



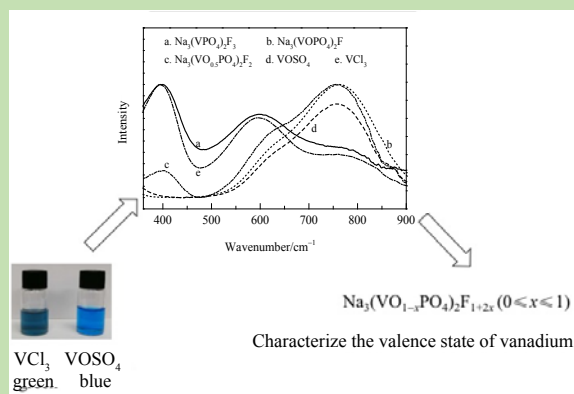
DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218137

UV-Vis characterization of valence state of vanadium in sodium vanadium fluorophosphate

Zizheng TONG^{1,2}, Junmei ZHAO^{1*}, Xing SHEN^{1,2}, Huizhou LIU¹

1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Sodium vanadium fluorophosphates, $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$), have obtained widespread attention as cathode materials for sodium ion batteries, because of its electrochemical stability, high working voltage and specific capacity. In $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$), the valence state of vanadium is flexible, it could be +3, +4 or mixed valence of +3 and +4. When $x=1$, the valence state of vanadium is +3, the formula could be written as $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$. When $x=0$, the valence state of vanadium is +4, the formula could be written as $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$. When $0 < x < 1$, the valence state of vanadium would be mixed valence between +3 and +4, the compound is solid solution of $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ and $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$. Valence state of vanadium is directly related to the crystal structure and electrochemical properties of $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$), so characterize valence of vanadium in $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) precisely is of great significant. Various methods have been used to characterize the valence state of vanadium in $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$), such as X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectrometer, Rietveld X-ray diffraction, ^{31}P nuclear magnetic resonance, ^{23}Na nuclear magnetic resonance, ^{19}F nuclear magnetic resonance and X-ray adsorption near edge structure. However, all those methods need expensive equipment and complicate data processing. To characterize valence state of vanadium in an easier way, a new method to use UV-Vis absorption to characterize the valence of vanadium in $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) was developed in this work. Crystal parameters obtained from Rietveld XRD had been used to confirm the results obtained by UV-Vis absorption spectra. The results showed that the valence states of $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$, $\text{Na}_3(\text{VO}_{0.5}\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ and $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ were +3.993, +3.097 and +3.603, it was credible for UV-Vis absorption spectra to be used to characterize apparent valence of vanadium.



Key words: sodium vanadium fluorophosphates; vanadium; valence state; UV-Vis absorption

收稿: 2018-03-07, 修回: 2018-04-02, 网络发表: 2018-08-30; Received: 2018-03-07, Revised: 2018-04-02, Published online: 2018-08-30
基金项目: 国家自然科学基金面上基金资助项目(编号: 51672275); 北京市自然科学基金资助项目(编号: 2182074); 国家重点研发计划专项基金资助项目(编号: 2016YFB0901500)
作者简介: 全梓正(1993-), 男, 河北省石家庄市人, 硕士研究生, 化学工程专业, Tel: 18911303897, E-mail: 2306152429@qq.com; 赵君梅, 通讯联系人, Tel: 13439938654, E-mail: jmzhao@ipe.ac.cn.

引用格式: 全梓正, 赵君梅, 沈杏, 等. 紫外-可见吸收光谱法表征氟磷酸钠系列化合物中钒的表现价态. 过程工程学报, 2018, 18(6): 1302-1306.
Tong Z Z, Zhao J M, Shen X, et al. UV-Vis characterization of valence state of vanadium in sodium vanadium fluorophosphate (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(6): 1302-1306, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218137.

紫外-可见吸收光谱法表征氟磷酸钒钠系列化合物中钒的表现价态

全梓正^{1,2}, 赵君梅^{1*}, 沈杏^{1,2}, 刘会洲¹

1. 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学化工学院, 北京 100049

摘要: 采用紫外-可见吸收光谱表征 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) 中钒的表现价态, 用 X 射线衍射精修所得晶胞参数对紫外-可见光谱法的表征结果进行验证. 结果表明, $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ 中钒的表现价态为 +3.993, $\text{Na}_3(\text{VO}_{0.5}\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 和 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}_3$ 中钒的价态分别为 +3.097 和 +3.603, 紫外-可见吸收光谱法得到的结果是可信的.

关键词: 氟磷酸钒钠; 钒; 表现价态; 紫外-可见吸收光谱

中图分类号: TQ150.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)06-1302-05

1 前言

钠离子电池是大规模储能锂离子电池极有潜力的替代者之一, 但钠离子电池的能量密度、倍率性能等还有待提高^[1,2]. 正极材料是钠离子电池的核心部件之一, 对电池的性能和成本起着极为关键的作用^[3]. 正极材料中过渡金属的价态不同将导致材料晶体结构和电化学反应的差异. 了解电池正极材料在充放电过程中变价金属的价态变化, 有利于认识材料的充放电机理. 氟磷酸钒钠系列化合物 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) 作为钠离子电池正极材料, 因稳定性强、能量密度和工作电压高受到广泛关注^[4,5]. 氟磷酸钒钠中的钒可以是 +3 价、+4 价或是二者的混合价态. $x=0$ 时化合物的分子式为 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$, 钒为 +4 价; $x=1$ 时化合物的分子式为 $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$, 钒为 +3 价; $0 < x < 1$ 时, 化合物为 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ 与 $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ 的固溶体, 钒的表现价态为 +3 和 +4 的混合价. 虽然 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ 与 $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ 具有相似的晶体结构, 但二者的氧化还原反应机理和相反应机理存在差异^[4-7], 因此有必要准确分析其中钒的价态.

氟磷酸钒钠中钒的价态有多种表征方法. X 射线光电子能谱(XPS)常用于分析氟磷酸钒钠中钒的价态^[8-11], 但随 x 由 0 增大到 1, $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) 系列化合物中 +4 价钒被 +3 价钒取代, 极性强的 V-F 键取代 V-O 键, V-F 键中电子偏向电负性高的 F 原子, 导致 +3 价钒的外层电子对原子核的屏蔽效应减弱, 原子核对外层电子的束缚性变强, 使 +3 和 +4 价钒上 2p 电子的光电子能量十分接近, 因此 XPS 表征氟磷酸钒钠中钒的表现价态时灵敏度不高. X 射线吸收近边结构谱(XANES)是一种新兴的材料表征方法, 可用于表征固体材料中金属的价态^[6,12-14], 通过原子受 X 射线激发的光电子与最

邻近和次邻近原子发生多重散射表征原子价态. XANES 测定需同步辐射光源, 目前全国拥有 XANES 的科研机构屈指可数, 使其应用受到了限制. X 射线衍射精修也可用于表征氟磷酸钒钠中钒的价态. 由于氟磷酸钒钠系列化合物的 2 个端点化合物的晶胞参数不同, 用 X 射线衍射精修得到样品晶胞参数后可根据 Vegard 定律计算 2 个端点化合物的比例, 进而确定钒的表现价态^[15-17], 但该方法数据处理过程复杂, 限制了其广泛应用. 固体核磁也可用于氟磷酸钒钠中钒价态的表征^[6,13,15]. 氟磷酸钒钠中钒的价态决定了与其相邻的原子的化学位移, 因此 ^{31}P -NMR, ^{23}Na -NMR 和 ^{19}F -NMR 也曾用于氟磷酸钒钠的表征. 由于固体核磁的分辨率较低, 表征氟磷酸钒钠中钒的价态准确度不高. 红外光谱也可用于表征氟磷酸钒钠中钒的价态^[18]. 由于含不同价态钒的氟磷酸钒钠中 V-F 键和 V-O 键的相对含量不同, 通过对比样品在红外光区中 V-F 键和 V-O 键伸缩振动的相对强度可定性表征样品中 +3 和 +4 价钒的相对含量, 但不能定量表征钒的价态. 紫外-可见吸收光谱仪是实验室常见的分析仪器, 可用于溶液中钒价态表征. 本工作建立了一种利用紫外-可见吸收光谱表征氟磷酸钒钠中钒价态的方法, 用 X 射线衍射精修所得晶胞参数对紫外-可见光谱法的表征结果进行验证.

2 实验

2.1 材料与试剂

硫酸氧钒(纯度 99%)、三氯化钒(纯度 97%)、乙酰丙酮钒(纯度 97%)、乙酰丙酮氧钒(纯度 97%)为西格玛奥里奇贸易有限公司产品, 浓盐酸(分析纯)、乙醇(优级纯)、丙酮(优级纯)为北京化工厂产品, 磷酸(纯度 85%)和氟化钠(纯度 98%)为西陇化工股份有限公司产品.

2.2 实验设备与分析仪器

紫外-可见吸收光谱和吸光度均采用 U-4100 型紫外-可见分光光度计(日本日立公司)测定。

2.3 实验方法

2.3.1 氟磷酸钒钠的合成

参照文献^[18]方法合成 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$, $\text{Na}_3(\text{VO}_{0.5}\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 和 $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ 。

$\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ 合成: 将 1 mmol 乙酰丙酮钒溶于 5 mL 丙酮/乙醇(体积比 1:3)混合溶液中, 加入 3 mmol 磷酸和 1.7 mmol 氟化钠, 超声 5 min 后转入 15 mL 水热釜, 放入 120 °C 马弗炉中反应 12 h。产物用去离子水洗涤 6~8 次, 用乙醇洗涤 1 次, 放入 60 °C 鼓风干燥箱中烘干 12 h。

$\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ 合成: 将 1 mmol 乙酰丙酮钒溶解于 5 mL 丙酮/乙醇(体积比 1:3)混合溶液中, 其余步骤同上。

$\text{Na}_3(\text{VO}_{0.5}\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 合成: 将 0.5 mmol 乙酰丙酮钒和 0.5 mmol 乙酰丙酮氧钒溶解于 5 mL 丙酮/乙醇(体积比 1:3)混合溶液中, 其余步骤同 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ 合成。

2.3.2 三价和四价钒标准溶液配制

取 3932.5 mg VCl_3 和 4076.3 mg VOSO_4 分别置于 2 个烧杯中, 各加入少量水和 25 mL 浓盐酸超声溶解。冷却后分别移至 250 mL 容量瓶定容。取 0.5 mL VCl_3 溶液和 0.5 mL VOSO_4 溶液分别滴入 100 mL 容量瓶定容, 用原子发射光谱仪标定, 计算得 VCl_3 溶液(三价钒标准溶液)的浓度为 94.68 mmol/L, VOSO_4 (四价钒标准溶液)的浓度为 70.75 mmol/L。

待测氟磷酸钒钠溶液配制: 取 0.28 g 氟磷酸钒钠于烧杯中, 加入少量水和 2.5 mL 浓盐酸超声溶解, 冷却后转移到 25 mL 容量瓶定容。

2.3.3 特征吸收峰和标准曲线测定

对 VOSO_4 溶液和 VCl_3 溶液进行全谱扫描(波长 360~900 nm), 确定特征吸收峰和最大吸收波长, 在指定波长处作标准曲线。

2.3.4 氟磷酸钒钠中钒价态表征

对氟磷酸钒钠溶液进行全谱扫描(波长 360~900 nm), 确定特征吸收峰和最大吸收波长。将氟磷酸钒钠溶液的紫外-可见吸收光谱与 VCl_3 溶液和 VOSO_4 溶液的紫外-可见吸收光谱对比即可定性表征氟磷酸钒钠中钒的价态。由氟磷酸钒钠溶液在 VCl_3 和 VOSO_4 最大吸收波长处的吸光度可计算氟磷酸钒钠中+4 价钒的摩尔分数, 进一步计算得钒的价态。

3 结果与讨论

3.1 氟磷酸钒钠中钒价态的定性表征

不同价态的钒溶液在紫外-可见光区具有不同的特

征吸收峰, 因此可通过对比紫外-可见光谱定性表征氟磷酸钒钠中钒的价态。由图 1 可以看出, +3 价钒标准溶液有 2 个特征吸收峰, 分别在 394 和 600 nm 处, 前者为最大吸收峰。+4 价钒标准溶液有 2 个特征吸收峰, 631 nm 处为肩峰, 762 nm 处为最大吸收峰。 $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ 溶液有 2 个特征吸收峰, 分别在 394 和 600 nm 处, 与+3 价钒基本一致, 表明样品中的钒是+3 价。 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ 溶液有 2 个特征吸收峰, 分别在 631 和 762 nm 处, 与+4 价钒标准溶液一致, 表明样品中的钒是+4 价。 $\text{Na}_3(\text{VO}_{0.5}\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 溶液在 394, 631 和 762 nm 处都出现吸收峰, 394 nm 处为+3 价钒的吸收峰, 762 和 631 nm 处为+4 价钒的吸收峰, 表明样品中同时含+3 和+4 价钒, 钒的表观价态是二者的混合价态。虽然样品含+3 价钒, 但在 600 nm 处并没有明显的特征吸收峰, 可能是由于该峰强度不高, 被+4 价钒的肩峰掩盖。通过对比可定性判断氟磷酸钒钠中钒的表观价态是+3 价、+4 价或二者的混合价态。

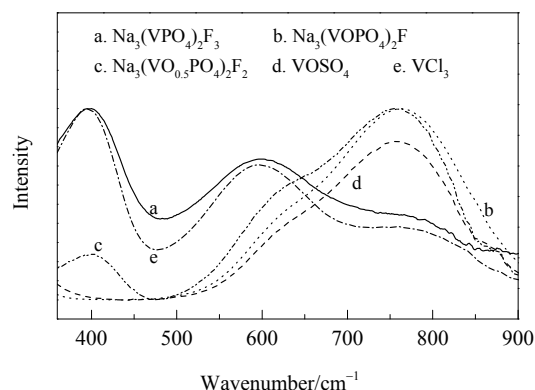


图1 +3, +4 价钒标准溶液和 3 种氟磷酸钒钠溶液的紫外-可见光吸收光谱

Fig.1 UV-Vis absorption spectra of V^{3+} , V^{4+} and sodium vanadium fluorophosphate aqueous

3.2 氟磷酸钒钠中钒表观价态的定量表征

通过定量分析氟磷酸钒钠溶液中+3 价和+4 价钒占溶液中总钒的摩尔分数定量表征氟磷酸钒钠中钒的表观价态。用朗伯-比尔定律拟合的标准曲线可定量分析单一价态钒溶液中钒浓度。朗伯-比尔定律为

$$A = Kbc, \quad (1)$$

式中, A 为吸光度, K 为摩尔吸光系数(mol/L), b 为透光液层厚度(cm), C 为样品的摩尔浓度(mol/L)。

取 VOSO_4 和 VCl_3 标准溶液分别在 394 和 762 nm 处作标准曲线, 如图 2 所示, 线性相关系数见表 1。

实验用紫外-可见分光光度计的吸光度在 0~0.5 区间的误差为 ± 0.002 , 在 0.5~1 区间的误差为 ± 0.004 。为保

证单次测量的相对误差在 2% 以下, 样品的吸光度须在 0.1~1 之间. 根据吸光度可由表 1 中的标准曲线方程计算适用的浓度范围. 由于+4 价钒在 394 nm 处无吸收峰, 因此在此波长处的标准曲线在任何浓度范围都适用.

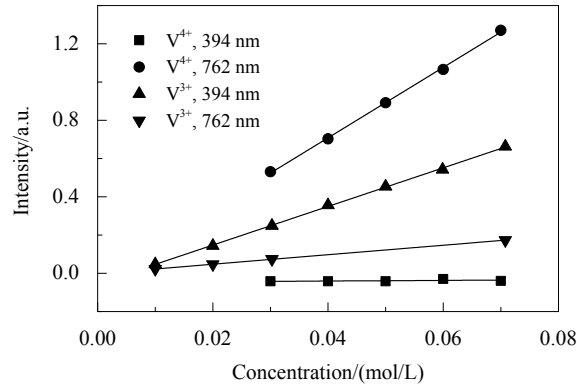


图 2 三价钒和四价钒溶液在 394 和 762 nm 处的标准曲线
Fig.2 Standard curves of V³⁺ and V⁴⁺ aqueous at 394 and 762 nm

表 1 三价钒和四价钒离子在 394 和 762 nm 处标准曲线的相关系数
Table 1 Related coefficient of standard curves of V³⁺ and V⁴⁺ at 394 and 762 nm

Valence state of vanadium	Wavelength/nm	Standard curve	Correlation coefficient	Scope of application/(mmol/L)
+4	394	$A_1=0$	0.9410	—
+4	762	$A_2=18.41C$	0.9995	5.432~54.32
+3	394	$A_3=10.09C$	0.9998	9.911~99.11
+3	762	$A_4=2.477C$	0.9998	40.37~403.7

表 2 混合溶液中三价和四价钒在 394 和 762 nm 处的标准曲线
Table 2 Standard curves of V³⁺ and V⁴⁺ at 394 and 762 nm in mixed solution

Valence state of vanadium	Wavelength/nm	Standard curve	Correlation coefficient
+4	394	$A_1=0$	0.9410
+4	762	$A_2=18.41C_0X$	0.9995
+3	394	$A_3=10.09C_0(1-X)$	0.9998
+3	762	$A_4=2.477C_0(1-X)$	0.9998

将表 2 中的标准曲线方程代入式(2)和(3), 得:

$$A_a=18.41C_0X+2.477C_0(1-X)=C_0(15.93X+2.477), \tag{4}$$

$$A_b=0+10.09C_0(1-X)=10.09C_0(1-X). \tag{5}$$

A_a/A_b 与 +4 钒的摩尔分数 X 的关系如下:

$$A_a/A_b=(15.93X+2.477)/10.09(1-X). \tag{6}$$

+4 价钒的摩尔分数 X 与氟磷酸钒钠中钒的表观价

态 Y 的关系如下:

由于氟磷酸钒钠溶液可能是+3 和+4 价钒的混合溶液, 不能直接用标准曲线标定某一价态钒的浓度. 在混合溶液中吸光度具有加和性, 混合溶液在某波长的吸光度等于溶液中相互不反应的两组分在该波长处吸光度之和, 即:

$$A_a=A_2+A_4, \tag{2}$$

$$A_b=A_1+A_3, \tag{3}$$

式中, A_a, A_b 分别为氟磷酸钒钠溶液在 762 和 394 nm 处的吸光度.

基于氟磷酸钒钠溶液体系, 对表 1 中的方程进行变量替换改写成表 2 中的形式. X 为氟磷酸钒钠溶液中 V⁴⁺ 占总钒的摩尔分数, C_0 为氟磷酸钒钠中钒的总浓度 (mol/L).

态 Y 的关系如下:

$$Y=3+X. \tag{7}$$

测定 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$, $\text{Na}_3(\text{VO}_{0.5}\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 和 $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ 在 762 和 394 nm 处的吸光度 A_a 和 A_b , 根据式(6)和(7)计算得 X 和 Y , 结果见表 3. 可以看出, $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ 的表观价态为+3.993. Qi 等^[18]对其进行了 X 射线衍射精修, 得晶胞参数 $a=b=0.638757$ nm, $c=1.066502$ nm, 与文献^[4]结果基本一致, 表明其中的钒是+4 钒, 与紫外-可见吸收光谱表征结果一致, 表明本方法所得结果可信. 用紫外-可见吸收光谱法表征 $\text{Na}_3(\text{VO}_{0.5}\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 和 $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ 中钒的价态分别为+3.097 和+3.603, 比预期的价态均高出约 10%, 这是由于溶剂热反应过程中乙酰丙酮钒中的+3 钒部分氧化成+4 钒.

表 3 氟磷酸钒钠溶液中钒的表观价态
Table 3 Apparent valence state of vanadium in sodium vanadium fluorophosphate aqueous

Sample	Absorbance at 762 nm, A_a	Absorbance at 394 nm, A_b	A_a/A_b	Molar fraction of V ⁴⁺ , X	Valence state of vanadium, Y
$\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$	0.4439	0.9988	0.4444	0.09729	+3.097
$\text{Na}_3(\text{VO}_{0.5}\text{PO}_4)_2\text{F}_2$	0.5761	0.1903	3.027	0.6028	+3.603
$\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$	1.0000	0.0036	277.8	0.9934	+3.993

4 结论

利用不同价态的钒溶液的紫外-可见吸收光谱特征吸收峰不同的特点,采用紫外-可见吸收光谱表征氟磷酸钒钠溶液钒的表观价态。根据氟磷酸钒钠溶液在 394 和 762 nm 处的吸光度比,利用朗伯比尔定律计算溶液中四价钒的摩尔分数,得到氟磷酸钒钠中钒的表观价态,得到以下结论:

(1) 通过对比氟磷酸钒钠溶液+3 和+4 价钒标准溶液的紫外-可见吸收光谱可定性表征氟磷酸钒钠中钒的价态。

(2) 紫外-可见吸收光谱表征的 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ 中钒的表观价态为 +3.993, $\text{Na}_3(\text{VO}_{0.5}\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 和 $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ 中钒的表观价态分别为+3.097 和+3.603。

(3) 紫外-可见吸收光谱法表征氟磷酸钒钠系列化合物中钒表观价态的结果是可信的。

参考文献

- [1] Slater M D, Kim D, Lee E, et al. Sodium-ion batteries [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(8): 947–958.
- [2] Palomares V, Serras P, Villaluenga I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5(3): 5884–5901.
- [3] Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage [J]. *Nat. Chem.*, 2015, 7(1): 19–29.
- [4] Massa W, Yakubovich O V, Dimitrova O V. Crystal structure of a new sodium vanadyl(IV) fluoride phosphate [J]. *Solid State Sci.*, 2002, 4(4): 495–501.
- [5] 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]. *J. Solid State Chem.*, 1999, 148(2): 260–277.
- [6] 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]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24(29): 4603–4614.
- [7] Xu M W, Xiao P H, Stauffer S, et al. Theoretical and experimental study of vanadium-based fluorophosphate cathodes for rechargeable batteries [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 26(10): 3089–3097.
- [8] Xu M W, Wang L, Zhao X, et al. $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{PO}_4)_2\text{F}$ /graphene sandwich structure for high-performance cathode of a sodium-ion battery [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15(31): 13032–13037.
- [9] Song W X, Ji X B, Chen J, et al. Mechanistic investigation of ion migration in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ hybrid-ion batteries [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17(1): 159–165.
- [10] Guo J Z, Wang P F, Wu X L, et al. High-energy/power and low-temperature cathode for sodium-ion batteries: *in situ* XRD study and superior full-cell performance [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(33): 1701968.
- [11] Li L, Xu Y L, Sun X F, et al. High capacity-favorable tap density cathode material based on three-dimensional carbonous framework supported $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ nanoparticles [J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, 331(1): 712–719.
- [12] Broux T, Bamine T, Simonelli L, et al. V^{IV} disproportionation upon sodium extraction from $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ observed by operando X-ray absorption spectroscopy and solid-state NMR [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(8): 4103–4111.
- [13] Park Y U, Seo D H, Kwon H S, et al. A new high-energy cathode for a Na-ion battery with ultrahigh stability [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(37): 13870–13878.
- [14] Serras P, Palomares V, Alonso J, et al. Electrochemical Na extraction/insertion of $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{7-x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ [J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25(24): 4917–4925.
- [15] Serras P, Palomares V, Kubiak P, et al. Enhanced electrochemical performance of vanadyl(IV) $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ by *ex-situ* carbon coating [J]. *Electrochem. Commun.*, 2013, 34(5): 344–347.
- [16] Dacek S T, Richards W D, Kitchaev D A, et al. Structure and dynamics of fluorophosphate Na-ion battery cathodes [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(15): 5450–5460.
- [17] Bianchini M, Xiao P H, Wang Y, et al. Additional sodium insertion into polyanionic cathodes for higher-energy Na-ion batteries [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(18): 1700514.
- [18] Qi Y N, 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]. *Angew. Chem.*, 2015, 54(34): 9911–9916.