

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220913001

文章编号: 1672-9331(2023)03-0014-18

引用格式: 李瑞, 何祥飞, 郭美卿, 等. 钠离子电池磷基聚阴离子型正极材料研究进展[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2023, 20(3): 14-31.

Citation: LI Rui, HE Xiangfei, GUO Meiqing, et al. Research progress of phosphorus-based polyanionic cathode materials for sodium-ion batteries [J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2023, 20(3): 14-31.

# 钠离子电池磷基聚阴离子型正极材料研究进展

李瑞<sup>1</sup>, 何祥飞<sup>1</sup>, 郭美卿<sup>2</sup>, 徐利春<sup>3</sup>, 郭春丽<sup>1</sup>

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 机械与运载工程学院, 山西 太原 030024; 3. 太原理工大学 物理学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 近年来, 锂元素资源的大量消耗以及锂资源价格的强劲上涨, 导致锂离子电池的应用受到一定限制。与锂离子电池具有相同工作原理和相似电池构件的钠离子电池迎来了大好的发展机遇, 引起了诸多研究人员的广泛关注。聚阴离子型化合物具有电压平台高而稳定、结构多样且稳定、 $\text{Na}^+$ 扩散速度快等优点, 已成为钠离子电池正极材料领域的研究热点。然而, 庞大的阴离子基团导致聚阴离子型化合物的电子电导率低, 进而影响了其比容量和倍率性能等参数指标。在聚阴离子型材料中研究最多的是磷基聚阴离子型材料。本文综述了磷基聚阴离子型正极材料的研究现状, 重点阐述了材料的晶体结构 and 其电化学性能之间的关系、元素掺杂和取代、碳包覆以及正极材料纳米化的改性策略等。

**关键词:** 聚阴离子型化合物; 钠离子电池; 正极材料; 晶体结构; 电化学性能

**中图分类号:** O646.21

**文献标志码:** A

## 0 引言

钠离子电池具有资源丰富、成本低以及性价比高等优点, 其工作原理与锂离子电池的相似, 且与锂离子电池高度兼容, 已成为锂离子电池的理想替代品, 新一代碱金属电池的“技术高点”由  $\text{Li}^+$  逐渐向  $\text{Na}^+$  转变<sup>[1-4]</sup>。目前, 锂离子电池已广泛地应用于手机、笔记本电脑等电子设备中, 但有限的锂资源储量导致锂离子电池成本较高, 限制了锂离子电池在大型储能系统中的应用, 而钠离子电池有望未来在储能领域得以大规模应用<sup>[5]</sup>。

钠离子电池主要由正极材料、负极材料、隔膜、电解液等组成。其中, 正极材料作为储存活性钠的部件, 不仅直接决定电池的电化学性能, 还会影响电池的最终成本。聚阴离子型化合物具有电压平台高而稳定、结构多样且稳定、 $\text{Na}^+$ 扩散速度快等优点。作为“天花板”的正极材料已成为钠离

子电池储能领域的关注热点之一<sup>[6-8]</sup>。聚阴离子型化合物的结构通式为  $\text{A}_x\text{M}_y[(\text{XO}_m)_n]_z$ , 其中, A 一般为碱金属元素或碱土金属元素, M 一般为过渡金属元素(如 Ti、V、Fe 等), X 则为磷、硫等非金属元素。在该类化合物中, M 与 X 的氧多面体以共点或共边的方式形成稳定的三维框架结构, A 则被存储在这些稳定的框架中, 因此这类化合物具有较高的结构稳定性, 为  $\text{Na}^+$  的脱出和嵌入提供了保障。但是过渡金属离子被导电性差的聚阴离子基团分隔开来, 致使其电子电导率降低<sup>[9]</sup>。因此, 提高电子电导率就成为改善聚阴离子型正极材料电化学性能的关键。在聚阴离子型材料中, 人们研究最多的是磷基聚阴离子型材料。磷基聚阴离子型化合物因结构多变而种类繁多, 主要包括正磷酸盐、氟磷酸盐、焦磷酸盐、混合磷酸盐等。

本文综述了各种磷基聚阴离子型正极材料的研究现状, 重点关注了材料的晶体结构 and 其电化学性能之间的关系、元素掺杂和取代、碳包覆以及

收稿日期: 2022-09-13; 修回日期: 2022-10-25; 接受日期: 2022-11-09

基金项目: 山西省回国留学人员科研项目(2020-048); 中央引导地方科技发展项目(YDZJSX2021A021); 山西省基础研究计划项目(20210302123201)

通信作者: 郭春丽(1975—)(ORCID: 0000-0001-5056-7951), 女, 教授, 主要从事钠离子电池方面的研究。

E-mail: guochunli@tyut.edu.cn

正极材料纳米化改性策略等,特别是对混合磷酸盐进行了较多的综述。

## 1 钠离子电池的工作原理

钠离子电池具有与锂离子电池相似的工作原理和制作工艺,其主要由4个部件组成:正极、负极、电解液和隔膜(图1)<sup>[2]</sup>。在充电阶段, $\text{Na}^+$ 从正极脱出,经电解液穿过隔膜被输送到负极,并嵌入负极材料,此即为 $\text{Na}^+$ 的脱出和嵌入,相当于 $\text{Na}^+$ 按照“摇椅”机制在阴极和阳极之间穿梭,从而完成能量的储存<sup>[10]</sup>。负极材料的电价由外电路补偿。放电过程与上述过程刚好相反。正极材料作为钠离子电池的重要组成部分,用来提供 $\text{Na}^+$ 从而完成能量储存,对钠离子电池的电化学性能起着重要的作用。正极材料的比容量(80~150 mAh/g)远低于负极材料的(如碳的比容量约为250 mAh/g,合金的比容量为400~600 mAh/g)<sup>[11]</sup>。因此,探索与制备性能优越的钠离子电池的正极材料十分重要,其性能的好坏将直接影响钠离子电池的性能。

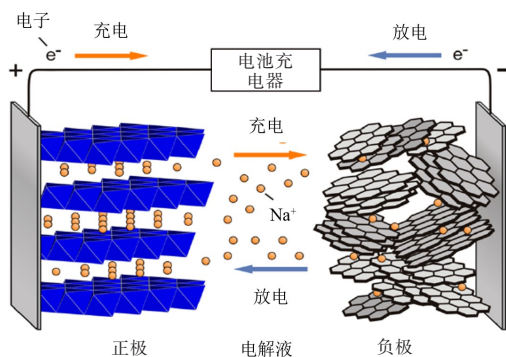


图1 钠离子电池工作原理示意图<sup>[2]</sup>

Fig. 1 The working principle of sodium-ion batteries<sup>[2]</sup>

## 2 正磷酸盐类

### 2.1 $\text{NaFePO}_4$

$\text{NaFePO}_4$ 是最早被研究的应用于钠离子电池的聚阴离子型正极材料,它具有两种不同的结构类型:磷铁钠矿相(maricite phase,  $\text{m-NaFePO}_4$ )和磷铁锂矿相(triphylite phase,  $\text{t-NaFePO}_4$ )。 $\text{m-NaFePO}_4$ 由共角的 $[\text{FeO}_6]$ 八面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体构成,其结构中没有 $\text{Na}^+$ 的输送通道,因而其没有电化学活性。而 $\text{t-NaFePO}_4$ 由共顶点的 $[\text{FeO}_6]$ 八面

体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体沿着 $b$ 轴方向共边构成空间骨架,因而具有一维 $\text{Na}^+$ 扩散通道。LE POUL等<sup>[12]</sup>最早将 $\text{LiFePO}_4$ 结构中的 $\text{Li}^+$ 用 $\text{Na}^+$ 替代。之后,研究者们开始了一系列关于 $\text{t-NaFePO}_4$ 的研究,结果表明,通过电化学离子交换反应、水热反应或者溶剂热反应均可以获得纯相 $\text{t-NaFePO}_4$ <sup>[13-15]</sup>。

OH等<sup>[15]</sup>证实 $\text{NaFePO}_4$ 在工作电压为2.7 V时,放电比容量为125 mAh/g,其表现出优异的电化学性能。随后,科学家们通过优化 $\text{NaFePO}_4$ 的形态<sup>[14,16]</sup>和电解质系统<sup>[17]</sup>等方法来改善 $\text{NaFePO}_4$ 的电化学性能,还通过理论计算(如离散傅里叶变换)揭示 $\text{NaFePO}_4$ 的电化学性能和电池结构之间的关系<sup>[18-20]</sup>。TRIPATHI等<sup>[20]</sup>进行的原子模拟表明, $\text{Na}^+$ 沿 $\text{NaFePO}_4$ 一维通道迁移的活化能垒低于 $\text{LiFePO}_4$ 中 $\text{Li}^+$ 迁移的活化能垒,因而钠离子电池具有较高的比容量。

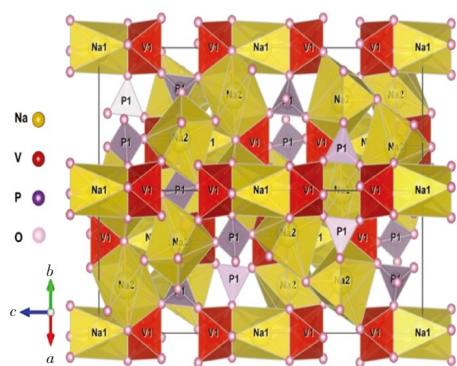
### 2.2 具有NASICON结构的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

1976年,GOODENOUGH等<sup>[21]</sup>、HONG<sup>[22]</sup>提出了具有三维 $\text{Na}^+$ 传输路径的 $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ),并将这种结构命名为NASICON,它是由 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 中的 $\text{P}^{5+}$ 被 $\text{Si}^{4+}$ 部分取代得到的。具有NASICON结构的电极材料拥有稳定的三维框架和较大的 $\text{Na}^+$ 通道,已有研究学者成功地将其作为钠离子电池的正极材料。NASICON化合物存在两种晶体结构,即电导率较高的单斜结构(C2/c)和电导率较低但热力学较稳定的六方结构(R-3c),单斜结构在420~450 K下可转变为六方结构<sup>[21]</sup>。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 是最有代表性的NASICON结构材料,图2(a)显示了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的三维晶体结构,它可以提供扩散间隙以确保 $\text{Na}^+$ 在材料中脱出和嵌入,看起来像一个灯笼<sup>[23]</sup>。晶体空间结构中的 $[\text{VO}_6]$ 八面体及 $[\text{PO}_4]$ 四面体和O原子共用顶点,从而组成 $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}$ 聚阴离子结构。同时,两种游离的 $\text{Na}^+$ 占据了晶胞中两个不同的扩散通道。

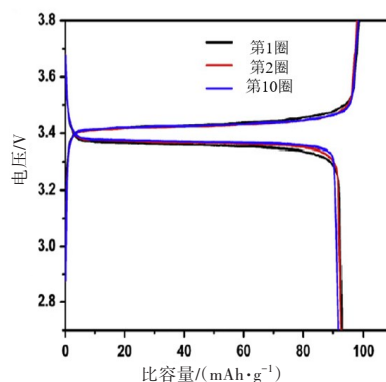
UEBOU等<sup>[24]</sup>首先研究了NASICON结构的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电化学性质。作为钠离子电池的正极材料, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的理论比容量高达117.6 mAh/g,同时放电电压平台可以达到3.4 V,见图2(b)。两种 $\text{Na}^+$ 能可逆地嵌入 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和从中脱出,这归功于 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 氧化还原对<sup>[25]</sup>。但是在电化学反应过程中,只有位于Na2位点的 $\text{Na}^+$ 能可逆地嵌入和脱出,而Na1位点的 $\text{Na}^+$ 不参与嵌入和脱出。为研究 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极的储钠机理和结构演

变过程, JIAN 等<sup>[26-27]</sup>对其进行了原位 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测试, 得到了球差校正的环形明场扫描透射电子显微镜图像, 揭示了从

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  相到  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  相的典型两相的转变反应, 转变前后的体积变化很小, 仅为 8.26%。



(a)  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的晶体结构<sup>[23]</sup>



(b)  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的恒流充放电曲线<sup>[25]</sup>

图 2  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的晶体结构及其恒流充放电曲线

Fig. 2 Crystal structure and charge/discharge profiles of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

### 2.3 其他正磷酸盐

$\text{Na}_x\text{VOPO}_4$  ( $x=0, 1$ ) 也是一类很有发展前景的钠离子电池正极材料。SONG 等<sup>[28]</sup>将单斜晶系的  $\text{NaVOPO}_4$  作为钠离子电池的阴极材料, 其平均工作电压可以达到 3.6 V, 在电流密度为 10 mA/g 时, 测得其比容量为 90 mAh/g。不同的非晶态材料因其结构的不同而具有独特的性能。MATHEW 等<sup>[29]</sup>研究了  $\text{Na}^+$  在非晶态  $\text{FePO}_4$  中的储能特性, 结果显示, 在钠离子电池中, 非晶态  $\text{FePO}_4$  具有高达 179 mAh/g 的比容量。同时, 他们发现在  $\text{Na}^+$  嵌入的过程中, 非晶态  $\text{FePO}_4$  有向结晶  $\text{NaFePO}_4$  转变的趋势。此外, 多种具有层状结构的 V 基磷酸盐<sup>[30-31]</sup>已于最近被报道。

作为正磷酸盐, 虽然可由  $\text{NaFePO}_4$  得到电化学性能优异的材料, 但其合成方法较为复杂, 仍然需要科研工作者进行进一步的探索。此外, 具有 NASICON 结构的材料的电子电导率差, 纯相合成困难, 理论比容量低, 这些因素限制了它们的实际应用。

## 3 氟磷酸盐类

### 3.1 $\text{NaVPO}_4\text{F}$

通常认为  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  含有两种不同的晶体结构: ① 低温时为单斜晶系结构, 其空间群为 C2/c; ② 高温时为四方晶系结构, 其空间群为 I4。BARKER 等<sup>[32]</sup>首次将具有四方晶系结构的

$\text{NaVPO}_4\text{F}$  应用于钠离子电池, 采用  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  作为正极, 硬碳作为负极, 该电池工作时的平均电压为 3.7 V (与锂离子电池的相差不大), 同时释放出 82 mAh/g 的可逆比容量。之后, 针对  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  的研究, 大部分集中在其单斜相上, LING 等<sup>[8]</sup>采用高温熔融混合法合成了具有单斜结构的  $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$  纳米片, 采用原位 XRD 技术证明了  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  中  $\text{Na}^+$  的两相反应存储机制, 如图 3(a) 所示, 并测试了其电化学性能, 如图 3(b) 所示。在 0.2C (C 为电池额定容量) 的倍率下,  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  材料的首次循环放电比容量为 135 mAh/g; 在 2.0C 的倍率下, 经过 1 500 次循环后其容量保持率仍高达 90.4%。LAW 等<sup>[33]</sup>也合成了  $\text{NVPF}/\text{C}$ , 即  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合材料, 其首次循环放电的比容量为 120 mAh/g, 并表现出优异的长循环稳定性 (经 2 500 次循环后, 其容量保持率可达 82%)。PONROUCH 等<sup>[34]</sup>通过对电解液进行调控, 用摩尔质量比为 0.45:0.45:0.10 的碳酸乙烯酯 (EC)、聚碳酸酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC) 及 1 mol 的  $\text{NaClO}_4$ 、1 mol 的  $\text{NaPF}_6$  作为电解液, 此时, 钠离子电池的平均放电电压为 3.65 V, 极化程度很小, 材料的倍率性能得以提高。

### 3.2 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  也可以作为钠离子电池的正极材料, 其结构中有 3 个  $\text{Na}^+$  可进行脱出和嵌入, 理论比容量高达 192 mAh/g。由于  $(\text{PO}_4)^{3-}$  基团的强诱导效应和 F 离子的高电负性,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  具有较高的工作电压, 其理论能量密度为 507 Wh/kg, 该值与目前商业化  $\text{LiFePO}_4$  的能量密度 (530 Wh/kg)



很接近。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 是一种四方对称化合物,由 $[\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_3]$ 双八面体单元组成,并由 $[\text{PO}_4]$ 四面体单元交替桥接,其空间群为 $P42/mnm$ ,因此具有沿 $[1\ 1\ 0]$ 和 $[1\ -1\ 0]$ 方向的大型 $\text{Na}^+$ 迁移扩散的3D通道<sup>[35]</sup>。ZHU等<sup>[36]</sup>利用简单的溶胶-凝胶法制备出NVPF材料并对其进行碳包覆,如图4所示。从图4的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)图像可以看出,用石墨

烯网(graphene network, GN)包覆 NVPF 材料后得到的 NVPF-GN 材料的粒径明显减小。电化学性能测试表明,被 GN 包覆的 NVPF 材料的电化学性能得到了改善,这是由于被 GN 包覆后, NVPF 材料的电子电导率较高,粒径较小,有利于 $\text{Na}^+$ 的快速嵌入和脱出。NVPF-GN 材料的倍率性能和循环性能得到明显提升,在 10.0C 的倍率下放电比容量仍有 100 mAh/g,在循环 1 000 次后其容量保持率高达 80%,如图 5 所示。

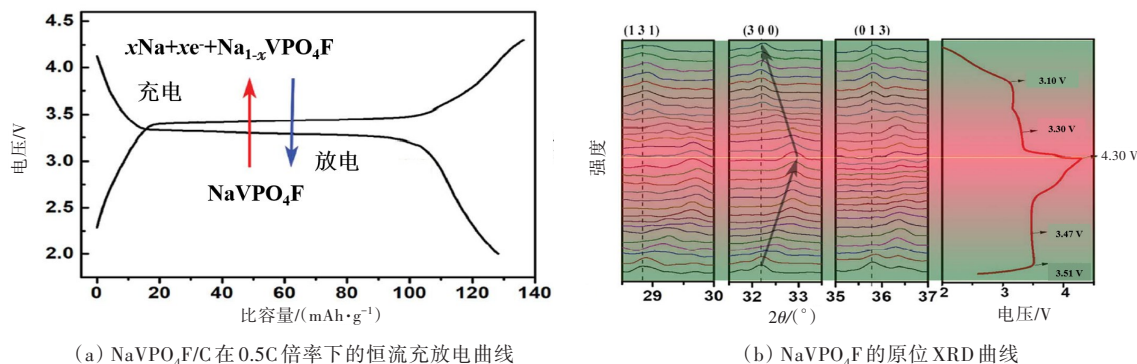


图3 NaVPO<sub>4</sub>F/C的结构表征及其电化学性能<sup>[8]</sup>

Fig. 3 Structure characterization and electrochemical performance of NaVPO<sub>4</sub>F/C<sup>[8]</sup>

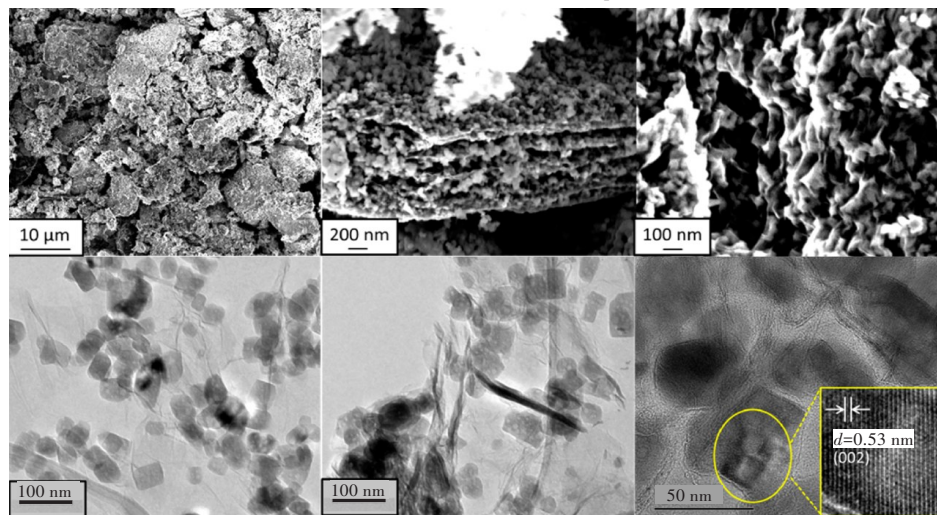


图4 NVPF-GN的SEM、TEM图像<sup>[36]</sup>

Fig. 4 SEM, TEM images of NVPF-GN<sup>[36]</sup>

### 3.3 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

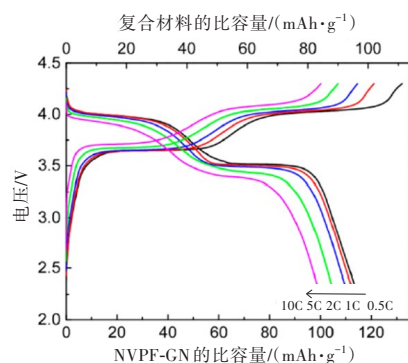
针对体相结构设计,研究者们还开发了一系列介于 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  ( $x=1$ )和 $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$  ( $x=0$ )之间的混合价态 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )化合物,其中, $1-x$ 代表材料中的氧含量,其与 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )中的晶胞参数和晶胞体积密切相关。 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )的能量密度约为 520 Wh/kg,比 NASICON 型相的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的能量密度高了约 30%。

PARK等<sup>[37]</sup>对不同氧含量的 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$

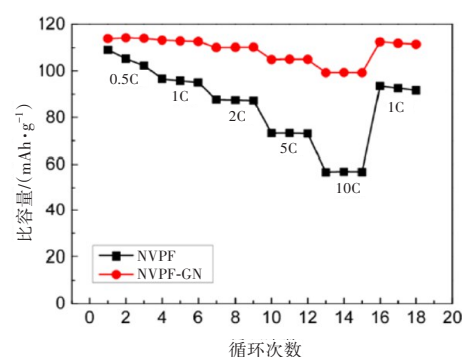
( $0 \leq x \leq 1$ )钠离子电池的电化学性质进行了研究,结果如图 6 所示。从图 6(a)和 6(b)可以看出,所有材料的电压曲线均相似,只有氧化还原平台稍微有所不同: $x$ 值较低的材料有 2 个电压平台, $x$ 值较高的材料足足有 4 个电压平台。这说明氟含量可能对材料的相变有很大影响,从而导致了不同的电压平台。在充电过程中, $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ 对的相互排斥作用以及 $\text{Na}^+$ 空位的重新排序,形成了稳定的 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )中间相,如图 6(c)所示(图中 $n$ 表示 $\text{Na}^+$ 的个数)。氟离子对 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 的氧化

还原电位有很大的影响。通常,在标准条件下, $V^{4+}/V^{5+}$ 的氧化还原电位比 $V^{3+}/V^{4+}$ 的高约0.66 V。 $Na_3(VOPO_4)_2F$ 中 $V^{4+}/V^{5+}$ 的氧化还原电位(约3.77

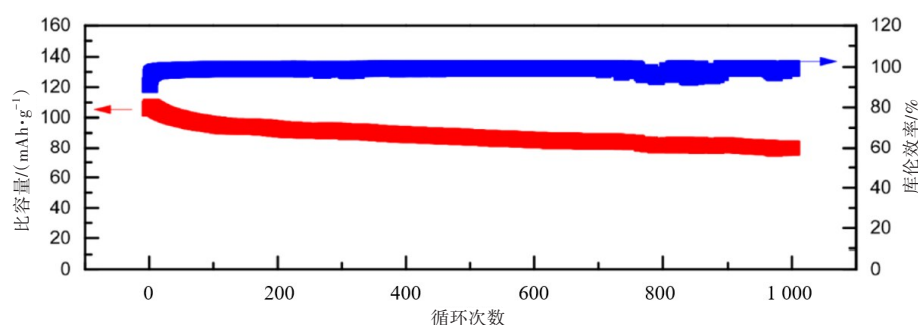
V)低于 $Na_3(VPO_4)_2F_3$ 中 $V^{3+}/V^{4+}$ 的氧化还原电位(约3.90 V), $Na_3(VOPO_4)_2F$ 表现出了强烈的诱导作用。



(a) NVPF-GN材料在不同倍率下的充放电曲线



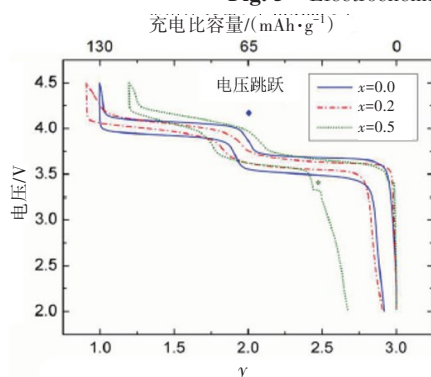
(b) NVPF和NVPF-GN的倍率性能曲线



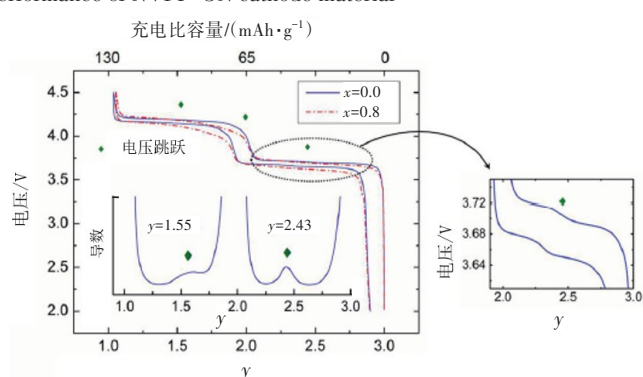
(c) NVPF-GN在10C倍率下循环1 000次的长循环稳定性

图5 NVPF-GN正极材料的电化学性能<sup>[36]</sup>

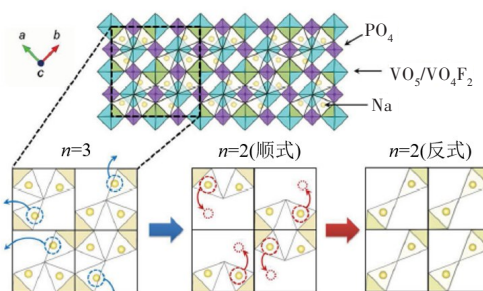
Fig. 5 Electrochemical performance of NVPF-GN cathode material<sup>[36]</sup>



(a)  $x=0.0, 0.2, 0.5$ 时 $Na_3(VO_{1-x}PO_4)_2F_{1+2x}$ 的电压组成曲线



(b)  $x=0.8, 1.0$ 时 $Na_3(VO_{1-x}PO_4)_2F_{1+2x}$ 的电压组成曲线



(c) Na空位序列演化使 $Na_3(VO_{1-x}PO_4)_2F_{1+2x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )电极原始相( $y=3.0$ )转化为中间相( $y=2.0$ )

图6  $Na_3(VO_{1-x}PO_4)_2F_{1+2x}$ 电极的电压组成曲线和Na的空位转化<sup>[37]</sup>

Fig. 6 Voltage composition curve and Na vacancy transition of  $Na_3(VO_{1-x}PO_4)_2F_{1+2x}$  electrode<sup>[37]</sup>

### 3.4 $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{V}$ )

研究人员一直都在致力于用环保且成本低廉的铁元素代替贵重的钒元素,从而制得铁基氟磷酸盐的研究工作。ELLIS等<sup>[38]</sup>首次合成了一种 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 新材料,并进行了XRD表征及结构精修,结果表明,在电化学反应过程中Na2位置的 $\text{Na}^+$ 能完全地嵌入、脱出,而Na1位置的 $\text{Na}^+$ 不变<sup>[39]</sup>。这进一步论证了Na2的化学活性比Na1的更高,在结构中的扩散移动也更容易。 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 具有124.0 mAh/g的理论比容量,在2.5~4.0 V的电压范围内,可以实现一个 $\text{Na}^+$ 的完全嵌入和脱出。另外,他们也用相同的方法合成了新型 $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料。

ZHUO等<sup>[40]</sup>报道了一种具有C2/c对称性的多晶型 $\text{Na}_2\text{VPO}_4\text{F}$ ,并合成了单斜晶系 $\text{Na}_2\text{VPO}_4\text{F}$ ,其具有优异的电化学性能,在0.1C的倍率下具有133.0 mAh/g的高初始放电比容量,且具有良好的循环稳定性;在10 000次循环后,在10.0C和20.0C的倍率下其容量保持率分别为81%和77%。但是,对单斜晶系的 $\text{Na}_2\text{VPO}_4\text{F}$ ,其晶体结构还没有明确的解释。 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 首次由RECHAM等<sup>[41]</sup>合成,但是该材料几乎没有电化学活性。这是由于 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 的充电、放电过程存在 $\text{Mn}^{3+}$ 的Jahn-Teller效应,这致使材料晶格发生了畸变,进而使得电子、离子的电导率较低。KIM等<sup>[42]</sup>用溶胶-凝胶法制备碳包覆的 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ ,其具有优异的电化学活性,在温度为60 °C、电流密度为10.0 mA/g时,其放电比容量为98.0 mAh/g。

氟磷酸盐类材料的工作电压高,合成价格比较低,理论比容量较高,是很有前景的磷基聚磷酸盐类正极材料,但还需继续提高其理论比容量。

## 4 焦磷酸盐类

### 4.1 $\text{NaMP}_2\text{O}_7$ ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{V}$ )

与正磷酸盐和氟磷酸盐相比,很多焦磷酸盐的电化学性能和热稳定性更好,具有更广阔的应用前景。钠基焦磷酸盐体系的研究始于单金属钠焦磷酸盐 $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$ 的成功合成<sup>[43]</sup>。 $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$ 结晶为具有P21/c空间群的单斜晶体,根据不同温度下的不可逆相变,可以将其分为两种不同类型的晶体结构:I型和II型,如图7(a)和7(b)所示。 $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$ 虽然有 $\text{Na}^+$ 通道,但是目前还没有其作为钠离子电池正极材料的报道。KEE等<sup>[44]</sup>采用固相反应方法制备了 $\text{NaVP}_2\text{O}_7$ ,并研究了其作为钠离子电池正极材料的性能,其晶体结构如图7(c)所示。 $\text{NaVP}_2\text{O}_7$ 的平均工作电压为3.4 V,理论比容量为108.0 mAh/g,但其在0.05C倍率下的首次循环放电比容量很小,仅为38.4 mAh/g。DROZHZHIN等<sup>[45]</sup>用碳包覆 $\text{NaVP}_2\text{O}_7$ 的方法改进了 $\text{NaVP}_2\text{O}_7$ 的倍率性能,其在20.0C的高倍率下仍能保持90.0 mAh/g的比容量,如图7(d)所示;在0.1C的倍率下实现了高达104 mAh/g的可逆比容量,平均工作电位为3.9 V。 $\text{NaVP}_2\text{O}_7$ 优异的倍率性能归功于 $\text{Na}^+$ 从一个位置到另一个位置很低的迁移能垒(为0.25 eV),如图7(e)和7(f)所示。

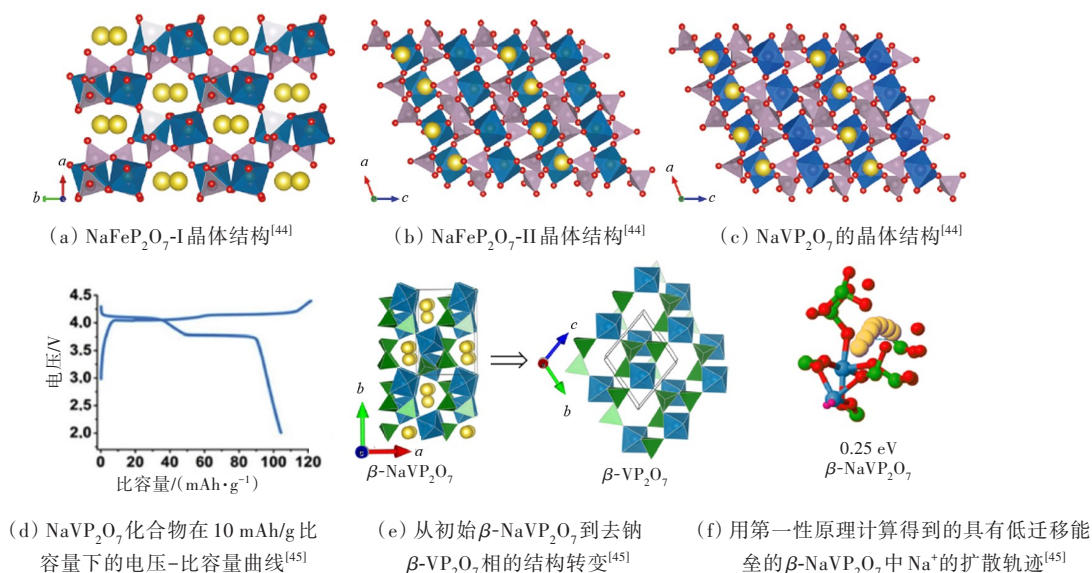


图7  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$ 与 $\text{NaVP}_2\text{O}_7$ 的晶体结构,以及 $\text{NaVP}_2\text{O}_7$ 的电压-比容量曲线和结构转变

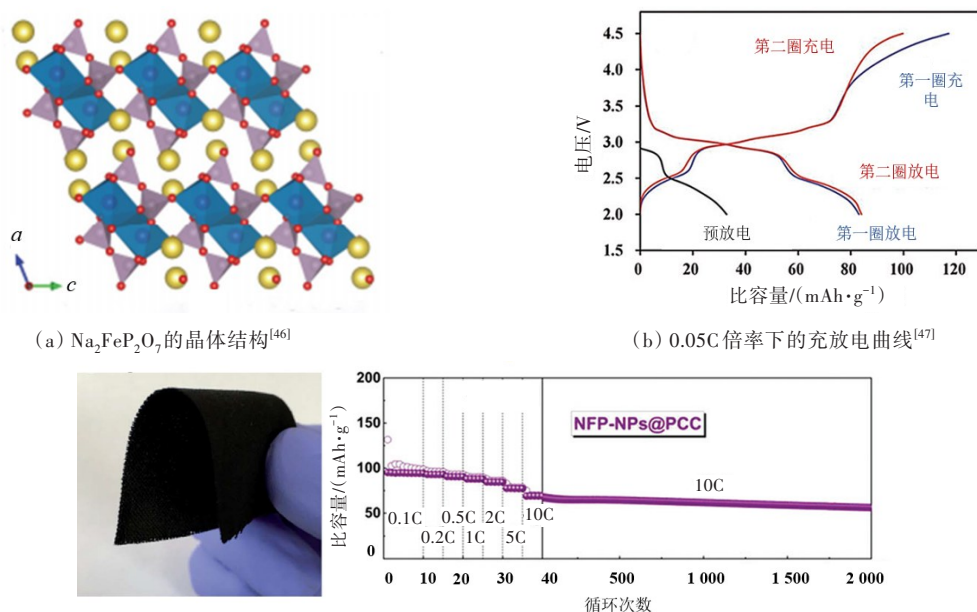
Fig. 7 Crystal structure of  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  and  $\text{NaVP}_2\text{O}_7$ , and voltage-specific capacity curve and structure transfer of  $\text{NaVP}_2\text{O}_7$



## 4.2 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$

$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 由共角的 $[\text{FeO}_6]$ 八面体组成二聚体 $[\text{Fe}_2\text{O}_{11}]$ 通过共角或共边的方式与 $[\text{PO}_4]$ 四面体连接而成,钠原子存在于其框架结构中,如图8(a)所示。BARPANDA等<sup>[46]</sup>最早将 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 应用于钠离子电池中,发现在 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的电化学反应中只可提取一个 $\text{Na}^+$ ,其可逆比容量为82 mAh/g。KIM等<sup>[47]</sup>揭露了 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 在电化学反应过程中的相变行为和 $\text{Na}^+$ 的脱出、嵌入过程。基于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原对,不同的 $\text{Na}^+$ (Na1~Na8)具有不同的位置及嵌入、脱出顺序, $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的电压-比容量曲线

具有多步性,如图8(b)所示。CLARK等<sup>[48]</sup>进一步研究了钠的扩散行为,其研究表明, $\text{Na}^+$ 沿 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 轴方向的迁移路径具有小于0.5 eV的活化能,这个低能垒使 $\text{Na}^+$ 在 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 中得以快速扩散。CHEN等<sup>[49]</sup>也证明了这一点,他们采用双碳改性策略将 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的倍率性能提高到了50.0C。SONG等<sup>[50]</sup>合成了一种柔性的无黏合剂NFP-NPs@PCC(将 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 纳米颗粒嵌入多孔碳布中得到)电极,如图8(c)所示。该电极具有优异的循环性能,在10.0C的倍率下循环2 000次后,其容量保持率为82%,如图8(c)所示。



(c) 柔性NFP-NPs@PCC电极的数码照片以及其倍率性能和长循环性能<sup>[50]</sup>

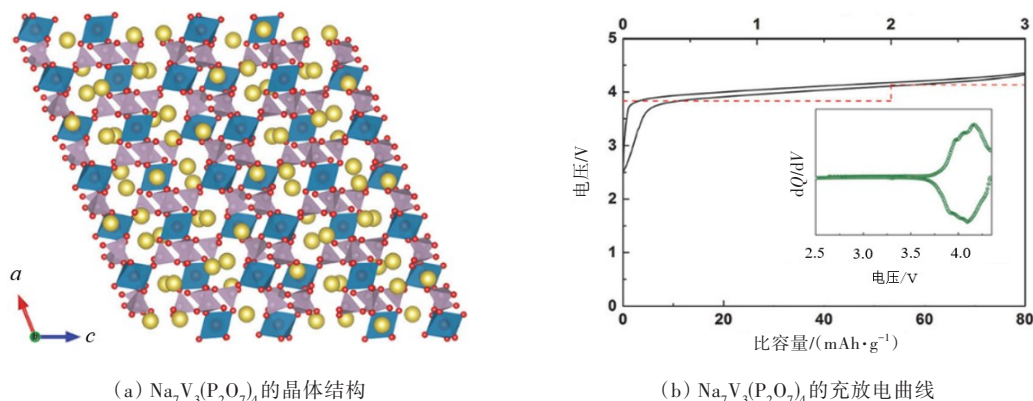
图8  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的晶体结构及其电化学性能

Fig. 8 Crystal structure and electrochemical properties of  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$

## 4.3 $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$

图9(a)所示的 $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ 的晶体结构属于单斜晶系C2/c空间群,其结构中的 $[\text{VO}_6]$ 八面体和

$\text{P}_2\text{O}_7$ 基团共角形成三维 $\text{Na}^+$ 迁移通道。KIM等<sup>[51]</sup>最先将 $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ 作为正极材料应用于钠离子电池中,如图9(b)所示。其工作电位约为4.13 V,



(a)  $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ 的晶体结构

(b)  $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ 的充放电曲线

图9  $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ 的晶体结构及其电化学性能<sup>[51]</sup>

Fig. 9 Crystal structure and electrochemical properties of  $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ <sup>[51]</sup>

而且在 $\text{Na}^+$ 嵌入和脱出的过程中, $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ 的体积变化很小,仅为1%,其循环性能也很好,在1.0C的倍率下,经过600次循环后其容量保持率可达75%。

焦磷酸盐类正极材料的理论比容量较高,反应前后体积变化较小,但其合成策略的经济性、与水或二氧化碳反应后发生降解及较低的工作电压等问题仍需要进一步探索。

## 5 混合磷酸盐类

### 5.1 正磷酸焦磷酸盐

正磷酸焦磷酸盐 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 是最常见的混合阴离子盐,其通过活性位点的 $\text{Na}^+$ 的脱出和嵌入进行充放电。将不同的聚阴离子结合在一起,可得到一系列结构新颖、电化学性能优越的正极材料。KIM等<sup>[52]</sup>最先研究了 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 材料的储 $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ 性能,其作为钠离子电池的正极材料,平均工作电压为3.2 V,可释放129 mAh/g的可逆比容量。对于用液相法合成的碳包覆的

$\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ <sup>[53]</sup>,在0.1C的倍率下进行恒流充放电测试,其放电比容量高达100 mAh/g<sup>[53]</sup>,如图10(b)所示。图10(a)所示的原位XRD和固态核磁共振(SSNMR)分析结果表明,在充放电过程中 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ 的结构具有可逆性,且其体积变化很小,仅有4.4%<sup>[53]</sup>。 $\text{Na}_2$ 的核磁共振(NMR)谱的峰值在充电过程中保持不变,这表明 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 的局部结构没有变化<sup>[53]</sup>,如图10(c)和10(d)所示。对于正磷酸焦磷酸盐, $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 的晶体结构如图11(b)所示。用液相法合成的 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 往往纯度比较低,这会导致其电化学性能不是特别优异。PU等<sup>[54]</sup>采用模板法制备得到了纯度更高的 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 正极材料,将其与碳复合后,其循环性能和倍率性能均得到了很大提升,在4 000次循环后,在10C倍率下的容量保持率为63.5%,如图11(c)所示。特别地,在100C的超高倍率下, $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ 表现出79 mAh/g的高可逆比容量,如图11(a)所示。最近,WANG等<sup>[55]</sup>也利用喷雾干燥的方法,实现了 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的大规模绿色合成。

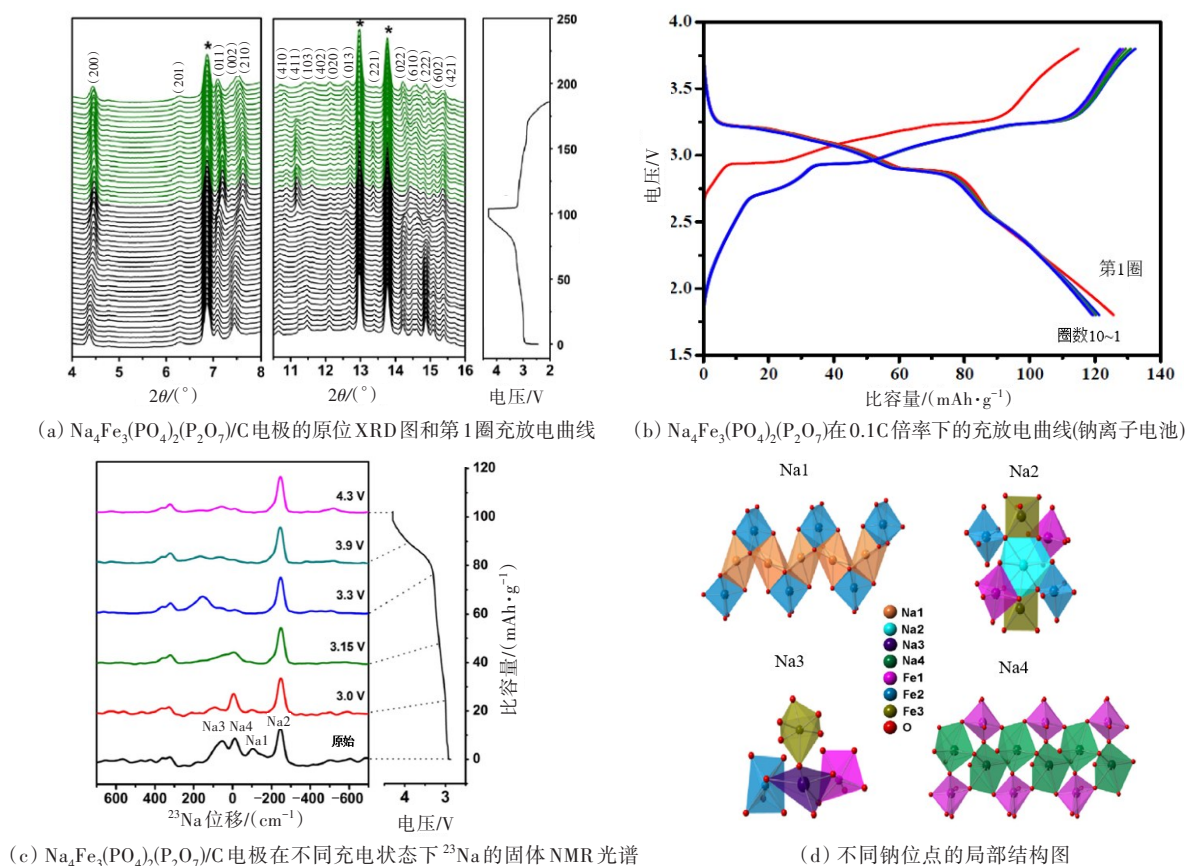


图10 由液相法得到的 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ 电极的结构表征及其电化学性能<sup>[53]</sup>  
Fig. 10 Structural characterization and electrochemical properties of  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$  electrodes obtained by liquid-phase reaction<sup>[53]</sup>



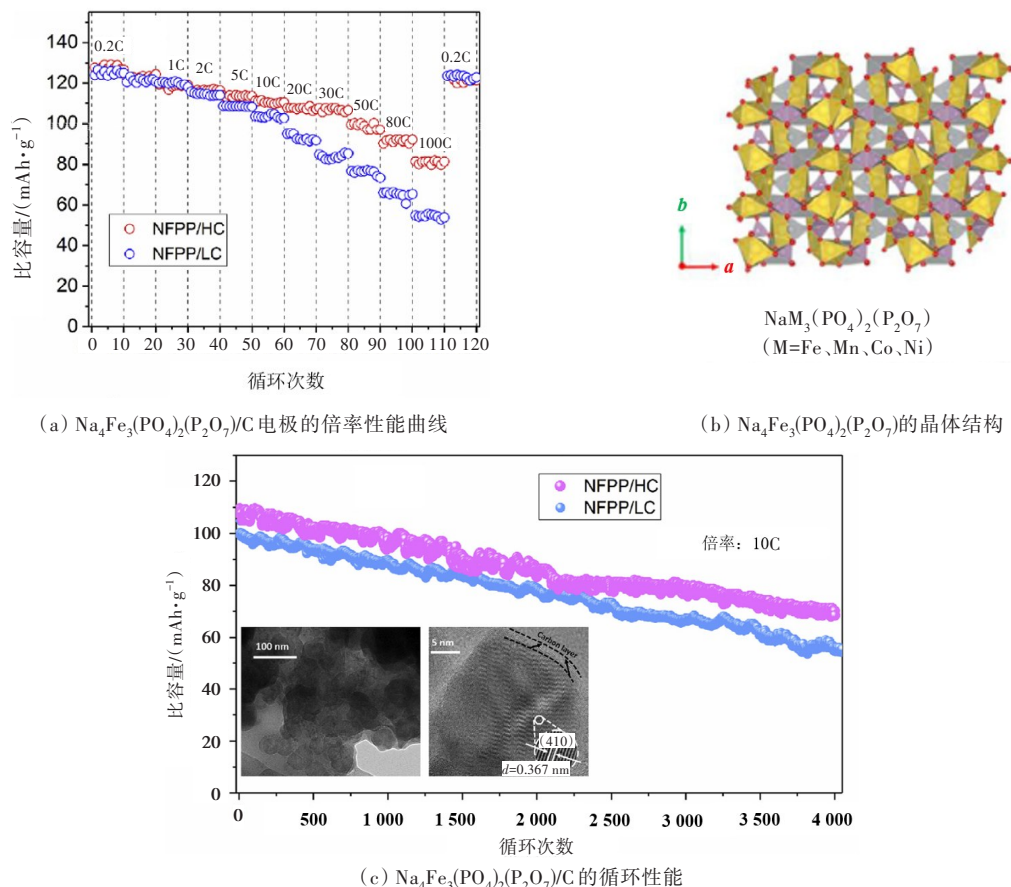


图 11 固相法得到的  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$  电极的晶体结构及其电化学性能<sup>[54]</sup>

**Fig. 11** Crystal structure and electrochemical properties of  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$  electrodes obtained by solid-phase reaction<sup>[54]</sup>

$\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  化合物具有很高的氧化还原电位 (4.5 V)。 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  电极的倍率性能优越,在 25.0C 的倍率下具有 80 mAh/g 的比容量<sup>[56]</sup>,在 0.2C 的倍率下可提供 95 mAh/g 的比容量,如图 12 所示。该电极具有多个平台,反应过程复杂,包括 4 个双相区域,在其高压范围内有固溶区<sup>[57]</sup>,这可能是特定  $\text{Na}^+$  空位有序排列造成的。

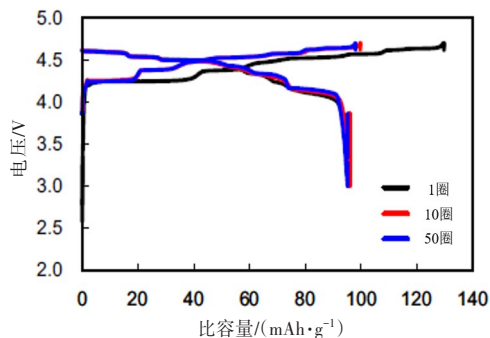
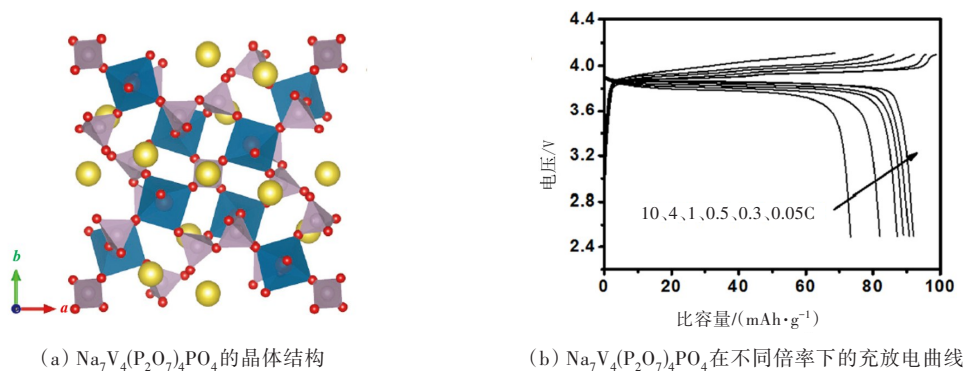


图 12  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  材料的充放电曲线<sup>[56]</sup>

**Fig. 12** Charge-discharge curve of  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ <sup>[56]</sup>

$\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  也是一种被广泛研究的正磷酸焦磷酸盐,其晶体结构如图 13(a) 所示。 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  为四方晶系,属于空间群  $\text{P-421c}$ ,由中心  $[\text{PO}_4]$  四面体和  $\text{P}_2\text{O}_7$  基团组成,并通过共享角桥接 2 个相邻的  $[\text{VO}_6]$  八面体。 $\text{Na}^+$  占据 3 个不同的结晶位置,即  $\text{Na1}$ 、 $\text{Na2}$  和  $\text{Na3}$ ,并分别采用双锥、方平面和四面体配位。DENG 等<sup>[58]</sup>研究了  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  作为钠离子电池正极材料的电化学性能,结果表明,  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  的工作电压高达 3.8 V,如图 13(b) 所示,并具有优异的循环稳定性,在 0.5C 的倍率下,经过 1 000 次循环后其容量保持率可以达到 78%。为了提高  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  的电化学性能,LI 等<sup>[59]</sup>使用天然真菌作为前驱体,以多孔生物碳作为导电剂,制备得到碳复合的  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  正极材料。FANG 等<sup>[60]</sup>制备得到了 3D 泡沫结构的  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ,并测试了其电化学性能,结果显示,在 20.0C 和 3.0C 的倍率下,在交替循环 800 次后其容量保持率为 94.0%;在 0.5C 的倍率下,在 300 次循环后其容量保持率为 81.4%。LIM 等<sup>[61]</sup>通过恒电流间歇滴定技术 (GITT) 研究了  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  的储钠机理,发现其在充放电过程中,会生成中间相  $\text{Na}_5\text{V}^{3.5+}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 。

421c,由中心  $[\text{PO}_4]$  四面体和  $\text{P}_2\text{O}_7$  基团组成,并通过共享角桥接 2 个相邻的  $[\text{VO}_6]$  八面体。 $\text{Na}^+$  占据 3 个不同的结晶位置,即  $\text{Na1}$ 、 $\text{Na2}$  和  $\text{Na3}$ ,并分别采用双锥、方平面和四面体配位。DENG 等<sup>[58]</sup>研究了  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  作为钠离子电池正极材料的电化学性能,结果表明,  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  的工作电压高达 3.8 V,如图 13(b) 所示,并具有优异的循环稳定性,在 0.5C 的倍率下,经过 1 000 次循环后其容量保持率可以达到 78%。为了提高  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  的电化学性能,LI 等<sup>[59]</sup>使用天然真菌作为前驱体,以多孔生物碳作为导电剂,制备得到碳复合的  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  正极材料。FANG 等<sup>[60]</sup>制备得到了 3D 泡沫结构的  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ,并测试了其电化学性能,结果显示,在 20.0C 和 3.0C 的倍率下,在交替循环 800 次后其容量保持率为 94.0%;在 0.5C 的倍率下,在 300 次循环后其容量保持率为 81.4%。LIM 等<sup>[61]</sup>通过恒电流间歇滴定技术 (GITT) 研究了  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  的储钠机理,发现其在充放电过程中,会生成中间相  $\text{Na}_5\text{V}^{3.5+}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 。

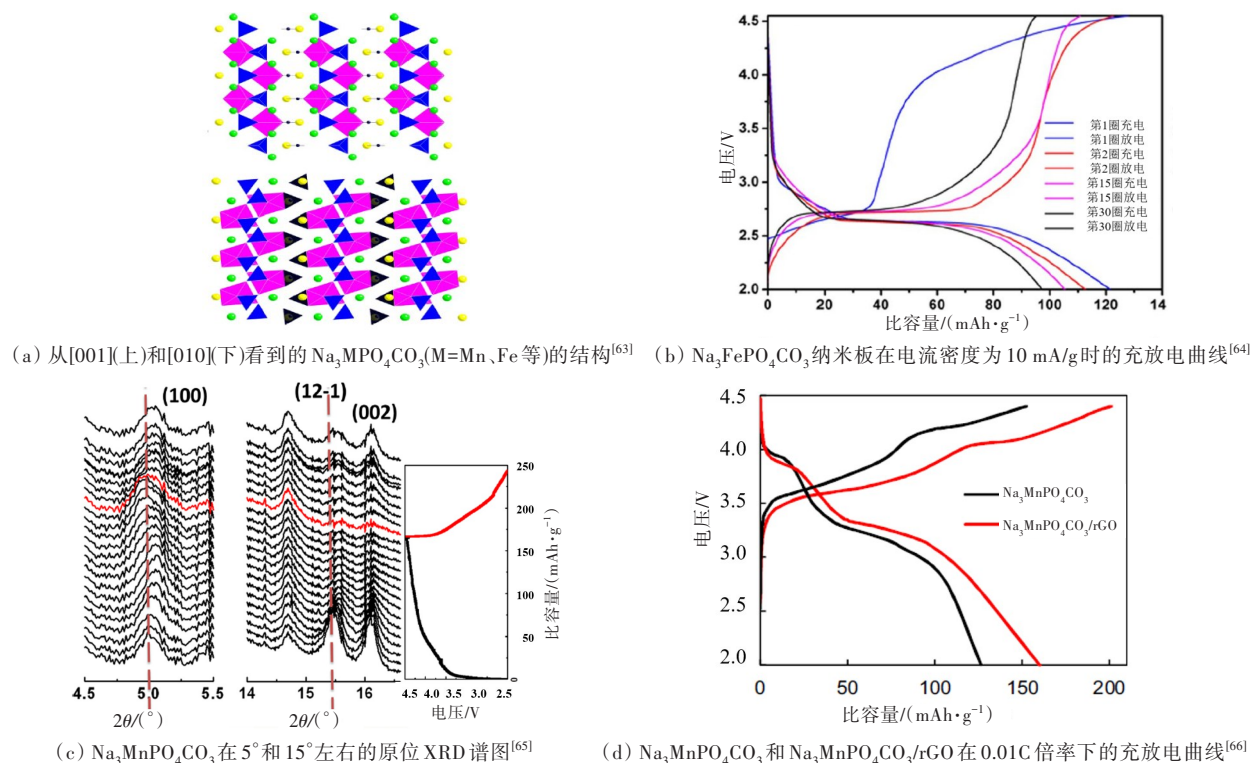
图13  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 的晶体结构及其充放电曲线<sup>[58]</sup>Fig. 13 Crystal structure and charge-discharge curve of  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ <sup>[58]</sup>

## 5.2 碳酸磷酸盐

聚阴离子  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  结合也可以衍生出一系列混合聚阴离子型化合物  $\text{Na}_3\text{MPO}_4\text{CO}_3$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{V}$ )。对于其晶体结构,  $[\text{PO}_4]$  四面体和  $[\text{MO}_6]$  八面体通过角共享产生双层结构, 三角形平面  $\text{CO}_3$  基团位于双层结构的一侧, 与  $[\text{MO}_6]$  八面体共享两个氧原子。  $\text{Na}^+$  位于两个不同钠位点的间隙处<sup>[62-63]</sup>, 如图 14(a) 所示。理论计算表明,  $\text{Na}^+$  沿  $b$  轴和  $c$  轴有两个传输通道。

HUANG 等<sup>[64]</sup> 合成了  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$ , 并研究了其电化学性能, 结果表明,  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  材料电极通过  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  这两对氧化还原对, 在图 14(b) 所示的静电充电放电曲线中约 2.7 V 的位置

出现了放电平台, 比容量为 121 mAh/g。非原位 XRD 谱图表明该材料的电化学反应过程为单相反应。另外,  $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$  通过  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  氧化还原对发生了双电子反应, 具有 125 mAh/g 的可逆放电比容量<sup>[65]</sup>。原位 XRD 谱图的分析表明, 该材料的电化学反应过程会产生固溶体, 如图 14(c) 所示。  $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$  的电子电导率较低, 这可能是其可逆比容量 (理论比容量为 191 mAh/g) 较低的缘故, 而碳包覆是提高电极材料电化学性能的有效策略<sup>[66-67]</sup>。 HASSANZADEH 等<sup>[66]</sup> 通过固相反应方法将  $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$  与导电碳复合, 此时  $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$  的比容量高达 176.7 mAh/g, 如图 14(d) 所示。

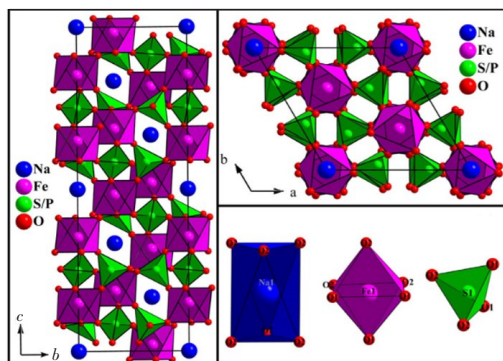
图14  $\text{Na}_3\text{MPO}_4\text{CO}_3$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}$ ) 的结构表征及其电化学性能Fig. 14 Crystal structure and electrochemical properties curve of  $\text{Na}_3\text{MPO}_4\text{CO}_3$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}$ )

XIE 等<sup>[68]</sup>首先合成和研究了  $\text{Na}_3\text{CoPO}_4\text{CO}_3$  (NCPC) 和  $\text{Na}_3\text{NiPO}_4\text{CO}_3$  (NNPC) 作为钠离子电池正极材料的性能,并研究了其与乙炔黑(AB)复合后的电化学性能,但是复合后的比容量较低,仍需要研究者进一步改进。

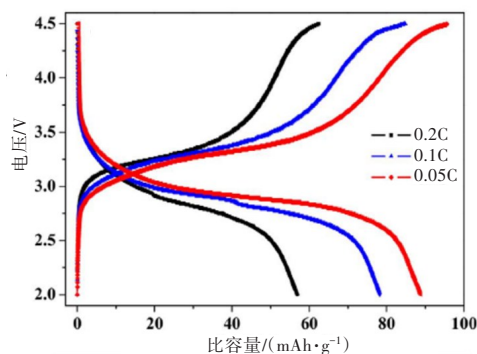
### 5.3 其他混合磷酸盐

磷酸硫酸盐、磷酸硝酸盐等目前也是许多学者的研究对象<sup>[69-70]</sup>。 $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$  的晶型与

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (NVP) 的相似,其空间群为 R-3c,  $[\text{PO}_4]$ 四面体和  $[\text{SO}_4]$ 四面体相互连接并与  $[\text{FeO}_6]$ 八面体连接,形成  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  框架。BEN YAHIA 等<sup>[71]</sup>利用低温溶解和共沉淀反应制备出一种新型的钠离子电池正极材料  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ , 如图 15 所示。电化学分析表明,  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$  的放电比容量达到了 100 mAh/g,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  氧化还原对所对应的电压平台为 3.2 V。



(a)  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$  的晶体结构



(b)  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$  的充放电曲线

图 15  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$  的晶体结构及其充放电曲线<sup>[71]</sup>

Fig. 15 Crystal structure and charge-discharge curve of  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ <sup>[71]</sup>

将不同的聚阴离子组合到一起可以得到理论比容量高、电化学活性高、电压高的混合聚阴离子型正极材料,但是这样合成的正极材料的纯度往往较低。因此,正极材料的合成方法仍需要进一步探索。此外,这类材料刚刚兴起,相关研究较少,还需要对其进行进一步的研究。

## 6 正极材料改性研究

聚阴离子型正极材料由于分子质量较大,比容量较小,这是其最大的发展障碍。另外,V 元素价格昂贵,而其电子电导率和离子电导率较低,因而倍率性能较差。在聚阴离子型化合物的结构框架中,过渡金属离子往往被不传导电子的聚阴离子基团分隔,其价电子的电子云被孤立从而阻碍了电子交换,这致使材料的电子电导率极低,限制了聚阴离子型正极材料的实际应用。因此,需要对磷基聚阴离子型正极材料进行改性,提高其比容量以及倍率性能。目前,主流的改性策略有元素掺杂和取代、碳包覆以及纳米结构设计。

### 6.1 元素掺杂和取代

元素掺杂和取代是在原子层面上调整电极材料的晶体构成的。元素掺杂和取代的优势在于:

可以改变材料能带的带隙,从而提高电极材料的电子传导率;可以改变  $\text{Na}^+$  扩散通道以及能垒,从而促进  $\text{Na}^+$  的快速传导;可以支撑晶胞的主体结构,从而提高电极材料的稳定性。元素掺杂和取代主要是对碱金属离子和过渡金属离子进行掺杂和取代。

阳离子掺杂可以提高电极材料的电子传导率和  $\text{Na}^+$  的扩散速度。PARK 等<sup>[72]</sup>进行了 Mn 掺杂的研究。在进行 Mn 掺杂以后,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的带隙从 3.32 eV 降到了  $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$  的 2.44 eV,  $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$  的电子转移速度也更快,并在大约 4.0 V 处出现了倾斜的高压平台。KIM 等<sup>[73]</sup>研究了 Mn 取代的  $\text{Na}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_x$  ( $x=1$  或 2) 的性能。图 16(a) 所示的 XRD 图谱表明, Mn 的取代不会改变材料的结构,但是却改变了材料的电化学性能;另外,如图 16(b) 所示, Mn 含量越大,  $\text{Na}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_x$  ( $x=1$  或 2) 的电压平台也就越高,这大概是因为 Mn 的取代使  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  发生了氧化还原反应,从而提高了电压平台;此外,如图 16(b) 和 16(c) 所示, Mn 的取代也导致  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的氧化还原电位上移。LIM 等<sup>[74]</sup>用同主族元素中半径更大的  $\text{K}^+$  调控钠的位点,如图 16(d) 所示。这使得  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的晶体沿着 c 轴扩张,进而使得



$\text{Na}^+$ 的扩散通道变大,有效加大了 $\text{Na}^+$ 在电极材料中的扩散速度。同时, $\text{K}^+$ 不参与电化学反应,在 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中起着支撑主体结构、维持晶体结构稳定的作用,这使得 $\text{K}^+$ 调控后的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的循环稳定性更加优良。

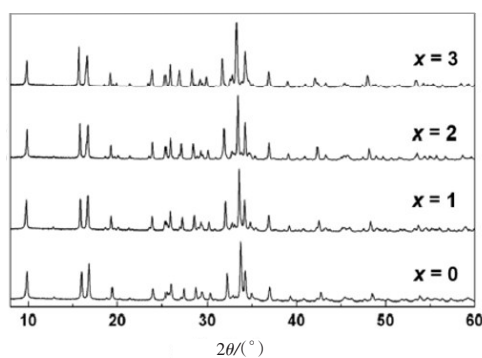
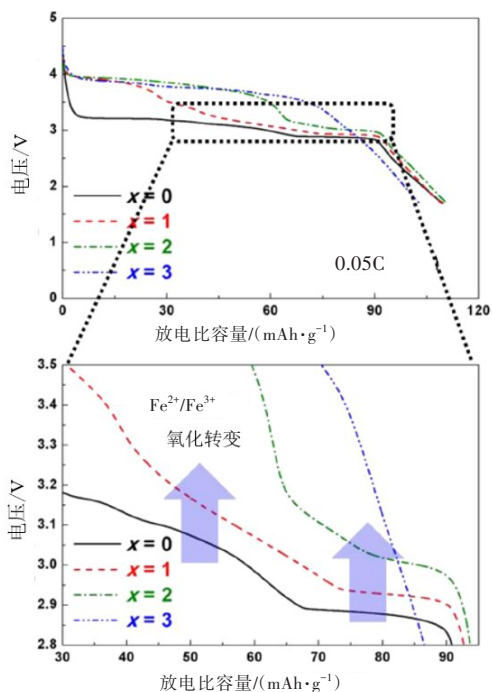
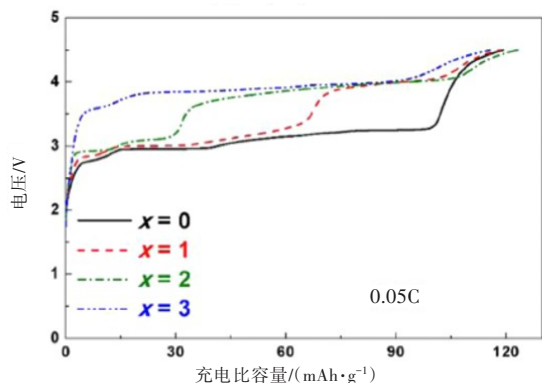
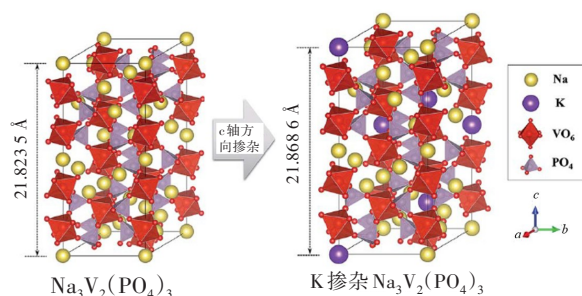
(a) XRD图谱<sup>[73]</sup>(b) 在0.05C倍率下恒电流的放电曲线<sup>[73]</sup>(c) 在0.05C倍率下恒电流的充电曲线<sup>[73]</sup>(d)  $\text{K}^+$ 对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 $\text{Na}$ 位点的调控<sup>[74]</sup>图16 正极材料 $\text{Na}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ( $x=0, 1, 2$ 或3)及 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的元素掺杂与取代

Fig. 16 Study on element doping and substitution of cathode materials  $\text{Na}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ( $x=0, 1, 2$  or 3) and  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

## 6.2 碳包覆

碳包覆是通过在材料晶体外包覆一层或多层碳,利用碳的高电子电导率来有效提升材料的电子电导率。此外,碳涂层可抑制晶生长<sup>[75-76]</sup>。将聚阴离子型材料与碳材料进行复合,可以有效改善材料的电化学性能<sup>[77-79]</sup>。

LONGONI等<sup>[80]</sup>用碳纳米管包覆 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ,有效提高了 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的倍率性能,在1.0C和10.0C的倍率下,其比容量分别为86、68 mAh/g。另外,杂原子掺杂也是一种有效的表面改性方法。LI等<sup>[81]</sup>利用聚乙烯吡咯烷酮制备出了N掺杂及碳包覆的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料。改性后的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料表现为球体纳米颗粒,碳涂层的厚度约为4 nm。测试得到的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ 的循环伏安曲线如图17所示。从图17可以看出,两者的循环伏安曲线在3.4 V附近均有一对氧化还原峰,但N掺杂的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的曲线的峰形更加陡峭,表明N掺杂提高了电子和 $\text{Na}^+$ 的扩散速度。

## 6.3 正极材料的纳米化

正极材料的纳米化是通过改变材料的形貌,增加材料的比表面积来提高材料的电化学性能的。多孔和纳米尺寸的材料能够提高电子和离子的扩散速度。另外,材料的纳米结构也可以减小充放电循环过程中材料的体积变化,从而提高材料的稳定性。

LI等<sup>[82]</sup>制备了颗粒粒径小于30 nm的纳米结构材料 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_{1.6}\text{F}_{1.4}$ 。该材料具有优异的倍率性能,在30.0C倍率下的比容量为67.2 mAh/g,同时其循环稳定性也很好,在10.0C的倍率下循环1 000次后,比容量可保持在61 mAh/g。JIANG

等<sup>[83]</sup>合成了一种N、B共掺杂、用碳涂层的3D多孔花状复合材料NVP@C-BN,如图18(a)和18(b)所示。这种3D多孔结构可以大大提高电子及Na<sup>+</sup>的扩散速度,同时N、B的共掺杂使NVP@C-BN具有更多的Na<sup>+</sup>存储活性位点,同时其体积膨胀得不大,如图18(c)所示。电化学测试结果表明,

NVP@C-BN具有优异的倍率性能和循环稳定性,在1.0C时初始可逆比容量为114 mAh/g,在700次循环后,容量保持率为91.2%;在40.0C、60.0C、80.0C、100.0C的高倍率下,比容量分别为101、94、92、84 mAh/g;在100.0C的超高倍率下,1 000次循环后的容量保持率高达94.1%。

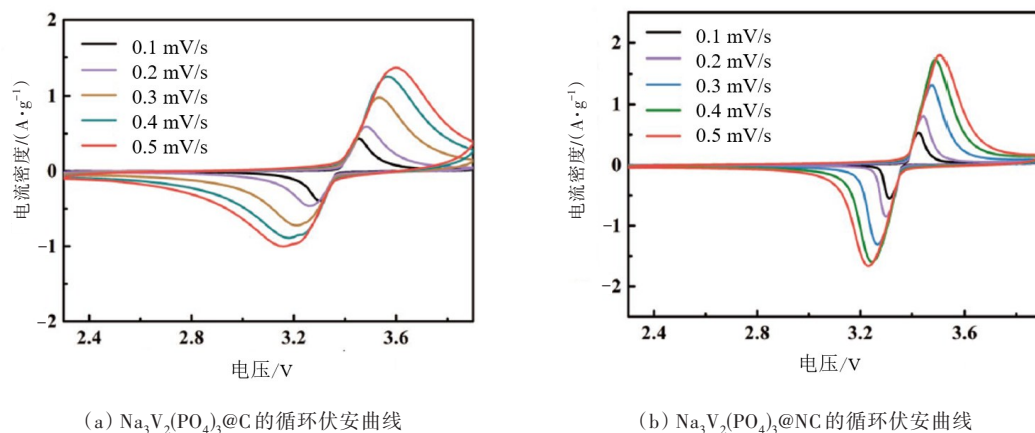
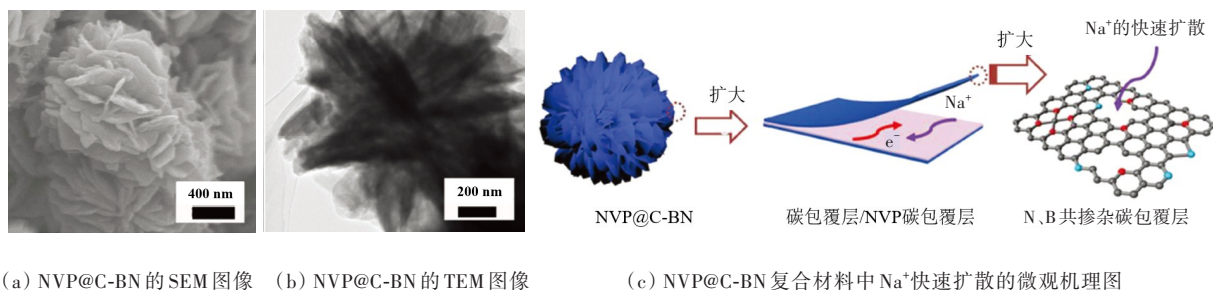


图17  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ 的循环伏安曲线<sup>[81]</sup>

Fig. 17 Cyclic voltammetry curve of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$  and  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ <sup>[81]</sup>



(a) NVP@C-BN的SEM图像 (b) NVP@C-BN的TEM图像 (c) NVP@C-BN复合材料中Na<sup>+</sup>快速扩散的微观机理图

图18 NVP@C-BN的形貌表征和Na<sup>+</sup>快速扩散机理<sup>[83]</sup>

Fig. 18 Morphology characterization and Na<sup>+</sup> rapid diffusion mechanism of NVP@C-BN<sup>[83]</sup>

## 7 总结和展望

资源丰富、成本低廉的钠离子电池在储能领域有着广阔的应用前景<sup>[84-85]</sup>。正极材料作为电池中的关键部分,其结构与性能将直接影响电池的循环性能和倍率性能等。本文选择了稳定性高和离子扩散速度快的聚阴离子型正极材料作为综述对象。首先,简单阐述了钠离子电池的工作原理,说明正极材料对电池性能的重要影响;然后,针对正磷酸盐、氟磷酸盐、焦磷酸盐、混合磷酸盐4种材料,综述了磷基聚阴离子型正极材料的研究进展;最后,庞大的阴离子基团导致聚阴离子型正极材料的电子电导率和倍率性能较低,因此,本文综述了聚阴离子型正极材料电化学性能的改性策略,

包括元素掺杂和取代、碳包覆和碳复合以及纳米结构设计等。

聚阴离子型正极材料也存在许多问题。该材料固有的低电子电导率导致其倍率性能较差,这一点仍需要进一步的探索,所以开发出结构良好、性能优异的聚阴离子型正极材料仍然存在很大的挑战;V元素价格昂贵且有毒,用环保且成本低廉的元素代替V元素也是科研工作者面临的难题。在正磷酸盐、氟磷酸盐、焦磷酸盐、混合磷酸盐这4种材料中,混合磷酸盐和氟磷酸盐相比而言具有较大的优势,研究人员可根据其优势与缺陷进行更深入的研究。

总之,聚阴离子型正极材料的研究仍存在许多挑战,进一步研究其储能机理,开发新型的、性能优异的聚阴离子型正极材料仍需更多的探索。

## [参考文献]

- [1] XIANG X D, ZHANG K, CHEN J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (36): 5343–5364. DOI: 10.1002/adma.201501527.
- [2] YABUUCHI N, KUBOTA K, DAHBI M, et al. Research development on sodium-ion batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114 (23): 11636–11682. DOI: 10.1021/cr500192f.
- [3] ROJO T, HU Y S, FORSYTH M, et al. Sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8 (17): 1800880. DOI: 10.1002/aenm.201800880.
- [4] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Sodium-ion batteries: present and future [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46 (12): 3529–3614. DOI: 10.1039/c6cs00776g.
- [5] 容晓晖, 陆雅翔, 戚兴国, 等. 钠离子电池: 从基础研究到工程化探索 [J]. *储能科学与技术*, 2020, 9 (2): 515–522. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0054. RONG Xiaohui, LU Yaxiang, QI Xingguo, et al. Na-ion batteries: from fundamental research to engineering exploration [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9 (2): 515–522. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0054.
- [6] SALEHI A H, MASOUDPANAH S M, HASHEMINIASARI M, et al. Facile synthesis of hierarchical porous  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composites with high-performance Na storage properties [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 481: 228828. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228828.
- [7] KIM H, LIM H, KIM H S, et al. Polydopamine-derived N-doped carbon-wrapped  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode with superior rate capability and cycling stability for sodium-ion batteries [J]. *Nano Research*, 2019, 12 (2): 397–404. DOI: 10.1007/s12274-018-2229-z.
- [8] LING M X, LI F, YI H M, et al. Superior Na-storage performance of molten-state-blending-synthesized monoclinic  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  nanoplates for Na-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (47): 24201–24209. DOI: 10.1039/C8TA08842J.
- [9] 朱子翼, 董鹏, 张举峰, 等. 新一代储能钠离子电池正极材料的改性研究进展 [J]. *化工进展*, 2020, 39 (3): 1043–1056. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2019-0840. ZHU Ziyi, DONG Peng, ZHANG Jufeng, et al. Research progress on modification of cathode materials for new generation energy storage sodium-ion batteries [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39 (3): 1043–1056. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2019-0840.
- [10] ELLIS B L, NAZAR L F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2012, 16 (4): 168–177. DOI: 10.1016/j.cossms.2012.04.002.
- [11] 方永进, 陈重学, 艾新平, 等. 钠离子电池正极材料研究进展 [J]. *物理化学学报*, 2017, 33 (1): 211–241. FANG Yongjin, CHEN Zhongxue, AI Xinping, et al. Recent developments in cathode materials for Na ion batteries [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33 (1): 211–241.
- [12] LE POUL N, BAUDRIN E, MORCRETTE M, et al. Development of potentiometric ion sensors based on insertion materials as sensitive element [J]. *Solid State Ionics*, 2003, 159 (1/2): 149–158. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00921-9.
- [13] TANG W, SONG X H, DU Y H, et al. High-performance  $\text{NaFePO}_4$  formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4 (13): 4882–4892. DOI: 10.1039/C6TA01111J.
- [14] FANG Y J, LIU Q, XIAO L F, et al. High-performance olivine  $\text{NaFePO}_4$  microsphere cathode synthesized by aqueous electrochemical displacement method for sodium ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (32): 17977–17984. DOI: 10.1021/acsami.5b04691.
- [15] OH S M, MYUNG S T, HASSOUN J, et al. Reversible  $\text{NaFePO}_4$  electrode for sodium secondary batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 22: 149–152. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.06.014.
- [16] LIU Y C, ZHANG N, WANG F F, et al. Approaching the downsizing limit of maricite  $\text{NaFePO}_4$  toward high-performance cathode for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28 (30): 1801917. DOI: 10.1002/adfm.201801917.
- [17] HILDER M, HOWLETT P C, SAUREL D, et al. Stable cycling of  $\text{NaFePO}_4$  cathodes in high salt concentration ionic liquid electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 406: 70–80. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.102.
- [18] NAKAYAMA M, YAMADA S, JALEM R, et al. Density functional studies of olivine-type  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{NaFePO}_4$  as positive electrode materials for rechargeable lithium and sodium ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 286: 40–44. DOI: 10.1016/j.ssi.2015.12.019.
- [19] SARACIBAR A, CARRASCO J, SAUREL D, et al. Investigation of sodium insertion-extraction in olivine  $\text{Na}_x\text{FePO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) using first-principles calculations [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18 (18): 13045–13051. DOI: 10.1039/c6cp00762g.
- [20] TRIPATHI R, WOOD S M, ISLAM M S, et al. Na-ion mobility in layered  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  and olivine  $\text{Na}[\text{Fe}, \text{Mn}] \text{PO}_4$  [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6 (8): 2257–2264. DOI: 10.1039/C3EE40914G.
- [21] GOODENOUGH J B, HONG H Y P, KAFALAS J A. Fast  $\text{Na}^+$ -ion transport in skeleton structures [J]. *Materials Research Bulletin*, 1976, 11 (2): 203–220. DOI: 10.1016/0025-5408(76)90077-5.



- [22] HONG H Y P. Crystal structures and crystal chemistry in the system  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  [J]. Materials Research Bulletin, 1976, 11(2): 173–182. DOI: 10.1016/0025-5408(76)90073-8.
- [23] SHI S N, WU L, HU Y, et al.  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathode material synthesized by normal temperature chemical reduction and sodiation method [J]. Materials Letters, 2017, 198: 128–131. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.04.017.
- [24] UEBOU Y, KIYABU T, OKADA S, et al. Electrochemical sodium insertion into the 3D-framework of  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{V}$ ) [J]. Department of Advanced Device Materials, 2002, 16: 1–5. DOI: 10.15017/7951.
- [25] JIAN Z, ZHAO L, PAN H, 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. DOI: 10.1016/j.elecom.2011.11.009.
- [26] JIAN Z, YUAN C, HAN W, et al. Atomic structure and kinetics of NASICON  $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode for sodium-ion batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(27): 4265–4272. DOI: 10.1002/adfm.201400173.
- [27] JIAN Z, HAN W, LU X, et al. Superior electrochemical performance and storage mechanism of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode for room-temperature sodium-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(2): 156–160. DOI: 10.1002/aenm.2012 00558.
- [28] SONG J, XU M W, WANG L, et al. Exploration of  $\text{NaVOPO}_4$  as a cathode for a Na-ion battery [J]. Chemical Communications, 2013, 49(46): 5280–5282. DOI: 10.1039/c3cc42172d.
- [29] MATHEW V, KIM S, KANG J, et al. Amorphous iron phosphate: potential host for various charge carrier ions [J]. NPG Asia Materials, 2014, 6(10): e138. DOI: 10.1038/am.2014.98.
- [30] HE G, KAN W H, MANTHIRAM A. A 3.4 V layered  $\text{VOPO}_4$  cathode for Na-ion batteries [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(2): 682–688. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04605.
- [31] FANG Y J, LIU Q, XIAO L F, et al. A fully sodiated  $\text{NaVOPO}_4$  with layered structure for high-voltage and long-lifespan sodium-ion batteries [J]. Chem, 2018, 4(5): 1167–1180. DOI: 10.1016/j.chempr.2018.03.006.
- [32] BARKER J, SAIDI M Y, SWOYER J L. A comparative investigation of the Li insertion properties of the novel fluorophosphate phases,  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  and  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  [J]. ChemInform, 2005, 36(5): 1662–1666. DOI: 10.1002/chin.200505015.
- [33] LAW M, BALAYA P.  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  with high cycling stability as a promising cathode for sodium-ion battery [J]. Energy Storage Materials, 2018, 10: 102–113. DOI: 10.1016/j.ensm.2017.08.007.
- [34] PONROUCH A, DEDRYVERE R, MONTI D, et al. Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization [J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(8): 2361–2369. DOI: 10.1039/C3EE41379A.
- [35] NGUYEN L H B, CAMACHO P S, BROUX T, et al. Density functional theory-assisted  $^{31}\text{P}$  and  $^{23}\text{Na}$  magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3\text{-Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$  solid solution: unraveling its local and electronic structures [J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(23): 9759–9768. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b03546.
- [36] ZHU C B, WU C, CHEN C C, et al. A high power-high energy  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  sodium cathode: investigation of transport parameters, rational design and realization [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(12): 5207–5215. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00927.
- [37] 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. DOI: 10.1002/adfm.201400561.
- [38] ELLIS B L, MAKAHNOUK W R M, MAKIMURA Y, et al. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries [J]. Nature Materials, 2007, 6(10): 749–753. DOI: 10.1038/nmat2007.
- [39] ELLIS B L, MICHAEL MAKAHNOUK W R, ROWAN-WEETALUKTUK W N, et al. Crystal structure and electrochemical properties of  $\text{A}_2\text{MPO}_4\text{F}$  fluorophosphates ( $\text{A}=\text{Na}, \text{Li}$ ;  $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 1059–1070. DOI: 10.1021/cm902023h.
- [40] ZHUO H T, WANG X Y, TANG A P, et al. The preparation of  $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$  cathode materials for sodium-ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(1): 698–703. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.12.079.
- [41] RECHAM N, CHOTARD J N, DUPONT L, et al. Ionothermal synthesis of sodium-based fluorophosphate cathode materials [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(12): A993–A999. DOI: 10.1149/1.3236480.
- [42] KIM S W, SEO D H, KIM H, et al. A comparative study on  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  and  $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  for rechargeable battery cathodes [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(10): 3299–3303. DOI: 10.1039/c2cp40082k.
- [43] GABELICA-ROBERT M, GOREAUD M, LABBE P, et al. The pyrophosphate  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$ : a cage structure [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1982, 45(3): 389–395. DOI: 10.1016/0022-4596(82)90184-0.
- [44] KEE Y, DIMOV N, STAIKOV A, et al. Insight into the limited electrochemical activity of  $\text{NaVP}_2\text{O}_7$  [J]. RSC Advances, 2015, 5(80): 64991–64996. DOI: 10.1039/C5RA12158B.
- [45] DROZHZHIN O A, TERTOV I V, ALEKSEEVA A M, et al.  $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$  as a superior electrode material for Na-

- ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31 (18) : 7463–7469. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02124.
- [46] 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. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.08.028.
- [47] KIM H, SHAKOOR R A, PARK C, et al.  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  as a promising iron-based pyrophosphate cathode for sodium rechargeable batteries: a combined experimental and theoretical study [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23 (9) : 1147–1155. DOI: 10.1002/adfm.201201589.
- [48] CLARK J M, BARPANDA P, YAMADA A, et al. Sodium-ion battery cathodes  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  and  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ : diffusion behaviour for high rate performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (30) : 11807–11812. DOI: 10.1039/C4TA02383H.
- [49] CHEN X B, DU K, LAI Y Q, et al. In-situ carbon-coated  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  anchored in three-dimensional reduced graphene oxide framework as a durable and high-rate sodium-ion battery cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 357: 164–172. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.075.
- [50] SONG H J, KIM D S, KIM J C, et al. An approach to flexible Na-ion batteries with exceptional rate capability and long lifespan using  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  nanoparticles on porous carbon cloth [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5 (11) : 5502–5510. DOI: 10.1039/C7TA00727B.
- [51] KIM J, PARK I, KIM H, et al. Tailoring a new 4 V-class cathode material for Na-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6 (6) : 1502147. DOI: 10.1002/aenm.201502147.
- [52] 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. DOI: 10.1021/ja3038646.
- [53] SENTHILKUMAR B, MURUGESAN C, SHARMA L, et al. An overview of mixed polyanionic cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Small Methods*, 2018, 3 (4) : 1800253. DOI: 10.1002/smt.201800253.
- [54] 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. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.02.017.
- [55] WANG H, PAN Z, ZHANG H, 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. DOI: 10.1002/smt.202100372.
- [56] 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. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.162.
- [57] ZARRABEITIA M, JÁUREGUI M, SHARMA N, et al.  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  through correlative operando X-ray diffraction and electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31 (14) : 5152–5159. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b01054.
- [58] DENG C, ZHANG S. 1D nanostructured  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$  as high-potential and superior-performance cathode material for sodium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (12) : 9111–9117. DOI: 10.1021/am501072j.
- [59] LI Q F, LIN B, ZHANG S, et al. Towards high potential and ultra long-life cathodes for sodium ion batteries: freestanding 3D hybrid foams of  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$  and  $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ @biomass-derived porous carbon [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4 (15) : 5719–5729. DOI: 10.1039/C6TA01465H.
- [60] FANG W, AN Z, XU J, et al. Superior performance of  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  in sodium ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2018, 8 (38) : 21224–21228. DOI: 10.1039/c8ra03682a.
- [61] LIM S Y, KIM H, CHUNG J, et al. Role of intermediate phase for stable cycling of  $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  in sodium ion battery [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111 (2) : 599–604. DOI: 10.1073/pnas.1316557110.
- [62] AMARAL I R, ALENCAR R S, PARAGUASSU W, et al. Structural and vibrational properties of carbonophosphates:  $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$  (M=Mn, Fe, Co and Ni) [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 223: 117298. DOI: 10.1016/j.saa.2019.117298.
- [63] CHEN H L, HAUTIER G, CEDER G. Synthesis, computed stability, and crystal structure of a new family of inorganic compounds: carbonophosphates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (48) : 19619–19627. DOI: 10.1021/ja3040834.
- [64] HUANG W F, ZHOU J, LI B, et al. Detailed investigation of  $\text{Na}_{2.24}\text{FePO}_4\text{CO}_3$  as a cathode material for Na-ion batteries [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4 (1) : 1–8. DOI: 10.1038/srep04188.
- [65] CEDER G. Sidorenkite ( $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$ ): a new intercalation cathode material for Na-ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25 (14) : 2777–2786. DOI: 10.1149/ma2013-02/6/401.
- [66] HASSANZADEH N, SADRNEZHAAD S K, CHEN G H. Ball mill assisted synthesis of  $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$  nanoparticles anchored on reduced graphene oxide for sodium ion battery cathodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 683–689. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.10.160.

- [67] WANG C L, SAWICKI M, KADUK J, et al. Roles of processing, structural defects and ionic conductivity in the electrochemical performance of  $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$  cathode material [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(8): A1601–A1609. DOI: 10.1149/2.0801508jes.
- [68] XIE B, KITAJOU A, OKADA S, et al. Cathode properties of  $\text{Na}_3\text{MPO}_4\text{CO}_3$  (M=Co/Ni) prepared by a hydrothermal method for Na-ion batteries [J]. *Evergreen*, 2019, 6(4): 262–266. DOI: 10.5109/2547345.
- [69] ASL H Y, CHOUDHURY A. Combined theoretical and experimental approach to the discovery of electrochemically active mixed polyanionic phosphonitrates,  $\text{AFePO}_4\text{NO}_3$  (A= $\text{NH}_4/\text{Li}$ , K) [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28: 5029–5036. DOI: 10.1021/ACS.CHEMMATER.6B01755.
- [70] SHIVA K, SINGH P, ZHOU W D, et al.  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ : a potential cathode for a Na-ion battery [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10): 3103–3106. DOI: 10.1039/C6EE01093H.
- [71] BEN YAHIA H, ESSEHLI R, AMIN R, et al. Sodium intercalation in the phosphosulfate cathode  $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_2$  [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 382: 144–151. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.021.
- [72] PARK J S, KIM J, JO J H, et al. Role of the Mn substituent in  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  for high-rate sodium storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(34): 16627–16637. DOI: 10.1039/C8TA06162A.
- [73] KIM H, YOON G, PARK I, et al. Highly stable iron- and manganese-based cathodes for long-lasting sodium rechargeable batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(20): 7241–7249. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01766.
- [74] 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. DOI: 10.1039/C4TA03948C.
- [75] GE X C, LI X H, WANG Z X, et al. Facile synthesis of  $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$  cathode with enhanced interfacial conductivity towards long-cycle and high-rate sodium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 458–462. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.099.
- [76] DU P, LI T, JIANG X L, et al. Improving the electrochemical performance of  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{PO}_4)_2\text{F}$  cathode by using a defect-containing  $\text{TiO}_{2-x}$  coating for sodium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 814: 152270. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152270.
- [77] ZHAO J, GAO Y, LIU Q, et al. High rate capability and enhanced cyclability of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  cathode by in situ coating of carbon nanofibers for sodium-ion battery applications [J]. *Chemistry*, 2018, 24(12): 2913–2919. DOI: 10.1002/chem.201704131.
- [78] HWANG J, MATSUMOTO K, HAGIWARA R.  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Carbon}$  nanofibers: high mass loading electrode approaching practical sodium secondary batteries utilizing ionic liquid electrolytes [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(4): 2818–2827. DOI: 10.1021/acs.aem.9b00176.
- [79] GU E L, XU J Y, DU Y C, et al. Understanding the influence of different carbon matrix on the electrochemical performance of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 788: 240–247. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.02.202.
- [80] LONGONI G, WANG J E, JUNG Y H, et al. The  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ -carbon nanotubes composite as high rate cathode material for sodium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 302: 61–69. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.033.
- [81] LI W, YAO Z J, ZHOU C G, et al. Boosting high-rate sodium storage performance of N-doped carbon-encapsulated  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  nanoparticles anchoring on carbon cloth [J]. *Small*, 2019, 15(43): e1902432. DOI: 10.1002/sml.201902432.
- [82] LI C, SHEN M, HU B, et al. High-energy nanostructured  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_{1.6}\text{F}_{1.4}$  cathodes for sodium-ion batteries and a new insight into their redox chemistry [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18): 8340–8348. DOI: 10.1039/C8TA00568K.
- [83] JIANG Y, ZHOU X F, LI D J, et al. Highly reversible Na storage in  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  by optimizing nanostructure and rational surface engineering [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(16): 180068. DOI: 10.1002/aenm.201800068.
- [84] 朱文杰, 李瑾, 杨玉杰, 等. 碳化铬作为催化剂在全钒液流电池中的应用研究 [J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 19(3): 20–30. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.03.002.
- ZHU Wenjie, LI Jin, YANG Yujie, et al. Application of chromium carbide as catalyst in all-vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science)*, 2022, 19(3): 20–30. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.03.002.
- [85] 王兵, 江健, 潘太军. PEMFC 环境下氮化物涂层的耐蚀和导电性能研究 [J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 19(3): 31–39. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.03.003.
- WANG Bing, JIANG Jian, PAN Taijun. Study on anti-corrosion and conductivity performance of the nitride coating in PEMFC environment [J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science)*, 2022, 19(3): 31–39. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.03.003.



## Research progress of phosphorus-based polyanionic cathode materials for sodium-ion batteries

LI Rui<sup>1</sup>, HE Xiangfei<sup>1</sup>, GUO Meiqing<sup>2</sup>, XU Lichun<sup>3</sup>, GUO Chunli<sup>1</sup>

(1.College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2.College of Mechanical and Vehicle Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3.College of Physics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Recent years, with the massive consumption of lithium and the strong increase in the price of lithium, the application of lithium battery is limited in some extent. With the similar working principle and battery components, sodium-ion batteries have exhibited a great opportunity for development and attracted extensive attention of many researchers. Polyanionic compounds have the advantages of high and stable voltage platform, diverse structure, stable structure and fast diffusion rate of sodium-ions, which have become the research hotspot of cathode materials for sodium batteries. However, their large anionic groups lead to poor electron rate, which limits the specific capacity and rate capability of the materials. In this review, the research status of various polyanionic cathode materials is mentioned, which have discussed the relationship between crystal structure and electrochemical properties of the materials, some modification strategies including element doping and substitution, carbon coating and carbon recombination, and nanostructure design.

**Key words:** polyanion compound; sodium-ion battery; cathode material; crystal structure; electrochemical performance

**Manuscript received:** 2022-09-13; **revised:** 2022-10-25; **accepted:** 2022-11-09

**Foundation item:** Project (2020-048) supported by scientific research programs for returned students in Shanxi Province; Project (YDZJSX2021A021) supported by the central government guiding local scientific and technological development programs; Project (20210302123201) supported by basic programs of Shanxi Province

**Corresponding author:** GUO Chunli (1975—)(ORCID:0000-0001-5056-7951), female, professor, research interest: sodium-ion battery. E-mail: guochunli@tyut.edu.cn

(责任编辑:石月珍;校对:刘平;英文编辑:彭卓寅)