文章编号:1007 - 4252(2023)05 - 0005 - 201　　DOI: 10.20027/j.gncq.2023.0043

铜镍共掺杂铁锰层状氧化物钠离子电池正极材料的制备与性能研究

张子杨,闫共芹,刘　辉,蓝春波
(广西科技大学 机械与汽车工程学院,广西 柳州 545616)

摘要:利用溶胶-凝胶法成功合成了 Cu/Ni 共掺杂的 P2 相 $Na_{0.67}Fe_{0.1}Mn_{0.9}O_2$ 钠离子电池层状氧化物正极材料,研究了共掺杂对该层状氧化物形貌结构和电化学性能的影响。结果表明,Cu/Ni 共掺杂后材料的表面更加光滑、层状结构更加清晰,且四种掺杂材料的长循环稳定性和高电流密度下的倍率性能相较于未掺杂材料也得到提高。其中 $Na_{0.67}Fe_{0.1}Mn_{0.75}Cu_{0.05}Ni_{0.1}O_2$ 在经过 50 圈充放电循环后具有 92.2%的容量保持率,在循环 100 圈后仍具有 87.2%的容量保持率,且该材料经过 0.1C-0.5C 的倍率循环后,容量仅损耗 10.26%,展现了绝佳的电化学性能。

关键词:钠离子电池正极;层状氧化物;Fe-Mn 基;P2 相
中图分类号:TB34　　**文献标志码**:A

Preparation and properties of copper-nickel co-doped ferromanganese layered oxide cathode materials for sodium-ion batteries

ZHANG Ziyang, YAN Gongqin, LAN Chunbo, LIU Hui
(School of Mechanical and Automotive Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Guang Xi Liuzhou 545616, China)

Abstract: Cu/Ni co-doped P2 phase $Na_{0.67}Fe_{0.1}Mn_{0.9}O_2$ sodium-ion battery layered oxide anode materials were successfully synthesized by sol-gel method, and the effects of co-doping on the morphology and electrochemical properties of the layered oxides were investigated. The results show that the surface of the Cu/Ni co-doped materials is smoother and the layer structure is clearer, and the long cycle stability and the multiplicity performance at high current density of the four doped materials are also improved compared with the undoped materials. Among them, $Na_{0.67}Fe_{0.1}Mn_{0.75}Cu_{0.05}Ni_{0.1}O_2$ has a capacity retention rate of 92.2% after 50 cycles of charge/discharge, and still has a capacity retention rate of 87.2% after 100 cycles, and the capacity of the material is only 10.26% depleted after a multiplicative cycling of 0.1C-0.5C, which shows an excellent electrochemical performance.

Key words: Cathode material for sodium ion battery; layered oxide; Fe-Mn based; P2-type

收稿日期:2023-11-11;　　**修订日期**:2023-12-22
基金项目:广西自然科学基金(2020GXNSFAA159024);广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(2022KY0350)
作者简介:张子杨(1998-),女,山东泰安人,硕士研究生,研究方向为钠离子电池正极材料,(E-mail:1421553234@qq.com)
通信作者:闫共芹(1982-),男,山东临沂人,博士,副教授,研究方向为新能源材料与器件,(E-mail:ygq@gxust.edu.cn)

0　引言

锂离子电池在交通、电子、储能、军事、航空等领域均已取得突破性进展,应用范围广泛,但锂资源的储量有限,全球分布不均匀,目前全球已探明的锂资源储量仅约为 3.95×10^{10}kg,而中国的存储量仅为 5.4×10^{9}kg [1],这使其已逐渐不足以支持发展的需要,进而影响了锂离子电池的进一步应用。作为锂的同族元素,钠在地壳中的储量为锂的 440 倍且分布均匀[2],价格低廉,与锂具有类似的理化性质,因此,用钠离子电池替代部分锂离子电池,可以有效缓解锂资源紧张带来的压力。

正极材料是影响钠离子电池性能的关键,决定了其容量密度、工作电压、循环性能、倍率性能等。目前常见的钠离子电池正极材料包括普鲁士蓝类似物[3]、聚阴离子化合物[4]、层状氧化物[5]等。其中,普鲁士蓝类似物在结构上具有较大缺陷,存在较多空位,Na^+容易在脱嵌过程中造成结构塌陷,导致电池性能差[6]。聚阴离子化合物虽然价格低廉,安全性好,但其缺乏电子传输路径,动力学性能不好,作为钠离子电池正极材料性能欠佳[7]。层状氧化物则具有结构稳定、Na^+易脱嵌、合成方法简单和理论容量高等优势,在钠离子电池中的应用越来越广泛。在众多层状金属氧化物中,P2 型铁基和锰基层状氧化物结构稳定,电化学性能好,从而在钠离子电池正极材料中具有极大优势。例如,Yasuo 等[8]将 $NaFeO_2$作为钠离子电池的正极材料进行研究发现,在充放电过程中 Fe^{3+}、Fe^{4+}都参与反应,为钠离子电池含 Fe 正极层状氧化物提供了早期可行性方案;Sauvage 等[9]研究发现,$Na_{0.44}MnO_2$具有 140mA h/g 可逆容量,表明 Mn^+在提供容量方面具有极大优势,使更多学者将目光聚焦到锰基钠离子电池正极层状氧化物上。然而,铁基层状氧化物材料结构不稳定,倍率性能不好;锰基材料具有循环稳定性不好,容量易衰减等问题。因此,人们尝试采用多种方式对其进行改性。其中,掺杂铜镍材料可以克服其容量衰减和循环性能差等问题,提高充放电离子脱嵌过程中的结构稳定性。通过掺杂,P2 相材料可以克服充放电过程中产生的姜泰勒效应引起的恶性相变[10],且掺杂后结构为三棱柱配位,更容易离子嵌入,减少了 P2 相结构因金属离子脱嵌导致结构坍塌现象产生,提高结构稳定性。人们研究发现,Fe-Mn 层状氧化物可以与进行多种元素掺杂,形成性能良好的钠离子电池正极材料,表现出优异的电化学性能。例如,Kee 等[11]对 $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$进行了 Al 掺杂,与原始铁锰材料相比容量保持率(66%)提高了 82%,且抑制了部分恶性相变,钠离子扩散效率略有提高。Wang 等[11]对 $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$进行了 Cu 掺杂,具有优异的电化学性能,改善了原始材料容量保持率不高的问题,且组成全电池后仍有优异的电化学性能。Zheng 等[13]对 $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$进行了 Cu/Zr 掺杂,在高倍率下仍有较好的容量保持率,且结构稳定和空气稳定性都得到了改善。然而,这些 Fe-Mn 氧化物钠离子电池正极材料虽然可以掺杂多种元素,但仍然存在容量衰减严重等缺点,或受到制备方法等条件的限制,制作成本高,影响了其作为钠离子电池正极材料的应用。

溶胶-凝胶法作为制备微纳米材料的主要方法之一,具有方法简单、前驱体混合均匀、纯度高、颗粒小(一般可以达到纳米级)等优点。因此,为了获得性能良好的储钠电极材料,本文采用溶胶-凝胶法制备了 Cu/Ni 共掺杂的 P2-$Na_{0.67}Fe_xMn_{1-x}O_2$,研究发现,经过掺杂后的层状氧化物结构稳定,以其作为正极材料的钠离子电池具有较高的比容量和优异的循环稳定性,表现出优异的电化学性能。

1　实验部分

1.1　实验原材料

乙酸钠、乙酸锰、硝酸铁、硝酸铜、硝酸镍,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;柠檬酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;实验室自制去离子水;导电炭黑、PVDF,分析纯,东莞市多普塑胶原料有限公司;N-甲基-2-吡咯烷酮,分析纯,上海五联化工厂有限公司。

1.2　制备过程

按照化学计量比称量乙酸钠、乙酸锰、硝酸铁、硝酸铜、硝酸镍并溶入适量去离子水形成混合溶液;称量适量柠檬酸溶入适量去离子水形成柠檬酸溶液,其中柠檬酸与混合溶液中所有金属阳离子之间物质的量之比 1.3:1。在不断搅拌条件下将柠檬酸溶液逐滴加入至混合溶液中,待混合溶液不变色,继续搅拌 2h 后于 80℃加热搅拌至溶胶状,放入干燥

箱中 120℃干燥 8h 后得到干凝胶,然后用研钵将干凝胶磨成粉末。干凝胶粉末在马弗炉中空气气氛下 500℃预烧结 6h 后取出,进一步研磨,再放入马弗炉中于空气气氛中 900℃煅烧 12h 后得到 Cu/Ni 共掺杂的 $Na_{0.67}Fe_xMn_{1-x}O_2$ 材料。通过调整原料中 Fe、Mn、Cu、Ni 的比例,获得不同成分的层状氧化物,如下表 1 所示,分别标记为 FMCN1、FMCN2、FMCN3、FMCN4。作为对比,通过同样的方法得到未掺杂的产物 $Na_{0.67}Fe_{0.1}Mn_{0.9}O_2$,用 E1 表示。

表 1 不同 Cu/Ni 掺杂比例的 $Na_{0.67}Fe_xMn_{1-x}O_2$ 材料

Table1 $Na_{0.67}Fe_xMn_{1-x}O_2$ with different Cu/Ni doping ratios

材料代号	化学式	掺杂比例%		
		Cu	Ni	总
FMCN1	$Na_{0.67}Fe_{0.1}Mn_{0.8}Cu_{0.05}Ni_{0.05}O_2$	4.47	4.13	8.6
FMCN2	$Na_{0.67}Fe_{0.1}Mn_{0.75}Cu_{0.05}Ni_{0.1}O_2$	4.46	8.24	12.7
FMCN3	$Na_{0.67}Fe_{0.1}Mn_{0.75}Cu_{0.1}Ni_{0.05}O_2$	8.89	4.10	12.99
FMCN4	$Na_{0.67}Fe_{0.1}Mn_{0.7}Cu_{0.1}Ni_{0.1}O_2$	8.86	8.19	17.05

1.3 形貌与结构表征

利用扫描电子显微镜(德国蔡司公司 SIGMA,扫描电压 10 kV)和 X 射线能谱仪(EDS,英国牛津 X-Max)表征了样品的微观形貌和组成元素;利用 X 射线衍射分析仪(丹东浩元仪器有限公司 DX-2007 X,Cu Kα 射线,电压 40kV,电流 40mA,扫描角度范围:10°~90°)对样品进行元素组成表征;利用多功能拉曼及成像光谱仪(法国 HORIBA 科技公司 XpioR AINV,波长 532nm,测试范围 200-2500cm^{-1})进行元素结构表征;利用 X 射线光电子能谱分析(美国 Thermo Scientific 公司 K-Alpha)元素的化学状态和成分;利用纳米颗粒及 Zeta 电位分析仪(美国 Nicomp Z3000NICOMP 380 Z3000)对电导率进行测试。

1.4 电化学测试

按质量比 7:2:1 将上述合成材料、导电炭黑、PVDF 加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中并搅拌均匀形成浆料,将制成的浆料均匀涂覆在铝箔上,在 60℃的真空烘箱中干燥 12h 后裁成圆形电极片作为电池正极。以钠片作为对电极,玻璃纤维滤纸为隔膜,电解液浓度为 1mol/L 的 $NaClO_4$@ EC:DEC = 1:1,所有电化学测试的 CR2032 扣式电池均在氩气环境手套箱中组装。室温下,采用高精度电池测试性能系统(武汉蓝电 CT2001/3001A)在 2.0~4.0V 的电压范围进行不同电流密度的恒流充放电测试。采用化学工作站(瑞士万通 Metrohm Autolab 204)测试循环伏安曲线(CV),扫描速率 0.5 mV/s,采集频率为 0.01 Hz~10^5Hz。

2 结果与讨论

2.1 形貌与成分

为了研究 Cu/Ni 掺杂对复合氧化物材料的影响,对上述未掺杂以及四种不同掺杂量的铁锰层状氧化物进行了 X 射线衍射分析,结果如图 1 所示。由图 1 可知,四种掺杂材料在 15.5°、31.8°、37°、43.8°、61.5°、64.4°和 66.8°附近出现特征衍射峰,分别对应 $Na_{0.7}MnO_{2.05}$(PDF#27-0751)的(002)、(004)、(101)、(103)、(106)、(110)和(108)晶面;36°、39.7°、和 48.7°附近出现的特征衍射峰,分别对应 Na0.5FeO2(PDF#82-1496)的(200)($\bar{2}$02)和(003)晶面。这些衍射峰对应于六方 P2 相层状结构($P6_3/mmc$ 空间群)[15],但因 P2 相结构层间空间较大,且利用溶胶凝胶法制备前驱体溶于去离子水,导致水插入层间,因此出现了部分水合相杂峰(图 1 中 *)。因 Cu/Ni 掺杂比例较少、水合相杂峰多,XRD 图谱中并未出现明显特征峰。但由图 1 和表 1 可知,随着 Cu/Ni 总掺杂比例的升高,掺杂材料的(002)晶面对应衍射峰向低角度偏移,与未掺杂材料相比晶格常数和晶面间距增大,这说明比 Mn^{4+}(0.53 Å)半径更大的 Cu^{2+}(0.73Å)和 Ni^{2+}(0.62 Å)成功掺杂[14]。E1 与掺杂材料相比,(002)晶面对应衍射峰明显向高角度偏移,证明衍射角增大,晶面间距减小,使晶体结构在循环过程中不移发生滑移或剥落[31],结构稳定性得到提高,掺杂材料的(004)、(100)、(103)、(106)、(110)和(108)晶面对应的衍射峰强度增强,这说明提高了材料的结晶度和纯度。

为了更直观的研究 Cu/Ni 掺杂对二元铁锰材料晶体结构的影响,对掺杂后的复合氧化物 FMCN2 和未掺杂材料的 X 射线衍射图谱进行了 Rietveld 精修,如图 2 和表 2 所示。可以发现,掺杂材料的晶格常数为 a=2.88159Å、c=11.2790Å,与未掺杂材料(a=2.86335Å,c=11.2538Å)相比增大。由公式(1)

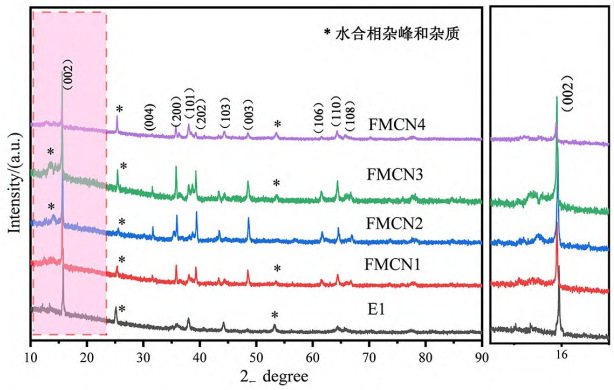


图 1　溶胶-凝胶法制备 FMCN1-FMCN4 和 E1 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of FMCN1-FMCN4 and E1 prepared by sol-gel method

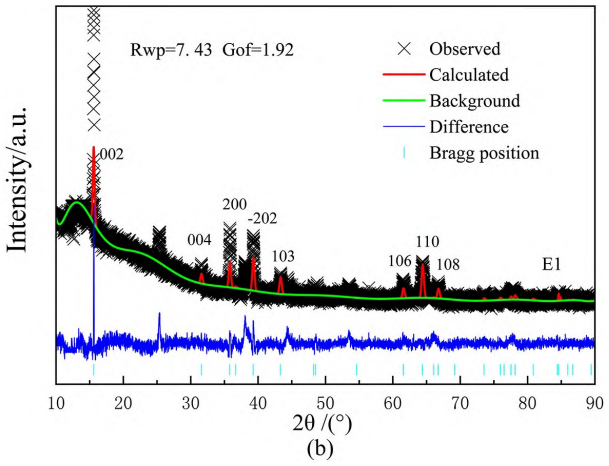


图 2　FMCN2(a)和 E1(b)的 Rietveld 精修图

Fig 2 Rietveld refinement patterns of FMCN2(a) and E1(b)

计算可知,掺杂材料的晶面间距增大,这归因于比 Mn^{4+}(0.53 Å)半径更大的 Cu^{2+}(0.73Å)和 Ni^{2+}(0.62 Å)的掺杂,与前述 XRD 分析结果一致。结果表明 Cu^{2+}和 Ni^{2+}的成功掺杂扩大了晶面间距,为离子传输提供了通道,改善 Na^{+}扩散速率,有利于 Na^{+}离子脱嵌和传输,提高材料电化学反应动力学性能。

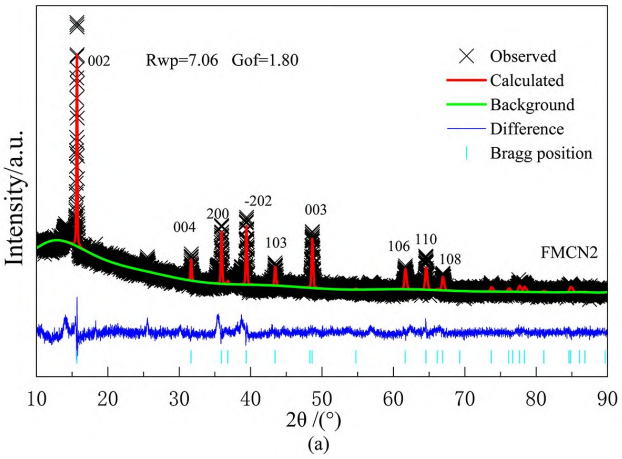
$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{+\left(\frac{l}{c}\right)^2} \qquad (1)$$

其中,d 表示晶面间距,a、c 表示晶格常数,h、k、l 表示晶面的指数。

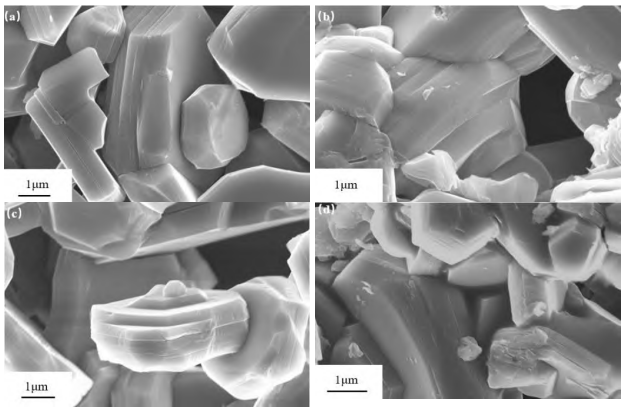
表 2　FMCN2 和 E1 的晶格常数

Table 2 Lattice parameters of materials with FMCN2and E1

	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å^3	R_{wp}/%	Gof
FMCN2	2.88159	2.88159	11.2790	81.109	7.06	1.80
E1	2.86335	2.86335	11.2538	81.048	7.43	1.92



为研究掺杂对材料微观形貌和成分的影响,利用场发射扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪对掺杂前后的材料进行了表征,结果如图 3 和表 3 所示。由图 3(a)~(d)可知,掺杂后的材料为表面光滑的不规则的层状颗粒,层状形貌清晰,粒径在 1-3μm 之间,与图 3(e)所示的未掺杂材料相比,掺杂后的材料表面光滑且尺寸较均匀,层状结构更加清晰。由此可知,Cu/Ni 共掺杂改变了材料的整体形貌,促进了晶粒的生长,增强了结构的稳定性。对掺杂后的材料进行 EDS 面分析(图 3f)可知,掺杂后的材料中包含 Mn、Ni、Cu、Fe 等元素,且均匀分布,说明 Cu 和 Ni 元素均匀掺杂。与未掺杂材料(图 3k)的 EDS 图谱仅包含 Na、Mn、O、Fe 四种元素相比,掺杂后的四种材料的 EDS 图谱(分别对应图 3g-j,相关数据如表 3 所示)均包含 Na、Mn、O、Fe、Cu、Ni 元素,其中 0.6862keV 和 6.478keV 的谱峰对应 Fe 元素,0.81keV 的谱峰对应 Ni 元素,0.93keV 的谱峰对应 Cu 元素[16, 17],证明 Cu、Ni 元素成功掺杂。



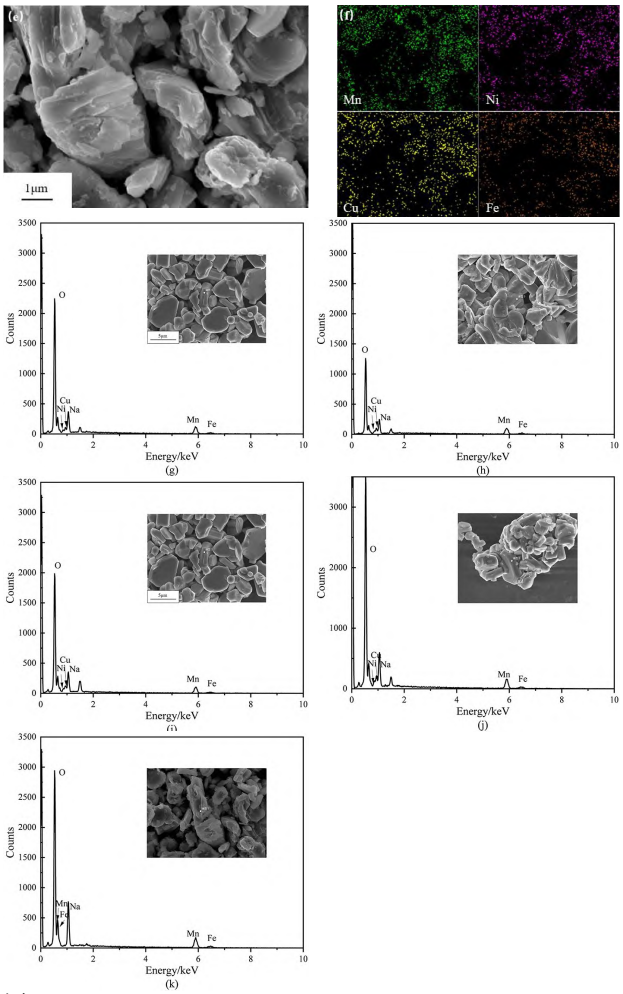


图 3 FMCN1(a)、FMCN2(b)、FMCN3(c)、FMCN4(d)、E1(e)的 SEM 图,FMCN2 的 EDS 元素分布图(f),FMCN1(g)、FMCN2(h)、FMCN3(i)、FMCN4(j)和 E1(k)的 EDS 图谱

Fig. 3 SEMimages of FMCN1 (a), FMCN2 (b), FMCN3 (c), FMCN4 (d) and E1 (e), EDS energy spectrum of FMCN1 (g) FMCN2 (h) FMCN3 (i) FMCN4 (j) and E1 (k)

表 3 FMCN1、FMCN2、FMCN3、FMCN4、和 E1 的原子百分比

Table 3 Atomic percentages of FMCN1, FMCN2, FMCN3, FMCN4, and E1

%	O	Na	Mn	Fe	Ni	Cu
FMCN1	58.42	8.38	26.02	3.51	1.97	1.69
FMCN2	58.40	8.53	25.92	3.54	1.95	1.66
FMCN3	58.14	8.44	25.42	3.36	2.37	2.27
FMCN4	59.34	8.55	24.01	3.51	2.26	2.33
E1	58.89	8.20	29.62	3.28	0	0

为了进一步测定掺杂材料的组成,对掺杂前后的材料进行了拉曼光谱测试,如图 4 所示为掺杂前后材料的拉曼光谱图。从图 4 中可以看出,掺杂前后的材料在 1337cm^{-1}、1437cm^{-1}、1569cm^{-1}、1692cm^{-1}附近出现多个拉曼振动峰,对应于 Fe-O-Fe 键弯曲振动峰,在 917 cm^{-1}、918 cm^{-1}、914 cm^{-1}、921 cm^{-1}和 919 cm^{-1}附近出现 Mn-O-Mn 的键角振动峰。与未掺杂材料相比,掺杂后的四种材料在 744cm^{-1}、754cm^{-1}、747cm^{-1}、751cm^{-1}附近皆出现 O-Ni-O 的振动峰,在 1018cm^{-1}、1011 cm^{-1}、1000cm^{-1}、1011cm^{-1}附近出现 O-Cu-O 弱振动峰,这证明了掺杂后的材料含有 Ni-O 键和 Cu-O 键,进一步证明了 Cu、Ni 的成功掺杂。

为了测定材料中元素价态,对掺杂前后的 E1 和 FMCN2 两种材料进行了 X 射线光电子能谱表征,结果如图 5 所示。由图 5(a)所示的全谱图可知,掺杂后的材料比掺杂前的材料明显多了 Cu2p 和 Ni2p 的特征峰,在结合能为 1070、976、853、643、530 和 283eV 分别出现 Cu2p、Ni2p、Fe2p、Mn2p、O1s 和 C1s 的特征峰,证明 Cu 和 Ni 的成功掺杂。由图 5(b、c、d、e)所示的 Mn2p、Fe2p、Ni2p、Cu2p 谱图可知,掺杂前后材料在 642.4 和 654.1eV 附近有两个明显的结合能峰,分别对应 $Mn2p_{3/2}$和 $Mn2p_{1/2}$,说明 Mn 在氧化物中为 Mn^{3+}和 Mn^{4+}的混合价态;在 712.1 和 724.7eV 附近分别存在 $Fe2p_{3/2}$和 $Fe2p_{1/2}$的结合能峰,说明氧化物中 Fe 的价态为三价和四价;同时,掺杂后材料在 855.1 和 872.4eV 附近出现 $Ni2p_{3/2}$和 $Ni2p_{1/2}$的结合能峰,对应于掺杂后的材料存在价态为二价的 Ni;在 933.5 和 953.4eV 附近出现 $Cu2p_{3/2}$和 $Cu2p_{1/2}$的结合能峰,对应于掺杂后的材料存在价态为二价的 Cu[18, 19]。与未掺杂材料相比,掺杂后材料 FMCN2 出现较明显的 Ni2p 和 Cu2p 振动峰,证明了掺杂后复合氧化物中 Ni^{2+}和 Cu^{2+}的存在,这为氧化还原反应提供了电荷补偿[20],且经过掺杂后 $Fe2p_{3/2}$的结合能峰往更高结合能偏移,证明 Fe^{3+}被部分氧化为 Fe^{4+}。同时,在材料中掺杂 Cu 和 Ni 减少了 Mn 的比例且提供了电荷补偿[21],从而降低了因 Mn^{3+}产生的姜泰勒效应引起结构畸变,提高了材料的结构稳定性。

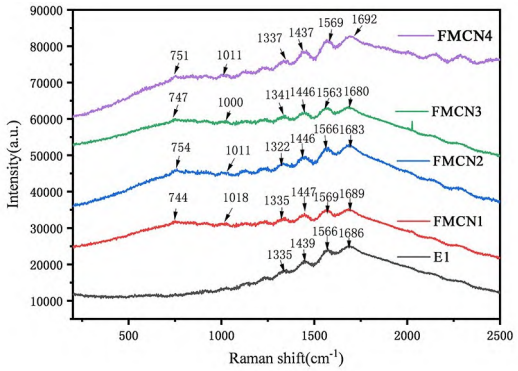
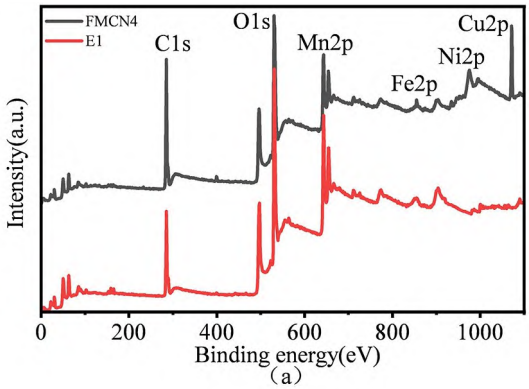
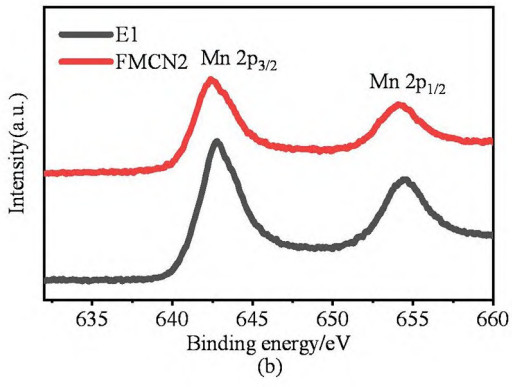
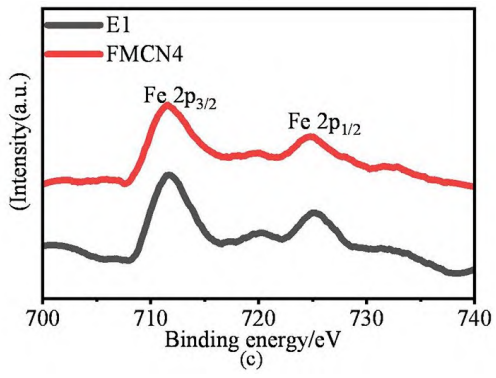


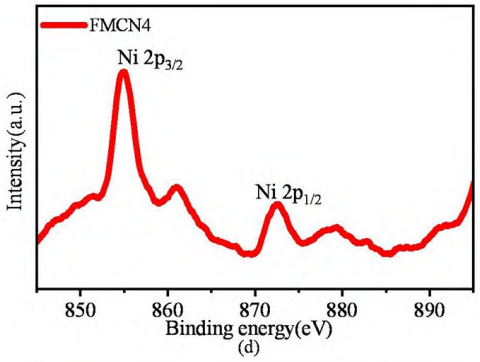
图 4　E1、FMCN1、FMCN2、FMCN3、FMCN4 的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of E1, FMCN1, FMCN2, FMCN3, FMCN4









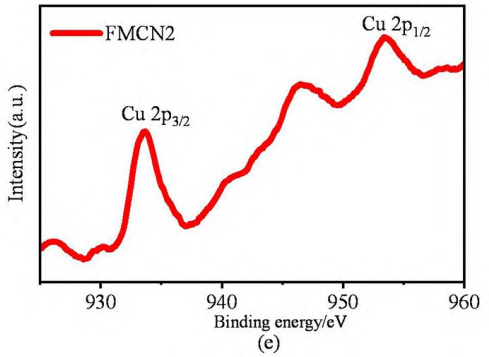


图 5　(a)XPS 全谱(b)Mn2p(c)Fe2p(d)Ni2p(e)Cu2p E1 和 FMCN2 的 XPS 图谱

Fig. 5 (a) XPS and(b) Mn2p (c) Fe2p (d) Ni2p (e) Cu2p XPS of E1 and FMCN2

2.2　电化学性能

在 0.1C 的电流密度和 2.0~4.0V 的电压范围下,对不同掺杂量的铁锰层状氧化物为正极组装的钠离子电池进行恒流充放电性能测试,结果如图 6、图 7 和表 4 所示。图 6 为首圈充放电曲线,相关数据如表 4 所示。由图 6、表 1 和表 4 可知,掺杂材料首圈放电容量总体提高,随着 Cu/Ni 总掺杂比例的增加,首圈放电比容量总体呈下降趋势,虽然 FMCN2 首圈比容量略低于未掺杂材料,但其循环性能和倍率性能大幅提高,这个在后面将进行研究,在此不过多赘述。结合材料的形貌与成分分析可知,掺杂 Cu/Ni 会使材料的表面光滑,层状结构更加清晰,从而为 Na^+传输提供良好通道,增加材料中 Na^+的脱嵌位点,因此提高了掺杂材料的首圈放电比容量,这证明选择合适的 Cu/Ni 掺杂比例可以有效提高材料的充放电比容量。

图 7(a)是掺杂前后材料在 0.1C 的电流密度和 2.0~4.0V 的电压范围下循环 50 圈的放电比容量曲线,相关数据如表 4 所示。由图 7 和表 4 可知,随着

循环圈数的增加,五种材料的放电比容量均逐渐降低,这可归因于充放电循环过程中材料发生不可逆的恶性相变,造成结构不稳定,在充放电过程中产生的恶性相变会造成不可逆的容量损失,这是该材料容量衰减的主要原因。同时可以发现,经过 50 圈循环后未掺杂材料 E1 的放电比容量最低,衰减最快,这是由于在充放电过程中,Mn^{3+}发生姜泰勒效应产生畸变,造成 P2 相结构坍塌形成不可逆相变,影响 Na^+脱嵌,进而影响该材料的电化学性能。四种 Cu/Ni 掺杂材料在充放电循环 50 圈后比容量分别为 107.7 mAh g^{-1}、79.5 mAh g^{-1}、88.4 mAh g^{-1}和 112.1 mAh g^{-1},容量衰减情况与未掺杂材料 E1 相比皆有改善,证明掺杂 Cu/Ni 可以减缓容量衰减,提高材料的循环性能。随着 Cu 和 Ni 总掺杂比例升高时,所制备材料相比二元材料的容量保持率皆有提高,其中,经过 50 圈充放电循环过后,FMCN2 具有最高的容量保持率(92.2%),这说明该材料具有极佳的结构稳定性和 Na^+脱嵌特性,在充放电循环过程中容量损失较小,具有极佳的容量保持率和循环稳定性。以上研究表明,不同的掺杂比例对二元材料循环稳定性具有较大影响,选择合适的掺杂比例是提高材料电化学性能的关键。通过调整 Cu/Ni 掺杂比例可以有效提高材料的容量保持率,归因于调整合适的掺杂比例能更好抑制 Mn^{3+}发生姜泰勒效应产生的恶性相变,提高了结构稳定性,提供了良好的导电性能,进而使材料具有良好的循环稳定性[18]。

图 7(b)为未掺杂和不同掺杂量的铁锰层状氧化物在不同电流密度下的倍率性能。由表 1 和图 7(b)可知,随着 Cu、Ni 总掺杂比例的增加,材料在电流密度逐渐增加时,衰减率先增后减,在高电流密度下的倍率性能相比未掺杂材料皆有所提高,且提高幅度与掺杂总比例相关,证明选择合适的掺杂比例是提高电化学性能的关键。其中,掺杂比例最低的 FMCN1 在低电流密度下循环后比容量降低幅度较大,但在高电流密度下循环后比容量降低幅度较小。虽然 FMCN2 在长循环测试中的初始比容量略低于未掺杂材料,但该材料在高电流密度下具有最好的倍率性能,经过高电流密度充放电循环后,FMCN2 的容量仅损耗 10.26%,且该材料的电流密度的增加降低幅度最小,极大地提高了铁锰材料在高电流密度下的循环性能。FMCN3 在经过高电流密度循环后回到 0.1C 时仍具有最高比容量,容量损耗最少,证明适量提高 Cu、Ni 的总掺杂比例可以提高该材料在高电流密度下的循环比容量和倍率性能。但当 Cu、Ni 的总掺杂比例提高到 17.05%时,材料比容量下降最快,容量保持率最低,这是由于当 Cu、Ni 的总比例过高时,材料在高电流密度下进行充放电循环更容易发生不可逆相变,结构被破坏,导致其结构稳定性差,影响离子传输效率,进而影响其电化学性能[13]。结果表明选择合适掺杂比例的材料在高电流密度下能抑制相变,结构稳定性最好,具有高比容量和最好的容量保持率,具有及其优异的倍率性能。

以上研究表明,铁锰氧化物材料具有容量优势,且 Cu、Ni 的总掺杂比例影响材料在高电流密度下的倍率性能。结合前述循环性能研究,四种不同 Cu/Ni 掺杂量的铁锰层状氧化物相较于未掺杂材料性能皆有所提高,证明选择合适 Cu/Ni 掺杂比例对提高 $Na_{0.67}Fe_{0.1}Mn_{0.9}O_2$材料的电化学性能至关重要。这说明 Cu/Ni 掺杂可以有效抑制姜泰勒效应造成的 P2 相结构坍塌,提供较好的离子传输通道,提高 Na^+传输效率,进而提高材料的倍率和循环性能,令其可以在高电流密度下具有更高的可逆比容量。

通过不同电流密度的倍率性能和循环性能研究发现,FMCN2 在不同电流密度下都具有最佳的容量保持率和循环稳定性。为了进一步研究其循环性能,我们对其进行 100 圈长循环测试,结果如图 8 所示。从图中可以看出,经过 100 圈充放电循环后其放电比容量为 75.8 mAh g^{-1},容量保持率为 87.2%,说明其在充放电过程中充分发挥了 P2 相结构的优势,结构稳定,具有最优的循环稳定性。

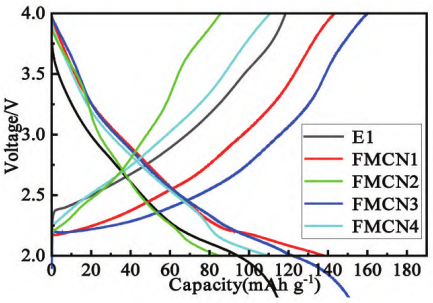


图 6 E1 与 FMCN1-FMCN4 的首圈充放电容量对比图

Fig. 6 Comparison of first-lap charge/discharge capacity of E1 and FMCN1-FMCN4

表 4 FMCN1、FMCN2、FMCN3、FMCN4、E1 五种材料的首圈比容量,长循环比容量、长循环容量保持率

Table 4 First-turn specific capacity, long-cycle specific

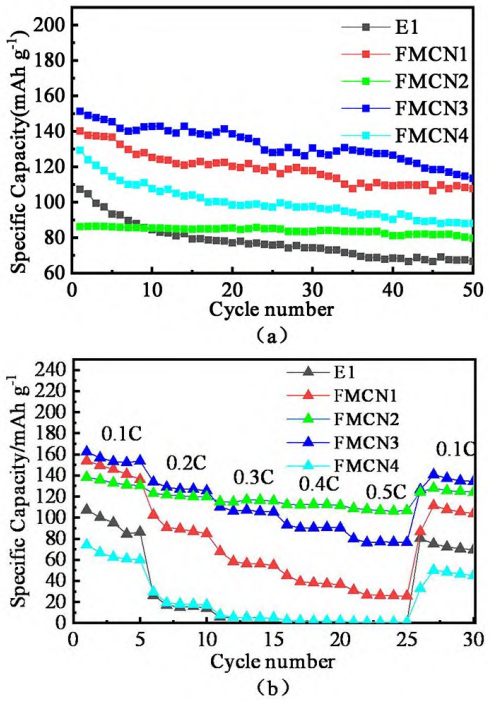


图 7 (a)E1 与 FMCN1-FMCN4 的循环性能曲线(b)E1 与 FMCN1-FMCN4 倍率曲线

Fig. 7 (a) Cycling performance curves of E1 vs. FMCN1-FMCN4 (b) E1 vs. FMCN1-FMCN4 multiplicity curves

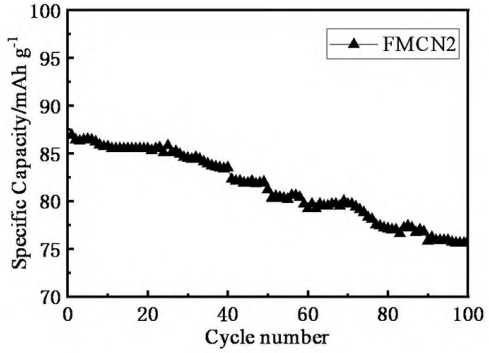


图 8　FMCN2 的循环性能曲线

Fig. 8 Cycling performance curve of FMCN2

capacity, and long-cycle capacity retention of five materials, FMCN1, FMCN2, FMCN3, FMCN4, and E1

材料	首圈放电比容量 (mAh g^{-1})	长循环初始比容量 (mAh g^{-1})	循环 50 圈后比容量 (mAh g^{-1})	50 圈后容量保持率 (%)
FMCN1	141.4	141.1	107.7	76.3
FMCN2	86.8	86.18	79.5	92.2
FMCN3	123.3	151.6	112.1	73.9
FMCN4	111.3	129.8	88.4	68.1
E1	94.9	107.5	67.1	62.4

为了进一步研究掺杂对材料电化学性能的影响,通过循环伏安法测试了掺杂前后材料在 2.0~4.0V 电压范围和 0.5mV s^{-1}扫描速率下的循环伏安曲线(CV),结果如图 9 所示。从图 9 可知,掺杂前后材料的 CV 曲线都具有明显的氧化还原峰,其中上半部分的氧化峰表示离子嵌入过程,下半部分的还原峰表示离子脱出过程。图 9(a)为未掺杂材料 E1 前三圈循环的伏安曲线(CV),由图 9(a)可知,前三圈循环的 CV 曲线均不重合,随着循环次数的增加,E1 的氧化还原峰的强度和曲线面积逐渐下降,说明其电化学性能中的循环性能较差。图 9(b)为掺杂材料 FMCN2 前三圈循环的伏安曲线,可以发现,第一圈的 CV 曲线在 2.0~3.0V 电压范围内并未与后两圈循环重合,表明该材料在首圈充放电过程在低压区发生不可逆相变和产生副反应[30]。第二圈和第三圈 CV 曲线几乎完全重合,说明经过第一圈以后,该材料的结构趋于稳定,抑制相变,循环稳定性和可逆性较好,其中在 2.30/2.21V、3.04/2.90V、3.77/3.60V 处存在三对氧化还原峰,分别对应 Mn^{3+}/Mn^{4+}、Cu^{2+}/Cu^{3+}、Ni^{2+}/Ni^{4+} 的氧化还原峰[16, 24, 31]。同时,在 2.25V 处出现了不对称氧化峰,这是 Fe^{2+}/Fe^{3+}氧化还原电对产生[31]。未掺杂材料相比,掺杂材料 FMCN2 的 CV 曲线中 3.77/3.60V的氧化还原峰变宽,这是由于 Ni^{2+}/Ni^{4+}的氧化还原峰(3.77/3.60V)与 Fe^{3+}/Fe^{4+}的氧化还原峰的叠加效应产生的。

结果表明,选择合适的 Cu/Ni 共掺杂比例相比于铁锰材料,无论是提高可逆比容量还是循环稳定性等方面都具有极大的优势,两者相互配合充分发挥了 P2 相结构掺杂 Ni 可以降低 Na^+空位有序度,增强 Na^+扩散能力,增强材料在大电流密度下进行充放电循环的能力[17, 25];掺杂 Cu 可以抑制 P2-O2 恶性相变和 Mn^{3+}因姜泰勒效应产生的畸变,提高结构稳定性,降低容量衰减[26-29]的优势。

考虑到倍率性能是由离子电导和电子电导共同决定,因此为了研究铜镍掺杂比例对电导率的影响,对四种铜镍掺杂正极材料和未掺杂材料经过在介质为纯水超声环境下,支架温度 25℃,分散介质粘度

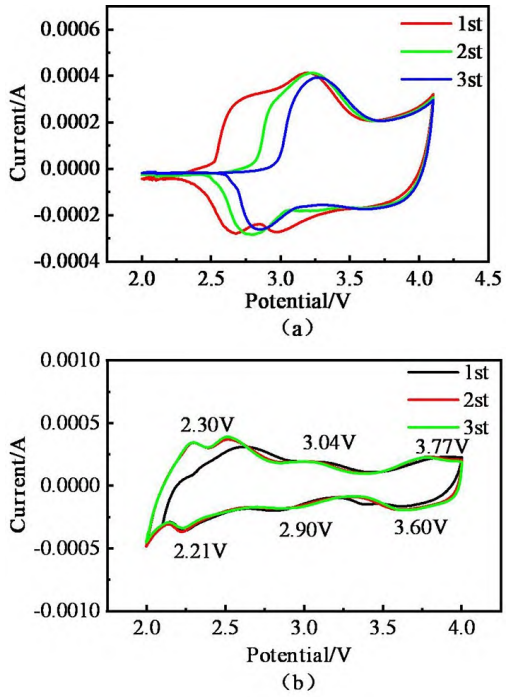


图 9 E1(a)和 FMCN2(b)在 2-4V 的循环伏安曲线

Fig. 9 Cyclic voltammetry curves (CV) of E1 (a) and FMCN2 (b) at 2-4 V

0.894mPa.s,电极电压为 3.3V 的条件下进行电导率测试,结果如表 5 所示。从表 5 可知,掺杂后的材料在纯水中的电极电导率均高于未掺杂材料 σ=0.247mS/cm,证明铜镍掺杂可以提高材料的电导率,具有更好的电子导电性和电化学性能。

表 5 FMCN1、FMCN2、FMCN3、FMCN4、E1 五种材料的电极电导率 σ

Table 5 Electrical conductivity of five materials FMCN1, FMCN2, FMCN3, FMCN4and E1

材料	FMCN1	FMCN2	FMCN3	FMCN4	E1
σ(mS/cm)	0.357	0.481	0.269	0.255	0.2479

为了深入探究铜镍掺杂比例对材料电化学性能的影响,对四种掺杂材料和未掺杂材料在 2-4V 电压范围内,以 5mV/s 的扫描速度进行电化学交流阻抗测试,结果如图 10 和表 6 所示。由图 10 的电路图可知,Rs 为电池的欧姆内阻,Rct 为电极-电解质界面电荷转移阻抗,斜线位置用 Zw 表示 Na^+在电极材料内部扩散产生的 Warburg 阻抗。结合表 6 可知,四种掺杂材料高频区半圆直径均小于未掺杂材料 E1,且 Rct 随着总掺杂比例增加而增大、高频区半圆直径增大,但相比未掺杂材料均大幅降低。利用公式可计算出 Na^+扩散系数 D_{Na^+},其中 R 为气体常数 R=8.314J/(mol/k)、T 为绝对温度 T=298K、F 为法拉第常数 F=96485C mol^{-1}、n 为转移电子数 n=1、A 电极的有效面积 A=4.5216cm^2、C 为电极中 Na^+的浓度 C=1-1.5mol L^{-1}、L 为电极厚度 L=9μm、σ 为中间变量 Warburg 阻抗系数,由公式(2)(3)计算得到,即图 10(b)中的斜率。

$$D_{Na^+} = \frac{1}{2}\left(\frac{RT}{A\,n^2\,F^2 C\sigma}\right)^2 \quad (2)$$

$$Z' = R_S + R_{ct} + \sigma\,\omega^{-1/2} \quad (3)$$

其中,未掺杂材料的 $D_{Na^+}=4.04\times10^{-14}$,其余掺杂材料的 Na+扩散速率均小于未掺杂材料,证明掺杂材料在充放电反应过程中电子与离子的传输速率更快、电极与电解液的反应速率更快、电荷的转移速率更快。通过阻抗和 Na^+扩散系数的计算,证明掺杂 Cu^{2+}和 Ni^{2+}具有更好的 Na^+扩散动力学和更高的 Na^+电导率[32-33],提高 Na^+在电解液界面的电荷转移,降低 Na^+在电解液中的电荷转移界面电阻,具有良好的电化学反应动力学性能。选择合适的 Cu/Ni 的掺杂比例可令铁锰材料具有良好的电化学反应,有利于 Na^+离子脱嵌和传输,提高材料的电导率和电化学反应动力学性能。

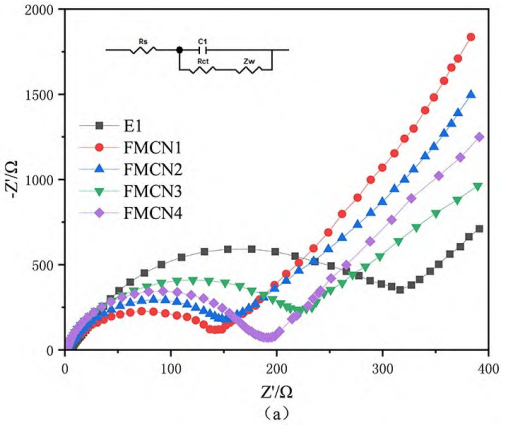


图 10 (a)FMCN1、FMCN2、FMCN3、FMCN4 和 E1 的电化学阻抗图(b)在低频区 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 的关系

Fig. 10 (a) Rate performance of FMCN1、FMCN2、FMCN3、FMCN4 and E1(b) in low frequency zone Z' and $\omega^{-1/2}$ of the relationship

表 6 FMCN1、FMCN2、FMCN3、FMCN4 和 E1 的欧姆内阻(Rs)、电荷转移阻抗(Rct)和 Na^+扩散系数(D_{Na^+})

Table 6 The Ohmic impedance (Rs) representative charge

transfer impedance (Rct) and Na^+ diffusion coefficient(D_{Na^+}) of FMCN1、FMCN2、FMCN3、FMCN4 and E1

材料	FMCN1	FMCN2	FMCN3	FMCN4	E1
Rs(Ω)	3.7	4.5	4.8	2.7	36.9
Rct(Ω)	140.2	152.3	226.9	190.9	316.0
D_{Na^+} (cm^2/s)	6.06×10^{-12}	4.51×10^{-12}	4.16×10^{-12}	4.08×10^{-12}	4.04×10^{-14}

3　结论

利用溶胶-凝胶法成功合成了 Cu/Ni 共掺杂的 P2 相 $Na_{0.67}Fe_{0.1}Mn_{0.9}O_2$ 钠离子电池层状氧化物正极材料,对比研究 Cu、Ni 掺杂对二元材料的形貌结构及电化学性能的影响。研究表明,相比于未掺杂材料,经过 Cu/Ni 共掺杂后材料的表面更加光滑、层状结构更加清晰,促进了晶粒的生长,增强了结构的稳定性,且材料的结晶度和纯度提高。通过测试材料的电化学性能可知,随着掺杂比例的升高,铜镍共掺杂的铁锰材料电池正极充分发挥高比容量和循环稳定性强的优势,在 2-4V 的电压范围内具有良好的倍率性能和循环性能,在高电流密度下仍能抑制相变,且提高材料的比容量,具有及其优异的电化学反应动力学性能和电化学性能。

参考文献:

[1]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.

[2]Cao YL, Xiao LF, Sushko L M, et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications [J]. Nano Letters, 2012,12(7): 3783-3787

[3]Xie BX, Sun BY, Gao TY, et al. Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 460: 214478

[4]Xin C, Qiao W, Peng G, et al. Rational design of two dimensional single crystalline $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ nanosheets for boosting Na^+ migration and mitigating grain pulverization [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135533

[5]李苗苗,邱祥云,尹延鑫 等.钠离子电池层状氧化物正极材料改性研究进展[J].过程工程学报, 2023,23(06): 799-813

[6]白晓宇,郭文林,任志强 等.钠离子电池正极材料最新进展 [J].现代化工, 2023,43(04): 76-80

[7]潘雯丽,关文浩,姜银珠. 聚阴离子型钠离子电池正极材料的研究进展[J]. 物理化学学报, 2020, 36(05): 69-80

[8]Yasuo T, Kazuaki N, Motoaki N, et al. Sodium deintercalation from sodium iron oxide [J]. Materials Research Bulletin, 1994, 29(6): 659-666

[9]Sauvage F, Laffont L, Tarascon J M, et al. Study of the insertion/deinsertion mechanism of sodium into $Na_{0.44}MnO_2$ [J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(8): 3289-3294

[10]Naoaki Y, Masataka K, Junichi I, et al. P2-type $Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries [J]. Nature Materials, 2012, 11(6): 512-517

[11]Kee Y, Dimov N, Champet S, et al. Investigation of Al-doping effects on the $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ cathode for Na-ion batteries [J]. Ionics, 2016, 22(11): 2245-2248.

[12]Wang J L, Wu L R, Zhang H X, et al. Design of Cu-substituted O3-type $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ Cathode Materials for Sodium-ion Batteries [J]. Chemistry-A European Journal, 2023, 29(42): e202301014

[13]Zheng Y M, Huang X B, Meng X M, et al. Copper and Zirconium Codoped O3-Type Sodium Iron and Manganese Oxide as the Cobalt/Nickel-Free High-Capacity and Air-Stable Cathode for Sodium-Ion Batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(38): 45528-45537.

[14]王晓芳,岳建设.Y^{3+}/Nb^{5+} 共掺优化锆钛钡钙基无铅压电陶瓷的电学性能 [J].中国陶瓷, 2018,54(04): 45-50.

[15]Zhou D, Huang W, Zhao F. P2-type $Na_{0.67}Fe_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.4}O_2$ cathodes for high-performance sodium-ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2018, 322: 18-23.

[16]Zhao Q, Butt F K, Yang M, et al. Tuning oxygen redox chemistry of P2-type manganese-based oxide cathode via dual Cu and Co substitution for sodium-ion batteries [J]. Energy Storage Materials, 2021, 41: 581-587.

[17]Xue L, Wang J-z, Teng Y-x, et al. Enhancing the electrochemical performance of P2-type layered cathode by Cu/Mo co-substitution [J]. Materials Letters, 2021, 303: 130507

[18]Li Y, Yang Z, Xu S, et al. Air-Stable Copper-Based P2-$Na_{7/9}Cu_{2/9}Fe_{1/9}Mn_{2/3}O_2$ as a New Positive Electrode Material for Sodium-Ion Batteries [J]. Advanced Science, 2015, 2(6):1500031

[19]Kim D, Lee E, Slater M, et al. Layered $Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ cathodes for Na-ion battery application [J]. Electrochemistry Communications, 2012, 18:66-69.

[20]Mao Q, Zhang C, Yang W, et al. Mitigating the voltage fa-

ding and lattice cell variations of O3-$NaNi_{0.2}Fe_{0.35}Mn_{0.45}O_2$ for high performance Na-ion battery cathode by Zn doping [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 794: 509-517.

[21] Clément R J, Bruce P G, Grey C P. Review—Manganese-Based P2-Type Transition Metal Oxides as Sodium-Ion Battery Cathode Materials [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162(14): A2589-A2604.

[22] Yang Q, Wang P F, Guo J Z, et al. Advanced P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{7/12}Fe_{1/12}O_2$ Cathode Material with Suppressed P2-O2 Phase Transition toward High-Performance Sodium-Ion Battery [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(40): 34272-34282.

[23] Yan Z, Tang L, Huang Y, et al. A Hydrostable Cathode Material Based on the Layered P2@P3 Composite that Shows Redox Behavior for Copper in High-Rate and Long-Cycling Sodium-Ion Batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(5):1412-1416.

[24] Hoe L D, Jing X, Shirley M Y. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability [J]. Physical Chemistry Chemical Physics,2013, 15(9): 3304-3312

[25] Kubota K, Yoda Y, Komaba S. Origin of Enhanced Capacity Retention of P2-Type $Na_{2/3}Ni_{1/3-x}Mn_{2/3}Cu_xO_2$ for Na-Ion Batteries [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2017, 164(12): A2368-A2373.

[26] Peng F W, Ya Y, Ya X Y, et al. Suppressing the P2-O2 Phase Transition of $Na_{0.67}Mn_{0.67}Ni_{0.33}O_2$ by Magnesium Substitution for Improved Sodium-Ion Batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(26): 7445-7449

[27] Zhao Q, Wu Y, Ma X, et al. Mn oxidation state controllable spinel manganese-based intergrown cathode for excellent reversible lithium storage [J]. Journal of Power Sources, 2017, 359: 295-302.

[28] Zhao Q, Guo Z, Wu Y, et al. Hierarchical flower-like spinel manganese-based oxide nanosheets for high-performance lithium ion battery [J]. Science China Materials, 2019, 62(10): 1385-1392.

[29] Wang L, Wang J, Zhang X, et al. Unravelling the origin of irreversible capacity loss in $NaNiO_2$ for high voltage sodium ion batteries [J]. Nano Energy, 2017, 34: 215-223

[30] Hasa I, Buchholz D, Passerini S, et al. A comparative study of layered transition metal oxide cathodes for application in sodium-ion battery [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(9): 5206-5212.

[31] 马腾跃,安金玲,张鹏等.长循环高电压钠离子电池正极材料 P2-$Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O_2$的合成及性能[J].无机化学学报,2023,39(06):1023-1030.

[32] Zhang Z, Wang R, Zeng J, et al. Size Effects in Sodium Ion Batteries[J]. Advanced Functional Materials., 2021, 31(52): 2106047.

[33] Kang W, Ma P, Liu Z, et al. Tunable Electrochemical Activity of P2-$Na_{0.6}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O_{2-x}F_x$ Microspheres as High-Rate Cathodes for High-Performance Sodium Ion Batteries [J]. ACS applied materials & interfaces, 2021, 13(13): 15333-15343.