

钠离子电池正极材料 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ 的控制合成与电化学性能优化

谷振一^{1,2} 郭晋芝² 杨 洋² 吕红艳² 赵欣欣² 席晓彤² 何晓燕^{*1} 吴兴隆^{*2}

(¹伊犁师范学院化学与环境科学学院,伊犁 835100)

(²东北师范大学化学学院,动力电池国家地方联合工程实验室,长春 130024)

摘要: 采用简单的水热合成法制备氟磷酸钒氧钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$, 简称为 NVPOF), 通过调节水热反应溶液的 pH 值和反应温度等关键参数, 有效调节 NVPOF 的颗粒尺寸和均匀性, 优化其电化学性能。研究结果显示, 性能最优的 NVPOF 的合成条件是: pH 值为 7.00 ± 0.05 , 水热反应温度为 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 。在该条件下合成的 NVPOF 正极材料具有优异的电化学性能, 表现为 0.1C ($1\text{C} = 130\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 的倍率下放电比容量可达 $123.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 且在 20C 的高倍率下仍可实现 $85.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 在 1C 下循环 200 圈后其容量保持率为 96.2% , 表明该材料具有高容量、优异的倍率和循环性能。所制备的 NVPOF 颗粒为纳米尺度且具有很高的均匀性, 可缩短 Na^+ 的传输路径从而缩短其传输时间, 且 NVPOF 晶体结构具有高稳定性, 是一类具有高性能的钠离子电池正极材料。

关键词: 钠离子电池正极材料的优化; 高性能正极材料; 水热合成; $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$; 钠离子扩散动力学

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)09-1641-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.204

Controlled Preparation and Performance Optimization of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ as Cathode Material for Sodium Ion Batteries

GU Zhen-Yi^{1,2} GUO Jin-Zhi² YANG Yang² LÜ Hong-Yan²

ZHAO Xin-Xin² XI Xiao-Tong² HE Xiao-Yan^{*1} WU Xing-Long^{*2}

(¹College of Chemistry and Environmental Science, Yili Normal University, Yining, Xinjiang 835000, China)

(²National & Local United Engineering Laboratory for Power Batteries, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

Abstract: A simple hydrothermal preparation method was developed to prepare sodium fluoride phosphate vanadium oxide ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$, abbreviated as NVPOF) material, regulating the morphology and size of the NVPOF by adjusting the key parameters including the pH value and hydrothermal temperature. The optimized NVPOF material exhibits the highest particle-size uniformity and thereby the best electrochemical properties. The pH value is 7.00 ± 0.05 and the hydrothermal temperature is $170\text{ }^\circ\text{C}$, which is the optimized parameters for the NVPOF preparation. The NVPOF material prepared at this condition delivers the specific capacity of $123.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1C ($1\text{C} = 130\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) and $85.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a high rate of 20C . The capacity retention is 96.2% after 200 cycles at 1C . All of the results indicate its high capacity, excellent rate and long cycle stability for Na storage. This is mainly attributed to the nanometer size and high uniformity of the NVPOF particles, which can provide the short Na^+ transport path and hence shorten the time. Combining with the high stability of crystal structure, the optimized NVPOF material exhibits excellent performance as practical cathode for SIBs.

Keywords: optimization of sodium ion battery cathode materials; high-performance cathode material; hydrothermal preparation method; $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$; Na^+ diffusion kinetics

收稿日期: 2018-05-03。收修稿日期: 2018-06-20。

国家自然科学基金(No.51602048)和中央高校基本科研业务费专项资金(No.2412017FZ013)资助项目。

*通信联系人。E-mail: hexy856@sina.com, xinglong@nenu.edu.cn

0 引言

近年来,随着可持续发展战略的提出、环境保护意识的增强、以及传统化石燃料日益减少而呈现出能源危机的加剧,人们开始追求绿色可再生清洁能源的应用,包括太阳能、风能和潮汐能等。然而,此类能源通常存在间歇性和不稳定性等缺点,必须依靠先进的能量储存技术来实现其稳定化高效应用。在所有储能系统中,锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)^[1-3]是当代最先进的高比能储能装置,在不同规模的储能市场中均得到了广泛的应用。然而,随着 LIBs^[4-6]的大规模化应用,将消耗大量含锂化合物,同时地壳中锂资源极为有限且分布不均,必将造成锂电池价格的大幅升高。

钠与锂位于同一主族,其化学和物理性质也极相似,且钠元素在地壳中的丰度可高达 2.83%,为锂的 435 倍。这意味着,廉价钠离子电池(sodium-ion batteries, SIBs)^[7-9]将是 LIBs^[9]最有前途的替代品。为实现 SIBs 的应用,关键是要使其性能,尤其是能量密度,达到或超过 LIBs。另外,金属钠与锂相比,不易与铝箔发生合金化反应,可以在 SIBs 中将传统铜箔负极集流体替换为更廉价的铝箔,从而进一步降低 SIBs 的成本。因此,对 SIBs 的研究引起了研究者的广泛关注。目前,已有大量的钠基化合物表现出较好的 SIBs 正极性能,包括聚阴离子化合物 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[10-13], NaFePO_4 ^[14-15], $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ^[16-18], $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ^[19-21], NaVPO_4F ^[22-23], $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2(\text{O}_{2-2x}\text{F}_{1+2x})$ ($0 \leq x \leq 1$)^[24] 和 $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ^[25], 以及层状过渡金属氧化物 NaMO_2 (M 为金属元素 V, Ni, Mn, Co 和 Fe 等)^[26-32] 等。在这些正极材料中, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ ^[33-35] (NVPOF) 表现出 2 个高的放电平台(约 3.60 和 4.0 V vs Na^+/Na), 理论比容量为 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其能量密度可达 $494 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。对于 NVPOF, 常用高温固相法制备得到。然而, 所得材料通常表现出粒径大、形貌不可控、以及高倍率和循环性能差等缺点。此外, 高温加热过程中的高能耗以及球磨过程中加入额外碳源等, 将增加材料的制备成本。

本文通过调节水热反应过程中的关键制备参数, 有效地调控所得 NVPOF 颗粒的尺寸、形貌和均匀性, 并最终制得四棱柱状 NVPOF 纳米颗粒, 其长和宽分别为 800 和 500 nm。与传统高温固相方法相比, 本文制备的 NVPOF 颗粒更小, 且分布均匀。当将其用作 SIBs 正极材料时, 表现出高的比容量以及

优异的倍率和循环稳定性。例如, 0.1C 倍率下的放电比容量可达 $123.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 1C 下循环 200 圈后的容量保持率为 96.2%, 且在 20C 的高倍率下仍具有 $85.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的储钠容量。此外, 利用电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试对比不同条件下制得 NVPOF 材料的电极动力学特性, 表明最优化的 NVPOF 材料具有最小的电化学阻抗和最高的表观钠扩散系数。

1 实验部分

1.1 合成方法

根据我们最近报道的初步实验^[36], 通过简单的水热合成法制备 NVPOF 正极材料。具体制备过程为: 将 V_2O_5 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 按 1:3 的物质的量之比加入蒸馏水中, 在 70 °C 下搅拌 1 h。然后, 在连续搅拌下将化学计量比 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 NaF 加入上述蓝色透明溶液中, 并进一步用氨水将溶液 pH 值调节至所需值 5, 6, 7, 8。将所得溶液转移至聚四氟内衬的水热反应釜中, 在设定的 130, 150, 170, 190 °C 温度下恒温保持 12 h 后, 自然冷却至室温。最后, 用蒸馏水和乙醇洗涤沉淀数次, 并在 80 °C 下真空干燥沉淀物, 收集得到 NVPOF。

1.2 组成和结构表征

用粉末 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)方法对所有制得材料的晶体结构进行测试和分析, XRD 测试仪的型号为 Rigaku SmartLab, 所用 X 射线为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 工作电流为 30 mA, 工作电压为 40 kV, 扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim60^\circ$ 。使用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, 仪器型号为日立 SU 8000, 工作电流为 5 mA, 工作电压为 3 kV)观察所得样品的颗粒大小和形貌。

1.3 电化学表征

工作电极的制备过程为: 将 NVPOF 活性材料、乙炔黑和水性粘结剂羧甲基纤维素钠(CMC)以 7:2:1 的质量之比在蒸馏水中混合均匀后, 涂覆于铝箔集流体表面, 并在 60 °C 下真空干燥 12 h。以玻璃纤维(Whatman, GF/D)为隔膜, 钠片为对电极, 在电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ 的碳酸丙烯酯(PC)溶液中加入 5%(w/w)氟代碳酸乙烯酯(FEC)作为添加剂, 在充满氩气的手套箱中, 将其按对电极、隔膜和工作电极的顺序依次装入 2032 型扣式电池后, 注入电解液并密封, 得到用于测试研究的半电池。在蓝电电池测试仪(LAND CT2001A)上对电池进行不同电流密

度下的恒流充放电测试,测试电压区间为 2.0~4.3 V (vs Na^+/Na)。在电化学分析仪(CH Instruments, Model 606e)上以 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率,测试电压区间为 2.0~4.3 V (vs Na^+/Na) 对电池进行了循环伏安法(cyclic voltammetry, 简称为 CV)测试。

2 结果与讨论

2.1 NVPOF 的制备过程

NVPOF 的制备过程如图 1 所示。首先利用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 将 V_2O_5 溶于蒸馏水, 在 70°C 下搅拌 1 h 形成均一溶液。进一步与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 反应形成蓝色溶液(主要成分为 VOPO_4)。调节其 pH 值至设定的值后进一步与 NaF 形成墨绿色溶液, 再通过水热反应即可得到所需的高性能正极材料(NVPOF)。传统高温固相法合成 NVPOF 材料的颗粒粒径大小不均一,

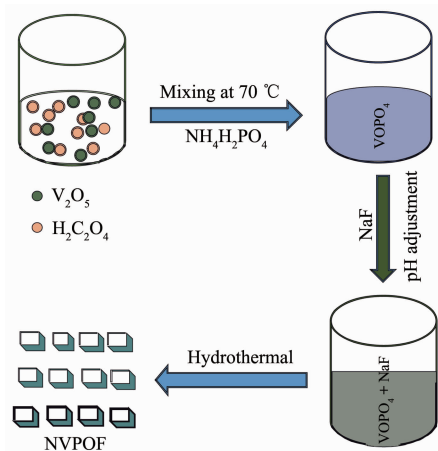


图 1 NVPOF 正极材料的合成过程示意图

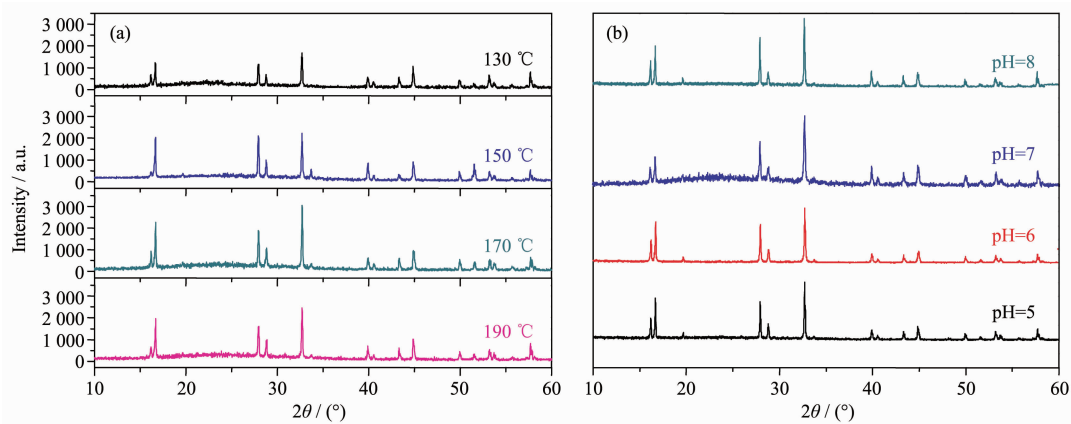
Fig.1 Schematic illustration for the preparation process of NVPOF cathode materials

形貌不可控, 而水热方法合成的 NVPOF 具有粒径大小均一, 形貌可调控。

2.2 结构与形貌表征

图 2 为不同反应条件下合成的 NVPOF 材料的 XRD 图。图 2a 为未进行 pH 值调节($\text{pH}=4.56$)的情况下, 合成温度分别为 $130, 150, 170$ 和 190°C 时, 所制备样品的 XRD 图。所有样品均为纯相 NVPOF。在合成温度为 170°C 时, 样品具有更强的 XRD 衍射峰, 其结晶性优于其他温度条件下所制备的 NVPOF, 因此选定 170°C 为最优合成温度进行 pH 值影响规律的探索。图 2b 是在合成温度为 170°C , 溶液 pH 值分别调节至 5, 6, 7 和 8 时所制备样品的 XRD 图。从图中可以看出, 不同 pH 值条件下所制备样品也均为纯相的 NVPOF 材料。

利用 SEM 观察不同条件下制备 NVPOF 材料的尺寸和形貌(图 3)。在 pH 值不变(未调节, 其值为 4.56)的情况下, 随着合成温度的升高, 样品粒径略为减小。当合成温度为 170°C 时, 颗粒最为均匀规则, 四方形貌颗粒的长约为 $6 \mu\text{m}$, 宽约为 $4 \mu\text{m}$ 。相比之下, 当合成温度为 130°C 时, 所得样品形貌不规则, 没有固定形状; 当合成温度为 150°C 时, 所得样品为长 $8 \mu\text{m}$ 、宽 $6 \mu\text{m}$ 的规则块状颗粒, 但不均匀; 在合成温度为 190°C 时, 所得产物也为形状不规则且尺寸很大的块状颗粒。随着合成温度的升高, 合成的 NVPOF 粒径大小逐渐减小, 形貌从不规则变为规则。但当合成温度过高时 (高于临界温度 170°C), 合成的 NVPOF 会发生团聚, 粒径变大, 形状不规则。通过对比不同温度下合成样品的形貌和尺寸发现, 在合成温度为 170°C 时, NVPOF 样品具



(a) Different temperatures of 130, 150, 170 and 190°C at $\text{pH}=4.56$; (b) Different pH values of 5, 6, 7 and 8 at 170°C

图 2 不同条件下制得 NVPOF 材料的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of NVPOF materials prepared as various parameters

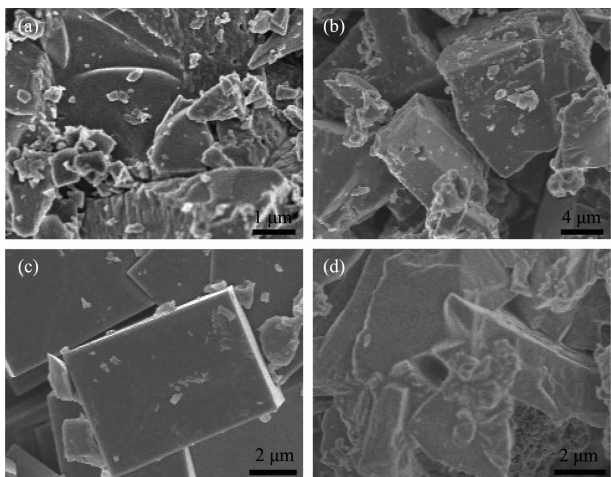


图 3 在 pH=4.56, 温度为(a) 130、(b) 150、(c) 170、(d) 190 °C 时合成 NVPOF 材料的 SEM 图

Fig.3 SEM images of the NVPOF materials prepared under the different temperatures of (a) 130, (b) 150, (c) 170 and (d) 190 °C at pH=4.56

有最规则的形态,且粒径相对较小。

图 4 为合成温度为 170 °C 的条件下,调节溶液 pH 值为 5、6、7 和 8 时,形成产物的 SEM 对比图。相比于未调节溶液 pH 值所制备的样品(图 3),调节 pH 值后,所得样品的颗粒尺寸均有所变小。当 pH=5 时,所制得 NVPOF 材料是长约 3 μm、宽约 2 μm 的较规则块状颗粒;在 pH=6 时,所制得样品为长约 2 μm、宽约 1 μm 的不均匀的颗粒,但较小颗粒具有较规则的形貌;当提升 pH=7 时,所得 NVPOF 材料为非常均匀的一维棒状纳米结构,其长约 800

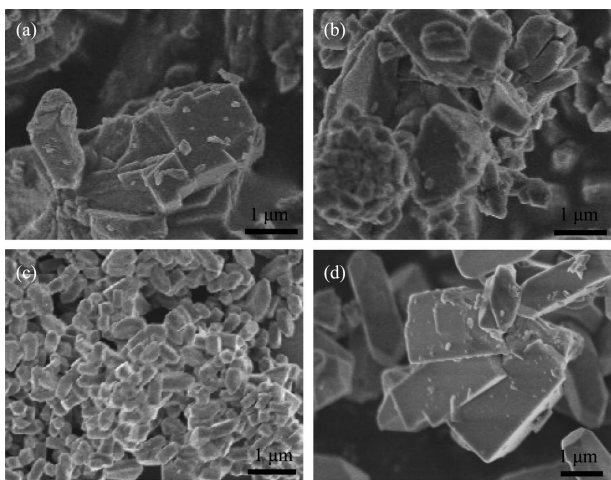


图 4 在 170 °C 不同 pH 值为(a) 5、(b) 6、(c) 7、(d) 8 时合成 NVPOF 材料的 SEM 图

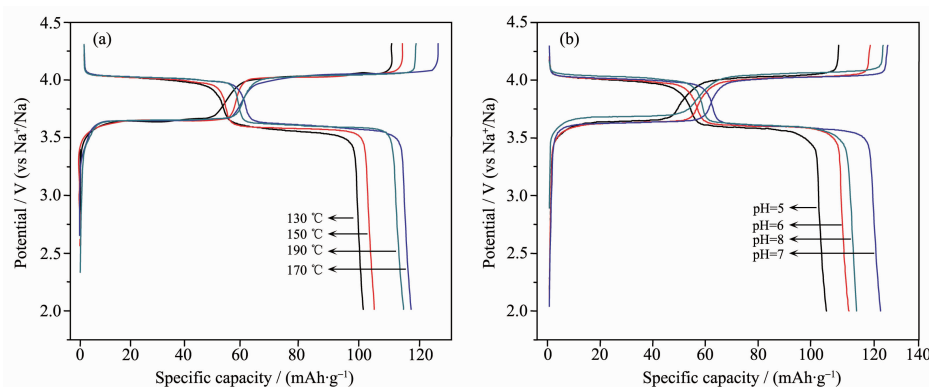
Fig.4 SEM images of the NVPOF materials prepared at 170 °C under different pH values of (a) 5, (b) 6, (c) 7 and (d) 8

nm,宽约 500 nm;当进一步提高 pH=8 时,均匀一维结构变大且不太均匀,其长度和宽度分别约为 3 和 1 μm,仍为规则块状结构。通过对比不同 pH 值下合成材料的 SEM 图片,发现溶液的 pH 值对 NVPOF 粒径的大小和形貌具有诱导作用,当溶液 pH 值逐渐变大时,粒径大小变小,形状变得规则,但当溶液 pH 值过大时(临界 pH 值为 7),合成的 NVPOF 发生了团聚,导致粒径过大,形状变为不规则。溶液的 pH 值在形成 NVPOF 过程中起到重要的诱导作用。可以看出,制备形貌尺寸最优化 NVPOF 材料的条件为 170 °C 和 pH=7。

2.3 充放电过程研究

为了评价所制备 NVPOF 材料的电化学性能及其在钠离子电池中的应用,首先进行了室温下钠离子脱嵌反应的测试。图 5 为上述合成 NVPOF 样品的典型首圈充放电曲线。测试过程中,充放电电压区间为 2.0~4.3 V(vs Na⁺/Na),倍率为 0.1C。图 5a 为不同合成温度下制得 NVPOF 材料的充放电曲线,可以观察到 2 对明显的电压平台,电位值分别为 4.025/4.01 和 3.63/3.595 V,对应于材料相变过程中 V⁴⁺/V⁵⁺氧化还原电对。4.025 和 3.63 V 的平台对应充电过程(发生氧化过程),NVPOF 脱出 2 个 Na⁺,V⁴⁺被氧化到 V⁵⁺。4.01 和 3.595 V 的平台对应电池放电过程(发生还原过程),脱出的 2 个 Na⁺可逆的嵌入晶体中,V⁵⁺被还原为 V⁴⁺。从平台电势差还可以看出,170 和 190 °C 下合成的样品表现出更低的极化。除了充放电曲线的形状和极化问题,130、150、170 和 190 °C 温度下合成 NVPOF 材料的放电比容量分别为 103、107、116 和 113 mAh·g⁻¹。由此可见,170 °C 下合成的 NVPOF 表现出更高的比容量和更小的充放电极化。因此,170 °C 应为制备 NVPOF 材料的最优化温度。

在固定水热温度为 170 °C 的基础上,进一步评价 pH 值对所合成 NVPOF 材料充放电性能的影响(图 5b)。在 0.1C 的倍率下,pH 值为 5、6、7 和 8 时合成 NVPOF 对应的放电比容量分别为 105、110、123 和 115 mAh·g⁻¹。可以看出,pH 值为 7 时所得 NVPOF 具有更高的比容量,说明材料的粒径大小、分布均匀程度等参数,直接影响着 NVPOF 材料的电化学性能。由于所合成材料粒径较小且很均匀时,可以为 Na⁺的脱嵌过程提供更短的传输路径,有利于 Na⁺的快速扩散过程,从而实现更优异的电化学性能。



(a) Prepared at 130, 150, 170 and 190 °C; (b) Prepared at the different pH values of 5, 6, 7 and 8

图 5 不同条件下合成 NVPOF 材料在 0.1C 倍率和 2.0~4.3 V(vs Na^+/Na)电压区间内的首圈充放电曲线

Fig.5 Galvanostatic charge/discharge curves of the first cycles for the NVPOF materials at 0.1C in the voltage range of 2.0~4.3 V(vs Na^+/Na)

2.4 EIS 与电极动力学研究

电化学阻抗谱是研究钠离子嵌入/脱出动力学过程以及电极阻抗的有效工具。图 6a 为不同温度下合成 NVPOF 材料在 10 mHz~1 MHz 频率范围内的交流阻抗谱和等效拟合电路。所有的阻抗图谱,在高频到低频的频率区域范围内,都是由 1 个凹陷的半圆和斜线部分所组成。实际上,凹陷的半圆是

由 2 个部分重叠的半圆所组成。高频区半圆对应于接触电阻(R_i)和集流体与活性物质之间的电容(Q_1),中频区半圆对应于电荷转移电阻 (R_{ct}) 和双层电容 (Q_2)^[37-39]。 R_s 表示电解质和欧姆电阻, Z_w 表示钠离子扩散对应的 Warburg 阻抗(低频斜率为 σ)。通过拟合曲线,可出不同温度下的 R_s 和 R_{ct} (表 1)。

NVPOF 的钠离子扩散系数可以通过公式 $D=$

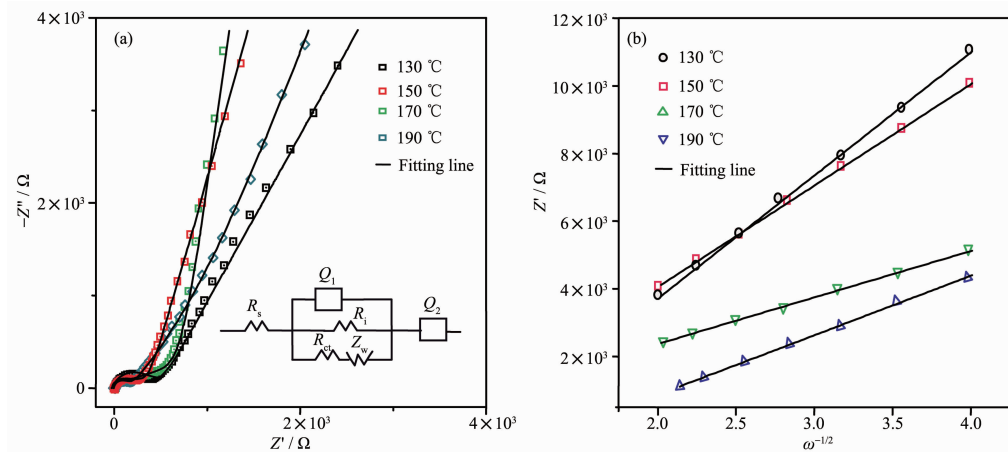


图 6 不同温度下合成 NVPOF 材料所组装半电池的(a) 交流阻抗谱(10 mHz~1 MHz)和 (b) 低频区 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 直接的线性拟合结果

Fig.6 (a) Nyquist EIS plots (10 mHz~1 MHz) of NVPOF materials prepared at different temperatures; (b) Linear fitting results between Z' and $\omega^{-1/2}$ for the low-frequency plots

表 1 不同合成温度下制得 NVPOF 的阻抗值和表观钠扩散系数 D_{Na}

Table 1 Impedance parameters and apparent Na diffusion coefficient D_{Na} of the NVPOF materials prepared under different temperatures

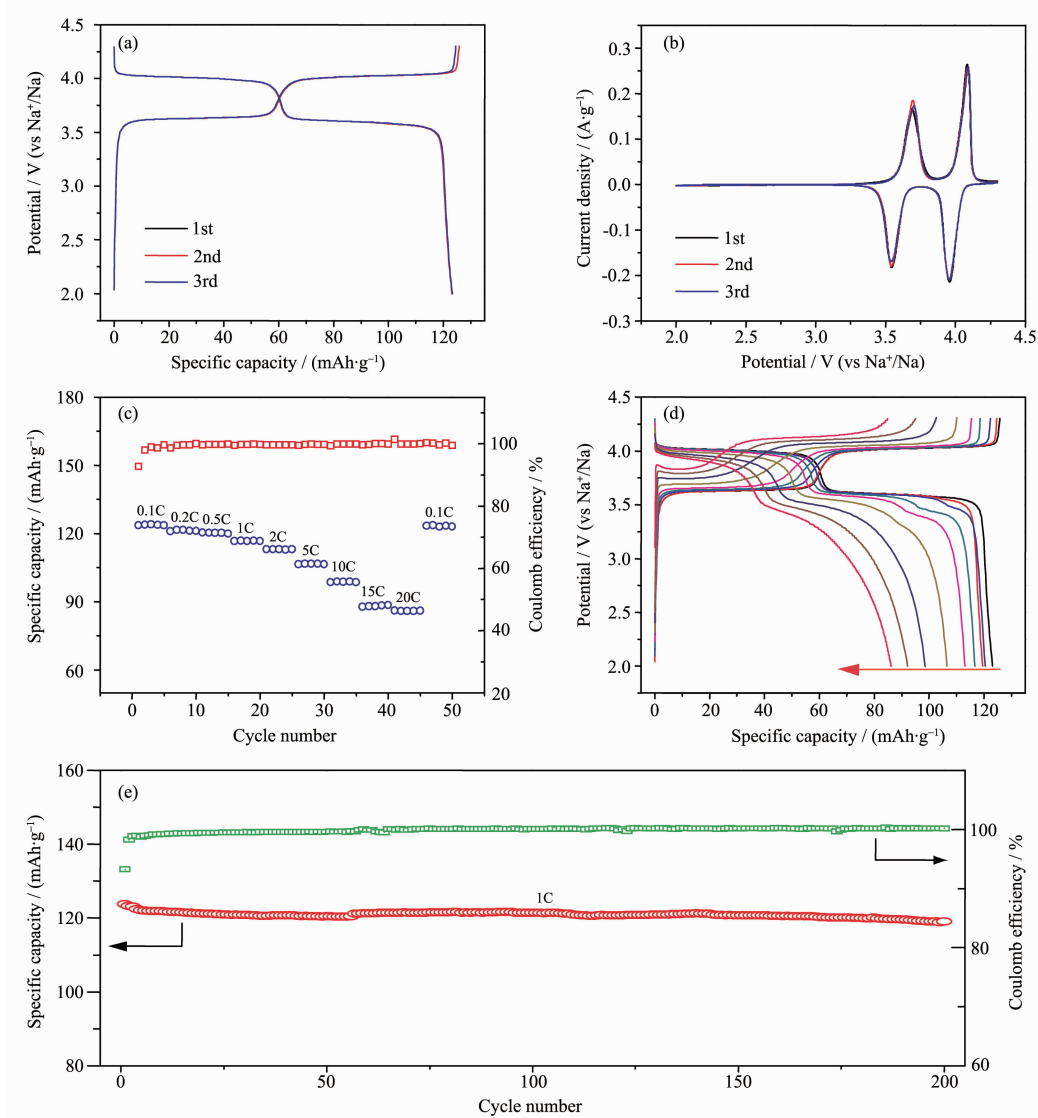
$T / ^\circ\text{C}$	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	σ	$D_{\text{Na}} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
130	7.48	565	3 640.77	$2.211\ 76 \times 10^{-18}$
150	6.81	383	2 995.57	$3.267\ 13 \times 10^{-18}$
170	3.56	205	471.995	$1.315\ 98 \times 10^{-16}$
190	4.36	232	1 376.44	$1.547\ 43 \times 10^{-17}$

$(R^2T^2)/(2A^2n^4F^2C^2\sigma^2)$ 计算得出。其中, D_{Na} 为 NVPOF 的钠离子扩散系数, R 为气体常数, T 为绝对温度, A 为电极片的表面积, n 为每个分子中参加氧化反应的电子数 ($n=2$), F 为法拉第常数, C 为电极中的钠离子浓度 ($7.69 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[34], σ 为与 Z' 相关的 Warburg 因子; $Z' = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}$ 。图 6b 为不同温度下合成的 NVPOF 在低频区 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 所做的直线和相应的线性拟合, 斜率为 σ 。由表 1 可知, 当温度为 170 °C 时钠离子的扩散速率最大 $D_{\text{Na}} = 1.31598 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 相比于固相法合成的 NVPOF 具有高的离子电导率。与水热合成法相比, 传统固相法合成的

NVPOF 粒径相对较大(粒径尺寸大小为微米级), 离子扩散速率较缓慢, 电极材料具有较大的阻抗值, 根据 $\sigma_{\text{ion}} = 1/(RS)$ (σ_{ion} 表示离子电导率, R 表示总阻值, S 表示电极的面积)^[40] 可知固相法合成的 NVPOF 具有相对较小的离子电导率, 与前文电化学性能的对比结果相一致。

2.5 最优化钠电性能评价

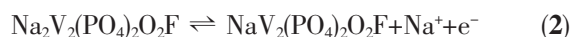
为了进一步说明 NVPOF 在 pH=7, 反应温度为 170 °C 下具有优异的电化学性能, 对其倍率和循环稳定性进行了测试。图 7(a,b) 表明 NVPOF 在 4.061/3.936 和 3.667/3.521 V 处有 2 对明显的氧化还原



(a) Initial three cycles of NVPOF at 0.1C; (b) CV plots at 0.1 mV·s⁻¹; (c) Rate performance; (d) Charge/discharge curves at various charge/discharge rates; (e) Cycling performance of NVPOF at 1C for 200 cycles

图 7 在 pH=7, 170 °C 条件合成的 NVPOF 材料在 2.0~4.3 V(vs Na⁺/Na) 电压范围内的电化学性能
Fig.7 Electrochemical characterization of the NVPOF nanocomposite in the voltage range of 2.0~4.3 V (vs Na⁺/Na) under pH=7 at 170 °C

峰,与充放电曲线的测试结果一致。相应的两步反应如下:



每个电化学反应过程都有一个 Na^+ 的嵌入/脱出,式(1)和(2)分别对应于充放电曲线中平台的下部和上部。此外,从充放电和 CV 曲线可以看出前 3 圈基本重合,故所有的 Na^+ 脱嵌过程都是高度可逆的,在 Na^+ 的脱嵌过程中材料保持了稳定的结构。图 7c 为不同倍率下放电比容量。在放电倍率分别为 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C, 10C, 15C 和 20C 时,材料对应的放电比容量分别为 123.2, 120.5, 120.2, 116.6, 113.1, 106.8, 98.6, 88.9 和 85.9 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。不同倍率下的库伦效率均接近 100%, 故材料展现出优异的倍率性能。此外,在不同电流密度下循环 50 圈后,当电流密度回到初始 0.1C 时,材料能够恢复其可逆容量至 123 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,表明 NVPOF 纳米材料在高倍率长时间循环后仍具有良好的稳定性。图 7d 为不同倍率下对应的充放电曲线。从图中可以看出,在 0.1~2C 的电流密度下,材料的充放电平台几乎没有出现极化,并且在 2C 的电流密度下,材料的容量保持率高达 91.8%。当电流密度为 20C 时,材料的容量保持率高达 70%(相比于 0.1C 的容量),展现出卓越的高倍率性能。在 1C 电流密度下循环性能图(图 7e)表明在 200 圈的循环过程中放电比容量几乎没有出现衰减,保持在 120 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。说明 NVPOF 具有稳定的晶体结构,在循环过程中不会出现结构改变和晶体结构坍塌的情况,并且材料的库伦效率接近 100%,说明在循环过程中 Na^+ 脱嵌都具有高度可逆性。

3 结 论

利用简单的水热法探索 NVPOF 的合成条件,包括调节合成的 pH 值和反应温度。发现当反应温度为 170 $^{\circ}\text{C}$, pH=7 时, NVPOF 可以表现出最佳的电化学性能。XRD 图可知 NVPOF 是纯相的,当用作钠离子电池正极材料时,在 0.1C 下具有 123.2 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量,在 1C 下循环 200 圈后仍有 92.6% 的容量保持率,且在 20C 的高倍率下放电比容量仍高达 85.9 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,展现出了优异的倍率性能。其优异的电化学性能是由于水热法合成的 NVPOF 具有形貌均一,颗粒尺寸较小决定的,纳米颗粒可以有效的缩短 Na^+ 嵌入/脱出的路径,加快了

离子的传输速率。与高温固相法制备得到的微米尺寸的 NVPOF 样品相比,离子电导率更高。因此,简单的水热法合成的高性能的 NVPOF 纳米材料可广泛应用于下一代可充电钠离子电池。

参考文献:

- [1] Liu J, Pang W K, Zhou T, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2017**, **10**(6):1456-1464
- [2] Mei P, Wu X L, Xie H M, et al. *RSC Adv.*, **2014**, **4**(49):25494-25501
- [3] Zhang H, Li C, Piszcz M, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, **46**(3):797-815
- [4] Li T R, Wu C L, Yuan H H, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2017**, **28**(11):2155-2158
- [5] Cui J, Zhan T G, Zhang K D, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2017**, **28**(12):2171-2179
- [6] Chen W, Gong Y F, Liu J H. *Chin. Chem. Lett.*, **2017**, **28**(4):709-718
- [7] ZHANG Ning(张宁), LIU Yong-Chang(刘永畅), CHEN Cheng-Cheng(陈程成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(09):1739-1750
- [8] GUO Jin-Zhi(郭晋芝), WAN Fan(万放), WU Xing-Long(吴兴隆), et al. *Journal of Molecular Science*(分子科学学报), **2016**, **32**(4):265-279
- [9] LI Wei(李伟), YAO Chen(姚晨), WU Xing-Long(吴兴隆), et al. *Journal of Molecular Science*(分子科学学报), **2013**, **6**:448-460
- [10] Guo J Z, Wu X L, Wan F, et al. *Chem. Eur. J.*, **2015**, **21**:17371-17378
- [11] Ren W H, Zheng Z P, Xu C, et al. *Nano Energy*, **2016**, **25**:145-153
- [12] Song W X, Ji X B, Yao Y P, et al. *PCCP*, **2014**, **16**(7):3055-3061
- [13] Wang W, Xu Q J, Liu H M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**(18):8440-8450
- [14] Kim J K, Lim Y J, Kim H, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2015**, **8**(12):3589-3596
- [15] Xiang X D, Zhang K, Chen J. *Adv. Mater.*, **2015**, **27**(36):5343-5364
- [16] Liu Q, Wang D X, Yang X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:21478-21485
- [17] Song W X, Ji X B, Wu Z P, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **256**:258-263
- [18] Yi H M, Ling M X, Xu W B, et al. *Nano Energy*, **2018**, **47**:340-352
- [19] Smiley D L, Goward G R, et al. *Chem. Mater.*, **2016**, **28**(21):7645-7656

- [20] Song W X, Ji X B, Wu Z P, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**(8):2571-2577
- [21] Tripathi R, Wood S M, Islam M S, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, **6**(8):2257-2264
- [22] Ruan Y L, Wang K, Song S D, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **160**:330-336
- [23] Zhao J P, He J P, Ding X C, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**(19):6854-6859
- [24] Serras P, Palomares V, Goi A, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **241**:56-60
- [25] Li Q F, Lin B, Zhang S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**(15):5719-5729
- [26] Di Lecce D, Fasciani C, Scrosati B, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, **7**(38):21198-21207
- [27] Duffort V, Talaie E, Black R, et al. *Chem. Mater.*, **2015**, **27**(7):2515-2524
- [28] Guo S H, Yu H J, Liu D Q, et al. *Chem. Commun.*, **2014**, **50**(59):7998-8001
- [29] Jiang X L, Liu S, Xu H Y, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, **51**(40):8480-8483
- [30] Kaliyappan K, Li R Y, Lushington A, et al. *ChemSusChem*, **2015**, **8**(15):2537-2543
- [31] Kalluri S, Seng K H, Pang W K, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, **6**(12):8953-8958
- [32] Li J Y, Wu X L, Zhang X H, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, **51**(80):14848-14851
- [33] Jin H Y, Dong J, Uchaker E, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**(34):17563-17568
- [34] Kumar P R, Jung Y H, Wang J E, et al. *J. Power Sources*, **2016**, **324**:421-427
- [35] Yin Y M, Xiong F Y, Pei C Y, et al. *Nano Energy*, **2017**, **41**:452-459
- [36] Guo J Z, Wang P F, Wu X L, et al. *Adv. Mater.*, **2017**, **29**:1701968
- [37] Gaberscek M, Moskon J, Erjavec B, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2008**, **11**(10):A170
- [38] Illig J, Schmidt J P, Weiss M, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **239**:670-679
- [39] Schmidt J P, Chrobak T, Ender M, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**(12):5342-5348
- [40] Zhu C, Wu C, Chen C C, et al. *Chem. Mater.*, **2017**, **29**(12):5207-5215