

超细纳米磷酸钒铁钠的制备 及储钠性能研究

滕艾均¹, 袁欣然¹, 张东彬^{1*}, 辛亚男², 刘天豪¹, 韩慧果², 杜光超³

(1. 鞍钢集团北京研究院有限公司, 北京 102211; 2. 成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司, 四川 成都 610300; 3. 攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 基于钒基聚阴离子化合物价格昂贵、颗粒粒度大、导电性差等问题, 利用掺杂铁元素来部分替代钒元素, 实现新型磷酸钒铁钠材料的制备。通过 XRD、SEM、UV-vis、激光粒度、BET 等表征手段, 分析了磷酸钒铁钠的物相信息和储钠性能。研究表明, Fe 元素的引入不仅实现了材料成本的降低, 同时使得所制备的磷酸钒铁钠相比于磷酸钒钠具有更小的粒径、更大的比表面积和更优的电导率。其比表面积为 46.5 m²/g, 优于磷酸钒钠的 16.3 m²/g, 压实密度达到 1.85 g/cm³, 高于磷酸钒钠的 1.79 g/cm³。同时, 磷酸钒铁钠表现出更高的储能性能。在 1 mA/g 电流密度条件下, 磷酸钒铁钠的放电比容量达到 99.1 mAh/g, 大于相同放电电流密度下磷酸钒钠的 91.9 mAh/g。同时, 10 次循环后仍能保持 85.3 mAh/g 的放电比容量(相同情况下, 磷酸钒钠的放电比容量为 79.9 mAh/g), 表现出良好的循环稳定性。

关键词: 纳米材料; 磷酸钒铁钠; 铁掺杂; 储钠性能

中图分类号: TQ265.3, TM26 文献标志码: A

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.02.002

文章编号: 1004-7638(2024)02-0007-06

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Research on preparation and sodium storage properties of ultrafine nano-sodium ferric vanadium phosphate

Teng Aijun¹, Yuan Xinran¹, Zhang Dongbin^{1*}, Xin Yanan², Liu Tianhao¹, Han Huiguo², Du Guangchao³

(1. Ansteel Beijing Research Institute Co., Ltd., Beijing 102211, China; 2. Chengdu Advanced Metal Materials Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610300, Sichuan, China; 3. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Due to the high price, large particle size and poor conductivity of vanadium based polyanion compounds, a new type of sodium ferric vanadium phosphate material was prepared by doping iron element to partially replace vanadium element. The phase information and sodium storage properties of sodium ferric vanadium phosphate were analyzed by XRD, SEM, UV-vis, laser particle size and BET. The research results show that the introduction of Fe element not only reduces the material cost, but also makes the prepared sodium ferric vanadium phosphate have the smaller particle size, larger specific sur-

收稿日期: 2023-09-22

基金项目: 国家重点研发课题(储能电池用钒基正极材料及高浓度全钒电解液制备技术, 2023YFC2908305); 国家重点研发课题(钒铬中间体可控还原短程制备高附加值产品技术, 2022YFC3901004)。

作者简介: 滕艾均, 1989 年出生, 男, 汉族, 河北沧州人, 博士研究生, 工程师, 研究方向: 冶金全流程、钒钛新材料及资源综合利用, E-mail: wdtaj2008@163.com; *通讯作者: 张东彬, 1990 年出生, 男, 汉族, 福建东山人, 博士研究生, 工程师, 研究方向: 新型储能器件关键技术开发与研究, E-mail: dongbin10010619@163.com。

face area and better electrical conductivity compared with sodium vanadium phosphate. The specific surface area of sodium ferric vanadium phosphate is $46.5 \text{ m}^2/\text{g}$, and the compaction density is $1.85 \text{ g}/\text{cm}^3$, which is higher than that of the sodium vanadium phosphate, while $16.3 \text{ m}^2/\text{g}$ for the specific surface area and $1.79 \text{ g}/\text{cm}^3$ for the compaction density of sodium vanadium phosphate. Meanwhile, the obtained sodium ferric vanadium phosphate shows higher energy storage performance. Under the condition of current density at $1 \text{ mA}/\text{g}$, the discharge specific capacity of sodium ferric vanadium phosphate reaches $99.1 \text{ mAh}/\text{g}$, which is larger than that of sodium vanadium phosphate ($91.9 \text{ mAh}/\text{g}$) at the same discharge current density. At the same time, after 10 charge and discharge cycles, the discharge capacity of $85.3 \text{ mAh}/\text{g}$ can be maintained (in the same condition, $79.9 \text{ mAh}/\text{g}$ of the discharge capacity can be maintained for the sodium vanadium phosphate), showing good cycle stability.

Key words: nano materials, sodium ferric vanadium phosphate, iron-doped, sodium storage property

0 引言

聚阴离子化合物作为一种钠离子超导体材料,具有特殊的钠离子通道结构,表现出优异的钠离子迁移效率,是钠离子二次电池的一种重要的正极材料^[1]。磷酸钒钠是聚阴离子化合物中的一种典型材料,受到人们的广泛研究^[2-4]。然而,由于钒资源的稀缺,导致钒价格上涨,增加了磷酸钒钠材料的制备成本。同时,磷酸钒钠较差的电子迁移率使其导电性变差,导致其实际比容量往往低于理论比容量。较高的成本和较低的实际容量极大地制约着磷酸钒钠材料在实际生活中的应用。为了解决这一问题,研发人员进行了大量的研究工作。例如,通过磷酸钒钠与碳材料的复合^[5-7],利用碳的强导电性特性提升复合材料的电子导电性。此外,通过采用离子交换和成核晶化隔离法进行磷酸钒钠类材料的纳米化制备。利用减小微观粒径^[8],缩短电子在磷酸钒钠颗粒内的传输,增加颗粒间的接触面,增加传输方向,达到提升电子/离子传导速率的目的,并且取得了良好的电化学性能。

无论是通过复合碳基材料,还是控制磷酸钒钠粒度大小的方式,均有利于提升磷酸钒钠类材料的电子电导率,有助于其储钠性能提升。但是,与其他碱金属二次电池电极材料相比,由于钒价格过高,使得磷酸钒钠类材料的制备成本也相对较高,同时,复合碳材料还降低了复合材料的压实密度,影响复合材料的实际应用。因此,有必要提出一种新的解决方案,在控制磷酸钒钠材料较小粒径的前提下,对其成本进行控制,实现磷酸钒钠类材料的降本增效。

众所周知,磷酸钒钠和磷酸铁钠具有相似的微观晶体结构^[9-10],可以实现较为理想的元素替换。同时,由于铁的成本较钒低,因此,适当采用铁元素来

替换钒元素,可以实现生产成本的有效降低。此外,通过引入铁等其他元素,可以改变磷酸钒钠的电子结构,提高磷酸钒钠的电子电导率,进而改善材料的导电性^[11-14]。综合考虑上述讨论,Fe 元素的引入有望实现磷酸钒钠类材料降本增效的目标。基于此,笔者提出了一种利用掺杂铁元素来实现磷酸钒铁钠材料高效制备的新方法。通过掺杂廉价的铁元素来部分替换价格昂贵的钒元素,降低制备成本;通过利用阴离子交换技术与铁元素的共沉淀效应,控制磷酸钒钠类材料的快速成核和限制性生长,进而达到磷酸钒钠产物粒径分布的有效调控,实现纳米化制备。所制备的磷酸钒铁钠材料相较于磷酸钒钠材料具有更小的粒度、更高的比表面积、更好的导电性和更优的储钠性能。研究工作不仅提供了一种新型纳米磷酸钒铁钠材料,还提出了一种利用廉价过渡金属来实现对磷酸钒钠结构和性能调控的新思路。

1 试验方法

文中所涉及的氢氧化钠、硫酸铁、磷酸二氢钠等试剂药品采购于国药集团化学试剂有限公司,其纯度为分析纯;硫酸氧钒采购于成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司,纯度为 99.9%,且均未经过进一步提纯处理。

1.1 纳米磷酸钒钠的制备

纳米磷酸钒钠的制备方法具体步骤为:称取 1.6 g 硫酸氧钒溶于 50 mL 去离子水中,配置成溶液 A,称取 2.8 g 氢氧化钠溶于 50 mL 去离子水中,配置成溶液 B;以每秒一滴的速度将溶液 B 滴加到溶液 A 中,室温下不断搅拌至溶液 $\text{pH}=5.5$,离心过滤后即可获得羟基氧化钒前驱体;称取 9.0 g 磷酸二氢钠和 1.2 g 氟化钠,溶于 50 mL 去离子水中,配置成溶液 C。将所得的羟基氧化钒前驱体分散于溶

液 C 中, 室温下反应 12 h, 过滤、干燥后即可得到纳米磷酸钒钠, 记为 NVOFP。

1.2 纳米磷酸钒铁钠的制备

纳米磷酸钒铁钠的制备步骤与纳米磷酸钒钠的制备步骤相似, 不同的是在配置成溶液 A 过程中加入 0.8 g 硫酸铁, 记为 NFVOFP。

1.3 物相和结构信息表征

利用 X 射线衍射仪对反应产物进行 XRD 表征, 参数具体为: 扫描范围为 $3^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 、扫描速率为 $10^{\circ}/\text{min}$ 、Cu K α 射线、射线管电压为 40 kV。利用钨灯丝扫描电镜 (SEM) 对样品进行微观形貌表征。利用 EDS mapping 对样品的元素种类、含量及分布进行分析。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-TR) 对样品的官能团种类进行表征, 波数范围为 $400 \sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 。利用紫外可见吸收光谱仪 (UV-vis) 对样品的紫外吸收进行分析, 波长范围 $400 \sim 1\,200\text{ nm}$ 。采用比表面和孔径分布测试仪 (BET) 对样品的比表面积和孔径分布进行测试。采用激光粒度分布仪 (PSD) 对样品的粒径分布进行分析。

1.4 理论计算

采用平面波密度泛函理论 (DFT)+U 计算方法

对 NVOFP 和 NFVOFP 的晶体结构进行优化模拟。具体各参数为: V 元素的 U 值为 3.25 eV, Fe 元素的 U 值为 5 eV, 截断能为 520 eV, 自洽场 (SCF) 1×10^{-4} eV, $1 \times 1 \times 1$ k 点, 并采用超柔赝电势的方法。

2 结果与讨论

2.1 理论模拟分析

为了说明铁元素掺杂理论的可行性, 对铁元素引入前的 NVOFP 和引入后的 NFVOFP 进行晶体结构模拟, 如图 1 所示。通过对比可以看出, 铁元素的原位替换并不会使得 NFVOFP 晶体结构产生巨大的变化, 同时, 无论是 NVOFP 还是 NFVOFP 均具有典型的钠离子迁移通道, 可以表现出良好的钠离子迁移效率。通过对其相应的 PDOS 分析, 可以进一步了解材料的电子电导率, 如图 1(c)、(d) 所示, 相较于 NVOFP 材料, 铁掺杂后所得到的 NFVOFP 的 PDOS 曲线的能带间隙进一步降低, 说明适当的 Fe 元素引入有望改变材料的导电性。这一模拟结果也说明 Fe 元素的引入可以在兼顾成本的同时提升材料的电化学性能, 实现降本增效。

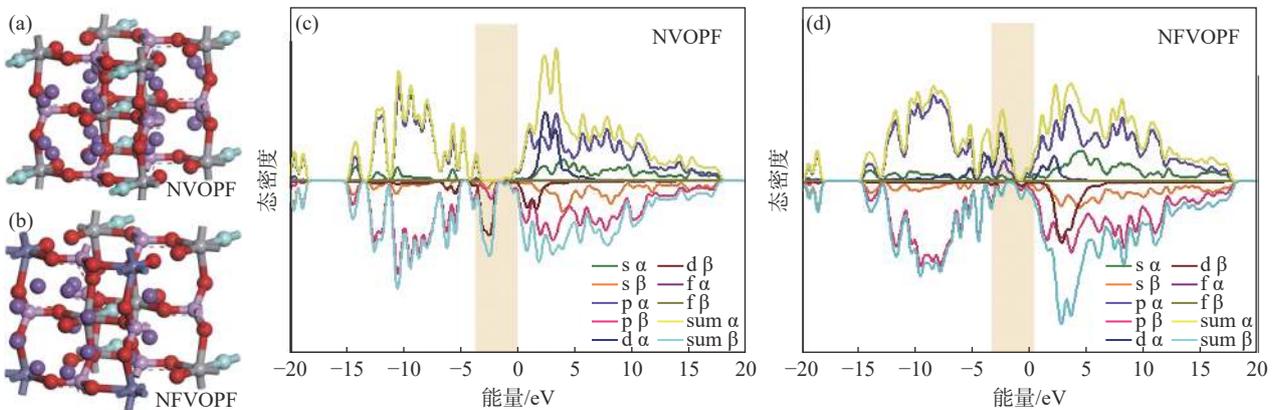


图 1 磷酸钒钠 (a), (c) 和磷酸钒铁钠 (b), (d) 的晶体结构及其对应的 PDOS 图

Fig. 1 The crystal structures and corresponding PDOS diagrams of NVOFP (a), (c) and NFVOFP (b), (d)

2.2 NVOFP 和 NFVOFP 的制备及表征

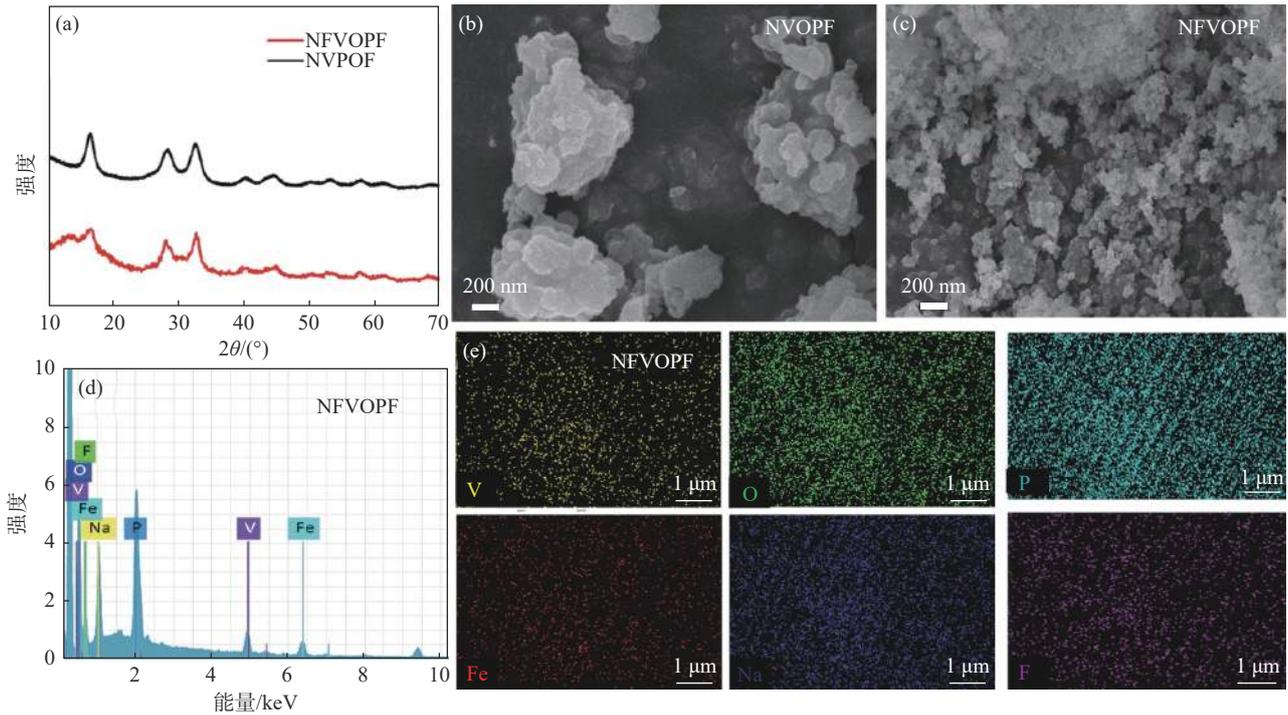
为了验证上述设想是否切实可行, 我们进行了 NVOFP 和铁掺杂的 NFVOFP 样品的制备, 并对其进行相关的物相信息表征, 其结果如图 2 所示。从 XRD 结果 (图 2(a)) 可以看出, NVOFP 与 NFVOFP 样品的特征衍射峰是类似的, 说明所制备的 NFVOFP 样品与 NVOFP 具有相似的晶体结构。同时, 通过 SEM 表征 (图 2(b)、(c)), 可以看出所制备的 NFVOFP 样品为超细的纳米颗粒状, 其粒径大小约 100 nm, 该微观形貌与 NVOFP 相似。上述结果均

与先前的研究报道一致^[4,7]。另外, 通过 NFVOFP 的 EDS 和 Mapping 数据 (图 2(d)、(e)) 可以看出所制备的 NFVOFP 样品中含有 Na、Fe、V、P、O 等元素, 各元素在样品表面上的分布是均匀的, 同时, Fe 和 V 的比例约为 1:10, 与反应原料配比接近, 这些结果都说明我们成功制备出了 NFVOFP 材料。

进一步对所制备的 NFVOFP 和 NVOFP 材料进行分析表征, 如图 3 所示。FT-IR 测试结果表明, 不论是 NVOFP 还是 NFVOFP, 二者均具有 PO_4^{3-} 根的特征吸收峰, 表明其阴离子均为 PO_4^{3-} 。类似地,

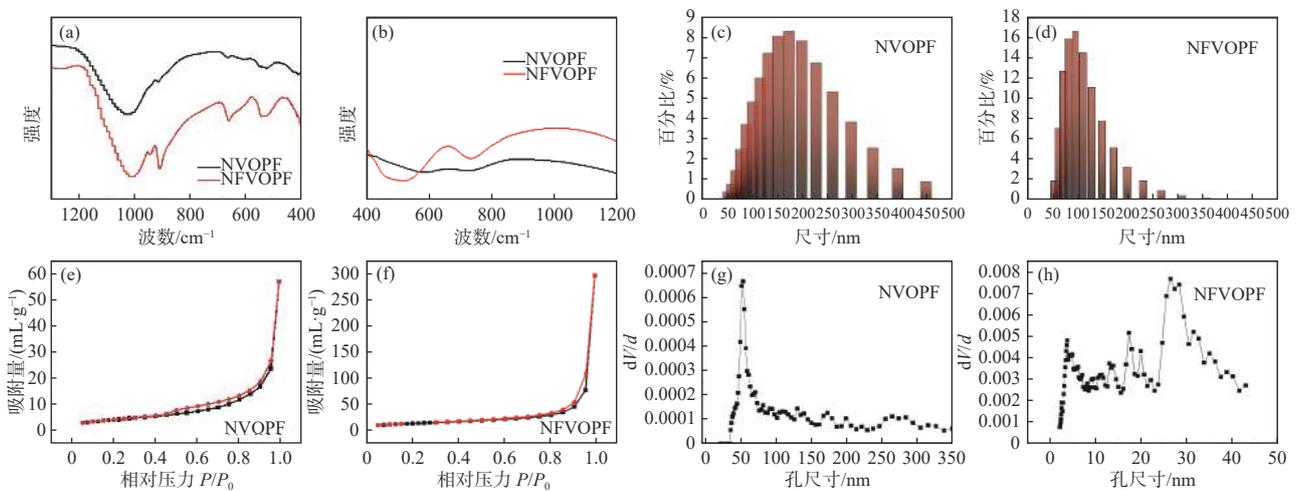
紫外吸收光谱(图3(b))也证明了二者中钒的价态均为正4价,与试验所涉及的钒原料的价态一致,说明铁元素的引入并未改变钒元素的价态。此外,通过激光粒度分析仪对所制备的产物进行纳米粒度分析,如图3(c)~(d)所示,NVOPF颗粒的粒径分布大部分在80~350 nm,主要集中在150 nm左右。对比而言,NFVOPF颗粒的粒度分布更为集中,大部分在50~150 nm,主要集中在100 nm左右。这

一结果说明,相比于NVOPF,NFVOPF具有更小的粒径。一般情况下,颗粒的粒径越小,其比表面积则越大。因此,有必要对所制备的材料进行BET测试表征,结果如图3(e)~(h)所示。另外,计算得知,NVOPF的比表面积为16.3 m²/g,对比而言,NFVOPF的比表面积达到46.5 m²/g,表现出更大的比表面积。同时,较大的比表面积更有利于电化学活性位点与电解液的充分接触,有望表现出更好的电化学性能^[7]。



(a) XRD; (b)、(c) SEM; (d) EDS; (e) Mapping

图2 磷酸钒钠和磷酸钒铁钠的物相信息表征
Fig. 2 The phase information of NVOPF and NFVOPF



(a) FT-IR; (b) UV-vis; (c)、(d) PSD; (e)、(f) BET; (g)、(h) 孔径分布

图3 磷酸钒钠和磷酸钒铁钠的表征
Fig. 3 Characterization of NVOPF and NFVOPF

电极材料的压实密度大小也是关乎电极性能的一个重要指标, 压实密度越高, 则单位体积下活性材料负载量就越大, 越有利于储存更多的电量。为了进一步评估所制备的 NVOFP 和 NFVOFP 的压实密度大小, 将其进行压片测试, 其结果如表 1 所示, NVOFP 的压实密度平均值为 1.79 g/cm^3 , NFVOFP 的压实密度平均值为 1.85 g/cm^3 , NFVOFP 表现出更高的压实密度。这一结果也说明了较小的粒径除了可以使电极材料具有更大的比表面积, 还可以提高材料的压实密度, 更有利于材料在实际生活中的应用^[4,7]。

表 1 磷酸钒钠和磷酸钒铁钠压实密度测试

Table 1 The compaction density test of NVOFP and NFVOFP

序号	材料	质量/g	直径/mm	厚度/mm	压力/MPa	保压时间/min	压实密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	
							测定值	平均值
1		0.464 5	12.9	2.02	2	5	1.76	1.79
2	NVOFP	0.433 6	12.9	1.86	2	5	1.78	
3		0.489 7	12.9	2.06	2	5	1.82	
4		0.488 3	12.9	2.01	2	5	1.86	1.85
5	NFVOFP	0.483 6	12.9	1.98	2	5	1.87	
6		0.528 4	12.9	2.23	2	5	1.81	

2.3 NVOFP 和 NFVOFP 的电化学性能

将所制备的样品作为正极, 以金属钠片作为负极, 组装成扣式电池进行电化学性能测试。如图 4(a)

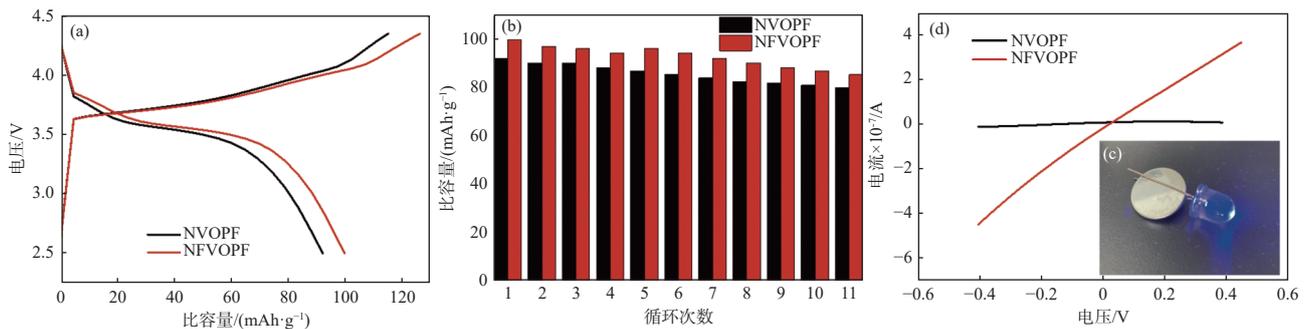
所示, 在 1 mA/g 的电流密度条件下, NFVOFP 的放电比容量达到 99.1 mAh/g , 优于 NVOFP 的放电比容量 (91.9 mAh/g), 此外, 10 次循环充放电后仍能保持 85.3 mAh/g 的放电比容量(相同情况下, NVOFP 放电比容量为 79.9 mAh/g), 表现出良好的循环性能(图 4(b))。同时, 将所制备的扣式电池进行 LED 灯试验, 可以轻松点亮 3.0 V LED 灯, 验证了该材料的实际应用可行性(图 4(c))。为了进一步探究所制备的 NFVOFP 性能提升的原因, 我们通过 $I-V$ 曲线对其导电性进行测试, 其结果如图 4(d)所示, 对比 NVOFP 材料, NFVOFP 材料的 $I-V$ 曲线表现出更大的斜率, 具有更好的导电性。这一结果也与此前的 DFT 模拟计算结果一致。

因此, 我们将 NFVOFP 表现出更优异的电化学性能的因素归于以下几点:

1) 铁元素的引入改变了 NVOFP 的电子结构, 缩小了其能带间隙, 使得所制备的 NFVOFP 表现出更加优异的电子导电性。

2) 因铁元素具有更小的 K_{sp} , 使制备的 NFVOFP 颗粒具有更小的粒度, 表现出更大的比表面积, 更有利于电化学活性位点的充分暴露和电极材料与电解液的充分接触, 促进了电化学反应的发生。

正是由于具有更小的粒径、更大的比表面积、更好的电子电导率, 使得 NFVOFP 表现出更优异的电化学性能。



(a)GCD; (b)循环寿命; (c)LED 灯演示; (d) $I-V$ 曲线

图 4 磷酸钒钠和磷酸钒铁钠的电化学性能测试

Fig. 4 The electrochemical performance of NVOFP and NFVOFP

3 结论

1) 利用铁掺杂和离子交换法, 成功制备出了新型的 NFVOFP 材料。通过铁元素的引入, 部分替换钒元素, 实现了 NFVOFP 材料成本的降低。

2) 利用 XRD、SEM、FT-IR 等多种表征手段,

结合 DFT 模拟计算, 系统研究了 NFVOFP 材料的物相结构和储钠性能。研究表明, 由于铁元素的引入, 改变了 NVOFP 的电子结构, 提升了 NFVOFP 的导电性, 同时, 由于 NFVOFP 较小的粒径、更大的比表面积。其比表面积为 $46.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 优于 NVOFP 的 $16.3 \text{ m}^2/\text{g}$, 压实密度达到 1.85 g/cm^3 , 高于 NVOFP

的 1.79 g/cm^3 。同时, NFOVPF 表现出更高的储能性能。在 1 mA/g 电流密度条件下, NFOVPF 的放电比容量达到 99.1 mAh/g , 大于相同放电电流密度下, NVOFPF 的为 91.9 mAh/g 。

3)通过该项工作, 不仅得到了一种新型超细纳

米 NFOVPF 材料, 拓展了利用廉价过渡金属实现钒基聚阴离子材料降本增效新途径, 更有助于启发更多读者进一步关注 NVOFPF 乃至其他聚阴离子化合物的纳米化制备工艺探究。

参考文献

- [1] Pan Wenli, Guan Wenhao, Jiang Yinzhu. Research advances in polyanion-type cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, 36(5): 69–80.
(潘雯丽, 关文浩, 姜银珠. 聚阴离子型钠离子电池正极材料的研究进展 [J]. *物理化学学报*, 2020, 36(5): 69–80.)
- [2] Yi Hongming, Lü Zhiqiang, Zhang Huamin, *et al.* Recent progress and application challenges in V-based polyanionic compounds for cathodes of sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9(5): 1350–1369.
(易红明, 吕志强, 张华民, 等. 钠离子电池钒基聚阴离子型正极材料的发展现状与应用挑战 [J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(5): 1350–1369.)
- [3] Chao Dongliang, Lai Chunhan, Liang Pei, *et al.* Sodium vanadium fluorophosphates (NVOFPF) array cathode designed for high - rate full sodium ion storage device[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(16): 1800058.1–1800058.8.
- [4] Qi Yuruo, Tong Zizheng, Zhao Junmei, *et al.* Scalable room-temperature synthesis of multi-shelled $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ microsphere cathodes[J]. *Joule*, 2018(2): 1–16.
- [5] Liu Qiang, Meng Xing, Wei Zhixuan, *et al.* Core/double-shell structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{C}$ nanocomposite as the high power and long lifespan cathode for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(46): 31709–31715.
- [6] Cheng Cheng, Zang Xiaoxian, Hou Wenxiu, *et al.* Construction of threedimensional electronic interconnected $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ as cathode for sodium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 899: 163363.
- [7] Shen Xing, Zhou Quan, Han Miao, *et al.* Rapid mechanochemical synthesis of polyanionic cathode with improved electrochemical performance for Na-ion batteries[J]. *Nature Communication*, 2021, 12: 2848.
- [8] Cheng Bin. Syntheses and characterization of electrode materials lithium/sodium vanadium phosphates for lithium/sodium-ion batteries[D]. Beijing: University of Science and Technology of China, 2016.
(程斌. 锂/钠离子电池电极材料磷酸钒锂/钠的制备及表征 [D]. 北京: 中国科学技术大学, 2016.)
- [9] Wang Sha. Structural design and electrochemical properties of $\text{Na}_4\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ cathode material for sodium-ion batteries[D]. Changsha: Central South University, 2022.
(王沙. 钠离子电池正极材料磷酸钒铁钠的构筑与电化学性能 [D]. 长沙: 中南大学, 2022.)
- [10] Aragon M J, Lavela P, Ortiz G F, *et al.* Effect of iron substitution in the electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode for Na-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(2): A3077–A3083.
- [11] Sun Chang, Deng Zerong, Jiang Ningbo, *et al.* Recent research progress of sodium vanadium fluorophosphate as cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(4): 1184–1200.
(孙畅, 邓泽荣, 江宁波, 等. 钠离子电池正极材料氟磷酸钒钠研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(4): 1184–1200.)
- [12] Zhou Weidong, Xue Leigang, Lu Xuejian, *et al.* $\text{Na}_x\text{MV}(\text{PO}_4)_3$ (M = Mn, Fe, Ni) structure and properties for sodium extraction[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(12): 7836–7841.
- [13] Wu Changwei. Study on aluminum-doped sodium vanadate phosphate as cathode material[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
(吴长伟. 铝掺杂的钠正极材料磷酸钒钠的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.)
- [14] Li Junpeng. Study on manganese doped NASICON type sodium vanadium phosphate cathode materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.
(李俊朋. 锰掺杂 NASICON 型钠电正极材料磷酸钒钠的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2022.)