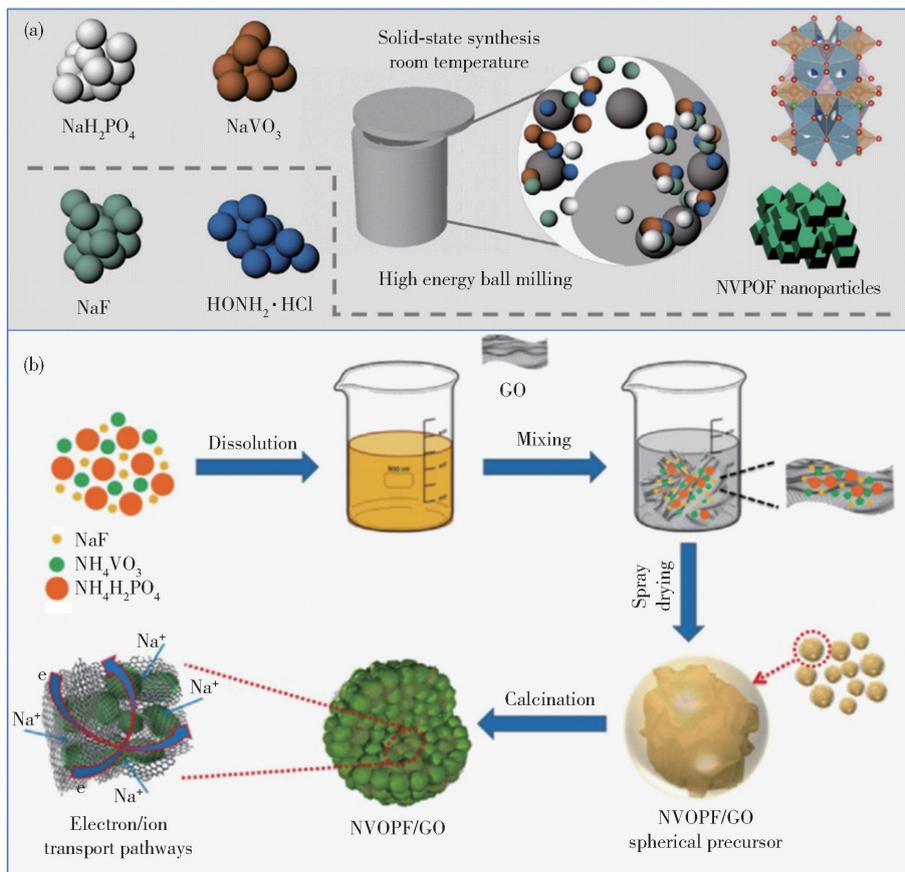


图4 (a)直接高能球磨合成 NVOPF 示意图<sup>[38]</sup>; (b)喷雾干燥法合成 NVOPF 示意图<sup>[39]</sup>  
 Fig. 4 (a) Schematic diagram of NVOPF synthesized by direct high-energy ball milling<sup>[38]</sup>; (b) Schematic diagram of NVOPF synthesized by spray drying method<sup>[39]</sup>

述溶液中加入 GO 溶液作为碳源,将所得溶液喷雾干燥以蒸发溶剂并获得干粉前体,最后,通过烧结得到了高导电性的 rGO 骨架包覆的 NVOPF 纳米微球。

### 3 NVOPF 的改性

尽管 NVOPF 作为 SIBs 正极材料具有许多优点,但其固有的低电子电导率仍然严重阻碍了整体电化学性能。因此,提高电子电导率以获得更好的电化学性能至关重要。为此,研究者在材料改性方面进行了大量的尝试和努力。目前,已提出碳包覆、元素掺杂、尺寸和形貌设计等多种改性策略,可以有效地改善材料的电化学性能。

#### 3.1 碳改性

碳改性由于其导电性高、成本低、化学稳定性好等优点而受到广泛关注,无定形碳、石墨烯和碳纤维等与活性材料结合,不仅形成外部导电框架,而且保护内部材料结构。更确切地说,碳改性具有许多优

点:①电子导电碳层可以实现电子和离子之间的快速协同扩散;②碳包覆层具有良好的化学反应稳定性可防止活性材料与电解质之间的副反应;③碳材料可以缓冲离子(脱)嵌入过程中材料发生的微小体积变化。

首先,人们通过将商业碳材料均匀分散在水热前的透明溶液中,使碳材料表面特殊官能团化, NVOPF 在官能团化后的碳材料表面吉布斯自由能最低,由此开始形核、长大,由此形成 NVOPF 与碳复合的材料。Chen 等<sup>[40]</sup>通过将烧结后的多孔碳均匀分散在原溶液中,水热合成了 NVOPF 包裹三维多孔碳的三维复合材料(绿色部分为 NVOPF)(图 5(a)),在 0.2 C 时具有 131.5 mAh/g 的高比容量。类似地,Cai 等<sup>[41]</sup>通过将 rGO 溶液分散在前体溶液中,水热过程中立方体颗粒 NVOPF 均匀地生长在 rGO 表面上合成了 NVOPF@rGO(图 5(b)),这种结构改善了电解质与电极的接触,提高了离子/电子电

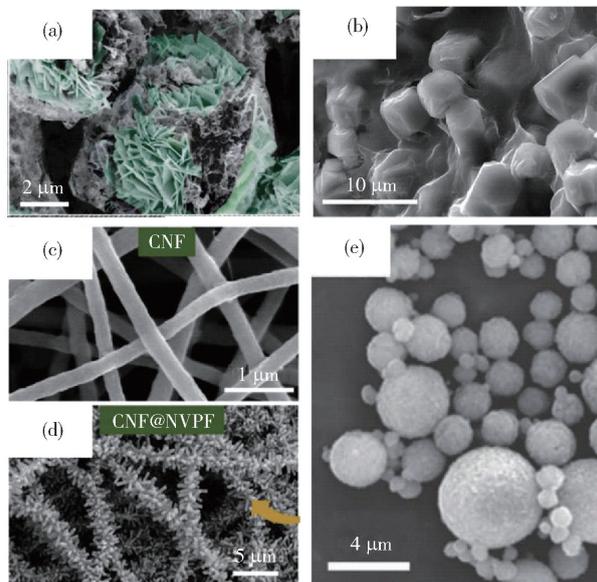


图 5 (a) 多孔碳与 NVOF 复合<sup>[40]</sup>; (b) rGO @ NVOF<sup>[41]</sup>; (c) CNFs; (d) CNFs @ NVOF<sup>[42]</sup>; (e) rGO @ NVOF 微球<sup>[39]</sup>

Fig. 5 (a) Porous carbon composite with NVOF<sup>[40]</sup>; (b) rGO @ NVOF<sup>[41]</sup>; (c) CNFs; (d) CNFs @ NVOF<sup>[42]</sup>; (e) rGO @ NVOF microspheres<sup>[39]</sup>

导率,抑制了充放电过程中的体积变化,因此,产物在 0.5 C 下显示出 121.0 mAh/g 的高可逆容量,在 20 C 下显示出 71.0 mAh/g,在 20 C 下循环 2 000 次后的容量保持率为 98%。此外,Kumar 等<sup>[43]</sup>通过简单的乙二醇辅助水热法制备了 NVOF 纳米立方体与多壁碳纳米管(MWCNTs)的混合材料,在 0.1 C 倍率时显示出 110.0 mAh/g 的高可逆容量,并在 2 C 的倍率下循环 1 800 次后的容量约为 60 mAh/g。Mao 等<sup>[42]</sup>基于溶剂热的方法沿着碳纳米纤维(CNFs)基质进行了 NVOF 纳米立方体阵列的均匀生长。互连的一维 CNFs 框架(如图 5(c)、(d))可提供有效的电子扩散路径,减少离子传输路径,并改善电解质-电极接触面积,在 6.5 mg/cm<sup>2</sup>的高质量负载下,可提供约 227.0 Wh/kg 的高能量密度、高倍率性能和优异的长循环稳定性。Yin 等<sup>[39]</sup>使用喷雾干燥法设计了包裹在 NVOF 微纳米颗粒中的 3D rGO 网络(图 5(e)),所合成的 NVOF@rGO 微球在 0.2 C 下显示出 127.2 mAh/g 的高容量,在 100 C 的高倍率下显示出 70.3 mAh/g 的高容量,并且在 30 C 下经过 2 000 次循环后显示出 72.7 mAh/g (83.4% 容量保持率)。

值得指出的是,通过将合成的纯相材料与科琴黑(KB)、Super P 等导电碳进行高能球磨处理,尽管并非原位构筑,但是得益于 KB 的高分散特性,其与 NVOF 复合后,NVOF/KB 有可能产生额外的钠离子存储位点,从而展现出卓越的电化学性能<sup>[28]</sup>。

基于上述讨论,与导电炭复合是一种很有前途的策略,以提高 NVOF 的电子导电性。当通过引入的碳材料构建 3D 框架包裹结构时增强了 NVOF 正极中的电子电导率使 Na<sup>+</sup> 传输动力学显著增强。但是需要指出的是,碳包覆层只能改善表面的电子导电性,无法改变内部粒子的导电性。此外,目前在 NVOF 系统中研究的导电材料重点在含碳材料。其他导电材料,包括导电聚合物、氧化物/氟化物、金属等,在其他材料系统中已经取得显著效果的方法,可以进一步研究<sup>[44]</sup>。

### 3.2 离子掺杂

众所周知,由于磷酸基团中的 O 2p 轨道与过渡金属元素 3d 轨道之间的费米能级间隙过高使其电子导电率低,因此除了通过采用常规的纳米化、碳包覆策略提升电化学性能外,最主要的改性策略是通过元素掺杂来填充费米能级附近的能带间隙来提高反应动力学、减少相变以及增加电子转移数量,进而提升材料的电化学性能。因此,元素掺杂是一种重要而有效的方法,赋予研究人员极大的自由度来设计本征电子电导、缺陷、晶体结构、氧化还原平台等,目前,大量的离子如 K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup><sup>[45]</sup>、Al<sup>3+</sup><sup>[46]</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup> 等,已经用作 NVOF 正极中的掺杂剂。掺杂元素可以根据取代位置分为 3 种类型:Na 位、V 位和阴离子位。

#### 3.2.1 Na 位掺杂

对于 NVOF 中 Na 位的掺杂需要进行 Li<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 进行电化学或溶剂热法才能实现离子交换。众所周知,温和的水热/溶剂热法有利于快速交换动力学,对于 Li 到 Na 的交换反应是可行的。Park 等<sup>[47]</sup>首先通过固相反应制备 NVOF,然后将其与 LiBr 溶液混合,在 160 °C 下反应 48 h 并且通过调整 LiBr 溶液的量 and 体积离子交换后得到一系列 Li<sub>x</sub>Na<sub>3-x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F (0 ≤ x ≤ 3) 样品。发现在交换过程中 x ≈ 1.0 时空间群由 P4<sub>2</sub>/mnm 转换为 Pnm (图 6(b))。制备的 Li<sub>1.34</sub>Na<sub>0.62</sub>V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F 作为锂离子存储的正极材料,在 0.1 C 时具有 138.0 mAh/g 的高放电容量与约 4.0 Vc 放电电压,在 1 C 下循环 100 次后几乎没有容量衰减,具有优异的循环稳定性。

除了溶剂热进行离子交换外, Zhang 等<sup>[48]</sup> 首先用简便的溶剂热法合成微尺度 NVOF 后在 1.0 M  $\text{KPF}_6$  EC/DMC/EMC(1:1:1 vol%) 电解液中循环, 实现了  $\text{K}^+$  替代  $\text{Na}^+$ , 在 0.1 A/g 的电流密度下循环 30 次即可完全完成电化学交换。当在 2.0 ~ 4.6 V 的电压窗内进一步循环时, 在 0.1 和 5.0 A/g 下显示出 105.0 和 35.0 mAh/g 的放电容量, 并在约 3.9

和 3.2 V 处有 2 个平台(图 6(d))。An 等<sup>[49]</sup> 对 NVOF 进行了 3 个  $\text{Li}^+$  的插入可以实现 966.7 mAh/g 的高放电容量(图 6(e)), 通过 DFT 计算了插入  $\text{Li}^+$  的位置和最终结构(图 6(f)), 前 2 次  $\text{Li}^+$  的插入改变了  $\text{Na}^+$  的位置, 第 3 次  $\text{Li}^+$  的插入导致 Na 和 Li 的重排。

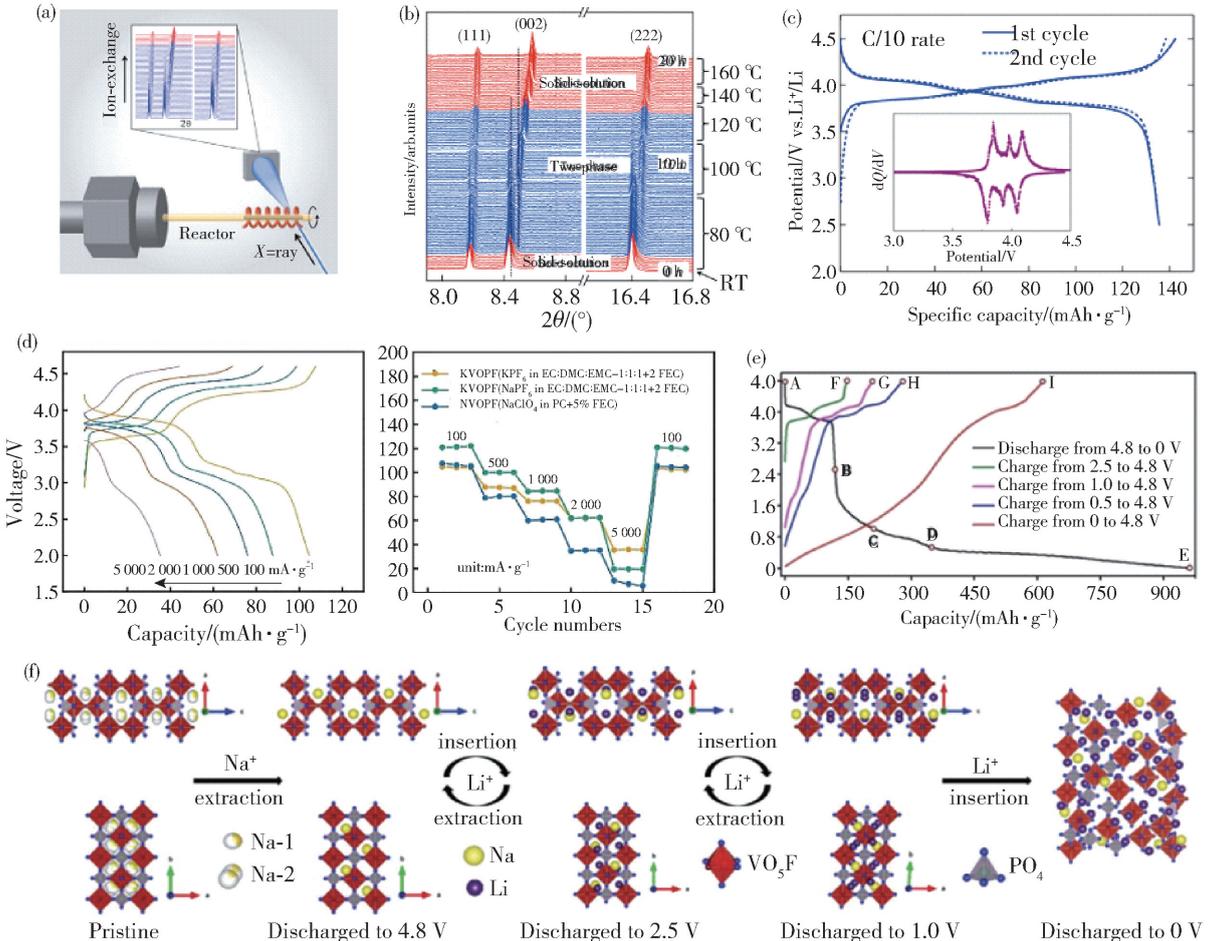


图 6 (a) 溶剂热离子交换示意图; (b) 离子交换过程的原位 XRD 图谱; (c)  $\text{Li}_{1.34}\text{Na}_{0.62}\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$  正极 GCD 曲线<sup>[47]</sup>; (d)  $\text{K}^+$  掺杂对 NVOF 电化学性能的影响<sup>[48]</sup>; (e) 不同电压窗口控制下 NVOF 的 GCD 曲线; (f) 不同嵌锂状态下 NVOF 的晶体结构示意图<sup>[49]</sup>

Fig. 6 (a) Schematic diagram of solvothermal ion exchange; (b) In situ XRD patterns of the ion exchange process; (c) GCD curves of  $\text{Li}_{1.34}\text{Na}_{0.62}\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$  anode<sup>[47]</sup>; (d) Effect of  $\text{K}^+$  doping on electrochemical performance of NVOF<sup>[48]</sup>; (e) GCD curves of NVOF under the control of different voltage windows; (f) Different lithium lithiated state of the NVOF crystal structure schematic<sup>[49]</sup>

### 3.2.2 V 位掺杂

V 位掺杂可以提高结构稳定性, 提高电子导电性和离子传输。Zhang 等<sup>[50]</sup> 通过多元醇辅助的水热法结合化学气相沉积(CVD)制备了 Mn 掺杂的 NVOF 多层次化空心微球(图 7(a)和(b)), 随着 Mn 原子的引

入, 导致晶格参数升高, 加快了  $\text{Na}^+$  传输。Yue 等<sup>[51]</sup> 采用简单的水热法制备了  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$  微米长方体, 随着三价掺杂量的增加, XRD 图谱(图 7(c))中的(101)与(002)峰向右偏移, 导致晶格参数变小, 强化了空间结构的稳定性。  $\text{Na}_3\text{V}_{1.85}\text{Fe}_{0.15}(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$  在

0.1 C 下的初始容量为 137.2 mAh/g,比纯相 NVOF 高约 31% (图 7 (d))。此外,Croguennec 等<sup>[52]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 Fe<sup>3+</sup>取代 NVOF,Fe<sup>3+</sup>离子随机分

布在 V 位上,可以避免在充电过程中有序形成 Na 离子空位或降低 Na 离子缺陷形成能,从而提供更高的 Na 离子扩散动力学。

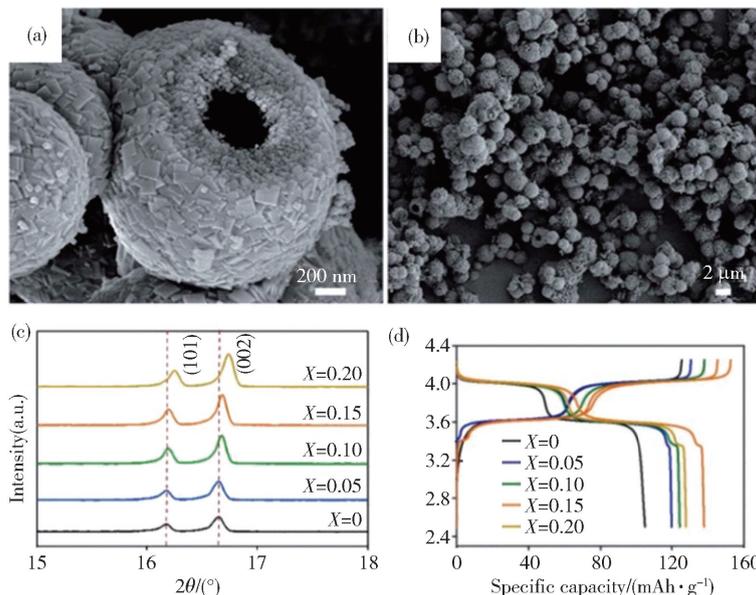


图 7 (a,b) Mn 掺杂 NVOF 的 SEM 图<sup>[50]</sup>; (c) 不同 Fe 掺杂量 NVOF 的 XRD 图谱; (d) 不同 Fe 掺杂量下 NVOF 首圈 GCD 曲线<sup>[51]</sup>

Fig. 7 (a, b) SEM of Mn-doped NVOF<sup>[50]</sup>; (c) XRD patterns of NVOF with different Fe doping; (d) Initial GCD curves of NVOF with different Fe doping<sup>[51]</sup>

### 3.2.3 阴离子掺杂

NVOF 中的阴离子为 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、F<sup>-</sup> 与 O<sup>2-</sup> 离子,其中的 O 分为 VO<sup>2+</sup> 中的 O2 与 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 中的 O1 构成。从结构上看,NVOF 的 a-b 面层状骨架由 [VO<sub>5</sub>F] 八面体和 [PO<sub>4</sub>] 四面体通过共享 O1 交替连接,在 c 轴方向上层间空间中连接的 F 原子起支柱作用<sup>[17,24]</sup>。Na<sup>+</sup> 在 NVOF 中的传输在很大程度上取决于由 Na<sup>+</sup> 有序化和来自相邻 [(VOPO<sub>4</sub>)F] 框架的静电相互作用产生的扩散能垒,在全部对 Na<sup>+</sup> 施加静电吸引力的周围阴离子中,[VO<sub>5</sub>F] 八面体上悬空的 O2<sup>2-</sup> 配体在结合 Na<sup>+</sup> 方面起着关键作用<sup>[36]</sup>。在 NVOF 中,悬空的 O2<sup>2-</sup> 配体仅与 V<sup>4+</sup> 中心配位,形成稳定的 V=O2 共价键,强烈影响了 V<sup>4+</sup> 中心的氧化还原活性。因此,对悬空的 O2<sup>2-</sup> 离子的改性对调节 Na<sup>+</sup> 的结合能和调节 V 中心的氧化还原行为将产生一定的影响(c 轴方向上,Na<sup>+</sup> 位于两个 O<sub>2</sub> 中间)<sup>[53]</sup>。Wang 等<sup>[54]</sup>采用水热后结合化学气相置换的方法成功实现了 Cl<sup>-</sup> 掺杂的 NVPO<sub>2-x</sub>Cl<sub>x</sub>F 正极材料(如图 8(b)),Cl 掺杂改变了 NVOF 晶格中的局域电子密度和结构,导致电子在钒中心和悬挂阴离

子上的重新分布,NVPO<sub>2-x</sub>Cl<sub>x</sub>F 表现出增加的 Na<sup>+</sup> 扩散速率与减小的电荷转移电阻,在 0.2 C 的低电流密度下表现出 119 mAh/g 的放电比容量(如图 8 (c))。类似地,他们采用相同的方法实现了 Br<sup>-</sup> 对 O2 的置换(如图 8 (a)),实现了优异的电化学性能<sup>[55]</sup>。

此外,对于阴离子的调节还包括对 F/O 比例的调节,为了研究具有不同氧含量氧取代化合物的结构和电化学性能,Park 等<sup>[36]</sup>结合试验和第一性原理计算,对 Na<sub>3</sub>(VO<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>1+2x</sub> 族(x=0.0、0.2、0.5、0.8 和 1.0)进行详细分析。在 Na<sub>3</sub>(VO<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>1+2x</sub> 系列中,晶格参数随 x 的增加而变化,如图 8 (e)所示,随着 F/O 比的增加,晶格参数 a、c 和 V 有明显的增加。图 8(d)给出了参数 c 的解释,该参数由 2 个 V<sup>4+</sup> 八面体高度和 1 个末端阴离子之间的距离组成。随着 x 的增加,八面体的高度增加,因为 V<sup>4+</sup> 八面体比 V<sup>3+</sup> 八面体小,而末端阴离子之间的距离减小,因为 O<sup>2-</sup>-O<sup>2-</sup> 排斥力比 F<sup>-</sup>-F<sup>-</sup> 强,并得出了高 F/O 比将导致 F 离子的强诱导效应而提高 V<sup>3+</sup>/V<sup>4+</sup> 电位的结论。

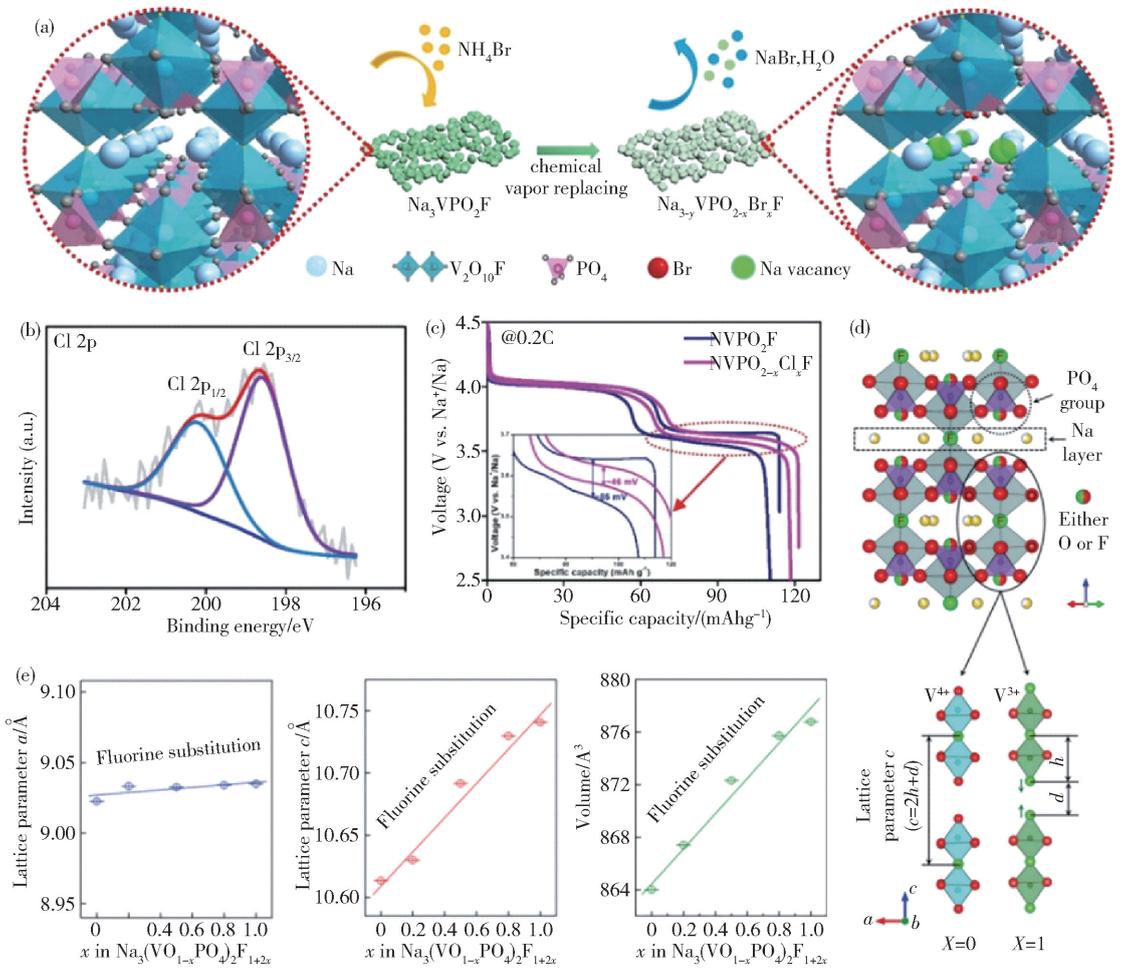


图 8 (a) CVR 实现 Br 掺杂的示意图<sup>[55]</sup>; (b) Cl 2p 的 XPS 图谱; (c) Cl 掺杂的 NVOF GCD 曲线<sup>[54]</sup>; (d) NVOF 晶体结构以及 c 轴的组成示意图<sup>[36]</sup>; (e) 不同 F/O 比例下的晶格参数变化<sup>[36]</sup>

Fig. 8 (a) Schematic diagram of Br doping realized by CVR<sup>[55]</sup>; (b) XPS pattern of Cl 2p; (c) GCD curves of Cl-doped NVOF<sup>[54]</sup>; (d) crystal structure of NVOF and schematic diagram of the composition of the c-axis<sup>[36]</sup>; (e) variations of the lattice parameter with different F/O ratios<sup>[36]</sup>

### 3.3 形貌设计

如前所述,碳改性与离子掺杂是 NVOF 提升性能的可行策略。一般地,通过添加结构导向剂、软模板、硬模板来控制材料形貌结构的设计可以缩短离子或电子在不同晶向上的传输距离进而达到提升材料理化性质的目的,例如通过将活性材料颗粒尺寸控制在纳米级可显著减弱材料导电性差的问题。Zhu 等<sup>[56]</sup>通过在水热前体溶液中加入  $\text{NaX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 引导晶体朝 (110) 晶向生长 (图 9(a)), 进而暴露更多的 (001) 晶面显著增强  $\text{Na}^+$  在材料中的传输速率,在 0.2 与 50 C 的倍率下分别表现出 127.5 与 73.7 mAh/g 的高放电比容量。而 Xu 等<sup>[57]</sup>结合

拓扑化学合成路线先采用溶液回流法合成  $\text{VOPO}_4$  前驱体,再将其与  $\text{NaF}$  与  $\text{NaI}$  以 1:1:5 的物质的量比加入水热釜中合成了 NVOF 纳米片,如图 9(b) 所示,该纳米片充分暴露 (001) 活性晶面,极大地缩短了  $\text{Na}^+$  的传输距离,在 10C 的高电流密度也能提供 129 mAh/g 的放电比容量。

通过借助模板来原位构筑材料的微纳结构是形貌设计的常用方式,一般地,先使用模板构筑好材料的微结构,再进一步通过刻蚀、高温烧结等方式去除模板,但是 Qi 等<sup>[32]</sup>使用盐酸羟胺与五价钒之间的氧化还原反应产生的  $\text{N}_2\text{O}$  气体作为软模板成功构建了多层中空的微纳 NVOF 结构 (图 3(b))。此

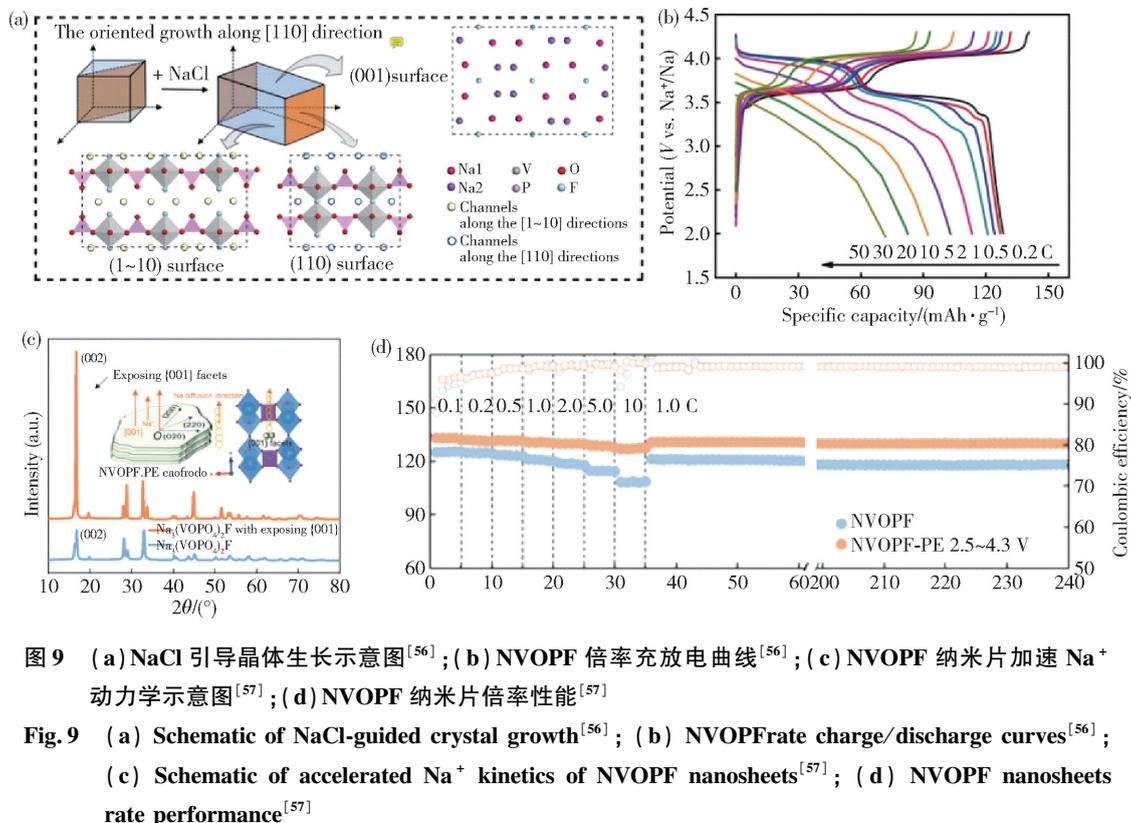


图 9 (a) NaCl 引导晶体生长示意图<sup>[56]</sup>; (b) NVOPF 倍率充放电曲线<sup>[56]</sup>; (c) NVOPF 纳米片加速 Na<sup>+</sup> 动力学示意图<sup>[57]</sup>; (d) NVOPF 纳米片倍率性能<sup>[57]</sup>

Fig. 9 (a) Schematic of NaCl-guided crystal growth<sup>[56]</sup>; (b) NVOPF rate charge/discharge curves<sup>[56]</sup>; (c) Schematic of accelerated Na<sup>+</sup> kinetics of NVOPF nanosheets<sup>[57]</sup>; (d) NVOPF nanosheets rate performance<sup>[57]</sup>

外,以提升 NVOPF 电导率为目的,Chen 等<sup>[40]</sup>以羟基基化的多孔碳为硬模板原位构筑 3D 多孔碳与 NVOPF 复合的优异正极材料,既能良好控制材料颗粒形貌也能解决材料电子导电率差的问题(图 5(a))。

#### 4 结论与展望

NVOPF 为代表的聚阴离子化合物因其放电电压高、结构稳定、离子扩散通道大而受到研究者的青睐。本文综述了 NVOPF 的 2 种不同晶型 (*I4/mmm* 和 *P4<sub>2</sub>/mnm*) 以及相应的反应机理。采用水热/溶剂热法、共沉淀法和固相法制备了不同形貌、不同导电材料复合、不同离子掺杂的 NVOPF。对其形貌结构与电化学性能之间的构效关系进行了很好的总结。其中,水热/溶剂热法被广泛应用于制备 NVOPF 及其与高导电碳材料的杂化,是制备高性能 NVOPF 正极材料的一种简便、经济、有效的方法。虽然近几十年来 NVOPF 阴极的研究取得了显著的进展,但在理论研究和实际应用方面,NVOPF 的进一步发展还有很长的路要走。在此,我们对高性能 NVOPF 正极优化策略的未来发展方向提出了一些看法和展望。

1)降低 NVOPF 中 V 的含量。从实际应用的角

度考虑,正极过渡金属元素的选择应考虑成本、化学稳定性和安全隐患等因素。钒的毒性和高成本严重阻碍了 NVOPF 的大规模生产和应用。对于 NVP 系列,低成本和来源丰富的活性 Mn、Fe、Ni、Cr 等氧化还原元素被成功应用于 Na<sub>x</sub>TM<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。从制备成本和能量密度的角度看,这些 Na<sub>x</sub>TM<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 具有诸多优点。如果能在保持 NASICON 结构和容量的前提下进一步降低 NVOPF 中 V 的含量,对开发有前途的高能正极材料具有重要的科学意义。

2)合理的结构设计可以缩短 NVOPF 中电子/离子的扩散距离。一般而言,构建纳米结构的 NVOPF 可以提高 Na<sup>+</sup> 扩散动力学并增加活性材料与电解质之间的界面。然而,迄今为止,报道的 NVOPF 的形貌有限,对 NVOPF 形貌控制的认识依然不足,如何采用更精妙的手段来控制几何结构依然是一个巨大挑战。

3)在 O<sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 或 F<sup>-</sup> 位置的阴离子改性是 NVOPF 的另一个研究领域。NVOPF 的掺杂策略主要集中在 V 和 Na 位的金属离子掺杂,然而对阴离子调整及其电化学性质方面尚未科学地认识到。因此,阴离子改性方面是非常值得的。

#### [参考文献]

[1] Obama B. The irreversible momentum of clean energy[J].

- Science, 2017, 355(6321): 126 – 129.
- [2] Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. Nature Chemistry, 2015, 7(1): 19 – 29.
- [3] Liu T, Zhang Y, Jiang Z, et al. Exploring competitive features of stationary sodium ion batteries for electrochemical energy storage[J]. ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE, 2019, 12(5): 1512 – 1533.
- [4] Shraer S D, Luchinin N D, Trussov I A, et al. Development of vanadium-based polyanion positive electrode active materials for high-voltage sodium-based batteries[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 4097.
- [5] Zhao C, Wang Q, Yao Z, et al. Rational design of layered oxide materials for sodium-ion batteries [J]. Science, 2020, 370(6517): 708.
- [6] Wang J, Zhu Y-F, Su Y, et al. Routes to high-performance layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53(8): 4230 – 4301.
- [7] Qian J, Wu C, Cao Y, et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(17): 1702619.
- [8] Ni Q, Bai Y, Wu F, et al. Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries [J]. Advanced Science, 2017, 4(3): 1600257.
- [9] Fang C, Huang Y, Zhang W, et al. Routes to high energy cathodes of sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(5): 1501727.
- [10] Li W, Yang X, He J, et al. Enhancing Na-storage property of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  via porous structure design; from the perspective of carbon source optimization[J]. Journal of Power Sources, 2024, 610: 234732.
- [11] He G, Huq A, Kan W H, et al.  $\beta$ - $\text{NaVOPO}_4$  obtained by a low-temperature synthesis process; a new 3.3 V cathode for sodium-ion batteries [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(5): 1503 – 1512.
- [12] Ling M, Jiang Q, Li T, et al. The mystery from tetragonal  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  to monoclinic  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ : crystal presentation, phase conversion, and Na-storage kinetics[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(21): 2100627.
- [13] Li L, Xu Y, Sun X, et al. Fluorophosphates from solid-state synthesis and electrochemical ion exchange:  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  or  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(24): 1801064.
- [14] Deng L, Yu F-D, Xia Y, et al. Stabilizing fluorine to achieve high-voltage and ultra-stable  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  cathode for sodium ion batteries [J]. Nano Energy, 2021, 82: 105659.
- [15] Kovrugin V M, Chotard J-N, Fauth F, et al.  $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  as a high voltage electrode material for Na-ion batteries; crystal structure and mechanism of  $\text{Na}^+$  extraction/insertion by operando X-ray diffraction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(40): 21110 – 21121.
- [16] Li L, Zhao J, Zhao H, et al. Structure, composition and electrochemical performance analysis of fluorophosphates from different synthetic methods: is really  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  synthesized? [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(16): 8877 – 8886.
- [17] Massa W, Yakubovich O V, Dimitrova O V. Crystal structure of a new sodium vanadyl(IV) fluoride phosphate  $\text{Na}_3\{\text{V}_2\text{O}_2\text{F}(\text{PO}_4)_2\}$  [J]. Solid State Sciences, 2002, 4(4): 495 – 501.
- [18] Liu Z, Hu Y-Y, Dunstan M T, et al. Local structure and dynamics in the Na ion battery positive electrode material  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(8): 2513 – 2521.
- [19] Tsirlin A A, Nath R, Abakumov A M, et al. Phase separation and frustrated square lattice magnetism of  $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$  [J]. Physical Review B, 2011, 84(1): 014429.
- [20] Chao D, Lai C-H, Liang P, et al. Sodium vanadium fluorophosphates (NVOFP) array cathode designed for high-rate full sodium ion storage device [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(16): 1800058.
- [21] Sharma N, Serras P, Palomares V, et al. Sodium distribution and reaction mechanisms of a  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$  electrode during use in a sodium-ion battery [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(11): 3391 – 3402.
- [22] Lu W, Yuan Z, Zhao Y, et al. Porous membranes in secondary battery technologies [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(8): 2199 – 2236.
- [23] Shen W, Wang C, Xu Q, et al. Nitrogen-doping-induced defects of a carbon coating layer facilitate Na-storage in electrode materials [J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(1): 1400982.
- [24] Xu M, Wang L, Zhao X, et al.  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}/\text{graphene}$  sandwich structure for high-performance cathode of a sodium-ion battery [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(31): 13032 – 13037.
- [25] Guo J-Z, Wang P-F, Wu X-L, et al. High-energy/power and low-temperature cathode for sodium-ion batteries: *in situ* XRD study and superior full-cell performance [J]. Advanced Materials, 2017, 29(33): 1701968.
- [26] Qi Y, Mu L, Zhao J, et al. pH-regulative synthesis of  $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$  nanoflowers and their improved Na cycling stability [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(19): 7178 – 7184.
- [27] Qi Y, Zhao J, Yang C, et al. Comprehensive studies on the hydrothermal strategy for the synthesis of  $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) and their Na-Storage performance [J]. Small Methods, 2018, 3(4): 1800111.
- [28] Yi H, Lin L, Ling M, et al. Scalable and economic syn-

- thesis of high-performance  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  by a solvo-thermal-ball-milling method [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(7): 1565 – 1571.
- [29] Shen X, Zhao J, Li Y, et al. Controlled synthesis of  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$  cathodes with an ultralong cycling performance[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(10): 7474 – 7482.
- [30] Li P, Chen X, He H, et al. Polyhedral 30-faceted  $\text{BiVO}_4$  microcrystals predominantly enclosed by high-index planes promoting photocatalytic water-splitting activity[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1703119.
- [31] Wang X, Shen X, Gao Y, et al. Atomic-scale recognition of surface structure and intercalation mechanism of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}$  [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7): 2715 – 2721.
- [32] Qi Y, Tong Z, Zhao J, et al. Scalable room-temperature synthesis of multi-shelled  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$  microsphere cathodes[J]. *Joule*, 2018, 2(11): 2348 – 2363.
- [33] Li L, Fan J, Chen H, et al. pH-manipulated large-scale synthesis of  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$  at low temperature for practical application in sodium ion batteries[J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48(10): 4446 – 4455.
- [34] Zhang Q, Shen X, Zhou Q, et al. Large scale one-pot synthesis of monodispersed  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$  cathode for Na-ion batteries [J]. *Energy Material Advances*, 2022, 2022: 9828020.
- [35] Yang X, Li W, Duan J, et al. Synthesis and properties optimization of  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$  cathode material for sodium-ion batteries by co-precipitation method[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2024, 19(8): 100704.
- [36] Park Y-U, Seo D-H, Kim H, et al. A family of high-performance cathode materials for Na-ion batteries,  $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ): combined first-principles and experimental study[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(29): 4603 – 4614.
- [37] Nguyen L H B, Broux T, Camacho P S, et al. Stability in water and electrochemical properties of the  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ - $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$  solid solution[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 20: 324 – 334.
- [38] Shen X, Zhou Q, Han M, et al. Rapid mechanochemical synthesis of polyanionic cathode with improved electrochemical performance for Na-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 2848.
- [39] Yin Y, Xiong F, Pei C, et al. Robust three-dimensional graphene skeleton encapsulated  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$  nanoparticles as a high-rate and long-life cathode of sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 41: 452 – 459.
- [40] Chen X, Wu Q, Guo P, et al. Rational design of two dimensional single crystalline  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  nanosheets for boosting  $\text{Na}^+$  migration and mitigating grain pulverization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135533.
- [41] Cai Y, Cao X, Luo Z, et al. Caging  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  Microcubes in cross-linked graphene enabling ultrafast sodium storage and long-term cycling[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(9): 1800680.
- [42] Mao Z, Wang R, He B, et al. Large-area, uniform, aligned arrays of  $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$  on carbon nanofiber for quasi-solid-state sodium-ion hybrid capacitors [J]. *Small*, 2019, 15(36): 1902466.
- [43] Kumar P R, Jung Y H, Wang J E, et al.  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ -MWCNT nanocomposites as a stable and high rate cathode for aqueous and non-aqueous sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 324: 421 – 427.
- [44] Peng M, Li B, Yan H, et al. Ruthenium-oxide-coated sodium vanadium fluorophosphate nanowires as high-power cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(22): 6452 – 6456.
- [45] Wang J, Tan S, Zhang G, et al. Fast and stable  $\text{Mg}^{2+}$  intercalation in a high voltage  $\text{NaV}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}/\text{rGO}$  cathode material for magnesium-ion batteries [J]. *Science China-Materials*, 2020, 63(9): 1651 – 1662.
- [46] Olchowka J, Nguyen L H B, Broux T, et al. Aluminum substitution for vanadium in the  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  and  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$  type materials[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(78): 11719 – 11722.
- [47] Park Y-U, Bai J, Wang L, et al. *In situ* tracking kinetic pathways of  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  substitution during ion-exchange synthesis of  $\text{Li}_x\text{Na}_{1.5-x}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(36): 12504 – 12516.
- [48] Zhang Z, Wang R, Chen Z, et al. A micron-size carbon-free  $\text{K}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$  cathode with high-rate performance for potassium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 436: 135235.
- [49] Yin Y, Pei C, Liao X, et al. Revealing the multi-electron reaction mechanism of  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$  towards improved lithium storage [J]. *Chemsuschem*, 2021, 14(14): 2984 – 2991.
- [50] Zhang Y, Guo S, Xu H. Synthesis of uniform hierarchical  $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@C$  hollow microspheres as a cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(10): 4525 – 4534.
- [51] Yue L, Peng C, Guo C, et al.  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ : an advanced cathode material with ultra-high stability for superior sodium storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441: 136132.
- [52] Nguyen L H B, Olchowka J, Belin S, et al. Monitoring the crystal structure and the electrochemical properties of

- $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$  through  $\text{Fe}^{3+}$  substitution [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(42): 38808 – 38818.
- [53] Xu M, Xiao P, Stauffer S, et al. Theoretical and experimental study of vanadium-based fluorophosphate cathodes for rechargeable batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(10): 3089 – 3097.
- [54] Wang J, Kang J, Gu Z-Y, et al. Localized electron density redistribution in fluorophosphate cathode: dangling anion regulation and enhanced Na-ion diffusivity for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(4): 2109694.
- [55] Wang J, Jing H, Wang X, et al. Electrostatically shielded transportation enabling accelerated  $\text{Na}^+$  diffusivity in high-performance fluorophosphate cathode for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(24): 2315318.
- [56] Zhu L, Zhang Q, Sun D, et al. Engineering crystal orientation of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  @ rGO microcuboids for advanced sodium-ion batteries [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(10): 2932 – 2942.
- [57] Xu C, Fu Q, Hua W, et al. Overcoming kinetic limitations of polyanionic cathode toward high-performance Na-ion batteries [J]. *ACS nano*, 2024, 18(28): 18758 – 18768.

## Research progress on $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ cathode material for sodium-ion batteries

YANG Xiaoping<sup>1,2</sup>, LI Wenjiao<sup>1,2</sup>, DUAN Jianguo<sup>2</sup>, XIN Yanan<sup>1</sup>, HAN Huiguo<sup>1</sup>, WANG Ding<sup>1,2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua Iron & Steel Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, China;

2. National and Local Joint Engineering Research Center for Lithium-ion Batteries and Materials Preparation Technology, Key Laboratory of Advanced Battery Materials of Yunnan Province, Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:**  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$  (NVOPF) has emerged as a promising cathode material for sodium-ion batteries (SIBs) due to its high specific capacity of up to 130 mAh/g, an operating voltage of approximately 3.9 V, and excellent structural stability (less than 2% volume change). Extensive research has been conducted to enhance the sodium-storage performance of NVOPF, including hybridization with various conductive carbon materials, design of micro-morphology, and anions-and cations-doping modifications. This paper focuses on the synthesis methods and the intrinsic principles of NVOPF, aiming to deepen the understanding of the research process surrounding this material. Additionally, we provide an in-depth explanation of the unique microstructure of NVOPF and its intrinsic relationship with sodium-storage performance. The paper not only details the current research status of NVOPF cathode materials, including milestones achieved and existing limitations, but also anticipates future development directions for this material. We hope that high-performance NVOPF cathode materials can be successfully applied in practical scenarios, leading to new breakthroughs and advancements in the field of energy storage.

**Keywords:** sodium ion battery;  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ ; cathode material; synthesis method; carbon modification; ion doping

