

Na₄Fe_xP₄O_{12+x}/C 钠离子电池正极材料的 结构演变及其电化学性能

万俊池, 杜路路, 张永上, 李琳, 刘建德, 张林森

(郑州轻工业大学 新能源学院, 郑州 450001)

摘要: 开发低成本和长寿命的钠离子电池(SIBs)正极材料是实现大规模储能的关键。铁基磷酸盐正极材料具有高理论容量、良好的结构稳定性和丰富的储量, 近年来备受关注。本研究通过溶胶凝胶技术以及热处理过程, 制备了一系列 Na₄Fe_xP₄O_{12+x}/C(x=2.6~3.3)电极材料, 探究了 Na₄Fe_xP₄O_{12+x}/C 电极材料的相结构对电化学性能的影响。研究发现 Na₄Fe_xP₄O_{12+x}/C 电极材料主要存在 Na₂FeP₂O₇(NFPO)相、Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇(NFPP)相以及 NaFePO₄(NFP)相。Na₄Fe_{3.1}P₄O_{15.1}/C 电极材料中 NFPP 相的含量最高, 具有电子和钠离子传导快的特点, 表现出最佳的电化学性能。以 Na₄Fe_{3.1}P₄O_{15.1}/C 为正极的 SIB 表现出较高的可逆容量, 在 0.1C(1C=129 mAh·g⁻¹)电流密度下放电比容量达到 102.8 mAh·g⁻¹, 过 700 圈循环后容量保持率为 88.7%。同时, 该电池具有出色的倍率性能, 在 5C 电流密度下放电比容量为 61.5 mAh·g⁻¹。

关键词: 钠离子电池; 铁基磷酸盐; 相转变; 电化学性能

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)05-0497-07

Structural Evolution and Electrochemical Performance of Na₄Fe_xP₄O_{12+x}/C Cathode Materials for Sodium-ion Batteries

WAN Junchi, DU Lulu, ZHANG Yongshang, LI Lin, LIU Jiande, ZHANG Linsen

(School of New Energy, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The development of low-cost and long-lifespan sodium-ion battery (SIB) cathode materials is crucial for large-scale energy storage. Iron-based phosphate cathode materials have attracted significant attention in recent years for their high theoretical capacity, excellent structural stability and rich resources. Here, a series of Na₄Fe_xP₄O_{12+x}/C (x=2.6–3.3) electrode materials are prepared using Sol-Gel technique and thermal treatment process. Effect of the phase structure on electrochemical performance of Na₄Fe_xP₄O_{12+x}/C electrode materials is investigated. It is found that three phases, including Na₂FeP₂O₇ (NFPO), Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇ (NFPP) and NaFePO₄ (NFP), mainly exist in the Na₄Fe_xP₄O_{12+x}/C system. Among Na₄Fe_xP₄O_{12+x}/C electrode materials, Na₄Fe_{3.1}P₄O_{15.1}/C electrode material with the

收稿日期: 2024-11-20; 收到修改稿日期: 2025-01-13; 网络出版日期: 2025-02-13

基金项目: 河南省重点研发专项(241111240300); 郑州轻工业大学博士科研基金(2024BSJJ021); 河南省杰出外籍科学家工作室(GZS2024016); 中原学者工作站项目(234400510015); 郑州市科技惠民计划项目(2023KJHM0028) Key Program of Henan Province for Science and Technology (241111240300); Doctoral Science Research Foundation of Zhengzhou University of Light Industry (2024BSJJ021); Henan Outstanding Foreign Scientists Studio (GZS2024016); Zhongyuan Scholar Workstation Funded Project (234400510015); Zhengzhou Science and Technology for People Project (2023KJHM0028)

作者简介: 万俊池(1995–), 男, 硕士研究生. E-mail: 875801788@qq.com

WAN Junchi (1995–), male, Master candidate. E-mail: 875801788@qq.com

通信作者: 杜路路, 讲师. E-mail: 2024007@zzuli.edu.cn; 张林森, 教授. E-mail: hnzhanglinsen@163.com

DU Lulu, lecturer. E-mail: 2024007@zzuli.edu.cn; ZHANG Linsen, professor. E-mail: hnzhanglinsen@163.com

highest content of NFPP phase possesses rapid electronic and sodium-ion conduction characteristics, thereby exhibiting the optimal electrochemical performance. As a result, the SIB equipped with $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ electrode material shows high reversible capacity, with a discharge specific capacity of $102.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of 0.1C ($1\text{C}=129 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), as well as capacity retention of 88.7% after 700 cycles. Furthermore, the as-assembled battery exhibits excellent rate performance with a discharge specific capacity of $61.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of 5C .

Key words: sodium-ion battery; iron-based phosphate; phase transition; electrochemical performance

不断使用化石燃料造成了严重的环境问题以及能源危机,发展绿色高效的能源储存系统能够有效解决以上环境和能源问题,是可持续发展的必然选择^[1-5]。当前,锂离子电池在储能设备中占据主导地位,但是锂资源在地球中的储量有限^[6],仅为 0.0065%。而钠资源在地球中储量丰富(2.3%),因此, SIBs 具有资源丰富和成本低廉等优势^[7-8],有望成为锂离子电池的替代品,特别是在大规模储能系统中^[9]。然而,缺乏低成本和长寿命的 SIBs 正极材料是限制其商业应用的主要障碍。

目前,研究较为广泛的 SIBs 正极材料有过渡金属氧化物型^[10-12]、聚阴离子型^[13-14]以及类普鲁士蓝型。其中,聚阴离子型电极材料具有结构稳定、体积变化小、工作电压高等特点,是一种极具发展前景的 SIBs 正极材料^[12]。根据阴离子类型,聚阴离子型正极材料主要划分为六类:磷酸盐、焦磷酸盐、硫酸盐、硅酸盐、磷酸/焦磷酸混合盐、氟磷酸混合盐^[15-16]。铁基磷酸盐正极材料具有成本低廉、原材料储量丰富以及无毒无害等优点^[17-18],近年来受到了广泛关注。在众多铁基磷酸盐正极材料中, $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}$ ($2 \leq x \leq 4$) 在循环过程中体积变化小(小于 3%),表现出良好的循环稳定性,且可以有效降低整体电池成本,有望促进 SIBs 的广泛应用^[19-20]。

常见的 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}$ 电极材料主要存在 NFPO 相、NFPP 相、NFP 相^[21]。NFPO 的热力学稳定相结构为三斜相,具有三维离子通道,但其较低的理论容量($90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和工作电压(小于 3.0 V)限制了进一步应用。NFP 具有橄榄石型和磷铁钠矿型两种相结构,其热力学稳定相为电化学惰性的磷铁钠矿型结构,而具备电化学活性的橄榄石型 NFP 是由磷酸铁锂(LFP)通过离子交换法得到,但其在充放电过程中会转变为电化学惰性的磷铁钠矿型结构。NFPP 具有开放的三维框架结构,使其具备快速的 Na^+ 扩散路径,同时兼具较高的理论容量($129 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)^[22]。由于结构复杂多变,很难制备出纯相的 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}$ 电极材料。因此, $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}$ 通常为多相混合的电极材料。然而,目前关于 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}$ 电极材料的相结构演变对其电化学性能影响的报道并不多。掌握

$\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}$ 电极材料的相结构演变与电化学性能的构效关系对实现电化学性能优化具有重要意义。此外, $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}$ 电极材料导电性差也限制了其进一步规模化应用。

为了研究 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}$ 电极材料的相结构演变对电化学性能的影响规律,以及提高 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}$ 电极材料的导电性,本研究采用简单的溶胶凝胶法,通过调整不同的钠/铁比来调控材料的相结构,同时通过碳掺杂改善 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}$ 材料的导电性。本工作制备了一系列 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ ($x=2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3$) 电极材料,并研究了其相结构与电化学性能的构效关系。结果表明,通过调控 x ,可以抑制 NFPO 相和 NFP 相的生成,构筑得到高含量 NFPP 相的电极材料。通过调控相结构以及碳掺杂,获得了具有优异循环稳定性和倍率性能的 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料。

1 实验方法

1.1 材料制备

采用溶胶凝胶法结合热处理法制备 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料。按照相应化学计量比称量 NaH_2PO_4 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸(柠檬酸与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1.5 : 1),将其溶于去离子水,在 80°C 下搅拌至完全溶解。用氨水调节 pH 至 7~8,继续搅拌反应 6 h 后得到浅绿色凝胶。凝胶冷冻干燥 24 h 后得到干凝胶。将得到的干凝胶充分研磨为粉末后,置于氧化铝坩埚中,在氮气氛围下升温至 300°C 并保温 2 h。随后,继续升温至 470°C 保温 10 h,即可获得 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料。

实验所涉及的药品与仪器信息见补充材料。

1.2 材料表征

使用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)表征样品的晶体结构,测试范围为 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$ 。使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50)分析样品的分子结构和化学组成。使用拉曼光谱仪(Raman, LabRAM HR Evolution)分析样品的物性,激发波长

为 532 nm。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, VG-Escalab250xi)分析样品表面元素的化学价态。使用扫描电子显微镜(SEM, FEI-Nova NanoSEM230)和透射电子显微镜(TEM, FEI Titan G260-300)观察样品的形貌和微观结构。通过热重分析仪(TG, Netzsch STA449C)分析样品的热稳定性和碳含量。

1.3 电化学性能测试

将 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按 8 : 1 : 1 的质量比在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀, 在 80 °C 真空干燥箱(Kj-01200-60-IC, YiHeng)中预干燥 2 h。随后, 将其分散于适量 *N*-甲基吡咯烷酮中, 充分研磨 30~60 min。将所得浆料均匀涂覆在铝箔上, 120 °C 下真空干燥 12 h 后得到电极片, 活性物质负载量约为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。将电极片裁成 $\phi 16 \text{ mm}$ 的圆片, 转入充满氩气的手套箱(Lab2000, Etelux)中。以 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 为正极, 金属钠为负极, 采用玻璃纤维隔膜, 组装电池。电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 的乙二醇碳酸酯(EC)和二乙基碳酸酯(DEC)(体积比 1 : 1)溶液, 含质量分数 5% 的氟乙烯碳酸酯(FEC)。采用多通道电池测试系统(CT2001A, LAND)进行充放电测试, 测试电压为 2.0~4.0 V(vs. Na^+/Na)。采用电化学工作站(CHI660E, Chenhua)测试循环伏安(CV, 扫描速度 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)曲线以及电化学阻抗谱(EIS, 100 kHz~10 MHz)。以上所有电化学测试都是在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 的物相分析

采用 XRD 测试分析所制备 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料的组成和结构, 结果如图 1 所示。图 1(a)中, 样品的部分衍射峰随着 x 的改变而有规律地变化。图 1(b, c)为 $2\theta=8^\circ\sim 18^\circ$ 和 $30^\circ\sim 40^\circ$ 的局部放大图, $2\theta=9.8^\circ$ 、 15.9° 、 16.8° 、 32.1° 、 33.8° 和 36.9° 为 NFPP

相的特征衍射峰, $2\theta=10.8^\circ$ 和 31.1° 为 NFPO 相的特征衍射峰, $2\theta=34.9^\circ$ 为 NFP 相的特征衍射峰。当 $x=2.6$ 时, 样品中 NFPP 相含量最低, 主相为 NFPO 相。当 $x=2.6\sim 3.1$ 时, XRD 图谱中 $2\theta=16.8^\circ$ 和 33.8° 处的峰随 x 增大逐渐增强, 表明 NFPP 相的含量逐渐增加, 同时, $2\theta=10.8^\circ$ 处的峰逐渐减弱, 表明 NFPO 相的含量逐渐减少。当 $x=3.1$ 时, NFPP 相的峰最强, 表明 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料中 NFPP 相占比最高, 这使其有望具有较好的电化学性能^[23]。当 x 大于 3.1 时, NFPP 相的峰出现减弱趋势, 表明 NFPP 相的占比下降, 同时, NFPO 相对应 $2\theta=10.8^\circ$ 处的峰几乎消失, 表明 NFPO 相逐渐消失。 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料 XRD 特征衍射峰强度的变化主要反映了 NFPO、NFPP、NFP 三种相结构的变化。

为了进一步研究所制备电极材料的结构和化学特性, 对 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 进行了 FT-IR、Raman 光谱、XPS 和 TG 表征分析, 结果如图 2 所示。图 2(a) 为 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料的 FT-IR 谱图。位于 723 和 889 cm^{-1} 左右的特征峰反映了 P_2O_7 基团中 P-O-P 键的对称和不对称伸缩振动。位于 $400\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 和 $975\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 之间的特征峰反映了 PO_4 基团中 O-P-O 键的弯曲振动和 P-O 键的伸缩振动^[24]。图 2(b) 为 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料的 Raman 光谱图, 曲线呈现两个宽而强的峰, 为典型的碳材料特征峰, 表明所制备的电极材料中含有一定量的碳^[25]。 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料中的碳是柠檬酸高温热解所产生的。具体分析可知, 1335 cm^{-1} 处的峰对应碳的 D 峰, 而 1576 cm^{-1} 左右的峰属于碳的石墨带 G 峰^[26]。如图 S1 和图 2(b)所示, $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 材料的 D、G 峰强度比(I_D/I_G)在 1.300 左右, 表明电极材料中的碳主要以无序状态存在。

为分析 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料中的碳含量以及热稳定性, 测试了材料的 TG 曲线, 测试气氛为

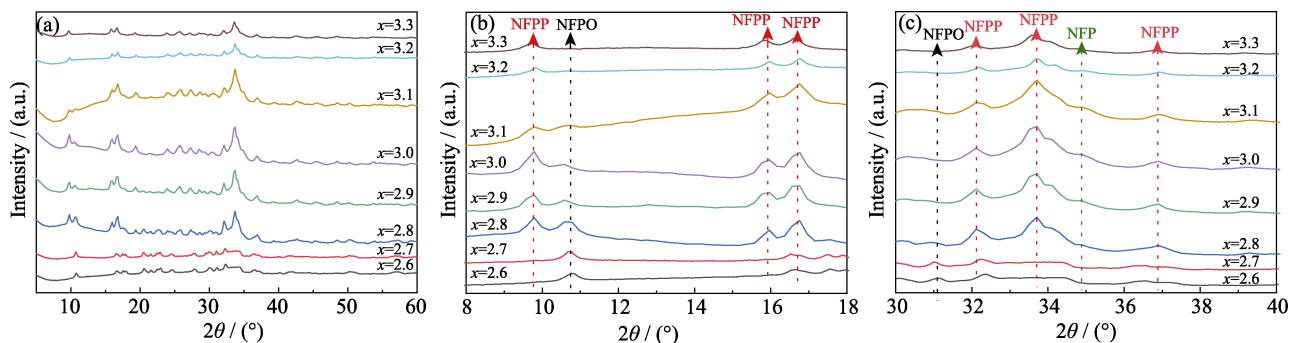


图 1 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ materials
(a) $2\theta=5^\circ\sim 60^\circ$; (b) $2\theta=8^\circ\sim 18^\circ$; (c) $2\theta=30^\circ\sim 40^\circ$

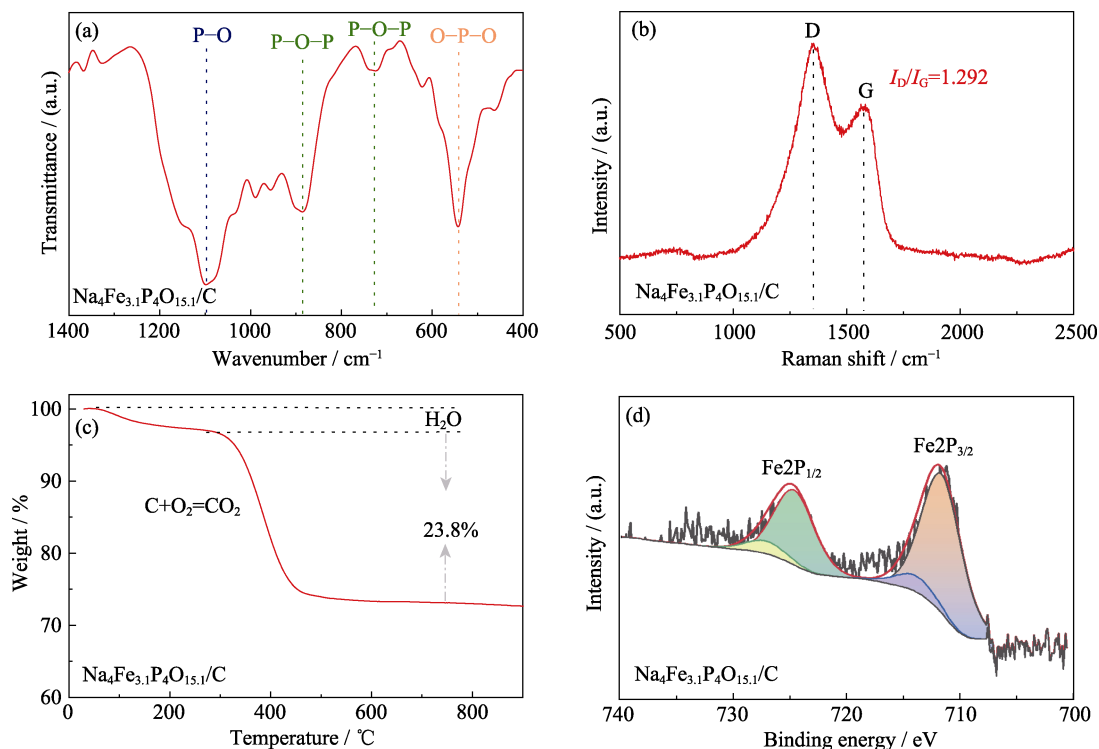


图 2 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 材料的(a) FT-IR 谱图、(b) Raman 光谱图、(c) TG 曲线和(d) Fe2p XPS 谱图
Fig. 2 (a) FT-IR spectrum, (b) Raman spectrum, (c) TG curve, and (d) Fe2p XPS spectrum of $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ material

空气, 加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试结果如图 2(c)以及图 S2 所示。 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料的 TG 曲线(图 2(c))存在两段明显的下降, 第一段质量损失来自于电极材料中吸附的水分, 其失重量约为 3.1%(质量分数)。当温度达到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 出现第二段下降, 这是由于材料中的碳与氧气生成二氧化碳。

根据 TG 测试结果, $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料的碳含量为 23.8%(质量分数), 这有助于提高电极材料的导电性, 从而促进钠离子传输, 提升电池的倍率性能和循环稳定性。图 2(d)为 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 的 Fe2p XPS 谱图, 结合能 710.5 和 724.2 eV 的特征峰对应 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$, 表明在 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料中 Fe 元素主要以 Fe^{2+} 离子形式存在^[27]。

2.2 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 的形貌分析

如图 S3 所示, 采用 SEM 表征本工作中所制备的 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料的表面形貌。图 3(a~c)为 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料的 SEM 照片, 由图可知, 材料为不规则的块状颗粒, 且粒径大小并不均一, 这有助于实现电子/离子的双连续传输, 提高电极材料的结构稳定性和电化学性能^[28]。图 3(d~g)为 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料的 TEM 照片以及对应的能量色散谱(EDS)元素分布图。由图 3(g)可知, 碳元素均匀分布在 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料表面, 这与 Raman 和 TG 测试结果一致。

2.3 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料的电化学性能

为研究 x 对 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料电化学性能的影响, 在 1.5~4.3 V 电压范围内进行 CV 测试, 结果如图 4 所示。当 $x=2.6\sim3.1$ 时, 随着 x 增大, 氧化还原峰的位置由低电位向高电位偏移, 直到 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 在 2.72/3.05 V 和 3.15/3.27 V 处表现出两对明显的氧化还原峰。这是由于随着 x 增大, $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料中 NFPO 相逐渐减少, 而 NFPP 相逐渐增多。 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料中 NFPP 相占比最高, 如图 4(b)所示。此外, 在 2.7~3.3 V 电压范围内有多个弱氧化还原峰, 反映了钠离子在不同位点的嵌入/脱出过程^[29]。然而, 当 $x>3.1$ 时, $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料中氧化还原峰逐渐减弱, 这是由于体系中 NFPP 相减少和电化学惰性的 NFP 相增加^[30]。

此外, 为了研究 x 对 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料电化学稳定性的影响, 在 0.1C 电流密度下测试了 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料的长循环性能。图 5(a)为 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 钠离子电池的首圈充放电曲线, 其对应的放电比容量和库仑效率如图 5(b)所示。 $x=2.6$ 、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2 和 3.3 的放电比容量依次为 69.2、64.0、79.9、89.4、96.2、102.8、79.8 和 $72.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着 x 增大, 电池的首圈放电比容量总体呈现先上升后下降的趋势。当 $x=3.0$ 和

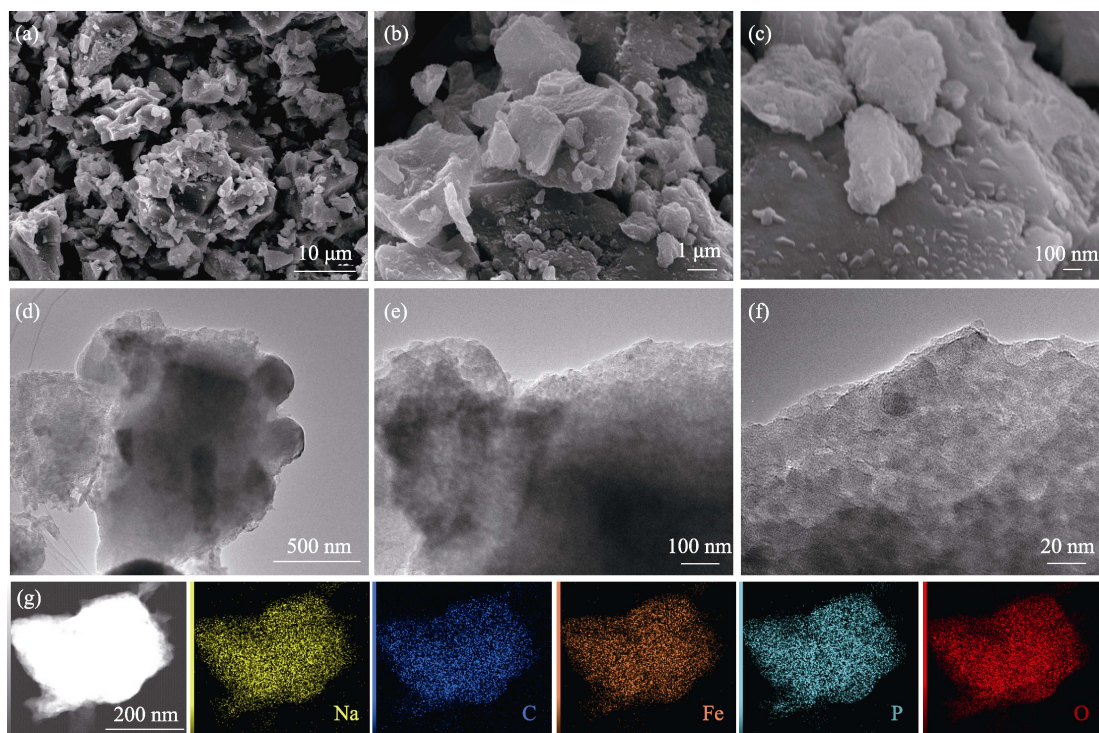


图3 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 材料的(a~c) SEM 照片、(d~f) TEM 照片和(g) EDS 元素分布图
Fig. 3 (a-c) SEM images, (d-f) TEM images and (g) EDS elemental mappings of $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ material

3.1 时, 钠离子电池表现出较高的放电比容量。然而, $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 钠离子电池的首圈库仑效率为 95.1%, 明显高于 $\text{Na}_4\text{Fe}_3\text{P}_4\text{O}_{15}/\text{C}$ 钠离子电池的首圈库仑效率(91.3%)。如图 5(c)所示, 当 $x < 2.9$ 时, $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 钠离子电池的循环稳定性不佳, 容量衰减较快。当 $x \geq 2.9$ 时, 钠离子电池的循环稳定性显著提升。经过 300 圈循环后, $x=2.6$ 、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2 和 3.3 电极材料的钠离子电池容量保持率分别为 62.2%、76.5%、75.7%、94.4%、96.5%、86.4%和 92.8%, 呈现先升高后降低的趋势。值得注意的是, $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 钠离子电池具有最高的容量保持率(96.5%)以及最高的放电比容量($98.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 并且表现出最佳的循环稳定性。

为研究 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料在不同电流密度下的电化学性能, 测试其在不同电流密度下的倍率性能, 结果如图 6(a)所示, 对应的充放电曲线如图 6(b)所示。在电流密度为 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C 和 5C 时, 放电比容量分别为 96.6、93.2、83.5、78.9、73.2 和 $61.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电流密度由 5C 回到 0.1C 时, 放电比容量能够平稳回到 $98.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 6(b)为不同电流密度下的充放电曲线, 随着电流密度增大, 充放电曲线能够保持平滑, 未出现扭曲等不正常现象。图 6(c)为 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 钠离子电池在不同电流密度下的循环性能。随着电流密度增大, 放电比容量缓慢减小并能保持稳定循环。此外,

在不同电流密度下循环均能保持较高的库仑效率。以上测试表明, $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料具有良好的倍率性能。

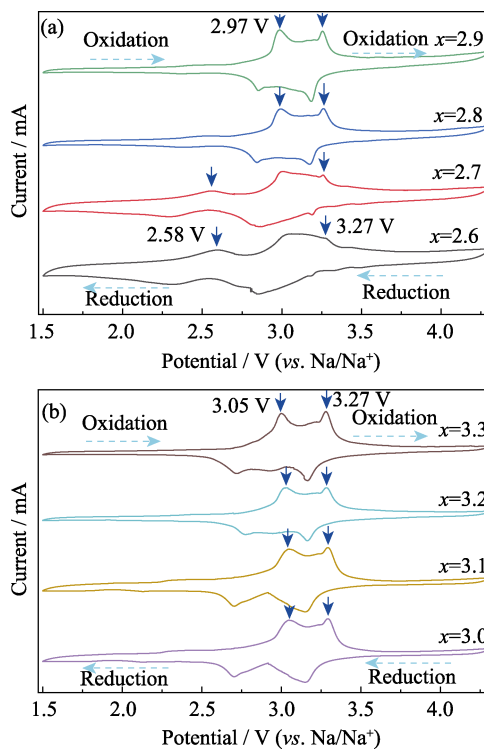
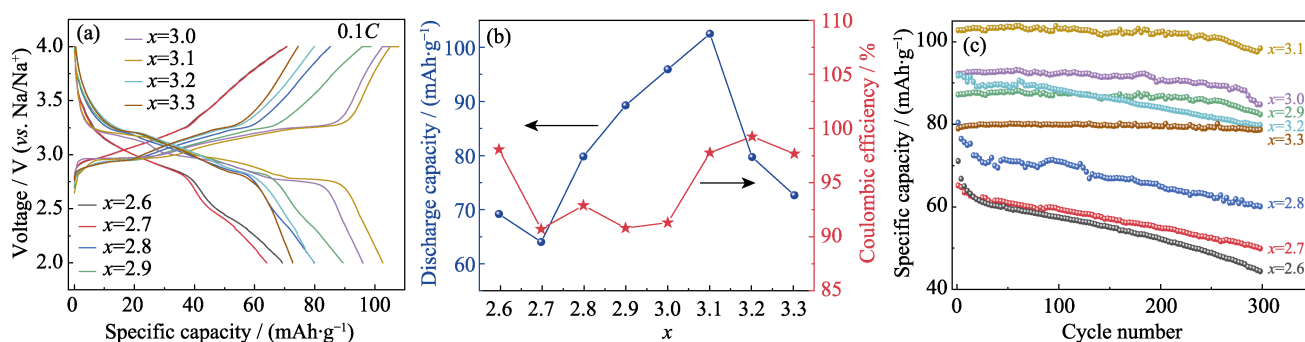
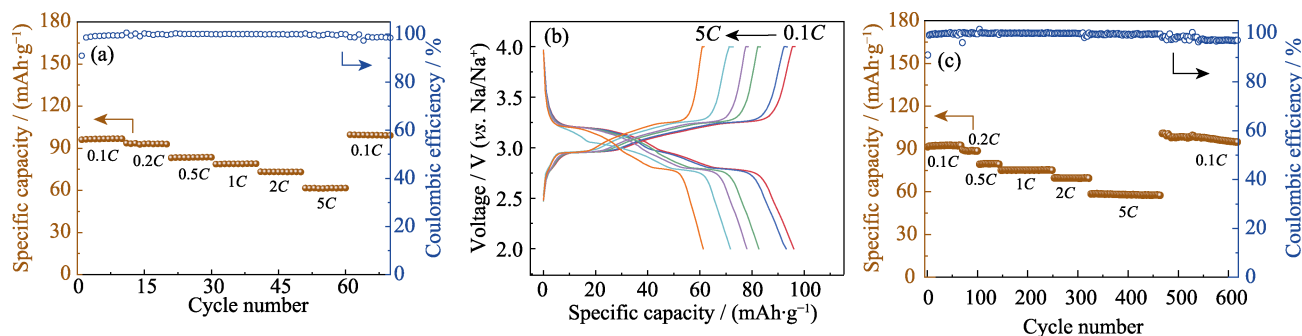


图4 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 材料的 CV 曲线
Fig. 4 CV curves of $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ materials
(a) $x=2.6-2.9$; (b) $x=3.0-3.3$

图 5 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 作为正极材料的 SIBs 的电化学性能Fig. 5 Electrochemical performance of SIBs with $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ as cathodes

(a) Initial charge-discharge curves; (b) Initial specific discharge capacities and Coulombic efficiencies; (c) Cycling test at 0.1C. Colorful figures are available on website

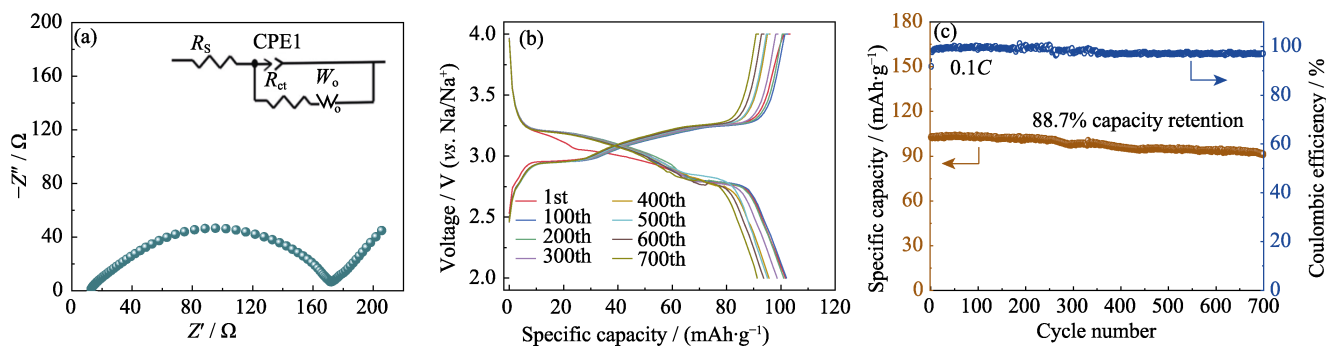
图 6 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 作为正极材料的 SIBs 的性能Fig. 6 Performance of SIBs with $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ as cathodes

(a) Rate performance; (b) Charge-discharge curves at different rates; (c) Cycling performance at different rates

此外, 对 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料进行交流阻抗测试和等效电路拟合, 结果如图 7(a)所示。 R_s 为等效串联电阻, 其数值对应高频区曲线与坐标轴相交的截距, 代表电极材料的体相阻抗。中高频区的半圆表示电解质和电极之间的电荷转移电阻界面阻抗(R_{ct})。测试结果表明, $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料具有较小的体相阻抗($R_s=9.81\ \Omega$)和界面阻抗($R_{ct}=167.8\ \Omega$)^[23], 这有助于电子和离子快速扩散^[31-32], 从而实现优异的电化学性能。 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料良好的导电性使其具有优良的 Na^+ 脱嵌性能。

这可以归因于体系中 NFPP 相具有稳定 Na^+ 的扩散通道, 可以提高材料整体的 Na^+ 扩散速率^[33-34]。

以 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 为正极材料, 钠金属为负极, 组装 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}/\text{Na}$ 电池, 并对其进行了长循环测试。图 7(b)为不同圈数(1、100、200、300、400、500、600 和 700)的充放电曲线。电池的初始放电比容量为 $102.8\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 700 圈后放电比容量为 $90.4\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 88.7%。此外, 经过 700 圈充放电循环后, $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 钠离子电池的库仑效率为 97.3%。以上结果证明了 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$

图 7 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 作为正极材料的 SIBs 的电化学性能Fig. 7 Electrochemical performance of $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ as cathodes of SIBs

(a) EIS plots; (b) Charge-discharge curves with different cycles at 0.1C; (c) Long-term cycling performance at 0.1C; Colorful figures are available on website

电极材料具有优异的长循环稳定性(表 S1)。

3 结论

本研究通过调控化学元素比例制备了 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ ($x=2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3$) 电极材料, 发现 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 体系中存在 NFPO 相、NFPP 相以及 NFP 相。随着 x 的变化, $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 材料的相结构也发生变化。通过调控 x , 可以抑制 NFPO 相和 NFP 相的生成, 构筑得到 NFPP 相含量高的电极材料。同时, 通过溶胶凝胶法以及热处理法进行碳掺杂, 有效提高了材料的导电性, 改善了电极材料的电化学性能。 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 电极材料中 NFPP 相占比最高, 表现出最佳的电化学性能。 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3.1}\text{P}_4\text{O}_{15.1}/\text{C}$ 钠离子电池表现出高的可逆容量 (0.1C 下放电比容量为 $102.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、优异的倍率性能 (5C 下放电比容量为 $61.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 以及出色的循环稳定性 (700 圈循环后容量保持率为 88.7%)。本研究通过调控元素比例的方式来调控结构变化, 研究了不同结构 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 电极材料的电化学性能, 为发展低成本、高性能和长寿命的铁基聚阴离子钠电正极材料提供了科学指导。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240490> 查看。

参考文献:

- [1] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 2011, **334**(6058): 928.
- [2] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries. *Nature*, 2008, **451**(7179): 652.
- [3] YANG Z, ZHANG J, KINTNER-MEYER M C W, et al. Electrochemical energy storage for green grid. *Chemical Reviews*, 2011, **111**(5): 3577.
- [4] CRABTREE G. Perspective: the energy-storage revolution. *Nature*, 2015, **526**(7575): S92.
- [5] ABAS N, KALAIR A, KHAN N. Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures*, 2015, **69**: 31.
- [6] ZU C X, LI H. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(8): 2614.
- [7] DE LA LLAVE E, BORGEL V, PARK K J, et al. Comparison between Na-ion and Li-ion cells: understanding the critical role of the cathodes stability and the anodes pretreatment on the cells behavior. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(3): 1867.
- [8] HU M F, HUANG L P, LI H, et al. Research progress on hard carbon anode for Li/Na-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(1): 32.
- [9] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(12): 3529.
- [10] GUO Y J, JIN R X, FAN M, et al. Sodium layered oxide cathodes: properties, practicality and prospects. *Chemical Society Reviews*, 2024, **53**(15): 7828.
- [11] SU H, JAFFER S, YU H. Transition metal oxides for sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2016, **5**: 116.
- [12] LAN Y, YAO W, HE X, et al. Mixed polyanionic compounds as positive electrodes for low-cost electrochemical energy storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(24): 9255.
- [13] KOSOVA N V, SHINDROV A A. Mixed polyoxoanion cathode materials. *Energy Storage Materials*, 2021, **42**: 570.
- [14] BARPANDA P. Pursuit of sustainable iron-based sodium battery cathodes: two case studies. *Chemistry of Materials*, 2016, **28**(4): 1006.
- [15] NI Q, BAI Y, WU F, et al. Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries. *Advanced Science*, 2017, **4**(3): 1600275.
- [16] FERGUS J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(4): 939.
- [17] HE L, LI H, GE X, et al. Iron-phosphate-based cathode materials for cost-effective sodium-ion batteries: development, challenges, and prospects. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, **9**(20): 2200515.
- [18] LI H, XU M, LONG H, et al. Stabilization of multicationic redox chemistry in polyanionic cathode by increasing entropy. *Advanced Science*, 2022, **9**(25): 2202082.
- [19] AHSAN Z, CAI Z, WANG S, et al. Recent development of phosphate based polyanion cathode materials for sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(27): 2400373.
- [20] SHI Y, JIANG P, WANG S, et al. Slight compositional variation-induced structural disorder-to-order transition enables fast Na^+ storage in layered transition metal oxides. *Nature Communications*, 2022, **13**: 7888.
- [21] WANG J, ZENG W, ZHU J, et al. Fe-rich pyrophosphate with prolonged high-voltage-plateaus and suppressed voltage decay as sodium-ion battery cathode. *Nano Energy*, 2023, **116**: 108822.
- [22] ZHAO A, LIU C, JI F, et al. Revealing the phase evolution in $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}$ ($2 \leq x \leq 4$) cathode materials. *ACS Energy Letters*, 2023, **8**(1): 753.
- [23] REN W, QIN M, ZHOU Y, et al. Electrospun $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ nanofibers as free-standing cathodes for ultralong-life and high-rate sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2023, **54**: 776.
- [24] SONG H J, KIM K H, KIM J C, et al. Superior sodium storage performance of reduced graphene oxide-supported $\text{Na}_{3.12}\text{Fe}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2/\text{C}$ nanocomposites. *Chemical Communications*, 2017, **53**(67): 9316.
- [25] WANG J, XU S D, LU Z H, et al. Hollow-structured CoSe_2/C anode materials: preparation and sodium storage properties for sodium-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(12): 1344.
- [26] YOU S, ZHANG Q, LIU J, et al. Hard carbon with an opened pore structure for enhanced sodium storage performance. *Energy & Environmental Science*, 2024, **17**(21): 8189.
- [27] LIU Y, ZHANG N, WANG F, et al. Approaching the downsizing limit of maricite NaFePO_4 toward high-performance cathode for sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(30): 1801917.
- [28] ZHANG L M, HE X D, WANG S, et al. Hollow-sphere-structured $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ as a cathode material for sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(22): 25972.
- [29] WU X, ZHONG G, YANG Y. Sol-Gel synthesis of $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ nanocomposite for sodium ion batteries and new insights into microstructural evolution during sodium extraction. *Journal of Power Sources*, 2016, **327**: 666.
- [30] KONG G Q, LENG M Z, ZHOU Z R, et al. Sb doped O3 type $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for Na-ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(6): 656.
- [31] YUAN T, WANG Y, ZHANG J, et al. 3D graphene decorated $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ microspheres as low-cost and high-performance cathode materials for sodium-ion batteries. *Nano Energy*, 2019, **56**: 160.
- [32] PENG B, WAN G, AHMAD N, et al. Recent progress in the emerging modification strategies for layered oxide cathodes toward practicable sodium ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(27): 2300334.
- [33] WANG C, LIU L, ZHAO S, et al. Tuning local chemistry of P2 layered-oxide cathode for high energy and long cycles of sodium-ion battery. *Nature Communications*, 2021, **12**: 2256.
- [34] LI M, QIU X, YIN Y, et al. O3-type Ni-Rich $\text{NaNi}_{2/3}\text{Mn}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{O}_2$: a high-performance cathode material for sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **969**: 172406.

补充材料:

Na₄Fe_xP₄O_{12+x}/C 钠离子电池正极材料的结构演变及其电化学性能

万俊池, 杜路路, 张永上, 李琳, 刘建德, 张林森

(郑州轻工业大学 新能源学院, 郑州 450001)

合肥科晶材料技术有限公司。以上试剂均直接使用, 未进一步提纯。

S1 试剂与仪器

NaH₂PO₄、Fe(NO₃)₃·9H₂O、柠檬酸、PVDF 购自阿拉试剂有限公司; *N*-甲基吡咯烷酮、导电碳、电解液购自多多试剂; 金属钠片和玻璃纤维隔膜购自

采用 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(购自巩义市予华仪器责任有限公司)进行溶胶凝胶反应, 采用 OTF-1200X 管式电炉(购自合肥科晶材料技术有限公司)进行高温处理。

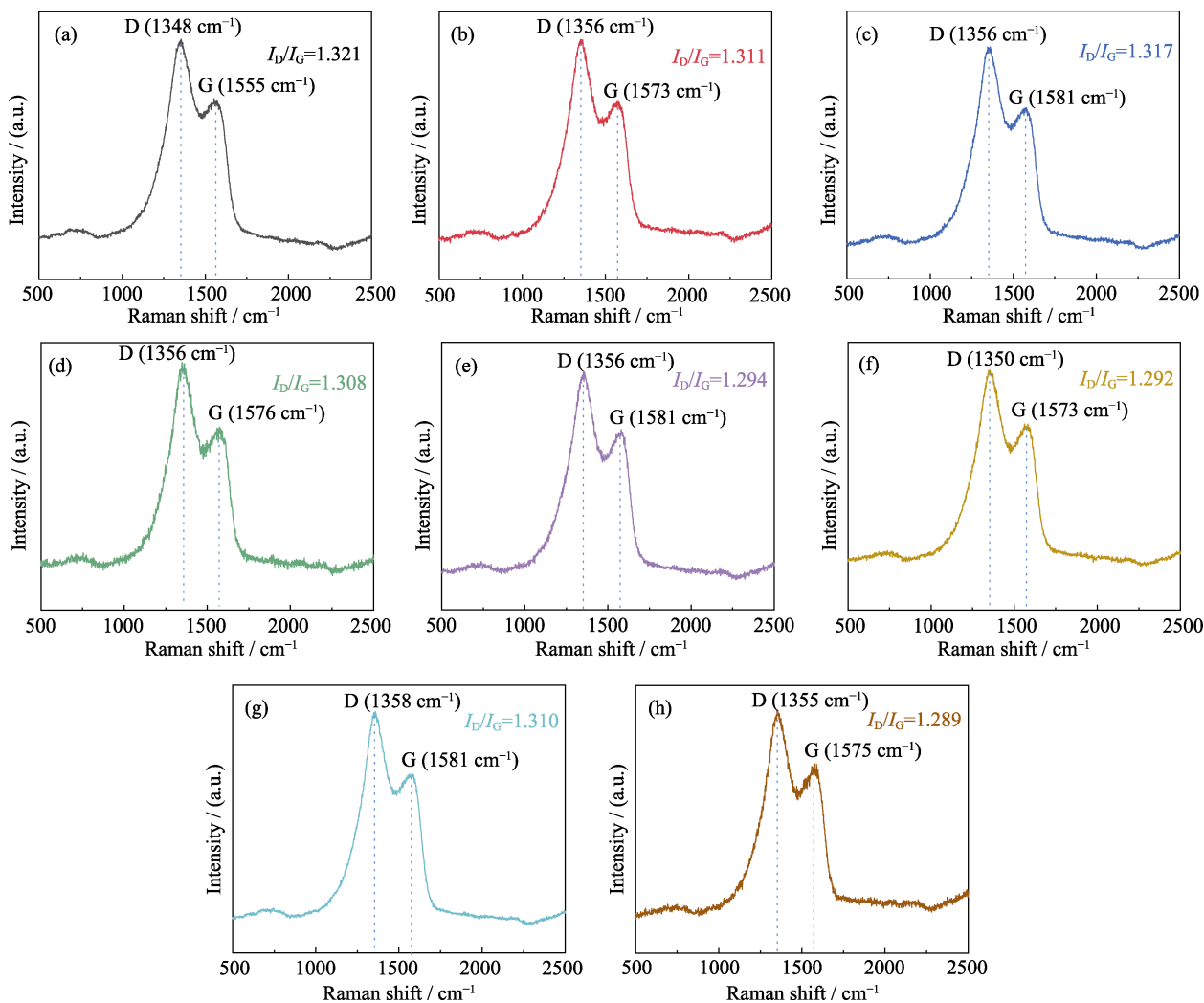


图 S1 Na₄Fe_xP₄O_{12+x}/C 材料的 Raman 光谱图

Fig. S1 Raman spectra of Na₄Fe_xP₄O_{12+x}/C materials

(a) $x=2.6$; (b) $x=2.7$; (c) $x=2.8$; (d) $x=2.9$; (e) $x=3.0$; (f) $x=3.1$; (g) $x=3.2$; (h) $x=3.3$

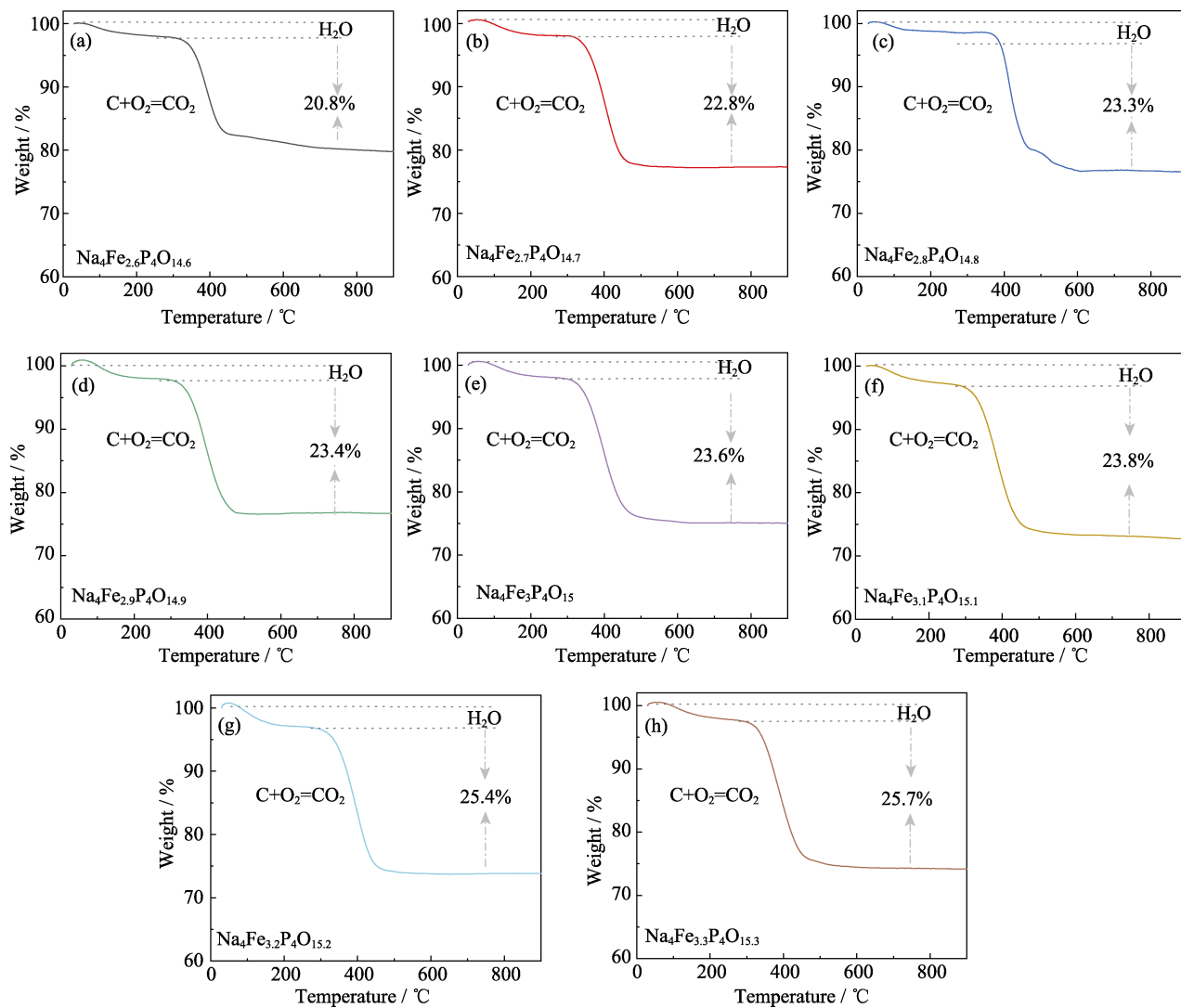
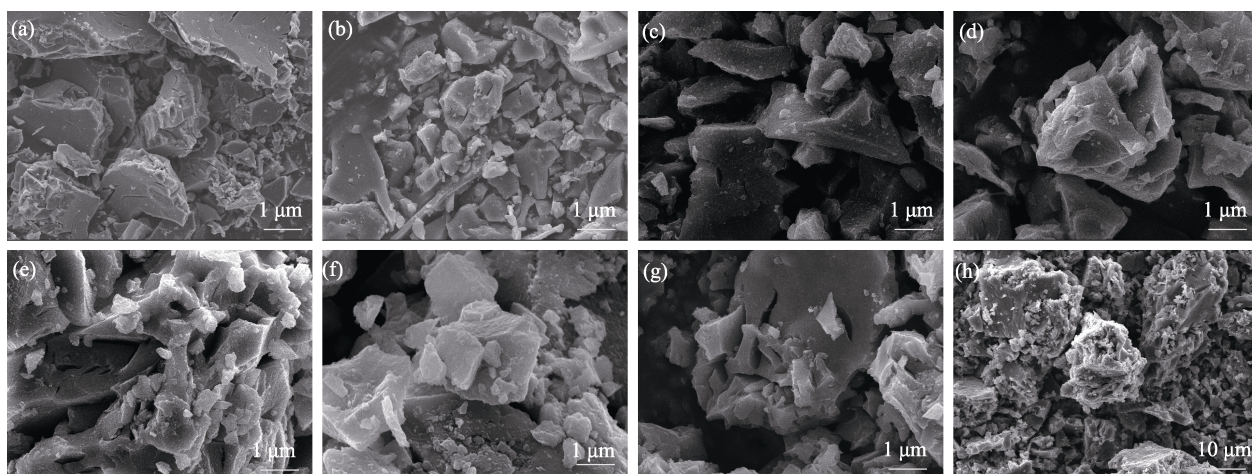
图 S2 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 材料的 TG 曲线Fig. S2 TG curves of $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ materials(a) $x=2.6$; (b) $x=2.7$; (c) $x=2.8$; (d) $x=2.9$; (e) $x=3.0$; (f) $x=3.1$; (g) $x=3.2$; (h) $x=3.3$ 图 S3 $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ 材料的 SEM 照片Fig. S3 SEM images of $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}/\text{C}$ materials(a) $x=2.6$; (b) $x=2.7$; (c) $x=2.8$; (d) $x=2.9$; (e) $x=3.0$; (f) $x=3.1$; (g) $x=3.2$; (h) $x=3.3$

表 S1 本工作与文献报道的聚阴离子类钠离子电池正极材料的循环性能对比^[S1-S6]Table S1 Cycle performance comparison of polyanionic cathode materials of sodium-ion batteries in this work and literature^[S1-S6]

Material	Initial discharge capacity/ (mAh·g ⁻¹)	(Reversible capacity/(mAh·g ⁻¹))/ cycle number	Capacity retention	Ref.
Na ₄ Fe _{3.1} P ₄ O _{15.1} /C	102.8	101.2/200; 95.0/500	98.8%; 92.4%	This work
Na ₄ Fe _{2.9} Mn _{0.14} (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)@C	94.5	92.1/100	97.4%	[S1]
Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)/C	95.3	90/100	94.7%	[S2]
NaNi _{0.4} Fe _{0.2} Mn _{0.4} O ₂	100	70/100	70%	[S3]
Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)@C/Ti ₃ C ₂ T _x	93.4	91.1/200	97.5%	[S4]
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ /C	102	94/500	92.1%	[S5]
Na _{0.44} MnO ₂ /C	114	74.1/1000	65%	[S6]

参考文献:

- [S1] WANG H B, XIANG Y N, MENG X W, *et al.* Preparation and sodium storage of NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ cathode material for sodium ion batteries. *Chinese Battery Industry*, 2024, **28(2)**: 66.
- [S2] ZHANG W L, LI H L, PANG G, *et al.* Preparation and electrochemical performance of carbon-coated Na_{0.44}MnO₂ cathode material synthesized by one-step method. *Journal of Anhui University of Technology*, 2024, **41(3)**: 248.
- [S3] WANG Y, SONG H, CHAI S. Reduced graphene oxide-supported Na₃V₂(PO₄)₃/C cathode material synthesized by Sol-Gel method to improve electrochemical performances of sodium-ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 2024, **19(10)**: 100773.
- [S4] WU J, XIAO L, LIU P, *et al.* 3D Interconnected porous sodium super ionic conductor-structured Na₄Fe₃(PO₄)₂(P₂O₇)/C as a cathode material for sodium-ion batteries. *Energy & Fuels*, 2024, **38(19)**: 19117.
- [S5] TAO Q, DING H, TANG X, *et al.* Mn-doped Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇ as a low-cost and high-performance cathode material for sodium-ion batteries. *Energy & Fuels*, 2023, **37(8)**: 6230.
- [S6] XIANG A, SHI D, CHEN P, *et al.* Na₄Fe₃(PO₄)₂(P₂O₇)@C/Ti₃C₂T_x hybrid cathode materials with enhanced performances for sodium-ion batteries. *Batteries*, 2024, **10(4)**: 121.