第 50 卷第 1 期
2022 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 50，No. 1
January，2022

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net
DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210759

综 合 评 述

钠离子电池正极材料氟磷酸钒钠的研究现状与展望

朱 超[1]，涂 健[2]，丁元力[1]

(1. 湖南大学材料科学与工程学院，长沙 410082；2. 湖南立方新能源科技有限责任公司，湖南 株洲 412007)

摘 要：氟磷酸钒钠[$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$]凭借其高理论比容量、高能量密度、高输出电压和快速离子扩散能力，被认为是最具发展前景的高电压型钠离子电池正极材料之一。然而，其缓慢的电子传输动力学和电化学反应过程中易遭受较大的结构应力等不足，严重制约了其进一步发展。基于此，从合成方法、修饰改性策略(微纳结构构建、碳包覆、元素掺杂、电池组分优化)等方面系统综述了 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 最新研究进展并对其未来发展作了展望。

关键词：氟磷酸钒钠；合成方法；微纳结构设计；碳包覆；元素掺杂；电池组分优化
中图分类号：TQ175　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2022)01–0158–16
网络出版时间：2021–12–27

Recent Progress on $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ Cathodes for Na-Ion Batteries

ZHU Chao[1], *TU Jian*[2], *DING Yuanli*[1]
(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. Li-FUN Technology Corporation Limited, Zhuzhou 412007, Hunan, China)

Abstract: Sodium vanadium fluorophosphate ($Na_3V_2(PO_4)_2F_3$) is considered as one of the most promising candidates for high-voltage Na-ion batteries cathodes due to the merits of high theoretical specific capacity, high energy density, high output voltage and rapid ion diffusion. However, the sluggish electron transfer kinetics and tremendous structural stress during repeated electrochemical processes restrict the further development and application. In this review, we presented recent progress on the development of $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, *i.e.*, the synthetic methods and modification strategies (micro-nano structure fabrication, carbon coating, element doping and battery composition optimization), and also gave the corresponding future outlook.

Keywords: sodium vanadium fluorophosphate; synthetic methods; micro-nano structures fabrication; carbon coating; element doping; battery composition optimization

随着人类文明的发展，以石油、天然气、煤为代表的传统化石能源的大量消耗，不可避免地引起了“能源危机”和“环境污染”两大问题。据美国国家海洋和大气管理局的数据显示，在过去的 40 年间，全球大气中 CO_2 的月平均量从约 0.34‰增长至约 0.42‰，全球气温也因此上升了约 1 ℃。全球气候变暖给人类的生产和生活带来了巨大的影响。为此，我国提出“碳达峰、碳中和”战略目标，力争在 2030 年前和 2060 年前分别实现“碳达峰”和“碳中和”，这意味着不仅仅要节能减排，更重要的是促进能源“绿色化”。

发展绿色储能技术可有效缓解上述问题，锂离子电池凭借其高能量密度、安全环保等优势已成为当前最先进的储能技术之一，但锂资源有限、分布不均匀、成本高等劣势，使锂离子电池的发展受阻。同时，动力电池的快速发展进一步加剧了锂资源的

收稿日期：2021–08–31。　修订日期：2021–10–04。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(52072119)。
第一作者：朱 超(1996—)，男，硕士，助理研究员。
通信作者：丁元力(1981—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–08–31.　**Revised date:** 2021–10–04.
First author: ZHU Chao (1996–), male, Master, Research assistant.
E-mail: chadzhueee@gmail.com
Correspondent author: DING Yuanli (1981–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: ylding@hnu.edu.cn

消耗，使得锂离子电池的未来发展受到了资源方面的严峻挑战。近年来，钠离子电池已进入“复兴时代”，其具有与锂离子电池相似的储能机理，且钠具有丰富广泛的资源、低约 2 个数量级的成本(2019 年，Na_2CO_3:75 USD/t；Li_2CO_3:6400 USD/t)等优势，被认为是潜在的锂离子电池可替代产品之一，尤其在对能量密度要求不高而对成本敏感的应用场景，例如低速电动车、电动船、家庭储能、通信基站等。

发展高性能和长寿命的钠离子电池电极材料已成为当下的研究热点和重大挑战。正极材料作为钠离子电池的核心组成部分之一，直接影响其电化学性能。当前，过渡金属氧化物(Na_xMnO_2, O3-$Na[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O_2$ 等)、类普鲁士蓝化合物($Na_2M[Fe(CN)_6]$, M 为 Fe、Co、Mn 等)、聚阴离子化合物[$NaFePO_4$、$Na_3V_2(PO_4)_3$、$Na_2FeP_2O_7$ 等]等正极材料均展现出广阔的应用前景。过渡金属氧化物比容量高、合成方便，但平均电压较低(小于 3.5 V)，能量密度较低，且其循环稳定性较差，潮湿敏感度高[1]。类普鲁士蓝化合物，具有开放式框架结构、丰富的氧化还原活性位点、优异的结构稳定性、较大的离子通道和晶格间隙，是一种优异的 Na^+储存材料，但其受晶格缺陷和结晶水的影响，Coulombic 效率低，循环稳定性和结构稳定性较差[2]。相比而言，聚阴离子化合物，得益于其独特的结构，具有更高的结构稳定性、热稳定性和快速离子扩散动力学，有助于提高电池循环稳定性和安全性[3–4]。

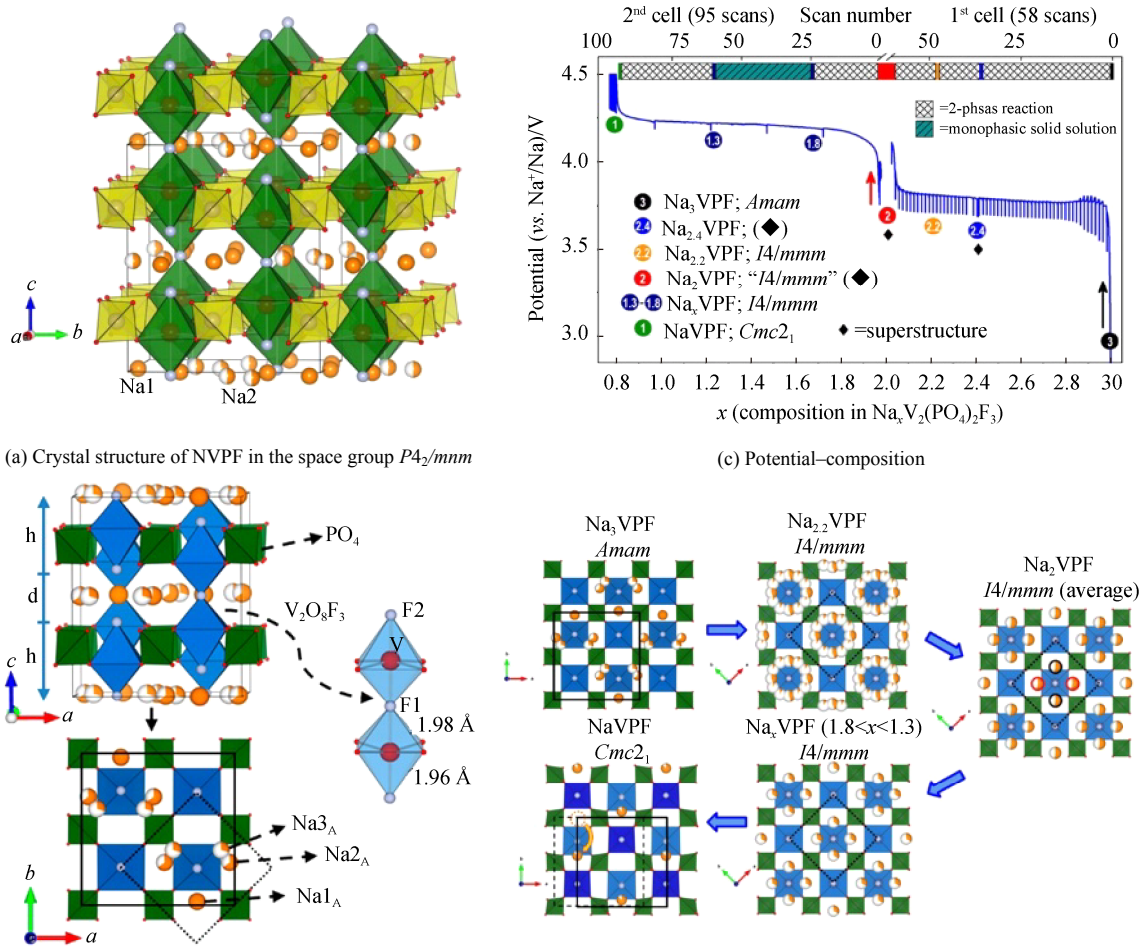
近年来，聚阴离子化合物发展迅速。其中，氟磷酸钒钠[$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$，简记作 NVPF]具有钠超离子导体(NASICON)结构、快速的钠离子扩散通道、高胞间隙和优异的稳定性，越来越受到人们的关注。此外，NVPF 中的 F—V 键具有强离子性，使得 NVPF 具有高输出电压和高能量密度(可达 500 W·h/kg)，可与磷酸铁锂基锂离子电池相媲美。但其仍存在一些不足，如电子电导率较差、电化学过程中结构应力作用较大、元素钒价格较高等。

基于此，本综述主要从氟磷酸钒钠的结构及储能机理出发，介绍了近年来的一些典型的氟磷酸钒钠的合成方法及修饰改性策略。同时，针对不同合成方法和修饰改性策略的优势和劣势作了系统的归纳总结，并对氟磷酸钒钠的未来发展作了展望，以期早日实现高性能氟磷酸钒钠正极材料的实际应用。

1　氟磷酸钒钠的结构与储钠机理

氟磷酸钒钠具有典型的 NASICON 结构，由[$V_2O_8F_3$]双八面体和[PO_4]四面体通过氧原子连接而成的三维框架组成。其中，双八面体单元由氟原子连接，四面体单元由氧原子连接。在此结构中，钠离子位于沿[110]和[1$\bar{1}$0]方向开放的隧道位点，因而具有优异的离子电导率。1999 年，Le Meins 等[5]利用固相法或水热法成功合成了一系列 $Na_3M_2(PO_4)_2F_3$ 族化合物(M 为 Al^{3+}、V^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Ga^{3+})，并系统地研究了其晶体结构。研究发现，NVPF 具有四方晶系结构，空间群为 $P4_2/mnm$。此时，Na^+占据 2 种不同的空间位点。其中，完全占据位点为 Na1，部分占据位点为 Na2，二者的占据率为 2:1，如图 1a 所示。Bianchini 等[6]使用一系列表征手段，进一步探索了 NVPF 的结构。与 Le Meins 的报道不同的是，他们发现，在(h00)和(0k0)面出现了细微的斜方畸变，并提出 NVPF 的准确空间群应为 *Amam*。此时，Na^+占据 3 种不同空间位点，其中 Na1、Na2、Na3 的占据比例分别为 1：4/3：2/3，如图 1b 所示。随后，Bianchini 等[7]进一步利用原位 X 射线衍射(XRD)表征技术，探究其电化学反应过程。研究发现，$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$(Na_3VPF)脱钠是个复杂的过程，涉及到一系列的相转变。如图 1c 和图 1d 所示，Na_3VPF(*Amam*)会先形成不同的中间相，如 $Na_{2.4}$VPF、$Na_{2.2}$VPF($I4/mmm$)、Na_2VPF($I4/mmm$)、$Na_{1.8–1.3}$VPF($I4/mmm$)等，最终形成 NaVPF($Cmc2_1$)。值得注意的是，由 Na_3VPF 转化至 Na_2VPF 和 NaVPF 时，空间群历经了 *Amam*、$I4/mmm$、$Cmc2_1$ 的转变，最终实现 2 电子转移反应[$Na_3V_2(PO_4)_2F_3 \leftrightarrow NaV_2(PO_4)_2F_3+2Na^++2e^-$]，提供约 128 mA·h/g 的理论比容量。同时，典型的充放电曲线中，存在 3.7/3.6 V 和 4.2/4.1 V 的电压平台，分别对应 Na^+从不同位点脱出/嵌入，从而实现约 500 W·h/kg 的高理论能量密度。

尽管 NVPF 具有诸多优势，但由于其晶格中存在的绝缘[PO_4]四面体将 V 原子隔开，表现出较差的本征电子电导率(约为 10^{-12} S/cm)。在电化学反应过程中，易引起电子传输路径受阻，导致较差的活性材料利用率，从而严重影响其高性能的发挥。此外，NVPF 在反复的钠离子嵌入/脱出过程中，易遭受较大的结构应力和体积变化影响，从而表现出较差的结构稳定性，进而严重削弱其循环稳定性。



(a) Crystal structure of NVPF in the space group $P4_2/mnm$

(c) Potential–composition

(b) Crystal structure of NVPF in the space group *Amam*

(d) Corresponding crystal structure evolution of NVPF during Na^+ ion extraction process

图 1　空间群为 $P4_2/mnm$ 和 *Amam* 的 NVPF 晶体结构图及其电压–组成曲线图和相应的晶体结构演变图[6–7]

Fig. 1　Crystal structure of NVPF in the space group $P4_2/mnm$ and *Amam*, and potential–composition curves and corresponding crystal structure evolution of NVPF during Na^+ ion extraction process[6–7]

2　氟磷酸钒钠的合成方法

当前，氟磷酸钒钠的主要合成方法包括固相法、溶胶–凝胶法、喷雾干燥法、水热/溶剂热法和静电纺丝法等。

2.1　固相法

作为一种典型的合成 NVPF 的方法，固相法合成方法简单，产物物相相对较纯，其通常通过球磨、烧结等处理达到合成 NVPF 的目的。Deng 等[8]以 V_2O_5、$NH_4H_2PO_4$、NaF、葡萄糖为原料，利用简单的球磨处理和一步碳热还原反应，通过控制葡萄糖的比例，合成了具有不同碳含量的碳包覆 NVPF 复合材料(NVPF/C)。Li 等[9]利用修饰固相法，在原料中加入一定质量的表面活性剂(SPAN 80、硬脂酸、十八胺)和蜡油，分别合成了 NVPF 纳米片、纳米棒和纳米块结构。由于表面活性剂分子具有亲水基团和疏水基团，在持续的球磨过程中，将通过“相似相溶”原理，亲水基团聚集在 NVPF 前驱体的表面，疏水基团吸附在蜡油表面，形成准“油包水”(water-in-oil)中间相，最终通过烧结反应形成具有不同维度的独特结构。研究还发现，加入过高的表面活性剂，将引起过量碳的生成，从而引起颗粒团聚并导致过低的材料振实密度，而过低的表面活性剂则不足以完全包覆 NVPF，引起结构的不稳定。尽管固相法方法简便，具有很高的实际应用价值。但相对其它方法而言，其合成的 NVPF 颗粒尺寸大，不利于钠离子快速扩散，从而引起较为缓慢的反应动力学。同时，块状 NVPF 在反复的离子嵌入脱出过程中，易引起较大结构应力，使得循环稳定性下降。此外，利用固相法得到的 NVPF 颗粒不均匀，团聚性高，进一步削弱了其电化学性能。

2.2　溶胶–凝胶法

溶胶–凝胶法，其合成步骤简便，反应温度相对

更低，具有广泛的应用。在反应过程中，常加入柠檬酸[10–11]、草酸[12]等作为交联剂和碳源。Wang 等[13]以柠檬酸为交联剂和碳源，在制备溶胶、凝胶时引入氮掺杂碳纳米管，最终形成双层碳包覆 NVPF 复合结构。其中，碳纳米管锚定在 NVPF 单体中，而一层薄薄的碳层(2～5 nm)包覆在其表面，使得 NVPF 具有相对更小的颗粒尺寸。Yi 等[14]以十六烷基三甲基溴化铵为软模版和表面活性剂，以聚偏氟乙烯(PVDF)为碳源和氟源，利用溶胶凝胶法和烧结处理制得多孔 NVPF/C。随后利用 PECVD 处理，引入氮掺杂，形成 NVPF/NC，显著提升了电化学性能。尽管溶胶–凝胶法合成方法非常友好，但利用其制备的 NVPF 的形貌和颗粒尺寸难以控制，限制了其进一步发展。

2.3　喷雾干燥法

喷雾干燥法是一种合成粉末颗粒或薄膜材料的通用方法，其成本相对不高，耗时短，易于规模化连续生产，具有很高的商业化前景。通过理性控制制备条件，可制备中空、致密、核壳等不同结构，满足不同需求[15]。Eshraghi 等[16]利用喷雾干燥、热处理和球磨相结合的方法，制备了 NVPF/CNT 复合材料。此材料中，CNT 分散在不规则的 NVPF 小颗粒中，并形成导电网络，促进电化学性能的提升。Pi 等[17]利用喷雾干燥和烧结处理，制备了均匀的碳包覆 NVPF 微米球(NVPF/C)复合材料，颗粒尺寸为 10～20 μm，其由大量纳米颗粒组成，具有更短的离子扩散路径和更高的振实密度。同样地，Shen 等[18]利用喷雾干燥和烧结处理，合成了分散在 CNT 中的无定形碳包覆 NVPF 颗粒复合材料，振实密度高达 1.2 g/cm^3。NVPF 颗粒由微米级一次颗粒组成，CNT 组成的导电框架可有效促进电子传输和提高结构机械强度，从而实现优异的长循环寿命和高功率密度。尽管喷雾干燥法能制备均匀的 NVPF 颗粒，实现优异的电化学性能，但目前的报道局限于简单的结构设计，具有分级结构等新型结构的设计，还需要进一步探究。

2.4　水热/溶剂热法

相对固相法而言，水热/溶剂热法方法简便，合成的 NVPF 具有更为丰富的微观形貌和结构，颗粒尺寸更为均匀。Cai 等[19]利用水热法和退火处理，成功制备了 NVPF@rGO 复合结构。在此结构中，rGO 自发形成三维网络，紧密包裹颗粒尺寸为 2 μm 的均匀 NVPF 微米块。由于 rGO 优异的限域效果，限制了 NVPF 的颗粒生长，缓解了电化学过程中所受应力，从而实现了优异的电化学性能。Xu 等[20]利用相似的方法，制备了均匀的长方体状 NVPF 锚定三维石墨烯网络结构(NVPF@GN)，其中 NVPF 的尺寸仅为 2 μm，且展现出优异的对称性。Mao 等[21]基于微波加热速率快且加热相对更为均匀的特性，采用微波辅助水热法，成功制备了颗粒尺寸均一的多孔 NVPF@C 纳米球结构。在此结构中，直径低于 20 nm 的 NVPF 纳米颗粒均匀嵌入直径 100 nm 的多孔碳球中，有效缓解了电化学过程中所受应力，增强循环稳定性。此外，Qi 等[22]通过控制钒源和磷源，系统探究了水热合成过程中影响 NVPF 形貌、结构和电化学性能的因素。研究发现，不同价态的钒源和不同种类的磷源，合成的 NVPF 物相纯度、形貌和储能特性均存在较大差异。一方面，不同磷源引起水热合成中的 pH 值不一，而 pH 值是影响此体系中材料成功合成的关键因素。对比发现，pH 值的最佳范围约为 2.81～8.72。同时，pH 值也影响合成产物的形貌结构和尺寸大小，酸性条件更有助于微纳结构的形成。另一方面，不同钒源在溶剂中具有的不同溶解度，也影响水热反应的结果。大体而言，VCl_3、$VOSO_4{\cdot}xH_2O$、NH_4VO_3 作为钒源时，其电化学性能和结构相对更为优异，$NaH_2PO_4{\cdot}2H_2O$ 则更适合作为磷源。可见，水热/溶剂热法能够形成丰富的形貌和结构，有效缓解电化学过程中结构应力，是一种富有前景的合成方法。但该方法所合成的 NVPF 也存在形貌和电化学性能较大差异等不足。此外，在利用水热/溶剂热法进行大规模制备 NVPF 时，如何保持结构和性能均一性和批次一致性，还需进一步探究。

2.5　静电纺丝法

静电纺丝法被认为是一种颇具前景的制备均匀一维线状/管状结构的方法，其操作简便，形貌规整，制备的线状/管状结构具有优异的电子定向传输特性，且可形成独特的导电网络，进一步提升反应动力学[23]。此外，静电纺丝法制备的电极具有自支撑结构，可直接作为电极使用，有效减少黏结剂和导电碳的使用，进一步提升整体比能量。Li 等[24]利用一步静电纺丝法，成功制备了纤维状 NVPF@C 复合材料。在此结构中，NVPF 颗粒均匀且密集地分布在碳纤维中，而碳纤维进一步编织为三维导电网络，实现了优异的循环稳定性和结构稳定性。Qiu 等[25]利用静电纺丝法，将水热制备的 NVPF 基纳米颗粒嵌入电纺碳纤维中，形成三维自支撑电极，具有优异的机械强度和结构稳定性。尽管静电纺丝法

能够实现独特的三维自支撑结构的构建和反应动力学的提升，但其用于 NVPF 电极的制备还处于初始阶段，且大规模生产仍是一大难题。

综上所述，固相法和溶胶–凝胶法是最为常见的 2 种合成 NVPF 的方法，其合成方法简便，具有很好的商业化前景，但其制备的 NVPF 颗粒大、分布不均匀，且形貌和结构相对难以控制。喷雾干燥法能形成均匀的 NVPF 颗粒且能大规模量产，但在复杂的结构设计上，仍需要进一步探究。水热/溶剂热法能制备具有丰富形貌和结构的NVPF，但合成材料的一致性和实现大规模制备，仍需要进一步探索。静电纺丝法能形成独特的三维自支撑网络，但大规模制备复杂的三维结构，仍具有很大的挑战。

3 氟磷酸钒钠的修饰改性策略

为提升 NVPF 的电化学性能，增强电子传输动力学和离子扩散动力学，缓解电化学过程中产生的结构应力，近年来，针对 NVPF 的修饰改性策略主要有微纳结构设计、碳包覆、元素掺杂等几个方面。此外，对电池组分的优化，也被证实具有显著提升 NVPF 电化学性能的效果。

3.1 微纳结构设计

微纳结构设计，能有效降低 NVPF 的颗粒尺寸，缩短电荷传输路径，从而促进电荷传输速率，提升反应动力学。此外，微纳结构设计能有效提高 NVPF 的比表面积，增大电极材料与电解液的接触，提高活性材料的利用率，从而提高倍率性能。更值得一提的是，较小的颗粒尺寸，能有效缓解 NVPF 在电化学过程中所受的应力，增强结构稳定性和循环稳定性。常见的微纳结构设计主要集中在零维、一维和三维结构上。

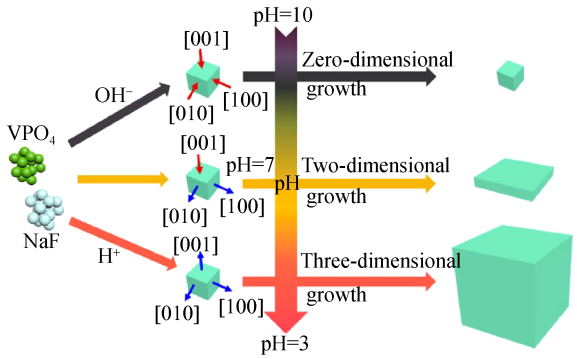
3.1.1 零维结构　零维材料，具有超小的粒径，在有效增强与电解液接触的同时，能有效缓解 NVPF 电化学过程中的应力，增强结构稳定性。同时，零维材料具有相对更高的反应活性，能进一步促进反应动力学的提升。Park 等[26]利用简单的多元醇合成法，合成了具有高结晶性的纯相 NVPF/C 复合材料。在此反应过程中，多元醇不仅作为溶剂，还作为还原剂和稳定剂，限制 NVPF 颗粒的生长并避免颗粒团聚。合成的复合材料中，NVPF 纳米颗粒尺寸集中在 20～30 nm，从而有效缓解 NVPF 在电化学过程中所受应力。在 15 C 和 30 C 倍率下循环 1 500 次和 600 次后，容量保持率高达 88%和 86%。非原位 XRD 和扫描电子显微镜(SEM)结果表明，在长循环测试后，NVPF 的可逆性、结构和颗粒均匀性并未发生明显变化，进一步表明其具有优异的结构稳定性。Li 等[27]基于异丙醇低表面张力和低黏度的特性，利用异丙醇–水作为反应溶剂，实现了 NVPF 在 rGO 纳米片上的快速成核和均匀纳米颗粒的生长。在此结构中尺寸为 50～100 nm 的 NVPF 纳米颗粒，均匀地分散在 rGO 表面。相反地，纯 NVPF 由大量不同大小的纳米颗粒组装而成，团聚程度严重。用于钠离子电池时，NVPF@rGO 在 20 C 倍率下循环 10 000 圈，仍表现出优异的稳定性，5 000 次循环后比容量仍有 71 mA·h/g，且 5 000 次循环后平均每次循环比容量仅有 0.14%的损失。即使在 70 C 倍率下，比容量仍高达约 60 mA·h/g。当与硬碳组装为全电池时，在 5 C 倍率下循环 500 次，仍表现出优异的循环稳定性，极具应用前景。

3.1.2 一维结构　一维结构具有高长径比，能有效缩短 Na^+扩散路径的同时，还具有高电子定向传输速率，保障高效电荷传输动力学[28]。Li 等[24]利用静电纺丝法，成功制备了纤维状 NVPF@C 复合材料，其中，NVPF 纳米颗粒均匀分散在电纺碳管中，该方法不仅可以将活性材料限域在碳管内，而且其有效的一维“组装”结构有利于电子和离子的高效传输。用于钠离子电池正极时，其一维结构保障了快速的电子输运，而三维网络结构有利于电解液的快速渗透和离子传输，从而表现出优异的电化学性能。在 50 C 倍率下循环 1 500 次，容量保持率仍高达 83.4%，表现出优异的循环稳定性。同时，NVPF@C 复合材料还展现出优异的倍率性能，在最高 30 C 的倍率测试后，NVPF@C 仍表现出稳定的长循环性能。这与 NVPF@C 优异的包覆效果和独特的三维网络结构有关。循环后的 SEM 结果显示，NVPF@C 结构几乎无变化，进一步表明了其优异的结构稳定性。此外，对 NVPF@C 进行动力学分析发现，其在电化学过程中受赝电容储能机理影响。尤其在 2.0 mV/s 扫速时，赝电容贡献率高达 70.2%。

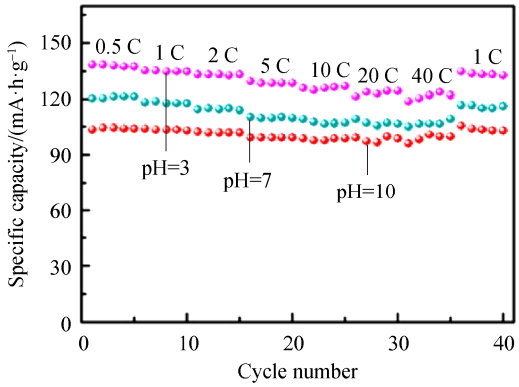
3.1.3 三维结构　三维微纳结构不仅拥有纳米结构的优势特性，而且拥有微米尺度材料更稳定结构的特征，近年来表现出广阔的应用前景。Cai 等[19]将尺寸均匀的 NVPF 微米块，限域在互联 rGO 网络中，实现了快速的钠离子扩散和优异的结构稳定性。在 20 C 倍率下循环 2 000 次比容量可达 69 mA·h/g，容量保持率高达 98%。将其与氮掺杂碳负极匹配组装成全电池时，在 20 C 倍率下比容量高达

55 mA·h/g。即使在 10 C 倍率下循环 400 次，比容量仍可达 58 mA·h/g，从而提供最高 291 Wh/kg 的能量密度和 6 144 W/kg 的功率密度。Mukherjee 等[29]通过溶剂热法，成功制备了 NVPF 微米球和 NVPF 微米花结构。微米球平均直径约为 2 μm，由亚微米盘组成，具有中空结构。微米花平均直径 3 μm，由亚微米片构成。独特的形貌，是通过纳米颗粒定向聚集自组装后再经奥斯瓦尔熟化作用形成，具有丰富的孔隙和较大的比表面积。用于钠离子电池时，均表现出优异的性能。Yi 等[30]以价格低廉的 VPO_4 为钒源和磷源，通过低温溶剂热和球磨处理，得到一系列 NVPF@KB 复合材料。研究发现，溶剂热反应中的溶剂种类和 pH 值选择对生成的 NVPF 物相纯度和形貌结构具有较大影响。当溶剂为水/醇混合液时，合成的 NVPF 具有更高的物相纯度。且 pH 值为 3、7、10 时，NVPF 分别为三维微米块、二维纳米片、零维纳米颗粒结构。如图 2a 所示，理论计算表明，当 pH=7 时，(001)面相对(100)和(010)面具有更低的表面能。因此，(001)面的生长速率更为缓慢，从而形成二维纳米片结构。当 pH=10 时，溶剂中含有的大量 OH^-能吸附在(001)、(100)和(010)面从而降低相应的表面能，使得 3 个面的生长均被抑制，最终形成零维纳米颗粒。当 pH=3 时，溶液中存在大量 H^+，H^+的存在将促进 3 个面的生长，最终形成三维微米块结构。用于钠离子电池时，三维微米块具有更为优异的倍率性能，如图 2b 所示，在 40 C 倍率下的比容量高达 122 mA·h/g，远高于零维纳米颗粒(99 mA·h/g)和二维纳米片(106 mA·h/g)。即使在 1 C 倍率下循环 300 次，比容量可达 134 mA·h/g，且容量保持率高达 86.4%，进一步表明三维结构具有更优异的电化学性能，这与其独特的多方向电荷传输路径有关。即使在 80 mmol 钒源的超高剂量下，溶剂热得到的 NVPF 仍具有优异的物相纯度，表明其具有广阔的应用前景。

综上所述，构建微纳结构能有效增大与电解液的接触，形成丰富的电荷传输通道，并有效缩短电荷传输路径，促进反应动力学的提升和提高活性材料的利用率。且微纳结构能有效缓解 NVPF 在电化学过程中的应力，提高结构稳定性。尽管如此，NVPF 的微纳结构构建仍存在一些问题亟需解决。一方面，微纳结构具有较高的表面能，使得颗粒容易团聚，难以均匀分散，在反复的电化学过程中容易诱导结构破坏，不利于维持其循环稳定性。如何合成具有优异分散性的微纳结构，仍是一大难题。另一方面，现有的合成方法使用的原材料剂量较小，产量较低，难以满足工业化生产的需要。



(a) Schematic illustration of formation mechanism of NVPF with different dimensions at various pH values



(b) Corresponding rate performance of various NVPF

图 2　不同 pH 值时生成不同维度的 NVPF 微纳结构的机理示意图及其倍率性能图[30]

Fig. 2　Schematic illustration of formation mechanism of NVPF with different dimensions at various pH values and corresponding rate performance of various NVPF[30]

3.2　碳包覆

NVPF 受本征低电子传输特性和电化学过程中的应力影响，其优异性能难以表现。引入导电材料提高电导率和有效限域体积变化，无疑是最简便有效的方式之一。碳包覆，作为最广泛应用的方法之一，已被证实具有显著提升 NVPF 电化学性能的效果。一方面，碳包覆能实现快速的表面电子传输能力和离子扩散，并有效避免与电解液的直接接触，提高材料的反应动力学和避免副反应的发生[31–32]。另一方面，碳包覆能有效避免活性材料的团聚现象并缓解活性材料在电化学过程中的应力，增强结构稳定性[33]。

早前，碳纳米管和石墨烯作为 2 种“明星”碳材料，凭借其超高的电导性和结构独特性，能够显著地提升 NVPF 的高倍率性能[34]。Wang 等[13]成功构建了氮掺杂碳纳米管锚定 NVPF 颗粒(NVPF@

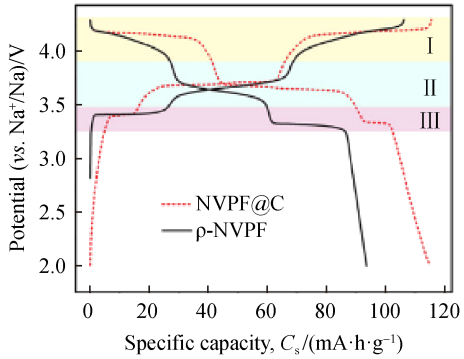
C@NCNTs)复合材料，碳纳米管的引入，有效限域了 NVPF 的颗粒生长，提供了更短的钠离子扩散路径。在 20 C 倍率下循环 300 次后，NVPF@C@NCNTs 的比容量仍可达 96 mA·h/g，且容量保持率高达 91.4%，但 NVPF@C 仅为 15 mA·h/g，进一步表明碳纳米管能显著提升 NVPF 的性能。Zhu 等[35]利用 NaX (X 为 F、Cl、Br)为添加剂，制备了具有(001)面晶体取向的 NVPF@rGO 微米长方体结构。研究发现，NaX 在 NVPF 的(001)面的表面能最小，且 NaX 引入后使得(001)面相对其它晶面更为稳定，使得其具有(001)面的晶体取向。用于钠离子电池时，在 1 C 倍率下循环 500 次，NVPF@rGO 电极仍具有 104.1 mA·h/g 的高比容量和 85.14%的容量保持率，高于 NVPF 电极的 80.79%。尤其在 50 C 倍率下，NVPF@rGO 电极比容量高达 73.7 mA·h/g，但 NVPF 电极比容量已接近 0。即使在 5 C 倍率下循环 1 000 次后，NVPF@rGO 电极的比容量仍高于 NVPF 电极约 30 mA·h/g，表明 rGO 的引入，可显著提升 NVPF 的循环稳定性和倍率性能。

以有机物作为碳源，通过热解反应形成碳包覆 NVPF 材料也是一种提升电化学性能的方法。Criado 等[36]以油酸和柠檬酸为表面活性剂和螯合剂/碳源，利用乳液法成功制备了 C@NVPF 复合材料。研究表明，纯 NVPF 的形貌不均匀、尺寸大小不一，而添加了表面活性剂和碳源后，其颗粒明显变小，且形貌逐渐圆润。当加入适量表面活性剂后，合成的 C@NVPF 复合材料颗粒大小仅为几个纳米，并表现出均匀的分布状态。用于钠离子电池正极时，在 2 C 倍率下循环 200 次，C@NVPF 性能明显优于纯 NVPF。Liu 等[37]利用蔗糖衍生碳量子点修饰 NVPF (NVPF@CQDs)，发现其具有均匀和规整的分级微米球结构。在此结构中，微米球由平均尺寸 1 μm 的光滑长方体组成。相反地，在不添加碳量子点时，NVPF 仅为单一长方体结构。不同反应时间的 SEM 结果也表明，碳量子点具有富边缘缺陷，可显著促进 NVPF 的成核和生长，最终促进分级微米球结构的形成。用于钠离子电池时，NVPF@CQDs 表现出优异的倍率性能和长循环稳定性。在 50 C 倍率下，NVPF@CQDs 比容量高达 84.7 mA·h/g，而纯 NVPF 仅为约 50 mA·h/g。即使在 30 C 倍率下循环 6 000 次，比容量仍可达 68.2 mA·h/g，每次循环比容量仅损失 0.001 7%。组装为全电池时，最高可提供 159 Wh/kg 的能量密度和 1 525 W/kg 的功率密度，表现出较好的应用前景。Gu 等[38]以琼脂糖为碳源，实现了均匀的碳包覆效果。碳包覆的引入，不仅能有效提高 NVPF 的电导率和缩短钠离子扩散路径，而且显著提高了 NVPF 基电极的中值电压和能量密度。如图 3a 所示，NVPF@C 的充放电平台明显要比纯 NVPF 的平台要高，且位于高压平台 I 和 II 处，NVPF@C 提供的比容量为 42.4/47.0 mA·h/g，明显高于纯 NVPF 的 28.5/31.0 mA·h/g。同时，在低压平台 III 处，NVPF@C 的容量贡献要相对更少，从而获得更高的能量密度。组装为钠离子电池后，NVPF@C 的倍率性能明显优于纯 NVPF，如图 3b 所示，在 20 C 倍率下，前者比容量为 58.6 mA·h/g，后者仅为 40.1 mA·h/g，进一步表明碳材料的引入可显著提升性能。

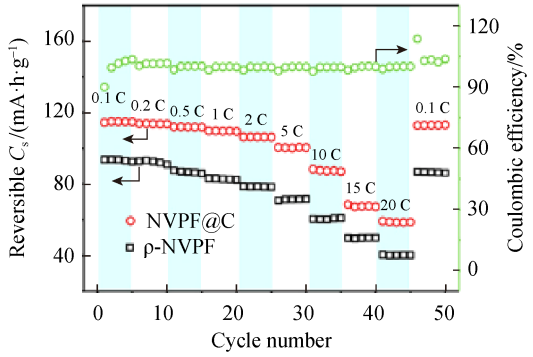
此外，在碳材料中引入其它杂质原子，形成杂原子掺杂碳包覆 NVPF，也被证实具有显著提高 NVPF 电化学性能的作用。其中，以氮掺杂最为广泛。这与氮掺杂能在碳层上形成丰富的缺陷，调节碳材料电导性的同时，创造更多活性位点，增强对 Na^+的吸附密切相关。Zhang 等[12]以聚多巴胺为碳源，成功合成了氮掺杂碳包覆 NVPF 复合材料(NVPF/C-PDPA)。用于钠离子电池时，在 0.5 C 倍率下循环 100 次，NVPF/C-PDPA 比容量高达 113.1 mA·h/g，而纯 NVPF 仅为 69.9 mA·h/g。尤其在 5C 倍率下，前者的比容量高达 99.2 mA·h/g，后者仅有 52.9 mA·h/g，表明氮掺杂碳能有效增强 NVPF 的储钠性能。Yi 等[14]利用 PECVD 技术，以 N_2 为氮源，实现了氮掺杂的引入。组装成钠离子电池时，在 1 C 倍率下循环 100 次，NVPF/N 的容量保持率高达 96.5%，而纯 NVPF 仅为 77.7%。即使在 10 C 倍率下，前者的比容量高达 102.6 mA·h/g，后者仅有 80 mA·h/g，进一步显示引入氮异质元素有助于提升活性材料的循环稳定性和倍率性能。

尽管碳材料能显著提升 NVPF 的性能，但值得一提的是，Yang 等[39]指出，利用碳包覆形成的 NVPF/C 复合材料，在电化学过程中容易出现一个额外的位于 3.4 V 处的平台，这与 NVP 的电化学平台一致。通过系统的研究发现，如图 3c 所示，将 NVPF 和 C 共热处理时，在一定温度下，NVPF 容易转换为 NVP、V_2O_3 和 Na_3VF_6，引起 NVPF 中氟的损失，进而对电化学性能产生一定影响。进一步研究发现，合理控制产物中 NVPF 和 NVP 的含量，发挥 NVPF 的高容量、NVP 的高稳定性、V_2O_3 的高电导性等特性，也可以获得优异的电化学性能。

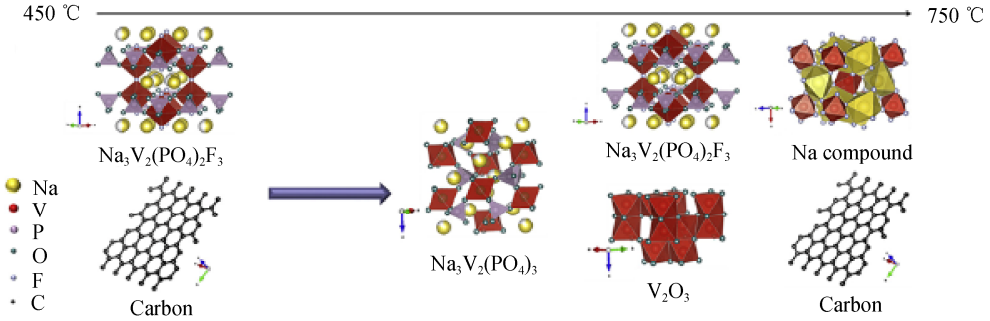
综上所述，碳材料的引入能有效提高 NVPF 的电子传输速率，并避免与电解液的直接接触和副反应的发生。同时碳材料能限制结构应变，缓解所受应力，提高循环稳定性，增强结构稳定性。此外，适量的杂原子掺杂碳材料有助于创造更多活性位点。但由于碳材料的电化学活性低以及过高的碳含量会降低材料的振实密度，合理且适量地引入具有较高比容量的碳材料，是未来值得重点关注的问题之一。



(a) Discharge/charge curves of NVPF@C and pristine NVPF electrodes[38]



(b) Corresponding rate performance[38]



(c) Evolution of crystal phases during the annealing process of NVPF with carbon[39]

图 3　NVPF@C 和纯 NVPF 的充放电曲线图、倍率性能图及 NVPF 与 C 共热时的物相变化图

Fig. 3　Discharge/charge curves of NVPF@C and pristine NVPF electrodes and corresponding rate performance, and evolution of crystal phases during the annealing process of NVPF with carbon

3.3　元素掺杂

尽管碳包覆可在一定程度上提高 NVPF 的电子电导能力，但总体而言，碳包覆仅提升了活性材料表面的电子传输，而材料内部的电子传输还有待进一步改善。近几年来，元素掺杂被认为是一种有效调节电子电导率、晶体结构和创造缺陷的方法，已在诸多领域展现出显著提升性能的效果[40–42]。同样地，元素掺杂也被广泛应用在 NVPF 的制备上且取得了一定的进展。根据元素掺杂位点的不同，可简单分为钠位掺杂、钒位掺杂、阴离子位掺杂。

3.3.1　钠位掺杂　　总体而言，元素掺杂可诱导晶格间隙变化和调变电子结构，从而改变 Na^+扩散通道，有效改善反应动力学。同时，引入元素掺杂后，晶体结构中的 V—F 和 V—O 键也会有相应变化，从而调节结构稳定性。Li 等[43]利用溶胶凝胶法，制得碳纳米管包覆 K^+掺杂 NVPF 纳米颗粒复合结构(NVPF-K@CNT)。在此结构中，颗粒尺寸为 200～400 nm 的球状 NVPF-K 均匀分散在碳纳米管中，有效提升了离子电导和电子电导率。在 5C 倍率下循环 500 次，NVPF-K@CNT 比容量稳定于 110 mA·h/g，而 NVPF 比容量迅速下降，200 余次后比容量已低至 0。即使在 10 C 和 50 C 倍率下，NVPF-K@CNT 仍可稳定循环 1 600 次和 6 000 次，展现出超高的循环稳定性。Zhang 等[44]利用固相法成功实现了 K^+取代 Na^+形成 K^+掺杂 NVPF 结构。由于 K^+具有更大的离子半径(0.138 nm，Na^+为 0.102 nm)，引入 K^+掺杂后，晶胞尺寸变大，拓宽了 Na^+的扩散通道，有效提升了其反应动力学。理论计算表明，K^+掺杂在 Na1 位点具有更稳定的结构，因此 K^+更容易取代 Na1 位的 Na^+。组装成钠离子电池时，掺杂量为 0、0.05、0.10、0.15 的 NVPF-K 在 30 C 倍率下比容量分别为 35.1、56.2、66.0、42.7 mA·h/g，可见 K^+掺杂能显著影响 NVPF 的电化学性能。同时发现，适量的 K^+掺杂能加速 Na^+扩散，但过量的 K^+掺杂会引起 Na^+扩散路径的阻塞，引起性能下降。此外，理论计算表明，在 K^+掺杂后，Na^+迁移能垒显著下降，带隙也明显

降低，表明 K^+掺杂能有效促进钠离子扩散和电子电导的提升。

除引入 K^+掺杂外，引入具有更小离子半径的离子取代 Na^+也被证实具有优异的效果。Kosova 等[45]利用固相法，制备了一系列具有不同 Li^+掺杂量的 NVPF-Li。研究发现，随着 Li^+的引入，NVPF-Li 的晶格常数逐渐变小，且 V_2O_3 的物相逐渐增多。由于 V_2O_3 颗粒与碳颗粒间能形成导电网络，因而促进了电子传输。用于钠离子电池时，具有显著提升倍率性能的效果。此外，与纯 NVPF 相比，NVPF-Li 的电导率要高 4 个数量级，表现出优异的电子电导率。同时，NVPF-Li 具有相对更低的活化能，NVPF-Li-0.6(NL-06)活化能仅为(0.14±0.02) eV，远低于 NVPF 的活化能[(0.95±0.03)eV]。由此说明，在钠位引入更小的锂离子，不仅提升了钠离子扩散动力学，而且提升了本征结构电子电导率。

3.3.2 钒位掺杂　相对钠位掺杂而言，钒位掺杂则更为普遍。一方面，钒的成本相对更高，用具有更高丰度和更低价格的元素取代钒能有效降低成本。另一方面，钒具有较高的毒性，用低毒性的元素取代钒能实现更为绿色的生产。此外，钒位掺杂能显著优化 NVPF 的电子电导性、稳定晶体结构和创造更多活性位点，从而实现更为优异的电化学性能。钒位掺杂的元素根据电化学活性的不同，可简单分为具有电化学惰性和具有电化学活性 2 种，前者主要起稳定晶体结构和提供额外的电荷传输通道的作用，后者主要起创造更多活性位点和提高比容量及电压的作用。

Liu 等[46]利用溶胶凝胶法，合成了 Y^{3+}掺杂 NVPF/C 复合材料。由于 Y^{3+}具有更大的离子半径(90 pm，V^{3+}仅为 64 pm)，引入 Y^{3+}掺杂后，将拓宽胞间隙，有助于 Na^+的快速扩散。此外，相对 V—O 键而言，更弱的 Y—O 键有利于提升电导性。同时，由于 Y 的电化学惰性，在嵌脱钠反应过程中，能够有效避免结构坍塌。引入适量 Y^{3+}掺杂后，形成的 NVPF-Y 颗粒相对更为均匀，尺寸更加细小，表明 Y^{3+}掺杂能有效抑制 NVPF 晶体的生长。NVPF-Y-0.1 在 1C 倍率下循环 200 次，容量保持率高达 93.46%，远高于纯 NVPF(仅为 87.56%)。Guo 等[47]利用溶胶凝胶法，合成了一系列氮掺杂碳包覆 Zr^{4+}掺杂 NVPF 纳米颗粒复合材料。研究发现，少量的 Zr 掺杂能有效避免晶体生长，然而过量的掺杂将降低结晶点，促进晶体生长。在 20 C 倍率下循环 1 000 次，NVPF-Zr-0.02/NC 容量保持率高达 90.2%，每圈比容量仅损失 0.009 8%，而纯 NVPF 容量保持率仅有约 50%，进一步表明 Zr 掺杂能有效促进循环稳定性的提升。理论计算表明，Zr^{4+}掺杂量为 0.02 时，其均方位移(MSD)和理论钠离子扩散系数均为最高，表明适量的 Zr^{4+}掺杂能有效提升反应动力学。

除引入 Y^{3+}、Zr^{4+}等元素掺杂外，其它元素掺杂也被证实具有显著提升 NVPF 电化学性能的效果。Yi 等[48]选用不同价态的 Ti 离子(Ti^{2+}、Ti^{3+}、Ti^{4+})作为掺杂源，探究 VSC(价态变化)掺杂和 VSU(价态不变)掺杂对 NVPF 性能的影响。研究发现，适量的 Ti 掺杂能有效提升 NVPF 的电子电导率和离子扩散速率，从而提升倍率性能，同时，VSC 掺杂表现出更显著的提升电化学性能的效果。其中，当 Ti^{2+}掺杂量为 0.1 时，NVPF-Ti 颗粒尺寸分布更为均匀(约 40 nm)。用于钠离子电池时，可提供最高 125 mA·h/g 的可逆容量，且展现出优异的倍率性能(40 C 比容量 104 mA·h/g，80 C 比容量 81 mA·h/g，200 C 比容量 41 mA·h/g)。Puspitasari 等[49]利用溶胶凝胶法，成功实现 Mg^{2+}掺杂 NVPF/C 的构建。当引入 Mg^{2+}掺杂后，$[V_2O_8F_3]$双八面体中的 P—O 键和 V—O 键键长缩短，能有效拓宽 Na^+离子的扩散通道。同时，延长的 Na—O 键将引起结合能的下降，从而进一步促进 Na^+的释放。此外，Mg^{2+}取代 V^{3+}，将产生丰富的空穴，进一步改善其电导性。NVPF-Mg-0.05 在 10 C 倍率下循环 500 次，容量保持率仍高达 88%。Gu 等[50]基于电荷平衡理论，用 Mn^{2+}部分取代 V^{3+}离子，形成 V^{3+}/V^{4+}对，提升电子传输速率的同时(电导率提升 2～3 个数量级)，显著提升了其结构稳定性。引入 Mn^{2+}掺杂后，NVPF-Mn 颗粒尺寸仅为 200～500 nm，相比 NVPF 而言，颗粒尺寸显著减小，从而缩短 Na^+扩散路径，有效促进 Na^+扩散速率。组装为钠离子电池时，NVPF-Mn 展现出优异的倍率性能。即使在 20 C 的倍率时，NVPF-Mn 比容量仍高达 83.4 mA·h/g，是 NVPF 比容量(14.5 mA·h/g)的 5 倍有余。NVPF-Mn 在 0 ℃、−15 ℃、−25 ℃温度下以 0.5 C 循环 400 次后，容量保持率仍高达 96.42%、94.73%、93.30%。尤其是在−25 ℃温度时，比容量高达 79.9 mA·h/g，为 25 ℃温度时比容量的 65.7%，展现出优异的低温性能。Zhang 等[51]利用溶剂热和化学气相沉积，通过控制水/醇比和溶剂热时间，可控合成了均匀分级碳包覆 Mn^{2+}掺杂 NVPF 中空微米球(NVPF-Mn@C)。在 0.2 C 循环 500 次后，比容量仍高达 109 mA·h/g，容量保持率为 99.1%。同时，NVPF-Mn@C 也展现出优

异的倍率性能，在 10 C 倍率下，容量可达 60.7 mA·h/g，远高于 NVPF(18.1 mA·h/g)，进一步表明引入 Mn^{2+} 掺杂后，循环稳定性和倍率性能均有很大程度的提升。

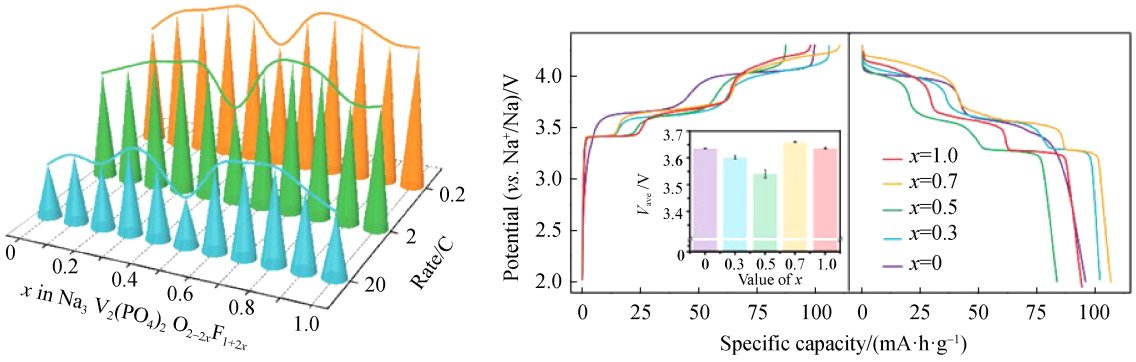
此外，铁作为一种价格低廉、储量丰富的元素，也具有广阔的应用前景。且相对 V^{3+}而言，Fe^{3+}具有更强的氧化性和电子吸附能力，能更显著地调节 NVPF 的能带结构。Park 等[52]对比了 Fe、Cr、Mn、Ti、Cu、Zn 6 种元素对 NVPF/NVP 性能的影响。研究发现，铁取代量最高可达 8.9%，远高于其它元素(小于 3.6%)。且铁离子掺杂具有最高的电化学特性，在 10 C 倍率下循环 2 000 次，容量保持率仍高达 90%。此外，NVPF-Fe 最高可提供 433 Wh/kg 的能量密度，远高于大部分元素掺杂 NVPF。原位 XRD 研究表明，NVPF-Fe 在电化学反应过程中具有更小的体积变化(7.45% *vs* 8.71%)。且理论计算也表明，在引入铁掺杂后，NVPF 的带隙由 2.193 eV (NVPF)显著下降至 1.464 eV (NVPF-Fe)，充分表明铁掺杂能有效降低电子传输能垒。此外，Li 等[53]也探究了铁掺杂对 NVPF 电化学性能的影响。研究表明，相比纯 NVPF，在引入铁离子后，由于铁离子具有更大的离子半径，Fe—F 和 Fe—O 的键长分别增加了约 4.6%和 1.5%，V—F 和 V—O 的键长分别降低了约 0.9%和 0.1%，而 F—Fe—O 的键角降低了约 3.2%，表明更大的$[FeO_4F_2]$八面体取代了$[VO_4F_2]$八面体。同时，引入铁离子后，NVPF 的颗粒尺寸明显减小，表明铁离子能有效抑制晶粒生长和避免二次颗粒团聚。此外，引入铁离子后，NVPF-Fe 的电导率相对纯 NVPF 而言，增大了 2～4 个量级。紫外光谱表征进一步表明，铁离子使得 NVPF 带隙降低了 0.2～0.8 eV，表明其能进一步增强电荷传输特性。DFT 理论计算表明，由于 Fe 的 3*d* 轨道影响，在引入 1/16 Fe 取代时，NVPF-Fe 的价带使得带隙从 4.47 eV 显著下降至 3.79 eV。同时，Fe 较窄的电子能态(−0.1～1.0 eV)使得电子转移能力更高、带隙更小、更易活化。当用于钠离子电池时，NVPF-Fe-0.03 表现出最优的电化学性能，在 1 C 倍率下循环 300 次，容量保持率高达 87.8%。即使在 80 C 倍率下，容量仍可达 47.1 mA·h/g。

3.3.3　阴离子位掺杂　　NVPF 是由$[V_2O_8F_3]$双八面体和$[PO_4]$四面体通过氧原子连接而成的三维框架结构。可见，阴离子作为晶体结构的重要组成部分，对维持晶体的生长和物相纯度发挥着重要作用。因此，阴离子取代通常会引起结构的变化及杂相的产生。同时，阴离子取代会引起 NVPF 中阳离子(V)价态的变化，从而影响整体的储钠活性。近年来，氧取代$[Na_3V_2(PO_4)_2O_yF_{3-y}$，$0\leqslant y\leqslant 2$，简记为 NVPOF]被证实具有优异的电化学性能。在此结构中，NVPOF 具有与 NVPF 相似的晶体结构，较大的 Na^+扩散通道。且由于氧的引入，钒离子将呈现不同的价态，从而表现出更高的电子电导率和电化学性能[54–55]。

以 $Na_3V_2(PO_4)_2O_2F$ 为例，在 *a*–*b* 平面内，$[VO_5F]$八面体通过共享氧原子和$[PO_4]$四面体连接，*c* 轴方向，$[VO_5F]$八面体通过共享氟原子连接[56]。早前，Guo 等[57]利用原位 XRD 对 $Na_3V_2(PO_4)_2O_2F$ 的储钠机理进行了探究。研究发现，充电过程初期，$Na_3V_2(PO_4)_2O_2F$ 峰强逐渐变弱并逐渐形成 $Na_2V_2(PO_4)_2O_2F$ (此时钒为 V^{4+}/V^{5+}价态)，随着进一步充电，$Na_2V_2(PO_4)_2O_2F$ 的峰强逐渐变弱并最终形成 $NaV_2(PO_4)_2O_2F$(此时钒为 V^{5+}价态)。放电过程则相反，最终实现 $V^{4+}\leftrightarrow V^{5+}$的可逆转化。Ma 等[58]利用水热反应和静电吸附，制备了 rGO 锚定的 NVPOF 纳米棒复合结构。在此结构中，长 1 μm、直径 400 nm 的 NVPOF 纳米棒均匀地包裹在 rGO 纳米片中，有效避免了颗粒团聚。在 5 C 倍率下循环 1 000 次后，比容量仍有 61.2 mA·h/g，容量保持率为 85%。Jin 等[59]通过溶剂热反应，制备了双层碳包覆 NVPOF 复合结构。此结构中，双层碳层均匀包覆长方体状 NVPOF，且有效限制了 NVPOF 的晶体生长和团聚。在 2 C 倍率下循环 200 次，容量保持率高达 92.9%。Hou 等[60]利用快速微波辅助回流法，制备了桑葚状分级 NVPOF@C 复合结构。在此结构中，NVPOF 晶粒沿[002]方向生长，赋予了其快速的钠离子嵌脱速率。同时，研究发现乳液中的乙酰丙酮钒反胶束体系对桑葚状结构的形成具有重要的影响。用于钠离子电池时，在 20 C 倍率下比容量可达 88.1 mA·h/g，2 000 次循环后容量保持率可达 82.1%，表现出优异的循环稳定性。即使在 50 C 倍率下，比容量仍高达 81.2 mA·h/g，表现出优异的倍率性能。同时，Zhao 等[61]利用简单的溶剂热法，制备了颗粒尺寸仅为 150～200 nm 的分级多孔 NVPOF 中空纳米球结构。在此结构中，纳米球由大量尺寸在 15～30 nm 的纳米晶粒组装而成，具有丰富的孔隙。研究发现，随着反应时间的增加，NVPOF 凭借奥斯瓦尔熟化作用，逐渐由实心结构转变为中空结构，且结晶度也随之逐渐增加。用于钠离子电池时，在 20 C 循环 2 000 次，平均每次循环仅有 0.023%的容量损失，具有优异的循环稳定性。即使在 50 C 倍率下，比容

量也高达 85.4 mA·h/g，具有优异的倍率性能。利用原位 XRD 表征进一步发现，该分级多孔 NVPOF 中空纳米球结构具有优异的电化学可逆性。Zhang 等[62]基于静电喷雾沉积法，成功合成了连续有序 3D 多孔 NVPOF/rGO 网络，其中 NVPOF 颗粒寸尺仅有 15 nm，碳含量仅为 3.5%，且具有丰富的介孔结构，有助于促进电荷传输。用于钠离子电池时，在 20 C 倍率下循环 1 000 次，比容量仍有 77 mA·h/g，容量保持率为 76%。即使在 100 C 的超高电流密度下，比容量仍高达 98 mA·h/g，具有优异的倍率性能。对 NVPOF/rGO 电极进行动力学分析时发现，其具有超高的赝电容贡献，在 0.1 mV/s 的扫速下，赝电容贡献高达 85%，有助于高倍率性能的实现。

此外，Zhao 等[63]还探究了 F/O 比(摩尔比)对 NVPOF 电化学性能的影响。研究发现，随 F/O 比比例增加(大于等于 0.5)，$Na_3V_2(PO_4)_3$ 更易生成，这是由于过高的 F 将诱导生成 VF_3 物相从而导致 NVPOF/NVPF 合成原料偏少引起的。利用 XPS 表征发现，随着 F/O 比的增加，V^{4+}的含量逐渐减小，表明 NVPOF 的含量相对降低，进一步证实了上述猜想。当 F/O 比为 1:2 时，合成的材料倾向于团聚成块状，而其它比例合成的材料则表现出颗粒随意分散的状态。当 F/O 比为 4:1 时，元素均匀分布且颗粒尺寸仅为 0.5～1.0 μm。用于钠离子电池时，不同 F/O 比的 NVPOF 电化学性能差异很大，如图 4a 和图 4b 所示，当 F/O 比为 4:1 时，由于具有更高的 F^-含量，NVPOF 在 4.0 V 以上具有更高的平均电压平台和更高的比容量。在 0.5 C 倍率下循环 200 次，F/O 比为 4:1 时，容量保持率最高，可达 92%，平均每次循环容量下降仅 0.04%，表现出优异的循环稳定性。动力学分析表明，F/O 比为 4:1 时，钠离子扩散系数也相对最高，具有更快的反应动力学。



(a) Rate performance　　(b) Galvanostatic discharge/charge profiles

图 4　不同 F/O 比例的 NVPOF 的倍率性能图和在 0.2 C 倍率下的充放电曲线[63]

Fig. 4　Rate performance and galvanostatic discharge/charge profiles at 0.2 C of NVPOF with various F/O ratios[63]

综上所述，元素掺杂有效调节电子电导率、晶体结构和创造丰富的缺陷，提供额外的钠离子活性位点。同时，适宜的元素掺杂可降低钠离子扩散能垒，有助于提高电压和比容量，拓宽钠离子扩散通道，加快反应动力学。尽管用 K^+和 Li^+取代 Na^+，分别形成 K^+掺杂和 Li^+掺杂能有效拓宽 Na^+扩散通道或形成 V_2O_3 增强电导性，有效提升电化学性能，但现有的钠位掺杂文献报道还较少，合成方法和结构也非常有限。设计具有微纳结构的钠位掺杂 NVPF 是未来的发展方向之一。由于钒价态多变，钒位掺杂被证实具有广泛的提升 NVPF 电化学性能的效果，同价掺杂能有效拓宽离子扩散通道，异价掺杂能根据电荷平衡形成不同价态的钒离子对，进一步提升电子电导性，从而提高电化学特性。引入价格更低、丰度更高的常见金属，如 Al、Cu、Fe 等，具有很高的研究价值。此外，用氧原子取代阴离子位形成 $Na_3V_2(PO_4)_2O_2F$ 也具有显著的提升电化学性能的能力。

3.4　电池组分优化

3.4.1　黏结剂　　聚偏氟乙烯(PVDF)凭借其优异的电化学稳定性、黏结性能和电解液吸附能力，成为最广泛应用的黏结剂之一。但 PVDF 需要溶解在易挥发、易燃易爆的有机溶液中，不符合环保绿色的要求。且 PVDF 在酯类电解液中易膨胀软化，严重时使得活性材料剥落，因此，寻求新型高性能黏结剂也成为重要研究方向之一[64–65]。Wang 等[66–67]以 LA-132 为黏结剂，用于 NVPF/C 和 Zr 掺杂 NVPF/C 电极时，表现出优异的电化学性能。Zhao 等[68]发现，以羧甲基纤维素钠(CMC)作为黏结剂时，制成的 NVPF–CMC 电极表现出松散多孔结构，有利于促进电解液的浸润和创造更丰富的反应界面和离子通道。而使用 PVDF 作为黏结剂时，制成

的 NVPF–PVDF 电极展现出光滑和致密结构，不利于离子的快速扩散。此外，使用 CMC 黏结剂时，NVPF 具有更低的活化能，能更为有效地促进 Na^+ 的扩散。用于钠离子电池时，NVPF–CMC 电极展现出更为优异的电化学性能。即使在 70 C 的超高倍率下，仍可提供 75 mA·h/g 的比容量，是 NVPF–PVDF 比容量的 4 倍。进一步探究发现，NVPF–CMC 电极厚度在电化学过程中几乎不发生改变，而 NVPF–PVDF 电极厚度增长率高达 35%。过高的膨胀率使得活性材料容易从极片上剥离，从而使性能恶化。同时，CMC 具有更高的黏附力，确保活性材料在反复的离子嵌脱过程中电极结构保持稳定。此外，CMC 黏结剂诱导产生的固态界面膜，也进一步促进了电极循环稳定性的提升。Subramanian 等[69]对比了 CMC、PVDF、PAI (聚酰胺酰亚胺)等不同黏结剂对 NVPF 性能的影响。用于钠离子电池时，在 10 C 的高电流密度下，使用 CMC 黏结剂的 NVPF 电极容量可达 54 mA·h/g，远高于 PVDF(17 mA·h/g)和 PAI (33.8 mA·h/g)，这与 CMC 黏结剂具有更高的稳定性有关。同时，使用 CMC 黏结剂时，NVPF 电极具有更低的极化，有助于实现 Na^+的快速扩散。且研究发现，CMC 表面具有丰富的羧酸官能团，能与电解液间形成相互作用，从而实现稳定的保护层，避免电解液在高电压时发生分解。

综上，CMC 黏结剂具有优异的提升 NVPF 电化学性能的特性，且由于其亲水特性，可用水取代有机溶剂，降低有毒易燃有机溶剂的使用，满足绿色环保的要求，有效降低生产成本。水系黏结剂也存在一定问题，Li 等[70]发现电解液中存在的痕量水可引起 NVPF 中 F^-的溶解，破坏 NVPF 的结构稳定性和降低储能性能。同时，痕量水的引入，会与 NVPF 反应生成 HF[71]，腐蚀 Al 集流体的同时生成 AlF_3、H_2O、H_2。一方面形成大量微缝隙，引起 NVPF 剥离，加剧容量衰减；另一方面，反应生成的 AlF_3 将沉积在隔膜上，阻碍离子穿梭，降低反应动力学，且生成的 H_2O 将加剧 F^-的溶解，进一步削弱其电化学性能。电化学测试表明，水含量从 0 增加至 0.02%后，容量保持率从 48.5%急剧下降至 16.5%，进一步表明，水分子的引入在很大程度上影响着 NVPF 的性能。此外，理论计算也显示水分子易吸附在 NVPF 表面，促进 F^-的溶解。

3.4.2　电解液　　电解液作为电化学反应发生的主要场所，在电化学过程中，钠离子在正负电极间来回运动，引起电解液的部分分解，并生成 1 层薄薄的钝化层，即固态电解液界面(SEI)膜，沉积在负极电极表面。SEI 膜能避免电解液进一步反应，确保 Coulombic 效率稳定。然而，钠离子更容易引起不均匀的易碎的 SEI 膜的生成，从而进一步降低循环稳定性。正极亦然。由此可见，电解液的重要性不言而喻。探索新型电解液用于钠离子电池，实现更优异的电化学性能已逐渐受到广泛关注。Hwang 等[72]在 25～60 ℃温度范围内，利用 11 种不同电解液来研究电解液对 NVPF–C 复合材料的电化学性能的影响及规律。利用线性扫描伏安法(LSV)发现，不同电解液在不同温度下，于 Al 电极和 C 电极上的极限氧化电压具有较大差别。在 25 ℃时，1.0 mol/L Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA]离子液体、1.0 mol/L Na[PF_6]–EC/DMC、1.0 mol/L Na[PF_6]–PC 具有高达 5.5 V 的极限氧化电压，而 Na[ClO_4]–PC 仅为 4.7 V。且随着温度的升高，1.0 mol/L Na[FSA]–[C_3C_1pyrr] [FSA]离子液体仍能保持宽电压窗口，而大部分电解液极限氧化电压仅为 4 V 左右，不利于电极材料容量的表现。使用 1.0 mol·L^{-1}/2.0 mol·L^{-1} Na[FSA]–PC 和 Na[FSA]–EC/DMC 电解液时，Al 电极表面形成了严重的点蚀，表明 Na[FSA]基有机电解液不适宜用于钠离子电池。而 1.0 mol/L Na[ClO_4]–PC 和 1.0 mol/L Na[ClO_4]–EC/DMC 电解液对 Al 电极的腐蚀较为轻微，相比而言，1.0 mol/L Na[FSA]– [C_3C_1pyrr][FSA]离子液体、1.0 mol/L Na[PF_6]– EC/DMC、1.0 mol/L Na[PF_6]–PC 对 Al 无影响，进一步表明电解液配方对电极的稳定性具有显著的影响。此外，对于有机电解液而言，加入添加剂能有效提高电解液稳定性。将不同电解液用于钠离子电池时，NVPF–C 复合材料具有显著的首次 Coulombic 效率差异。1.0 mol·L^{-1}/2.0 mol·L^{-1} Na[FSA]–PC、Na[FSA]–EC/DMC 均因 Al 集流体溶解而出现过充的现象，而 1.0 mol/L Na[ClO_4]–PC 和 1.0 mol/L Na[ClO_4]–EC/DMC 在较高温度下均因电解液分解而出现过充现象。相反地，利用 1.0 mol/L Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA]离子液体作为电解液时，其在 25、45、60 ℃时首次 Coulombic 效率分别高达 88.6%、84.8%和 76.4%。在 25 ℃和 60 ℃温度下，以 2 C 的电流密度循环 500 次，容量保持率高达 105.6%和 91.6%，使用其它电解液的容量保持率均不超过 50%，再次表明 1.0 mol/L Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA]离子液体作为电解液具有优异的电化学性能。进一步

研究表明，Na[FSA]–[C_3C_1pyrr] [FSA]中的 FSA^- 能促进生成薄而坚固的 CEI 膜，从而促进其在不同温度下均具有优异的特性。同时，Subramanian 等[69]发现，NVPF 在醚类电解液和酯类电解液中的储钠性能也有较大差异。在循环 200 次后，使用醚类电解液的NVPF 电极容量保持率高达 95%，而酯类仅为 86%。尽管二者的离子电导率和黏度相似，但醚类电解液在 0～4.4 V 范围内不发生氧化还原反应，且还具有更低的活化能、更低的过电位和稳定的 SEI 等优点，从而能获得更为优异的电化学性能。

3.4.3 NVPF 自支撑电极 尽管上述修饰改性策略能有效提高 NVPF 的电化学性能，提高循环稳定性和结构稳定性。但事实上，由于黏结剂和导电碳不具有电化学活性，在电化学过程中几乎不提供容量。二者的引入，将显著降低整体的能量密度，不利于进一步应用。近年来，无黏结剂/导电剂的自支撑电极受到人们的广泛关注。一方面，非电化学活性组分的去除，可提升整体能量密度。另一方面，自支撑电极中活性材料与基底间具有较强的作用力，能够保障较好的结构稳定性。此外，二者通常可以制备具有均匀稳定的高载量电极材料，有效缓解传统浆料涂覆电极在高载量时易造成的电极低孔隙率和高迂曲度而引起的高极化和高电荷传输阻抗现象。利用静电纺丝法制备三维结构或将 NVPF 原位生长于导电基底上，是常用的 2 种构建自支撑电极的方法。Qiu 等[25]利用静电纺丝法，将 NVPF 基纳米颗粒封装在纳米纤维中，而纳米纤维间相互连接形成 3D 框架，最终形成独特的自支撑结构。该结构具有优异的柔性特性，在弯曲、折叠、卷绕等状态下，仍可恢复至原始状态，表现出显著的结构稳定性。Mao 等[56]利用溶剂热法，将 NVPF 基长方体阵列，垂直地生长于电纺纤维上，展现出优异的均匀性、分散性且没有明显的团聚现象。相反地，利用相似的方法，以泡沫镍为基底时，NVPF 颗粒分布不均匀，且具有明显的团聚现象。通过观察不同溶剂热反应时间下的微观结构发现，在反应初期，NVPF 颗粒先生长于碳纤维上，随后随着反应时间的延长，颗粒逐渐自组装为长方体状阵列。过长的反应时间，将引起 NVPF 的团聚。此外，Zhang 等[62]利用静电喷雾沉积法，将预制备的 NVPF 基活性材料，沉积于不锈钢片上，形成连续有序的 3D 多孔电极。组装成钠离子电池时，能提供 183 Wh/kg 的高能量密度。

4 结论与展望

钠离子电池凭借钠高丰度、低成本、高功率密度等优势，被认为是潜在的锂离子电池可替代产品之一。发展具有高性能和长寿命的钠离子电池，已成为当前的研究热点。近年来，NVPF 由于具有高工作电压、高理论容量和高能量密度等优点而受到人们的广泛关注。但其本征电导率低，在电化学过程中所受应力较大，制约了其进一步发展。针对这些不足，可通过微纳结构构建、碳包覆、元素掺杂等策略有效提升电化学性能。微纳结构构建能有效缩短电荷传输路径，加快反应动力学，且这种独特的微纳结构设计能有效缓解电化学过程中的结构应力，提高结构稳定性。碳包覆能有效提高电导率，加速表面电子传输和颗粒之间的电子输运效率，并能有效抑制 NVPF 的生长。元素掺杂能提高 NVPF 本征结构电子电导率，创造更多缺陷和活性位点，促进电荷传输和提高电化学性能。同时，掺杂元素能参与稳定晶体结构，进一步提高结构稳定性。

为实现高性能 NVPF 正极材料的构建，未来研究还应该关注以下几点：

1) 探索新合成方法。现有的 NVPF 的制备方法存在合成物相杂相较多、形貌不规则、结构不稳定、合成过程繁琐等问题。探索新的合成方法，尤其是针对微纳结构合成的方法创新，仍需要进一步地深入。在这方面，理性控制反应条件参数(低温合成、绿色合成等)，设计构建高性能的 NVPF 是未来的一大发展方向。同时，喷雾干燥作为一种有效的大规模制备丰富微纳结构的合成方法，未来应受到更多的重视。

2) 构建高质量的碳包覆 NVPF 复合材料。现有的导电包覆层，以石墨烯、碳纳米管、柠檬酸等为代表，可在一定程度上提高 NVPF 的电化学性能，但仍存在种类有限、成本高等问题。构建碳包覆氟磷酸钒钠复合材料，未来可采用丰富的有机物作为碳源，实现提升电化学性能的同时，降低生产成本。同时，在碳层中引入丰富的杂原子掺杂创造缺陷，也是需要着重考虑的方向之一。现有的元素掺杂主要为氮元素，将来可考虑引入更多杂原子，如硫、氧等，实现电荷传输的进一步提升。此外，整合不同维度的碳材料，构建高质量分级碳包覆层，形成丰富的电子和离子传输通道，也是未来的重要研究方向之一。同时，还应考虑其它包覆层的使用，如 Al_2O_3[73]，进一步丰富高质量 NVPF/导电包覆层复

合材料的构建。

3) 理性引入适合和适量的元素掺杂。尽管元素掺杂 NVPF 已被证实具有显著的提升结构稳定性和循环稳定性的作用，但元素掺杂的种类和掺杂量的选择，仍是一大难题。未来应主要选择价格低廉的元素，如 K、Al、Fe、Mn、Cu 等，在不牺牲高比容量的前提下，进一步降低生产成本。同时，还可以通过机器学习和理论计算相结合的方式，对掺杂元素的种类和掺杂量进行高通量筛选，从理论层面预测适合的元素种类和适量的掺杂量，指导实际合成，从而提高科研和生产效率。

4) 优化钠离子电池组分。黏结剂和电解液对 NVPF 的电化学性能也具有较大影响。优化黏结剂和电解液也将成为未来亟需考虑的问题之一。对于黏结剂而言，选择合适的黏结剂并揭示黏结剂的物性特征(如组分、结构、官能团等)与 NVPF 间的相互作用机制及其性能提升的影响规律，需要更多的探索。同时，未来可采取构建无黏结剂结构的方式，减少黏结剂的使用，进一步提高整体的能量密度。对于电解液而言，选择合适的电解液并探究电解液物性特征(溶剂组分、比例、钠盐种类、浓度等)在不同电压下对 NVPF 的结构、界面稳定性和电化学性能的影响，也值得更多关注。同时，理论计算预测，NVPF 在 4.9 V 的高电压时，将实现最高 192 mA·h/g 的比容量和 800 Wh/kg 的能量密度[74]。因此，开发具有耐高压的电解液或使用固态电解质(如聚合物电解质、玻璃态硫化物等)构建全固态电池，将满足具有高功率密度和高安全性的钠离子电池的构建需求。

5) 开发柔性 NVPF 电极。柔性电子产品已成为未来的发展方向之一，而设计开发高性能的柔性电池是关键。发展柔性 NVPF 电极，将有望实现高电压型柔性钠离子电池的发展。未来可探索更多构建柔性 NVPF 电极的方法，除静电纺丝外，在导电基底上原位生长 NVPF 材料，也不失为一种有效的构建柔性 NVPF 电极的方法。

参考文献:

[1] 黄洋洋, 方淳, 黄云辉, 高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 256–271.
HUANG Yangyang, FANG Chun, HUANG Yunhui. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(2): 256–271.

[2] 魏程, 江宁波, 张露露, 等. 普鲁士蓝类化合物作为钠离子电池正极材料的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1078–1090.
WEI Cheng, JIANG Ningbo, ZHANG Lulu, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(6): 1078–1090.

[3] JIN T, LI H, ZHU K, et al. Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49: 2342–2377.

[4] XIANG X, ZHANG K, CHEN J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2015, 27(36): 1501527.

[5] LE MEINS J M, CROSNIER-LOPEZ M P, HEMON-RIBAUD A, et al. Phase Transitions in the $Na_3M_2(PO_4)_2F_3$ Family (M=Al^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}): Synthesis, thermal, structural, and magnetic studies[J]. J Solid State Chem, 1999, 148(2): 260–277.

[6] BIANCHINI M, BRISSET N, FAUTH F, et al. $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ revisited: A high-resolution diffraction study[J]. Chem Mater, 2014, 26: 4238–4247.

[7] BIANCHINI M, FAUTH F, BRISSET N, et al. Comprehensive investigation of the $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$–$NaV_2(PO_4)_2F_3$ system by operando high resolution synchrotron X-ray diffraction[J]. Chem Mater, 2015, 27(8): 3009–3020.

[8] DENG L, SUN G, GOH K, et al. Facile one-step carbothermal reduction synthesis of $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$/C serving as cathode for sodium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2019, 298: 459–467.

[9] LI Y, LIANG X, CHEN G, et al. *In-situ* constructing $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$/carbon nanocubes for fast ion diffusion with high-performance Na^+-storage[J]. Chem Eng J, 2020, 387: 123952.

[10] ZHAO J, GAO Y, LIU Q, et al. High rate capability and enhanced cyclability of $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ cathode by *in situ* coating of carbon nanofibers for sodium-ion battery applications[J]. Chem Eur J, 2018, 24(12): 2913–2919.

[11] LI L, XU Y, SUN X, et al. High capacity-favorable tap density cathode material based on three-dimensional carbonous framework supported $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ nanoparticles[J]. Chem Eng J, 2018, 331: 712–719.

[12] ZHANG L L, MA D, LI T, et al. Polydopamine-derived nitrogen-doped carbon-covered $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ cathode material for high-performance na-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(43): 36851–36859.

[13] WANG T, ZHANG W, LI H, et al. N-doped carbon nanotubes decorated $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ as a durable ultrahigh-rate cathode for sodium ion batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2020, 3(4): 3845–3853.

[14] YI G D, FAN C L, HU Z, et al. Construction of high performance N-doped $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$/C cathode assisting by plasma enhanced chemical vapor deposition for sodium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2021, 383: 138370.

[15] LENG J, WANG Z, WANG J, et al. Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion[J]. Chem Soc Rev, 2019, 48(11): 3015–3072.

[16] ESHRAGHI N, CAES S, MAHMOUD A, et al. Sodium vanadium (III) fluorophosphate/carbon nanotubes composite (NVPF/CNT) prepared by spray-drying: Good electrochemical performance thanks to well-dispersed CNT network within NVPF particles[J]. Electrochim Acta, 2017, 228: 319–324.

[17] PI Y, GAN Z, YAN M, et al. Insight into pre-sodiation in $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$/C@hard carbon full cells for promoting the development of sodium-ion battery[J]. Chem Eng J, 2021, 413: 127565.

[18] SHEN C, LONG H, WANG G, et al. $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$@C dispersed within carbon nanotube frameworks as a high tap density cathode for high-performance sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(14): 6007–6014.

[19] CAI Y, CAO X, LUO Z, et al. Caging $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ microcubes in cross-linked graphene enabling ultrafast sodium storage and long-term cycling[J]. Adv Sci, 2018, 5(9): 1800680.

[20] XU S, LI H, WANG X. Three-dimensional graphene network decorated with highly symmetrical cuboid $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ particles: High rate capability and cycling stability for sodium-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2021, 8(5): 866–872.

[21] MAO Y, ZHANG X, ZHOU Y, et al. Microwave-assisted synthesis of porous nano-sized $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$@C nanospheres for sodium ion batteries with enhanced stability[J]. Scripta Mater, 2020, 181: 92–96.

[22] QI Y, ZHAO J, YANG C, et al. Comprehensive studies on the hydrothermal strategy for the synthesis of $Na_3(VO_{1-x}PO_4)_2F_{1+2x}$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$) and their Na-storage performance[J]. Small Meth, 2018, 3(4): 1800111.

[23] LI X, CHEN W, QIAN Q, et al. Electrospinning-based strategies for battery materials[J]. Adv Energy Mater, 2020, 11(2): 2000845.

[24] LI Y, LIANG X, ZHONG G, et al. Fiber-shape $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$@N-doped carbon as a cathode material with enhanced cycling stability for Na-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(23): 25920–25929.

[25] QIU R, FEI R, GUO J-Z, et al. Encapsulation of $Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$ into carbon nanofiber as an superior cathode material for flexible sodium-ion capacitors with high-energy-density and low-self-discharge[J]. J Power Sources, 2020, 466: 228249.

[26] PARK S, SONG J, KIM S, et al. Phase-pure $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ embedded in carbon matrix through a facile polyol synthesis as a potential cathode for high performance sodium-ion batteries[J]. Nano Res, 2019, 12(4): 911–917.

[27] LI F, ZHAO Y, XIA L, et al. Well-dispersed $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$@rGO with improved kinetics for high-power sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(25): 12391–12397.

[28] JIN T, HAN Q, WANG Y, et al. 1D Nanomaterials: design, synthesis, and applications in sodium–ion batteries[J]. Small, 2018, 14(2): 1703086.

[29] MUKHERJEE A, SHARABANI T, SHARMA R, et al. Effect of crystal structure and morphology on $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ performances for Na-ion batteries[J]. Batter Supercaps, 2020, 3(6): 510–518.

[30] YI H, LIN L, LING M, et al. Scalable and economic synthesis of high-performance $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ by a solvothermal–ball-milling method[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(7): 1565–1571.

[31] NADEINA A, ROZIER P, SEZNEC V. Facile synthesis of a common Na-ion battery cathode material $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ by spark plasma sintering[J]. Energy Technol, 2020, 8(5): 1901304.

[32] BROUX T, FAUTH F, HALL N, et al. High rate performance for carbon-coated $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ in Na-ion batteries[J]. Small Methods, 2018, 3(4): 1800215.

[33] HU L, CHENG S, XIAO S, et al. Dually decorated $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ by carbon and 3D graphene as cathode material for sodium-ion batteries with high energy and power densities[J]. ChemElectroChem, 2020, 7: 3975–3983.

[34] ZHU C, WU C, CHEN C C, et al. A high power–high energy $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ sodium cathode: investigation of transport parameters, rational design and realization[J]. Chem Mater, 2017, 29(12): 5207–5215.

[35] ZHU L, ZHANG Q, SUN D, et al. Engineering the crystal orientation of $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$@rGO microcuboids for advanced sodium-ion batteries[J]. Mater Chem Front, 2020, 4(10): 2932–2942.

[36] CRIADO A, LAVELA P, ORTIZ G, et al. Highly dispersed oleic-induced nanometric C@$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ composites for efficient Na-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2020, 332: 135502.

[37] LIU S, CAO X, ZHANG Y, et al. Carbon quantum dot modified $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(36): 18872–18879.

[38] GU Z Y, GUO J Z, SUN Z H, et al. Carbon-coating-increased working voltage and energy density towards an advanced $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$@C cathode in sodium-ion batteries[J]. Sci Bull, 2020, 65(9): 702–710.

[39] YANG Z, LI G, SUN J, et al. High performance cathode material based on $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ and $Na_3V_2(PO_4)_3$ for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2020, 25: 724–730.

[40] ZHANG Y, TAO L, XIE C, et al. Defect engineering on electrode materials for rechargeable batteries[J]. Adv Mater, 2020, 32(7): 1905923.

[41] GU Z Y, GUO J Z, ZHAO X X, et al. High-ionicity fluorophosphate lattice *via* aliovalent substitution as advanced cathode materials in sodium-ion batteries[J]. Info Mat, 2021, 3(6): 694–704.

[42] IARCHUK A R, SHEPTYAKOV D V, ABAKUMOV A M. Hydrothermal microwave-assisted synthesis of $Na_{3+x}V_{2-y}Mn_y(PO_4)_2F_3$ solid solutions as potential positive electrodes for na-ion batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2021, 4(5): 5007–5014.

[43] LI L, LIU X, TANG L, et al. Improved electrochemical performance of high voltage cathode $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ for Na-ion batteries through potassium doping[J]. J Alloys Compd, 2019, 790: 203–211.

[44] ZHANG J, LAI Y, LI P, et al. Boosting rate and cycling performance of K-doped $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ cathode for high-energy-density sodium-ion batteries[J]. Green Energy Environ, 2021, DOI: 10.1016/j.gee.2021.01.001.

[45] KOSOVA N V, REZEPOVA D O Mixed sodium-lithium vanadium fluorophosphates $Na_{3-x}Li_xV_2(PO_4)_2F_3$: The origin of the excellent high-rate performance[J]. J Power Sources, 2018, 408: 120–127.

[46] LIU W, YI H, ZHENG Q, et al. Y-doped $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ compounds for sodium ion battery cathodes: electrochemical performance and analysis of kinetic properties[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(22): 10928–10935.

[47] GUO C, YANG J, CUI Z, et al. *In-situ* structural evolution analysis of Zr-doped $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ coated by N-doped carbon layer as high-performance cathode for sodium-ion batteries[J]. J Energy Chem, 2022, 65: 514–523.

[48] YI H, LING M, XU W, et al. VSC-doping and VSU-doping of $Na_3V_{2-x}Ti_x(PO_4)_2F_3$ compounds for sodium ion battery cathodes: Analysis of electrochemical performance and kinetic properties[J]. Nano Energy, 2018, 47: 340–352.

[49] PUSPITASARI D A, PATRA J, HUNG I-M, et al. Optimizing the mg doping concentration of $Na_3V_{2-x}Mg_x(PO_4)_2F_3$/C for enhanced sodiation/desodiation properties[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2021, 9(20): 6962–6971.

[50] GU Z Y, GUO J Z, SUN Z H, et al. Aliovalent-ion-induced lattice regulation based on charge balance theory: advanced fluorophosphate cathode for sodium-ion full batteries[J]. Small, 2021, 17(32): 2102010.

[51] ZHANG Y, GUO S, XU H. Synthesis of uniform hierarchical $Na_3V_{1.95}Mn_{0.05}(PO_4)_2F_3$@C hollow microspheres as a cathode material for sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(10): 4525–4534.

[52] PARK J Y, SHIM Y, KIM Y-I, et al. An iron-doped NASICON type sodium ion battery cathode for enhanced sodium storage performance and its full cell applications[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(39):

20436–20445.

[53] LI L, XU Y, CHANG R, et al. Unraveling the mechanism of optimal concentration for Fe substitution in $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$/C for Sodium-Ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2021, 37: 325–335.

[54] LIU K, LEI P, WAN X, et al. Cost-effective synthesis and superior electrochemical performance of sodium vanadium fluorophosphate nanoparticles encapsulated in conductive graphene network as high-voltage cathode for sodium-ion batteries[J]. J Colloid Interface Sci, 2018, 532: 426–432.

[55] CHANG W, ZHANG X Y, QU J, et al. Freestanding $Na_3V_2O_2(PO_4)_2F$/graphene aerogels as high-performance cathodes of sodium-ion full batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(37): 41419–41428.

[56] MAO Z, WANG R, HE B, et al. Large-area, uniform, aligned arrays of $Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$ on carbon nanofiber for quasi-solid-state sodium-ion hybrid capacitors[J]. Small, 2019, 15(36): 1902466.

[57] GUO J Z, WANG P F, WU X L, et al. High-energy/power and low-temperature cathode for sodium-ion batteries: *In situ* XRD study and superior full-cell performance[J]. Adv Mater, 2017, 29(33): 1701968.

[58] MA C, XU T, YAN C, et al. Mechanism investigation of high performance $Na_3V_2(PO_4)_2O_2F$/reduced graphene oxide cathode for sodium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2021, 482: 228906.

[59] JIN H, LIU M, UCHAKER E, et al. Nanoporous carbon leading to the high performance of a $Na_3V_2O_2(PO_4)_2F$@carbon/graphene cathode in a sodium ion battery[J]. Cryst Eng Comm, 2017, 19(30): 4287–4293.

[60] HOU Y, CHANG K, WANG Z, et al. Rapid microwave-assisted refluxing synthesis of hierarchical mulberry-shaped $Na_3V_2(PO_4)_2O_2F$@C as high performance cathode for sodium & lithium-ion batteries[J]. Sci China Mater, 2018, 62(4): 474–486.

[61] ZHAO L, RONG X, NIU Y, et al. Ostwald ripening tailoring hierarchically porous $Na_3V_2(PO_4)_2O_2F$ hollow nanospheres for superior high-rate and ultrastable sodium ion storage[J]. Small, 2020, 16(48): 2004925.

[62] ZHANG Z, CHEN Z, MAI Z, et al. Toward high power-high energy sodium cathodes: A case study of bicontinuous ordered network of 3D porous $Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$/rGO with pseudocapacitance effect[J]. Small, 2019, 15(14): 1900356.

[63] ZHAO X X, GU Z Y, GUO J Z, et al. Dual anionic substitution engineering for an advanced NASICON phosphate cathode in sodium-ion batteries[J]. Mater Chem Front, 2021, 5(15): 5671–5678.

[64] CHOU S L, PAN Y, WANG J Z, et al. Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(38): 20347–20359.

[65] CHEN H, LING M, HENCZ L, et al. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices[J]. Chem Rev, 2018, 118(18): 8936–8982.

[66] WANG M, HUANG X, WANG H, et al. Synthesis and electrochemical performances of $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$/C composites as cathode materials for sodium ion batteries[J]. RSC Adv, 2019, 9(53): 30628–30636.

[67] WANG M, WANG K, HUANG X, et al. Improved sodium storage properties of Zr-doped $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$/C as cathode material for sodium ion batteries[J]. Ceram Int, 2020, 46(18): 28490–28498.

[68] ZHAO J, YANG X, YAO Y, et al. Moving to aqueous binder: A valid approach to achieving high-rate capability and long-term durability for sodium-ion battery[J]. Adv Sci, 2018, 5(4): 1700768.

[69] SUBRAMANIAN Y, OH W, CHOI W, et al. Optimizing high voltage $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ cathode for achieving high rate sodium-ion batteries with long cycle life[J]. Chem Eng J, 2021, 403: 126291.

[70] LI L, ZHANG N, SU Y, et al. Fluorine dissolution-induced capacity degradation for fluorophosphate-based cathode materials[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(20): 23787–23793.

[71] NGUYEN L H B, BROUX T, CAMACHO P S, et al. Stability in water and electrochemical properties of the $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$–$Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$ solid solution[J]. Energy Storage Mater, 2019, 20: 324–334.

[72] HWANG J, MATSUMOTO K, HAGIWARA R. Electrolytes toward high-voltage $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ positive electrode durable against temperature variation[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(34): 2001880.

[73] MA D, ZHANG L L, LI T, et al. Enhanced electrochemical performance of carbon and aluminum oxide co-coated $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ cathode material for sodium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2018, 283: 1441–1449.

[74] YAN G, MARIYAPPAN S, ROUSSE G, et al. Higher energy and safer sodium ion batteries via an electrochemically made disordered $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ material[J]. Nat Commun, 2019, 10: 585.