

纳米磷酸钒钠的制备及其储钠性能研究

张东彬¹, 袁欣然¹, 辛亚男², 毕新强³, 刘天豪¹, 韩慧果², 杜光超⁴, 滕艾均^{1*}

(1. 鞍钢集团北京研究院有限公司, 北京 102211; 2. 成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司, 四川 成都 610300; 3. 四川攀研技术有限公司, 四川 攀枝花 617000; 4. 攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 基于磷酸钒钠制备条件苛刻、颗粒粒径大、电导率差等问题, 提出了一种制备纳米磷酸钒钠的新方法。通过碱性沉钒形成羟基氧化钒, 再利用 PO_4^{3-} 、 F^- 等阴离子与 OH^- 的原位离子交换, 从而得到纳米化的磷酸钒钠。借助 XRD、SEM、FTIR 等方法, 分析了纳米磷酸钒钠的形成机理, 优化了合成条件。电化学测试结果表明, 磷酸钒钠的纳米化提升了电子/离子运输能力, 使得所制备的纳米磷酸钒钠表现出优异的储钠性能。当电流密度为 10 mA/g 时, 其放电比容量为 106.68 mAh/g, 并且循环 20 次循环充放电后, 仍能保持 80.85 mAh/g 的放电比容量。

关键词: 纳米材料; 磷酸钒钠; 离子交换; 正极材料; 储钠性能

中图分类号: TF841.3, TM911

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)01-0012-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.01.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research on preparation of nano sodium vanadium phosphate and its sodium storage properties

Zhang Dongbin¹, Yuan Xinran¹, Xin Yanan², Bi Xinqiang³, Liu Tianhao¹,
Han Huiguo², Du Guangchao⁴, Teng Aijun^{1*}

(1. Ansteel Group Beijing Research Institute Co., Ltd., Beijing 102211, China; 2. Chengdu Advanced Metal Materials Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610300, Sichuan, China; 3. Sichuan Panyan Technology Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 4. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Based on the severe preparation conditions, large particle size and poor conductivity, a new method to prepare sodium vanadium phosphate was proposed. By the formation of alkaline vanadium compounds, vanadium hydroxyoxide, and the in-situ anions exchange reactions between PO_4^{3-} , F^- and OH^- , nano vanadium sodium phosphate was consequently obtained. With the help of XRD, SEM, FTIR, the formation mechanism of nano vanadium sodium phosphate was analyzed, and the synthesis conditions were optimized. The electrochemical test results show that the sodium vanadium phosphate in nanoscale improves the electron/ion transport capacity, and makes the prepared sodium vanadium phosphate show excellent sodium storage performances. When the current density is 10 mA/g, the specific

收稿日期: 2023-09-21

基金项目: 国家重点研发课题(储能电池用钒基正极材料及高浓度全钒电解液制备技术, 编号: 2023YFC2908305); 国家重点研发课题(钒铬中间体可控还原短程制备高附加值产品技术, 编号: 2022YFC3901004)。

作者简介: 张东彬, 1990 年出生, 男, 汉族, 福建东山人, 博士研究生, 工程师, 研究方向: 新型储能器件关键技术开发与研究, E-mail: dongbin10010619@163.com; *通讯作者: 滕艾均, 1989 年出生, 男, 汉族, 河北沧州人, 博士研究生, 工程师, 研究方向: 冶金全流程、钒钛新材料及资源综合利用, E-mail: wdtaj2008@163.com。

discharge capacity is 106.68 mAh/g. At the same time, the specific discharge capacity of 80.85 mAh/g can be maintained after 20 charge and discharge cycles.

Key words: nano materials, sodium vanadium phosphate, ion exchange, positive electrode materials, sodium storage properties

0 引言

由于锂资源的短缺, 锂价持续高涨, 严重制约了锂离子电池行业的发展。相比于锂离子电池, 钠离子电池具有原材料易得、价格低廉、稳定性高、安全性好等优点, 具有广阔的发展前景。但是, 正极材料的发展相对缓慢极大地制约了钠离子电池的商业化应用进程^[1]。目前, 对于钠离子正极材料的研究主要集中在层状和隧道型过渡金属氧化物、普鲁士蓝化合物、聚阴离子类化合物等^[2]。其中, 聚阴离子类化合物因其离子迁移效率高、良好的热和结构稳定性等优点而备受瞩目^[3]。

钒因其具有多种价态变化, 可以发生更多的氧化还原反应, 被广泛应用于储能领域^[4-5]。磷酸钒钠是一种典型的钒系聚阴离子类化合物, 作为一种钠离子超导体材料, 具有出色的钠离子迁移效率, 受到人们的广泛研究^[6-7]。对于磷酸钒钠材料的制备方法, 主要集中在高温固相合成、溶胶凝胶法等。例如, 郝小罡^[8]等人报道了在 700 °C 热处理温度条件下, 采用溶胶凝胶法合成 $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ 。但是, 这些方法所制备的磷酸钒钠的粒径分布不均, 且涉及长时间、高温等高能耗问题, 极大制约了工业化生产。近年来, 中科院过程所赵君梅等人发明了一系列低温制备氟磷酸钒钠盐的新方法, 提出在较低温度条件下, 水热/溶剂热高效制备磷酸钒钠的新思路^[9]。然而, 由于磷酸钒钠晶核在溶剂体系中生长, 将使所制备的磷酸钒钠的粒度进一步变大。同时, 由于磷酸钒钠较差的电子电导率, 较大的粒径将进一步制约所制备的磷酸钒钠材料的储钠性能。针对这一问题, 相关研究结果表明, 通过对磷酸钒钠进行纳米化设计与制备, 将有利于提升磷酸钒钠的电子/离子输运效率, 进而提高其储钠性能^[10-13]。然而, 目前为止, 对于纳米级磷酸钒钠的制备还鲜有报道, 且难以在纳米尺寸下有效控制其颗粒粒径的尺寸大小及均匀性。

基于上述讨论, 笔者提供了一种利用碱性沉钒和阴离子原位交换两步法制备纳米磷酸钒钠的新方法。通过利用 XRD、FTIR、SEM 等表征手段, 系统

地分析了纳米磷酸钒钠的形成机理, 探究出了其最佳合成条件, 并进行了相应的储钠性能分析。研究结果表明, 由于所制备的磷酸钒钠颗粒粒径仅有 150 nm, 有利于提升磷酸钒钠的电子/离子输运效率, 进而表现出良好的储钠性能。本研究工作不仅提供了一种新型的高性能钠离子正极材料, 并且提出了一种利用离子交换方法来制备聚阴离子类化合物的新思路。

1 试验方法

文中所涉及的氢氧化钠、氟化钠、磷酸二氢钠等试剂药品均采购于国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 硫酸氧钒采购于成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司, 纯度为 99.9%, 且未经过进一步提纯处理。

1.1 羟基氧化钒前驱体的制备

分别称取 1.6 g 硫酸氧钒, 溶于 50 mL 去离子水中, 配置成溶液 A, 称取 2.8 g 氢氧化钠, 溶于 50 mL 去离子水中, 配置成溶液 B; 以每秒一滴的速度将溶液 B 滴加到溶液 A 中, 室温下不断搅拌至溶液 pH=5.5, 离心过滤后即可获得羟基氧化钒前驱体, 标记为 $(\text{VO})_2(\text{OH})_3$ 。

1.2 纳米磷酸钒钠的制备

称取 1.2 g 的氟化钠和 9.0 g 磷酸二氢钠, 溶于 50 mL 去离子水中, 配置成溶液 C。将步骤 1.1 所得的羟基氧化钒前驱体分散于溶液 C 中, 室温下不断搅拌 24 h, 过滤、干燥后即可得到纳米磷酸钒钠产物, 标记为 $\text{Na}_2\text{VOPO}_4\text{F}$ 。

1.3 物相和结构信息表征

利用 X 射线衍射仪对反应产物进行 XRD 表征, 参数具体为: 扫描范围为 $3^\circ \sim 70^\circ$ 、扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 、Cu $K\alpha$ 射线、射线管电压为 40 kV。利用场发射扫描电镜 (SEM) 对样品进行微观形貌表征。利用 EDS mapping 对样品的元素种类、含量及分布进行分析。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-TR) 对样品的官能团种类进行表征, 波数范围为 $400 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。利用激光粒度分析仪对样品的颗粒粒度进行分析。

1.4 电化学性能测试

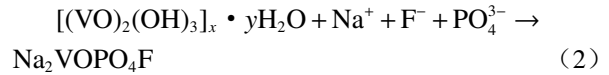
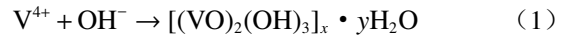
采用上海辰华 760E (CHI 760E, CH Instruments Inc., Chenghua, Shanghai) 电化学工作站及 LAND 电池测试系统(CT3002A)对所制备的产物进行储钠性能测试。各项电化学性能测试具体参数为: 恒电流充放电(GCD)曲线测试的窗口电压为 2.5 ~ 4.3 V, 充放电电流密度为 10 mA/g; 循环稳定性测试的电流密度为 10 mA/g, 循环充放电次数为 20 圈。

2 结果与讨论

2.1 纳米磷酸钒钠的制备及表征

纳米磷酸钒钠的制备流程如图 1 所示, 包括碱

性沉钒及原位离子交换两个步骤。首先, 将氢氧化钠溶液滴加到硫酸氧钒溶液中进行碱性沉钒, 得到羟基氧化钒。随后将所得到的羟基氧化钒前驱体分散于磷酸二氢钠与氟化钠的混合溶液中, 利用 OH⁻ 与 PO₄³⁻、F⁻ 的阴离子原位交换作用, 得到纳米磷酸钒钠产物。相应的化学反应方程如下:



将纳米磷酸钒钠不同阶段产物进行 XRD 测试, 结果如图 2 所示。

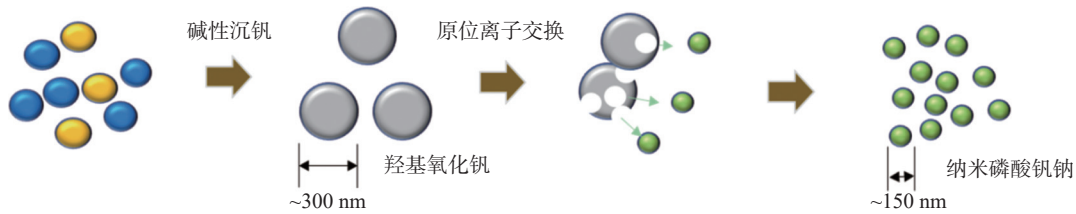


图 1 纳米磷酸钒钠制备流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of nano sodium vanadium phosphate

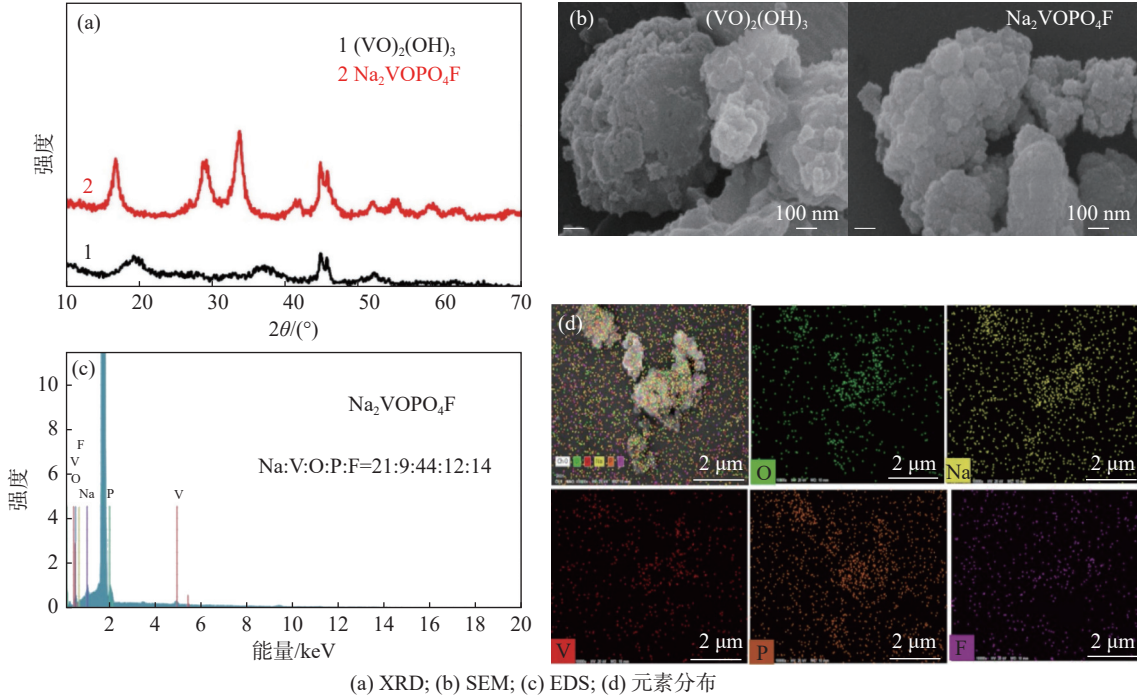


图 2 羟基氧化钒与纳米磷酸钒钠的物相信息表征

Fig. 2 Characterization of hydroxy vanadium oxide and sodium vanadium phosphate

由图 2(a) 可知, 碱性沉钒后的产物出现了归属于 (VO)₂(OH)₃ 的特征衍射峰, 说明沉钒产物为羟基氧化钒。同时, 经过离子交换后所得的产物的

XRD 曲线在 16.6°、28.3°、32.7°、43.4°和 44.4°的特征衍射峰分别对应于 Na₂VOPO₄F 的 (002)、(200)、(202)、(301) 和 (105) 晶面, 说明所得到的产物为

$\text{Na}_2\text{VOPO}_4\text{F}$, 并且具有较好的结晶度。进一步, 将所得的羟基氧化钒前驱体和产物 $\text{Na}_2\text{VOPO}_4\text{F}$ 进行 SEM 表征, 测试结果如图 2(b) 所示。由图 2(b) 可知, 所制备的羟基氧化钒前驱体的微观形貌为纳米颗粒状, 粒度大小主要集中在 300 nm 左右。对比而言, 所制备的 $\text{Na}_2\text{VOPO}_4\text{F}$ 的微观形貌也为纳米颗粒状, 颗粒大小分布均匀, 主要集中在 150 nm 左右, 即说明通过原位的离子交换过程有助于颗粒粒度的进一步降低。此外, EDS 结果(图 2(c))也说明了所得到纳米磷酸钒钠中的 $\text{Na} : \text{V} : \text{O} : \text{P} : \text{F} = 21 : 9 : 44 : 12 : 14$, 与 $\text{Na}_2\text{VOPO}_4\text{F}$ 中的原子比例是接近的, 同时, 元素分布结果(Mapping, 图 2(d))也显示各元素均匀分布在样品表面。这些结果都说明我们通过碱性沉钒和原位离子交换两步法成功制备出了纳米磷酸钒钠。

2.2 最佳合成条件探究

2.2.1 不同 pH 值对羟基氧化钒产率的影响

前驱体产物(羟基氧化钒)的产率大小直接关系着目标产物纳米磷酸钒钠的产率。因此, 有必要进行影响羟基氧化钒产率(沉钒率)的探究试验。通过改变不同 pH 值, 探究不同 pH 值对羟基氧化钒制备产率的影响, 得到最佳 NaOH 添加量。固定 VO_2SO_4 溶液的浓度为 1 mol/L、体积为 10 mL, NaOH 溶液的体积为 10 mL, 改变 NaOH 的添加量, 结果如表 1 和图 3 所示, 可以看出, 随着 NaOH 添加量的增加, 羟基氧化钒的产量呈现先增加后减小的趋势, 其减小的原因可能是由于羟基氧化物具有一定的两性特性, 当体系中碱性过高时, 将发生部分溶解的现象。综合考虑, NaOH 最佳添加量为 0.6 g, 相应的最佳 pH 值为 4~6, 相应的最大沉钒率在 80% 以上。

表 1 不同 NaOH 添加量下, 羟基氧化钒的产量变化情况
Table 1 Changes in the yield of hydroxy vanadium oxide under different NaOH additions

VO_2SO_4 / mL	NaOH 添加量/g	NaOH 浓度/(mol·L ⁻¹)	混合 pH	羟基氧化 钒产量/g	沉钒 率/%
10	0.1	0.25	3.36	0.085 1	8.42
10	0.2	0.5	3.48	0.324 5	32.13
10	0.3	0.75	3.62	0.472 0	46.73
10	0.4	1	3.78	0.551 4	54.59
10	0.5	1.25	3.85	0.783 1	77.83
10	0.6	1.5	5.54	0.822	81.39
10	0.7	1.75	9.52	0.453 4	44.89
10	0.8	2.0	12.53	0.240 4	23.80

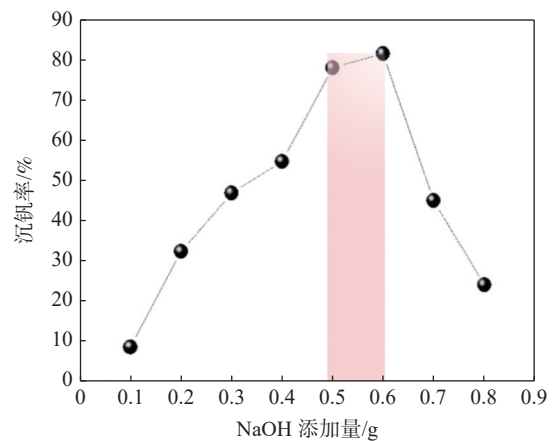


图 3 沉钒率与 NaOH 添加量的关系

Fig. 3 Relationship between vanadium precipitation rate and NaOH amounts

2.2.2 不同后处理温度对磷酸钒钠晶型的影响

由于钠离子电池为有机电解液体系, 水分的存在将影响电极材料的电化学性能。因此, 有必要对磷酸钒钠材料中的水含量进行调控。通过对所制备的磷酸钒钠进行高温热后处理, 以探究最佳的后处理条件。分别将后处理的温度调整为室温(RT)、110、120、130、140、150、160 °C, 并将所制得的样品进行 XRD 表征。如图 4 所示, 随着温度的升高, XRD 曲线中的特征衍射峰并没有发生明显的变化, 说明后处理并不影响磷酸钒钠的物相。但是, 随着温度的升高, XRD 曲线的峰强度有明显的增强, 说明随着温度升高, 磷酸钒钠的晶型更好。

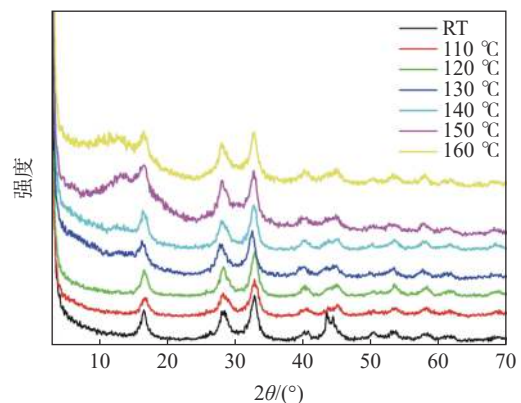


图 4 不同热处理温度下磷酸钒钠的 XRD 谱

Fig. 4 XRD of sodium vanadium phosphate at different post-treatment temperatures

2.2.3 不同后处理温度对磷酸钒钠中水含量的影响

将不同后处理温度所制备的产物进行红外表征, 其结果如图 5 所示, 3500 cm^{-1} 为 OH 的特征吸收峰, 随着后处理温度从 RT 逐步增加到 160 °C 时, 相应的峰面积逐步减小, 说明磷酸钒钠中的含水量逐

步减少。此外,从图5还可以看出,从RT到110℃,含水量的减少比较显著,但是从110℃到160℃,其减少的幅度已较小。结合经济效益和含水量减少的效果,初步将后处理温度确定为110~120℃。

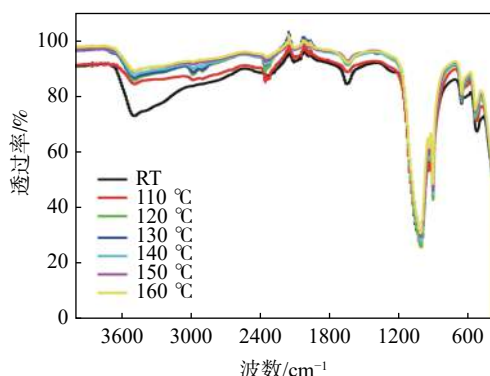


图5 不同热处理温度下磷酸钒钠的红外光谱

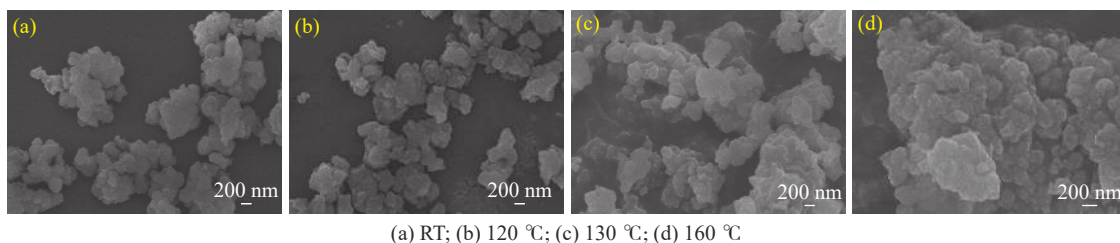
Fig. 5 FTIR of sodium vanadium phosphate at different post-treatment temperatures

为了进一步分析磷酸钒钠样品中的含水量,利用水分分析仪进行精确测定。其结果显示,原始样品(未经过加热干燥处理的)的含水量较高,约为1.29%。随着干燥温度的不断提升,样品中的含水量逐渐降低。当干燥温度由80℃增加至120℃时(干燥时间12h),其含水量分别降低至0.31%和

0.04%,已经满足电池电极材料粉体样品对水分含量的要求(含水量 $\leq 0.1\%$)。需要说明的是,可能由于颗粒尺寸较小,所以具有较强的吸潮特性,长时间放置于空气中,样品中的含水量会增加,甚至超过干燥样品,达到4.72%。因此,对于样品的保存还需要注重避免氧化和潮湿环境。

2.2.4 不同后处理温度对磷酸钒钠微观形貌的影响

不同的后处理温度不仅会对磷酸钒钠中的含水量产生影响,而且还有可能影响磷酸钒钠的微观形貌。特别是当后处理温度过高时,极有可能会产生类似烧结的现象。因此,对不同后处理温度下的磷酸钒钠样品进行SEM表征,其结果如图6所示,通过对比不同温度后处理的样品,可以看出,从RT升温至120℃时,磷酸钒钠的纳米颗粒没有发生明显的变化,颗粒间的大小依旧较为均匀。然而,当温度上升至130℃时,已经可以观察到部分磷酸钒钠开始发生烧结团聚现象。当温度升高到160℃时,这种团聚现象更为明显,这将极大影响磷酸钒钠的纳米尺度,降低材料的比表面积,进而影响材料的电化学性能。因此,综合分析考虑,后处理温度在110~120℃是比较合理的。



(a) RT; (b) 120 °C; (c) 130 °C; (d) 160 °C

图6 不同后处理温度下的磷酸钒钠样品的SEM形貌

Fig. 6 SEM of sodium vanadium phosphate samples at different post-treatment temperatures

2.2.5 不同后处理温度对磷酸钒钠纳米粒度的影响

为了进一步验证不同后处理温度对纳米磷酸钒钠粒径大小的影响,对不同后处理的纳米磷酸钒钠材料进行激光粒度分析,其结果如图7所示。通过对比不难发现,相比于室温条件,后处理温度为110~120℃时,磷酸钒钠的颗粒大小与最初的150nm左右无明显变化,且颗粒大小分布较为集中。而当后处理温度提升至160℃后,磷酸钒钠的颗粒粒度大小有明显增加,达到200~250nm。这一现象与SEM的结果是一致的,其原因可能是由高温烧结团聚而引起的。

综上,将纳米磷酸钒钠的最佳合成条件确定为:

NaOH用量0.6g、后处理温度110~120℃。

2.3 纳米磷酸钒钠的储钠性能研究

为了验证所制备的纳米磷酸钒钠的储钠性能,以所制备的纳米磷酸钒钠为正极,以金属钠作为负极,组装成扣式半电池,进行电化学性能测试,结果如图8所示。从图8(a)可以看出,磷酸钒钠材料在3.5V和3.9V出现两个较为明显的放电平台,对应于钠离子的嵌入/脱出反应。相比而言,羟基氧化钒的GCD曲线中并未出现明显的充放电平台,说明其储钠性能较差。进一步通过计算可以得到所制备的纳米磷酸钒钠的可逆放电比容量达到106.68mAh/g(相较而言,羟基氧化钒的放电比容量

仅为 24.34 mAh/g), 且表现出良好的循环充放电性能, 20 次循环充放电后, 仍能保持 80.85 mAh/g 的放电比容量(图 8(b))。此外, 为了验证所制备的磷酸钒钠的实际可用性, 我们将所制备的扣式电池进

行 LED 演示试验, 其结果如图 8(c) 所示, 所组装的扣式电池可以轻松点亮不同颜色(不同启动电压)的 LED 灯, 进一步说明了所制备的纳米磷酸钒钠的可实用性。

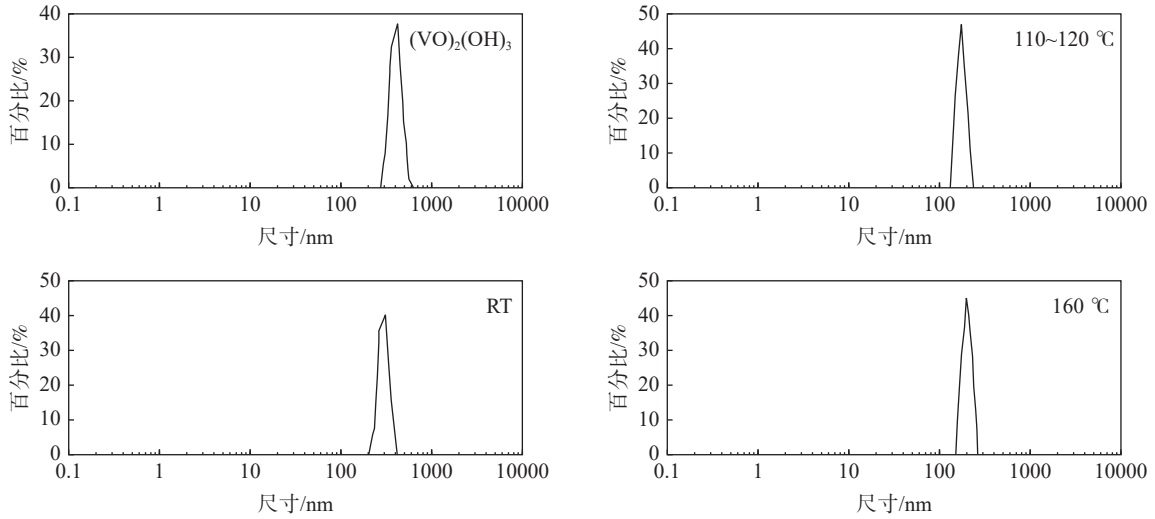


图 7 不同后处理温度下的磷酸钒钠样品的激光粒度分布表征

Fig. 7 Characterization of the particle size distribution of sodium vanadium phosphate samples at different post-treatment temperatures

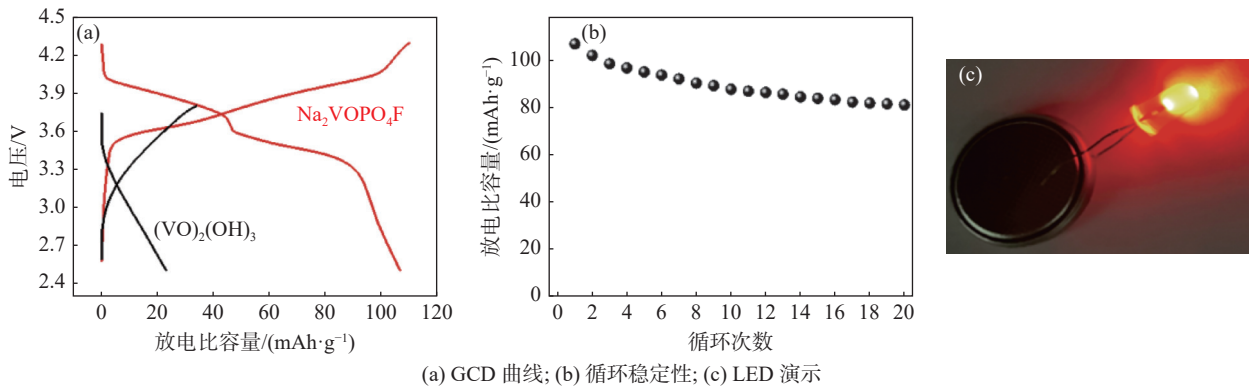


图 8 纳米磷酸钒钠扣式半电池的储钠性能表征

Fig. 8 Characterization of sodium-storage performances of the obtained sodium vanadium phosphate sodium ions battery

3 结论

1) 通过碱性沉钒和原位离子交换两步法, 成功制备出了粒度 ~ 150 nm 的纳米磷酸钒钠材料。

2) 借助 XRD、SEM、FTIR 等多种表征手段, 系统探究了碱添加量、不同后处理温度等因素对纳米磷酸钒钠的物相信息的影响, 得到最佳制备条件参数(NaOH 用量 0.6 g、后处理温度 110 ~ 120 °C)。

3) 电化学测试表明所制备的纳米磷酸钒钠可

逆放电比容量达到 106.68 mAh/g, 20 次循环充放电后仍能保持 80.85 mAh/g 的放电比容量, 验证了其储钠性能。

4) 通过该工作, 不仅成功开发了一种制备纳米磷酸钒钠的新方法, 为未来研究纳米级聚阴离子类材料提供了新思路, 同时有助于启发更多读者进一步关注磷酸钒钠材料的纳米化制备工艺探究及其在电极材料领域的研究进展。

参考文献

- [1] Zheng Hao, Peng Yi, Wang Shiwei, *et al.* Synthesis and sodium storage properties of V_2O_5 /graphene nanocomposites[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2023, 44(1): 32-37.
(郑浩, 彭毅, 王仕伟, 等. V_2O_5 /石墨烯纳米复合材料的合成及储钠性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2023, 44(1): 32-37.)
- [2] Huang Yangyang, Zheng Yuheng, Li Xiang, *et al.* Electrode materials of sodium-ion batteries toward practical application[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 7(3): 1604–1612.
- [3] Ni Qiao, Bai Ying, Wu Feng, *et al.* Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2017, 24(1): 90–114.
- [4] Zhou Hua, Song Yongchang, Liu Jin, *et al.* Progress of vanadium-based electrode materials in energy storage[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2022, 43(2): 73-80.
(周华, 宋永昌, 刘进, 等. 钒基电极材料在储能领域的研究进展[J]. *钢铁钒钛*, 2022, 43(2): 73-80.)
- [5] Zhang Dongbin, Chang Zhi, Teng Aijun, *et al.* Regulation on electronic structure of VN-based materials for enhanced supercapacitor performances[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2022, 43(5): 45-51.
(张东彬, 常智, 滕艾均, 等. VN基材料的电子结构调控和超电容性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2022, 43(5): 45-51.)
- [6] Chen Gongxuan, Huang Qing, Wu Tian, *et al.* Polyanion sodium vanadium phosphate for next generation of sodium-ion batteries—a review[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30: 2001289.
- [7] Li Shuo, Dong Yifan, Xu Lin, *et al.* Effect of carbon matrix dimensions on the electrochemical properties of $Na_3V_2(PO_4)_3$ nanograins for highperformance symmetric sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 3545–3553.
- [8] Hao Xiaogang, Liu Zigeng, Gong Zhengliang, *et al.* In situ XRD and solid state NMR characterization of $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ as cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2012, 42(1): 38–46.
(郝小罡, 刘子庚, 龚正良, 等. 锂离子电池正极材料 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 的原位XRD及固体核磁共振研究[J]. *中国科学:化学*, 2012, 42(1): 38–46.)
- [9] Qi Yuruo, Tong Zizheng, Zhao Junmei, *et al.* Scalable room-temperature synthesis of multi-shelled $Na_3(VOPO_4)_2F$ microsphere cathodes[J]. *Joule*, 2018, 2: 2348–2363.
- [10] Jiang Yu, Zhou Xuefeng, Li Dongjun, *et al.* Highly reversible Na storage in $Na_3V_2(PO_4)_3$ by optimizing nanostructure and rational surface engineering[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(16): 1800068.
- [11] Inoishi Atsushi, Setoguchi Naoko, Okada Shigeto, *et al.* Preparation of a single-phase all-solid-state battery *via* the crystallization of amorphous sodium vanadium phosphate[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24: 27375–27379.
- [12] Peng Lele, Zhu Yue, Peng Xu, *et al.* Effective interlayer engineering of two-dimensional $VOPO_4$ nanosheets *via* controlled organic intercalation for improving alkali ion storage[J]. *Nano Letter*, 2017, 17: 6273–6279.
- [13] Fang Yongjin, Yu Xinyao, Lou Xiongwen(David). Nanostructured electrode materials for advanced sodium-ion batteries[J]. *Matter*, 2019, 1(1): 90–114.