

分类号: TQ152

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210630148

题 目 钠离子电池铁基硫酸盐聚阴离子正极材料的制备及性能研究

题 目 Preparation and performance study of iron-based sulfate polyanionic cathode materials for sodium-ion batteries

学 生 姓 名 : 朱文庆

校 内 导 师 : 苗宗成教授

校 外 导 师 : 俞术雷教授

专 业 学 位 类 别 : 材料与化工

研究方向 (领域) : 化学工程

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：朱文庆

日期：2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：朱文庆

日期：2024 年 5 月 29 日

指导教师签名：苗宗成

日期：2024 年 5 月 29 日

钠离子电池铁基硫酸盐聚阴离子正极材料的制备及性能研究

摘 要

随着锂离子电池在电动汽车和大规模储能系统中的应用导致成本日益增长，锂离子电池因锂资源短缺的限制逐渐不足以支撑大规模储能系统的蓬勃发展。由于钠离子电池具有与锂离子电池相似的物理和化学性质，再加上钠储量丰富且成本低廉，钠离子电池被认为是一种理想的补充锂离子电池的储能技术。正极材料是开发优异性能钠离子电池的关键部分之一，在已报道的多种正极材料中，聚阴离子化合物因其坚固的晶体结构，能提供显著的稳定性和卓越的循环寿命，而受到广泛关注。其中，铁基材料具有丰富的资源，低成本和无毒的特点，同时铁基硫酸盐材料作为正极材料具有高电压，高循环稳定性和低成本的优势，因此被认为是钠离子电池的理想候选材料。但是铁基硫酸盐正极材料的本征电子导电性差，且对空气敏感，限制了其实际应用。基于此，本文主要以硫酸铁钠正极材料为研究对象，通过原位导电碳材料的包覆，提高材料的电子导电性和空气稳定性。具体研究内容如下：

(1) 一般来说，与碳材料复合是提高硫酸铁钠材料（NFS）储钠性能的有效策略。然而，碳材料对 NFS 正极材料电化学性能的作用尚未得到深入研究。为了揭示碳材料的作用，第三章的研究采用了多种导电碳材料制备 NFS@C 复合材料。其中，Ketjen Black 包覆的 NFS（NFS@KB）比表面积最大，有利于电解液的渗透，促进离子/电子的快速迁移，从而提高电化学性能。因此，NFS@KB 具有较长的循环寿命（1000 次循环后为 74.6mAh g^{-1} ）、优异的倍率性能（ 5 A g^{-1} 时为 61.5mAh g^{-1} ）和良好的高低温性能（ $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）。此外，通过组装工作电压高达 3.5 V 的 NFS@KB/hard carbon 全电池，进一步证明了 NFS@KB 正极的实用性。因此，这项研究表明，NFS 正极使用合适的碳材料能极大地激活其储钠性能。

(2) 通过原位碳包覆和调控硫酸亚铁和硫酸钠之间的摩尔比例创新性地制备出新型 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 正极材料，可以有效抑制非活性杂质的产生和活

性颗粒的团聚，从而提高材料的电化学性能，使其具有较大的可逆容量（ 0.01 A g^{-1} 电流密度下可逆容量为 113 mAh g^{-1} ）、超长的循环寿命（ 5.0 A g^{-1} 的高电流密度下循环 10000 圈之后，其容量保持率仍有 80.5 %）和优异的倍率性能（ 5.0 A g^{-1} 的电流密度下可逆容量高达 80 mAh g^{-1} ）。此外，还验证了 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 正极材料的快充性能和高的空气稳定性，并且在高温和低温条件下均具有良好的循环稳定性。因此，这项表明 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7$ 正极材料在钠离子电池领域具有广阔的应用前景。

关键词：钠离子电池，正极材料，聚阴离子，硫酸铁钠，碳包覆

PREPARATION AND PERFORMANCE STUDY OF IRON-BASED SULFATE POLYANIONIC CATHODE MATERIALS FOR SODIUM-ION BATTERIES

ABSTRACT

With the increasing cost of lithium-ion batteries in electric vehicles and large-scale energy storage systems, the limited availability of lithium resources is gradually hindering the rapid development of large-scale energy storage systems using lithium-ion batteries. Considering the similar physical and chemical properties to lithium-ion batteries, as well as the abundance and low cost of sodium, sodium-ion batteries are considered as an ideal alternative energy storage technology to supplement lithium-ion batteries. The cathode material is one of the key components in developing high-performance sodium-ion batteries. Among various cathode materials reported, polyanionic compounds have received widespread attention due to their robust crystal structure, significant stability, and excellent cycling life. Among them, iron-based materials have abundant resources, low cost, and nontoxicity. Iron-based sulfate materials, as cathode materials, offer advantages such as high voltage, high cycle stability, and low cost, making them ideal candidates for sodium-ion batteries. However, the intrinsic electron conductivity and air sensitivity of iron-based sulfate cathode materials limit their practical applications. Therefore, this study focuses on sodium iron sulfate as the cathode material and aims to enhance its electronic conductivity and air stability through the encapsulation of in-situ conductive carbon materials. The specific research content is as follows:

(1) Generally, the composite with carbon materials is an effective strategy to improve the sodium storage performance of sodium iron sulfate (NFS) materials. However, the role of carbon materials on the electrochemical performance of NFS

cathode materials has not been thoroughly investigated. To uncover the role of carbon materials, Chapter 3 of this study utilized various conductive carbon materials to prepare NFS@C composite materials. Among them, NFS@KB (NFS coated with Ketjen Black) had the highest specific surface area, which was beneficial for the penetration of electrolyte, promoting the rapid migration of ions/electrons, thereby enhancing electrochemical performance. Therefore, NFS@KB exhibited a longer cycle life (74.6 mAh g⁻¹ after 1000 cycles), excellent rate performance (61.5 mAh g⁻¹ at 5 A g⁻¹), and good temperature performance (-10 °C to 60 °C). Moreover, the practicality of the NFS@KB cathode was further demonstrated by assembling a full battery with NFS@KB//hard carbon, which had a working voltage as high as 3.5 V. Therefore, this study demonstrates that the use of suitable carbon materials can greatly activate the sodium storage performance of NFS cathodes.

(2) The novel Na₆Fe₄(SO₄)₇/KB cathode material was innovatively prepared through in-situ carbon coating and modulation of the molar ratio between ferrous sulfate and sodium sulfate, which can effectively suppress the generation of non-active impurities and the aggregation of active particles, thereby enhancing the electrochemical performance of the material. It exhibits a large reversible capacity (113 mAh g⁻¹ at a current density of 0.01 A g⁻¹), an ultra-long cycle life (at a high current density of 5.0 A g⁻¹, the capacity retention rate is still 80.5 % after 10,000 cycles), and excellent rate performance (a reversible capacity of up to 80 mAh g⁻¹ at a current density of 5.0 A g⁻¹). Furthermore, the fast charging performance and high air stability of the Na₆Fe₄(SO₄)₇/KB cathode material were verified, and it also exhibits good cycle stability at high and low temperatures. Therefore, this study indicates that the Na₆Fe₄(SO₄)₇ cathode material has a broad application prospect in the field of sodium-ion batteries.

Wenqing Zhu (Materials and Chemicals)

Supervised by Professor Zongcheng Miao

KEY WORDS: sodium ion battery, cathode material, polyanion, sodium iron sulfate, carbon coating

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论	- 1 -
1.1 引言	- 1 -
1.2 钠离子电池	- 1 -
1.2.1 钠离子电池的发展	- 1 -
1.2.2 钠离子电池的工作机理	- 3 -
1.2.3 钠离子电池的组成	- 3 -
1.3 钠离子电池正极材料	- 3 -
1.3.1 氧化物	- 3 -
1.3.1.1 隧道型氧化物	- 3 -
1.3.1.2 层状过渡金属氧化物	- 4 -
1.3.2 普鲁士蓝及其类似物	- 6 -
1.3.3 有机化合物	- 7 -
1.3.4 聚阴离子型化合物	- 7 -
1.4 铁基聚阴离子正极材料的研究现状	- 8 -
1.4.1 铁基磷酸盐	- 8 -
1.4.2 铁基焦磷酸盐	- 9 -
1.4.3 铁基混合聚阴离子	- 10 -
1.4.4 铁基硫酸盐	- 11 -
1.5 铁基硫酸盐正极材料面临的科学性问题及解决策略	- 12 -
1.5.1 面临的科学性问题	- 12 -
1.5.2 相应的解决策略	- 12 -
1.5.2.1 宏观层面的表面改性——碳包覆	- 12 -
1.5.2.2 微观层面的结构设计——纳米工程	- 13 -
1.5.2.3 微观层面的元素替代	- 13 -

1.6 本论文选题意义和主要研究内容	14 -
第 2 章 实验材料、仪器及表征方法	15 -
2.1 实验材料与仪器	15 -
2.1.1 实验材料	15 -
2.1.2 实验设备与仪器	15 -
2.2 材料的表征与测试	17 -
2.2.1 材料物相和组成分析	17 -
2.2.2 材料形貌与微观结构	17 -
2.2.3 材料元素价态分析	18 -
2.2.4 材料热重分析	18 -
2.3 电池的制备与性能测试	19 -
2.3.1 扣式电池的制备	19 -
2.3.2 循环伏安测试	19 -
2.3.3 恒电流充放电测试	19 -
2.3.4 恒电流间歇滴定测试	19 -
第 3 章 不同导电碳材料包覆的 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3@\text{C}$ 复合材料的储钠性能研究	21 -
3.1 引言	21 -
3.2 实验部分	22 -
3.2.1 NFS@C 正极材料的制备	22 -
3.2.2 NFS@C 正极材料的表征	22 -
3.2.3 NFS@C 正极材料的电化学性能表征	23 -
3.3 结果与讨论	23 -
3.3.1 NFS@C 材料结构分析与形貌表征	23 -
3.3.2 NFS@C 材料电化学性能研究	26 -
3.3.3 NFS@C 材料动力学性能研究	28 -
3.3.4 NFS@KB 材料的实用性研究	30 -
3.4 本章小结	31 -
第 4 章 快充型、高空气稳定性的 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料的储钠性能研究	33 -
4.1 引言	33 -

4.2 实验部分	- 34 -
4.2.1 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 正极材料的制备	- 34 -
4.2.2 NFS/KB 正极材料的表征	- 34 -
4.2.3 NFS/KB 正极材料的电化学性能表征	- 34 -
4.3 结果与讨论	- 35 -
4.3.1 NFS/KB 材料结构分析与形貌表征	- 35 -
4.3.2 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 和 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 材料电化学性能研究	- 37 -
4.3.3 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 材料动力学性能研究	- 39 -
4.3.4 空气稳定性、快充性能和高低温储钠性能分析	- 40 -
4.4 本章小结	- 41 -
第 5 章 总结与展望	- 43 -
5.1 总结	- 43 -
5.2 展望	- 44 -
参考文献	- 45 -
攻读学位期间发表的学术论文目录	- 55 -
致 谢	- 56 -

第1章 绪论

1.1 引言

在当今世界，能源问题一直是人们关注的焦点。随着全球能源消耗的不断增长和化石燃料资源的逐渐枯竭，传统的化石燃料逐渐不再能满足我们对能源的需求，同时由于化石燃料使用对环境的污染，开发可再生清洁能源（例如太阳能、风能和地热能）已成为世界各国研究的热点。而这些可再生能源大多存在不确定性和间歇性等特点，受限于电网的消纳能力，大量的间歇性能源并入电网可能会对现有的电网稳定性造成冲击。电化学储能技术作为灵活的储能载体，因其具有季节/天气无关性、高能源效率、连续性和便携性等压倒性优势成为合理利用间歇性可再生资源最有前途的技术之一。在各种电化学储能技术中，锂离子电池凭借其长循环寿命、高输出电压和能量密度，已在小型电子产品、电动工具，电动汽车和大规模储能系统中得到商业化应用。然而，全球锂资源集中于南美洲和大洋洲，导致中国锂离子电池核心原材料碳酸锂对外依存度极高，近 80 % 依赖进口。随着锂离子电池市场规模不断增长，中国本就匮乏的锂矿资源显得捉襟见肘，碳酸锂价格飞涨，锂离子电池在电动汽车和大规模储能系统中的应用导致成本日益增长，锂离子电池逐渐不足以支撑大规模储能系统的蓬勃发展。为此，未来大规模储能系统的广泛应用非常需要具有低成本和资源丰富的新型可充电二次电池。

与锂离子电池类似，钠离子电池是一类使用钠离子作为电荷载体的可充电电池。钠元素在地球分布广泛，储量较高，原料获取容易，价格较低且受需求波动影响较小，可以满足大规模应用的需要。同时，鉴于铝制集流体在低电位时易与锂发生合金化反应，导致锂离子电池负极集流体不得不依赖成本较高的铜箔。相比之下，钠离子电池的正负极集流体均可采用成本较低的铝箔，这进一步降低了钠离子电池的材料成本。考虑到与锂离子电池相似的物理和化学性质，以及 Na 的丰富储量和低成本，钠离子电池最近被认为是一种理想的补充锂离子电池的储能技术。

1.2 钠离子电池

1.2.1 钠离子电池的发展

钠离子电池作为一项新兴的能源储存技术，其探索之路始于 20 世纪 70 年代，与锂离子电池的研究几乎同步展开。在 1976 年，Whittingham 揭示了 Li^+ 在 TiS_2 中的嵌入与脱出过程，并制成了 Li/TiS_2 电池，同时探讨了 Na^+ 在 TiS_2 中的类似现象^[1]。由于 TiS_2 正极材料

的开路电压仅约为 2.2 V，以及金属锂负极的不稳定性问题，Li//TiS₂ 电池的商业化进程受到阻碍。到了 1980 年代，Delmas^[2]与 Goodenough^[3]等人发现层状氧化物材料 NaMeO₂（Me 为 Co、Ni、Cr、Mn 或 Fe）在钠离子电池中可用作正极材料，并且具有较 TiS₂ 更优的电位。这一突破显示了钠离子电池的商用潜力，因为高电压和高能量密度是商用电池的关键特性。然而，随着锂离子电池因石墨负极的运用以及 Yazami 在 1983 年的发现^[4]，即锂离子可在低电压和高容量下存储于碳质材料中，首个实用的锂离子电池问世，并在 1991 年由索尼公司实现商业化。由于钠离子的半径大于锂离子，其在石墨中的嵌入和脱出过程相对困难，导致钠离子电池的容量约为锂离子电池的十分之一。因此，1990 至 2000 年间，钠离子电池研究急剧减少。

2000 年，Stevens 和 Dahn^[5]揭示了硬碳材料优异的 Na⁺存储能力，为钠离子电池研究带来转机。硬碳材料一直是钠离子电池负极领域的佼佼者。面对锂离子电池原材料价格波动等挑战，钠离子电池凭借其低成本和丰富资源等优势逐渐崭露头角，作为锂离子电池的补充技术，其发展速度惊人。自 2010 年起，钠离子电池正极材料的研究取得了巨大突破，接下来的三年里，相关研究数量几乎翻了一番。2015 年，法国 RS2E 机构的科研人员主导研发了全球首个 18650 型钠离子电池，其能量密度达 90 Wh kg⁻¹，循环寿命超 2000 次，性能优于传统铅酸电池，这进一步验证了钠离子电池的商用价值。2021 年 6 月 28 日，中科海钠成功运行了全球首套 1MWh 钠离子电池光储充智能微网系统，标志着我国在该领域的技术及产业化领先世界。

2023 年一度被视为钠离子电池的开创之年，国内多家公司宣布在这一年开始批量生产。该年 2 月，该行业推出了首批钠离子电池试验车，并进行了钠电池装车试验；3 月，雅迪公司发布了配备钠电池的两轮车；4 月，宁德时代宣布，其钠离子电池成功应用于奇瑞车型；7 月，广州鹏辉能源科技股份有限公司与青岛北岸控股集团签订 5 MW/10 MWh 钠离子储能电站示范项目合作协议，首次实现了钠离子电芯在北方储能电站的大规模应用；10 月，华钠芯能完成 100 组电动二轮车钠电池组订单交付科达新能源。此外在国家政策方面，2023 年 1 月，工信部等六部门联合发布《关于推动能源电子产业发展的指导意见》，提出加快钠离子电池技术突破和规模化市场应用。2023 年 7 月，工信部等三部门发布《轻工业稳增长工作方案（2023—2024 年）》提出，大力发展高安全性锂离子电池、铅炭电池、钠离子电池等产品，扩大在新能源汽车、储能、通信等领域应用。搭建产业供需合作平台，推动电池行业与电动自行车等下游行业加强技术、产品、服务等方面对接，促进融通发展。

可以预见，随着利好政策频出、行业标准制定、技术不断突破以及项目纷纷落地，钠离子电池的产业化发展将会进一步加速推进，成为新型储能赛道里与锂离子电池“共舞”的重要技术路线之一。

1.2.2 钠离子电池的工作机理

钠离子电池的工作机理如图 1.1 所示，在电池的放电过程中，钠离子从正极材料中脱嵌，经过电解液和隔膜并嵌入到负极，同时释放电子。这些电子在外部电路中从负极流向正极，完成电流的闭合。而在电池的充电过程中，钠离子从负极材料中脱嵌，经过电解液和隔膜并嵌入到正极材料，同时电子通过外部电路从正极流向负极，电池得以充电^[6]。

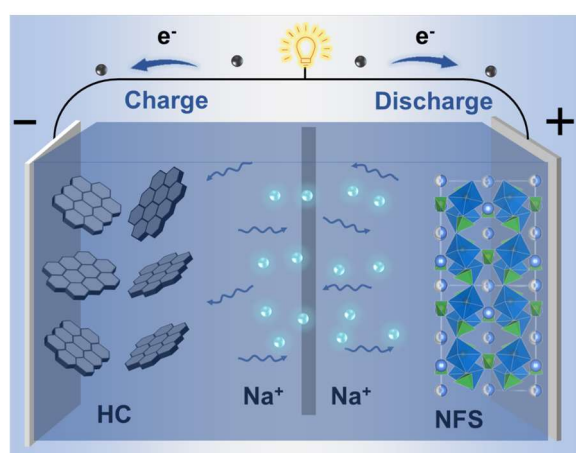


图 1.1 钠离子电池的工作机理示意图^[7]。

Figure 1.1 Schematic diagram of the working mechanism of a sodium-ion battery.

1.2.3 钠离子电池的组成

钠离子电池主要由正负极，隔膜，电解液和电池外壳构成，正负极影响着钠离子电池的能量密度、功率密度、循环寿命、安全性等关键性能指标，对电池性能至关重要。主要包括正负极材料，导电剂，粘结剂和集流体组成，电解液是发生电化学反应所必需的离子电荷载体，是提高钠离子电池功率特性的关键。主要由钠盐，溶剂和添加剂组成，隔膜一方面用以隔开正、负极，一方面形成充放电回路使离子通过，钠离子电池中主要采用的是玻纤隔膜，纤维素隔膜和 PP/PE 隔膜。

1.3 钠离子电池正极材料

1.3.1 氧化物

1.3.1.1 隧道型氧化物

当材料中的钠含量较低时 (Na_xMO_2 中 $x < 0.5$)，材料更倾向于形成三维的隧道型结构。

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 是一种具有代表性的隧道型氧化物材料，具有独特的 S 型通道，保证了其在低电压下的结构稳定性，其结构如图 1.3 所示。该骨架建立在 MnO_5 金字塔和 MnO_6 八面体上。 $\text{Mn}3$ 、 $\text{Mn}5$ 和 $\text{Mn}4$ 被 Mn^{4+} 占据，而 $\text{Mn}2$ 和 $\text{Mn}1$ 被 Mn^{3+} 占据，显示出电荷的有序排列。两个多面体通过共享角度互连，形成两种类型的 3D 隧道。一种类型的隧道是大 S 形隧道，其中半充满 Na 离子。另一种类型是完全被 Na 离子占据的小五边形隧道。小 S 形隧道充满了 Na^+ ，但这部分 Na^+ 很难拔出，从而导致比容量较低^[8-11]。最近，有报道采用溶胶-凝胶法合成了用于钠离子电池的 Fe 掺杂 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料($\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$)。研究了 Fe^{3+} 掺杂对样品结构、形貌和电化学性能的影响。结果表明， Fe^{3+} 掺杂可以降低材料中 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 的比例， $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.994}\text{Fe}_{0.006}\text{O}_2$ 正极在钠离子电池中具有更好的倍率性能（在 2 C 下可逆容量为 87.9 mAh g^{-1} ）和循环稳定性^[12]。

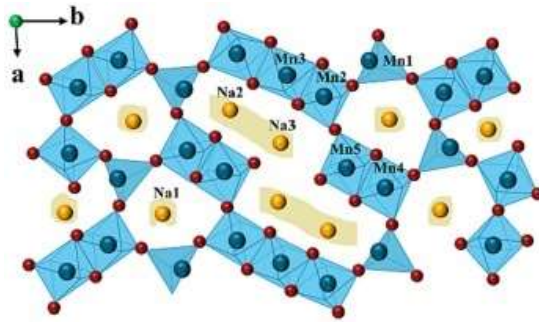


图 1.3 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 的晶体结构图^[12]。

Figure 1.3 Crystal structure of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$.

1.3.1.2 层状过渡金属氧化物

钠基层状过渡金属氧化物（LTMOs， Na_xTMO_2 ，TM 代表 Co，Fe，Mn，Cr，Ti 等）由于其优异的性能而被广泛认为是有前途的正极材料^[13-17]。具有制备容易、晶体结构致密、理论容量高等优点，同时由于其独特的二维扩散途径，层状结构促进了钠离子的快速迁移。20 世纪 80 年代，Delmas 对二维层状过渡金属氧化物（ Na_xTMO_2 ）进行了总结。通常，碱离子堆叠在氧层之间以形成层状结构。当共享边缘的 MeO_6 八面体片沿着 c 轴以不同方向放置时，产生多晶型。层状 Na 过渡金属氧化物可分为四种类型：O3、P2、O2 和 P3。数字 3 和 2 代表每个晶胞中具有各种类型的氧排列的过渡金属氧化物（ TMO_2 ）层的数量。符号 O 和 P 表示结构中碱离子（ Na^+ ）的位置，其中 O 表示钠离子位于 TMO_2 层之间的八面体位置，P 表示钠离子位于棱柱上 TMO_2 层之间的位点。O3、P2、O2 和 P3 结构中氧层的堆叠顺序分别为 ABCABC、ABBA、ABAC 和 ABBCCA。此外，主符号（'）表示晶体结构中的单斜畸变。例如，P'3 和 O'3 分别表示 P3 相和 O3 相的单斜畸变。层状氧化物材

料通常表现出较高的工作电位，具有较高的能量密度，但由于它们在 Na 嵌入/脱出过程中会发生多次相变和结构变化，常受到结构不稳定的挑战。这通常会导致不可避免的持续的容量衰减和结构转变。除了复杂的相变之外，大多数层状氧化物在空气中储存具有不稳定性，这对层状氧化物在实际应用中的稳定性和性能提出了重大挑战^[18-21]。最近，Gao 等人^[22]通过将 K 和 Ti 掺入其各自的 NaO_2 和 TMO_2 层中，获得用于刚性 KO_6 柱和柔性 TiO_6 八面体的超稳定 O3- $\text{Na}_{0.898}\text{K}_{0.058}\text{Ni}_{0.396}\text{Fe}_{0.098}\text{Mn}_{0.396}\text{Ti}_{0.092}\text{O}_2$ ，该材料具有优异的电化学性能，可提供 135.6 Wh kg^{-1} 的高能量密度和倍率性能，组装的软包电池表现出超稳定的循环寿命，2000 次循环后容量保持率 > 90 %。此外，Wang 等人^[23]通过设计 O3 型层状氧化物正极材料 $\text{Na}_{5/6}\text{Li}_{2/27}\text{Ni}_{8/27}\text{Mn}_{1/27}\text{Ti}_{6/27}\text{O}_2$ ，通过在 O3 结构中引入 P 型特征，使得材料在充电时发生占主导地位的 P3 型固溶转变，从而具有高的钠离子扩散速率和可逆性的电化学性能。这种材料实现了具有高功率密度、高能量密度（0.1 C 下循环时，实现了超过 260 Wh kg^{-1} （基于正极和负极活性材料的负载质量）和长循环寿命（在 3.0 C 下，全电池 700 次循环后容量保持率为 80 %）的潜力，为钠离子电池高效正极材料的设计提供了新思路。

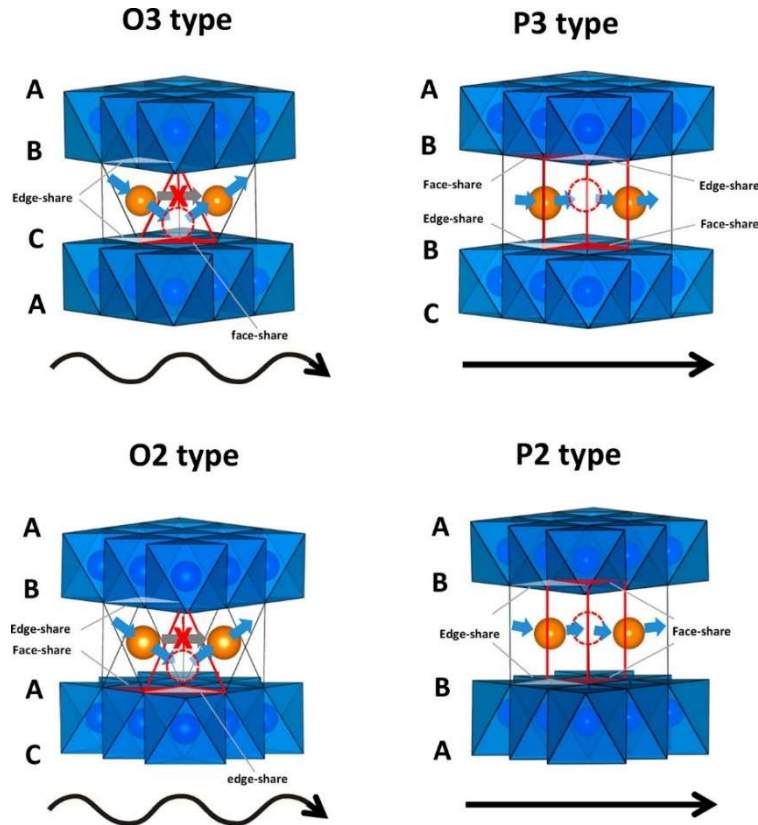


图 1.2 Na 在不同层状结构中迁移路径示意图。A、B 和 C 代表 Na_xMO_2 骨架中不同的氧堆积模式^[19]。

Figure 1.2 Schematic illustration of Na migration paths in different layered structures. A, B, and C represent different oxygen packing patterns in Na_xMO_2 frameworks. Reproduced with permission.

1.3.2 普鲁士蓝及其类似物

普鲁士蓝及其类似物 (PBAs、 $\text{Na}_2\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Mn 、 Ni 、 Cu 等) 是一大类具有开放骨架结构的过渡金属六氰基铁酸盐。由于普鲁士蓝的每个分子式包含两个氧化还原中心 $\text{M}^{+2/+3}$ 和 $\text{Fe}^{+2/+3}$ ，表明普鲁士蓝及其类似物具备双电子的氧化还原能力，每个分子单元可以可逆地存储两个 Na^+ 离子^[24-29]。尽管具有各种潜在优势，但通常通过简单的化学沉淀方法制备的普鲁士蓝样品，其晶体骨架中含有大量 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 空位和配位水。晶格中 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 空位和配位水的存在会对普鲁士蓝骨架的电化学性能造成不利影响^[26]。另外，普鲁士蓝材料的安全问题涉及氰化物的潜在释放。毒理学研究表明，普鲁士蓝本身对环境和人类是无害的；然而，在高温或强酸性条件下，普鲁士蓝可能会分解并释放出剧毒的 CN^- 离子，造成污染。最近，Ge 等人^[30]的团队通过各种在线监测技术研究了结晶水(所有形式)去除过程中 PB 结构的动态演化。可以推断，间隙水对电化学性能不利，而微量的配位水对稳定晶格起着重要作用。温度过高虽然可以消除几乎所有的结晶水 (~12.1%，包括间隙水和配位水)，但是不可避免地会使 PB 遭受结构性崩溃。同时，含有微量配位水的 PB 可提供卓越的可逆容量 (113.6 mAh g^{-1})、高倍率性能 (3 分钟内充电至 >80 % 容量) 和长循环稳定性 (每个循环仅衰减 0.012 %)。

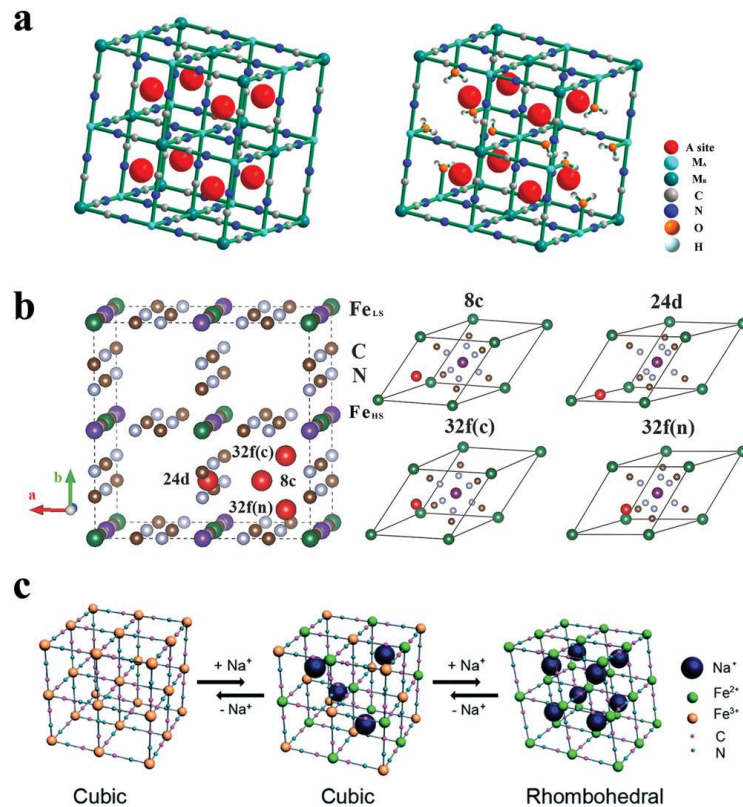


图 1.4 (a)左：无结构缺陷的 $\text{A}_x\text{M}_\text{A}[\text{M}_\text{B}(\text{CN})_6]$ 框架，右：理想缺陷情况下的 $\text{A}_x\text{M}_\text{A}[\text{M}_\text{B}(\text{CN})_6]_{0.75} \cdot 0.25 \text{ H}_2\text{O}$ 框

架，每个单元中存在 25 %个 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 空位。(b) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 立方结构中 Na^+ 离子的可能间隙位置。(c) PB 氧化还原机理和相变示意图^[31]。

Figure 1.4 2. (a) Left: An intact $\text{A}_x\text{M}_y[\text{M}_z(\text{CN})_6]$ framework without structural defects. Right: An ideally defective $\text{A}_x\text{M}_y[\text{M}_z(\text{CN})_6]_{0.75} \cdot 0.25$ framework with 25 % $\text{Fe}(\text{CN})_6$ vacancies existing in each unit cell. (b) Possible interstitial sites of Na^+ ions in the cubic structure of iron hexacyanoferrate ($\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). (c)

Schematic illustration of the redox mechanism and phase transition of PB.

1.3.3 有机化合物

有机电活性化合物以其环保、可持续和高理论容量等特点，被视为有机钠离子电池正极材料的有力候选^[32-38]。当前所研究的有机化合物电极材料主要分为导电聚合物和共轭羰基化合物两大类。导电聚合物拥有大 π 键共轭结构，其离域 π 键电子能在聚合物链中自由传输，在本征态下通常表现为绝缘体或半导体，而通过氧化（p 型掺杂）或还原（n 型掺杂）处理后，具有优良的导电率，因此命名为导电聚合物。有机共轭羰基化合物的特点是拥有大的共轭体系，并含有多个羰基团（羰基数量大于 2，通常为偶数），这决定了它们在结构上具有多样性、高比容量和快速的电化学反应动力学。作为电极材料，这些共轭羰基化合物通常具有较高的比容量，但导电性比较低，此外，作为正极的醌类、酰胺和酸酐类材料的电压并不高。特别是小分子材料，它们易溶于电解液，循环稳定性也有待提升，并且在高电压充电时可能会发生氧化分解。不久前，Guo 等人^[39]通过使用 N1,N3,N5-三(吡啶-4-基)苯-1,3,5-三甲酰胺和 1,3,5-苯三甲酰氯反应的方法合成了氢键连接的有机框架 HOFs-8，该材料采用高度对称的氢键连接方式构建了稳定的超分子层状结构。HOFs-8 能够有效利用活性位点，并实现钠离子和电子的快速传输。HOFs-8 电极在 0.3 C 的电流密度下初始容量达到 172.9 mAh g^{-1} ，并且在 3.66 A g^{-1} （20 C）的条件下，展示出了长达 5000 圈的循环寿命。

1.3.4 聚阴离子型化合物

聚阴离子材料，即 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)_n$ （M=过渡金属；X=S、P、Si、As、Mo、W）拥有一系列四面体阴离子单元 $(\text{XO}_4)^{n-}$ 和其他衍生物 $(\text{X}_m\text{O}_{3m+1})^{n-}$ 又可分为硫酸盐、磷酸盐^[40-45]、焦磷酸盐^[46-49]、硅酸盐^[50-52]、混合磷酸盐^[53-56]等。聚阴离子型化合物作为正极材料的一个主要优点是容量高，电压平台高。聚阴离子化合物是由强共价键构成的三维框架结构，其强烈的阴离子诱导效应可以调节过渡金属氧化还原电对的能量，从而产生较高的工作电压。另一方面，在聚阴离子型晶体结构中，氧原子通过强共价键相互连接，这赋予了聚阴离子

型阴极相较于层状过渡金属氧化物更高的热稳定性，从而在大规模应用中表现出更优的安全性能。然而，聚阴离子型电极材料由于其独特的结构而具有固有的低电导率，这限制了其高倍率充放电性能。因此，科研人员正在探索多种策略，如碳包覆、减小颗粒尺寸、优化形貌设计等，以提高其电导率。

1.4 铁基聚阴离子正极材料的研究现状

在众多的聚阴离子型材料中，目前研究主要集中在磷酸盐，其中钒基磷酸盐，例如 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ，由于具有高能量密度，高循环寿命等优点被广泛报道。但是，由于材料中的钒具有毒性和高成本的阻碍，不利于大规模储能的应用。开发新型无 V 元素的环保廉价聚阴离子型正极材料，使得钠离子电池向更节约、环保、高电子导电方向发展。相比于钒，铁基材料由于其丰富的资源，低成本和无毒的特点，在钠离子电池中引起了研究者的广泛关注。铁基聚阴离子正极材料主要包括铁基磷酸盐、铁基焦磷酸盐、铁基混合聚阴离子和铁基硫酸盐等。

1.4.1 铁基磷酸盐

铁基磷酸盐正极材料的典型代表为 NaFePO_4 ，该材料在化学界中存在两种不同的两种晶体结构，分别为橄榄石相和磷铁钠矿相。这两种结构均由稍微扭曲的 FeO_6 八面体和 PO_4 四面体构成。在橄榄石相中， FeO_6 单元通过与 PO_4 四面体共享顶点的方式，沿 b 轴的方向形成一维钠离子迁移隧道（图 1.5a）。在磷铁钠矿相 NaFePO_4 中，相邻的 FeO_6 单元通过边缘共享的方式连接，并共享角的方式与 PO_4 四面体相连（图 1.5b 和 c）。这一结构特点表明，磷铁钠矿相 NaFePO_4 中不存在钠扩散通道，因此被认为是一种电化学惰性的材料。Seung 等人^[57]报道了 NaFePO_4 的电化学性能，其表现出优异的电化学性能，其工作电压为 2.7 V，放电比容量为 125 mAh g^{-1} 。但是，橄榄石型 NaFePO_4 正极材料无法通过传统的固相法直接制备。只能通过对 LiFePO_4 正极进行脱锂嵌钠过程来获得橄榄石相 NaFePO_4 正极，这种方法过程繁琐，合成成本较高，不利于规模化生产。

通过高压持续充电可以提升磷铁钠矿相 NaFePO_4 的电化学活性，从而有效改善电池的电化学性能。2014 年，Kim 等人^[58]首次报道了磷铁钠矿相 NaFePO_4 作为优异的正极材料。这项工作证明将磷铁钠矿相 NaFePO_4 在 4.5 V 电压下持续充电 5 小时后材料会向非晶 FePO_4 相转变，非晶状态下钠离子的扩散势垒降低，有效提升该正极材料的储钠性能。磷铁钠矿相 NaFePO_4 和无定形 FePO_4 提供了 142 mAh g^{-1} 的高容量，并表现出优异的循环性能。最近，赵等人^[59]报告了一种通过溶胶-凝胶和碳化处理制

备的包裹在超薄碳涂层内的磷铁钠矿相 NaFePO_4 纳米粒子的正极材料 (m-NFP@C)。由于其结构稳定性、超细纳米结构和均匀的碳涂层, 这些电极在钠离子半电池和全电池中具有卓越的电化学性能。在 20 mA g^{-1} 的电流密度下经过 100 次循环后表现出令人印象深刻的 101.4 mAh g^{-1} 的可逆容量, 表现出高达 90.5 % 的容量保持率。此外, 当与铋碳微泡沫状化合物 (Bi@NC-MF) 负极结合时, 所制造的钠离子全电池表现出卓越的循环稳定性, 在 250 次循环中容量保持率为 90.6 %。

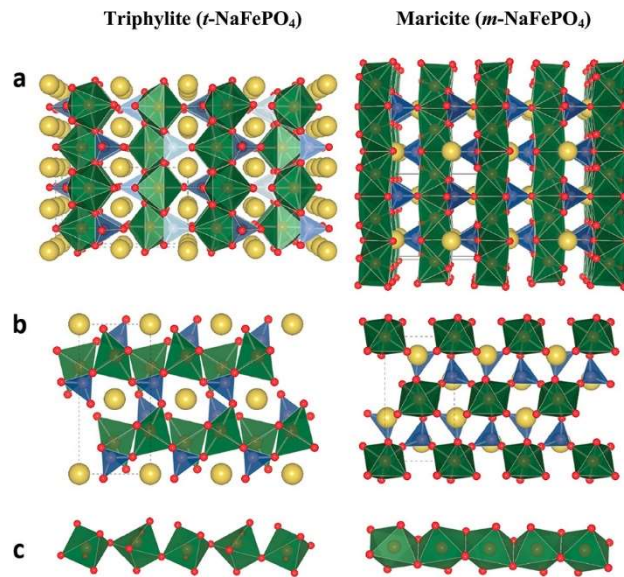


图 1.5 (a) 橄榄石相 NaFePO_4 和(b) 磷铁钠矿相 NaFePO_4 的晶体结构。描绘了 FeO_6 八面体 (绿色)、 PO_4 四面体 (蓝色) 和 Na 原子 (黄色)。(c) 相邻 FeO_6 八面体之间分别共享角和共边的协调^[60]。

Figure 1.5 Schematic presentation of orthorhombic structured triphylite NaFePO_4 (left) and maricite NaFePO_4 (right) polymorphs (a and b). FeO_6 octahedra (green), PO_4 tetrahedra (blue), and Na atoms (yellow) are depicted. (c) Corner-sharing and edge-sharing coordinations among chains of neighboring FeO_6 octahedra are highlighted for triphylite and maricite phases, respectively.

1.4.2 铁基焦磷酸盐

2012 年, Yamada 课题组^[61]首次提出 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 作为钠离子电池正极材料。 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 呈现三斜晶系 (空间群: $\text{P}-1$) 结构, 它由 FeO_6 八面体和 PO_4 四面体构件构成, 以交错的方式连接, 从而沿着 $[011]$ 方向形成大隧道, 以便于 Na^+ 迁移和大的间隙以容纳钠的嵌入。如图 1.6 所示, 晶体结构包含共享角的 Fe_2O_{11} 二聚体 (即 $\text{FeO}_6\text{-FeO}_6$), 它们通过特征性的 P_2O_7 二磷酸单元以共享角和共享边的方式互连。然而, 由于 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 只能提取 1 个 Na^+ , 提供约 97.5 mAh g^{-1} 的容量, 限制了其在钠离子电池中的应用。通过调控 Na 和 Fe 元

素的比例是提高焦磷酸铁钠比容量的有效方法。最近, Liu 等人^[62]开发了一种海藻衍生的合成策略, 以海藻酸钠 (SA) 和还原氧化石墨烯 (r-GO) 为前体制备空气稳定的 $\text{Na}_{3.12}\text{Fe}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2/\text{r-GO}$ 气凝胶正极材料, 样品表现出优异电化学性能, 0.1 C 可逆容量为 116.1 mAh g^{-1} , 5000 次循环后容量保持率为 88.82 %, 20 C 的倍率容量为 72.3 mAh g^{-1} , 远高于 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 。除了调控 Na 和 Fe 元素的比例, 还可以通过元素掺杂提高 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的性能。Wang 等人^[63]通过钛掺杂策略, 显著提高了 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7@\text{C}$ 体系的电化学性能, 在 40 C 高倍率下循环 1000 次后比容量达到 50 mAh g^{-1} 以及库仑效率接近 100 %, 这表明 Ti 掺杂策略可以保留焦磷酸盐优异的结构稳定性。

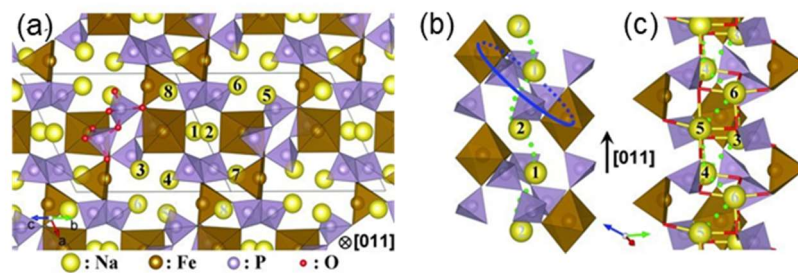


图 1.6 (a) $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的晶体结构沿[011]方向的投影 (b) Na1 和 Na2 位点以及 (c) Na3–Na6 位点的 Na^+ 迁移通道^[64]。

Figure 1.6 (a) The crystal structure of $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ projected along the [011] direction showing the different sodium sites and the arrangement of octahedral and polyhedral units. The sodium migration channels for (b) the Na1 and Na2 sites and (c) the Na3–Na6 sites.

1.4.3 铁基混合聚阴离子

Sanz 等人^[65]首先提出了一系列骨架中同时含有 PO_4 和 P_2O_7 聚阴离子的混合磷酸盐, 即 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)。目前报道最多的铁基混合聚阴离子材料是 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, 晶体结构如图 1.7 所示, 它具有易于进行的三维 (3D) Na^+ 转运途径, 并且晶体结构中的 PO_4^{3-} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 二聚体可以减少旋转和畸变, 从而兼具磷酸盐和焦磷酸盐的优点。Chen 等人^[66]通过一步溶胶-凝胶法, 成功合成了可调控的 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 纳米片和 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 微孔颗粒并具有高纯度相和均匀的碳包覆层。该材料作为阴极具有优异的倍率性能和良好的循环稳定性, 0.05 C 和 0.1 C ($1 \text{ C} = 120 \text{ mA g}^{-1}$) 的放电容量分别为 113.0 mAh g^{-1} 和 108.3 mAh g^{-1} , 20 C 仍可以保持 80.3 mAh g^{-1} 的容量, 且具有杰出的空气稳定性和全天候电化学性能。最近, 曹等人^[67]采用静电纺丝技术, 设计并制备了分层碳修饰的 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 纳米纤维。独立的 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$

电极在钠离子电池中具有良好的机械柔韧性、高的电子导电性和超快的 Na^+ 迁移，具有高的可逆容量（0.2 C 时为 118 mAh g^{-1} ）、优异的循环稳定性（10 C 下 10000 次循环容量保持率为 79.6 %）和优异的倍率性能（20 C 时为 64 mAh g^{-1} ）。

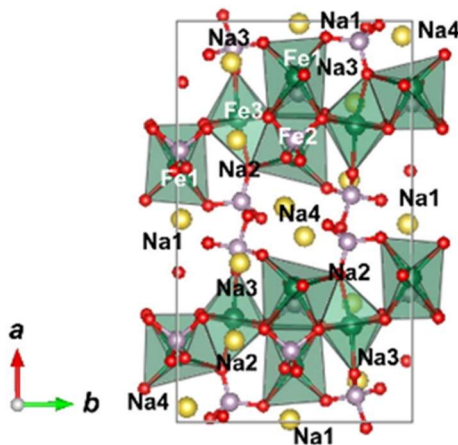


图 1.7 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 的晶体结构^[68]

Figure 1.7 Crystal structure of $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$

1.4.4 铁基硫酸盐

2010 年，Barpanda 等人^[69]在首先报道了 NaFeSO_4F 钠离子正极材料，显示出 3.6 V 的氧化还原平台，但电化学可逆性较差。这打开了研究各种聚阴离子硫酸盐材料的闸门。为了解决 NaFeSO_4F 材料的电化学性能差，和含 F 有毒等问题， $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[70]及其脱水衍生物 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ^[71, 72]等材料被相继研发出来。然而，它们的低可逆容量和较差的库仑效率限制了它们作为钠离子电池中正极的实际应用，这可能归因于它们较差的 Na 和 Fe 状态或 H_2O 的存在而对能量存储没有容量贡献。

具有代表性的铁基硫酸盐 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 在 2014 年由 Yamada 课题组^[73]首次报道，它的晶体结构如图 1.8a 所示，图 1.8b 显示出两个独立 Fe 位点的局部环境。绿色八面体、黄色四面体和蓝色球体分别显示 FeO_6 、 SO_4 和 Na。Fe 离子占据两种具有独特八面体几何形状的晶体位点。每个 FeO_6 八面体与晶体学上等价的八面体共享一个边缘并形成 Fe_2O_{10} 二聚体。 SO_4^{2-} 阴离子将这些二聚体互连以构建三维框架结构。得益于这种特殊结构，该材料基于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原电对电压平台高达 3.8 V，具有优异的倍率能力和能量密度。

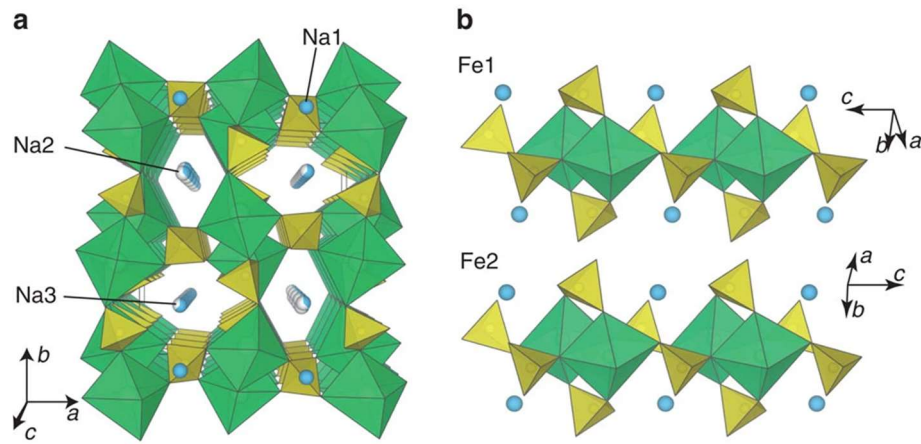


图 1.8 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 沿 c 轴投影的结构；(b)两个独立 Fe 位点的局部环境^[73]。

Figure 1.8 Structure of $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ projected along the c-axis; (b) local environments of two independent Fe sites.

1.5 铁基硫酸盐正极材料面临的科学性问题及解决策略

1.5.1 面临的科学性问题

铁基硫酸盐作为钠离子电池电化学活性硫酸盐体系之一，具有较高的工作电压和相对较高的容量，并且作为钠离子电池正极材料价格低廉且安全性高。然而，铁基聚阴离子硫酸盐材料对水/氧敏感且导电性差，在高温下容易分解并释放 SO_2 ，这限制了其合成、储存和应用，并进一步影响了其商业化的步伐^[74]。

1.5.2 相应的解决策略

1.5.2.1 宏观层面的表面改性——碳包覆

碳包覆具有多项优势：首先，碳包覆能够促进粒子间的电子传递，这可能有助于提高铁基聚阴离子硫酸盐材料的倍率性能。其次，碳包覆使铁基聚阴离子硫酸盐材料能够隔绝空气和空气中的水分，在其表面形成稳定的保护层，便于存储和运输，并进一步促进其商业化。此外，作为还原剂，碳层部分可以阻止 Fe^{2+} 的氧化，从而降低了杂质。第四，铁基聚阴离子硫酸盐材料上的碳层可能在合成过程中抑制粒子的聚集和扩大，导致最终产品具有较小的尺寸。最后，由于碳具有强大的耐腐蚀性，在常见的电解质中保持稳定，这可能减少电解质与材料之间的副反应，并提高基于电极的循环稳定性。基于上述优势，碳包覆被认为是一种有效策略，可增强铁基聚阴离子硫酸盐材料的电化学性能。

Goñi 等人^[75]制备了 $\text{Na}_{2.5}\text{Fe}_{1.75}(\text{SO}_4)_3/\text{ketjen}/\text{rGO}$ 复合材料并研究了碳涂层对 SEI 形成的影响。根据 XPS 和 TEM 结果，碳涂层有利于在循环时在复合材料上形成稳定的 SEI。

Chen 等人^[76]采用低温冷冻干燥和液相方法结合原位和异位碳涂层，得到 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3@\text{C}@\text{GO}$ 复合材料，该材料与 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 相比表现出优秀的电化学性能（0.1 C（1 C=120 mA g⁻¹）放电容量为 107.9 mAh g⁻¹）和优异的倍率性能（10 C 下 75.1 mA h g⁻¹）。Fang 等人^[77]使用喷雾干燥方法构建三维（3D）石墨烯包覆的 $\text{Na}_{2.4}\text{Fe}_{1.8}(\text{SO}_4)_3@\text{rGO}$ 微球，与纯 $\text{Na}_{2.4}\text{Fe}_{1.8}(\text{SO}_4)_3$ 相比，由于 3D 稳健石墨烯网络的协同效应，电化学性能得到增强，具有超高倍率能力（50 C 下 45 mAh g⁻¹）以及长循环寿命（10 C 下超过 10000 次循环仍有 58 %容量保持率）。

1.5.2.2 微观层面的结构设计——纳米工程

纳米工程可以通过构建多孔、片状或异维纳米结构来实现，可以有效缩短 Na^+ 的扩散距离，加快界面处电子/离子的转移。减小到纳米尺寸后，铁基聚阴离子硫酸盐材料和电解液之间的接触面积增加，这有利于暴露更多的氧化还原反应活性中心，从而提高材料的电化学性能。

Yu 等人^[78]结合静电纺丝和电喷雾技术构建了 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3@\text{PCNF}$ 杂化薄膜。所制备的高度多孔类石墨碳纳米纤维紧密包裹硫酸盐纳米颗粒，形成杂化硫酸盐@PCNF 网络。利用高度多孔和导电的框架以及超灵活和稳定的结构，实现了快速的电子/离子传输能力和卓越的循环稳定性。在 40 C 和 5 C 交替倍率下循环 500 次后容量仍保持在 95 %以上，展现了优越的超长时间和高倍率循环能力。Li 等人^[79]通过一步球磨法构建了一种 $\text{Na}_6\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_8@5\% \text{CNTs}$ (NFS@5 %CNTs) 纳米复合材料。在复合材料中，纳米结构的碳纳米管穿透整个聚阴离子框架，形成由碳纳米纤维和颗粒编织而成的导电网络。归因于功能性 CNT 框架，NFS@5 %CNTs 具有优异的循环性能和结构稳定性，在 0.1 C 下可提供 110.2 mAh g⁻¹ 的高容量，并在 1000 次循环后在 2 C 下保留 87.1 mAh g⁻¹ 的容量。

1.5.2.3 微观层面的元素替代

元素替代会改变硫酸盐的结构，从而影响材料的电化学性能。2018 年 KO 等人^[80]通过缓慢蒸发和低温工艺制备了 $\text{Na}_{0.97}\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ ，通过分析分析表明~0.97 mol Na 离子可以通过 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原反应可逆地（脱）嵌入结构中，其平均氧化还原电位~3.27 V。 $\text{Na}_{0.97}\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ 在 C/10 下的比容量为~85 mAh g⁻¹。在 10 C 下（12 分钟内完全充电/放电），保留了在 C/10 下测量的容量的约 53 %。2020 年，Plewa 等人^[81]使用 Mn 和 Ni 元素部分取代了 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的 Fe，得到了 $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 和 $\text{Na}_2\text{FeNi}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 材料。当 Fe 被取代时，钠离子迁移活化能增加，工作电位由 3.2 V（ $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）增加到了 3.6 V

($\text{Na}_2\text{FeNi}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$) , 3.7 V ($\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$) 。

1.6 本论文选题意义和主要研究内容

锂离子电池由于锂资源的有限且不均匀分布限制了其在大规模能量储存系统中的应用。因此,低成本的钠离子电池受益于丰富的钠资源,可以成为锂离子电池在大规模应用中的理想补充技术。然而,要供应大规模能量储存系统使用的钠离子电池,需要具有高的能量密度和循环稳定性。其中,正极材料是制约钠离子电池实验高性能的关键部分之一。面对实际的应用需要一种储备丰富,成本低,对环境友好,合成简单的钠离子电池正极材料。铁基硫酸盐作为正极材料具有高电压,高循环稳定性和低成本的优势被当做是钠离子电池的理想候选材料。但是铁基硫酸盐正极材料的本征电子导电性差,且对空气敏感,限制了其实际应用。与碳材料复合是提高硫酸铁钠材料储钠性能的有效策略。然而,不同碳材料对硫酸铁钠正极材料电化学性能的作用尚未得到深入研究。因而,本论文的目的在于揭示导电碳材料对硫酸铁钠储钠性能的影响,并通过调控原料的比例研发一种新型的铁基硫酸盐材料,通过优选的碳材料对新型硫酸铁钠进行原位包覆,以期实现具有高倍率性能和高循环稳定性的正极材料。

具体而言,本论文的主要研究工作有:

(1) 探索不同导电碳材料对于 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 正极材料电化学性能的影响。制备出不同碳包覆的硫酸铁钠复合材料 NFS@C, 结合 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、氮气吸脱附表征、X 射线光电子能谱、拉曼光谱和红外光谱对材料的物相和组成进行分析,并采用循环伏安法、恒电流充放电测试和恒电流间歇滴定测试等方法系统研究不同导电碳材料对于 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 正极材料电化学性能的影响,并探索电极在充放电过程中的动力学行为。同时,探索材料在高低温环境中的性能,并组装全电池尝试其实际应用效果。

(2) 通过原位碳包覆和调控硫酸亚铁和硫酸钠之间的摩尔比例结合球磨法制备出新型 NFS@C 正极材料,借助 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、氮气吸脱附表征、X 射线光电子能谱、拉曼光谱和红外光谱等手段表征 NFS@C 材料的物理性质和确定晶体结构。并通过恒电流充放电技术测试复合材料的高容量、优异的倍率性能和长期循环稳定性,通过循环伏安法和恒电流间歇滴定测试探究电极重返点过程中的动力学特征。最后测试材料的高低温性能、快充性能和空气稳定性,探究其材料的实用性。

第2章 实验材料、仪器及表征方法

2.1 实验材料与仪器

2.1.1 实验材料

实验所需主要原材料如表 2.1 所示

表 2.1 实验所用化学试剂一览表

名称	规格	生产厂家
硫酸亚铁七水合物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	分析纯, 99.0 %	阿拉丁生化科技股份有限公司
硫酸钠 (Na_2SO_4)	分析纯, 99.0 %	阿拉丁生化科技股份有限公司
科琴黑 (Ketjen Black, KB)	EC-600JD	日本狮王会社
导电炭黑 (Super P, SP)	SUPER P-Li	Imerys 益瑞石
乙炔黑 (Acetylene Black, AB)	Kappa 100	广东烛光新能源科技有限公司
导电石墨 (Conductive Graphite, G)	KS-6	Imerys 益瑞石
聚偏二氟乙烯 (PVDF)	工业级	广东烛光新能源科技有限公司
N-甲基吡咯烷酮 (NMP)	分析纯, 99.0 %	阿拉丁生化科技股份有限公司
硬碳 (HC)	-	温州纳术新能源科技有限公司
水性胶 (SA)	-	飞虹锂电材料有限公司
电解液 1 (1 M NaClO_4 in EC:DEC(1:1) with 2 wt% FEC)	-	苏州多多化学科技有限公司
电解液 2 (1 M NaClO_4 in PC with 5 wt% FEC)	-	苏州多多化学科技有限公司

2.1.2 实验设备与仪器

实验所使用的设备与仪器如表 2.2 所示

表 2.2 实验所使用的仪器与设备的规格型号及生产厂家

Table 2.2 Specification models and manufacturers of instruments and equipment used in the experiments

仪器与设备名称	型号	生产厂家
电子分析天平	SQP	赛多利斯科学仪器（北京）有限公司
真空干燥箱	DZF-6022	上海一恒科学仪器有限公司
鼓风干燥箱	-	上海一恒科学仪器有限公司
行星式高能球磨机	GQM-4SP02	南京洛特思科技有限公司
行星式球磨机	QM-3SP4	南京南大仪器有限公司
管式炉	OTF-1200X	深圳市科晶智达科技有限公司
微型震动球磨机	MSK-SFM-12M	深圳市科晶智达科技有限公司
红外烘干平板涂覆机	MSK-AFA-ES200	深圳市科晶智达科技有限公司
X 射线衍射仪	Aeris Research Benchtop X-Ray Diffractometer	Malvern Panalytical
透射电子显微镜	JEM-2100F	日本电子株式会社（JEOL）
扫描电子显微镜	EVO 10	德国蔡司
全自动比表面及孔径分析仪	V-Sorb 2802TP	国仪量子技术（合肥）股份有限公司
拉曼光谱仪	HORIBA XploRA PLUS	HORIBA Scientific
傅立叶变换红外光谱仪	SHIMADZU IRAffinity-1S	日本岛津
综合热分析仪	ZCT-A	北京京仪高科仪器有限公司
X 射线光电子能谱仪	PHI-5000 VPIII	日本 Ulvac-Phi
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司
新威电池测试仪	NIHW-200-160CH	深圳市新威尔电子有限公司
蓝电电池测试系统	BLC-300	武汉市蓝电电子股份有限公司
超级净化手套箱	Universal 系列	上海米开罗那机电技术有限公司

2.2 材料的表征与测试

2.2.1 材料物相和组成分析

XRD (X 射线衍射) 是一种常用的分析方法。通过 XRD 图谱, 可以分析出样品中存在的物相, 并确定其成分和结构。对复合材料而言, 可以进行相纯度测试, 以确保足够的相纯度; 通过 XRD 峰的位置和形状, 可以确定样品的晶格结构和晶格参数, 包括晶格常数和晶体的空间群。这有助于获得对材料晶体结构的深入理解; XRD 可以进行原位或非原位测试, 分析样品在不同条件下的结构变化, 例如在充放电过程中材料的结构变化, 为研究反应机理提供重要分析手段。本文 XRD 测试所使用的仪器为 Malvern Panalytical 的 Aeris Research Benchtop X-Ray Diffractometer。

Raman 光谱是研究分析材料微观结构、成分以及化学反应机制的重要手段之一。Raman 光谱可以检测 NFS@C 复合材料中碳的类型和结构状态, 从而获得有关碳源的重要信息; Raman 光谱图的 D 带与 G 带的强度比可反映样品中石墨化程度、晶体化程度和无定形碳的含量。例如, 不同 NFS@C 复合材料中无定形碳的含量, 这有助于判定样品的性质和结构。同时通过观察 Raman 图谱的峰位, 可以判断材料中的官能团种类, 和其他分析手段联用可以确定材料组成。本文 Raman 光谱测试所使用的仪器为 HORIBA XploRA PLUS。

红外光谱是确定材料的化学组成和结构特征的重要手段之一。当红外光照射到分子时, 分子中的化学键会因红外光的激发而发生振动跃迁, 同时伴随着电子能级的跃迁。这种振动跃迁的频率与化学键的对称性和性质相关; 不同化学键会在红外光谱上产生一定的特征吸收峰, 对应不同的红外光频率。通过对这些特征峰的分析, 可以判断分子中存在的化学键类型; 特定官能团会在红外光谱上产生特定的吸收峰。因此可以通过红外光谱检测官能团的类型和存在数量红外光谱利用分子对红外光的吸收来反映其化学键和官能团信息。本文红外光谱测试所使用的仪器为 SHIMADZU IRAffinity-1S。

2.2.2 材料形貌与微观结构

扫描电子显微镜 (SEM) 测试是分析材料的形貌与微观结构最常用的手段之一。通过电子束扫描样品表面, 样品表面反射的二次电子被探测器接收, 形成图像。通过电子束激发样品表面, 由样品表面发射出二次电子, 这些二次电子能携带样品表面的形貌信息。探测器收集这些二次电子, 放大后形成高分辨率的样品表面形貌图像。本文 SEM 测试所使用的仪器为 EVO 10。

透射电子显微镜 (TEM) 主要用于观察和分析材料的微观结构、形貌、元素分布、结

晶情况和界面特征,以直观了解碳源对材料结构的影响。TEM 通过将电子束聚焦至微小区域,使电子束穿过样品,并分析电子与样品相互作用产生的信号,从而获取样品的微观结构信息。TEM 中的电子束穿过样品并被细小的样品颗粒散射,形成衍射图案,从而揭示了样品内部的晶体结构信息;电子束通过的样品区域会产生二次电子,这些二次电子被探测器收集后形成明暗对比的图像,从而显示出样品的形貌;通过探测特定元素的特征 X 射线,TEM 能够确定样品中元素的分布情况;利用电子束的衍射特性,HRTEM 可以获得原子尺度的结构详细信息。此次,还可以观察到样品表面或者内部的碳层厚度,分析界面情况。本文 TEM 测试所使用的仪器为 JEM-2100F。

氮气吸脱附表征(BET)测试主要用于评估材料的表面吸附特性,其结果对研究材料的物理性能和反应活性具有重要意义。将样品放入比表面积测试仪中,在绝对低温真空下注入氮气,氮气在样品表面形成单分子层吸附,此时氮气的吸附量与比表面积成正比。当样品表面吸附达到平衡时,将样品从真空状态释放到常压,氮气从样品表面脱附。在实验中,我们通过改变氮气压力来测量其脱附体积,并由此获得吸附等温线。通过对吸附等温线的深入分析,我们能够计算出样品的单点比表面积,以了解其表面积特性。根据 BET 理论计算,得到样品的分子层吸附量和总比表面积。本文 BET 测试所使用的仪器为 V-Sorb 2802TP。

2.2.3 材料元素价态分析

X 射线光电子能谱(XPS)是一种重要的表面分析与成分鉴定手段。XPS 通过 X 射线照射样品表面,样品表面的电子受激发后脱离束缚并飞出表面。这些飞出表面的电子被称为光电子,它们的最大动能随结合能的增加而减小。XPS 通过对光电子的能量进行分析,获取材料表面的元素组成和化学状态信息。XPS 测量的是光电子的动能而非结合能,因此需要通过关系式计算得到最外层电子的结合能(化学位移)。XPS 图谱反映样品表面元素的化学态和价态,可以通过谱峰的化学位移定性判断元素,以及通过峰面积定量计算元素的相对含量。此外,还通过非原位 XPS 测试,分析充放电过程中谱图铁元素的化学位移变化,以此推测充放电过程中材料的可逆变化。本文 XPS 测试所使用的仪器为 PHI-5000 VPIII。

2.2.4 材料热重分析

热重分析(TG)主要用于评估复合材料的热稳定性。通过监测样品的质量随温度和时间的变化来获取相关信息。样品在恒定升温速率下加热,每秒钟测定一次样品的质量变化。通过质量损失的温度区间,可判断样品的热稳定性。本文 TG 测试所使用的仪器为 ZCT-A。

2.3 电池的制备与性能测试

2.3.1 扣式电池的制备

先将聚偏氟乙烯 (PVDF) 与 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 按照 1:20 的质量比混合, 搅拌均匀, 配制成 5 % PVDF 溶液。将材料粉末与导电剂和 5 % PVDF 溶液 (重量比为 8:1:20) 混合, 使用微型震动球磨机使其均匀混合, 然后将混合好的浆料均匀涂布在涂炭铝箔上。含活性材料的涂炭铝箔在 80 °C 下真空干燥 6 小时, 负载量约为 1.5-2 mg cm⁻², 然后切割成圆形电极 (直径 10 mm)。在纽扣 2032 型半电池中金属钠 (Na) 同时用作对电极和参比电极, 玻璃纤维膜 (Whatman, GF/D) 用作隔膜。关于用于组装全电池的硬碳负极的制作, 80 % 的商业硬碳 (HC) 与 10 % 的 Super P 和 10 % 的水性胶 (SA2) 粘合剂均匀混合, 随后涂覆在铝箔上, 并用作全电池纽扣电池结构中的负极。所有纽扣电池 2032 都是在一个充满氩气的手套箱内组装的, 其中的 O₂ 和 H₂O 含量被严格控制在 0.1 ppm 以下。

2.3.2 循环伏安测试

循环伏安法 (CV) 是研究电极反应机理和动力学特性, 评估材料的应用潜力的重要手段之一。在 CV 测试中, 电压以恒定速率连续线性变化。在电位进行的每一个循环中, 发生阳极和阴极反应。CV 曲线的形状可以反映电极的可逆程度, 包括电极反应的中间产物的形成、分解或副产品的形成等进行的复杂多步电化学反应。通过分析 CV 曲线, 可以得到反应过程中是否存在法拉第反应和非法拉第反应, 赝电容贡献等。本文 CV 测试所使用的仪器为辰华 CHI660E 电化学工作站。

2.3.3 恒电流充放电测试

恒电流充放电测试是获取电池材料电化学性能的重要手段, 其可以评估在不同电流密度下的充放电比容量, 以及充放电过程中的电压变化情况; 研究电池材料的充放电循环性能和比容量的衰减情况, 从而评价其循环稳定性和使用寿命; 绘制充放电曲线, 分析其形状变化, 揭示充放电过程机理。

2.3.4 恒电流间歇滴定测试

恒电流间歇滴定测试 (GITT) 是获取电极材料动力学参数的重要手段, 在评估材料电化学性能、改善材料设计方面发挥着重要作用。对待测电池在 25 °C 恒温箱中施加绝对恒定的电流, 进行一段时间的充放电, 然后关闭电流, 记录施加电流过程及迟豫过程中的电位变化, 并以此为原始数据分析电极反应的极化信息, 进而推测和计算反应的动力学信息。通常情况下 GITT 可以用来测量离子化学扩散系数。Na⁺ 扩散系数计算如下^[82]:

$$D_{Na^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_\tau} \right)^2 \quad \left(\tau \ll \frac{L^2}{D_{Na^+}} \right)$$

其中， τ 是弛豫时间， m_B/M_B 是摩尔数； V_M 是电极材料的摩尔体积， S 是电极/电解质接触面积， ΔE_s 是脉冲引起的电压变化； ΔE_τ 是恒电流充（放）电的电压变化。

第3章 不同导电碳材料包覆的 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3@\text{C}$ 复合材料的储钠性能研究

3.1 引言

由于能源短缺和环境污染，开发可再生清洁能源（如太阳能、风能和地热能）已成为热门话题。可再生清洁能源的间歇性特征使得大规模能量储存系统在其高效利用中发挥关键作用。具有高能量转换效率和长循环寿命优势的电化学能量储存技术在大规模能量储存系统中显示出巨大潜力。作为典型的电化学能量储存技术，锂离子电池已在各种应用中商业化。然而，锂资源的有限且不均匀分布限制了其在大规模能量储存系统中的应用。因此，低成本的钠离子电池受益于丰富的钠资源，可以成为锂离子电池在大规模应用中的理想补充技术。

钠离子半径（ $r=1.02 \text{ \AA}$ ）比锂离子的半径（ $r=0.76 \text{ \AA}$ ）大^[83]，因此当 Na^+ 在电极材料中的嵌入与脱嵌过程将对材料结构造成显著的变化，且在动力学上离子扩散与迁移速度较慢，从而导致电极材料电化学性能的急剧恶化。在已报道的多种正极材料中，聚阴离子化合物因其坚固的晶体结构，能提供显著的稳定性和卓越的循环寿命，而受到广泛关注。在迄今为止发现的大量聚阴离子化合物中，可以具体分类为橄榄石型材料、Na 超离子导体（NASICON）材料、焦磷酸盐类材料和硫酸盐基材料^[40-56]。其中，铁基材料具有丰富的资源，低成本和无毒的特点，同时铁基硫酸盐材料作为正极材料具有高电压，高循环稳定性和低成本的优势被认为是钠离子电池的理想候选材料。具有代表性的铁基硫酸盐 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 在 2014 年由 Yamada 课题组首次报道^[73]，作为 3.8 V 钠离子电池正极材料，其能量密度高达约 450 Wh kg^{-1} 。然而其电子电导性差，导致倍率性能不尽人意。因此，人们广泛提出了引入导电碳涂层策略来改善硫酸铁钠材料的电子导电性。例如，Chen 等人^[76]设计了一种 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3@\text{C}@\text{GO}$ 复合材料，该材料表现出优异的电化学性能（12 mA g^{-1} 时为 107.9 mAh g^{-1} ；1200 mA g^{-1} 时为 75.1 mAh g^{-1} ）。一般来说，大多数报告都侧重于提高硫酸铁钠材料的储钠性能，而导电碳材料对电化学性能的影响仍是一个谜^[72, 75, 76, 78, 79, 84-86]。

本文应用科琴黑（Ketjen Black, KB）、导电炭黑（Super P）、乙炔黑（Acetylene Black, AB）和导电石墨（Conductive Graphite, G）来揭示碳材料对电化学性能的影响。通过简单的固相合成方法制备了一系列原位碳包覆 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ （NFS@C）复合材料。其中，

NFS@KB 因其优异的电化学反应动力学而显示出最佳的电化学性能。NFS@C 复合材料表现出优异的循环性能（1000 次循环后的可逆容量为 74.6 mAh g^{-1} ）和倍率性能（ 50 mA g^{-1} 时为 61.5 mAh g^{-1} ）。此外，NFS@C//HC 全电池还具有优异的电化学性能。

3.2 实验部分

3.2.1 NFS@C 正极材料的制备

如图 3.1 所示，在此研究中，通过简单的固相合成法合成原位碳包覆的 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ （NFS@C）复合材料。首先将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在管式炉氮气气氛下，升温速率 5°C min^{-1} ， 280°C 保温 12 h 得到无水 FeSO_4 。在空气湿度低于 30% 的室内，按化学计量比 1:2 准确称量 Na_2SO_4 和无水 FeSO_4 ，然后按照混合物和导电碳 7:1 质量比称量导电碳，一同加入到玛瑙研钵中，在红外灯的照射下，研磨 30 分钟。然后将研磨后的粉末加入球磨罐中，按照 1:40 的质量比称取球磨珠（其中不同大小球磨珠直径 3 mm:5 mm:10 mm 质量比例为 2:2:1）加入球磨罐，在手套箱中将球磨罐内的气氛置换成氩气气氛，然后在超能球磨机 800 rpm 转速下球磨 6 h，得到前驱体。将前驱体材料在管式炉氮气气氛下，升温速率 5°C min^{-1} ， 350°C 保温 24 h 得到 NFS@C 材料。根据所使用的导电碳（科琴黑（Ketjen Black, KB）、导电炭黑（Super P）、乙炔黑（Acetylene Black, AB）和导电石墨（Conductive Graphite, G））的不同，分别命名为 NFS@KB, NFS@SP, NFS@AB, NFS@G。其中，将未加入导电碳，其他合成条件不变的产物命名为 Bare NFS。

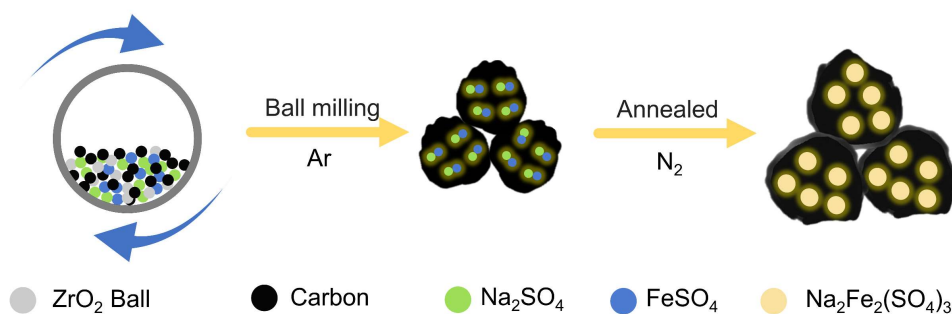


图 3.1 材料合成示意图

Figure 3.1 Schematic diagram of material synthesis

3.2.2 NFS@C 正极材料的表征

在本章节的研究中使用 XRD 设备为 Malvern Panalytical 的 Aeris Research Benchtop X-Ray Diffractometer, Cu 靶 (K_α , $\lambda=0.15406 \text{ nm}$)。其中，测试范围 $10\text{--}60^\circ$ ，扫速为 1° min^{-1} 。SEM 测试使用设备为 EVO 10。TEM 测试使用的设备为 JEM-2100F，同时使用该设备

能谱仪测试 Na、Fe、S、O 和 C 的元素分布。使用 V-Sorb 2802TP 进行氮气吸收与脱附实验。使用 HORIBA XploRA PLUS 在 500-2500 cm^{-1} 的范围内进行 Raman 测试。FT-IR 光谱测试是使用 SHIMADZU IRAffinity-1S 设备, 测试分辨率为 4 cm^{-1} , 范围是 400-3000 cm^{-1} 。使用综合热分析仪 (ZCT-A) 进行了热重 (TG) 分析, 升温速度为 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 温度从室温升至 600 $^{\circ}\text{C}$ 。此外, 还利用 X 射线光电子能谱 (XPS, PHI-5000 VPIII) 研究了铁和碳元素的化学状态。

3.2.3 NFS@C 正极材料的电化学性能表征

在新威电池测试系统和蓝电测试系统上进行了各种电流密度下的恒流充电/放电测试。电压窗口选择在 2 至 4.5 V 之间。扣电组装如 2.3.1 章节所示, 其中所使用的电解液为 1 M NaClO_4 in EC/DEC(1:1) with 2 wt.% FEC。同时, 使用新威电池测试系统进行 GITT 测试, 测试电流密度为 10 mA g^{-1} , 每次电流脉冲时间为 30 min, 弛豫时间为 10 h。此外, 还在 CHI660E 电化学工作站上进行了循环伏安法 (CV) 测试, 扫描速度为 0.1 至 0.5 mV s^{-1} 。

3.3 结果与讨论

3.3.1 NFS@C 材料结构分析与形貌表征

如图 3.2a 所示, 根据 X 射线衍射 (XRD), 在 Bare NFS 和 NFS@C 中没有观察到常见的杂质相, 同时从谱图中可以看出四种材料的衍射峰基本一致, 且四种材料的结晶性都较好。图 3.2b 是 Bare NFS 和 NFS@C 的 X 射线光电子能谱 (XPS) 用来研究四种材料中铁的价态, 从图中可以发现四种材料均拟合出四个峰, 其中, $\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$ 的特征吸收峰中结合能为 710.4 eV 和 713.4 eV 处的峰分别对应为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的特征吸收峰, 且 $\text{Fe}2\text{P}_{1/2}$ 的特征吸收峰中 723.9 eV 和 726.5 eV 处的峰分别对应为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的特征吸收峰。在 NFS@C 样品中都检测到大量的 Fe^{2+} 和可忽略不计的 Fe^{3+} 。值得注意的是, Bare NFS 中的 Fe^{3+} 含量远高于 NFS@C 样品中的 Fe^{3+} 含量, 这表明导电碳的引入有利于避免制备过程中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。通过氮气吸附和解吸实验 (BET) 分析 NFS@C 材料的比表面积。如图 3.2c 所示, 导电碳的存在使比表面积显著增加, 这有利于电解液的渗透, 从而提高电化学性能。值得注意的是, NFS@KB 显示出最大比表面积为 18.85 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 。

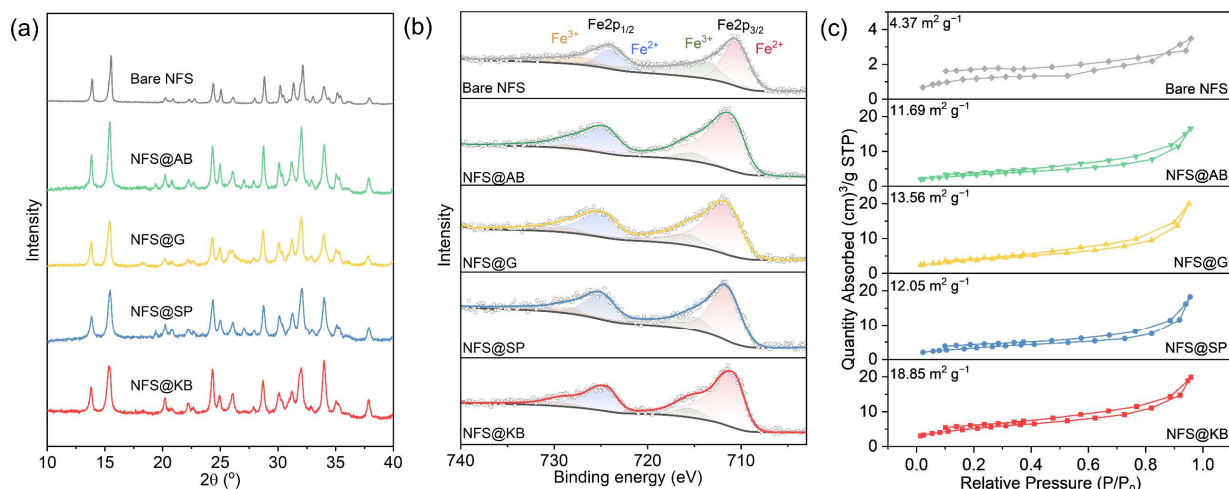


图 3.2 (a) XRD 图谱, (b) Fe 2p 的 XPS 谱, (c) NFS@C 复合材料和 Bare NFS 的氮气吸附-解吸等温线。

Figure 3.2 (a) XRD patterns, (b) XPS spectra of Fe 2p, (c) nitrogen adsorption-desorption isotherm of NFS@C composite materials and bare NFS.

此外, 通过傅里叶变换红外光谱 (FT-IR, 图 3.3a) 还观察到孤立的 FeO_6 单元内 Fe^{2+} 和 O^{2-} 之间的振动键的特征峰 (601 cm^{-1})。 995 cm^{-1} 和 1080 cm^{-1} 处的峰分别指示 SO_4 单元的对称拉伸和不对称振动^[76]。采用拉曼光谱揭示了 NFS@C 复合材料中碳的形态(图 3.3b)。 NFS@KB、NFS@SP、NFS@AB 和 NFS@G 的 D 带与 G 带的强度比 (I_D/I_G) 分别为 1.14、1.11、1.6 和 1.28, 表明这些材料中的无定形碳占主导地位^[75]。同时, 所有 NFS@C 材料都表现出优异的热稳定性 ($>400^\circ\text{C}$, 图 3.3c)。

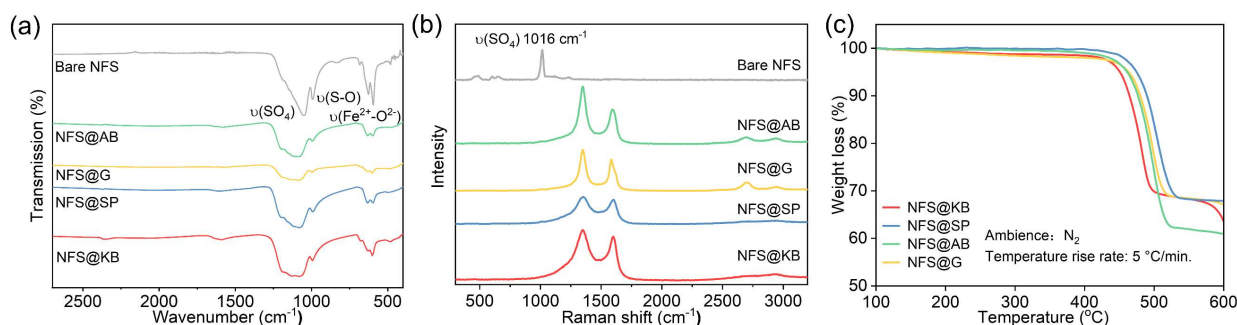


图 3.3 (a) 傅里叶变换红外光谱, (b) 拉曼光谱和 (c) 热重曲线。

Figure 3.3 (a) Fourier transform infrared spectrum, (b) Raman spectrum and (c) thermogravimetric curve.

通过扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 研究了 NFS@C 复合材料的形貌和微观结构。如图 3.4a-d 和图 3.5 所示, 引入导电碳后 NFS 的粒径明显减小。这一现

象表明, 导电碳在避免 NFS 团聚、导致粒径较小方面发挥着关键作用。减小的粒径有效地减少了 Na^+ 扩散路径长度, 确保了良好的电化学性能。此外, NFS@C 复合材料中的 NFS 活性颗粒被薄薄的碳层紧密覆盖 (图 3.4e-h), 这可以增强表面电子传导性。

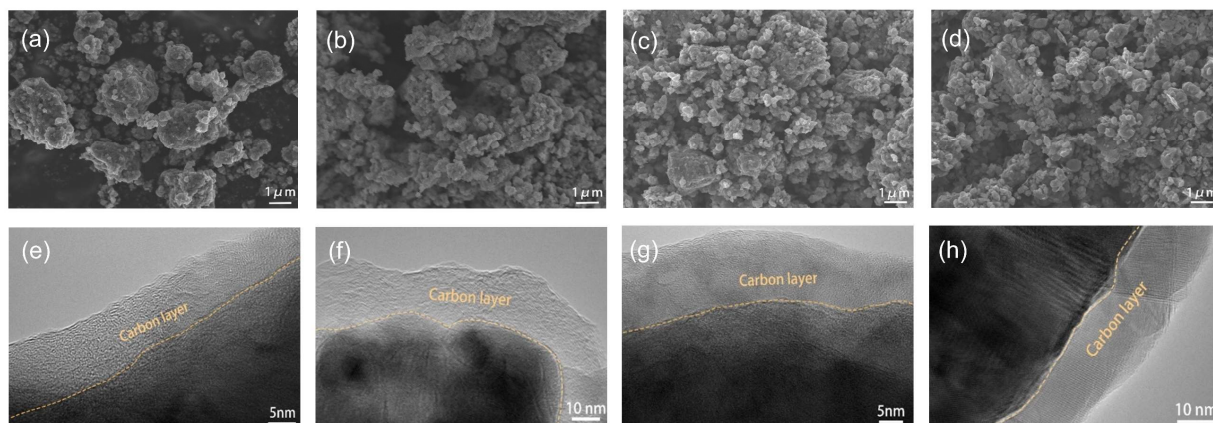


图 3.4 (a) NFS@KB、(b) NFS@SP、(c) NFS@AB 和 (d) NFS@G 的 FESEM 图像。(e) NFS@KB、(f) NFS@SP、(g) NFS@AB 和 (h) NFS@G 的 HRTEM 图像。

Figure 3.4 FESEM image of (a) NFS@KB, (b) NFS@SP, (c) NFS@AB, and (d) NFS@G. HRTEM image of (e) NFS@KB, (f) NFS@SP, (g) NFS@AB, and (h) NFS@G.

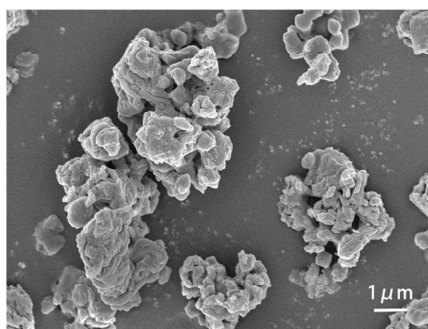


图 3.5 Bare NFS 的 FESEM 图像。

Figure 3.5 FESEM image of Bare NFS.

同时, 如图 3.6 所示, EDS 能谱图显示 Na、Fe、S、O 和 C 均匀分布在所获得的 NFS@C 复合材料中。

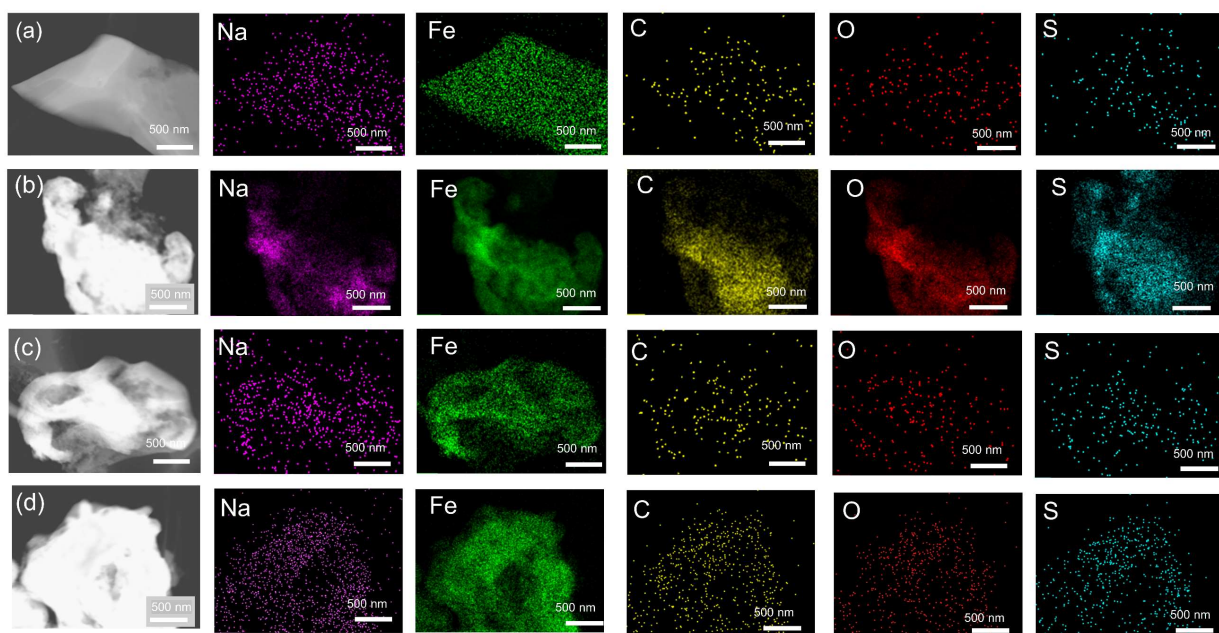


图 3.6 (a) NFS@KB、(b) NFS@SP、(c) NFS@AB 和 (d) NFS@G 的 EDS 元素分布图。

Figure 3.6 Distribution of EDS elements of (a) NFS@KB, (b) NFS@SP, (c) NFS@AB, and (d) NFS@G.

3.3.2 NFS@C 材料电化学性能研究

在本章节中，我们通过半电池研究了导电碳材料对 NFS 材料电化学性能的影响。如图 3.7a 所示，当将导电碳引入 NFS 时，观察到初始放电容量的显著改善。与 Bare NFS 相比，所有 NFS@C 复合材料均表现出较小的过电势。其中，NFS@KB 的初始库仑效率为 98.28%，高于 NFS@SP 的 89.85%、NFS@AB 的 92.64% 和 NFS@G 的 89.61%，表明其在第一次充放电过程中不可逆容量损失最小。这可能归因于 NFS@KB 表面上稳定的正极-电解质界面的构建。同时，NFS@C 复合材料还具有改善的循环稳定性和倍率性能（图 3.7b 和 c）。这些结果表明，导电碳材料可以有效提高 NFS 的储钠性能，这可能归因于其良好的电子导电性和抑制 NFS 团聚的功能。值得注意的是，NFS@KB 电极表现出最高的可逆容量 85.7 mAh g^{-1} 以及最佳的倍率性能（ 5.0 A g^{-1} 时为 61.5 mAh g^{-1} ）和循环稳定性（100 次充放电循环后比容量仍保持在 87.5 mAh g^{-1} ）。这可能由于 NFS@KB 复合材料的最大比表面积有利于 Na^+ 扩散，从而具有优异的电化学性能。

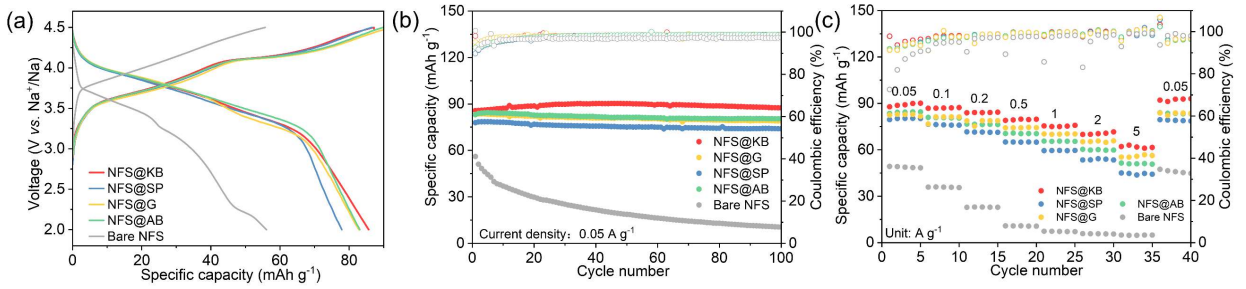


图 3.7 NFS@C 复合材料和 Bare NFS 的 (a) 首次循环充放电曲线, (b) 循环性能和 (c) 倍率性能

Figure 3.7 (a) The first cycle charge/discharge curves, (b) cycling performance, and (c) rate performance of

NFS@C composite materials and bare NFS

如图 3.8a 所示, NFS@KB 复合材料表现出比报道的聚阴离子正极材料更具竞争力的倍率性能。^[64, 72, 76, 87-91]此外, NFS@KB 电极在不同电流密度范围内保持高放电电压(图 3.8b)。在已报道的用于钠离子电池的铁基聚阴离子材料中, NFS@KB 复合材料显示出不错的能量密度为 311 Wh kg⁻¹(图 3.8c)^[71, 90, 92, 93]。同时在 2.0 A g⁻¹下进一步评估了 NFS@KB 复合材料的长期循环稳定性,即使在 1000 次循环后仍保持 74.6 mAh g⁻¹的高可逆容量(图 3.8d 和 e)。这些结果表明 NFS@KB 复合材料是一种有前途的钠离子电池正极候选材料。

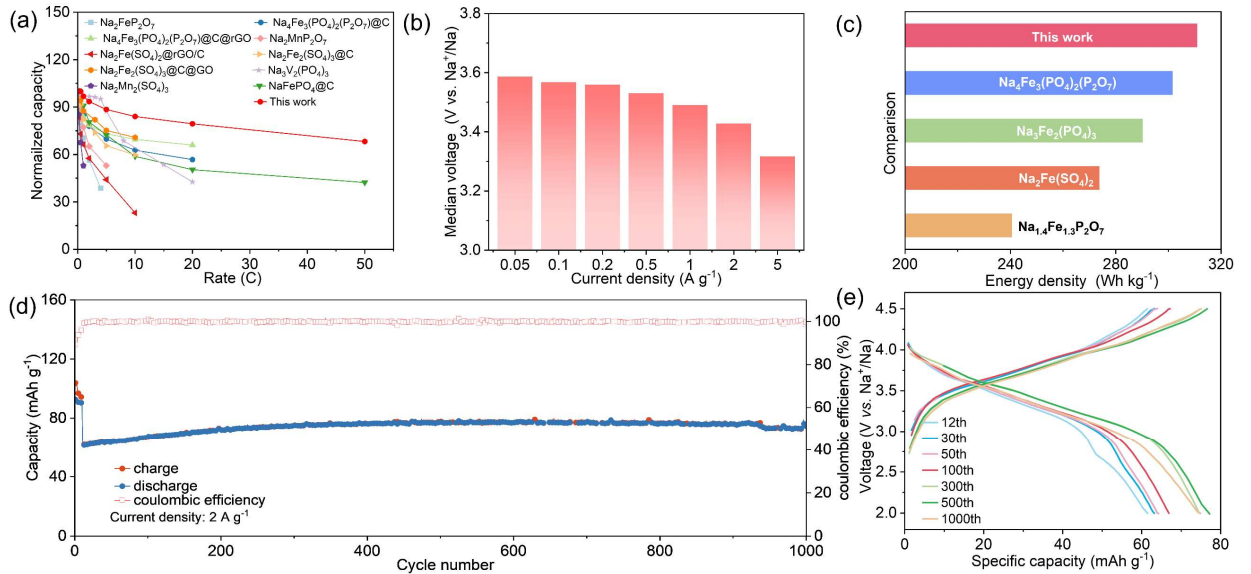


图 3.8 (a) 本工作与其他报道研究中的倍率性能比较, (b) 不同电流密度下 NFS@KB 的平均工作电压, (c) 本工作与其他铁基聚阴离子材料的能量密度比较, (d) NFS@KB 在 2.0 A g⁻¹ 下的循环性能, (e) NFS@KB 在 2.0 A g⁻¹ 不同循环下的充放电曲线。

Figure 3.8 (a) Comparison of the rate performance of this work with other reported work, (b) The average working voltage of NFS@KB at different current densities, (c) Comparison of energy density between this

work and other iron-based polyanionic materials, (d) The cycling performance of NFS@KB at 2 A g⁻¹, (e)

Charge/discharge curves of NFS@KB under different cycles at 2 A g⁻¹.

3.3.3 NFS@C 材料动力学性能研究

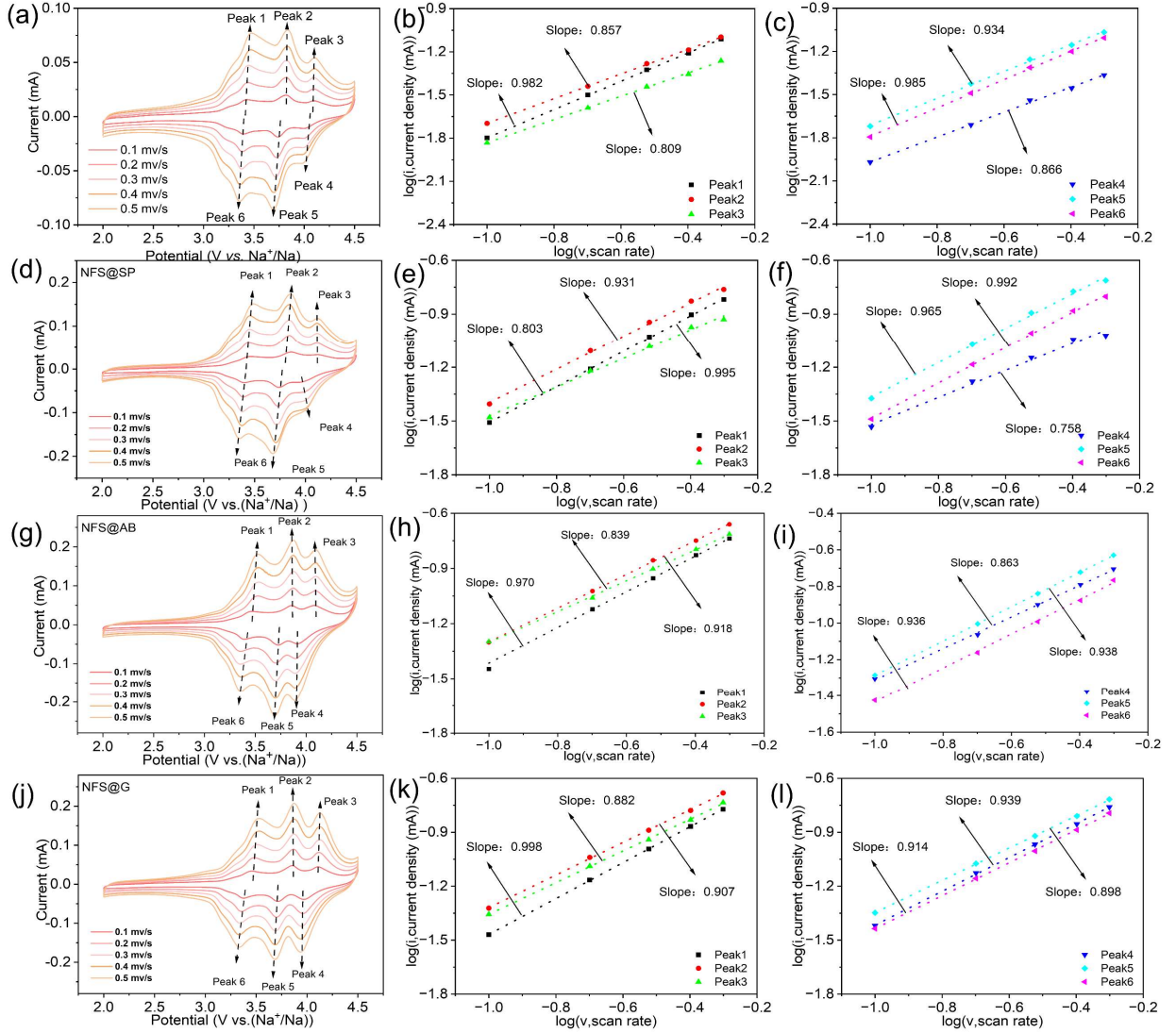


图 3.9 (a) NFS@KB、(d) NFS@SP、(g) NFS@AB 和 (j) NFS@G 从 0.1 mV s⁻¹ 到 0.5 mV s⁻¹ 的 CV 曲线, (b) NFS@KB、(e) NFS@SP、(h) NFS@AB 和 (k) NFS@G 阳极峰的相关 b 值测定, (c) NFS@KB、(f) NFS@SP、(i) NFS@AB 和 (l) NFS@G 阴极峰的相关 b 值测定。

Figure 3.9 CV curve of (a) NFS@KB, (d) NFS@SP, (g) NFS@AB and (j) NFS@G from 0.1 mV s⁻¹ to 0.5 mV s⁻¹, The relevant b-values determination for the anodic peaks of corresponding (b) NFS@KB, (e) NFS@SP, (h) NFS@AB and (k) NFS@G, (c) The relevant b-values determination for the cathodic peaks of corresponding

(c) NFS@KB, (f) NFS@SP, (i) NFS@AB and (l) NFS@G

为了揭示 NFS@C 材料倍率等电化学性能提升的原因,我们对其进行了不同扫速的 CV

测试, 来研究电极反应的动力学过程。NFS@KB 电极从 0.1 到 0.5 mV s^{-1} 的不同扫描速率的代表性 CV 曲线如图 3.9a 所示。随着扫描速率的增加, CV 曲线显示出相似的形状, 表明 NFS@KB 电极对于钠离子的嵌入和脱出有很好的耐受性。赝电容响应可以通过公式 $i = avb$ 来计算, 其中 i 表示电流, v 表示扫描速率, a 和 b 是可调参数。通过对该公式取对数, 可以得到 $\log i = b \times \log v + \log a$ 。在这个对数曲线中, 当 b 值接近于 0.5 时, 表明反应过程主要受离子扩散控制; 而当 b 值接近于 1.0 时, 说明电化学反应主要表现为电容行为^[94]。图 3.9b 和 c 显示 NFS@KB 电极的 1 至 6 峰的 b 值分别确定为 0.982、0.857、0.809、0.866、0.934 和 0.985, 证明了电化学过程主要是赝电容行为。同样, NFS@SP、NFS@AB 和 NFS@G 电极中的反应也以赝电容行为为主 (图 3.9d-1)

此外, 还通过 GITT 测量估算 NFS@C 的 Na^+ 离子扩散系数 (D_{Na^+})。相应的 Na^+ 扩散系数计算公式如 2.3.4 章节所示。从图 3.10 可以看出, NFS@KB 复合材料显示出最高的 Na^+ 扩散系数, 这是其显示出优越的倍率性能的原因。

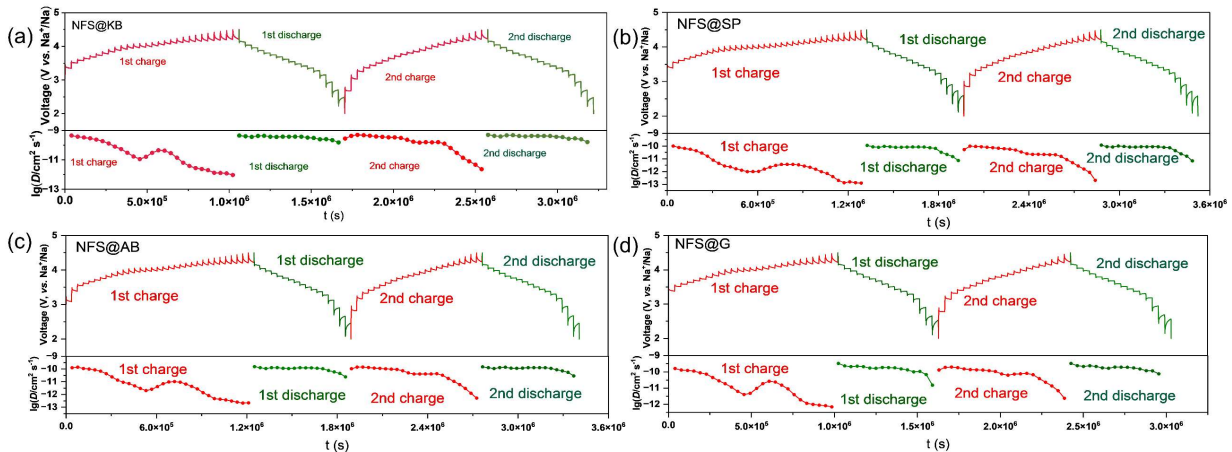


图 3.10 (a) NFS@KB、(b) NFS@SP、(c) NFS@AB 和 (d) NFS@G 的前两圈充放电曲线和所计算出的 Na^+ 扩散系数图。

Figure 3.9 Galvanostatic intermittent titration technique (GITT) curves of (a) NFS@KB, (b) NFS@SP, (c) NFS@AB and (d) NFS@G materials for the charge and discharge process, and the chemical diffusion coefficient of Na^+ ions of NFS@C materials

通过非原位 XPS 和 XRD 分别揭示了 NFS@KB 复合材料在充放电过程中的电荷补偿机制和结构变化。从第一充放电曲线中选取几个有代表性的电压状态进行非原位 XPS 测试, 包括初始充电阶段、充电过程中的 4.0 V、4.25 V 和 4.5 V 点, 以及放电过程的 3.9 V、3.6 V、2.0 V。如图 3.11a 所示, 充电过程中 Fe 2p 峰向更高的结合能方向移动, 表明 Fe^{2+}

已被氧化为 Fe^{3+} 。当放电至 2 V 时，峰移动到初始位置， Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ，表现出 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的可逆变化。此外，通过非原位 XRD 还可以观察到高度可逆的结构变化，表明 NFS@KB 复合材料具有优异的结构稳定性（图 3.11b）。这些特性使得 NFS@KB 正极材料具有出色的循环稳定性。

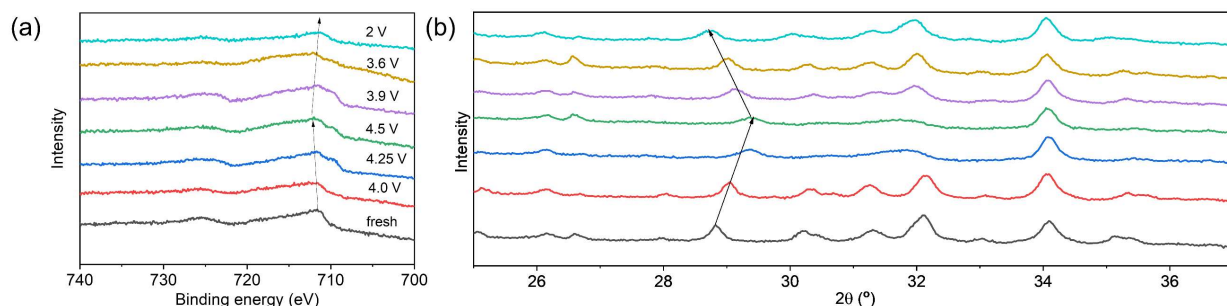


图 3.11 (a) NFS@KB 在不同电压状态下的 XPS Fe 2p 窄谱，(b) NFS@KB 在不同充电/放电状态下的非原位 XRD 图。

Figure 3.11 (a) XPS Fe 2p narrow spectra of NFS@KB under different voltage states, (b) *Ex-situ* XRD patterns of NFS@KB at different charge/discharge states.

3.3.4 NFS@KB 材料的实用性研究

NFS@KB 的全气候性能在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的宽温度范围内进行了评估。如图 3.12a 所示，我们在 0.5 A g^{-1} 的电流密度下测量了 NFS@KB 材料从 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的电化学性能。在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，循环比容量为 50.4 mAh g^{-1} ，是室温比容量的 63.2%，表明 NFS@KB 在较宽的温度范围内表现出优异的性能。值得注意的是，NFS@KB 电极的极化随着温度的降低而逐渐增加（图 3.12b）。同时，NFS@KB 电极在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ （电流密度为 0.1 A g^{-1} ）和 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ （电流密度为 0.5 A g^{-1} ）下表现出优异的循环稳定性，100 次循环后容量保持率分别为 98.99% 和 90.67%（图 3.12c）。为了证明 NFS@KB 的实际应用潜力，使用 NFS@KB 正极和商业硬碳（HC）负极组装了钠离子全电池（图 3.12d）。全电池的 N/P 比设置为大约 1.1。在组装全电池之前，NFS@KB 正极和 HC 负极均经过预钠化，NFS@KB/Na 半电池和 HC/Na 半电池分别在 10 mA g^{-1} ，2.0–4.5 V 下和 0.01–2.0 V、 10 mA g^{-1} 下循环 3 圈。NFS@KB/HC 全电池提供 71.3 mAh g^{-1} 的可逆容量和 3.5 V 的高工作电压（图 3.12e）。此外，NFS@KB/HC 全电池还表现出相当大的倍率性能（图 3.12f 和 g）。在电流密度为 0.01、0.02、0.03、0.05、0.08、0.1 和 0.2 A g^{-1} 时，相应的比容量分别高达 80.0、74.4、71.3、68.2、65.1、63.0 和 56.5 mAh g^{-1} 。此外，如图 3.12h 所示，NFS@KB/HC 全电池表现出优异的循环稳定性（100 次循环后容量保持率为 77.3%）。这些结果表明 NFS@KB 是高性能钠离子电池的有前途的

正极材料候选者。

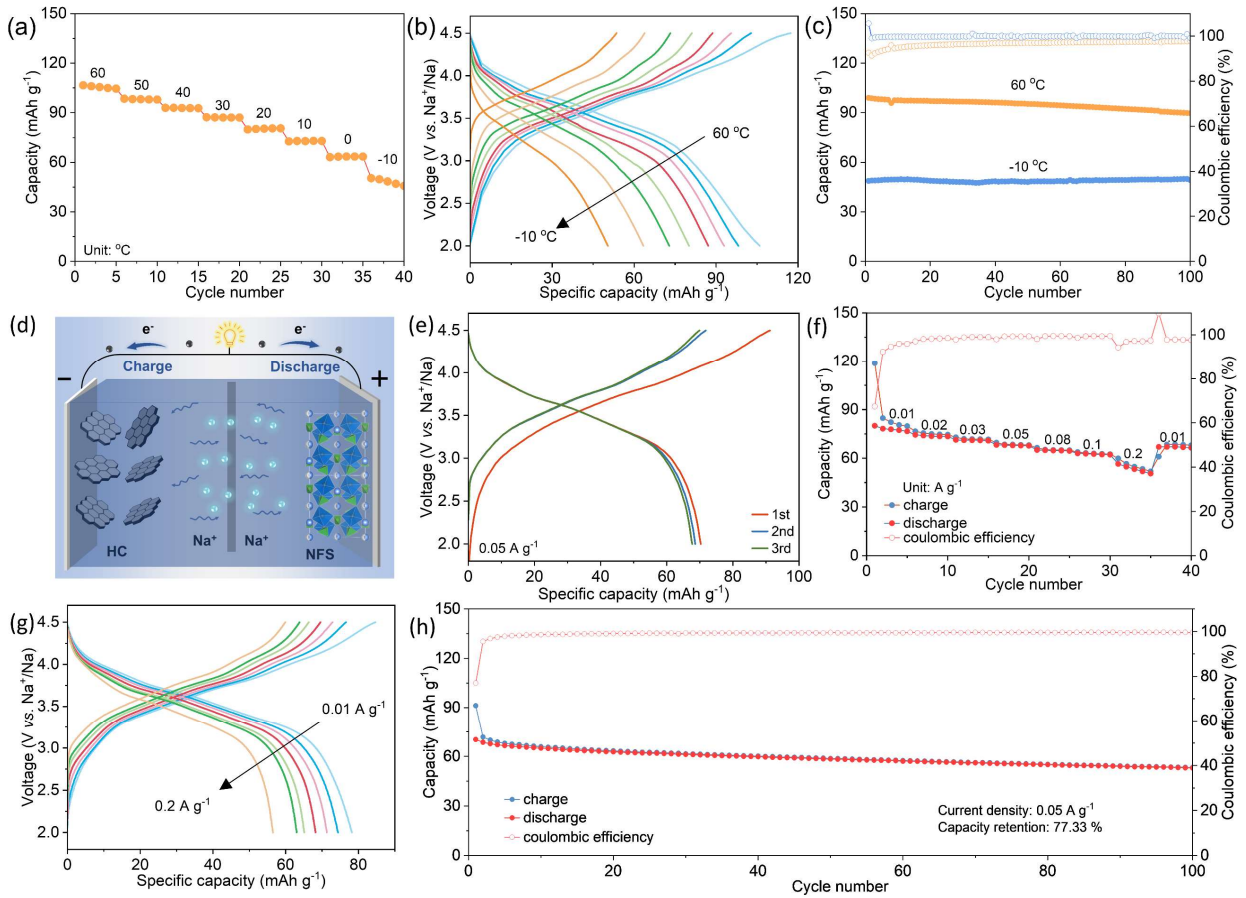


图 3.12 (a) 电流密度为 0.5 A g^{-1} 时 NFS@KB 从 60°C 到 -10°C 的电化学性能, (b) 不同温度下 NFS@KB 的充放电曲线, (c) NFS@KB 在 -10°C (0.1 A g^{-1}) 和 60°C (0.5 A g^{-1}) 下的循环性能。 (d) NFS@KB//HC 全电池示意图, (e) NFS@KB//HC 全电池在 0.05 A g^{-1} 下的充放电曲线, (f) NFS@KB 的倍率性能 KB//HC 全电池, (g) 不同电流密度下 NFS@KB//HC 全电池的充放电曲线, (h) NFS@KB//HC 全电池在 0.05 A g^{-1} 下的循环性能。

Figure 3.12 (a) The electrochemical performance of NFS@KB from 60°C to -10°C at a current density of 0.5 A g^{-1} , (b) Charge/discharge curves of NFS@KB at different temperatures, (c) The cycling performance of NFS@KB at -10°C and 60°C . (d) Schematic illustration of the NFS@KB//HC full cell, (e) The charge/discharge curves of NFS@KB//HC full cell at 0.05 A g^{-1} , (f) The rate performance NFS@KB//HC full cells, (g) The charge/discharge curves of NFS@KB//HC full cells at different current density, (h) The cycling performance of NFS@KB//HC full cells at 0.05 A g^{-1} .

3.4 本章小结

总之, 在本章的研究中应用四种碳材料揭示了碳材料对 NFS 电化学性能的影响。得益

于大的比表面积, NFS@KB 显示出快速的 Na^+ 扩散动力学。同时, NFS@KB 在充放电过程中表现出高度可逆的结构变化和电荷补偿机制。因此, NFS@KB 电极表现出高的可逆容量 85.7 mAh g^{-1} 、优异的倍率性能 (5.0 A g^{-1} 时为 61.5 mAh g^{-1}) 和卓越的循环稳定性 (在 2.0 A g^{-1} 时, 1000 次循环后的可逆容量为 74.6 mAh g^{-1})。此外, NFS@KB 电极在高温 (100 次循环后, 90.67 %, 60°C) 和低温 (100 次循环后, 98.99 %, -10°C) 条件下均具有良好的循环稳定性。NFS@KB//HC 全电池进一步表明, NFS@KB 是一种很有前途的钠离子电池候选材料。这些结果证明了优化碳材料可以显著提高基于 NFS 的正极材料的储钠性能。

第4章 快充型、高空气稳定性的 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料的储钠性能研究

4.1 引言

在迄今为止发现的大量聚阴离子化合物中，可以具体分类为橄榄石型材料、Na 超离子导体（NASICON）材料、焦磷酸盐类材料和硫酸盐基材料。其中钒基磷酸盐，例如 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ，由于具有高能量密度，高循环寿命等优点被广泛报道。但是，由于材料中的钒具有毒性和高成本的阻碍，不利于大规模储能的应用。相比于钒，铁基材料由于其丰富的资源，低成本和无毒的特点，在钠离子电池中引起了研究者的广泛关注。例如，焦磷酸盐 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ， $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ，它具有出色的倍率能力、安全性和循环稳定性，但容量有限，且工作电压较低（普遍低于 3.0 V vs Na/Na^+ ），从能量密度的角度来看实用价值较低^[61-68]。相比之下，铁基硫酸盐因硫酸根的电负性更强，从而具有更高的工作电压，从而具有更高的能量密度。开发一种高电压，高循环稳定性和低成本的铁基硫酸盐正极材料似乎是一种很有前景的研究方向。由于铁基硫酸盐正极材料的本征电子导电性差，不利于电子在内部传导，导致倍率性能不理想，进而限制了实际应用，同时，由于铁基硫酸盐材料含有 Fe^{2+} 且极易溶于水，因此对空气和水分敏感。

在上一章节已经探究了不同导电碳对于硫酸铁钠正极材料的电化学性能的影响。当使用导电碳对硫酸铁钠正极材料进行碳包覆时，可以有效提高材料的电子导电性，但 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的容量没有明显的优势。在现有的报道中，不少研究表明通过调整硫酸铁钠中 Fe 和 Na 的摩尔比可以有效改变硫酸铁钠的理论容量，从而提高材料的放电比容量。Li 等人^[79]首次报道了一种新的硫酸铁钠衍生物，具体分子式为 $\text{Na}_6\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_8$ ，通过将碳纳米管原位植入 $\text{Na}_6\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_8$ 颗粒的结构中，显著增强了 $\text{Na}_6\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_8$ 阴极材料的电化学储钠性能。 $\text{Na}_6\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_8@5\% \text{CNTs}$ 正极材料具有出色的循环稳定性和倍率性能，在 0.1 C 下可提供 110.2 mAh g^{-1} 的高容量，并在 1000 次循环后在 2 C 下保留 87.1 mAh g^{-1} 。Liu 等人^[86]首次设计并合成了一种新的相纯聚阴离子化合物 $\text{Na}_8\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_9$ 作为钠离子电池的正极材料。 $\text{Na}_8\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_9$ 具有三维（3D）框架，其中 Na^+ 离子具有快速扩散动力学。 $\text{Na}_8\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_9@ \text{rGO}$ 表现出 3.8 V 的高工作电位（相对于 Na/Na^+ ）， 0.2 C 时的高可逆容量为 100.2 mAh g^{-1} ， 50 C 下 60 mAh g^{-1} 的卓越倍率性能。

在本章节的研究中，通过调节硫酸亚铁和硫酸钠之间的摩尔比。设计并合成出一种新

型无杂质相的 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7$ 正极材料,并结合上一章节的研究,使用科琴黑(KB)通过球磨法实现碳包覆,显著改善了其电化学性能。所制备出的 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料表现出优异的循环稳定性和出色的倍率性能。在 5 A g^{-1} 电流密度下循环 10000 次后,容量保持率仍有 80.5 %。

4.2 实验部分

4.2.1 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 正极材料的制备

在此研究中,通过简单的固相合成法合成原位碳包覆的 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料。首先将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在管式炉氮气气氛下,升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, $280\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 12 h 得到无水 FeSO_4 。在空气湿度低于 30 % 的室内,按化学计量比 3:4 准确称量 Na_2SO_4 和无水 FeSO_4 ,然后按照混合物和科琴黑(KB) 7:1 质量比称量导电碳 KB,一同加入到玛瑙研钵中,在红外灯的照射下,研磨 30 分钟。然后将研磨后的粉末加入球磨罐中,按照 1:40 的质量比称取球磨珠(其中不同大小球磨珠直径 3 mm:5 mm:10 mm 质量比例为 2:2:1)加入球磨罐,在手套箱中将球磨罐内的气氛置换成氩气气氛,然后在行星式球磨机 500 rpm 转速下球磨 6 h,得到前驱体。将前驱体材料在管式炉氮气气氛下,升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 24 h 得到 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 材料(命名为 NFS647/KB)。其中,将按化学计量比 1:2 准确称量 Na_2SO_4 和无水 FeSO_4 ,其他合成条件不变的产物 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 命名为 NFS223/KB。

4.2.2 NFS/KB 正极材料的表征

在本章节的研究中使用 XRD 设备为 Malvern Panalytical 的 Aeris Research Benchtop X-Ray Diffractometer, Cu 靶(K_α , $\lambda=0.15406\text{ nm}$)。其中,测试范围 $10\text{--}80^\circ$,扫速为 1° min^{-1} 。SEM 测试使用设备为 EVO 10。TEM 测试使用的设备为 JEM-2100F。使用 V-Sorb 2802TP 和 DFT 模型进行氮气吸收与脱附实验,分析了材料的表面积和孔径分布。使用 HORIBA XploRA PLUS 在 $500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ 的范围内进行 Raman 测试。FT-IR 光谱测试是使用 SHIMADZU IRAffinity-1S 设备,测试分辨率为 4 cm^{-1} ,范围是 $400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 。使用综合热分析仪(ZCT-A)进行了热重(TG)分析,升温速度为 $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$,温度从室温升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。此外,还利用 X 射线光电子能谱(XPS, PHI-5000 VPIII)研究了铁和碳元素的化学状态。

4.2.3 NFS/KB 正极材料的电化学性能表征

在新威电池测试系统上进行了各种电流密度下的恒流充电/放电测试。电压窗口选择在 1.9 至 4.4 V 之间。扣电组装如 2.3.1 章节所示,其中使用的电解液为 1 M NaClO_4 in PC with 5 wt.% FEC。同时,使用新威电池测试系统进行 GITT 测试,测试电流密度为 50 mA g^{-1} ,

每次电流脉冲时间为 10min，弛豫时间为 1 h。此外，还在 CHI660E 电化学工作站上进行了循环伏安法（CV）测试，扫描速度为 0.1 至 0.5 mV s^{-1} 。

4.3 结果与讨论

4.3.1 NFS/KB 材料结构分析与形貌表征

首先，如图 4.1a 所示，对机械球磨法制备的 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料的晶体结构通过粉末 XRD 进行测试分析，并且未发现其他杂质成分的存在。对其 XRD 曲线进行结构精修，结果发现 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料的特征峰都和标准峰位相对应，拟合误差小，得到的拟合结果的指数因子 R_{wp} 值低（3.49 %），表明结果可信。所制备的 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料的晶体结构模型如图 4.1b 所示，其是典型的单斜晶系（空间群： $\text{C}2/\text{c}$ ），两个 Fe 八面体共用一条边组成一个独立的 $[\text{Fe}_2\text{O}_{10}]$ 二聚体，这个 $[\text{Fe}_2\text{O}_{10}]$ 二聚体和一个 SO_4 四面体经过共用一个氧原子交替连接组成，而 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 的三维结构框架在 c 轴方向上形成可供钠离子自由脱嵌的三维通道。

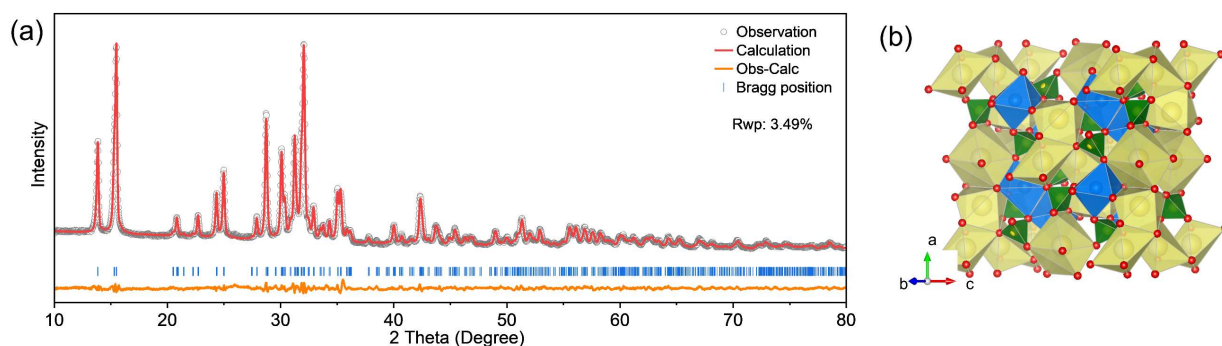


图 4.1 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 的 (a) 粉末 XRD 曲线和 (b) 晶体结构

Figure 4.1 (a) Powder XRD curve and (b) crystal structure of $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$

为了更好更直观的体现 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料的性能，在本章节的研究中还使用相同合成方法合成了 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 复合材料。首先对两种复合材料进行了 XRD 表征（图 4.2a），结果发现通过调整硫酸铁钠中 Fe 和 Na 的摩尔比，可以抑制杂相的生成，所得到的 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 具有更高的纯度。同时，通过拉曼光谱测试确认了两种材料中的碳材料的石墨化程度， $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 和 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 的 D 带与 G 带的强度比 ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) 分别为 1.09 和 1.16，表明这些材料中的无定形碳占主导地位^[75]。此外，如图 4.2c 所示，通过傅里叶变换红外光谱观察到孤立的 FeO_6 单元内 Fe^{2+} 和 O^{2-} 之间的振动键的特征峰（584 cm^{-1} ）。9887 cm^{-1} 和 1051 cm^{-1} 处的峰分别指示 SO_4 单元的对称拉伸和不对称振动^[76]。同

时, 两种复合材料都表现出优异的热稳定性 ($>450^{\circ}\text{C}$, 图 4.2d)。通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 用来研究材料中铁的价态, 在两种材料中都检测到大量的 Fe^{2+} 和可忽略不计的 Fe^{3+} (图 4.2e)。最后, 通过氮气吸附-解吸测试, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 和 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 的比表面积分别为 40.1 和 $37.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 表明两种材料都具有大的比表面积, 这种多孔结构可以有效降低钠离子在充放电过程中的离子传输路径。

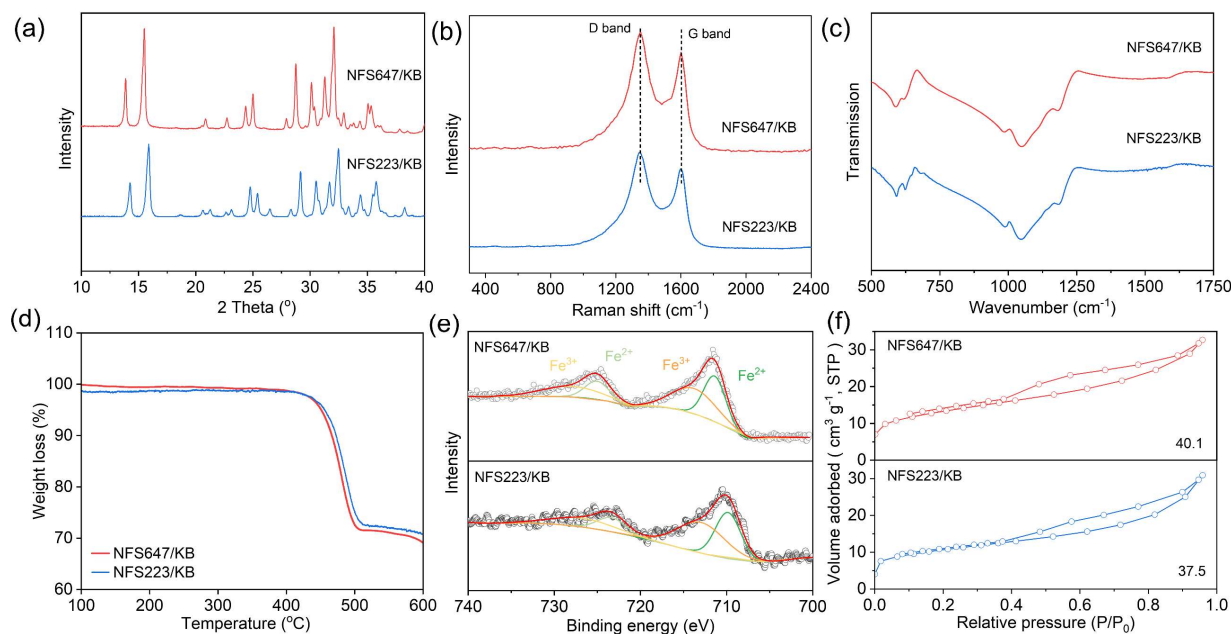


图 4.2 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 和 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 样品的 (a) XRD 曲线, (b) 拉曼光谱图, (c) 红外光谱图, (d) TG 曲线, (e) XPS 的 $\text{Fe}2p$ 窄谱和 (f) 的氮气吸附-解吸等温线。

Figure 4.2 (a) XRD curves, (b) Raman spectra, (c) IR spectra, (d) TG curves, (e) narrow spectrum of $\text{Fe}2p$ by XPS and (f) nitrogen adsorption-desorption isotherms of $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ and $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ samples.

$\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 和 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 的微观结构和晶体结构可以借助 SEM 和 TEM 进行详细分析。如图 4.3a 和 b 所示, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 和 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 呈现不规则颗粒状分布, 同时发生不同程度的聚集。值得注意的是, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 相比 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 材料分散得更加均匀, 这可能导致 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 比 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 具有更优异的循环稳定性。对比两种复合材料的 TEM 图 (4.3c 和 d), $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 材料显现出更优异的结晶度, 这也与 4.2a 的 XRD 结果相对应。

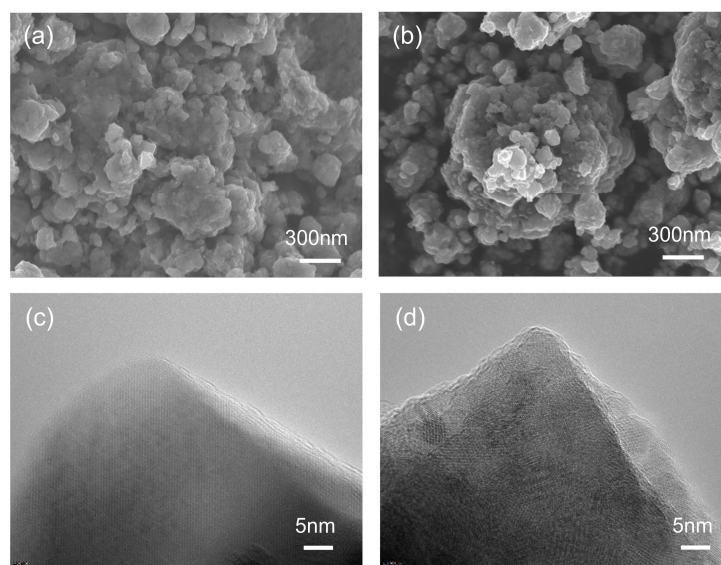


图 4.3 (a) $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 和 (b) $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 样品的 FESEM 图像, (c) $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 和 (d) $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 样品的 HRTEM 图像。

Figure 4.3 FESEM images of (a) $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ and (b) $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ samples, (c) HRTEM images of $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ and (d) $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ samples.

4.3.2 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 和 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 材料电化学性能研究

为了进一步展示 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 材料的电化学性能优越性, 进一步对 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 和 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 材料进行了电化学性能测试。首先, 在 0.01 A g^{-1} 的电流密度下, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电极的可逆容量为 113 mAh g^{-1} , 远远高于 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 电极的 92 mAh g^{-1} 。此外还对比了 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 和 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 材料在 0.05 A g^{-1} 的电流密度下的循环稳定性 (图 4.4b), 相比之下 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 具有更高的放电比容量 (110 mAh g^{-1}), 而且在循环 100 圈后, 容量无明显衰减。在倍率性能方面, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 材料具有更优异的倍率性能, 随着电流密度的增加 (0.05 、 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1 、 2 、 3 、 4 和 5 A g^{-1}), $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 的放电比容量可达到 110.0 、 103.7 、 102.7 、 101.0 、 98.4 、 95.1 、 90.0 、 86.7 、 83.4 和 80.6 mAh g^{-1} 。此外, 在倍率性能测量之后, 其在 0.05 A g^{-1} 时可以回到 110.0 mAh g^{-1} , 表明具有良好的可逆性。综上所述, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 材料具有出色的电化学反应动力学和晶体结构稳定性。

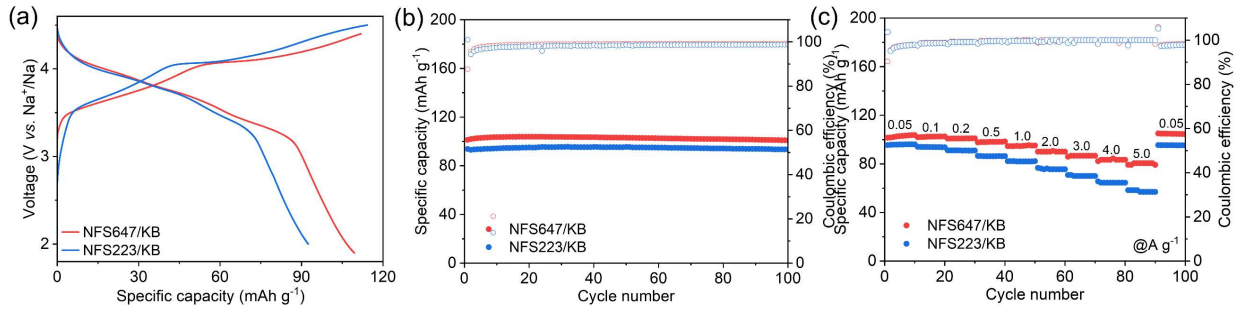


图 4.4 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 和 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$ 的 (a) 首次循环充放电曲线, (b) 循环性能和 (c) 倍率性能

Figure 4.4 (a) The first cycle charge/discharge curves, (b) cycling performance, and (c) rate performance of $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ and $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{KB}$

在已报道的用于钠离子电池的铁基聚阴离子材料中, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料显示出不错的能量密度 (图 4.5a) [8, 24, 59, 62, 68, 71, 75]。同时, 如图 4.5b 所示, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料表现出比报道的聚阴离子正极材料更具竞争力的倍率性能[71, 72, 75-77, 79, 95, 96]。为了进一步验证 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电极的循环稳定性, 又在不同电流密度下进行了恒电流充放电测试。如图 4.5c, d 和 e 所示, 在 0.5 和 2.0 A g^{-1} 电流密度下, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电极分别循环 500 和 1500 圈后, 均无明显衰减。此外, 甚至在 5.0 A g^{-1} 的高电流密度下循环 10000 圈之后, 其容量保持率仍有 80.5%。以上结果表明, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电极具有卓越的结构稳定性和出色的倍率性能, 是一种极具发展潜力的钠离子电池正极材料。

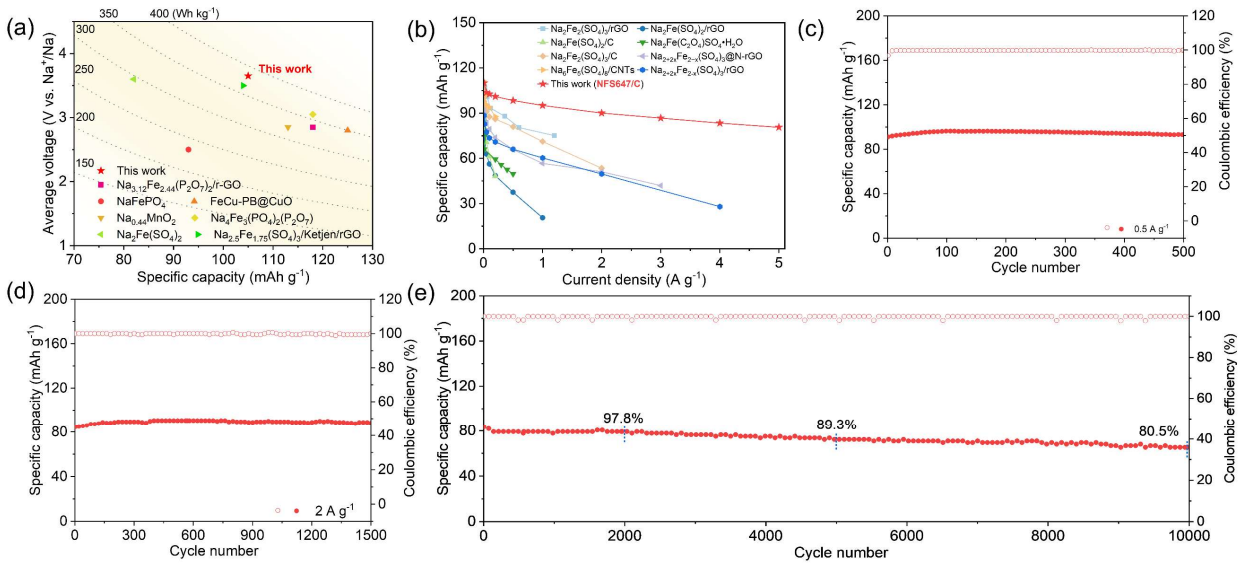


图 4.5 (a) 本工作与其他报道研究中的能量密度比较, (b) 本工作与其他铁基聚阴离子材料的倍率性能比较, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 在 (c) 0.5 A g^{-1} 下 (d) 2 A g^{-1} (e) 5 A g^{-1} 电流密度下的循环性能。

Figure 4.5 (a) Comparison of energy densities in the present work with those in other reported studies, (b) Comparison of multiplicative performance of the present work with those of other iron-based polyanionic materials, and cycling performance of $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ at (c) 0.5 A g^{-1} (d) 2 A g^{-1} (e) 5 A g^{-1} current density.

4.3.3 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 材料动力学性能研究

为了从根本上了解 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电机的钠离子快速脱出与嵌入的潜在机制，对其进行了不同扫描速率下的 CV 测量，以分析其优异电化学动力学行为的原因。如图 4.6a 所示， $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 在不同扫描速率下的 CV 曲线形状没有显著变化，表明 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电极对于钠离子的嵌入和脱出有很好的耐受性。图 4.6b 和 c 显示 NFS@KB 电极的 C1、C2、C3、A1、A2 和 A3 峰的 b 值分别确定为 0.967、0.937、0.947、0.998、0.954 和 0.946，证明了电化学过程主要是赝电容行为，表明其具有快速反应动力学的优势。随后，恒电流间歇滴定技术 (GITT) 被用来测量 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电极的钠离子扩散能力。计算过程如 3.3.3 章节所示，结果如图 4.6d， $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电极的钠离子扩散系数在 $10^{-11} \sim 10^{-9}$ 的相对较窄范围内，进一步表现出优异的钠离子迁移速率。值得注意的是， $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电极还显示出与其他已报道正极材料相当的 Na^+ 扩散系数（图 4.6e）[8, 58, 82, 97-99]。

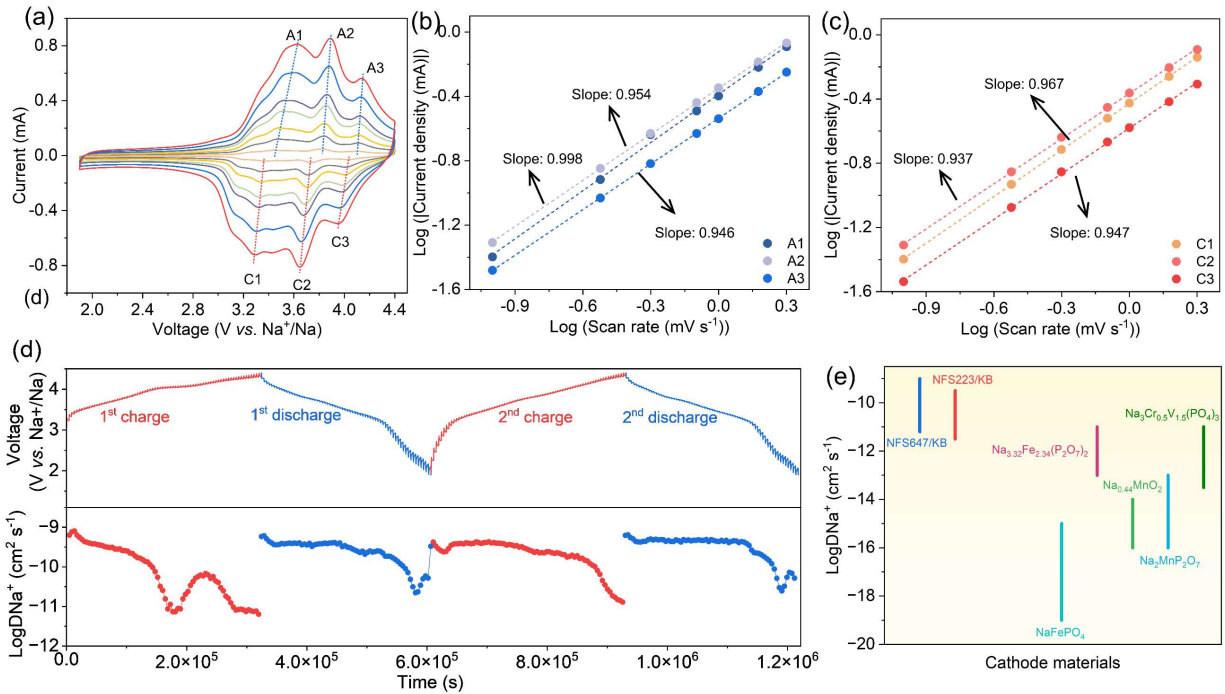


图 4.6 (a) $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 在不同扫描速率下的 CV 曲线，(b) $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 阳极峰的相关 b 值测定，(c) $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 阴极峰的相关 b 值测定，(d) $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 的前两圈充放电曲线

和所计算出的 Na^+ 扩散系数图, (e) 与其他已报道正极材料 Na^+ 扩散系数对比。

Figure 4.6 (a) CV curve of $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ at different sweep rates, (b) The relevant b-values determination for the anodic peaks of corresponding $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$, (c) The relevant b-values determination for the cathodic peaks of corresponding $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$, (d) Galvanostatic intermittent titration technique (GITT) curves of $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ material for the charge and discharge process, and the chemical diffusion coefficient of Na^+ ions of $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ materials. (e) Comparison of diffusion coefficient between the present work and other cathode materials.

4.3.4 空气稳定性、快充性能和高低温储钠性能分析

为了进一步验证 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料的实用性, 本小节对其空气稳定性、快充性能和高低温储钠性能进行了测试。如图 4.7a 和 b 所示, 通过测试新制备的 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$, 在干空气 (空气湿度 30 %) 放置 14 天, 放置 30 天之后的 XRD 曲线和新制备的 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 和在干空气中放置 30 天的 XPS 曲线没有明显区别。同时, 放置不同天数后的倍率性能和在 0.05 A g^{-1} 的电流密度下的 dQ/dV 曲线几乎没有发现变化。基于以上表征与测试结果可知, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料具有出色的空气稳定性。此外, 通过控制放电电流密度为 0.1 A g^{-1} , 调节不同的充电电流密度 (0.1 , 0.5 和 1.0 A g^{-1}) 可用于研究电极材料的快充特性。从图 4.7e 可知, 随着充电速率的增加, 电压平台有增加的趋势, 这可归因于电化学极化。此外, 如图 4.7f 所示, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 在 0.1 A g^{-1} 的电流密度下需要 61.5 min 才能达到 100 % 荷电状态 (在 0.5 A g^{-1} 的电流密度下仅需要 11.7 min)。以上结果表明, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料在满足快速充电场景的实际要求方面有重要的潜力。此外, 在 -10°C 和 60°C 下对其高低温性能进行了测试。如图 4.7 g 所示, 在 60°C 时, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电极在 0.05 和 0.5 A g^{-1} 电流密度下的可逆容量为 111.1 和 102.5 mAh g^{-1} 。在 -10°C 时, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电极在 0.05 和 0.5 A g^{-1} 电流密度下的可逆容量仍有 87.8 和 52.3 mAh g^{-1} 。同时 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电极在 -10°C 和 60°C 时表现出优异倍率性能, 说明其具有优异的环境适应性。另外, $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电极在 -10°C 和 60°C 的温度条件下均表现出优秀的循环稳定性, 证明环境温度对于 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 材料的结构稳定性影响不大。

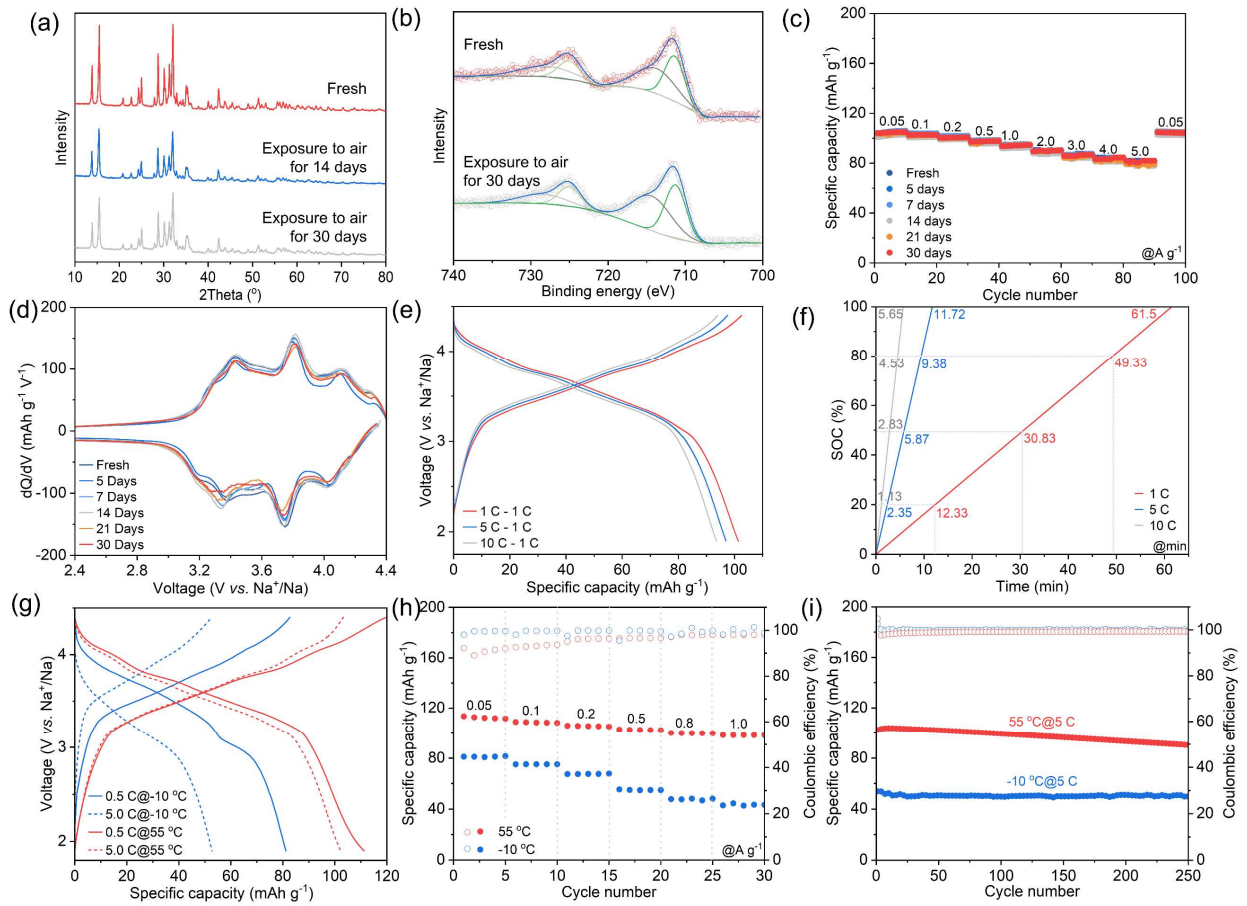


图 4.7 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料放置于干空气中不同天数的 (a) XRD 图谱、(b) 对应的 XPS Fe2p 窄谱、(c) 倍率性能测试结果和 (d) dQ/dV 曲线。(e) $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料在不同充电电流密度和 0.1 A g^{-1} 固定放电电流密度下的充放电曲线, (f) $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料的荷电状态图。在 -10°C 和 60°C 下 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料的 (g) 充放电曲线, (h) 倍率性能和 (i) 循环性能图。

Figure 4.7 (a) XRD patterns, (b) corresponding XPS Fe2p narrow spectra, (c) multiplicity performance test results, and (d) dQ/dV curves of $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ composites placed in dry air for different days. (e) Charge-discharge curves of $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ composites at different charging current densities and a fixed discharge current density of 0.1 A g^{-1} , and (f) charging state diagram of $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ composites. (g) Charge-discharge curves, (h) multiplicity performance and (i) cycling performance plots of $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ composites at -10°C and 60°C .

4.4 本章小结

本章节通过机械球磨法结合原位包覆策略成功制备了一种新型, 具备优异钠储存性能

的 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料。通过调控硫酸亚铁和硫酸钠之间的摩尔比例和原位引进的碳包覆层，可以有效抑制非活性杂质的产生和活性颗粒的团聚，从而提高 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7$ 材料的循环寿命、倍率性能和可逆容量等。相较于传统的硫酸铁钠基正极材料， $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 复合材料展现出更为出色的电化学性能，具有较大的可逆容量（ 0.01 A g^{-1} 电流密度下可逆容量为 113 mAh g^{-1} ）、超长的循环寿命（ 5.0 A g^{-1} 的高电流密度下循环 10000 圈之后，其容量保持率仍有 80.5%）和优异的倍率性能（ 5.0 A g^{-1} 的电流密度下可逆容量高达 80 mAh g^{-1} ）。另外，通过动力学研究表明，碳包覆和比例调控可以有效提高 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7$ 材料的钠离子扩散动力学，并且多孔结构可以增大材料和电解液的有效接触面积，缓解材料在充放电过程中的体积变化，从而提高了材料的电化学性能和结构稳定性。此外， $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 电极具有出色的快充性能和高的空气稳定性，并且在高温和低温条件下均具有良好的循环稳定性，表明了 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7$ 正极材料在钠离子电池的发展中具有广阔的应用前景。

第5章 总结与展望

5.1 总结

铁基硫酸盐材料作为正极材料具有高电压，高循环稳定性和低成本的优势被认为是钠离子电池的理想候选材料。本研究工作在对钠离子电池的研究历程、四大类正极材料和铁基聚阴离子材料系统回顾的基础上，针对铁基硫酸盐正极材料的本征电子导电性差，且对空气敏感的问题。基于硫酸铁钠正极材料为研究对象，通过原位碳包覆策略系统地进行了材料制备、电化学性能表征、动力学研究和实用性研究，取得的主要成果如下：

(1) 在第三章中，使用四种不同导电碳材料结合高能球磨法和固相合成法制备了四种碳包覆材料 NFS@C 和不含碳包覆的 Bare NFS 材料，四种 NFS@C 材料性能均优于 Bare NFS 材料，表明碳包覆能够有效提高硫酸铁钠材料的性能。其中，Ketjen Black 包覆的 NFS (NFS@KB) 比表面积最大，有利于电解液的渗透，促进离子/电子的快速迁移，显示出快速的 Na^+ 扩散动力学，从而提高电化学性能。同时，NFS@KB 在充放电过程中表现出高度可逆的结构变化和电荷补偿机制。NFS@KB 电极表现出高的可逆容量 85.7 mAh g^{-1} 、优异的倍率性能 (5.0 A g^{-1} 时为 61.5 mAh g^{-1}) 和卓越的循环稳定性 (在 2.0 A g^{-1} 时，1000 次循环后的可逆容量为 74.6 mAh g^{-1})。此外，NFS@KB 电极在高温 (60°C ， 0.5 A g^{-1} 电流密度下，100 次循环后容量保持率为 90.67%) 和低温 (-10°C 下， 0.1 A g^{-1} 电流密度下，100 次循环后容量保持率为 98.99%) 条件下均具有良好的循环稳定性。NFS@KB//HC 全电池进一步表明，NFS@KB 是一种很有前途的钠离子电池候选材料。

(2) 在第四章中，通过原位碳包覆和调控硫酸亚铁和硫酸钠之间的摩尔比例创新性地制备出硫酸铁钠的新衍生物 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 正极材料，可以有效抑制非活性杂质的产生和活性颗粒的团聚，从而提高材料的电化学性能，使其具有较大的可逆容量 (0.01 A g^{-1} 电流密度下可逆容量为 113 mAh g^{-1})、超长的循环寿命 (5.0 A g^{-1} 的高电流密度下循环 10000 圈之后，其容量保持率仍有 80.5%) 和优异的倍率性能 (5.0 A g^{-1} 的电流密度下可逆容量高达 80 mAh g^{-1})。此外，还验证了 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{KB}$ 正极材料的快充性能和高的空气稳定性，并且在高温和低温条件下均具有良好的循环稳定性。另外，通过动力学研究表明，碳包覆和比例调控可以有效提高 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7$ 材料的钠离子扩散动力学，并且多孔结构可以增大材料和电解液的有效接触面积，缓解材料在充放电过程中的体积变化，从而提高了材料的电化学性能和结构稳定性。因此，这项工作表明 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7$ 正极材料在钠离子电池

领域具有广阔的应用前景。

5.2 展望

根据以上研究获取的结论和当前铁基聚阴离子正极材料的研究进展，关于本文虽然取得了些许创新性地进展，但仍存在一些问题需要改善。

- (1) 降低碳包覆中碳的含量，在不影响放电比容量的情况下同时提高电池的能量密度。
- (2) 需要进一步探索具有高性能，低成本，实用的新型铁基聚阴离子钠离子电池正极材料，可以通过优化合成方法（比如静电纺丝，喷雾干燥等）来优化材料的形貌，晶体结构以便实现高性能的钠离子电池。
- (3) 需要利用先进的表征技术和理论计算从根本上理解铁基聚阴离子正极材料在充放电过程中的反应动力学机理。
- (4) 钠离子电池除了正极材料，还可以进行电解液优化和负极材料的探索，优化正极材料和电解液界面，开发新的电解液体系和负极材料来适应不同的铁基聚阴离子正极材料。
- (5) 需要探索绿色、低成本和合成简单的适合大规模生产的具有优异储钠性能的正极材料，以便实现铁基聚阴离子正极材料在大规模储能技术中的应用。

参考文献

- [1] Whittingham M S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry [J]. Science, 1976, 192(4244): 1126-7.
- [2] Delmas C, Braconnier J-J, Fouassier C, et al. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes [J]. Solid State Ionics, 1981, 3: 165-9.
- [3] Goodenough J B, Mizushima K, Takeda T. Solid-solution oxides for storage-battery electrodes [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1980, 19(S3): 305.
- [4] Yazami R, Touzain P. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators [J]. Journal of Power Sources, 1983, 9(3): 365-71.
- [5] Stevens D, Dahn J. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(4): 1271.
- [6] Hwang J-Y, Myung S-T, Sun Y-K. Sodium-ion batteries: present and future [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(12): 3529-614.
- [7] Zhu W, Hao Z, Shi X, et al. Revealing the effect of conductive carbon materials on the sodium storage performance of sodium iron sulfate [J]. Chemical Science, 2024.
- [8] Oyama G, Kiuchi H, Chung S C, et al. Combined Experimental and Computational Analyses on the Electronic Structure of Alluaudite-Type Sodium Iron Sulfate [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(41): 23323-8.
- [9] Qiao R, Dai K, Mao J, et al. Revealing and suppressing surface Mn (II) formation of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ electrodes for Na-ion batteries [J]. Nano Energy, 2015, 16: 186-95.
- [10] Wang Y, Liu J, Lee B, et al. Ti-substituted tunnel-type $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ oxide as a negative electrode for aqueous sodium-ion batteries [J]. Nature communications, 2015, 6(1): 6401.
- [11] Zheng P, Su J, Wang Y, et al. A high-performance primary nanosheet heterojunction cathode composed of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ tunnels and layered $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ for Na-ion batteries [J]. ChemSusChem, 2020, 13(7): 1793-9.
- [12] Zhang H, Xiang Y, Liu B, et al. Fe doping mechanism of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ tunnel phase cathode electrode in sodium-ion batteries [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 661: 389-400.

- [13] Liu S, Wan J, Ou M, et al. Regulating Na Occupation in P2-Type Layered Oxide Cathode for All-Climate Sodium-Ion Batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(11): 2203521.
- [14] Ouyang B, Chen T, Chen X, et al. Construction of Co/Ni-Free P2-layered metal oxide cathode with high reversible oxygen redox for sodium ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 138912.
- [15] Wang Y, Wang Y, Xing Y, et al. Entropy modulation strategy of P2-type layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries with a high performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(37): 19955-64.
- [16] Xiao J, Xiao Y, Li J, et al. Advanced nanoengineering strategies endow high-performance layered transition-metal oxide cathodes for sodium-ion batteries [J]. *SmartMat*, 2023, 4(5): e1211.
- [17] Zhang T, Ren M, Huang Y, et al. Negative Lattice Expansion in an O3-Type Transition-Metal Oxide Cathode for Highly Stable Sodium-Ion Batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(8): e202316949.
- [18] Gao R-M, Zheng Z-J, Wang P-F, et al. Recent advances and prospects of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 30: 9-26.
- [19] Liu Q, Hu Z, Chen M, et al. Recent progress of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries [J]. *Small*, 2019, 15(32): 1805381.
- [20] Mathiyalagan K, Shin D, Lee Y-C. Difficulties, strategies, and recent research and development of layered sodium transition metal oxide cathode materials for high-energy sodium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023.
- [21] Rajagopalan R, Wu Z, Liu Y, et al. A novel high voltage battery cathodes of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sodium fluoro sulfate lined with carbon nanotubes for stable sodium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 398: 175-82.
- [22] Gao S, Zhu Z, Fang H, et al. Regulation of Coordination Chemistry for Ultrastable Layered Oxide Cathode Materials of Sodium-Ion Batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024: 2311523.
- [23] Wang Q, Zhou D, Zhao C, et al. Fast-charge high-voltage layered cathodes for sodium-ion

- p>batteries [J].
- Nature Sustainability*
- , 2024: 1-10.
- [24] Chen Z-Y, Zhang L-L, Fu X-Y, et al. Synergistic modification of Fe-based Prussian blue cathode material based on structural regulation and surface engineering [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(38): 43308-18.
- [25] Li Z, Dadsetan M, Gao J, et al. Revealing the Thermal Safety of Prussian Blue Cathode for Safer Nonaqueous Batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(42): 2101764.
- [26] Qian J, Wu C, Cao Y, et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1702619.
- [27] Wang W, Gang Y, Hu Z, et al. Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries [J]. *Nature communications*, 2020, 11(1): 980.
- [28] Wang W, Gang Y, Peng J, et al. Effect of eliminating water in prussian blue cathode for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(25): 2111727.
- [29] Zuo D, Wang C, Han J, et al. Oriented formation of a prussian blue nanoflower as a high performance cathode for sodium ion batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(43): 16229-40.
- [30] Ge L, Song Y, Niu P, et al. Elaborating the Crystal Water of Prussian Blue for Outstanding Performance of Sodium Ion Batteries [J]. *ACS nano*, 2024, 18(4): 3542-52.
- [31] Liu X, Cao Y, Sun J. Defect Engineering in Prussian Blue Analogs for High-Performance Sodium-Ion Batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(46): 2202532.
- [32] Chou F-Y, Tang J-C, Lee H-Y, et al. Performance optimization of naphthalene-diimide-based porous organic polymer cathode for sodium-ion batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(11): 11300-6.
- [33] Eder S, Yoo D J, Nogala W, et al. Switching between local and global aromaticity in a conjugated macrocycle for high-performance organic sodium-ion battery anodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(31): 12958-64.
- [34] Jeong G S, Jung K H, Choi S, et al. Electrochemical characteristics of cyanoquinones as organic cathodes for high-potential sodium-ion batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(30): 11328-36.
- [35] Thangavel R, Moorthy M, Ganesan B K, et al. Nanoengineered Organic Electrodes for

- Highly Durable and Ultrafast Cycling of Organic Sodium-Ion Batteries [J]. *Small*, 2020, 16(41): 2003688.
- [36] Wang Y, Bai P, Li B, et al. Ultralong cycle life organic cathode enabled by ether-based electrolytes for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(38): 2101972.
- [37] Yin X, Sarkar S, Shi S, et al. Recent progress in advanced organic electrode materials for sodium-ion batteries: synthesis, mechanisms, challenges and perspectives [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(11): 1908445.
- [38] Zhang H, Gao Y, Liu X H, et al. Organic cathode materials for sodium-ion batteries: from fundamental research to potential commercial application [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(4): 2107718.
- [39] Guo C, Gao Y, Li S Q, et al. Chemical-Stabilized Aldehyde-Tuned Hydrogen-Bonded Organic Frameworks for Long-Cycle and High-Rate Sodium-Ion Organic Batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024: 2314851.
- [40] Gond R, Zhu J, Barpanda P. Phosphate-based polyanion insertion materials for oxygen electrocatalysis [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2024.
- [41] Hao Z, Shi X, Yang Z, et al. The distance between phosphate-based polyanionic compounds and their practical application for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(7): 2305135.
- [42] Kanwade A, Gupta S, Kankane A, et al. Phosphate-based cathode materials to boost the electrochemical performance of sodium-ion batteries [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2022, 6(13): 3114-47.
- [43] Wang Q, Zhao Y, Gao J, et al. Triggering the reversible reaction of $V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$ in $Na_3V_2(PO_4)_3$ by Cr^{3+} substitution [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(45): 50315-23.
- [44] Yuan Y, Wei Q, Yang S, et al. Towards high-performance phosphate-based polyanion-type materials for sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 50: 760-82.
- [45] Zhou Q, Wang L, Li W, et al. Carbon-decorated $Na_3V_2(PO_4)_3$ as ultralong lifespan cathodes for high-energy-density symmetric sodium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials &*

- Interfaces, 2021, 13(21): 25036-43.
- [46] Liu Y, Wu Z, Indris S, et al. The structural origin of enhanced stability of $\text{Na}_{3.32}\text{Fe}_{2.11}\text{Ca}_{0.23}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ cathode for Na-ion batteries [J]. Nano Energy, 2021, 79: 105417.
- [47] Pu X, Yang K, Pan Z, et al. Extending the solid solution range of sodium ferric pyrophosphate: Off-stoichiometric $\text{Na}_3\text{Fe}_{2.5}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ as a novel cathode for sodium-ion batteries [J]. Carbon Energy, 2023: e449.
- [48] Xie F, Chen J, Xu J, et al. Investigation of $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ /carbon composite as cathode material for sodium-ion battery: Influences of carbon additives and voltage windows [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 77: 109855.
- [49] Zhang Y, Zhang J, Shao T, et al. Mg^{2+} -Doping Constructed a Continuous and Homogeneous Cathode-Electrolyte Interphase Film on $\text{Na}_{3.12}\text{Fe}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ with Superior and Stable High-Temperature Performance for Sodium-Ion Storage [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(12): 14253-63.
- [50] Guan W, Lin Q, Lan Z, et al. Approaching the theoretical capacity limit of $\text{Na}_2\text{FeSiO}_4$ -based cathodes with fully reversible two-electron redox reaction for sodium-ion battery [J]. Materials Today Nano, 2020, 12: 100098.
- [51] Sun R, Dou M, Zhang Y, et al. Substituting inert phosphate with redox-active silicate towards advanced polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries [J]. Nanoscale, 2023, 15(7): 3345-50.
- [52] Zhang J, Lin C, Xia Q, et al. Improved performance of $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ using a non-stoichiometric synthesis strategy [J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(6): 2081-9.
- [53] Gezović A, Vujković M J, Milović M, et al. Recent developments of $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ as the cathode material for alkaline-ion rechargeable batteries: challenges and outlook [J]. Energy Storage Materials, 2021, 37: 243-73.
- [54] Li J, Kuang Q, Wen N, et al. Dual-carbon decorated $\text{Na}_3\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ nanocomposite via freeze drying: A zero-strain cathode material for sodium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2022, 521: 230927.
- [55] Moriwake H, Kuwabara A, Fisher C A, et al. Sodium-ion migration in secondary battery cathode material $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$: A first-principles molecular dynamics study [J].

- Journal of the Ceramic Society of Japan, 2023, 131(7): 279-83.
- [56] Tang L, Zhang J, Li Z, et al. Using $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$ with superior Na storage performance as bipolar electrodes to build a novel high-energy-density symmetric sodium-ion full battery [J]. Journal of Power Sources, 2020, 451: 227734.
- [57] Oh S-M, Myung S-T, Hassoun J, et al. Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries [J]. Electrochemistry communications, 2012, 22: 149-52.
- [58] Kim J, Seo D-H, Kim H, et al. Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO_4 as a high-performance electrode for Na-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(2): 540-5.
- [59] Zhao L, Yu L, Wan G, et al. Co-Manipulation of Ultrafine Nanostructure and Uniform Carbon Layer Activates Maricite-Structured NaFePO_4 as a High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries [J]. Small Science, 2023, 3(12): 2300122.
- [60] Avdeev M, Mohamed Z, Ling C D, et al. Magnetic structures of NaFePO_4 maricite and triphylite polymorphs for sodium-ion batteries [J]. Inorganic chemistry, 2013, 52(15): 8685-93.
- [61] Barpanda P, Ye T, Nishimura S-i, et al. Sodium iron pyrophosphate: A novel 3.0 V iron-based cathode for sodium-ion batteries [J]. Electrochemistry communications, 2012, 24: 116-9.
- [62] Liu B, Zou Y, Chen S, et al. Seaweed-derived synthesis of $\text{Na}_{3.12}\text{Fe}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2/\text{r-GO}$ aerogels as air stable cathode materials for sodium-ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 365: 325-33.
- [63] Wang X, Ren L, Wang Y, et al. A strategy to enhance rate capability by doping Titanium into $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7@\text{C}$ cathode materials for Na-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2023, 557: 232533.
- [64] Kim H, Shakoor R, Park C, et al. $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ as a promising iron-based pyrophosphate cathode for sodium rechargeable batteries: a combined experimental and theoretical study [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(9): 1147-55.
- [65] Sanz F, Parada C, Rojo J, et al. Synthesis, structural characterization, magnetic properties, and ionic conductivity of $\text{Na}_4\text{MII}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{MII}=\text{Mn, Co, Ni})$ [J]. Chemistry of

- materials, 2001, 13(4): 1334-40.
- [66] Chen M, Hua W, Xiao J, et al. NASICON-type air-stable and all-climate cathode for sodium-ion batteries with low cost and high-power density [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1480.
- [67] Ren W, Qin M, Zhou Y, et al. Electrospun $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ nanofibers as free-standing cathodes for ultralong-life and high-rate sodium-ion batteries [J]. Energy Storage Materials, 2023, 54: 776-83.
- [68] Gao J, Zeng J, Jian W, et al. Aluminum ion chemistry of $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ for all-climate full Na-ion battery [J]. Science Bulletin, 2024.
- [69] Barpanda P, Chotard J-N, Recham N, et al. Structural, transport, and electrochemical investigation of novel AMSO_4F (A= Na, Li; M= Fe, Co, Ni, Mn) metal fluorosulphates prepared using low temperature synthesis routes [J]. Inorganic chemistry, 2010, 49(16): 7401-13.
- [70] Barpanda P, Oyama G, Ling C D, et al. Krohnkite-type $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a novel 3.25 V insertion compound for Na-ion batteries [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(3): 1297-9.
- [71] Pan W, Guan W, Liu S, et al. $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$: an anhydrous 3.6 V, low-cost and good-safety cathode for a rechargeable sodium-ion battery [J]. Journal of materials chemistry A, 2019, 7(21): 13197-204.
- [72] Yao G, Zhang X, Yan Y, et al. Facile synthesis of hierarchical $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@\text{rGO}/\text{C}$ as high-voltage cathode for energy density-enhanced sodium-ion batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 50: 387-94.
- [73] Barpanda P, Oyama G, Nishimura S-i, et al. A 3.8-V earth-abundant sodium battery electrode [J]. Nature communications, 2014, 5(1): 4358.
- [74] Gao Y, Zhang H, Liu X H, et al. Low-cost polyanion-type sulfate cathode for sodium-ion battery [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(42): 2101751.
- [75] Goñi A, Iturrondobeitia A, De Muro I G, et al. $\text{Na}_{2.5}\text{Fe}_{1.75}(\text{SO}_4)_3/\text{Ketjen}/\text{rGO}$: An advanced cathode composite for sodium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2017, 369: 95-102.

- [76] Chen M, Cortie D, Hu Z, et al. A novel graphene oxide wrapped $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ cathode composite for long life and high energy density sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(27): 1800944.
- [77] Fang Y, Liu Q, Feng X, et al. An advanced low-cost cathode composed of graphene-coated $\text{Na}_{2.4}\text{Fe}_{1.8}(\text{SO}_4)_3$ nanograins in a 3D graphene network for ultra-stable sodium storage [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 54: 564-70.
- [78] Yu T, Lin B, Li Q, et al. First exploration of freestanding and flexible $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ @porous carbon nanofiber hybrid films with superior sodium intercalation for sodium ion batteries [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(38): 26933-41.
- [79] Li S, Song X, Kuai X, et al. A nanoarchitected $\text{Na}_6\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_8/\text{CNTs}$ cathode for building a low-cost 3.6 V sodium-ion full battery with superior sodium storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(24): 14656-69.
- [80] Ko W, Park T, Park H, et al. $\text{Na}_{0.97}\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$: an iron-based sulfate cathode material with outstanding cyclability and power capability for Na-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(35): 17095-100.
- [81] Plewa A, Kulka A, Hanc E, et al. Facile aqueous synthesis of high performance $\text{Na}_2\text{FeM}(\text{SO}_4)_3$ (M= Fe, Mn, Ni) alluaudites for low cost Na-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(5): 2728-40.
- [82] Weppner W, Huggins R A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li_3Sb [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1977, 124(10): 1569.
- [83] Choi A, Kim T, Kim M H, et al. Mitigating Jahn–teller effects by fast electrode kinetics inducing charge redistribution [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(19): 2111901.
- [84] Di H, Yue H, Qi H, et al. $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ @ rice husks carbon composite as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries [J]. *Ionics*, 2019, 25: 3727-36.
- [85] Li S-F, Hou X-K, Gu Z-Y, et al. Sponge-like $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ @rGO as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(10): 4854-9.

- [86] Liu C, Chen K, Xiong H, et al. A novel $\text{Na}_8\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_9@\text{rGO}$ cathode material with high rate capability and ultra-long lifespan for low-cost sodium-ion batteries [J]. *eScience*, 2024, 4(1): 100186.
- [87] Liu Y, Zhang N, Wang F, et al. Approaching the downsizing limit of maricite NaFePO_4 toward high-performance cathode for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(30): 1801917.
- [88] Wu N T, Tian W D, Shen J K, et al. Facile fabrication of a jarosite ultrathin $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6@\text{rGO}$ nanosheet hybrid composite with pseudocapacitive contribution as a robust anode for lithium-ion batteries [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(1): 192-8.
- [89] Nawaz B, Ullah M O. Investigation of structural and electrochemical properties of $\text{Na}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ cathode for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(11): 14509-18.
- [90] Gao J, Tian Y, Mei Y, et al. Robust NASICON-type iron-based $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ cathode for high temperature sodium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 458: 141385.
- [91] Liu Y, Wu X, Moez A, et al. Na-Rich $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathodes for Long Cycling Rechargeable Sodium Full Cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(3): 2203283.
- [92] Rajagopalan R, Chen B, Zhang Z, et al. Improved reversibility of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ redox couple in sodium super ion conductor type $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29 (12), 1605694-1.
- [93] Wang J, Zeng W, Zhu J, et al. Fe-rich pyrophosphate with prolonged high-voltage-plateaus and suppressed voltage decay as sodium-ion battery cathode [J]. *Nano Energy*, 2023, 116: 108822.
- [94] Brezesinski T, Wang J, Tolbert S H, et al. Ordered mesoporous $\alpha\text{-MoO}_3$ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors [J]. *Nature materials*, 2010, 9(2): 146-51.
- [95] Yao W, Sougrati M-T, Hoang K, et al. Reinvestigation of $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: An iron-based positive electrode for secondary batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(21):

9095-101.

- [96] Wang W, Liu X, Xu Q, et al. A high voltage cathode of $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ intensively protected by nitrogen-doped graphene with improved electrochemical performance of sodium storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(10): 4354-64.
- [97] Li H, Chen X, Jin T, et al. Robust graphene layer modified $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ as a durable high-rate and high energy cathode for Na-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 383-90.
- [98] Liu Y, Wang E, Rajagopalan R, et al. Rational design and synthesis of advanced $\text{Na}_{3.32}\text{Fe}_{2.34}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ cathode with multiple-dimensional N-doped carbon matrix [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 412: 350-8.
- [99] Zhang W, Wu Y, Xu Z, et al. Rationally designed sodium chromium vanadium phosphate cathodes with multi-electron reaction for fast-charging sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(25): 2201065.

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] **Zhu W**, Hao Z, Shi X, et al. Revealing the effect of conductive carbon materials on the sodium storage performance of sodium iron sulfate[J]. Chemical Science, 2024, 15(11): 4135–4139. doi:10.1039/d3sc06956g
- [2] **Zhu W**, Miao Z, Chu Y, et al. Photoacoustic Effect of Near-Infrared Absorbing Organic Molecules via Click Chemistry[J]. Molecules, 2022, 27(7): 2329. doi:10.3390/molecules27072329
- [3] 褚雅琴,苗宗成,朱文庆,等.预聚物对聚合物分散液晶薄膜形貌及电光性能的影响[J]. 液晶与显示, 2022, 37(9): 1122-1131.
- [4] 苗宗成,褚雅琴,朱文庆.液晶材料自组装构筑离子传输电解质[J]. 液晶与显示, 2022, 37(04): 437-443.
- [5] Miao Z, Chu Y, Wang L, **Zhu W**, et al. Nonlinear optical and ion sensor properties of novel molecules conjugated by click chemistry[J]. Polymers, 2022, 14(8): 1516. doi:10.3390/polym14081516
- [6] Hao Z, Shi X, **Zhu W**, et al. Bismuth nanoparticles embedded in a carbon skeleton as an anode for high power density potassium-ion batteries[J]. Chemical Science, 2022, 13(38): 11376-11381. doi:10.1039/d2sc04217g
- [7] Hao Z, Shi X, **Zhu W**, et al. Boosting Multielectron Reaction Stability of Sodium Vanadium Phosphate by High-Entropy Substitution[J]. ACS nano, 2024, 18(13): 9354-9364. doi:10.1021/acsnano.3c09519

致 谢

三年时间，转瞬即逝，行文至此，才终于意识到自己的硕士生涯即将结束。回想起硕士研究生的三年学习生涯里的点点滴滴，心中感慨万千，非常感谢在这三年里遇到的导师，同学，朋友和家人，他们给了我很好的指引和帮助，使我能顺利的完成学业，再此向他们表示最衷心的感谢！

首先，非常感谢我的导师苗宗成老师对我学业和生活的指导和关心，同时感谢苗老师将我送到温州大学碳中和技术创新研究院联合培养。感谢研究院院长俞术雷老师提供的强大的科研平台。十分感谢我在研究院课题组的指导老师李林老师在我生活、学习工作中对我的关心与帮助。感谢老师一遍又一遍的修改，在老师的耐心的指导下，我得以顺利完成我的课题论文。

感谢郝志强师兄对我刚进研究院开始实验的帮助和后续课题的指导，让我从刚到研究院的迷茫中顺利而快速的融入研究院。感谢周洵竹师姐对我论文和电解液实验的指导，有师姐的帮助我才能顺利答复审稿意见。感谢杨卓师兄，陈建师兄和周志明师兄指导我装软包的工艺。最后，非常感谢我的同门师姐褚雅琴对我生活的帮助，我们虽然不在一个实验室，一个课题组，但师姐一直都对我的疑问慷慨解答，从我入学教我查阅文献，指导做文献汇报，到后面帮我介绍工作，谢谢师姐一直以来的帮助。

感谢最开始在聚阴离子组的师妹石小燕和张晓月对我实验的帮助，让我从一个钠电萌新变成个熟练工。感谢进研究院以来遇到的师兄樊思伟、陈建、刘航瑞，师姐董欢欢、高云，同门赵聪、柳杰，师弟康宁、徐旭，师妹石小燕、陈小敏、贾鑫贝、张晓月、杨斌、邝雯禧、张潇洒、曾馨慧、万云对我生活上的帮助，多次一起聚餐，一起出行让我在研究院这个集体度过了最快乐的两年大学时光。

感谢在安徽工程大学的室友刘超凡、何一凡、张路、束梁锐对在外地联培时在校的帮助，让我免于两地奔波。

感谢我的家人一直以来对我无私的爱，让我无所担忧的攻读硕士学位。