

文章编号: 1000-5854(2026)03-0262-08

EDTA 改性 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的作用机制及储钠性能

李晓晗¹, 白子梦¹, 阮北¹, 王宁²

(1.河北师范大学 化学与材料科学学院,河北 石家庄 050024; 2.河北师范大学 分析测试中心,河北 石家庄 050024)

摘要: 钠超离子导体(NASICON)型 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF)和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)因具有稳定的晶体结构及优良的储钠特性而备受关注,但低电子电导率是其本征劣势。目前,多种含碳材料被用作碳源改性 NVPF 或 NVP,然而碳源与 V 在溶液中的相互作用及对产物影响的研究较少。以乙二胺四乙酸(EDTA)为碳源改性 NVPF,在溶液中 EDTA 与 V 络合,电子由 EDTA 向 V 偏移;随着 NaF 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的加入,由于 F^- 和 PO_4^{3-} 的电负性更强,电子再次偏移。当加入的 EDTA 含量不同时,由于溶液中 V 的键合程度不同,热处理后键的断裂位点不同,导致产物中 NVPF/NVP 的组成及形貌不同。当 $n(\text{EDTA}) : n(\text{V}) = 0.75$ 时,产物显示出良好的倍率性能和循环稳定性,这与材料中 NVPF/NVP 的组成、形貌、碳层厚度及其所含 N 杂原子提供的活性位点密切相关。

关键词: 正极材料; 改性; 钠离子电池; NASICON

中图分类号: O 646.1

文献标志码: A

doi: 10.13763/j.cnki.jhebnu.nse.202603007

Mechanism of Interaction and Sodium Storage Properties of EDTA-modified $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$

LI Xiaohan¹, BAI Zimeng¹, RUAN Bei¹, WANG Ning²

(1.College of Chemistry and Materials Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang Hebei 050024, China;

2. Testing and Analysis Center, Hebei Normal University, Shijiazhuang Hebei 050024, China)

Abstract: NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF) and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) have attracted considerable attention due to their stable crystal structures and excellent sodium storage performance. However, their intrinsic disadvantage is the low electronic conductivity. At present, many carbon-containing materials have been utilized as carbon sources to modify NVPF or NVP, yielding composites with enhanced performance. Nevertheless, the interaction between the carbon source and V in solution, as well as its effect on the products, has been less explored. In this work, EDTA is employed as a carbon source to modify the NVPF. EDTA forms complexes with V in solution, facilitating electron transfer from EDTA to V. With the addition of NaF and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, F^- and PO_4^{3-} ions exhibit a strong electron-withdrawing effect, leading to the further electron redistribution. When different amounts of EDTA are added, the bonding states of V in solution vary accordingly, resulting in different fracture sites of the bonds after heat treatment, and different compositions and morphologies of NVPF/NVP in the product. When the molar ratio of EDTA to V is 0.75, the as-obtained product exhibits good rate performance and cycling stability. These properties are attributed to the morphology and composition of the NVPF/NVP, the thickness of carbon layers in the material, as

收稿日期: 2024-11-20; 修回日期: 2025-02-17

基金项目: 河北省教育厅重点基金(ZD2020106); 河北师范大学重点基金(L2021Z08)

作者简介: 李晓晗(1999-), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 研究方向为钠离子电池。

通信作者: 王宁(1976-), 男, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为新能源材料。E-mail: hebsjzwn@126.com

well as the active sites provided by the nitrogen heteroatoms in the carbon layer.

Key words: cathode material; modification; sodium-ion battery; NASICON

钠超离子导体(NASICON)型磷酸盐在充放电过程中展现出稳定的晶体结构、优异的 Na^+ 传输速率及较高的放电电压,因而成为极具潜力的钠离子电池正极材料^[1-3].富氟相 NASICON 型氟磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, NVPF)通过 $[\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_3]$ 八面体与 $[\text{PO}_4]$ 四面体单元的连接来实现 Na^+ 传输,具有较高的平均工作电压(3.95 V)、理论比容量(128 mAh/g)和能量密度(500 Wh/kg)^[4-5].在惰性气氛下,采用固相法烧结 VPO_4 和 NaF 可成功制备出纯相 NVPF^[6],其放电过程显示出 2 个放电平台,分别位于 3.6、4.2 V 处.然而报道的多种 NVPF/C 复合材料在 3.4 V 处额外出现 1 个放电平台,有研究者认为该平台为 NVPF 的放电平台^[7],而有研究者认为该平台对应于 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)的放电行为^[8].后者认为在热处理过程中,F 会随着温度的升高而挥发,导致材料组成偏析和改变,进而生成 NVP^[8-9].

NVPF 和 NVP 具有稳定的性能,但是其本征劣势在于低电子电导率和低 Na^+ 迁移速率,而碳改性是提高此类材料导电性的主要手段之一^[4,10-11].目前,对 NVPF 或 NVP 进行碳改性常用的碳源有柠檬酸、草酸、葡萄糖等^[12-14].其中,柠檬酸分子含有 3 个羧基($-\text{COOH}$)和 1 个羟基($-\text{OH}$),既能提供充足的 H^+ ,又能与 VO_3^- 有效键合形成络合离子,且在较高温度下才能完全分解;草酸分子中存在 2 个 $-\text{COOH}$,酸性和键合能力较弱,在较低温度下即可分解;葡萄糖分子具有 5 个 $-\text{OH}$,无法提供 H^+ ,键合能力较弱,其碳层的形成取决于自身分解.由于碳源种类不同,V 与碳源络合后,电子的偏移程度不同,使分解温度不同,进而影响 NVPF 或 NVP 的形貌、组成及碳层厚度,最终导致复合物电化学性能的差异.

乙二胺四乙酸(EDTA)是一种多氨基羧酸,其分子中存在 4 个 $-\text{COOH}$ 和 2 个氨基($-\text{NH}_2$),可以与金属离子形成稳定配合物^[15-16].Li 等^[17]以 EDTA 为碳源制备出 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料,并发现当 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒表面包覆无定型碳层时,材料的电化学性能得到显著提升.Huang 等^[18]以 EDTA 为碳源合成了核壳结构的 LiFePO_4/C 正极材料,其在 0.016 A/g 电流密度下的比容量达 163.1 mAh/g,显示出良好的倍率性能和循环稳定性.虽然 EDTA 的络合能力较强,但目前关于其在溶液中与 V 的键合作用及对材料电化学性能影响的研究还较少.本文中,笔者以 EDTA 为碳源对 NVPF 进行改性,研究了 V 与 EDTA 在溶液中的络合效应及热处理温度对材料组成的影响,并分析了 NVPF/C 和 NVP/C 两相协同作用对材料倍率性能和循环稳定性的影响,为高性能 NASICON 型正极材料的设计提供了重要理论支撑.

1 实验部分

1.1 NVPF/C 的合成

以偏钒酸铵(NH_4VO_3 , 纯度 99%)为钒源、EDTA 为碳源,按照化学计量比称取一定量的药品置于 100 mL 烧杯中,加入 50 mL 去离子水,在 80 °C 油浴中反应 1 h.随后,按照化学计量比加入一定量磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 纯度 99%)和氟化钠(NaF, 纯度 98%),继续反应 1 h 后,升温至 120 °C 干燥得到 NVPF 前驱体.将一定量前驱体置于管式炉中,在 Ar 气氛下以 10 °C/min 速率升温至 350 °C,煅烧 3 h 后,继续升温至 650 °C,煅烧 6 h,得到目标产物 NVPF/C 复合材料.通过调节 EDTA 与 V 的摩尔比($n(\text{EDTA}) : n(\text{V}) = 0.5, 0.75, 1.0$)制备出 3 种不同碳含量的复合材料,分别记为 NVPF/C-0.5、NVPF/C-0.75 和 NVPF/C-1.0.

1.2 材料表征

采用 Agilent Cary 60 紫外分光光度计监测反应过程中 V 的价态变化;利用 Thermo Scientific™ ESCALAB QXi X 射线光电子能谱仪(XPS)分析材料表面元素组成;通过 Rigaku SmartLab X 射线衍射仪(XRD, Cu K_α 辐射,扫描范围 10 °~80 °,扫描速率 3 °/min)表征物质结构;采用 HITACHI S-4800 冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察材料表面形貌;利用 PerkinElmer STA800 同步热分析仪(Ar 气氛,升温速率 10 °C/min)探究煅烧过程中物质组分变化;借助 Thermo Fisher DXR 激光共聚焦拉曼光谱仪分析材料的键合特征.

1.3 电化学测试

按照 $m(\text{活性物质}) : m(\text{乙炔黑}) : m(\text{聚偏氟乙烯}) = 8 : 1 : 1$ 进行称量并研磨后,加入 N-甲基吡咯烷酮溶液制成均匀浆料,再将浆料涂覆在铝箔上,置于 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h 后,将其切割成直径 12

mm 的电极片,作为工作电极.在手套箱($\rho(\text{H}_2\text{O}) \leq 0.1 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{O}_2) \leq 0.1 \text{ mg/L}$)中进行电池组装.钠片作对电极,Whatman GF/D 玻纤膜作隔膜,将 1 mol/L NaClO_4 溶于碳酸丙烯酯(PC)中,并加入质量分数为 2% 的氟代碳酸乙烯酯(FEC)作添加剂,形成电解质.

采用深圳新威充放电测试仪进行恒电流电化学测试,利用电化学工作站进行循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试,其中 CV 测试的电压范围为 2.5~4.3 V,扫描速率为 0.1 mV/s, EIS 测试的频率范围为 10 kHz~0.01 Hz.

2 结果与讨论

2.1 V 价态转变及样品表征

2.1.1 紫外-可见(UV-vis)吸收光谱分析

图 1a~c 分别给出了 NVPF/C-0.5、NVPF/C-0.75 及 NVPF/C-1.0 制备过程中反应体系的紫外-可见吸收光谱.由图可知, NH_4VO_3 黄色溶液中, V^{5+} 特征吸收峰位于 525 nm 处.加入 EDTA 后, NVPF/C-0.5 体系溶液变为橙色($\text{pH}=3.00$), V 以 $\text{V}_x\text{O}_y^{(5x-2y)+}$ 形式存在, EDTA 与 V 络合引发电子向 V 偏移, 出现 V^{4+} 特征吸收峰(图 1a); 制备 NVPF/C-0.75 时, EDTA 加入量增加, 溶液为黄色($\text{pH}=2.63$), $\text{V}_x\text{O}_y^{(5x-2y)+}$ 增加, 由于静电力的作用, 更多电子由 EDTA 向 V 偏移, 导致 V^{4+} 特征吸收峰出现(图 1b); 制备 NVPF/C-1.0 时, EDTA 加入量继续增加, 溶液变为橙色($\text{pH}=1.80$), 检测到 V^{3+} 特征吸收峰(图 1c). 当加入 NaF 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 后, NVPF/C-0.5 体系溶液变为绿色($\text{pH}=4.42$), NVPF/C-0.75 体系溶液变为蓝色($\text{pH}=4.82$), NVPF/C-1.0 体系溶液也变为蓝色($\text{pH}=4.70$). 继续反应 5 h 后, NVPF/C-0.5 体系溶液仍为绿色, pH 升至 5.20, NVPF/C-0.75 体系溶液变为绿色($\text{pH}=5.24$), NVPF/C-1.0 体系溶液变为墨绿色($\text{pH}=4.90$), 由于 F^- 和 PO_4^{3-} 静电力的作用及 pH 的升高, 均重新检测到 V^{5+} 特征吸收峰. 表明当 EDTA 用量增加时, $\text{V}_x\text{O}_y^{(5x-2y)+}$ 的得电子能力增强, 导致 V 价态降低; 然而 F^- 和 PO_4^{3-} 的电负性更强, 易与 V 键合并得到电子, 导致 V 的电子云密度降低, 化合价重新升高.

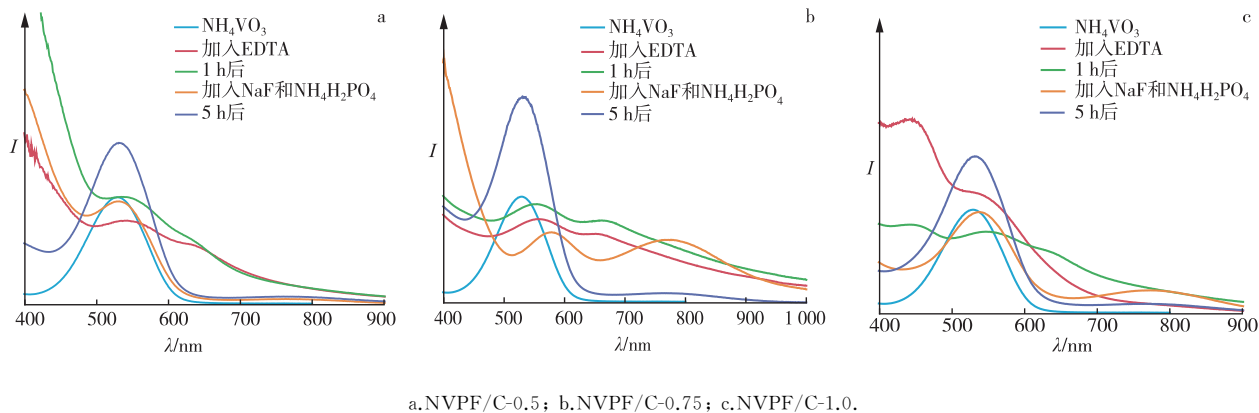


图 1 不同 NVPF/C 复合物制备过程中反应体系的紫外-可见吸收光谱

Fig.1 UV-vis Absorption Spectra of the Reaction Systems During the Preparation of Different NVPF/C Composites

2.1.2 XPS 分析

图 2a 为 NVPF/C-0.5、NVPF/C-0.75 及 NVPF/C-1.0 的 XPS 全谱.由图可知, 产物中均存在 Na、F、O、V、N、C、P 元素.V 2p 精细谱(图 2b)显示, 产物中 V 2p 的结合能为 516.72~516.90 eV 和 523.92~524.14 eV, 对应 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 混合价态^[19]. N 1s 精细谱(图 2c)中, 398.20~398.43 eV 和 400.26~400.49 eV 处的峰分别对应吡啶氮和吡咯氮.其中吡啶氮占据碳六边形的一角, 吡咯氮与碳原子形成五元环并提供一对孤电子, 导致原子空位和悬空键的出现, 为电子和 Na^+ 传输提供更多活性位点^[11].

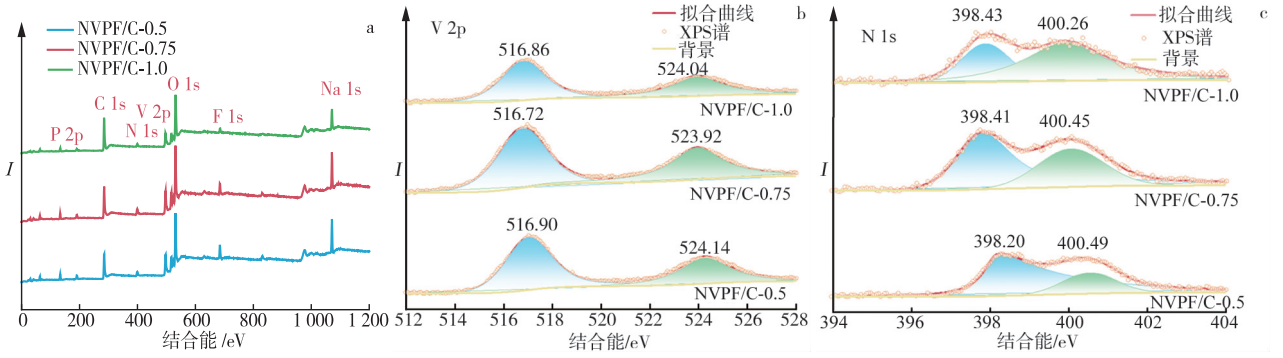


图 2 NVPF/C 的 XPS 全谱(a)及 V 2p(b)和 N 1s(c)的精细谱

Fig.2 XPS Full Spectra of NVPF/C(a), and High Resolution Spectra of V 2p(b) and N 1s(c)

2.1.3 XRD 分析

XRD 图谱(图 3a)显示,所有产物的衍射峰均尖锐且较强,表明样品具有良好的结晶度.其中,在 28.1° 和 32.6° 处的衍射峰分别对应 NVPF 相(JCPDS PDF # 89-8485)的(220)和(222)晶面; 23.9° 和 32.1° 处的衍射峰则分别对应 NVP 相(JCPDS PDF # 53-0018)的(113)和(116)晶面,证明产物均为 NVPF/NVP 复合相.采用 Rietveld 法对 XRD 数据进行精修,结果如图 3b~d 所示.可以看到, NVPF/C-0.5、NVPF/C-0.75 和 NVPF/C-1.0 中 $m(\text{NVP}) : m(\text{NVPF}) = 64.22 : 35.78, 52.86 : 47.14, 21.77 : 78.23$,表明 EDTA 用量增加会促进 NVPF 相的形成.

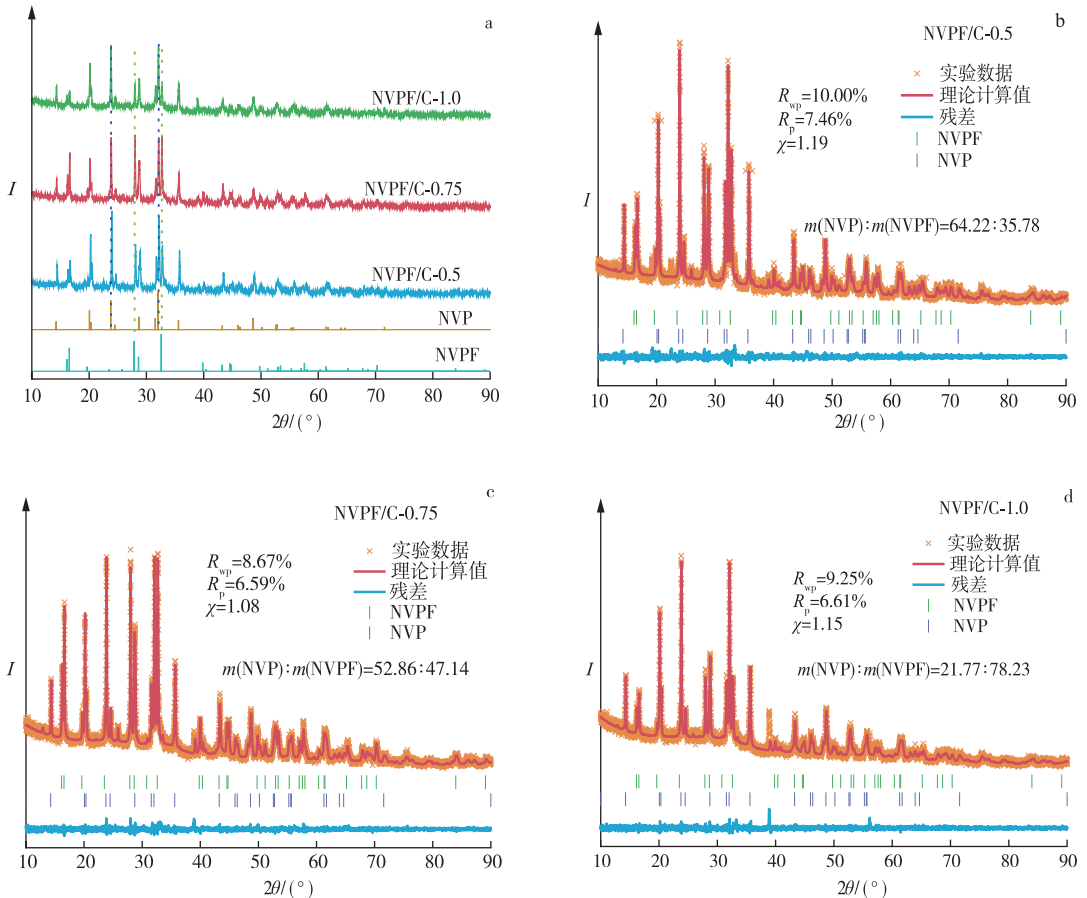
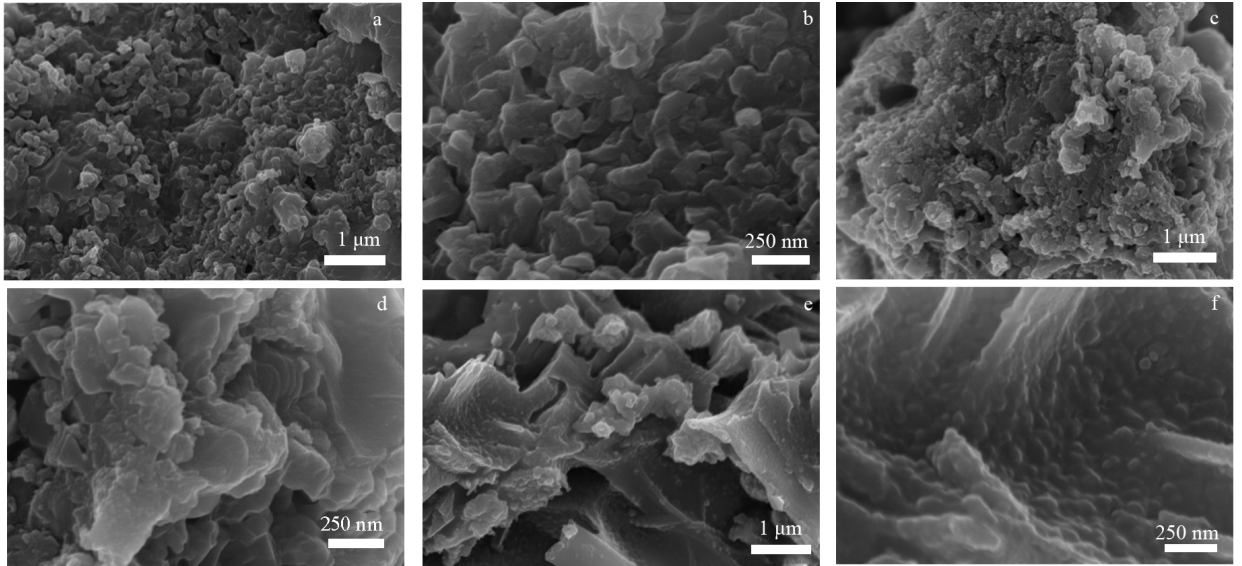


图 3 NVPF/C 的 XRD 图谱(a)和精修图谱(b~d)

Fig.3 XRD Patterns(a) and Refined Patterns(b~d) of NVPF/C

2.1.4 SEM 分析

图 4 为 NVPF/C 的 SEM 图.可以看到,NVPF/C-0.5 中 NVPF/NVP 以小颗粒的形式分散在碳层中,粒径约 100 nm(图 4a,b);而 NVPF/C-0.75 中 NVPF/NVP 的颗粒尺寸更小(图 4c,d);NVPF/C-1.0 中 NVPF/NVP 小颗粒被碳层覆盖,但由于碳层较厚,在一定程度上阻碍了 Na^+ 和电子传输(图 4e,f).由以上分析可知,EDTA 的加入量能够影响溶液的 pH 值及 V 的键合程度;热处理得到的产物结构相同,但溶液中 V 键合程度的不同导致复合物中碳层的形貌及厚度不同,最终影响材料的电化学性能.



a,b.NVPF/C-0.5; c,d.NVPF/C-0.75; e,f.NVPF/C-1.0.

图 4 NVPF/C 的 SEM 图

Fig.4 SEM Images of NVPF/C

2.1.5 热重和拉曼光谱分析

NVPF/C-0.75 的热重-微分热重(TG-DTG)曲线(图 5a)显示,该复合物的合成过程主要分为 3 个阶段:第一阶段(131~231 $^{\circ}\text{C}$)的失重对应吸附水的挥发和有机物的分解;第二阶段(231~450 $^{\circ}\text{C}$)出现一个显著的放热峰,表明发生了固相反应,生成 NVPF 相;第三阶段(>450 $^{\circ}\text{C}$),晶粒进一步生长,同时伴随 F 元素挥发和部分 NVPF 向 NVP 的转变.图 5b 为 NVPF/C 的拉曼光谱.由图可见,1 325、1 591 cm^{-1} 附近的峰分别对应碳材料的 D 带(无序碳)和 G 带(石墨碳),且 D 带和 G 带的峰强度比(I_D/I_G)小于 1,表明材料中碳层的石墨化程度较高,有利于提高材料的电导率.

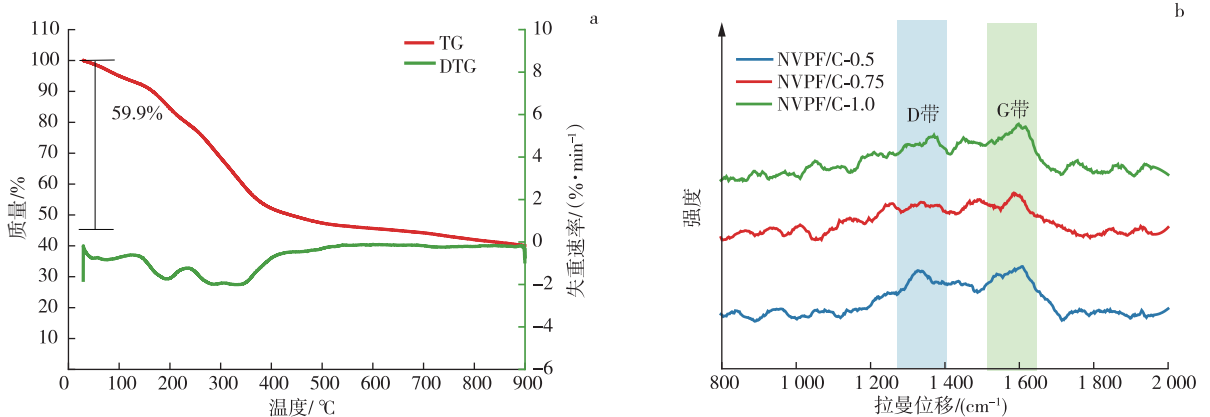


图 5 NVPF/C-0.75 的 TG-DTG 曲线(a)和 NVPF/C 的拉曼光谱(b)

Fig.5 TG-DTG Curves of NVPF/C-0.75(a) and Raman Spectra of NVPF/C(b)

2.2 NVPF/C 的电化学性能

在 2.5~4.3 V(vs Na⁺) 电压窗口内, NVPF/C 的 CV 曲线(图 6a) 显示, NVPF/C-0.75 在 3.4/3.3、3.7/3.6、4.2/4.1 V 处有 3 对对称的氧化还原峰。3.7/3.6、4.2/4.1 V 处的 2 对氧化还原峰对应 V³⁺/V⁴⁺ 的氧化还原反应, 伴随 NVPF 充放电循环中 2 个位置 Na⁺ 的脱嵌。3.4/3.3 V 处的氧化还原峰为 NVP 的特征峰, 说明产物中存在 NVP 相。NVPF/C-0.5 的 CV 曲线与 NVPF/C-0.75 相似, 但 NVP 的氧化还原峰明显更强, 与 XRD 分析结果(NVPF/C-0.5 中 NVP 含量更高) 一致; 而 NVPF/C-1.0 的所有峰均明显较弱, 且出现 4 对氧化还原峰。充放电曲线显示, 当放电电流密度为 0.081 6 A/g(0.5 C) 时, 样品均显示出 3 个放电平台, 与 CV 曲线相对应(图 6b); 当放电电流密度为 0.816 0 A/g(5 C) 时, 3.4 V 处的平台分裂为 3.4/3.3 V 2 个平台(图 6c), 这可能与材料的组成相关, 需要进一步探究。

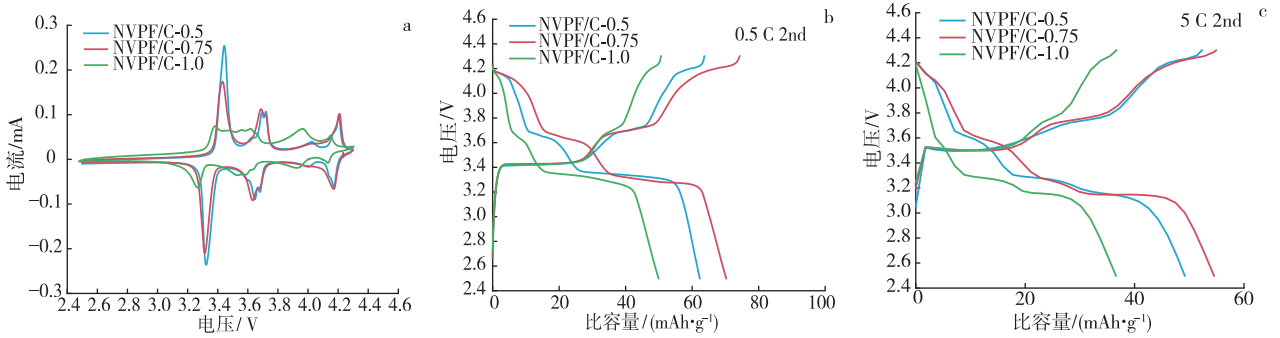
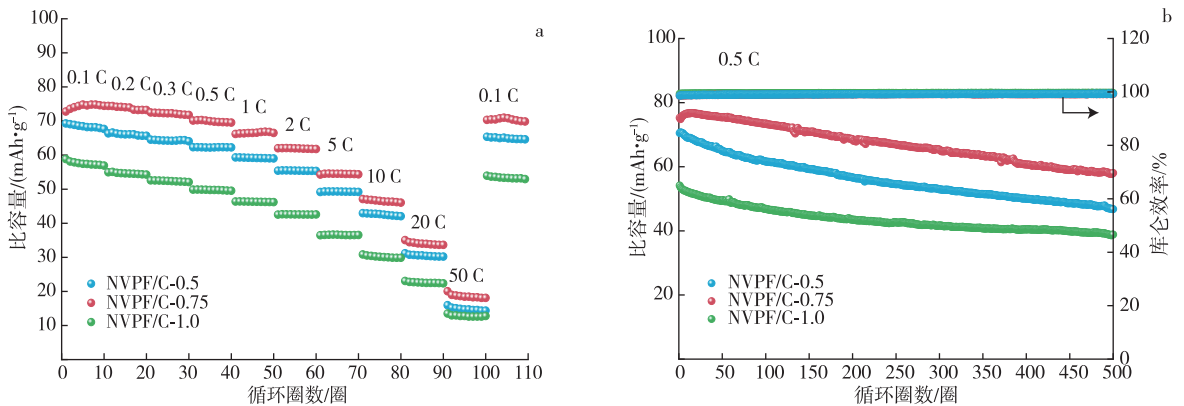


图 6 NVPF/C 的 CV 曲线(a) 和不同电流密度下的放电曲线(b,c)

Fig.6 CV Curves(a) and Discharge Curves at Different Current Densities(b,c) of NVPF/C

NVPF/C 的倍率性能测试结果(图 7a) 显示, 在不同放电电流密度(0.1~50 C) 下, 放电比容量顺序为 NVPF/C-0.75>NVPF/C-0.5>NVPF/C-1.0。NVPF/C-1.0 的放电比容量较低, 是由于产物中碳层较厚, 不利于离子/电子的传输。NVPF/C-0.75 在 0.016 3 A/g(0.1 C)、0.032 6 A/g(0.2 C)、0.048 9 A/g(0.3 C)、0.081 6 A/g(0.5 C)、0.163 A/g(1 C)、0.326 A/g(2 C)、0.816 A/g(5 C)、1.63 A/g(10 C)、3.26 A/g(20 C)、8.16 A/g(50 C) 下的放电比容量分别为 74.8、74.4、72.5、70.1、66.2、62.0、54.3、47.1、35.1、20.0 mAh/g, 即使在 50 C 下其放电比容量仍明显高于 NVPF/C-0.5(15.9 mAh/g) 和 NVPF/C-1.0(13.5 mAh/g)。NVPF/C 的循环稳定性测试结果如图 7b~d 所示。由图 7b 可知, 在 0.5 C 下, NVPF/C-0.5、NVPF/C-0.75、NVPF/C-1.0 的初始放电比容量分别为 70.5、76.0、54.1 mAh/g; 经过 500 次循环后, NVPF/C-0.75 的放电比容量为 58.1 mAh/g, 具有良好的容量保持率(76.5%)。当电流密度为 5 C、10 C 时, NVPF/C-0.5 与 NVPF/C-0.75 的放电比容量接近, 明显高于 NVPF/C-1.0, 且 3 者的放电比容量均显著低于 0.5 C 时的放电比容量(图 7c、d)。这是因为当电流密度较低时, 2 个位置的钠能被充分利用, 从而使 NVPF/C-0.75 显示出良好的电化学性能。



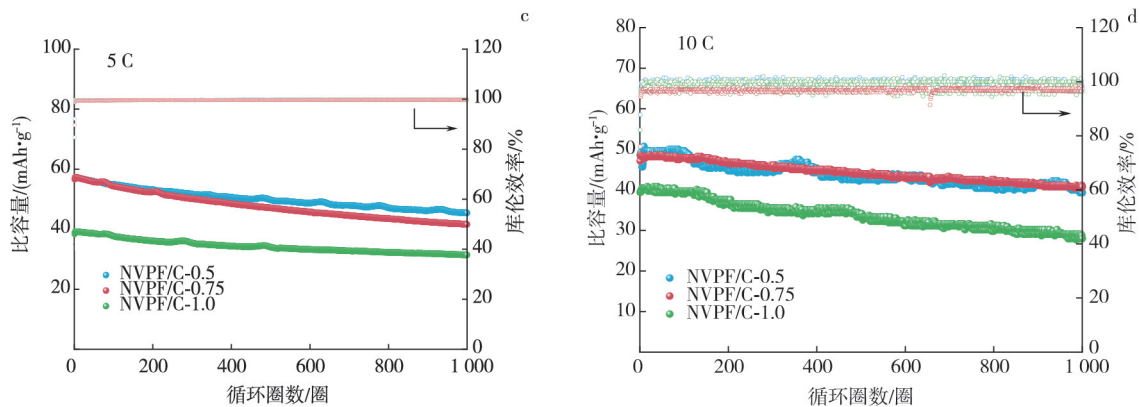


图 7 NVPF/C 的倍率性能(a)和不同电流密度下的循环稳定性(b~d)

Fig.7 Rate Capability(a) and Cyclic Stability at Different Current Densities(b~d) of NVPF/C

为进一步阐明电化学动力学行为,对复合材料进行了 EIS 测试,结果如图 8a 所示.可以看到, NVPF/C-0.5 和 NVPF/C-0.75 的 Nyquist 图是由高、中频区域的 2 个半圆和低频区的 1 条直线组成,而 NVPF/C-1.0 的 Nyquist 图中仅存在 1 个半圆,这与其微观结构相关.按照图 8a 中的等效电路对 NVPF/C-0.5 和 NVPF/C-0.75 的 Nyquist 图高频区域进行拟合,结果显示 NVPF/C-0.5 与 NVPF/C-0.75 的结构相近(电荷转移电阻约为 89 Ω).对 Z_{re} (阻抗的实部)和 $\omega^{-1/2}$ (ω 为角频率)进行线性拟合(图 8b),计算得到 NVPF/C-0.5、NVPF/C-0.75 和 NVPF/C-1.0 充放电过程中的 Na^+ 扩散系数分别为 2.06×10^{-13} 、 7.74×10^{-14} 、 $8.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$,较好地解释了高倍率下 2 种复合材料比容量接近的原因.总之,材料的组成、形貌及碳层厚度不同,导致 Na^+ 传输速率不同,进而使材料的性能不同;碳层中 N 掺杂会导致一定的缺陷,同时能够提供更多的活性位点,有利于提高 NVPF/C-0.75 的储钠性能.

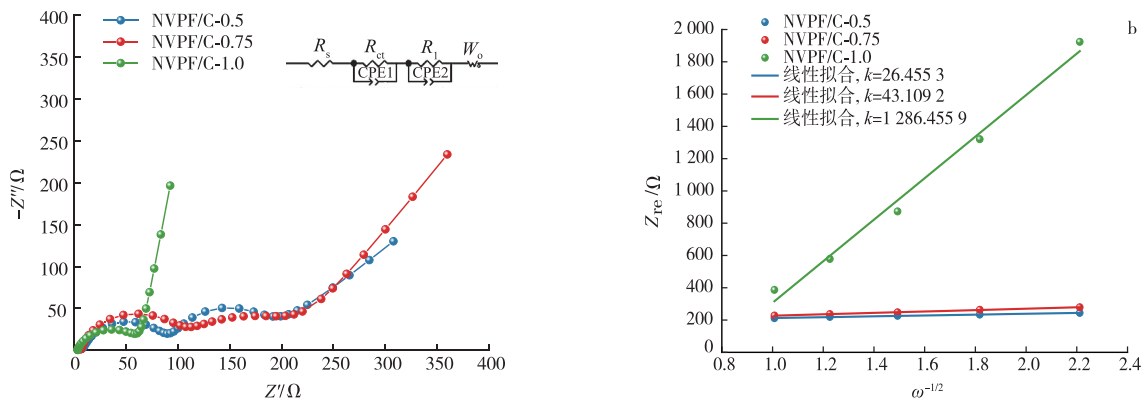


图 8 NVPF/C 的电化学阻抗谱(a)及(b)扩散系数

Fig.8 EIS Spectra(a) and Diffusion Coefficients(b) of NVPF/C

3 结论

以 EDTA 为碳源对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 进行改性时,EDTA 含量不同,与 V 络合后电子的偏移程度不同,导致 V 显示出不同价态.热处理得到的产物均为 NVPF 和 NVP 的混合相,但溶液中 V 的键合程度不同,导致产物中 NVPF 和 NVP 组成不同.当 $n(\text{EDTA}) : n(\text{V}) = 0.75$ 时,产物显示出最佳的储钠性能,这得益于复合材料中 NVPF、NVP 与碳层的最佳协同效应及 N 杂原子提供的活性位点.本研究为 EDTA 在 NASICON 型正极材料改性中的应用提供了理论依据,同时为高性能钠离子电池正极材料的设计提供了新思路.

参考文献:

[1] HUANG Q K, HU Z H, CHEN K, et al. Partial Modification Strategies of NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Materials for Cathodes of Sodium-ion Batteries: Progress and Perspectives[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(5): 2657-2679. doi:10.1021/acsaem.2c04083

- [2] LIANG K, WU D X, REN Y R, et al. Research Progress on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ -based Cathode Materials for Sodium-ion Batteries[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(6): 107978. doi:10.1016/j.ccl.2022.107978
- [3] 温敏, 郑其林, 韩嘉俊, 等. 高钠含量 P2 型钠离子电池正极材料研究[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2024, 48(3): 263-268. doi:10.13763/j.cnki.jhebnu.nse.202403008
- WEN Min, ZHENG Qilin, HAN Jiajun, et al. Research on P2-type Sodium-ion Battery Cathode Materials with High Sodium Content[J]. Journal of Hebei Normal University(Natural Science), 2024, 48(3): 263-268.
- [4] LING R, ZHAO S T, YANG C, et al. Three-dimensional Ordered Microporous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ @C/carbon Cloth as High-rate and Stable Flexible Cathodes for Na-ion and Zn-ion Batteries[J]. Applied Surface Science, 2023, 620: 156875. doi:10.1016/j.apsusc.2023.156875
- [5] JIANG N B, ZHANG L L, CUI C X, et al. Synthesis and Electrochemical Performance of Uniform Carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Using Tannic Acid as a Chelating Agent and Carbon Source[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(1): 249-256. doi:10.1021/acsaem.1c02787
- [6] SUN K, HU Y B, ZHANG X D, et al. N-doped Hard/soft Double-carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Hybrid-porous Microspheres with Pseudocapacitive Behaviour for Ultrahigh Power Sodium-ion Batteries[J]. Electrochimica Acta, 2020, 335: 135680. doi:10.1016/j.electacta.2020.135680
- [7] 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. doi:10.1016/j.nanoen.2020.105659
- [8] 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. doi:10.1016/j.ensm.2019.09.014
- [9] YANG Y, XU G R, TANG A P, et al. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -decorated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ as a High-rate and Cycle-stable Cathode Material for Sodium Ion Batteries[J]. RSC Advances, 2024, 14(17): 11862-11871. doi:10.1039/d4ra01653j
- [10] 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 Na^+ Migration and Mitigating Grain Pulverization[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135533. doi:10.1016/j.cej.2022.135533
- [11] LEI L J, SUN K L, ZHAO H W, et al. Large Scale Preparation of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ with Cross-linked Double Carbon Network for High Energy Density Sodium Ion Batteries at -20°C [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 78: 109923. doi:10.1016/j.est.2023.109923
- [12] QIN Y Y, LI L, ZHAO H Y, et al. Effect of Chelator Content on the Structural and Electrochemical Performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ by Sol-gel Preparation[J]. CrystEngComm, 2022, 24(25): 4519-4526. doi:10.1039/d2ce00322h
- [13] ZHANG X H, RUI X H, CHEN D, et al. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: An Advanced Cathode for Sodium-ion Batteries[J]. Nanoscale, 2019, 11(6): 2556-2576. doi:10.1039/c8nr09391a
- [14] ZHU P F, PENG W J, GUO H J, et al. Toward High-performance Sodium Storage Cathode: Construction and Purification of Carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Materials[J]. Journal of Power Sources, 2022, 546: 231986. doi:10.1016/j.jpowsour.2022.231986
- [15] GUO J Z, WU X L, WAN F, et al. A Superior $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based Nanocomposite Enhanced by Both N-doped Coating Carbon and Graphene as the Cathode for Sodium-ion Batteries[J]. Chemistry-A European Journal, 2015, 21(48): 17371-17378. doi:10.1002/chem.201502583
- [16] XIE Q X, ZHANG Y F, XIE D L, et al. EDTA-Fe(III) Sodium Complex-derived Bubble-like Nitrogen-enriched Highly Graphitic Carbon Nanospheres as Anodes with High Specific Capacity for Lithium-ion Batteries[J]. Ionics, 2020, 26(1): 85-94. doi:10.1007/s11581-019-03234-8
- [17] LI Y J, HONG L, SUN J Q, et al. Electrochemical Performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Prepared with a Novel Carbon Source, EDTA[J]. Electrochimica Acta, 2012, 85: 110-115. doi:10.1016/j.electacta.2012.08.038
- [18] HUANG Z, LUO P F, WANG D X. Preparation and Characterization of Core-shell Structured LiFePO_4/C Composite Using a Novel Carbon Source for Lithium-ion Battery Cathode[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2017, 102: 115-120. doi:10.1016/j.jpcs.2016.11.011
- [19] WANG A, LI X H, YANG B C, et al. Valence State of V Combined with D-tartaric Acid and Heat Treatment Affect Sodium Storage Performance of NASICON-type Multiphase Composite[J]. Applied Surface Science, 2024, 651: 159235. doi:10.1016/j.apsusc.2023.159235