

钒源对磷酸钒钠钠离子正极材料电化学性能的影响研究

王仕伟^{1,2}, 郑 浩², 汪劲鹏², 蒋 霖²

(1. 西南石油大学新能源与材料学院, 四川 成都 610500; 2. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:以不同提钒工艺制备的中间产物多钒酸铵 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ (APV) 和高纯五氧化二钒为钒源, Na_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、柠檬酸分别作钠源、磷源、碳源, 采用溶胶凝胶法合成了一系列 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料。通过 XRD、SEM、电池测试系统和电化学工作站等详细研究了不同钒源对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的影响。结果显示: 钠法提钒多钒酸铵为钒源制备的 NaH-NVP 正极材料呈现较好的循环性能和优异的高倍率性能, 在 5C 和 10C 高倍率下分别表现出 98 mAh/g 和 64 mAh/g 的可逆容量。此项研究拓展了合成磷酸钒钠材料的钒源选择, 对降低磷酸钒钠的制备成本具有积极意义。

关键词: 钒源; 溶胶-凝胶法; 磷酸钒钠; 正极材料

中图分类号: TF841.3, TM911

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)02-0076-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.011

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Study on the effect of vanadium source on the electrochemical performance of sodium vanadium phosphate cathode materials for sodium-ion batteries

WANG Shiwei^{1,2}, ZHENG Hao², WANG Jinpeng², JIANG Lin²

(1. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. State Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Pangang Group Panzhihua Iron & Steel Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: A series of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ anode materials were synthesized by sol-gel method, using the intermediate products ammonium polyvanadate (APV, $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$) prepared by different vanadium extraction processes and high-purity vanadium pentoxide as vanadium sources, and Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, and citric acid as sodium, phosphorus, and carbon sources, respectively. The effects of different vanadium sources on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ anode materials were investigated in detail through XRD, SEM, battery testing system and electrochemical workstation. The results show that the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (NaH-NVP) cathode materials prepared by ammonium polyvanadate from sodium method for vanadium extraction as the vanadium source present superior high-rate performance, i.e., reversible capacities of 98 mAh/g and 64 mAh/g at 5C and 10C, respectively. The research has expanded the selection of vanadium sources for synthesizing sodium vanadium phosphate materials, which has a positive significance in reducing the preparation cost of sodium vanadium phosphate.

Key words: vanadium source, sol-gel method, sodium vanadium phosphate, cathode materials

收稿日期: 2024-07-18

作者简介: 王仕伟, 1997 年出生, 男, 四川巴中人, 本科, 工程师, 长期从事钒渣提钒及钒基电池材料的研究开发工作, E-mail: 2534763740@qq.com。

0 引言

近年来,随着我国新能源汽车产业和电池储能产业的飞速发展,中国已成为全球最大的锂离子电池生产国。然而,根据已探明的全球锂资源储量统计数据,金属锂当量约为 8 900 万 t^[1]。而这有限的锂矿资源大部分分布在南美洲,我国拥有的锂资源仅占全球的 6%,这对我国锂离子电池产业的成本控制和持续发展极为不利。钠离子电池因钠元素在地表储量丰富,不受资源制约,且其具有与锂离子电池相似的电池工作机理,被视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”将由 Li⁺逐渐向 Na⁺转变^[2-4]。据报道,许多类型的材料已被开发用于钠离子电池,包括正极和负极。钠离子电池的正极材料包括层状氧化物:如 Na_xMnO₂^[5]、Na_xNi_xCo_{1-x}O₂^[6]、Na_xCoO₂^[7-8]、Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂^[9];普鲁士蓝类化合物:如 Na₂CoFe(CN)₆^[10];聚阴离子型化合物:如 Na₃V₂(PO₄)₂F₃^[11]、NaFePO₄^[12]、Na₃V₂(PO₄)₃^[13]。在多种电极材料中,聚阴离子型化合物 Na₃V₂(PO₄)₃具有工作电压较高、材料结构稳定、Na⁺扩散速度快等优点^[1],且该材料合成工艺简单,电池安全性高,被视为在储能领域极具应用潜力的钠离子电池正极材料。

在现有的研究报道中,高纯度五氧化二钒和偏钒酸铵(NH₄VO₃)是合成 Na₃V₂(PO₄)₃(简称 NVP)的主要钒源^[14],这两种钒源的制备工艺过程较长且成本偏高,不利于磷酸钒钠的推广应用。目前,大多数钒产品的生产原料来自于钒钛磁铁矿经高炉和转炉冶炼得到的含钒转炉渣,从钒渣中回收钒的主流工业化方法为钠法焙烧和钙法焙烧,其工艺流程为向转炉钒渣中添加钠盐或者钙盐焙烧添加剂,将 V(III)完全氧化至 V(V),然后进行浸出(钠法工艺为水浸,钙法工艺为酸浸)和除杂以获得含钒溶液。再对含钒溶液进行沉淀(主流工艺均为酸性铵盐沉钒)、洗涤,得到中间产品工业级多钒酸铵(NH₄V₃O₈,简称 APV),煅烧后得到工业级五氧化二钒^[15]。高纯度的五氧化二钒则需要进一步的溶解-除杂-沉淀-煅烧,成本远高于 APV。而偏钒酸铵(NH₄VO₃)多由含钒液经弱碱性铵盐沉钒得到,沉钒过程通常采用加入晶种和过量铵盐的方法来提高钒的沉淀率和沉淀速率,铵盐消耗量大;此外,弱碱性铵盐沉钒工艺还存在生产周期长、残液含钒较高等缺点,这使得偏钒酸铵的生产成本高于 APV。基于此,课题组开展了以钠法和钙法提钒得到的中间产物多钒酸铵为钒源合成磷酸钒钠正极材料,同时以高纯五氧化二钒为钒源合成的磷酸钒钠正极材料为对比,研究钒

源对电化学性能的影响,评估工业级 APV 直接作为钒源合成磷酸钒钠材料的可行性,为降低该材料的合成成本和扩大钒源选择提供借鉴。

1 试验材料与方法

1.1 材料的制备

采用溶胶-凝胶法制备 NVP 正极材料,其合成示意图如图 1 所示。根据 $n(\text{Na}):n(\text{V}):n(\text{P}):n(\text{C})=3:2:3:4$ 称取 Na₂CO₃、钒源(攀钢集团钠法提钒多钒酸铵、钙法提钒多钒酸铵)、高纯 V₂O₅(攀钢集团,纯度 99.7%)、NH₄H₂PO₄ 和柠檬酸(国药,分析纯),依次加入到 150 mL 去离子水中,再按 $n(\text{草酸}):n(\text{V})=6:1$ 加入草酸(国药,分析纯)混合均匀,将上述混合液放置在 80 °C 水浴中加热,并搅拌直至蒸干水分,得到湿凝胶前驱体,然后将湿凝胶放置在真空干燥箱中,于 100 °C 下干燥 8 h,得到前驱物。在氩气气氛下,将前驱物在 350 °C 下煅烧 4 h,再于 750 °C 下煅烧 8 h,可获得不同钒源的 Na₃V₂(PO₄)₃/C 材料。为了便于区分文中将钠法提钒多钒酸铵、钙法提钒多钒酸铵和高纯五氧化二钒,分别简称为钠法 APV、钙法 APV 及高纯 V₂O₅,制备的正极材料分别标记为 NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP。

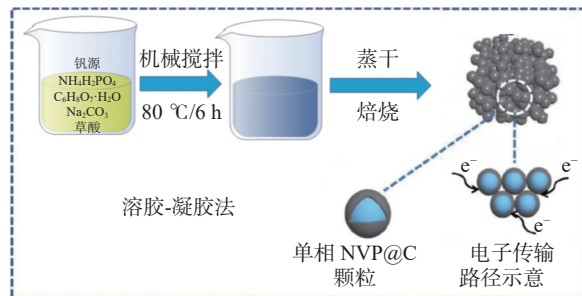


图1 溶胶-凝胶法制备 NVP 正极材料的合成示意

Fig. 1 Synthesis diagram of NVP cathode material prepared by sol-gel method

上述试验过程所用钒源成分如表 1 所示。从表 1 可以看出,不同提钒工艺制备的工业级 APV 中含有的杂质元素在类型和含量上有所区别:钙法 APV 以 Mn、K 为主要杂质元素,其余杂质含量极低;钠法 APV 以 Na、K、Si 为主要杂质元素,其余杂质含量极低。

LIM 等^[16]合成了 K⁺掺杂的 Na_{3-x}K_xV₂(PO₄)₃/C ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$),结果表明:K⁺掺杂后的 NVP 钠离子扩散系数显著增加,这是由于比 Na⁺半径更大的 K⁺掺杂可以使得 NVP 的 c 轴变长、晶格体积变大,Na⁺的扩散通道更加通畅,掺杂的 K⁺不会参与电化学反应,但能够降低 NVP 在电化学过程中的体积变化,因此 NVP 的倍率和循环性能有明

显的提高。WANG 等^[17]研究了 SiO_4^{4-} 取代 PO_4^{3-} 对磷酸钒钠的影响, 结果表明 SiO_4^{4-} 阴离子取代的 $\text{Na}_{3.1}\text{V}_2(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{SiO}_4)_{0.1}$ 减小了 NVP 晶格的带隙并增强了其结构稳定性、 Na^+ 扩散动力学和电子电导率。SHEN 等^[18] 合成了 Mn^{2+} 掺杂的 $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x = 0, 0.015, 0.025, 0.035$), 研究发现少量掺杂 Mn^{2+} 不会改变 NVP 的结构, Mn^{2+} 的引入降低了带隙能量, 促进了电子向导带的跃迁, 导致电子电导率比纯相 NVP 提高, 这种电子导电性的增强使得掺杂 Mn^{2+} 后 NVP 的高倍率性能得到明显改善。目前已有研究表明, Mn^{2+} 、 K^+ 、 SiO_4^{4-} 掺杂对 NVP 的电化学有积极作用。这为以工业级 APV 为钒源合成的磷酸钒钠可能表现出优于以高纯钒作为钒源合成的磷酸钒钠材料提供了一定的理论支撑。

表 1 不同工艺钒源的成分表

	V	Ca	Na	Si	Mn	K	Fe	Cr
钙法 APV	49.73	0.02	0.012	0.013	0.081	0.122	0.046	<0.01
钠法 APV	50.16		0.248	0.082	<0.01	0.072	0.013	0.065
高纯 V_2O_5	55.95		0.010	0.013	<0.01	<0.01	0.010	

1.2 材料的物理表征及电化学性能测试

采用 X 射线衍射仪 (XRD) (Cu 靶, 电压 35 kV, 电流 50 mA)、扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的物相及微观形貌进行分析与表征。按 8 : 1 : 1 的质量比称取活性材料、乙炔黑和粘结剂 PVDF (聚偏二氟乙烯), 加入适量 N-甲基吡咯烷酮, 将上述材料混合均匀后涂布在 Al 箔上, 然后把获得的电极放入真空烘箱中干燥 12 h, 温度设定为 120 °C, 冲压成 $\varnothing 12$ mm 的电极片备用, 极片负载 4 ~ 6 mg/cm^2 。使用锂箔、PP 隔膜和电解液在填充有 Ar (O_2 , $\text{H}_2\text{O} < 1 \times 10^{-7}$) 的手套箱中组装纽扣电池 (CR2016), 其中电解液为 1.0 mol/L 的 NaPF_6 溶液, 溶剂为碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC), 其体积比为 1 : 1 : 1。组装好的纽扣电池静置 8 h 以上。采用蓝电电池测试仪 (CT2001A) 测试电极材料的储钠性能, 测试电位为 2.5 ~ 4.0 V。

2 结果与讨论

2.1 钒源对 NVP 复合材料物相的影响

图 2 为 NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 样品的 XRD 谱图。由图 2 可知, NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 材料在 2θ 为 14.2°、20.2°、20.3°、23.8°、28.8°、31.6°、32.1°、35.7°、43.9°、48.6° 和 50.4° 处的衍射峰与 NASICON- $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的标准图谱 (JCPDS No: 53-0018) 相对应, 表明 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 被成功合成, 没有明显的杂质相产生, 说明该合成方法

能适应工业级 APV 作为合成磷酸钒钠材料的钒源使用, 工业级 APV 作为钒源引入的少量杂质不会引起 NVP 晶体结构的显著变化。图谱中没有观察到碳的衍射峰, 说明 NVP 复合材料中的碳为无定形结构, 同时合成的样品具有高的结晶度。

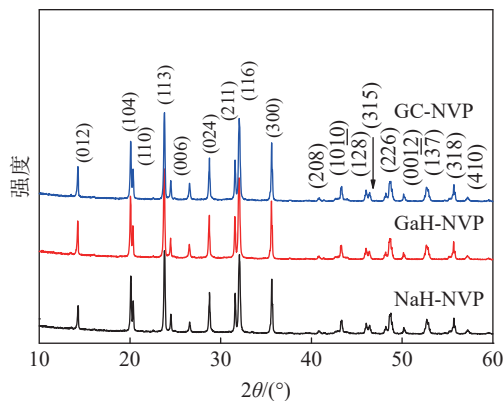


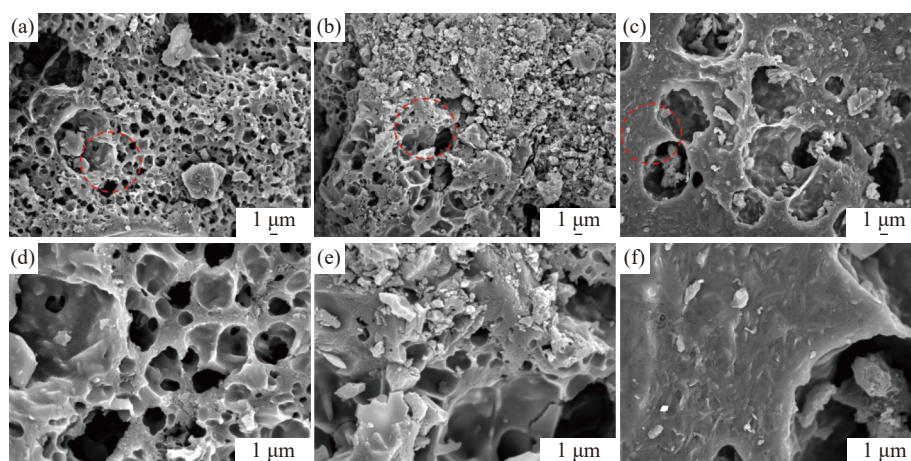
图 2 不同钒源制备的 NVP 正极材料的 XRD 衍射图谱
Fig. 2 XRD patterns of NVP cathode materials prepared from different vanadium sources

2.2 钒源对 NVP 复合材料形貌的影响

图 3 所示为不同钒源合成的 NVP 材料的 SEM 图像。由图 3 可知, 不同钒源合成的磷酸钒钠样品微观形貌差异较大, 这说明钒源对磷酸钒钠材料的形成有较大影响。三种样品形貌均为不规则的块状堆积, 并伴有一定程度的团聚现象, 这是经高温固相反应而形成的常见微观形貌^[19]。样品颗粒表面呈多孔网状结构, 这可归因于高温反应过程中前驱体中的部分物质分解产生气体, 气体逸出在材料表面形成空洞, 从而形成多孔网状结构。多孔网状结构有助于电解液与活性物质接触更加充分, 为电化学反应提供了更多活性位点, 有利于 Na^+ 的传输。

2.3 钒源对 NVP 复合材料电化学性能的影响

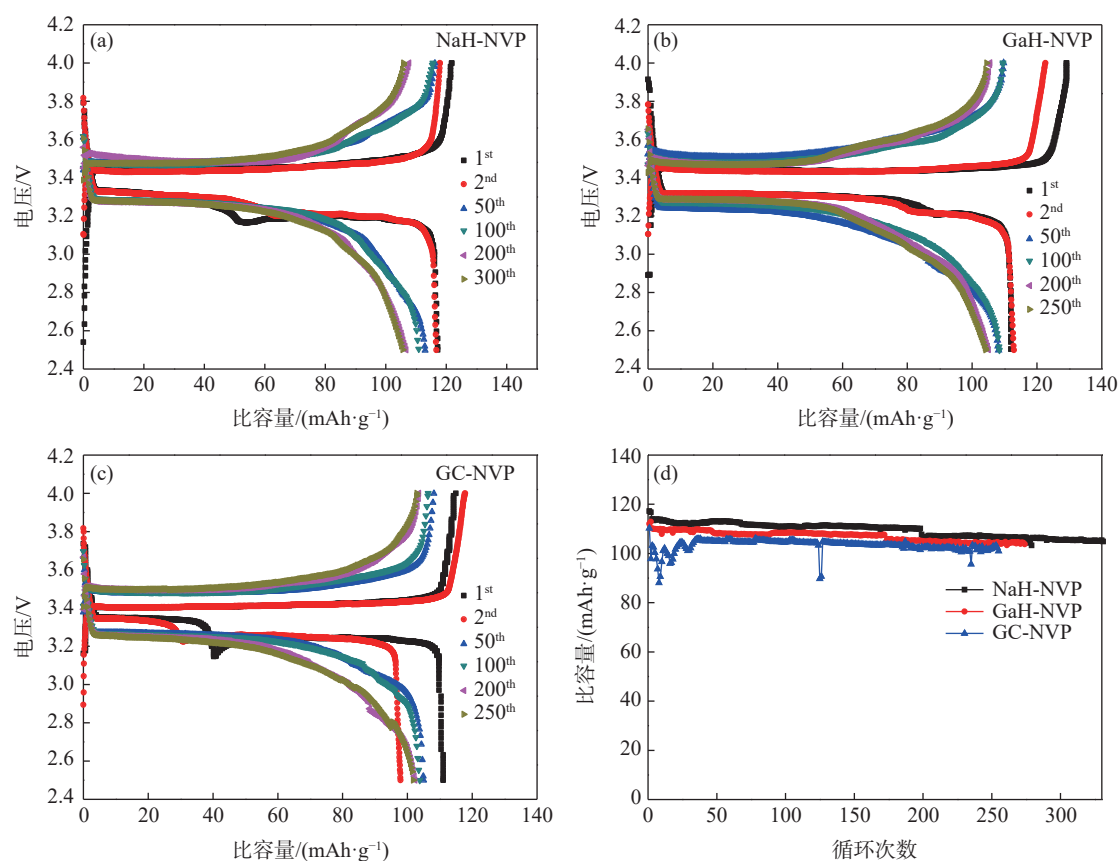
不同钒源制备的 NVP/C 复合材料电化学性能见图 4。图 4 (a)~(c) 为 NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 不同循环次数下的充放电曲线, 三个样品均表现出相似的电压平台, 这对应于 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 的氧化还原对。此外, 样品在前几次放电过程均表现出两个电压略有差异的平台, 这是由于钠离子从 Na(1) 位转移到 Na(2) 位时发生了结构重排^[20]。NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 电极在 0.5C 时的循环性能如图 4(d) 所示。可以看出, NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 正极的初始可逆容量分别为 117、112 mAh/g 和 111 mAh/g。经过 150 次循环后, NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 的容量保持率分别为 94.8%、95.5% 和 93.7%, 表明三个样品均具有较好的循环性能, 而 NaH-NVP 样品同时还表现出高的可逆容量。



(a)(d)NaH-NVP; (b)(e)GaH-NVP; (c)(f)GC-NVP

图 3 不同钒源合成的 NVP 材料的表面形貌及区域放大

Fig. 3 Surface morphology and regional magnification of NVP materials synthesized from different vanadium sources



(a)(b)(c) 充放电曲线; (d) 循环性曲线

图 4 NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 的充放电曲线和循环性曲线

Fig. 4 Galvanostatic charge-discharge curves and cycling performance of NaH-NVP, GaH NVP and GC-NVP samples

另外, 在不同电流密度下进行了恒流充放电测试, 获得了样品的倍率性能。图 5 和表 2 介绍了 NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 材料在 0.2C ~ 10C 倍率下的充放电能力。显然, 当电流密度为 0.2C、0.5C、1C、2C、5C 和 10C 时, NaH-NVP 材料

的平均可逆容量分别为 117、110、110、100、98 mAh/g 和 64 mAh/g, 明显高于相同倍率下的 GaH-NVP 和 GC-NVP。当电流速率再次恢复到 0.2C 时, 可逆比容量为 111 mAh/g, 容量损失极小, 这表明 NaH-NVP 样品具有优异的结构稳定性。以工业级

APV 为钒源合成的磷酸钒钠均表现出优于以高纯 V_2O_5 为钒源合成的磷酸钒钠的倍率性能,这可归因于以工业级 APV 为钒源引入磷酸钒钠材料的微量复杂金属掺杂以及合成的磷酸钒钠具有更加致密的多孔结构,金属掺杂提高了导电性,而致密的多孔结构增大了电极材料与电解液的接触面积,为反应提供了更多的活性位点,同时均匀分布的多孔结构也有利于缩短钠离子的传输距离,从而表现出优异倍率性能。而 NaH-NVP 样品优于 GaH-NVP 样品的倍率性能则说明了工业级 APV 的杂质类别及含量对磷酸钒钠的倍率性能有较大影响,钠法工艺 APV 引入的杂质引起的有益效果优于钙法工艺。

表 2 NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 材料的循环性能和倍率性能
Table 2 Cycling and rate performances of NaH-NVP, GaH-NVP and GC-NVP materials

	循环性能/(mAh·g ⁻¹)		倍率性能/(mAh·g ⁻¹)						
	1 st	150 th	0.2C	0.5C	1C	2C	5C	10C	回到0.2C
NaH-NVP	117	111	117	110	110	109	98	64	111
GaH-NVP	112	107	118	107	106	104	80		108
GC-NVP	111	104	120	104	95	85	49		106

图 6(a) 为 NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 样品的交流阻抗图谱。交流阻抗图谱在高频处呈半圆形,表示电荷转移电阻 (R_{ct}),在低频处呈线性趋势,表示 Warburg 阻抗^[21]。通过非线性的最小二乘法算出 NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 的

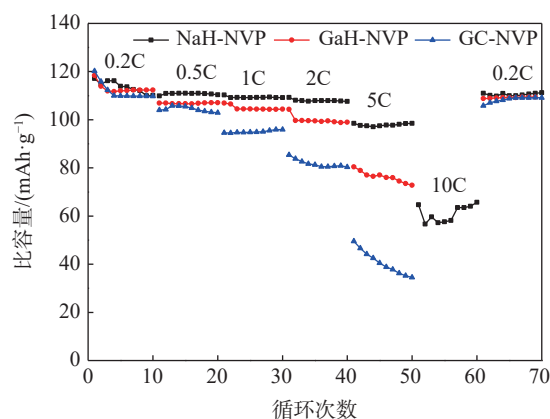
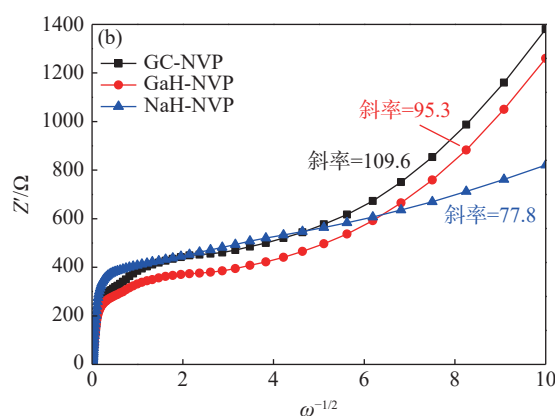
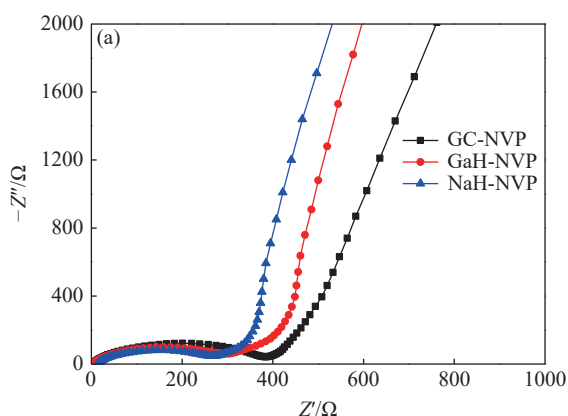


图 5 NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 材料的倍率性能
Fig. 5 Rate performance of NaH-NVP, GaH-NVP and GC-NVP materials

R_{ct} 值分别为 266、297 Ω 和 372 Ω 。NaH-NVP 材料表现出最小的电荷转移电阻和较好的电极反应动力学,说明多孔网状结构和微量杂质掺杂可以有效地改善磷酸钒钠材料的界面电荷转移动力学条件。



(a) 交流阻抗图谱; (b) Warburg 系数 Z_w 图

图 6 NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 样品的交流阻抗图谱和 Warburg 系数 Z_w 图
Fig. 6 Electrochemical impedance spectroscopy and Warburg coefficients Z_w of NaH-NVP, GaH NVP and GC-NVP samples

图 6 (b) 是 NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 三种样品的线性 Warburg 阻抗图,横坐标为 $\omega^{-1/2}$,纵坐标为 Z' 。根据公式 (1) 可知, Warburg 阻抗图在平台区域的斜率就是 Warburg 系数 σ 。Warburg 阻抗代表了钠离子在电极材料晶格中扩散时所产生的

阻抗,因而 Warburg 系数与钠离子在晶格中的扩散过程有关,其与钠离子扩散系数的对应关系为:

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

$$D_{Na^+} = R^2 T^2 / 2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2 \quad (2)$$

其中,式(1)中 R_e 为电解液电阻(Ω); R_{ct} 为电荷转移电阻(Ω); ω 为角频率(rad/s); 式(2)中 R 为气体常数($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T 为绝对温度(K); A 是电极面积(cm^2); F 是法拉第常数($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$); n 是反应转移电子数; C 是钠离子摩尔浓度($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$); σ 是 Warburg 系数。阻抗测试在相同的测试条件下进行,对钠离子扩散系数具有决定性因素的是 σ , 扩散系数与 σ^2 呈反比关系。通过图 5(b) 和拟合计算可以得出 NaH-NVP、GaH-NVP 和 GC-NVP 的 Z_w 值分别为 77.8 、 $95.3 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2/\text{s}$ 和 $109.6 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2/\text{s}$, NaH-NVP 材料具有最大的钠离子扩散系数,说明钠法工艺 APV 引入的微量杂质提高了磷酸钒钠材料的钠离子扩散系数,从而明显提高了磷酸钒钠材料的倍率性能。

3 结论

1)以钠法 APV、钙法 APV 和高纯 V_2O_5 为钒源,采用溶胶凝胶法结合热处理均合成了无杂质相的

NVP 正极材料。工业级钠法 APV 和钙法 APV 为钒源合成的 NVP 材料储钠性能均呈现明显优于高纯 V_2O_5 制备的 NVP 材料,这是由于工业级 APV 为钒源引入磷酸钒钠材料的微量复杂金属掺杂以及合成的磷酸钒钠具有更加致密的多孔结构。

2)钠法 APV 为钒源制备的 NaH-NVP 具有较小的电荷转移阻抗和较大的钠离子传输系数,表现出更优的储钠性能。

3)研究验证了提钒工艺制备的中间产物 APV 合成磷酸钒钠材料的可行性及其较好的电化学性能表现,拓展了合成磷酸钒钠正极材料的钒源选择,对降低磷酸钒钠制备成本也具有一定积极意义。

4)工业级 APV 为钒源引入磷酸钒钠材料的微量复杂金属掺杂对 NVP 材料的性能有一定改善,后续需细化研究 APV 的杂质含量对 NVP 性能的影响,形成适合高倍率性能 NVP 使用的 APV 杂质控制参数。

参考文献

- [1] XIE H J, ZHENG D F, LUO X, *et al.* Research progress on key materials for sodium ion batteries[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2023, 54(12): 8-14.
(谢浩杰, 郑冬芳, 罗霞, 等. 钠离子电池关键材料研究进展[J]. 浙江化工, 2023, 54(12): 8-14.)
- [2] XIANG X, ZHANG K, CHEN J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2015, 27(36): 5343-5364.
- [3] ROJO T, HU Y S, FORSYTH M, *et al.* Sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(17): 1800880.
- [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.
- [5] CHEN X, WANG Y, WIADEREK K, *et al.* Super charge separation and high voltage phase in Na_xMnO_2 [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(50): 1805105.1-1805105.12.
- [6] YOSHIDA H, YABUUCHI N, KOMABA S. $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ as high energy and power positive electrode for Na-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 34: 60-63.
- [7] MOLEND A J, BASTER D, MOLEND A M, *et al.* Anomaly in the electronic structure of the $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ cathode as a source of its step-like discharge curve[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(28): 14845-14857.
- [8] MOLEND A J, BASTER D, GUTOWSKA M U, *et al.* Electronic origin of the step-like character of the discharge curve for $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ cathode[J]. Functional Materials Letters, 2014, 7(6): 1440009.
- [9] MAO J, LIU X, LIU J, *et al.* P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ cathode material with excellent rate and cycling performance for sodium-ion batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166(16): A3980-A3986.
- [10] WU X, WU C, WEI C, *et al.* Highly crystallized $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ with suppressed lattice defects as superior cathode material for sodium-ion batteries[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(8): 5393.
- [11] MUKHERJEE A, SHARABANI T, PERELSHEIN I, *et al.* Three-sodium ion activity of hollow spherical $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode: new aspects on high capacity and stability[J]. Batteries & Supercaps, 2019, 3(1): 52-55.
- [12] WANG D, WU Y, LÜ J, *et al.* Carbon encapsulated maricite NaFePO_4 nanoparticles as cathode material for sodium-ion batteries[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 583: 123957.
- [13] ZHU C, SONG K, AKEN P A V, *et al.* Carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ embedded in porous carbon matrix: an ultrafast Na-

- storage cathode with the potential of outperforming Li cathodes[J]. Nano Letters, 2014, 14(4): 2175-2180.
- [14] WANG Y, ZHANG X, HE W, *et al.* A review for the synthesis methods of lithium vanadium phosphate cathode materials[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(24): 18269-18295.
- [15] WANG K, YAO Z C, MA B Z, *et al.* Current status and research progress of vanadium deposition process[J]. Hebei Metallurgy, 2023(10): 1-7.
(王宽, 姚志超, 马保中, 等. 沉钒工艺现状和研究进展[J]. 河北冶金, 2023(10): 1-7.)
- [16] 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.
- [17] WANG M Y, GUO J Z, WANG Z W, *et al.* Isostructural and multivalent anion substitution toward improved phosphate cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Small, 2020, 16(16): e1907645.
- [18] SHEN W, LI H, GUO Z, *et al.* Improvement on high-rate performance of Mn-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ as cathode materials for sodium ion batteries[J]. RSC Advances, 2016, 6(75): 71581-71588.
- [19] ZHU Y L. Preparation and modification of sodium vanadium phosphate positive electrode material for sodium ion batteries[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
(朱昱龙. 钠离子电池磷酸钛钒钠正极材料的制备及改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.)
- [20] ZHANG B W. Preparation and sodium storage properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as positive electrode material for sodium ion batteries[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2021.
(张博文. 钠离子电池正极材料 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备及储钠性能研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2021.)
- [21] YAN W X, WANG X J, HAN Y, *et al.* Green large-scale preparation of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with good rate capability and long cycling lifespan for sodium-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chem. Eng, 2024, 12(6): 2394-2403.

编辑 张维娜

(上接第 45 页)

- [26] AHMAD M A, JABIR M, JOHARI N, *et al.* The effect of impurities elements on titanium alloy (Ti-6Al-4V) MIM sintered part properties[J]. Aip Conference Proceedings, 2017, 1901: 040007.
- [27] OMIDBAKHSH F, EBRAHIMI A R, MOUSAVI S H, *et al.* Effect of oxygen boost diffusion treatment on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy[J]. Surface & Coating Technology, 2011, 205(8-9): 2954-2963.
- [28] SENEMMAR A, CHRIST H J. Effect of hydrogen on the mechanical properties of the β titanium alloy Timetal[®] 21S[J]. International Journal of Materials Research, 2002, 93: 614-919.
- [29] CHU C L, WU S K. Ion nitriding of titanium aluminides with 25-53 at. % Al: nitriding parameters and microstructure characterization[J]. Surface & Coatings Technology, 1996, 78: 211-218.
- [30] MA F C, ZHOU J J, LIU P, *et al.* Strengthening effects of TiC particles and microstructure refinement in in situ TiC-reinforced Ti matrix composites[J]. Materials Characterization, 2017, 127: 27-34.
- [31] LU J H, MIN Y A, YUE J J, *et al.* Uniformity of properties and cracking mechanism of large-scale aluminum alloy casting die[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40: 62-69.
(陆佳晖, 闵永安, 岳加佳, 等. 大型铝合金压铸模的性能均匀性与开裂机理[J]. 材料热处理学报, 2019, 40: 62-69.)
- [32] LIU X M, SONG X Y, WANG K, *et al.* Inhomogeneous distribution of grain size and hardness of large size cemented carbides bulks prepared by SPS[J]. Chinese Journal of Stereology and Image Analysis, 2011, 16: 137-140.
(刘雪梅, 宋晓艳, 王凯, 等. SPS 制备的大尺寸 WC-Co 硬质合金试样晶粒尺寸与硬度的不均匀性研究[J]. 中国体视学与图像分析, 2011, 16: 137-140.)
- [33] ZHENG Z Z, KONG F T, WANG X P, *et al.* Microstructure evolution, mechanical properties and strengthening mechanism of titanium matrix composite sheets[J]. Materials Science & Engineering A, 2022, 860: 144256.

编辑 张维娜