

K/Co共掺杂的钠离子电池正极材料 Na₃V₂(PO₄)₃的制备和电化学 性能研究

曹希, 翟建广*, 李文尧, 王睿君

上海工程技术大学材料科学与工程学院, 上海

收稿日期: 2024年4月13日; 录用日期: 2024年5月3日; 发布日期: 2024年5月11日

摘要

Na₃V₂(PO₄)₃ (NVP)材料是一种聚阴离子型磷酸盐类材料, 它结构稳定、安全性高、工作电压高并且具有优异的结构。这些优点与其他电极材料相比, 更有助于钠离子的快速迁移, 这使得它成为一种非常具有发展潜力的钠离子电池正极材料。但由于NVP材料导电性有一定的缺陷, 导致它的倍率性能和循环寿命不够优秀。我们对NVP材料采用离子掺杂的改性方法增强其电化学性能。本研究使用K和Co元素共同掺杂的改性思路, 使用溶胶凝胶法成功制备出了K_{0.1}Na_{2.95}V_{1.95}Co_{0.05}(PO₄)₃材料作为钠离子电池正极材料。通过对该材料的表征分析和电化学分析, 结果显示在1 C电流密度下, 该材料具有107.5 mA·h/g的高比容量, 高于NVP的比容量[1 C时99.2 mA·h/g], 并且在循环500圈后仍然保持了70.41%的容量。通过分别掺杂部分K⁺和Co²⁺到Na¹和V³⁺位点, 使晶胞体积变大来加速Na⁺的转移, 用来改善材料的电化学性能。

关键词

磷酸矾钠, 离子掺杂, 正极材料, 钠离子电池

Preparation and Electrochemical Properties of K/Co Doping Sodium Ion Battery Cathode Material Na₃V₂(PO₄)₃

Xi Cao, Jianguang Zhai*, Wenyao Li, Ruijun Wang

School of Materials Science and Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai

Received: Apr. 13th, 2024; accepted: May 3rd, 2024; published: May 11th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 曹希, 翟建广, 李文尧, 王睿君. K/Co共掺杂的钠离子电池正极材料 Na₃V₂(PO₄)₃的制备和电化学性能研究[J]. 分析化学进展, 2024, 14(2): 70-76. DOI: 10.12677/aac.2024.142009

Abstract

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) material is a polyanionic phosphate-like material that is structurally stable, safe, has a high operating voltage and has an excellent structure. These advantages contribute to the fast migration of sodium ions compared with other electrode materials, which makes it a very promising anode material for sodium-ion batteries. However, the conductivity of NVP material has some defects, which leads to its multiplicity performance and cycle life not being excellent enough. We used ion doping modification method for NVP material to enhance its electrochemical performance. In this study, using the modification idea of co-doping with K and Co elements, $\text{K}_{0.1}\text{Na}_{2.95}\text{V}_{1.95}\text{Co}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$ material was successfully prepared as the anode material for sodium-ion batteries using sol-gel method. Characterization and electrochemical analysis of the material showed that the material had a high specific capacity of 107.5 mA-h/g at 1 C current density, which was higher than that of NVP [99.2 mA-h/g at 1 C], and still maintained 70.41% capacity after 500 cycles. By doping some K^+ and Co^{2+} to Na1 and V^{3+} sites, respectively, the cell volume was enlarged to accelerate Na^+ transfer to improve the electrochemical performance of the material.

Keywords

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, Ionic Doping, Cathode Material, Sodium-Ion Batteries

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

近年来,随着能源需求的迅速增长,化石燃料的快速消耗和枯竭以及环境污染的加剧已成为人们关注的焦点[1]。锂离子电池因为具有能量密度较高、循环寿命长和环保效益好等特点,被广泛开发和商业化[2]。然而,锂在地壳中的丰富度仅为 0.0065%,再加上锂元素在地球上分布非常不均匀,这些问题严重限制了锂电池的大规模发展[3]。钠离子电池和锂离子电池的储能机制相似,钠资源又相当廉价且储量充足,在电动汽车和大规模储能领域比锂离子电池具有更好的发展前景[4] [5]。在电池里正极材料有着很重要的地位,影响并决定了电池的安全、寿命和性能等方方面面[6]。

截至今日,人们已经研究发现大量可以作为钠离子电池正极的材料,主要分类有过渡金属氧化物[7]、聚阴离子类例如磷酸盐等[8]和普鲁士蓝类等[9]。磷酸盐类聚阴离子型化合物稳定性好,钠含量高和种类丰富等优点被广泛研究[10] [11]。不过其电压较低,相对没那么稳定,这些缺点也限制了该材料的发展和应用[12]。研究人员采取了各种手段来提升材料性能,例如减小材料尺寸[13]、表面碳包覆[14]和离子掺杂[15]等。离子掺杂可以提高材料的本征电导率,提高材料结构稳定性。目前对磷酸盐类正极材料进行离子掺杂一般是在 V 位点掺杂 Fe [16]、Mn [17]等元素,以及在 Na 位点掺杂 Li [18]、K [19]等元素。

本研究使用 K 和 Co 元素共同掺杂的改性思路,使用溶胶凝胶法制备出了 $\text{K}_{0.1}\text{Na}_{2.95}\text{V}_{1.95}\text{Co}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$,下文中简称为($\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.05}$ -NVP)。该材料中部分 K^+ 取代了 Na1 位点的 Na^+ , Co^{2+} 替代了部分 V^{3+} 位,由于 K^+ 的半径较大,并且使 NVP 的晶胞体积变大,从而使 Na^+ 通道变宽,让 Na^+ 移动的速度更快,也使 NVP 的 NASICON 结构更稳定,导电性能更优异。

2. 实验部分

2.1 材料制备

本文通过溶胶凝胶法制备 NVP 和 $K_{0.1}Co_{0.05}$ -NVP 材料。NVP 详细制备过程如下：将一定摩尔量的 NH_4VO_3 加入烧杯中，将烧杯水浴加热到 $80^\circ C$ ，加入 60 mL 去离子水后使用磁力搅拌器搅拌半小时。量取 20 mL 三倍 NH_4VO_3 摩尔量的还原剂草酸溶液，加入烧杯中使用磁力搅拌机搅拌均匀的淡蓝色溶液。将一定化学计量的 NaH_2PO_4 添加到烧杯中持续搅拌约 1 h 后形成均匀凝胶。随后将所得凝胶放入烘箱中过夜，等待干燥后使用研钵研磨成均匀前驱体粉末。随后进行热处理，将粉末放入管式炉中，在 $350^\circ C$ 的 N_2 氛围下预烧 3 h 后再放置在 $750^\circ C$ 的 N_2 氛围下煅烧 10 h，煅烧结束后使用研钵研磨均匀后得到 NVP 粉末样品。

$K_{0.1}Co_{0.05}$ -NVP 的制备流程图如图 1 所示，详细制备过程如下：将一定摩尔量的 NH_4VO_3 和 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 加入烧杯中，水浴加热到 $80^\circ C$ ，加入 60 mL 去离子水后使用磁力搅拌器搅拌半小时。量取 20 mL 三倍 NH_4VO_3 摩尔量的还原剂草酸溶液，加入烧杯中使用磁力搅拌机搅拌均匀的淡蓝色溶液。在烧杯中依次加入一定化学计量比的 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4 和 $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ，使用磁力搅拌机持续搅拌 1 h 后形成均匀的凝胶。随后将所得凝胶放入烘箱中过夜，等待干燥后使用研钵研磨成均匀前驱体粉末。随后进行热处理，将粉末放入管式炉中，在 $350^\circ C$ 的 N_2 氛围下预烧 3 h 后再放置在 $750^\circ C$ 的 N_2 氛围下煅烧 10 h，煅烧结束后使用研钵研磨均匀后得到 $K_{0.1}Co_{0.05}$ -NVP 粉末样品。

2.2. 极片和电池的制作

将导电炭黑(乙炔黑)和正极材料按照 1:8 的质量比混合，研磨充分后加入粘结剂(5%质量分数的 PVDF, 用 NMP 作溶剂)，使用电子搅拌机搅拌约 2 小时制成均匀浆料，裁剪一块铝箔贴在使用酒精洗净后的玻璃上，将浆料涂在铝箔上，用工型刮刀刮平，放进真空烘箱 $100^\circ C$ 过夜进行烘干，烘干后用切片器切成 14 mm 大小的极片作为正极片。使用手套箱，在 N_2 氛围的手套箱中擀制的钠片作为负极，使用该极片作为正极，隔膜为 Whatman GF/A，电解液为 1 mol/L 的 $NaClO_4$ 溶液和 EC/DEC (V:V/1:1) 溶液和 5% FEC 溶液，将其依次放入电池壳组装成纽扣电池，从手套箱取出电池后用电池封口机密封。密封完成后室温下静置数小时后方可测试电化学性能。

2.3. 材料的结构形貌表征与电化学性能测试

2.3.1. X 射线粉末衍射仪(XRD)

本文采用 3KWD MAX2200V PC 型号 X 射线粉末衍射仪来测试样品表面形貌分和测试晶体结构[20]。

2.3.2. 扫描电子显微镜(SEM)

本文采用日立 S-3400N 型号扫描电子显微镜观察样品的微观形貌，并可以分析粉末材料和颗粒大小的尺寸分布情况。样品为无毒无污染无磁性且干燥的粉末样品，在测试前还要将样品进行喷金处理。

2.3.3. 蓝电池测试系统(GCD)

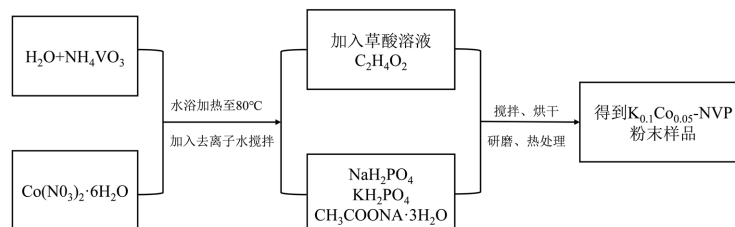


Figure 1. Preparation process of $K_{0.1}Co_{0.05}$ -NVP
图 1. $K_{0.1}Co_{0.05}$ -NVP 的制备流程

使用 CT2001 型号的蓝电电池测试系统，在室温条件下进行恒流充放电测试测试，测试样品的电化学性能，分析电极材料的循环性能和倍率性能。

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构的变化

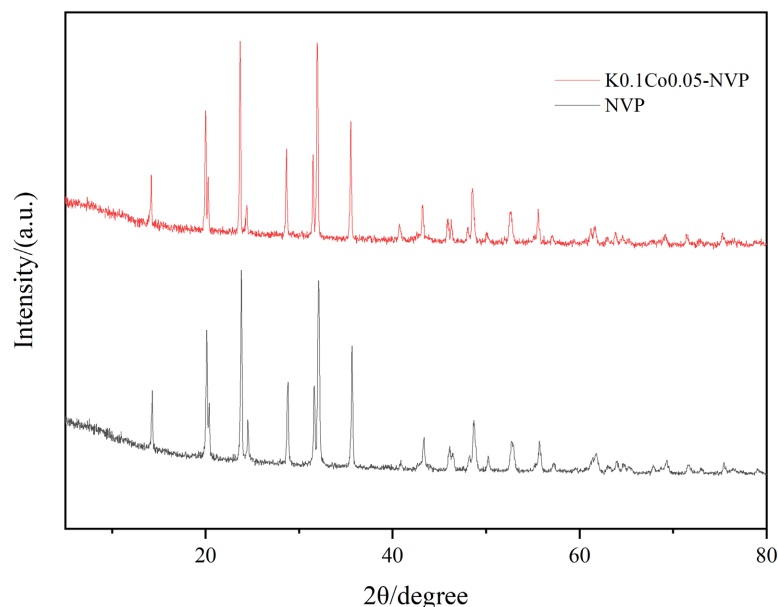


Figure 2. XRD patterns of NVP and $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$

图 2. NVP 与 $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$ 的 XRD 图谱

图 2 为 $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$ 及 NVP 的 XRD 图，材料的峰形曲线形状平缓，强衍射峰和衍射图谱基本一致，衍射峰都很尖锐，并且没有出现明显的杂峰，这就意味着 NVP 及含 K/Co 的 $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$ 都被成功合成且材料结晶性较好， $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$ 与 NASICON 型 NVP 材料的 R-3c 结构的对应，K 和 Co 元素的掺杂几乎不改变 NVP 骨架的晶体结构。通过对 XRD 数据使用相关软件进行精修计算可以得出样品相应的晶格参数。结合晶格参数表(表 1)中的 a, b, c 和 V 可知，部分 K^+ 取代了部分 Na1 位点的 Na^+ ，部分 Co^{2+} 替代了部分 V^{3+} 位，K/Co 掺杂改性的 $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$ 样品的参数值比 NVP 样品更大， K^+ 和 Co^{2+} 都比替换前的 Na^+ 和 V^{3+} 有更大的离子半径，所以晶胞体积也随之相应扩大，晶胞体积的扩大为 Na^+ 的移动提供了更宽的通道，从而使 $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$ 样品中的离子传输更快速，也就起到了增加比容量的作用。

Table 1. Lattice parameters of NVP and $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$

表 1. NVP 和 $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$ 的晶格参数

样品	A = b/nm	c/nm	v/nm ³
NVP	8.726	21.804	143.368
$K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$	8.733	21.861	144.796

3.2. $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$ 表面形貌的改变

图 3(a)和图 3(b)分别为 NVP 和 $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$ 的 SEM 图，通过对比可得，两种样品都是不规则形貌

的颗粒,颗粒大小和分布比较均匀,图 3(c)和图 3(d)显示样品结晶度良好,粒径约在 2~3 μm 。 $\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{-NVP}$ 的颗粒尺寸小于 NVP 样品,尺寸分布也更均匀。通过减小颗粒尺寸,电极材料和电解液接触面积就会增大,离子和电子的移动距离也会随之减小,电池的充放电速率也就可以更快速地进行。

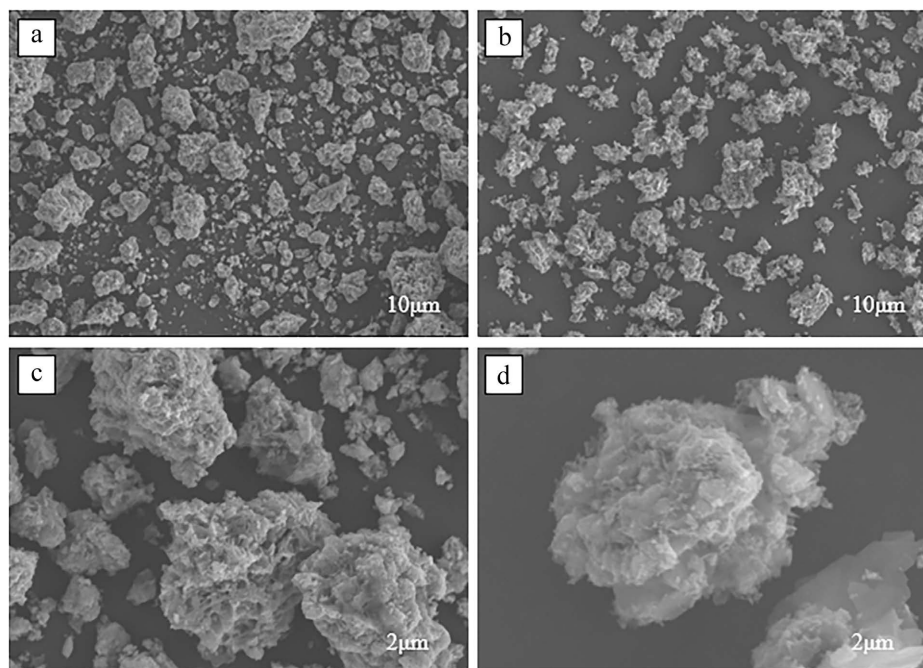


Figure 3. SEM images of NVP (a, c) and $\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{-NVP}$ (b, d)

图 3. NVP (a, c)与 $\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{-NVP}$ (b, d)的 SEM 图

3.3. 电化学性能的变化

图 4(a)是 NVP 和 $\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{-NVP}$ 的在 0.1 C 电流密度下的循环性能。循环次数越多,材料的放电比容量会随着电池循环次数也就随之降低。在 0.1 C 的电流密度下, NVP 的初始比容量为 99.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 50 圈充放电循环后比容量降低为 86.21 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 是初始容量的 86.9%; 经过 500 圈充放电循环后比容量仅剩下 42.17 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 仅剩下初始容量的 42.51%。经过元素掺杂改性后, $\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{-NVP}$ 正极材料的初始比容量为 107.5 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 经过 50 圈充放电循环后容量还有 101.85 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 是初始容量的 94.75%; 经过 500 圈充放电循环后比容量为 75.69 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 是初始比容量的 70.41%。经比较发现, $\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{-NVP}$ 的首圈比容量比 NVP 材料高, 容量保持率在循环后也比 NVP 高。 $\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{-NVP}$ 电化学性能提升说明 K^+ 和 Co^{2+} 双掺给 NVP 材料带来了协同效应, 成功优化了 NVP 晶体结构, 提高了了离子和电子移动传输效率, 同时保持了 Na^+ 可逆脱嵌量没有减少。

图 3(b)为 NVP 和 $\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{-NVP}$ 在蓝电电池测试系统下测试得出的倍率性能曲线。经比较可以看出掺杂改性后的材料倍率性能更好, 经过元素掺杂改性后材料的倍率性能更优异。在 0.1 C 到 5 C 中的不同的电流密度下, NVP 的放电比容量分别为 94.2、93.3、82.7、74.2、59、40.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, $\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{-NVP}$ 的放电比容量分别为 101.7、99.9、98.5、92.8、82.3、69.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 并且在之后回到 0.1 C 电流密度的时候, 该材料依然有着 92 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比容量。在 5 C 电流密度下 NVP 的放电比容量是初始数值的 40.6%, 而 $\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{-NVP}$ 是初始数值的 64.74%。并且 $\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{-NVP}$ 材料在随着电流密度增加, 平均极化电压的增幅更小, 说明 $\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{-NVP}$ 在高倍率下结构更稳定。综上, 我们可以得出结论 K 和 Co 元素共同掺杂

可以增强 NVP 材料的稳定性, 从而增强材料的电化学性能。

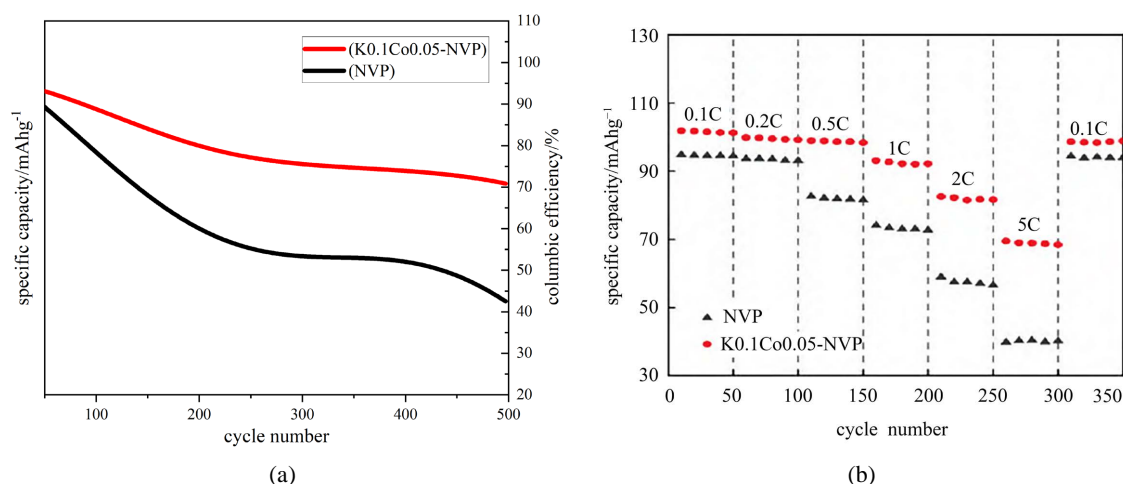


Figure 4. Cyclic performance curves of NVP and $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$ at 0.1 C current density (a) and rate performance graphs of NVP and NVP and $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$ (b)

图 4. NVP 和 $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$ 的在 0.1 C 电流密度下的循环性能(a)和 NVP 和 $K_{0.1}Co_{0.05}-NVP$ 的倍率性能图(b)

4. 结论

综上所述, 我们使用 K 和 Co 元素共同掺杂的改性思路获得了改性后的 $K_{0.1}Na_{2.95}V_{1.95}Co_{0.05}(PO_4)_3$ 材料作为钠离子电池的正极材料, 对 NVP 材料的导电性能、比容量、可逆性和倍率性能都有提升。K⁺部分取代 Na1 位点的 Na⁺, 部分 V³⁺位也被 Co²⁺替代, 扩大晶面间隙和晶胞体积, 促进了 Na⁺迁移, 增加了 NVP 的电子传导率, 增强了 NVP 在充放电过程中的结构可逆性和离子传导能力, 对 Na⁺和电子的移动都有促进作用。因此, K/Co 共掺对 NVP 材料的电化学性能有显著的增强作用, 是一种改进材料性能的有效方法。

参考文献

- [1] Dunn, B., Kamath, H. and Tarascon, J.M. (2011) Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science*, **334**, 928-935. <https://doi.org/10.1126/science.1212741>
- [2] Li, J.L., Daniel, C. and Wood, D. (2011) Materials Processing for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **196**, 2452-2460. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.001>
- [3] Li, M., Lu, J., Chen, Z.W. and Amine, K. (2018) 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1800561. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
- [4] Sun, Q., Ren, Q.Q., Li, H., et al. (2011) High Capacity-Sb₂O₄ Thin Film Electrodes for Rechargeable Sodium Battery. *Electrochemistry Communications*, **13**, 1462-1464. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.09.020>
- [5] Xiang, X.D., Lu, Y.Y. and Chen, J. (2017) Advance and Prospect of Functional Materials for Sodium Ion Batteries. *Acta Chimica Sinica*, **75**, 154-162. <https://doi.org/10.6023/A16060275>
- [6] Yabuuchi, Na., Kubota, K., Dahbi, M. and Komaba, S. (2014) Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chemical Reviews*, **114**, 11636-11682. <https://doi.org/10.1021/cr500192f>
- [7] Zhang, Y., Li, J., Zhang, H.L., et al. (2022) First-Principles Computational Studies on Na⁺ Diffusion in Li-Doped P3-Type NaMnO₂ as Cathode Material for Na-Ion Batteries. *Journal of Central South University*, **29**, 2930-2939. <https://doi.org/10.1007/s11771-022-5137-z>
- [8] 龙云飞, 苏静, 吕小艳, 等. 锂/钠离子电池过渡金属氟磷酸盐正极材料研究进展[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(3): 28-34, 38.
- [9] Peng, J., Zhang, W., Liu, Q.N., et al. (2022) Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Batteries: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2108384. <https://doi.org/10.1002/adma.202108384>

- [10] Barpanda, P., Lander, L., Nishimura, S.I. and Yamada, A. (2018) Polyanionic Insertion Materials for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1703055. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703055>
- [11] Lan, Y.Q., Yao, W.J., He, X.L., *et al.* (2020) Mixed Polyanionic Compounds as Positive Electrodes for Low-Cost Electrochemical Energy Storage. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 9255-9262. <https://doi.org/10.1002/anie.201915666>
- [12] Peng, M.H., Li, B., Yan, H.J., *et al.* (2015) Ruthenium-Oxide-Coated Sodium Vanadium Fluorophosphate Nanowires as High-Power Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 6452-6456. <https://doi.org/10.1002/anie.201411917>
- [13] Zhao, L.N., Rong, X.H., Niu, Y.S., *et al.* (2020) Ostwald Ripening Tailoring Hierarchically Porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ Hollow Nanospheres for Superior High-Rate and Ultrastable Sodium Ion Storage. *Small*, **16**, Article ID: 2004925. <https://doi.org/10.1002/smll.202004925>
- [14] Cao, X.X., Pan, A.Q., Yin, B., *et al.* (2019) Nanoflake-Constructed Porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Hierarchical Microspheres as a Bicontinuous Cathode for Sodium-Ion Batteries Applications. *Nano Energy*, **60**, 312-323. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.03.066>
- [15] Gu, Z.Y., Guo, J.Z., Cao, J.M., *et al.* (2022) An Advanced High-Entropy Fluorophosphate Cathode for Sodium-Ion Batteries with Increased Working Voltage and Energy Density. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2110108. <https://doi.org/10.1002/adma.202110108>
- [16] Yue, L.J., Peng, C., Guo, C.L., *et al.* (2022) $\text{Na}_3\text{V}_2\text{-XFex}(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$: An Advanced Cathode Material with Ultra-High Stability for Superior Sodium Storage. *Chemical Engineering Journal*, **441**, Article ID: 136132. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136132>
- [17] Gu, Z.Y., Guo, J.Z., Cao, J.M., *et al.* (2021) Aliovalent-Ion-Induced Lattice Regulation Based on Charge Balance Theory: Advanced Fluorophosphate Cathode for Sodium-Ion Full Batteries. *Small*, **17**, Article ID: 2102010. <https://doi.org/10.1002/smll.202102010>
- [18] Mukherjee, A., Rosy, Sharabani, T., *et al.* (2020) High-Rate $\text{Na}_{0.7}\text{Li}_{2.3}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Hollow Sphere Cathode Prepared via a Solvothermal and Electrochemical Ion Exchange Approach for Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 21289-21297. <https://doi.org/10.1039/D0TA07912J>
- [19] Yu, H., Gao, Y., Wang, J.J., *et al.* (2022) Potassium Doping towards Enhanced Na-Ion Diffusivity in a Fluorophosphate Cathode for Sodium-Ion Full Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 22105-22113. <https://doi.org/10.1039/D2TA05593G>
- [20] Monshi, A., Foroughi, M. and Monshi, M. (2012) Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, **2**, 154-160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>