

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2026.02.008

Cu-Fe-Mn 层状氧化物钠离子电池正极材料前驱体的共沉淀制备及其电化学性能

艾常春¹, 张弓¹, 王梓涵¹, 李芳欣¹, 杨之胺¹, 薛永萍²

(1. 武汉工程大学 化工与制药学院, 武汉 430205; 2. 武汉工程大学 邮电与信息工程学院, 武汉 430073)

摘要: 为克服传统固相合成法缺点, 采用氨碱法和草酸盐共沉淀法分别制备了 Cu-Fe-Mn 系钠离子电池正极材料前驱体, 并采用不同前驱体制备 O3 型 $\text{Na}_{0.9}[\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}]\text{O}_2$ 正极材料, 对不同方法制备的前驱体及其正极材料的形貌结构和电化学性能进行分析。结果表明: 2 种不同方法制备的前驱体一次颗粒粒径均为 100~200 nm, 且分布均匀; 以 2 种前驱体为原料制备的层状氧化物材料均为片状结晶, 其中氨碱法制备所得层状氧化物粒径约为 2 μm , 草酸盐沉淀法所得正极材料粒径约为 5~6 μm ; 二者晶体结构均为 O3 型层状结构, 钠层间距分别为 0.333 29 nm 和 0.327 34 nm; 在 0.1 C 倍率下, 氨碱法和草酸盐沉淀法所得氧化物的首圈放电比容量分别为 90.50/90.04 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 50 圈后的比容量分别为 89.26 和 80.92 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率分别为 98.63% 和 89.87%。

关键词: 共沉淀法; Cu-Fe-Mn 层状氧化物前驱体; 电化学性能; 钠离子电池

中图分类号: TQ152; TM911

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2026)02-0059-08

Co-precipitation synthesis of precursors of Cu-Fe-Mn based layered oxides and their electrochemical properties as cathode materials for sodium-ion batteries

Ai Changchun¹, Zhang Gong¹, Wang Zihan¹, Li Fangxin¹, Yang Zhi'an¹, Xue Yongping²

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. School of Post and Telecommunication, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: In order to overcome the shortcomings of the traditional solid-phase synthesis method, the ammonia-alkali method and the oxalate coprecipitation methods were used to prepare the precursors of the Cu-Fe-Mn based cathode material for sodium-ion batteries. Subsequently, O3-type $\text{Na}_{0.9}[\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}]\text{O}_2$ cathode materials were synthesized using these different precursors. The morphological structures and electrochemical properties of the precursors as well as the corresponding cathode materials prepared by various methods were systematically analyzed. The results showed that the primary particle sizes of the precursors prepared by two different methods were both in the range of also about 100–200 nm, with a uniform distribution. The layered oxide materials prepared from the two precursors were all flake crystals. The layered oxide prepared by the ammonia-alkali method has a particle size of approximately 2 μm , while the cathode material obtained via the oxalate precipitation method has a particle size of about 5–6 μm . Both of them possess an O3-type layered structure, with interlayer spacing of 0.333 29 nm and 0.327 34 nm respectively for the sodium layers. The first-cycle discharge specific capacities of the oxides obtained by the ammonia-alkali method and oxalate precipitation method were 90.50 and 90.04 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ at 0.1 C, respectively. After 50 cycles, the specific capacities were 89.26 and 80.92 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, with capacity retentions of 98.63% and 89.87%, respectively.

Key words: co-precipitation method; Cu-Fe-Mn layered oxide precursor; electrochemical performance; sodium-ion battery

收稿日期: 2024-08-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(22309139); 湖北省三峡实验室开放创新基金项目(SC240009); 武汉工程大学研究生创新基金项目(CX2023044)

第一作者: 艾常春(1979—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为储能电池材料。E-mail: aicchun@163.com

通信作者: 薛永萍(1979—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为钠离子电池材料。E-mail: xyiping2003@126.com

随着新能源产业的发展,我国锂矿资源消耗大大增加,造成了锂资源价格上涨,新能源产业各环节特别是锂电池成本逐渐上升,为了降低电池及下游应用端成本,急需寻找可替代的电池材料^[1-2]。钠离子与锂离子在电池中具有相近的化学性质,且储量丰富,安全性更高,因此钠离子电池被认为是最具潜力的二次储能技术,将在基站备用电源、低速四轮车、电动两轮车以及储能领域与锂电形成互补格局^[3-4]。

钠离子电池正极材料主要有层状过渡金属氧化物、聚阴离子化合物和普鲁士蓝化合物 3 大类^[5-6]。其中,普鲁士蓝(白)类化合物具有较高的比容量,但因结晶水难以控制以及毒性较大而应用受限^[7-8];聚阴离子类正极材料具有较好的循环稳定性,但其比容量偏低是其痛点。相比较而言,层状氧化物类正极材料因其具有显著的比容量优势,其工业化基础可以借鉴三元锂电正极材料,已经成为钠离子电池首选的商业化正极材料^[9-10]。O3 型层状氧化物由于其更高的比容量和更充足的 Na⁺含量而被认为是更适合大规模储能装置的阴极材料,然而缓慢的 Na⁺扩散动力学、不可逆相变和空气敏感性限制了它们的实际应用和发展。Mu 等^[11]发现,Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂ 可以增加平均存储电压,还可以有效抑制自发的 O3-P3 相变,因此 Cu-Fe-Mn 系列层状氧化物作为钠离子电池正极材料得到了广泛的研究^[12]。

Cu-Fe-Mn 系列层状氧化物制备过程大都采用固相合成法,即将几种固体反应物包括钠源混合后经高温煅烧,制备得到目标产物^[13-15]。该工艺过程简单,但固相反应的均匀性受制于研磨设备性能,能耗高且容易造成产品批次不稳定。而且固相反应使用的氧化物原料其杂质离子含量难以实现有效调控,导致产品性能不稳定,甚至造成安全性问题。液相共沉淀法普遍用于锂电三元正极材料前驱体的工业化制备,选用合适的沉淀剂加入盐溶液中,通过控制沉淀条件,使溶液中的各组分按化学计量比发生均匀共沉淀,从而得到前驱体产物。共沉淀法具有化学计量比准确、产物粒度形貌易于控制、不容易引入其他杂质等优点,适应于规模化工业生产,从而可以有效降低材料成本^[16-19]。

本文探讨氨碱法和草酸盐共沉淀法制备钠离子电池层状正极材料前驱体的最佳工艺条件,并对所备的 Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂ 正极材料的电化学性能进行表征,以期为 Cu-Fe-Mn 系列层状氧化物在钠离子电池正极材料领域的应用推广提供参考。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与仪器

试剂:一水合硫酸锰、五水合硫酸铜、七水合硫酸亚铁、碳酸锂、碳酸钠、N-甲基吡咯烷酮、氨水、氢氧化钠、草酸钠,上海麦克林生化科技股份有限公司;导电炭黑,常州特高密石墨有限公司;钠离子电解液(1.0 mol/L NaPF₆ 溶于碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)(体积比 1:1),并添加体积分数为 5.0%的 FEC)、钠片,东莞市科路得新能源科技有限公司;铝箔,天津金牛电源材料有限责任公司;隔膜,美国 Celgard 公司。

仪器:ME204E 型电子天平,梅特勒托利多科技(中国)有限公司;PM-100 型球磨机,弗尔德(上海)仪器设备有限公司;PRS39/11 型手套箱,德国布劳恩公司;OTF-1200X 型管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;TTRIII 型 X 射线衍射仪,日本理学株式会社;GeminiSEM 300 型扫描电镜,德国蔡司公司;Q-100 型热重分析仪,美国 TA 仪器公司;VersaSTAT 3 型电化学工作站,美国普林斯顿公司;CT3002A 型电池测试系统,武汉蓝电电子有限公司。

1.2 前驱体的制备

(1) 氨碱法共沉淀:称取 MnSO₄·H₂O、FeSO₄·7H₂O 和 CuSO₄·5H₂O 固体(摩尔比为 0.48:0.3:0.22)配制总浓度为 2.0 mol/L 的金属盐溶液。在氮气保护的密闭反应容器中,加入 70 °C 400 mL 去离子水作为反应底液,在机械搅拌(600 r/min)下将盐溶液以 1.5 mL/min 的速率加入到底液中,同时滴加 5.0 mol/L 氨水和 8.0 mol/L 氢氧化钠溶液。通过控制氨水和碱液的滴加速率使反应体系 pH 值稳定在设定值,待反应结束后陈化 12 h。将所得沉淀洗涤至中性后于 100 °C 下真空干燥 12 h,即得前驱体。

(2) 草酸盐共沉淀法:采用 70 °C 0.3 mol/L 的草酸钠溶液替代去离子水作为反应底液,在添加盐溶液的同时滴加 8.0 mol/L NaOH 溶液。通过控制碱液滴加速率使反应体系 pH 值稳定在设定值。其他制备条件与氨碱法相同。

1.3 Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂ 的制备

将一定化学计量比前驱体与 Na₂CO₃ 置于球磨罐中混合球磨(300 r/min, 4 h),混合后的粉末于管式炉中在氧气气氛下 500 °C 热处理 6 h,再升温至 850 °C 热处理 12 h,降至室温后迅速取出并于手套箱中保存样品。

1.4 电池的制备及组装

(1) 正极片的制备:将层状氧化物、导电炭黑、

PVDF黏结剂按照质量比8:1:1的比例混合均匀,在手套箱中将浆料均匀涂抹在铝箔上,取出后于120℃真空干燥24h,切片为直径12mm的正极极片。

(2)电池的组装:在充满氩气的手套箱中按照负极、弹簧片、垫片、钠片、隔膜、正极片的顺序组装2032扣式电池,滴入电解液后进行封口。

1.5 结构表征与性能测试

(1)X射线衍射(XRD)分析:在手套箱中称取一定质量的样品粉末置于样品架中,采用X射线粉末衍射仪在室温下扫描分析样品。靶材采用铜靶($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),扫描范围 $5^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率采用常规 $5^\circ/\text{min}$ 或 $1^\circ/\text{min}$ 。

(2)扫描电镜(SEM)和X射线能谱(EDS)分析:使用Gemini SEM 300型扫描电镜观察材料的表面形貌,并采用EDS对选区进行元素分布分析。

(3)ICP-OES测试:采用Agilent 5800型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对盐溶液及2种沉淀法所得前驱体中的过渡金属元素进行含量分析,称取一定质量的样品经过硝化定容,定量测定含量。测试3次,取平均值,

(4)热重/微商热重(TG/DTG)分析:采用热重分析仪,升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度范围为室温 $\sim 800^\circ\text{C}$ 。在空气气氛中测试了2种前驱物的热分解失重过程,确定了后续样品的热处理条件。

(5)电化学性能测试:采用CT3002A型电池测试系统进行恒流充放电循环测试,设置充放电电压范围为 $2.3\sim 4.0\ \text{V}$,测试温度为 25°C 。

2 结果与讨论

2.1 沉淀常数和pH值选定

液相共沉淀分为直接沉淀和转化沉淀2种过程:直接沉淀法是金属离子与沉淀剂直接形成晶核并成长的过程,沉淀速率快,反应效率高,但很难控制产物的形貌和粒径;转化沉淀法是金属离子与一种配离子或沉淀剂先反应,再与另一种更稳定的沉淀剂反应并转化成最终的沉淀产物,该方法比较容易通过控制中间过程达到精确控制最终沉淀产物形貌和粒径的目的。在氢氧化物沉淀反应中,pH值是影响沉淀转化的重要因素,只有在特定pH值范围内,金属离子才能按照化学计量比均匀完全沉淀,从而得到符合化学计量比设定的均匀形貌的前驱体沉淀。 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 3种金属离子的氨配合物($\text{M}(\text{NH}_3)_6$)、氢氧化物($\text{M}(\text{OH})_2$)及草酸盐(MC_2O_4)的沉淀常数如表1所示。

表1 3种金属离子的配位常数与沉淀常数

Tab.1 Coordination constants and precipitation constants of three transition metal ions

种类	$K_{\text{M}(\text{NH}_3)}$	$K_{\text{spM}(\text{OH})_2}$	$K_{\text{spMC}_2\text{O}_4}$
Cu^{2+}	10^{1332}	2.2×10^{-20}	4.43×10^{-10}
Fe^{2+}	10^{22}	8.0×10^{-16}	3.2×10^{-7}
Mn^{2+}	10^{13}	1.9×10^{-13}	1.70×10^{-7}

由表1可以看出,3种金属离子直接沉淀为氢氧化物的过程很难实现同步共沉淀,草酸盐中Fe-Mn基本可以实现均匀共沉淀,但Cu很难保持同步共沉淀。因此设置沉淀转化过程是有必要的。由表1还可以看出,氨配合物和草酸盐沉淀都能在一定条件下转化为氢氧化物沉淀。氨碱沉淀法中,氨配合物向氢氧化物转化的平衡常数受到 $[\text{NH}_3]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的影响,具体体现在体系pH值和氨的滴加速率。草酸盐向氢氧化物转化的平衡过程受到 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的影响,具体体现在 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ 和体系pH值。

首先对 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 这3种离子在氨碱体系中的单独沉淀过程进行考察。分别配制与混合盐溶液浓度相同的 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 离子的反应底液,在机械搅拌下以恒定速率滴加氨和NaOH溶液,观察体系pH值变化,沉淀曲线如图1所示。

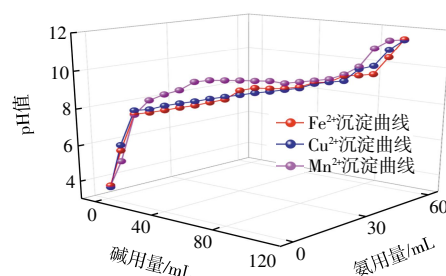


图1 氨碱法条件下3种金属离子的沉淀曲线

Fig.1 Individual precipitation curves of three transition metal ions by ammonia-alkali method

由图1可以看出,3种金属离子的沉淀过程比较一致:pH值高于8之后发生明显的沉淀转化反应,且在沉淀转化速率均匀阶段,体系pH值会维持相对恒定,在pH值超过10之后,转化反应基本完全,体系pH值稳步上升。中间过程中3种金属离子沉淀曲线的几个拐点也比较一致,因此本文选取了8.2、9.2、10.2和11.4为氨碱体系沉淀最终pH值进行实验,所得前驱体分别表示为A1、A2、A3和A4。

根据氨碱法的经验,本文设定在采用草酸盐-氢氧化物沉淀转化法来制备前驱体时,在其他条件不变的情况下,为确保3种离子完全沉淀,通过控制盐溶液和碱溶液的滴加速率,将体系pH值调控在8.2、

9.2、10.2 和 10.8 条件下进行共沉淀实验,所得前驱体分别标识为 C1、C2、C3 和 C4。

2.2 前驱体的 XRD 分析

图 2 为不同 pH 条件下所得前驱体的 XRD 谱图。

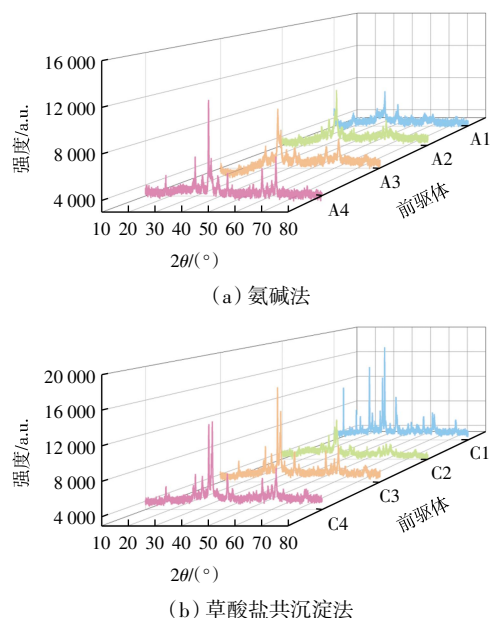


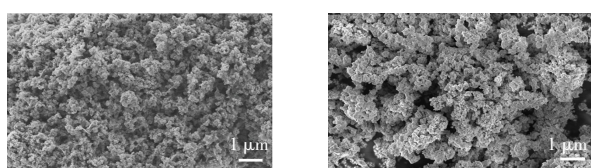
图 2 不同 pH 值条件下所得前驱体的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of precursors prepared at different pH values

由图 2(a)可以看出,采用氨碱法制备前驱物时,随着沉淀转化 pH 值的提高,沉淀结晶性增强,产物颗粒增大,pH 值为 11.4 时所得产物 A4 为 Fd3m 的面心立方空间群,没有杂相;在 pH 值为 8.2 条件下所得产物,不仅有 Fd3m 的面心立方空间群,还有锰的氧化物的杂相出现,表明沉淀未完全。由图 2(b)可知,采用草酸盐共沉淀法制备前驱物时,在较低 pH 值时所得前驱体的物相较为复杂,除了 Fd3m 面心立方空间群之外,还有锰和铜的氧化物的物相,表明沉淀转化不完全;在 pH 值高于 9.2 时,所得前驱体物相基本一致,与氨碱法所得前驱体面心立方结构一致,但随着 pH 值增加,结晶度增强,谱峰半峰宽减小,产物粒径增加。

2.3 前驱体形貌分析

图 3 为 2 种不同方法所得前驱体 A4 和 C2 的 SEM 形貌分析。



(a) A4 前驱体

(b) C2 前驱体

图 3 A4 和 C2 前驱体的 SEM 图

Fig.3 SEM images of A4 and C2 precursors

由图 3 可看出,2 种前驱体的形貌均呈较均匀的颗粒状分布,一次颗粒无规则,粒径约为 100~200 nm, A4 前驱物颗粒略小于 C2 前驱体。低倍数 SEM 显示前驱体部分团聚为二次粒子。

2.4 前驱体中元素含量分析

采用 ICP-OES 测试分析得到盐溶液与前驱体中不同金属离子的质量比值如表 2 所示。

表 2 盐溶液及前驱体中不同金属离子的质量比值

Tab.2 Mass ratio of different metal ions in precursors and the salt solution

样品	Cu	Fe	Mn
盐溶液	0.217 0	0.297 0	0.486 0
A1	0.192 1	0.270 5	0.452 0
A2	0.217 3	0.295 1	0.467 5
A3	0.216 5	0.296 5	0.480 0
A4	0.216 8	0.296 7	0.486 5
C1	0.201 2	0.283 0	0.465 7
C2	0.216 9	0.296 8	0.486 3
C3	0.216 5	0.296 5	0.487 0
C4	0.216 8	0.294 8	0.488 3

2.5 前驱体热分析

图 4 为 A4 和 C2 前驱体在空气气氛下以 10 °C/min 的升温速率得到的 TG/DTG 曲线,温度范围为 20~800 °C。

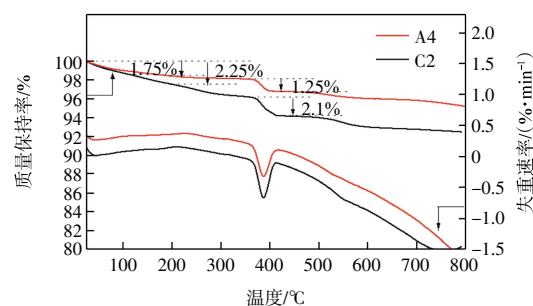


图 4 A4 和 C2 前驱体的热分析曲线

Fig.4 TG/DTG curves of A4 and C2 precursors

由图 4 可以看出,2 种前驱体的 TG/DTG 曲线比较一致,A4 和 C2 前驱体在 200 °C 之前失重约为 1.75%和 2.25%,DTG 曲线上小的吸热峰,对应样品中少量的吸附水分。350 °C 以上的分解过程分为 2 个阶段:在 350~400 °C 区间内,A4 和 C2 前驱体分别失重 2.25%和 2.10%,以失去结晶水为主,DTG 曲线上出现较为明显的放热峰;500~600 °C 对应 DTG 曲线上的放热峰,C2 和 A4 前驱体开始发生部分分解。在该 DTG 曲线上可以看出 800 °C 以上还存在较大的放热过程,与高温下的固溶反应和离子重排有关。根据以上分析,可以推断出后续氧化物烧结处理程序,即可以将

前驱体材料在 500 °C 预烧去除结晶水之后再升温至 800 °C 以上进行高温下的固溶反应。

2.6 层状氧化物正极材料的形貌

将 A4 和 C2 前驱体按照 1.3 所述方法进行处理,得到 2 种对应的层状氧化物正极材料样品,分别以 A4O 和 C2O 表示。图 5 为 A4O 和 C2O 的 SEM 和 EDS 图谱。

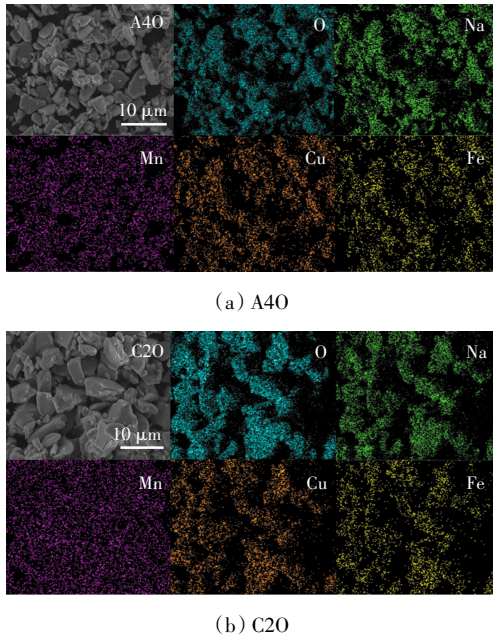


图 5 A4O 和 C2O 样品的 SEM/EDS 图

Fig.5 SEM/EDS images of A4O and C2O samples

由图 5 中 SEM 图可以看出, A4O 和 C2O 均具有不规则的小块状形貌, A4O 样品呈稍薄的块状, 粒径约为 2 μm, 但 C2O 样品呈厚的块状颗粒, 粒径明显更大, 约为 5~6 μm。由此表明, 不同的前驱体合成方法对最终正极材料的形貌有较大影响, 氨碱法更有利于得到颗粒较小的氧化物材料。区域内的 EDS 测试表明, 2 种层状氧化物正极材料样品中, 3 种过渡金属元素以及 Na 和 O 元素都能均匀分布。

2.7 层状氧化物正极材料的 XRD 结构分析

图 6 为 A4O 和 C2O 正极材料样品的 XRD 图谱。 \times 为原始数据; 黑色表示拟合数据; 蓝色表示拟合和原始数据的误差; 绿色表示布拉格衍射峰位。由图 6 可以看出, 2 个样品均为典型的 O3 型层状氧化物, 与标准卡(54-0887)相吻合。2 个样品晶体均为六方晶系, $R\bar{3}m$ 空间群。根据峰值数据比较可知 A4O 样品的 I_{003}/I_{104} 的峰值比为 1.49, C2O 样品的 I_{003}/I_{104} 的峰值比为 1.19, 表明 A4O 样品中金属阳离子的混排程度较低, 而 C2O 样品中金属离子混排程度较高, 可能在循环过程中会出现 Cu^{2+} 离子析出等问题, 从而表现出较差的循环性能^[20]。

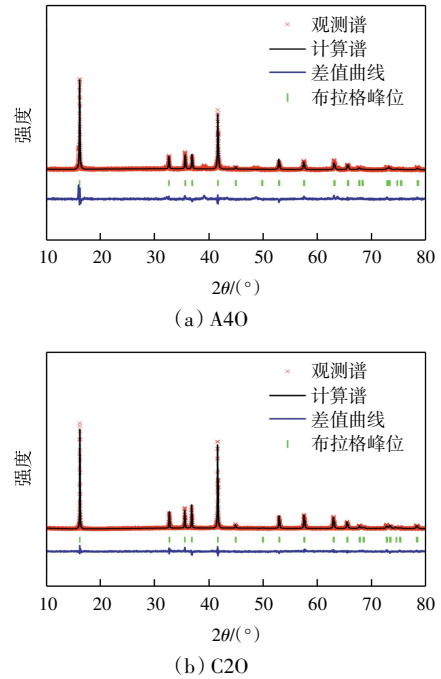


图 6 A4O 和 C2O 的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of A4O and C2O samples

对 XRD 图谱进行全谱拟合结构分析(Rietveld 精修), 得到原子坐标及占位率如表 3 所示, 精修参数及可靠因子如表 4 所示。

表 3 Rietveld 精修原子坐标和占位率

Tab.3 Atomic coordinates and occupancies from Rietveld refinement

类别	原子	位点	x	y	z	占位率
A4O	Na	3b	0	0	0.5	0.910
	Fe	3a	0	0	0	0.300
	Mn	3a	0	0	0	0.480
	O	6c	0	0	0.272 40	1.000
	Cu	3a	0	0	0	0.220
C2O	Na	3b	0	0	0.5	0.901
	Fe	3a	0	0	0	0.300
	Mn	3a	0	0	0	0.480
	O	6c	0	0	0.270 90	1.000
	Cu	3a	0	0	0	0.220

表 4 XRD Rietveld 精修晶胞参数与可靠性因子

Tab.4 Unit cell parameters and reliability factors from XRD Rietveld refinement

参数	A4O	C2O
晶胞参数 a/nm	0.294 415	0.295 834
晶胞参数 b/nm	0.294 415	0.295 834
晶胞参数 c/nm	1.646 680	1.643 010
晶胞体积 V/nm ³	0.123 612	0.124 528
加权残差因子 $R_{wp}/\%$	7.93	9.84
期望残差因子 $R_{exp}/\%$	5.76	7.75
拟合优度 χ^2	1.91	1.76

由表 3 可知,精修所得 Na 占位率分别为 0.910 和 0.901,与后续放电容量密切相关,较高的占位率对提高可逆放电容量有利。由表 4 可知,A4O 的晶胞参数为 $a = b = 0.294\ 415\ \text{nm}$, $c = 1.646\ 680\ \text{nm}$, c/a 值为 5.59,表明样品具有明显的层状结构特征,且较小的 R 值表明拟合结果是较为可靠的。C2O 样品的晶胞参数的 a, b 值均比 A4O 样品要大,但 c 值更小一些。

图 7 为根据精修结果得到的晶体堆积示意。

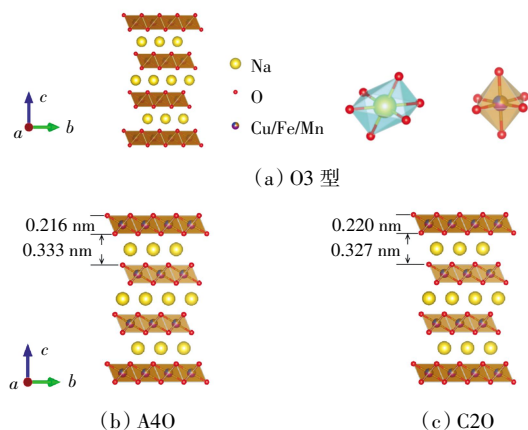


图 7 A4O 和 C2O 的晶体结构

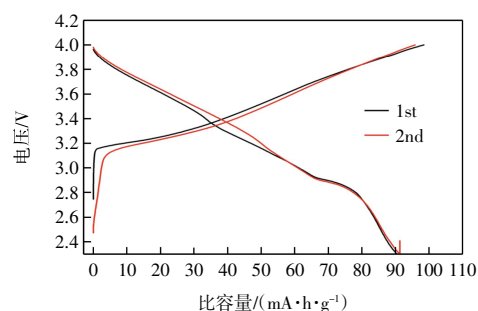
Fig.7 Crystal structures of A4O and C2O samples

由图 7 可知,2 种层状氧化物正极材料均为典型的 O3 型层状结构,Na⁺离子位于八面体 NaO₆ 中,占据 MO₂ 夹层间的八面体间隙位置。Na⁺通过狭窄的四面体窗口从棱柱形位置迁移到相邻位置。根据 A4O 和 C2O 2 种材料的晶胞参数计算可得其过渡金属层层间距分别为 0.215 60 nm 和 0.220 33 nm,钠氧层层间距分别为 0.333 29 nm 和 0.327 34 nm。众多研究表明,O3 型层状材料层间距变大可以增加 Na⁺的扩散速率,但是相对应的层间距过大也会导致空气中水和二氧化碳的嵌入反应,导致材料会出现自发脱钠或结构垮塌的现象。

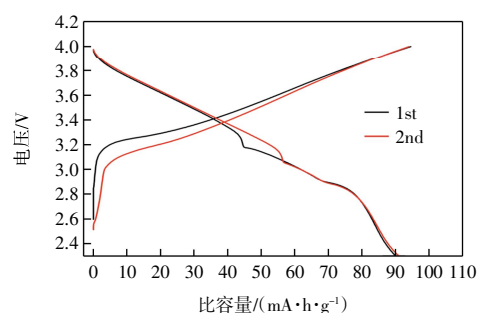
2.8 层状氧化物正极材料的电化学性能分析

图 8 为 A4O 和 C2O 2 种正极材料在 2.3~4.0 V 电压范围内、0.1C (10 mA/g) 电流密度下的前两圈充放电曲线。由图 8 可知,A4O 正极材料开路电压为 2.75 V,略高于一般 O3 型正极材料,首圈充电比容量为 98.43 mA·h/g,放电比容量为 90.5 mA·h/g,根据理论比容量进行归一化后可知该部分放电容量对应于 0.33 个 Na⁺迁移,平均嵌钠电压为 3.0 V。C2O 正极材料的开路电压为 2.60 V,首圈充电比容量为 94.53 mA·h/g,放电比容量为 90.04 mA·h/g,初始放电比容量与 A4O 样品较为相近。样品 C2O 的首圈充放电曲线与第 2 圈充放电曲线差别较大,第 2 圈充电平均电压

明显低于首圈,放电平均电压也下降,可能与首圈的不稳定过程有关。



(a) A4O 正极材料

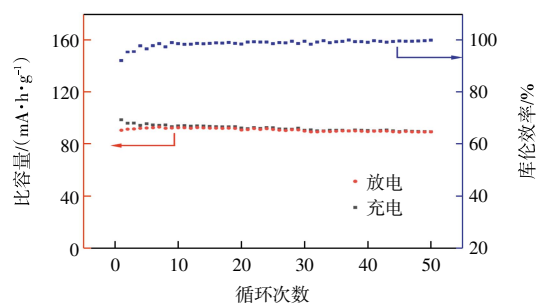


(b) C2O 正极材料

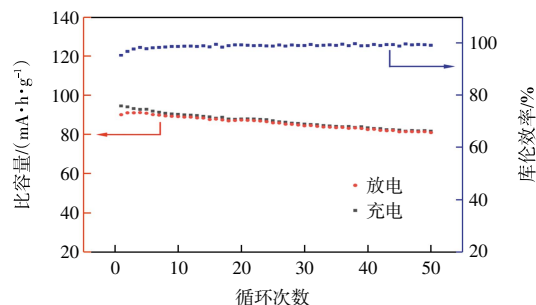
图 8 A4O 和 C2O 2 种正极材料的前两圈充放电曲线

Fig.8 Charge/discharge curves for the first two cycles of A4O and C2O samples

图 9 为 A4O 和 C2O 2 种正极材料以 0.1C 倍率在 2.3~4.0 V 电压范围内的充放电循环曲线。



(a) A4O 正极材料



(b) C2O 正极材料

图 9 A4O 和 C2O 2 种正极材料的循环曲线

Fig.9 Cycle performance curves of A4O and C2O samples

由图 9 可知,A4O 正极材料的首圈循环效率为

91.94%, 低于 C2O 正极材料的 95.25%, 循环 50 圈之后 A4O 正极材料仍有 89.26 mA·h/g 的可逆比容量, 库伦效率为 99.46%, 容量保持率为 98.63%。而 C2O 正极材料循环 50 圈之后只有 80.92 mA·h/g 的可逆比容量, 库伦效率降为 99.14%, 容量保持率则降为 89.87%。由此表明, A4O 正极材料的循环稳定性更好, 这与其较低的阳离子混排程度、合适的层间距及层间钠含量以及较小的颗粒粒径有关。

3 结论

为克服传统固相合成法缺点, 本文探索了低成本的氨碱法和草酸盐共沉淀法制备 Cu-Fe-Mn 层状氧化物前驱体的最佳工艺条件, 并以该前驱体制备了 2 种 O3 型层状氧化物正极材料, 探讨了其电化学性能与制备条件的关系。研究结果表明:

(1) 氨碱法和草酸盐共沉淀方法均能实现过渡金属离子的完全沉淀, 并得到属 Fd3m 空间群的 Cu-Fe-Mn 氢氧化物前驱体。其中氨碱法共沉淀体系 pH 值在 11.4 较为合适, 通过控制氨和碱溶液的滴加速度使其保持稳定。草酸盐共沉淀体系 pH 值在 9.2 较为合适, 通过控制盐溶液和碱溶液的滴加速度使其保持稳定。氨碱法和草酸盐共沉淀方法所得前驱体 A4 和 C2 的形貌均呈较均匀的颗粒状分布, 一次颗粒无规则, 粒径约为 100~200 nm, 没有明显的团聚现象。

(2) 2 种前驱体所制备的层状氧化物正极材料 A4O 和 C2O 在形貌和结构上有细微差别。A4O 呈薄片状, 粒径约为 2 μm; C2O 呈厚块状, 粒径约为 5~6 μm。XRD 精修表明两者都为典型的 O3 层状氧化物结构, A4O 相较于 C2O 样品具有较低的过渡金属离子混排度和更合适的层间距。

(3) 在 0.1C 倍率下, 氨碱法和草酸盐沉淀法所得氧化物的 A4O 和 C2O 首圈放电比容量分别为 90.50、90.04 mA·h/g, 50 圈后的比容量分别为 89.26 和 80.92 mA·h/g, 容量保持率分别为 98.63% 和 89.87%。A4O 正极材料具有较好的容量保持率和更好的循环稳定性。

参考文献:

[1] Yang Z J, Huang H B, Lin F. Sustainable electric vehicle batteries for a sustainable world: Perspectives on battery cathodes, environment, supply chain, manufacturing, life cycle, and policy[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(26): 2200383.

[2] Yang Z G, Zhang J L, Kintner-Meyer M C W, et al. Electro-

chemical energy storage for green grid[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3577-3613.

[3] Usiskin R, Lu Y X, Popovic J, et al. Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries[J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(11): 1020-1035.

[4] 李慧, 吴川, 吴锋, 等. 钠离子电池: 储能电池的一种新选择[J]. *化学学报*, 2014, 72(1): 21-29.

Li Hui, Wu Chuan, Wu Feng, et al. Sodium ion battery: A promising energy-storage candidate for supporting renewable electricity[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(1): 21-29 (in Chinese).

[5] Sun Y, Shi P C, Xiang H F, et al. High-safety nonaqueous electrolytes and interphases for sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2019, 15(14): 1805479.

[6] 张宁, 刘永畅, 陈程成, 等. 钠离子电池电极材料研究进展[J]. *无机化学学报*, 2015, 31(9): 1739-1750.

Zhang Ning, Liu Yongchang, Chen Chengcheng, et al. Research on electrode materials for sodium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 31(9): 1739-1750 (in Chinese).

[7] Wang W L, Gang Y, Peng J, et al. Effect of eliminating water in Prussian blue cathode for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(25): 2111727.

[8] Xie B X, Sun B Y, Gao T Y, et al. Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 460: 214478.

[9] Jiao L F, Ming Z, Yuan H T, et al. Effect of Cr doping on the structural, electrochemical properties of Li [Li_{0.2}Ni_{0.2-x}/2Mn_{0.6-x}/2Cr_x] O₂ (x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08) as cathode materials for lithium secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167(1): 178-184.

[10] 王庆莉, 丁楚雄, 薛兵. 三元材料制备技术研究进展[J]. *电源技术*, 2019, 43(1): 168-170.

Wang Qingli, Ding Chuxiong, Xue Bing. Research progress of preparation technology of ternary material[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2019, 43(1): 168-170 (in Chinese).

[11] Mu L Q, Xu S Y, Li Y M, et al. Prototype sodium-ion batteries using an air-stable and Co/Ni-free O3-layered metal oxide cathode[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(43): 6928-6933.

[12] Xu J L, Chen J Z, Zhang K, et al. Na_x(Cu-Fe-Mn)O₂ system as cathode materials for Na-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105142.

[13] Li Y M, Yang Z Z, Xu S Y, et al. Air-stable copper-based P2-Na₇₉Cu₂₉Fe₁₉Mn₂₅O₂ as a new positive electrode material for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(6): 1500031.

- [14] Ben Slima I, Karoui K, Mahmoud A, et al. Effects of Mn doping on structural properties and conduction mechanism of $\text{NaCu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.4; 0.5; 0.6; 0.7$) materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 920: 166002.
- [15] Fu H W, Fan G Z, Zhou J, et al. Facilitating phase evolution for a high-energy-efficiency, low-cost O3-type $\text{Na}_x\text{-Cu}_{0.18}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ sodium ion battery cathode[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(18): 13792-13800.
- [16] 阎硕. 镍钴铝三元正极材料的制备方法研究[J]. *化工管理*, 2020(18): 129-130.
Yin Shuo. Study on preparation method of Ni-Co-Al ternary cathode material[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2020(18): 129-130(in Chinese).
- [17] Kim M H, Shin H S, Shin D, et al. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ via co-precipitation[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(2): 1328-1333.
- [18] Liang L W, Du K, Peng Z D, et al. Co-precipitation synthesis of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ precursor and characterization of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for secondary lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130: 82-89.
- [19] Deng J Q, Luo W B, Lu X, et al. High energy density sodium-ion battery with industrially feasible and air-stable O3-type layered oxide cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(5): 1701610.
- [20] 张桂芳, 白玉然, 孙雨, 等. 高镍三元正极材料的制备及其电化学性能[J]. *天津工业大学学报*, 2023, 42(4): 51-56.
Zhang Guifang, Bai Yuran, Sun Yu, et al. Preparation of high nickel ternary cathode material and its electrochemical performance[J]. *Journal of Tiangong University*, 2023, 42(4): 51-56(in Chinese).

本文引文格式:

艾常春, 张弓, 王梓涵, 等. Cu-Fe-Mn 层状氧化物钠离子电池正极材料前驱体的共沉淀制备及其电化学性能[J]. *天津工业大学学报*, 2026, 45(2): 59-66.

Ai Changchun, Zhang Gong, Wang Zihan, et al. Co-precipitation synthesis of precursors of Cu-Fe-Mn based layered oxides and their electrochemical properties as cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Tiangong University*, 2026, 45(2): 59-66(in Chinese).

(责任编辑:程晓英)

(上接第 58 页)

- enhanced photocatalytic sterilization and degradation performance[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(23): 9259-9271.
- [24] Chang S H, Lin H V, Wu G J, et al. pH effects on solubility, zeta potential, and correlation between antibacterial activity and molecular weight of chitosan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 134: 74-81.
- [25] Niu B Y, Liao K X, Zhou Y X, et al. Application of glutathione depletion in cancer therapy: Enhanced ROS-based therapy, ferroptosis, and chemotherapy[J]. *Biomaterials*, 2021, 277: 121110.
- [26] Walsh M J, Ahner B A. Determination of stability constants of Cu(I), Cd(II) & Zn(II) complexes with thiols using fluorescent probes[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2013, 128: 112-123.
- [27] Tian X J, Xu H, Zhou F F, et al. An intelligent cupreous nanoplatfrom with self-supplied H_2O_2 and $\text{Cu}_2^+/\text{Cu}^+$ conversion to boost cuproptosis and chemodynamic combined therapy[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(2): 815-828.
- [28] Zhi S Q, Zhang J Y, Wu S H, et al. Oxidative desulfurization of benzothiophene by persulfate and Cu-loaded $g\text{-C}_3\text{N}_4$ via the polymerization pathway[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(9): 3909-3920.
- [29] Zhu W S, Sun D, Yu L L, et al. Selective photooxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde via H-abstraction by $\text{Bi}_{215}\text{WO}_6$ under alkaline conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(51): 18685-18695.
- [30] Zhang X B, Tian H, Wu S H, et al. Speciation differences in the surface oxidizing species on FeS_2 and NiS_2 : Reactivity in hydrogen atom transfer and oxygen atom transfer[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2023, 7(5): 998-1008.

本文引文格式:

张宝忠, 韩煦. Ni@d-Cu₂O 抗菌材料的制备及其抗菌性能[J]. *天津工业大学学报*, 2026, 45(2): 52-58, 66.

Zhang Baozhong, Han Xu. Preparation of Ni@d-Cu₂O antimicrobial material and its antimicrobial properties[J]. *Journal of Tiangong University*, 2026, 45(2): 52-58, 66(in Chinese).

(责任编辑:程晓英)