

钠化钒渣水浸液原位制备氟磷酸钒钠及其性能研究

储呈宇¹, 温 婧^{1,2}, 姜 涛^{1,2*}, 杨金超¹

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 针对传统氟磷酸钒钠 (NVOPF) 制备过程中使用钒源的高成本困境, 提出了一种新型溶剂热合成工艺, 利用钠化钒渣水浸液替代高纯钒源, 成功实现了从冶金副产品到电池材料的直接转化。此外, 探讨了还原剂柠檬酸 ($C_6H_8O_7$) 用量、溶液 pH 值和合成温度对钒转化率及材料性能的影响。试验结果表明, 随着还原剂用量、pH 值和温度的增加, 钒转化率呈现先升后降的趋势。在溶液 pH 值为 6、柠檬酸与钒摩尔比为 1.5、溶剂热温度为 180 °C 条件下, 合成的 NVOPF 材料呈现规则的立方块状结构, 钒为正四价 (V^{4+}), 在 0.2C 倍率下的首次放电容量为 68 mAh/g, 表现出良好的结构稳定性, 第三圈库伦效率为 96%。该材料的高倍率性能和实际容量与理论值之间仍存在一定差距, 主要受浸出液杂质的影响。此项研究为钒渣的高附加值利用及低成本钠离子电池正极材料的制备提供了新的解决思路。

关键词: 钠化钒渣水浸液; 溶剂热; 氟磷酸钒钠; 电化学性能

中图分类号: TF841.3, TM911 文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)05-0154-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.05.016

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者
聊科研

In-situ preparation of sodium vanadium fluorophosphate from sodium-ized vanadium slag leaching solution and its performance study

CHU Chengyu¹, WEN Jing^{1,2}, JIANG Tao^{1,2*}, YANG Jinchao¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Polymetallic Symbiotic Minerals, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: To address the dilemma of high-cost in using vanadium sources for the traditional preparation of sodium vanadium fluorophosphate (NVOPF), a novel solvothermal synthesis process was proposed. This method utilizes sodium-treated vanadium slag leaching solution as a substitute for high-purity vanadium sources, and successfully realized the direct conversion from metallurgical by-products to battery materials. In addition, the effects of the dosage of reducing agent citric acid ($C_6H_8O_7$), solution pH, and synthesis temperature on vanadium conversion rate and material properties were investigated. The experimental results showed that with the increase of the dosage of reducing agent, pH, and temperature, the vanadium conversion rate showed a trend of first increasing and then decreasing. Under the conditions of pH value of solution of 6, molar ratio of citric acid to vanadium of 1.5, and solvothermal

收稿日期: 2025-04-15; 修回日期: 2025-05-13; 接受日期: 2025-05-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52374300, 52174277, 52204309); 中央高校基本科研业务费 (N2425026)。

作者简介: 储呈宇, 2000 年出生, 男, 江苏南通人, 硕士研究生, 研究方向: 钠离子电池正极材料氟磷酸钒钠的合成与改性,

E-mail: 1278836880@qq.com; * 通讯作者: 姜涛, 1973 年出生, 男, 辽宁本溪人, 教授, 研究方向: 共伴生资源综合利用理论与技术、冶金工艺理论及新工艺等, E-mail: jiangt@smm.neu.edu.cn。

temperature of 180 °C, the synthesized NVOPF material exhibited a regular cubic block structure with vanadium in the +4 oxidation state (V^{4+}) and the initial discharge capacity at a 0.2C rate was 68 mAh/g, demonstrating good structural stability and a third-cycle Coulombic efficiency of 96%. However, there is still a certain gap between the high-rate performance and actual capacity of the material and the theoretical value, which is primarily affected by the impurities in the leaching solution. This study provides a new solution for the high value added utilization of vanadium slag and the preparation of low-cost cathode materials for sodium-ion battery.

Key words: sodium vanadium slag water leaching solution, solvothermal preparation, sodium vanadium fluorophosphate, electrochemical performance

0 引言

钒作为一种重要的战略资源, 具有广泛的应用价值, 尤其在能源、材料等领域, 备受关注。而钒渣是高炉冶炼钒钛磁铁矿并经转炉吹炼选择性氧化钒后生成的含钒资源, 是众多学者的研究热点^[1]。钒渣中钒含量较高, 以 V_2O_5 计约为 10% ~ 18%。鉴于钒兼具战略资源属性及经济价值, 绿色提钒技术及钒基材料开发已成为钒行业资源循环的研究焦点^[2-3]。

随着钒渣资源关注度的提高, 钒基材料在新型能源领域的应用逐渐成为焦点, 尤其是作为钠离子电池正极材料具有成本低廉及环境友好等特性, 在大规模储能领域备受关注^[4]。然而, 现有正极材料普遍具有低比容量和循环衰减等问题, 严重制约其发展^[5]。氟磷酸钒钠 (NVOPF) 因其优异的理论比容量和高工作电压, 已成为理想的钠离子正极材料^[6]。现有 NVOPF 的制备主要依赖水热法或溶剂热法, 可有效控制晶体结构和纯度, 且能使材料的微观结构更加均匀和规整, 在正极材料的合成方法中优势明显^[7-8]。然而, 现有工艺多依赖高纯度钒源 (如 V_2O_5 或 $NaVO_3$), 这些原料成本较高且制备流程复杂, 限制了其大规模应用^[9]。

值得注意的是, V_2O_5 或 $NaVO_3$ 等高纯度钒源主要来源于以钒渣为原料的提钒工艺。钒渣钠化提钒过程可生成水溶性的五价钒酸钠。如果不依赖 V_2O_5 或 $NaVO_3$, 而是直接利用钒渣钠化焙烧水浸液作为原位转化 NVOPF 的钒源, 可为低成本、短流程制备 NVOPF 提供新机遇。需要指出的是, 溶剂热法在高温高压条件和设备投入上存在局限性, 但本研究通过工艺整合、较低的反应温度以及可回收溶剂乙醇实现了成本的控制。尽管已有报道了利用钠化钒渣浸出液制备电极材料的技术^[10-12], 但笔者研究团队采用溶剂热法直接从浸出液中合成 NVOPF, 并通过柠檬酸还原调控实现了单一 V^{4+} 价态的形成, 其立方块形貌和电化学稳定性均优于现有技术。

文中提出了一种以钠化钒渣水浸液作为钒源, 采用溶剂热法直接短流程制备 NVOPF 材料的方法。通过调控 $n(C_6H_8O_7)/n(V)$ 、pH 值以及溶剂热温度, 分析不同制备条件下钒的转化率与材料微观形貌, 并对材料性能进行了表征。此项研究通过溶剂热法解决了浸出液中 V^{5+} 还原、杂质相抑制以及晶体形貌调控等关键问题, 为传统冶金资源的多元化利用提供了新思路。

1 试验

1.1 试验原料

以钒渣与碳酸钠 (Na_2CO_3) 经焙烧-浸出工艺制得的含钒浸出液为钒源, 浸出液制备过程如下: 钒渣和 Na_2CO_3 的质量比为 4:1, 混合研磨后经马弗炉 900 °C 焙烧 1 h (升温速率 10 °C/min), 冷却后二次研磨至粒径小于 74 μm 。熟料按液固比 10:1 与去离子水在 90 °C 搅拌浸出 1 h, 抽滤定容至 250 mL 得到钠化钒渣水浸液。该浸出液主要离子种类与浓度如表 1 所示。所得浸出液中钒的浓度达到 15.08 g/L, 这与钠化焙烧过程中过量添加的碳酸钠直接相关, 部分杂质 (硅、钙、铬) 以可溶盐的形式进入浸出液, 浓度较主元素低 1 ~ 2 个数量级, 符合钠化钒渣焙烧-水浸工艺特征。

表 1 含钒浸出液中主要离子的浓度
Table 1 Concentration of main ions in vanadium leaching solution g/L

V^{5+}	Na^+	Si^{2+}	Ca^{2+}	Cr^{3+}
15.08	13.85	0.57	0.27	0.30

此外, 试验以柠檬酸 ($C_6H_8O_7$) 为还原剂, 磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4) 为磷源, 氟化钠 (NaF) 为氟源, 乙醇 (C_2H_6O) 为溶剂热反应过程的有机溶剂, 氢氧化钠 ($NaOH$) 调节 pH 值。上述试剂均为分析纯, 试验用水为去离子水。

1.2 试验方法

图 1 为 NVOPF 材料的原位制备过程, 其主要过程包括钠化钒渣水浸液还原和溶剂热试验。首先,

将 40 mL 钠化钒渣水浸液与适量 $C_6H_8O_7$ 混合, 并加入 20 mL C_2H_6O , 在 90 °C 加热搅拌 1 h, 实现 V^{5+} 向 V^{4+} 的还原。接着将 60 mL 还原液与 NaH_2PO_4 、 NaF 按摩尔比 $n(V):n(P):n(F)=2:2:2.5$ 混合并磁力搅拌 2 h。然后, 使用 $NaOH$ 调节溶液的 pH 值, 选择的 pH 值分别为 5、6、7、8、9。在调节 pH 后, 将所得溶液放入聚四氟乙烯内衬的容器中, 置于反应釜内, 在不同的温度(140、160、180、200 °C)下进行溶剂热反应, 反应时间为 24 h。反应结束后, 冷却溶液并进行过滤洗涤, 得到的固体样品在 80 °C 下真空干燥 12 h, 最终得到浅蓝色 NVOPF 粉末。

1.3 表征及分析方法

1.3.1 钒转化率的测定

钒转化率是指含钒浸出液中钒元素转化为 NVOPF 的百分比。该转化率可通过硫酸亚铁铵滴定法, 分别测定钠化钒渣水浸液和溶剂热反应后溶

液中的钒浓度, 从而计算得到。溶剂热反应后溶液中的钒浓度 $c(V)$ 和钒转化率 $w(V)$ 的计算方法分别见式 (1) 和 (2)。

$$c(V) = \frac{n \times C_v \times V \times 50.94}{V_0 \times 1000} \quad (1)$$

$$w(V) = \frac{c_1 \times V_1 - c(V) \times V_2}{c_1 \times V_1} \times 100\% \quad (2)$$

其中, n 为钠化钒渣水浸液定容体积, 单位为 mL; C_v 为硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度, 单位为 mol/L; V 为滴定时消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, 单位为 mL; 50.94 为钒的摩尔质量, 单位为 g/mol; V_0 为滴定时取用的钠化钒渣水浸液体积, 单位为 mL; c_1 为溶剂热过程中取用的钠化钒渣水浸液的浓度, 单位为 g/L; V_1 为溶剂热取用钠化钒渣水浸液的体积, 单位为 L; V_2 为溶剂热后溶液的定容体积, 单位为 L。

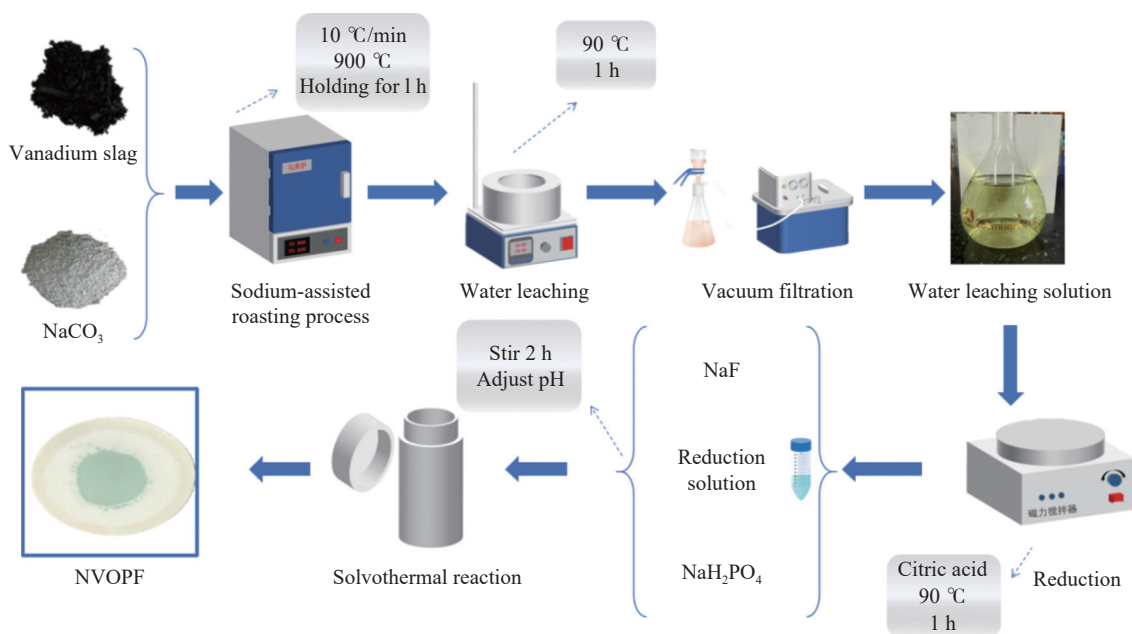


图 1 NVOPF 的制备流程
Fig. 1 Preparation flowchart of NVOPF

1.3.2 材料表征

采用 ICP-OES (电感耦合等离子体发射光谱, ProdigyPlus) 对含钒浸出液中主要离子的浓度以及所制备的 NVOPF 材料中的主要化学成分进行表征。使用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Discover, Bruker, Germany) 分析 NVOPF 的物相组成; 通过扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Gemini 300, Germany) 结合能量色散光谱仪 (EDS) 观察样品的形貌结构和元素组成; X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250, Thermo Fisher, USA) 用于分析 NVOPF 中钒的价态, 从而进一步确认其化合物结构。

1.3.3 电化学性能分析

将 NVOPF 活性材料、导电剂乙炔黑及粘结剂聚四氟乙烯 (PTFE) 按质量比 7:2.5:0.5 均匀混合后, 制备成电极极片, 并在 60 °C 真空条件下干燥处理 10 h, 控制正极活性物质的负载量控制为 (5.0 ± 0.2) mg/cm²。随后, 在氩气氛围手套箱中, 按照标准 CR2032 型纽扣电池的组装方式组装半电池, 采用 1 mol/L $NaClO_4$ +碳酸丙烯酯 (PC)+2% 氟化乙烯碳酸酯 (FEC) 的电解液体系。使用蓝电 CT2001A 型电池测试系统, 在恒温条件下对电池进行 0.2C 的活化循环 3 次, 之后进行阶梯倍率测试 (0.2C→

5C→0.2C), 每个倍率下循环 5 次并检测容量恢复率。最后, 进行 0.2C 下循环 100 圈的循环性能测试并测定容量保持率。

2 结果与讨论

2.1 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/n(\text{V})$ 对 NVOF 制备的影响

图 2 展示了还原过程中不同 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/n(\text{V})$ 对钒转化率及 NVOF 物相的影响。如图 2(a) 所示, 随着 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 用量的增加, V^{5+} 价态向 V^{4+} 价态的转化更

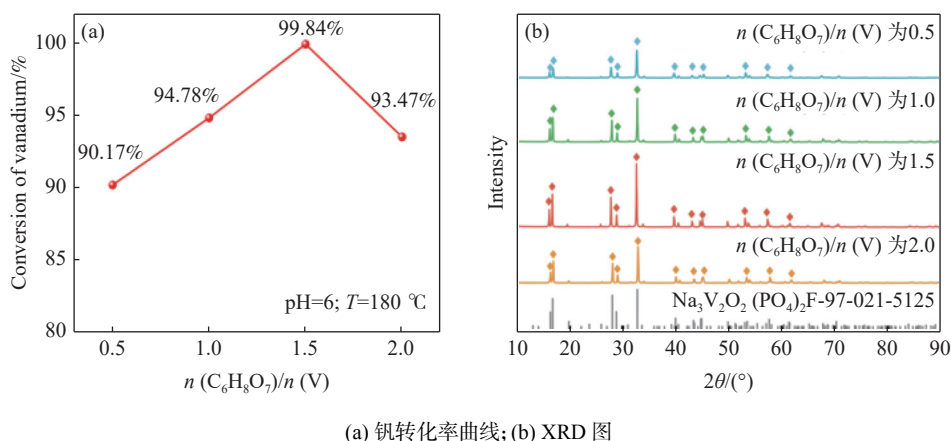


图 2 不同柠檬酸与钒摩尔比合成 NVOF 材料的钒转化率曲线及 XRD 图谱

Fig. 2 Vanadium conversion rate curves and XRD patterns of NVOF materials synthesized with different molar ratios of citric acid to vanadium

图 3(a) ~ (d) 为不同 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/n(\text{V})$ 比下所得 NVOF 材料的微观形貌。当 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/n(\text{V})$ 为 0.5 时, 材料表面呈现出粗糙的球状颗粒, 且存在明显的团聚现象, 这表明 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 用量不足, 导致还原不充分, 进而阻碍晶体的有序生长; 当比值提升至 1 时, 球状颗粒的数量减少, 出现了不规则块状堆叠结构; 当比值提升至 1.5 时, 材料呈现规则的立方块状结构, 表面光滑且完整性良好, 表明该比例下 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 提供了适宜的还原环境, 促进了晶体的定向生长; 当比值提升至 2 时, 块状结构的尺寸分布不均, 且伴随不规则颗粒的生成, 推测过量的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 使得反应失衡, 导致晶体生长失控。

综上, $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/n(\text{V})$ 为 1.5 时为最优还原剂添加量。在该比值下, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 既能通过羧酸配位提供 $2.25 \text{ e}^-/\text{V}$, 促进 $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ 的完全转化, 转化率 99.84%, 还能够避免过量碳沉积。这一优化机制与 XPS 检测到的 V^{4+} 特征峰 517.3 eV 及文献报道的配位还原协同效应基本一致^[13]。

2.2 pH 对 NVOF 制备的影响

溶剂热 pH 对钒转化率的影响如图 4(a) 所示。随着 pH 的增加, 钒转化率呈现出先升高后降低的趋势, 溶剂热 pH 对钒转化率影响较为显著。当 pH

为充分, 因此钒转化率持续提升。当 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/n(\text{V})$ 为 1.5 时, 钒转化率提高至 99.84%。然而, 继续增加 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 用量时, 反应过程中沉积的水热碳数量增加, 过量的水热碳会干扰 NVOF 中钒的转化, 导致转化率出现下降。图 2(b) 为不同 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/n(\text{V})$ 下合成的 NVOF 的 XRD 图谱。不同用量的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 均成功合成了 NVOF, 并且其衍射峰与标准峰对应良好。当 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/n(\text{V})$ 为 1.5 时, 所合成的 NVOF 的衍射峰强度最高且峰型最为尖锐, 显示出最优的结晶性。

为 6 时, 钒转化率为 99.84%, 达到最高; 而在 pH 为 9 时, 钒转化率相较于最高点下降了 13%。不同 pH 条件下合成的 NVOF 的 XRD 图谱如图 4(b) 所示。由图可知, NVOF 的特征衍射峰与标准衍射峰相符, 且未出现杂峰。这表明 pH 值为 5 至 9 的条件下均能够合成 NVOF 的纯相。特别是当 pH 为 6 时, 衍射峰强度最强且峰形最为尖锐, 表明该条件下的结晶性最好。

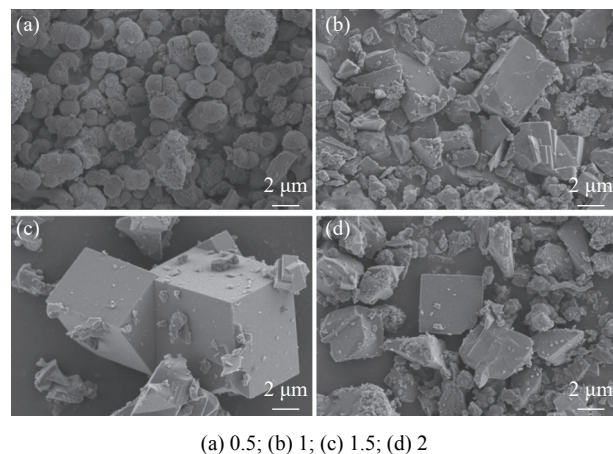


图 3 不同 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/n(\text{V})$ 条件下制备 NVOF 材料的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of the NVOF material synthesized with different citric acid to vanadium molar ratios

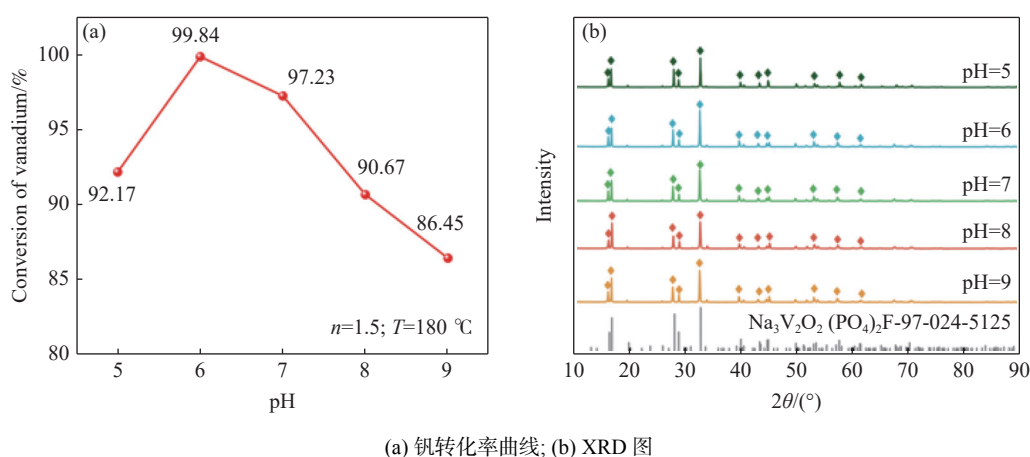
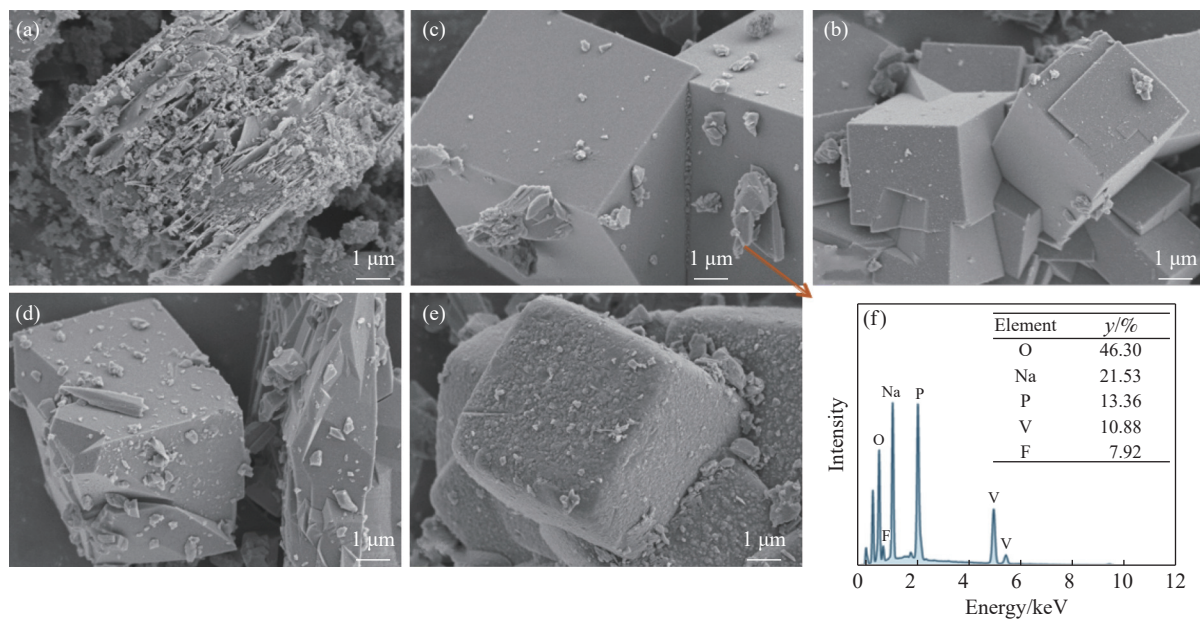


图 4 不同 pH 合成 NVOF 材料的钒转化率曲线及 XRD 图谱

Fig. 4 Vanadium conversion rate curves and XRD patterns of NVOF materials synthesized with different pH

图 5 为不同 pH 条件下合成的 NVOF 的微观表面形貌。当 pH 值为 5 时, 材料表面显得粗糙且疏松, 由大量细小的不规则碎片堆叠而成。这是由于酸性环境干扰了晶体的正常生长, 使得晶核难以有序排列。随着 pH 值升高至 6, 材料呈现光滑且棱角分明的立方块状结构, 表明在该条件下晶体生长的动力学和热力学条件较为平衡。由 EDS 能谱分

析结果可知, 当 pH 为 6 时, Na、V、P、F 四种元素的原子比接近 3:2:2:1, 这与 NVOF 材料中四种元素的理论原子比相符。随着 pH 值进一步升高, NVOF 仍然呈现块状结构, 但其表面出现裂纹与破损。这可能是由于碱性增强导致晶体内部应力增大, 从而使结构的稳定性下降。因此, pH 为 6 是合成 NVOF 材料的最佳 pH 条件。



(a) pH=5; (b) pH=6; (c) pH=7; (d) pH=8; (e) pH=9; (f) pH=6 时的 EDS 能谱

图 5 不同 pH 值条件下制备 NVOF 材料的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of NVOF materials synthesized under different pH conditions

2.3 溶剂热温度对 NVOF 制备的影响

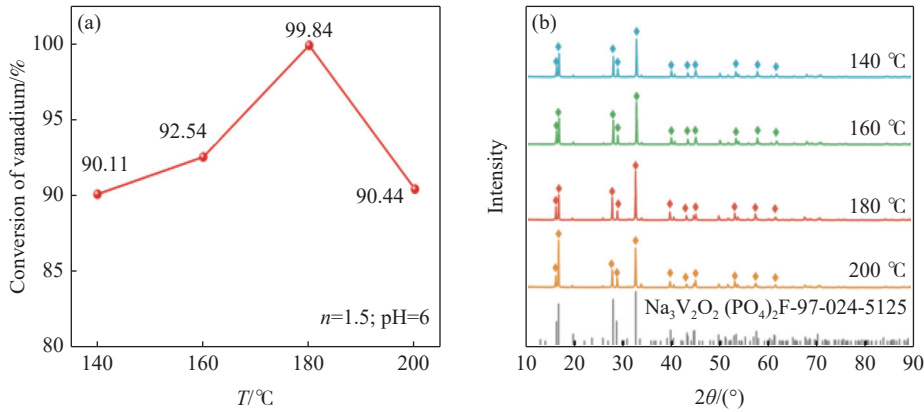
图 6(a) 和图 6(b) 分别为不同溶剂热温度合成 NVOF 材料的钒转化率曲线及 XRD 图谱。由图 6 可知, 溶剂热温度对于钒转化率的影响较为显著, 钒转化率随着溶剂热温度的升高, 出现先增大后减小的变化趋势, 140 °C 和 200 °C 时的钒转化率与 180 °C

时存在显著差异。当溶剂热温度为 180 °C 时, 钒转化率达最高值 99.84%, 此时衍射峰最强, 结晶性最佳。

图 7 为不同溶剂热温度合成 NVOF 的微观结构。当温度为 140 °C 时, 材料表面呈现出粗糙的不规则块状颗粒, 并伴有大量碎屑附着, 表明低温条件

下晶体生长速率不足, 难以形成有序结构; 温度提升至 160 ℃ 后, 块状颗粒的结构仍存在不均匀性, 说明该温度仅促进部分晶体生长; 在 180 ℃ 条件下, 材料形成尺寸较大、表面平整且完整性良好的块状结构, 证明此温度可提供适宜的热力学条件, 从而促

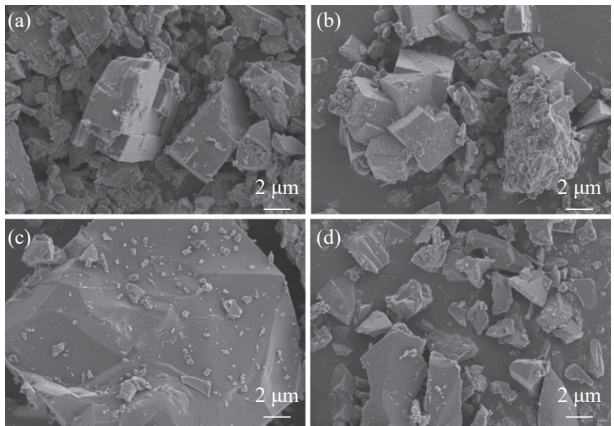
进了晶体稳定生长; 当温度升至 200 ℃ 时, 块状颗粒出现明显破碎和分散现象, 推测此时高温条件引发晶体生长速率过快及内部应力累积, 从而降低了结构的稳定性。综上, 180 ℃ 是平衡晶体生长速率与结构完整性的最优溶剂热温度。



(a) 钒转化率曲线; (b) XRD 图

图 6 不同溶剂热温度合成 NVOPF 材料的钒转化率曲线及 XRD 图谱

Fig. 6 Vanadium conversion rate curves and XRD patterns of NVOPF materials synthesized with different hydrothermal temperatures



(a) 140 ℃; (b) 160 ℃; (c) 180 ℃; (d) 200 ℃

图 7 不同溶剂热温度条件下制备 NVOPF 材料的 SEM 图
Fig. 7 SEM images of the NVOPF material synthesized with different hydrothermal temperatures

2.4 最优条件下产物的表征与性能分析

2.4.1 NVOPF 成分分析

由前述研究可知, $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/n(\text{V})=1.5$ 、 $\text{pH}=6$ 、溶剂热温度为 180 ℃ 是 NVOPF 材料的最优合成条件, 对该条件下合成的 NVOPF 材料进行化学成分检测, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, 通过“钠化焙烧-水浸-还原-溶剂热”工艺制备的 NVOPF 纯度达到了 99.5%, 钒渣中进入到 NVOPF 中的杂质成分含量仅为 0.5%。在这些杂质中, Cr_2O_3 的含量较高, 其次为 CaO 和 SiO_2 , 这些杂质均来自原始浸出液。尽管 XRD 未检测到明显的杂质晶相, 但通过

ICP-OES 对主要化学成分表征分析, 确认了杂质元素的存在。

表 2 NVOPF 产物纯度及其杂质含量
Table 2 Purity of NVOPF products and content of impurities %

NVOPF	Cr_2O_3	CaO	SiO_2	Bal.
99.50	0.24	0.05	0.10	0.11

2.4.2 钒的价态及碳形态分析

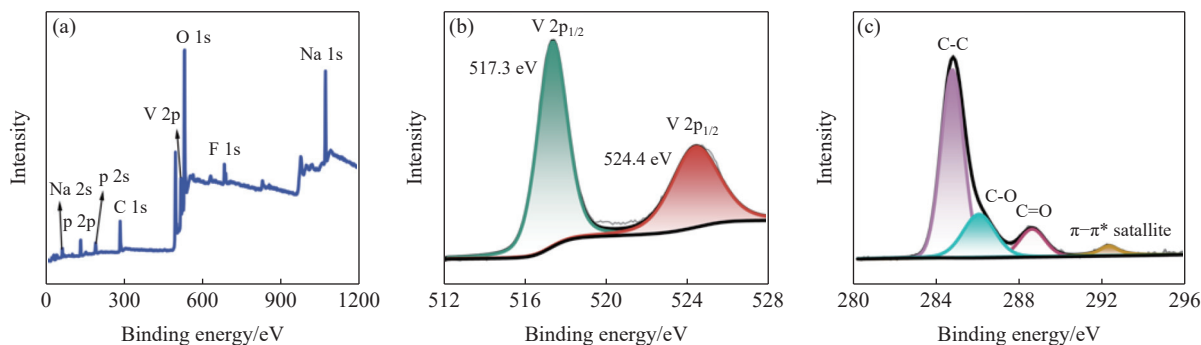
图 8(a) 为在最优条件下合成的 NVOPF 材料的 XPS 全谱。结果显示, 样品中检测到 Na、V、P、O、F 和 C 等元素的特征峰。材料中 C 元素的特征峰可能与合成过程中 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 未完全分解的残留碳相关, 也有可能是部分碳化的羧酸基团所致。此外, P 2p 峰出现在 132.2 eV, 与 PO_4^{3-} 的结构特征相符^[14]; F 1s 峰位于 683.2 eV, 对应晶格氟 (F), 未检测到游离 F^- 或磷酸盐分解产物的干扰峰, 进一步证明了目标产物结构的完整性^[15]。

图 8(b) 展示了 V 2p 和 C 1s 的 XPS 光谱分析结果, 其中 V 2p_{1/2} 和 V 2p_{3/2} 的结合能分别为 524.4 eV 和 517.3 eV, 表明 NVOPF 材料中钒的化合价为 V^{4+} , 这一结果与文献 [16] 报道吻合。值得注意的是, V^{4+} 结合能略显偏高, 这是因为 PO_4^{3-} 和 F 的强电负性配体导致的局部配位环境变化, 使得结合能偏移至 V^{5+} 附近。

图 8(c) 为 C 1s 的精细光谱, 结果显示 C-C 键

位于 284.8 eV (62.6%), 表明 NVOF 材料中存在外来碳的加入, 286.1 eV (22.1%) 和 288.6 eV (11.1%) 所对应 C-O 键和 C=O 键, 证实材料中存在环氧基团和羰基官能团。292.3 eV (4.2%) 为 $\pi-\pi^*$ 卫星峰, 常见于石墨化结构^[17]。这些碳基团的分布表明样品表面存在氧化碳层, 这有助于提升材料的电子导电

性。这些有机碳键主要来源于柠檬酸在 180 °C 溶剂热条件下的部分碳化。虽然碳化形成的导电网络可能促进电子传导, 但非均匀的碳沉积可能对 Na^+ 的传输产生一定的阻碍作用。这一发现表明, 还原剂的碳化过程需要更加精确的调控, 以进一步优化材料性能。



(a) NVOF 材料的 XPS 全谱; (b) V 2p 的精细光谱; (c) C 1s 的精细光谱

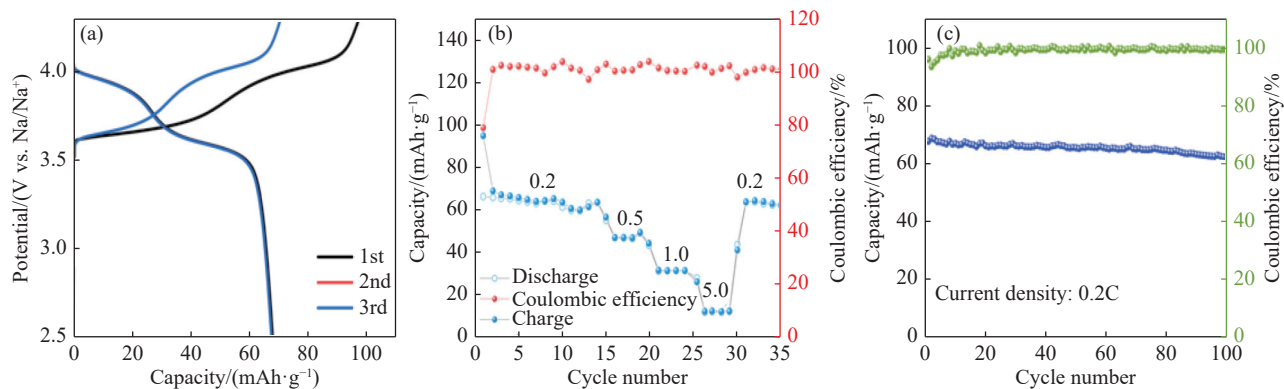
图 8 NVOF 材料的 XPS 检测

Fig. 8 XPS analysis of NVOF materials

2.4.3 电化学性能分析

以 0.2C 的电流密度对最优条件下制备的 NVOF 材料进行了充放电测试, 结果如图 9 所示。取前三圈数据绘制充放电曲线, 如图 9(a) 所示。结果表明, 充放电曲线存在两个明显的充放电平台, 表明 NVOF 材料具有双钠离子存储机制。NVOF 材料在首圈

放电时的容量为 68 mAh/g, 充电比容量为 97.5 mAh/g, 但初始库伦效率仅 69.7%。效率损失主要是由于含钒水浸液中大量的 Si、Cr 等杂质, 加剧了钠离子电池内部的极化现象。第二圈与第三圈曲线高度重合, 呈现 96% 的稳定库伦效率, 表明 NVOF 材料在充放电过程中具有较高的结构稳定性。



(a) 0.2C 电流密度下的前三圈充放电曲线; (b) 0.2C、0.5C、1C 及 5C 电流密度下的倍率性能图; (c) 0.2C 电流密度下的循环性能图

图 9 NVOF 材料的电化学检测

Fig. 9 Electrochemical characterization of NVOF materials

图 9(b) 中的倍率性能测试表明, 随着电流密度从 0.2C 逐步增加至 0.5C、1.0C 和 5.0C 时, 放电容量由 66.8 mAh/g 分别下降至 47.1、30.9 mAh/g 和 12.3 mAh/g。随着电流密度的增加, 放电容量变化较大, 证明 NVOF 材料无法承受高倍率下的充放电要求, 其性能仍有进一步优化的空间。当电流密度恢复至 0.2C 时, 放电容量恢复至 64.3 mAh·g⁻¹, 其恢复率为 96.3%。且在每种电流密度下, NVOF

材料均表现出稳定的库伦效率, 进一步验证了 NVOF 框架的结构稳健性。

图 9(c) 展示了 NVOF 材料在 0.2C 下的循环性能, 其首次放电比容量为 67.8 mAh/g, 经过 100 次循环后的放电比容量为 62.1 mAh/g, 容量保持率达到 91.6%, 呈现出良好的循环稳定性。尽管 NVOF 材料在高倍率条件下和受到杂质影响时存在一定的容量衰减, 但其本征结构的稳定性为后续

的改性优化提供了可行性。

需要指出的是,LUO等^[18]采用钠藻酸盐辅助水热法制备的NVPF@C材料在0.2C下容量达123.6 mAh/g;张东彬等^[19]通过碱性沉积法制备的纳米磷酸钒钠(~150 nm)在10 mA/g下容量为106.68 mAh/g;NI等^[20]研究表明优化后的低维钒基材料在20C下容量保持率>80%。相比之下,尽管当前材料的电化学性能与高纯钒源合成的NVOPF存在差距,但本工艺的核心价值在于实现了钠化钒渣水浸液向NVOPF的直接转化。与传统工艺相比,该方法具备显著优势:①省略了从钒渣提纯V₂O₅或NaVO₃的中间步骤,降低了原料成本与能耗;②在优化条件下钒转化率达99.84%,证明浸出液作为钒源的可行性;③产物中杂质总量仅0.5%,后续可通过萃取法进一步纯化浸出液,或通过碳包覆提升材料导电性,从而缩小性能差距。

3 结论

以钠化钒渣水浸液为原料,通过溶剂热法成功

合成了NVOPF正极材料,为钠离子电池正极材料低成本制备及钒资源高值化利用提供了可行路径,主要结论如下:

1)钒转化率受C₆H₈O₇用量、pH值和溶剂热温度的调控,呈现先升后降的趋势。最佳合成条件为 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/n(\text{V})=1.5$ 、pH为6、 $T=180\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2)在上述最佳条件下合成的NVOPF材料为规则立方块状结构,结晶性良好;XPS分析结果证实材料中V元素为四价态(V⁴⁺),且晶格中的F⁻与PO₄³⁻配位完整,主相纯度达到99.5%。

3)在0.2C倍率下,NVOPF的首圈放电容量为68 mAh/g,具有较好的循环稳定性,且第三圈库伦效率达到96%。然而,在5C高倍率条件下,放电容量衰减至12.3 mAh/g。经过循环100次测试后,NVOPF容量保持率为91.6%。表明该材料的电化学性能仍有待进一步优化,未来可通过萃取法去除钠化钒渣水浸液中的杂质,或采用碳包覆技术改性材料表面,以提升其电化学性能。

参考文献

- [1] LEE J C, KURNIAWAN, KIM E Y, *et al.* A review on the metallurgical recycling of vanadium from slags: towards a sustainable vanadium production[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 12: 343-364.
- [2] GUO Y, LI H Y, SHEN S, *et al.* Recovery of vanadium from vanadium slag with high phosphorus content via recyclable microemulsion extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 198: 105509.
- [3] WEN J, JIANG T, XU Y, *et al.* Efficient extraction and separation of vanadium and chromium in high chromium vanadium slag by sodium salt roasting-(NH₄)₂SO₄ leaching[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 71: 327-335.
- [4] 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.
- [5] LENG M, BI J, *et al.* Superior electrochemical performance of O₃-type NaNi_{0.5x}Mn_{0.3}Ti_{0.2}Zr_xO₂ cathode material for sodium-ion batteries from Ti and Zr substitution of the transition metals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 816: 152581.
- [6] ZHENG L, ZHANG D, *et al.* Continuous-flow rapid and controllable microfluidic synthesis of sodium vanadium fluorophosphate as a cathode material[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 23: 101032.
- [7] HUANG X, ZHANG K, LIANG F, *et al.* Optimized solvothermal synthesis of LiFePO₄ cathode material for enhanced high-rate and low temperature electrochemical performances[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 258: 1149-1159.
- [8] JING Q, ZHANG J, YANG C, *et al.* A novel and practical hydrothermal method for synthesizing LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(12): 20020-20026.
- [9] GOVER R, BRYAN A, BURNS P, *et al.* The electrochemical insertion properties of sodium vanadium fluorophosphate, Na₃V₂(PO₄)₂F₃[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(17-18): 1495-1500.
- [10] LI Z Y, TANG T, WANG Z H, *et al.* Preparation of lithium manganese iron phosphate cathode material from vanadium tailings[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2024, 45(6): 19-27.
(李智宇, 汤婷, 王正豪, 等. 从提钒尾液制备磷酸锰铁锂正极材料的研究[J]. *钢铁钒钛*, 2024, 45(6): 19-27.)
- [11] WANG S W, ZHENG H, WANG J P. A method for directly preparing sodium vanadium phosphate cathode material from sodium-based vanadium solution: CN117361485A[P]. 2024-01-09.
(王仕伟, 郑浩, 汪劲鹏. 一种钠法钒液直接制备磷酸钒钠正极材料的方法: 117361485A[P]. 2024-01-09.)

- [12] NI W, XIN Y N, YANG Y, *et al.* A carbon-composite sodium vanadium phosphate-based cathode material for sodium-ion batteries and its short-process preparation method: CN119409157A[P]. 2025-02-11.
(倪伟, 辛亚男, 杨亚, 等. 一种碳复合磷酸钒钠基钠电正极材料及其短流程制备方法: 119409157A[P]. 2025-02-11.)
- [13] MOSER T. Stability of model V P O catalysts for maleic anhydride synthesis[J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 104(1): 99-108.
- [14] XIE L, YANG Y, FU Z, *et al.* Fe/Zn-modified tricalcium phosphate (TCP) biomaterials: preparation and biological properties[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(2): 781-789.
- [15] SHI G K, XIE J P, LI Z B, *et al.* A bismuth oxide-modified copper host achieving bubble-free and stable potassium metal batteries[J]. *Chemical Science*, 2025, 16(3): 1344-1352.
- [16] IGARASHI H, TSUJI K, OKUHARA T, *et al.* Effects of consecutive oxidation on the production of maleic anhydride in butane oxidation over four kinds of well-characterized vanadyl pyrophosphates[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(27): 7065-7071.
- [17] PHAM Q N, WINTER M, MILANOVA V, *et al.* Magnetic enrichment of immuno-specific extracellular vesicles for mass spectrometry using biofilm-derived iron oxide nanowires[J]. *Bioengineering*, 2022.
- [18] LUO Q C, ZHANG D B, YUAN X R, *et al.* Revealing the regulation mechanism of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ crystal growth in sodium alginate solution for high-performance sodium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 623: 235438.
- [19] ZHANG D B, YUAN X R, XIN Y N, *et al.* Research on preparation of nano sodium vanadium phosphate and its sodium storage properties[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2024, 45(1): 12-18.
(张东彬, 袁欣然, 辛亚男, 等. 纳米磷酸钒钠的制备及其储钠性能研究[J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(1): 12-18.)
- [20] NI W. Low-dimensional vanadium-based high-voltage cathode materials for promising rechargeable alkali-ion batteries[J]. *Materials*, 2024, 17: 587.

编辑 张维娜

(上接第 153 页)

- [44] WANG X S, CHANG Z, WU L Z, *et al.* Preparation of enhanced vanadium phosphorus oxide catalysts by alkaline earth metal-alcohols deep eutectic solvents[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2023, 23(1): 98-106.
(王兴盛, 常智, 吴刘柱, 等. 碱土金属醇类低共熔溶剂强化钒磷氧催化剂的制备及催化性能研究[J]. 过程工程学报, 2023, 23(1): 98-106.)
- [45] HE B, LI Z H, ZHANG H L, *et al.* Synthesis of vanadium phosphorus oxide catalysts assisted by deep-eutectic solvents for n-butane selective oxidation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(8), 2857-2867.
- [46] HE B, LI Y W, ZHANG T, *et al.* Synthesis of porous and highly crystallinity vanadium phosphorus oxide catalysts by multifunctional biomass-based deep eutectic solvents[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 124(18), 3743-3753.
- [47] FAIZAN M, LI Y W, WANG X S, *et al.* Rare earth metal based DES assisted the VPO synthesis for n-butane selective oxidation toward maleic anhydride[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(6), 1737-1752.
- [48] NIE W Y, WANG Z Y, JI W J, *et al.* Comparative studies on the VPO specimen supported on mesoporous Al-containing MCM-41 and large-pore silica. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 244(2), 265-272.
- [49] LI X K, JI W J, ZHAO J, *et al.* n-Butane oxidation over VPO catalysts supported on SBA-15. *Journal of Catalysis*, 2006, 238(1), 232-241.
- [50] GUERRERO-PEREZ M O, BERENGUER R, FORD M E, *et al.* Carbon-supported VPO catalysts with fibrous structure: A new family of catalysts for partial oxidation reactions. *Catalysis Today*, 2023, 423, 114291.
- [51] WU H Y, JIN P, SUN Y F, *et al.* Enhancing catalytic performance of phosphorus-modified ceria supported VPO catalysts for n-butane oxidation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 414, 1-8.

编辑 张维娜