



CNTs 包覆 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 材料的制备 及其储钠性能研究

汪大中, 张凌豪, 夏琦博, 杨叶锋

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 针对钠离子电池聚阴离子型正极硫酸铁钠($\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$, NFS)存在的本征电子电导率低和空气中结构不稳定等问题, 采用喷雾干燥法制备碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)复合的 NFS 正极材料, 通过调控 CNTs 的添加比例, 实现其与 NFS 活性颗粒的均匀复合及导电网络的构建, 并系统分析不同 CNTs 含量对 NFS 材料结构和电化学性能的影响。结果表明: 当 CNTs 添加比例为总 NFS 质量的 10% 时, 所制备的复合材料综合性能最佳; 1.0 C 倍率下循环 100 次后容量保持率高达 94%, 在 10.0 C 高倍率下经 300 次循环后仍保持 65 mAh/g 的可逆容量, 容量保持率接近 100%。同时, 得益于 CNTs 的包覆, NFS 的吸水性得到有效抑制, 在储存 3 个月后仍能保持完好的晶体结构, 存储稳定性显著提升。该研究为提升 NFS 正极材料的综合性能提供了有效策略, 有望推动钠离子电池在规模化储能领域的实际应用。

关键词: 钠离子电池; 正极材料; 铁基聚阴离子型; 喷雾干燥法; 碳包覆

中图分类号: TQ325.12

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2026)07-0443-13

引文格式: 汪大中, 张凌豪, 夏琦博, 等. CNTs 包覆 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 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), 2026, 55(4): 443-455.

Reference Format: WANG Dazhong, ZHANG Linghao, XIA Qibo, et al. A study on the preparation of CNTs-coated $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ materials and their sodium storage properties[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(4): 443-455.

A study on the preparation of CNTs-coated $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ materials and their sodium storage properties

WANG Dazhong, ZHANG Linghao, XIA Qibo, YANG Yefeng

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

Abstract: To address the issues of low intrinsic electronic conductivity and structural instability in air for the polyanionic cathode sodium iron sulfate ($\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$, NFS) in sodium-ion batteries, this study employed a spray-drying method to prepare carbon nanotubes (CNTs)-composited NFS cathode materials. By adjusting the addition ratio of CNTs, the study achieved uniform compositing with NFS active particles and construction of conductive networks, while systematically analyzing the effects of different CNTs contents on the structural and electrochemical performance of NFS materials. The results indicated that when the CNTs addition ratio was 10% of the total NFS, the resulting composite exhibited the best overall performance, delivering a capacity retention of 94% after 100 cycles at 1.0 C and maintaining a reversible capacity of 65 mAh/g after 300 cycles at 10.0 C, with the capacity retention approaching 100%. Meanwhile, benefiting from CNTs coating, the moisture uptake of NFS was effectively suppressed, enabling the material to retain an intact crystal structure even after three months of storage, therefore improving its storage stability. This study provides an effective strategy for improving

收稿日期: 2025-12-01 网络出版日期: 2026-01-27

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY21E020010)

作者简介: 汪大中(2000—), 男, 杭州人, 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

the overall performance of NFS cathode materials, which is expected to promote the practical application of sodium-ion batteries in large-scale energy storage.

Key words: sodium-ion batteries; cathode materials; iron-based polyanionic; spray-drying method; carbon coating

0 引言

锂离子电池(Lithium-ion battery, LIBs)因其高能量密度、大容量和环境友好性,已在电动汽车和消费电子等领域占据主导地位,但锂资源的稀缺性及随之而来的成本压力,严重制约了其在大规模储能市场的应用潜力。钠离子电池(Sodium-ion battery, SIBs)凭借原料资源丰富、成本低廉等优势,成为电化学储能领域的潜在替代技术^[1-5]。钠离子电池正极材料的选择直接影响电池性能与制造成本,目前,广泛研究的正极材料主要有过渡金属层状氧化物(如 NaCoO_2 、 NaMnO_2 、 NaFeO_2 等)、普鲁士蓝类似物(如PB、PBA等)和聚阴离子化合物(如NFS、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 等)3类^[6-9]。层状氧化物在循环过程中易发生结构退化,影响容量保持;普鲁士蓝类似物中的结晶水难以去除,严重损害循环性能;聚阴离子化合物因其优异的倍率性能、循环寿命和安全性而备受关注^[10-14]。硫酸铁钠($\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$, NFS)作为铁基聚阴离子正极材料的典型代表,相较于磷酸盐类聚阴离子化合物,具有更高的工作电压和更低的原料成本,兼具性能和经济性优势^[15]。但NFS作为正极材料仍面临诸多应用挑战:a)较宽的能带间隙,阻碍载流子快速传输,限制充放电效率;b)较低的本征电子电导率,导致电池内阻增加,影响能量与功率输出;c)对空气中水分敏感,仅微量水分接触便会发生破坏结构并形成水合相^[16]。

针对上述问题,研究人员通过表面修饰、结构优化、微量离子掺杂和纳米化等多种方法,显著提升了NFS正极材料的导电性和稳定性。Wang等^[17]采用液相法结合蔗糖与炭黑,成功制备了具有开放、多孔且呈空心长方体结构的NFS材料,其初始放电比容量为50.9 mAh/g(1.0 C倍率),100次循环后容量保持率达71%。Li等^[18]利用固相球磨技术将NFS颗粒嵌入氧化石墨烯网络,在0.2 C倍率下初始放电比容量为67.5 mAh/g,100次循环后容量保持率为85%。Pati等^[19]通过溶胶-凝胶法结合钒离子掺杂,不仅稳定了NFS晶格结构,还优化了其电子结构,使材料在1.0 C下表现出74.2 mAh/g的

高放电比容量,且在10.0 C下经过1000次循环后容量保持率仍为57%。Li等^[20]采用固相球磨方法将CNTs紧密植入并贯穿整个NFS块体,所制备的材料实现了在2.0 C倍率下经1000圈循环后,仍保持61.8 mAh/g容量。然而,上述方法在实际应用中仍存在以下局限性:a)固相球磨法操作简便,但颗粒易团聚,影响材料均匀性和电化学性能;b)液相法可构建特殊微观结构,但工艺复杂、周期长,且有机溶剂的使用增加了成本与环境负担;c)溶胶-凝胶法能精确调控组分,但钒等昂贵且有毒元素的使用不仅提高了成本,还带来了环境与安全隐患,限制了大规模应用。

本文以碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)为碳源,将各原料溶于去离子水后,通过喷雾干燥法制备NFS正极材料。通过调整CNTs的添加质量,成功合成了一系列具有类球形结构的NFS- $n\%$ CNTs($n=0, 5, 10, 15$)正极材料。采用SEM、XRD、XPS、恒流充放电测试和循环伏安法等多种表征技术,系统研究了NFS-10% CNTs材料的微观形貌、晶体结构、元素价态及电化学性能。此外,为深入探究钠离子在材料中的反应动力学与存储机制,本文通过电化学阻抗谱及不同扫速下的循环伏安测试,系统研究了其电子传导行为与离子扩散特性。本文以结构独特的CNTs作为导电碳源,通过超声分散结合喷雾干燥温度调控,成功制备出具有“实心核桃状”独特形貌的复合颗粒。该结构利用内部实心设计有效提升了振实密度,并通过贯穿分布的CNTs构建了三维导电网络,从而同步增强电子传导与结构稳定性。该方法工艺简便、成本低廉,为高性能钠离子电池正极材料的可控制备与规模化生产提供了新思路。

1 实验部分

1.1 试剂

七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, AR)和多壁碳纳米管(CNTs)购自上海阿拉丁生物科技有限公司;无水硫酸钠(Na_2SO_4 , AR)购自沪试化学试剂有限公司;L-抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, AR)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;导电炭黑(Super P)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和聚偏二氟乙烯(PVDF),

AR)购自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自苏州多多化学科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs 和 NFS-15% CNTs 的制备

以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_4 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 和 CNTs 为起始原料,通过喷雾干燥法制备目标产物,所有原料均严格按照化学计量精准投料。由于 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 易在空气中氧化和吸水,实际产物的化学组成存在一定波动范围,最终产物的化学通式可表达为 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 。NFS- $n\%$ CNTs 复合材料的合成过程如图 1 所示;通过调控 CNTs 的添加比



图 1 NFS- $n\%$ CNTs 复合材料的合成过程

表 1 不同样品的原料质量/g

样品	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Na_2SO_4	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	CNTs
NFS				0.000
NFS-5% CNTs	0.473	0.185	0.800	0.022
NFS-10% CNTs				0.044
NFS-15% CNTs				0.066

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)检测器的透射电子显微镜(TEM, JEM-2800, 赛默飞世尔科技公司)对 NFS 的形貌和微观结构进行表征。

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 $10^\circ \sim 80^\circ$ 范围内以 $5^\circ/\text{min}$ 的扫描速度测定样品的物相和晶体结构。

1.3.3 表面元素分析

采用单色 Al K α 光源的 X 射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha, Thermo Scientific 公司)分析材料的表面化学状态与元素价态,并通过傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Bruker Vertex 70, 德国布鲁克公司)分析样品的官能团特征。

例,分别制备了 NFS、NFS-5% CNTs 和 NFS-15% CNTs 对比样品,具体原料配比详见表 1。以 NFS-10% CNTs 为例,具体步骤如下:将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_4 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 依次溶于 100 mL 去离子水中,持续搅拌 1 h,随后向上述溶液中加入 CNTs, CNTs 的添加质量依据目标产物的质量百分比确定;超声处理分散上述溶液 2 h。将混合溶液在 180 °C 条件下喷雾干燥,获得黑色前驱体粉末;将该前驱体粉末在氮气气氛下于 200 °C 预热处理 2 h 以稳定形貌,再在氮气气氛下于 300 °C 煅烧 10 h,最终得到 NFS-10% CNTs 材料。此外, NFS 的制备方式除了不添加 CNTs,其余的起始原料比例和制备条件与对比样品一致。

1.3.4 半电池的组装

采用深圳科晶公司提供的 CR2032 型纽扣电池壳评估样品的电化学特性。将活性物质(质量分数 70%)、Super P(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,随后涂覆在铝箔上,在 60 °C 下真空干燥 12 h,制得正极电极片。电极中活性材料的质量负载为 $0.8 \sim 1.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。电解液为溶解在碳酸丙烯酯中的 1 mol/L NaClO_4 溶液,以钠箔作为对电极,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 °C 下进行测试。

1.3.5 电化学性能测试

采用新威多通道电池系统进行恒流充放电测试,电压范围为 1.6 ~ 4.5 V。在电化学工作站(CHI1000C, 上海华辰仪器有限公司)上,以不同扫描速率(0.2 ~ 0.6 mV/s)在 2.0 ~ 4.5 V 电压范围内进行循环伏安(CV)测试。在 0.1 C 恒定电流密度下进行恒电流间歇滴定(GITT)测试,电流脉冲持续时间为 20 min,弛豫时间为 60 min。使用 Autolab 电化学工作站(PGSTAT 302 N, 瑞士万通中国有限公司)记录 0.01 Hz ~ 100 kHz 频率范围内的电化学阻抗谱(EIS)。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

图2展示了NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs和NFS-15% CNTs样品的SEM形貌图。从图2(a)可以看出:在未添加CNTs的条件下,NFS材料难以形成完整的颗粒结构,主要呈现为黏结的板状形态,这一现象归因于喷雾干燥过程中液滴表面急剧蒸发导致的粘结对效应。图2(b)和图2(c)显示:NFS-5% CNTs和NFS-10% CNTs材料的形貌发生显著变化,逐渐形成类似褶皱核桃状的结构。图2(d)进一步表明:当CNTs含量增至15%时,NFS-15% CNTs材料出现明显的CNTs团聚现象,这种过量添加破坏了喷雾液滴表面的均一性和内部应力平衡,导致最终形成的颗粒出现扭曲褶皱;CNTs的团聚会干扰材料的晶体生长,降低结晶度。这一系列形貌变化表明,适量添加CNTs可在喷雾过程中起到分散支撑作用,促进核桃状结构颗粒的形成。

2.2 晶体结构与表面元素分析

图3(a)为NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs和NFS-15% CNTs样品的XRD图谱。从图3(a)可知:所有样品均表现出良好的结晶度。NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs和NFS-15% CNTs的特征衍射峰均与 $\text{Na}_{2.5}\text{Fe}_{1.75}(\text{SO}_4)_3$ 标准卡片(PDF#97-005-9301)匹配,表明CNTs的引入未改变晶体结构;在NFS样品的XRD图谱中,除主相特征峰外,29.3°处还观察到微弱的衍射峰,对应于杂相 Fe_2O_3 (PDF#00-001-1053)。随着CNTs的引入,NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs和NFS-15% CNTs样品的杂相衍射峰明显减弱,这表明了未引入CNTs的NFS在合成过程中还原性保护氛

围不足,导致前驱体中的 Fe^{2+} 被氧化,形成电化学惰性的 Fe_2O_3 杂相;在NFS-15% CNTs样品中,20.8°附近观察到 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF#00-025-0837)的衍射峰,表明CNTs过量时会发生团聚,导致部分活性表面未充分包裹而暴露,形成水合杂相;相比之下,NFS-10% CNTs样品的XRD峰形明显,主峰强度高,杂峰较少,说明适量添加CNTs有利于合成纯相NFS。

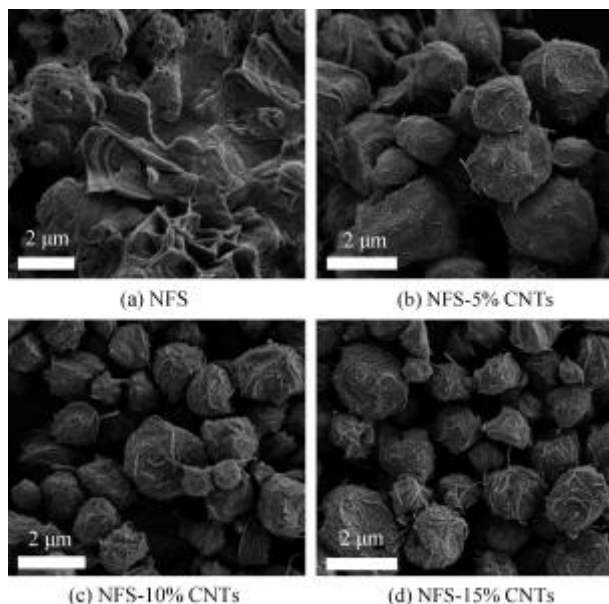


图2 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs和NFS-15% CNTs的SEM图像

图3(b)展示了使用Fullprof软件对NFS-10% CNTs的XRD精修结果,其Rwp值为13.9%,证实了精修结果的可靠性以及制备样品的高纯度;NFS-10% CNTs的晶体结构示意图内嵌其中,显示其由边缘共享的 FeO_6 八面体形成的 Fe_2O_{10} 二聚体组成; Fe_2O_{10} 二聚体与BC平面的 SO_4 四面体以及沿a轴的 SO_4 四面体角连接构建了三维框架。

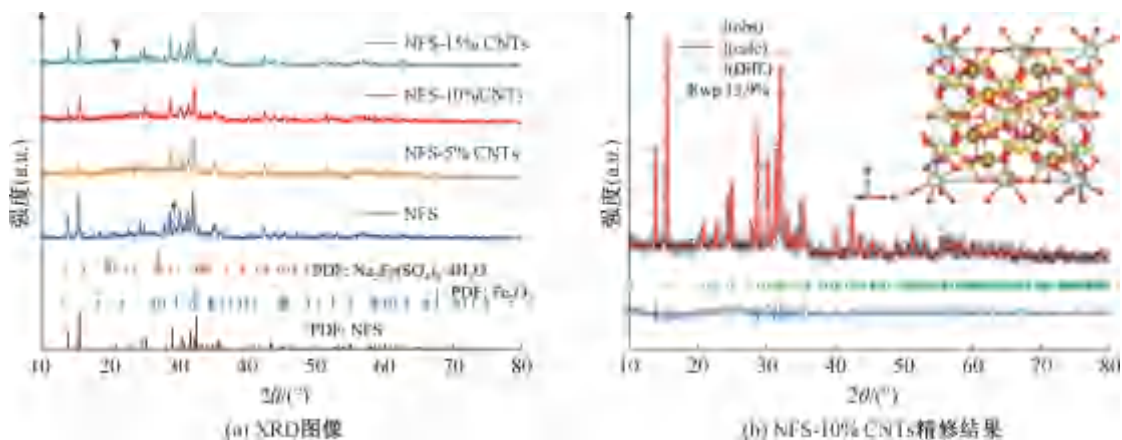


图3 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs和NFS-15% CNTs的XRD图像及NFS-10% CNTs精修结果

图4为 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs 和 NFS-15% CNTs 的红外光谱图。从图4可以看出:4种样品在 1072 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 处存在两个明显的吸收峰,位于 1072 cm^{-1} 附近的不对称伸缩振动归属于 SO_4 基团的伸缩振动模式,这是硫酸盐结构的典型特征;而在约 600 cm^{-1} 的振动谱带可归属于 NFS 结构中孤立的 FeO_6 八面体单元的特征振动^[21]。

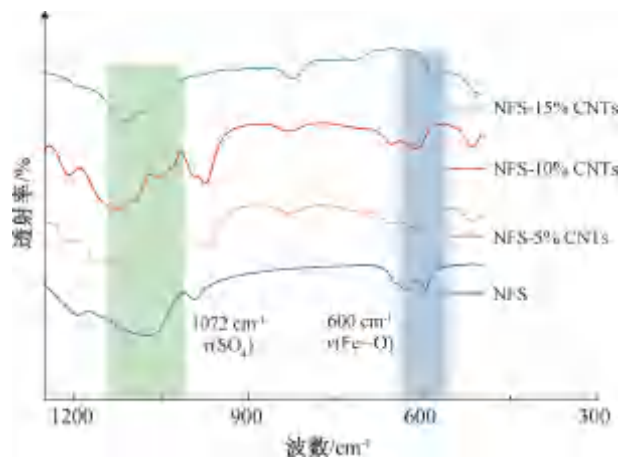


图4 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs 和 NFS-15% CNTs 的红外光谱图

图5为 NFS 和 NFS-10% CNTs 的拉曼光谱图。从图5可以看出:在 1350 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 附近存在2个明显的拉曼吸收峰,位于 1350 cm^{-1} 处的 D 峰与碳材料中的结构缺陷和有序度相关, 1600 cm^{-1} 处的 G 峰则对应于 sp^2 杂化碳原子的面内振动,其存在表明样品中形成了具有较高石墨化程度的碳组分。 I_D/I_G 表示 D 带和 G 带的强度比,其比值越小,表明材料的石墨化程度越高,缺陷越少,这一特征有利于提高材料的电子电导率^[22]。NFS 和 NFS-10% CNTs 的 I_D/I_G 值分别为 0.72 和 0.69(见图5),说明2种材料中的碳组分均形成了高度有序的石墨微晶结构,NFS-10% CNTs 的 I_D/I_G 值进一步降低,反映出适量的 CNTs 添加作为高效成核模板促进了更完整的石墨化程度过程,赋予 NFS-10% CNTs 具有更优异的电子电导率。

图6(a)–(b)为 NFS-10% CNTs 的 TEM 图像,从图中可见:样品颗粒呈直径约 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的实核桃状结构,该形貌特征与 SEM 观测结果一致;颗粒周围可见相互缠绕的 CNTs 嵌入实核桃状颗粒内部。图6(c)为 NFS-10% CNTs 的高分辨电镜图像,区域1显示了 NFS-10% CNTs 内部的活性物质,区域2的漩涡状透明管状结构为 CNTs 网络。CNTs 穿插进入 NFS-10% CNTs,构建了高效

的钠离子传输通道。同时,抗坏血酸热分解形成的薄碳层将 CNTs 锚定其中,该碳包覆层能有效阻止 CNTs 穿透正极电解质界面。图6(d)显示晶格间距为 0.324 nm ,对应 NFS-10% CNTs 的 (-202) 晶面。图6(e)中晶格间距为 0.248 nm ,对应于 (-332) 晶面。图6(d)中还观察到 0.279 nm 和 0.237 nm 的晶格间距,分别对应 (240) 和 (-151) 晶面,进一步证实了 NFS-10% CNTs 的成功合成。图6(g)为 NFS-10% CNTs 的高角环形暗场像及相应元素分布图,表明 Na、Fe、O、S 和 C 元素在颗粒中实现了均匀分布。

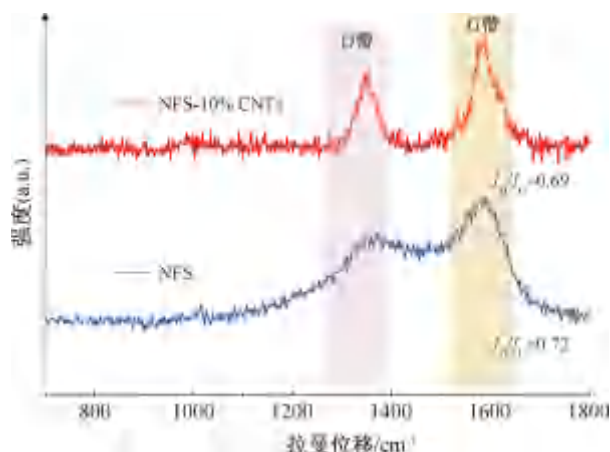


图5 NFS 与 NFS-10% CNTs 的拉曼光谱

为探究样品的表面化学成分与价态,采用 XPS 对 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs 及 NFS-15% CNTs 进行了系统分析,结果如图7所示。由图7可知,所有样品中均清晰地检测到 Na、Fe、O、C 和 S 的特征信号峰,表明上述元素成功存在于各样品中。

图8(a)–(d)为 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs 及 NFS-15% CNTs 样品的 C 1s XPS 高分辨精细谱,从图中可以看出:在 288 、 286 eV 和 285 eV 附近存在3个特征信号峰,分别对应 $\text{C}=\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$ 键; NFS 样品的 $\text{C}=\text{O}-\text{C}$ 峰形与其他3个添加 CNTs 的样品有明显差异,且随着 CNTs 添加质量的增加,样品中 $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$ 键的比例也随之增加。图8(e)–(h)为 Fe 2p 的 XPS 高分辨精细谱,从图中可以看出,在 711 eV ($\text{Fe } 2\text{p}_{3/2}$) 和 724 eV ($\text{Fe } 2\text{p}_{1/2}$) 附近出现的两个特征信号峰对应 Fe^{2+} , 在 714 eV ($\text{Fe } 2\text{p}_{3/2}$) 和 728 eV ($\text{Fe } 2\text{p}_{1/2}$) 附近出现的2个特征信号峰对应 Fe^{3+} , 这表明所有样品中同时存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 其中 Fe^{3+} 的存在归因于样品表面 Fe^{2+} 的轻微氧化^[23]。

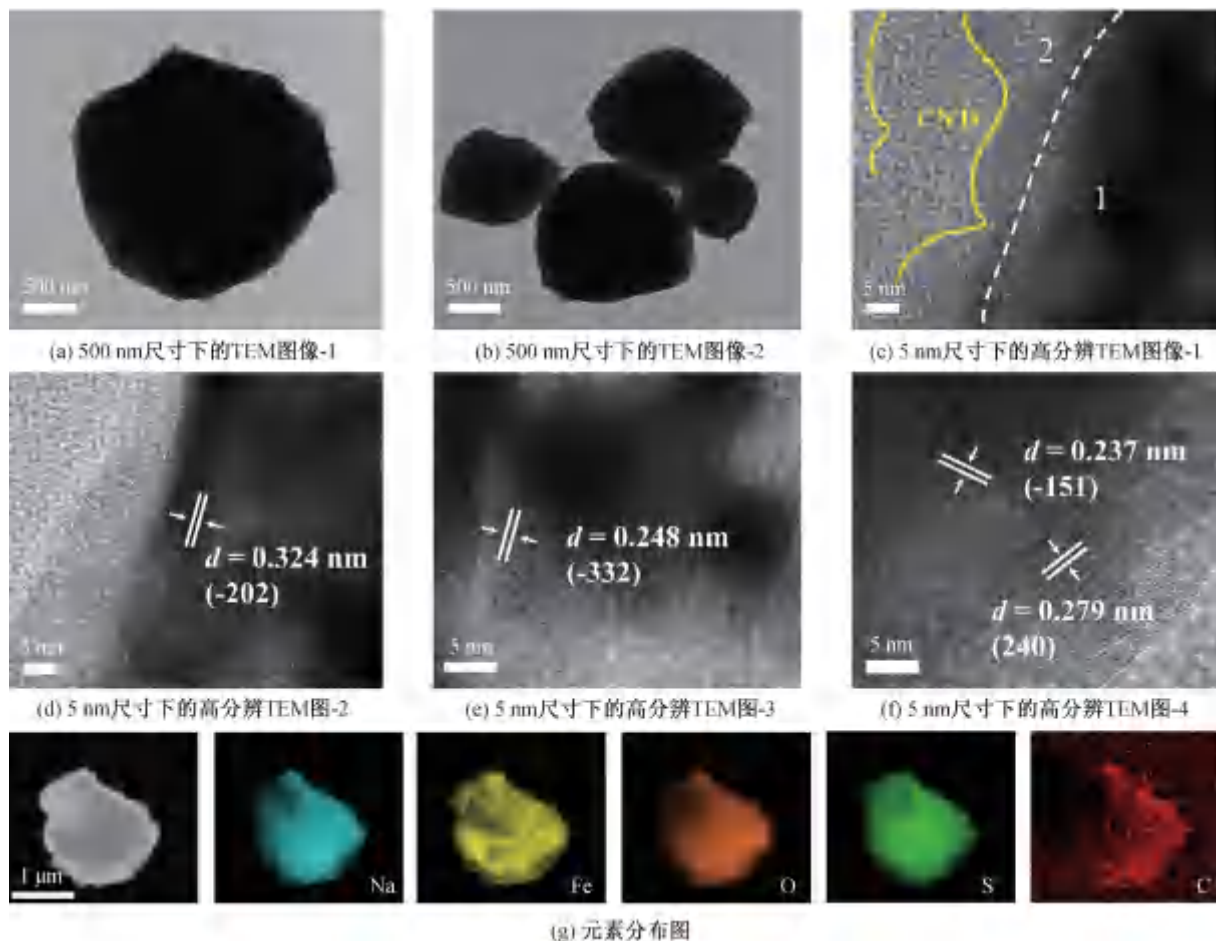


图6 NFS-10% CNTs的TEM、高分辨TEM及元素分布图谱

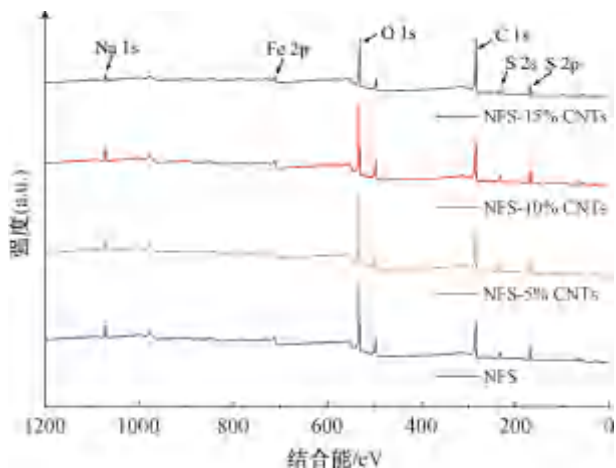


图7 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs和 NFS-15% CNTs的XPS全谱图

2.3 电化学性能分析

图9展示了样品在0.5 mV/s和2.0 mV/s扫描速率下的CV曲线,氧化峰标记为O1、O2和O3,还原峰标记为R1、R2和R3。从图9可以看出:各样品在0.5 mV/s和2.0 mV/s扫描速率下的CV曲线在3.5/3.2、3.9/3.6 V和4.1/3.7 V附近均呈现3对氧化还原峰,这些峰对应于NFS结构中3个

不同钠位点的离子嵌入/脱出过程,所有样品的CV曲线形状高度一致,且在0.2 mV/s至2.0 mV/s扫描范围内形貌变化较小,表明该体系具有优异的反应可逆性。

图10(a)展示了NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs和NFS-15% CNTs在0.2~10.0 C不同电流密度下的倍率性能。从图10(a)可以看出:NFS电极在0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 C和10.0 C电流密度下的平均可逆容量分别为62、34、24、16、7 mAh/g和2 mAh/g;当电流密度恢复到0.2 C时,其容量为53 mAh/g,容量保持率仅为85%,添加CNTs电极在相同电流密度下的性能均优于NFS电极,这表明CNTs的引入显著提升了电极材料的电化学性能;CNTs在活性物质之间构建了高效的三维导电网络,促进了电子的快速传输,改善了电极的倍率性能和容量发挥;NFS-10% CNTs电极在0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 C和10.0 C电流密度下的可逆容量分别为100、90、81、76、70 mAh/g和58 mAh/g,当电流密度恢复到0.2 C时,其容量保持率接近100%,显著高于NFS-5% CNTs和NFS-

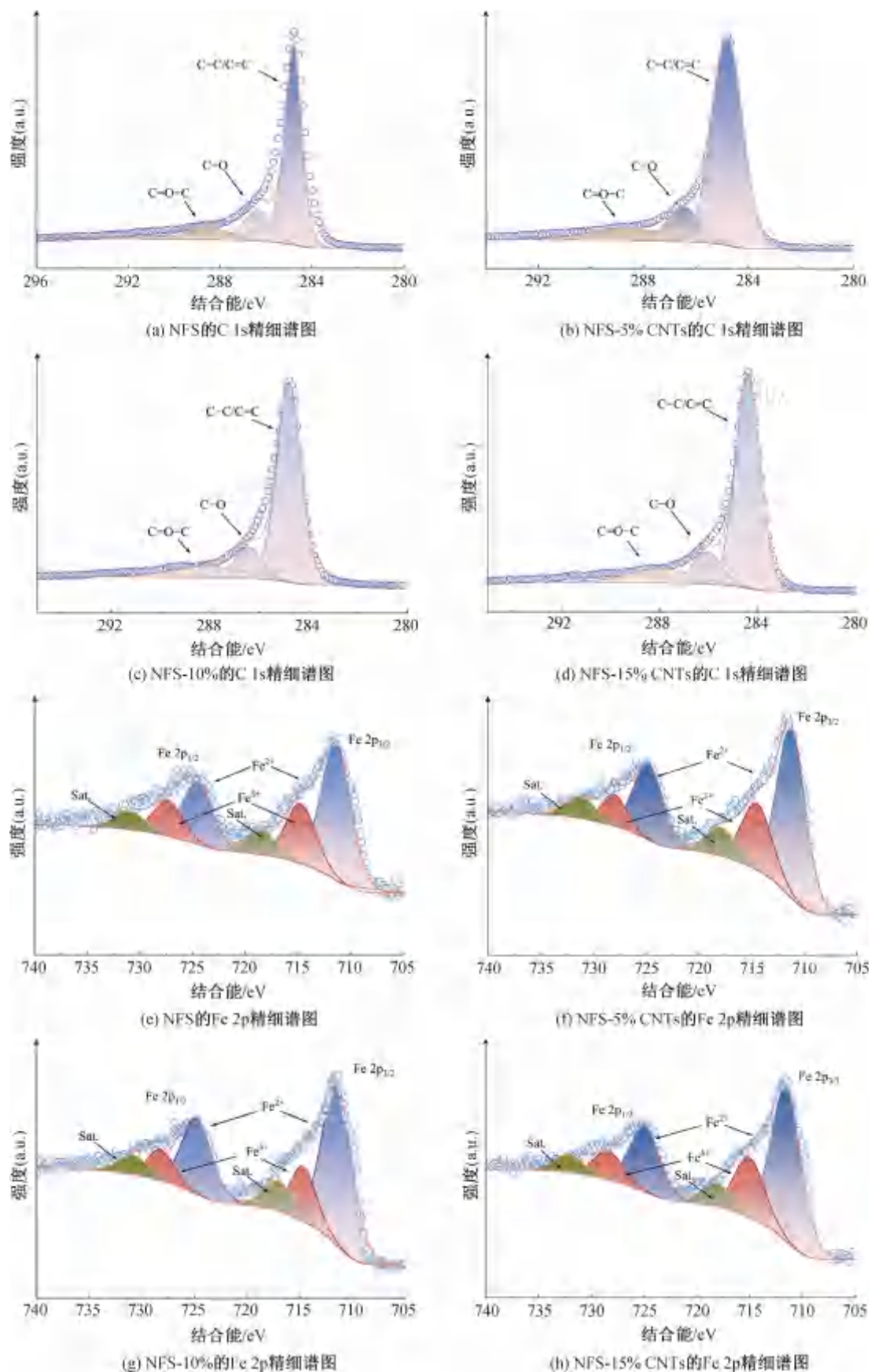


图 8 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs 和 NFS-15% CNTs 的 XPS 精细谱图

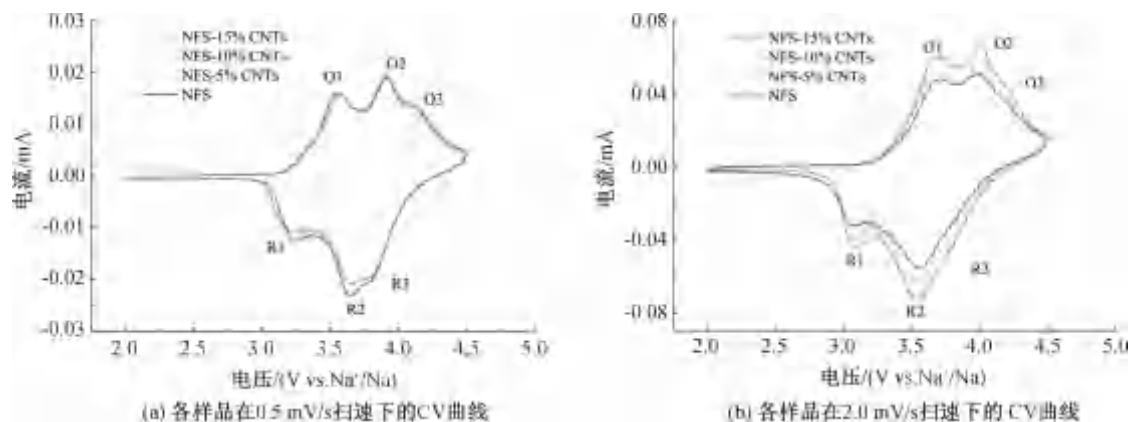


图9 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs和NFS-15% CNTs的CV曲线

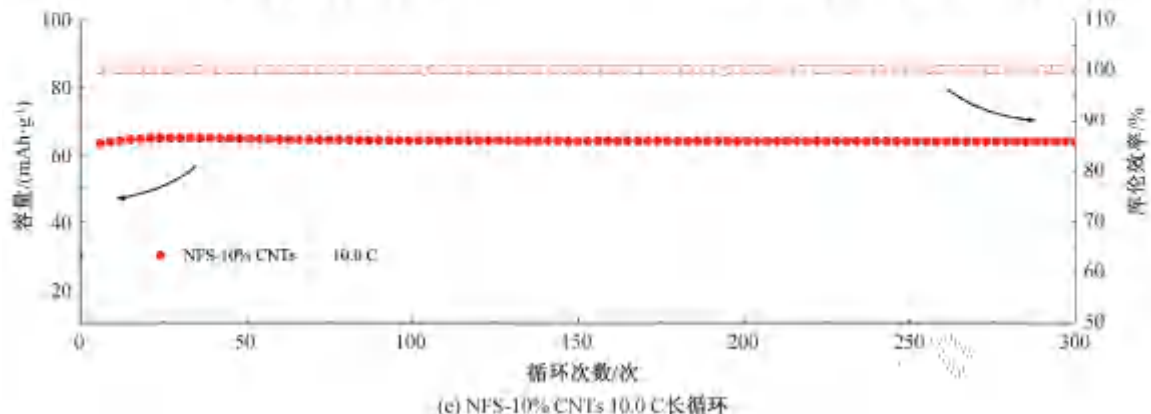
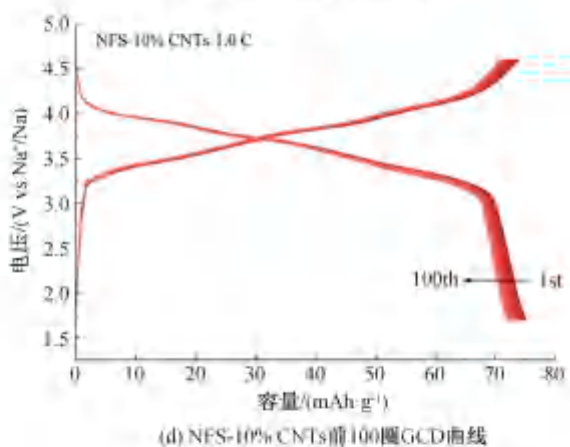
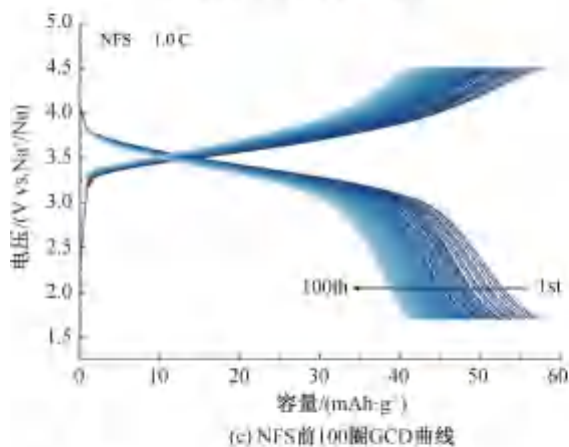
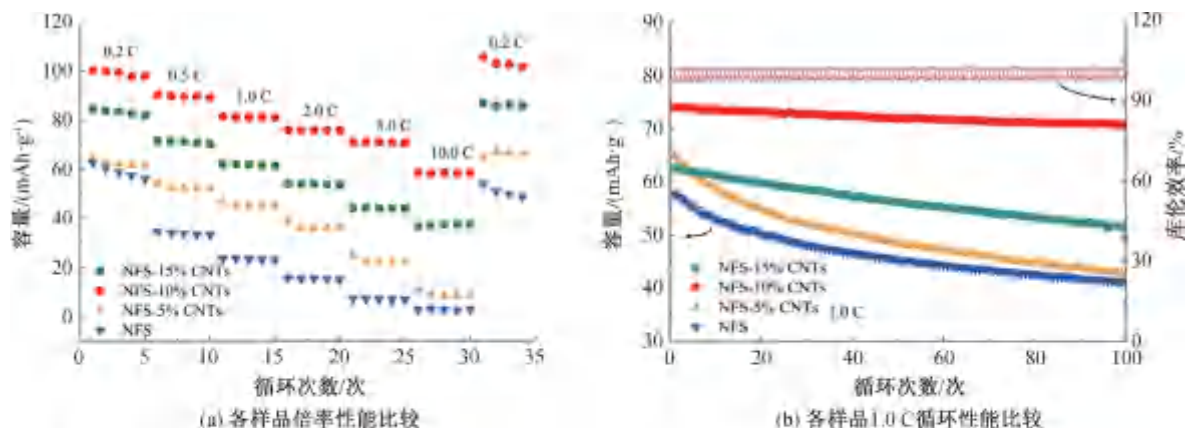


图10 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs和NFS-15% CNTs的电化学性能

15% CNTs 电极的性能, 只有添加适量的 CNTs, 才能协同提升电极的电子导电性、结构稳定性和离子传输动力学, 实现最佳的容量与倍率性能; NFS-10% CNTs 电极在 0.2~10.0 C 的不同电流密度下, 其可逆容量均优于其他对比电极, 这直接得益于 CNTs 在活性物质间构建的高效三维导电网络, 显著促进了电子的快速传输。

图 10(b) 展示了 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs 和 NFS-15% CNTs 在 1.0 C 电流密度下的循环性能对比。经过 100 次循环后, NFS-10% CNTs 的可逆容量稳定在 70 mAh/g, 容量保持率为 94%, 库仑效率为 100%; NFS 的可逆容量降至 41 mAh/g, 容量保持率为 71%, 库仑效率为 99%; NFS-5% CNTs 的可逆容量降至 42 mAh/g, 容量保持率为 65%, 库仑效率为 99%; NFS-15% CNTs 的可逆容量则降至 49 mAh/g, 容量保持率为 79%, 库仑效率为 100%。NFS-10% CNTs 的优异循环

表 2 NFS-10% CNTs 与其他典型 NFS 正极材料的电化学性能

样品	电压范围/V	0.2 C 下的容量/(mAh·g ⁻¹)	1.0 C 下的容量/(mAh·g ⁻¹)
$\text{Na}_{2.4}\text{Fe}_{1.8}(\text{SO}_4)_3$ 离子热合成 ^[24]	2.0~4.5	72	55
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ^[25]	1.5~4.5	80	61
$\text{Na}_{2.4}\text{Fe}_{1.8}(\text{SO}_4)_3$ (石墨烯网络) ^[26]	2.0~4.5	83	78
$\text{Na}_{2.60}\text{Fe}_{1.70}(\text{SO}_4)_3$ ^[18]	2.0~4.5	67	—
NFS-10% CNTs(本文)	1.6~4.5	100	81

采用电化学阻抗谱对 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs 和 NFS-15% CNTs 电极进行分析, 以深入解析其电化学反应动力学特性, 特别是电子传导与 Na^+ 扩散行为。图 11(a) 展示了各电极在开路电位下的 Nyquist 图谱, 所有曲线均呈现典型的 EIS 特征: 高频区出现一个代表电荷转移过程 (R_{ct}) 的容抗弧, 低频区则表现为反映 Na^+ 固态扩散行为的 Warburg 阻抗 (Z_w)。基于 Warburg 区域的斜率特征, 可通过相应公式估算钠离子扩散系数 (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, cm^2 ; n 为反应中涉及的电子数量; F 为法拉第常数, 96486 C/mol; C 为钠离子的浓度, mol/L。 σ 为根据拟合线的斜率计算出的 Warbur 因子^[27]。

根据图 11(b) 的数据, NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs 和 NFS-15% CNTs 电极的 σ 值分别为 803、1011、334 和 179。图 11(c) 展示了 NFS、

稳定性源于适量添加 CNTs 下的协同作用, 形成的三维导电网络确保了电子高效传导, 降低极化, 并对活性颗粒的包裹缓冲了循环中的体积变化应力, 共同维持了电极的结构完整性, 抑制了容量衰减。

图 10(c) 和图 10(d) 分别显示了 NFS 与 NFS-10% CNTs 在 1.0 C 电流密度下的恒电流充放电 (GCD) 曲线, NFS-10% CNTs 在 100 次循环后平台保持良好, 且容量衰减较小。图 10(e) 进一步考察了 NFS-10% CNTs 电极在 10.0 C 大电流下的长循环性能表现。经过 300 次循环后, 其可逆容量仍保持在 65 mAh/g, 库仑效率和容量保持率接近 100%。

为深入评估 NFS-10% CNTs 的电化学性能, 将其与已报道的 NFS 正极材料进行了对比, 结果见表 2。从表 2 可知, 该材料在容量与循环稳定性方面均展现出优势, 这证实了本文所构建的 CNTs 复合结构在提升 NFS 综合性能方面的有效性。

NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs 和 NFS-15% CNTs 电极的 D_{Na^+} 计算结果, 结果表明, 在所有测试电极中, NFS-10% CNTs 与 NFS-15% CNTs 电极具有较高的 D_{Na^+} 值。此外, 图 11(a) 的内嵌 R_{ct} 数据图显示, NFS-10% CNTs 的 R_{ct} 值为 1234 Ω , 显著低于 NFS(3285 Ω)、NFS-5% CNTs(1961 Ω) 和 NFS-15% CNTs(1756 Ω) 电极。

图 12(a) 为 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs 和 NFS-15% CNTs 样品的 GITT 曲线, 4 种材料的曲线均显示出稳定的电压平台, 这一特征与其恒流充放电曲线一致, 共同证实了 NFS 材料作为电极的电压稳定性。图 12(b) 展示了整个充放电过程中的 D_{Na^+} 扩散系数。 D_{Na^+} 可根据式(2)计算:

$$D_{\text{Na}^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B}{SM_B} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_S}{\Delta E_\tau} \right)^2 \quad (2)$$

其中: τ 为恒流脉冲持续时间 (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变化^[28-29]。 NFS-10% CNTs 电极的 D_{Na^+} 值通常介于

$10^{-9} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 之间, 总体趋势高于其他电极。上述结果表明, 10% CNTs 的引入构建了最优化的三维导电网络结构, 该网络不仅显著提高了电子传导效率, 还通过适度分散的 CNTs 在活性材料间形成丰富的离子传输通道, 使电极呈现最高的钠离子扩散系数和最低的电荷转移阻抗。适量 CNTs 既

确保了电子在电极体内的快速运输, 又避免了过量添加导致的孔道阻塞问题, 为钠离子提供了充足且通畅的迁移路径。这种电子传导与离子扩散动力学的协同提升有效降低了电极极化, 优化了界面反应动力学, 印证了 NFS-10% CNTs 电极在倍率性能和循环稳定性方面均表现出显著优势。

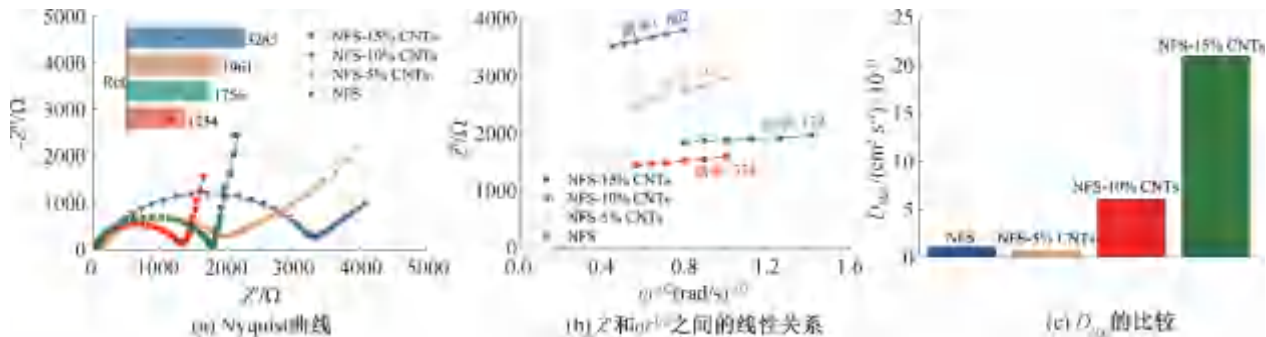


图 11 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs 和 NFS-15% CNTs 的 Nyquist 曲线图以及 Z' 和 $\omega^{-1/2}$ 之间的线性关系和 D_{Na^+} 的对比图

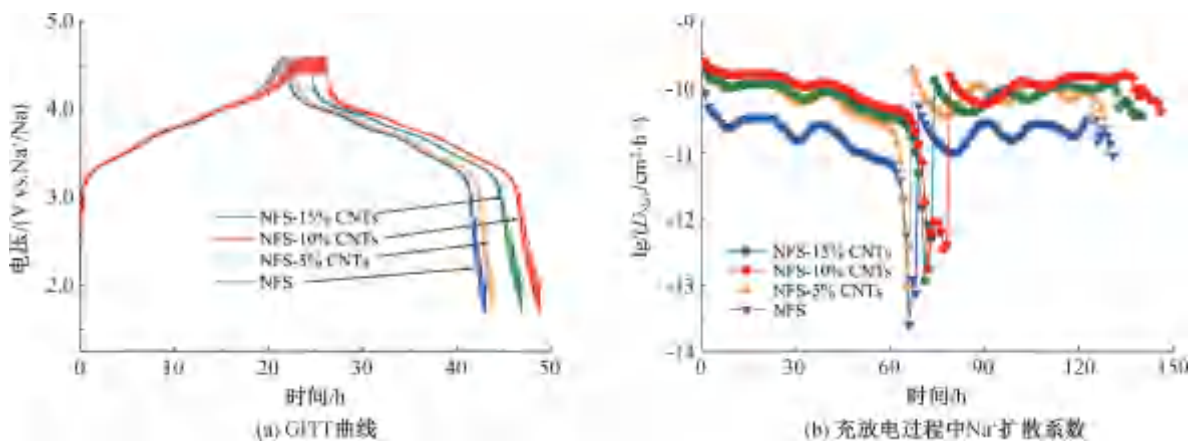


图 12 NFS、NFS-5% CNTs、NFS-10% CNTs 和 NFS-15% CNTs 在 0.1 C 电流密度下的 GITT 曲线、充放电过程中 Na^+ 扩散系数

通过原位 EIS 分析进一步研究了 Na^+ 离子电荷转移动力学的演变过程, 结果如图 13 所示。图 13(a)和图 13(b)展示了 NFS-10% CNTs 电极在充放电阶段的 Nyquist 图, 充电过程测试的电压值分别为 2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6 V 和 3.7 V, 放电过程则采用 3.8、3.7、3.6、3.5、3.4、3.3、3.2、3.1、3.0、2.9 V 和 2.8 V, 容抗弧在充放电过程中呈现先增大后减小的趋势。采用弛豫时间分布(Distribution of Relaxation Times, DRT)技术分析不同的电化学过程, 结果如图 13(c)和图 13(d)所示。DRT 图中, x 轴表示弛豫时间常数(τ), 反映各电化学过程的固有特性; 峰值强度则对应相应过程的阻抗贡献。通过 DRT 分析, 具有不同响应时间的电化学过程可被有效分离和识别, 从而实现对各过程变化的追踪^[30]。根据时间常数, DRT 图

可分为 2 个区域: $\tau(2)$ (e^- 至 e^2) 和 $\tau(1)$ (e^2 至 e^6)。NFS-10% CNTs 在 $\tau(1)$ 区域的峰值随充放电过程先减小后增大, 在充电至 3.7 V 时达到最小值, 表明 R_{ct} 不断减小, 此时电荷跨越界面的过程最为高效。 $\tau(2)$ 区域的峰形变化不明显, 说明 NFS-10% CNTs 在循环过程中具有稳定的正极电解质界面相薄膜, 实现更为均匀的界面行为。NFS-10% CNTs 在充电开始阶段的 DRT 结果与放电结束时的 DRT 结果较为一致, 表明 NFS-10% CNTs 具有良好的电化学可逆性。

大规模生产和应用 NFS 需要解决其在空气暴露条件下的不稳定性问题, NFS 容易吸水并形成电化学惰性的水合杂相 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。为验证 NFS-10% CNTs 样品的稳定性, 将新制备的 NFS-10% CNTs 样品在 25 °C 室温环境中敞口放置

3 个月,并对放置前后的样品进行了 XRD 测试对比,结果如图 14 所示。图 14 显示: NFS-10% CNTs 经过 3 个月放置后未出现新的衍射峰,仅峰强度有所减弱,表明其晶体结构未发生显著变化,具有较好的空气稳定性; NFS-10% CNTs 在空气中暴

露 3 个月后容量有略微衰减,但是曲线平台仍保持良好。上述现象主要归因于 CNTs 在 NFS 表面形成的物理阻隔层,该层有效减少了活性物质的暴露面积,从而显著抑制了 NFS 材料的表面吸湿^[31],结构稳定性得到提升。

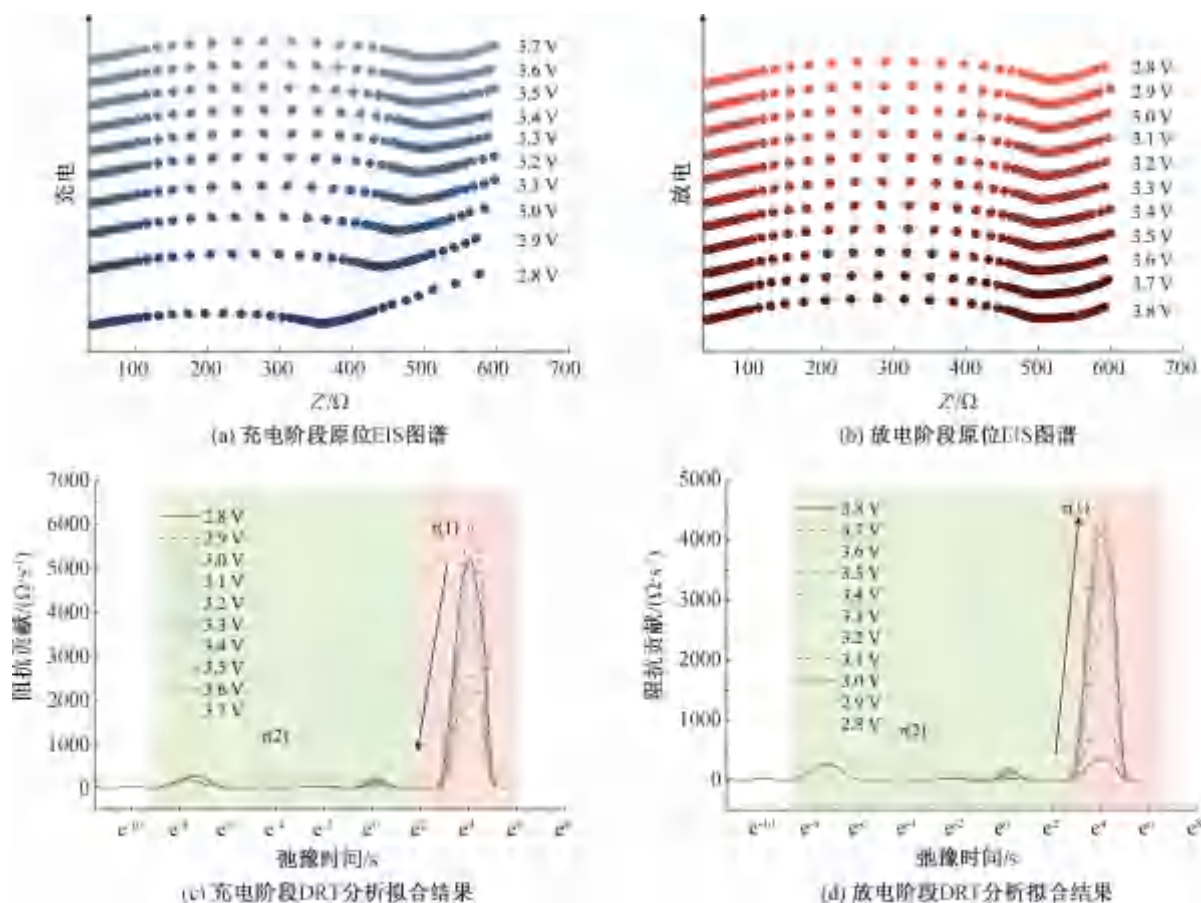


图 13 NFS-10% CNTs 充放电的原位 EIS 图、DRT 分析结果图

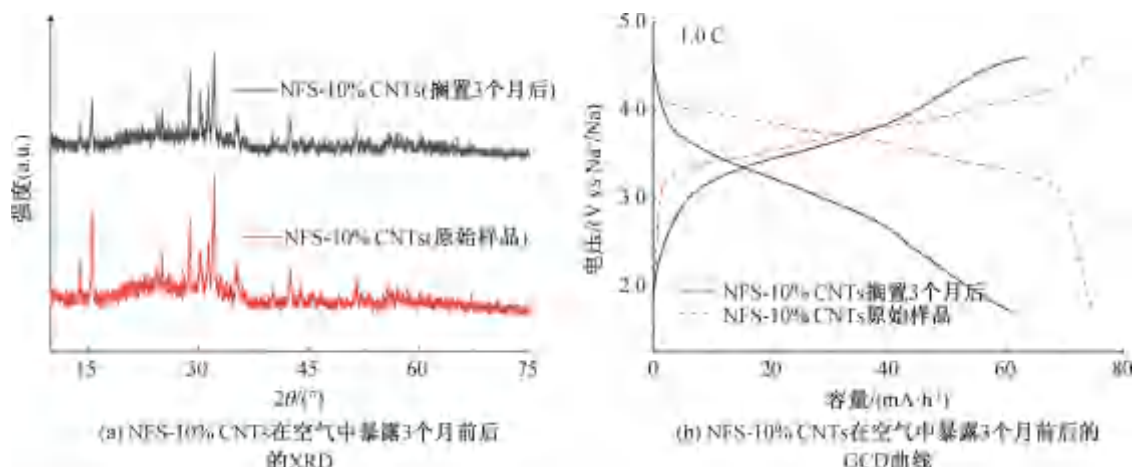


图 14 NFS-10% CNTs 在空气中暴露 3 个月前后的结构和电化学性能图像

为了验证 NFS-10% CNTs 的实际应用潜力,采用 NFS-10% CNTs 正极与商业硬碳 (Hard carbon, HC) 负极组装了钠离子全电池,其全电示意图如图 15(a)所示。全电池的负极/正极容量比(N/

P)比设定为 1.2。在组装全电池之前,NFS-10% CNTs 正极和 HC 负极均经过预钠化处理。图 15 (b)展示了 NFS-10% CNTs 和 HC 的 GCD 曲线。如图 15(c)所示,NFS-10% CNTs||HC 全电池在

1.0 C 电流密度下循环 100 次后,放电容量保持在 49 mAh/g,首圈容量保持率接近 100%,库仑效率

达到 100%,这表明了 NFS-10% CNTs 是一种具有潜力的高性能钠离子电池正极材料。

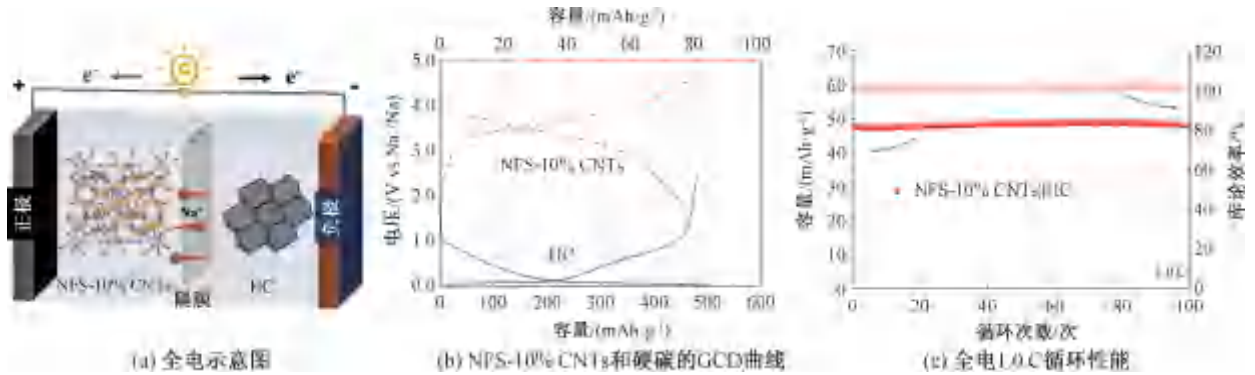


图 15 NFS-10% CNTs||HC 全电示意图、全电正负极 GCD 曲线与 NFS-10% CNTs||HC 全电 1.0 C 性能图

3 结论

本文采用喷雾干燥法制备了 CNTs 复合的 NFS 正极材料。通过系统调控 CNTs 的添加比例,实现了其与 NFS 活性颗粒的均匀复合及三维导电网络的有效构建。材料的性能通过形貌结构表征、电化学测试与动力学分析进行了综合评估,主要结论如下:

a) NFS-10% CNTs 电极在 0.2 C 倍率下的可逆容量达到 100 mAh/g,在 1.0 C 电流密度 100 圈循环的初始放电容量达到 75 mAh/g,循环后容量保持率为 94%,远高于 NFS、NFS-5% CNTs 和 NFS-15% CNTs 电极,这表明 NFS-10% CNTs 具有更优的电化学性能,展现出良好的应用潜力。

b) NFS-10% CNTs 电极通过 GITT 曲线计算得到的 D_{Na^+} 优于 NFS、NFS-5% CNTs 和 NFS-15% CNTs 电极,展现出更快的钠离子扩散速率和更高效的电荷转移能力。

c) NFS-10% CNTs 经过 3 个月放置后未出现新的衍射峰,仅峰强度有所减弱,电化学平台维持良好,表明其晶体结构保持稳定,具有良好的空气稳定性,说明了 NFS-10% CNTs 适合大规模量产与长期存储。

NFS-10% CNTs 电极兼具优异的电化学性能与空气稳定性,在大规模量产与长期存储方面展现出良好潜力。未来的研究可进一步探索其他碳材料或复合掺杂策略对 NFS 正极材料性能的优化作用,并推进全电池的工艺优化与综合性能评估。

参考文献:

[1] 李惠, 吴川, 吴锋, 等. 钠离子电池: 储能电池的一种新选择 [J]. 化学学报, 2014, 72(1): 21-29.

[2] 刘永畅, 陈程成, 张宁, 等. 钠离子电池关键材料研究及应用进展 [J]. 电化学, 2016, 22(5): 437-452.

[3] 张玉婷, 徐天野, 王振华, 等. 钠离子电池关键电极材料研究进展 [J]. 电子元件与材料, 2020, 39(11): 21-32.

[4] Fan D, Shen Q, Li H, et al. Redox couple modulation in NASICON phosphates toward high-performance cathodes for Na-ion batteries [J]. Energy Material Advances, 2024, 5: 0073.

[5] 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.

[6] 张贤碧, 项爽, 唐有根, 等. 钠离子电池硫酸铁钠正极的关键问题及设计策略 [J]. 化学学报, 2025, 83(8): 947-961.

[7] 潘都, 戚兴国, 刘丽露, 等. 钠离子电池正负极材料研究新进展 [J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(4): 479-498.

[8] 方永进, 陈重学, 艾新平, 等. 钠离子电池正极材料研究进展 [J]. 物理化学学报, 2017, 33(1): 211-241.

[9] 朱子翼, 董鹏, 张举峰, 等. 新一代储能钠离子电池正极材料的改性研究进展 [J]. 化工进展, 2020, 39(3): 1043-1056.

[10] Zhou Q, Xin Y, Wang Y, et al. Electronic structure engineering through strengthened d-p orbital hybridization of sodium ferric sulfate cathode with enhanced electrochemical performance for sodium-ion batteries [J]. Energy Storage Materials, 2025, 76: 104138.

[11] Zheng Z, Li X, Wang Y, et al. Self-limited and reversible surface hydration of $Na_2Fe(SO_4)_2$ cathodes for long-cycle-life Na-ion batteries [J]. Energy Storage Materials, 2025, 74: 103882.

[12] Zhang T, Zhang P, Liu J, et al. Regulation of coordination chemistry to accelerate Na^+ transfer kinetics of polyanionic cathodes for ultrastable sodium-ion batteries [J]. Nano Letters, 2025, 25(6): 2150-2158.

[13] Yang W, Liu Q, Yang Q, et al. Dendritic conductive carbon networks enhance Na^+ transport in $Na_{2+2\delta}Fe_{2-\delta}(SO_4)_3@C$ cathode for fast charging and wide temperature sodium-ion batteries [J]. Nano Energy, 2025, 141: 111075.

[14] Liu C, Chen K, Xiong H, et al. A novel $Na_8Fe_5(SO_4)_9@rGO$ cathode material with high rate capability and ultra-long lifespan for low-cost sodium-ion batteries [J]. eScience, 2024,

- 4(1): 100186.
- [15] Xiao Q, Li Y, Wang K, et al. Flash graphene induced low-temperature synthesis of a single-crystalline $\text{Na}_{2.72}\text{Fe}_{1.64}(\text{SO}_4)_3$ cathode for boosted sodium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(5): 3727-3734.
- [16] 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.
- [17] Wang Y R, Yang Y, Nie Y L, et al. Environmentally and economical method for $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ with a broken, hollow cuboid structure as high performance sodium battery electrode [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 83: 110629.
- [18] Li Y, Zhang Y, Tang Y, et al. $\text{Na}_{2.60}\text{Fe}_{1.70}(\text{SO}_4)_3$ particles embedded in cross-linked graphene oxide networks as high-performance dual-electrode for sodium-ion batteries [J]. *Applied Materials Today*, 2023, 35: 101966.
- [19] Pati J, Dhaka R S. Mixed polyanionic $\text{NaFe}_{1.6}\text{V}_{0.4}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_2$ @ CNT cathode for sodium-ion batteries: Electrochemical diffusion kinetics and distribution of relaxation time analysis at different temperatures[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 609: 234646.
- [20] Li S, Song X, Kuai X, et al. A nanoarchitected $\text{Na}_6\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_8/\text{CNTs}$ cathode for building a low-cost 3.6 V sodium-ion full battery with superior sodium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(24): 14656-14669.
- [21] Yang W, Liu Q, Hou L, et al. Spherical shell with CNTs network structuring Fe-based alluaudite $\text{Na}_{2+2\delta}\text{Fe}_{2-\delta}(\text{SO}_4)_3$ cathode and novel phase transition mechanism for sodium-ion battery[J]. *Small*, 2024, 20(5): e2306595.
- [22] Wu J, Chen X, Zeng J, et al. Elucidating of moisture-induced degradation and rehealing of alluaudite $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ cathode for sodium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 512: 162535.
- [23] Zhang J, Yan Y, Wang X, et al. Bridging multiscale interfaces for developing ionically conductive high-voltage iron sulfate-containing sodium-based battery positive electrodes[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 3701.
- [24] Dwibedi D, Ling C D, Araujo R B, et al. Ionothermal synthesis of high-voltage alluaudite $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ sodium insertion compound: structural, electronic, and magnetic insights[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(11): 6982-6991.
- [25] Pan W, Guan W, Liu S, et al. $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$: an anhydrous 3.6 V, low-cost and good-safety cathode for a rechargeable sodium-ion battery [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(21): 13197-13204.
- [26] Fang Y, Liu Q, Feng X, et al. An advanced low-cost cathode composed of graphene-coated $\text{Na}_{2.4}\text{Fe}_{1.8}(\text{SO}_4)_3$ nanograins in a 3D graphene network for ultra-stable sodium storage [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 54: 564-570.
- [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] Fu Q, Zhou W, Gao P, et al. Carbene-catalyzed synthesis of a fluorophosphate cathode[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(14): 5147-5161.
- [31] Wen L, Zhang J, Zhang J, et al. Cation-inspired polyhedral distortion boosting moisture/electrolyte stability of iron sulfate cathode for durable high-temperature sodium-ion storage[J]. *eScience*, 2025, 5(2): 100313.

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(锂)离子电池、固态电解质、清洁能源转化利用、原位电化学机理研究等。杨叶锋教授,是中国化学会会员、美国化学会会员,博士毕业于浙江大学材料科学与工程,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 20 余项,发表 SCI 论文 80 余篇,授权国家发明专利 11 件。

(责任编辑:张会巍)