

钠离子电池正极材料 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}@\text{CNT}$ 的 制备及电化学性能研究

王贵海¹, 陈彤彤², 陈杰¹, 张梓尧¹, 甄川¹, 韩现英², 李建刚^{2*}

(1.北京电力自动化设备有限公司,北京100089;

2.北京石油化工有限公司新材料与化工学院,北京102617)

摘要:为改善钠离子电池正极材料 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的导电性,提高其充放电性能,采用 Cr^{3+} 掺杂提高正极材料本征导电性,采用包覆碳和复合碳纳米管(CNT)构筑高效导电网络以加快纳米活性颗粒间的电子传导,制备并探究了 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}@\text{CNT}$ 复合材料的结构与电化学性能。结果表明,当 Cr^{3+} 掺杂量 x 为 0.075、CNT 添加质量分数为 3% 时,所制备材料表现出较小的电荷传递阻抗和优异的高倍率充放电性能。其 0.1 C 和 20 C 倍率下的放电比容量分别达到 120.64 mAh/g 和 87.11 mAh/g,10 C 倍率下循环 500 次后容量保持率高达 92.37%。

关键词:钠离子电池;正极材料; $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$; Cr^{3+} 掺杂;碳纳米管

中图分类号:O646.21

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)05-0149-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.027

Preparation and electrochemical property study of

$\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}@\text{CNT}$ cathode materials for sodium ion battery

WANG Gui-hai¹, CHEN Tong-tong², CHEN Jie¹, ZHANG Zi-yao¹, ZHEN Chuan¹,

HAN Xian-ying², LI Jian-gang^{2*}

(1.Beijing Electric Power Automatic Equipment Co., Ltd., Beijing 100089, China; 2.College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract:In order to improve the conductivity and electrochemical performance of $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ cathode material for sodium-ion battery, it is doped with Cr^{3+} ions to improve its intrinsic conductivity, and coated by carbon and composite carbon nanotube (CNT) to build an efficient conductive network to accelerate the electronic conduction between nano active particles. Finally, $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}@\text{CNT}$ composite material is obtained and its electrochemical performance is investigated. The results show that the prepared material exhibits smaller charge transfer impedance and excellent charge-discharge performance at high rate when the doping amount of Cr^{3+} is 0.075 and the addition amount of CNT is 3%. Its discharge specific capacity reaches 120.64 mAh·g⁻¹ and 87.11 mAh·g⁻¹, respectively at 0.1 C and 20 C rates, and its capacity retention achieves 92.37% after 500 cycles at 10 C rate.

Key words:sodium ion battery; cathode material; $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$; Cr^{3+} doping; carbon nanotube

新能源及储能技术的发展是实现“双碳”战略的重要举措,然而,因锂资源相对较少,目前广泛应用的锂离子电池难以满足快速增长的储能市场需求。钠资源储量丰富,钠离子电池被认为是最有前景的替代品之一^[1]。钠离子电池正极材料主要包括层状过渡金属氧化物、普鲁士蓝类似物、聚阴离子化合物等。其中,聚阴离子化合物 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (NFPP) 的理论比容量达 129 mAh/g,放电平均电压为 3.2 V,充放电过程中体积变化小于 3%,具有长

循环寿命和高安全性,是非常有前景的储能用钠离子电池正极材料^[2-4]。然而,由于 PO_4^{3-} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 阴离子集团骨架较大、电子导电性较弱,导致较差的电化学可逆性和倍率性能,限制了其应用。

因此,人们尝试采取多种措施来提高 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的电子导电性和离子扩散能力。最广泛应用的改性措施是采用葡萄糖^[4]、酚醛树脂^[5]、柠檬酸^[6-7]、油酸^[8]、石墨烯^[9]、碳纳米管^[10-11] 等对碳源进行碳包覆,以实现材料纳米化并加快颗粒间

收稿日期:2023-08-03;修回日期:2024-03-14

基金项目:北京市教育委员会科研计划项目(KM202310017003)

作者简介:王贵海(1973-),男,本科,工程师,研究方向为电气工程与自动化(新能源储能技术方向),369wgh@163.com;李建刚(1966-),男,博士,教授,研究方向为电化学能源转换与存储材料,通讯联系人,lijiangang@bipt.edu.cn。

的电子传输。在碳包覆基础上,还有研究者尝试通过离子掺杂和缺陷型材料 $\text{Na}_4\text{Fe}_{2.91}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 制备来提高材料的本征导电性^[6,9,12],取得了较好的改性效果。如 Li 等^[4]在石墨烯包覆基础上又进行了 Mn^{2+} 掺杂改性,所制备 $\text{Na}_4\text{Fe}_{2.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{rGO}$ 进一步提高了导电性和高倍率充放电循环稳定性。然而,对于 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 材料的元素掺杂改性探索还很不充分,只有 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 等极少数元素掺杂改性的报道^[6,9]。

Cr^{3+} 掺杂对提高 LiFePO_4 ^[13]、 LiVPO_4F ^[14]、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ^[15]、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[16-17] 等多种聚阴离子型钠(锂)正极材料的性能有很好的效果,但 Cr^{3+} 掺杂 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 研究尚未见报道。 Cr^{3+} 离子半径(0.615 Å)与 Fe^{2+} (0.61 Å)非常相近,少量掺杂替代 Fe^{2+} 不会改变晶体结构;同时, Cr^{3+} 掺杂为非等价替代,会增加材料的离子空位或传导电子以保持晶格中性,有利于加快电荷传递反应和提高材料的本征导电性,从而改善材料的倍率性能^[13]。鉴于此,笔者设计并制备了 Cr^{3+} 掺杂和碳纳米管(CNT)复合改性的正极材料 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}@\text{CNT}$,探讨了 Cr^{3+} 掺杂和 CNT 复合改性对材料性能的影响。

1 实验材料

磷酸二氢铵、柠檬酸,西陇科学股份有限公司生产;草酸,北京化学试剂公司生产;乙酸钠,北京化工厂生产;硝酸铬,上海试剂一厂生产;硝酸铁,国药集团化学试剂有限公司生产;5% 碳纳米管水分散液,江苏先丰纳米材料科技有限公司生产;N-甲基吡咯烷酮,阿拉丁生产;导电炭黑,有色金属研究院(北京)生产;金属钠片(电池级),深圳科晶智达科技有限公司生产;聚偏氟乙烯(PVDF)、铝箔,新能源科技有限公司(广东烛光)生产;1 mol/L NaPF_6 /碳酸乙烯酯(EC)+碳酸乙二酯(DEC)(体积比 1:1)电解液、电池壳,东莞市科路得实验器材科技有限公司生产;GF/D 玻璃纤维滤纸滤膜,英国 Whatman 公司生产。

2 实验方法

2.1 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 材料的制备

以乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硝酸铬 $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、草酸

($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为原料,采用喷雾干燥法并在氩气氛下煅烧合成了不同 Cr^{3+} 掺杂量的 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ (简称为 $\text{NF}_{3-x}\text{M}_x\text{PP}$, x 分别为 0、0.025、0.075、0.10)材料,分别命名为 0-NFPP、Cr0.025-NFPP、Cr0.075-NFPP、Cr0.10-NFPP。以制备 0-NFPP 的材料为例,分别称量 20 mmol $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、15 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、20 mmol $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、11.25 mmol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、45 mmol $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,用磁力搅拌将所有原料溶解到 50 mL 去离子水中,得到蓝绿色透明溶液。所得溶液通过喷雾干燥(HZ-1500 实验型喷雾干燥机,上海辉展实验设备有限公司生产)制备成所需前驱体,参数为进口温度为 220℃、出口温度范围 90~109℃、蠕动泵转速 2~3 r/min、风机频率为 40 Hz、通针间隔 2 s。所得前驱体放入管式炉(OTF1200X-II 开启式双温区管马炉,上海美诚科学仪器有限公司生产),设置升温速率为 5℃/min,在氩气气氛下 300℃煅烧 3 h,然后升温至 550℃煅烧 10 h,得到目标产物。

2.2 $\text{Na}_4\text{Fe}_{2.925}\text{Cr}_{0.075}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}@\text{CNT}$ 材料的制备

根据电化学性能测试结果,选择 Cr0.075-NFPP 材料进行 CNT 复合材料制备。在前驱体溶液制备中按照 Cr0.075-NFPP 理论质量的 1%、3% 添加 CNT 制备 $\text{Cr0.075-NFPP}@\text{CNT}$,分别命名为 $\text{Cr0.075-NFPP} @ 1\% \text{CNT}$ 、 $\text{Cr0.075-NFPP} @ 3\% \text{CNT}$ 。其他步骤同 2.1。

2.3 材料表征

利用 X 射线衍射仪(Aeris,英国马尔文仪器有限公司生产)进行材料晶相分析;利用场发射透射电子显微镜(JEM-F200,日本 JEOL 生产)表征材料的结构和形貌;利用热重/差热同步热分析仪(SDT650,美国 TA)分析样品碳含量;利用激光拉曼光谱仪(RM2000,英国雷尼绍公司生产)、红外光谱仪(VERTEX70,德国 Bruker 公司生产)测试材料的拉曼光谱和红外光谱。

2.4 电化学性能测试

按照 $m(\text{活性物质}) : m(\text{碳黑}) : m(\text{PVDF}) = 8 : 1 : 1$ 的比例调制浆料,所得浆料涂布在铝箔上,活性物质负载量为 6~8 mg/cm^2 ,经烘干、压片后转移至充满氩气的手套箱,用钠片、玻璃纤维滤纸滤膜、电解液、电池壳组装成 2032 型扣式电池。利用 CT-2001A 型 LAND 电池测试系统(武汉金诺电子有限公司)在 1.7~4.3 V 电压范围测试电池的倍率性能(1 C =

129 mAh/g)和循环性能。0.1 C 倍率循环3圈后在放电状态(2.0 V)条件下,采用电化学工作站(IM6eX,德国ZAHNER)在100 mHz到1 kHz 频率范围进行电化学阻抗谱(EIS)测量,电位振幅为5 mV。

3 结果与分析

3.1 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 材料的结构与性能表征

3.1.1 TEM 和 HRTEM 表征

所制 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ (NFPP) 材料的 TEM 和 HRTEM 图如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,喷雾干燥前驱体煅烧所制材料由粒径小于 50 nm 的纳米颗粒组成,这是由于所添加碳源包覆(碳质量分数为 3.8%)限域抑制了晶粒的生长,可缩短钠离子扩散距离,有利于提高材料的充放电性能。从图 1(b)中可以看出,由高分辨透射电子显微镜(HRTEM)可清晰观察到(222)晶面的晶格条纹,表明所制材料拥有较好的结晶度。

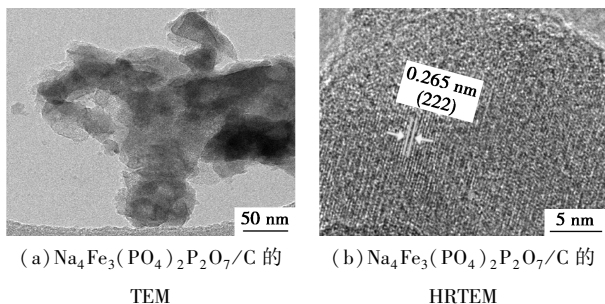
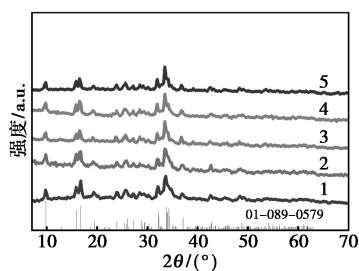


图 1 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 材料的 TEM 和 HRTEM 图

3.1.2 XRD 分析

为考察 Cr^{3+} 掺杂对材料结构的影响,对所制 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 材料进行了 XRD 分析,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,不同 Cr^{3+} 掺



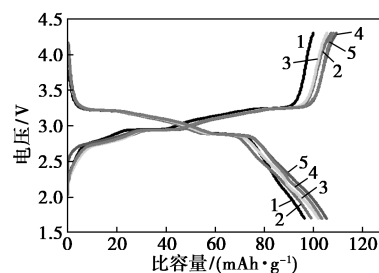
1—0-NFPP; 2—Cr0.025-NFPP; 3—Cr0.05-NFPP;
4—Cr0.075-NFPP; 5—Cr0.10-NFPP

图 2 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 材料的 XRD 图

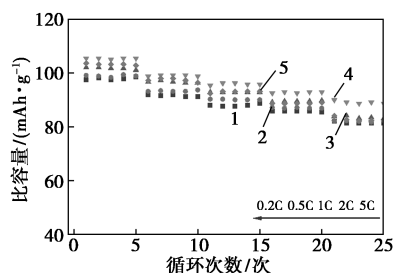
杂质所制材料以及未掺杂材料(NFPP)的 XRD 衍射峰位置均与 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 标准卡片(01-089-0579)一致,都归属于 Pn21a 空间群的正交晶系结构,没有观察到其他杂相衍射峰,表明掺杂少量 Cr^{3+} 不会改变 NFPP 的晶体结构。

3.1.3 电化学性能测试

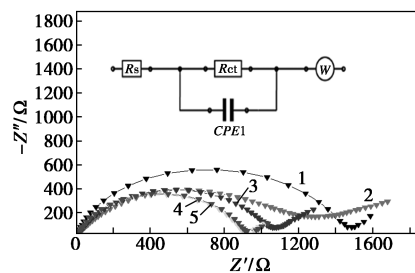
为考察 Cr^{3+} 掺杂对 NFPP 钠存储性能的影响,以 0.2 C 倍率对所制备 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 材料进行电化学性能测试,结果如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,所有样品都表现出相似的充放电曲线,有 3 对氧化还原平台,在约 2.7、3.0、3.2 V 的充电平台分别对应于 Na3-Na1-Na4 位置顺序脱出 $\text{Na}^{+[7]}$ 。0-NFPP、Cr0.025-NFPP、Cr0.05-NFPP、Cr0.075-NFPP 和 Cr0.10-NFPP 的放电容量分别为 97.43、99.11、102.05、105.44 mAh/g 和 103.59 mAh/g, Cr^{3+} 掺杂样品均表现出较低的充放电极化和较高的



(a) 充放电曲线



(b) 倍率曲线



(c) 交流阻抗图谱

1—0-NFPP; 2—Cr0.025-NFPP; 3—Cr0.05-NFPP;
4—Cr0.075-NFPP; 5—Cr0.10-NFPP

图 3 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 材料的首轮充放电曲线、倍率曲线和交流阻抗图谱

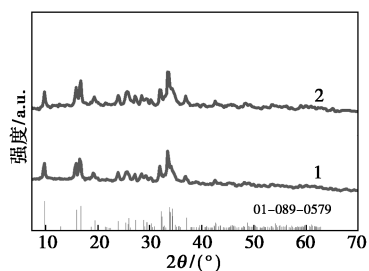
充放电容量。由图 3(b) 中可以看出, Cr0.075-NFPP 表现出最佳的倍率性能, 5 C 放电比容量达到 89 mAh/g。为深入研究 Cr³⁺ 掺杂对材料充放电性能影响的机理, 对所制备的 4 个样品进行了交流阻抗谱(EIS)测试, 如图 3(c) 所示。按照图 3(c) 中的等效电路图进行拟合, 0-NFPP、Cr0.025-NFPP、Cr0.05-NFPP、Cr0.075-NFPP 和 Cr0.10-NFPP 的电荷传递阻抗 R_{ct} 分别为 1 460.1、1 275.9、1 075.5、927.4、930.7 Ω 。掺杂 Cr³⁺ 后材料的电荷传递阻抗变小, 这是由于 Cr³⁺ 掺杂为非等价替代, 会增加材料的离子空位或传导电子以保持晶格中性, 有利于加快电荷传递反应^[13]。相比 Cr0.075-NFPP 样品, Cr0.10-NFPP 的 R_{ct} 有所增大, 容量有所下降, 这是由于所掺杂 Cr³⁺ 不具有电化学活性所致, 掺杂量过多会恶化充放电性能。

基于以上结果分析, Cr0.075-NFPP 表现出了较低的电荷传递阻抗和较优异的充放电性能, 但其比容量与理论容量相比还有进一步提升的空间。为此, 进一步开展了 CNT 复合改性研究。

3.2 Cr0.075-NFPP@CNT 材料的结构与性能表征

3.2.1 XRD 分析

Cr0.075-NFPP@1%~3% CNT 材料的 XRD 图如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 复合不同比例 CNT 并未改变 NFPP 材料的晶体结构, 所制复合材料的 XRD 衍射峰均与 NFPP 标准卡片(01-089-0579)完全一致。



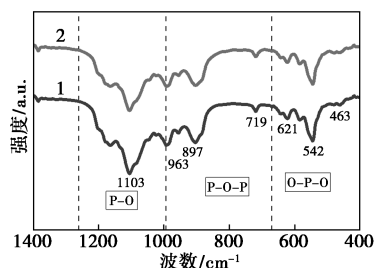
1—Cr0.075-NFPP@1% CNT; 2—Cr0.075-NFPP@3% CNT

图 4 Cr0.075-NFPP@CNT 材料的 XRD 图

3.2.2 FT-IR 分析

0-NFPP 和 Cr0.075-NFPP@3% CNT 样品的 FT-IR 图谱如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 经 Cr³⁺ 掺杂和 CNT 复合后, 其红外图谱与未改性样品完全一致, 位于 400~680 cm⁻¹ 和 1 000~1 255 cm⁻¹ 范围内的特征吸收峰分别对应于 PO₄ 基团的 O—P—O 弯曲振动和 P—O 伸缩振动; 位于 719 cm⁻¹ 和

963 cm⁻¹ 附近的特征吸收峰归属于 P₂O₇ 基团的 P—O—P 对称和反对称振动^[18]。进一步说明 Cr³⁺ 掺杂和 CNT 复合联合改性对 NFPP 材料的晶体结构影响甚微。

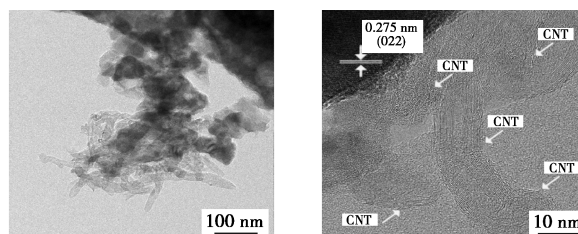


1—0-NFPP; 2—Cr0.075-NFPP@3% CNT

图 5 0-NFPP 和 Cr0.075-NFPP@3% CNT 样品的 FT-IR 图谱

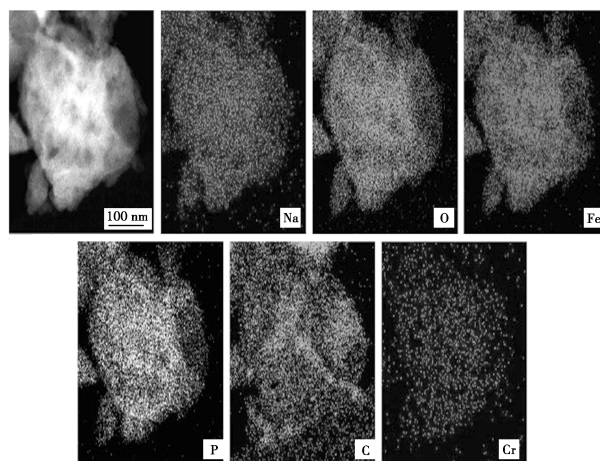
3.2.3 TEM 表征

利用透射电子显微镜(TEM)对 Cr0.075-NFPP@3% CNT 样品的微观结构进行表征, 如图 6 所示。从图 6(a) 和图 6(b) 中可以看出, CNT 分布在 Cr0.075-NFPP 纳米颗粒周围。从图 6(c) 中可以看出, Cr0.075-NFPP@3% CNT 颗粒的 Na、Fe、P、O、Cr、C 元素均匀分布。表明柠檬酸裂解形成的纳米颗粒表面包覆碳可以与 CNT 一起构建一个高效的



(a) TEM 图

(b) HRTEM 图



(c) EDX 映射图像

图 6 Cr0.075-NFPP@3% CNT 样品 TEM、HETEM 及 EDX 映射图

导电网络,加快纳米活性物颗粒间的电子传输,从而有利于充放电反应的进行。

3.2.4 拉曼光谱分析

为进一步分析复合材料的碳结构,对 $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@3\% \text{CNT}$ 和 0-NFPP 进行了拉曼光谱表征分析,如图7所示。从图7中可以看出,位于 1344 cm^{-1} 处的D带峰和位于 1586 cm^{-1} 处的G带峰分别对应于无序碳和石墨化碳, 1200 cm^{-1} 附近的I带峰和 1500 cm^{-1} 附近的A带峰分别归属于多烯类结构和碳的无定形 sp^2 键合形式,约在 1000 cm^{-1} 附近的带峰归属于NFPP中的 $[\text{PO}_4]^{3-}/[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 基团^[6]。D带峰和G带峰的峰强度比值 I_D/I_G 通常用于评估碳材料的石墨化程度。 0-NFPP 和 $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@3\% \text{CNT}$ 的 I_D/I_G 分别为0.849和0.778,表明经过CNT修饰后的碳材料具有更高的石墨化程度,这与CNT具有较高的石墨化程度有关,有利于提高导电性。

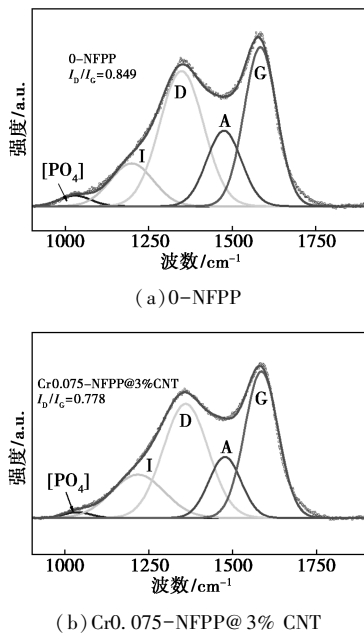
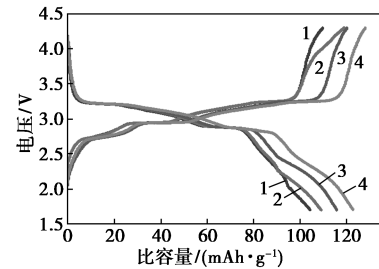


图7 样品 0-NFPP 和 $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@3\% \text{CNT}$ 的拉曼光谱

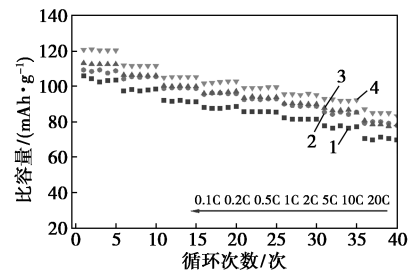
为了研究 Cr^{3+} 掺杂和CNT复合改性对NFPP存储 Na^+ 性能的影响,对所制 $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@ \text{CNT}$ 材料进行了电化学性能测试,结果如图8所示。从图8中可以看出,相比 $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}$,CNT复合改性进一步提高了材料的放电容量和倍率性能,其中 $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@3\% \text{CNT}$ 样品的性能最佳,其 0.1 C 和 20 C 倍率下的放电比容量分别达到了 120.64 mAh/g 和 87.11 mAh/g 。由图8(c)可知,继 Cr^{3+} 掺杂所制 $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}$ 的 R_{ct} 降至 927.4Ω

后,通过CNT复合进一步降低了 R_{ct} , $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@3\% \text{CNT}$ 样品具有最小的 R_{ct} 值 (689Ω),这与充放电性能提升的表现是一致的。表明适量加入具有较高电子导电性的碳纳米管有助于提升电子传输速率,降低电荷传递阻抗,这是其提升充放电性能



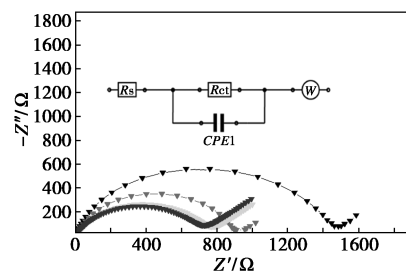
1— 0-NFPP ; 2— $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}$; 3— $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@1\% \text{CNT}$;
4— $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@3\% \text{CNT}$

(a) $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@ \text{CNT}$ 材料的倍率性能



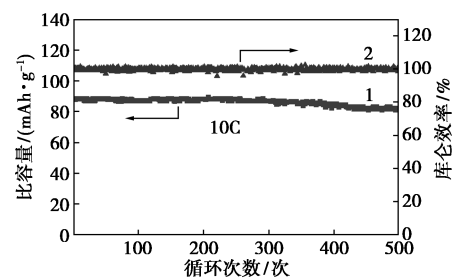
1— 0-NFPP ; 2— $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}$; 3— $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@1\% \text{CNT}$;
4— $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@3\% \text{CNT}$

(b) 0.1 C 首轮充放电曲线



1— 0-NFPP ; 2— $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}$; 3— $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@1\% \text{CNT}$;
4— $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@3\% \text{CNT}$

(c) 交流阻抗图



1—比容量; 2—库仑效率

(d) 循环性能

图8 $\text{Cr}_0.075\text{-NFPP}@ \text{CNT}$ 材料电化学性能测试结果

的主要原因。从图 8(d) 中可以看出,进一步对 Cr0.075-NFPP@3% CNT 的循环性能分析表明,该材料在 10 C 高倍率条件下循环 500 圈后容量保持率仍高达 92.37%,表现出优异的结构稳定性。

4 结论

采用喷雾干燥法成功制备得到纯相 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ (x 分别为 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10) 复合材料。通过适量 Cr^{3+} 掺杂降低了电荷传递阻抗,提高了材料本征导电性,改善了充放电性能。当 Cr^{3+} 掺杂量 x 为 0.075 时电化学性能最佳。在此基础上通过适量复合 CNT 形成了更佳的导电网络,进一步降低了电荷传递阻抗,提升了材料的比容量以及高倍率循环稳定性。其中,Cr0.075-NFPP@3% CNT 复合材料性能最优,20 C 倍率下放电比容量达到 87.11 mAh/g,10 C 倍率下循环 500 次后容量保持率高达 92.37%。结果表明, Cr^{3+} 掺杂和碳纳米管复合是提升 NFPP 高倍率充放电性能的有效策略。

参考文献

- [1] 白晓宇,郭文林,任志强,等.钠离子电池正极材料最新进展[J].现代化工,2023,43(4):76-80.
- [2] Kim H, Park I, Seo D H, *et al.* New iron-based mixed-polyanion cathodes for lithium and sodium rechargeable batteries; Combined first principles calculations and experimental study[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(25): 10369-10372.
- [3] 曹鑫鑫,周江潘,安强,等.钠离子电池磷酸盐正极材料研究进展[J].物理化学学报,2020,36(5):1905018.
- [4] Zhang L M, He X D, Wang S, *et al.* Hollow-sphere-structured $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ as a cathode material for sodium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13: 25972-25980.
- [5] Pu X J, Wang H M, Yuan T C, *et al.* $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ nanospheres as low-cost, high-performance cathode material for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2019, 22: 330-336.
- [6] Xiong F Y, Li J T, Zuo C L, *et al.* Mg-doped $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ composite with enhanced intercalation pseudocapacitance for ultra-stable and high-rate sodium-ion storage

(上接第 148 页)

- [13] 王箫,马维超,赵雷,等. Co_3O_4 催化臭氧氧化降解水中酮基布洛芬的研究[J].工业水处理,2023,43(7):94-103.
- [14] 李玥.抗生素废水处理技术进展综述[J].广东化工,2023,50(15):137-138,130.
- [15] 莫耀钧,隋铭皓.亚铁活化过氧乙酸降解水中磺胺甲噁唑:投药策略和反应机理[J].水处理技术,2023,49(6):33-38.
- [16] 李海云,衣颖,范云双,等.硼掺杂金刚石电极电解水制备臭氧技术研究[J].应用化工,2021,50(5):1254-1258.
- [17] 杨芬.PEM 水电解器杂质离子的影响[D].武汉:武汉大学,2012.

[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33: 2211257.

- [7] Wu X H, Zhong G M, Yang Y. Sol-gel synthesis of $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ nanocomposite for sodium ion batteries and new insights into microstructural evolution during sodium extraction[J]. Journal of Power Sources, 2016, 327: 666-674.
- [8] Li X Q, Zhang J H, Zhang Y, *et al.* A facile ball-milling preparation strategy of nitrogen-doped carbon coated $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ nano-flakes with superior sodium ion storage performance [J]. Chemical Engineering Science, 2022, 260: 117951.
- [9] Li X Q, Zhang Y, Zhang B L, *et al.* Mn-doped $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ facilitating Na^+ migration at low temperature as a high performance cathode material of sodium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2022, 521: 230922.
- [10] Cao Y J, Xia X P, 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.
- [11] Li Z, Zhang Y, Wang Y G. High-power and low-cost sodium-ion batteries with a wide operation temperature from -70°C to 130°C [J]. SmartMat, 2023, 4: 1191-1200.
- [12] Zhao A, Yuan T, Li P, *et al.* A novel Fe-defect induced pure-phase $\text{Na}_4\text{Fe}_{2.91}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ cathode material with high capacity and ultra-long lifetime for low-cost sodium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2022, 91: 106680.
- [13] Shin H C, Park S B, Jang H, *et al.* Rate performance and structural change of Cr-doped LiFePO_4/C during cycling[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(27): 7946-7951.
- [14] 李宇展,周震,任俊霞,等.铬掺杂的锂离子电池正极材料 LiVPO_4F 的制备以及电化学行为的研究(英文)[J].无机化学学报,2006,(3):477-482.
- [15] Criado A, Lavela P, Pérez-Vicente C, *et al.* Effect of chromium doping on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ as promising positive electrode for sodium-ion batteries [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 856: 113694.
- [16] Ruan Y L, Wang K, Song S D, *et al.* Improved structural stability and electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material by Cr doping[J]. Ionics, 2017, 23: 1097-1105.
- [17] Xiao L F, Ji F J, Zhang J X, *et al.* Doping regulation in polyanionic compounds for advanced sodium-ion batteries [J]. Small, 2023, 19: 2205732.
- [18] Yuan T C, Wang Y X, Zhang J X, *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. ■
- [18] 王红斌,杨敏,宁平,等.腐殖酸自水溶液中吸附亚甲基蓝的热力学与机理研[J].化学研究与应用,2002,14(4):449-451.
- [19] 于华芹,石伟,徐会君,等.Co-Mn/ γ - Al_2O_3 催化剂的制备及其催化性能[J].中国给水排水,2023,39(17):113-117.
- [20] 蒲权文,赵家春,李博.响应曲面法优化碳分法回收碱浸后液中铝的研究[J].有色冶金节能,2022,38(5):16-20.
- [21] 李艳,巩士磊,车影,等.Fenton 反应考察抗坏血酸清除羟基自由基能力及动力学[J].应用化学,2015,32(8):948-954.
- [22] 王吉坤,李阳,陈贵锋,等.臭氧催化氧化降解煤化工高盐废水有机物的机理[J].化工进展,2022,41(1):493-502. ■