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}O₂的合成及性能

马腾跃 安金玲 张 鹏 刘进荣 何伟艳* (内蒙古工业大学化工学院,呼和浩特 010051)

摘要:镍基层状氧化物NaNiO₂钠离子电池材料具有高电压和高容量的特性,且制备方法较为简单,但姜-泰勒(Jahn-Teller)效应 使其在高倍率循环下容量较低以及在高电压(4.5 V)下无法稳定循环。通过调节溶胶-凝胶工艺的条件,设计、合成了 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂片层状金属氧化物,并将其作为正极活性材料,在空气环境中组装成钠离子电池,进行电化学测试,考察 Bi、Mn掺入量对电池电化学影响。研究结果表明:当金属Mn和Bi共掺时,在1.2~4.5 V宽电压范围内,电池在循环50周后容量 为90.39 mAh·g⁻¹。在2.0~4.0 V电压范围内1.0C(115 mA·g⁻¹)倍率下恒流充放电50周后的容量保持率为96.96%,循环850周后 的保持率为80.15%,具有良好的循环稳定性和安全性。

关键词:钠离子电池;镍基氧化物;锰掺杂;铋掺杂;电化学性能 中图分类号:0646.21 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2023)06-1023-08 DOI:10.11862/CJIC.2023.077

Synthesis and properties of P2-Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂ as long-life and high voltage sodium-ion battery cathode

MA Teng-Yue AN Jin-Ling ZHANG Peng LIU Jin-Rong HE Wei-Yan* (School of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Layered nickel-based cathode materials are of great interest due to their high voltage and specific capacities for sodium ion batteries. However, the Jahn-Teller effect is detrimental for achieving considerable cycling stability at high voltage (4.5 V) and rate capability. Herein, a P2-type $Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ cathode material was synthesized by adjusting the process conditions of sol-gel, and used as positive active materials to assemble sodium ion battery in air environment. The improved cycling and rate performance under high voltage can be achieved by Mnsubstitution and Bi-substitution. In a wide voltage range of 1.2 to 4.5 V, the material maintained a specific discharge capacity of 90.39 mAh·g⁻¹ after 50 cycles. The cathode obtained a remarkable capacity retention of 96.96% after 50 cycles at 1C (115 mA·g⁻¹) and 80.15% capacity retention up to 850 cycles from 2.0 to 4.0 V. The above data indicate that the cathode materials own an extremely long cycling life and better rate capability.

Keywords: sodium-ion battery; nickel-based oxide; manganese doping; bismuth doping; electrochemical performance

过度使用传统化石能源造成的环境污染问题 日益严峻,通过发展绿色可再生能源和寻求低成 本、大规模储能系统可以有效缓解该问题。20世纪 90年代初锂离子电池(LIB)逐渐开始商业化,因其在

> 收稿日期:2023-01-11。收修改稿日期:2023-04-18。 内蒙古自治区直属高校基本科研业务费项目资助。 *通信联系人。E-mail; heweiyan@imut.edu.cn

能量密度方面极其出色,在储能行业占据主导地 位。但是锂矿储藏量低且分布不均匀,且随着如电 动汽车等新兴行业不断发展,锂需求量和价格急剧 增加。相比锂资源,钠资源分布广泛而且价格低 廉,有望代替LIB成为储能行业新的领头羊^[1]。由于 含锂和含钠化合物的物理和化学性质相似,因而 LIB发展过程中积累的研究经验可以直接应用于钠 离子电池(SIB)^[2],但钠离子半径(1.02 nm)与锂离子半 径(0.76 nm)相比较大,导致钠离子在脱嵌过程中体 积变化大、相复杂,造成循环稳定差、容量衰减严 重,故开发高容量、长循环性能的 NIBs 正极材料更 具挑战性。

迄今为止,已经有多种材料用于SIB的正极,主 要为金属氧化物类、聚阴离子类、普鲁士蓝类的和有 机类4种类型。1980年, Delmas 等4研究了层状过 渡金属氧化物的电化学钠离子嵌入行为。层状含 钠过渡金属氧化物 Na, MO, (M=Co、Mn、Fe、Ni 等)作 为SIBs的正极材料,由于其可控合成和高电化学活 性的特点,引起了人们的广泛关注^[5]。在NaNiO₂^[6]、 NaCrO,^[7]、NaMnO,^[8]、NaCoO,^[9]四种一元金属氧化物 材料中发现NaNiO,存在多种价态变化,在氧化还原 反应中具有较高容量。层状 Na, NiO, 氧化物主要分 为O3型和P2型。P2型或O3型结构与材料中钠离 子含量有很大的关系,通常0.66<x<1为03相;x< 0.66为P2型结构材料。P2型比O3型结构更稳定, 而且为钠离子传输提供了更加宽广的通道,因此目 前将研究重点放在制备 P2 型结构的材料上^{10]}。 Wang 等[11]证实 NaNiO,在 3.0~4.0 V 发生的有害相变 是容量不可逆的主要原因,因而单一的镍基层状氧 化物化学性质和结构稳定性较差。Kaushalya 等^[12] 建议用其他元素掺杂 NaNiO, 阴极以提高镍基 氧化物对 SIB 电化学性能。Komaba 等[13] 合成 Na[Ni₀₅Mn₀₅]O₂SIB 正极材料,相比 NaNiO₂中 Ni³⁺, Mn4+的加入使得Ni变为+2价,有效提升了材料的容 量。Yu等¹¹⁴用Ti取代Ni得到Na[Ni₀₅Ti₀₅]O₂,其中Ni 和Ti的价态分别为+2和+4价,Ni²⁺/Ni⁴⁺氧化还原电 对提升了材料的电化学活性。该材料表现出了3.1 V的平均工作电压,121 mAh·g⁻¹的可逆容量和优秀 的循环性能。Kubota 等^[15]用Cu取代Ni,合成 Na_{2/3}Ni_{1/4}Mn_{2/3}Cu_{1/12}O₂材料,材料的可逆比容量达到 138 mAh·g⁻¹,首次放电平均放电电压可达3.54 V,循 环稳定性好。多元掺杂时,不同金属离子之间会形 成一定的协同或者拮抗作用,通过调节掺杂元素种 类及掺杂量,能够抑制晶体结构形变,改变材料 性能。

综上所述,掺杂等手段有利于提高镍基氧化物 钠离子正极材料容量及循环稳定性,但仍存在宽电 压范围(1.2~4.5 V)内循环稳定性差的问题。考虑到 Bi原子半径与Ni原子半径类似,Mn元素含量丰富、 价格低、理论容量大,选择Mn、Bi两种金属元素来掺 杂镍基氧化物制备Na₂₃Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂。通过调节 溶胶 – 凝胶的工艺条件,设计、合成了 Na₂₃Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂片层状金属氧化物,并将其作为 正极活性材料,在空气环境中组装SIB¹¹⁶进行电化学 测试,考察Bi、Mn掺杂量对镍基正极材料电化学性 能的影响。

1 实验部分

1.1 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂材料的制备

通过溶胶-凝胶法制备 Na₂₃Mn₁₃Bi₁₃Ni₁₃O₂片层 状金属氧化物。首先称取5 mmol 粉末状无水碳酸 钠(麦克林,分析纯)、3.33 mmol 碱式碳酸镍(西陇科 学,分析纯)、3.33 mmol 碳酸锰(西陇科学,分析纯)、 3.33 mmol 硝酸铋(凹五水合物(麦克林,分析纯)以及 20 mmol 柠檬酸(麦克林,分析纯)。分别将以上物质 溶于水中,超声混合1h后,在溶液中逐滴滴加浓硝 酸并不断振荡使溶液由混浊变为绿色澄清溶液。 将混合液在磁力搅拌器中90℃加热至水分蒸发,获 得绿色黏稠状的溶胶,将溶胶在真空干燥箱内80℃ 烘干10h制备成凝胶,在110℃干燥成泡沫膨松状 固体,研磨后在马弗炉中200℃煅烧12h,获得目标 产物。

1.2 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂材料的表征

采用X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, SmartLab3KW+UltimaIV3KW, Japan)表征材料的物 相结构,用Cu Kα辐射(λ =0.154 06 nm),工作电压40 kV,工作电流200 mA,扫描角度2 θ =10°~90°,扫描速 度 10 (°)·min⁻¹。使用X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试研究了 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂材料中元素的化学状态和成分, X射线源为Al Kα射线,并以254.8 eV 处的C1s 峰为 基准进行校正。通过场发射电子显微镜(field emission electron microscopy, FESEM, MIRA3, Czech)分析 样品的形态和微观结构,工作电压为15 kV。

1.3 纽扣电池的组装

在 空 气 中 进 行 电 池 组 装^[16]。将 Na₂₃Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂、聚偏氟乙烯(PVDF, MREDA, 电 池级)、超导炭黑(日本LION, 电池级)按质量比32:5: 3混合。混合物中滴加适量*N*-甲基吡咯烷酮(NMP) 配制成均匀的浆料。用宽120 mm、厚度100 μm的 SZQ四角涂膜器将浆料均匀涂布在铝箔上,把涂抹 好的铝箔在真空干燥箱内100℃干燥12h后取出, 用液压压片器将其压实,使用切片器将其切为直径 15 mm圆片作为正极材料。对金属钠的预处理:先 将钠置于加热提纯后洁净的液体石蜡(福晨化学, 99.00%)中,在模具中切割成16mm的圆片作为负 极。电池组装使用的电解液是1.0 mol·L⁻¹ NaClO₄含 质量分数5.0%的氟代碳酸乙烯酯(FEC)的乙烷纤维 素/碳酸二甲酯/碳酸甲乙脂(1:1:1, V/V)溶液中。将 玻璃纤维隔膜(GE-Whatman,电池级)切割为直径17 mm圆片。将正极、电解液、钠片负极、隔膜组装为 纽扣电池。空气中组装的关键在于利用液体石蜡 及电解液使金属钠隔绝空气,达到类似于手套箱中 组装 SIB 的目的。将制备好的电池放置 12 h 后测 试,使其内部材料充分被电解液浸润。

1.4 电化学测试

充放电测试使用高性能电池测试系统(battery testing system, CT-4008T-5V10mA-164),该系统能够 对纽扣电池进行充放电过程全程监控测试。循环 伏安法(cyclic voltammetry, CV)测试使用的是 CHI 660E 电化学工作站。采用连续的三角波扫描电压, 从起始电压扫描到终止电压,得到一系列电流/电压 曲线。测试扫速为 0.1 mV·s⁻¹,在 1.2~4.5 V 电压范 围内扫描 3 周,在 2.0~4.0 V 电压范围内扫描 1 周。

2 结果与讨论

2.1 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂材料的表征

对 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂进行 XRD 测试,结果如图 1 所示。从图 1 看出样品的主要衍射峰与标准卡片 Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂(PDF No.54-0894)基本吻合,属于六 方晶系的 P2型层状结构,空间群为 P6₃/mmc,还检测 到少量的 Bi₂O₃(PDF No.41-1449),这不会对循环造 成影响。

为了确定 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂的元素价态和组 成成分,采用 XPS 对 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂材料进行表 征,结果如图 2 所示。XPS 全谱图中出现了 Na、Ni、 Mn、O、C 和 Bi,表明成功合成了 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂ (图 2a)。Na1s 高分辨能谱图中 1 071.1 eV 处的峰对 应 Na⁺(图 2b)。Ni2p 高分辨能谱图(图 2c)中在 854.49 和 872.02 eV 的结合能代表 Ni2p_{3/2}和 Ni2p_{1/2},且这 2 个主峰附近还有对应的卫星峰。由此可知,Ni 主要 以+2、+3 价存在。计算可知 Ni³⁺与 Ni²⁺的峰面积占



图 1 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂的XRD图 Fig.1 XRD pattern of Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂

比分别为 38.31% 和 61.69%, 即 Ni³⁺/Ni²⁺的比值为 0.621。在 Mn2p 高分辨谱图(图 2d)中可以发现 Mn2p_{3/2}的 2个主峰分别位于 641.94 和 654.73 eV,说明 Mn 主要以 Mn³⁺和 Mn⁴⁺两种价态在材料中共存。 一方面,Ni可以在一定的电压范围内从+2价循环 到+4价,而 Mn⁴⁺保持不活跃,抑制充放电过程中的 P2和 P'2不可逆相变。另一方面,在材料中引入具 有大离子半径的 Bi³⁺,会与 O²⁻形成较强的 Bi—O键, 引发过渡金属氧化物层收缩,层间距减小,致使晶体结构在循环过程中不容易发生滑移或剥落,提高 相稳定性,改善循环性能和倍率性能。Bi4f高分辨 谱图(图 2e)中的 2个主峰 158.65、163.94 eV 分别对应 Bi4f_{7/2}和 Bi4f_{5/2}的轨道,说明 Bi 以+3 价存在。通过 XPS 检测到 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂材料中 Mn、Bi、Ni 的 原子比为1.98:1.94:1.97,基本接近 1:1:1。

将溶胶-凝胶法制备的 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂粉体 采用 SEM 进行表征,不同放大倍率下的 SEM 图见图 3。从图 3a 中可以看出材料为片层结构,厚度均匀 且为纳米尺度,这一方面缩短了 Na⁺扩散通道的长 度,增加了比表面积,缓解了充放电过程中结构体 积应变,另一方面有利于电解液的浸润,从而可以 提高电子和离子的传输速度。图 3c 表明材料形貌 较均匀。图 3d 为 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂的元素映射图, 由图可知,各元素在材料上均匀分布,Na、Mn、Bi、 Ni、O 的原子比为 29.48:1.78:0.89:2.92:64.93。由 XRD 结果可知部分 Bi 在高温条件下转化成 Bi₂O₃。 钠含量增加的原因在于为了避免高温煅烧时金属 钠元素的部分挥发,在材料制备过程中使无水碳酸 钠过量,导致后期高温烧结中部分过量钠进入结构



图 3 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}O₂Ni_{1/3}的(a~c) SEM 图和(d) 元素映射图 Fig.3 (a-c) SEM images and (d) element mappings of Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂

中,从而使最终材料中钠含量上升。因而化学式依旧确立为Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂。

2.2 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂材料的电化学性能

为探究 Bi 的掺杂对钠离子储存性的影响,采用相同的方法通过调控各原料配比制备 $Na_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $Na_{2/3}Mn_{1/2}Ni_{1/2}O_2$ 和 $Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}$ Ni_{1/3}O₂三种正极材料,并在空气下组装为扣式电池进行电化学测试。在1.0C(115 mAh·g⁻¹)倍率下,3种材料在1.5~4.0 V的电压范围内循环50周的性能对比如表1所示。50周循环之后, $Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$ 的充电比容量为12.73 mAh·g⁻¹,仅相当于初始容量的 12.14%。Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O₂循环稳定性差的原因可能 是在低电压下,大部分Mn⁴⁺转化为Mn³⁺,Mn³⁺离子引 起 Jahn - Teller 畸变,晶体结构出现变化。 Na_{2/3}Mn_{1/2}Ni_{1/2}O₂在50周循环后的容量保持率为 72.14%,相比之下,Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂在经过50周 循环后,仍能提供高达76.40mAh·g⁻¹的比容量,容 量保持率为80.43%。对比3种材料可知,Mn、Bi、Ni 化学计量比为1:1:1时,性能最佳,体系中Mn³⁺离子 随Mn占比减少而降低,且Bi的高电子云密度导致 Bi³⁺会与O²⁻形成较强的Bi—O键,抑制O²⁻的氧化还 原,提高晶体结构稳定性并获得优良循环稳定性。 在 1.0C 倍率下, Na₂₃Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂分别在 1.2~4.5、 2.0~4.0、1.5~4.5、1.5~4.0 V 四个不同的电压范围内 的充放电曲线如图 4a 所示。从图 4a 可知, 电池首次 充电、放电比容量分别为 179.29、162.82 mAh·g⁻¹, 充 电比容量高于放电比容量, 表明材料在充电过程中 Na⁺脱出晶体数量较多, 但放电时没有足够多的 Na⁺ 回到原有的钠空位, 造成了充放电过程中的失衡。 50 周后的容量保持率为 94.39%。在后期每一次的 充放电过程中, 充电所脱出的 Na⁺在放电过程中都 得到了有效的补充, 即使在宽电压范围内, 材料依 旧表现出较好的循环稳定性。从图 4b 可知, 第1 周 与第 50 周的容量差距并不明显, 在第1 周循环过程 中充电、放电比容量分别为79.47、78.76 mAh·g⁻¹;在 第50周时充电、放电比容量分别为75.48、75.52 mAh·g⁻¹,容量保持率为94.98%,这种较高的容量保 持率表明电池在充放电过程中状态较为稳定,在晶 体中Na⁺脱出和嵌入的过程中其脱出量与嵌入量几 乎相等。在平台数量上,3.2~4.0 V与3.5~2.8 V之间 出现了2条互相对应的充放电平台,充放电过程表 现出了较为明显的对称性。从图4c中可以看出,在 4.5 V高电压的充放电情况下,在第1周和第15周的 充放电过程中,电池首次充电、放电比容量分别为 193.60、163.23 mAh·g⁻¹,充放电曲线不对称。前30 周电池容量大幅度衰减,后20周的衰减趋于平缓,

表1 三种材料循环50周后的性能对比

Sample	Initial charge	Initial discharge	Charge capacity after	Discharge capacity after	Capacity
	capacity / $(mAh \! \cdot \! g^{\! -1})$	capacity / $(mAh \boldsymbol{\cdot} g^{-1})$	50 cycles / $(mAh {\boldsymbol \cdot} g^{-1})$	50 cycles / $(mAh \boldsymbol{\cdot} g^{-1})$	retention / $\%$
$Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$	105.08	95.34	12.73	12.76	12.14
$Na_{2/3}Mn_{1/2}Ni_{1/2}O_2$	103.88	104.87	74.94	74.30	72.14
$Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O_2$	94.99	96.93	76.40	76.39	80.43





图4 1.0C下不同电压范围内 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂的充放电曲线

Fig.4 Charge-discharge curves of $Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ under different voltage ranges at 1.0C

表现出了稳定的循环性能,第30周充电、放电比容 量分别为95.59、93.80 mAh·g⁻¹,与首次充放电过程 相比,容量保持率为49.37%;在50周循环后,充电、 放电比容量分别为77.54、78.15 mAh·g⁻¹,相比于第 15 周的容量保持率为81.12%;第30~50 周的容量保 持率为92.31%,说明随着循环次数的增加,电池稳 定性逐步提高。从图4d可以看出,在1.5~4.0V电 压范围内,电池能够维持对称的充放电行为,首次 充电、放电比容量分别为94.99、96.93 mAh·g⁻¹;50周 循环之后,充电、放电比容量分别变为76.40、76.39 mAh·g⁻¹,库仑效率为80.43%,且出现了多个平滑的 充放电平台。对比图4c、4d,该材料在4.0~4.5 V的 电压范围内发生了不可逆的相变过程,造成了电池 储存容量的衰减,在4.0~4.5 V的电压内电池有一条 较长的相变平台,但随着循环次数的进行而消失。 综上所述,该材料在2.0~4.0 V电压范围内有最好的 循环稳定性。

通过 CV 曲线研究了在电压范围 1.2~4.5 V 和 2.0~4.0 V 内正极材料的电化学性能。从图 5a 可以 看出,在 2.8 V/2.2 V、3.3 V/3.4 V、3.7 V/3.8 V 处有 3 对可逆的氧化还原反应峰。第1周的 CV 曲线明显 不同于后 2个循环,表明材料在首次充放电过程中, 由于高压区(4.0~4.5 V)的存在,发生了不可逆的相 变和副反应(如电解液的分解)^[11]。除了首次循环中 的独特特性和不可逆性外,在后续第2、3周循环中 3.4 与 3.8 V 的峰有合并的趋势,且重合度较高,表明 材料在首圈循环过后就造成了结构的变化,峰的波 动性开始降低,这也从侧面体现了材料在充放电曲 线中循环容量降低。由图 5b 可知,在 2.4 V /3.5 V 和 3.1 V /3.9 V 处有 2 对可逆的氧化还原反应峰。材料 在 4.0 V 以下的电压区表现出较好的电化学氧化还 原反应的可逆性,电化学可逆性与上限截止电压 有关。

长循环性能可以更好地揭示不同电压下的循 环稳定状态,图6显示了在1.0C下,4个不同充放电 电压范围(1.5~4.0 V、1.5~4.5 V、2.0~4.0 V、1.2~4.5 V) 内 Na23 Mn13 Bi13 Ni13 O2 材料的长循环性能。对比图 6a、6d可知,材料在1.5~4.0 V内的首次放电比容量 为96.93 mAh·g⁻¹,相比于2.0~4.0 V的79.46 mAh·g⁻¹ 容量有所提高。50次循环后,比容量分别为76.39、 75.48 mAh·g⁻¹,容量保持率分别为78.81%、95.1%, 后者容量保持率较高。低电压下充放电不够均衡 是造成1.5~4.0 V范围内材料容量衰减严重的原因。 在电压范围 2.0~4.0 V 内材料的充放电效率大大提 高并保持在99.9%以上,循环850周后,电池依旧有 62.04 mAh·g⁻¹的比容量,说明材料稳定性得到了大 幅度提高。对比图 6b、6c,在1.5~4.5 V 与 1.2~4.5 V 的电压范围内材料都经过了大规模的容量衰退,衰 退程度达到了近50%,但在衰退以后材料依旧能够 保持一定的容量稳定循环,这意味着在高电压范围 下该材料能够储存能量并释放能量。2种电压下二 者有着类似的循环衰减趋势,都是在循环1~10周后 开始稳定。其差异在于,相比于1.5~4.5 V电压范 围,1.2~4.5 V电压范围内充放电波动性较大,容量 较高,稳定性较差,虽然能够保持循环容量衰减的 状态,但通过循环保持率可以看出材料在循环过程 中充放电并不能一直平稳衰减,而是会在部分循环 圈数下出现波动。不同电压下长循环性能的研究





图 5 在 1 mV·s⁻¹、不同电压窗口下 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂的 CV 曲线 Fig.5 CV curves of Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂ under different voltage ranges at 1 mV·s⁻¹ 表明,该材料在低电压下能够均匀而又稳定地循环,在高电压下容量虽然衰减严重,但随着循环圈数的增加,后期也能够保持一定稳定性,证明该材料在高电压下有着可观的充放电能力。

该材料在2.0~4.0 V电压范围内有最好的循环 稳定性,因此深入探究2.0~4.0 V电压范围内的倍率 性能,能够更好地分析该材料在不同倍率下展现出 来的容量变化和循环过程中的稳定性,如图7所示。 由图7a可知,在0.2C恒流充放电下,充放电比容量 为105 mAh·g⁻¹左右,随着倍率的增大,在0.5C下充 放电比容量达到90 mAh·g⁻¹以上,在经过1.0C与 2.0C充放电过后,在0.5C时容量重回90 mAh·g⁻¹,表



图 7 2.0-4.0 V范围内 Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂的(a) 倍率性能和(b) 不同倍率下的充放电曲线 Fig.7 (a) Rate performance and (b) charge-discharge curves at different rates of Na_{2/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}Ni_{1/3}O₂ under 2.0-4.0 V

明材料在2.0~4.0 V电压范围内不同的倍率下具有 良好的稳定性,但在2.0C时材料仅有40mAh·g⁻¹左 右的比容量,虽在循环过程中衰减幅度不大,但容 量较低。图7b是在2.0~4.0 V的电压范围内0.2C、 0.5C、1.0C、2.0C下充放电曲线,在0.2C时出现了2 个较为明显的电压平台,随着倍率的增大,平台变 得不明显。在2.0C时,平台消失,表明该材料在 2.0C下,Na⁺的脱出与嵌入过程混杂,无法形成明显 的充放电平台,倍率性能较差,虽然有一定的容量, 但随着电流的继续增加,容量会直线降低。

3 结 论

通过溶胶-凝胶法制备 Na23 Mn13 Bi13 Ni13 O2 片层 状金属氧化物,并将其作为正极材料在空气气氛下 组装为电池,在不同电压范围对材料进行电化学测 试。结果表明:(1) 以Na23Mn13Bi13Ni13O2材料作为正 极组装的电池具有更宽的电压范围(4.0~4.5 V),在 此范围内进行充放电,电池具有稳定的循环性能; (2) 该电池在 2.0~4.0 V 电压范围内具有更优异的循 环稳定性,首次充电比容量达到了79.47 mAh·g⁻¹, 而首次放电比容量为78.76 mAh·g⁻¹,循环850 周后 的容量保持率为81%;(3)在其他的电压范围内,即 使充电电压达到4.5 V,材料也不会发生剧烈形变, 能够稳定循环,在高电压循环后,容量会逐渐接近 2.0~4.0 V时的稳定容量,高电压4.0~4.5 V范围内的 平台消失,4.0 V以下的电压平台依旧存在。以上表 明,通过掺杂Mn、Bi元素能够提高三元钠离子电池 正极材料的循环稳定性,增加电压范围和容量。

参考文献:

- [1]Pimlott J L, Street R J, Down M P, Banks C E. Electrochemical overview: A summary of ACo_xMn_yNi₂O₂ and metal oxides as versatile cathode materials for metal-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2021,31**(51): 2107761
- [2]Xiang X D, Zhang K, Chen J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2015,27(36):5343-5364
- [3]Wheeler S, Capone I, Day S, Tang C, Pasta M. Low-potential prussian blue analogues for sodium-ion batteries: Manganese hexacyanochromate. *Chem. Mater.*, 2019,31(7):2619-2626

[4]Delmas C, Fouassier C, Hagenmuller P. Structural classification and properties of the layered oxides. *Physica. B+C*, **1980,99**(1):81-85

报

- [5]Han M H, Gonzalo E, Singh G, Rojo T. A comprehensive review of sodium layered oxides: Powerful cathodes for Na-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, **2015**,**8**(1):81-102
- [6]Park K, Yu B C, Goodenough J B. Electrochemical and chemical properties of Na₂NiO₂ as a cathode additive for a rechargeable sodium battery. *Chem. Mater.*, 2015,27(19):6682-6688
- [7]Wang Y, Li W, Hu G, Peng Z D, Cao Y B, Gao H C, Du K, Goodenough J B. Electrochemical performance of large-grained NaCrO₂ cathode materials for Na - ion batteries synthesized by decomposition of Na₂Cr₂O₇·2H₂O. *Chem. Mater.*, **2019**,**31**(14):5214-5223
- [8]Khan M A, Han D, Lee G, Kim Y I, Kang Y M. P2/O3 phase-integrated Na_{0.7}MnO₂ cathode materials for sodium-ion rechargeable batteries. J. Alloy. Compd., 2019,771:987-993
- [9]Gao L, Chen S, Hu H, Cheng H Y, Zhang L L, Yang X L. Hierarchical Na_xCoO₂ microspheres with low surface area toward high performance sodium ion batteries. *Mater. Lett.*, 2020,260:126965
- [10]孙媛媛,李思卿,王成儒,钱昱骁,郑时有,袁涛.钠离子电池层状 过渡金属氧化物正极材料的研究进展.稀有金属,2022,46(6): 776-795
- SUN Y Y, LI S Q, WANG C R, QIAN Y X, ZHENG S Y, YUAN T. Research proaress of lavered transition metal oxide cathode materials for sodium ion batteries. *Chinese Journal of Rare Metals*, **2022**,**46** (6):776-795
- [11]Wang L G, Wang J J, Zhang X Y, Ren Y, Zuo P J, Yin G P, Wang J. Unravelling the origin of irreversible capacity loss in NaNiO₂ for high voltage sodium ion batteries. *Nano Energy*, 2017,34:215-223
- [12]Kaushalya R, Iyngaran P, Kuganathan N, Chroneos A. Defect, diffusion and dopant properties of NaNiO₂: Atomistic simulation study. *Energies*, 2019,12(16):3094
- [13]Komaba S, Yabuuchi N, Nakayama T, Ogata A, Ishikawa T, Nakai I. Study on the reversible electrode reaction of Na_{1-x}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O₂ for a rechargeable sodium-ion battery. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**(11):6211-6220
- [14]Yu H, Guo S, Zhu Y, Ishida M, Zhou H. Novel titanium-based O3type $NaTi_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ as a cathode material for sodium ion batteries. *Chem. Commun.*, **2014,50**(4):457-459
- [15]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_xO₂ for Na-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, **2017**,**164**(12):A2368-A2373
- [16]何伟艳,张鹏,滕英跃,安金玲,马腾跃,刘进荣.空气中组装钠离子半电池的方法: CN202111536441.X. 2022-03-22.
 HEI W Y, ZHANG P, TENG Y Y, AN J L, MA T Y, LIU J R. Method for assembling sodium-ion half-cells in air: CN202111536441.X. 2022-03-22.