DOI: 10.3901/JME.2020.10.117

多金属共掺杂制备 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 钠离子 电池正极材料及电化学性能优化机理研究*

张远朋 赵方晖 张国举 杨洁 段连峰
(长春工业大学材料科学与工程学院 长春 130012)

摘要: 利用简单的水热结合煅烧法制备 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$, 并以此为前驱体材料, 在相同条件下进行 Ni 掺杂制备 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 纳米颗粒有效地提高了比容量。进一步地, 又对 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 进行 Co 掺杂制得 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, 发现得到的电极材料具有更高的循环稳定性。通过微观结构及成分分析所合成的样品成分均一、形貌均匀, 粒径大约 300 nm。其中 Ni、Co 共掺杂的 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 在电流密度 0.1C 时, 首次充、放电比容量均为 $160 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 经过 200 次循环的放电比容量保持在 $120 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。电流密度 1C 时可逆容量可达到 $90 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。研究表明, 通过 Ni 的掺杂提高了纳米颗粒的比容量, Co 掺杂可提高电极材料的钠离子扩散系数, 减小电荷转移阻抗, 双掺杂可有效提高电极材料的比容量、倍率与循环性能。

关键词: 锰酸钠; 多金属掺杂; 钠离子电池; 正极材料; 钠离子扩散

中图分类号: TM911

Preparation of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ as Cathode Material for Sodium Ion Battery by Multi-metal Substitution and Electrochemical Performance

ZHANG Yuanpeng ZHAO Fanghui ZHANG Guoju YANG Jie DUAN Lianfeng

(Department of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract: The nanoparticles of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ and $\text{Co-Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ are prepared by co-doping multi-metal Ni and Co with $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ through the simple hydrothermal combined calcination method, and their electrochemical properties are optimized as cathode electrode materials for sodium ion batteries. The prepared particles with the size about 300 nm have been the uniform composition and uniform morphology. As the cathode for sodium ion batteries, the initial charge and discharge capacity of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ are above $160 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.1C, and the capacity remained at $120 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ after 200 cycles. It shows that the Ni and Co ions are located in the transition metal sites could improve the specific capacity of nanoparticles (Ni) and increase the sodium ion diffusion of electrode materials (Co). The synergetic effects of Co and Ni substitution could effectively improve the specific capacity, rate and cycle performance of the cathode for sodium ion batteries.

Key words: sodium manganate; multi-metal substitution; sodium ion battery; cathode material; sodium ion diffusion

0 前言

随着太阳能、风能等绿色可再生能源的广泛应用, 对于高容量、高稳定性的储能器件的要求越来越高。然而, 锂资源的稀缺性、地域分布不均及高昂的价格在一定程度上限制了锂离子电池在大规模储能领域的发展。这种情况下寻找锂的替代品是不可

避免的, 并且是开发可持续二次电池的重中之重^[1-2]。钠在地壳中拥有丰富的储量且价格低廉, 并且钠与锂为同一主族元素, 具有相似的电化学性质^[3-4]。因此, 在锂资源日益紧缺的现状下, 钠离子电池被认为是极具规模化储能潜力的二次电池, 逐渐引起了人们的重视^[5-7]。虽然在便携式移动设备上, 钠离子电池和锂离子电池相比并没有较大的竞争力, 但在对能量密度要求相对较低的大规模储能应用上, 日臻成熟的钠离子电池必将成为未来能源存储转换系统的研究热点^[8-10]。

目前, 钠离子电池正极材料中层状过渡金属氧

* 国家自然科学基金资助项目(61774022)。20191112 收到初稿, 20200220 收到修改稿

化物(NaMO_2 , M =过渡金属)由于其潜在的高容量和高倍率性能而引起了特别关注,包括 Na_xCoO_2 ^[11-12], Na_xMnO_2 ^[13-14]、 NaCrO_2 ^[15]、 Na_xVO_2 ^[16]及其二元和三元氧化物^[17-20]。由于钠离子电池主要应用在大型电能存储方面,因此对于正极材料的选择着重于来源广,成本低的元素,例如 Mn 、 Fe 等^[21-23]。其中, Mn 毒性低并且在地壳中含量很高,这使得基于 Na_xMnO_2 的材料成为高性能钠离子电池最有希望的正极材料。但是,在充放电过程中 Mn^{3+} 的溶解,使活性 Mn^{3+} 离子的数量减少,容量同时急剧降低。当用活性元素(如 Fe 、 Ni 等)代替 Mn 可以提高容量,但所得材料存在的问题是 Na^+ 在脱嵌过程中会发生复杂的多相转变导致结构的不稳定^[24-25]。 Na_xMnO_2 材料的另一个缺点是相对较低的能量密度,其主要是源于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原对的低电压平台(相对于 Na/Na^+ 为 2.0~2.5 V)。为了克服这些挑战, PANG 等^[26]将 Al 掺杂制备 $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, 150 圈循环时, $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{8/9}\text{Al}_{1/9}\text{O}_2$ 的放电比容量是 $107.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 对应的容量保留率是 82.5%。另有 YU 等^[27]通过三步法制备了 Ti 掺杂的电极材料 $\text{Ti}_3\text{-Na-NCM622}$ 在 0.5C 的电流密度下循环 100 次容量保留率由未掺杂时的 50%提高至 87%。可以看出,在 NaMO_2 材料中添加不同金属阳离子,结合不同阳离子的各自优点提升正极材料的电化学性能^[28-29]。

本文通过水热和煅烧法制备出了 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$, 并添加 Ni 、 Co 元素对其进行掺杂,分别合成了 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 纳米颗粒。将掺杂不同元素的纳米颗粒作为钠离子电池正极材料测试其电化学性能, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 材料 $17.8 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流在 2.0~4.5 V 充放电测试,首次充放电容量为 $164 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 100 次循环的放电比容量保持在 $120 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时,对比掺杂不同元素电极材料的电化学性能发现, Ni 的掺杂能够有效提高电极材料的比容量,而 Co 的掺杂可以提高倍率性能和循环稳定性。特别是通过电化学阻抗谱技术对比不同成分电极材料钠离子迁移的反应动力学特性,探究其反应机理,揭示了钠离子电池正极材料电化学性能提高的本质。

1 试验部分

1.1 试剂及仪器

氯化锰(北京化工厂)、碳酸钠、氯化镍和氯化钴(天津市光复精细化工研究所),尿酸乙二醇(上海实验试剂有限公司)均为分析纯,未经任何纯化; N -甲基吡咯烷酮(NMP, 上海实验试剂有限公司),聚

偏氟乙烯(PVDF, 上海实验试剂有限公司),乙炔黑(上海实验试剂有限公司)。样品表征:成分测试使用 D/max-2000, Rigaku 型 X 射线衍射仪。微观结构测试使用 S-4800, Hitachi 型场发射扫描电子显微镜。透射电镜测试使用 JEOL2010。奈奎斯特曲线测试使用 CHI660E B16249a 电化学工作站。充放电测试使用蓝电(LAND)系列电池测试系统(型号: CT2001A)。

1.2 试验过程

通过水热反应合成 MnCO_3 前驱体。首先,将 0.985 g 和 0.6 g 的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和尿素溶于 14 mL 去离子水和 16 mL 乙二醇(EG)中,然后搅拌 2 h。将混合物转移到聚四氟乙烯衬里的高压釜中,然后在 180 °C 下加热 12 h。冷却至室温后,过滤前体,用去离子水洗涤,然后用乙醇洗涤数次,并在 60 °C 下干燥 12 h。最后,将 0.7 g Na_2CO_3 作为钠源与前驱体混合,在空气中于 750 °C 煅烧 12 h,得到 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 产物。 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 电极材料采用相同方法制备, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别按化学计量比称取。

1.3 电池组装及电化学测试

活性材料、乙炔黑、PVDF 按质量比为 8:1:1 称取,以 NMP 为溶剂,在研钵中研磨 0.5~1.0 h 并调制成浆后,涂覆在铝箔表面。随后在 60 °C 下干燥 12 h,裁剪成直径为 10 mm 的电极片(活性物质的载量约为 3.0 mg)。

以金属钠片为对电极,玻璃纤维隔膜,添加 5% 氟代碳酸乙烯酯(FEC)的 1 mol/L NaClO_4 /碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二乙酯(DEC)(体积比为 1:1)为电解液,在氩气保护,水氧值小于 1×10^{-13} 的手套箱中组装 CR2032 型扣式半电池,测试其各项电化学性能。

2 结果与讨论

2.1 合成样品微观结构及成分分析

图 1 为经过 750 °C 煅烧后制备的 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 纳米颗粒的扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)图。由图 1 可知,所合成样品形貌均匀纳米球体,粒径大约 300 nm。由于经过煅烧后颗粒略有团聚现象出现。图 1c 为合成纳米颗粒的能谱(Energy disperse spectroscopy, EDS)图,可以看出各纳米颗粒出现 Na 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 O 五种元素并且各个元素分布比较均匀,说明通过简单的水热合成及煅烧的方法可以成功制备出 Co 、 Ni 共掺杂的锰酸钠离子电池正极材料。

(a) 低倍图

(b) 高倍图

(c) 能谱图

图 1 750 °C 煅烧后 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 纳米颗粒形貌

图 2 为经过 750 °C 煅烧后制备的 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的透射电镜 (Transmission electron microscope, TEM) 图。由图可知所合成的样品与 SEM 图保持一致, 均为纳米颗粒形貌, 边角比较圆润, 且粒径大小保持在 300 nm 左右。图 2c 的高分辨透射电镜 (High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 图谱, 可以发现晶格条纹清晰整齐具备典型的晶体结构特征, 同时晶面间距是 0.57 nm 对应于 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 的标准卡片 (JCPDF: 54-0894) 的 (002) 晶面^[30], 这说明 Co 的掺杂对于合成样品的晶体结构影响不大。通过 TEM 图分析进一步证明了制备出的样品为 Co、Ni 共掺杂的锰酸钠纳米颗粒。

图 3 为通过相同方法利用水热合成结合 750 °C 煅烧后制备的 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 和 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 纳米颗粒的 SEM 图。与 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 纳米颗粒 SEM 图相似, 纳米颗粒分散性较好, 尺寸大小分布也比较均匀, 均为 300 nm 左右。由此可知,

该方法所合成三种样品的形貌、尺寸变化不大, 这说明通过该方法可以掺杂不同金属元素成功制备多金属氧化物, 同时掺杂元素对于纳米颗粒形貌及尺寸影响不大。

(a) 低倍图

(b) 高倍图

(c) 高分辨透射电镜图谱

图 2 750 °C 煅烧后 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 纳米颗粒的透射电镜图 (a) $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 纳米颗粒低倍图

(b) $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 纳米颗粒高倍图 (c) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 纳米颗粒低倍图 (d) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 纳米颗粒高倍图图3 烧结后制备 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 纳米颗粒的扫描电镜图

图4为合成不同样品的X射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)图。其中,由图4a可知, $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 衍射峰与标准卡片(JCPDF: 43-1456)一致,在 24.92° 、 36.96° 、 40.48° 、 48.70° 、 50.08° 和 65.05° 处的峰分别对应(110)、(101)、(111)、(031)和(040)晶面^[31];产物 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 属六方晶系,衍射峰与标准卡片(JCPDF: 54-0894)对应,其中在 15.79° 、 31.95° 、 35.90° 、 36.81° 、 39.45° 、 43.56° 和 64.56° 处的峰分别对应(002)、(004)、(100)、(101)、(012)、(103)和(110)晶面^[31-33]。由此可知,本试验成功合成出了 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 和 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 的纳米颗粒。另外,通过与标准PDF卡片对比发现,两个产物都生成了少量杂质,前者生成了部分 MnO_2 (用*标记),后者生成了 Mn_2O_3 (用◇标记)以及一部分 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ (24.90° 左右的衍射峰)。由图4b

可知,经过钴掺杂样品的XRD衍射峰与产物 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 的特征峰基本相同的,同时在 37.68° 和 45.40° 位置增加了两个衍射峰,而这两个衍射峰属于 Na_2CoO_2 的衍射峰,这说明在成功进行钴掺杂制备 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的同时出现了少量的杂质峰。

(a) $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 和 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ (b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

图4 合成样品的XRD图

2.2 电化学性能研究

图5分别为 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 在 0.1C ($1\text{C}=178\text{ mA/g}$) 与 0.5C 的电流密度下的充放电曲线。由图5a、5b可以看出, $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 在 0.1C 和 0.5C 的充放电测试时,首圈的放电容量分别为 $160\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $145\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,其100次充放电循环后稳定的容量分别为 $102\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $80\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当Ni替代部分Mn之后所得 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 和Co掺杂的 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 纳米颗粒在以上两个电流密度下经过100次循环后的稳定放电容量分别是 $120\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $108\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $123\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可以看出在电极材料中引入部分Ni之后,可以有效提升电池的比容量。其主要原因

在于, 在低电压区 Mn 的氧化还原对 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 能够提供比容量, 而 Ni 的氧化还原对 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 或 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 能

够在高电压区发生氧化还原反应, 从而弥补了 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 在高电压区比容量释放不足的劣势^[34-35]。

图 5 三种不同样品在不同电流密度和 2.0~4.5 V 电压范围内充放电曲线

图 6 为三种不同成分电极材料在 0.1C、0.2C、0.5C、1C 的电流密度下电极材料倍率性能的测试。由图 6a 可以看出, $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 在不同电流密度下充放电容量分别是 $107 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $98 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $87 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $61 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 当电流密度回到 0.1C 的时候, 放电容量提升至 $101 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对于 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 电极材料而言, 当电流密度加大到 1C 时, 比容量从 $119 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 衰减至 $69 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 同样当电流密度回到 0.1C

的时候, 放电容量提升至 $103 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 在 0.1C、0.2C、0.5C、1C 的电流密度下的比容量分别为 $125 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $111 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $77 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 在电流密度回到 0.1C 下循环时, 其比容量又提升至 $120 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 可以看出 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的倍率性能是明显优于前两者的。通过对比三组数据对于金属 Ni 的加入可以有效提升电极材料的容量, 而 Co 的加入可以提升倍率性能, 提高材料

的循环稳定性。图 6d 是 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 在 0.1C 电流密度下进行的循环性能测试, 可知电极材料的比容量在 200 圈内始终保持在

$120 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右且库仑效率接近 100%, 这也进一步证实了 Co 元素可以有效提高循环的稳定性。

图 6 三种不同材料在 2.0~4.5 V 电压范围下的倍率性能及循环性能图

2.3 多金属掺杂对于电化学性能增强机理研究

有电化学性能研究可知金属 Co 和 Ni 的掺杂有效提高了 NaMnO_2 纳米颗粒的比容量、循环稳定性和倍率性能。为了探究多金属掺杂对于电极材料电化学性能增强机理, 利用电化学阻抗谱探索了所制备的三种不同成分电极材料界面阻抗和表观 Na^+ 扩散能力。图 7a、7c 和 7e 显示了 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 三种电极材料的交流阻抗谱图。图 7a 插图中嵌入交流阻

抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)图的等效电路。其中, R_s 表示电解液电阻, R_{ct} 表示电荷转移电阻, CPE 表示常相位元件, W_o 表示扩散电阻。在开路电压下, EIS 图由电荷转移过程的高频半圆和与 Na^+ 扩散相关的阻抗相关的低频斜线组成。 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 半圆的半径较小, 表明电极/电解质界面处的电荷转移电阻较低, 并且在电化学活化过程中, 这有利于钠离子和电子在表面的转移以及液体电解质渗透到电极中。

图 7 不同样品的交流阻抗谱图(EIS)及 EIS 的实部(Zre)对低频区域角频率($\omega^{-1/2}$)的倒数平方根的线性拟合图

根据低频区域中的倾斜线, 可以通过式(1)^[36-38]计算 Na^+ 扩散系

$$D_{\text{appart}} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (1)$$

式中, R 为气体常数, T 为热力学温度, A 为电极的表面积(此处为 1.13 cm^2), n 为每个反应物种的电子数, F 为法拉第常数, C 为 Na^+ 在晶格中的浓度, 在 σ 是阻抗因子通过线性拟合得到, ω 是角频率。三种材料的线性拟合和相关的表观 Na^+ 扩散系数分别显示在图 7b、7d、7f 和表 1 中。

表 1 钠离子电池正极材料的性能对比

正极材料	截止电压/V	起始放电容量/($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	容量保留率(%)	参考文献
$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$	2.0~3.8	136 (0.1C)	85(100 次, 0.1C)	[39]
$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$	2.0~4.0	124 (0.5C)	83(700 次, 10C)	[40]
$\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$	2.0~4.0	130 (0.5C)	90(100 次, 0.5C)	[41]
$\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$	1.5~3.8	140 (50 mA/g)	62(100 次, 50 mA/g)	[42]
Na_xMnO_2	2.0~4.5	145.5	71(50 次, 1C)	[43]

通过表 2 的结果, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($31.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) 的 D 值远比 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ (15.5×10^{-9} 和 $9.58 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) 高。有力的证据表明了 Co 的掺杂促进 Na^+ 电子迁移, 提高了 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 倍率性能和循环性能, 改善电化学性能。

表 2 由 EIS 计算的 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x$ 的高频区阻抗和 Na^+ 扩散系数

电极材料	高频区阻抗/ Ω	拟合斜率	Na^+ 迁移速率 $D/(\times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s})$
$\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$	42	199.790 9	9.578 827 093
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$	29	157.009 3	15.510 043 55
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	32	60.935 99	31.406 091 1

3 结论

由于正极材料比容量不足和循环稳定差始终制约着钠离子电池发展, 本文提出的多金属共掺杂策略改善电极材料钠离子扩散速度, 制备的 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 电极材料具有较好的电化学性能, 为构建高容量、长寿命的电极材料提供了新思路。

(1) 利用简单的水热合成结合煅烧的两步法制备了 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 电极材料。通过 SEM 图看出三种不同成分样品形貌均匀, 粒径大约 300 nm。

(2) 电化学性能分析结果表明, 通过 Ni 的掺杂提高了纳米颗粒的比容量, 最终所制备的 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 在电流密度 0.1C 时, 的首次放电比容量为 $125 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 1C 时可逆容量为 $77 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 通过 Co 掺杂可提高电极材料的钠离子扩散系数, 减小电荷转移阻抗, 加快电极反应动力学,

显著提高电极的倍率与循环稳定性能。 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 电极经过 200 次循环后比容量保持在 $120 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 库仑效率接近 100%, 且其 Na^+ 迁移速率($31.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$)远高于 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 和 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 。

参 考 文 献

- [1] DENG Y P, WU Z G, LIANG R, et al. Layer-based heterostructured cathodes for lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(19): 1808522.
- [2] SHAN X Y, GUO Z X, ZHANG X, et al. Mesoporous TiO_2 nanofiber as highly efficient sulfur host for advanced Lithium-sulfur batteries[J]. *Chin. J. Mech. Eng.*, 2019, 32: 60-65.
- [3] LI Y, LU Y, ZHAO C, et al. Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 7: 130-151.
- [4] XIANG X, ZANG K, CHEN J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(36): 5343-5364.
- [5] HAN M H, GONZALO E, SINGH G, et al. A comprehensive review of sodium layered oxides: Powerful cathodes for Na-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(1): 81-102.
- [6] KIM H, KIM H, DING Z, et al. Recent progress in electrode materials for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(19): 1600943.
- [7] SHAN X Y, GUO Z X, ZHANG X, et al. Mesoporous TiO_2 nanofiber as highly efficient sulfur host for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Chin. J. Mech. Eng.*, 2019, 32: 60-66.
- [8] 赵新兵, 谢健. 新型锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的研究进展[J]. *机械工程学报*, 2007, 43(1): 69-76.
ZHAO Xinbing, XIE Jian. Recent development of LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2007, 43(1): 69-76.
- [9] HARIHARAN K. Physicochemical properties of Na_xCoO_2 as a cathode for solid state sodium battery[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 192(1): 360-363.
- [10] BIANCHINI M, WANG J, CLEMENT R, et al. A first-principles and experimental investigation of nickel solubility into the P2 Na_xCoO_2 sodium-ion cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(26): 1801446.
- [11] MA X, CHEN H, CEDER G. Electrochemical properties of monoclinic NaMnO_2 [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158(12): A1307-A1312.
- [12] CABLLERO A, HERNAN L, MORALES J, et al. Synthesis and characterization of high-temperature hexagonal $\text{P2-Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ and its electrochemical behaviour as cathode in sodium cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(4): 1142-1147.
- [13] KOMABA S, TAKEI C, NAKAYAMA T, et al. Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO_2 vs. LiCrO_2 [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(3): 355-358.
- [14] HAMANI D, ATI M, TARASCON J-M, et al. Na_xVO_2 as possible electrode for Na-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(9): 938-941.
- [15] LU Z, DAHN J R. In situ x-ray diffraction study of $\text{P2-Na}_{2/3}\text{N}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(11): A1225-A1229.
- [16] KIM D, LEE E, SLATER M, et al. Layered $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathodes for Na-ion battery application[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 18: 66-69.
- [17] KOMABA S, YABUUCHI N, NAKAYAMA T, et al. Study on the reversible electrode reaction of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for a rechargeable sodium-ion battery[J]. *Inorg. Chem.*, 2012, 51(11): 6211-6220.
- [18] SATHIYA M, HEMALATHA K, RAMESHA K, et al. Synthesis, structure, and electrochemical properties of the layered sodium insertion cathode material: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(10): 1846-1853.
- [19] YABUUCHI N, KAJIYAMA M, IWATATE J, et al. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(6): 512-517.
- [20] WANG J, QIU B, HE X, et al. Low-cost orthorhombic $\text{Na}_x[\text{FeTi}]\text{O}_4$ ($x=1$ and $4/3$) compounds as anodematerials for sodium-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(12): 4374-4379.
- [21] WANG Y, ZHAO F, QIAN Y, et al. High-performance $\text{P2-Na}_{0.70}\text{Mn}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ cathode for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(49): 42380-42386.
- [22] YUE J L, ZHOU Y N, YU X, et al. O_3 -type layered transition metal oxide $\text{Na}(\text{NiCoFeTi})_{1/4}\text{O}_2$ as a high rate

- and long cycle life cathode material for sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(46): 23261-23267.
- [23] WANG P F, YOU Y, YIN Y X, et al. Suppressing the P2-O2 phase transition of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ by magnesium substitution for improved sodium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(26): 7445-7449.
- [24] WANG P F, YAO H R, LIU X Y, et al. Ti-substituted $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ cathodes with reversible O3-P3 phase transition for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(19): 1700210.
- [25] HAN M H, GONZALO E, SHARMA N, et al. High-performance P2-phase $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for ambient-temperature sodium-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 28(1): 106-116.
- [26] PANG W L, ZHANG X H, GUO J Z, et al. P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ cathode material for sodium-ion batteries: Al-doped enhanced electrochemical properties and studies on the electrode kinetics[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 356: 80-88.
- [27] YU T Y, HWANG J Y, BAE I T, et al. High-performance Ti-doped O3-type $\text{Na}[\text{Ti}_x(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}]\text{O}_2$ cathodes for practical sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 422: 1-8.
- [28] WANG X, LIU G, IWA O T, et al. Role of ligand-to-metal charge transfer in O3-type NaFeO_2 - NaNiO_2 solid solution for enhanced electrochemical properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(6): 2970-2976.
- [29] NAYAK P K, GRINBLAT J, LEV M, et al. Electrochemical and structural characterization of carbon coated $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ as cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 137: 546-556.
- [30] LI Z Y, ZHANG J, GAO R, et al. Unveiling the role of Co in improving the high-rate capability and cycling performance of layered $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(24): 15439-15448.
- [31] XIAO Y, ZHU Y F, YAO H R, et al. A stable layered oxide cathode material for high-performance sodium-ion battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(19): 1803978.
- [32] LI J, WANG J, HE X, et al. P2-Type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ as a new cathode material for sodium-ion batteries: Insights of the synergetic effects of multi-metal substitution and electrolyte optimization[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 416: 184-192.
- [33] KALIYAPPAN K, XIAO W, SHAM T-K, et al. High tap density Co and Ni containing P2- $\text{Na}_{0.66}\text{MnO}_2$ Buckyballs: A promising high voltage cathode for stable sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(32): 1801898.
- [34] LIU W, CHEN T, LI J, et al. Investigation on the effect of Cu substitution on structure and Na-ion kinetics of layered P2- $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ cathode material[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 329: 149-154.
- [35] TAPIA-RUIZ N, DOSE W M, SHARMA N, et al. High voltage structural evolution and enhanced Na-ion diffusion in $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2(0 \leq x \leq 0.2)$ cathodes from diffraction, electrochemical and ab initio studies[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(6): 1470-1479.
- [36] ZHANG X H, PANG W L, WAN F, et al. P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{5/9}\text{Al}_{1/9}\text{O}_2$ microparticles as superior cathode material for sodium-ion batteries: Enhanced properties and mechanism via graphene connection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(32): 20650-20659.
- [37] BI K, ZHAO S X, HUANG C, et al. Improving low-temperature performance of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ full-cell by coating solid-state electrolyte Li-Al-Ti-P-O[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 389: 240-248.
- [38] DENG Y F, ZHAO S X, XU Y H, et al. Effect of temperature of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ solid-state electrolyte coating process on the performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 296: 261-267.
- [39] HUANG J, LUO J. Composites of sodium manganese oxides with enhanced electrochemical performance for sodium-ion batteries: Tailoring properties via controlling microstructure[J]. *Science China Technological Sciences*, 2016, 59(7): 1042-1047.
- [40] QIAO R, DAI K, MAO J, et al. Revealing and suppressing surface Mn(II) formation of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ electrodes for Na-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 16: 186-195.
- [41] CAO Y, XIAO L, WANG W, et al. Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowires

- with long cycle life[J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(28): 3155-3160.
- [42] BUCHER N, HARTUNG S, NAGASUBRAMANIAN A, et al. Layered $\text{Na}_x\text{MnO}_{2+z}$ in sodium ion batteries influence of morphology on cycle performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8059-8065.
- [43] 谢永纯, 王成, 蒋芳, 等. 钠锰比对 Na_xMnO_2 的性能和钠离子脱嵌过程的影响[J]. *电化学*, 2018, 24(4): 375-384.
- XIE Yongchun, WANG Cheng, JIANG Fang, et al. Influences of Na-Mn ratio on electrochemical performances and intercalation-deintercalation processes of sodium ion in Na_xMnO_2 [J]. *Journal of Electrochemical*, 2018, 24(4): 375-384.
-
- 作者简介: 张远朋, 男, 1992 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为钠离子电池正极材料。
E-mail: 1254872292@qq.com
- 赵方晖, 女, 1994 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为钠离子电池正极材料。
E-mail: 354498523@qq.com
- 张国举, 男, 1995 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为钠离子电池负极锡基合金的制备及电化学性能。
E-mail: 1486512008@qq.com
- 杨洁, 女, 1995 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为柔性锂硫电池。
E-mail: 1561103091@qq.com
- 段连峰(通信作者), 男, 1981 年出生, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为新能源材料与器件。
E-mail: duanlf2011@sina.cn