

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.01.006

钠离子电池正极材料 $\text{NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 的喷雾干燥法制备及其改性

张庆印^{1,2}, 杨 馨^{1,2}, 赵 静^{1,2}, 张桂芳^{2,3}, 时志强^{2,3}

(1. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 天津市先进纤维与储能技术重点实验室, 天津 300387; 3. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为了制备颗粒较均一的钠离子电池正极材料 $\text{NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ (NFM111), 以乙酸镍四水合物、柠檬酸铁、乙酸锰四水合物、乙酸钠三水合物以及无水柠檬酸为原料配制出喷雾溶液, 采用喷雾干燥法制备前驱体, 预氧化后进行球磨并掺杂 TiO_2 后再进行高温烧结, 得到 NFM111@TiO_2 ; 采用物性表征和电化学测试, 探究不同煅烧温度对 NFM111 的影响。结果表明: 本文制备的 NFM111@TiO_2 颗粒的粒径大小一致; 煅烧温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时增大了 NFM111 的层间距, 进而增大了钠离子传输速率, NFM111@TiO_2 的首圈放电比容量为 $143.2\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 100 圈后容量保持率为 86.8%, 具有良好的电化学性能。

关键词: 喷雾干燥法; 钠离子电池; 正极材料; 层状氧化物; 掺杂

中图分类号: TQ152; TM911.48

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)01-0040-07

Preparation of sodium ion battery cathode material $\text{NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ by spray drying method and its modification

ZHANG Qingyin^{1,2}, YANG Zi^{1,2}, ZHAO Jing^{1,2}, ZHANG Guifang^{2,3}, SHI Zhiqiang^{2,3}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Advanced Fiber and Energy Storage Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. School of Material Science and Chemical Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: To prepare more homogeneous particles of $\text{NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ (hereinafter referred to as NFM-111), a spray solution was prepared from nickel acetate tetrahydrate, iron citrate, manganese acetate tetrahydrate, sodium acetate trihydrate and anhydrous citric acid, and the precursors were sprayed out by spray drying, pre-oxidized, ball-milled and doped, and then cured at high temperature to obtain NFM111@TiO_2 . The optimum calcination temperature was selected by adjusting the calcination temperature. The effects of different calcination temperatures on the cathode material were investigated by physical characterization and electrochemical testing. The results show that after pre-oxidation, ball milling and doping, the NFM111@TiO_2 , the calcination temperature is $900\text{ }^\circ\text{C}$, and the first lap discharge ratio capacity of NFM111@TiO_2 is $143.2\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, and the capacity retention rate is 86.8% after 100 cycles, and the layer spacing of the sample is increased at the calcination temperature of $900\text{ }^\circ\text{C}$, which in turn increases the sodium ion transport rate.

Key words: spray drying method; sodium ion battery; cathode material; layered oxide; doping

随着全球能源短缺和环境污染日益严重, 以风能、太阳能、地热、潮汐等清洁的可再生能源替代传统的不可再生化石燃料成为必然趋势。然而, 由于可再生能源内在的不可控性和不连续性, 大型储能系统的

研究对可再生能源的开发和应用显得尤为重要^[1]。

从进入 21 世纪 90 年代后, 锂离子电池完成商业化并应用于便民电子设备、电动汽车和各种储能系统, 但随着人们对锂电池的需求量进一步增大, 锂资

收稿日期: 2023-05-18

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21476172)

通信作者: 张庆印(1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为锂/钠离子电池电极材料、电解液的合成与模拟。E-mail: zhangqingyin@tiangong.edu.cn

源储量难以满足市场需求⁹。在元素周期表里, Li 与 Na 同属于第一主族, 理化性质相似, 与锂离子一样可以嵌入和脱离到合适的材料中¹³⁻⁵。相对锂资源而言, 全球的钠资源储量丰富, 成本相对低廉, 因此钠离子电池有望成为代替锂离子电池的新型储能体系¹⁶⁻⁷。作为钠离子电池的重要组成部分, 正极材料占了很大一部分成本, 而且在一定程度上正极材料可以决定电池的能量密度。根据晶体结构, 目前钠离子电池正极材料分为几类: 层状过渡金属氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝/白化合物等。其中, 基于镍铁锰的正极材料空气稳定性较差, 可以采用掺杂的方法解决这一问题¹⁸⁻¹³, 目前有很多掺杂材料, 例如 TiO_2 ¹⁴⁻¹⁵、 Al_2O_3 ¹⁶、 ZnO ¹⁷。

固相法主要是通过先进行固体的物理混合(如球磨), 随后在高温锻烧过程中利用界面接触反应、成核生长等方式制备产品的方法。通常情况下, 将过渡金属酸盐、氧化物或氢氧化物作为原材料, 将其按一定的比例进行充分混合后, 在氧气或者空气气氛下, 对其进行高温(700~1 000 °C)锻烧一定的时间后, 形成正极材料样品。固相法作为正极材料合成方法具有操作工艺简单、成本低等优势, 但由于前驱体合成过程主要是通过机械混合, 这种方法无法保证前驱体材料混合的均匀性, 因此生成的样品一般形貌以及尺寸无法保证均一。共沉淀法是指在溶液中有 2 种及以上的金属阳离子, 在添加沉淀剂之后, 溶液中各组分金属离子可以按照计量比均匀地沉淀, 从而得到各元素分布均一的产物, 再将先驱体与钠源按一定比例进行混合烧结, 制备得最终产物, 但共沉淀法合成的材料颗粒不均一。喷雾干燥法是指在干燥室中对材料进行雾化, 使液体在高温下快速地挥发, 从而获得干燥后的产品, 所用的材料既可以是液体, 也可以是乳浊液。与常规的共沉淀法不同, 通过喷雾干燥法制备的前驱体也可以使材料中的成分充分均匀, 而且在制备时可以将所用的液体直接干燥成粒子, 合成的材料颗粒会更均一。

本文以乙酸盐和柠檬酸盐为原料, 使用喷雾干燥法制备前驱体, 并掺杂摩尔分数为 1% 的 TiO_2 , 在不同的锻烧温度(850、900 和 950 °C)下合成了 NFM111@TiO_2 样品, 表征其形貌结构和结晶性能, 并将样品组装成 $\text{NFM111@TiO}_2/\text{Na}$ 半电池进行电化学性能测试, 以探究锻烧温度对本文所制备正极材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与设备

原料与试剂: 四水合醋酸锰、柠檬酸铁、四水合醋

酸镍、五氧化二铌、乙酸钠三水合物(99.9%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水柠檬酸、无水乙醇、N-甲基吡咯烷酮(分析纯), 上海阿拉丁试剂有限公司。试剂购买后未经进一步纯化处理, 直接使用。

设备: B-290 BUCHI 型喷雾干燥机, 瑞士步琦实验室设备贸易公司; QM3SPO4L 型球磨机, 上海一恒科学仪器有限公司; Hatichi S-4800 型热场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司; D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪, 德国布鲁克公司; Tecnai G2 F30 型高分辨透射电子显微镜, 美国 FEI 公司; 168P12508A1NB 型手套箱, 深圳市永兴业精密模具有限公司; MSK-110 型扣式电池封口机, 合肥科晶材料技术有限公司; PGSTAT 128N 型 Autolab 电化学工作站, 瑞士万通公司; CT2001A 型电池充放电测试仪, 武汉蓝电电子有限公司。

1.2 NFM111@TiO_2 的制备

前驱体的原料选用乙酸盐、柠檬酸盐、无水柠檬酸, 钠源选用乙酸钠, 进行如下实验操作。

(1) 喷雾溶液配制: 首先使用乙酸镍四水合物、柠檬酸铁以及乙酸锰四水合物按照化学计量比 1 : 1 : 1 的比例共称取 0.1 mol 放置于 500 mL 烧杯中, 之后向烧杯中加入 200 mL 去离子水, 在 60 °C 水浴下搅拌 30 min, 配制成 0.5 mol/L 的乙酸盐与柠檬酸盐的混合溶液, 称取 0.105 mol 的乙酸钠三水合物(Na/Me 摩尔比为 1~1.05, $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}$)作为钠源, 将其加入溶液中, 之后称量 0.5 mol 的无水柠檬酸(CA/Me 摩尔比为 1 : 1)作为助剂加入到溶液中, 不断搅拌使其充分溶解, 制备得到喷雾溶液。

(2) 前驱体合成: 首先将 B-290 型喷雾干燥仪包含的玻璃器件、喷头和进料软管等清洗干净, 充分干燥后组装, 开启喷雾干燥仪主开关, 打开氮气瓶阀门, 打开加热与风机按钮。将喷雾干燥器的入口温度设置为 180 °C, 风机打开设置为 100% 风量, 仪表盘显示仪器内部压强在 -50~-70 MPa 之间。检查喷雾干燥机内部完全干燥并且参数正常, 仪表处显示入口温度达到 100 °C 左右后, 打开蠕动泵按钮, 设置进料速率约为 5 mL/min, 通入去离子水进行试喷, 氮气流速参数设定为 40(473 L/h)。通过玻璃喷缸观察喷嘴附近喷出的雾滴状态, 从喷嘴中喷出的雾滴可以快速被干燥, 并且检查干燥后的物料不会贴在喷缸内壁上。待入口温度稳定在 180 °C 左右、出口温度稳定在 100 °C 左右时, 将去离子水换为先前制备的喷雾液进行正式喷雾, 等待喷雾料液全部干燥完成后, 关闭加热, 继续使用去离子水进样, 待入口温度降至 100 °C 左右时停止进样, 待喷雾仪玻璃器件充分冷却后, 关闭风机按钮和氮气阀

门,在通风橱中收集喷雾干燥后的前驱体样品备用。

(3) NFM111@TiO₂ 烧结制备:首先将上一步工作得到的前驱体放入 60 °C 鼓风烘箱中干燥一夜,称取一定量的前驱体粉末放置于刚玉舟内,在 550 °C 纯氧气氛条件下保温 3 h 获得预烧产物,之后将预烧产物取出放入玛瑙研钵中,称取摩尔分数为 1% 的纳米二氧化钛,在研钵中与预烧产物混合研磨 30 min 至混合充分,将研磨充分的混合物再次放入刚玉舟中进行高温烧结,煅烧温度分别为 850、900 和 950 °C,保温 10 h,完成煅烧后将掺杂样品取出过 300 目筛后置于手套箱中储存备用。3 种不同掺杂比例的样品分别命名为 NFM111@TiO₂-850, NFM111@TiO₂-900 和 NFM111@TiO₂-950。

1.3 电池组装

(1) 极片制备:称取过 300 目筛后的正极活性物质、导电炭黑(super-p)作为导电剂以及溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中的聚偏氟乙烯(PVDF)作为粘结剂(PVDF 与 NMP 质量比为 5%),按照 8:1:1 的质量比称取上述 3 种物质后放置于玛瑙研钵中研磨充分,之后边磨边加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂,将混合物调成均匀的浆料,之后把浆料使用刮刀均匀地涂覆于铝箔之上,厚度约为 80 μm。涂覆完成后将涂覆好的极片在 100 °C 下干燥烘烤 20~30 min 至极片完全干燥,再将其转移至 60 °C 真空烘箱中干燥过夜。第 2 天将充分干燥后的极片使用压片机压实,再将其通过切片机均匀地切成直径约为 13 mm 的圆形极片,再次转移至 60 °C 真空烘箱中干燥 4 h,取出后,再将每个极片的质量称好并且做好记录,这样操作完成后放入手套箱中备用。

(2) 电池组装:使用充满氩气气氛的密闭手套箱进行电池组装操作,电池的组装顺序为负极壳-极片-隔膜-铜片-垫片-弹簧片-电解液-正极壳,使用的正负极壳以及垫片弹簧片选择科路得公司生产的 CR2032 型号的纽扣电池套装,隔膜采用英国 Whatman 公司生产的钠电玻璃纤维隔膜,选用的电解液为科路得公司生产的充分溶于 EC:DEC = 1:1 溶剂中的 1 mol/L NaClO₄。电池组装完成后,将其从手套箱中取出并静置 48 h,进行后续的电化学测试。

1.4 测试表征方法

1.4.1 场发射扫描电子显微镜(SEM)

使用 Hitachi S4800 型场发射扫描电子显微镜对不同样品的表面形貌进行观察分析。首先把导电胶带粘贴于样品台表面,之后轻轻蘸取少量粉末样品于导电胶带上,使用洗耳球将未粘紧的样品粉末轻轻吹掉,为了得到更为清晰的图片,往往对制备好的样品

进行喷金处理,同时在放置样品台进入观察仓之前的真空处理也能够减少材料样品对电镜仪器的破坏。

1.4.2 X 射线衍射(XRD)

选用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 K α 射线作为产生衍射的辐射线,波长为 0.154 056 nm,设置的扫描角度范围为 10°~80°,扫描速率为 5 °/min,步长选择 0.006 5°。首先将样品粉末放置在环形样品台中心凹槽中,之后使用载玻片将其压实,压平后放入 XRD 测试仓内进行测试。使用 Jade 6.0 软件对样品得到的 XRD 测试结果进行分析拟合,得到样品的晶胞参数以及其他测试结果。

1.4.3 透射电子显微镜(TEM)

使用 Tecnai G2 F30 型高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)对材料样品进行测试,并且采用选区电子衍射(SEAD)对材料单个颗粒进行观察。制样方法为:将一定量的粉末样品放入研钵中与无水乙醇共同研磨,然后再置于无水乙醇中进行超声处理约 30 min,将上层清液滴几滴于超薄微栅铜网上,之后将铜网放入 60 °C 真空烘箱中干燥一夜,第 2 天进行测试。

1.5 电化学性能测试

使用 CT2001A 型电池充放电测试仪对电池性能进行测试。

(1) 恒流充放电测试:首先静置 30 s,静置结束后以 0.1 C(13 mA/g)的恒定电流密度充电至 4 V,之后再使用 0.1 C 的恒定电流密度放电至 2 V;重复上述步骤,总计完成 3 次充放电循环。

(2) 长循环性能测试:首先在 0.1 C(13 mA/g)的恒定电流密度下完成 3 次循环,之后以 0.5 C(65 mA/g)的恒定电流密度进行多次的充放电循环测试,一般使用长循环性能测试来反应电池以及材料的循环性能稳定性,并通过分析数据得到容量保持率等参数。

(3) 倍率性能测试:电池在 0.1 C 下先活化 3 圈,接着在不同电流密度下分别进行 5 次充放电循环,最后电流密度恢复到 0.1 C 继续循环 5 圈,电流密度从小到大依次为 0.1、0.2、0.5、1、2、3 和 5 C,使用倍率性能来检测电池在较大的电流下能够发挥出的最佳性能。

(4) 循环伏安测试(CV):使用 AutoLab 电化学工作站来对电池进行循环伏安测试。循环伏安测试是一种可以控制电势变化来检测并且记录电流电压曲线的测试方法,通过所得电流电压曲线可以分析研究电池在充放电过程中各阶段发生的氧化还原反应电位以及电池的可逆性等,还能通过对比峰型以及峰位置得到电池性能的一些其他信息,例如离子扩散速率、发生反应的电位等。循环伏安测试电压范围为 2~4 V,

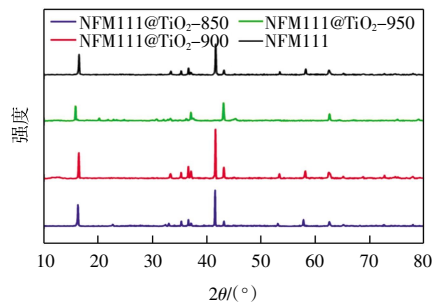
电池静置后的初始电压即为开路电压,扫描方向为低压到高压,扫描速率设置为 0.1 mV/s。

2 结果与讨论

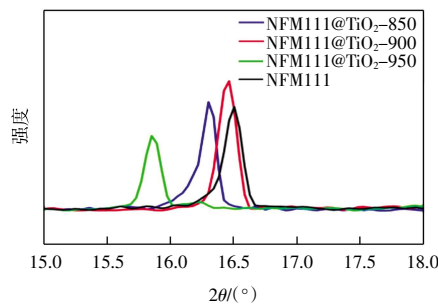
2.1 结构与形貌表征分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 所示为不同煅烧温度下样品的 XRD 图像,其晶胞参数计算结果如表 1 所示。



(a) XRD 图像



(b) 003 峰 XRD 放大图像

图 1 不同煅烧温度下样品的 XRD 图像

Fig.1 XRD images of samples at different calcination temperatures

表 1 不同煅烧温度下样品的晶胞参数

Tab.1 Cell parameters of samples at different calcination temperatures

煅烧温度/°C	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>c/a</i>	<i>d</i> ₀₀₃ /nm	<i>V</i> /nm ³
0(未掺杂 TiO ₂)	0.297 72	1.619 22	5.432 2	0.539 94	0.123 478
850	0.307 58	1.612 85	5.243 7	0.543 25	0.132 142
900	0.311 68	1.683 63	5.401 8	0.541 25	0.141 643
950	0.298 61	1.612 57	5.400 3	0.565 42	0.124 525

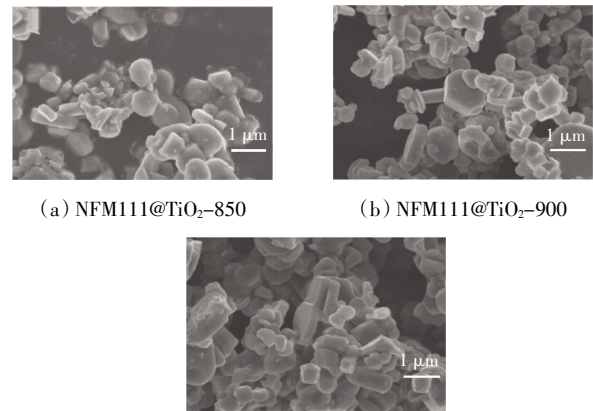
注:晶胞中的 *a* 和 *c*, 分别是 2 个晶轴方向上的单位平移向量的长度,称为轴长;*d*₀₀₃ 是 003 峰的晶面间距;*V* 是晶胞体积。

由图 1 可知,经过高温煅烧后 3 种样品的衍射峰曲线基本相同,主峰的峰型都比较尖锐,表明 3 种材料都具有较高的结晶性,结晶性能良好且为固相。相较于 NFM111, 经过高温煅烧后的 3 种样品的 003 峰都有一定程度的左偏移现象, 根据布拉格方程可知,

峰对应的角度越小,则该晶面方向的晶面间距(*d*)越大,由此可知 3 种样品都具有较大 *d*₀₀₃ 间距,这种间距可以允许钠离子进行更好的嵌入与脱出。由表 1 可以看出, 高温煅烧后 3 种样品的 *a* 轴与 *c* 轴参数值差别较小,并且 3 种样品的 *d*₀₀₃ 间距值都大于 0.53 nm,表明所合成的 3 种样品都具有较好的层状结构;NFM111@TiO₂-900 具有最大的晶胞体积, 而且 NFM111@TiO₂-900 和 NFM111@TiO₂-950 的 *c/a* 参数值都大于 5.4,说明所合成的这 2 种样品都能够完成可逆的储钠/脱钠过程。

2.1.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 为不同煅烧温度下所制备样品的扫描电镜图像。由图 2 可以看出,NFM111@TiO₂-900 样品表面呈现一种雾状模糊的表象,NFM111@TiO₂-850 和 NFM111@TiO₂-950 样品表面都相对光滑。结合 XRD 和 SEM 可知,NFM111@TiO₂-900 掺杂情况比较好。



(a) NFM111@TiO₂-850

(b) NFM111@TiO₂-900

(c) NFM111@TiO₂-950

图 2 样品 SEM 图像

Fig.2 SEM images of samples

图 3 为 NFM111@TiO₂ 煅烧 900 °C 后样品的 EDS 图片,表 2 为 NFM111 样品的元素分析。由表 2 可以看出, 数据与所设计的比例基本一致,证明 NFM111 合成成功。

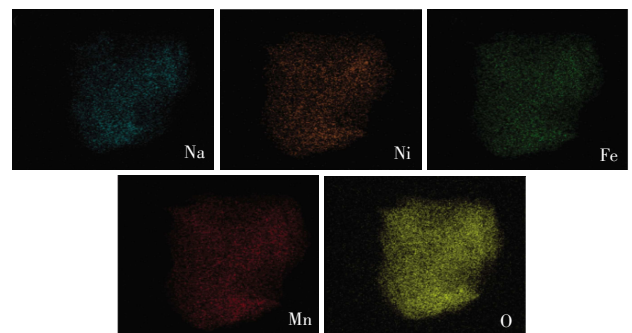


图 3 NFM111@TiO₂-900 EDS 图像

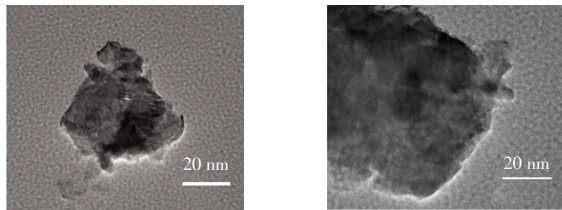
Fig.3 Images of NFM111@TiO₂-900 EDS

表 2 NFM111@TiO₂-900 样品中所含元素的原子分数

Tab.1 Atomic fraction of elements contained in the sample NFM111@TiO₂-900 %

样品	Ni	Fe	Mn	Ti
NFM111	33.56	33.51	31.63	0.90

图 4 为 NFM111@TiO₂-900 的透射电镜图, 深色部分为 NFM111, 浅色部分为 TiO₂, 表明 TiO₂ 进入 NFM111 内。



(a) 低倍透射 (b) 高倍透射

图 4 NFM111@TiO₂-900 样品的 TEM 图像

Fig.4 TEM images of NFM111@TiO₂-900

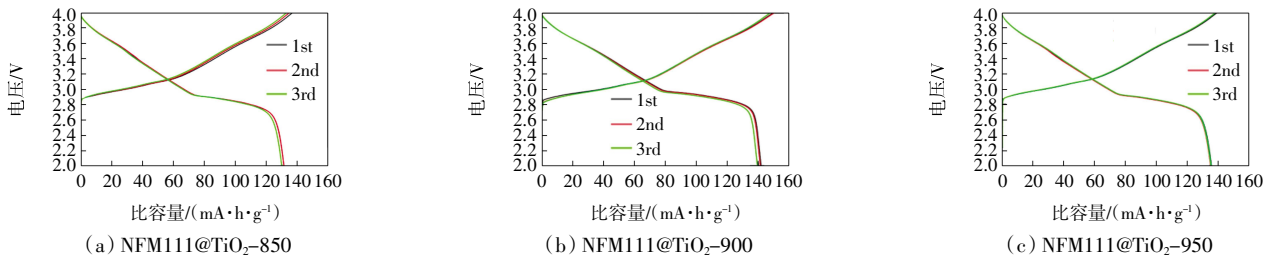


图 5 不同样品的充放电曲线

Fig.5 Charge-discharge curves of different samples

件下进行 5 次充放电循环, 至 5 C 循环完成后, 再使用 0.1 C 完成 5 次循环。倍率测试结果如图 6 所示。

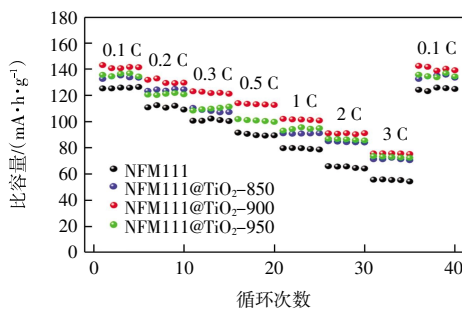


图 6 不同煅烧温度下样品的倍率性能

Fig.6 Multiplicity performance of samples at different calcination temperatures

由图 6 可以看出, NFM111@TiO₂-900 样品的放电比容量无论是在小电流还是大电流下都要高于其他几个样品, 表明 NFM111@TiO₂-900 具有最佳的倍率性能。其原因可能是因为 NFM111@TiO₂-900 样品具有较适宜的层间距和晶胞体积, 掺杂进去的金属离子可能会使钠离子在其中传输更快, 因此能够获得最佳

2.2 不同煅烧温度下 NFM111@TiO₂ 的电化学分析

2.2.1 恒流充放电曲线

对 3 种 NFM111@TiO₂ 样品所组装成的半电池进行了恒流充放电测试, 电流密度设置为 13 mA/g(0.1 C), 测试结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 3 种样品充放电曲线的线型都比较相似, 并且 3 次循环后线型都保持良好。NFM111@TiO₂-850、NFM111@TiO₂-900 和 NFM111@TiO₂-950 的首次放电比容量分别为 132.6、143.2 和 135.6 mA·h/g, 经计算, 首次库伦效率分别为 84.6%、89.7% 和 87.1%。可以看出, NFM111@TiO₂-900 样品相较于其他 2 个样品具有最高的比容量以及最佳的首次库伦效率。

2.2.2 倍率性能

对 3 种 NFM111@TiO₂ 样品所组装成的半电池进行倍率性能测试, 先在 0.1 C 下完成 3 次活化, 之后分别在不同电流密度(0.1、0.2、0.3、0.5、1、2 和 3 C)条

的倍率性能。

2.2.3 长循环性能

对 3 种样品所组装成的半电池进行了循环性能测试, 测试条件为 0.1 C 电流密度下活化 3 圈, 之后在 0.5 C 的电流密度下进行循环性能测试, 测试结果如图 7 所示。

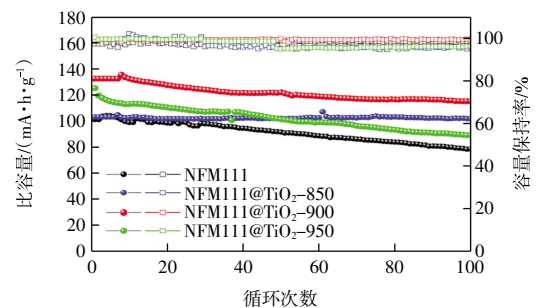


图 7 不同煅烧温度下样品的长循环性能

Fig.7 Long-cycle performance of samples at different calcination temperatures

由图 7 可以看出, NFM111@TiO₂-900 在 0.5 C 下具有最高的比容量, 且在 100 次充放电循环后能够保

持放电容量有 $115.0 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 80.3% , $\text{NFM111@TiO}_2\text{-850}$ 和 $\text{NFM111@TiO}_2\text{-950}$ 在 100 次循环后的容量保持率分别为 74.9% 与 65.9% 。 $\text{NFM111@TiO}_2\text{-900}$ 具有最佳的循环性能可能是由于其掺杂层相对其他 2 个样品的掺杂层厚度更适宜,没有过薄或过厚,能够使得钠离子在材料中传输时遇到更少的阻碍^[18],因此获得最佳的性能。

2.2.4 循环伏安曲线

循环伏安测试能够对电池内部发生氧化还原反应的电位进行反馈与研究,图 8 为 3 种样品所组装成的半电池的 CV 曲线,设置扫描电压范围从 $2.0\sim 4.0 \text{ V}$ ($\text{vs Na}^+/\text{Na}$),扫描速率为 0.1 mV/s 。

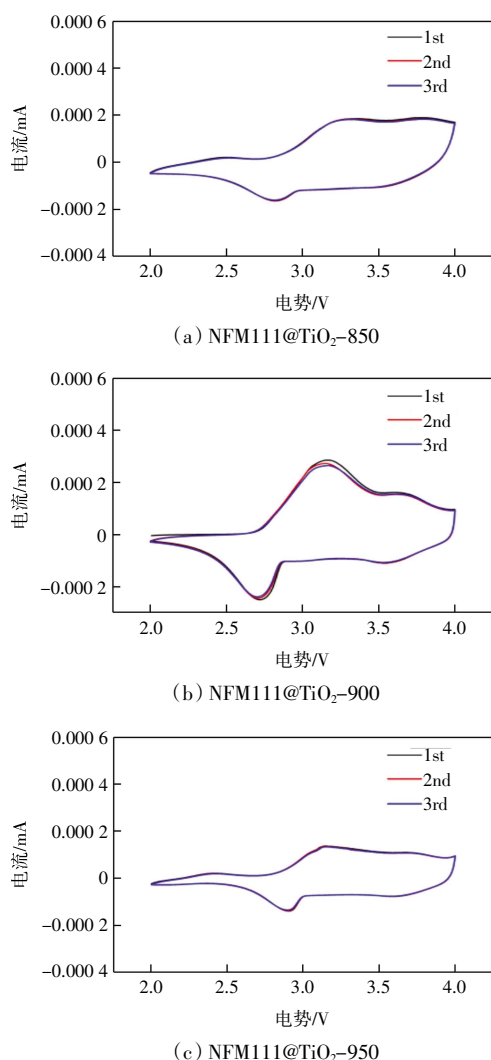


图 8 不同煅烧温度下样品的 CV 曲线

Fig.8 Cyclic voltammetry curves of samples at different calcination temperatures

由图 8 可以看出,掺杂的 3 种样品均显示出良好的氧化还原特性,在充电过程进行至 3.2 V 左右时均出现了第 1 个氧化峰,该处对应于 O3 相^[19]中的一部分

开始转变为 P3 相,当充电至 3.5 V 时完全转变为 P3 相;P3 相的结构维持到充电过程的结束;随着放电的进行,P3 结构中的一部分又开始可逆地转变为 O3 结构,直至放电过程的完成,材料又完全变回了 O3 相结构,因此,掺杂后的材料在充放电过程中经历了 O3-(O3+P3)-P3-(P3+O3)-O3 的完整相变过程^[20-23]。3 种样品中, $\text{NFM111@TiO}_2\text{-900}$ 的 CV 曲线围成的面积最大,表明该样品的容量最高,这与倍率性能相符;在低扫速中, $\text{NFM111@TiO}_2\text{-900}$ 样品具有最高的氧化峰以及最尖锐的峰型,表明 $\text{NFM111@TiO}_2\text{-900}$ 样品在低扫速中具有最小的极化以及最快的 Na^+ 扩散速率。

3 结 论

本文提出了一种环保绿色的钠离子电池正极材料前驱体的合成方法,以乙酸盐和柠檬酸盐为原料,通过喷雾干燥法制备了 NFM111,再按照摩尔分数 1% 的比例掺杂 TiO_2 ,经 30 min 球磨混合后分别在 850 、 900 和 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 下高温烧结,合成了 3 种 NFM111@TiO_2 样品,并对其进行了物性表征和电化学测试。结果表明:

(1) 3 种样品颗粒的粒径大小一致,具有较高的结晶性,结晶性能良好。其中,经 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后制备得到的 $\text{NFM111@TiO}_2\text{-900}$ 具有最大的晶胞体积和较适宜的层间距,便于钠离子传输。

(2) 3 种样品中, $\text{NFM111@TiO}_2\text{-900}$ 具有更优异的电化学性能,首圈放电比容量为 $143.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,100 圈后容量保持率为 80.3% 。

参考文献:

- [1] SUN H H, HWANG J Y, YOON C S, et al. Capacity degradation mechanism and cycling stability enhancement of AlF_3 -coated nanorod gradient $\text{Na}[\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.27}]\text{O}_2$ cathode for sodium ion batteries[J]. ACS Nano, 2018, 12(12): 12912-12922.
- [2] MAUGER A, ARMAND M, JULIEN C M, et al. Challenges and issues facing lithium metal for solid-state rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 353: 333-342.
- [3] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. Science, 2011, 334(6058): 928-935.
- [4] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 587-603.
- [5] BLOMGREN G E. The development and future of lithium ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 164(1): A5019-A5025.
- [6] ONG S P, CHEVRIER V L, HAUTIER G, et al. Voltage,

- stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9):3680-3688.
- [7] PALOMARES V, SERRAS P, VILLALUENGA I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3):5884-5901.
- [8] XIE Y Y, GAO H, HARDER R, et al. Revealing the structural evolution and phase transformation of O_3 -type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material on sintering and cycling processes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(7):6107-6114.
- [9] LI N, WANG S F, ZHAO E Y, et al. Tailoring interphase structure to enable high-rate, durable sodium-ion battery cathode[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 68:564-571.
- [10] DENG C J, SKINNER P, LIU Y Z, et al. Li-substituted layered spinel cathode material for sodium ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(22):8145-8154.
- [11] YAN H X, YANG M, LIU L, et al. Synthesis of SnS/C nanofibers membrane as self-standing anode for high-performance sodium-ion batteries by a smart process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 843:155899.
- [12] FANG Y T, JIANG Y, YANG Z C, et al. A nontoxic NFM solvent for high-efficiency perovskite solar cells with a widened processing window[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(42):47758-47764.
- [13] CHU S Y, JIA X J, WANG J, et al. Reduced air sensitivity and improved electrochemical stability of $P2\text{-Na}_{23}\text{Mn}_{12}\text{Fe}_{14}\text{Co}_{14}\text{O}_2$ through atomic layer deposition-assisted Al_2O_3 coating[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 173:106913.
- [14] DELMAS C, FOUASSIER C, HAGENMULLER P. Structural classification and properties of the layered oxides[J]. *Physica B+C*, 1980, 99(1/2/3/4):81-85.
- [15] YANG Y B, ZHANG Z H, LIU S Q, et al. Cation configuration in transition-metal layered oxides[J]. *Matter*, 2022, 5(11):3869-3882.
- [16] WEI H X, TANG L B, HUANG Y D, et al. Comprehensive understanding of Li/Ni intermixing in layered transition metal oxides[J]. *Materials Today*, 2021, 51:365-392.
- [17] ZHAO C L, WANG Q D, YAO Z P, et al. Rational design of layered oxide materials for sodium-ion batteries[J]. *Science*, 2020, 370(6517):708-711.
- [18] YU Y, KONG W J, LI Q Y, et al. Understanding the multiple effects of TiO_2 coating on $\text{NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ cathode material for Na-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(1):933-942.
- [19] BIANCHINI M, GONZALO E, DREWETT N E, et al. Layered $P2\text{-O}_3$ sodium-ion cathodes derived from earth abundant elements[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(8):3552-3559.
- [20] SUN Y, WANG H, MENG D C, et al. Degradation mechanism of O_3 -type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials during ambient storage and their in situ regeneration[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(3):2061-2067.
- [21] DENG C J, SKINNER P, LIU Y Z, et al. Li-substituted layered spinel cathode material for sodium ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(22):8145-8154.
- [22] 颀莹莹. 基于同步辐射 X 射线技术原位研究 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料合成过程、结构与热稳定性[D]. 上海:上海交通大学, 2019.
- JIE Y Y. In-situ study on the synthesis process, structure, and thermal stability of $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials using synchrotron X-ray technology[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019(in Chinese).
- [23] 沈杏. 钠离子储能电池正极材料的调控制备及性能[D]. 北京:中国科学院大学, 2021.
- SHEN X. Regulation preparation and performance of cathode materials for sodium-ion energy storage batteries[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2021(in Chinese).

本文引文格式:

张庆印, 杨睿, 赵静, 等. 钠离子电池正极材料 $\text{NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 的喷雾干燥法制备及其改性[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(1): 40-46

ZHANG Q Y, YANG Z, ZHAO J, et al. Preparation of sodium ion battery cathode material $\text{NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ by spray drying method and its modification[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(1): 40-46(in Chinese).