

钠离子电池用磷酸盐基聚阴离子化合物正极材料研究进展

杨 阳, 杨慧雅, 周新东, 胡雨涵, 张子健, 李凯文, 林思睿, 赵金保*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 新能源汽车动力电源技术国家地方联合工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: [背景] 全球锂资源的不断消耗及大规模储能需求的不断提升使得人们亟需寻求低成本的储能系统候选者. 钠资源储量丰富, 分布广泛, 价格低廉, 同时钠/锂离子电池之间相似的工作原理使部分生产设备可以兼容使用, 因此钠离子电池在大规模化学储能中具有得天独厚的优势. [进展] 正极材料在钠离子电池中起着至关重要的作用, 不仅决定着电池的成本, 其物理化学和电化学行为也深刻影响着电池的能量密度、功率密度和安全性. 目前文献报道的正极材料主要有 3 类: 层状结构过渡金属氧化物、普鲁士蓝类似物和聚阴离子化合物. 其中, 磷酸盐基聚阴离子化合物结构稳定, 安全性及倍率性能优异, 是最有希望实现商业化的钠离子电池正极材料之一. 本文综述目前典型的磷酸盐基聚阴离子化合物的结构特征、储钠机制和电化学行为, 并系统分析探讨了现阶段针对其电导率差、比容量低所进行的主流改性策略. [展望] 目前磷酸盐基聚阴离子正极材料商业化中的主要挑战及发展方向包括对材料进行改性, 获得接近理论的比容量, 同时突出发挥其低成本、稳定的特点, 关注材料的储钠及动力学机理, 为推进其进一步开发和产业化提供理论指导.

关键词: 钠离子电池; 聚阴离子化合物; 正极材料

中图分类号: O646.21

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)01-0045-18

Research progress of phosphate-based polyanionic compound cathode materials for sodium ion batteries

YANG Yang, YANG Huiya, ZHOU Xindong, HU Yuhan,
ZHANG Zijian, LI Kaiwen, LIN Sirui, ZHAO Jinbao*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, State-Province Joint Engineering Laboratory of Power Source Technology for New Energy Vehicle, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: [Background] With the consumption of global lithium resources and the ever-increasing demand for large-scale energy storage systems, sodium-ion batteries (SIBs) are gaining more attention due to the wide distribution, low cost, and abundance of Na resources. In addition, the working principle and production equipment of SIBs are similar to those of lithium-ion batteries, providing exceptional advantage for SIBs in the commercial large-scale chemical energy storage. Cathode materials play a crucial role in SIBs, as they constitute the major cost component, while their physicochemical and electrochemical properties can also significantly determine the energy density, power density, and safety of SIBs. So far, a variety of cathode materials have been developed and optimized by researchers, which can be broadly categorized into three groups: layer-structured transition metal oxides, Prussian blue analogues, and polyanionic compounds. Among these, the polyanion compounds exhibit notable structural stability, excellent safety characteristics, and facile realization of batch production, rendering them one of the most promising cathode materials for commercialization. [Progress] Generally, the polyanionic cathode material consists of polyanion $(XO_4)^{n-}$ ($X = P, S, \text{etc.}$) tetrahedra and TmO_6 (Tm : transition metal element) octahedra, forming a three-dimensional framework structure through strongly covalently bonds for the

收稿日期: 2024-06-25 录用日期: 2024-11-05

*通信作者: jbzhaoy@xmu.edu.cn

引文格式: 杨阳, 杨慧雅, 周新东, 等. 钠离子电池用磷酸盐基聚阴离子化合物正极材料研究进展[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 45-62.

Citation: YANG Y, YANG H Y, ZHOU X D, et al. Research progress of phosphate-based polyanionic compound cathode materials for sodium ion batteries[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 45-62. (in Chinese)



reversible Na^+ migration. The difference of Tm and X elements results in the diversity polyanionic cathode materials. During charge and discharge processes, the strong electronegativity of the X element in the anionic group improves the redox potential of the materials through the inductive effect, resulting in the high working voltage of polyanionic compounds. Various X elements in the anionic group, such as P, S, Si, and B, endow diverse properties of polyanion-type materials. Phosphate-based polyanionic compounds have emerged as extensively investigated alternatives owing to their exceptional electrochemical performance. In fact, the strong covalent bonding between polyanion tetrahedra and TmO_6 octahedra contributes to the exceptional structural stability and high operating voltage of phosphate-based polyanion compounds. However, it also reduces their electronic conductivity, impeding further advancement in capacity and the rate performance. Herein, the structural characteristics, preparation technology, sodium storage mechanism, and electrochemical behavior of typical phosphate-based polyanion compounds were comprehensively reviewed with a clue of structures, such as NaMPO_4 with olivine structure, $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ with Na super ionic conductor (NASICON) structure, $\text{Na}_x\text{M}_3\text{P}_2\text{O}_7$ with pyrophosphate structure, and mixed phosphates. Moreover, the modification strategies for addressing their inherent limitations in electrical conductivity and specific capacity were systematically analyzed, such as coating, doping, morphological control, and other methods. The relationship between the chemical composition or modification strategy and the performance optimization of polyanionic materials is elucidated through a comprehensive summary. Compared to other SIB cathode materials, phosphate-based polyanionic cathode materials possess advantages such as high stability, good rate performance, and low cost. However, due to limitations imposed by their theoretical specific capacity, the energy density of phosphate-based polyanionic cathode materials is generally low. Currently, it is necessary to enhance the comprehensive properties of these materials to meet practical application requirements. Although NaFePO_4 exhibits relatively high specific capacity, its complex preparation method and low working voltage pose challenges for practical implementation. NASICON demonstrates excellent electrochemical performance and a stable structure but often contains costly metal elements like V during actual production processes. Iron-based mixed phosphates offer great commercialization prospects at a lower cost, but the capacity of materials needs to be further improved. [Perspective] Therefore, the next step in development is to modify the material in order to achieve a specific capacity that closely aligns with theoretical values, thereby emphasizing the low-cost and stable advantages of phosphate-based polyanionic anode materials. In terms of fundamental research, our focus lies on understanding the sodium storage and dynamic mechanisms of these materials, while also optimizing their conductivity and electrochemical properties at a deeper level. The prospects for commercializing phosphate-based polyanionic cathode materials are examined, highlighting key challenges and outlining future development directions, thus providing theoretical guidance to facilitate their continued advancement and industrialization.

Keywords: sodium-ion battery; polyanionic compound; cathode material

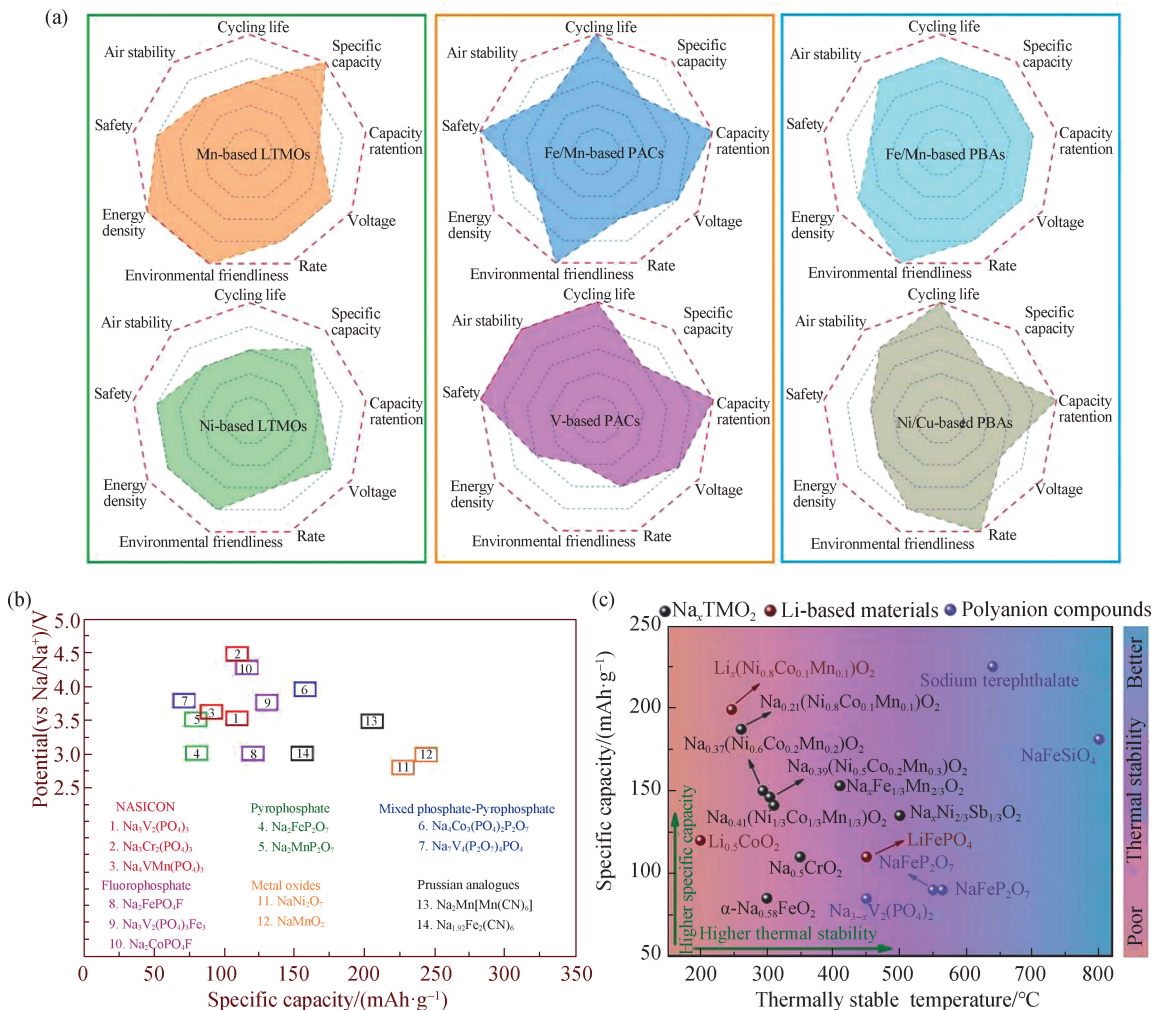
随着人类经济、社会的不断发展,全球能源消耗不断增加,然而煤、石油、天然气的不可再生特性意味着能源不是取之不尽用之不竭的。自 19 世纪能源危机以来,人们致力于发展清洁的可再生能源来代替化石能源,如风能、太阳能、水能、潮汐能等,然而受限于可再生能源的环境局域性、波动性、间断供应等缺点,需要开发相应的能源存储装置。在各种储能系统中,电池能够将能量转化为化学能,再释放为电能,被广泛应用于各种大规模储能装置、电动汽车及便携式电子设备,是一种相对廉价且安全的储能设备^[1]。自 18 世纪 Volta 发明“伏打电堆”以来,研究者们发明了许多二次电池,如传统的铅酸电池、镍氢电池、镍镉电池等,在电池商业化应用过程中发挥了重要作用,特别是铅酸电池。虽然铅酸电池的能量密度和体积密度较低,具有毒性,但是由于成本较低目前在市场中仍占据一定份额,主要应用于备用电源、不间断电源、低速电动车及储能系统等^[2]。过去几十年中,锂离子电池强势发展,凭借相对较高的能量密度和循环性能,在

电池市场中占据主体地位,在便携式电子设备、电动汽车、大规模储能系统等领域均有应用^[3-4]。然而,由于锂资源稀缺、分布不均匀^[5],对锂需求量的增长使锂资源价格不断上涨,且商用钴酸锂正极材料中钴元素价格高昂,较高的成本阻碍了锂离子电池的发展。这些因素促进了人们对低成本、低毒性的新型电池的开发,基于 Na、Mg、K、Zn 等元素的电池被广泛研究^[6-7],其中钠离子电池被认为具有较大潜力,相关研究逐年增加。钠在地球上储量丰富,提炼简单,相关化学品价格低廉,钠离子电池与锂离子电池原理相似,均为摇椅式电池^[8],且常用的钠离子电池正极材料结构与锂离子电池正极材料相似,成本较低,潜在应用价值高^[9]。然而,钠离子电池与锂离子电池仍存在差距,如 Na/Na^+ 氧化还原电位比 Li/Li^+ 高, Na^+ 半径及相对原子质量比 Li^+ 大,因此钠离子电池比锂离子电池的能量密度略低,这也意味着钠离子电池难以完全取代锂离子电池,但在大规模储能等领域可以填补锂离子电池的缺陷。

回顾钠离子电池的发展历史,采用合适的技术路线及设计优秀的电极材料是钠离子电池商业化的关键.硬碳作为钠离子电池负极材料可以提供高达 300 mAh/g 的比容量^[10],具有优秀的电化学性能及可接受的成本,是目前阶段负极材料的可行性选择;相较而言,钠离子电池正极材料的性能是限制钠离子电池发展的关键.对于钠离子电池正极材料的研究主要集中于聚阴离子化合物(PACs)、层状过渡金属氧化物(LTMOs)及普鲁士蓝类化合物(PBAs)3类材料中^[11],其中 PACs 结构稳定,具有较高的工作电压、循环稳定性、热稳定性及安全性[图 1(a)],是商业化钠离子电池正极材料的潜在候选者.

钠基 PACs 化学式为 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{X}_a\text{O}_b)_c\text{Z}_d$ (M 为

Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni 等金属元素中的一种或多种, X 为 P、S、B 等, Z 为 F、OH 等),其中聚阴离子多面体与过渡金属离子多面体以强共价键相连,支撑并稳定材料的晶体结构,使材料具有较强的结构稳定性、化学稳定性和热稳定性^[12-14][图 1(b)和(c)].阴离子基团中的 X 元素通常具有较高的电负性,能够通过诱导效应提高材料的氧化还原电势,使材料具有更高的工作电压;且材料中的过渡金属元素 M 通常存在多个中间价态,能够实现多电子转移,使材料具有更高的容量,从而获得优秀的电化学性能.常见的聚阴离子类正极材料主要有磷酸盐、硫酸盐、硅酸盐、硼酸盐等^[15], S 元素比 P 元素具有更高的电负性及诱导效应,使硫酸盐材料比磷酸盐材料具有更高的工作电压^[16],但



NASICON 表示钠超离子导体.

图 1 钠离子电池正极材料关键性能对比^[11] (a), 钠离子电池正极材料电压及比容量对比^[12] (b), 钠离子电池正极材料比容量和热稳定性对比^[13] (c)

Fig. 1 Comparison of key properties of cathode materials for sodium-ion batteries^[11] (a), comparison of potential and capacity of cathode materials for sodium-ion batteries^[12] (b), comparison of specific capacity and thermal stability of cathode materials for sodium-ion batteries^[13] (c)

SO₄²⁻ 基团的热稳定性较差,在 400 °C 左右即会分解,硅酸盐材料也存在晶体结构不稳定、可逆性差的缺点^[17],而硼酸盐材料电压滞后严重,可逆性和动力学性能均较差^[18]. 目前,磷酸盐材料由于结构稳定、工作电压较高、循环性能好成为研究最广泛的一类聚阴离子材料.

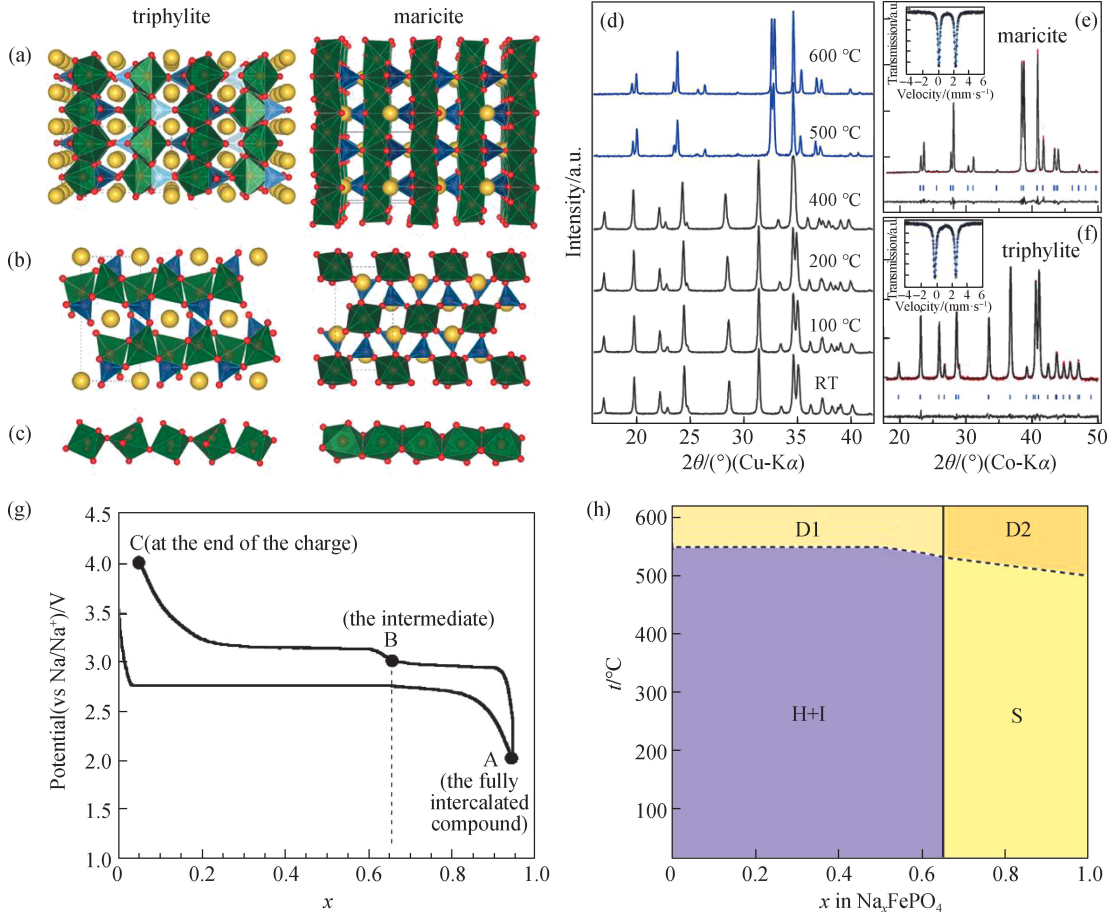
磷酸盐基聚阴离子材料主要有橄榄石结构的 NaMPO₄、NASICON 结构的 Na₃M₂(PO₄)₃、焦磷酸盐结构的 Na₂MP₂O₇ 及混合磷酸盐^[19]. 值得注意的是,聚阴离子材料独特的结构使其具有较高的工作电压,但也导致其电子电导率较低,在一定程度上限制了其高倍率性能,同时较大的聚阴离子基团也限制了材料能量密度的提升,使磷酸盐材料在实际应用中受限. 因此,需要通过包覆、掺杂等方式对磷酸盐材料进行改性,获得综合性能良好的聚阴离子材料. 本文对几

种磷酸盐材料的晶体结构、特点、发展现状进行讨论,总结提高磷酸盐材料性能的有效策略,最后对磷酸盐材料的应用前景进行展望.

1 不同结构的磷酸盐材料

1.1 橄榄石结构 NaMPO₄

橄榄石结构 NaMPO₄ 属于正交晶系 *Pmnb* 空间群^[20],受锂离子电池启发,橄榄石结构 NaFePO₄ 也被研究用于钠离子电池. NaFePO₄ 具有较高的容量及稳定的充放电平台,理论比容量高达 155 mAh/g^[21]. 与 LiFePO₄ 不同,NaFePO₄ 存在两种不同的晶体结构,即橄榄石相(triphylite)和磷铁钠矿相(maricite),两种结构均由 FeO₆ 八面体和 PO₄ 四面体组成[图 2(a~c)],不同的是:橄榄石相 NaFePO₄ 内部具有一维离子扩散



D1 和 D2 表示分解产物, H 表示异质结构 FePO₄, I 表示中间产物 Na_{2/3}FePO₄, S 表示固溶相.

图 2 橄榄石相和磷铁钠矿相 NaFePO₄ 的晶体结构^[22] (a~c), NaFePO₄ 材料在不同温度下的原位 X 射线衍射(XRD) 谱图^[22] (d~f), NaFePO₄ 的充放电曲线^[25] (g), 及橄榄石相 Na_xFePO₄ 温度-组成相图^[27] (h)

Fig. 2 Crystal structures of triphylite NaFePO₄ and maricite NaFePO₄^[22] (a - c), *in-situ* X-ray diffraction (XRD) patterns of NaFePO₄ at different temperatures^[22] (d - f), charge-discharge curve for NaFePO₄^[25] (g), and composition-temperature phase diagram of triphylite Na_xFePO₄^[27] (h)

通道^[20],可供 Na^+ 脱出/嵌入;磷铁钠矿相 NaFePO_4 的晶体结构中,一维传输通道被堵塞, Na^+ 传输需克服很大的势垒(1.46 和 1.79 eV),因此长期以来人们认为磷铁钠矿相 NaFePO_4 不具有电化学活性。 NaFePO_4 的橄榄石相仅在低温下稳定存在,当温度高于 500 °C,橄榄石相转变为无电化学活性的磷铁钠矿相^[22][图 2(d~f)]. 目前普通合成方法难以合成出稳定的橄榄石相 NaFePO_4 ,大部分橄榄石相 NaFePO_4 材料是通过电化学方法由 LiFePO_4 转化而来^[23]. Yi 等^[24] 通过电化学脱锂、嵌钠将喷雾干燥合成的 LiFePO_4 @C 材料转化为 NaFePO_4 @C,合成难度较大,成本较高。

橄榄石相 NaFePO_4 结构与 LiFePO_4 相似,但充放电过程中的电化学行为不尽相同。 LiFePO_4 充放电过程仅伴随着 LiFePO_4 和 FePO_4 两相之间的转变,且相变可逆。 NaFePO_4 充电分为两个阶段,充电曲线上也表现出两个电压平台,两个电压平台之间的电压变化并不连续^[25][图 2(g)],表明在 NaFePO_4 和 FePO_4 之间还存在中间相 $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ ^[26];而 Lu 等^[27] 绘制了橄榄石相的温度-组成相图[图 2(h)],确认了 Na_xFePO_4 中 Na 含量大于 2/3 时固溶相的存在. 已有研究^[28-30] 对橄榄石相 NaFePO_4 的反应机制进行了详细分析,认为 $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ 中间相的出现源于材料中 Na^+ 脱出时产生的巨大体积变化,中间相的存在起缓冲作用,有利于材料相转变的完成. 与 LiFePO_4 相比, NaFePO_4 中 Na^+ 扩散速度较低,界面接触电阻和电荷转移电阻较大^[31],使 NaFePO_4 比 LiFePO_4 的比容量更低,倍率性能更差^[32].

高压充电促使纳米材料向无定形结构的转变是合成高活性 NaFePO_4 的一种可行方法,在 NaFePO_4 的研发中具有开拓性意义. 2015 年 Kim 等^[33] 首次报道了以纳米级磷铁钠矿相 NaFePO_4 作为钠离子电池正极材料,直接制备的磷铁钠矿相 NaFePO_4 材料的放电比容量达到 142 mAh/g;XRD 等测试表明,经首次高压充电,材料会向非晶相 FePO_4 转变. 对于非晶相转变过程,Xiong 等^[21] 提出了一种结构模型,认为 FeO_6 八面体会转变为 FeO_n 多面体,为 Na^+ 脱嵌提供了一条途径,使得 Na^+ 的扩散势垒降低,材料储钠性能提升. Sharma 等^[34] 结合理论计算及实验评估了材料电导率与微晶尺寸之间的关系,发现纳米化可使材料电导率增加一个数量级. 然而,材料纳米化并不能解决所有的问题:首先,通过普通机械工艺难以获得均匀的纳米颗粒;其次,纳米材料在合成及后续充放电循环过程中易发生团聚,导致材料内应力的累积,从而影响材料电化学性能^[20]. 因此,研究者结合其他

合成方法对 NaFePO_4 材料进行了结构化设计. Liu 等^[35] 通过静电纺丝技术制备了粒径约 1.6 nm 的 NaFePO_4 纳米颗粒,同时将其与 N 掺杂的多孔碳纤维复合,获得 145 mAh/g 的可逆比容量,50 °C 大电流下循环 6 300 次仍有 89% 的容量保持率. Liu 等^[36] 通过聚丙烯酸模板合成了由超细 NaFePO_4 @C 组成的纳米团簇,在室温和低温钠离子电池中均表现出优异的电化学性能. 此外,研究者还通过碳包覆、电极结构优化等方式提升材料的导电性. 如 Ma 等^[37] 使用酸处理的碳布作为集流体,腐蚀碳布形成规则凹槽,增加材料与集流体接触面积从而增强导电性.

NaFePO_4 作为钠离子电池正极材料能够发挥相对较高的放电比容量,但由于聚阴离子固有的导电性差等缺陷,与理论比容量相比还有一定差距. 总体来说,具有电化学活性的 NaFePO_4 在制备上仍存在较大的困难,且 NaFePO_4 的工作电压较低,不利于大规模储能应用. 因此,研究者将目光更多地转向热力学稳定性更高、制备工艺简单、工作电压更高且放电容量较理想的聚阴离子体系,如 NASICON 结构 $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料、焦磷酸盐、混合磷酸盐等.

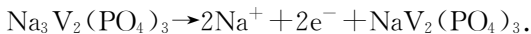
1.2 NASICON 结构 $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$

NASICON 材料是一种特殊的聚阴离子材料,因其三维骨架结构和三维离子通道而具有很高的离子电导率. NASICON 结构的 $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料一般属于六方晶系, $R\bar{3}c$ 空间群, MO_6 八面体与 PO_4 四面体相连,结构中强共价键的存在使其具有优秀的结构稳定性^[38]. NASICON 结构 $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料具有结构稳定性和热稳定性优异、氧化还原电位高、循环稳定性好、安全性高、钠离子扩散系数大等优点,是目前颇有前途的钠离子电池正极材料之一. $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料主要可分为两类:一元过渡金属磷酸盐和二元过渡金属磷酸盐.

1.2.1 一元过渡金属磷酸盐

常见的一元过渡金属磷酸盐有 V 基磷酸盐、Fe 基磷酸盐等, Singh 等^[39] 通过第一性原理计算了不同金属元素 $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的热稳定性及 Na^+ 的嵌入电压,表明多数 Ni、Co 基 $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料具有较高工作电压但存在结构不稳定性,能用于判断数据合理性并为进一步合成新材料提供指导. V 基磷酸盐 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 是研究最广泛的 NASICON 材料,最早由 Delmas 等^[40] 发现,材料中 VO_6 八面体和 PO_4 四面体组成“灯笼”单元^[41],多个单元共同构成三维骨架结构. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料中具有两种不同配位环境的

Na 位点,即 Na1(六配位)和 Na2(八配位),其中 Na1 位点仅能容纳一个 Na,而 Na2 位点能容纳 2 个 Na;在室温条件下仅 Na2 位点的 Na 可以移动,相当于充、放电过程中能够从 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料中提取 2 个 $\text{Na}^{[42]}$,发生的电化学反应如下:



基于 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 的氧化还原对能提供 3.4 V 的平均电压,发挥出 110 mAh/g 的比容量,具有稳定的结构及出色的倍率性能。然而,较低的电子电导率限制了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的比容量及循环可逆性,因此人们常通过材料纳米化、复合碳材料等方法改善 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的电化学性能。Cao 等^[43]在 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 纳米薄片阵列上涂覆类石墨烯层,形成三维导电碳网络,表现出接近理论的可逆比容量(115.2 mAh/g)、出色的倍率性能和循环稳定性;Kadam 等^[44]将 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 与多壁碳纳米管复合,增强材料的电子电导和离子电导,同时形成稳定骨架结构,增强材料机械稳定性,从而提升材料比容量(110 mAh/g)和循环稳定性。

然而,碳包覆策略难以提升材料本身电子电导,而引入离子掺杂能有效增强材料本征电子电导率。Jeong 等^[45]开发了一种基于密度泛函理论计算及机器学习的筛选平台,从 3 000 多种 NASICON 材料中筛选出 50 种能量密度高、热力学稳定性好、体积变化小的正极材料,其中有许多含有掺杂剂,表明掺杂剂对材料有益。根据掺杂剂的作用及掺杂位点可以将其主要分成 3 类:1) 占据 Na 位点的碱金属离子,在材料结构中起支柱作用,能增强结构稳定性并促进钠离子扩散;2) 占据 V 位点的过渡金属离子,能产生有益载流子增强材料电子电导,部分掺杂离子能激活材料高电压活性从而增加材料能量密度;3) 强电负性或轻质阴离子,能提升材料工作电压及能量密度。如在 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料中掺入 K^+ ,相较于 Na^+ (1.02 Å), K^+ (1.38 Å)具有更大的离子半径,能拉长 *c* 轴,扩大 Na^+ 传输路径;由于 K^+ 在结构中很少参与电化学反应,能在 Na^+ 脱出后作为支柱稳定晶格结构,抑制结构畸变及体积变化^[46]。Zheng 等^[47]发现:Li 掺杂能激活 $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的无活性储钠位点,从而提供额外的容量(>117.6 mAh/g)。当材料中掺入 Li 较少时($x < 0.1$),Li 主要掺入 Na1 位点;当 Li 掺杂量较多时($x > 0.1$),由于相同离子之间的排斥,Li 同时占据 Na1 及 Na2 位点。 Na^+ 与 Li^+ 之间的交换能差异较小, Li^+ 可被 Na^+ 可逆取代, Li^+/Na^+ 的重排激活 Na1 位点的 Na 参与电化学反应,提升容量。在 V 位点取代的掺杂离子较多样,包括 Al、Mg、Ti、Fe、Mn、Co、Cr

等^[48],不同金属离子掺杂带来的性能提升效果及机制不尽相同,如: Mg^{2+} 部分取代 V 能引入更多的 Na^+ 以维持电荷平衡,导致富钠相 $\text{Na}_{3+x}\text{V}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3$ 的生成,使材料在 20 C 大倍率条件下仍具有高比容量(92.1 mAh/g)^[49];Al 在 V 位点取代能降低带系能,使材料的电子结构由间接带隙向直接带隙转变,从而促进电子传导,但 Al^{3+} 掺杂不利于 Na^+ 扩散,因此在材料中掺 Al^{3+} 存在最佳掺杂量以获得最佳电化学性能^[50];Cr 掺杂能提高活性 Na2 位点的 Na^+ 占有率以及材料的离子电导率和电子电导率,在 200 C 超高倍率条件下仍具有 99.8 mAh/g 比容量,且在 50 C 条件下循环 7 300 次仍有 82.2% 的容量保持率^[51];Fe 掺杂能激活 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 氧化还原反应,促进 Na 占据活性位点,在 4.3 V 高电压条件下实现 501 Wh/g 高能量密度^[52]。研究者逐渐尝试使用多离子掺杂协同促进材料电化学性能的提升:Das 等^[53]合成了 K^+ 、 Mg^{2+} 共掺杂的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料,同时具有两种掺杂元素带来的性能优势,其离子扩散速率及结构稳定性均有提升;Hao 等^[54]进一步掺杂 5 种金属离子制备了高熵取代的 $\text{Na}_{3.33}\text{V}_{1.6}\text{Cr}_{0.08}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.085}\text{Ca}_{0.08}(\text{PO}_4)_3$,高熵掺杂使材料的电化学反应动力学性能、晶体结构稳定性及 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 氧化还原可逆性均有提升,从而获得高比容量、长循环寿命的正极材料;Li 等^[55]则通过溶胶-凝胶法合成基于 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的高熵材料 $\text{Na}_3\text{VAl}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ [图 3(a)],实现了 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 的高效可逆反应,能提供 102 mAh/g 的高可逆比容量,在 20 C 条件下具有 5 000 次循环 86.8% 容量保持率的长寿命,在 -20 °C 低温条件下也表现出优秀的性能,在 5 C 条件下循环 1 000 次后容量保持率为 94.2%。

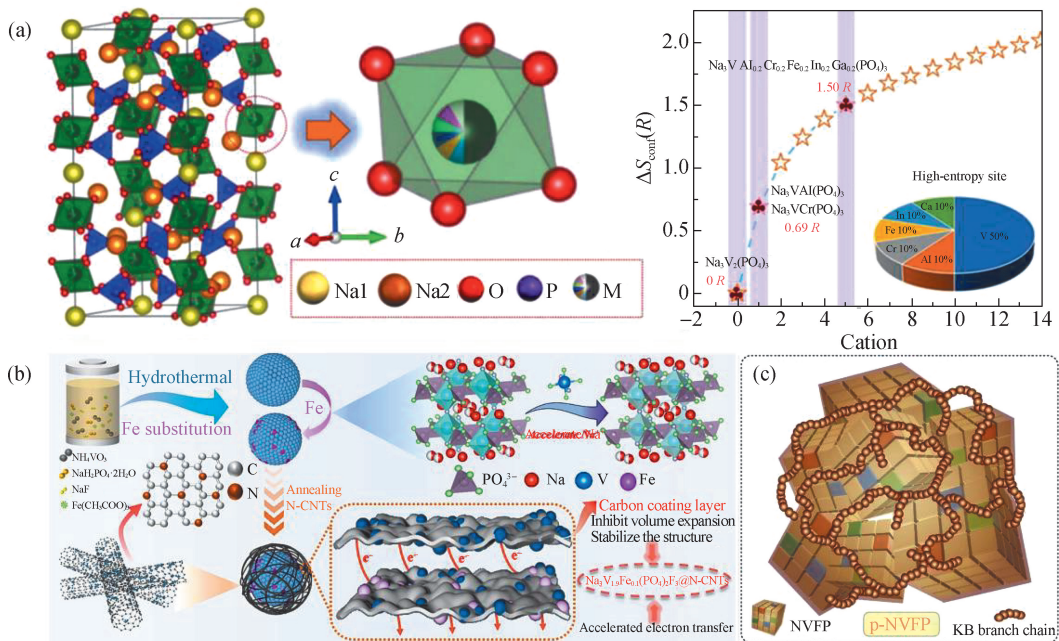
阴离子掺杂也是提升材料性能的重要手段之一,通过阴离子的强电负性影响材料的工作电压和比容量,最常见的阴离子掺杂材料即为氟取代阴离子获得的氟磷酸钒钠类材料,包括 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ 及 NaVPO_4F 等。由于较轻的 F^- 取代了 PO_4^{3-} 基团,材料的理论比容量增大, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 材料具有 128 mAh/g 的理论比容量,而 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ 和 NaVPO_4F 材料的理论比容量分别为 130 和 143 mAh/g,其中 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 是最经典的 NASICON 材料^[13]。虽然材料能量密度提升,但是材料的电子电导率并未改善。研究者们常用碳包覆对材料改性以提升电子电导率^[56-59],此外,金属离子掺杂也被用于提升材料的电子电导率;Zhang 等^[60]通过 K^+ 掺杂扩大 Na^+ 传输通道,稳定框架结构。Yang 等^[61]合成了 Fe 掺杂协同

碳纳米管(CNTs)包覆的 $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3 @ \text{N}$ 掺杂 CNTs(N-CNTs)材料[图 3(b)], Fe 掺杂促进材料颗粒细化, 从而促进 Na^+ 传输, 减少了结构劣化; 而 N-CNTs 的存在则提升了材料电子电导率, 使材料在 0.1 C 条件下达到 110 mAh/g 的放电比容量. Gu 等^[62]通过高熵取代合成了 $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{M}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (M 为 Ca、Mg、Al、Cr、Mn 等)材料, 促进 Na2 位点重排, 抑制低电压区结构相变的不可逆性, 有利于材料循环稳定性及高倍率性能的提升. Liang 等^[63]合成了具有特定晶面暴露的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 材料, 与碳材料复合后具有 121 mAh/g 的高放电比容量. 此外, Yang 等^[64]发现部分 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 材料在 3.4 V 附近出现新的平台, 这可能是由于合成材料过程中引入 C 导致的 F 损失. Deng 等^[65]认为 F 损失会导致复杂的相变过程, 产生更大的体积变化, 不利于材料稳定性, 并提出一种有效策略稳定材料中的 F 元素, 即通过控制前驱体溶液 pH 值的方法抑制 F 损失, 从而获得高能量密度电池.

由于 F 的强电负性, $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ 及 NaVPO_4F 材料存在的问题与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 相似, 低电子电导率限制了其进一步发展, 一般通过碳复合方式提升性能. Xu 等^[66]在 2013 年将 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ 纳米颗粒与石墨烯复合, 使材料表现出 120 mAh/g 的可逆比容量, 这种方法也被后续研究者们广泛应用^[67-68]. Li

等^[69]则通过双碳修饰材料方法, 将材料可逆比容量提升至 127.9 mAh/g. 近期, Gao 等^[70]通过固态核磁共振及理论计算研究 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ 材料中 Na^+ 跃迁过程, 揭示了材料中离子传输的潜在机制, 能加深人们对 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ 材料动力学的理解. 早在 2004 年, Barker 等^[71]就合成了具有电化学活性的 NaVPO_4F 材料, 但受限于较低电子电导率, 其可逆比容量偏低; Jin 等^[72]通过静电纺丝技术将其与碳材料复合, 在 4.5 V 截止电压下能发挥出 120 mAh/g 的比容量; 而 Sharer 等^[73]通过离子交换法合成具有 KTiOPO_4 框架结构的 NaVPO_4F 材料, 实现了 136 mAh/g 的超高比容量及高达 4 V 的平均放电电压, 高于其他基于 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 氧化还原反应的正极材料理论容量, 且充、放电过程中发生固溶反应, 结构体积变化小, 是具有潜力的正极材料.

此外, 研究者们还通过其他特殊的结构设计来提升 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料性能. 如 Ma 等^[74]通过调节 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的结晶度制备无序结构的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品, 激活 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 氧化还原电对, 发挥出 179.6 mAh/g 的超高比容量. 总体而言, V 基一元过渡金属磷酸盐是一类结构稳定、循环性能和倍率性能好的钠离子电池正极材料, 具有电子电导率偏低的共性, 在一定程度上限制了其应用; 但由于其出色的循环



(a)中 R 表示理想气体常数; (c)中 NVFP 表示 $\text{Na}_{3.05}\text{V}_{1.03}\text{Fe}_{0.97}(\text{PO}_4)_3$; KB 表示科琴黑.

图 3 高熵材料 $\text{Na}_3\text{VAl}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ 结构示意图^[55] (a), $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3 @ \text{N-CNTs}$ 材料合成路线示意图^[61] (b), 珍珠结构 $\text{Na}_{3.05}\text{V}_{1.03}\text{Fe}_{0.97}(\text{PO}_4)_3$ 材料示意图^[77] (c)

Fig. 3 Schematic diagram of high-entropy $\text{Na}_3\text{VAl}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ structure^[55] (a), synthesis schematic diagram of $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3 @ \text{N-CNTs}$ material^[61] (b), schematic diagram of pearl-structure $\text{Na}_{3.05}\text{V}_{1.03}\text{Fe}_{0.97}(\text{PO}_4)_3$ material^[77] (c)

性能,目前仍是颇有潜力的钠离子电池正极材料之一。

1.2.2 二元过渡金属磷酸盐

当 $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料中金属元素不同时,即为二元过渡金属磷酸盐。虽然 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料具有相对优秀的电化学性能,但是受限于结构中可嵌入、脱出 Na 的数量及 V 元素的价格与毒性的影响,研究者们使用 Fe、Mn 等元素部分替代 V 元素,形成具有不同金属离子组合的 NASICON 化合物,与前文提到的过渡金属离子掺杂效果类似,能使二元过渡金属磷酸盐的电化学性质发生改变。Chen 等^[75]用 Mn 取代 V 合成 $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ 材料,在 4.3 V 截止电压下能脱出结构中的 3 个 Na;然而该过程是不可逆的,放电过程中仅有 2 个 Na 能重新嵌入。Wang 等^[76]则合成了 $\text{Na}_4\text{CrMn}(\text{PO}_4)_3$ 材料,首次实现 NASICON 材料结构中 2.35 个 Na 的可逆嵌入、脱出,可提供 130 mAh/g 的高可逆比容量。然而, Mn 基材料易发生 John-Teller 畸变,与之相比, Fe 取代的 $\text{Na}_4\text{VFe}(\text{PO}_4)_3$ 材料具有更好的循环稳定性。Zhao 等^[77]通过球磨辅助溶胶-凝胶法合成了珍珠结构 $\text{Na}_{3.05}\text{V}_{1.03}\text{Fe}_{0.97}(\text{PO}_4)_3$ [图 3(c)],珍珠状科琴黑支链环绕材料,提供了更多导电路径,使其具有良好的容量(106.8 mAh/g)、优秀的倍率性能(15 C, 87.8 mAh/g)及长循环稳定性。Hadouchi 等^[78]合成的缺钠相 $\text{Na}_{3.41}\text{Fe}_{0.59}\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ 能在 1.5~4.4 V(vs Na/Na⁺)电压范围内提供 170 mAh/g 的初始放电比容量,在 3.8 V 截止电压下也能发挥出 119 mAh/g 的可逆比容量,同时具有出色的倍率性能,10 C 倍率下仍能发挥出 104 mAh/g 的比容量。上述研究表明,二元过渡金属磷酸盐能实现多电子转移反应及高工作电压窗口,使材料比容量及能量密度大幅提高,同时实现了较低成本,能进一步开拓 NASICON 材料的应用领域。

1.3 焦磷酸盐 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$

焦磷酸盐 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 材料是聚阴离子结构钠离子电池正极材料的重要分支,受益于稳定 P_2O_7 基团的存在,焦磷酸盐材料具有更强的结构稳定性、更大的离子扩散通路、更高的热稳定性,同时还具有合成简单、成本低的优点^[79]。根据组成元素和合成方法的不同,焦磷酸盐材料具有多种不同的结构。

最早关于钠离子焦磷酸盐的研究可追溯到 1982 年, Gabelica-Robert 等^[80]通过固相法成功合成了单钠离子的焦磷酸铁钠(NaFeP_2O_7),并发现其在 750 °C 下会发生不可逆的相变。将发生相变前后的 NaFeP_2O_7 区分为 $\text{NaFeP}_2\text{O}_7\text{-I}$ 和 $\text{NaFeP}_2\text{O}_7\text{-II}$;其中 $\text{NaFeP}_2\text{O}_7\text{-I}$

的空间构型为 $P2_1/c$,具有一维的 Na^+ 扩散通道,可用于充、放电过程中 Na^+ 的嵌入、脱出;对于 $\text{NaFeP}_2\text{O}_7\text{-II}$,其晶体结构与 I 型相比发生了变化,变为笼式结构,其中的 Na^+ 无法脱出,意味着 II 型焦磷酸铁钠没有电化学活性。除了 Fe 以外, Ti 也作为基底元素在钠离子焦磷酸盐领域中被研究过。1988 年, Leclaire 等^[81]通过高温固相合成了 NaTiP_2O_7 ,与 NaFeP_2O_7 相似,其也具有两种不同的晶体形貌,其中 α 型的晶体结构为近似于石英的六方体结构,而 β 型的 NaTiP_2O_7 则与 $\text{NaFeP}_2\text{O}_7\text{-II}$ 相似,为笼式结构,没有电化学活性。目前单钠离子焦磷酸盐被作为正极材料研究的只有焦磷酸钒钠(NaVP_2O_7)。2015 年, Kee 等^[82]通过球磨后高温烧结的方式合成了 NaVP_2O_7 ,其理论比容量为 108 mAh/g,但在 0.05 C 的电流下仅有 38.4 mAh/g,通过电化学阻抗谱检测循环 20 次后的电荷转移阻抗相较于初始状态增加了一倍[图 4(a)],将其归因于晶体框架开裂阻碍了相变,并认为这也是其比容量无法达到理论值 50% 的原因。由于单钠离子焦磷酸盐无法发挥理论比容量的大部分性能,且在合成过程中会发生不可逆相变而产生电化学惰性的相,研究人员开始着手于降低过渡金属的价态,以求更多的 Na^+ 进入晶体结构中,双钠离子焦磷酸盐材料由此开始进入研究视野。

$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 是双钠离子焦磷酸盐中最早被作为钠离子电池正极材料研究的材料。Barpanda 等^[83]利用球磨混匀原料,并于 600 °C 烧结得到 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$,其在单电子转移情况下的理论比容量为 97 mAh/g,而实际测试中在 0.05 C 条件下为 82 mAh/g。dQ/dV 曲线显示在 3 V 附近出现 3 个峰[图 4(b)],表明在 Na^+ 的嵌入/脱出过程中存在晶体结构相变以及 Na^+ 的重排现象。为了进一步提高 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的倍率性能, Kucinskis 等^[84]利用葡萄糖对 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 进行不同质量分数的碳包覆,在碳质量分数为 4.8% 时性能最佳,相较于未进行碳包覆的 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$,在 1 C 条件下比容量提升一倍,可达 81 mAh/g;同时,在使用相同浓度的电解液时添加剂氟代碳酸亚乙烯酯(FEC)对 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的循环稳定性有较大影响,在 FEC 存在的情况下 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 能够实现 1 C 下 500 次接近 100% 的容量保持率[图 4(c)和(d)]。Huang 等^[85]最早发现 $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ 与 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 具有相似的结构;随后 Park 等^[86]将 $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ 作为钠离子电池正极材料,发现其放电平台位于 3.8 V,在理论比容量与 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 一致的情况下,于 0.05 C 条件下 1.5~4.5 V 电压区间充放电比容量为 90 mAh/g,循环伏安(CV)曲线表明在 1.5~4.5 V 区间有 3 个峰,这与 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的情

况一致[图 4(e)]. $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ 是一种具有层状结构的焦磷酸盐化合物, Barpanda 等^[87] 合成了正交晶系的 $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, 在 0.05 C 条件下充放电比容量为 80 mAh/g (单电子理论比容量为 96 mAh/g), 充放电曲线为一条连续倾斜的曲线, 这与许多层状氧化物正极类似; 通过部分氧化形成的 $\text{Na}_{2-x}\text{CoP}_2\text{O}_7$ 对充放电机制进行探究, 发现在经过氧化后 $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ 的晶格会发生轻微晶体形变, 但保留原本的层状结构.

此外, $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 材料中含有 2 个 Na, 但充放电过程中仅能转移一个电子, Na 含量与氧化还原反应

电子数不匹配. 为了进一步提高材料的比容量, 研究者们开发了一系列非化学计量比焦磷酸盐材料. Niu 等^[88] 首次合成了 $\text{Na}_7\text{Fe}_{4.5}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ 材料, 使材料的比容量、循环稳定性、倍率性能大幅提升; Li 等^[89] 通过溶胶-凝胶法合成了三斜相 $\text{Na}_{3.12}\text{Mn}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, 具有 114 mAh/g 的可逆比容量及 370 Wh/kg 的高能量密度[图 4(f)], 循环稳定性表现优异; Wang 等^[90] 合成了富 Fe 相的 $\text{Na}_{1.4}\text{Fe}_{1.3}\text{P}_2\text{O}_7$ 材料, 与 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 材料相比, 更多的 Fe^{3+} 使其在放电过程中具有更长的平台, 可抑制电压衰减, 增强材料可逆性.

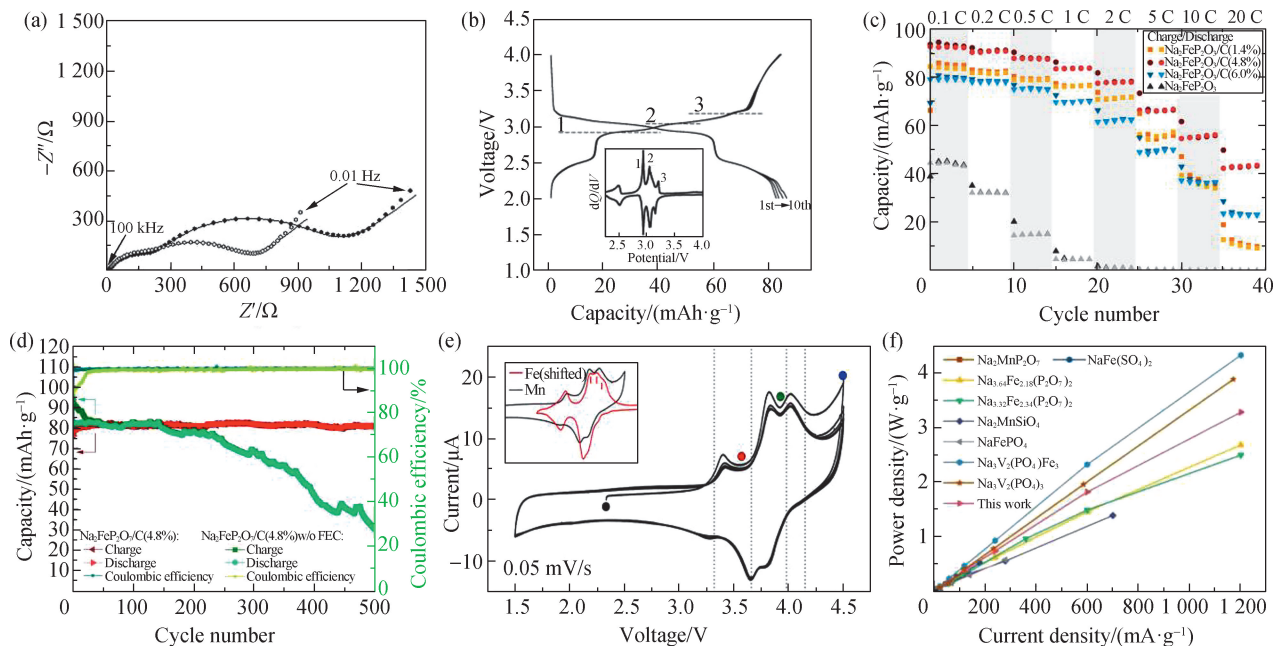


图 4 NaVP_2O_7 初始状态(空心)以及循环 20 次后(实心)的电化学阻抗谱^[82] (a), $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 材料充放电曲线^[83] (b), $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{C}$ (质量分数 4.8%)材料倍率及循环性能^[84] (c~d), $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ 及 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 材料的 CV 曲线对比^[86] (e), 不同聚阴离子材料功率密度对比^[89] (f)

Fig. 4 Electrochemical impedance spectroscopy of NaVP_2O_7 in its initial state (hollow) and after 20 cycles (solid)^[82] (a), charge and discharge curves of $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ material^[83] (b), rate capacity and cycling performance of $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{C}$ (4.8%, by mass) material^[84] (c-d), comparison of CV curves of $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ materials^[86] (e), comparison of power density between diverse polyanion-type materials^[89] (f)

综上, 化学计量比焦磷酸盐化合物无法使晶格内部的大部分 Na^+ 发生嵌入、脱出反应, 导致充放电比容量较低; 而非化学计量比焦磷酸盐比容量提升, 但过渡金属离子取代 Na 位点易使材料的动力学性能变差, 需要进一步优化. 此外, 大部分焦磷酸盐材料易与空气反应^[91], 储存性能较差, 这也限制了其商业化应用.

1.4 混合磷酸盐

根据前文所述, PACs 中阴离子的电负性与 M-O 的共价性质密切相关, 从而会影响聚阴离子阴极的工作电压. 将不同的聚阴离子结合在一起, 可以优化磷

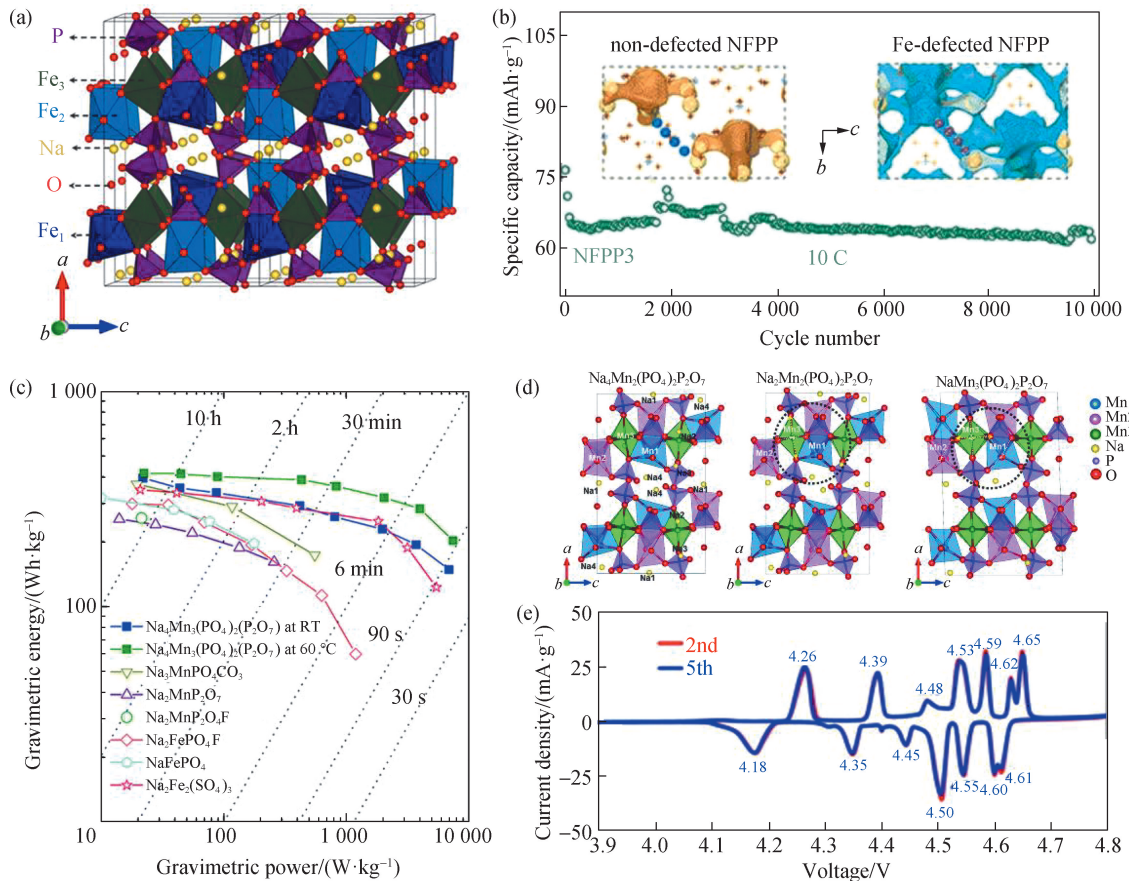
酸盐基聚阴离子正极, 得到一系列结构新颖、电化学性能优异的正极材料. 目前, 研究较多的是氟磷酸钒钠及 Fe 基混合磷酸盐, 其中氟磷酸钒钠系列材料已在前文进行介绍, 不再赘述, Fe 基混合磷酸盐主要有 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4\text{P}_2\text{O}_7$. 与单一的 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 或 NaFePO_4 相比, 混合型 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 理论比容量较高, 达 129 mAh/g, 也属于 NASICON 结构[图 5(a)], 具有稳定的结构骨架及离子传输通道, 平均工作电压高, 热稳定性好, 且成本低, 合成工艺简单, 对环境友好, 更具广大市场应用潜力^[92]. 2012

年, Kim 等^[93]首次将第一性原理计算和实验相结合, 最早研究了 $\text{Li}_x\text{Na}_{4-x}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 材料的储钠性能; 该材料基于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对, 具有 113.5 mAh/g 的高可逆比容量及约 3.2 V(vs Na/Na^+) 的高氧化还原电位; 该材料具有磷酸盐和焦磷酸盐的优点, 结构稳定, 脱钠后体积变化小, 热稳定性好. Pu 等^[94]使用模板法成功制备了 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正极材料, 与碳复合后, 材料的循环性能和倍率性能均有很大提升. 值得关注的是, 报道的 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 大多都是不纯的, 通常含有少量的非活性 NaFePO_4 杂质, 大大降低了材料的可逆比容量. 因此, Zhao 等^[95]利用 Fe 缺陷策略合成具有 Fe 空位的纯相 $\text{Na}_4\text{Fe}_{2.91}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 材料, 降低了带隙和迁移能垒; 这种策略能有效抑制非活性 NaFePO_4 的生成, 提高电子电导率和离子电导率, 使材料的比容量和倍率性能显著提升[图 5(b)].

除了 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 形式的混合 Fe 基磷酸

盐-焦磷酸盐以外, 另一种形式是 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 该材料理论比容量为 120 mAh/g^[96]. Wang 等^[97]采用喷雾干燥的方法, 实现了 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的绿色、经济大规模合成, 其可逆比容量虽较低, 为 105.5 mAh/g, 但在 20 C 条件下 8 000 次循环后容量保持率在 72.4%. 然而, $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 低的电导率限制了其电化学性能和实际应用, 添加非活性金属离子掺杂可降低材料比容量, 因此研究人员通常在 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 中引入其他活性元素来提高电导率.

此外, 对于其他过渡金属离子混合磷酸盐的研究也在进行. Kim 等^[98]在探索混合磷酸盐体系时还研究了 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, 其在 0.05 C 条件下实现了近 100% 的理论比容量和优异的循环稳定性, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 氧化还原电位为 3.84 V(vs Na/Na^+), 显著提高了材料的能量密度 (416 Wh/kg) [图 5(c) 和 (d)]. 此外, Nose 等^[99]还研究了 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, 其在 4.1~



NFPP 表示复合磷酸铁钠, 图(b)中特指 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$.

图 5 NASICON 结构 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 材料示意图^[92] (a), Fe 缺陷对 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 材料的影响^[95] (b), $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 材料与其他 Fe、Mn 基材料对比^[98] (c), $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 结构^[98] (d), $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 材料 CV 曲线^[99] (e)
 Fig. 5 Schematic diagram of NASICON structure of $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ material^[92] (a), effect of Fe defect on $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ material^[95] (b), comparison of $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ material with other Fe and Mn-based materials^[98] (c), structure of $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ material^[98] (d), CV curves of $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ material^[99] (e)

4.7 V(vs Na/Na⁺)的高电位区域显示出 95 mAh/g 的可逆比容量(相当于理论比容量的 56%),在 4 V(vs Na/Na⁺)氧化还原电位下,循环 100 次后可保持 84% 的可逆比容量[图 5(e)]. Xin 等^[100]同时引入 Co 和 Mn, 代替部分 Fe, 制备了 Na₄Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂(PO₄)₂P₂O₇, 可提供 139 mAh/g 的高初始比容量,并在 10 C 大倍率下进行循环 2 000 次后仍具有 65.2% 的容量保持率. 早在 2017 年,Zhang 等^[101]对 Na₄Ni₃(PO₄)₂P₂O₇ 也进行了研究,但充放电过程中仅能发挥 48% 的理论比容量(约 130 mAh/g),需要进一步对材料进行改性.

总的来说,混合磷酸盐体系 Na₄M₃(PO₄)₂P₂O₇ (M=Mn,Fe,Co,Ni)形成了一个独特的体系,所有组分都具有电化学活性.该系列材料在充放电过程中涉及多电压平台,具有复杂的储钠机制.由于电子吸引 P₂O₇ 基团产生的电感效应及 MO₆ 多面体的边缘共享几何结构形成了强大的 M³⁺-M³⁺ 排斥力,带电状态不稳定,材料的氧化还原电位明显提高.高的能量密度、稳定的循环性能和工作电压,使其成为低成本钠离子电池在未来储能中应用的新方向.

2 改性方法

通过前文描述不难发现,磷酸盐基 PACs 存在一

些共性,如稳定的结构、较高的热稳定性、较快的离子扩散速率及较低电子电导率.提升电子电导率的直接方法就是包覆碳材料或与碳材料复合,在多种材料中证明可有效提升材料的电子电导率^[102-108],结合控制材料粒径,缩短 Na⁺ 传输路径,将材料纳米化可进一步提升材料的电化学性能^[94,109].然而,材料中引入高含量的碳会限制材料能量密度的提升,离子掺杂则致力于改善材料本身的电子电导^[48].如 Tang 等^[110]制备了 Zr 掺杂 Na_{3.8}MnV_{0.8}Zr_{0.2}(PO₄)₃ 材料,Zr 离子拓宽了材料内 Na⁺ 扩散通道,使其具有优异的倍率性能,在 60 C 条件下仍有 66.8 mAh/g 的比容量.实际使用中常将两种方式相结合,协同改善材料性能^[111-113].Xi 等^[114]通过喷雾干燥法成功合成了碳包覆的 Mn/F 双掺杂 Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇ 正极材料,其表现出优异的倍率性能(0.1 和 5 C 条件下分别具有 121.0 和 104.9 mAh/g 比容量)和出色的循环稳定性,1 C 倍率下循环 1 000 次后仍有 88.5% 容量保持率.此外,通过界面工程和电解液优化进一步改善材料的循环稳定性,使更多磷酸盐基聚阴离子正极材料有望在实际生产中应用.对各种磷酸盐基 PACs 的电化学性能进行总结(表 1),能更加直观地看出它们之间的差异以及改性方法对其电化学性能的影响.

表 1 不同磷酸盐基 PACs 的电化学性能

Tab. 1 Electrochemical performances of different phosphate-based PACs

材料	截止电压/V	比容量/(mAh·g ⁻¹)		循环性能		
		实际	理论	次数	容量保持率/%	倍率/C
NaFePO ₄ ^[21]	4.0	115	155	800	91.3	1
NaFePO ₄ /C ^[30]	3.8	111	155	240	90	0.1
NaFePO ₄ ^[33]	4.0	142	155	200	95	0.05
NaFePO ₄ @C ^[35]	4.0	145	155	6 300	89	5
NaFePO ₄ @C 纳米团簇 ^[36]	4.3	149.2	155	5 000	95	10
NaFePO ₄ @C-eCC ^[37]	4.0	142	155	5 000	约 100	10
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ @C ^[41]	4.3	99	117	1 400	94	10
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ 三维纳米阵列 ^[43]	4.3	115.2	117	30 000	62	50
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ @MWCNT ^[44]	4.3	110	117	2 000	97	10
K 掺杂 Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ /C ^[46]	4.5	110.4	117			
Na _{3+x} V _{2-x} Mg _x (PO ₄) ₃ /C ^[49]	4.6	约 102	117	180	88.9	10
Na ₃ V _{2-x} Cr _x (PO ₄) ₃ @C ^[51]	4.5	111	117	7 300	82	50
Na _{3.5} V _{1.5} Fe _{0.5} (PO ₄) ₃ ^[52]	4.3	148.2	114	10 000	84	100
Na _{3.32} V _{1.6} Cr _{0.08} Fe _{0.08} Mn _{0.08} Mg _{0.08} Ca _{0.08} (PO ₄) ₃ ^[54]	4.5	150	116	2 000	93.1	5
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ @C@CNTs ^[59]	4.5	126.9	128	1 000	93.9	20

续表

材料	截止电压/V	比容量/(mAh · g ⁻¹)		循环性能		
		实际	理论	次数	容量保持率/%	倍率/C
Na _{2.90} K _{0.12} V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ /C ^[60]	4.5	120.8	128	500	97.5	1
Na ₃ V _{1.9} Fe _{0.1} (PO ₄) ₂ F ₃ @N-CNTs ^[61]	3.8	105	128	1 000	74.53	2
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ @NC ^[63]	4.0	121	128	1 000	77.6	10
Na ₃ V ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ /rGO ^[115]	4.5	127.2	130	2 000	83.4	30
Na ₃ V ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ @C/CNFs ^[69]	4.2	127.9	130	2 500	82.5	50
NaVPO ₄ F/C ^[72]	4.2	126.3	143	1 000	96.5	2
NAVPO ₄ F ^[73]	4.3	136	143	800	82	5
Na ₄ MnCr(PO ₄) ₃ ^[76]	3.5	130	165			
Na _{3.05} V _{1.03} Fe _{0.97} (PO ₄) ₃ /KB ^[77]	4.0	106	116	5 000	87.7	5
NaVP ₂ O ₇ ^[82]	4.5	38.4	108			
Na ₂ FeP ₂ O ₇ ^[83]	4.0	82	97			
Na ₂ MnP ₂ O ₇ ^[86]	3.8	90	97			
Na _{1.4} Fe _{1.3} P ₂ O ₇ ^[90]	4.0	85	96	650	85	1
Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ /C ^[94]	4.0	128.5	129	4 000	63	10
Na ₄ Fe _{2.91} (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ ^[95]	4.3	110.9	129	1 000	约 100	
Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ ^[96]	4.0	110.2	119	6 400	90	20
Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ ^[97]	4.3	105.5	119	8 000	72	20
Na ₄ Mn ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ ^[98]	4.3	112	130	200	70	1

注: C-cCC 表示酸蚀碳布; MWCNT 表示多壁碳纳米管; NC 表示纳米碳材料; rGO 表示还原氧化石墨烯。

3 储钠机制及表征技术手段

钠离子电池工作原理与锂离子电池相似, 充电过程中 Na⁺ 从正极材料中脱出, 迁移到负极, 放电时 Na⁺ 重新嵌入正极材料, 在充放电循环中电化学活性的 Na⁺ 不断在正负极之间迁移, 即“摇椅电池”的一种^[8]。对于结构不同的磷酸盐基聚阴离子正极材料, 其储钠机制略有不同, 研究者们通常使用 XRD、X 射线吸收光谱、高分辨透射电子显微镜、核磁共振等表征技术对材料的结构演变、元素价态变化进行分析, 同时结合理论计算, 对磷酸盐基聚阴离子正极材料储钠机制进行深入讨论。橄榄石相 NaFePO₄ 结构与 LiFePO₄ 相似, 但充放电过程中发生的并非简单的两相反应, 而是在 NaFePO₄ 和 FePO₄ 之间还存在中间相 Na_{2/3}FePO₄。Saracibar 等^[116] 结合高分辨 XRD 及密度泛函理论计算表征手段分析不同 Na 含量的 Na_xFePO₄ 相分布情况, 确认了橄榄石相 NaFePO₄ 材料充放电过程中稳定中间相的存在, 验证了其储钠机制。磷酸铁钠矿相 NaFePO₄ 与橄榄石相 NaFePO₄ 的储钠

机制不同, 通常认为其结构中形成的 [FeO₆]-[FeO₆] 和 [PO₄]-[FeO₆] 网络限制了 Na⁺ 扩散, 因此是电化学惰性的; 然而, 纳米化的磷酸铁钠矿相 NaFePO₄ 材料展示出较好的储钠性能, 这是由于首次充电时, 磷酸铁钠矿相 NaFePO₄ 向非晶相 FePO₄ 转变, Na⁺ 迁移势垒降低, 电化学活性提高^[21]。Liu 等^[35] 通过静电纺丝方法制备了分布在碳布上的超细磷酸铁钠矿相 NaFePO₄, 通过 XRD 及透射电子显微镜观察到充电后晶相与非晶相的结构区别, 并展示出高可逆比容量及高循环稳定性。Jian 等^[117] 通过原位 XRD 分析了 Na₃V₂(PO₄)₃ 的储钠机制, 得出其充放电过程中发生两相转变的结论。Li 等^[118] 使用 XRD 及固态核磁共振表征手段结合理论计算证明在 Na₂FePO₄F 材料中存在 2 个不同的 Na 位点, 电化学反应过程中 2 种 Na 位点具有不同的电化学行为, 脱钠过程中 Na₂FePO₄F 材料转变为 Na_{1.5}FePO₄F 中间相, 进而最终转化为 NaFePO₄F 相。Cao 等^[96] 则通过 X 射线吸收精细结构谱研究了 Na₃Fe₂PO₄P₂O₇ 的电化学反应机理, 证明材料能可逆嵌入、脱出 2 个 Na⁺, Fe 元素价态在 +2 和 +3 价间变化, 过程中体积变化较小, 结构可逆性较高。总而言

之,研究者们常通过 XRD 等能表征材料体相结构的技术手段来研究充放电过程中材料结构的变化,通过核磁共振、拉曼光谱等表征手段获得材料的局部信息,通过透射电子显微镜等方式观察材料微观形态,通过 X 射线吸收光谱、X 射线光电子能谱等方式分析材料价态、电子结构变化,并结合理论计算获得的信息,对材料的储钠机制进行探索。

4 总结与展望

本文主要归纳了近年来国内外磷酸盐基聚阴离子正极材料的研究进展,可以看出各种材料比容量及循环性能稳步提升。虽然磷酸盐基聚阴离子正极材料存在电子电导率低的通病,但是碳包覆、离子掺杂等方法能在一定程度上弥补这一不足。与其他钠离子电池正极材料相比,磷酸盐基聚阴离子正极材料具有稳定性高、倍率性能好、成本较低的优点,但受限于理论比容量,磷酸盐基聚阴离子正极材料能量密度总体偏低。目前,磷酸盐基聚阴离子正极材料需要提升材料的综合性能,以满足实际应用需求。 NaFePO_4 类材料具有相对较高的比容量,但制备方法复杂且工作电压较低,难以实际应用;NASICON 类材料电化学性能优异,结构稳定,但常含有 V 等金属元素,在实际生产过程中带来较高的成本;Fe 基混合磷酸盐成本低,商业化前景大,已有公司实现了磷酸焦磷酸铁钠材料的产业化,但其容量与理论比容量间仍有差距,存在改进空间。因此,对材料进行改性,获得接近理论的比容量,同时突出发挥磷酸盐基聚阴离子正极材料低成本、稳定的优点,是下一步发展方向。在基础研究中,关注材料的储钠及动力机制,深层优化材料的电导率及电化学性能。相信在不久的将来商业化磷酸盐基聚阴离子正极材料能在人们的生活中发挥作用。

参考文献:

[1] OLABI A G, ALI BDELKAREEM M A. Renewable energy and climate change[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 158: 112111.

[2] LOPES P P, STAMENKOVIC V R. Past, present, and future of lead-acid batteries[J]. *Science*, 2020, 369 (6506): 923-924.

[3] LI M, LU J, CHEN Z W, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): e1800561.

[4] XIE J, LU Y C. A retrospective on lithium-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2499.

[5] USISKIN R, LU Y X, POPOVIC J, et al. Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries[J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(11): 1020-1035.

[6] HUANG H J, WU X W, GAO Y J, et al. Polyanionic cathode materials: a comparison between Na-ion and K-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(14): 2304251.

[7] ZHANG C F, CHOU S L, GUO Z P, et al. Beyond lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(5): 2308001.

[8] DENG C, LI X, CHEN R, et al. Recent advances in rocking chair batteries and beyond[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 60: 102820.

[9] VAALMA C, BUCHHOLZ D, WEIL M, et al. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries [J]. *Nature Reviews Materials*, 2018, 3(4): 18013.

[10] STEVENS D A, DAHN J R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(4): 1271.

[11] ZHANG H, GAO Y, LIU X H, et al. Long-cycle-life cathode materials for sodium-ion batteries toward large-scale energy storage systems [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(23): 2300149.

[12] YANG C, XIN S, MAI L Q, et al. Materials design for high-safety sodium-ion battery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2): 2000974.

[13] THIRUPATHI R, KUMARI V, CHAKRABARTY S, et al. Recent progress and prospects of NASICON framework electrodes for Na-ion batteries[J]. *Progress in Materials Science*, 2023, 137: 101128.

[14] HAO Z Q, SHI X Y, YANG Z, et al. The distance between phosphate-based polyanionic compounds and their practical application for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(7): e2305135.

[15] JIN T, LI H X, ZHU K J, et al. Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(8): 2342-2377.

[16] GAO Y, ZHANG H, LIU X H, et al. Low-cost polyanion-type sulfate cathode for sodium-ion battery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(42): 2101751.

[17] ALI B, UR-REHMAN A, GHAFOOR F, et al. Interconnected mesoporous $\text{Na}_2\text{FeSiO}_4$ nanospheres supported on carbon nanotubes as a highly stable and efficient cathode material for sodium-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396: 467-475.

[18] YANG S H, XUE H G, GUO S P. Borates as promising electrode materials for rechargeable batteries [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 427: 213551.

[19] GUO S P, LI J C, XU Q T, et al. Recent achievements on

- polyanion-type compounds for sodium-ion batteries: syntheses, crystal chemistry and electrochemical performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 361: 285-299.
- [20] LIAO H Y, ZHANG Z, ZHENG Y F, et al. NaFePO₄ for sodium-ion batteries: mechanism, synthesis and optimization strategies toward commercialization[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 65: 103157.
- [21] XIONG F Y, AN Q Y, XIA L X, et al. Revealing the atomistic origin of the disorder-enhanced Na-storage performance in NaFePO₄ battery cathode [J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 608-615.
- [22] AVDEEV M, MOHAMED Z, LING C D, et al. Magnetic structures of NaFePO₄ maricite and triphylite polymorphs for sodium-ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(15): 8685-8693.
- [23] OH S M, MYUNG S T, HASSOUN J, et al. Reversible NaFePO₄ electrode for sodium secondary batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 22: 149-152.
- [24] YI Z H, FU J X, MU Z J, et al. LiFePO₄@C/graphene composite and *in situ* prepared NaFePO₄@C/graphene composite as high-performance cathode materials for electrochemical energy storage[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(6): 469.
- [25] MOREAU P, GUYOMARD D, GAUBICHER J, et al. Structure and stability of sodium intercalated phases in olivine FePO₄ [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(14): 4126-4128.
- [26] GALCERAN M, RODDATIS V, ZÚÑIGA F J, et al. Na-vacancy and charge ordering in Na_{≈2/3}FePO₄ [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(10): 3289-3294.
- [27] LU J C, CHUNG S C, NISHIMURA S I, et al. Phase diagram of olivine Na_xFePO₄ (0<x<1)[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(22): 4557-4565.
- [28] CASAS-CABANAS M, RODDATIS V V, SAUREL D, et al. Crystal chemistry of Na insertion/deinsertion in FePO₄-NaFePO₄ [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(34): 17421-17423.
- [29] GALCERAN M, SAUREL D, ACEBEDO B, et al. The mechanism of NaFePO₄ (de) sodiation determined by *in situ* X-ray diffraction[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(19): 8837-8842.
- [30] FANG Y J, LIU Q, XIAO L F, et al. High-performance olivine NaFePO₄ microsphere cathode synthesized by aqueous electrochemical displacement method for sodium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(32): 17977-17984.
- [31] HEUBNER C, HEIDEN S, MATTHEY B, et al. Sodiation vs lithiation of NaFePO₄: a comparative kinetic study [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 216: 412-419.
- [32] ZHU Y J, XU Y H, LIU Y H, et al. Comparison of electrochemical performances of olivine NaFePO₄ in sodium-ion batteries and olivine LiFePO₄ in lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(2): 780-787.
- [33] KIM J, SEO D H, KIM H, et al. Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO₄ as a high-performance electrode for Na-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(2): 540-545.
- [34] SHARMA M, MURUGAVEL S, KAGHAZCHI P. Polaron transport mechanism in maricite NaFePO₄: a combined experimental and simulation study[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 469: 228348.
- [35] LIU Y C, ZHANG N, WANG F F, et al. Approaching the downsizing limit of maricite NaFePO₄ toward high-performance cathode for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(30): 1801917.
- [36] LIU B Q, ZHANG Q, LI L, et al. Achieving highly electrochemically active maricite NaFePO₄ with ultrafine NaFePO₄@C subunits for high rate and low temperature sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126689.
- [37] MA X D, XIA J Y, WU X H, et al. Remarkable enhancement in the electrochemical activity of maricite NaFePO₄ on high-surface-area carbon cloth for sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2019, 146: 78-87.
- [38] AHSAN M T, ALI Z, USMAN M, et al. Unfolding the structural features of NASICON materials for sodium-ion full cells[J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(5): 776-819.
- [39] SINGH B, WANG Z L, PARK S, et al. A chemical map of NASICON electrode materials for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(1): 281-292.
- [40] DELMAS C, OLAZCUAGA R, CHERKAOUI F, et al. Cheminform abstract: a new family of phosphates with the formula Na₃M₂(PO₄)₃ (M = Ti, V, Cr, Fe) [J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1979, 10(2): 197902041.
- [41] KATE R S, KADAM S V, KULKARNI M V, et al. Highly stable and nanoporous Na₃V₂(PO₄)₃@C cathode material for sodium-ion batteries using thermal management[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 74: 109245.
- [42] JIAN Z L, YUAN C C, HAN W Z, et al. Atomic structure and kinetics of NASICON Na₃V₂(PO₄)₃ cathode for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(27): 4265-4272.
- [43] CAO X X, PAN A Q, LIU S N, et al. Chemical synthesis

- of 3D graphene-like cages for sodium-ion batteries applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7 (20): 1700797.
- [44] KADAM S, KATE R, CHOTHE U, et al. Highly stable MWCNT@NVP composite as a cathode material for Na-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(29):34651-34661.
- [45] JEONG J Y, KIM J, SUN J W, et al. Machine-learning-driven high-throughput screening for high-energy density and stable NASICON cathodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(19):24431-24441.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] WANG X X, XU Y H, XI Y K, et al. Doping engineering of phosphorus-based polyanion-type cathodes for sodium storage: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(16):9268-9295.
- [49] LI H, TANG H M, MA C Z, et al. Understanding the electro-chemical 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.
- [50] ZHAO L N, ZHAO H L, DU Z H, 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.
- [51] WANG Y J, SU G S, LI X Y, et al. Boosting sodium-storage properties of hierarchical $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$ micro-flower cathodes by tiny Cr doping: the effect of "four ounces moving a thousand pounds"[J]. *Nano Research*, 2024, 17(1):235-244.
- [52] ZHOU Y F, XU G F, LIN J D, et al. Reversible multi-electron redox chemistry in a NASION-type cathode toward high-energy-density and long-life sodium-ion full batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35 (44): 2304428.
- [53] DAS A, MAJUMDER S B, ROY CHAUDHURI A. K^+ and Mg^{2+} co-doped bipolar $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: an ultrafast electrode for symmetric sodium ion full cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 461:228149.
- [54] HAO Z Q, SHI X Y, ZHU W Q, et al. Boosting multielectron reaction stability of sodium vanadium phosphate by high-entropy substitution[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(13):9354-9364.
- [55] 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.
- [56] SHI C L, XU J L, TAO T, et al. Zero-strain $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{rGO}/\text{CNT}$ composite as a wide-temperature-tolerance cathode for Na-ion batteries with ultrahigh-rate performance [J]. *Small Methods*, 2024, 8(3):e2301277.
- [57] ZHANG Y, SONG W J, TANG Y K, et al. Amylopectin-assisted fabrication of in situ carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ nanosheets for ultra-fast sodium storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14 (36): 40812-40821.
- [58] YI H M, LIN L, LING M X, et al. Scalable and economic synthesis of high-performance $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ by a solvothermal-ball-milling method[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(7):1565-1571.
- [59] GAO J Q, TIAN Y, NI L S, et al. Robust cross-linked $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ full sodium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2024, 7(1):e12485.
- [60] ZHANG J X, LAI Y Y, LI P, et al. Boosting rate and cycling performance of K-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode for high-energy-density sodium-ion batteries [J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 7(6):1253-1262.
- [61] YANG J, LIU N J, JIANG G L, et al. Synthesis and investigation of sodium storage properties in $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{N-CNTs}$ cathode material for sodium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485:149834.
- [62] GU Z Y, GUO J Z, CAO J M, et al. An advanced high-entropy fluorophosphate cathode for sodium-ion batteries with increased working voltage and energy density[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(14):2110108.
- [63] LIANG K, ZHAO H S, LI J B, et al. Engineering crystal growth and surface modification of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode for high-energy-density sodium-ion batteries [J]. *Small*, 2023, 19(19):2207562.
- [64] YANG Z, LI G L, SUN J Y, et al. High performance cathode material based on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25:724-730.
- [65] 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.
- [66] XU M W, WANG L, ZHAO X, et al. $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ /graphene sandwich structure for high-performance cathode of a sodium-ion battery[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(31):13032-13037.
- [67] CHANG W, ZHANG X Y, QU J, et al. Freestanding $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ /graphene aerogels as high-performance cathodes of sodium-ion full batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(37):41419-41428.
- [68] YIN Y M, XIONG F Y, PEI C Y, 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.
- [69] LI X Y, JIANG S L, LI S Y, et al. Overcoming the rate-determining kinetics of the $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ cathode for ultrafast sodium storage by heterostructured dual-carbon decoration[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(19):11827-11838.
- [70] GAO L N, LI G J, CHEN Q L, et al. Ion dynamics at the intermediate charging state of the sodium vanadium fluorophosphate cathode[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(19): 12468-12476.
- [71] BARKER J, SAIDI M Y, SWOYER J L. A comparative investigation of the Li insertion properties of the novel fluorophosphate phases, NaVPO_4F and LiVPO_4F [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(10): A1670.
- [72] JIN T, LIU Y C, LI Y, et al. Electrospun $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ nanofibers as self-standing cathode material for ultralong cycle life Na-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(15):1700087.
- [73] 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.
- [74] MA H Y, ZHAO B C, BAI J, et al. Crystallinity tuning of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: unlocking sodium storage capacity and inducing pseudocapacitance behavior [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(4): e2203552.
- [75] CHEN F, KOVRUGIN V M, DAVID R, et al. A NASICON-type positive electrode for Na batteries with high energy density: $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Small Methods*, 2019, 3(4): 1800218.
- [76] WANG J Y, WANG Y, SEO D H, et al. A high-energy NASICON-type cathode material for Na-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(10): 1903968.
- [77] ZHAO X X, FU W, ZHANG H X, et al. Pearl-structure-enhanced NASICON cathode toward ultrastable sodium-ion batteries [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(19): e2301308.
- [78] HADOUCHI M, YAQOOB N, KAGHAZCHI P, et al. Fast sodium intercalation in $\text{Na}_{3.41}\text{Fe}_{0.59}\text{V}(\text{PO}_4)_3$: a novel sodium-deficient NASICON cathode for sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 35: 192-202.
- [79] NIU Y B, ZHANG Y, XU M W. A review on pyrophosphate framework cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(25): 15006-15025.
- [80] GABELICA-ROBERT M, GOREAUD M, LABBE P, et al. The pyrophosphate NaFeP_2O_7 : a cage structure [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1982, 45(3):389-395.
- [81] LECLAIRE A, BENMOUSSA A, BOREL M M, et al. Two forms of sodium titanium (III) diphosphate: α - NaTiP_2O_7 closely related to β -cristobalite and β - NaTiP_2O_7 isotopic with NaFeP_2O_7 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, 77(2):299-305.
- [82] KEE Y, DIMOV N, STAIKOV A, et al. Insight into the limited electrochemical activity of NaVP_2O_7 [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(80):64991-64996.
- [83] BARPANDA P, YE T, NISHIMURA S I, et al. Sodium iron pyrophosphate: a novel 3.0 V iron-based cathode for sodium-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 24:116-119.
- [84] KUCINSKIS G, NESTEROVA I, SARAKOVSKIS A, et al. Electrochemical performance of $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{C}$ cathode for sodium-ion batteries in electrolyte with fluoroethylene carbonate additive [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 895:162656.
- [85] HUANG Q, HWU S J. Synthesis and characterization of three new layered phosphates, $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$, $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$, and $\text{NaCsMn}_{0.35}\text{Cu}_{0.65}\text{P}_2\text{O}_7$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 1998, 37(22):5869-5874.
- [86] PARK C S, KIM H, SHAKOOR R A, et al. Anomalous manganese activation of a pyrophosphate cathode in sodium ion batteries: a combined experimental and theoretical study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(7):2787-2792.
- [87] BARPANDA P, LU J C, YE T, et al. A layer-structured $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ pyrophosphate cathode for sodium-ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(12):3857-3860.

- [88] NIU Y B, XU M W, SHEN B L, et al. Exploration of $\text{Na}_7\text{Fe}_{4.5}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ as a cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(42):16531-16535.
- [89] LI H X, ZHANG Z A, XU M, et al. Triclinic off-stoichiometric $\text{Na}_{3.12}\text{Mn}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2/\text{C}$ cathode materials for high-energy/power sodium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(29):24564-24572.
- [90] WANG J, ZENG W H, ZHU J W, et al. Fe-rich pyrophosphate with prolonged high-voltage-plateaus and suppressed voltage decay as sodium-ion battery cathode [J]. *Nano Energy*, 2023, 116:108822.
- [91] KOSOVA N V, REZEPOVA D O, PODGORNOVA O A, et al. A comparative study of structure, air sensitivity and electrochemistry of sodium iron pyrophosphates $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0; 0.44$) [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 235:42-55.
- [92] 张洪霞, 李少芳, 赵博, 等. 钠离子电池用铁基正极材料的研究进展[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(7):1205-1222.
- [93] KIM H, PARK I, SEO D H, et al. New iron-based mixed-polyanion cathodes for lithium and sodium rechargeable batteries; combined first principles calculations and experimental study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(25):10369-10372.
- [94] PU X J, WANG H M, YUAN T C, et al. $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ nanospheres as low-cost, high-performance cathode material for sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 22:330-336.
- [95] ZHAO A L, YUAN T C, LI P, et al. A novel Fe-defect induced pure-phase $\text{Na}_4\text{Fe}_{2.91}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ cathode material with high capacity and ultra-long lifetime for low-cost sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2022, 91:106680.
- [96] CAO Y J, YANG C, LIU Y, et al. A new polyanion $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ cathode with high electrochemical performance for sodium-ion batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(12):3788-3796.
- [97] WANG H M, PAN Z B, ZHANG H T, et al. A green and scalable synthesis of $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{rGO}$ cathode for high-rate and long-life sodium-ion batteries [J]. *Small Methods*, 2021, 5(8):2100372.
- [98] KIM H, YOON G, PARK I, et al. Anomalous Jahn-Teller behavior in a manganese-based mixed-phosphate cathode for sodium ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(11):3325-3335.
- [99] NOSE M, NAKAYAMA H, NOBUHARA K, et al. $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$: a novel storage material for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 234:175-179.
- [100] XIN Y H, WANG Q C, WANG Y S, et al. Experimental and theoretical investigation of cobalt and manganese substitution in $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ as a high energy density cathode material for sodium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483:149438.
- [101] ZHANG H, HASA I, BUCHHOLZ D, et al. Exploring the Ni redox activity in polyanionic compounds as conceivable high potential cathodes for Na rechargeable batteries [J]. *NPG Asia Materials*, 2017, 9(3):e370.
- [102] YUAN T C, WANG Y X, ZHANG J X, et al. 3D graphene decorated $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ microspheres as low-cost and high-performance cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2019, 56:160-168.
- [103] MA X D, WU X H, SHEN P K. Rational design of $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ nanoparticles embedded in graphene: toward fast sodium storage through the pseudocapacitive effect [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(11):6268-6278.
- [104] KO W, YOO J K, PARK H, et al. Development of $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/\text{conducting-polymer}$ composite as an exceptionally high performance cathode material for Na-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 432:1-7.
- [105] SHEN B L, XU M W, NIU Y B, et al. Sodium-rich ferric pyrophosphate cathode for stationary room-temperature sodium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1):502-508.
- [106] SUN C, ZHANG L L, DENG Z R, et al. PTFE-derived carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode material for high-performance sodium ion battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 432:141187.
- [107] ZHOU Y P, ZHANG X H, LIU Y J, et al. A high-temperature Na-ion battery: boosting the rate capability and cycle life by structure engineering [J]. *Small*, 2020, 16(7):e1906669.
- [108] JIAN Z L, ZHAO L, PAN H L, 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.
- [109] SENTHILKUMAR B, MURUGESAN C, SADA K, et al. Electrochemical insertion of potassium ions in $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ mixed phosphate [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 480:228794.
- [110] TANG A, ZHANG S, LIN W G, et al. Ternary NASICON-typed $\text{Na}_{3.8}\text{MnV}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ cathode with stable $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ redox and fast sodiation/desodiation kinetics for Na-ion batteries [J]. *Energy Storage*

- Materials, 2023, 58: 271-278.
- [111] XU G Y, SUN G G. Mg²⁺ doped Na₃V₂(PO₄)₃/C decorated with graphene sheets: an ultrafast Na-storage cathode for advanced energy storage [J]. Ceramics International, 2016, 42(13): 14774-14781.
- [112] ZHAO L N, ZHAO H L, DU Z H, et al. Delicate lattice modulation enables superior Na storage performance of Na₃V₂(PO₄)₃ as both an anode and cathode material for sodium-ion batteries; understanding the role of calcium substitution for vanadium [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(16): 9807-9814.
- [113] HU P, ZHU T, CAI C C, et al. Sodium ion storage in Na₄MnV(PO₄)₃@C free-standing electrode[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(52): 2208051.
- [114] XI Y K, WANG X X, WANG H, et al. Optimizing the electron spin states of Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇ cathodes via Mn/F dual-doping for enhanced sodium storage [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34 (16): 2309701.
- [115] YIN Y M, XIONG F Y, PEI C Y, et al. Robust three-dimensional graphene skeleton encapsulated Na₃V₂O₂(PO₄)₂F nanoparticles as a high-rate and long-life cathode of sodium-ion batteries [J]. Nano Energy, 2017, 41: 452-459.
- [116] SARACIBAR A, CARRASCO J, SAUREL D, et al. Investigation of sodium insertion-extraction in olivine Na_xFePO₄ (0 ≤ x ≤ 1) using first-principles calculations [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18 (18): 13045-13051.
- [117] JIAN Z L, HAN W Z, LU X, et al. Superior electrochemical performance and storage mechanism of Na₃V₂(PO₄)₃ cathode for room-temperature sodium-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3 (2): 156-160.
- [118] LI Q, LIU Z G, ZHENG F, et al. Identifying the structural evolution of the sodium ion battery Na₂FePO₄F cathode [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 130(37): 12094-12099.

(责任编辑:徐婷婷)

[上接第 14 页]

- [81] ZHANG M, YU S R, MAI Y Y, et al. A single-ion conducting hyperbranched polymer as a high performance solid-state electrolyte for lithium ion batteries [J]. Chemical Communications, 2019, 55(47): 6715-6718.
- [82] WANG A L, XU H, LIU X, et al. The synthesis of a hyperbranched star polymeric ionic liquid and its application in a polymer electrolyte [J]. Polymer Chemistry, 2017, 8(20): 3177-3185.
- [83] SU Y, RONG X H, GAO A, et al. Rational design of a topological polymeric solid electrolyte for high-performance all-solid-state alkali metal batteries [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 4181.
- [84] WANG Q S, MAO B B, STOLIAROV S I, et al. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2019, 73: 95-131.
- [85] ZHOU G D, LIN X D, LIU J P, et al. *In situ* formation of poly (butyl acrylate)-based non-flammable elastic quasi-solid electrolyte for dendrite-free flexible lithium metal batteries with long cycle life for wearable devices [J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 629-639.
- [86] TANG W H, ZHOU T T, DUAN Y, et al. Nonflammable *in situ* PDOL-based gel polymer electrolyte for high-energy-density and high safety lithium metal batteries [J]. Carbon Neutralization, 2024, 3(3): 386-395.
- [87] WANG F H, ZHONG J, GUO Y Q, et al. Fluorinated nonflammable *in situ* gel polymer electrolyte for high-voltage lithium metal batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(33): 39265-39275.
- [88] XU D, SU J M, JIN J, et al. *In situ* generated fireproof gel polymer electrolyte with Li_{6.4}Ga_{0.2}La₃Zr₂O₁₂ as initiator and ion-conductive filler [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(25): 1900611.

(责任编辑:徐婷婷)