

类石墨烯纳米片提升钒基磷酸盐正极储钠性能

邓泽荣¹, 李 涛², 丁晓凯¹, 张露露¹, 孙华斌³, 孙 畅¹, 杨学林^{1,2,3}

(1. 三峡大学电气与新能源学院, 湖北省新能源微电网协同创新中心, 湖北 宜昌 443002;

2. 三峡大学分析测试中心, 湖北 宜昌 443002; 3. 三峡大学材料与化工学院, 湖北 宜昌 443002)

摘 要: 钒基磷酸盐复合材料(VPC)凭借其优异的结构稳定性和灵活的电压可调性, 成为钠离子电池正极材料的候选者之一。然而, VPC 本征电导率低和离子扩散速率慢等固有缺陷导致 VPC 存在倍率性能和循环稳定性不足的问题。采用简单的溶胶-凝胶辅助固相法, 结合类石墨烯纳米片(GNS)协同改性策略, 成功制备了一种由高容量 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF)和高稳定性 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)组成的新型双相 VPC(Bis-VPC)。GNS 在 Bis-VPC 颗粒间构建起三维多孔网络结构, 有效抑制了颗粒的无序生长与团聚, 同时促进了离子与电子的传输; 同时, GNS 还通过减少合成过程中的氟损失, 实现了 NVPF 与 NVP 相比比例的调控。优化后的 Bis-VPC 在 0.2 C 倍率下表现出 $118.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 在 20 C 高倍率下循环 5000 次后仍具有 90.4% 的容量保持率。上述结果揭示了 GNS 碳材料在调控 VPC 正极相组成中的关键作用, 为设计兼具高倍率和长寿命钠离子电池正极材料提供了新的研究思路。

关键词: 钠离子电池; 正极材料; 钒基磷酸盐复合材料; 相组分; 类石墨烯纳米片

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1814-13

网络出版时间: 2026-04-16



近年来, 钠离子电池(SIBs)凭借其资源丰富、成本低廉以及安全性较高等特点, 在规模化电化学储能系统中已受到广泛的关注^[1-6]。当前 SIBs 的研究难点在于开发兼具高能量密度、长循环寿命及快充能力强的正极材料。聚阴离子型钒基磷酸盐复合材料(VPC)因其优异的结构稳定性和灵活的电压可调性, 被视为极具潜力的 SIBs 正极候选材料之一^[7-9]。特别是, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF)作为典型的 VPC, 具有约 $128 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论容量和约 $500 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的理论能量密度。在 VO_4F_2 八面体基团中, 稳固的 V—F 键可以提高磷酸根阴离子的诱导效应, 使 NVPF 的平均工作电压达到 $\sim 3.85 \text{ V}$ (vs. Na/Na^+)^[9]。近期研究发现, 在烧结制备过程中, NVPF 不可避免地会发生氟元素损失, 这将导致局部电子结构发

生畸变并生成 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)杂相^[10, 11]。NVP 常表现出优异的循环稳定性而被用作为 SIBs 的正极材料, 但其作为 NVPF 合成过程中引入的杂质相时, 会在 3.4 V 处形成较低的氧化还原平台。在 NVPF 材料中, 过高含量的 NVP 材料不仅会导致工作电压下降, 还会使材料本征电化学行为发生改变^[12-15]。此外, NVPF 材料所固有的低电子电导率 ($\sim 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和缓慢 Na^+ 迁移速率等问题, 严重限制了其在钠离子电池中的应用^[16]。

针对上述难题, 研究人员围绕提升 VPC 正极材料的综合性能开展了大量研究^[17-24], 主要集中于体相结构调控和表面包覆改性等策略。其中, 碳包覆是提升聚阴离子型正极材料本征电导率的常用手段。受限于 VPC 的烧结温度, 热解碳的石墨化程度

收稿日期: 2025-05-07。 修订日期: 2025-06-20。

基金项目: 国家科技重大专项项目(2022YFB3807700); 国家自然科学基金项目(52072217); 湖北省自然科学基金创新与发展联合基金项目(2022CFD034); 湖北省自然科学基金项目(2024AFB295); 湖北省自然科学基金创新团体项目(2022CFA020); 湖北省科技厅重大科技创新项目(2019AAA164)。

第一作者: 邓泽荣(1999—), 男, 博士研究生。

通信作者: 丁晓凯(1990—), 男, 博士, 讲师;

张露露(1975—), 女, 博士, 教授;

杨学林(1973—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-05-07. Revised date: 2025-06-20.

First author: DENG Zerong (1999—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 15879371289@163.com

Correspondent author: DING Xiaokai (1990—), male, Ph.D., Lecturer.

ZHANG Lulu (1975—), female, Ph.D., Professor.

YANG Xuelin (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dingxiaokai@ctgu.edu.cn; luluzhang@ctgu.edu.cn; xlyang@ctgu.edu.cn

较低, 导致碳包覆 VPC 的电子电导率提升幅度有限。因此, 氧化石墨烯(GO)、碳纳米管(CNTs)等高导电性碳材料常被引入 VPC 制备过程中^[7, 25-27]。尽管这类碳材料能够有效改善本征电子电导率低的问题, 但其显著增加制备成本的问题仍不容忽视。因此, 开发兼具高石墨化程度与低成本优势的碳源, 对于提升 VPC 电导率具有重要意义。针对氟流失难题, Shraer 等^[28]研究发现, 原料热解反应会促进 HF 生成及 VF₃ 挥发。Gu 等^[29]认为碳材料可诱导钒离子局部电子结构发生变化。Yang 等^[10]系统研究了不同制备温度下, 氟损失对 NVPF 材料的相演变机制, 证实了 NVPF/NVP/C 复合材料可显著提升倍率和循环性能。由此可见, 开发高性价比的导电碳材料, 对同步提升 VPC 导电性并调控钒离子局域电子结构至关重要。

本研究采用溶胶-凝胶辅助固相法, 引入类石墨烯纳米片(GNS)作为调控介质, 成功制备了一种由高容量 NVPF 与高稳定性 NVP 两相组成的钒基磷酸盐复合材料(Bis-VPC)。GNS 的引入有效抑制了合成过程中的氟损失, 促进了 NVPF 主相的形成并显著提升了材料离子电导率。GNS 在 Bis-VPC 颗粒间构建了三维贯通的多孔网络结构, 不仅有效抑制了颗粒的无序生长与团聚, 还提高了离子/电子的传输速率。同时, 多孔结构显著增加了材料与电解液的接触界面面积。优化后 Bis-VPC 的电子电导率从 $1.25 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升至 $1.06 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 增幅达 5 个数量级。该材料在 0.2 C 下表现出 $118.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高可逆比容量, 在 20 C 倍率下循环 5000 次后容量保持率依旧高达 90.4 %。

1 实验

1.1 材料合成

1.1.1 类石墨烯纳米片制备 将 10 g 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)放置于充满氮气的管式炉中, 以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 800°C , 保温 2 h。自然冷却后, 将得到的黑色粉末浸入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀盐酸溶液, 充分搅拌 24 h 以去除所有含钠化合物。随后经过滤、超纯水与乙醇反复洗涤, 将收集的产物放置于 80°C 真空干燥箱中干燥 10 h, 从而得到 GNS。

1.1.2 VPC 合成 采用如图 1a 所示的溶胶-凝胶辅助固相法制备了原始及 GNS 改性的 VPC 样品。具体步骤如下: 首先将五氧化二钒(V_2O_5 , 1 mmol)与草酸二水合物($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 mmol)溶解于 30 mL 超纯水中, 在 60°C 恒温水浴中搅拌 30 min

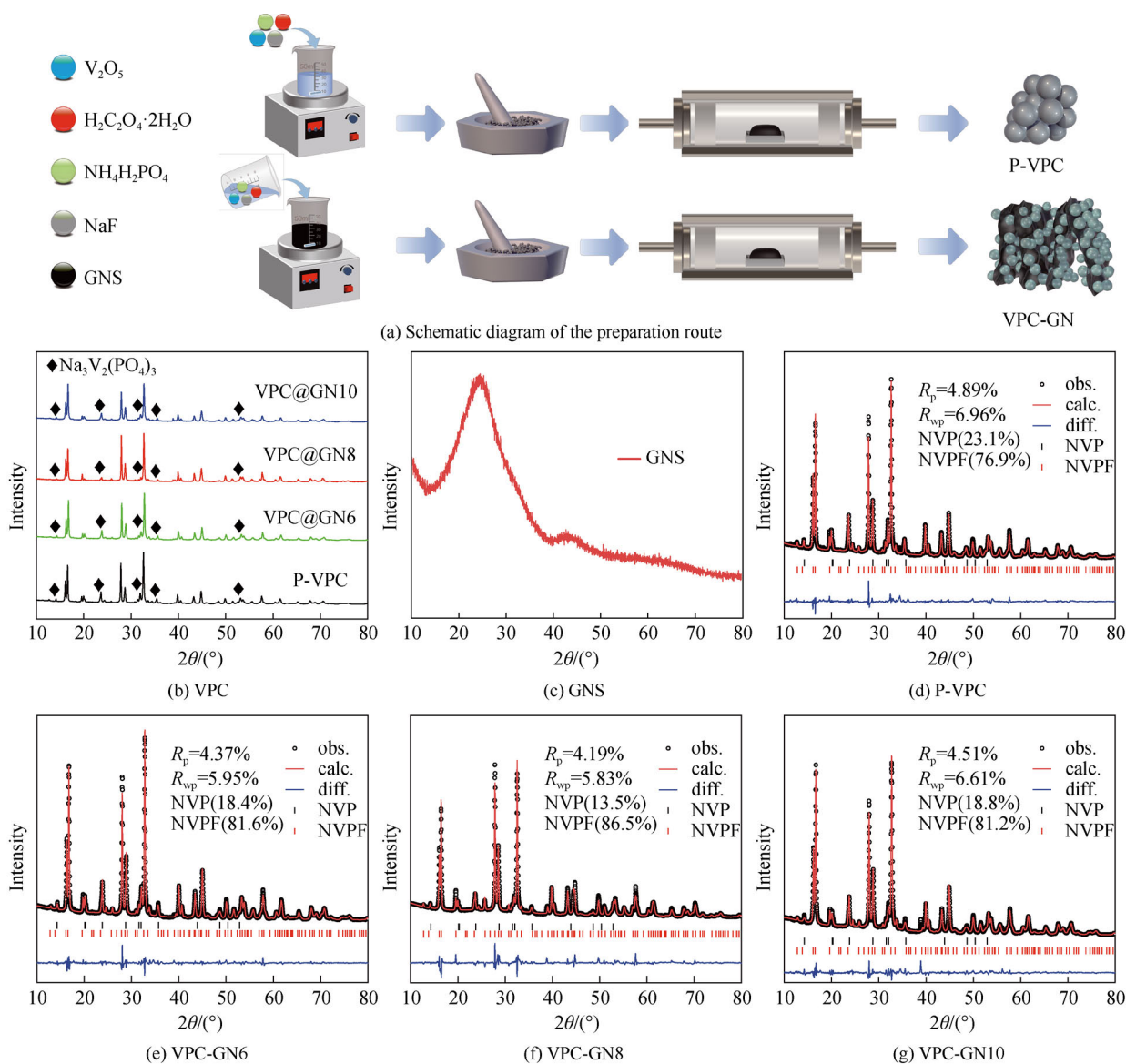
后, 初始悬浮液逐渐转变为澄清的绿色溶液。随后向该绿色溶液中加入磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 2 mmol)与氟化钠(NaF , 3 mmol)。然后, 将不同质量(0.025、0.033、0.041 g)的 GNS 粉末分别置于 10 mL 乙醇中并超声分散 5 min, 形成均匀分散液。将上述绿色溶液缓慢加入 GNS 分散液中, 持续在 60°C 水浴中搅拌直至溶剂蒸发并形成凝胶。所得凝胶放置于 80°C 烘箱中干燥过夜后研磨成粉, 最终将得到的粉末在氮气气氛中以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率, 先升至 350°C 预烧 5 h, 再升温至 600°C 保温 8 h, 自然冷却到室温后得到目标产物。最后, 将采用 0.025、0.033、0.041 g GNS 制备的钒基磷酸盐复合材料分别标记为 VPC-GN6、VPC-GN8 和 VPC-GN10。原始的 VPC 材料, 采用相同工艺制备但不添加 GNS, 标记为 P-VPC。

1.2 材料表征

采用日本理学 Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 辐射源)对样品进行物相分析, 扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $0.2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。利用日本电子 JSM-7500F 场发射扫描电子显微镜和 Talos F200 高分辨透射电子显微镜观察样品微观形貌。通过日本岛津 AXIS Supra 型 X 射线光电子能谱仪分析元素价态, 所有数据均以 C1s 峰(284.8 eV)校准。采用美国力可 CS600 碳硫分析仪和中国瑞柯 FT-300I 粉末电阻率测试仪分别测定材料碳含量与电子电导率。使用美国赛默飞世尔 Thermo Scientific DXR 激光共聚焦拉曼光谱仪获取材料拉曼光谱。

1.3 电化学性能测试

工作电极制备方法如下: 将活性物质(80%, 质量分数)、Super P 导电剂(10%, 质量分数)与聚偏氟乙烯粘结剂(10%, 质量分数)在 N-甲基吡咯烷酮中混合均匀。所得均匀浆料涂覆于铝箔表面, 在真空条件下 120°C 干燥 6 h。采用 GF/A-Whatman 玻璃纤维为隔膜, 金属钠片为对电极, 以 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸钠(NaClO_4)溶解于混合溶剂[碳酸乙烯酯(EC): 碳酸二甲酯(DMC): 碳酸甲乙酯(EMC)=1:1:1, 体积比]中并添加 2%(体积分数)氟代碳酸乙烯酯(FEC)的溶液为电解液, 组装成 CR2025 型扣式电池。恒电流充放电测试在 LAND CT2001A 型多通道电池测试系统上进行, 电压范围设定为 $3.0 \sim 4.4 \text{ V}$ 。采用 CHI660C 型电化学工作站进行电化学阻抗谱(EIS)测试(频率范围 $0.01 \text{ Hz} \sim 100.00 \text{ kHz}$)及循环伏安(CV)测试(扫描速率 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)。所有测试均在室温(25°C)条件下完成。



Note: R_p is residual factor; R_{wp} is weighted residual factor; NVP is $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; NVPF is $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

图1 P-VPC和VPC-GN样品制备路线示意图、XRD谱以及Rietveld精修结果

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation route, XRD patterns and Rietveld refinement results of P-VPC and VPC-GN samples

2 结果与讨论

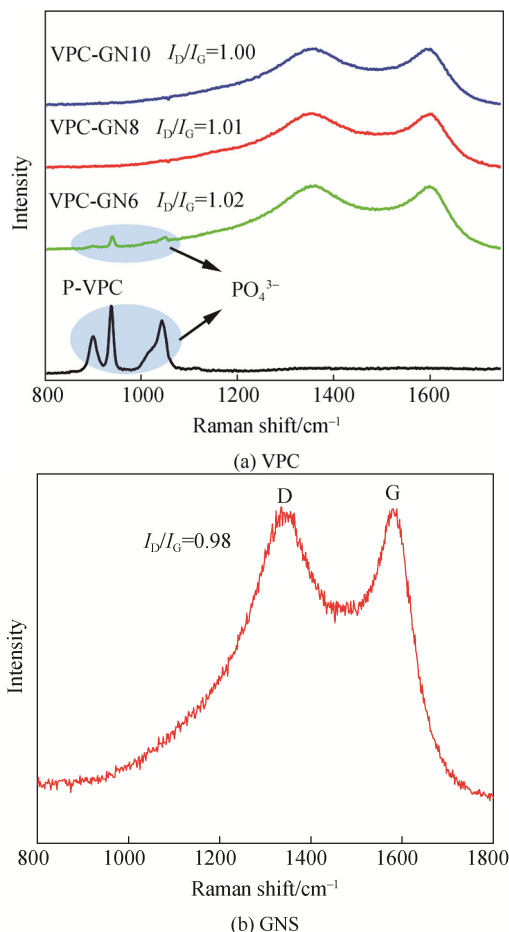
2.1 GNS对VPC结构和形貌影响

采用X射线粉末衍射(XRD)分析样品的晶体结构与物相组成。如图1b所示,所有样品的衍射峰主要归属于空间群为 $P42/mnm$ 的四方晶系 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 相(PDF#04-012-2207)^[11],表明NVPF相是VPC的主相。同时,在样品中也发现了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相(PDF#00-053-0018)的特征峰,这表明成功制备了双相VPC。值得注意的是,VPC-GN6、VPC-GN8和VPC-GN10样品的XRD谱中未检测到属于GNS特征峰,这归因于GNS的添加量较少(表

1,图1c)。为进一步解析晶体结构并确认物相比例,对4个样品进行了Rietveld精修,结果如图1d~图1g所示。精修模型同时采用了NVPF与NVP标准晶体结构。原始P-VPC的精修结果(图1d)显示出NVPF相仅占76.9%,NVP相达到了23.1%,这表明在合成过程中氟元素确实发生了流失并形成了NVP杂相,这与文献[11]和文献[30]报道相一致。值得注意的是,P-VPC中NVPF相的晶格参数 c 显著收缩(表2),这阻碍体相 Na^+ 迁移。而且,NVP相含量增加会加剧NVPF材料工作电压下降的风险。相比之下,GNS添加显著改变了两相的比例:NVPF相的含量从P-VPC的76.9%(质量分数)提升至

VPC-GN6 的 81.6%(图 1e), 并进一步增至 VPC-GN8 的 86.5%(图 1f), 同时 NVP 相比比例逐步降低。这表明适量 GNS 能有效抑制氟的流失。表 2 数据显示, VPC-GN8 中 NVPF 相的晶格参数 c 显著大于其他样品, 暗示了 VPC 材料局部结构发生了膨胀, 有利于 Na^+ 的快速传输。但 VPC-GN10 的两相比比例(图 1g)与 VPC-GN6 相近, 表明过量 GNS 并未发挥减少氟流失的作用。综上所述, 适量 GNS 的引入可有效降低氟元素流失, 进而改变 Bis-VPC 中 NVP 与 NVPF 的相组成比例。采用拉曼光谱来分析材料的碳结构, 测试结果如图 2a 和图 2b 所示。对于 P-VPC 样品, $800\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征峰归属于 PO_4^{3-} 四面体的反对称与对称伸缩振动^[31]。由于碳含量低(表 1 中 0.3%), P-VPC 样品的拉曼光谱中没有检测出属于碳材料的特征峰, 这就导致 PO_4^{3-} 基团部分处于暴露状态。随着 GNS 添加量的增加, PO_4^{3-} 峰强度逐渐减弱并最终消失, 这一现象表明 Bis-VPC 颗粒与 GNS 实现了良好结合。其余 3 个样品及 GNS 均在约 1353 cm^{-1} 和约 1592 cm^{-1} 处出现明显信号峰, 分别对应碳材料的 D 带(无序碳)和 G 带(有序石墨碳)。通过计算 D 峰与 G 峰强度比 (I_D/I_G) 可评估碳材料的石墨化程度^[13, 29, 31-33]。改性 VPC 样品(图 2a)及 GNS(图 2b)的 I_D/I_G 值均接近 1, 低于采用聚四氟乙烯、单宁酸、琼脂糖及石墨烯制备的 VPC 复合材料^[11, 29, 31, 33]。较小的 I_D/I_G 比值表明材料具有高的石墨化程度和导电性。实测

电导率数据(表 1)显示, 改性样品的电导率从 $1.25\times 10^{-9}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (P-VPC) 提升至 $2.40\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (VPC-GN8), 增幅达 5 个数量级。这表明 GNS 的引入不仅优化了表面包覆层的结构完整性, 还通过构建高效导电网络有效缓解了 Bis-VPC 的低本征电导率问题。



I_D is intensity of D peak; I_G is intensity of G peak.

图 2 样品的拉曼光谱
Fig. 2 Raman patterns of samples

利用 X 射线光电子能谱(XPS)对 P-VPC 与 VPC-GN8 样品表面的元素化学状态进行分析。如图 3a 所示, 2 个样品的 C 1s 谱均可通过解卷积处理得到多个峰, 分别对应于不同类型的碳: C—C 键 ($\sim 284.80\text{ eV}$)、C—O 键 ($\sim 286.67\text{ eV}$) 和 C=O 键 ($\sim 289.39\text{ eV}$)^[32]。碳包覆层呈现出以 C—C 键为主导的键合状态。高分辨 V 2p XPS 谱(图 3b)显示, VPC-GN8 与 P-VPC 均表现出 2 个特征峰, 其中 V $2p_{1/2}$ 峰位于 $\sim 524.59\text{ eV}$ 和 524.19 eV 处, V $2p_{3/2}$ 峰位于约 517.48 eV 和约 517.03 eV 处^[33]。经计算可知, VPC-GN8 与 P-VPC 中 V $2p_{1/2}$ 与 V $2p_{3/2}$ 峰的结合能

表 1 GNS 和 VPC 样品的碳含量和电子电导率

Table 1 Carbon content and electrical conductivity of the GNS and VPC samples

Samples	Mass fraction of carbon/%	Electrical conductivity/ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
GNS		2.40×10^{-2}
P-VPC	0.30	1.25×10^{-9}
VPC-GN6	3.48	1.45×10^{-4}
VPC-GN8	5.40	2.40×10^{-4}
VPC-GN10	5.93	2.76×10^{-4}

表 2 样品及标准 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相的晶格参数

Table 2 Lattice parameters of samples and standard $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Samples	NVPF	NVP
P-VPC	$a=b=9.04, c=10.63\text{ \AA}$	$a=b=8.76, c=21.82\text{ \AA}$
VPC-GN6	$a=b=9.04, c=10.64\text{ \AA}$	$a=b=8.75, c=21.83\text{ \AA}$
VPC-GN8	$a=b=9.04, c=10.73\text{ \AA}$	$a=b=8.73, c=21.88\text{ \AA}$
VPC-GN10	$a=b=9.04, c=10.65\text{ \AA}$	$a=b=8.76, c=21.85\text{ \AA}$
Standard phase	$a=b=9.05, c=10.71\text{ \AA}$	$a=b=8.73, c=21.80\text{ \AA}$

差值分别是 7.16 eV 和 7.11 eV, 这一结果表明 VPC-GN8 中 V 离子仍保持与 P-VPC 相一致的氧化态(+3)。值得注意的是, VPC-GN8 的 V 2p_{1/2} 和 V 2p_{3/2} 峰均朝着高结合能方向出现了轻微的偏移, 表明 V³⁺ 周围的电子云密度降低, 这是由于钒和电负性更强的 F 元素结合而引发的。对于 F 1s 谱(图 3c), 其可分解为 2 个峰: 约 684.80 eV 处的峰对应于 V—F 键, 而约 687.30 eV 处的峰则归属于 C—F 键^[11, 34]。VPC-GN8 中 V—F 键的峰积分面积相较于 P-VPC 显著增大, 这意味着氟元素的损

失在该样品中得到了有效抑制。由于 F⁻ 具有较高的电负性, 其含量的增加会诱导 V³⁺ 的电子结构发生变化, 进而导致 V 2p 峰朝着高结合能区移动。此外, 在 O 1s 谱(图 3d)中, P—O 键和 V—O 键均向高结合能方向偏移, 表明氧原子周围的电子云密度降低, 氧原子处于更缺电子的化学环境, 这与氟取代氧或更强的电负性原子/基团键合有关。综上所述, GNS 不仅能减少合成过程中的氟流失, 还可优化 V³⁺ 的电子结构, 这种双重作用有望改善 VPC 的电化学性能。

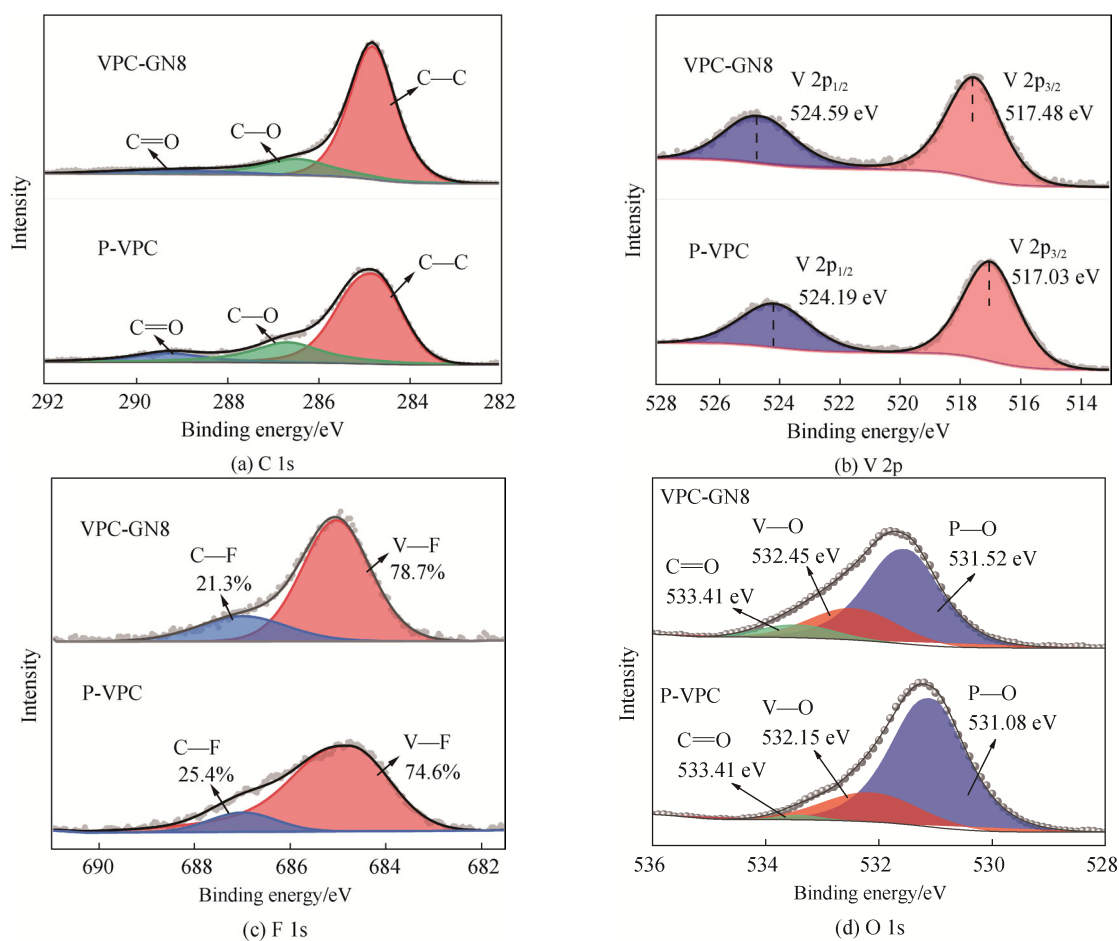


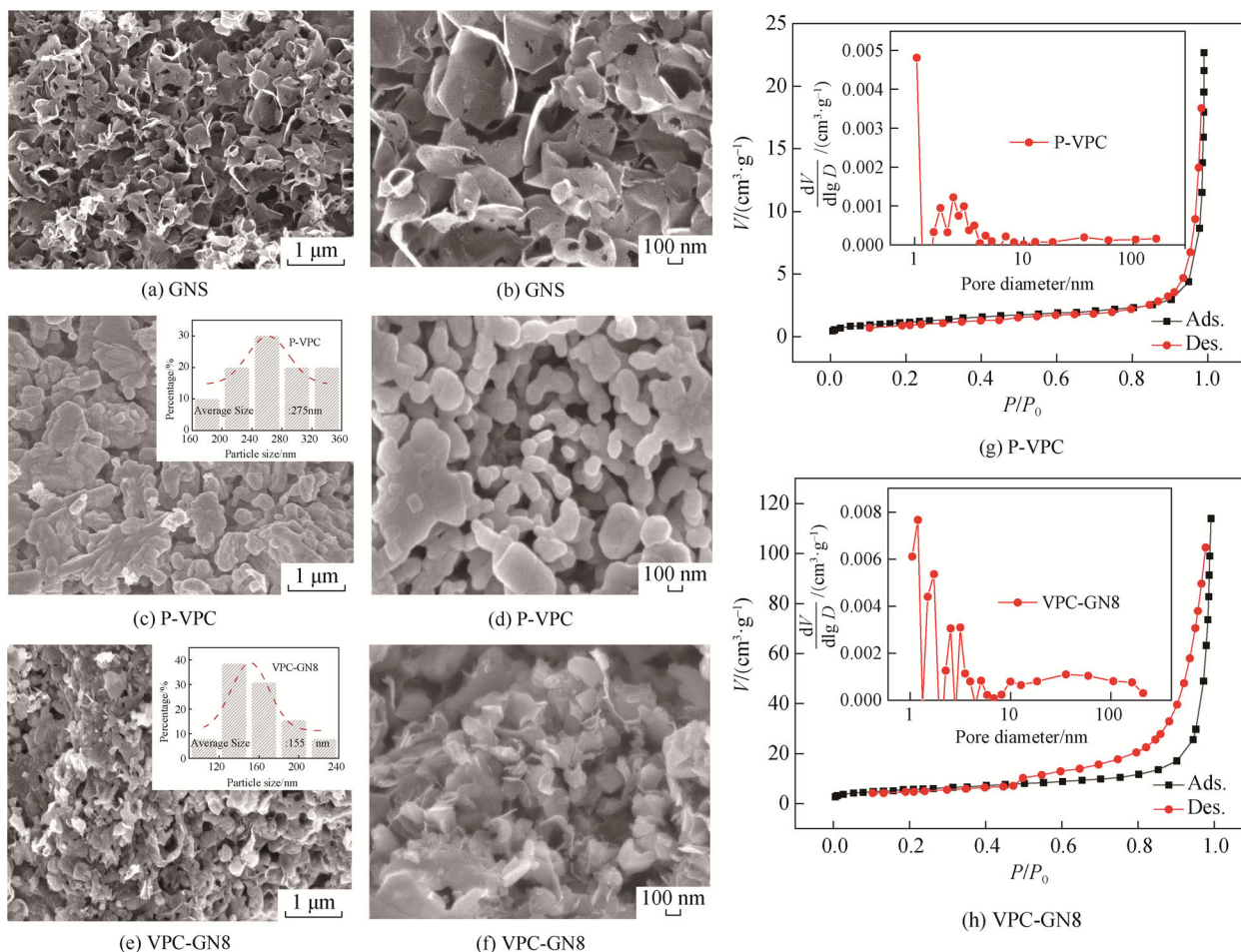
图 3 P-VPC 和 VPC-GN8 样品的高分辨 XPS 谱
Fig. 3 XPS spectra for P-VPC and VPC-GN8 samples

运用扫描电子显微镜(SEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对 P-VPC 与 VPC-GN8 样品的微观形貌进行检测。由图 4a 和图 4b 可见, GNS 呈现出均匀分散的片状结构。未添加 GNS 的 P-VPC 样品(图 4c 和图 4d)存在严重的颗粒团聚现象, 一次颗粒的平均粒径达到了 275 nm。然而, 在引入 GNS 的 VPC-GN8 中(图 4e 和图 4f), 颗粒团聚现象得到了显著缓解, 一次颗粒的平均粒径降至 155 nm。这表

明 GNS 在调控颗粒尺寸方面发挥关键作用, 可缩短体相 Na⁺ 扩散路径。同时, GNS 均匀分散于初级颗粒之间, 还起到了锚定的作用, 有助于构建高效的电子导电网络, 从而提升 VPC 的电化学性能。氮吸附-脱附等温线(图 4g 和图 4h)显示, P-VPC 与 VPC-GN8 均展现出 IV 型曲线的特征, 但是后者伴随着更为明显的 H3 型滞后环, 这意味着 VPC-GN8 有更突出的介孔特性和更丰富的孔隙结构。通过

BET 测试得到的结果显示, P-VPC 样品的孔隙体积和平均孔径分别为 $0.029 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 15.583 nm ; VPC-GN8 样品的孔隙体积和平均孔径分别为 $0.175 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 26.149 nm 。此外, VPC-GN8 的比表面积($19.96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)明显高于 P-VPC($4.37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),

这进一步证实了 GNS 确实能提供丰富的孔隙结构和缩短 Na^+ 的扩散路径。上述结果表明, 适量引入 GNS 能够有效抑制颗粒的生长, 增大材料的比表面积, 同时构建起导电网络, 最终实现 Bis-VPC 离子/电子传输性能的提升。



V is adsorbing capacity; D is pore diameter; Ads. is nitrogen adsorption curve; Des. is nitrogen desorption curve; P is gas adsorption equilibrium pressure; P_0 is the saturated vapor pressure of a gas at the adsorption temperature.

图 4 样品的 SEM 照片和氮气吸附-脱附曲线

Fig. 4 SEM images and nitrogen adsorption-desorption curves of samples

采用透射电子显微镜(TEM)进一步对 P-VPC 与 VPC-GN8 的微观结构进行检测。由图 5a 可见, P-VPC 颗粒存在明显的团聚现象, 并形成了微米级的团聚大颗粒, 这与 SEM 的测试结果相一致。在 P-VPC 中, 0.318 nm 的晶面间距对应于 NVPF 相的 (220) 晶面。在 P-VPC 颗粒的边缘观察到厚度大约为 4 nm 的非晶碳包覆层, 这说明在烧结过程中, 草酸分解之后的残留物均匀沉积在材料颗粒表面, 有利于提高材料颗粒的电子电导率。从 VPC-GN8 的 TEM 照片(图 5b)中可以发现, 颗粒之间通过 GNS 相互连接, 这样不仅构建起导电网络, 同时

也减少了颗粒之间的团聚。VPC-GN8 颗粒表面同样覆盖着由草酸碳化所形成的厚度大约为 4 nm 的碳包覆层。清晰的晶格条纹(0.284 nm)可以归属于 NVPF 相的 (310) 晶面, 而边缘的 GNS 层也显示出清晰且不连续的晶格条纹, 晶格间距大约为 0.384 nm , 这说明 GNS 具有一定的结晶度, 这与图 1c 和图 2b 显示的结果相一致。EDS 能谱元素分布图(图 5c)显示出在 VPC-GN8 颗粒表面均匀分布着 V、C、F 元素。GNS 区域检测出微量的氟元素, 表明存在 C—F 键, 这与 F 1s XPS 光谱的分析结果(图 3c)相一致。

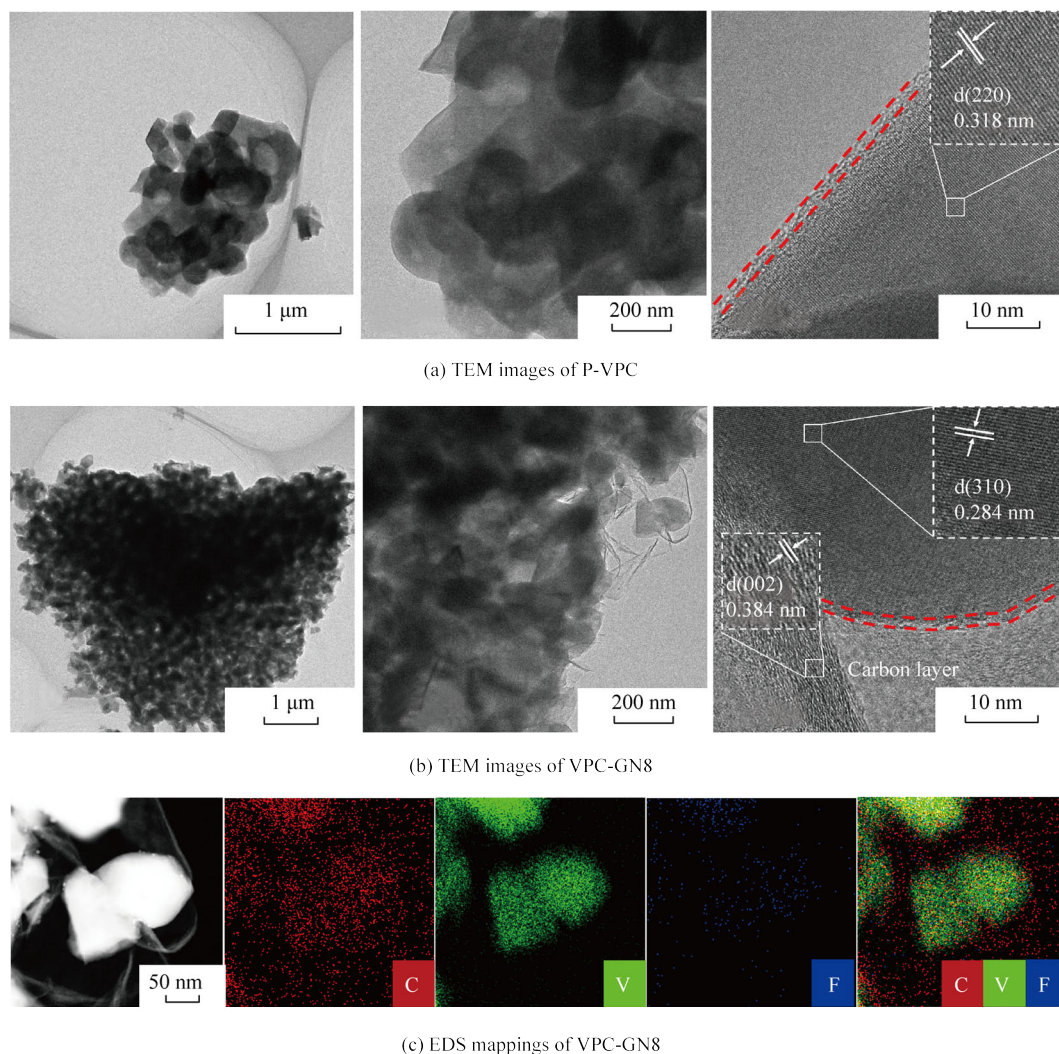


图 5 样品的 TEM 照片和 EDS 能谱元素分布图
Fig. 5 TEM images and EDS mappings of samples

2.2 GNS 对 VPC 电化学性能的影响

图 6a 显示出在 3.0~4.4 V 电压窗口和 0.2 C 倍率下 4 个样品的首次充放电曲线。这些曲线呈现出 3 对稳定的氧化还原平台，分别与 Na^+ 的分步脱出/嵌入过程以及 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 氧化还原反应过程相对应，这属于 VPC 典型的电化学行为。考虑到 NVPF 与 NVP 相在晶体结构方面的差异，电位在约 3.4 V 处的氧化还原峰属于 NVP 相，而电位在约 3.6 V 和 4.1 V 处的氧化还原峰则对应于 NVPF 相。而且，在首次脱/嵌钠离子过程中，P-VPC 与 VPC-GN8 的 CV 曲线(图 6b)均表现出相似的氧化还原反应。尽管 2 个样品在约 3.4 V 处的氧化还原峰位没有出现明显的偏移情况，但是 VPC-GN8 的氧化还原峰显示出更高的强度，这表明 NVP 相的电化学动力学得到有效的改善。相比之下，在 VPC-GN8 中，属于 NVPF 相的氧化还原峰显示出尖锐的峰形和更高的电位，这说明

GNS 的引入强化了氧化还原反应，进而使得材料的平均电压得以提升。另外，VPC-GN8 中 O2-R2 和 O3-R3 氧化还原对的电位差(表 3)小于 P-VPC，意味着电极极化程度有所降低。正因如此，VPC-GN8 在 0.2 C 倍率下首次放电容量达到 $118.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，明显高于 P-VPC ($78.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)、VPC-GN6 ($100.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和 VPC-GN10 ($97.1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)。在 0.2 C 倍率下循环 50 次后(图 6c)，VPC-GN8 依旧表现出 $115.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高放电容量和 94.0% 的高容量保持率，显著优于 P-VPC ($62.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 79.0%)。从图 6d 中可以看出，P-VPC 的初始平均电压为 3.60 V，而 VPC-GN8 的初始平均电压提升至 3.62 V，增幅大约 20 mV。这些结果表明对 Bis-VPC 中 NVP 与 NVPF 相的比例进行调整，能够优化 Na^+ 传输路径，同时增强氧化还原反应可逆性，进而提升材料的循环稳定性与平均电压。

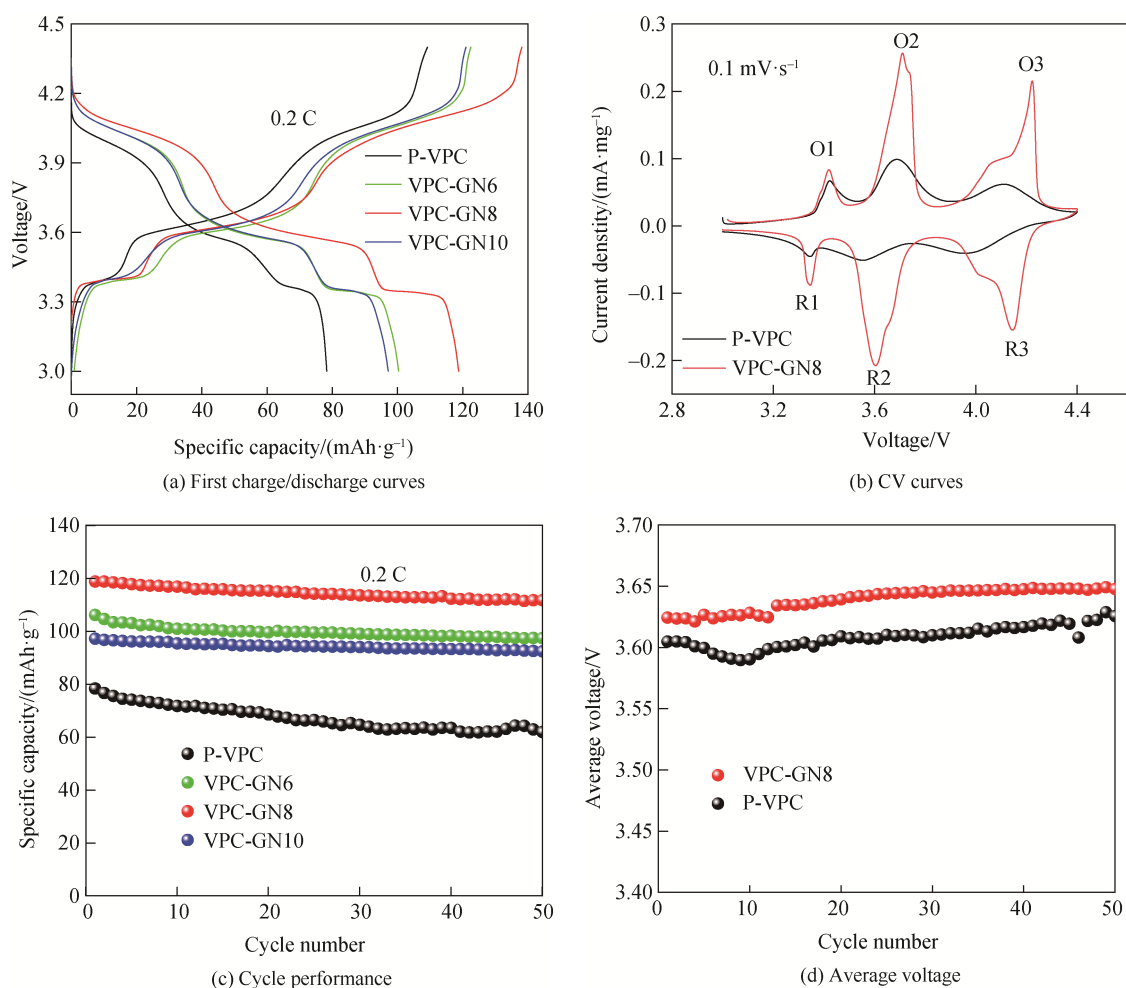


图 6 样品的首次充放电曲线、CV 曲线、循环性能和平均电压图

Fig. 6 The first charge/discharge curves, CV curves, cycle performance and average voltage of samples

表 3 P-VPC 和 VPC-GN8 样品在 CV 曲线中氧化还原峰位及其电位差

Table 3 Redox peak positions and their potential differences in CV curves of P-VPC and VPC-GN8

Sample	Potential/V						Potential difference/V		
	O1	O2	O3	R1	R2	R3	O1-R1	O2-R2	O3-R3
P-VPC	3.423	3.687	4.108	3.347	3.556	3.954	0.076	0.133	0.124
VPC-GN8	3.420	3.708	4.224	3.346	3.605	4.145	0.074	0.103	0.070

图 7a 显示的是 P-VPC 与 VPC-GN8 的倍率性能图。在 0.2、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 C 倍率下, P-VPC 的平均放电容量分别是 80.9、58.6、42.5、26.2、9.4、0.5 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 当测试倍率返回到 0.2 C 时, 其容量可回升至 72.7 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这说明 VPC 中较高比例的 NVP 相和较差的导电性是不利于 Na^+ 在高倍率下的快速扩散。相比之下, 在 0.2、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 C 倍率下, VPC-GN8 的平均放电容量分别达到了 114.3、111.9、106.3、102.9、93.3 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 而且返回到 0.2 C 时, 其容量依然有 116.7 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这表明 VPC-GN8 材料具有良好的

Na^+ 可逆存储特性。特别是, 随着测试倍率的升高, 对比 VPC-GN8(图 7b)和 P-VPC(图 7c)的充放电曲线, VPC-GN8 能够保持得更为完整。尤其是在 5 C 以上的倍率时, VPC-GN8 充放电曲线上的氧化还原平台依然清晰分辨, 这充分表明 VPC-GN8 具有快速扩散动力学特性。此外, 在 0.2~20.0 C 全倍率范围内, VPC-GN8 的平均电压(图 7d)均高于 P-VPC。

图 8a 展示了 VPC-GN8 良好的长期循环稳定性。在 20 C 倍率下快速活化 50 次循环后, VPC-GN8 的放电容量能够达到 93.8 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 而在后续长达 5000 圈的循环之后, 其容量保持率可达到 90.4%

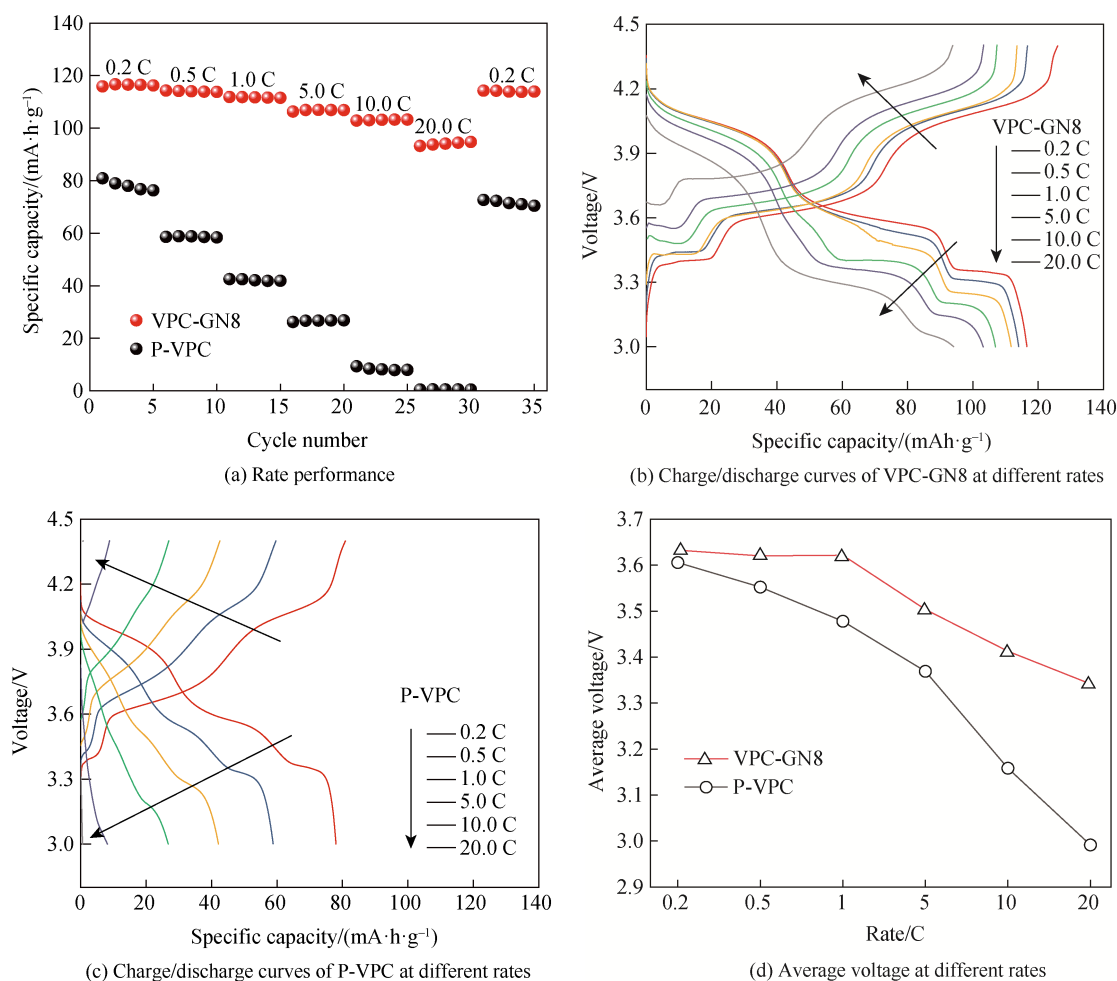


图7 样品在不同倍率下的容量、曲线和平均电压
Fig. 7 The capacity, curves and average voltage of samples at different rates

(此保持率是基于循环过程中最大初始放电容量来进行计算的), 这就意味着每圈的容量衰减仅为 0.001 24%。图 8b 显示, VPC-GN8 的充放电曲线在多次循环过程中基本保持高度的一致性, 凸显出材料具有优异的结构稳定性。与近期报道的多种 VPC(图 8c)相比, VPC-GN8 在长循环性能方面展现出了显著优势。上述结果表明, 通过引入适量的 GNS 来调控相组成, 并且构建起高导电网络, 能够拓宽 Na⁺的迁移通道, 有效促进离子/电子的传输, 同时提升材料的电子导电性, 进而增强材料在高倍率条件下的耐久性。这些对加快 VPC 在钠离子电池中的实际应用具有十分重要的意义。

采用电化学阻抗谱(EIS)技术研究了 P-VPC 与 VPC-GN8 的扩散动力学行为。如图 9a 所示, 所有样品的 Nyquist 曲线均呈现出相似的曲线特征: 在高频区域出现的半圆对应于电荷转移电阻(R_{ct}), 而低频区的直线则反映了 Warburg 阻抗^[35, 36]。通过等效电路对 EIS 曲线进行拟合(图 9a 插图), 所得到的

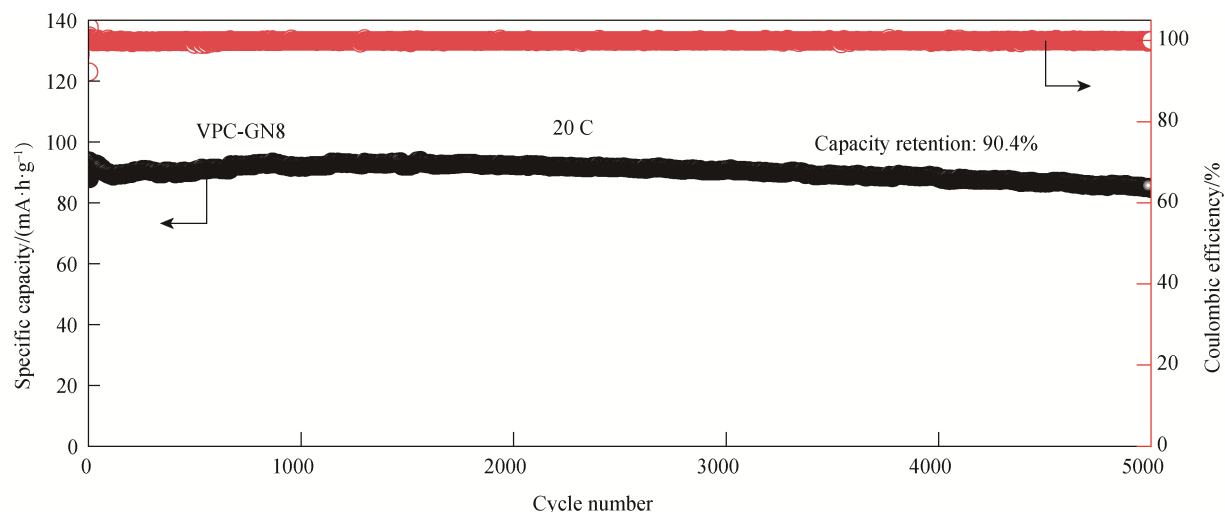
结果显示, VPC-GN8 的 R_{ct} 值(190 Ω)明显低于 P-VPC(490 Ω), 这说明 Bis-PVC 中, NVP 相比比例的降低有助于减少体相电荷转移阻抗。此外, 图 9b 展示了 Z' (材料电阻)与 $\omega^{-1/2}$ (角速度的平方根)的关系曲线。

Na⁺扩散系数(D_{Na^+})与 Warburg 系数(σ)有着密切相关, 如式(1)^[31]所示。

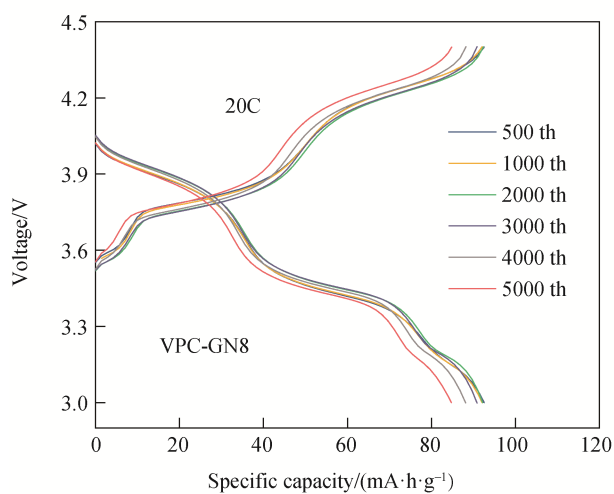
$$D_{Na^+} = R^2 T^2 / (2n^2 A^2 F^4 C^2 \sigma^2) \quad (1)$$

式中: R 为气体常数; T 为绝对温度; n 为每摩尔参与电极反应的转移电子数; A 为电极表面积; F 为法拉第常数; C 为电解液中钠离子的溶度; σ 为 Warburg 系数, 与 Z' 相关。

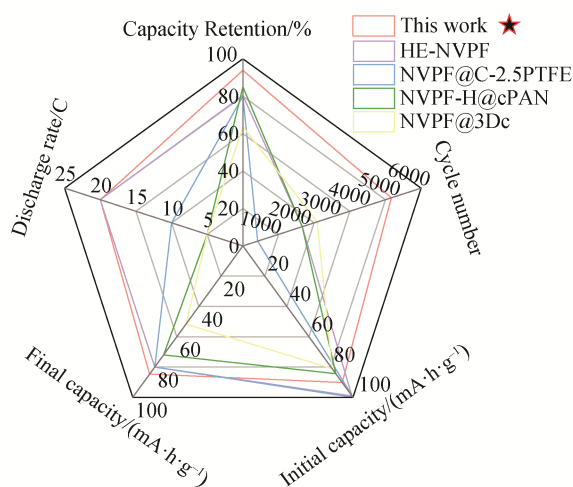
VPC-GN8 呈现出较小的斜率值, 表明其 Na⁺迁移动力学得到了显著改善。经过计算, VPC-GN8 的 D_{Na^+} 值是 $1.20 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 高于 P-VPC 的 $5.43 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。高 Na⁺扩散速率与较低的 R_{ct} 值共同表明, 高导电网络与碳包覆层的有效构建, 极大地提升了 Bis-VPC 中 Na⁺与电子的传输效率。



(a) Long-cycle performance of VPC-GN8



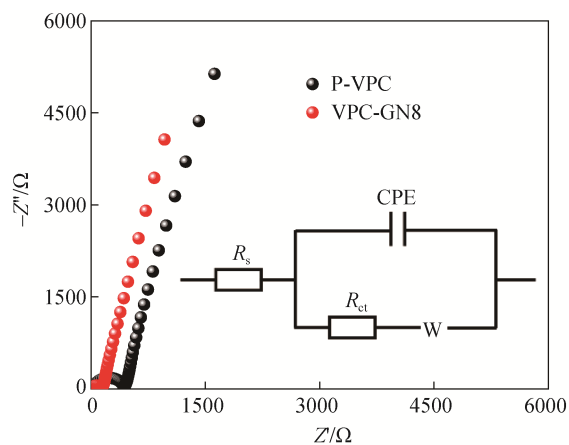
(b) Charge/discharge curves of VPC-GN8 at different cycles



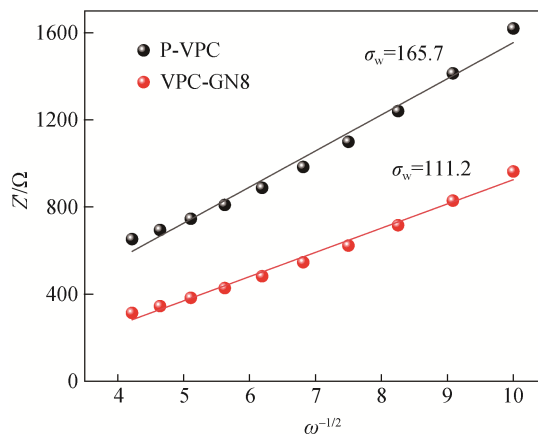
(c) The cyclic performance in comparison

图 8 VPC-GN8 的长循环性能和其他已报道的 NVPF 材料的性能对比

Fig. 8 Long-cycle performance of VPC-GN8 compared with the performance of other reported NVPF materials



(a) EIS curves

(b) Fitted linear relationships of Z' with $\omega^{-1/2}$

Z'' is the imaginary part of impedance; Z' is the real part of impedance; R_s is electrolyte resistance; R_{ct} is charge transfer resistance; W is Warburg impedance; CPE is electrical double-layer capacitor; σ_w is slope of the fitting line; ω is frequency.

图 9 样品的 EIS 曲线、 Z' 和 $\omega^{-1/2}$ 的线性拟合Fig. 9 EIS curves and fitted linear relationships of Z' with $\omega^{-1/2}$ for samples

3 结论

本工作成功制备了由高容量 NVPF 相和高稳定性 NVP 相组成的双相 VPC。通过设计独特的类石墨烯纳米片协同策略,实现了 VPC 中 NVPF 与 NVP 相的比例调控。XRD、XPS 及 Rietveld 精修结果表明,引入适量的 GNS 有效调节了 VPC 中 NVP 相的含量,同时拓宽了 Na^+ 离子传输通道。Raman、SEM、TEM 及 EIS 测试显示, GNS 不仅抑制了颗粒的无序生长与团聚,还促进了离子/电子高效传输网络的构建。改性后的样品表现出较高的可逆容量、优异的倍率性能及超长的循环寿命。这种通过类石墨烯纳米片提升离子与电子导电性的新型改性策略,可加速高能量密度钒基磷酸盐正极材料在钠离子电池规模化储能中的应用进程。

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] DENG L, SUN G, GOH K, et al. Facile one-step carbothermal reduction synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ serving as cathode for sodium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2019, 298: 459–467.
- [4] YAO Y, ZHANG L, GAO Y, et al. Assembly of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ nanoparticles in reduced graphene oxide enabling superior Na^+ storage for symmetric sodium batteries[J]. RSC Adv, 2018, 8(6): 2958–2962.
- [5] ZHU C, WU C, CHEN C C, et al. A high power-high energy $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ sodium cathode: investigation of transport parameters, rational design and realization[J]. Chem Mater, 2017, 29(12): 5207–5215.
- [6] 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]. J Electroanal Chem, 2020, 856: 113694.
- [7] 朱超, 涂健, 丁元力. 钠离子电池正极材料氟磷酸钒钠的研究现状与展望[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(1): 158–173.
ZHU Chao, TU Jian, DING Yuanli. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(1): 158–173.
- [8] WANG T S, ZHANG W, LI H X, et al. N-doped carbon nanotubes decorated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ as a durable ultrahigh-rate cathode for sodium ion batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2020, 3(4): 3845–3853.
- [9] LI L, XU Y L, SUN X F, et al. High capacity-favorable tap density cathode material based on three-dimensional carbonous framework supported $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ nanoparticles[J]. Chem Eng J, 2018, 331: 712–719.
- [10] YANG Z, LI G L, SUN J Y, et al. High performance cathode material based on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2020, 25: 724–730.
- [11] SUN C, ZHANG L L, DENG Z R, et al. PTFE-derived carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode material for high-performance sodium ion battery[J]. Electrochim Acta, 2022, 432: 141187.
- [12] PI Y Q, GAN Z W, YAN M Y, et al. Insight into pre-sodiation in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ @ hard carbon full cells for promoting the development of sodium-ion battery[J]. Chem Eng J, 2021, 413: 127565.
- [13] ZHOU T, CHEN Y J. Thiourea induced the N/S Co-doped carbon skeleton suppressing the dissolution of V to boost superior cyclic stability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. Carbon, 2024, 218: 118778.
- [14] ZHANG H, HASA I, BUCHHOLZ D, et al. Effects of nitrogen doping on the structure and performance of carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathodes for sodium-ion batteries[J]. Carbon, 2017, 124: 334–341.
- [15] TAO S, CUI P X, HUANG W F, et al. Sol-gel design strategy for embedded $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ particles into carbon matrices for high-performance sodium-ion batteries[J]. Carbon, 2016, 96: 1028–1033.
- [16] LI L, XU Y L, CHANG R, et al. Unraveling the mechanism of optimal concentration for Fe substitution in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ for Sodium-Ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2021, 37: 325–335.
- [17] ZHAO C L, WANG Q D, YAO Z P, et al. Rational design of layered oxide materials for sodium-ion batteries[J]. Science, 2020, 370(6517): 708–711.
- [18] WEI F L, ZHANG Q P, ZHANG P, et al. Review: Research progress on layered transition metal oxide cathode materials for sodium ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2021, 168(5): 050524.
- [19] LU J L, ZHANG J W, HUANG Y Y, et al. Advances on layered transition-metal oxides for sodium-ion batteries: A mini review[J]. Front Energy Res, 2023, 11: 1246327.
- [20] QIAN J F, WU C, CAO Y L, et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(17): 1702619.
- [21] XIE B X, SUN B Y, GAO T Y, et al. Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries[J]. Coord Chem Rev, 2022, 460: 214478.
- [22] YANG Y J, ZHOU J B, WANG L L, et al. Prussian blue and its analogues as cathode materials for Na-, K-, Mg-, Ca-, Zn- and Al-ion batteries[J]. Nano Energy, 2022, 99: 107424.
- [23] SHARMA L, ADIGA S P, ALSHAREEF H N, et al. Fluorophosphates: Next generation cathode materials for rechargeable batteries[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(43): 2001449.
- [24] BARPANDA P, LANDER L, NISHIMURA S I, et al. Polyanionic insertion materials for sodium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(17): 1703055.
- [25] HU L Z, CHENG S Q, XIAO S H, et al. Dually decorated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ by carbon and 3D graphene as cathode material for sodium-ion batteries with high energy and power densities[J]. ChemElectroChem, 2020, 7(19): 3975–3983.
- [26] LI Y S, LIANG X H, ZHONG G B, et al. Fiber-shape $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{N}$ -doped carbon as a cathode material with enhanced cycling stability for Na-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(23): 25920–25929.
- [27] YAN Y, XU J Q, CAO J M, et al. Fluorinated ionic liquid mediated nanostructure with enhanced conductivity and fluorine retention in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode toward high-performance sodium-ion

- batteries[J]. Chem Eng J, 2024, 498: 155640.
- [28] SHRAER S D, LUCHININ N D, TRUSSOV I A, et al. Development of vanadium-based polyanion positive electrode active materials for high-voltage sodium-based batteries[J]. Nat Commun, 2022, 13: 4097.
- [29] GU Z Y, GUO J Z, SUN Z H, et al. Carbon-coating-increased working voltage and energy density towards an advanced $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ cathode in sodium-ion batteries[J]. Sci Bull, 2020, 65(9): 702–710.
- [30] SUN X, WANG Z, HU Q, et al. Oxygen-tuned $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2y}\text{O}_{2y}$ ($0 \leq y < 1$) as high-rate cathode materials for rechargeable sodium batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2022, 5(12): 15799–15808.
- [31] JIANG N B, ZHANG L L, CUI C X, et al. Synthesis and electrochemical performance of uniform carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ using tannic acid as a chelating agent and carbon source[J]. ACS Appl Energy Mater, 2022, 5(1): 249–256.
- [32] SUBRAMANIAN Y, OH W, CHOI W, et al. Optimizing high voltage $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode for achieving high rate sodium-ion batteries with long cycle life[J]. Chem Eng J, 2021, 403: 126291.
- [33] YI G D, FAN C L, HU Z, et al. Construction of high performance N-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ cathode assisting by plasma enhanced chemical vapor deposition for sodium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2021, 383: 138370.
- [34] LI L, ZHAO J, ZHAO H Y, et al. Structure, composition and electrochemical performance analysis of fluorophosphates from different synthetic methods: Is really $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ synthesized [J]. J Mater Chem A, 2022, 10(16): 8877–8886.
- [35] LIANG K, ZHAO H S, LI J B, et al. Engineering crystal growth and surface modification of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode for high-energy-density sodium-ion batteries[J]. Small, 2023, 19(19): e2207562.
- [36] 王家虎, 王文馨, 杜鹏, 等. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{V}_2\text{O}_{5-x}$ 复合材料的制备及储钠性能研究[J]. 无机材料学报, 2019, 34(10): 1097–1102.
- WANG Jiahu, WANG Wenxin, DU Peng, et al. J Inorg Mater, 2019, 34(10): 1097–1102.

作者贡献声明:

邓泽荣、丁晓凯、张露露、杨学林: 提出研究方向、设计论文框架、撰写论文
邓泽荣、丁晓凯、张露露: 绘制图表、参与数据分析与论文撰写
邓泽荣、丁晓凯、张露露: 完善论文框架、修订论文
邓泽荣、丁晓凯、张露露、孙华斌、李 涛、孙 畅: 实验测试、参与数据分析

Enhanced Sodium Storage Performance of Vanadium-based Phosphate Cathodes via Graphene-like Nanosheets

DENG Zerong¹, LI Tao², DING Xiaokai¹, ZHANG Lulu¹, SUN Huabin³, SUN Chang¹, YANG Xuelin^{1,2,3}

(1. Hubei Provincial Collaborative Innovation Center for New Energy Microgrid, College of Electrical Engineering & New Energy, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China; 2. Analysis and Testing Center of Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China; 3. College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China)

Extended Abstract

Introduction Vanadium-based phosphate composite (VPC) can be used as a highly promising candidate for sodium-ion battery cathode materials due to its excellent structure stability and flexible voltage adjustability. However, some inherent limitations such as low intrinsic conductivity and low ion diffusion, lead to an inferior rate capability and an insufficient cycle stability in VPC materials. Efforts are dedicated to the improvement of cathode materials, such as bulk structure regulation and surface coating modification. Among them, carbon coating is usually applied to modify the inherently low conductivity of polyanion-type cathodes. The graphitization degree of pyrolytic carbon is restricted due to the limitation of VPC sintering temperature. This restriction results in a marginal enhancement of the electronic conductivity in carbon-coated VPC. To compensate for this deficiency, highly conductive carbon materials such as GO and CNTs are often incorporated into the fabrication process of VPC materials. Nevertheless, the utilization of these carbon materials can lead to a significant increase in production costs. It is thus crucial for improving the conductivity of VPC composite and simultaneously regulating the local electronic structure of vanadium ions to develop carbon materials with high cost-effectiveness and conductivity.

Methods A certain amount of sodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) was subjected to a sintering treatment in N_2 atmosphere at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h with a heating speed of $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. After natural cooling, the resultant black powder was then immersed in a dilute solution of HCl ($2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) for 24 h to remove all sodium-containing compounds. Subsequently, graphene-like nanosheets (marked as GNS) as the product were collected *via* filtering, repeated rinsing with ultrapure water and ethanol, and finally drying at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for overnight.

Vanadium pentoxide (V_2O_5 , 1 mmol) and oxalic acid dihydrate ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 mmol) were dissolved in 30 mL ultrapure water. After being stirred at $60\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min, the initially orange turbid solution gradually transformed into a clear green solution. Subsequently, ammonium dihydrogen phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 2 mmol) and sodium fluoride (NaF , 3 mmol) were added into the green solution above. Meanwhile, different specific quantities (*i.e.*, 0.025, 0.033 g and 0.041 g) of GNS powder were individually dispersed into 10 mL ethyl alcohol under ultrasonic agitation for 5 min to obtain a uniform dispersion solution. The green solution was then added to the dispersion solution above. The mixture solution was subjected to continuous stirring at $60\text{ }^\circ\text{C}$ until the gel was formed. Afterwards, the obtained gel was dried in an oven at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for overnight, and then ground into a fine powder. Finally, the resultant

powder was first sintered at 350 °C for 5 h and subsequently in N₂ atmosphere at 600 °C for 8 h with a heating rate of 3 °C·min⁻¹. The vanadium-base phosphate composites prepared with 0.025, 0.033 g and 0.041 g GNS powder were denoted as VPC-GN6, VPC-GN8 and VPC-GN10, respectively. For comparison purpose, a pristine VPC without GNS was prepared by the same method as for GNS modified VPC samples and labeled as P-VPC.

Results and discussion A novel biphasic-VPC composite (Bis-VPC), composed of high-capacity Na₃V₂(PO₄)₂F₃ (NVPF) and high-stability Na₃V₂(PO₄)₃ (NVP), is effectively prepared by a facile sol-gel assisted solid-state method, and facilitated by the incorporation of GNS. The results obtained from the XRD, XPS and Rietveld refinement demonstrate that the incorporation of an appropriate amount of GNS effectively modulates the content of the NVP phase in VPC composites, while simultaneously broadening the transport channels of Na⁺. Furthermore, The results of Raman spectra, SEM/TEM images, and EIS measurements indicate that GNS can suppress the uncontrolled growth and agglomeration of particles, and facilitate the construction of an efficient ion/electron conductive network. As a result, the electronic conductivity of the optimized sample is significantly enhanced by several orders of magnitude from the 1.25×10⁻⁹ S·cm⁻¹ to 1.06×10⁻⁴ S·cm⁻¹. Simultaneously, the VPC-GN8 shows a D_{Na^+} value of 1.20×10⁻¹² cm²·s⁻¹, surpassing that of the P-VPC (5.43×10⁻¹³ cm²·s⁻¹). The optimized sample also exhibits a high reversible specific capacity of 118.7 mAh·g⁻¹ at 0.2 C and maintains an excellent capacity retention of 90.4% after 5000 cycles at 20 C. These results indicate that the optimization of phase components through incorporating an appropriate amount of GNS and the construction of highly conductive networks can expand Na⁺ migration channels, facilitate ion and electron transport, and enhance electronic conductivity, thereby improving the durability under high-rate conditions.

Conclusions In this study, the incorporation of GNS could effectively mitigate the fluorine loss during the synthesis process, thereby facilitating the increase of NVPF phase and improvement of the ionic conductivity of Bis-VPC material. The introduction of GNS constructed an interconnected three-dimensional porous architecture within the matrix of Bis-VPC particles, effectively mitigating the uncontrolled growth and agglomeration of particles and accelerating the transport of both ions and electrons. In addition, the generated porous structure also increased the interface between Bis-VPC particles and electrolyte. Consequently, the modified sample exhibited improved reversible capacity, exceptional rate performance and ultra-long cycle life. This novel modification strategy, which enhanced ion and electronic conductivity through graphene like nanosheets, could accelerate the application of high-energy-density vanadium-based phosphate cathode materials in large-scale energy storage for SIBs.

Keywords Na ion batteries; cathode materials; vanadium-based phosphate composite; phase composition; graphene-like nanosheets