



钠离子电池含氟钒基磷酸盐正极研究进展

吕子龙^{1,2}, 张志豪^{1,2}, 白莹², 赵君梅^{1,2,3}

(¹中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; ²河南大学物理与电子学院, 河南开封 475004;
³中国科学院大学, 北京 100190)

摘要: 推动钠离子电池 (SIBs) 产业化应用的核心在于开发兼具高性能与低成本的电极材料。正极作为成本与性能的关键决定因素, 受到了人们的广泛关注。其中, NASICON型钒基磷酸盐正极材料因其卓越的结构稳定性、快速的离子传导特性及适中的工作电压等综合优势, 被视为最具应用潜力的正极体系之一, 但是这类材料仍存在电子导电性差及成本偏高等问题。改善电子导电性差的方法通常以包覆导电碳为主, 而降低成本主要有以下几个方法。一是基于材料的分子设计, 引入价格低廉的过渡金属离子掺杂, 取代昂贵的V元素, 从而降低材料的Bill of Materials(BOM)成本; 二是提升该类材料的放电容量和工作电压, 变相削弱较高的BOM成本带来的负面影响; 其次就是改进材料的制备工艺, 降低能耗, 使得制备工艺简单化、绿色化。此外, 引入电负性较强的氟元素 (F), 可有效提高平均工作电压, 从而提升电池的能量密度。本文重点围绕具有高能量密度的含F钒基磷酸盐正极—— $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF)、 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ (NVOPF) (两者理论能量密度约: 470 Wh/kg) 以及 NaVPO_4F (KTP-NVPF) (理论能量密度约: 550 Wh/kg), 全面阐述其晶体结构储钠机制、可控制备方法, 以及改性优化手段, 通过对材料结构-合成-性能之间构效关系的总结, 为面向规模储能领域的钠离子电池高能量密度聚阴离子正极材料的开发与工程化提供实践指导。

关键词: 含氟钒基磷酸盐; 钠离子电池; 正极材料; 产业化

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0142

中图分类号: TM912; TK02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (XXXX) XX-1-16

Research progress on fluorine-containing vanadium-based phosphates for sodium-ion batteries

LV Zilong^{1,2}, ZHANG Zhihao^{1,2}, BAI Ying², ZHAO Junmei^{1,2,3}

(¹Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ²School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China; ³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The core to advancing the industrial application of sodium-ion batteries (SIBs) lies in developing electrode materials that combine high performance with low cost. As a key determinant of both cost and performance, cathodes have attracted extensive attention. Among these, NASICON-type vanadium phosphate cathode materials are regarded as one of the most promising cathode systems due to their outstanding structural stability, rapid ion conductivity, and moderate operating voltage. However, these materials still face challenges

收稿日期: 2026-02-06; 修改稿日期: 2026-04-22。

基金项目: 中国科学院前瞻战略科技先导专项课题“100 MWh级长寿命聚阴离子型钠离子电池储能技术”(课题编号 XDA0400202)。

第一作者: 吕子龙 (2000—), 男, 硕士, 研究方向为聚阴离子型钠离子电池正极, E-mail: 18556994265@163.com 通信作者: 赵君梅, 研究员, 研究方向为钠离子电池材料及器件, E-mail: jmzhao@ipe.ac.cn。

引用本文: 吕子龙, 张志豪, 白莹, 等. 钠离子电池含氟钒基磷酸盐正极研究进展[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-16.

Citation: LV Zilong, ZHANG Zhihao, BAI Ying, et al. Research progress on fluorine-containing vanadium-based phosphates for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-16.

such as poor electronic conductivity and relatively high costs. Methods to improve electronic conductivity primarily involve coating with conductive carbon, while cost reduction is achieved through the following approaches: First, molecular design of the material introduces inexpensive transition metal ion doping to replace the costly V element, thereby reducing the Bill of Materials (BOM) cost. Second, enhancing the discharge capacity and operating voltage of these materials indirectly mitigates the negative impact of high BOM costs. Additionally, improving the preparation process reduces energy consumption, simplifying and greening the manufacturing process. Furthermore, incorporating highly electronegative fluorine (F) effectively increases the average operating voltage, thereby boosting the battery's energy density. This paper focuses on high-energy-density fluorine-containing vanadium phosphate cathodes— $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF), $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ (NVOPF), (theoretical energy density for both : approximately 470 Wh/kg) and NaVPO_4F (KTP-NVPF) (theoretical energy density : approximately 550 Wh/kg). By summarizing the structure-synthesis-performance relationships, this work provides practical guidance for developing and engineering high-energy-density polyanion cathode materials for sodium-ion batteries targeting large-scale energy storage applications.

Keywords: vanadium-based fluorophosphates; sodium-ion battery; cathode material; industrialization

随着太阳能、风能等可再生能源技术的快速发展, 对其配套的电化学储能技术 (EES) 提出了更高要求^[1-3]。众多储能技术中, 锂离子电池 (LIBs) 凭借高能量密度优势占据市场主导地位^[4, 5]。然而, LIBs 面临锂资源有限、成本高昂的困境。相比之下, 同属碱金属族的钠离子电池 (SIBs) 因钠资源丰富、不受特定元素限制而受到广泛关注。钠与锂相似的物理化学性质, 使得 LIBs 的研究经验及生产设备可被 SIBs 借鉴。然而, SIBs 目前仍面临能量密度较低、产业链不完善等问题, 需要研究者与市场深入完善^[6, 7]。

正极材料作为 SIBs 的主材之一, 通常占整个电池成本的 30% 以上, 还决定了电池系统的输出电压, 因而在一定程度上决定了电池的能量密度。SIBs 的正极材料大体上可分为: 聚阴离子化合物^[8-13]、过渡金属氧化物^[14-21]、普鲁士蓝化合物^[22-25]。其中, 层状氧化物制备简单, 比容量高, 但是多数层状氧化物在空气中不稳定, 并且存在高电压下相变不可逆的问题, 严重影响电池的循环稳定性。^[26-30]隧道型氧化物对空气和水的稳定性都较高, 但是首周充电比容量较低, 实际可用的比容量较小。^[31-33]普鲁士蓝化合物具有高比容量、倍率性能较好, 且成本低, 但是存在结晶水难以去除, 循环寿命较

低、过渡金属离子溶解等问题。^[34-37]相比之下, 聚阴离子正极材料具有稳定的三维框架结构、 Na^+ 可逆脱嵌性好、高温不易释氧等优点^[38-40]。如典型的聚阴离子磷酸钒钠 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP), 理论容量达 118 mAh/g, 工作电压为 3.4 V, 但是因为 NVP 正极能量密度偏低且价格偏高, 因此不具有规模应用的优势。^[41-43]含 F 钒基磷酸盐往往由于阴离子基团电负性较强和强诱导效应, 工作电压较高而显示出较高的能量密度。^[44-50]以 $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF)、 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ (NVOPF) 以及 NaVPO_4F (KTP-NVPF) 为代表的含氟 V 基磷酸盐正极, 工作电压高达 3.7 V-3.9 V, 理论放电容量达 130 mAh/g, 而 KTP-NVPF 甚至高达 140 mAh/g。这三种性能优异的材料相较于无 F 材料 NVP, 电压可提升 0.3 V 以上, 放电容量可提升 10-20 mAh/g, 尽管原材料成本较高, 但展现出绝对优势的能量密度。

本综述围绕晶体结构, 储钠机制, 合成方法, 性能优化等方面, 详细介绍 NVPF、NVOPF 以及 KTP-NVPF 三种高能量密度的含 F 钒基磷酸盐正极的特点及发展现状, 旨在方便读者全面了解钠离子电池含 F 钒基磷酸盐正极材料, 推动其实际应用 (图 1)。

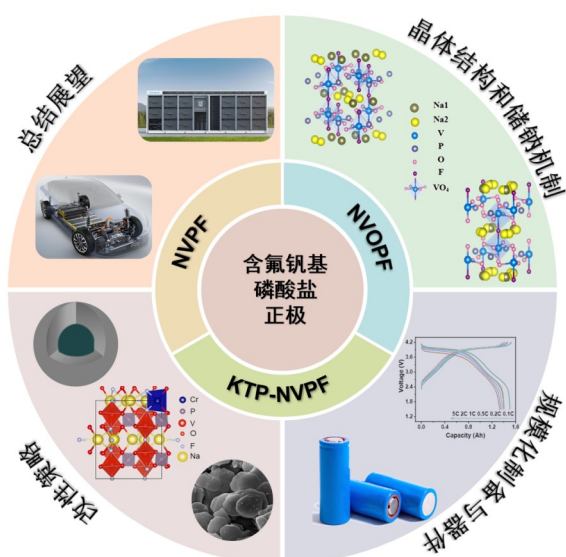


图1 三种含氟钒基磷酸盐正极

Fig. 1 Three types of fluorine-containing vanadium-based phosphate cathodes

1 晶体结构和储钠机制

1.1 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) 的晶体结构和储钠机制

随着V的价态和F、O的数量变化，可以用通式 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) 来表示这一系列化合物，其对应的两个端点化合物分别为 $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ ($x=1$, NVPF) 和 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ ($x=0$, NVOPF)。对于 NVPF 晶体结构的研究可追溯至 1999 年，Courbion 等人^[51]首次报道了 $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($\text{M}=\text{Al}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) 系列化合物，并系统研究了它们的晶体结构。他们报道制备的 NVPF 是一种四方晶系结构，属于 $\text{P4}_2/\text{mmn}$ 空间群，具有 $[\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_3]$ 双八面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体，两个八面体之间由氟连接，四面体和双八面体共享八个氧顶点。这种连接形成了沿 *a* 和 *b* 轴的通道，交叉处形成相对较大的空腔，可容纳 Na^+ (图 2(a))。随后在 2014 年 Grey 等人^[52]基于密度泛函理论计算 (DFT)，进一步确认了 NVPF 存在 2 个储钠位点：Na(1) 和 Na(2) (图 2(b))，其中 Na(1) 位于晶体结构的中心位置，由 2 个 Na 完全占据。Na(2) 位于晶体结构的边界处，由 1 个 Na 部分占据。虽然 NVPF 存在着三个 Na 原子，但在 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 的变价过程中，只有两个 Na 原子参与反应，并且均为 Na(1) 脱出。2015 年，Zhao 等人^[48]首次报道了系列化合物 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) 的水热合成，研究了钠离子脱嵌过程中的体积

变化，发现晶胞参数呈现连续性变化，表现为典型的固溶反应，充放电过程中的体积形变仅~2%。且从红外表征【图 2(c)】可以看出，随着化学式中 *x* 逐渐减小，化合物中 F 含量逐渐降低，对应的 V-F 键逐渐变弱，而 V-O 键则相应增强。这一键能变化源于 O 元素电负性低于 F，导致其对钠离子的束缚能力减弱。因此，与 NVPF 相比，少 F 的 NVOPF 钠离子迁移能垒更低，传输动力学更快，因此其倍率性能相对较好。2015 年，Croguennec 等人^[53]通过高分辨原位 X 射线衍射揭示了 NVPF 在充放电过程中存在着极其复杂的相变【图 2(d)】，认为 NVPF 属于一个涉及多个两相反应和一个固溶体反应的复杂过程。具体来说，NVPF 经历了 $\text{Na}_{2.4}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 $\text{Na}_{2.2}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 和 $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($1.8 \leq x \leq 1.3$) 等中间相的转变，最终脱钠相为 $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 。虽然从 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 到 $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的体积变化较小 (~3%)，但各阶段的晶胞参数变化呈现显著的各向异性，如对于 $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($1.8 \leq x \leq 1.3$)，当 *x* 逐渐变小时，*a* 轴从 6.2800 Å 连续降至 6.2481 Å，*c* 轴从 10.8493 Å 连续增至 10.9222 Å，总的体积持续收缩，呈现出固溶反应机制；而 $\text{Na}_{2.4}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 到 $\text{Na}_{2.2}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 却呈现为两相反应。总的来看，在脱 Na 过程中，NVPF 的晶体结构会从空间群 *Amam* 变化为 *I4/mmm*，并最终变为 *Cmc2₁*。因此，关于 NVPF 储钠机制的看法不一。存在固溶反应与多相反应共存的储钠行为，但多数情况下普遍认为属于固溶反应，因为 NVPF 整个钠脱嵌过程中体积形变较小。

2002 年，Massa 等人^[54]合成了 NVOPF (NVOPF-I4) 并通过单晶 X 射线衍射确定晶体空间群为 *I4/mmm*，晶胞参数：*a*=*b*=6.3856(2) Å，*c*=10.6119(9) Å，晶胞体积为 *V*=432.71(6) Å³。其可简单描述为八面体和四面体混合组成的框架， Na^+ 在孔隙中无序分布。具体来说其由 $[\text{VO}_5\text{F}]$ 八面体与 $[\text{PO}_4]$ 四面体，沿 *ab* 平面交替堆叠构成，层间通过氧顶点连接。沿 *c* 轴方向，八面体共用氟原子为中心成对键合 (图 3(a-b))。2006 年，Baudrin 等人^[55]进一步阐述了 NVOPF-I4 的晶体结构并对其储钠性能进行了首次研究，他们发现 Na^+ 在晶格中呈现无序分布，占据两个间距为 1.497 Å 的位点，且相邻位点无法被同时占据 (图 3(c))。Gao 等人^[56]通过原位 XRD 测试发现 NVOPF-I4 在充放电过程中 (002)

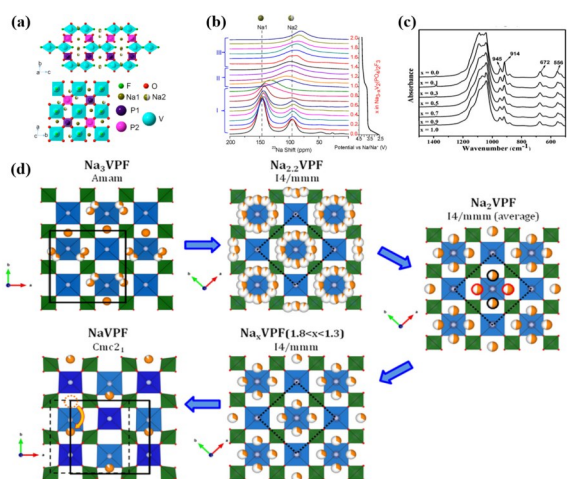


图2 (a) NVPF的晶体结构图^[52]; (b) NVPF的非原位 ^{23}Na 核磁共振波谱^[52]; (c) $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($x=0-1$)的红外光谱^[48]; (d) NVPF脱钠后不同相进行Rietveld精修获得的钠分布图^[53]

Fig. 2 (a) Crystal structure of NVPF diagram^[52]; (b) Non-in situ ^{23}Na NMR spectrum of NVPF^[52]; (c) $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($x=0-1$) infrared spectra^[48]; (d) Sodium distribution maps obtained by Rietveld refinement of different phases after sodium removal from NVPF^[53]

与(200)晶面变化极小 ($\approx 2.32\%$)，理论上来说在 3.6 V 和 4.0 V(vs. Na^+/Na)存在两个放电平台，因而在 2.5-4.2 V 电压范围内可实现每分子 2 个 Na^+ 的可逆脱出/嵌入，呈现典型的固溶反应。^[57, 58]

在 2011 年，Rosner 等人^[59]首次报道了另外一种晶胞参数为 $a=b=9.03051(2)$ Å, $c=10.62002(3)$ Å, 晶胞体积为 $V=866.064$ Å³, $\text{P4}_2/\text{mnm}$ 空间群构型的 NVOPF (NVOPF- P4_2)，与 NVOPF-I4 有类似的 3D 框架结构【图 3(d-e)】。但相较于 NVOPF-I4，NVOPF- P4_2 则展现出相对有序的钠原子分布。通过原位 XRD 分析，Sharma 等人^[60]发现 NVOPF- P4_2 材料充电时晶胞沿 a 轴方向明显收缩，而 c 轴则呈现轻微膨胀，导致总体积逐渐减小。当充电至高电位平台末期后，晶胞体积收缩至约 854.84 Å³，相比初始状态体积缩减约 2.34% 。虽然体积形变较小，但是 Ceder 等人的工作发现，整个充放电过程中 XRD 衍射峰出现了明显不连续的位移，并伴随清晰的相变特征，因此将 NVOPF- P4_2 的储钠反应机制归类为双相转变。^[60, 61]然而，后续研究也指出 NVOPF 材料的粒径尺寸对其电化学反应机理也具有着显著的影响。如 Dunn 等人^[62]发现，微米级的 NVOPF- P4_2 颗粒在钠离子脱嵌过程中出现(002)和(110)衍射峰分裂现象，表现为典型的两相反应；

而纳米级的颗粒则在充放电过程中呈现连续的衍射峰位移，展现出固溶体反应特征（图 3(f)）。可以说，微米结构颗粒在钠脱嵌过程中极易引发相变，而纳米结构能够有效抑制相变的发生。颗粒尺寸的减小有助于抑制结构相变，促使反应机制由两相反应机制向固溶体机制转变。因而 NVOPF- P4_2 储钠机制并非单一，其反应行为受到颗粒尺寸的显著调控。

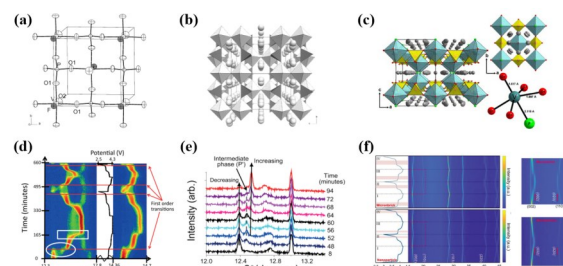


图3 (a-b) 原子标记的椭球表示与多面体表示的 NVOPF-I4/mmm 的晶体结构示意图（球体：无序的钠原子）^[54]；(c) $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ (NVOPF-I4/mmm) 的晶体结构示意图^[55]；(d-e) 选区的 NVOPF- $\text{P4}_2/\text{mnm}$ 原位 XRD 及非原位反应机理演变示意图^[60]；(f) 微米和纳米结构的 NVOPF 材料充放电过程中的结构演变原位图^[62]

Fig. 3 (a-b) Schematic crystal structures of NVOPF-I4/mmm represented by atom-labeled ellipsoids and polyhedra (spheres: disordered sodium atoms)^[54]; (c) Schematic crystal structure of $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ (NVOPF-I4/mmm)^[55]; (d-e) Schematic of in situ XRD and non-in situ reaction mechanism evolution for NVOPF- $\text{P4}_2/\text{mnm}$ in the selected region^[60]; (f) In situ structural evolution of NVOPF materials during charging and discharging for both micrometer and nanometer structures^[62]

1.2 KTP- NaVPO_4F 的晶体结构和储钠机制

KTP- NaVPO_4F 的出现，与 ATiOPO_4 ($\text{A}=\text{K}^+$ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+) 结构密不可分^[63]。 ATiOPO_4 ($\text{A}=\text{K}^+$ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+) 化合物具有正交晶体结构（空间群： $\text{Pna}2_1$ ），由 TiO_6 八面体与 PO_4 四面体连接形成层状框架，碱金属离子位于层间空隙中^[64]。这类材料因 KTiOPO_4 (KTP) 命名，统称为 KTP 型结构，此前因其出色的非线性光学性能而备受关注，但其电化学特性在相当长时期内未获深入研究。如（图 4(a) 所示，KTP 框架沿 a 轴方向存在两种不同的钾离子占位：K1 位于通道中心附近，而 K2 则更靠近 TiO_6 八面体与 PO_4 四面体的连接处。该结构特征表明 KTP 框架可能具备传导钾离子或其他碱金属离子的能力。由此，研究人员推测钾离子可沿平行于 a

轴的一维通道迁移,通过热激活机制在相邻空位之间跃迁。2016年, Hu 等人^[65]首次将 ATiOPO_4 ($\text{A}=\text{K}^+、\text{Li}^+、\text{Na}^+、\text{NH}_4^+$) 结构引入钠离子电池体系,并探索了 KTP-NaTiOPO_4 作为负极材料的潜力。研究表明, KTP-NaTiOPO_4 与后续开发的 $\text{KTP-NaVPO}_4\text{F}$ ^[66]、 KTP-NaVOPO_4 ^[10] 等 KTP 型钠盐类似,均为热力学亚稳相,难以通过传统高温固相法直接合成。为此, Hu 等人采用了一种间接合成策略:首先通过水热法合成 $\text{KTP-NH}_4\text{TiOPO}_4$ (NTP) 前驱体,并利用离子交换反应(基于离子半径差异 $\text{NH}_4^+>\text{K}^+>\text{Na}^+$) 成功制备出 KTP-NaTiOPO_4 (NaTP)。XRD 图谱显示【图 4(b)】, NTP、KTP 和 NaTP 的主要衍射峰基本一致,证实了三者具有相同的 KTP 型结构框架。电化学测试结果表明【图 4(c-e)】,在 1.0 – 3.0 V (vs. Na^+/Na) 的电压窗口内, NaTP 与 NTP 的充放电曲线高度相似,均在约 1.5 V 处呈现明显的电压平台,说明其储钠过程涉及两相反应机制。相比之下, KTP 表现出截然不同的电化学行为:其首次充放电曲线呈现连续变化的斜坡状,这表明在首次放电过程中发生了不可逆的结构转变;而在后续循环中,其充放电曲线仍保持斜坡特征,这说明其钠离子脱嵌过程以固溶体反应为主。综上所述,该工作揭示了不同碱金属离子 ($\text{NH}_4^+、\text{K}^+、\text{Na}^+$) 在相同框架中截然不同的电化学行为(两相反应/固溶体反应)。

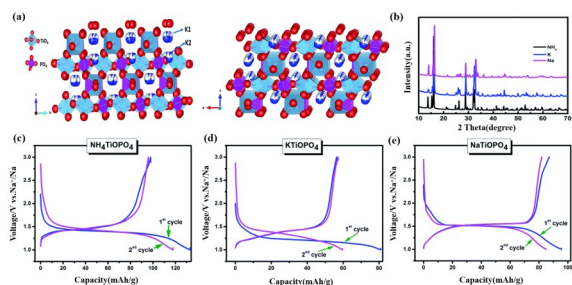


图 4 (a) 沿 a 轴和 b 轴观察 KTP 的晶体结构图^[65]; (b) NTP、KTP 和 NaTP 样品的 XRD 图谱^[65]; (c-e) NTP、KTP 和 NaTP 在电压范围 1.0-3.0 V 下的恒流充放电曲线^[65]
Fig. 4 (a) Crystal structure of KTP viewed along the a-axis and b-axis^[65]; (b) XRD patterns of NTP, KTP, and NaTP samples^[65]; (c - e) Constant-current charge - discharge curves of NTP, KTP, and NaTP over the voltage range of 1.0 – 3.0 V^[65]

2022 年, Fedotov 等人^[66]沿用与前述 NaTP 材料类似的合成策略,成功制备出 $\text{KTP-NaVPO}_4\text{F}$ (简称 KTP-NVPF)。其晶体结构由 $[\text{VO}_4\text{F}_2]$ 八面体

共角连接形成螺旋链, PO_4 四面体则通过顶点与八面体相连,共同构筑出开放的三维框架【图 5(a)】。该框架内存在三种不同类型的离子传输通道,它们在三维空间内相互贯通,形成了连续的离子扩散路径【图 5(b)】。SXR D 分析显示【图 5(d)】,材料在充放电循环后,其衍射峰位与强度均可基本恢复至初始状态,表明 Na^+ 的脱嵌过程具有优异的结构可逆性。充放电过程中的晶胞体积变化主要表现为可逆的收缩与膨胀:充电状态下晶胞收缩约 4.5%,而整个循环周期内的净体积变化极小,仅为 ~0.5%。电化学曲线呈现出典型的斜坡状特征【图 5(c)】,表明其总体遵循固溶体反应机制。进一步机理研究表明,该过程可分为两个阶段:在初始脱钠阶段(脱出约 0.15 个 Na^+ , 即 $x \approx 0.15$),材料在保持正交对称性的前提下,发生从 $\text{Pna}2_1$ 到 Pnan 空间群的可逆相变,这由循环后电极的电子衍射(ED)【图 5(e)】所证实;当脱钠量进一步增加 ($x > 0.15$) 时, Pnan 相的 $\text{KTP-Na}_{1-x}\text{VPO}_4\text{F}$ 则通过单一固溶体机制继续进行 Na^+ 的脱嵌。综上所述, KTP-NVPF 凭借其分阶段的“可逆相变+固溶体”储钠机制,在充放电过程中表现出优异的结构可逆性与极小的晶胞体积变化,这为开发高稳定性、高电压钠电正极材料提供了新的思路。

为进一步阐明不同氟磷酸盐正极材料的储钠机制差异, 2023 年 Victoria A. Nikitina 及其团队^[67]通过对比研究揭示, 尽管 $\text{KTP-NaVPO}_4\text{F}$ (KTP-NVPF) 与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF) 具有相近的化学组成与离子扩散能力,但二者的储钠机制与电化学性能表现却截然不同。具体而言, KTP-NVPF 在绝大部分充放电范围内表现为典型的固溶体机制【图 6(a)】,仅在脱嵌初期发生可逆结构重排;得益于这一机制,其在高倍率 (10 C) 和低温 (-30°C) 条件下均表现出优异的能量密度保持率(分别为 80% 和 63%)【图 6(c)】。与之相反, NVPF 在充放电过程中涉及多个中间相之间的转变【图 6(b)】,由于缓慢的相界移动动力学,材料在高倍率与低温下表现出严重的浓差极化,其能量密度保持率显著降低(分别为 58% 和 41%)。该研究表明,固溶体机制由于避免了相界传播的动力学瓶颈,在极端条件下展现出显著优势,这为下一代高性能钠电正极材料的设计提供了明确的指导原则,即应致力于拓展材料的固溶体反应区间,并尽可能抑制或消除缓慢的

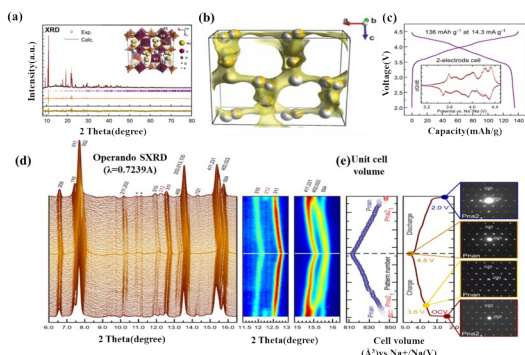


图5 (a) KTP-NaVPO₄F的XRD图谱及晶体结构图^[66]; (b) KTP-NaVPO₄F的Na⁺迁移路径的三维特性^[66]; (c) KTP-NaVPO₄F在电压范围2.0-4.5 V下的恒流充放电曲线^[66]; (d) KTP-NaVPO₄F的SXR衍射图谱^[66]; (e) KTP-NaVPO₄F的SXR图谱^[66]

Fig. 5 (a) XRD pattern and crystal structure diagram of KTP-NaVPO₄F^[66]; (b) Three-dimensional characteristics of the Na⁺ migration pathway in KTP-NaVPO₄F^[66]; (c) Constant-current charge-discharge curves of KTP-NaVPO₄F over the voltage range of 2.0 - 4.5 V^[66]; (d) SXR diffraction pattern of KTP-NaVPO₄F^[66]; (e) SXR diffraction pattern of KTP-NaVPO₄F^[66]

相界移动过程。

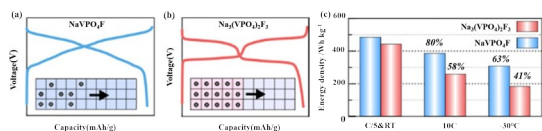


图6 (a) KTP-NaVPO₄F的恒流充放电曲线^[67]; (b) Na₃(VPO₄)₂F₃的恒流充放电曲线^[67]; (c) KTP-NaVPO₄F和Na₃(VPO₄)₂F₃在高低倍率及低温下的能量密度对比^[67]

Fig. 6 (a) Constant-current charge-discharge curves of KTP-NaVPO₄F^[67]; (b) Constant-current charge-discharge curves of Na₃(VPO₄)₂F₃^[67]; (c) Comparison of energy density between KTP-NaVPO₄F and Na₃(VPO₄)₂F₃ at high and low rates and under low-temperature conditions^[67]

2 材料的合成及发展

2.1 Na₃(VO_{1-x}PO₄)₂F_{1+2x} (0 ≤ x ≤ 1)

自1999年, Courbion等人^[51]首次以固相法合成NVPF来, 该合成路线已被广泛采用。Kang等人^[68]采用两步固相法制备了Na₃(VO_{1-x}PO₄)₂F_{1+2x} (x=0,0.2,0.5,0.8,1.0)。该体系中, V的氧化态与F含量因电荷平衡而协同变化, 通过调控V³⁺的前驱体VPO₄与V⁵⁺的前驱体VOPO₄的比例, 实现该系列材

料的合成, 但未具体研究其电化学性能。2013年, Yamaki等人^[69]较早地通过两步固相法, 将V₂O₅与(NH₄)₂HPO₄粉末按化学计量比混合煅烧所得的VPO₄与NaF按化学计量比混合煅烧, 成功合成了NVPF材料, 并研究了其作为钠离子电池正极活性材料的电化学性能。所制备的NVPF材料在0.5 C充放电倍率下, 放电比容量仅为102 mAh/g, 远远低于理论比容量。0.2 C低倍率充电下, 10 C高倍率放电时, 比容量仅有84.5 mAh/g【图7(a-b)】。后续, Wu等人^[70]采用两步球磨法, 以V₂O₅、H₂C₂O₄·2H₂O和NH₄H₂PO₄为原料先制得VPO₄前驱体, 再通过湿法球磨将VPO₄、NaF和导电碳混合, 经烧结后成功制备出NVPF@C复合材料。从其制备材料的形貌【图7(c)】可以看出, 同样存在颗粒尺寸不均和部分团聚的现象。并且从2.0-4.3 V电压窗口的0.1 C电化学性能【图7(d)】来看, 在两种材料中同时存在3.4 V的电压平台, 这是典型的由于高温处理过程中F流失生成NVP的杂相现象。即使方法不一, 但是涉及高温的处理均可能出现F流失的可能。Chen等人^[71]采用溶胶-凝胶法制备氮修饰碳层和锆掺杂的NVPF复合材料时, 也出现了上述的氟流失产生杂相的问题。他们以V₂O₅、C₆H₈O₇、NH₄H₂PO₄、NaF和Zr(OH)₄为原料, 经反应获得前驱体, 再在N₂气氛中经700℃两步退火处理, 最终得到NVPF-Zr-2/NC材料。所制备的材料依旧尺寸不均一, 并发生明显的团聚【图7(e)】, 从其电化学曲线【图7(f)】中可观察到, 0.5 C下2.0-4.5 V的电压窗口内, 放电容量可达119.3 mAh/g, 首圈库伦效率仅为78%, 且在3.4 V附近出现额外的氧化还原峰, 同样存在NVP杂相, 证实了氟的流失。Wang等人^[72]系统考察了使用NH₄VO₃和D-酒石酸、NH₄H₂PO₄和NaF合成NVPF/C时, 从600℃至750℃温度区间内产物的物相与电化学特征发现F元素在过高温度下易发生流失, 从而导致杂相生成。XRD衍射图谱【图7(g)】清晰表明, 在适宜温度下可获得纯相NVPF, 而随着温度升高, 衍射谱中逐渐出现归属于NVP的杂相特征峰。进一步的电化学测试结果【图7(h)】显示, 除600℃样品外, 其他较高温度下合成的材料在充放电曲线中均出现约3.4 V的明显电压平台。该研究通过系统的温度筛选, 明确了热处理温度对制备纯相的重要性, 为固相法实现高纯度、

无杂相 NVPFs 材料的可控合成提供了重要的工艺借鉴与理论依据。结合以上团队前期通过高温固相法合成高纯、高结晶度 NVPF 的研究报道可知,适宜的煅烧温度区间约为 600°C 。鉴于不同研究者的合成工艺参数及设备精度存在差异,具体的煅烧温度与保温时长需根据实验体系进行针对性优化,上述温度仅作为关键的工艺参考基准。总之,高温固相法所制备的材料不仅粒径分布不均一、易团聚,且因 F 易流失而产生杂相,需严格控制温度,随着温控技术的不断发展,制备流程的不断优化,采用固相法制备高纯度、高性能的 NVPFs 材料将成为可能。

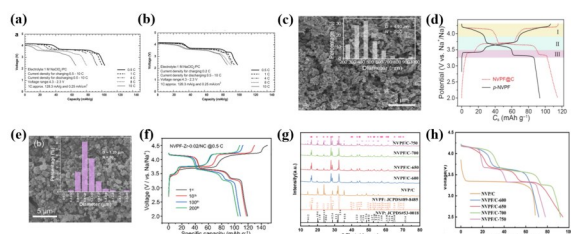


图7 (a), (b)在电压范围为4.3-2.3 V内, NVPF半电池不同电流密度的充放电曲线^[69]; (c), (d)NVPF@C的SEM图像和尺寸分布统计计数(插图)及其与原始NVPF材料的0.1 C充放电曲线^[70]; (e), (f)NVPF-Zr-2/NC的SEM图像和尺寸分布统计计数(插图)及其充放电曲线^[71]; (g), (h)不同温度下处理NVPF/C样品的XRD及充放电曲线^[72]

Fig. 7 (a), (b) Charge-discharge curves of NVPF relative to sodium metal as a function of current rate within the voltage range of 4.3 – 2.3 V^[69]; (c), (d) SEM images and statistical count of size distribution of NVPF@C (insets) along with its 0.1 C charge-discharge curve compared to the original NVPF material^[70]; (e), (f) SEM images of NVPF-Zr-2/NC and statistical count of size distribution (inset) along with its charge-discharge curves^[71]; (g), (h) XRD patterns and charge-discharge curves of NVPF/C samples processed at different temperatures^[72]

水热合成是继高温固相法之后针对 NVPFs 发展的一种重要的合成方法。Zhao 等人^[48]通过水热法合成了一系列具有相似粒径(50-100 nm)的 NVPF、NVOPF 及二者混合物【图8(a-b)】。相比于传统的固相法,水热法制备的材料分散性较好,细小的颗粒有利于电化学性能的发挥。如2.5-4.3 V, 0.2 C下, NVOPF和NVPF的放电容量分别为112 mAh/g和110 mAh/g, 首效均达到93.6%以上。之后,该团队系统研究水热过程中酸碱度对制备 NVPF 和 NVOPF 的影响规律后发现:以 VCl_3 、

NaF 和 NaH_2PO_4 作为反应源,可制备 NVPF 纳米花【图8(c)】,在2.5-4.3 V, 0.2 C 电流下的首次放电容量约为 105 mAh/g;^[73]而当以 VOSO_4 、 NaF 和 NaH_2PO_4 作为反应源,可得到由一次纳米颗粒堆积而成的 NVOPF 微米球【图8(d)】,首次放电容量为 121 mAh/g。^[49]该团队进一步系统总结了水热条件下9种钒源和4种磷源的36种组合条件下对合成 NVPFs 的影响规律,证实了反应前驱体溶液 pH 值是获得纯相产物的关键参数^[74]。研究表明,过强的酸性或碱性环境均不利于目标产物的形成,而将 pH 值维持在 2.81 至 8.72 的适度范围内,则更易于获得纯相 NVPFs 晶体。此外发现, VCl_3 、 $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{V}(\text{acac})_3$ 和 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 活性比较高,能够在相对温和的条件下 (120°C , 10 h) 得到纯相产物;而 V_2O_3 、 VO_2 、 NH_4VO_3 、 NaVO_3 和 $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 则通常需要更高的反应温度与更长的反应时间,才能制备出纯相。这一系统研究,充分表明不同原料及相应合成条件对制备相纯 NVPFs 材料具有决定性作用。Wang 等人^[75]通过水热过程中 NaCl 用量的调控合成了长方体块状 NVPF@rGo【图8(e)】。XRD 图显示, (220) 与 (002) 的强度比随着 NaCl 量的增加而逐渐增加。这表明 NaCl 诱导 NVPF 晶体沿 [110] 轴方向生长,导致暴露的 (001) 晶面比例逐渐增大【图8(f)】。可以看出,水热法在形成特定形貌、控制颗粒生长方面具有独特优势,并且该方法不存在 F 流失的问题,这也表明水热法在合成 NVPFs 方面具有独特优势。

2018 年, Zhao 等人^[76]意外发现通过室温共沉淀法可成功制备 NVOPF 颗粒,这是钠离子电池聚

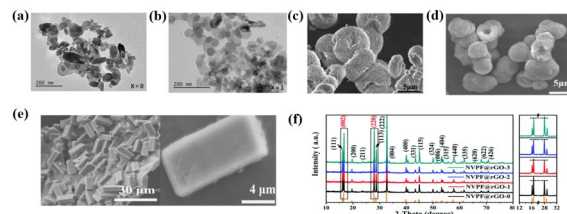


图8 (a), (b)纳米颗粒 NVOPF 与 NVPF 样品的 SEM 图像^[48]; (c)纳米花状 NVPF 的 SEM 图像^[73]; (d)微米球状 NVOPF 的 SEM 图像^[49]; (e), (f)NVPF@rGo 样品的 SEM 图像及 NVPF@rGo 样品的 XRD^[75]

Fig. 8 (a), (b) SEM images of nanoparticle NVOPF and NVPF samples^[48]; (c) SEM image of nano-flower-like NVPF^[73]; (d) SEM image of micron-sized spherical NVOPF^[49]; (e), (f) SEM images of NVPF@rGo samples and XRD patterns of NVPF@rGo samples^[75]

阴离子氟磷酸盐室温制备的首次报道。在电池正极材料制备仍以高温固相法为主、面临高能耗的背景下, 室温制备的提出无疑可显著降低钠离子电池正极材料的制造成本。值得一提的是, 这一方法还可以调控颗粒的微观形貌。具体的, 始于工业上萃取提钒得到的含钒净化液, 将磷源、氟源、钠源以及还原剂盐酸羟胺加入到钒溶液中, 通过控制 pH 引发共沉淀反应。首先盐酸羟胺将溶液中的 V^{5+} 还原成 VO^{2+} , 同时产生副产物 N_2O 气体。在合适的 pH 条件下, 生成的 VO^{2+} 遇到 F^- 、 Na^+ 和 PO_4 就会形成 NVOPF 纳米微晶, N_2O 气体在溶液中形成的气泡可作为 NVOPF 纳米微晶原位沉积的软模板, 经过气泡和纳米微晶的层层自组装作用, 反应持续 144 h 就形成完美的多壳层微球【图 9(a)】。所制备的多壳层 NVOPF 微球在 0.2 C 的电流密度下, 初次放电容量约为 107.1 mAh/g。该方法易操作放大, 很容易在实验室进行公斤级放大【图 9(b)】。与传统的高温固相法或水热法相比, 该工艺极大地降低了能耗, 并且其简易的操作流程展现出卓越的规模化生产潜力。为了进一步提升 NVOPF 的电子电导率, Zhao 等人^[77]在室温制备的基础上, 基于原位包碳制备一体化的构思, 进一步开发了高能机械球磨法制备具有碳导电网络三维框架结构的 NVOPF@KB 材料。该方法选用大宗工业品 $NaVO_3$, 并搭配 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 、NaF 和 $HONH_2$ HCl 作为前驱体, 采用高能球磨机械化学反应, 在优化的 V、P、F 元素摩尔比 1:1.5:1 的条件下, 仅需 30 min 即可获得结晶度高的 NVOPF@KB【图 9(c)】, 可进行放大化制备且产率高达 94%, 合成效率大大提升。【图 9(d)】展示了 NVOPF@8%KB 正极材料在 20 °C 高倍率下的充放电曲线, 循环 10000 周后, 容量几乎无任何衰减, 循环保持率极高, 展现出优异循环性能。在低倍率下, 该团队发现最佳复合材料 NVOPF@8%KB 在 0.1 C 的电流密度下, 可逆比容量高达 142 mAh/g, 超出了材料的理论容量 130 mAh/g, 主要原因是导电碳 KB 表现出表面储钠行为【图 9(e)】。Hu 等人^[50]进一步以 $VOSO_4$ 溶液作为 A 溶液, 以 NaH_2PO_4 与 NaF 的混合溶液作为 B 溶液, 通过控制 pH, 将上述 A 和 B 溶液混合, 直接诱导 NVOPF 晶体颗粒形成, 开发了一种更为高效便捷的室温共沉淀法, 将室温共沉淀的反应时间大幅缩短到 10 h, 所得产物为边长约

800 nm 的单分散块状颗粒【图 9(f)】。该方法将共沉淀方法大大简化, 所合成的公斤级材料组装成的 26650 圆柱电池【图 9(g)】, 容量高达 1.78 Ah, 且表现出优异的长循环性能, 如 5 °C 下循环 2000 次, 电池的容量保持率高达 95.2%, 且平均库仑效率接近 100%。此外, 在安全性能方面, 该 26650 电池经历了严苛的针刺实验, 未发生起火或爆炸, 彰显了 NVOPF 作为高安全性能钠离子电池正极材料的巨大应用潜力。

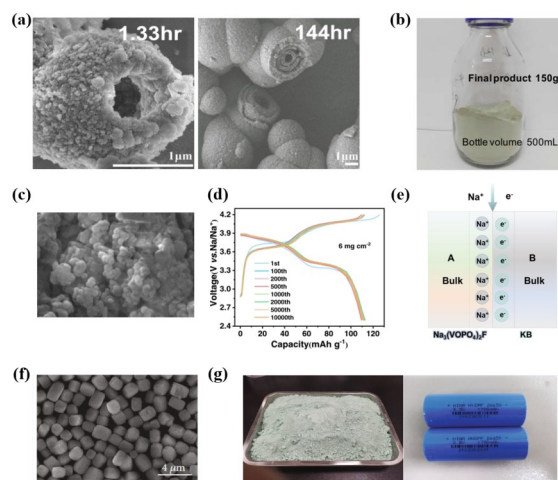


图 9 (a), (b) 多壳微球 NVOPF 的 SEM 图像及放大产物图^[76]; (c) NVOPF@8%KB 复合材料放大产品粉末的 SEM 图像^[77]; (d) NVOPF@8%KB 正极材料在 20 °C 下的充放电曲线^[77]; (e) 基于相界面电荷分离的 NVOPF/8%KB 界面钠存储机制示意图^[77]; (f), (g) 单分散块状 NVOPF 的 SEM 图像、放大产物图及 26650 型电池^[50]

Fig. 9 (a), (b) SEM images and magnified product images of multi-shell microspheres NVOPF^[76]; (c) SEM image of magnified product powder from NVOPF/KB composite^[77]; (d) The charge - discharge curves of NVOPF/8%KB cathode at 20 °C^[77]; (e) Schematic of sodium storage mechanism at NVOPF/8% KB interface based on phase-boundary charge separation^[77]; (f), (g) SEM images, magnified view of monodisperse bulk NVOPF, and 26650-type battery^[50]

无论是室温共沉淀还是高能机械球磨, 这些高效快速的制备方法均展现出相较于严格控温的高温固相法的明显优势, 未来将探索这一合成方法在其他氟磷酸盐聚阴离子型化合物的应用。综上, 在 NVPFs 的低成本、绿色、规模化制备探索方面, 目前已经实现了从高温固相法到室温路线的成功探索, 必将推动 NVPFs 的工业化应用进程。

2.2 KTP- NaVPO_4F

典型的KTP型钠盐制备通常遵循“水热合成铵盐前驱体+固相离子交换”的策略，具体流程为：首先水热合成KTP型铵盐前驱体，随后将其与钠源充分研磨混合，并在一定温度下退火进行离子交换反应，最后经洗涤得到目标产物。该合成路径具有高度普适性，目前已有多篇工作报告采用相似的合成路线制备KTP型结构。这种间接合成方法源于KTP结构 NaVPO_4F 直接制备在热力学上是不可行的，因为高温固相反应倾向于形成热力学稳定相NVP和NVPFs。截至目前，关于KTP- NaVPO_4F 的直接合成尚没有报道，这也从侧面印证了间接离子交换策略是目前获取该结构的唯一可行路径。如2022年Fedotov等人^[66]采用此方法首次制备了KTP- NaVPO_4F (KTP-NVPF)【图10(a)】，展现出136 mAh/g的可逆容量【图10(b)】，该工作成功将“水热-离子交换”策略拓展至电压更高的钒基氟磷酸盐体系。2025年，Zhao等人^[78]采用相似的方法成功合成了KTP型 NaTiPO_4F 【图10(c)】，其半电池可逆比容量约为137 mAh/g【图10(d)】，验证了该方法同样适用于钛基体系。然而从这些第二圈电化学曲线可以推断，这些材料都存在首效低的问题。

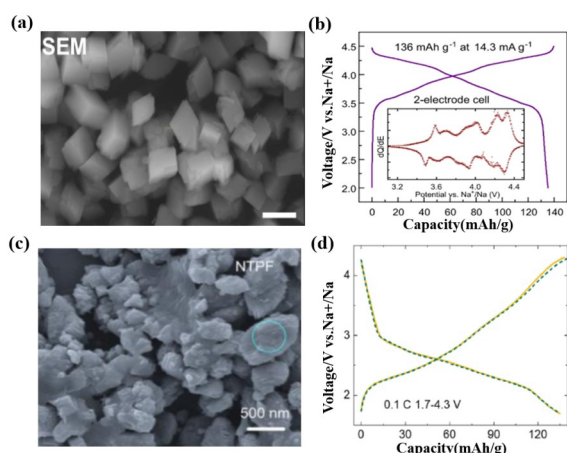


图10 (a) KTP- NaVPO_4F (1 μm)的SEM图像^[66]; (b) KTP- NaVPO_4F 在电压范围2.0-4.5 V下的恒流充放电第二圈曲线^[66]; (c) KTP- NaTiPO_4F 粒子的SEM^[78]; (d) KTP- NaTiPO_4F 在0.1 C倍率下的恒流充放电第二圈曲线^[78]
Fig. 10 (a) SEM image of KTP- NaVPO_4F (1 μm)^[66]; (b) Constant-current the second charge-discharge curves of KTP- NaVPO_4F at voltages ranging from 2.0 to 4.5 V^[66]; (c) SEM image of KTP- NaTiPO_4F particles^[78]; (d) Constant-current the second charge-discharge curves of KTP- NaTiPO_4F at a 0.1 C rate^[78]

综上，基于各自合成方法及优缺点，NVPFs的合成主要聚焦固相法、水热法、室温共沉淀法。高温固相法工艺简单，易规模化；溶胶凝胶法可获得多孔均匀结构的产物，但工艺复杂周期长、成本高。两者通常由于高温会造成F流失，需严格控制温度避免F的流失；水热法能够显著降低能耗，优势在于调控产物的形貌，但不易规模化放大，且存在废水处理问题；室温共沉淀法制备NVOPF目前虽然已取得突破性进展，但共沉淀法涉及废水处理，会带来成本的增加，且共沉淀的产物结晶性及振实密度有待进一步提升。而KTP结构钠盐的合成发展遵循一条清晰的主线：由于KTP型的Na盐不是热力学稳定相，通常以水热法合成的KTP型铵盐作为前驱体，再通过固相离子交换法引入钠离子。这条路径规避了无法直接合成KTP型Na盐的问题，充分利用了铵根离子易置换的特性。从最初的 NaTiOPO_4 到高性能的 NaVPO_4F ，该合成策略被证明具有普适性和可扩展性。

就当前技术路线而言，室温共沉淀法在保证材料优异电化学性能的前提下，展现出最为突出的产业化潜力。以NVOPF的室温共沉淀合成为例，Zhao等人^[76]的工作虽实现了聚阴离子材料的室温制备突破，但长达144 h的反应周期一定程度上制约了产能效率。以单批次反应釜容积5 m³计，年产能仅约30吨，设备周转率偏低。后续Hu等人^[50]将反应时间缩短至10 h，年产能可提升至约400吨，公斤级放大产品的BOM成本可控制在5-6万元区间，虽然与当前的Fe基聚阴离子磷酸焦磷酸铁钠(NFPF)相比，成本偏高，但是从性能上而言，NVOPF的工作电压为3.7 V，而NFPF为3.1 V，前者的实际有效克容量为120 mAh/g，而后的实际有效克容量为100 mAh/g左右。针对同样含V的材料NVOPF和KTP-NVPF，很显然前者在制备方法的能耗上更有优势。KTP-NVPF材料的合成需要一定的温度（约190℃），在水热过程中需要高压环境，据初步估算，综合考虑能耗、辅料消耗，KTP-NVPF路线的综合制造成本可能达到室温合成路线的2-3倍。但需要指出的是，KTP-NVPF材料本身虽然具有较高的理论能量密度，其电压平台（3.9 V）较NVOPF稍高，这一特性在一定程度上可弥补其高能耗制备带来的成本劣势。换言之，KTP-NVPF的产业化价值更多体现在其性能端的不

可替代性——对于追求高能量密度的应用场景，较高的制备成本也可能被接受；而对于成本敏感型市场，NVOPF的室温低能耗路线则更具竞争力。

总体来说， $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_{4/2}\text{F}_{1+2x})$ ($0 \leq x \leq 1$)材料V含量高，尽管其具有较高的放电比容量和工作电压，理论能量密度高达470 Wh/kg，并且结构稳定，循环性能好，但是其昂贵的成本限制了其规模化应用，目前仅限于实验室小规模的应用。研究者们进一步采用改性手段降低分子中的V含量，以降低材料的BOM成本；结合碳包覆，独特的形貌设计等，进一步提升材料的综合性能。而KTP-NVPF虽然具有更高的理论能量密度（~550 Wh/kg），但还处于实验室研究阶段，还需要解决首效低的问题，另外合成过程如何简化进一步降低制备成本也是其规模化应用的关键。

3 材料的改性策略

因钒基氟磷酸盐结构中 PO_4 四面体所形成的绝缘骨架，导致其本征电子电导率较低，在高倍率充放电过程中引发显著极化现象，造成容量快速衰减。为应对上述问题，当前研究主要聚焦于碳包覆、纳微结构调控以及离子掺杂等改性策略。

碳包覆能够有效构建离子、电子导电网络，从而增强材料的本征电子导电性，改善界面电荷传输动力学，提升倍率性能^[77,79-81]。如Sun等人^[80]将零维NVPF纳米颗粒嵌入由二维还原氧化石墨烯与一维碳纳米管交织形成的三维导电网络中。具有分层结构的NVPF@rGO/CNT复合材料相较于原始材料，各倍率下容量大幅提升，即便在60 C的超高倍率下，复合材料的容量仍能保持约101 mAh/g【图11(a-b)】。Zhao等人^[77]同样利用KB构建了三维离子电子导电网络，即通过高能机械球磨法快速制备的NVOPF/KB复合材料，可有效降低电荷转移阻抗，促进界面电荷传输，不同KB含量的复合材料在各倍率下放电容量均有不同程度的提升【图11(c)】，其中NVOPF/8%KB在20 C下放电容量高达113 mAh/g，进一步验证了碳包覆在构建高效导电网络、提升材料本征电子电导率及倍率性能方面的关键作用。此外，合理的纳微结构设计，可缩短钠离子传输路径，从而显著提升材料的倍率性能与循环稳定性。如基于拓扑学原理的晶面择优取向设计，能够有效缩短钠离子传输路径，从而显著提升材料

的倍率性能与循环稳定性。Zhao等人^[82]采用拓扑化学合成策略，通过精准调控晶体生长取向，诱导NVOPF颗粒沿高活性的(001)晶面定向生长，成功制备出具有择优取向的PE-NVOPF材料【图11(d)】。这种拓扑取向设计从晶体学层面直接缩短了钠离子扩散路径，极大地提升了材料的倍率性能。电化学性能测试表明，PE-NVOPF电极在10 C下仍能提供128.7 mAh/g的可逆容量，接近理论容量（132 mAh/g）【图11(e)】，展现了显著的动力学优势。在同等倍率10C下循环6000次，其容量保持率高达94.5%，明显优于常规NVOPF材料（约87%）【图11(f)】，充分验证了拓扑择优结构设计在同步提升材料倍率性能与长循环稳定性方面的关键作用。在离子掺杂改性策略方面，当前的报道主要集中于V位点过渡金属离子的掺杂取代^[83-89]，旨在通过引入廉价过渡金属离子（如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等）部分替代高价钒元素，降低钒用量的同时一定程度上提升电化学性能，如【表1】所示。Wu等人^[88]在NVPF结构中进行 Mg^{2+} 的掺杂，当掺杂量为0.05时，NVPF-Mg05展现出最优倍率性能【图11(g)】，但是10 C倍率下容量也只有102.3 mAh/g。Du等人^[89]进一步系统对比了 Zn^{2+} 与 Mg^{2+} 在NVOPF中的掺杂效应，所合成的NVOPF-Zn0.05和NVOPF-Mg0.1，同样在一定程度上可提升倍率性能，如【图11(h)】所示，掺杂材料，特别是NVOPF-Mg的倍率性能显著优于未掺杂样品，10C和60C时NVOPF-Mg0.1的容量分别为106 mAh/g和75 mAh/g，相对未掺杂的样品，同等倍率下的容量都有不同程度的提升。然而，就这些报道的掺杂工作而言，一般掺杂量较低，掺杂离子对晶体结构的调控极其有限，虽能在一定程度上相比于未掺杂的样品，材料的性能有所提升，但并未得到实质性的改进。

为进一步提升KTP-NVPF的综合电化学性能，2025年，Xu等人^[90]从多元素协同掺杂角度，提出了一种高熵掺杂策略，成功制备了KTP型 $\text{NaV}_{0.95}(\text{Fe,Mn,Ni,Al,Ca})_{0.05}\text{PO}_4\text{F}$ (HE-NVPF)正极材料。研究中采用的痕量多元素掺杂（总掺杂量 $\leq 5 \text{ wt.}\%$ ），不仅实现了无碳涂层、高相纯度单晶材料的制备，并借助高熵效应显著提升了材料的电子与离子传导性——其带隙从原始KTP- NaVPO_4F 的1.27 eV降至0.51 eV【图12(a)】，钠离子扩散系数提升约一

表 1 离子掺杂改性的 NVPF 和 NVOVF 对比

Table 1 Comparison of Ion-Doped Modified NVPF and NVOVF

改性正极材料	倍率性能	循环保持率	负载活性质量
$\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [83]	35 mAh/g (10 C)	83.4% (1200 cycles @ 5 C)	1.05 mg/cm ²
$\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Sc}_{0.04}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [84]	87 mAh/g (30 C)	90.3% (1000 cycles @ 10 C)	/
$\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Mn}_{0.095}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [85]	87 mAh/g (20 C)	76.1 % (2000 cycles @ 5 C)	3 mg/cm ²
$\text{Na}_3\text{V}_{1.9}(\text{Fe,Ni,Co,Mg,Cr})_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [86]	54.1 mAh/g (50 C)	70.5% (12000 cycles @ 50 C)	1.5 mg/cm ²
$\text{Na}_3\text{V}_{1.94}(\text{Cr,Mn,Co,Ni,Cu})_{0.06}(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}_3$ [87]	73.9 mAh/g (50 C)	90.2% (4000 cycles @ 10 C)	1.6-2.2 mg/cm ²
$\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [88]	102.3 mAh/g (10 C)	61.48% (2000 cycles @ 10 C)	2 mg/cm ²
$\text{Na}_3\text{V}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}_3$ [89]	75 mAh/g (60 C)	96.3% (500 cycles @ 10 C)	1 mg/cm ²

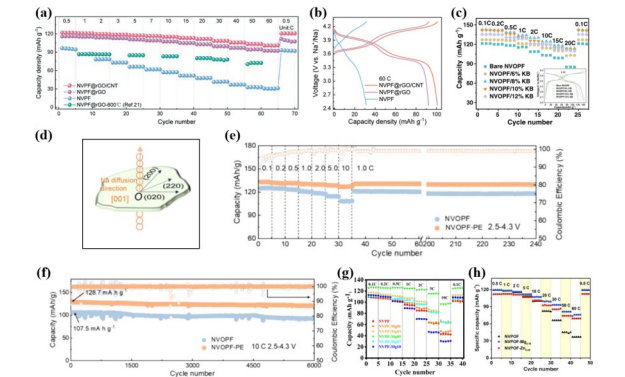


图 11 (a), (b) NVPF@rGO/CNT 等材料的倍率曲线及 60 C 下的充放电曲线^[80]; (c) 不同含量的 KB 与 NVOVF 复合的材料倍率曲线 (插图为 0.1 C 首周充放电曲线)^[77]; (d), (e), (f) 择优取向的 PE-NVOVF 材料模型示意图, PE-NVOVF 和原始材料 NVOVF 的倍率性能及两者在 10 C 倍率下的循环曲线^[82]; (g) 不同含量 Mg²⁺ 掺杂的 NVPF 等材料的倍率曲线^[88]; (h) NVOVF-Zn0.05, NVOVF-Mg0.1 和未掺杂的 NVOVF 材料的倍率曲线^[89]

Fig. 11 (a), (b) Rate curves and charge-discharge curves at 60 C for materials such as NVPF@rGO/CNT^[80]; (c) Rate curves of materials composed of KB and NVOVF at different contents (inset shows the first-cycle charge-discharge curve at 0.1 C)^[77]; (d), (e), (f) Schematic model of preferentially oriented PE-NVOVF material, rate performance of PE-NVOVF and pristine NVOVF, and their cycling curves at 10 C^[82]; (g) Rate curves of NVPF materials doped with different Mg²⁺ contents^[88]; (h) Rate curves of NVOVF-Zn0.05, NVOVF-Mg0.1 and undoped NVOVF materials^[89]

个数量级【图 12(b)】。得益于其固溶体储钠机制 (体积变化 <4%) 与提升的氧化还原电势, HE-NVPF 在半电池中表现出优异的综合性能: 可逆容量达 133 mAh/g, 平均工作电压为 4.0 V, 能量密度高达 532 Wh/kg【图 12(c)】。该材料同时展现出卓越的倍率与循环性能: 在 30 C 的超高倍率下, 仍能释放 65.55 mAh/g 的比容量【图 12(d)】; 在 10 C 下循环 3000 次后, 容量保持率仍达 75.58%

【图 12(e)】。该研究表明, 高熵掺杂策略在一定程度上提升了 KTP 型材料在电子/离子传导性、结构稳定性等方面的性能, 并诱导了更为稳定的固溶体储钠反应机制, 这为发展兼具高能量密度、高功率和长循环寿命的钠电聚阴离子正极提供了重要的材料设计思路。然而, 需指出的是, 尽管高熵策略在动力学和循环稳定性方面带来显著提升, 但其首周库仑效率偏低的问题仍没有清楚的解释以及有效的解决思路, 这或将成为该材料体系走向实际应用中需进一步攻克的关键瓶颈。

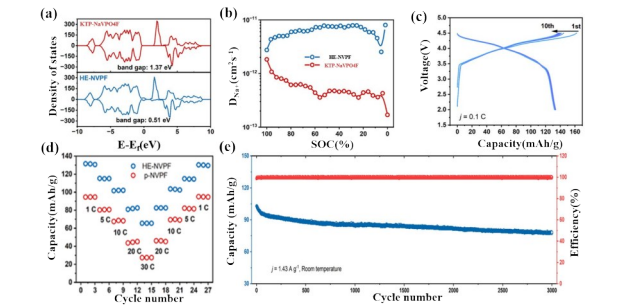


图 12 (a) KTP-NaVPO₄F 和 HE-NVPF 的总态密度^[90]; (b) HE-NVPF 和 KTP-NaVPO₄F 在不同 SOC 下的扩散系数^[90]; (c) HE-NVPF 在 0.1 C 下的恒流充放电曲线^[90]; (d) HE-NVPF 的倍率曲线^[90]; (e) HE-NVPF 在 10 C 下的循环曲线^[90]

Figure 12 (a) Total density of states for KTP-NaVPO₄F and HE-NVPF^[90]; (b) Diffusion coefficients of HE-NVPF and KTP-NaVPO₄F at different SOC^[90]; (c) Constant-current charge-discharge curves of HE-NVPF at 0.1 C^[90]; (d) Rate performance curves of HE-NVPF^[90]; (e) Cycle curve of HE-NVPF at 10 C^[90]

综上所述, 在 NVPFs 材料改性策略中, 碳包覆、纳微结构调控与离子掺杂是常规的手段。碳层包覆有利于构建离子-电子导电网络, 但会增加体相 Na⁺ 扩散路径, 导致充放电平台倾斜、能量效率折损; 而离子掺杂受掺杂元素含量低的限制, 对 V

的减量贡献较低,成本优势并不明显,且微量掺杂对带隙与动力学的调控幅度有限,难以实现在高倍率与长循环提升的预期。相较之下,纳微结构设计在“缩短扩散距离、缓冲体积变化”等方面效果显著,且不引入杂相或其他非活性元素,有利于充分发挥材料的性能。未来研究在提升材料的动力学方面,“晶面-取向-维度”协同的纳微晶体结构设计势必会引起更多关注,继而进一步推动NVPFs应用于低成本、高功率钠离子电池的产业化进程。针对KTP-NVPF的改性工作目前主要集中于高熵掺杂,其他改性策略尚需进一步探索。

4 结论和展望

本综述从晶体结构、储钠机制,合成发展及改性策略等方面系统梳理了三种最具代表性的高能量密度含F钒基磷酸盐正极材料。就合成而言,NVPFs逐步从高温固相法向低温化、绿色化、规模化方向发展。从传统的高温固相法,到可精确调控形貌的水热法,再到极具成本与能耗优势的室温共沉淀法及高能球磨法,尤其是NVOPF的公斤级室温制备与Ah级电池的集成,为这类材料的工程化应用奠定了坚实基础。KTP-NVPF则主要依靠“水热合成铵盐前驱体+固相法离子交换”的通用策略,其工艺优化与简化是未来降低成本的关键。

在性能优化方面,碳包覆复合导电网络构建以及纳微晶体结构、形貌调控被证明是普适且有效的策略,能显著提升界面电荷传输动力学、缩短离子扩散路径,从而改善倍率与循环性能。然而,就离子掺杂策略而言,虽然目前很多研究者们报道改性效果显著,但由于强电负性F的存在,材料的工作电压已处于较高水平(~ 3.8 V),在常规电压窗口(< 4.3 V)内难以进一步激发更高电压的氧化还原电对。因此,在此类材料中进行V位掺杂,往往会降低高活性钒的量,其结果通常会牺牲材料的理论容量与能量密度。这与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等磷酸盐掺杂激活高电压平台 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 的机制有本质不同。因此,单纯以容量提升为目标对 $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ 和 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ 进行V位掺杂,其实际效果有限;而KTP-NaVPO₄F的改性工作应以解决其首周库伦效率偏低为主要目标,具体可从改善材料本征导电性和优化界面稳定性两个关键角度切入:一方面,通过碳包覆或构建三维导电网络等手段提升电子传输

能力,降低电化学极化,确保更多钠离子能在截止电压前可逆脱出;另一方面,通过对材料进行界面工程(如构筑人工保护层),缓解电解液副反应,减少因结构坍塌或SEI膜过度生长导致的活性钠不可逆消耗。总之,含氟的钒基磷酸盐正极材料,凭借其高电压和高能量密度,仍是钠离子电池中极具吸引力的正极体系。未来的研究除了在材料层面实现规模化制备,还需着手于开发它们在更高端的电池体系中的应用,如在固态钠离子电池、无负极钠离子电池体系中的应用创新,从而突破其成本与性能平衡的瓶颈,最终推向其产业化应用。

参考文献

- [1] Obama B. The irreversible momentum of clean energy[J]. Science, 2017, 355(6321): 126-129. DOI: 10.1126/science.aam6284.
- [2] Deng X Y, Li J J, Ma L Y, et al. Three-dimensional porous carbon materials and their composites as electrodes for electrochemical energy storage systems[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2019, 3(11): 2221-2245. DOI: 10.1039/C9QM00425D.
- [3] Zeng X X, Xu Y T, Yin Y X, et al. Recent advances in nanostructured electrode-electrolyte design for safe and next-generation electrochemical energy storage[J]. Materials Today Nano, 2019, 8: 100057. DOI: 10.1016/j.mtnano.2019.100057.
- [4] Ji H C, Wang J D, Ma j, et al. Fundamentals, status and challenges of direct recycling technologies for lithium ion batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(23): 8194-8244. DOI: 10.1039/D3CS00254C.
- [5] Wu F X, Maier J, Yan Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(5): 1569-1614. DOI: 10.1039/C7CS00863E.
- [6] 曹余良. 钠离子电池机遇与挑战[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(03): 757-761. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0026.
- [7] Cao Y L. Opportunities and Challenges of Sodium-Ion Batteries [J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(03): 757-761. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0026.
- [7] 王跃生, 容晓晖, 徐淑银, 等. 室温钠离子储能电池电极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(03): 268-284. DOI: 10.3969/j.issn.2095-4239.2016.03.003.
- [8] Wang Y S, Rong X H, Xu S Y, et al. Research progress on electrode materials for room temperature sodium-ion energy storage batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2016, 5(03): 268-284. DOI: 10.3969/j.issn. 2095-4239.2016.03.003.
- [8] Liu Y, Rong X H, Xie F, et al. Unlocking the multi-electron transfer reaction in NASICON-type cathode materials[J]. Materials Futures, 2023, 2(2): 023502. DOI: 10.1088/2752-5724/acc7bb.
- [9] Xu C L, Zhao J M, Yang C, et al. Polyanionic Cathode Materials

- for Practical Na-Ion Batteries toward High Energy Density and Long Cycle Life[J]. ACS Central Science, 2023, 9(9): 1721-1736. DOI: 10.1021/acscentsci.3c00907.
- [10] Zhang X S, Xu C L, Bai Y, et al. NaVPO_4X ($\text{X}=\text{O}, \text{F}$) as cathodes for advanced high-energy Na-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 491: 152147. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152147.
- [11] Ge H, Kong F, Jiang S K, et al. Advancing sodium-ion batteries toward commercialization: A review on phosphate and sulfate-based polyanionic cathodes[J]. Energy Storage Materials, 2025, 81: 104468. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104468.
- [12] Ahsan Z, Cai Z F, Wang S, et al. Recent Development of Phosphate Based Polyanion Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries[J]. 2024, 14(27): 2400373. DOI: 10.1002/aenm.202400373.
- [13] Hao Z Q, Shi X Y, Yang Z, et al. The Distance Between Phosphate-Based Polyanionic Compounds and Their Practical Application For Sodium-Ion Batteries[J]. 2024, 36(7): 2305135. DOI: 10.1002/adma.202305135.
- [14] Guo Y J, Jin R X, Fan M, et al. Sodium layered oxide cathodes: properties, practicality and prospects[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53(15): 7828-7874. DOI: 10.1039/D4CS00415A.
- [15] Ren H X, Li Y, Ni Q, et al. Unraveling Anionic Redox for Sodium Layered Oxide Cathodes: Breakthroughs and Perspectives[J]. Advanced Materials, 2022, 34(8): 2106171. DOI: 10.1002/adma.202106171.
- [16] 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. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.04.040.
- [17] Zhao Y S, Liu Q, Zhao X H, et al. Structure evolution of layered transition metal oxide cathode materials for Na-ion batteries: Issues, mechanism and strategies[J]. Materials Today, 2023, 62: 271-295. DOI: 10.1016/j.mattod.2022.11.024.
- [18] Zhang T, Li Y S, Song Z H, et al. Insights into chemical-mechanical degradation and modification strategies of layered oxide cathode materials of sodium ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 103: 294-315. DOI: 10.1016/j.jchem.2024.11.068.
- [19] 党荣彬, 陆雅翔, 容晓晖, 等. 钠离子电池关键材料研究及工程化探索进展[J]. 科学通报, 2022, 67(30): 3546-3564. DOI: 10.1360/TB-2022-0245.
- Dang R B, L Y X, R X H, et al. Research on key materials for sodium-ion batteries and exploration of their engineering application progress [J]. Chinese Science Bulletin, 2022, 67(30): 3546-3564. DOI: 10.1360/TB-2022-0245.
- [20] 陆雅翔, 赵成龙, 容晓晖, 等. 室温钠离子电池材料及器件研究进展[J]. 物理学报, 2018, 67(12): 39-49. DOI: 10.7498/aps.67.20180847.
- Lu Y X, Z C L, R X H, et al. Research progress in room temperature sodium-ion battery materials and devices [J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(12): 39-49. DOI: 10.7498/aps.67.20180847.
- [21] Zhao C L, Lu Y X, Chen L Q, et al. Ni-based cathode materials for Na-ion batteries[J]. Nano Research, 2019, 12(9): 2018-2030. DOI: 10.1007/s12274-019-2451-3.
- [22] Qian J F, Wu C, Cao Y L, et al. Prussian Blue Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries and Other Ion Batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(17): 1702619. DOI: 10.1002/aenm.201702619.
- [23] Peng J, Zhang W, Liu Q N, et al. Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Batteries: Past, Present, and Future[J]. Advanced Materials, 2022, 34(15): 2108384. DOI: 10.1002/adma.202108384.
- [24] Oh G, Kim J, Kansara S, et al. Experimental and computational optimization of Prussian blue analogues as high-performance cathodes for sodium-ion batteries: A review[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 93: 627-662. DOI: 10.1016/j.jchem.2024.02.013.
- [25] Goel G, Sharma M, Tripathi S K. Prussian blue analogue as cathode materials in sodium ion batteries: A review[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 126: 116995. DOI: 10.1016/j.est.2025.116995.
- [26] You Y, Dolocan A, Li W, et al. Understanding the Air-Exposure Degradation Chemistry at a Nanoscale of Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries[J]. Nano Letters, 2019, 19(1): 182-188. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b03637.
- [27] Huang Y F, Zhang W J, Zhou Y F, et al. Air Corrosion of Layered Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries: Cation Mixing and a Practical Suppression Strategy[J]. ACS Nano, 2024, 18(20): 13106-13116. DOI: 10.1021/acsnano.4c01962.
- [28] Xu C L, Cai H R, Chen Q L, et al. Origin of Air-Stability for Transition Metal Oxide Cathodes in Sodium-Ion Batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(4): 5338-5345. DOI: 10.1021/acsaami.1c21103.
- [29] Li H L, Wang J Y, Xu S, et al. Universal Design Strategy for Air-Stable Layered Na-Ion Cathodes toward Sustainable Energy Storage[J]. Advanced Materials, 2024, 36(27): 2403073. DOI: 10.1002/adma.202403073.
- [30] Zhao X, Zhang W J, Mao J J, et al. Structure-Dependent Degradation Mechanism of Layered Sodium Oxides upon Air Exposure[J]. ACS Nano, 2025, 19(27): 24736-24746. DOI: 10.1021/acsnano.4c18264.
- [31] Feng J, Luo S H, Cai K X, et al. Research progress of tunnel-type sodium manganese oxide cathodes for SIBs[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(5): 2316-2326. DOI: 10.1016/j.ccl.2021.09.077.
- [32] Guo C G, Wang J Q, Zhu J H, et al. Highly Reversible Anionic Redox in Tunnel-Type Oxides Contributes to Enhanced Capacity as Cathode Material for Sodium-Ion Batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(31): 44440-44448. DOI: 10.1021/acsaami.5c08007.
- [33] Wang Y S, 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. DOI: 10.1038/ncomms7401.
- [34] Ding X Y, Zhang Q B, Wang Z Y, et al. An ultra-stable Mn-based Prussian blue compound effectively suppresses Jahn - Teller distortion as a superior cathode material for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(40): 27598-27609. DOI: 10.1039/D4TA05525J.
- [35] Yan C X, Zhao A L, Zhong F P, et al. A low-defect and Na-enriched Prussian blue lattice with ultralong cycle life for sodium-ion battery cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 332: 135533. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135533.
- [36] Wu X Y, Wu C H, Wei C X, et al. Highly Crystallized $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ with Suppressed Lattice Defects as Superior Cathode Material for Sodium-Ion Batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5393-5399. DOI: 10.1021/acsami.5b12620.
- [37] Xu C L, Liu Y, Han S, et al. Rational Design of Aqueous Na Ion Batteries Toward High Energy Density and Long Cycle Life[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(8): 7039-7049. DOI: 10.1021/jacs.4c18168.
- [38] Ni Q, Bai Y, Wu F, et al. Polyanion-Type Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(3): 1600275. DOI: 10.1002/advsc.201600275.
- [39] Senthilkumar B, Murugesan C, Sharma L, et al. Mixed Polyanion Cathodes: An Overview of Mixed Polyanionic Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries[J]. *Small Methods*, 2019, 3(4): 1970012. DOI: 10.1002/smt.201970012.
- [40] Zhao A L, Fang Y J, Ai X P, et al. Mixed polyanion cathode materials: Toward stable and high-energy sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 60: 635-648. DOI: 10.1016/j.jechem.2021.01.014.
- [41] Li W Q, Jiang L W, Zhang Z J, et al. Tailoring monoclinic $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based cathode via bimetallic substitution for high-energy and long-lifespan Na-ion batteries[J]. *Materials Today Energy*, 2024, 45: 101678. DOI: 10.1016/j.mtener.2024.101678.
- [42] Zhang X S, Jiang L W, Xu C L, et al. Designing high-performance phosphate cathode toward Ah-level Na-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 72: 103764. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103764.
- [43] Wang D, Cai P, Zou G Q, et al. Ultra-stable carbon-coated sodium vanadium phosphate as cathode material for sodium-ion battery[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(1): 115-124. DOI: 10.1007/s12598-021-01743-y.
- [44] Hu, J Q, Zhao W X, Wang Y Q, et al. The Role of Fluorine in Polyanionic Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries[J]. *Small Methods*, 2025, 9, 2402099. DOI: 10.1002/smt.202402099.
- [45] Deng G, Chao D L, Guo Y W, et al. Graphene quantum dots-shielded $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}@C$ nanocuboids as robust cathode for Na-ion battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 5: 198-204. DOI: 10.1016/j.ensm.2016.07.007.
- [46] Yin Y M, Xiong F Y, Pei C Y, et al. Robust three-dimensional graphene skeleton encapsulated $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ nanoparticles as a high-rate and long-life cathode of sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 41: 452-459. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.09.056.
- [47] Liu Q, Wang D X, Yang X, et al. Carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ nanoparticles embedded in a mesoporous carbon matrix as a potential cathode material for sodium-ion batteries with superior rate capability and long-term cycle life[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(43): 21478-21485. DOI: 10.1039/C5TA05939A.
- [48] Qi Y R, Mu L Q, Zhao J M, et al. Superior Na-Storage Performance of Low-Temperature-Synthesized $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) Nanoparticles for Na-Ion Batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(34): 9911-9916. DOI: 10.1002/anie.201503188.
- [49] Shen X, Zhao J M, Li Y Q, et al. Controlled Synthesis of $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ Cathodes with an Ultralong Cycling Performance[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(10): 7474-7482. DOI: 10.1021/acsae.9b01458.
- [50] Zhang Q Q, Shen X, Zhou Q, et al. Large Scale One-Pot Synthesis of Monodispersed $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ Cathode for Na-Ion Batteries[J]. *Energy Material Advances*, 2022: 2022. DOI: 10.34133/2022/9828020.
- [51] Le Meins J M, Crosnier-Lopez M P, Hemon-Ribaud A, et al. Phase Transitions in the $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Family ($\text{M}=\text{Al}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$): Synthesis, Thermal, Structural, and Magnetic Studies [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 148(2): 260-277. DOI: 10.1006/jssc.1999.8447.
- [52] Liu Z G, Hu Y Y, Dunstan M T, et al. Local Structure and Dynamics in the Na Ion Battery Positive Electrode Material $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(8): 2513-2521. DOI: 10.1021/cm403728w.
- [53] Bianchini M, Fauth F, Brisset N, et al. Comprehensive Investigation of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3 - \text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ System by Operando High Resolution Synchrotron X-ray Diffraction[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(8): 3009-3020. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00361.
- [54] Massa W, Yakubovich O V, Dimitrova O V. Crystal structure of a new sodium vanadyl(□) fluoride phosphate $\text{Na}_3\{\text{V}_2\text{O}_2\text{F}[\text{PO}_4]_2\}$ [J]. *Solid State Sciences*, 2002, 4(4): 495-501. DOI: 10.1016/S1293-2558(02)01283-9.
- [55] Sauvage F, Quarez E, Tarascon J M, et al. Crystal structure and electrochemical properties vs. Na^+ of the sodium fluorophosphate $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ [J]. *Solid State Sciences*, 2006, 8(10): 1215-1221. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2006.05.009.
- [56] Xu C L, Fu Q, Hua W B, et al. Overcoming the rate-determining kinetics of the $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ cathode for ultrafast sodium storage by heterostructured dual-carbon decoration[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(19): 11827-11838. DOI: 10.1021/acsnano.4c06510.
- [57] Chao D L, Lai C H, Liang P, et al. Sodium Vanadium Fluorophosphates (NVOPF) Array Cathode Designed for High-Rate Full Sodium Ion Storage Device[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(16): 1800058. DOI: 10.1002/aenm.201800058.

- [58] Li S Q, Lu X Y, Li Y, et al. Dynamic Lock-And-Release Mechanism Enables Reduced ΔG at Low Temperatures for High-Performance Polyanionic Cathode in Sodium-Ion Batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(49): 2413013. DOI: 10.1002/adma.202413013.
- [59] Tsirlin A A, Nath R, Abakumov A M, et al. Phase separation and frustrated square lattice magnetism of $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(1): 014429. DOI: 10.1103/PHYSREVB.84.014429.
- [60] Sharma N, Serras P, Palomares V, et al. Sodium Distribution and Reaction Mechanisms of a $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{PO}_4)_2\text{F}$ Electrode during Use in a Sodium-Ion Battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(11): 3391-3402. DOI: 10.1021/cm5005104.
- [61] Bianchini M, Xiao P H, Wang Y, et al. Additional Sodium Insertion into Polyanionic Cathodes for Higher-Energy Na-Ion Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(18): 1700514. DOI: 10.1002/aenm.201700514.
- [62] Lai C H, Ashby D S, Bashian N H, et al. Designing the Charge Storage Properties of Li-Exchanged Sodium Vanadium Fluorophosphate for Powering Implantable Biomedical Devices [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(18): 1900226. DOI: 10.1002/aenm.201900226.
- [63] Fedotov S S, Samarin A S, Antipov E V. KTiOPO_4 -structured electrode materials for metal-ion batteries: A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 480: 228840. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228840.
- [64] Benmokhtar S, El J A, Chaminade J P, et al. Synthesis, structure, magnetic susceptibility and Mössbauer and Raman spectroscopies of the new oxyphosphate $\text{Fe}_{0.50}\text{TiO}(\text{PO}_4)$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(12): 3709-3717. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.08.004.
- [65] Mu L Q, Ben L B, Hu Y S, et al. Novel 1.5 V anode materials, ATiOPO_4 (A = NH_4 , K, Na), for room-temperature sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(19): 7141-7147. DOI: 10.1039/C6TA00891G.
- [66] 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]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4097. DOI: 10.1038/s41467-022-31768-5.
- [67] Komayko A I, Shraer S D, Fedotov S S, et al. Advantages of a Solid Solution over Biphasic Intercalation for Vanadium-Based Polyanion Cathodes in Na-Ion Batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(37): 43767-43777. DOI: 10.1021/acsami.3c08915.
- [68] Park Y U, Seo D H, Kim H, et al. A Family of High-Performance Cathode Materials for Na-ion Batteries, $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$): Combined First-Principles and Experimental Study[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(29): 4603-4614. DOI: 10.1002/adfm.201400561.
- [69] Chihara K, Kitajou A, Gocheva I D, et al. Cathode properties of $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [M=Ti, Fe, V] for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 227: 80-85. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.034.
- [70] Gu Z Y, Guo J Z, Sun Z H, et al. Carbon-coating-increased working voltage and energy density towards an advanced $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ @C cathode in sodium-ion batteries[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(9): 702-710. DOI: 10.1016/j.scib.2020.01.018.
- [71] Guo C, Yang J W, Cui Z Y, et al. In-situ structural evolution analysis of Zr-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ coated by N-doped carbon layer as high-performance cathode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 65: 514-523. DOI: 10.1016/j.ijechem.2021.06.015.
- [72] Wang A, Li X H, Yang B C, et al. Valence state of V combined with D-tartaric acid and heat treatment affect sodium storage performance of NASICON-type multiphase composite[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 651: 159235. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.159235.
- [73] Qi Y R, Mu L Q, Zhao J M, et al. pH-regulative synthesis of $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ nanoflowers and their improved Na cycling stability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(19): 7178-7184. DOI: 10.1039/C6TA01023G.
- [74] Qi Y R, Mu L Q, Yang C, et al. Comprehensive Studies on the Hydrothermal Strategy for the Synthesis of $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) and their Na-Storage Performance[J]. *Small Methods*, 2019, 3(4): 1800111. DOI: 10.1002/smt.201800111.
- [75] Zhu L, Zhang Q, Sun D, et al. Engineering the crystal orientation of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ @rGO microcuboids for advanced sodium-ion batteries[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(10): 2932-2942. DOI: 10.1039/D0QM00364F.
- [76] Qi Y R, Tong Z Z, Zhao J M, et al. Scalable Room-Temperature Synthesis of Multi-shelled $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ Microsphere Cathodes [J]. *Joule*, 2018, 2(11): 2348-2363. DOI: 10.1016/j.joule.2018.07.027.
- [77] Shen X, Zhou Q, Han M, et al. Rapid mechanochemical synthesis of polyanionic cathode with improved electrochemical performance for Na-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 2848. DOI: 10.1038/s41467-021-23132-w.
- [78] Xu C L, Chen J H, Feng G L, et al. A novel KTP-type NaTiPO_4F electrode material for high-performance Na-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 76: 104156. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104156.
- [79] Zhang L L, Ma D, Li T, et al. Polydopamine-Derived Nitrogen-Doped Carbon-Covered $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Cathode Material for High-Performance Na-Ion Batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(43): 36851-36859. DOI: 10.1021/acsami.8b10299.
- [80] Shi C L, Xu J L, Tao T, et al. Zero-Strain $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ @Rgo/CNT Composite as a Wide-Temperature-Tolerance Cathode for Na-Ion Batteries with Ultrahigh-Rate Performance[J]. *Small Methods*, 2024, 8(3): 2301277. DOI: 10.1002/smt.202301277.
- [81] Kumar P R, Jung Y H, Wang J E, et al. $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{PO}_4)_2\text{F}$ -MWCNT nanocomposites as a stable and high rate cathode for aqueous and non-aqueous sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 324: 421-427. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.034.

- jpowsour.2016.05.096.
- [82] Xu C L, Fu Q, Hua W B, et al. Overcoming Kinetic Limitations of Polyanionic Cathode toward High-Performance Na-Ion Batteries [J]. ACS Nano, 2024, 18(28): 18758-18768. DOI: 10.1021/acsnano.4c06510.
- [83] Yang J, Liu N J, Jiang G L, et al. Synthesis and investigation of sodium storage properties in $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ @N-CNTs cathode material for sodium ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 149834. DOI: 10.1016/j.cej.2024.149834.
- [84] Guo S K, Peng J, Sharma N, et al. Optimizing Sc-Doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ as a High-Performance Cathode Material for Sodium-Ion Battery Applications[J]. Chemistry of Materials, 2025, 37(4): 1500-1512. DOI: 10.1021/acs.chemmater.4c02872.
- [85] Zaid M, Karuppusamy M, Patra B, et al. Synergistic Mn-Cr Codoping in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ Promising Cathode: Unlocking Superior Performance for Next-Generation Sodium-Ion Batteries [J]. Small, 2025, 21(35): 2504006. DOI: 10.1002/sml.202504006.
- [86] Sun M J, Sun Y J, Ma H, et al. High-Entropy Doping Enabling Ultrahigh Power Density for Advanced Sodium-Ion Batteries[J]. ACS Nano, 2025, 19(19): 18386-18396. DOI: 10.1021/acsnano.5c01312.
- [87] Su G S, Wang Y J, Mu J W, et al. Insights into Tiny High-Entropy Doping Promising Efficient Sodium Storage of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ toward Sodium-Ion Batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(11): 2403282. DOI: 10.1002/aenm.202403282.
- [88] Zhang Y S, Hu Y Z, Feng T T, et al. Mg-doped $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ sodium ion cathodes with enhanced stability and rate capability[J]. Journal of Power Sources, 2024, 602, 234337. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234337.
- [89] Yu H, Jing H B, Gao Y, et al. Unlocking the Sodium Storage Potential in Fluorophosphate Cathodes: Electrostatic Interaction Lowering Versus Structural Disorder[J]. Advanced Materials, 2025, 37: 2400229. DOI: 10.1002/adma.202400229.
- [90] Hua Y K, Song Z Z, Yang K R, et al. High-Entropy Doped KTiOPO_4 -Type Vanadium-Based Fluorophosphate Cathodes for High-Energy Sodium-Ion Batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 36, e12341. DOI: 10.1002/adfm.202512341.