

废旧 LiCoO_2 改性钠离子电池 $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料

侯香龙, 冯绪勇, 徐义俭, 吴辰华, 马 健, 叶 鹏, 项宏发

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 以废旧锂电池中的 LiCoO_2 正极材料为原料, 通过溶解回收其中的 Li、Co 元素并用于 $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的改性, 成功制备出钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.67-1.33x}\text{Li}_x\text{Co}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-2x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.035, 0.070, 0.105, 0.140$)。X 射线衍射(XRD)结果显示, $\text{Li}^+/\text{Co}^{3+}$ 可以掺杂到 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中形成固溶体, 伴随着晶胞参数的变小。X 射线光电子能谱(XPS)结果显示 $\text{Li}^+/\text{Co}^{3+}$ 的掺杂会导致部分 Mn^{3+} 被氧化为 Mn^{4+} , 降低了 Jahn-Teller 效应的影响。电化学测试表明, 与原始样相比, 改性后的 $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 容量有一定下降, 但循环稳定性和倍率性能都有所提高。当掺杂量为 0.105 时, $\text{Na}_{0.53}\text{Li}_{0.105}\text{Co}_{0.105}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.79}\text{O}_2$ 电化学性能最好, 1 C 电流密度时, 150 圈循环后的容量保持率达到 67%, 5 C 电流密度时的容量可以达到 30 mA·h/g。

关键词: 废旧锂离子电池; 钴酸锂; 回收与再利用; 钠离子电池; 铁锰酸钠

中图分类号: O614.111; TM912.9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0016-10

网络出版时间: 2021-12-27

 $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Cathode Material for Sodium Ion Battery with Modified Waste LiCoO_2

HOU Xianglong, FENG Xuyong, XU Yijian, WU Chenhua, MA Jian, YE Peng, XIANG Hongfa

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Different amounts of LiCoO_2 from waste lithium-ion batteries were dissolved in nitrite acid and the recovered Li and Co were used to modify $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode by a sol-gel method. Based on the results by X-ray diffraction, $\text{Li}^+/\text{Co}^{3+}$ ions were doped into $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, with the smaller lattice parameters. The results by X-ray photoelectron spectroscopy show that the doping of Li/Co ions leads to the conversion of Mn^{3+} ions to Mn^{4+} ions, resulting in the less Jahn teller effect. The results by electrochemical tests indicate that the cycle stability and rate performance of the modified $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ improve due to LiCoO_2 modification. The sample with x of 0.105 (*i.e.*, $\text{Na}_{0.53}\text{Li}_{0.105}\text{Co}_{0.105}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.79}\text{O}_2$) possesses a capacity retention of 67% after 150 cycles at a current density of 1 C, and a specific capacity is 30 mA·h/g at 5 C.

Keywords: waste lithium-ion batteries; lithium cobalt oxide; recycling and reuse; sodium ion batteries; sodium iron manganese oxide

近年来, 随着人类对能源需求量日益增长, 高能量密度和常使用寿命的锂离子电池(LIBs)得到大规模应用, 产生的废旧 LIBs 数量也在逐年增加^[1-3]。废旧 LIBs 中通常含有大量贵金属元素(如 Li、Co 和 Ni)和有毒电解液存在。如果处理不当, 很可能造成不可再生资源的浪费和环境的污染^[4]。对废旧 LIBs 的回收再利用不仅可以减少对环境的污染,

在一定程度上也可以缓解资源短缺的问题^[5-6], 对生态环境和锂离子电池的可持续发展具有重要意义。

钴酸锂正极(LiCoO_2 , LCO)具有高能量密度、高工作电压的优点。作为最早研发并商用的 LIBs, 经过多年的发展, 目前仍广泛应用在大多数电子设备中。根据资料显示, 2020 年 LCO 电池在整个 LIBs 市场占比 16%, 仅次于三元电池和磷酸铁锂电池^[7]。

收稿日期: 2021-08-13。 修订日期: 2021-09-01。

基金项目: 国家自然科学基金(52072105, 21676067)资助项目。

第一作者: 侯香龙(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 项宏发(1981—), 男, 博士, 教授;

冯绪勇(1986—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2021-08-13. Revised date: 2021-09-01.

First author: HOU Xianglong (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 728987021@qq.com

Correspondent author: XIANG Hongfa (1981—), male, Ph.D., Professor.

FENG Xuyong (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hfxiang@hfut.edu.cn (XIANG Hongfa);

2021800026@hfut.edu.cn (FENG Xuyong)

每年产生的废旧 LCO 比例和绝对数量都很大,并且在未来还会持续增长,迫切需要合理有效的方法来解决废旧 LCO 电池的回收再利用。目前众多学者已经对 LCO 的回收进行了许多研究,例如用酸浸法从废旧 LCO 中提取 Li、Co 元素^[8-9],通过补锂等方法实现 LCO 正极材料的修复再生^[10]。但是酸浸出法步骤比较复杂,且过程中产生大量的废水对环境污染大。LCO 修复再生则由于废旧 LCO 的健康状态不一致而面临批次稳定性问题,不利于修复 LCO 的广泛应用。

随着动力电池和储能电池市场的不断扩大,锂资源的快速消耗导致其短缺问题愈发严峻,价格不断上涨。为解决这一问题,研究人员和企业开始探索锂电池的替代品,钠离子电池(SIBs)被认为是其中的佼佼者。SIBs 的反应机理与 LIBs 类似,安全性比 LIBs 更好,已成为储能电池未来的重要发展方向之一^[11]。同时钠资源在地壳中含量更高、成本更低,是一种较好的 LIBs 替代品。类似于 LIBs 层状正极材料,使用 Na^+ 取代 Li^+ 的层状过渡金属氧化物可以作为 SIBs 的正极材料^[12-13]。例如 P2 型 $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (NFMO) 作为 SIBs 的正极材料具有能量密度高、成本低、资源丰富和环境无害的优点,是一种被广泛研究的 SIBs 正极^[14-17]。然而, NFMO 材料在充放电过程中的不可逆相变、 Mn^{3+} 引起的 Jahn-Teller 效应以及电解液的分解等问题都导致 NFMO 的循环稳定性差,限制了其商业化进程^[18]。研究发现,通过掺杂一些金属元素可以改善 P2 型 NFMO 正极材料的电化学性能。例如在过渡金属位掺杂 Al 元素可以增加 NFMO 材料金属之间的层间距(d 间距),从而增加 Na^+ 的嵌入/脱出能力,减轻了不可逆相变,提高了循环稳定性和倍率性能^[19-20]。使用 Ti 元素取代 NFMO 的 Fe 或 Mn 位置可以增加晶体结构中的 Na 层厚度,同时可抑制 Fe 向 Na 层的迁移,促进 Na^+ 的扩散^[21-23]。掺杂 V 元素可以替代 Mn^{3+} 抑制 Jahn-Teller 效应,提高 NFMO 材料在充放电过程中的结构稳定性^[24]。掺杂 Mg 可以将部分 P2 相结构转变为 O3 相,而 P2-O3 相的共存能有效提高 NFMO 材料的电化学性能^[25],尽管对 P2 型 NFMO 正极材料的改性研究已经取得了良好的成果,但改性后的电化学性能仍不能满足商业化应用的要求,需要更进一步的改进。

本研究利用回收的 LCO 进行 NFMO 正极材料的掺杂改性,以提高 NFMO 正极材料的电化学性能。首先对废旧 LCO 电池的 LCO 正极材料进行酸

溶解,再通过溶胶-凝胶法将其掺入到 NFMO 中,并系统的研究了 LCO 修饰对 NFMO 结构、形貌和电化学性能的影响。该制备工艺具有流程简单、无贵重资源损失和成本低的优点,且 LCO 改性 NFMO 的样品电化学性能获得了显著提升。因此,以废旧 LIBs 中的正极材料作为原材料进行 SIBs 正极材料的改性是可行的,为废旧 LIBs 回收与再利用的研究提供了新的思路。

1 实验

1.1 废旧 LCO 电池的回收

采用比亚迪股份有限公司生产的手机电池。首先将废旧的手机电池充分放电到 2 V 以下,然后在手套箱内将电池拆解,得到正极、负极、隔膜、金属外壳和其他附件。将取出的正极极片放到 DMC 溶剂中静置清洗 5 min,再用金属勺将正极材料从铝箔上刮下来,获得 LCO、PVDF 黏结剂和乙炔黑的混合物。将获得的混合物放入马弗炉中,空气中经 800 °C 煅烧 10 h,除去乙炔黑和黏结剂,最终得到 LCO 的回收产物。

1.2 改性 NFMO 正极材料的制备

改性 NFMO 制备过程如图 1 所示,主要包括废旧 LCO 的溶解和 P2 型 $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料的制备 2 个步骤。先称取一定量的废旧 LCO 粉末(质量比分别为 NFMO 的 5%、10%、15% 和 20%),加入到配比好的稀硝酸溶液中溶解。为了提升溶解速率和溶解效果,可以加入少量的 H_2O_2 溶液并在磁力搅拌机下加热到 60 °C 搅拌溶解。当废旧 LCO 粉末完全溶解后加入摩尔质量比为 4.2:3.0:3.0 的 NaNO_3 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 混合搅拌。 NaNO_3 在化学计量表的基础上过量 5%,用于补偿高温反应过程中 Na 的挥发损失。然后在连续搅拌的过程中加入柠檬酸与 $(\text{Na}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 摩尔质量比为 1:1 的柠檬酸并加热蒸干多余的水分,直到混合溶液呈凝胶状。将凝胶放入鼓风干燥箱 120 °C 干燥 12 h 后得到蓬松多孔的前驱体。将前驱体充分研磨 30 min 后放入马弗炉中进行高温烧结。先在空气中 450 °C 烧结 5 h,除去乙酸根和硝酸根,再在 900 °C 烧结 15 h 即可得到 LCO 改性的 NFMO 正极材料粉末。为了对比改性前后的 NFMO 正极材料性能差异,以相同的工艺进行合成未掺杂 NFMO 样作为对照组。

1.3 改性 NFMO 正极材料的结构与形貌表征

样品的纯度和物相结构采用 X 射线衍射(XRD,

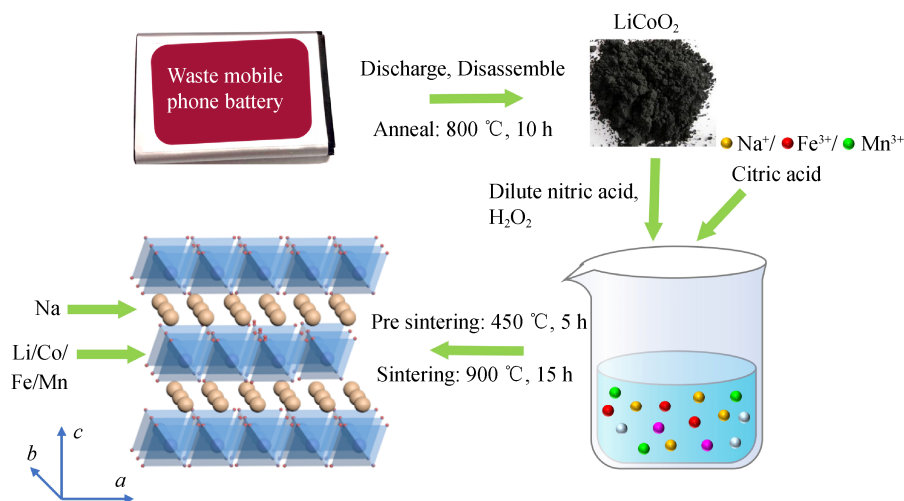
图1 LiCoO₂ (LCO)改性 Na_{0.67}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂ (NFMO)正极材料制备过程

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of LCO modified NFMO cathode materials

SmartLab, 3kW)进行表征。所用 X 射线为 Cu K_α ($\lambda=1.5406 \times 10^{-11}$ m), 扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。NFMO 改性前后样品表面颗粒的尺寸和形貌采用扫描电子显微镜(SEM, 蔡司 Gemini 500 型)进行观察。样品表面金属元素的价态采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)检测。

1.4 改性 NFMO 的电化学性能表征

将制备好的 NFMO 正极材料粉末与导电剂(乙炔黑)、黏结剂(PVDF)以质量比 8:1:1 混合, 再加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)作溶剂。球磨 30 min 得到混合均匀的浆料, 用 120 μm 的刮刀将混合浆料涂覆在铝箔集流体上, 涂覆后的电极放入鼓风干燥箱 80 $^\circ\text{C}$ 烘干 12 h, 将烘干的电极裁剪成直径为 10 mm 的正极极片, 得到的极片活性物质负载量约 2~3 mg/cm^2 。NFMO 半电池以 NFMO 为正极, 金属钠为负极, 玻璃纤维(GF-A)为隔膜。电解液为 1 mol/L NaClO₄ 溶解于碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC)混合溶液(体积比为 1:1), 加上 5% (质量分数)的氟代碳酸乙烯酯(FEC)添加剂。在充满氩气的手套箱中将钠负极片、电解液、隔膜、NFMO 正极片依次装入 2032 扣式电池并密封。将密封好的电池静置 10 h 以上, 在新威测试系统上对其进行恒流充放电测试, 充放电电压区间为 1.5~4.2 V (vs. Na⁺/Na)。先用 0.1 C 电流活化电池 3 圈再用 1 C 电流循环 150 圈。倍率测试分别设为 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1.0 C、2.0 C、5.0 C 和 0.1 C。循环伏安测试(CV)和电化学阻抗测试(EIS)采用的是上海辰华电化学工作站(CHI660E)。CV 测试的扫描速率为 0.1 mV/s, 扫描电压区间为 1.5~4.2 V (vs. Na⁺/Na)。EIS 的频率

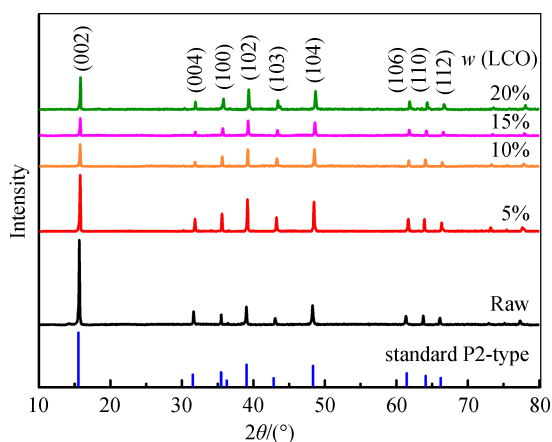
范围为 0.1 Hz~100.0 kHz, 振幅为 5 mV。所有的电化学测量都是在 25 $^\circ\text{C}$ 恒温进行。

2 结果与讨论

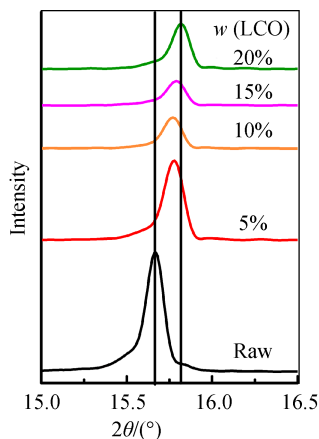
2.1 LCO 改性前后的 LNMO 材料的结构与形貌

图 2a 显示了不同质量分数的 LCO 改性前后的 NFMO 的 XRD 谱。通过对比可以看到, LCO 改性前后的 NFMO 相结构都与 P2 相的标准峰匹配良好, 且未观察到明显的杂质峰出现, 证明 LCO 改性前后的 NFMO 都具有 $P6_3/mmc$ 空间群对称性, 是典型的 P2 型层状晶体结构^[26]。这表明 Li、Co 元素已经完全进入 P2 型结构的晶格位, 形成 NFMO 的固溶体。根据之前的研究, 对于层状过渡金属氧化物材料而言, 大部分 Li⁺ 会占据过渡金属位, 当 Li⁺ 过量时, 才会有少量 Li⁺ 占据 Na⁺ 位。这是由于 Li 和 Na 的离子半径相差很大(分别为 7.60×10^{-10} m 和 1.02×10^{-10} m), 但却与过渡层金属离子的半径接近^[27-28]。而 Co³⁺ 半径 (5.45×10^{-11} m) 略小于 Fe³⁺ (6.45×10^{-11} m) 和 Mn³⁺ (6.50×10^{-11} m), 所以通常只可能取代过渡金属位, 形成 Na_{0.67-1.33x}Li_xCo_x(Fe_{0.5}Mn_{0.5})_{1-2x}O₂ ($x=0, 0.035, 0.070, 0.105, 0.140$), x 根据 LCO 与 NFMO 原料的质量比计算得到。将(002)峰放大显示(图 2b)可以看出, 随着 LCO 质量的增加, (002)峰的位置从的 15.66 $^\circ$ 向右偏移到 15.82 $^\circ$, 这是由于 Li⁺/Co³⁺ 进入过渡金属层取代 Fe³⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺ 会导致晶胞参数变小^[29]。使用 Jade 对 XRD 进行精修得到每个样品的晶胞参数 a 、 c 和晶胞体积 V , 如表 1 所示。随着 LCO 的质量分数的增加, 晶胞参数 a 的值从 2.984×10^{-10} m 下降到 2.885×10^{-10} m, 而晶胞体积 V 的值从 8.43×10^{-29} m³ 下降到 8.05×10^{-29} m³。值得注意的是, 晶胞参数的

变化并没有随着 LCO 质量的增加呈线性变化,这是由于随着掺杂量的增加,部分 Li^+ 会从过渡金属位的取代变为 Na^+ 位的取代,同时会有一定的氧空位的产生,都会导致晶胞参数的变化。



(a) XRD pattern of LCO modified NFMO cathode material



(b) Enlarged view from 15° to 16.5° in Fig. 2(a)

图 2 LCO 改性 NFMO 正极材料的 XRD 谱及 15°~16.5° 的放大图

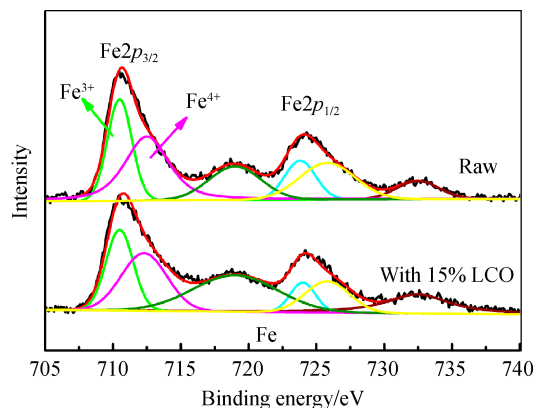
Fig. 2 XRD patterns of LCO modified NFMO cathode material and enlarged view from 15° to 16.5°

表 1 LCO 改性-P2 型 NFMO 正极材料精修后的晶胞参数
Table 1 Refined lattice parameters of LCO modified P2 NFMO cathode materials

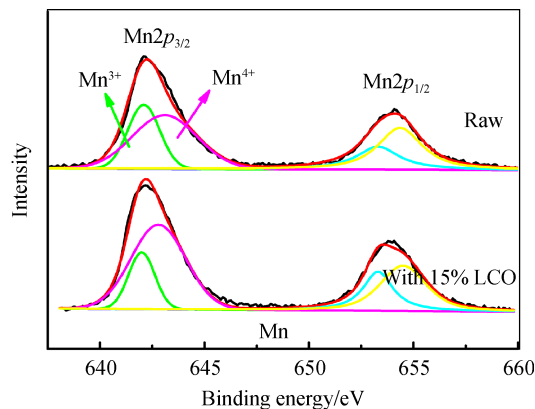
Sample	$a=b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
Raw	2.937	11.285	84.31
With 5% LCO	2.905	11.248	82.85
With 10% LCO	2.903	11.225	81.90
With 15% LCO	2.882	11.278	80.72
With 20% LCO	2.885	11.179	80.53

通过对 LCO 修饰后 NFMO 正极的组成 $[\text{Na}_{0.67-1.33x}\text{Li}_x\text{Co}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-2x}\text{O}_2]$ 分析可以发现,低价 Li^+ 取代过渡金属和 Na^+ 空位的增加都会导致过渡金属的价态升高,以达到电荷平衡。通过 X 射线光

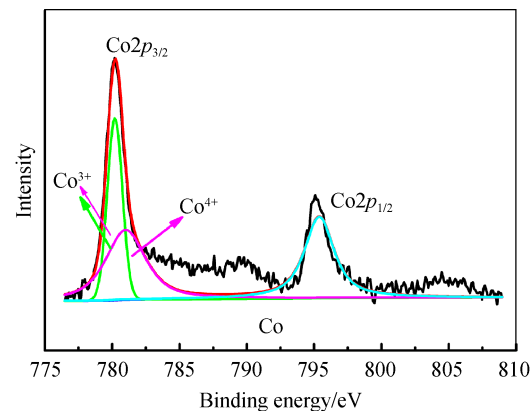
电子能谱检测样品表面金属元素的价态(图 3)可以发现, LCO 修饰后过渡金属的价态都发生了不同程度的升高。图 3a 为原始 NFMO 和 15% LCO 修饰 NFMO 的 Fe 能谱,其中 725 eV 和 710 eV 左右的峰分别对应了 Fe 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道电子的结合能^[30]。通过对 Fe 元素的 XPS 谱分析发现 NFMO 和 15% LCO 修饰 NFMO 表面的 Fe 有 2 种不同的价态 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$),并且在 LCO 修饰前后 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 的比例比较接近。图 3b 为原始 NFMO 和 15% LCO 修饰



(a) Fe 2p



(b) Mn 2p



(c) Co 2p

图 3 LCO 改性 NFMO 的 XPS 谱
Fig. 3 XPS spectra of LCO modified NFMO

NFMO 的 $\text{Mn}2p$ 能谱, 其中 Mn 也同样包含了 2 种不同的价态($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$)。跟 Fe 不同的是, 经过 LCO 修饰后的 NFMO 中 Mn^{4+} 的比例明显提高, 这也侧面证明了 Li^+ 的成功掺杂。 Mn^{4+} 的增加能有效抑制 Jahn–Teller 效应, 从而改善 NFMO 的循环稳定性^[31]。另外从 Co $2p$ 能谱(图 3c)也可以分析出 Co 是以 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 2 种价态共存的形式存在于 15% LCO 修饰 NFMO 正极材料中。

图 4a~图 4f 为 LCO 改性前后 NFMO 正极材料的 SEM 照片, 由图 4 可见, LCO 改性前后的 NFMO 样品颗粒大小均在 $3\sim5\ \mu\text{m}$ 之间, 厚度在 $0.5\ \mu\text{m}$ 左右, 且都是片层状结构。图 4a 中的 SEM 照片显示原始 NFMO 粉体颗粒较为均匀, 主要为片状, 表面有少许细小的颗粒。放大后的 SEM 照片(图 4b~图 4f)显示 LCO 改性后的颗粒略有变小, 片状形貌没有明显变化。图 5 中 15% LCO 改性的 NFMO 样

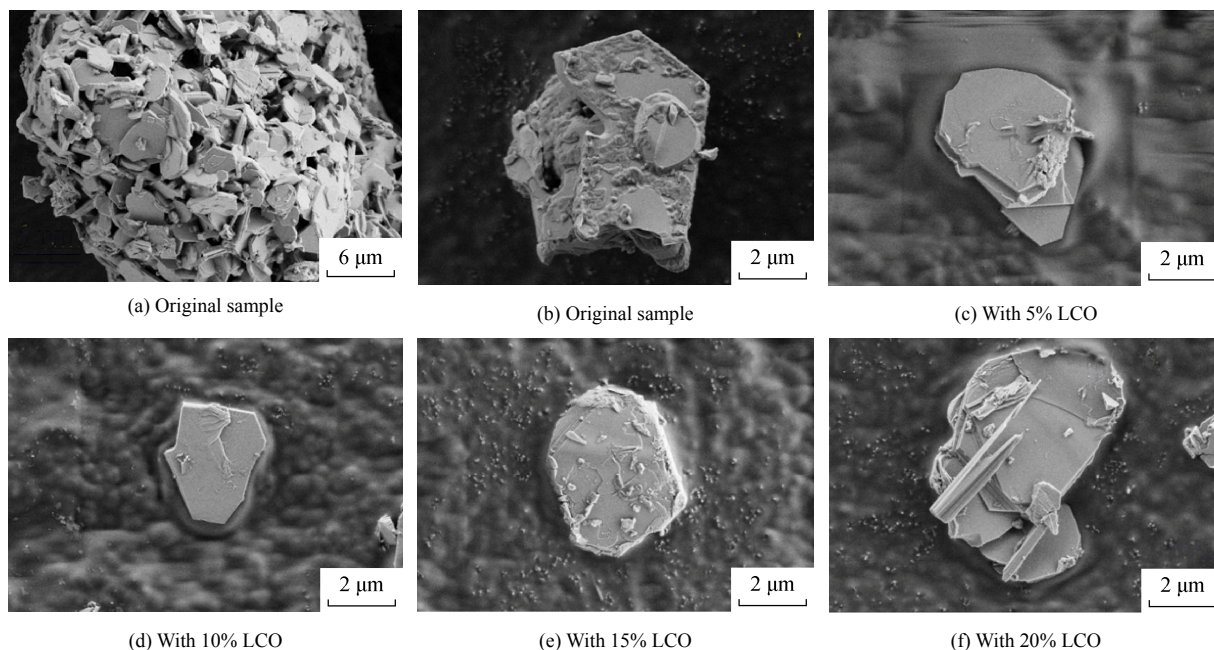


图 4 LCO 改性 NFMO 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of LCO modified NFMO

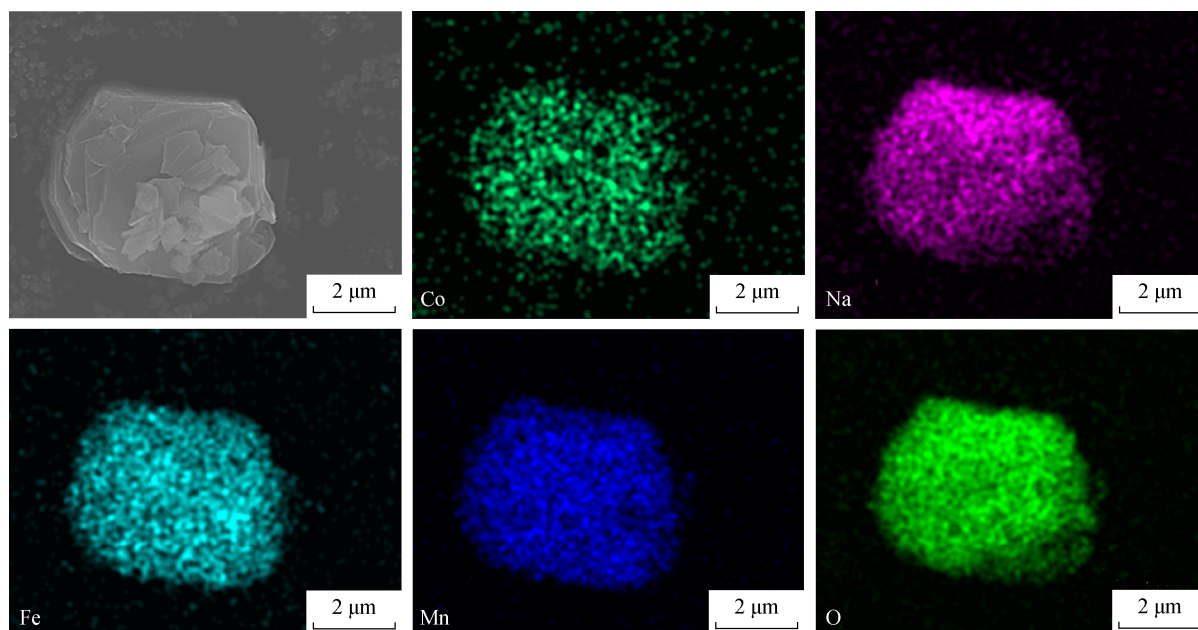


图 5 15% LCO 改性 NFMO 的 EDS 图
Fig. 5 EDS mapping of 15% LCO modified NFMO

品的能谱(EDS)结果表明, 样品中的 Na、Fe、Mn、Co 元素可以均匀分布在晶粒当中, 同样证明了 LCO 中的 Co 离子和 Li 离子已经完全掺杂到 NFMO 结构当中, 这与 XRD 测试得到的结果一致。

2.2 LCO 改性 NMO 材料的电化学性能

为了评估 LCO 改性对 NFMO 正极材料电化学性能的影响, 分别用 LCO 改性前后的 NFMO 材料组装 SIBs 电池并进行循环和倍率性能测试。图 6a 中不同材料的循环性能结果显示, 原始的 NFMO 和 LCO 改性 NFMO 正极材料在 0.1C 电流下的首次放电比容量分别为 182、173、159、154、129 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。也就是说, 随着 LCO 质量分数的增加, NFMO 的初始容量会逐渐降低。钠离子电池正极材料的容量主要跟嵌入脱出的 Na^+ 数量和转移的电子有关。对原始 NFMO 来说, 充放电过程中可以嵌入脱出 1 个 Na^+ , 同时可以通过 Fe 和 Mn 的氧化还原反应转移 1 个电子。而当 Li^+ 掺杂后, 比如 20% LCO 掺杂的样品 ($\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Fe}_{0.36}\text{Mn}_{0.36}\text{O}_2$) 受限

于过渡金属离子能够提供的电子数, 其中的 Na^+ 并不能完全的脱出。当所有的过渡金属都被氧化成 +4 价时, 材料中仍然需要有 0.42 个 Na^+ 来保持材料的电中性, 也就是只有 0.58 个 Na^+ 是可以可逆的进行嵌入脱出的, 理论容量只有原始样品的 58%。在 1C 电流下循环 150 圈后, NFMO 的比容量分别下降到 15、48、52、70、63 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。以原始 NFMO 正极材料下降最为明显, 容量保持率仅有 16%, 这也跟文献上的结果相一致^[16]。经过 LCO 改性的 NFMO 正极材料的容量保持率都有明显的提升, 随着 LCO 的增加, 容量保持率分别为 45%、59%、67%、75%, 证明 LCO 的加入可以大幅提高 NFMO 的循环稳定性。循环性能的优化主要来自于 2 个方面: 一方面掺杂后的 Mn^{4+} 在放电过程中不会完全还原为 Mn^{3+} 造成单斜畸变, 有效提高了循环稳定性; 另一方面容量的降低使电极材料在充放电过程中的体积和结构变化减小, 稳定性增强。

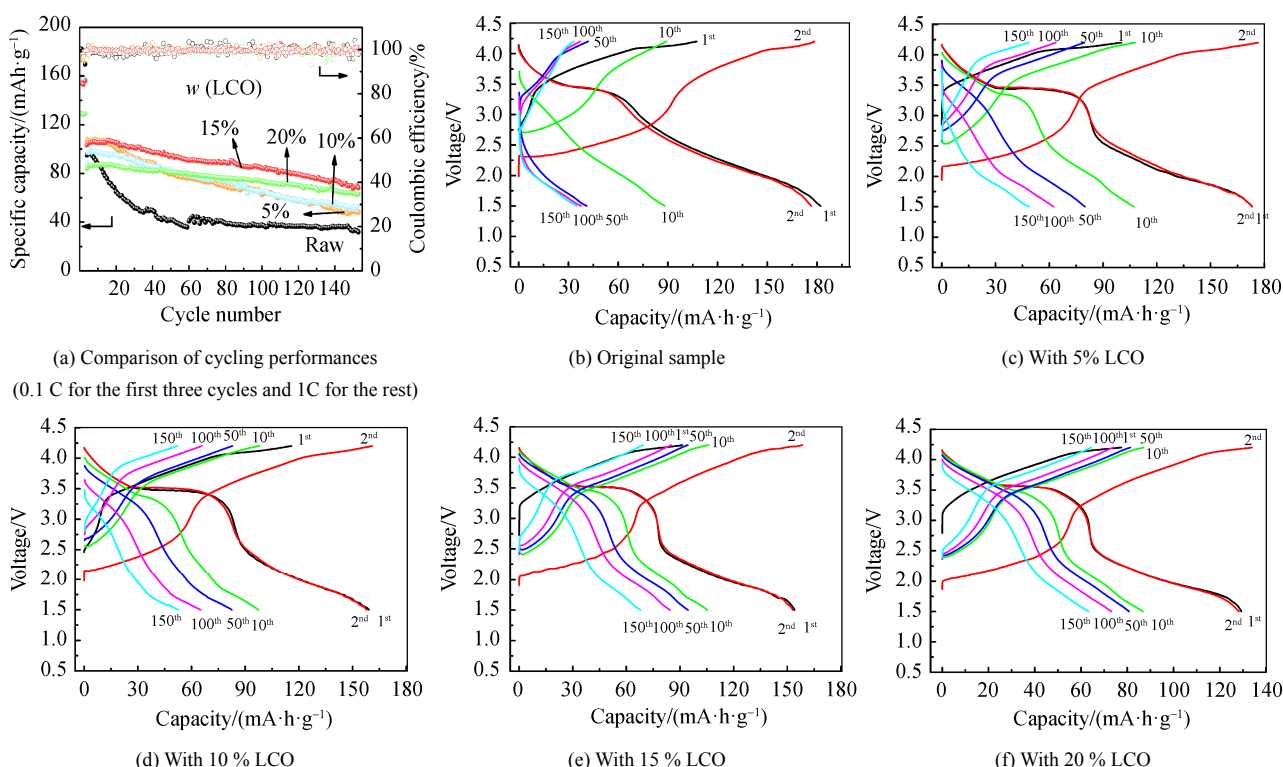


图 6 LCO 改性 NFMO 正极材料的循环性能

Fig. 6 Cycling performances of LCO modified NFMO cathode materials

图 6b~图 6f 中的首次充电曲线显示, NFMO 和 LCO 修饰的 NFMO 在 3.3 V 和 4.0 V 附近有 2 个平台, 分别对应 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 的氧化反应。LCO 掺杂后 NFMO 的充电曲线跟原

始 NFMO 样品比较类似, 但是容量会随着 LCO 的增加而降低, 这个主要也是低价 Li^+ 掺杂过渡金属位导致的。分析 LCO 掺杂后 NFMO 的组成, 比如 20% LCO 掺杂的样品 ($\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Fe}_{0.36}\text{Mn}_{0.36}\text{O}_2$), 发

现其首次充电过程中理论上只有 0.06 个 Na^+ 可以脱出, 容量只有 $16 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 左右, 远低于实际上测试的结果($80 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)。这说明当掺杂量较大(20%)时, 部分 Li^+ 可能会进入到 Na^+ 位, 同时材料中的氧空位会随着 LCO 掺杂量的增加而增加, 更多的 +3 价过渡金属可以通过氧化反应提供更多的电子和更高的容量。所有样品的首次放电曲线在 3.5 V 和 2.0 V 附近各有 1 个平台, 分别对应于 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的还原, 比容量要高于首次充电比容量, 也会随着 LCO 的增加逐渐降低。随着循环次数的增加, 充放电过程中的极化增加, 容量下降(图 6a)。由于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 氧化还原电位相对较高, 极化增加的情况下其对容量的贡献越来越低, 容量减少的部分主要来源于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 的氧化还原反应。

NFMO 正极材料的充放电过程进一步通过循环伏安(CV)进行表征(图 7), 以区分其中不同过渡金属的氧化还原反应。在 1.5~4.2 V (vs. Na^+/Na) 的电

压区间内, 所有 NFMO 样品都存在 2 组不同的氧化还原峰, 其中电位较高(3.5 V 和 4.2 V 左右)的 1 组对应的是 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原反应, 电位较低(2.0 V 和 2.5 V 左右)的对应的是 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原反应。此结果跟 NFMO 的充放电曲线是对应的, 证明了 NFMO 正极在循环过程中的主要氧化还原反应来源于 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 。掺杂 LCO 后, 比如 5% LCO 和 10% LCO 样品中(图 7b 和图 7c), 2 V 左右的峰会分裂成 2 个不同电位的峰, 其中电位较高的 1 个平台对应的是 $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ 的氧化还原反应。而随着 LCO 含量的进一步增加, 低价 Li^+ 的掺杂导致氧化还原电位较低的 Mn^{4+} 不发生氧化还原反应, 其中的 1 个氧化还原峰消失(图 7d 和图 7e)。虽然 Mn^{4+} 不参与氧化还原反应降低了 NFMO 正极材料的比容量, 但是还原产物 Mn^{3+} 的减少甚至消失能够抑制 Jahn-Teller 效应的影响, 从而提高 NFMO 材料的循环性能。

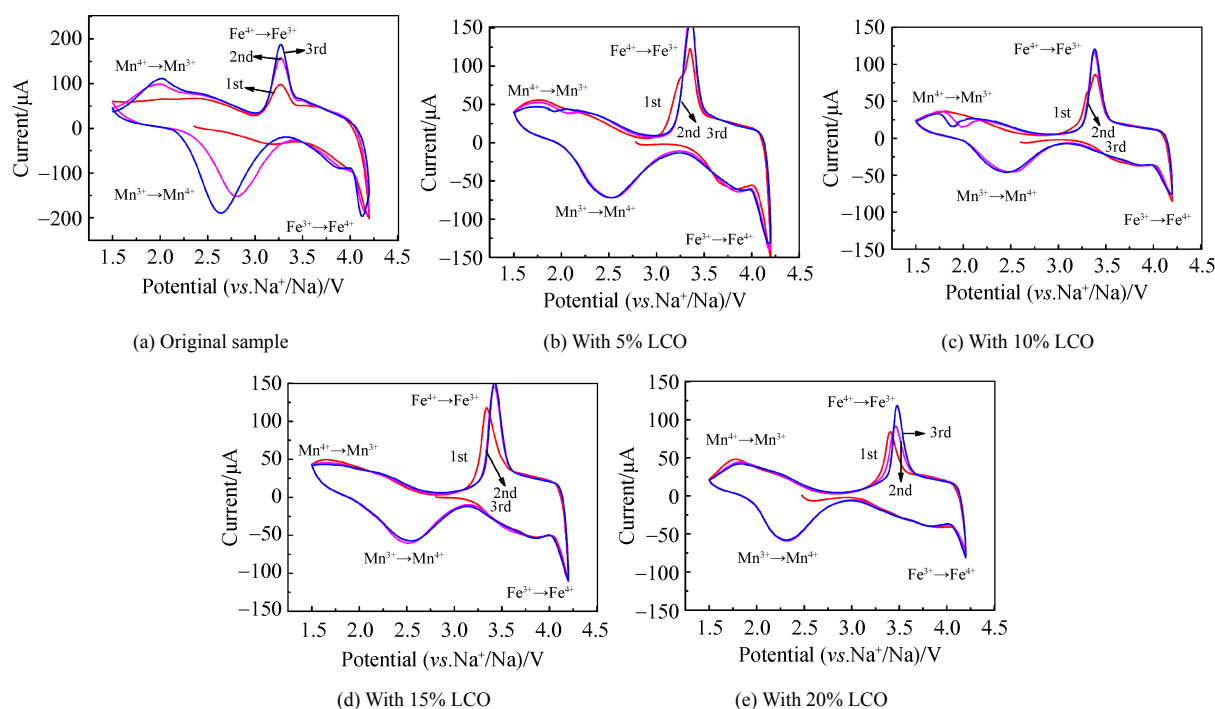


图 7 NFMO 正极材料在 0.1 mV/s 扫描速率下的循环伏安(CV)曲线
Fig. 7 Cyclic voltammetry (CV) curves of NFMO cathode materials at 0.1 mV/s scanning rate

电化学阻抗光谱 (EIS)可以用来进一步研究和解释 NFMO 和 LCO 修饰的 NFMO 的循环稳定性。如图 8 a~图 8 e 所示, 不同的正极材料在不同循环圈数后的阻抗都为 1 个半圆和 1 条直线。半圆与 x 轴的第 1 个交点对应的是电解液部分的阻抗 R_e , 这个阻抗较小, 一般对离子的迁移影响较小。第 2 个交点为电极材料和电解液界面的电荷转移电阻 R_{ct} ,

这里从几百欧姆到上千欧姆不等, 是电池阻抗的主要部分。直线部分是 Warburg 阻抗, 反应了 Na^+ 在电极中的扩散快慢。通过对交流阻抗谱的拟合分析(图 8f)可以发现, 原始 NFMO 电池的初始电荷转移阻抗约为 600Ω , 经过 100 次循环后可以降到 500Ω 以下。阻抗的降低跟电极材料界面的稳定有关, 随着循环的进行, 电极材料界面逐渐变得稳定,

电荷转移阻抗会有一定程度的降低^[32-33]。除 5% LCO 修饰的 NFMO 样品外,其他几个的初始阻抗都有明显的增加。而随着循环的进行,阻抗都有一定程度的下降。尤其是 15% LCO 样品,经过 100 次循环后的阻抗降到了 250 Ω 左右,说明一定

量的 LCO 修饰有助于形成稳定的界面膜,降低界面的电荷转移阻抗,从而获得更好的循环性能和倍率性能。

对比原始 NFMO 和 LCO 改性 NFMO 正极材料的倍率性能,如图 9a,可以看出随着电流密度的增

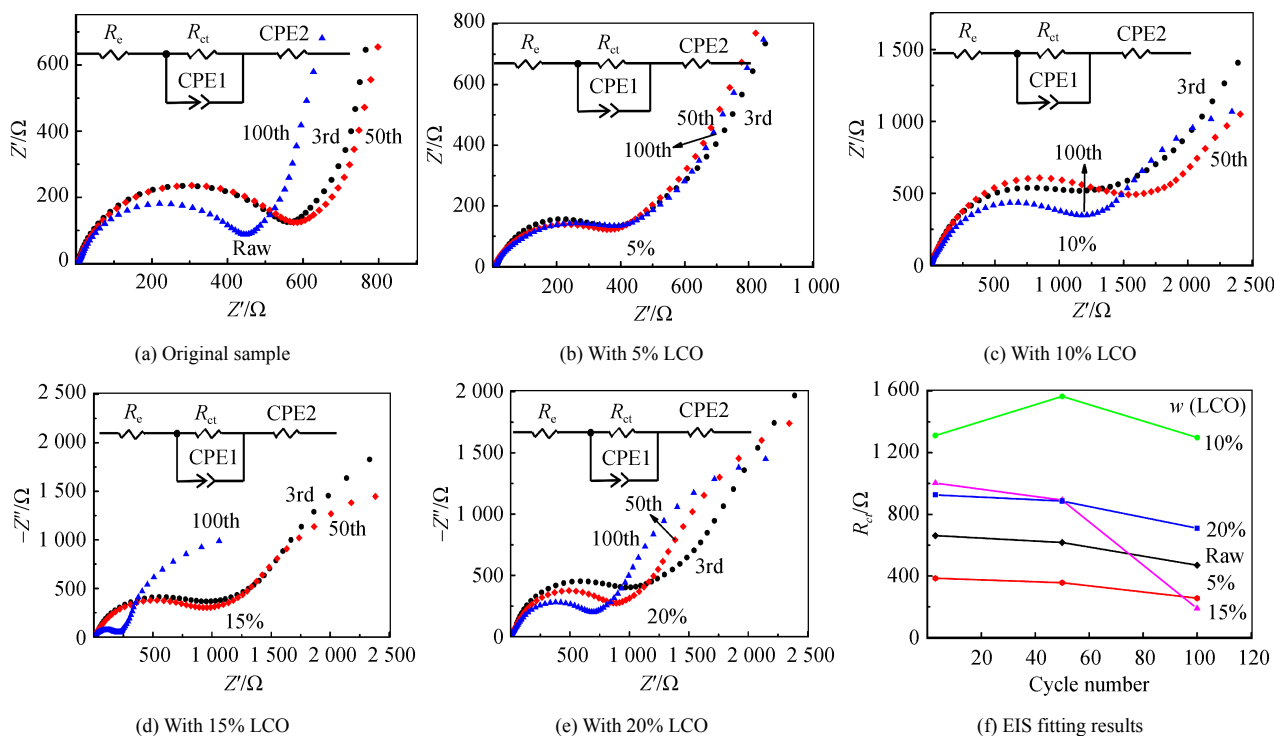


图 8 NFMO 正极材料的不同循环次数下的 EIS 曲线

Fig. 8 Nyquist plots of NFMO cathode materials after different cycles

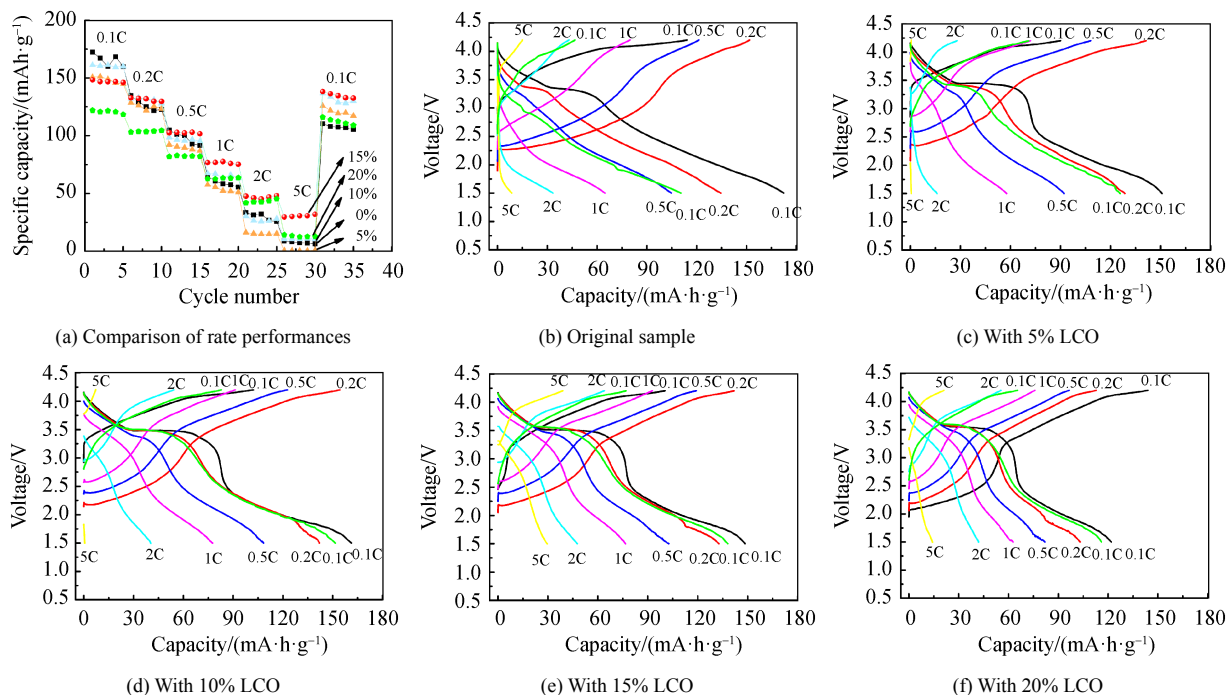


图 9 LCO 改性 NFMO 正极材料倍率性能和不同电流密度下的充放电曲线

Fig. 9 Rate performances and corresponding charge/discharge curves of LCO modified NFMO cathode materials at different rates

加, 尤其是 5 C 大电流下, NFMO 正极材料的容量降低非常明显。原始 NFMO 正极材料在 5C 电流下的容量仅为 8 mA·h/g, 且从 5C 电流下的充放电曲线可以看出极化的增加后几乎只有 1 个平台, 对应的是 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原电位(图 9b)。而在 15% LCO 修饰后的容量提高到 30 mA·h/g, 且仍然可以看到 2 个不同的平台(图 9e)。倍率性能的提高一方面是因为 LCO 修饰后的 NFMO 正极材料循环性能变好, 循环后的容量保持率高。另一方面 LCO 修饰后的电池(图 9e)极化变小, 可能对应的电池阻抗更低。所以少量的 LCO 或者过量的 LCO 修饰都会导致倍率性能的变差, 而适量的 LCO (15%)能够获得最优的倍率性能。

3 结论

Li、Co 元素可以完美的固溶进 P2 相结构, 完全进入 $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料中形成单相固溶体。 Li^+ 、 Co^{3+} 主要进入过渡金属位取代 Fe、Mn 等过渡金属, 但是在掺杂量较大时部分 Li^+ 会进入 Na^+ 层。同时 Li^+ 的引入会导致过渡金属 Mn、Co、Fe 被氧化为 +4 价, 而高价过渡金属在高温下的烧结会部分还原形成氧空位。电化学测试表面 LCO 修饰后的 NFMO 比容量会降低, 并且随着 LCO 量的增加不断降低。容量的降低会带来循环稳定性的提高, 尤其是 15% 和 20% LCO 修饰的样品, 在循环过程中 Mn^{3+} 的比例较低, Jahn–Teller 效应被抑制使得 NFMO 的循环稳定性得到提高。EIS 结果表明, 15% LCO 修饰的 NFMO 循环后的电极与电解液界面更加稳定, 阻抗更低, 进一步提高了样品的循环稳定性和倍率性能。在 5C 大电流下 15% LCO 修饰 NFMO 的比容量为 30 mA·h/g, 远高于原始样品的 8 mA·h/g。

参考文献:

- [1] ZHANG X X, LI L, FAN E, et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47(19): 7239–7302.
- [2] CHEN M Y, MA X T, CHEN B, et al. Recycling end-of-life electric vehicle lithium-ion batteries[J]. *Joule*, 2019, 3(11): 2622–2646.
- [3] YU J Z, WANG X, ZHOU M Y, et al. A redox targeting-based material recycling strategy for spent lithium-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(9): 2672–2677.
- [4] KANG D H P, CHEN M, OGUNSEITAN O. Potential environmental and human health impacts of rechargeable lithium batteries in electronic waste[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(10): 5495–5503.
- [5] HU, J T, ZHANG J L, LI H X, et al. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2017, 351(31): 192–199.
- [6] LI L, QU W J, ZHANG X X, et al. Succinic acid-based leaching system: a sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2015, 282: 544–551.
- [7] KALLURI S, YOON M, JO M, et al. Li-ion cells: Surface engineering strategies of layered LiCoO_2 cathode material to realize high-energy and high-voltage Li-ion cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(1): 216–223.
- [8] YANG S, CHEN G, CHEN Z. Effective regeneration of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries: a direct approach towards high-performance active particles[J]. *Green Chem*, 2018, 20(4): 851–862.
- [9] MENG Q, ZHANG Y J, DONG P. A combined process for cobalt recovering and cathode material regeneration from spent LiCoO_2 batteries: Process optimization and kinetics aspects[J]. *Waste Manage*, 2018, 71: 372–380.
- [10] NIE H H, XU L, SONG D W, et al. LiCoO_2 : Recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis[J]. *Green Chem*, 2015, 17(2): 1276–1280.
- [11] VERNICA P, SERRAS P, VILLALUENGA I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(3): 584–591.
- [12] HUON H M, GONZALO E, SINGH G, et al. A comprehensive review of sodium layered oxides: powerful cathodes for Na-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(1): 81–102.
- [13] HOU H, GAN B, GONG Y et al. P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.23}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ as a high-performance cathode for a sodium-ion battery[J]. *Inorg Chem*, 2016, 55(17): 9033–9037.
- [14] ZHAO J, XU J, LEE D H, et al. Electrochemical and thermal properties of P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ for Na-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2014, 264(15): 235–239.
- [15] KUMAR V K, GHOSH S, BISWAS S, et al. P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ synthesized by solution combustion method as an efficient cathode material for sodium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2021, 168(3): 030512.
- [16] XU J T, CHOU S L, WANG J L, et al. Layered P2- $\text{Na}_{0.66}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Chemelectrochem*, 2014, 1(2): 371–374.
- [17] YING B, ZHAO L X, WU C, et al. Enhanced sodium ion storage behavior of P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ synthesized via a chelating agent assisted route[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8(4): 2857–2865.
- [18] 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]. *Nat Mater*, 2012, 11(6): 512–517.
- [19] WANG H B, GAO R, LI Z Y, et al. Different effects of Al substitution for Mn or Fe on the structure and electrochemical properties of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ as a sodium ion battery cathode material[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(9): 5249–5257.
- [20] ALTIN S, ALTUNDA S, ALTIN E, et al. An investigation of the improvement in energy storage performance of $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ by systematic Al-substitution[J]. *J Mater Sci: Mater Electr*, 2020, 31(17): 14784–14794.
- [21] PARK J K, PARK G G, KWAK H H, et al. Enhanced rate capability and cycle performance of titanium-substituted P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as a cathode for sodium-ion batteries[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(1): 361–368.
- [22] DARBAR D, MURALIDHARAN N, HERMANN R P, et al. Evaluation of electrochemical performance and redox activity of Fe in

- Ti doped layered $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ cathode for sodium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 380: 138156.
- [23] ALTIN S, ALTUNDAG S, ALTIN E, et al. An investigation of Ti-substitution effects of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ battery cells for structural and electrochemical properties[J]. *Intern J Energy Res*, 2020, 44(14): 11794–11806.
- [24] SUI Y L, HAO Y Y, ZHANG X P, et al. Improved electrochemical properties of vanadium substituted $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Ceram Int*, 2020, 47(4): 5227–5234.
- [25] ZHOU D M, HUANG W X, LV X, et al. A novel P2/O3 biphasic $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_2$ as cathode for high-performance sodium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2019, 421: 147–155.
- [26] DUFFORT V, TALAIE E, BLACK R, et al. Uptake of CO_2 in layered $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$: insertion of carbonate anions[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(7): 2515–2524.
- [27] ZHENG S Y, ZHONG G M, MCDONALD M J, et al. Exploring the working mechanism of Li^+ in O3-type $\text{NaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ cathode materials for rechargeable Na-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(23): 9054–9062.
- [28] XU J, LEE D H, CLEMENT R J, et al. Identifying the critical role of Li substitution in $\text{P2-Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$) intercalation cathode materials for high-energy Na-ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(2): 1260–1269.
- [29] MARINO C, MARELLI E, VILLEVEILLE C. Impact of cobalt content in $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$), a cathode material for sodium ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(23): 13851–13857.
- [30] VEERASUBRAMANI G K, SUBRAMANIAN Y, PARK M S, et al. Enhanced sodium-ion storage capability of P2/O3 biphasic by Li-ion substitution into P2-type $\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ layered cathode[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 296: 1027–1034.
- [31] ORTIZ-VITORIANO N, DREWETT N E, GONZALO E, et al. High performance manganese-based layered oxide cathodes: overcoming the challenges of sodium ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(5): 1051–1074.
- [32] XU Z X, YANG J, ZHANG T, et al. Stable Na metal anode enabled by a reinforced multistructural SEI layer[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(27): 1901924.
- [33] JIANG R, HONG L, LIU Y C, et al. An acetamide additive stabilizing ultra-low concentration electrolyte for long-cycling and high-rate sodium metal battery[J]. *Energy Stor Mater*, 2021, 42: 370–379.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



项宏发, 合肥工业大学材料科学与工程学院教授, 博士生导师。2009 年于中国科学技术大学获博士学位, 曾于新加坡 NUS、美国 PNNL 从事博士后/访问研究。从事高安全性锂电池研究十余年, 至今以第一/通信作者发表高水平论文 100 余篇, 论文被引用 5000 余次。已获授权中国发明专利 16 件、美国发明专利 1 件。主持国家自然科学基金 4 项 (青年基金 1 项, 面上项目 3 项)、安徽省杰出青年基金、安徽省重点研发计划等省部级和境内外企业委托项目 20 余项。指导在读博士研究生 6 人、硕士研究生 10 余人, 已培养博士毕业生 2 人和硕士毕业生 20 人。担任包括 *Nature Communications*, *Advanced Energy Materials*, *Journal of Power Sources* 和 *Journal of Membrane Science* 等 30 余期刊审稿人。2011 年起担任国家自然科学基金 (包括青年基金、面上项目和地区基金) 的函评专家, 还担任省市科技类、人才类项目评审专家和科技奖评审专家。



冯绪勇, 合肥工业大学材料科学与工程学院研究员, 硕士生导师。2013 年于中国科学技术大学获博士学位, 2015—2021 年于美国佛罗里达州立大学、德克萨斯州立大学奥斯丁分校从事博士后研究。主要从事高功率锂离子电池电极材料和全固态锂/钠离子电池研究十余年, 至今发表高水平论文 50 余篇, 其中以第一/通信作者在 *Angewandte Chemie International Edition*, *Joule*, *Advanced Functional Materials* 等杂志上发表高水平论文 20 余篇, 其中 IF>10 论文 10 篇。主持国家自然科学基金青年基金、博士后基金面上等资助项目。



侯香龙, 合肥工业大学材料学院博士研究生, 研究方向为退役锂离子电池回收再利用研究。所在课题组研究项目包括: 低温高电压电解液的研究, 高安全性电解液及添加剂的研究, 无机复合隔膜的研究, 固态电解质的研究, 钠/钾离子电池正极材料研究。