



多功能碳包覆 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料的制备及其 储钠性能研究

李佳铭, 汪大中, 张凌豪, 夏琦博, 孙俊杰, 杨叶锋

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为解决 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ (NMPF) 聚阴离子型化合物电子电导率差和离子扩散速率低的问题, 开发高性能钠离子电池正极材料, 采用两步球磨法制备了碳包覆的 NMPF 正极材料, 通过优化碳源添加量和分配方式对碳与 NMPF 进行均匀复合与包覆, 并分析不同碳源添加量和分配方式对 NMPF 正极材料电化学性能的影响。结果表明: 通过两步球磨法分步等量添加碳源, 碳源与锰源比例为 4:1 时制备得到的碳包覆复合正极材料 (NMPF-4/1), 在 0.05 C 下初始放电容量达 121 mAh/g, 150 次循环后容量保持率达 50%, 0.10 C 下倍率性能测试可逆容量为 100 mAh/g。该研究为开发高性能钠离子电池正极材料提供了新思路, 有望推动钠离子电池在储能领域的广泛应用。

关键词: 钠离子电池; 正极材料; 锰基聚阴离子型; 球磨法; 碳包覆

中图分类号: TQ325.12

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2025)11-0774-12

引文格式: 李佳铭, 汪大中, 张凌豪, 等. 多功能碳包覆 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料的制备及其储钠性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(6): 774-785.

Reference Format: LI Jiaming, WANG Dazhong, ZHANG Linghao, et al. A study on the preparation of a multifunctional carbon-coated $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ material and its sodium storage properties[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(6): 774-785.

A study on the preparation of a multifunctional carbon-coated $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ material and its sodium storage properties

LI Jiaming, WANG Dazhong, ZHANG Linghao, XIA Qibo, SUN Junjie, YANG Yefeng

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To develop high-performance cathode materials for sodium ion batteries, it is urgent to solve the problems of poor electronic conductivity and low ion diffusion rate of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ (NMPF) polyanionic compounds, a carbon-coated NMPF cathode material was prepared by two-step ball milling method. By optimizing the amount and distribution of carbon source, the uniform composite and coating of carbon and NMPF were realized. The effects of different carbon source additions and distribution methods on the electrochemical performance of NMPF cathode materials were analyzed. The results show that the carbon-coated composite cathode material (NMPF-4/1) prepared by two-step ball milling method with the ratio of carbon source to manganese source of 4:1 exhibits excellent performance. The initial discharge capacity is 121 mAh/g at 0.05 C, the capacity retention rate is as high as 50% after 150 cycles, and the reversible capacity is 100 mAh/g at 0.10 C rate performance test. This study provides a new idea for the development of high-performance cathode materials for sodium ion batteries, and is expected to promote the wide application of sodium ion batteries in the field of energy storage.

Key words: sodium ion batteries; cathode materials; manganese-based polyanionic; ball milling method; carbon coating

收稿日期: 2025-04-21 网络出版日期: 2025-06-03

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY21E020010)

作者简介: 李佳铭(2000—), 女, 辽宁抚顺人, 硕士研究生, 主要从事钠离子电池正极材料方面的研究。

通信作者: 杨叶锋, E-mail: yangyf@zstu.edu.cn

0 引言

锂离子电池(LIBs)凭借其绿色环保、高能量密度、高容量等优势,在电动汽车、便携电子设备、电动工具等众多领域得到了广泛的商业化应用,但锂资源紧缺及原材料价格攀升,限制了其在大规模储能领域的发展。钠离子电池(SIBs)凭借原料丰富、成本低廉以及与锂离子电池相似的电化学特性,逐渐成为储能领域的重要替代方案^[1-4]。钠离子电池正极材料对钠离子电池的发展具有决定性的影响,目前主要的正极材料有层状氧化物、普鲁士蓝类似物和聚阴离子型化合物等。然而,大多数层状氧化物在环境空气中稳定性不佳;普鲁士蓝类似物含有氰化物基团,在 200 °C 以上会释放有毒氰化物^[5-9],存在安全问题。相比之下,聚阴离子型化合物是一类以四面体聚阴离子基团为骨架的材料,其在空气稳定性、循环寿命和倍率性能等方面展现出显著优势。其中, $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ (NMPF)作为聚阴离子型正极材料的代表,具备高储钠电压平台、独特的三维隧道结构、高热稳定性和较高的理论比容量(124 mAh/g)等诸多优点^[10-11]。但 NMPF 电子电导率偏低,钠离子在其内部的扩散速度较慢,且在氧化还原过程中,三价锰离子因姜泰勒效应发生溶解,因而降低了电池的循环稳定性^[12-13]。

针对上述问题,目前研究人员主要通过材料结构改进、表面修饰以及材料纳米化等手段来提升 NMPF 正极材料的电化学性能,Wu 等^[14]通过喷雾干燥法结合原位热解碳包覆工艺,成功制备了 NMPF/C 空心球结构,其初始放电比容量达到 102.4 mAh/g(0.05 C),经过 30 个循环后容量保持率为 72.4%。Sui 等^[15]通过静电纺丝技术,结合预氧化处理,成功制备了内嵌 NMPF 颗粒的碳纳米纤维,在 0.05 C 下初始放电比容量达到 122.5 mAh/g,且在 50 个循环后容量保持率为 67%。Ling 等^[16]采用水热法,结合还原氧化石墨烯(rGO)和纳米碳的双重改性,制备了具有“颗粒-片层”结构的 NMPF/C-rGO 纳米复合材料,该材料在 0.05 C 下展现出 122 mAh/g 的高放电比容量,接近理论值 124 mAh/g,并且在 2 C 下仍能保持 42 mAh/g 的可逆容量。但上述方法在实际应用中仍存在局限性。喷雾干燥法和静电纺丝技术因设备复杂、条件苛刻,难以大规模工业化生产,且所制备材料的循环性能欠佳。水热法虽能提升电化学性能,但其使用的 rGO 等原材料成本较高,且反应须在高温高压条

件下进行,这不仅增加了操作的复杂性和设备成本,还存在安全隐患,限制了其大规模应用。

本文以一水合柠檬酸为碳源,通过两步球磨法分步等量添加碳源,成功制备了碳源与锰源比例为 4:1 的碳包覆复合材料(NMPF-4/1)。在此基础上通过 SEM、TEM、XRD、XPS、恒流充放电测试和循环伏安法等多种测试技术,对 NMPF-4/1 材料的微观形貌、晶体结构、元素价态及其电化学性能进行了全面表征。此外,利用电化学阻抗谱、间歇滴定技术和多扫速循环伏安法等表征手段,探究了钠离子电池的反应动力学,分析了材料的电子电导率和钠离子扩散速率,并揭示了钠离子在充放电过程中的存储机制。本文选用的碳源成本低廉,制备工艺简单易行,极大地降低了生产成本;采用两步球磨法显著提升了 NMPF 正极材料的电化学性能,这为其大规模工业化生产提供了切实可行的新路径。

1 实验部分

1.1 试剂

四水合乙酸锰($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR)、氟化钠(NaF, AR)和无水磷酸二氢钠(NaH_2PO_4 , AR)购自上海阿拉丁生物科技有限公司;一水合柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, GR)购自沪试化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF, AR)和无水乙醇(AR)购于杭州高晶精细化工有限公司;导电碳黑(Super P)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和聚偏二氟乙烯(PVDF, AR)购于深圳市科晶智达科技有限公司;高氯酸钠(NaClO_4)钠离子电池电解液购于苏州多多化学科技有限公司。

1.2 NMPF-4/1、NMPF-4/1-1、NMPF-4/1-3、NMPF-3/1 和 NMPF-5/1 的制备

以 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 NaH_2PO_4 、NaF 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为起始原料,采用两步球磨法合成 NMPF-4,合成方法如图 1 所示,具体过程如下:在球磨过程中分两次添加 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$,在第一次球磨中,将 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 NaH_2PO_4 和 NaF 混合,制备出前驱体 1;第二次球磨时,将 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均匀包覆在材料外部,合成前驱体 2。样品在氮气气氛下经 300 °C 预热处理 3 h,冷却至室温后研磨成粉末,再在氮气气氛下经 600 °C 煅烧处理 10 h,得到 NMPF-4/1 材料。通过改变 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分步添加量及总添加量,分别合成了 NMPF-4/1-1、NMPF-4/1-3、NMPF-3/1 和 NMPF-5/1 样品。具体原料添加量见表 1。

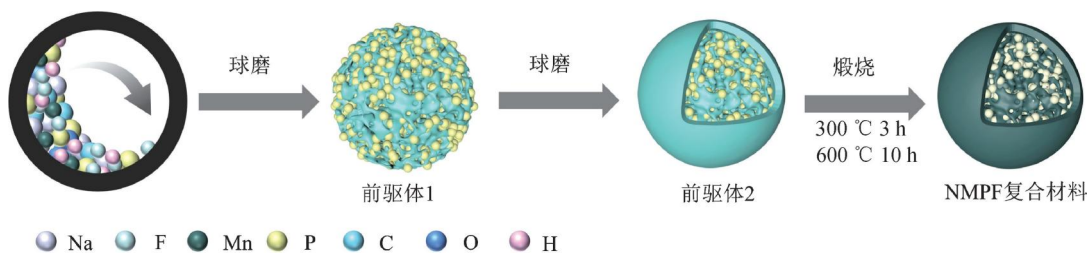


图1 NMPF复合材料的合成过程

表1 不同样品的原料添加量

样品	Mn(CH ₃ CO)·4H ₂ O	NaH ₂ PO ₄	NaF	mmol	
				第一步添加 C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	第二步添加 C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O
NMPF-4/1				2.0	2.0
NMPF-4/1-1				1.0	3.0
NMPF-4/1-3	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0
NMPF-3/1				1.5	1.5
NMPF-5/1				2.5	2.5

1.3 测试与表征

1.3.1 微观形貌分析

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Ultra 55, 德国卡尔蔡司 SMT 有限公司)和配备能量色散 X 射线光谱仪(EDS, OXFORD X-max 50, 德国蔡司)检测器的透射电子显微镜(TEM, JEM-2800, 赛默飞世尔科技公司)对 NMPF 的形貌和微观结构进行了表征。

1.3.2 晶相结构分析

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance, 德国布鲁克公司)在 10°~80°范围内以 5(°)/min 的扫描速度测定样品的相位和晶体结构。

1.3.3 表面元素分析

采用单色 Al K α 光源进行了 X 射线光电子能谱(XPS, K-Alpha, Thermo Scientific 公司)表征,在室温下通过拉曼光谱(inVia-Reflex, Renishaw 公司)研究样品中碳的结构特征。

1.3.4 半电池的组装

使用纽扣半电池(CR2032)对样品的电化学特性进行评估。将 NMPF(质量分数 70%)、Surper(质量分数 20%)和聚偏二氟乙烯(PVDF)黏合剂均匀混合后,分散于 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,随后涂在铝箔上,在 80 °C 下真空干燥 10 h,得到正极电极片。电极中活性材料的质量负载为 1.0~1.5 mg/cm²。电解液是溶解在碳酸丙烯酯中的 1 mol/L NaClO₄, 钠箔作为对电极,玻璃纤维膜作为隔膜。在充满氩气的手套箱中组装半电池,并在室温(25±2)°C 下进行测试。

1.3.5 电化学性能测试

使用新威多通道电池系统进行恒流充放电测

试,电压范围为 2~4 V。在电化学工作站(CHI1000C,上海华辰仪器有限公司)上,在 2~4 V 的电压范围内使用不同的扫描速率(0.1~1.0 mV/s)进行循环伏安(CV)测量。在 0.1 C 的恒定电流密度下进行静电间歇滴定(GITT)测量,电流脉冲持续时间为 20 min,弛豫时间为 60 min。在 Autolab (PGSTAT 302 N, 瑞士万通中国有限公司)电化学工作站上记录频率范围为 0.01 Hz~100 kHz 的电化学阻抗谱(EIS)。

2 结果与讨论

2.1 NMPF 的制备原理分析

图 2(a)为 NMPF-4/1、NMPF-4/1-1 和 NMPF-4/1-3 样品的 XRD 图谱。由图 2(a)可以看出: NMPF-4/1 和 NMPF-4/1-1 的特征衍射峰均能与具有 P21/n 空间群的 Na₂MnPO₄F 标准卡片(PDF # 97-005-9301)相匹配,表明这些样品均具有典型的 NMPF 晶体结构;在 NMPF-4/1-3 样品的 XRD 图谱中,除了 NMPF 的特征峰外,还观察到位于 34.9°、40.5° 和 58.7° 的衍射峰,这些峰与 MnO (PDF # 97-000-9864)的(111)、(200)和(220)晶面相吻合^[17-18],该现象表明,当第一步球磨过程中碳源添加过多时,会干扰 NMPF 的纯相合成,导致晶体结构中出现 MnO 杂质相。图 2(b)为 NMPF-4/1、NMPF-4/1-1 和 NMPF-4/1-3 的倍率性能测试结果,在电流密度分别为 0.05、0.1、0.2、0.5、1.2 C 和 5 C 时, NMPF-4/1 电极的平均可逆容量依次为 120、98、76、53、32 mAh/g 和 18 mAh/g,显著高于 NMPF-4/1-1 和 NMPF-4/1-3 样品。NMPF-4/1 样

品在碳源分配上具有显著优势,这是因为 NMPF-4/1-1 样品在第二步添加的碳源量过多,导致外部碳层过厚。这种过厚的碳层会增加钠离子传输阻力,从而降低电池的整体性能。NMPF-4/1-3 样品由于在合成过程中产生了 MnO 杂质,进一步影响了倍

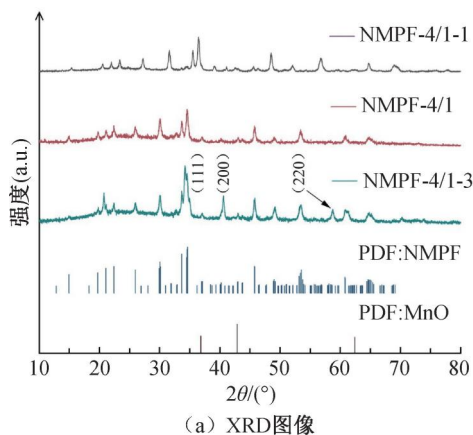
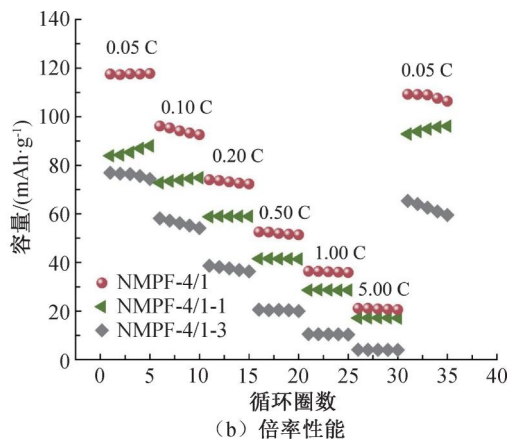


图 2 NMPF-4/1、NMPF-4/1-1 和 NMPF-4/1-3 的 XRD 图像及在不同电流密度下的倍率性能

2.2 表面形貌分析

图 3 为 NMPF-3/1、NMPF-4/1、NMPF-5/1 的 SEM 形貌图。由图 3(a)—(b)可以看出: NMPF-3/1 和 NMPF-4/1 材料在 200 nm 和 1 μm 尺度下显示出较为均匀的纳米颗粒分布,颗粒之间相互连接,形成了较为紧密的结构。由图 3(c)可以看出: NMPF-5/1 材料在 200 nm 的观察尺度下,颗

率性能,使其在 3 种样品中表现最差。综上所述,在两步球磨法合成 NMPF 时要分步等量添加碳源,在确定最佳合成方法后,进一步探索不同碳源总量对 NMPF 材料性能的影响,以制备具有最佳性能的多功能碳包覆 NMPF 材料。



粒形成了较大的团聚体,团聚现象最为显著。在 1 μm 的观察尺度下,这些团聚体形成了类似珊瑚状的结构,这归因于过多的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在高温煅烧过程中结晶水的释放,同时柠檬酸分解产生的碳也会促进了纳米材料的团聚,这些团聚现象及结构缺陷会干扰材料的晶体生长,降低材料的结晶度。

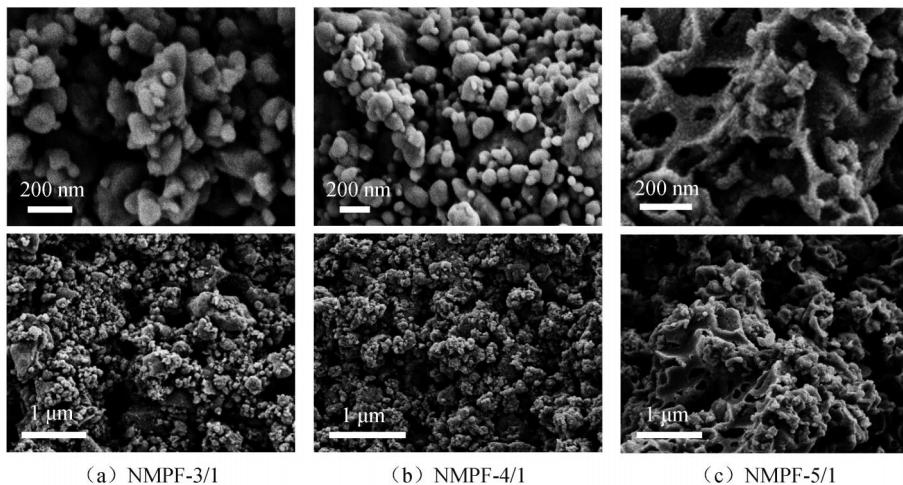


图 3 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 的 SEM 图像

2.3 晶相结构与表面元素分析

图 4 为 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 的 XRD 图谱。由图 4 可以看出: NMPF-3/1 和 NMPF-4/1 的 XRD 图谱中 14.9°、33.7°、34.6° 和 45.7° 处的衍射峰,分别与 NMPF 的 (-202)、(020)、(-414) 和 (024) 晶面 (PDF # 97-005-9301) 相对应;在 NMPF-5/1 样品的 XRD 图谱分析中,除

了典型的 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 特征衍射峰外,还检测到位于 32.8 和 40.5° 的衍射峰,这些额外的峰与 NaMnPO_4 (PDF # 97-020-1771) 的 (211) 和 (022) 晶面特征峰相匹配。在第二步球磨时,过量的碳源导致晶体结构中引入了 NaMnPO_4 杂质相,进而影响了材料的晶体纯度。由此可见,适量添加碳源是合成纯相 NMPF 的关键。

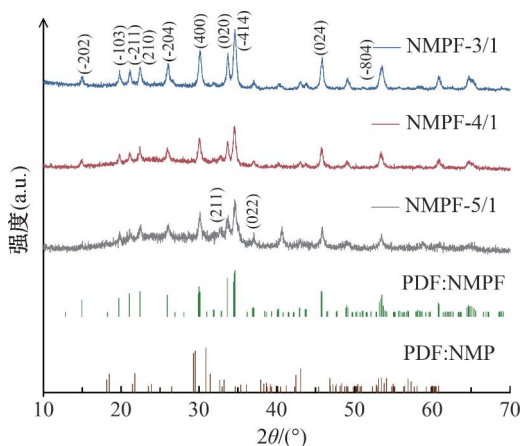


图4 NMPF-3/1、NMPF-4/1和NMPF-5/1的XRD图像

图5为NMPF-3/1、NMPF-4/1和NMPF-5/1的红外光谱图。由图5可以看出:在 $500 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,出现与Mn—O键伸缩振动相关联的吸收峰;在 $1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,吸收峰与P—O键的伸缩振动相关,这是磷酸盐结构的典型特征,表明样品中含有磷酸基团;在 1600 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于C=C键的伸缩振动,这一振动模式通常与碳材料中的双键相关^[19];随着碳源比例的增加,C=C伸缩振动峰的强度逐渐增强,在NMPF-4/1和NMPF-5/1样品中,C=C伸缩振动峰的强度明显高于NMPF-3/1,这表明碳源比例增加会导致材料的石墨化程度更高,电子电导率更强。

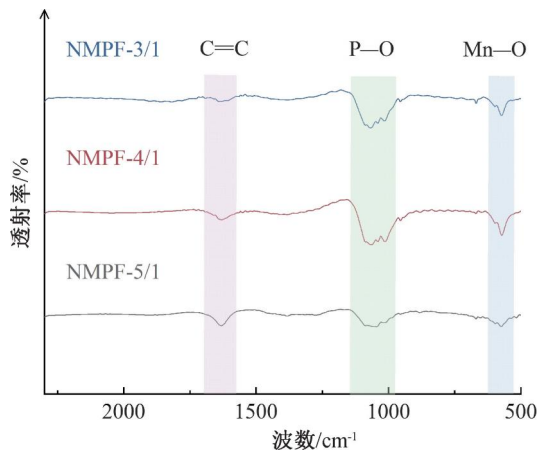


图5 NMPF-3/1、NMPF-4/1和NMPF-5/1的红外光谱图

图6为NMPF-3/1、NMPF-4/1和NMPF-5/1的拉曼光谱图。由图6可以看出:在 1350 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处存在2个明显的拉曼吸收峰。其中,D带位于约 1350 cm^{-1} 处,与碳材料的无序结构有关;G带位于约 1600 cm^{-1} 处,是 sp^2 杂化碳原子平面振动模式的标志性特征,表明样品中含有较高石墨化程度的碳材料; I_D/I_G 表示D带和G带的强度比,其比值越小则代表石墨化程度越高,NMPF-3/1、

NMPF-4/1和NMPF-5/1的 I_D/I_G 值分别为0.91、0.84和0.67。这表明NMPF-4/1和NMPF-5/1中的碳具有更高的石墨化程度,因此NMPF-4/1和NMPF-5/1具有更高的电子电导率。

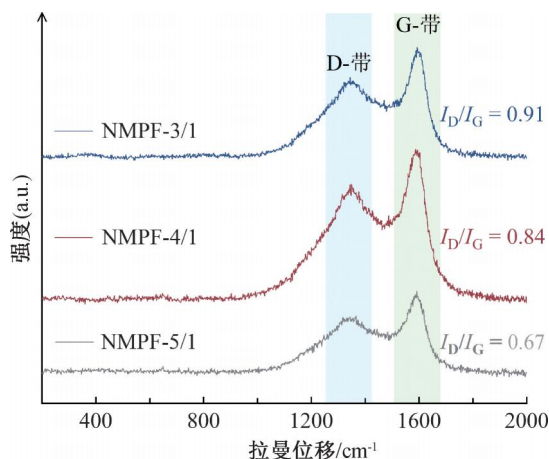


图6 NMPF-3/1、NMPF-4/1和NMPF-5/1的拉曼光谱图

图7(a)—(b)为NMPF-4/1的TEM图像,该材料呈现不规则颗粒状,颗粒尺寸约为 200 nm 。图7(c)为NMPF-4/1的HRTEM图像,其中I部分为无定形碳,II部分为NMPF晶体结构,NMPF-4/1材料内部由NMPF晶体与碳均匀混合,与第一次球磨过程中碳源与物质的均匀复合相一致,虚线标注部分为厚度约为 10 nm 的无定形碳层,其与NMPF晶体紧密接触,并均匀覆盖在材料表面,对应第二次球磨过程中加入的碳源。图7(d)中的晶格间距分别为 0.34 nm 和 0.30 nm ,分别对应NMPF的(-402)和(030)晶面;图7(e)中的晶格间距为 0.42 nm ,对应于NMPF的(111)晶面。图7(f)中的选区电子衍射(SAED)图显示了与(112)、(020)、(-434)和(020)晶面对应的不同衍射环,这证实了NMPF-4/1的多晶性质,并进一步验证了NMPF-4/1的成功合成。图7(g)为NMPF-4/1的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像,显示Na、Mn、P、O、F和C在NMPF-4/1颗粒中均匀分布。

通过MMPF-3/1、MMPF-4/1和MMPF-5/1的XPS全谱图对样品的表面成分及其化学状态进行了系统分析,XPS全谱图如图8所示,由图中可以看出MMPF-3/1、MMPF-4/1和MMPF-5/1样品中成功检测到了Na、Mn、P、O、C和F元素。

图9(a)—(c)为Mn 2p的XPS高分辨精细谱,由图中可以看出:在 642 eV 和 654 eV 处显示的2个特征信号峰,分别对应Mn $2\text{p}_{3/2}$ 和Mn $2\text{p}_{1/2}$,根据这些信号峰的位置和特征可以判断样品中的Mn

均为 +2 价^[20-21]。图 9(d)–(f) 为 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 样品的 C 1s 高分辨精细谱,在 284.4 eV 的较低结合能处的峰值主要归因于 sp^2 杂化的 C=C 键;而在 285.9 eV 和 286.8 eV 的较高结合能处的峰值分别对应于 O–C–O 和 C=O 键;此外,在 288.9 eV 处的峰值与 sp^3 杂化的环氧

和羰基相关^[22]。NMPF-4/1 和 NMPF-5/1,其 sp^2 杂化 C=C 键的比例显著高于 NMPF-3/1 样品。因此,随着碳源总量的增加样品中 sp^2 杂化的 C=C 键比例也相应增加,与红外和拉曼光谱分析结果相一致,进一步证实了 NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 样品展现出更优的电子导电性。

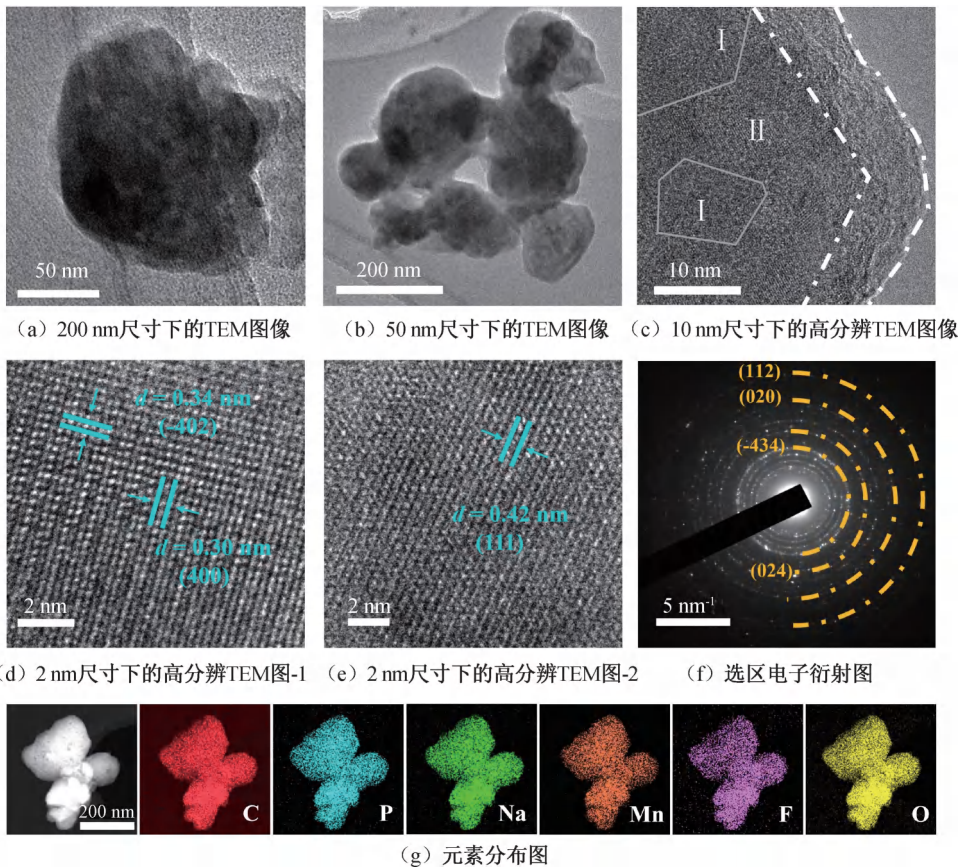


图 7 NMPF-4/1 的 TEM、高分辨 TEM、选区电子衍射及元素分布图谱

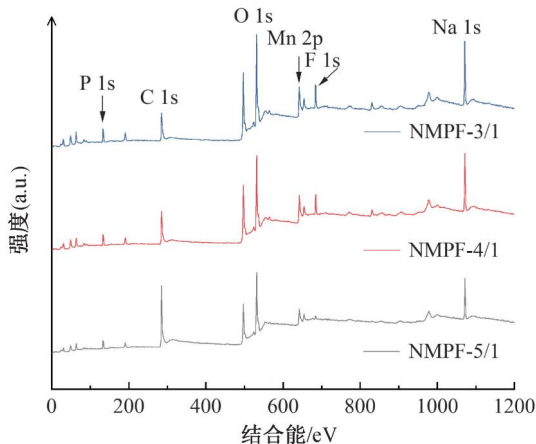


图 8 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 的 XPS 全谱图

2.4 NMPF 的电化学性能分析

图 10 为在 0.1 mV/s 扫描速率下获得的 CV 曲线。图 10 中可以看出: NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 的 CV 曲线在 3.9 V 和 3.3 V 处出

现 2 个显著的峰值,分别对应其氧化还原过程,与材料中 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原反应相一致,并且其位置与首次充放电曲线中的电压平台相匹配, NMPF-4/1 样品在 5 次循环中的 CV 曲线显示出良好的重叠性,这表明在该材料中,钠离子的插入和脱出过程中具有较好的可逆性。

图 11(a) 为 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 在 0.05 C 电流密度下的充放电曲线。由图中可以看出: NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 电极的初始放电容量分别为 95、121 mAh/g 和 83 mAh/g,说明了 NMPF-4/1 电极在低倍率下展现出更高的初始放电容量。进一步分析 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 电极的充放电曲线可以发现,在 3.9 V 和 3.3 V 处存在 2 个明显的电压平台,这两个电压平台与循环伏安(CV)曲线中氧化还原峰的位置高度一致。

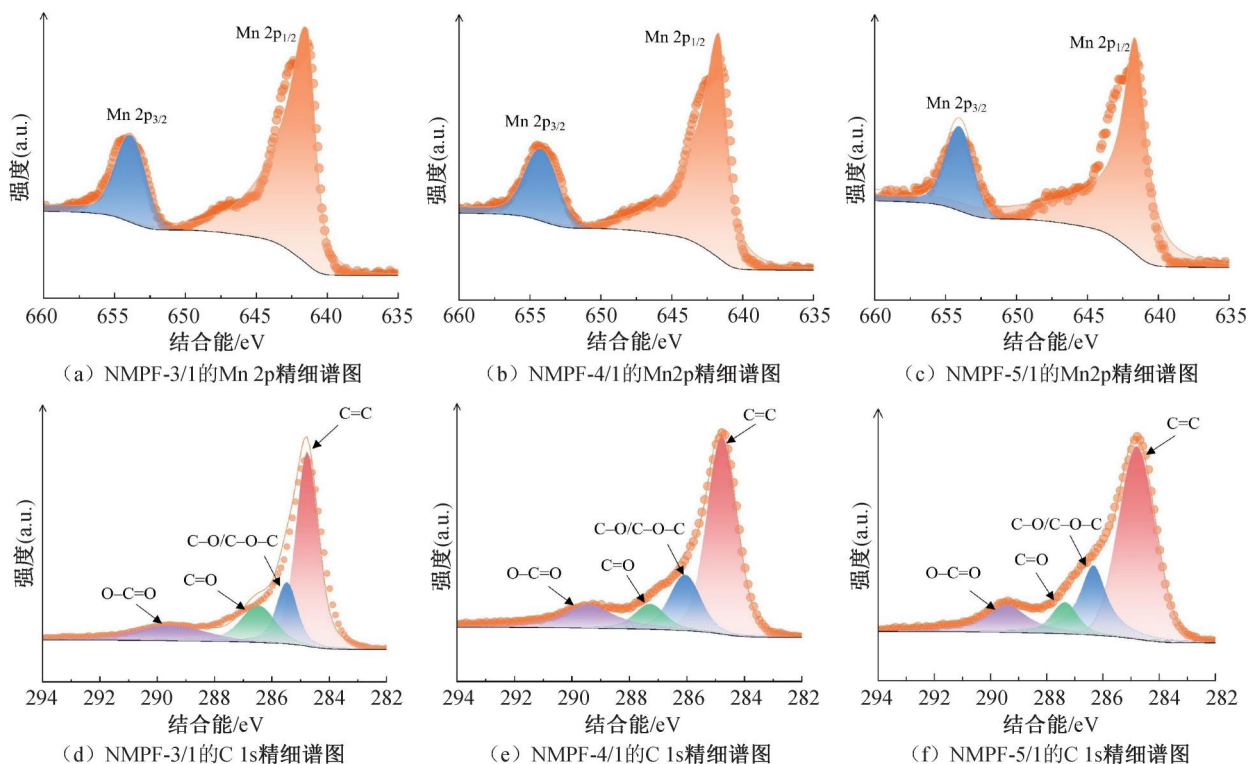


图9 NMPF-3/1、NMPF-4/1和NMPF-5/1的XPS精细谱图

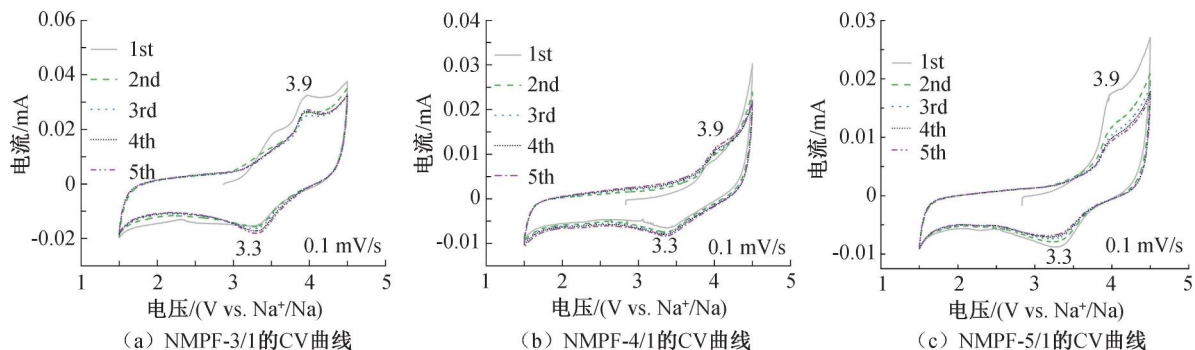


图10 NMPF-3/1、NMPF-4/1和NMPF-5/1的CV曲线

图 11(b)—(d) 分别为 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 在不同电流密度下的充放电曲线, 由图中可以看出: NMPF-4/1 在各个电流密度下都表现出更高的容量, 尤其是在低电流密度 (0.05 C 和 0.10 C) 下, 其容量明显优于 NMPF-3/1 和 NMPF-5/1, 且随着电流密度的增加, NMPF-4/1 的容量下降幅度较小, 这表明其具有较好的倍率性能。

图 11(e) 为 4 种材料在 0.05~2.00 C 不同电流密度下的倍率性能, 由图中可以看出: NMPF-4/1 在电流密度分别为 0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 C 和 5.00 C 时, NMPF-4/1 电极的平均可逆容量依次为 121、98、76、53、32 mAh/g 和 18 mAh/g, 显著高于 NMPF-3/1 和 NMPF-5/1; 当电流密度恢复到 0.05 C 时, NMPF-4/1 电极的可逆容量为 110

mAh/g, 容量保持率为 92%。

图 11(f) 呈现了 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 在 0.20 C 电流密度下的循环性能对比, 经过 150 次循环后, NMPF-4/1 的可逆容量稳定在 30 mAh/g, 容量保持率为 43%; NMPF-3/1 的可逆容量降至 10 mAh/g, 容量保持率为 17%; 而 NMPF-5/1 的可逆容量为 8 mAh/g, 容量保持率为 15%。NMPF-3/1 碳层较薄, 缓冲体积变化能力弱, 初期容量衰减慢但长期稳定性差; NMPF-5/1 碳层较厚, 虽能缓冲体积变化, 但致内应力不均, 长期循环易使碳层与活性材料界面分离, 破坏稳定性。NMPF-4/1 前 30 个循环中容量衰减快, 因碳包覆层和晶体结构初期不稳定, 但其外部碳层能缓冲充放电应力, 减少结构坍塌, 因而有效提升长期循环性能。

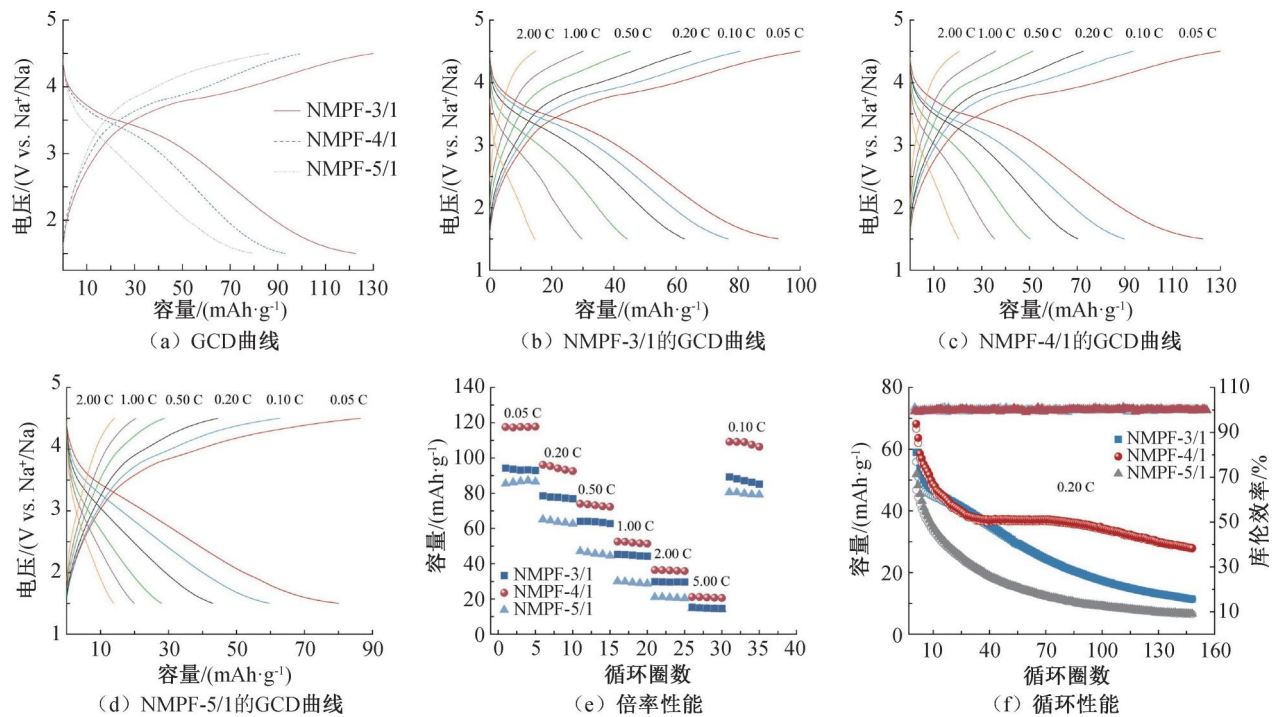


图 11 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 的电化学性能对比图

为深入分析 NMPF-4/1 与其他基于 NMPF 的 SIBs 正极材料的电化学性能差异,表 2 总结了与目前其他工作的性能对比数据。与之前报道的 NMPF 材

料相比,NMPF-4/1 电极展现出更优的倍率性能。这一结果充分证明了两步球磨法结合碳包覆结构在提升 NMPF-4/1 材料电化学性能方面的关键作用。

表 2 NMPF-4/1 与其他典型 NMPF 正极材料的电化学性能

样品	电压范围/V	0.05 C 下的容量/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.10 C 下的容量/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)
NMPF-4/1	1.5~4.5	121	98
$\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CQDs}$ ^[23]	1.5~4.1	—	83
$\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{C}$ (喷雾干燥法) ^[15]	1.5~4.5	102	77
$\text{Na}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ ^[24]	1.5~4.5	95	75
$\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{C}$ (静电纺丝法) ^[25]	1.5~4.5	122	90

采用 EIS 技术对 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 电极的电化学反应动力学进行分析,旨在探讨其电子传输与 Na^+ 扩散特性。图 12(a) 展示了这些电极在开路电压条件下的 Nyquist 图,所有 Nyquist 图均呈现出相似的模式:在高频至中频区域呈现出一个半圆弧,而在低频区域则表现为一条斜线。这些特征分别对应于电荷转移电阻 (R_{ct}) 和钠离子 (Na^+) 扩散的 Warburg 阻抗 (Z_w)^[26]。根据 Nyquist 图低频区域斜线的斜率,可以应用特定公式来估算电极中钠离子的扩散系数 (D_{Na^+}):

$$D_{\text{Na}^+} = \frac{0.5R^2T^2}{S^2n^4F^4C^2\sigma^2} \quad (1)$$

其中: R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度,298 K; S 为电极的接触面积; n 为反应中涉

及的电子数量; F 为法拉第常数,96486 C·mol⁻¹; C 为钠离子的浓度。 σ 为根据拟合线的斜率计算出的 Warburg 因子^[27]。

依据图 12(b)展示的数据,能够确定 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 电极的 σ 值分别为 243、187 和 255。图 12(c) 则为 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 电极的 R_{ct} 和 D_{Na^+} 。图 12(c) 可见:在所有测试样品中,NMPF-4/1 电极具有最高的钠离子扩散系数($D_{\text{Na}^+}=7.9\times 10^{-14}\text{ cm}^2/\text{s}$)和最低的电荷转移电阻($R_{\text{ct}}=250\ \Omega$),明显优于 NMPF-3/1 ($D_{\text{Na}^+}=4.7\times 10^{-14}\text{ cm}^2/\text{s}$, $R_{\text{ct}}=400\ \Omega$)和 NMPF-5/1 ($D_{\text{Na}^+}=4.3\times 10^{-14}\text{ cm}^2/\text{s}$, $R_{\text{ct}}=540\ \Omega$)。上述结果表明,碳包覆层的存在有效增加了材料的比表面积,为钠离子的嵌入与脱出过程提供了更多的活性位点。此外,在内部碳层与外部均匀碳包覆层的

协同作用下,为电解质离子在材料内部的渗透和迁移提供了更为开放且稳定的通道。在这些因素共同

作用下,显著提升了材料中钠离子的扩散速率,从而优化了其电化学性能。

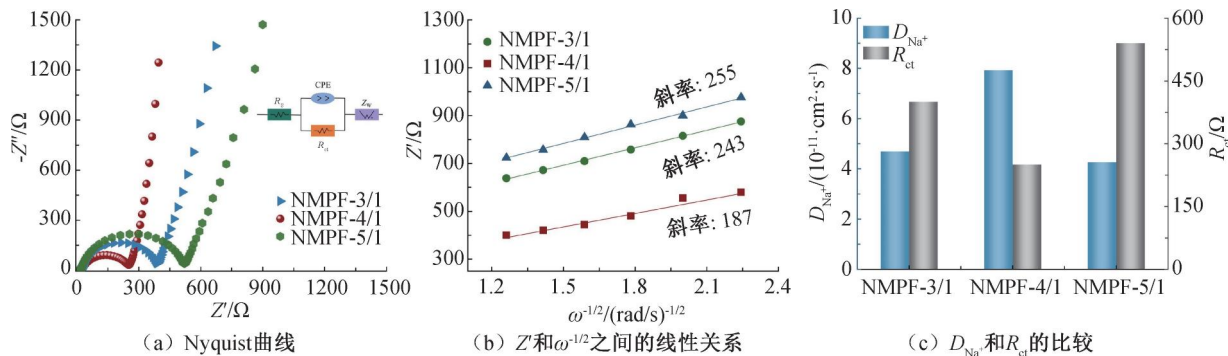


图12 NMPF-3/1、NMPF-4/1和NMPF-5/1的Nyquist曲线图、 Z' 和 $\omega^{-1/2}$ 之间的线性关系和 D_{Na^+} 与 R_{ct} 的对比图

图13(a)为NMPF-3/1、NMPF-4/1和NMPF-5/1样品的GITT曲线。由图13(a)可见:3种材料均展现出稳定的电压平台,这些平台与恒流充放电(GCD)曲线中的电压平台相符,体现了NMPF材料的电压稳定特性。在相同的电流密度下,NMPF-4/1样品显示出更长的反应时间,表明其电化学性能更为优越。相比之下,NMPF-3/1和NMPF-5/1样品的性能则相对较弱。

变化^[28-29]。

为了进一步评估NMPF-3/1、NMPF-4/1和NMPF-5/1材料中钠离子在储存过程中的扩散系数,可以根据式(2)计算出 D_{Na^+} :

$$D_{\text{Na}^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_{\text{B}}}{SM_{\text{B}}} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_{\text{S}}}{\Delta E_{\tau}} \right)^2 \quad (2)$$

其中: τ 为恒流脉冲的持续时间,600 s; V_{m} 、 S 、 M_{B} 和 m_{B} 分别为材料的摩尔体积、电极的表面积、材料的摩尔质量和质量负荷; ΔE_{S} 为弛豫后两个连续稳定电压的差值; ΔE_{τ} 为恒流脉冲期间电池电压的总

图13(b)–(c)为充放电过程中不同电压下的 Na^+ 扩散系数。图13(b)–(c)可见:在充放电过程中,钠离子的扩散系数 D_{Na^+} 在3.8 V和3.6 V时显著降低,这与材料开始氧化还原反应的电位相一致。在3.9 V和3.3 V时, D_{Na^+} 则相对稳定,与电压平台相匹配。钠离子的脱出和嵌入过程触发了材料结构的相变,这种相变在一定时间内阻碍了钠离子的扩散,导致整体扩散系数呈现下降趋势。在整个充放电周期中,NMPF-4/1电极的 D_{Na^+} 值通常介于 $10^{-14} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ 之间,明显高于其他两种电极。当碳含量不足时,材料的比表面积降低,导致钠离子嵌入与脱出的活性位点减少。相反,过高的碳含量不仅会干扰材料的纯相合成,还会使外部碳层过厚,进而阻碍钠离子的扩散。因此,适量的碳源对于提升材料的钠离子扩散系数至关重要,它能显著增强材料的电化学性能。

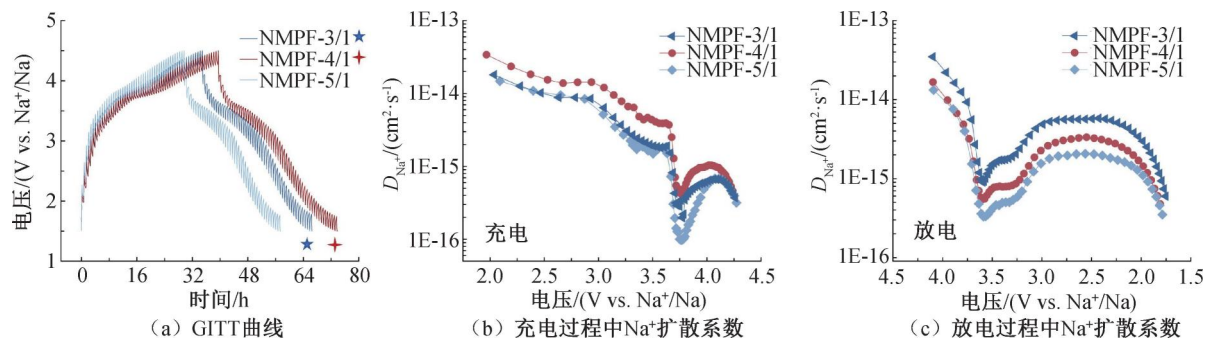


图13 NMPF-3/1、NMPF-4/1和NMPF-5/1在0.2 C电流密度下的GITT曲线、充电过程中不同电压下的 Na^+ 扩散系数和放电过程中不同电压下的 Na^+ 扩散系数

图14(a)–(c)为NMPF-3/1、NMPF-4/1和NMPF-5/1电极在0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mV/s扫描速率下的CV曲线。由图14(b)可见:随着扫描速率的增加,峰电流和极化现象均有所增强,氧化峰向更

高电压方向移动,而还原峰则向更低电压方向移动。NMPF-4/1电极的CV曲线在扫描速率增加时保持了相似的形状,氧化还原峰仅表现出微小的相反方向移动,表明NMPF-4/1电极具有较低的极化效应。相

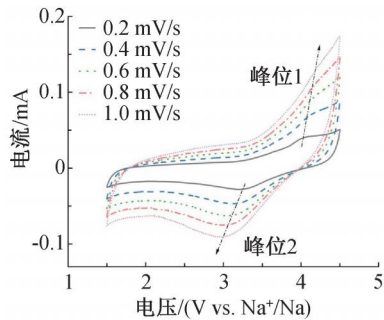
比之下,图 14(a)和图 14(c)中 NMPF-3/1 和 NMPF-5/1 电极的 CV 曲线显示出氧化还原峰位置的明显波动,这反映出这些电极的极化程度较为显著。

通常,可以通过分析电极材料的峰值电流(i)与扫描速率(ν)之间的关系来定性评估其钠储存行为。这种关系可以用以下方程式^[30-31]来描述:

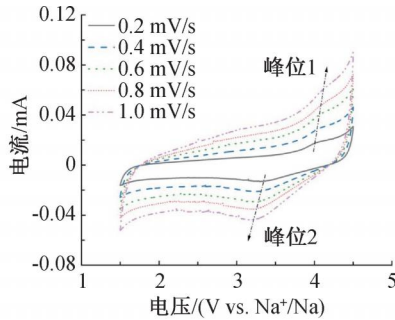
$$i = a\nu^b \quad (3)$$

$$i = k_1\nu + k_2\nu^{1/2} \quad (4)$$

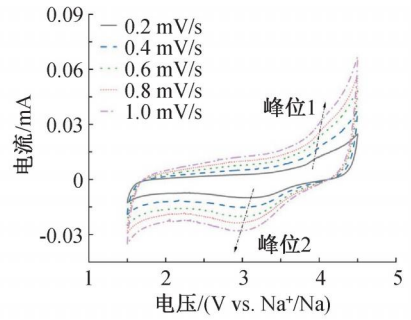
其中: a 和 b 为两个变量参数, $k_1\nu$ 和 $k_2\nu^{1/2}$ 分别为电容性贡献和扩散性贡献对电流响应的影响。对于



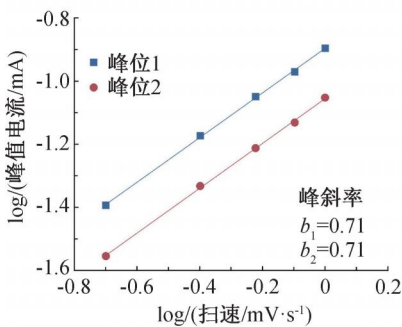
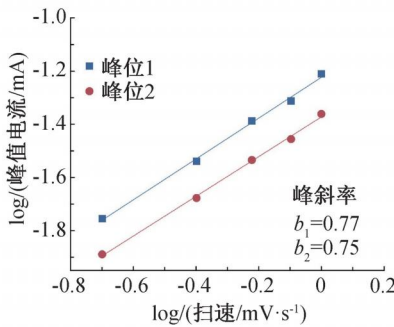
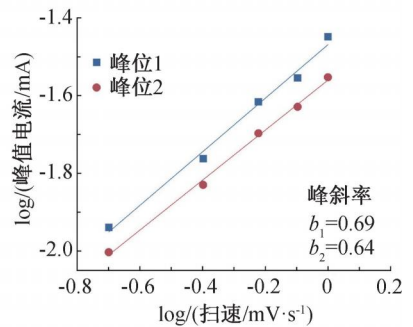
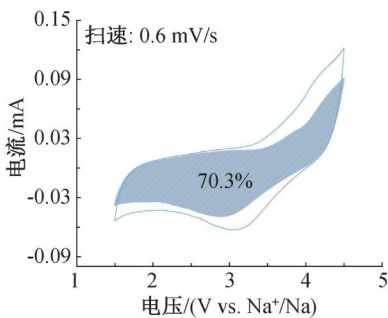
(a) NMPF-3/1的CV曲线



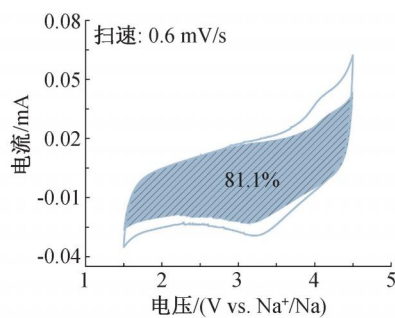
(b) NMPF-4/1的CV曲线



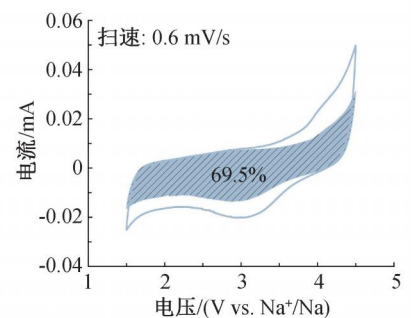
(c) NMPF-5/1的CV曲线

(d) NMPF-3/1的 $\nu^{1/2}$ 和 i_p 线性曲线(e) NMPF-4/1的 $\nu^{1/2}$ 和 i_p 线性曲线(f) NMPF-5/1的 $\nu^{1/2}$ 和 i_p 线性曲线

(g) NMPF-3/1的电容贡献图



(h) NMPF-4/1的电容贡献图



(i) NMPF-5/1的电容贡献图

图 14 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 在不同扫描速率下的 CV 曲线、 $\nu^{1/2}$ 和 i_p 之间的线性曲线以及在 0.6 mV/s 条件下的电容贡献图

图 15 为 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 在不同扫速下的电容贡献图。由图 15 可见: NMPF-4/1 在扫描速率为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mV/s 时表现出显著的电容贡献,分别为 64.2%、76.2%、81.1%、88.6%和 89.1%,其电容贡献占比明显高于 NMPF-3/1 (51.9%、62.0%、70.3%、

NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 电极,其峰值电流与扫描速率的关系如图 14(d)~(f)所示。3 种样品的斜率值均超过 0.5,这表明电极的放电/充电过程同时受到扩散控制和电容控制的共同影响。利用式(4)可以定量分析在不同扫描速率条件下表面电容效应对电化学行为的贡献。在扫描速率为 0.6 mV/s 时,图 14(g)~(i)中阴影区域表示电容贡献,可以看到 NMPF-3/1 的电容贡献高达 81.1%,而 NMPF-3/1 和 NMPF-5/1 的电容贡献占比分别为 70.3%和 69.5%。

78.7%和 83.3%) 和 NMPF-5/1 (48.9%、59.0%、69.5%、78.7%和 81.9%)。因此,在高扫描速率下, Na^+ 能够实现快速的嵌入/脱出,这充分解释了 NMPF-4/1 优异的高倍率性能。基于上述结果分析可知,其电容贡献比例的提高主要归因于 NMPF-4/1 复合材料独特的结构优势。

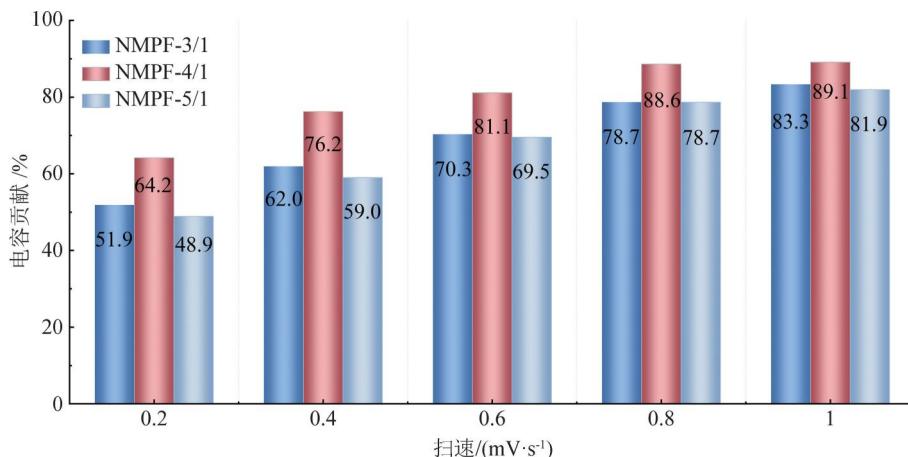


图 15 NMPF-3/1、NMPF-4/1 和 NMPF-5/1 在不同扫速下的电容贡献图

为进一步验证 NMPF-4/1 材料的实际应用潜力,将 NMPF-4/1 材料在常温空气中放置 3 个月进行了 XRD 测试,结果如图 16 所示。由图 16 中可以看出:在 38.5°和 40.3°处的衍射峰微弱变高,分别对应于 NMPF-4/1 的(411)和(-604)晶面,经过 3 个月的空气暴露,NMPF-4/1 材料的晶体结构并未发生显著变化。

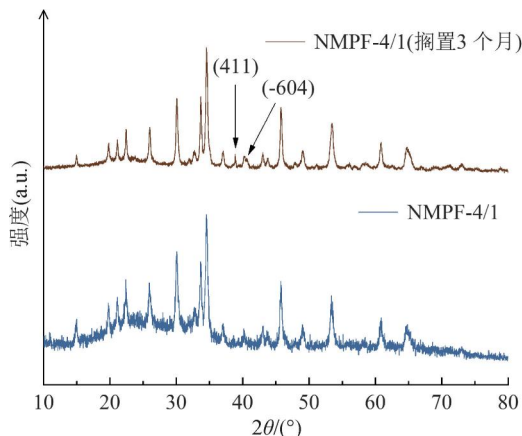


图 16 NMPF-4/1 在空气中暴露 3 个月前后的 XRD 图像

3 结论

本文通过两步球磨法结合高温气相碳化工艺制备了碳包覆的 NMPF 正极材料,系统地优化了碳源的添加量和分配方式,并通过形貌结构表征、电化学性能测试及反应动力学分析对 NMPF 材料的结构特性和电化学行为进行研究,主要结论如下:

a) NMPF-4/1 材料在 0.05 C 下的初始放电容量达到 121 mAh/g,经过 150 次循环后,容量保持率为 50%;在 0.1 C 的倍率下,可逆容量为 100 mAh/g。相比之下,NMPF-3/1 和 NMPF-5/1 的性能分别较低,表明 NMPF-4/1 具有更优的电化学性能,展示了良好的应用潜力。

b) NMPF-4/1 电极的钠离子扩散系数(D_{Na^+})为 $7.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$,电荷转移电阻(R_{ct})为 250 Ω ,均优于 NMPF-3/1 和 NMPF-5/1,显示出更快的钠离子扩散和更高效的电荷转移。

c) 在 0.6 mV/s 的扫描速率下,NMPF-4/1 的电容贡献达到 81.1%,显著高于 NMPF-3/1 (70.3%)和 NMPF-5/1 (69.5%)。在高扫描速率下,NMPF-4/1 展现出更高的电容贡献,分别为 88.6% (0.8 mV/s) 和 89.1% (1.0 mV/s),表明其储钠行为主要由表面电容效应主导,从而实现了优异的高倍率性能。

参考文献:

- [1] 武魏楠. 海辰储能:能源自由的急先锋 [J]. 能源, 2025 (2): 20-22.
- [2] 方朝斌, 赖文斌, 陈立辉, 等. 钠离子电池层状过渡金属氧化物正极的阳离子掺杂研究进展 [J]. 福建轻纺, 2025(4): 4-10.
- [3] 刘燕, 孙静静, 曹智洋, 等. 聚阴离子型化合物 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @C 的合成与性能研究 [J]. 河南化工, 2024, 41(11): 10-14.
- [4] Kim C U, Yu J C, Jung E D, et al. Optimization of device design for low cost and high efficiency planar monolithic perovskite/silicon tandem solar cells [J]. Nano Energy, 2019, 60: 213-221.
- [5] 辛更澳, 马德龙, 马松, 等. 钠电池正极材料的研究进展 [J]. 山东化工, 2024, 53(21): 93-97.
- [6] Liu Q, Hu Z, Chen M, et al. Recent progress of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries [J]. Small, 2019, 15(32): 1805381.
- [7] 刘征, 邝贝贝, 庞欢. 双金属普鲁士蓝应用于钠电正极的实验设计 [J]. 实验技术与管理, 2024, 41(11): 58-63.
- [8] Wang B, Hu Y, Zhang X, et al. Lotus root-like porous $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F} \cdot \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2/\text{C}$ as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries [J]. Ceramics International, 2023, 49(1): 1061-1068.

- [9] 陈飞江. 钠离子电池层状正极材料研究进展 [J]. 山东化工, 2024, 53(2): 115-117.
- [10] 杨阳, 杨慧雅, 周新东, 等. 钠离子电池用磷酸盐基聚阴离子化合物正极材料研究进展 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 45-62.
- [11] 张鼎, 周启坤, 刘镇铭, 等. 钠离子电池正极材料磷酸焦磷酸铁钠的研究进展 [J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2024, 46(3): 235-250.
- [12] 闫共芹, 谢相飞, 蓝春波, 等. Mn^{2+} 掺杂聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备及电化学性能 [J/OL]. 精细化工, 1-13 (2024-10-29)[2025-05-13]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20240650>.
- [13] 李龙飞, 陈玲玲, 李高峰, 等. 锰基普鲁士蓝/GO 复合材料制备及储钠性能研究 [J]. 电源技术, 2024, 48(12): 2462-2468.
- [14] Wu L, Hu Y, Zhang X, et al. Synthesis of carbon-coated $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ hollow spheres as a potential cathode material for Na-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2018, 374: 40-47.
- [15] Sui Y, Shi Z, Hu Y, et al. A pre-oxidation strategy to improve architecture stability and electrochemical performance of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ particles-embedded carbon nanofibers [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 603: 430-439.
- [16] Ling R, Cai S, Shen K, et al. Dual carbon-confined $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ nanoparticles as a superior cathode for rechargeable sodium-ion battery [J]. Ceramics International, 2019, 45(16): 19799-19807.
- [17] Lin X, Hou X, Wu X, et al. Exploiting $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ as a high-capacity and well-reversible cathode material for Na-ion batteries [J]. RSC Advances, 2014, 4(77): 40985-40993.
- [18] Zhong Y, Wu Z, Tang Y, et al. Micro-nano structure $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{C}$ as cathode material with excellent sodium storage properties [J]. Materials Letters, 2015, 145: 269-272.
- [19] Wutthiprom J, Phattharasupakun N, Tomon C, et al. Scalable solvent-free mechanofusion and magnesiothermic reduction processes for obtaining carbon nanospheres-encapsulated crystalline silicon anode for Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2020, 352: 136457.
- [20] Chen Y, Xu Y, Sun X, et al. Effect of Al substitution on the enhanced electrochemical performance and strong structure stability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode for sodium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2018, 375: 82-92.
- [21] He Z, Huang Y, Liu H, et al. Anode materials for fast charging sodium-ion batteries [J]. Nano Energy, 2024, 129: 109996.
- [22] Liang L, Sun X, Zhang J, et al. In situ synthesis of hierarchical core double-shell Ti-Doped $\text{LiMnPO}_4 @ \text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}/3\text{D}$ graphene cathode with high-Rate capability and long cycle life for Lithium-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(11): 1802847.
- [23] Sun D, Guo R, Lv Y, et al. $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CQDs}$ composite cathode material with enhanced electrochemical properties for lithium/sodium hybrid ion battery [J]. Diamond and Related Materials, 2022, 128: 109216.
- [24] Tang S, Wu L, Sui Y, et al. Spray-drying synthesis of $\text{Na}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ cathodes: A facile synergetic strategy harvesting superior sodium storage [J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31(4): 1564-1573.
- [25] Hu Y, Wu L, Liao G, et al. Electrospinning synthesis of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{C}$ nanofibers as a high voltage cathode material for Na-ion batteries [J]. Ceramics International, 2018, 44(15): 17577-17584.
- [26] Li B, Han C, He Y-B, et al. Facile synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite with super rate performance [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(11): 9595-9602.
- [27] 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 [J]. Nano Energy, 2019, 56: 160-168.
- [28] Cao Y, Xia X, Liu Y, et al. Scalable synthesizing nanospherical $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ growing on MCNTs as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2020, 461: 228130.
- [29] Chen Y, Dong C, Chen L, et al. "One stone two birds" design for hollow spherical $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ cathode enabled high-performance sodium-ion batteries from iron rust [J]. EcoMat, 2023, 5(10): e12393.
- [30] Lee J B, Chae O B, Ryu J H, et al. Amorphous titanium/vanadium oxide composite as a high-rate negative electrode material for Lithium-ion batteries [J]. ECS Meeting Abstracts, 2014, MA2014-03(6): 577.
- [31] Tang Y, Liu L, Zhao H, et al. Pseudocapacitive behaviors of $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4/\text{C}$ hybrid porous nanotubes for novel Lithium-ion battery anodes with superior performances [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(24): 20225-20230.

团队介绍

杨叶锋教授团队专注于纳米材料在能源与环境领域的基础与应用研究, 主要研究方向包括钠离子电池、超级电容器、柔性可穿戴电子器件、清洁能源转化利用、原位电化学机理研究等。团队包括教授 1 名, 副教授 1 名, 硕博研究生 20 余名。杨叶锋教授是中国化学会会员、美国化学会会员。团队成员承担国家自然科学基金、浙江省自然科学基金、企业委托项目等 10 余项; 发表 SCI 论文 70 余篇, 受理发明专利 10 余项。

(责任编辑: 张会巍)