

P2型 $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 用于离子交换钾离子电池正极材料

武文俊¹, 徐彦^{2*}, 程娜², 唐煜¹, 吴强³

¹成都大学机械工程学院, 四川 成都

²新乡学院物理与电子工程学院, 河南 新乡

³新乡市太行新能源科技有限公司, 河南 新乡

收稿日期: 2024年5月27日; 录用日期: 2024年7月2日; 发布日期: 2024年7月15日

摘要

通过固相法调控 $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($y = 0, 0.2$)中Mn掺杂含量, 来制备层状氧化物正极材料并用于高性能钾离子电池电化学离子交换。应用X射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM)对材料进行表征, 了解材料的形貌结构, 并对材料进行电化学性能测试。结果表明: P2型无序化 $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ($y = 0.2$)电化学性能明显优于有序化 $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ ($y = 0$)。所制备P2型无序化 $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ($y = 0.2$)半电池在 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度时有 $87.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首圈放电比容量, 而在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的长循环中, 500圈后可以保持高达101.15%的容量, 具有高的放电比容量和优异的循环性能。和 $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ ($y = 0$)相比, $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ($y = 0.2$)电化学性能的优异是由于空位无序化结构保证了材料中 K^+ 的快速传输。

关键词

层状氧化物, 钾离子电池, 正极材料, 电化学离子交换

P2 $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ for Ion Exchange Potassium Ion Battery Cathode Material

Wenjiao Wu¹, Yan Xu^{2*}, Na Cheng², Yu Tang¹, Qiang Wu³

¹School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

²School of Physics and Electronic Engineering, Xinxiang University, Xinxiang Henan

³Xinxiang Taihang New Energy Technology Co., Ltd., Xinxiang Henan

Received: May 27th, 2024; accepted: Jul. 2nd, 2024; published: Jul. 15th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 武文俊, 徐彦, 程娜, 唐煜, 吴强. P2型 $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 用于离子交换钾离子电池正极材料[J]. 材料科学, 2024, 14(7): 1044-1050. DOI: 10.12677/ms.2024.147117

Abstract

The Mn doping content in $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($y = 0, 0.2$) is regulated by the solid phase method to prepare layered oxide cathode materials and use them for electrochemical ion exchange in high-performance potassium ion batteries. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) are used to characterize the material and understand the morphological structure of the material, and were tested for the electrochemical properties of the material. The results show that the electrochemical performance of P2 unordered $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ($y = 0.2$) is significantly better than that of ordered $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ ($y = 0$). The prepared P2 unordered $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ($y = 0.2$) semi-battery has a first-ring discharge ratio capacity of $87.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, while in long cycles under $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ current density, 500 cycles can maintain a capacity of up to 101.15% after 500 cycles, with high discharge ratio capacity and excellent circulation performance. Compared with $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ ($y = 0$), the excellent electrochemical performance of $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ($y = 0.2$) is due to the vacancy-disordered structure ensuring the rapid transmission of K^+ in the material.

Keywords

Layered Oxides, Potassium Ion Batteries, Positive Materials, Electrochemical Ion Exchange

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着社会经济的快速发展,化石燃料的消耗与日俱增,造成了严重的环境污染,人类的生活受到了很大的影响。探索持续、环保的可再生能源系统至关重要[1]。锂离子电池(LIBs)由于具有极高的能量密度和长循环稳定性,已被广泛应用于便携式电子产品和电动汽车的供电和储能中[2] [3]。然而,锂资源分布不均和价格上涨引发了对锂离子电池替代储能技术的探索,如钠离子电池、镁离子电池和钾离子电池(PIBs)。其中,PIBs成本低,钾资源丰富,电化学反应机理与LIBs相似,因此被认为是理想的选择。在过去的几年里,PIBs引起了人们的广泛关注,许多化合物已经被研究作为PIBs的电极材料。其中,Co, Mn 基层状氧化物具有良好的电化学性能。Nathan 等人最近的研究表明,与 P2- $\text{K}_{0.7}[\text{Cr}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}]\text{O}_2$ 相比,离子交换的 P2 型 $\text{K}_{0.62}\text{Na}_{0.08}[\text{Cr}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}]\text{O}_2$ 在充放电过程中晶格变化更小,循环稳定性更高[4]。这说明离子交换法可以作为开发多价离子电池(包括锌离子和钙离子电池)新型正极材料的有效方法[5]。

基于此,本文以固相法合成 P2 型 $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料并用于钾离子电池来进行电化学离子交换。对其进行电化学性能测试,并分析了其与未掺杂 Mn 时 $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ 正极材料的电化学循环性能差异的原因。从多个角度详细研究了是否掺杂 Mn 对晶体材料结构、电化学、动力学的影响。

2. 研究方法

2.1. 材料的合成

$\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($y = 0, 0.2$) (NCM0, NCM2)的制备:利用 Na_2CO_3 (POCH, 98%)、 Co_3O_4 (Sigma-Aldrich, 99%)和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%)前驱体通过高温固相反应合成。首先,在玛瑙研钵中按

照所需比例手动研磨三种前驱体 3 个小时, 为了补偿钠的挥发性, 添加了过量的 5wt% Na_2CO_3 。然后, 将研磨均匀的混合物在空气中加热至 850°C 并保温[6]。冷却至室温后研磨并再次升温到 850°C 保温, 最后自然冷却至室温, 将样品收集并储存在充满高纯氩气的干燥箱中。

电化学离子交换: 将制备的 NCM0, NCM2 组装成钾离子半电池, 通过多次恒流充放电, 进行 Na, K 离子的脱嵌, 来实现电化学离子交换。

2.2. K 离子扣式电池的组装

正极极片的制备: 采用电池级聚偏氟乙烯(PVDF)作为粘结剂, N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂, 乙炔黑作为导电剂。先将适量 NMP 与 PVDF 在磁力搅拌机上密封混合搅拌半小时, 同时用天平称量适量的正极材料和乙炔黑混合并手动研磨, 将研磨后的黑色粉末加入混合搅拌后的 NMP 中继续搅拌若干小时。正极材料: 乙炔黑: PVDF = 7:2:1。搅拌结束后, 将混合浆料均匀涂抹到铝箔暗面上, 放入 50° 真空干燥箱干燥 12 小时。选取材料分布均匀完整的区域, 用手动切片机将其裁成直径 12 mm 的圆形电池正极极片, 将极片称重算出活性物质重量后, 放入充满高纯氩气的手套箱中备用。

扣式电池的组装: 在水氧含量均小于 0.1 ppm 的手套箱中进行 CR2023 扣式半电池的组装。组装顺序是正极壳、弹片、垫片、正极极片、两滴电解液、玻璃纤维隔膜、两滴电解液、钾块。其中所用电解液为 1 M KFSI EC:DEC (1:1)。半电池组装完成后, 在 $50\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的压力下压紧, 静置 8 小时再进行性能测试。

2.3. 表征与测试仪器

采用(德国布鲁克 D8 Advance) X 射线衍射技术(XRD)对材料进行测试, 扫描 2θ 的范围设定为 $10^\circ\sim 80^\circ$; 使用捷克 FEI 公司生产的 Quanta 250 FEG 型号的场发射电子扫描显微镜(SEM), 通过观察不同放大倍数的扫描图像, 对所制备材料进行形貌分析; 使用深圳新威电池测试仪在设置温度为 28° 的恒温箱中进行电化学循环测试; 采用型号为 CS350 的武汉科思特电化学工作站进行电化学阻抗(EIS)测试。

3. 结果与讨论

3.1. 结构及形貌表征

为了具体分析制备产物的物相结构, 对不同比例合成的材料进行了 XRD 检测, 如图 1 所示。通过对比发现, 两种不同 Co、Mn 含量的 XRD 衍射图像的峰型与峰位都可以与卡片 $\text{P2-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ (PDF No. 30-1182), 空间群 P63/mmc 相匹配[7], 说明两种 NCM 样品都对应 $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 相。也可以看出在约 16.28° 、 32.83° 、 36.69° 、 40.33° 、 44.62° 、 50.05° 、 63.80° 、 65.99° 和 68.50° 处的主要衍射峰可与 $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ (002)、(004)、(100)、(102)、(103)、(104)、(106)、(110)和(112)晶面一一相对应(PDF No. 30-1182), 并且没有较明显的杂峰, 说明材料未引入杂质。样品图像峰型比较尖锐, 说明两种 NCM 样品的结晶度良好。

在图谱中可以看出, 与 NCM0 相比, NCM2 样品的(002)晶面衍射峰向低角度偏移, 根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$, θ 减小则 d 增大, 晶面间距增大。表明锰离子成功进入了晶格, 锰元素掺杂成功。也表明 Mn 掺杂对 NCM 中主晶相的空间结构没有显著影响。

采用 SEM 对制得的 NCM0, NCM2 正极材料进行了形貌观测, 如图 2。SEM 的扫描图像可以用来观测材料的形貌特征并测量颗粒粒径的大小。可以看出 NCM0, NCM2 样品呈现出分布较为均匀的板块状结构, 是典型的固相法烧结所得材料形貌。表面偶有粘连块状, 厚度大概为 500 nm 左右, 粒径大小为 2 到 5 μm 之间。和表面较为粗糙的 NCM0 相比, 掺杂少量 Mn 元素后的 NCM2 明显光滑了很多。光滑的形貌利于钾离子的嵌入及脱出, 良好的形貌往往可以获得较好的电化学性能。

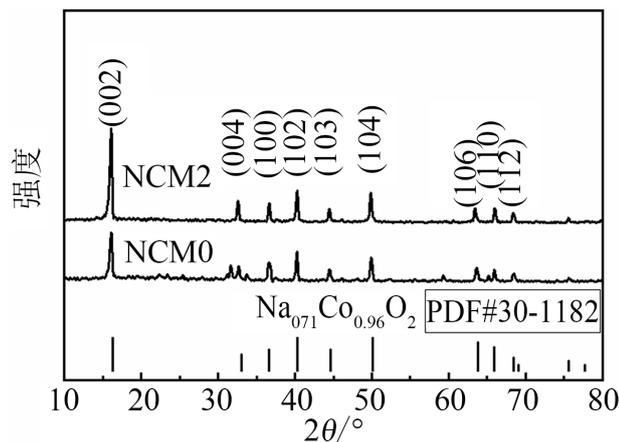


Figure 1. XRD patterns of NCM0 and NCM2

图 1. NCM0, NCM2 的 XRD 图

3.2. 电化学性能测试分析

经电化学离子交换处理后,在 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流下用恒流电源对 NCM0, NCM2 进行了充放电测试,电压范围为 $1.5\sim 3.75 \text{ V}$ (vs. K^+/K)。为了探究 Mn 取代对钾嵌入过程的影响,如图 3 给出了所得的两种正极材料 $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($y = 0, 0.2$) 的放电曲线。可以看到, $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ 正极材料呈现阶梯状的电压曲线,有几个特征电位伪平台,这可以解释为该材料的复杂电子结构与氧的非化学计量和 K 离子在 $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ 中的有序有关。从图 3 中我们可以看出,当 20% 的 Co 被 Mn 代替后,放电曲线更为平滑,容量得到提升。放电曲线特性有了很大的改善(电压范围内放电曲线的单调性),说明形成了空位无序化结构,这一点和之前的报道类似[6]。调控离子掺杂并得到空位无序化结构的层状氧化物是改善钾离子电池电化学性能的重要手段之一。

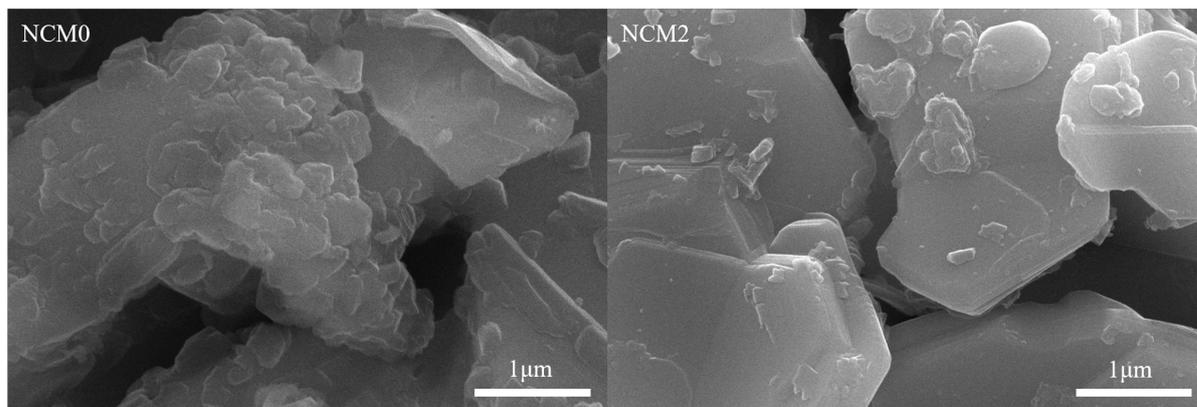


Figure 2. SEM images of NCM0 and NCM2

图 2. NCM0, NCM2 的 SEM 图

两个正极材料都需要一个活化过程,以及电化学交换过程来保持稳定性[8]。如图 4,空位有序化 NCM0 的首圈放电容量为 $53.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而空位无序化 NCM2 表现出更高的 $87.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。循环 100 次后,它们的放电容量分别为 50.8 、 $78.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可以看到,NCM2 的综合电化学性能是更优异的。

在 $20\sim 500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内,测试了 NCM0, NCM2 的倍率性能,如图 5 所示。

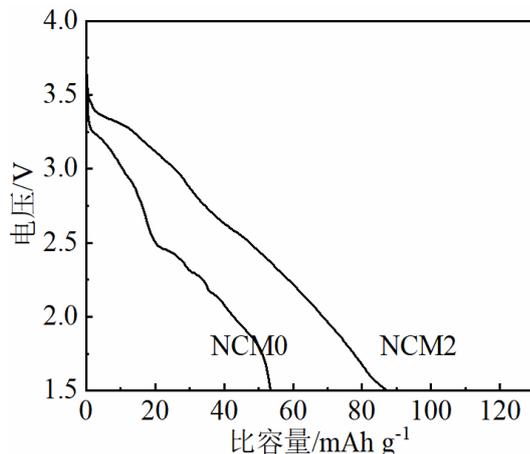


Figure 3. Discharge curve of NCM0, first circle of NCM2 at $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ current

图 3. $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下 NCM0, NCM2 第一圈放电曲线

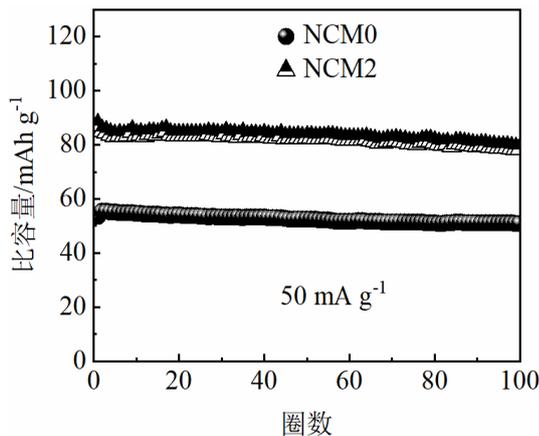


Figure 4. Comparison of NCM0, NCM2 discharge cycle performance

图 4. NCM0, NCM2 放电循环性能对比

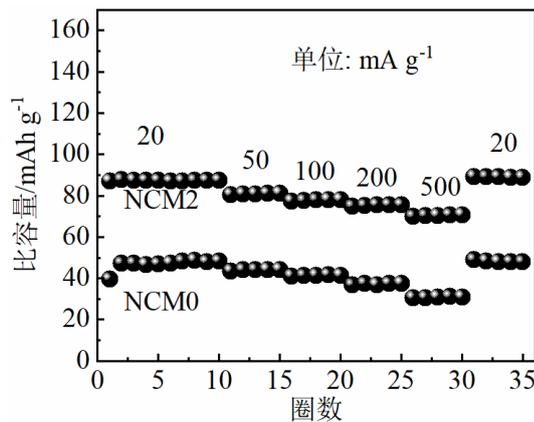


Figure 5. Comparison of NCM0, NCM2 rate cycle performance

图 5. NCM0, NCM2 倍率循环性能对比

在 NCM2 正极中, 在 20、50、100、200 和 500 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的放电容量分别为 124.5、115、110.6、106.7 和 99.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当电流密度恢复到 20 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, NCM2 的放电容量仍能保持 127.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。不论是在何种电流密度下, 空位无序化 NCM2 的放电容量始终高于空位有序化 NCM0。少量 Mn 的掺杂提升了 NCM0 的比容量, 这和上述结论是一致的。

图 6 为 NCM2 在 100 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下 500 圈放电循环和库伦效率。和 50 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下循环相比, 100 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下循环更加稳定。在 100 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下, NCM2 的初始放电容量约为 60.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 15 圈后放电容量升到了最高 67.71 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量的提升可能是因为电池的活化以及电化学离子交换的进行。循环 500 圈后, 放电容量降至 61.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 101.15%。首圈库伦效率为 92.35%, 经过数圈活化后, 便稳定地维持在 98% 左右。

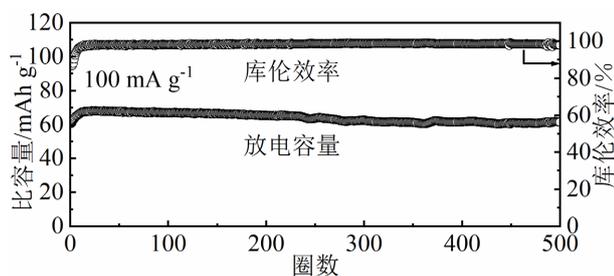


Figure 6. Long-cycle performance of NCM2

图 6. NCM2 的长循环性能

3.3. 扩散动力学分析

为进一步研究空位有序化 NCM0 与空位无序化 NCM2 在扩散动力学的区别, 将两种材料组装的扣式钾离子半电池进行了电化学阻抗(EIS)测试及分析, 如图 7。其中高频部分半圆代表相对应的电池电阻, 低频部分斜线斜率代表电极材料中离子扩散阻抗。通过对比可以看到, 和空位有序化 NCM0 相比, 空位无序化 NCM2 对应的高频区半圆直径更大, 对应的低频区斜线斜率更大。说明空位无序化 NCM2 有着更小的电荷转移阻抗, 具有更快的离子扩散速率。

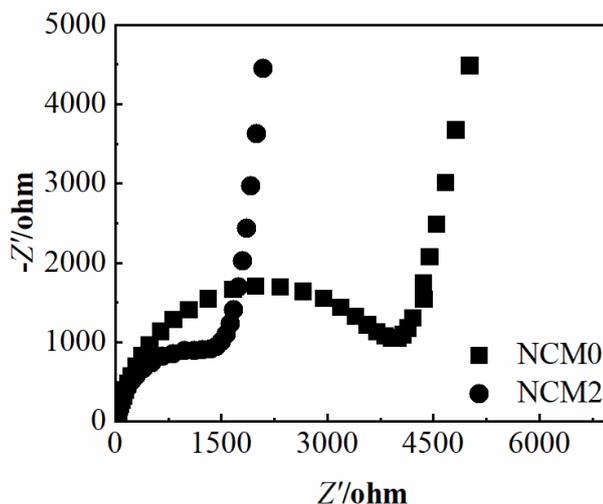


Figure 7. The EIS plots of NCM0 and NCM2

图 7. NCM0 和 NCM2 的 EIS 图

4. 结果与讨论

本研究通过固相法制备了空位有序化 NCM0, 并通过 Mn 离子掺杂的方法, 制备出了空位无序化 P2 型层状结构 NCM2, 成功实现了由空位有序化结构到空位无序化结构的转变。将材料制备成钾离子半电池进行电化学离子交换, 并进行电化学性能测试。空位无序化 P2 型层状结构 NCM2 在 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度时有 $87.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首圈放电比容量, 100 个循环后可以保持 90% 的比容量。而在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的长循环中, 500 个循环后可以保持高达 101.15% 的容量, 具有优异的循环性能。NCM2 性能明显优于空位有序化 NCM0, 分析其原因为空位无序化 NCM2 有着更小的电荷转移阻抗, 具有更快的离子扩散速度。

基金项目

感谢河南省科技攻关项目(222102240071), 横向项目低温钠离子电池正负极材料及电池生产工艺的研发(2023410707000503)的支持。

参考文献

- [1] Li, F., Wei, Z., Manthiram, A., *et al.* (2019) Sodium-Based Batteries: From Critical Materials to Battery Systems. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 9406-9431. <https://doi.org/10.1039/C8TA11999F>
- [2] Cha, H., Kim, J., Lee, Y., *et al.* (2018) Issues and Challenges Facing Flexible Lithium-Ion Batteries for Practical Application. *Small*, **14**, Article 1702989. <https://doi.org/10.1002/sml.201702989>
- [3] Winter, M., Barnett, B. and Xu, K. (2018) Before Li Ion Batteries. *Chemical Reviews*, **118**, 11433-11456. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00422>
- [4] Nathan, M.G.T., Park, W.B., Naveen, N., *et al.* (2020) A Comparison of As-Synthesized P2- $\text{K}_{0.70}[\text{Cr}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}]\text{O}_2$ and Ion-Exchanged P2- $\text{K}_{0.62}\text{Na}_{0.08}[\text{Cr}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}]\text{O}_2$ Demonstrates the Superiority of the Latter as a Potassium-Ion Battery Cathode. *Journal of the Electrochemical Society*, **167**, Article 100507. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9568>
- [5] Kim, H., Byeon, Y.W., Wang, J., *et al.* (2022) Understanding of Electrochemical K^+/Na^+ Exchange Mechanisms in Layered Oxides. *Energy Storage Materials*, **47**, 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.01.057>
- [6] Baster, D., Zając, W., Kondracki, Ł., *et al.* (2016) Improvement of Electrochemical Performance of $\text{Na}_{0.7}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ —Cathode Material for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Solid State Ionics*, **288**, 213-218. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.003>
- [7] Li, X., Wang, J., Duan, F., *et al.* (2022) Improved Cycling Stability of P2-Type $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ Cathode Material by Optimizing Ti Doping. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **26**, 269-280. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-05067-w>
- [8] Wang, J., Li, X., Xu, Y., *et al.* (2021) Interlayer Spacing-Controlled $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ with High Pseudocapacitance for Enhanced Sodium Storage. *Energy & Fuels*, **35**, 3479-3489. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04011>