

2018-08-28

## Influences of Na-Mn Ratio on Electrochemical Performances and Intercalation-Deintercalation Processes of Sodium Ion in $\text{Na}_x\text{MnO}_2$

Yong-chun XIE

Cheng WANG

Fang JIANG

Yang YANG

Jing SU

Yun-fei LONG

Yan-xuan WEN

1. School of Chemistry of and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metallic and Featured Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China; Guangxi Novel Battery Materials Research Center of Engineering Technology, Nanning 530004, China; Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Novel Energy Materials and Related Technology, Nanning 530004, China, wenyxuan@vip.163.com

---

### Recommended Citation

Yong-chun XIE, Cheng WANG, Fang JIANG, Yang YANG, Jing SU, Yun-fei LONG, Yan-xuan WEN. Influences of Na-Mn Ratio on Electrochemical Performances and Intercalation-Deintercalation Processes of Sodium Ion in  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018, 24(4): 375-384.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180207

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss4/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180207

Artical ID:1006-3471(2018)04-0375-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(4): 375-384

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 钠锰比对 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ 的性能和 钠离子脱嵌过程的影响

谢永纯<sup>1</sup>, 王成<sup>1</sup>, 蒋芳<sup>1</sup>, 杨洋<sup>1</sup>, 苏静<sup>1,3,4</sup>,  
龙云飞<sup>1</sup>, 文衍宣<sup>1,2,3,4\*</sup>

(1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; 2. 广西高校新能源材料及相关技术重点实验室, 广西南宁 530004; 3. 广西新型电池材料工程技术研究中心, 广西南宁 530004; 4. 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西南宁 530004)

**摘要:** 采用高温固相法合成了  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ , 并用 X-射线衍射、X-射线光电子能谱、场发射扫描电镜、循环伏安、电化学阻抗谱和恒流充放电技术研究了钠锰比对材料的形态结构、电化学性能和钠离子脱嵌过程的影响. 结果表明,  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  主要由  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$  和  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  组成, 且  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  的量随着钠锰比的增加而增加. 随着钠锰比的增加, SEI 膜扩散、界面电化学反应和固相扩散的活化能先减少后增大, 而材料的放电比容量则先增大后减少. 当钠锰比为 0.80 时, 合成的材料 1C 倍率下首次放电比容量为  $152.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 50 次循环容量保持率为 80.6%, 5C 大倍率下放电比容量为  $88.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 表现出了良好的循环性能和倍率性, 相应的 SEI 膜扩散、界面电化学反应和固相扩散过程的活化能分别为 68.23、40.07 和  $57.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**关键词:** 钠离子电池; 正极材料;  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ ; 钠离子脱嵌

**中图分类号:** O646; TM911

**文献标识码:** A

随着锂离子电池在新能源汽车及各种大型储电设备中的广泛应用, 对锂资源的需求也越来越大, 且锂资源储量有限, 分布不均匀, 使得锂离子电池的成本增加, 因此需要寻找一种新资源来缓解锂资源缺乏的现状<sup>[1-2]</sup>. 钠跟锂位于同一主族, 化学性质相似, 而且钠资源丰富, 价格低廉, 无毒, 因此钠离子电池在一定程度上可以缓解因锂资源缺乏而引起电池发展受阻的问题<sup>[3]</sup>.

正负极材料是钠离子电池的重要组成部分, 负极材料主要有碳质材料、合金材料、金属氧化物、金属硫化物以及钛基化合物等<sup>[4-7]</sup>. 正极材料主要包括过渡金属氧化物、磷酸盐以及氟磷酸盐等<sup>[8-9]</sup>. 在过渡金属氧化物中, 钠锰氧化物因比容量高、原料成本低、无毒而被用作钠离子电池正极材料. 钠锰氧化物主要有层状结构的  $\text{NaMnO}_2$ <sup>[10-11]</sup>、 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ <sup>[12-14]</sup>、 $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ <sup>[15]</sup> 和隧道结构的  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ <sup>[16-18]</sup> 等, 其中层状氧化物主要有 O3 型和 P2 型层状结构, 其晶体结构如图 1 所示. 目前, 合成钠锰氧化物的方法有

燃烧法<sup>[19]</sup>、水热法<sup>[12]</sup>、高温固相法<sup>[20-21]</sup>和喷雾热解法<sup>[22]</sup>等. Bucher 等<sup>[19]</sup>采用燃烧法制备了  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ , 0.3C 电流密度下放电比容量为  $138 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循环 20 次后容量保持率为 54.3%. Billaud 等<sup>[10]</sup>以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  为原料, 采用高温固相法两步煅烧制备了  $\text{NaMnO}_2$ , 2C 电流密度下放电比容量为  $142 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 表现出较好的电化学性能. Su 等<sup>[12]</sup>采用水热法合成了  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$  纳米片,  $40 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下放电比容量为  $163 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 表现出较好的电化学性能. Ju 等<sup>[18]</sup>采用喷雾热解法制备了  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ , 0.05C 电流密度下放电比容量为  $228 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 25 次循环后容量保持率为 90%, 表现出较好的循环性能. 随着钠锰比的变化, 合成的钠锰氧化物呈现出不同的形态结构, 从而影响到材料的电化学性能<sup>[8]</sup>, 但有关钠锰比对钠离子脱嵌过程影响的研究较少. 为此, 本文采用高温固相法制备不同钠锰比的锰酸钠正极材料, 并研究了钠锰比对材料形态结构、电化学性能和钠离子脱嵌过程的影响.

收稿日期: 2018-02-09, 修订日期: 2018-04-04 \* 通讯作者, Tel: (86)15277015933, E-mail: wenyxuan@vip.163.com

国家自然科学基金资助项目(No. 51564002)资助

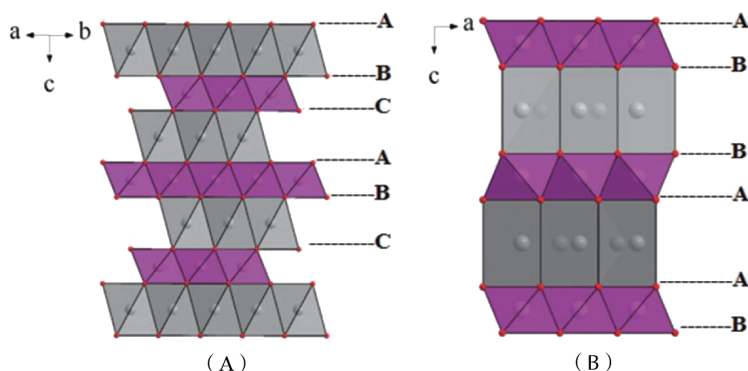


图 1 层状氧化物的晶体结构图(A)O3 型(B)P2 型<sup>[23]</sup>

Fig. 1 Structural patterns of (A) O3-type layered oxides and (B) P2-type layered oxides

## 1 实验

### 1.1 钠锰氧化物的合成

采用球磨-高温固相法合成钠锰氧化物正极材料,具体合成方法如下:以  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (分析纯) 为锰源,无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (分析纯) 为钠源,按照一定化学计量比称量,行星球磨机(南京大学仪器厂)球磨 3 h,用筛子过滤得到乳白色浆料,将得到的浆料置于  $60^\circ\text{C}$  烘箱中干燥,干燥后研钵研磨得到粉红色粉末.将粉末置于马弗炉(天津市实验电炉有限公司)中  $900^\circ\text{C}$  煅烧 10 h,空气中快速冷却,得到钠锰氧化物正极材料.

### 1.2 材料表征

本实验采用德国布鲁克 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,采用慢速步进扫描方式,扫描范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描时间为 1 h. 采用 Hitachi SU8020 型场发射高分辨扫描电镜对样品的表面形态以及颗粒大小进行分析. 采用 Thermo ESCALAB 25XI 型多功能成像电子能谱仪对样品中  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  的相对含量进行分析,测试条件为标准镜头,以  $\text{Al-K}_\alpha$  X 射线为激发光源.

### 1.3 电化学性能测试

准确称量一定质量比的活性材料、乙炔黑(电池级)、PVDF(电池级)置于研钵中,充分研磨混合均匀,其中活性材料、乙炔黑、PVDF 质量比为 7:2:1,将混合的粉末装入振动球磨机(南京大学仪器厂)的球磨罐中,加入适量的 N-甲基-2-吡咯烷酮作为溶剂,球磨得到混合浆料.将混合浆料均匀涂布在铝箔上,并置于  $120^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥 12 h 使溶剂充分蒸发.将干燥后的极片裁剪成 14 mm 的圆片,作为钠离子电池的正极极片,电解液为 1

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaPF}_6$  和碳酸乙酯(EC)和碳酸乙烯酯(DEC)的混合液(EC-DEC 的体积比 1:1, 电池级),金属钠片(分析纯)为负极,隔膜(电池级)采用玻璃纤维,在高纯氩气手套箱中组装成 CR 2032 纽扣电池.

电池的充放电性能采用新威 CT-3008 电池测试系统测试,测试温度为  $25^\circ\text{C}$ ,测试电压范围 2.0 ~ 4.5 V. 循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)测试采用美国 Gammry 公司生产的 PCI4750 电化学工作站. CV 测试扫描速率为  $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,电压范围 2.0 ~ 4.5 V. EIS 测试扰动电压为 5 mV,频率范围为 10 mHz ~ 100 kHz.

## 2 结果与讨论

### 2.1 钠锰比对材料结构和性能的影响

图 2 为不同钠锰比条件下  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  中  $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$  的 XPS 图谱,图谱中元素  $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$  主要含有 +3 价和 +4 价的锰<sup>[24]</sup>,通过对  $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$  的特征峰进行高斯拟合可以得出 +3 价锰和 +4 价锰所对应的结合能,分别为 642.1 和 643.3 eV,与文献中给出锰的结合能相近<sup>[25]</sup>.对图谱中拟合曲线进行积分拟合可以求得  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  特征谱线的峰面积,从而计算出两种价态锰离子的相对含量.其中,不同钠锰比条件下合成材料中,  $\text{Mn}^{3+}$  的含量分别约为 70.7%、76.1%、79.8%和 82.2%,结果表明,随着钠锰比的增加,合成材料中  $\text{Mn}^{3+}$  的含量增加.

图 3 为不同钠锰比条件下合成材料的 XRD 谱图,为减少基线漂移带来的误差,测试时加入 10wt% 标准硅粉作为标物.从图 3 中可知,当钠锰比为 0.70 时,合成材料的衍射峰与  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$  标准卡的衍射峰一一对应,可以观察到标准硅的衍射峰,  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  的衍射峰并不明显.当钠锰比增加

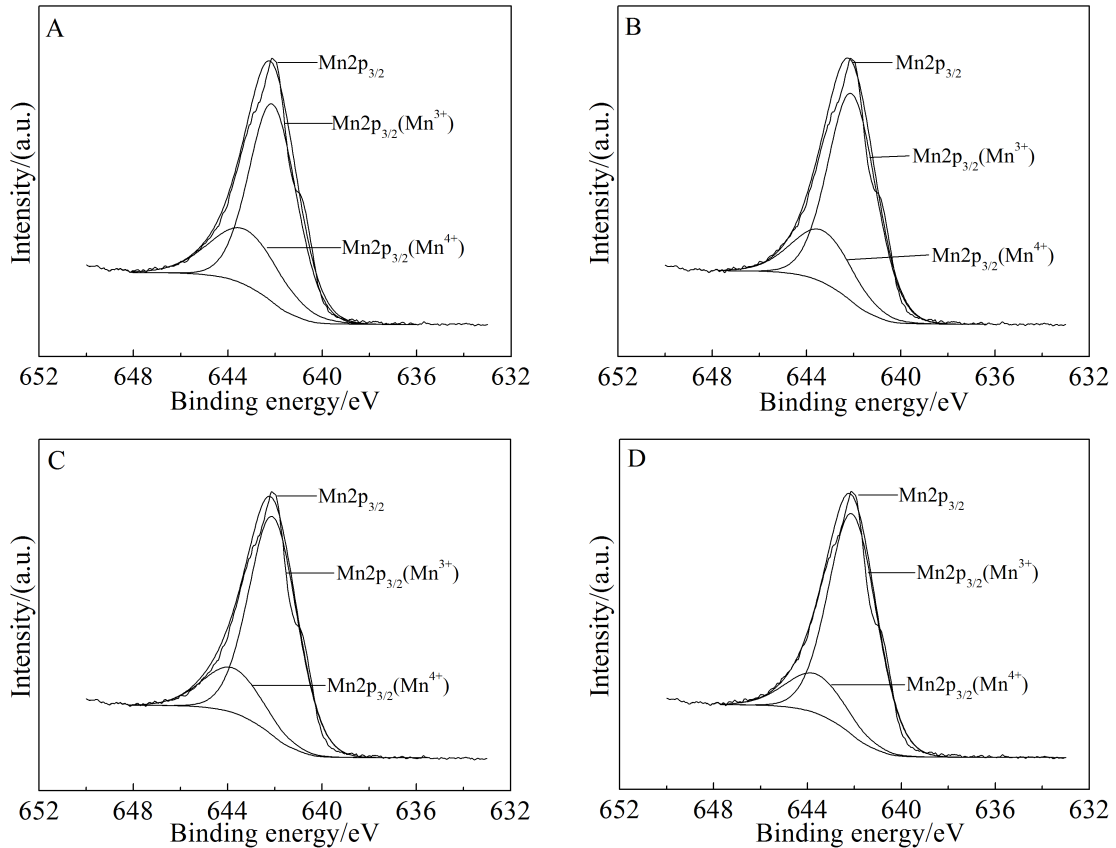


图 2  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  中  $\text{Mn}2p_{3/2}$  的 XPS 图谱 (A-0.70; B-0.75; C-0.80; D-0.85)

Fig. 2 XPS spectra of  $\text{Mn}2p_{3/2}$  for  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  prepared with different Na:Mn ratios (A-0.70; B-0.75; C-0.80; D-0.85)

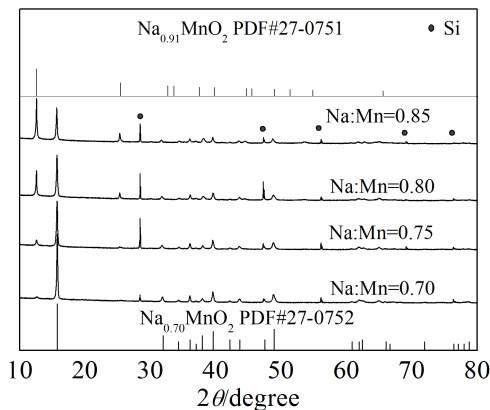


图 3 不同钠锰比条件下合成材料的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the samples prepared with different Na:Mn ratios

到 0.75 时,可以看到  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  的衍射峰,并且随着钠锰比的增加,  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  的特征峰且越来越强,这说明增加钠锰比有利于  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  相的生成.表 1 为不同钠锰比条件下合成样品  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$  相的晶胞参数,从表 1 中可以看出,随着钠锰比的

增加,合成材料中  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$  相的晶胞体积呈现出增大的趋势.这可能是由于随着钠锰比的增加,材料中  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  的含量增加,  $\text{Mn}^{3+}$  的浓度增大,而  $\text{Mn}^{3+}$  的离子半径大于  $\text{Mn}^{4+}$  的离子半径,因而使得材料的晶胞体积变大<sup>[24]</sup>.

图 4 为不同钠锰比条件下合成的样品在 2K 放大倍率下的扫描电镜照片.从扫描电镜照片中可知,合成的材料均为片状结构,随着钠锰比的增加,材料的片状结构变厚,片状结构有像块状结构

表 1 不同钠锰比条件下合成样品的晶胞参数

Tab. 1 Lattice parameters of the samples prepared with different Na:Mn ratios

Na:Mn Ratio	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
0.70	2.833	5.221	11.224	166.02
0.75	2.830	5.217	11.251	166.11
0.80	2.835	5.220	11.229	166.17
0.85	2.826	5.205	11.298	166.19

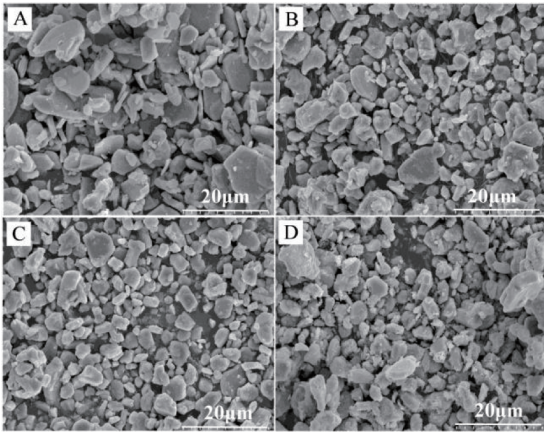


图 4 不同钠锰比条件下合成样的扫描电镜照片(A-0.70; B-0.75; C-0.80; D-0.85)

Fig. 4 SEM images of the samples prepared with different Na:Mn ratios(A-0.70; B-0.75; C-0.80; D-0.85)

转变的趋势,材料的颗粒粒径先减少后增大.

不同钠锰比下合成材料的循环性能和阶梯倍率性能测试结果如图 5 所示. 从图 5(A)可以看出, 钠锰比为 0.70、0.75、0.80 和 0.85 合成的材料在 1C 倍率下首次放电比容量分别为 145.5、129.2、152.8 和 153.4  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在循环 50 次后放电比容量分别为 104.4、111.8、123.1、106.6  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 即随着钠锰比的增加, 材料的放电比容量有所提高. 这可能归因于, 随着钠锰比的增加合成材料中  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  相含量增加,  $\text{Mn}^{3+}$  的浓度增大使材料的晶胞体积变大, 可脱嵌的钠离子数增加, 同时材料的粒径变小, 更有利于钠离子的脱出和嵌入, 因此材料的放电比容量增加. 但  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  相含量的增加,  $\text{Mn}^{3+}$  的浓度增大, 也会导致 Jahn-Teller 效应更加明显, 充放电过程中材料的结构更容易发生畸变, 材料的放电比容量迅速衰减, 因此表现出较差的循环性能<sup>[24]</sup>. 由图 5(B)不同钠锰比合成的材料的阶梯倍率性能图可知, 随着电流密度的增加, 不同钠锰比

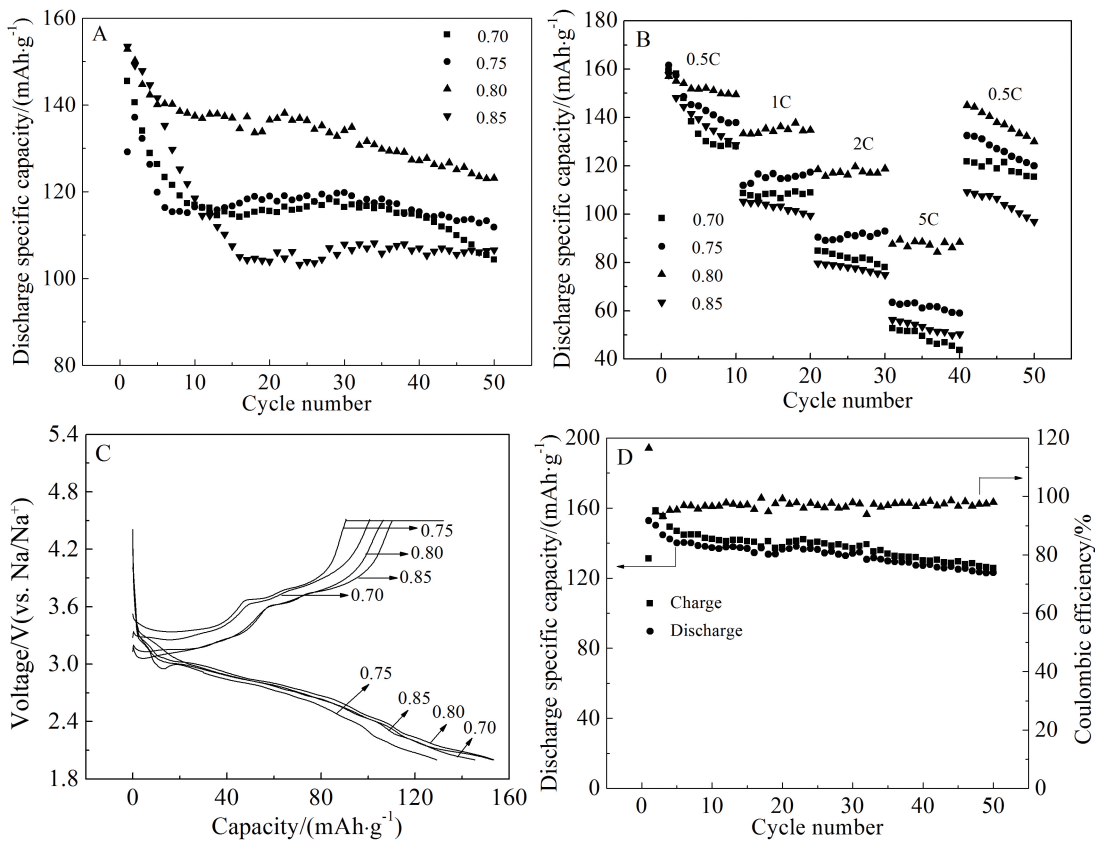


图 5 不同钠锰比合成材料的(A)循环性能图、(B)阶梯倍率图、(C)首次充放电曲线图和(D)钠锰比为 0.8 时合成材料的循环性能/库仑效率图

Fig. 5 (A) Cycle performance and (B) rate performance curves, (C) the first charge-discharge profiles of the samples prepared with different Na:Mn ratios, and (D) cycle performance and Coulombic efficiency profiles of the sample prepared with Na:Mn = 0.8

所得材料的放电比容量降低,但材料的倍率性能则随着钠锰比的增加先增加然后下降.从图中可以看出,钠锰比为 0.80 时合成的样品具有良好的循环性能和倍率性能,其 0.5、1、2 和 5C 的放电比容量分别为 149.4、134.7、118.7、88.3  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,1C 条件下 50 次循环后的容量保持率为 80.6%.图 5(C)为不同材料的首次充放电曲线图,从图中可以看出,材料的首次放电比容量均高于充电比容量,此结果与文献中报道的锰酸钠的首次充放电性能结果一致<sup>[17]</sup>.图 5(D)为钠锰比为 0.8 时合成材料的库仑效率图,从图中可知,除首次循环库仑效率较高,材料的库仑效率在 97%左右.

## 2.2 钠锰比对钠离子脱嵌过程的影响

图 6 为不同钠锰比下合成的材料的循环伏安曲线,扫描速率为  $0.2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,扫描电压范围为 2.0~4.5 V.图 6 的循环伏安曲线有多个氧化还原峰,说明在充放电过程中材料发生了复杂的相变,与文献结果一致<sup>[20]</sup>.随着钠锰比的增加,循环伏安曲线的峰值电流先增大后减少,峰值电流越大表明材料的导电性越好,更有利于充放电过程中钠离子的嵌入和脱出.钠锰比为 0.80 时合成的材料具有较大的氧化还原峰值电流,表明此条件下合成的样品具有较好的电化学性能,与图 5 的结果一致.

图 7 为不同钠锰比条件下合成材料在不同温度下的交流阻抗谱及其拟合曲线.从图 7 可以看出,不同钠锰比合成材料的交流阻抗谱曲线都是由高频区和中频区的半圆以及低频区的斜线组成,高频区的半圆代表  $\text{Na}^+$  通过固相电解质膜(SEI膜)的阻抗,中频区的半圆表示  $\text{Na}^+$  在电极和电解

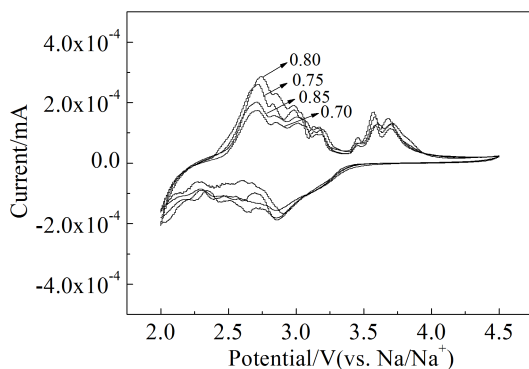


图 6 不同钠锰比条件下合成材料的循环伏安曲线  
Fig. 6 Cyclic voltammograms of the samples prepared with different Na:Mn ratios

液间的电荷传递阻抗,低频区的斜线则表示钠离子在固体电极材料中的扩散阻抗(Warburg 阻抗)<sup>[26]</sup>.图 7(F)为交流阻抗谱的等效电路,其中  $R_s$  表示欧姆电阻, $R_{\text{SEI}}$  表示 SEI 膜电阻、 $R_{\text{ct}}$  表示电荷转移电阻、 $Z_w$  表示表示钠离子在固相材料中扩散阻抗、 $C_{\text{SEI}}$  和  $C_{\text{dl}}$  为界面双电层电容<sup>[26]</sup>.

用图 7(F)中的等效电路处理图 7(A-E)可得相应的欧姆电阻  $R_s$ 、SEI 膜电阻  $R_{\text{SEI}}$ 、电荷转移电阻  $R_{\text{ct}}$  和钠离子在固相材料中扩散系数.图 8(A)为不同钠锰比条件下合成材料的 SEI 膜阻值  $R_{\text{SEI}}$  与温度的关系图,从图中可知,随着测试温度的升高,  $\text{Na}^+$  通过 SEI 膜的阻值减少,说明在一定范围内,温度升高有利于  $\text{Na}^+$  在固相电解质膜(SEI膜)中的扩散.用方程(1)<sup>[26]</sup>处理图 8(A)中的数据,并以  $\ln R_{\text{SEI}}$  对  $T^{-1}$  作图得线性关系(图 8(B)):

$$\ln R_{\text{SEI}} = \ln \frac{RTL}{4ZF^2 a cv} + \frac{W}{RT} \quad (1)$$

式中, $R$  为气体阿伏伽德罗常数,  $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $T$  为测试温度,  $\text{K}$ ;  $L$  为 SEI 膜的厚度,  $\text{cm}$ ;  $Z$  为  $\text{Na}^+$  电荷数;  $F$  为法拉第常数,  $96485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $a$  为离子跳跃半距离,  $\text{cm}$ ;  $c$  为  $\text{Na}^+$  的浓度,  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $v$  为晶格振动频率,  $\text{Hz}$ ;  $W$  为离子扩散通过 SEI 膜的能垒,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

由图 8(B)和方程(1)可得到钠离子在 SEI 膜的扩散活化能  $W$ (图 6(C)).从图 8(C)可以看出,随着钠锰比的增加钠离子在 SEI 膜中的扩散活化能先减少后增大.这可能是由于随着钠锰比的增加,合成材料中  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  的含量增加,  $\text{Mn}^{3+}$  的浓度增加,而  $\text{Mn}^{3+}$  的离子半径大于  $\text{Mn}^{4+}$  的离子半径,  $\text{Mn-O}$  键的键长变长,共价性减少,合成的钠锰氧化物表面氧的亲核性减少,减弱了材料与电解液间的亲核反应<sup>[27]</sup>,减少 SEI 膜的生成,有利于钠离子在 SEI 膜中扩散.但  $\text{Mn}^{3+}$  会发生歧化反应生成  $\text{Mn}^{2+}$  与电解液发生副反应,因此  $\text{Mn}^{3+}$  的浓度太大又会加剧材料与电解液间的副反应,促进 SEI 膜的形成和增厚,不利于钠离子在 SEI 膜中的扩散<sup>[28]</sup>.

图 9(A)为不同钠锰比条件下合成材料的电荷转移阻值  $R_{\text{ct}}$  与温度的关系图,从图中可知,随着温度的升高,电荷转移电阻的阻值  $R_{\text{ct}}$  减少,说明在一定范围内,温度升高有利于  $\text{Na}^+$  在电极和电解液间的电荷传递.用方程(2)<sup>[29]</sup>处理图 7(A)中的数据,并以  $\ln R_{\text{ct}}$  对  $T^{-1}$  作图得线性关系(图 9(B)).

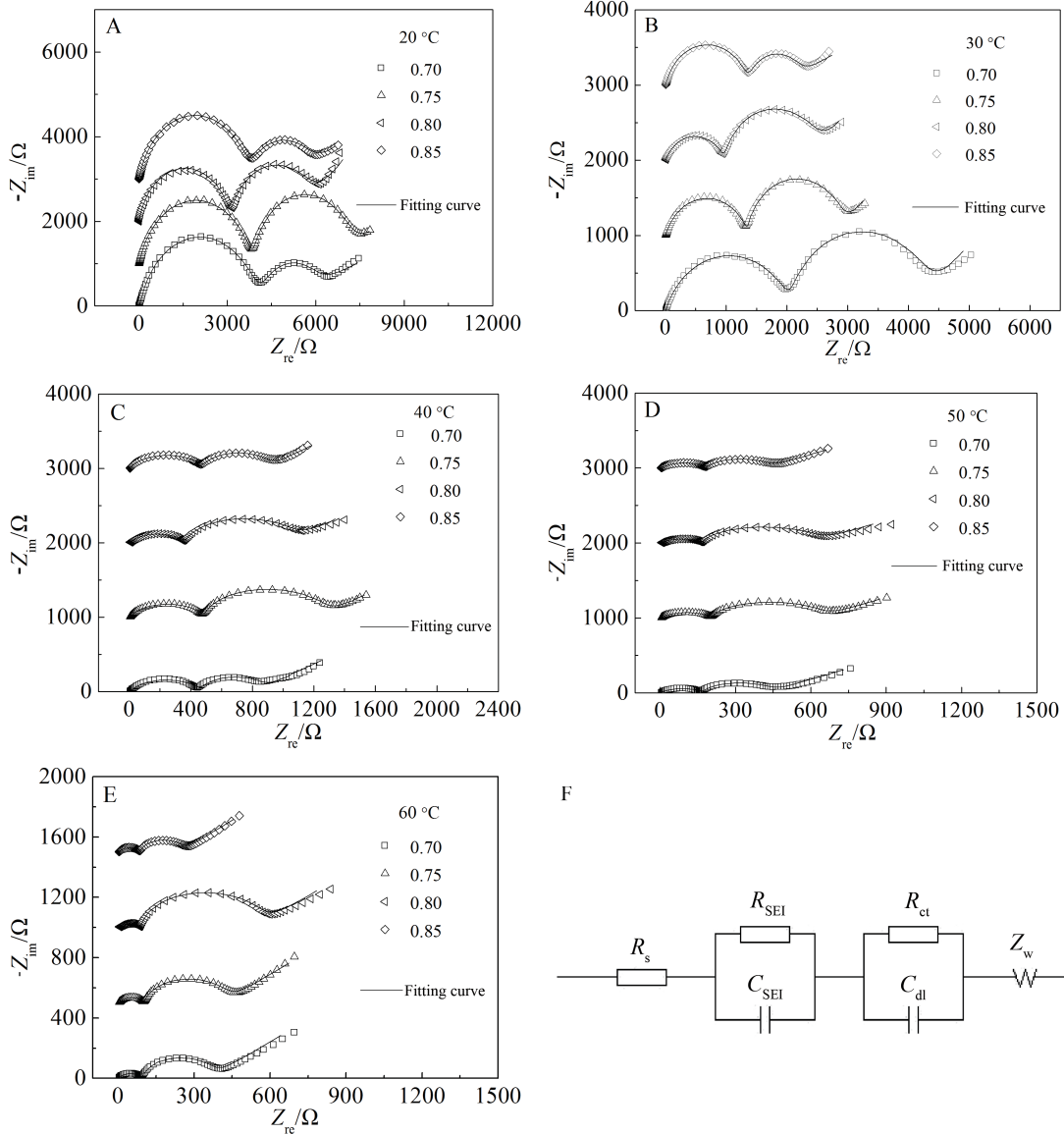


图 7 不同钠锰比合成材料在不同温度下的交流阻抗谱(A-E)及其等效电路(F)

Fig. 7 Impedance spectra measured at different temperatures (A-E) for the samples prepared with different Na:Mn ratios. (F) An equivalent circuit used for fitting the impedance data (A-E)

$$\ln R_{ct} = \ln \frac{R}{n^2 F^2 C_T A_f [M^+](1-x)^{(1-\alpha)} x^2} + \frac{\Delta G - R}{RT} + 1 \quad (2)$$

式中,  $R$  为气体阿伏伽德罗常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$  为测试温度,  $\text{K}$ ;  $n$  为  $\text{Na}^+$  转移电子数, 无量纲;  $F$  为法拉第常数,  $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $[M^+]$  为电极中  $\text{Na}^+$  浓度,  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  $C_T$  为  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  内已经嵌入的位置;  $\alpha$  为电化学反应对称因子;  $A_f$  为指前因子;  $\Delta G$  为钠离子在电极和电解液间的界面反应活化能.

由图 9(B)和方程(2)可得到钠离子在电极和电解液间的界面反应活化能  $\Delta G$ (图 9(C)). 如图 9(C)所示,随着钠锰比的增加钠离子在电极和电解液间的界面反应活化能表现出先减少后增大的趋势,这可能是由于随着钠锰比的增加,合成材料中  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  的含量增加,  $\text{Mn}^{3+}$  的浓度增加, 而  $\text{Mn}^{3+}$  的离子半径大于  $\text{Mn}^{4+}$  的离子半径, 使材料的晶胞体积膨胀, 增大了  $\text{Na}^+$  扩散通道,  $\text{Na}^+$  更容易扩散到电极和电解液间的界面, 更有利于界面电化学反应的进行. 但钠锰比过大材料的片状结构变厚, 材料的粒径变大, 也不利于电解液与电极材料充

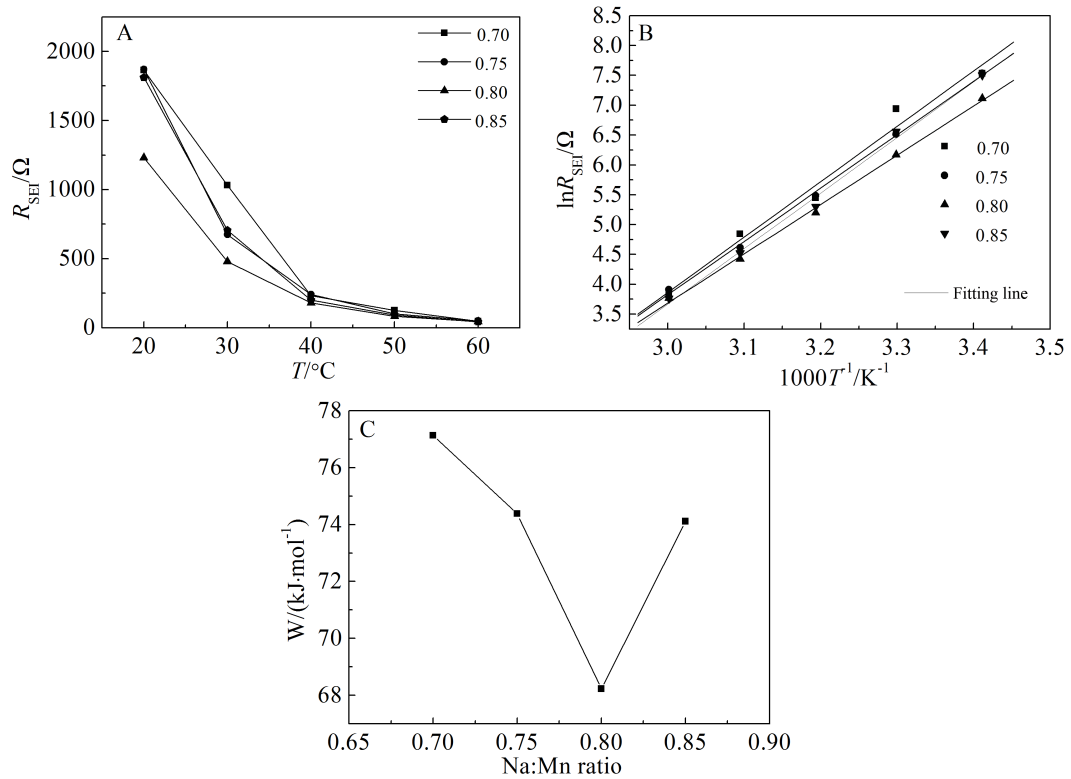


图 8 不同钠锰比合成材料的  $R_{\text{SEI}}$  与温度的关系 (A, B) 及离子扩散能垒与钠锰比关系 (C)

Fig. 8 The relationships between  $R_{\text{SEI}}$  and temperature (A)  $R_{\text{SEI}}$  vs.  $T$ , (B)  $\ln R_{\text{SEI}}$  vs.  $T^{-1}$ , and (C)  $W$  vs. Na:Mn ratio

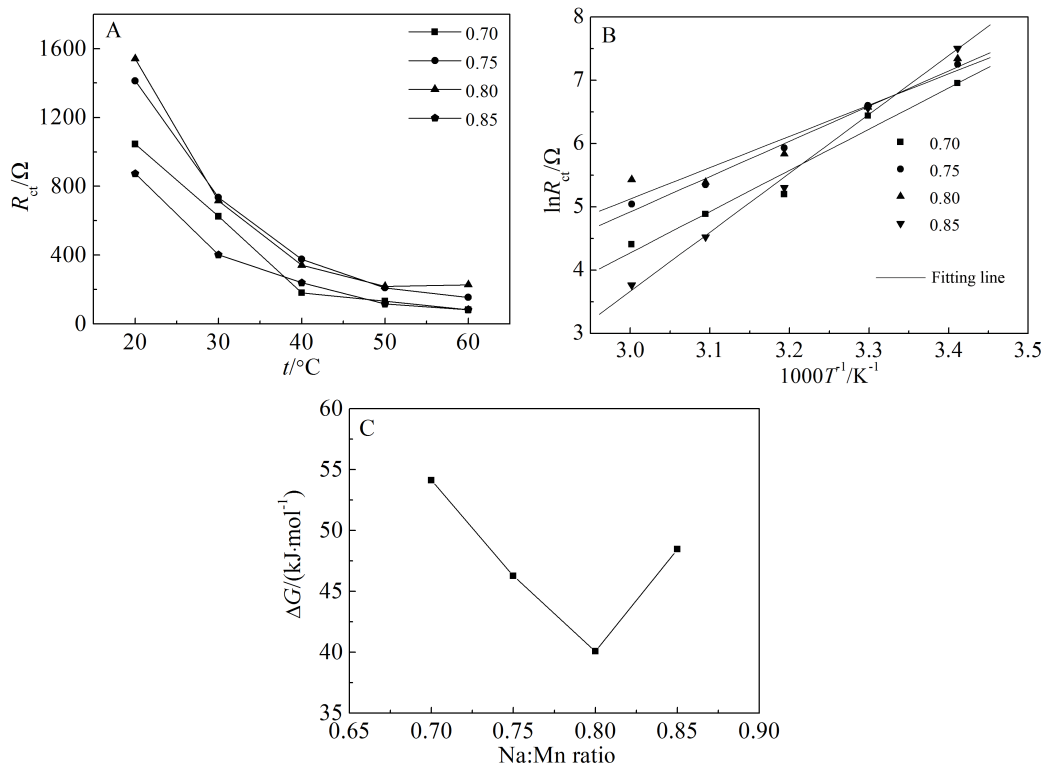


图 9 不同钠锰比合成材料的  $R_{\text{ct}}$  与温度的关系 (A, B) 及界面反应活化能与钠锰比关系 (C)

Fig. 9 The relationships between  $R_{\text{ct}}$  and temperature (A)  $R_{\text{ct}}$  vs.  $T$ , (B)  $\ln R_{\text{ct}}$  vs.  $T^{-1}$ , and (C)  $\Delta G$  vs. Na:Mn ratio



分接触发生界面反应. 当钠锰比为 0.80 时合成材料的界面反应活化能最小, 说明此条件下  $\text{Na}^+$  在电极和电解液间的电荷传递更容易进行.

图 10(A)为不同钠锰比条件下合成材料的扩散系数  $D$  与温度的关系图, 从图中可知, 随着测试温度的升高,  $\text{Na}^+$  在活性材料颗粒内部的扩散系数变大, 说明在一定范围内, 温度升高有利于  $\text{Na}^+$  在活性材料颗粒内部扩散. 用方程(3)<sup>[26]</sup>处理图 8 (A)中的数据, 并以  $\ln D$  对  $T^{-1}$  作图得线性关系(图 10(B)):

$$\ln D = D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

式中,  $D$  为钠离子在固体电极材料中的扩散系数,  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $D_0$  为钠离子在固体电极材料中的初始扩散系数,  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $E_a$  为钠离子在固体电极材料中扩散活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

由图 10(B)和方程 3 可得到不同钠锰比条件下合成的材料中  $\text{Na}^+$  在活性材料颗粒内部扩散的活化能  $E_a$ , 如图 10(C)所示, 从图中可以看出, 随着钠锰比的增加,  $\text{Na}^+$  在活性材料颗粒内部扩散的活

化能  $E_a$  呈现出先减少后增大的趋势, 这可能是因为随着钠锰比的增加, 合成材料中  $\text{Mn}^{3+}$  的浓度增加, 由于  $\text{Mn}^{3+}$  的离子半径大于  $\text{Mn}^{4+}$  的离子半径, 因而使得材料的晶胞体积变大,  $\text{Na}^+$  在此活性材料颗粒内部扩散更容易进行, 但钠锰比过大时,  $\text{Mn}^{3+}$  的 Jahn-Teller 效应引起的晶格畸变会阻碍钠离子的扩散, 同时材料粒径变大, 片状结构变厚, 使得  $\text{Na}^+$  的扩散距离增加,  $\text{Na}^+$  扩散变得困难.

### 3 结 论

采用高温固相法制备锰酸钠钠离子电池正极材料, 并考察了钠锰比对材料的形态结构, 电化学性能以及钠离子脱嵌过程的影响. 在实验范围内得到如下结论:

- 1) 钠锰比对材料的相貌结构有一定的影响. 材料中主要由  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$  和  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  组成, 随着钠锰比的增加, 合成材料中  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  的含量增加, 材料的粒径先减少后增大.
- 2) 材料的放电比容量随着钠锰比的升高而先增大后减小, 钠锰比为 0.80 时, 合成的样品在 1C 倍率下首次放电比容量为  $152.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 50 次循

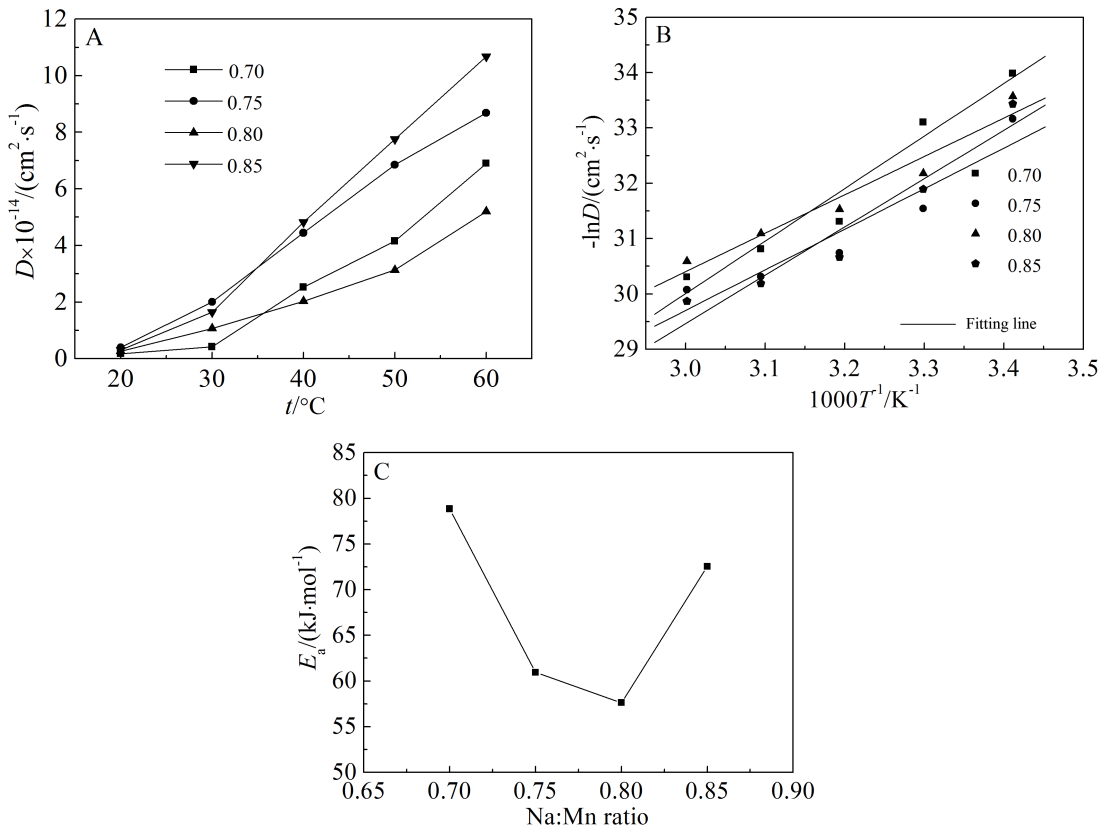


图 10 不同钠锰比合成材料的  $D$  与温度的关系(A, B)及扩散活化能与钠锰比关系(C)

Fig.10 The relationships between  $D$  and temperature (A)  $D$  vs.  $T$ , (B)  $\ln D$  vs.  $T^{-1}$ , and (C)  $E_a$  vs. Na:Mn ratio

环后容量保有率为 80.6%, 5C 倍率下放电比容量为  $88.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 具有良好的循环性能和倍率性能。

3) 钠离子脱嵌过程中材料的表面膜扩散、界面电化学反应和固相扩散活化能随着钠锰比的增加先减少后增大。

### 参考文献 (References):

- [1] Xia Y (夏阳), Fang R Y (方如意), Shi S (施思), et al. Review on synthesis of electrode materials derived from biological templates for lithium-ion batteries[J]. Materials Review(材料导报), 2016, 30(1): 128-135.
- [2] Shen W (沈伟), Shen L Y (申兰耀), Zhang Z Y (张振宇), et al. Recent developments in cathode materials for Na-ion batteries[J]. Advanced Materials Industry(新材料产业), 2017(5): 61-64.
- [3] Ye F P (叶飞鹏), Wang L (王莉), Lian F (连芳), et al. Advance in Na-ion batteries[J]. Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2013, 32(8): 1789-1795.
- [4] Liu Y C (刘永畅), Chen C C (陈程成), Zhang N (张宁), et al. Research and application of key materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2016, 22(5): 437-452.
- [5] Qian J F (钱江锋), Gao X P (高学平), Yang H X (杨汉西). Electrochemical Na-storage materials and their applications for Na-ion batteries[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2013, 19(6): 523-529.
- [6] Wang L B, Wang C C, Zhang N, et al. High anode performance of *in situ* formed  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  nanoparticles integrated on Cu foil via replacement reaction for sodium-ion batteries [J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(1): 256-262.
- [7] Wang C C, Wang L B, Li F J, et al. Bulk bismuth as a high-capacity and ultralong cycle-life anode for sodium-ion batteries by coupling with glyme-based electrolytes[J]. Advanced Materials, 2017, 29(35): 1702212.
- [8] Kim H, Kim H, Ding Z, et al. Recent progress in electrode materials for sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(19): 1600943.
- [9] Jia X P, Chen M. Review of electrode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of China Academy of Electronics Information Technology, 2012, 7(6): 581-585.
- [10] Billaud J, Clement R J, Armstrong A R, et al.  $\beta\text{-NaMnO}_2$ : a high-performance cathode for sodium-ion batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(49): 17243-17248.
- [11] Ma X, Chen H, Ceder G. Electrochemical properties of monoclinic  $\text{NaMnO}_2$ [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2011, 158(2): A1307-A1312.
- [12] Su D, Wang C, Ahn H J, et al. Single crystalline  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$  nanoplates as cathode materials for sodium-ion batteries with enhanced performance[J]. Chemistry-A European Journal, 2013, 19(33): 10884-10889.
- [13] Sohn D R, Lim S J, Nam D H, et al. Fabrication of  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2/\text{C}$  composite cathode material by simple heat treatment for high-power Na-ion batteries[J]. Electronic Materials Letters, 2018, 14: 30-36.
- [14] Molenda J, Stoksa A, Than D. Relation between ionic and electronic defects of  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ , bronze and its electrochemical properties[J]. Solid State Ionics, 1987, 24(1): 33-38.
- [15] Luo C, Langrock A, Fan X L, et al. P2-type transition metal oxides for high performance Na-ion battery cathodes [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(34): 18214-18220.
- [16] Kim H, Dong J K, Seo D H, et al. Ab initio study of the sodium intercalation and intermediate phases in  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  for sodium-ion battery[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(6): 1205-1211.
- [17] Zhao L W, Ni J F, Wang H B, et al.  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2\text{-CNT}$  electrodes for non-aqueous sodium batteries[J]. RSC Advances, 2013, 3(18): 6650-6655.
- [18] Liu C, Li J G, Zhao P X, et al. Fast preparation of  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  nanorods via a high NaOH concentration hydrothermal soft chemical reaction and their lithium storage properties[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2015, 17(3): 142.
- [19] Bucher N, Hartung S, Gocheva I, et al. Combustion-synthesized sodium manganese (cobalt) oxides as cathodes for sodium ion batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(7): 1923-1929.
- [20] Huang J J, Luo J. Composites of sodium manganese oxides with enhanced electrochemical performance for sodium-ion batteries: Tailoring properties via controlling microstructure[J]. Science China-Technological Sciences, 2016, 59(7): 1042-1047.
- [21] Zhang S Q (张淑琼). Preparation and properties research of non-noble metal oxide for energy storage[D]. Anhui Normal University(安徽师范大学), 2015.
- [22] Shen K Y, Miklos L, Wang L, et al. Spray pyrolysis and electrochemical performance of  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  for sodium-ion battery cathodes[J]. MRS Communications, 2017, 7(1): 74-77.
- [23] Xiang X, Zhang K, Chen J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2015, 46(44): 5343-5364.
- [24] Xue M M (薛明明). Structural characterization and properties of monoclinic  $\text{NaMnO}_2$ [D]. Northeast Normal University(东北师范大学), 2010.

- [25] Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdari B V R. Spinel phases  $\text{LiMnO}_2$  (M=Co, CoAl, CoCr, CrAl) as cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148 (3): 343-350.
- [26] Zhuang Q C(庄全超), Xu S D(徐守冬), Qiu X Y(邱祥云), et al. Diagnosis of electrochemical impedance spectroscopy in lithium-ion batteries[J]. *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2010, 22(6): 1044-1057.
- [27] Hou X(侯旭), Tang Z W(唐子威), Pei B(裴波). Research progress of electrode-electrolyte interfacial film in lithium-ion batteries[J]. *Marine Electric & Electronic Technology(船电技术)*, 2017, 37(7): 64-67.
- [28] Yang T Y(杨同勇). Study on synthesis and modification of 5V cathode material  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  for lithium-ion battery[D]. Harbin Institute of Technology(哈尔滨工业大学), 2011.

## Influences of Na-Mn Ratio on Electrochemical Performances and Intercalation-Deintercalation Processes of Sodium Ion in $\text{Na}_x\text{MnO}_2$

XIE Yong-chun<sup>1</sup>, WANG Cheng<sup>1</sup>, JIANG Fang<sup>1</sup>, YANG Yang<sup>1</sup>,  
SU Jing<sup>1,3,4</sup>, LONG Yun-fei<sup>1</sup>, WEN Yan-xuan<sup>1,2,3,4\*</sup>

(1. School of Chemistry of and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;  
2. Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metallic and Featured Materials,  
Guangxi University, Nanning 530004, China; 3. Guangxi Novel Battery Materials Research Center of  
Engineering Technology, Nanning 530004, China; 4. Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of  
Novel Energy Materials and Related Technology, Nanning 530004, China)

**Abstract:** In this work,  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  was synthesized by a solid-state reaction. The influences of Na:Mn ratio on the structure, morphology and electrochemical performance, and sodium ion intercalation/deintercalation processes were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, field emission scanning electron microscopy, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic charge-discharge test. The prepared  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  was mainly composed of  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$  and  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ , and the content of  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  increased with the increase of Na:Mn ratio. However, the activation energy values of surface membrane diffusion, interfacial electrochemical reaction and  $\text{Na}^+$  diffusion in the bulk material first decreased and then increased with the increase of Na:Mn ratio, while the discharge capability first increased and then decreased with the increase of Na:Mn ratio. The sample synthesized with the Na:Mn ratio of 0.80 delivered a discharge capacity of  $152.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  with a capacity retention of 80.6% after 50 cycles at 1C. Even being charged/discharged at 5C, this sample still provided a discharge capacity of  $88.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , showing good cycle-stability and rate performance. The activation energy values of surface membrane diffusion, interfacial electrochemical reaction and solid-phase diffusion were found to be 68.23, 40.07 and  $57.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectively.

**Key words:** sodium-ion battery; cathode;  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ ; sodium-ion intercalation/deintercalation