

# 钠离子电池用 Na-Fe-Mn-O 正极的高通量 XPS 分析

XPS-040

**摘要：**本应用通过高通量的 XPS 对三种结构的钠离子电池正极材料的空气 / 水分稳定性进行了研究。岛津 XPS 适合于高通量分析，自动化的采谱方式加大批量的模板拟合处理，成功发现了三元材料成分与稳定性之间的关系。

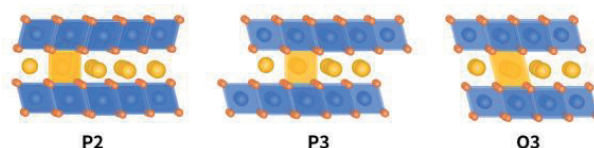
**关键词：**钠离子电池 空气 / 水分稳定性 成分 结构

## 技术特点：

- ❖ 成功通过高通量 XPS 分析对钠离子电池正极材料的空气 / 水分稳定性进行了研究
- ❖ 自动化的采谱方式加大批量的模板拟合处理，可以发现材料成分与表面化学之间的关系

钠离子电池研究最早开始于上世纪八十年代前后，早期被设计开发出来的电极材料如  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$  电化学性能不理想，发展非常缓慢。2010 年以来，根据钠离子电池特点设计开发了一系列正负极材料，在容量和循环寿命方面有很大提升，如作为负极的硬碳材料、过渡金属及其合金类化合物，作为正极的聚阴离子类、普鲁士蓝类、氧化物类材料，特别是层状结构的  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  (M=Fe、Mn、Co、V、Ti) 及其二元、三元材料展现了很好的充放电比容量和循环稳定性。

层状过渡金属氧化物由  $\text{MO}_6$  八面体层组成，以保留 Na 离子直接扩散的二维传输通道。由于 Na 离子半径较大，Na 层状氧化物的稳定可以分为两大类，P 和 O 用于表示 Na 环境的两种主要结构，棱柱 (P) 结构和八面体 (O) 结构，后跟数字用于表示在 z 方向上堆叠以获得重复单元的层数。P2、P3 和 O3 是钠离子电池正极材料中最常见的层状结构。



二元或三元过渡金属氧化物通常比单一过渡金属氧化物表现出更好的电池性能，这使得对其组成的研究势在必行。金属组合可以实现结构、电化学性能和循环稳定性的可调谐特性。然而，到目前为止，电池的性能还受到限制，有前途的 Na-Fe-Mn-O (NFMO) 材料一直受到空气 / 水分稳定性差的困扰。

本文利用 XPS 技术对 Na-Fe-Mn-O 材料的空气 / 水分稳定性进行了有效、系统的研究，为通过合理的设计提高材料的稳定性奠定基础。三种金属元素比例与材料性能和空气 / 水分稳定性相关联。系统研究证明即使不添加新元素，调整材料的成分也会对空气 / 水分稳定性产生巨大影响。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (AXIS Supra<sup>+</sup>)



图 1 岛津 AXIS Supra<sup>+</sup> 型光电子能谱仪

## 1.2 分析条件

激发源：单色化 Al 阳极 (Al K $\alpha$  1486.6 eV)      通能：全谱 160 eV, 精细谱 40 eV  
X 射线电压：15 kV      扫描速度：全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV

## ■ 结果与讨论

通过溶胶 - 凝胶法合成得到一系列的 NFMO 材料, 样品 Na/Fe/Mn 比例如图 2 所示。样品结构随元素组成发生改变, XRD 结果表明, Na 比例在 0.36~0.50, Mn 比例在 0.29~0.50, Fe 比例在 0.00~0.29 时, 样品为 P2 结构; Na 比例在 0.50~0.64, Mn 比例在 0.21~0.36, Fe 比例在 0.07~0.29 时, 样品为 P3 结构; Na 比例在 0.43~0.64, Mn 比例在 0.07~0.14, Fe 比例在 0.21~0.43 时, 样品为 O3 结构。共合成了 8 个 P2 结构样品, 5 个 P3 结构样品, 6 个 O3 结构样品。

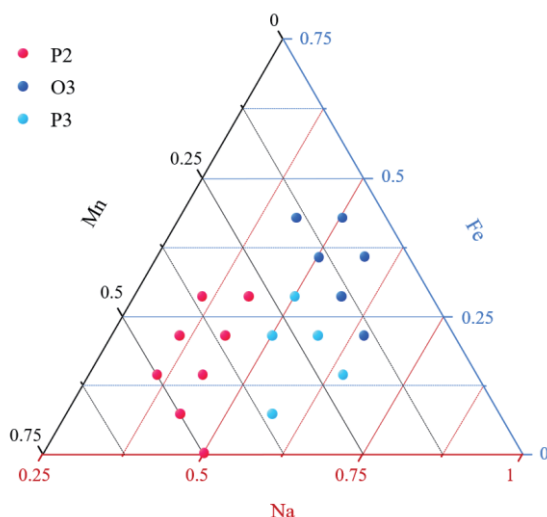


图 2 制备的 NFMO 材料的 Na/Fe/Mn 比例

为了探明不同样品空气 / 水分稳定性的不同, 进行了 XPS 测试。岛津 XPS 适合于高通量分析, 因为它配备了三个样品支架, 每个支架能够安装 >100 个样品。首先进行了宽谱扫描, 以确认 Na, Fe, Mn, O 和 C 的存在, 然后进行精细谱扫描, 以量化 Na、Fe 和 Mn 的含量, 并且量化存在的碳酸盐的含量。所有谱峰都进行了拟合, 谱峰标注如图 3 所示。

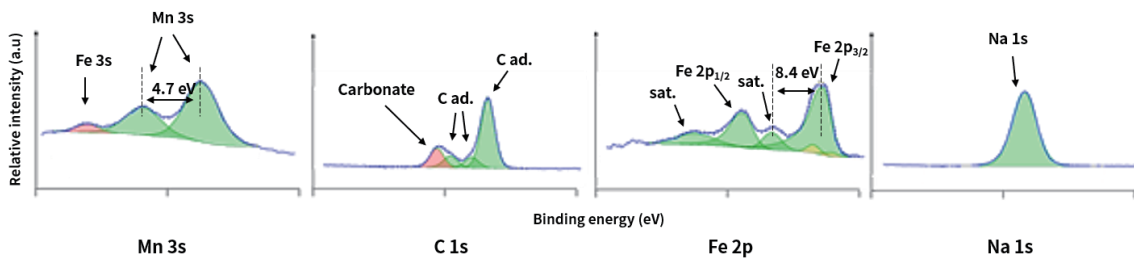


图 3 典型样品的 XPS 谱

所制备的 NFMO 样品的 Fe $2p_{3/2}$  峰位置都在  $710.5 \pm 0.15$  eV, 卫星峰分裂间距在  $8.4 \pm 0.1$  eV, 可以确定 Fe 处于 3+ 态。通过 Mn 3s 的劈裂间距可以判断 Mn 的价态, Mn 3s 的劈裂间距会随 Mn 价态的升高而降低。如图 4 所示, 本文所研究的 NFMO 层状氧化物中, Mn 3s 的分裂能在 4.3 ~ 4.8 eV 之间, 表明 Mn 的价态为 Mn $^{4+}$ 。

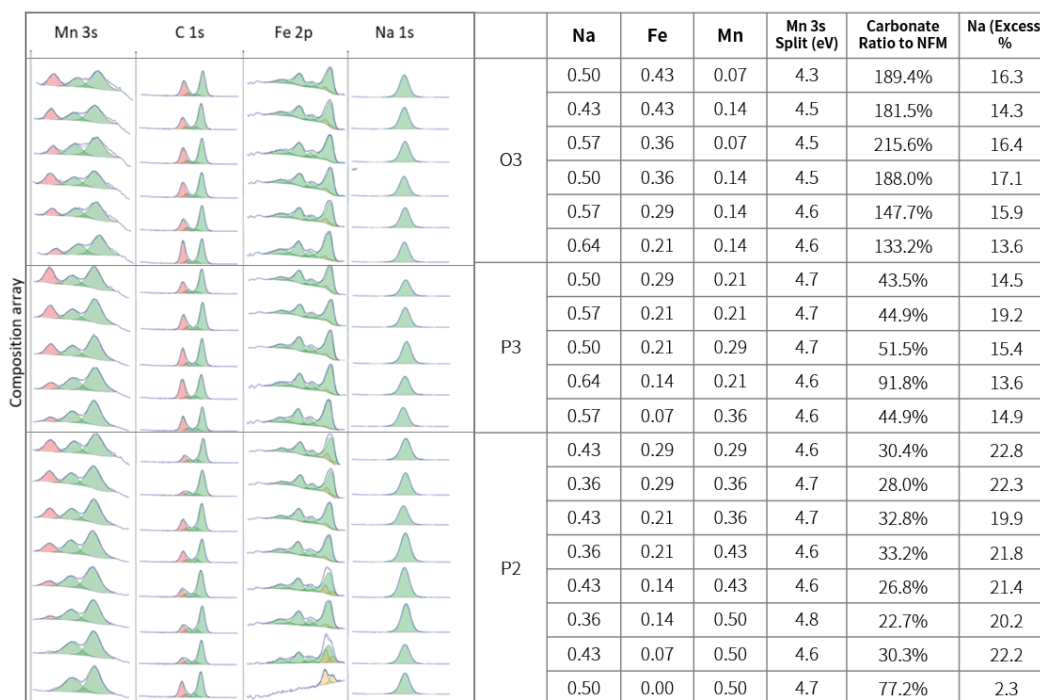


图4 制备的 NFM0 材料的 XPS 谱

之后通过 XPS 测定材料表面的相对原子浓度。Fe/Mn 的摩尔比与设计比例相差不大 (偏差在 5% 以内), 相比之下, Na 1s 在 ~1071 eV 处的峰强明显都大于预期值。从 XPS 定量得到的钠含量远高于 ICP-OES 分析得到的钠含量, 这种偏差远高于仪器的精度差异, 图 4 列出了各个材料过量 Na 的百分比。我们考虑了两种导致颗粒表面钠过量的机制:(1) 钠被水分从颗粒中提取出来形成 NaOH, (2) 钠与空气中的二氧化碳反应形成 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。在这两种情况下, 在表面形成的钠相将吸收电子, 屏蔽 NFM0 核心, 使得在 XPS 中看到的 Na 含量不成比例地提高。

C 1s 峰用来量化在表面形成的碳酸盐的数量。C 1s 有两种表面化学性质: 较低的结合能峰 (285-288 eV) 来自于外来碳, 并且在几乎所有暴露于空气中的样品中都以这种相对比例存在。低结合能峰 (C-C/C-H) 作为电荷基准。289 eV 附近的峰值表明存在碳酸盐。计算碳酸盐与 NFM (Na+Fe+Mn) 的比值, 如图 4 所示。碳酸盐的摩尔分数在 22% 到 216% 之间变化, 这清楚地表明了组成对表面反应性的巨大影响。对于 3 种结构来说, 碳酸盐含量显示出一个明显的趋势。对于 P2 和 P3, 碳酸盐含量平均分别为 35% 和 55%, 明显低于富铁型 O3 结构, O3 的平均碳酸盐含量为 170%。说明 P2 和 P3 结构相对于 O3 结构在空气中显得更稳定, O3 结构更容易与二氧化碳发生反应。

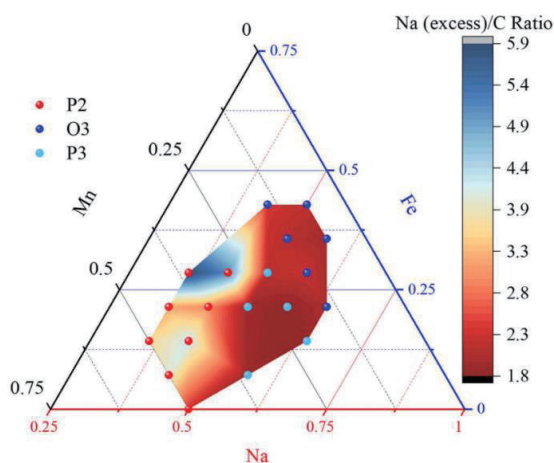


图5 样品表面过量钠与碳酸盐的比值分布

在上述表面钠过量机制2(与二氧化碳的反应)中,过量钠与碳酸盐的比值预计为2.0,当机制1(与水分反应)起重要作用时,过量钠与碳酸盐的比值会高于2.0。从图5可以看出,O3和P3材料的Na/碳酸盐比最接近于2,而P2材料的Na/碳酸盐比要高得多,说明P2容易与水发生反应。同样值得注意的是,Fe/Mn比低的P2材料相比Fe/Mn比高的P2材料具有更好的湿稳定性。

考虑到这种量化空气/水分稳定性的方法是新的,本文使用了文献中两种知名的材料来证明其有效性: $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>和FeMnO<sub>3</sub>,根据XPS结果(如图6和图7所示),它们的碳酸盐含量分别为220%和1.5%。 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>的反应性很强,这种材料甚至被用于CO<sub>2</sub>捕获,而FeMnO<sub>3</sub>在空气和水分下非常稳定。这两种材料的空气稳定性有很大的不同,说明该方法在定量空气稳定性方面是准确的。此外, $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>的表面过量Na与碳酸盐比为1.92,这非常接近于Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的化学计量比。因此我们考虑将过量钠含量和碳酸盐含量一起作为量化抗水分和二氧化碳稳定性的有效方法。同样,对本研究最重要的是,P2材料并不都表现出相同的湿稳定性,P3材料在空气和水分中都表现出更好的稳定性。因此,空气/水分稳定性和退化机制在很大程度上取决于层状氧化物的结构和组成,并不是所有的NFMO材料都同样容易对空气敏感。

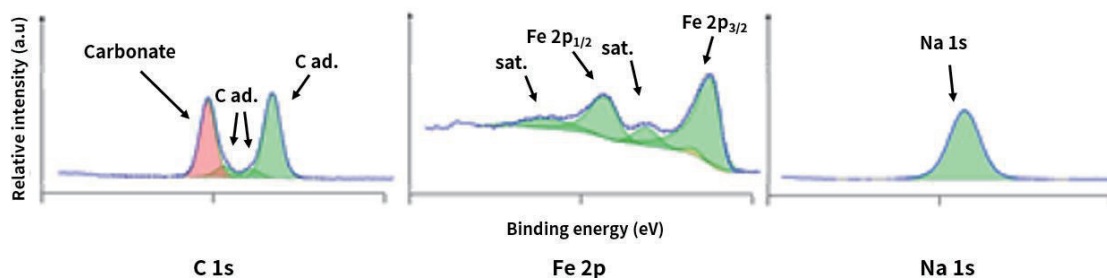


图6  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>的XPS谱

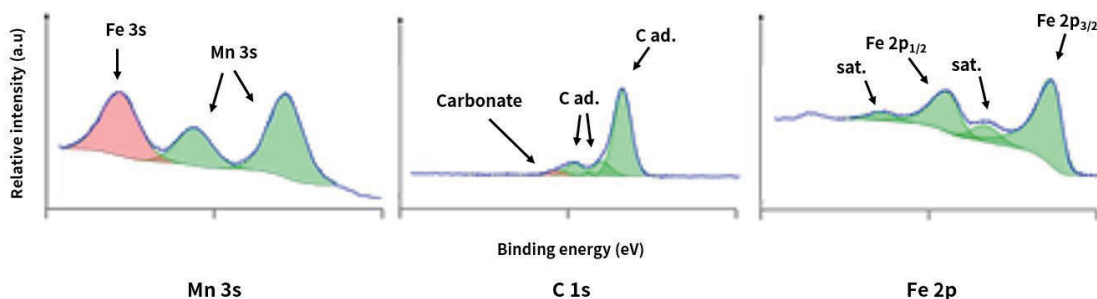


图7 FeMnO<sub>3</sub>的XPS谱

## ■ 结论

本文通过高通量的XPS分析对三种结构的钠离子电池正极材料的空气/水分稳定性进行了研究,结果表明O3结构相对于P2和P3结构有较差的空气稳定性,P2结构相对于P3和O3结构有较差的湿稳定性,P3材料在空气和水分中都表现出更好的稳定性。空气/湿度稳定性是这类正极材料商业化非常大的障碍,因此P3结构类材料具有很高的研究价值。

岛津应用云

