

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{V}_2\text{O}_{5-x}$ 复合材料的制备及储钠性能研究

王家虎¹, 王文馨¹, 杜鹏¹, 胡芳东¹, 姜晓蕾¹, 杨剑²

(1. 临沂大学 化学化工学院, 临沂 276005; 2. 山东大学 化学与化工学院, 济南 250000)

摘要: 当前制约钠离子电池发展的主要因素包括较低的能量/功率密度和较差的循环性能, 而在正极材料表面包覆含氧缺陷金属氧化物层, 可以有效提高材料的电子导电率, 保证高振实密度、能量密度和功率密度。本文通过温和的溶剂热反应制备 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 纳米片前驱体并结合高温煅烧合成 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{V}_2\text{O}_{5-x}$ 复合材料。其结构通过 XRD、TEM、SEM、XPS 和 TGA 测试进行表征。作为钠离子电池的正极材料, 展现了优异的循环性能和倍率性能。在 0.2C 倍率下, 首圈放电比容量为 123 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 140 圈后容量保持在 109 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当电流密度提高至 1C, 首圈放电比容量达到 72 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 充放电循环 500 圈后, 容量保持率高达 84%。优异的电化学性能归因于材料表面包覆的具有丰富结构缺陷的无定型层, 有效提高了离子的扩散和电子导电率。此方法将有助于钠离子电池的实际应用。

关键词: 正极材料; 氧缺陷; 电化学性能; 钠离子电池

中图分类号: O646 文献标识码: A

Synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{V}_2\text{O}_{5-x}$ as Cathode Material for Sodium-ion Battery

WANG Jia-Hu¹, WANG Wen-Xin¹, DU Peng¹, HU Fang-Dong¹, JIANG Xiao-Lei¹, YANG Jian²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi 276005, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250000, China)

Abstract: Low energy/power density and inferior cycling stability are bottlenecks to restrict the applications of sodium-ion batteries. Recently, coating the surface of cathode material by metal oxides containing oxygen vacancies, was regarded as an effective strategy to improve electrical conductivity and power/energy density. In this study, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{V}_2\text{O}_{5-x}$ nanosheets were synthesized via hydrothermal strategy followed by heat treatment. X-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and thermogravimetric analysis were applied to investigate the structure of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{V}_2\text{O}_{5-x}$. As a cathode of sodium-ion batteries, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{V}_2\text{O}_{5-x}$ delivers excellent cycling stability and rate capability. It exhibits an initial discharge capacity of 123 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.2C, and a discharge capacity of 109 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 140 cycles. At 1C, its initial reversible capacity is 72 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, which remains 84% after 500 cycles. The outstanding electrochemical property could be ascribed to its enhanced sodium-diffusion and improved electronic conductivity induced by disordered surface coating. Furthermore, it encourages more investigations into practical sodium-ion battery applications.

Key words: cathode material; oxygen deficient; electrochemical performance; sodium-ion battery

收稿日期: 2019-01-28; 收到修改稿日期: 2019-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(21701079); 山东省自然科学基金(ZR2017BB016); 地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201710452017); 山东省本科教改项目(Z2018S006)
National Natural Science Foundation of China (21701079); Shandong Provincial Natural Science Foundation (ZR2017BB016); Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program (201710452017); Undergraduate Education Reform Project of Shandong Province (Z2018S006)

作者简介: 王家虎(1998-), 男, 本科生. E-mail: 2909099985@qq.com

通讯作者: 姜晓蕾, 讲师. E-mail: jiangxiaolei@lyu.edu.cn; 杨剑, 教授. E-mail: yangjian@sdu.edu.cn

目前高性能锂离子电池广泛应用于便携式电子产品,但是高昂的价格和锂资源分布不均衡限制了其进一步发展,尤其是能量密度和功率密度等方面需要改进和提升。钠资源在地壳中储量丰富且分布广泛。因此,钠离子电池有望成为取代锂离子电池的新一代能源产品^[1-5]。

正极材料价格昂贵,并且对钠离子电池的功率密度和能量密度至关重要。目前所研究的储钠正极材料主要有三元材料、聚阴离子化合物及有机化合物等^[6-8]。相比其它正极材料,NASICON型聚阴离子化合物因其开放的结构和畅通的钠离子扩散通道被普遍认为是具有前途的钠离子电池正极材料^[9-10]。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (简称为 NVPF)是由 $[\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_3]$ 双八面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体组成,沿着 *a* 和 *b* 轴方向,具有开放的可脱嵌 Na^+ 通道,具有较快的钠离子扩散速率。由于氟极强的诱导效应,含氟磷酸盐往往具有比其它钠离子电池正极材料更高的工作电压(3.95 V vs. Na^+/Na),理论容量为 $128 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[11-13]。然而,NVPF面临的最大问题是电子导电率低。可以通过杂原子掺杂和导电碳材料包覆提高电子导电性,进而改善钠离子电池的循环和倍率性能^[14-16]。湘潭大学的王先友课题组^[17]成功地将Cr掺杂到结构NVPF中,并且优化了Cr的掺杂量,使得NVPF的循环稳定性提升。吉林大学魏英金课题组^[18]采用Sol-Gel法制备出NVPF@C复合材料,电子导电率提高至 $1.0\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。经过电化学测试,此材料的放电比容量为 $117 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率也很优异。之后,他们^[19]又将NVPF分散到介孔碳阵中,不仅改善了电子、离子在不同纳米颗粒之间的传输,也有利于电解液在循环过程中的浸润,因此NVPF@C展现出了非常优异的大倍率性能。在15C和30C大电流密度下,比容量接近74和57 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,30C下充放电循环3000圈以后容量保持率为50%。然而,包覆导电碳材料会造成诸如振实密度低、热变电阻小、在高电压窗口下电化学活性低等问题^[20-21]。

本课题组的前期研究工作发现,在电极材料表面上形成含有氧缺陷的非晶层能有效提高电极材料的电化学性能,避免了由碳包覆引起的问题^[22]。在本工作中,本课题组制备了纳米片状的NVPF,在其表面包覆几纳米厚度的含氧缺陷的 V_2O_{5-x} 。此无定型层存在丰富的结构缺陷,能够有效地提高离子的扩散和电子导电率。因此,作为钠离子电池的正极材料,NVPF@ V_2O_{5-x} 展现了优异的循环性能和倍率性能。

1 实验方法

1.1 材料的制备

所需药品 NaF (分析纯), NaH_2PO_4 (分析纯), NH_4VO_3 (分析纯)均从国药试剂公司购买。按照化学计量比称取 3 mmol NaF 和 2 mmol NaH_2PO_4 ,分散到 8 mL 水和 32 mL PEG400 的混合溶液中,磁力搅拌 10 min。向此混合溶液中加入 2 mmol NH_4VO_3 ,充分搅拌之后转移到水热釜中在 170 °C 反应 10 h。用蒸馏水和乙醇分别离心洗涤数次,放入真空干燥箱干燥过夜。所得样品标记为 NVPF。将此样品与 5wt%的 V_2O_5 充分研磨混合后在Ar(95vol%)/ H_2 (5vol%)混合气氛下 600 °C 煅烧 2 h,得到灰黑色粉末状产物,标记为 NVPF@VO。

1.2 材料的表征

在X射线粉末衍射仪 Bruker D8 advance 上对样品进行物相分析,铜靶 $\text{CuK}\alpha$ 线,波长为 0.15418 nm。样品形貌通过透射电子显微镜(TEM, JEM-1011)和扫描电子显微镜(SEM, 日本日立 S-3400N)表征。X射线光电子能谱(XPS)使用 ESCALAB 250 仪器检测,每个能谱都用 C1s 的结合能(284.6 eV)校准。

1.3 电池的组装和测试

工作电极的制备过程如下:按照质量百分比 70%活性物质(即 NVPF 和 NVPF@VO), 20%乙炔黑, 10%聚偏氟乙烯(PVDF)的比例混合,并加入少量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂制成浆料。将混合浆料涂布在铝箔上并在 80 °C 真空干燥后辊压,并切成直径为 12 mm 的圆形极片(担载活性物质的质量约为 $15 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$)。在充满氩气的手套箱中组装半电池,金属钠为对电极,Whatman 玻璃纤维隔膜,电解液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4 的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(1/1, V/V)混合溶液,并添加 2wt% 氟代碳酸乙烯酯(FEC)。采用 Land CT2001A 电池循环仪进行电池的恒电流充放电循环测试。交流阻抗在 Autolab PGSTAT302N 电化学工作站上测试。为了计算方便,1C 定义为电流密度 $130 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

NVPF 和 NVPF@VO 样品的 XRD 图谱如图 1 所示。NVPF 和 NVPF@VO 样品衍射峰的位置和强度基本一致,所有的衍射峰能够指标化为四方相,空间群为 $P4_2/mnm$,与之前的文献报道结果一致^[23-25]。说明 V_2O_5 的加入并没有破坏 NVPF 的结

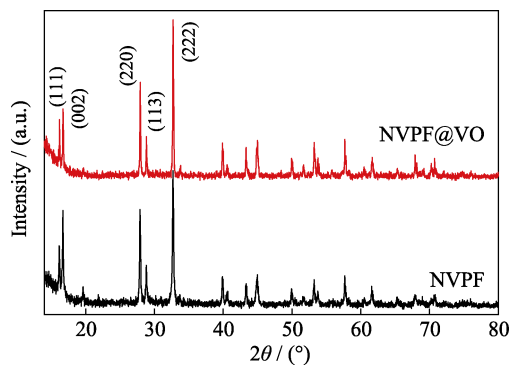


图 1 NVPF 与 NVPF@VO 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of NVPF and NVPF@VO samples

构。衍射峰的位置没有发生变化,说明 V_2O_5 包覆在 NVPF 材料的表面,并没有进入材料的晶格中。NVPF 和 NVPF@VO 样品中没有检测到杂质相的峰,说明所制得的产品纯度较高。

2.2 形貌观察与结构分析

图 2(a)是 NVPF@VO 样品的透射电子显微镜(TEM)照片。样品是长为 $50\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ 左右的纳米片状形貌,但是存在团聚现象。纳米片容易叠加,如图 2(b)所示。为了进一步得到 NVPF@VO 材料的表面信息,通过高分辨透射电镜照片(图 2(c))可以看出,在晶体的表面有一层厚度为 $2\sim 4\text{ nm}$ 的无定型层。此无定型层中存在丰富的结构缺陷,氧空位能够有效地促进离子的扩散,并且为电子在各个纳米颗粒之间的移动提供良好的导电通道。在红外谱图(图 2(d))中, 1100 cm^{-1} 位置的峰对应 PO_4 四面体中 P-O 键的不对称伸缩振动, 667 和 559 cm^{-1} 位置的峰分别对应 P-O 键的对称伸缩振动和弯曲振动^[25-26]。 950 cm^{-1} 处的峰代表了 V-F 键的振动^[26]。

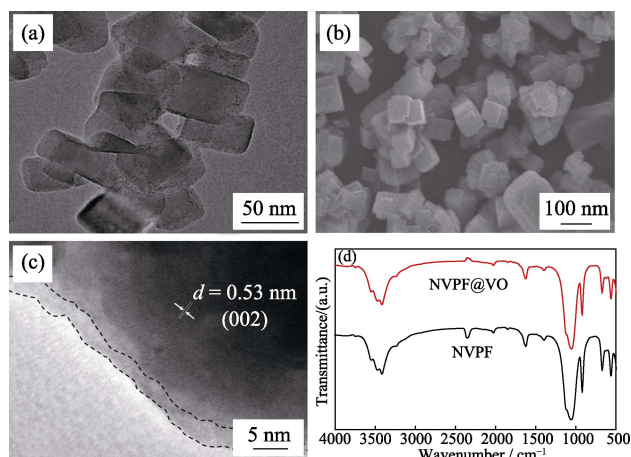


图 2 NVPF@VO 样品的(a)TEM, (b)SEM, (c)HRTEM 照片以及(d)NVPF 与 NVPF@VO 的红外谱图

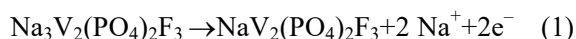
Fig. 2 (a) TEM, (b) SEM, (c) HRTEM images of NVPF@VO, and (d) FT-IR spectra of NVPF and NVPF@VO

2.3 XPS 分析

采用高分辨 XPS 光谱分析 NVPF@VO 的无定型表面层的 V 元素氧化态。如图 3(a)所示, $V2p$ 的信号峰能够分为两对 $V2p_{1/2}$ 和 $V2p_{3/2}$ 峰,结合能为 517.2 和 524.8 eV 的强峰分别对应 V^{5+} 的 $V2p_{3/2}$ 和 $V2p_{1/2}$ 。结合能为 516.0 和 523.7 eV 的弱峰可能来源于 V^{4+} 的 $V2p_{3/2}$ 和 $V2p_{1/2}$ ^[26-29]。结果表明 V^{4+} 的出现可能与制备过程中中间产物在 Ar/H_2 混合气下的高温煅烧有关。材料在还原过程中形成氧并释放出来,导致了氧缺陷的出现,形成了 V_2O_{5-x} 。结合 HRTEM 的数据, V^{5+} 到 V^{4+} 的转变使得晶格应力发生变化,结构重组,逐渐无定型化。由于材料的表面活性高,氧很容易从内部向外释放,所以在材料的表面容易形成无定型层^[28]。根据峰面积计算 V^{5+}/V^{4+} 的摩尔比发现,随着 Ar^+ 溅射时间的延长, V^{4+} 浓度逐步降低,说明晶体内部 V^{5+} 被还原为 V^{4+} 的概率越来越低(图 3(b~c))。同时,样品在空气中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 再煅烧 1 h 后进行热重分析,数据表现为增重,这可能是氧原子占据空缺位置造成的,佐证了氧缺陷的存在(如图 3(d)所示)。

2.4 电化学性能

图 4(a~b)是 NVPF 与 NVPF@VO 作为钠离子电池正极材料在 $0.2C$ 下的充放电曲线,存在两对电化学平台,分别为 $3.53\text{ V}/3.96\text{ V}$ 和 $4.08\text{ V}/3.71\text{ V}$, 对应于两个 Na^+ 在脱出和嵌入过程中 V^{3+}/V^{4+} 氧化还原反应^[30-31], 即



NVPF 的首次放电比容量为 $93\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 明显低于 NVPF@VO 的首次放电比容量 $123\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外, NVPF@VO 的第二圈和第三圈充放电曲线与第一圈的基本重合,说明 NVPF@VO 的循环可逆性优于 NVPF。通过图 4(c)的比较, NVPF@VO 不论是首圈的放电比容量还是循环稳定性都要优于 NVPF。在 $0.2C$ 倍率下循环 140 圈, NVPF@VO 的放电比容量为 $109\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率高达 89% 。将电流密度从 $0.2C$ 逐步提高至 $5C$, 测试 NVPF 与 NVPF@VO 的倍率性能(图 4(d))。NVPF@VO 的平均放电比容量为 $121(0.2C)$, $101(0.5C)$, $72(1C)$, $45(2C)$ 和 $20\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}(5C)$ 。当电流密度再降低至 $0.2C$ 后, 放电比容量再次回到 $122\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。但是, NVPF 的倍率性能相对较差,说明无定型层 V_2O_{5-x} 有利于 NVPF 的储钠性能。如图 4(e)所示, 在较大倍率($1C$)下 NVPF@VO 有优异的长循环性能, 充放电循环 500 圈后, 容量保持率高达 84% , 明显高于 NVPF。

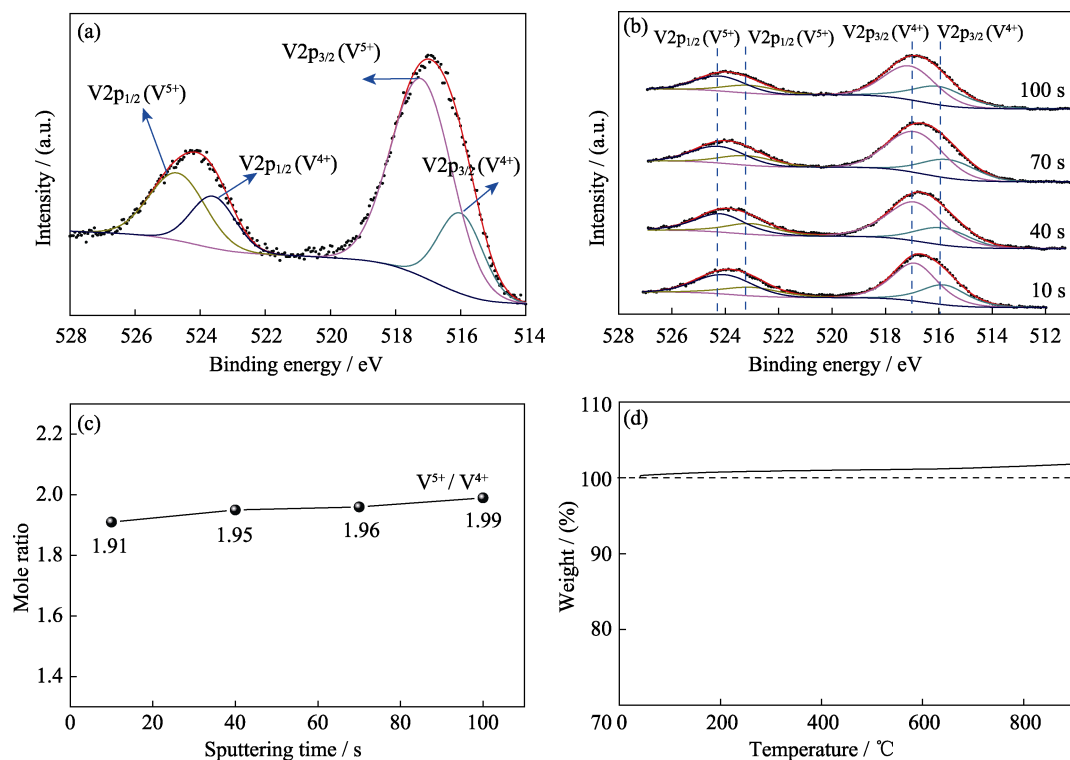


图 3 (a) NVPF@VO 的 V 元素 XPS 精细图谱, (b) NVPF@VO 在不同溅射时间下的 V 元素 XPS 精细图谱,

(c) 不同溅射时间下 V^{5+}/V^{4+} 的摩尔比, 以及 (d) NVPF@VO 在空气中的热重曲线, 升温速率为 $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$

Fig. 3 (a) XPS spectrum of V2p of NVPF@VO, (b) XPS spectra of V2p of NVPF@VO sputtered by Ar^+ plasmon for different time, (c) mole ratio of V^{5+}/V^{4+} varied with the sputtering time, and (d) TG curve of NVPF@VO measured at a heating rate of $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ in air

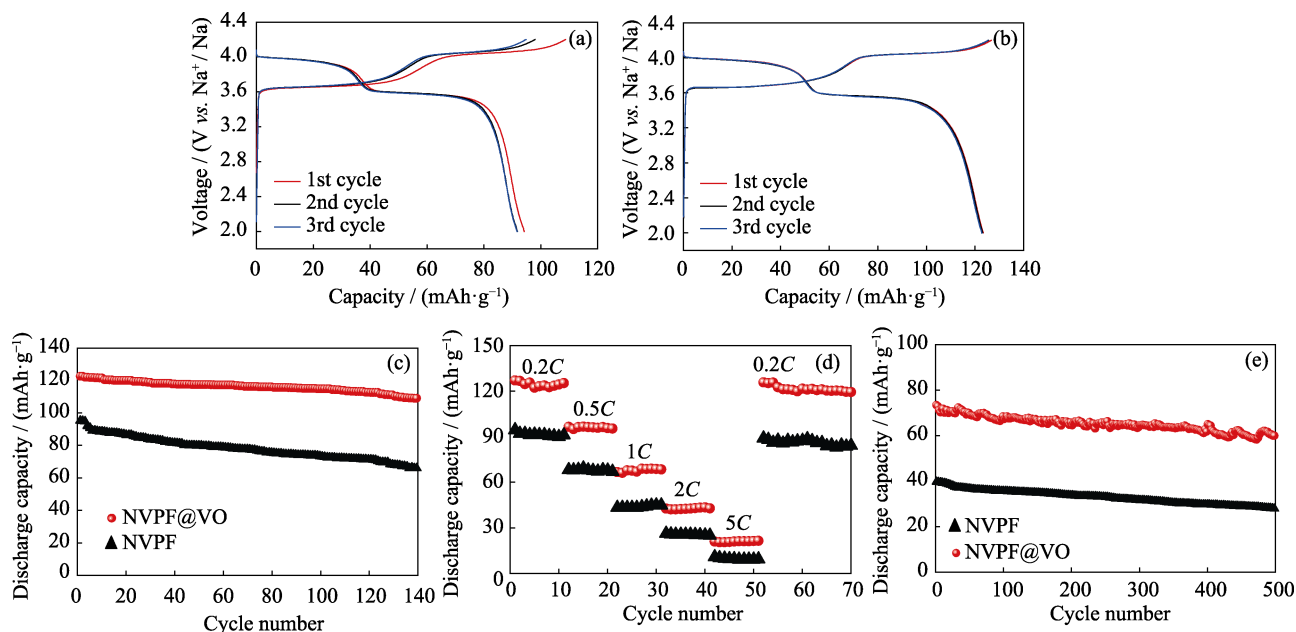


图 4 作为钠离子电池正极材料: (a) 在 $0.2C$ 下 NVPF 的充放电曲线; (b) 在 $0.2C$ 下 NVPF@VO 的充放电曲线; (c) NVPF 与 NVPF@VO 在 $0.2C$ 下的循环性能图; (d) NVPF 与 NVPF@VO 的倍率性能图; (e) NVPF@VO 和 NVPF 在 $1C$ 下的循环性能图

Fig. 4 NVPF@VO and NVPF as a cathode material for sodium-ion batteries: charge/discharge profiles of (a) NVPF and (b) NVPF@VO at $0.2C$, (c) cycling performance and (d) rate capacity of NVPF and NVPF@VO, and (e) long cycling performances of NVPF@VO and NVPF at $1C$

用于为了研究样品电化学行为和动力学反应过程, 进一步测试了 NVPF 和 NVPF@VO 的交流阻抗性能。图 5(a) 是测试的 Nyquist 图谱及电路拟合图。

NVPF@VO 的电荷转移电阻($R_{ct}=72\text{ }\Omega$)比 NVPF 电荷转移电阻($R_{ct}=155\text{ }\Omega$)低得多, 意味着 NVPF@VO 中钠离子电荷传输动力学快。可以根据公式(2)计算

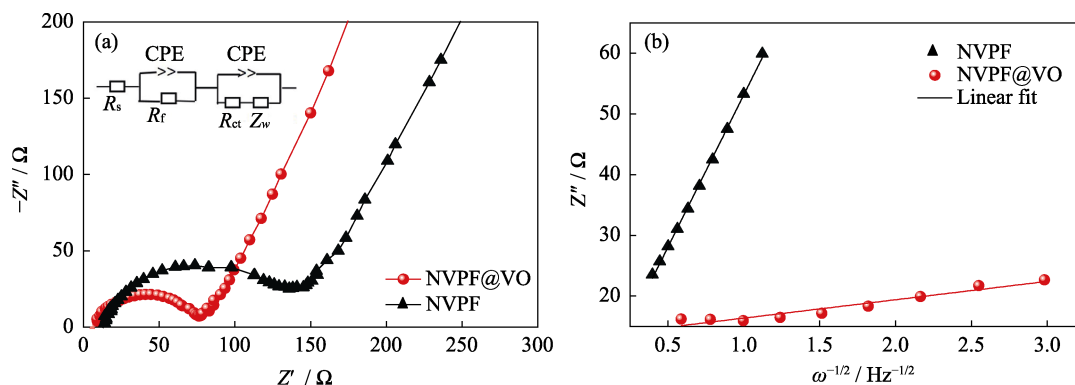


图 5 (a)NVPF 与 NVPF@VO 的交流阻抗谱图及对应的等效电路图, (b)低频区 Z''_{re} 与 $\omega^{-1/2}$ 之间的关系曲线
Fig. 5 (a) EIS spectra and (b) relationship between the Z''_{re} and $\omega^{-1/2}$ in the low frequency region of NVPF and NVPF@VO

钠离子扩散系数^[32]:

$$D = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (2)$$

其中, R 为气体常数; T 为绝对温度; A 为电极的比表面积; n 代表在氧化还原过程中电子转移数; F 为法拉第常数; C 为钠离子浓度; σ 为 Warburg 系数, 与 Z''_{re} 相关, 从公式(3)得出:

$$Z''_{\text{re}} = R_e + R_{\text{ct}} + \sigma \omega^{1/2} \quad (3)$$

ω 为低频区的角频率。 Z''_{re} 通过与 $\omega^{1/2}$ 的线性关系可以得到 Warburg 系数(图 5(b))。基于公式(2)和公式(3), 计算出 NVPF 和 NVPF@VO 的 Warburg 系数和 Na^+ 扩散系数。NVPF@VO 的 Na^+ 扩散系数($4.77 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 高于 NVPF ($7.63 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 说明无定型层 $V_2\text{O}_{5-x}$ 能够促进钠离子扩散。

3 结论

通过温和的一步溶剂热反应并在氩氢混合气下高温煅烧合成纳米片状含氧缺陷的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@V_2\text{O}_{5-x}$ 复合材料, 由结晶核及含 V^{4+} /氧空位的无定型层组成。此无定型层改善了钠离子的扩散、提高了电子导电率, 使得 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@V_2\text{O}_{5-x}$ 作为钠离子电池正极材料无论是可逆比容量、倍率性能, 还是循环稳定性都得到明显提升。在 $0.2C$ 倍率下, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@V_2\text{O}_{5-x}$ 充放电循环 140 圈后容量保持在 $109 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电流密度提高至 $1C$, 充放电循环 500 圈后, 容量保持率高达 84%。为获得大倍率性能优异的高能量密度、高功率密度的正极材料提供了简便有效的制备方法。

参考文献:

- [1] XIAO N, PAN Y, SONG Y, *et al.* Electrochemical behavior of Sb-Si nanocomposite thin films as anode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(5): 494–500.
- [2] TANG W J, WANG X L, XIE D, *et al.* Hollow metallic 1T MoS_2 arrays grown on carbon cloth: a freestanding electrode for sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(37): 18318–18324.
- [3] QI Y, MU L, ZHAO J, *et al.* Multiscale graphene-based materials for applications in sodium ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9**(8): 1803342.
- [4] SU D W, WANG G X. Single-crystalline bilayered $V_2\text{O}_5$ nanobelts for high-capacity sodium-ion batteries. *ACS Nano*, 2013, **7**(12): 11218–11226.
- [5] LI P, JEONG J Y, JIN B J, *et al.* Vertically oriented MoS_2 with spatially controlled geometry on nitrogenous graphene sheets for high-performance sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(19): 1703300.
- [6] ZHONG X, YANG Z Z, JIANG Y, *et al.* Carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ anchored on freestanding graphite foam for high-performance sodium-ion cathodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(47): 32360–32365.
- [7] KIM D J, HERMANN K R, PROKOFJEVS A, *et al.* Redox-active macrocycles for organic rechargeable batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(19): 6635–6643.
- [8] SHAKOOR R A, SEO D H, KIM H, *et al.* A combined first principles and experimental study on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ for rechargeable Na batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(38): 20535–20541.
- [9] ZHANG J, LIU W, HU H, *et al.* An advanced blackberry-shaped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode: assists in high-rate performance and long-life stability. *Electrochimica Acta*, 2018, **292**: 736–741.
- [10] ZHU C, FU Y, YU Y, *et al.* Designed nanoarchitectures by electrostatic spray deposition for energy storage. *Advanced Materials*, 2019, **31**(1): 1803408.
- [11] SHEN C, LONG H, WANG G C, *et al.* $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@C$ dispersed within carbon nanotube frameworks as a high tap density cathode for high-performance sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(14): 6007–6014.
- [12] BIANCHINI M, BRISSET N, FAUTH F, *et al.* $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ revisited: a high-resolution diffraction study. *Chemistry of Materials*, 2014, **26**(14): 4238–4247.
- [13] 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. *Chemistry-A European Journal*, 2018, **24**(12): 2913–2919.
- [14] WANG H L, YANG Y, LIANG Y Y, *et al.* $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ nanorods grown on graphene sheets for ultrahigh-rate-performance lithium ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011,

- 50(32):** 7364–7368.
- [15] ZHANG Y, GUO S R, XU H Y. Synthesis of uniform hierarchical $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ hollow microspheres as a cathode material for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(10)**: 4525–4534.
- [16] YI H M, LING M X, XU W B, *et al.* VSC-doping and VSU-doping of $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ compounds for sodium ion battery cathodes: analysis of electrochemical performance and kinetic properties. *Nano Energy*, 2018, **47**: 340–352.
- [17] 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. *Journal of Power Sources*, 2006, **160**: 698–703.
- [18] JIANG T, CHEN G, LI A, *et al.* Sol-Gel preparation and electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ composite cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **478**: 604–607.
- [19] LIU Q, WANG D, YANG X, *et al.* Carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ nanoparticles embedded in a mesoporous carbon matrix as a potential cathode material for sodium-ion batteries with superior rate capability and long-term cycle life. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(43)**: 21478–21485.
- [20] DOMINKO R, BELE M, GABERSCEK M, *et al.* Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of LiFePO_4/C composites. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, **152(3)**: A607–A610.
- [21] XIA X H, DENG S J, XIE D, *et al.* Boosting sodium ion storage by anchoring MoO_2 on vertical graphene arrays. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(32)**: 15546–15552.
- [22] JIANG X L, XU H Y, MAO H Z, *et al.* Surface-disordered and oxygen-deficient $\text{LiTi}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ nanoparticles for enhanced lithium-ion storage. *Journal of Power Sources*, 2016, **320**: 94–103.
- [23] BIANCHINI M, XIAO P H, WANG Y, *et al.* Additional sodium insertion into polyanionic cathodes for higher-energy Na-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(18)**: 1700514.
- [24] 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. *Chemistry of Materials*, 2017, **29(12)**: 5207–5215.
- [25] CAI Y S, CAO X X, LUO Z G, *et al.* Caging $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ microcubes in cross-linked graphene enabling ultrafast sodium storage and long-term cycling. *Advanced Science*, 2018, **5**: 1800680.
- [26] GUO J Z, WANG P F, WU X L, *et al.* High-energy/power and low-temperature cathode for sodium-ion batteries: *in situ* XRD study and superior full-cell performance. *Advanced Materials*, 2017, **29(12)**: 1701968.
- [27] JIN H, DONG J, UCHAKER E, *et al.* Three dimensional architecture of carbon wrapped multilayer $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ nanocubes embedded in graphene for improved sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(34)**: 17563–17568.
- [28] CHEN L, JIANG X L, WANG N, *et al.* Surface-amorphous and oxygen-deficient Li_3VO_4 as a promising anode material for lithium-ion batteries. *Advanced Science*, 2015, **2(9)**: 1500090.
- [29] RAJU V, RAINS J, GATES C, *et al.* Superior cathode of sodium-ion batteries: orthorhombic V_2O_5 nanoparticles generated in nanoporous carbon by ambient hydrolysis deposition. *Nano letters*, 2014, **14(7)**: 4119–4124.
- [30] LIU Z, HU Y Y, DUNSTAN M T, *et al.* Local structure and dynamics in the Na ion battery positive electrode material $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. *Chemistry of Materials*, 2014, **26(8)**: 2513–2521.
- [31] SONG W, CAO X, WU Z, *et al.* Investigation of the sodium ion pathway and cathode behavior in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ combined *via* a first principles calculation. *Langmuir*, 2014, **30(41)**: 12438–12446.
- [32] DENG C, ZHANG S, YANG S Y, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{SiO}_4$ ($\text{M}=\text{Zn}^{2+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+}) cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**: 386–392.