

共沉淀 pH 对钠离子电池 O3-NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 正极材料性能的影响

何一芄¹, 李灵均^{1*}, 吴奇峰², 邹康宇¹, 宁天翔¹, 谭磊²

(1. 长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410114;

2. 长沙理工大学能源与动力工程学院, 湖南长沙 410114)

摘要: 采用共沉淀法制备 Ni_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}(OH)₂ 前驱体并将其配钠煅烧为 O3-NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 正极材料, 研究 pH 对前驱体物化性质及正极材料电化学性能的影响。结果表明, 随着 pH 的增加, 前驱体二次颗粒粒径减小, Ni 元素质量分数升高, 相应正极材料二次颗粒粒径减小, 首次放电比容量增加。2.0~4.0 V 的电压范围内, pH=10.0 下制备前驱体配钠煅烧后的 NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 正极材料表现出最优循环性能, 1 C 下循环 100 次后容量保持率为 75.75%; pH=10.6 下制备前驱体配钠煅烧后 NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 正极材料表现出最优倍率性能, 5 C 下放电比容量为 87.07 mAh/g。

关键词: 钠离子电池; 前驱体; Ni/Fe/Mn 基正极材料; 电化学性能

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)11-0136-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.025

Effect of co-precipitation pH on performance of O3-NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ cathode materials for sodium ion batteries

HE Yi-peng¹, LI Ling-jun^{1*}, WU Qi-feng², ZOU Kang-yu¹, NING Tian-xiang¹, TAN Lei²

(1. School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology,

Changsha 410114, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Changsha University of

Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: Ni_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}(OH)₂ precursor is prepared by co-precipitation method, and calcined together with sodium to O3-NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ anode material. The effects of pH on the physical and chemical properties of precursor and electrochemical performance of anode material are studied. Results show that with the increase of pH, the size of secondary particles of precursor decreases, the mass fraction of Ni element increases, the size of secondary particles of the corresponding cathode material decreases, and the specific capacity of the first discharge increases. NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ cathode material prepared from the precursor calcined with sodium at a pH of 10.0 shows the optimal cycling performance within the voltage range of 2.0~4.0 V. The capacity retention rate of the precursor is 75.75% after 100 cycles at 1 C. NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ cathode material prepared from precursor calcined with sodium at a pH of 10.6 shows the optimum multiplicity performance, presenting a specific discharge capacity of 87.07 mAh·g⁻¹ at 5 C.

Key words: sodium-ion battery; precursor; Ni/Fe/Mn-based cathode material; electrochemical property

钠离子电池(SIBs)由于资源丰富、环境友好等优点成为大规模储能领域的理想电池之一^[1-4], 开发低成本、高性能的正极材料成为钠离子电池商业化的关键因素^[5-8]。过渡金属层状氧化物正极材料因理论容量高、能量密度高、易于合成等特点备受瞩目^[18]。共沉淀法合成的 O3-NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 正极材料具有理论容量高、振实密度高等优点, 是 SIBs 的理想候选材料^[9-10]。共沉淀反应过程中的 pH、氨水浓度等条件对前驱体粒径、形貌具有重要

影响^[12]。前驱体二次颗粒粒径、形貌等因素将直接影响正极材料的电化学性能^[13]。因此, 探究共沉淀过程中 pH 对正极材料电化学性能的影响至关重要。

1 实验方法

1.1 实验原料及合成方法

Ni_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}(OH)₂ 的制备: 反应釜中加入一定量稀释后的氨水溶液作为底液。将摩尔比为 4:

收稿日期: 2024-02-06; 修回日期: 2024-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(52204306, 52374299, 52304320); 湖南省自然科学基金(2023JJ10044, 2023JJ40014); 湖南省教育厅科学研究项目(22A0211)

作者简介: 何一芄(1995-), 男, 硕士生, 研究方向为钠离子电池正极材料, 21216022271@stu.csust.edu.cn; 李灵均(1984-), 男, 博士, 教授, 研究方向为新能源材料与器件, 通讯联系人, lingjun.li@csust.edu.cn。

2:4的 NiSO₄·6H₂O、FeSO₄·7H₂O、MnSO₄·H₂O 溶于去离子水并搅拌,配置 2 mol/L 的混合盐溶液并倒入盐罐。配制 2 mol/L 的氢氧化钠溶液倒入碱罐;配置一定量稀释后的氨水倒入氨水罐。将上述溶液通过蠕动泵泵入反应釜。共沉淀实验过程中反应时间、氨水浓度以及温度恒定,转速为 750 r/min, pH 分别设定为 10.0、10.2、10.4、10.6,反应过程中通入氮气作为保护气。共沉淀反应后陈化一定时间,取出产物洗涤,抽滤 3~4 次,在 110℃ 烘箱中烘干得到前驱体粉末。

O3-NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 的制备:将 Ni_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}(OH)₂ 前驱体和无水 Na₂CO₃ (分析纯)按照 n(Na):n(Ni+Fe+Mn)=1.05:1 混合均匀,并放入管式炉中于 850℃ 在空气中煅烧 24 h,煅烧结束后立即高温取料放入手套箱中冷却得到目标产物。

1.2 材料结构表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker)分析样品的晶体结构,扫描角度范围为 10~90°,扫描速度为 5°/min;利用场发射扫描电子显微镜(SEM, LSM 7900F, JEOL)分析样品的微观形貌;利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PE, Avio500)分析前驱体元素含量。

1.3 电化学性能测试

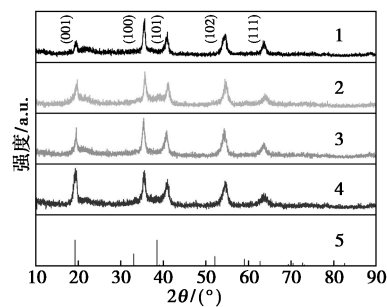
将正极材料、乙炔黑、聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比为 8:1:1 的比例与 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)混合成浆料后涂覆于铝箔,在 120℃ 下干燥 4 h 后获得正极片。电解液由碳酸丙烯酯(PC)、1 mol/L NaClO₄ 和 5% 的氟乙烯碳酸酯(FEC)组成,钠片和玻璃纤维分别用作负极和隔膜。在氧气和水分体积分数低于 0.1 μL/L、充满氩气的手套箱中组装 CR2025 纽扣电池。在 2.0~4.0 V 的电压区间下,用新威尔 MIM-200-160CH 电池测试柜测试电化学性能,用 CHI660E 型电化学分析仪进行电化学阻抗谱测试,频率为 0.1 Hz~1 000 kHz,电压振幅为 5 mV,所有电化学测试均在室温进行。

2 实验结果与讨论

2.1 前驱体物相结构分析

为研究 pH 对前驱体物相的影响,对不同 pH 下合成的 Ni_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}(OH)₂ 进行了 XRD 测试,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,前驱体在 2θ 为 19.2、35.5、41.0、54.3、63.6° 处出现的衍射峰分别对应于(001)、(100)、(101)、(102)、(111)晶面衍射峰,特征峰位置相较于 Ni(OH)₂ PDF#14-0117 标

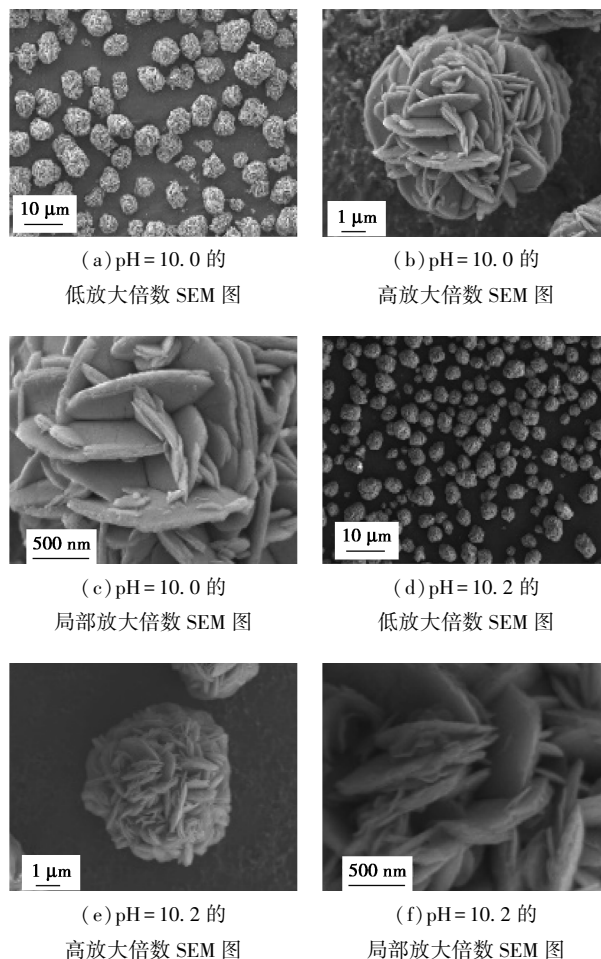
准衍射峰偏右。根据布拉格方程($2d \sin \theta = n\lambda$)可知,离子半径较小的元素(Fe²⁺、Mn²⁺)取代较大的元素(Ni²⁺)时,会导致 XRD 峰向右偏移^[11]。所有材料均无其他杂峰,且峰型尖锐,表明在不同 pH 下 Ni_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}(OH)₂ 均成功合成。



1—pH=10.0; 2—pH=10.2; 3—pH=10.4;
4—pH=10.6; 5—PDF#14-0117

图 1 不同 pH 值下合成的 Ni_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}(OH)₂ XRD 图谱

不同 pH 下合成的 Ni_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}(OH)₂ 前驱体扫描电子显微镜(SEM)图如图 2 所示,二次颗粒为片状一次颗粒(长度约 0.5~1 μm)堆积而成的类



(a) pH=10.0 的低放大倍数 SEM 图

(b) pH=10.0 的高放大倍数 SEM 图

(c) pH=10.0 的局部放大倍数 SEM 图

(d) pH=10.2 的低放大倍数 SEM 图

(e) pH=10.2 的高放大倍数 SEM 图

(f) pH=10.2 的局部放大倍数 SEM 图

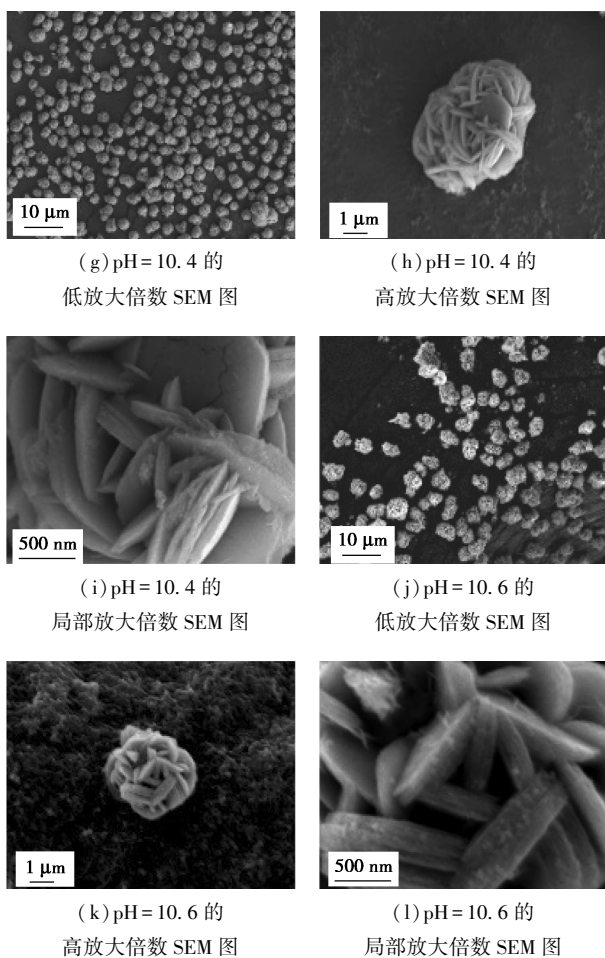
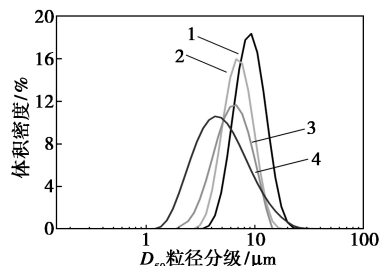


图 2 不同 pH 下合成的 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ 前驱体的 SEM 图

球形。从图 2 中可以看出, pH = 10.0 时, 前驱体表面形貌疏松, 二次颗粒粒径较大; pH = 10.6 时, 前驱体表面形貌致密, 二次颗粒粒径较小。这是由于 pH 增加引起高过饱和度, 导致前驱体成核速率大于生长速率, 致使前驱体二次颗粒粒径依次减小^[19]。

$\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ 前驱体的粒径分布如图 3 所示。从图 3 中可以看出, pH 为 10.0、10.2、10.4 和 10.6 的样品 D_{50} 粒径分别为 9.24、7.64、6.72 μm 和 4.88 μm , 样品二次颗粒粒径随 pH 的增加而依次减小, 该规律与 SEM 图保持一致, 可归因于 pH 增加引起高过饱和度, 致使前驱体成核速率大于生长速率^[19]。不同 pH 下 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ 前驱体的电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 分析结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, pH = 10.0 与 pH = 10.2 的样品与 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ 的设计比例最为接近。同时随着 pH 的增加, Ni 元素质量分数增加, Mn 质量分数降低。这是由于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相对 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 更小, 即同等 pH 下, Ni 的沉淀速

率更快, Mn 的沉淀速率更慢^[20]。



1—pH = 10.0 (9.24 μm); 2—pH = 10.2 (7.64 μm);
3—pH = 10.4 (6.72 μm); 4—pH = 10.6 (4.88 μm)

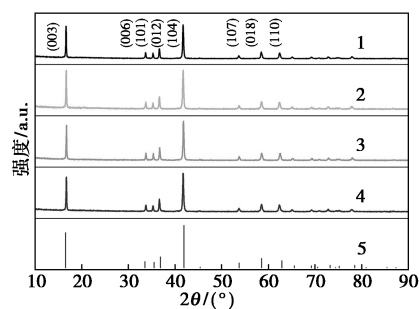
图 3 不同 pH 下合成的 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ 的前驱体粒径分布

表 1 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料的晶胞参数

样品	$w(\text{Ni})/\%$	$w(\text{Fe})/\%$	$w(\text{Mn})/\%$
pH = 10.0	40.31	20.62	39.06
pH = 10.2	40.58	20.38	39.03
pH = 10.4	40.96	20.11	38.92
pH = 10.6	42.13	19.58	38.28

2.2 正极材料的物相结构分析

不同 pH 下合成的前驱体配钠煅烧所得正极材料的 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 所有样品峰型尖锐, 各样品衍射峰与 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 PDF#54-0887 标准衍射峰相对应, 在 2θ 为 16.5、33.5、35.5、36.8、41.9、53.7、58.5、62.9° 处出现的衍射峰分别对应于 (003)、(006)、(101)、(012)、(104)、(107)、(018)、(110) 晶面。为 O3 型 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, $R\text{-}3m$ 空间群。各样品所对应的晶胞参数如表 2 所示, 晶胞体积分别为 122.30、122.15、121.95 \AA^3 和 121.90 \AA^3 , 样品晶胞体积随 pH 增大而依次减小。



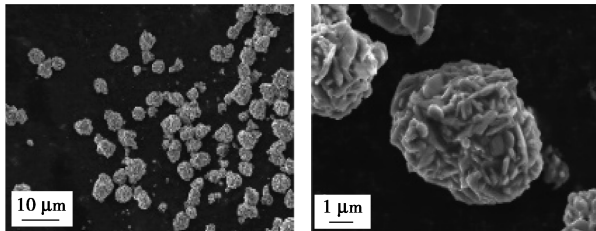
1—pH = 10.0; 2—pH = 10.2; 3—pH = 10.4; 4—pH = 10.6;
5—PDF#54-0887

图 4 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料的 XRD 图

表 2 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料的晶胞参数

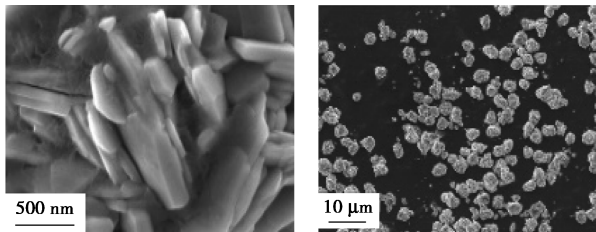
样品	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
pH=10.0	2.97397	15.96750	122.30
pH=10.2	2.97477	15.93821	122.15
pH=10.4	2.97194	15.94268	121.95
pH=10.6	2.97346	15.92604	121.90

不同 pH 下合成的前驱体配钠煅烧后 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料的 SEM 图如图 5 所示,二次颗粒为块状一次颗粒(长度约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$)堆积而成的类球型。pH=10.0 的 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 表面形貌疏松,二次颗粒粒径较大;pH=10.6 的 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 表面形貌致密,二次颗粒粒径较小。由



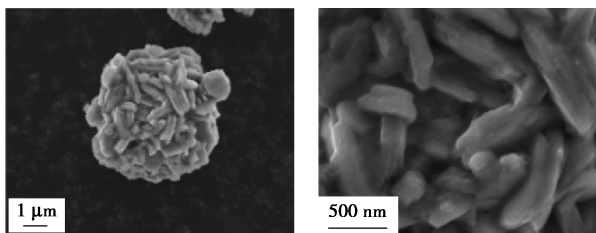
(a) pH=10.0 的低放大倍数 SEM 图

(b) pH=10.0 的高放大倍数 SEM 图



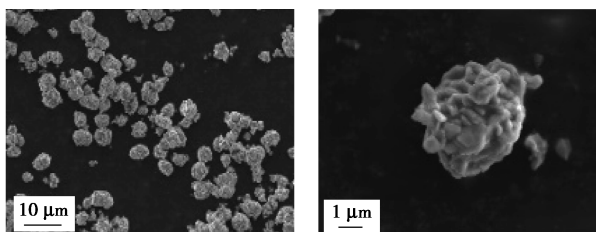
(c) pH=10.2 的局部放大倍数 SEM 图

(d) pH=10.2 的低放大倍数 SEM 图



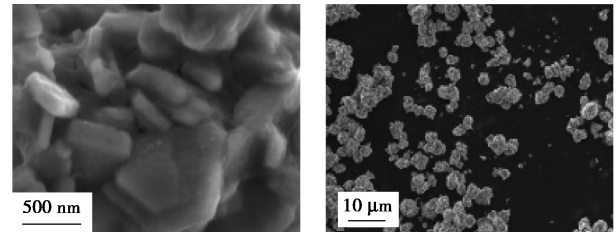
(e) pH=10.2 的高放大倍数 SEM 图

(f) pH=10.2 的局部放大倍数 SEM 图



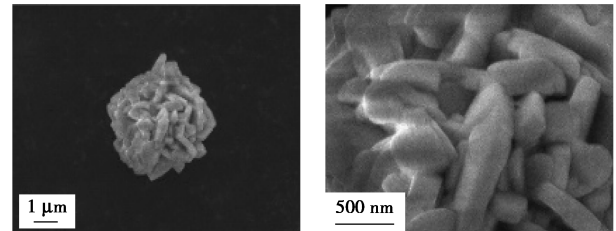
(g) pH=10.4 的低放大倍数 SEM 图

(h) pH=10.4 的高放大倍数 SEM 图



(i) pH=10.4 的局部放大倍数 SEM 图

(j) pH=10.6 的低放大倍数 SEM 图



(k) pH=10.6 的高放大倍数 SEM 图

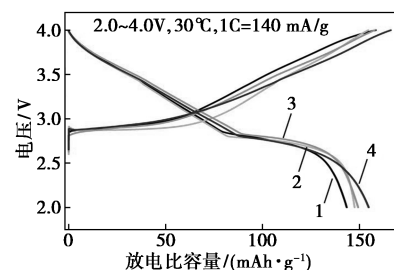
(l) pH=10.6 的局部放大倍数 SEM 图

图 5 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料的 SEM 图

于前驱体的二次颗粒粒径随着 pH 增加而依次减小,因而正极材料得到了相同的规律。

2.3 正极材料的电化学性能分析

各正极材料在 0.05 C 下的首次充放电曲线、倍率性能图及 1 C 循环性能图如图 6 所示。从图 6 (a) 中可以看出,库仑效率随 pH 的增加先上升后下降,pH=10.0、10.2、10.4 和 10.6 的样品的库仑效率分别为 90.54%、95.45%、94.58% 和 93.12%。首次放比容量分别为 143.47、147.52、149.35 mAh/g 和 153.83 mAh/g。首次放电比容量升高是因前驱体的 Ni 元素质量分数随 pH 升高而升高,而 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 在 2.0~4.0 V 的电压区间内主要放电比容量来自于 Ni 元素^[17]。此外,从图 6(b)中可以看出,倍率性能随 pH 升高而升高,这是因为 pH 升高,二次颗粒粒径减小,钠离子扩散路径缩短。其中 pH=10.6 制备的正极材料,5 C 下放电比容量为 87.07 mAh/g。从图 6(c)中可以看出,4 个样品在 1 C 电流密度下的循环性能随 pH 的升高而下降,这可归因于材料粒径减小,与电解液接触更加充分,正



(a) NFM424 首次充放电曲线图

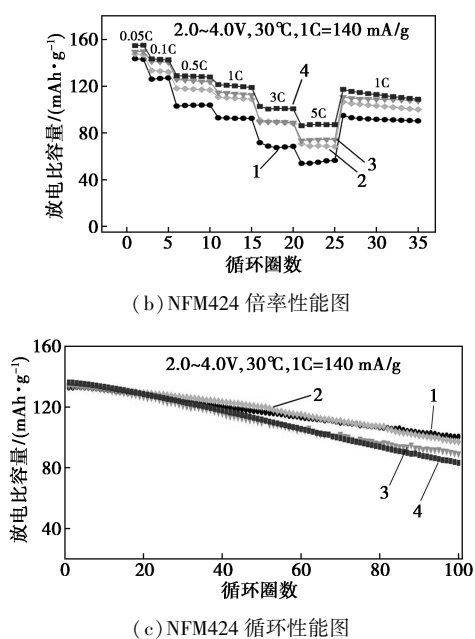
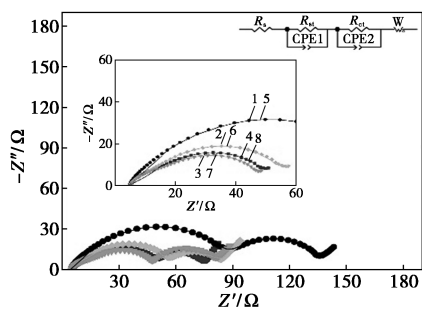


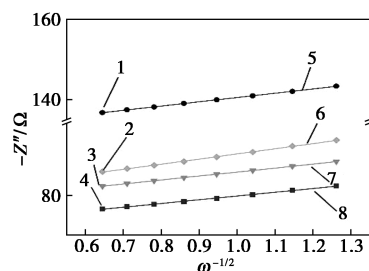
图 6 NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 正极材料的首次充放电曲线、倍率性能图及 1 C 循环性能图

极表面与电解液的副反应加强,使材料在循环过程中结构衰退更快^[16],pH = 10.0 的循环性能最为优异,100 圈循环后容量保持率为 75.75%,放电比容量为 100.37 mAh/g。

NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 正极材料在 2.0~4.0 V 循环前的电化学阻抗谱及钠离子扩散系数线性拟合图如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出,交流阻抗曲线呈现标准的 2 个半圆模型:第 1 个半圆属于高频区,为材料的表面膜阻抗 (R_{sf});第 2 个半圆属于中频区,代表了电荷转移阻抗 (R_{ct})^[14-15]。样品循环前具体阻抗值如表 3 所示,阻抗值随 pH 的升高而减小。根据公式 $D = (R^2 T^2) / (2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2)$ [R 是气体常数 (J/mol/K), T 是绝对温度 (K), A 是电极活性表面积 (cm^2), n 是氧化还原反应中转移的电子数, F 是法拉第常数 (C/mol), C 是 Na 的初始浓度 (mol/cm^3), σ 是沃伯格常数]拟合了样品的钠离子



(a) 电化学阻抗谱



(b) 钠离子扩散系数线性拟合图

1—pH = 10.0; 2—pH = 10.2; 3—pH = 10.4; 4—pH = 10.6;
5—pH = 10.0-fit; 6—pH = 10.2-fit; 7—pH = 10.4-fit;
8—pH = 10.6-fit

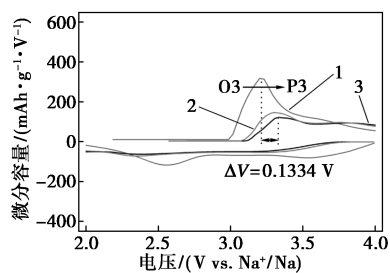
图 7 NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 正极材料在 2.0~4.0 V 循环前的电化学阻抗谱及钠离子扩散系数线性拟合图

表 3 NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 正极材料循环前的阻抗值

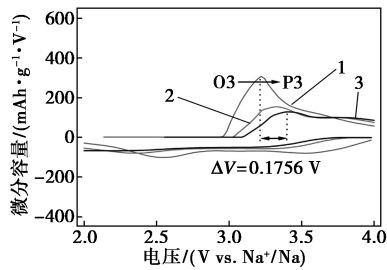
样品	R_{sf}/Ω	R_{ct}/Ω
pH = 10.0	7.70	66.61
pH = 10.2	7.53	38.10
pH = 10.4	7.43	34.30
pH = 10.6	7.16	32.00

扩散系数,从图 7(b)中可以看出,pH 为 10.0、10.2、10.4 和 10.6 下制备的正极材料钠离子扩散系数分别为 3.29×10^{-13} 、 1.75×10^{-12} 、 2.54×10^{-12} cm^2/s 和 2.91×10^{-12} cm^2/s 。其随 pH 的升高而增加,与倍率性能规律相吻合。

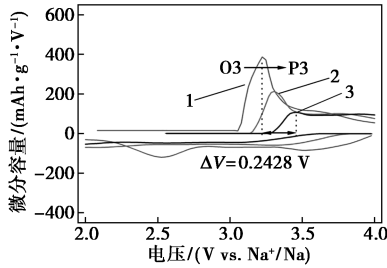
使用微分容量曲线 (dQ/dV) 来分析样品在充放电过程中的相变情况。在 2.0~4.0 V 之间,NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 微分容量曲线存在一对氧化还原峰,对应钠离子脱出/嵌入过程中 O3 相到 P3 相的转变^[17];其相变过程提供了正极材料在充放电过程中的主要比容量,不同循环圈间氧化峰的电位差值代表了 NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 循环过程中的可逆性。NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 正极材料在 2.0~4.0 V 的微分容量曲线图 8 所示。从图 8 中可以看出,pH 为



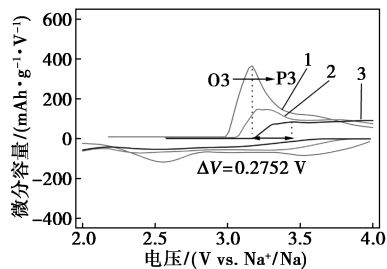
(a) pH = 10.0 的微分容量曲线



(b) pH=10.2 的微分容量曲线



(c) pH=10.4 的微分容量曲线



(d) pH=10.6 的微分容量曲线

1—1st; 2—50th; 3—100th

图 8 NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 正极材料在 2.0~4.0 V 的微分容量曲线

10.0、10.2、10.4 和 10.6 下制备的正极材料第 1 圈与第 100 圈的电位差值分别为 0.133 4、0.175 6、0.242 8 V 和 0.275 2 V, 表明 pH=10.0 的样品在充放电过程中的结构退化最小、可逆性最佳, 此结论与循环性能相对应。

3 结论

共沉淀法合成 Ni_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}(OH)₂ 前驱体具有形貌可控、球形度好、振实密度高等优点, 对应正极材料的可逆比容量和能量密度高, 非常适合工业化生产。通过控制共沉淀反应过程中的 pH, 研究其对前驱体物化性质的影响。此外, 对相应的正极材料电化学性能进行了深入分析, 包括容量、循环稳定性、倍率性能。结果表明: pH 从 10.0 到 10.6, 前驱体二次颗粒粒径依次减小, 对应正极材料二次颗粒粒径依次减小。前驱体中 Ni 元素质量分数随 pH 的升高而增加, 对应正极材料首次放电比容量增加。

pH 亦影响着正极材料的循环与倍率性能。pH=10.0 时, 材料二次颗粒粒径大, 会导致钠离子扩散路径长, 不利于钠离子的嵌入与脱出, 倍率性能较差, 但其与电解液接触面积小, 循环性能好。pH=10.6 时, 材料二次颗粒粒径小, 钠离子扩散路径短, 倍率性能佳, 但其与电解液接触更充分, 循环过程中副反应增强, 导致循环过程中稳定性较差。该研究为不同工业生产需求下使用共沉淀法合成钠离子电池镍铁锰基材料所需的 pH 提供了参考。

参考文献

- [1] 阮艳莉, 郑斌, 刘萍. 钠离子电池正极材料 Na(Mn_{0.4}Fe_{0.2}Ni_{0.35}Mg_{0.05})O₂ 的制备及电化学性能研究[J]. 现代化工, 2016, 36(7): 95-99.
- [2] Mao Y, Zhou C, Gong H, *et al.* High-efficiency separator capacity-compensation strategy applied to sodium-ion batteries[J]. Small, 2023, 19(46): 2303259.
- [3] 白晓宇, 郭文林, 任志强, 等. 钠离子电池正极材料最新进展[J]. 现代化工, 2023, 43(4): 76-80.
- [4] Wang P, You Y, Guo Y, *et al.* Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: Phase transition, air stability, and performance[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(8): 1701912.
- [5] Liu Y, Han K, Peng D, *et al.* Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: From air stability, interface chemistry to phase transition[J]. InfoMat, 2023, 5(6): e12422.
- [6] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451: 652-657.
- [7] Zhao S, Shi Q, Feng W, *et al.* Research progresses in O3-type Ni/Fe/Mn based layered cathode materials for sodium ion batteries[J]. Carbon Neutrality, 2023, 2: 13.
- [8] Yuan X, Guo Y, Gan L, *et al.* A universal strategy toward air-stable and high-rate O3 layered oxide cathodes for Na-Ion batteries[J]. Journal of Electrochemical Science and Technology, 2022, 32(17): 2111466.
- [9] Ren H, Yu L, Bai Y, *et al.* Unraveling anionic redox for sodium layered oxide cathodes: Breakthroughs and perspectives[J]. Advanced Material, 2022, 34(8): 2106171.
- [10] Wang H, Ding F, Wang Y. In situ plastic-crystal-coated cathode toward high-performance Na-ion batteries[J]. ACS Energy Letters, 2023, 8: 1434-1444.
- [11] 张杰男, 汪君洋, 吕迎春, 等. 锂电池研究中的 X 射线多晶衍射实验与分析方法综述[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(3): 443-467.
- [12] 王鑫, 任莉, 王硕, 等. 锂离子电池富镍正极基础科学问题: 氢氧化物前驱体结晶调控及机制[J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 1995-2013.
- [13] 杨洋, 张素良, 高策, 等. 中高镍三元前驱体制备影响因素研究[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(2): 49-54.

(下转第 147 页)

ScOOH 的物相转变, 颗粒形貌也从片状逐渐转变为棒状; 进一步地, 将 ScOOH 中间产物进行煅烧, 得到立方相 Sc_2O_3 产物, 其形貌在煅烧前后不发生改变; 在 254 nm 的光激发下, 所有样品都在 615 nm 处展示了最强的红光发射峰, 对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 磁偶极跃迁。 $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的红光发射强度为 $\gamma\text{-ScOOH}:\text{Eu}$ 的 14.8 倍, 这是因为 ScOOH 中有较多声子能量高 (约 $1\ 550\ \text{cm}^{-1}$) 的羟基, 更多的光子能量损失导致了发光减弱, 同时, 高温煅烧提高了 $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的结晶性, 进一步增强了发光。

参考文献

- [1] Marquis E A, Seidman D N. Coarsening kinetics of nanoscale Al_3Sc precipitates in an Al-Mg-Sc alloy [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53 (15): 4259–4268.
- [2] von Buch F, Lietzau J, Mordike B L, et al. Development of Mg-Sc-Mn alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1999, 263 (1): 1–7.
- [3] Sehrioglu A, Sayir A, Dynys F. Microstructure-property relationships in liquid phase-sintered high-temperature bismuth scandium oxide-lead titanate piezoceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(9): 2910–2916.
- [4] Hu L, Chen J, Sanson A, et al. New insights into the negative thermal expansion: Direct experimental evidence for the “Guitar-String” effect in cubic ScF_3 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(27): 8320–8323.
- [5] Grosso D, Sermon P A. Scandium oxide nanoparticles produced from sol-gel chemistry [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10(2): 359–363.
- [6] Gruber J B, Hills M E, Seltzer M D, et al. Analysis of the optical spectra of trivalent holmium in yttrium scandium gallium garnet [J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 72(11): 5253–5264.
- [7] Badwal S P S, Ciacchi F T, Milosevic D. Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 136/137: 91–99.
- [8] Cheong D S, Sanders W A. High-temperature deformation and microstructural analysis for silicon nitride-scandium (III) oxide [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75(12): 3331–3336.
- [9] Uda E, Nakamura O, Matsumoto S, et al. Emission and life characteristics of thin film top-layer scandate cathode and diffusion of Sc_2O_3 and W [J]. *Applied Surface Science*, 1999, 146(1): 31–38.
- [10] Rao R P. Preparation and characterization of fine-grain yttrium-based phosphors by sol-gel process [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(1): 189–197.
- [11] Chen X, Liu N, Mei G, et al. Recycling Y and Eu from waste fluorescent powder and high temperature solid-state synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphors [J]. *Minerals*, 2017, 7(3): 44–49.
- [12] Chi L S, Liu R S, Lee B J. Synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, Bi red phosphors by homogeneous coprecipitation and their photoluminescence behaviors [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(8): 93–98.
- [13] Joffin N, Caillier B, Dexpert-Ghys J, et al. Elaboration by spray pyrolysis and characterization in the VUV range of phosphor particles with spherical shape and micronic size [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, 38(17): 3261–3268.
- [14] Rao R P. Growth and characterization of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor films by sol-gel process [J]. *Solid State Communications*, 1996, 99(6): 439–443.
- [15] Vlasenko A B, Dorokhina A M, Bakhmetyev V V, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of nano-sized phosphors based on rare-earth activated yttrium compounds for photodynamic therapy [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2023, 108(2): 274–291.
- [16] Brenier A, Boulon G. New criteria to choose the best Yb^{3+} -doped laser crystals [J]. *Europhysics Letters*, 2001, 55(5): 647–652.
- [17] Ronda C R. Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays [J]. *Journal of Luminescence*, 1997, 72/74: 49–54.
- [18] 尹志民, 潘清, 姜峰. 铈和含铈合金 [M]. 湖南: 中南大学出版社, 2007: 1–60.
- [19] 李凤生. 超细粉体技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 5–100.
- [20] Tissue B M. Synthesis and luminescence of lanthanide ions in nanoscale insulating hosts [J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10(10): 2837–2845. ■
- [14] Li L, Fu L, Li M, et al. B-doped and $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ -coated Ni-rich cathode with enhanced structural and interfacial stability for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 71: 588–594.
- [15] Tan L, Wu Q, Liu Z, et al. Ti-substituted O3-type layered oxide cathode material with high-voltage stability for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 622: 1037–1044.
- [16] Chen S, Zhang X, Xia M, et al. Issues and challenges of layered lithium nickel cobalt manganese oxides for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 895: 115412.
- [17] Ding F, Zhao C, Zhou D, et al. A novel Ni-rich O3- $\text{Na}[\text{Ni}_{0.60}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.15}]\text{O}_2$ cathode for Na-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 30: 420–430.
- [18] 付芳. 钠离子电池层状正极材料 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{O}_2$ 的制备及性能研究 [J]. *广东化工*, 2022, 49(12): 1–4.
- [19] Lee M H, Kang Y J, Sun Y K, et al. Synthetic optimization of $[\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via co-precipitation [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(4): 939–948.
- [20] 王接喜, 李新海, 王志兴, 等. 快速共沉淀过程 pH 值对 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 及 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 性能的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(9): 2175–2181. ■

(上接第 141 页)