

DOI: 10.13208/j.electrochem.140401

Artical ID:1006-3471(2014)03-0201-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(3): 201-205

Http://electrochem.xmu.edu.cn

钠离子电池正极材料 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 的 ^{23}Na MAS NMR 谱研究

侯 旭, 钟贵明, 林晓琛, 刘子庚, 吴晓彪, 杨 勇*

(厦门大学 化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料是一种很有发展前景的钠离子电池正极材料, 本文通过非原位 XRD 和固体核磁共振技术研究该材料充放电结构变化(晶体结构与局域 Na 位). 非原位 XRD 测试发现, 充电过程在 2θ 为 31° 和 36° 左右出现新的衍射峰, 表明钠脱出后电极上有中间相物质生成. ^{23}Na MAS NMR 谱图的 -209 ppm、-258 ppm 和 -295 ppm 三个谱峰分别对应于该材料结构中 Na1 + Na2 位、Na3 位和 Na4 位. 非原位 ^{23}Na MAS NMR 谱研究发现, 充电过程中 -209 ppm 处信号峰面积比例减小, 表明 Na1 和 Na2 位的 Na 比 Na3 和 Na4 位先脱出. 充电至 4.2 V, -132 ppm 和 -330 ppm 处出现中间相物质的信号峰; 而放电过程则相反.

关键词: 钠离子电池; 正极材料; $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$; ^{23}Na MAS NMR

中图分类号: O646

文献标识码: A

高性能蓄电池在电动汽车与风/光发电储能领域的应用越来越重要. 高电压平台和高能量密度的锂离子电池备受青睐^[1]. 与锂离子电池相比, 钠离子电池成本更低, 在大规模储能体系中有广泛的应用前景^[2-3]. 氟取代聚阴离子型材料(如 NaFeSO_4F ^[4]、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ^[5] 和 $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M}=\text{Fe}$, Mn)^[6-9]等) 有较高的电压平台和很好的结构稳定性^[10]. Mn 基材料比 Fe 基材料具有更高的氧化还原电位, 所以 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 的电压平台更高, 可得到更高的能量密度. 而 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料的导电性较差, 目前对该材料的研究报道仍较少. Wu 等^[7]首次报道了 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料的电化学活性, 混合锂离子电池中, 其首次放电容量近 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 而后 Kim 等^[8]报道了 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 钠离子电池体系的研究. 直至目前, $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料充放电过程的结构变化研究仍未见报道; 研究材料的充放电过程结构变化将有助于我们深入了解其反应过程的本质, 进而为提高该材料的电化学性能提供可靠的理论支持.

固体核磁共振技术可以用来探测目标原子局域微环境的变化, 获取材料的局域结构信息. 通过固体核磁共振结合长程结构表征手段 XRD 技术可详细地判明电池材料充放电过程与结构变化的关

联. 目前, ^{67}Li MAS NMR 技术已广泛应用于锂离子电池正极材料研究^[11-12]. 相比而言, 由于四极核效应难以得到 ^{23}Na ($I = 3/2$) 核的高分辨率谱图, 目前关于钠离子电池的固体核磁研究报道还甚少^[13]. 本文通过高分辨 ^{23}Na MAS NMR (Magic Angle Spinning, 魔角旋转) 谱图结合非原位 XRD 研究 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料及其充放电过程, 获取了该材料在充电过程不同 Na 位的嵌脱和结构变化等信息.

1 实 验

1.1 材料制备

将 4.90 g 水合醋酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 1.68 g 氟化钠 (NaF), 2.30 g 磷酸二氢氨 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 和 7.69 g 柠檬酸溶于去离子水, 搅拌 12 h 后喷雾干燥得到前驱体. 将该前驱体压片, 在氩气保护下 350°C 煅烧 3 h, 700°C 煅烧 6 h 即得 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料.

1.2 电化学测试

将 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 、乙炔黑、PVDF 按质量比 8:1:1 混合, 加入一定量 NMP, $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 球磨 3 h, 而后将该混合浆料涂布于铝集流体 ($d = 1.6 \text{ cm}$) 上, 120°C 烘干 (2 h) 即得正极极片. 将该正极极片与金属钠负极、Celgard 2300 及玻璃纤维隔膜和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4 + \text{EC/PC}$ (1:1, V/V) 电解液, 在氩气气氛

的手套箱 (Labmaster100, Mbraun, 德国) 中组装成 CR2025 扣式电池. 采用 LAND CT-2001A 电池测试系统 (武汉) 测试扣式电池性能, 充放电区间 1.0 ~ 4.5 V, 充放电电流 $6.2 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.05C).

1.3 XRD和NMR表征

测试不同充放电态极片的非原位 XRD 谱图: 将不同充放电态电池在手套箱中拆除, 其极片用 PC、DMC 分别清洗数次, 真空抽干后使用 X 射线衍射仪 (Rigaku Ultima IV) 测试.

由固体核磁共振仪 (Bruker AVANCE III, 400 MHz) 魔角旋转双共振探头 (2.5 mm) 采集 ^{23}Na MAS NMR 谱. ^{23}Na 共振频率 105.6 MHz, 旋转速率 30 kHz. 采用单脉冲序列采集, 脉冲宽度 $2 \mu\text{s}$. ^{23}Na 谱以 NaCl 固体粉末为参照 (定为 0 ppm).

2 结果与讨论

2.1 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 的 ^{23}Na MAS NMR 谱图

图 1 为 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 的结构示意图和 ^{23}Na MAS NMR 谱图. 从图 1A 可以看出, 该材料中存在着 4 个化学环境不同的 Na 位. 图 1B 谱图显示有 3 个不同的核磁共振信号峰. 该材料 ^{23}Na 的核磁共振信号会受到周围顺磁性离子 Mn^{2+} 的影响而发生位移^[1], 从 Na^+ 与 Mn^{2+} 之间的距离以及 Na-O-Mn (Na-F-Mn) 夹

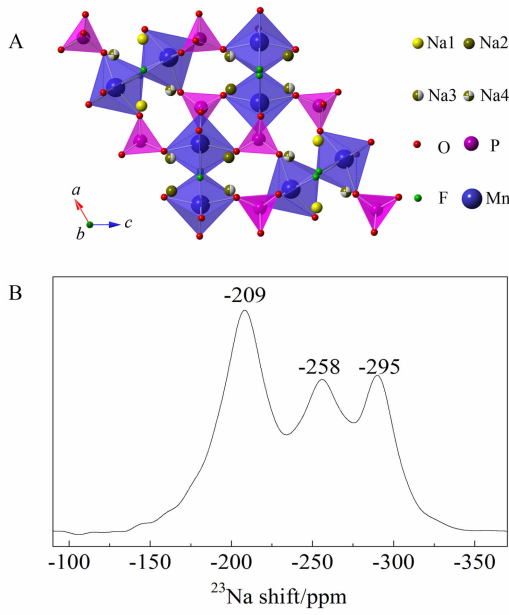


图1 A. $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 晶体结构示意图; B. $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 的 ^{23}Na MAS NMR 谱图, 旋转速率 30 kHz

Fig. 1 A. Crystal structure of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$; B. The ^{23}Na MAS NMR spectrum of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$, acquired with a spinning speed of 30 kHz

角大小, 可获得不同 Na 位受 Mn^{2+} 离子顺磁性影响的程度大小, 进而确认 3 个 NMR 谱峰的归属. 通过比较发现 (如表 1 所示), Na1 和 Na2 位受到 Mn^{2+} 的影响程度相近, 与 Na3、Na4 相比, 其影响程度: $\text{Na4} > \text{Na3} > \text{Na2} \approx \text{Na1}$. 据电子自旋密度的影响机制^[11, 14], 受顺磁离子影响大的 Na 位化学位移偏离 0 ppm 越大. 因此, 3 个谱峰 -209 ppm、-258 ppm 和 -295 ppm 分别归属为 Na1 + Na2、Na3 和 Na4.

表1 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 部分键长键角数据

Tab. 1 Selected bond distance and angle values of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$

| Na site | Distance to Mn/nm | Na-O(F)-Mn angle/(°) |
|---------|-------------------|----------------------|
| Na1 | 0.3238 | 90.116 |
| | | 90.588 |
| | | 88.510 |
| Na2 | 0.3233 | 90.664 |
| | | 89.414 |
| | | 89.329 |
| Na3 | 0.3143 | 88.322 |
| | 0.3229 | 91.682 |
| | | 88.203 |
| Na4 | 0.3240 | 89.389 |
| | 0.3310 | 91.947 |
| | 0.3224 | 90.202 |
| | | 91.105 |
| | | 88.019 |
| | | 89.325 |

2.2 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Na}$ 电池电化学性能

图 2 为 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Na}$ 电池室温首周期充放电曲线. 图中可以看出, 其充电比容量为 $123 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 脱出近 1 个单位的 Na; 其放电比容量为 $118 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 即有 0.95 个 Na^+ 嵌入. 选定点为不同充放电态非原位 XRD 和 ^{23}Na MAS NMR 谱图测试点.

2.3 首周期材料充放电结构和钠离子脱嵌

图 3 为 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料首周期不同充放电态的非原位 XRD 谱图. 充电至 4.2 V 时, 在 2θ 为 31° 和 36° 左右出现新的衍射峰. 据 Zheng 等^[15] 理论计算结果, $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 脱出 Na 后会生成 2 个结构稳定的中间相 $\text{Na}_{1.5}\text{MnPO}_4\text{F}$ 和 NaMnPO_4F , 故 XRD 谱图中新的衍

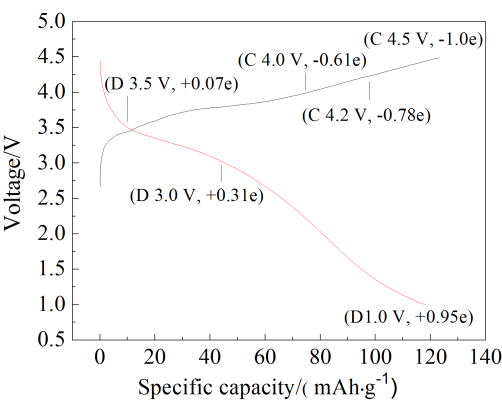


图2 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Na}$ 电池在室温首周期充放电曲线, 充放电电位1.0~4.5 V, 电流密度 $6.2\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$

Fig. 2 The first charge and discharge profile of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{Na}$ cell at room temperature over 1.0~4.5 V under the current density of $6.2\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$

射峰可能为中间相物质的衍射峰. 放电至1.0 V, 其衍射谱图与原始态相近, 表明该材料晶相结构循环过程可保持一定的稳定性.

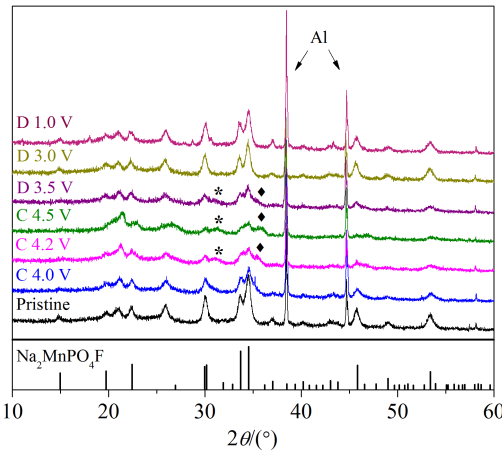


图3 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料首周期不同充放电态的非原位 XRD 谱图

Fig. 3 *Ex-situ* XRD patterns of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ at different charge or discharge states during the first cycle

图4为 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料首周期不同充放电态的 ^{23}Na MAS NMR谱图. 旋转速率为30 kHz. 通过不同充放电态谱峰的线性拟合, 可以获得不同谱峰面积比(如表2所示). 如图4所示, 充电至4.0 V, 其谱峰强度变弱, 无新信号峰出现, 3个信号峰(标注:a、b和c)面积比相对于原材料有变化, a峰所占面积比有所下降, 表明Na1和Na2位的Na首先脱出, 与

Zheng等^[15]理论计算其位点活化能大小相对应. 充电至4.2 V, 其-132 ppm和-330 ppm处出现新谱峰(标注:d和e), 且a、b和c谱峰强度持续变弱, 而a峰面积比增加. 可推测Na1和Na2脱出后, Na3和Na4位的Na会通过离子通道进入Na1和Na2位, 从而使Na3和Na4位的所占比例有所减小. 与Kim等^[18]得到 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 的传输通道为Na1-Na4链、Na2-Na3链以及交叉传输相符合. d峰和e峰可归属为中间相 $\text{Na}_{1.5}\text{MnPO}_4\text{F}$ 或 NaMnPO_4F 的核磁共振谱峰, 其具体归属有待结合中间相结构特征进一步确认. 充电至4.5 V, 随Na含量减少, 其a~d谱峰强度更弱. 谱峰强度降低, 使e峰与基线之间难以分辨. 放电过程则正好相反. 放电至1.0 V, 在-267 ppm附近可观测到1个较强的信号峰(标注:f), 该峰为0 ppm处SEI层上信号峰的边带. 对信号峰拟合时, 为扣除该边带峰影响, 用4个峰拟合. a、b和c峰的面积比近似为2:1:1. 放电过程谱峰的化学位移出现一定正移, 可推测属其晶胞参数微小变化所致, 其化学位移较XRD衍射谱峰变化更加灵敏, 故偏移更明显.

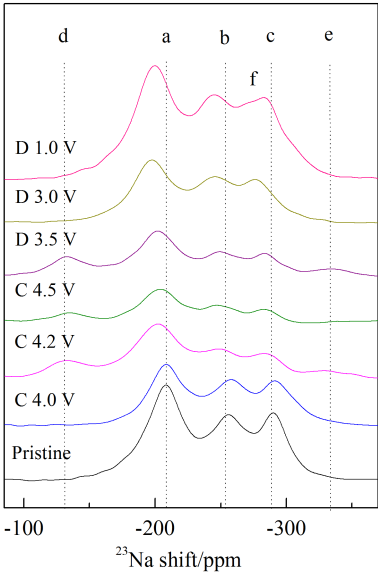


图4 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料首周期不同充放电态的 ^{23}Na MAS NMR 谱图

Fig. 4 The ^{23}Na MAS NMR spectra of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ at different charge or discharge states during the first cycle

3 结 论

通过 ^{23}Na MAS NMR谱对 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 材料首周期充放电态的相关测试, 获得了与材料晶相结构

表2 不同充放电态拟合化学位移谱峰面积比

Tab. 2 The ratio of different shift areas at different charge or discharge states from curve fitting

| Charge/discharge state | Site of shift | The ration of correspondng shift area/% |
|------------------------|---------------|---|
| pristine | a, b, c | 50.3/25.6/24.1 |
| C4.0 V | a, b, c | 42.2/30.0/27.9 |
| C4.2 V | d, a, b, c, e | 14.8/54.8/18.6/11.0/0.8 |
| C4.5 V | d, a, b, c | 16.3/51.0/21.4/11.2 |
| D3.5 V | d, a, b, c, e | 17.3/45.5/15.9/14.5/6.8 |
| D3.0 V | a, b, c | 45.5/30.5/24.1 |
| D1.0 V | a, b, f, c | 48.5/24.3/*/27.2 |

* The ratio of sideband area at 0 ppm

相对应的不同Na位的核磁共振信号. Na1、Na2位对应的化学位移为-209 ppm, Na3和Na4分别为-258 ppm、-295 ppm. Na₂MnPO₄F材料在充电过程Na1和Na2位的Na首先脱出, 并检测到中间相物质的生成, 其中间相物质结构有待进一步确认. 今后将进一步据²³Na MAS NMR谱深入定量分析其动力学信息.

参考文献(References):

[1] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.

[2] Palomares V, Casas-Cabanas M, Castillo-Martinez E, et al. Update on Na-based battery materials. A growing research path[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(8): 2312-2337.

[3] Pan H, Hu Y S, Chen L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(8): 2338-2360.

[4] Barpanda P, Chotard J N, Recham N, et al. Structural, transport, and electrochemical investigation of novel AMO₄F (A = Na, Li; M = Fe, Co, Ni, Mn) metal fluorosulphates prepared using low temperature synthesis routes [J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(16): 7401-7413.

[5] Hao X G (郝小罡), Liu Z G (刘子庚), Gong Z L (龚正良), et al. In situ XRD and solid state NMR characterization of Na₃V₂(PO₄)₂F₃ as cathode material for lithium-ion batteries[J]. Scientia Sinica Chimica (中国科学: 化学), 2012, 42(1): 38-46.

[6] Ellis B L, Makahnouk W R M, Makimura Y, et al. A multi-functional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries[J]. Nature Materials, 2007, 6(10): 749-753.

[7] Wu X, Zheng J, Gong Z, et al. Sol-gel synthesis and electrochemical properties of fluorophosphates Na₂Fe_{1-x}Mn_xPO₄F/C

(x = 0, 0.1, 0.3, 0.7, 1) composite as cathode materials for lithium ion battery [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(46): 18630-18637.

[8] Kim S W, Seo D H, Kim H, et al. A comparative study on Na₂MnPO₄F and Li₂MnPO₄F for rechargeable battery cathodes[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14 (10): 3299-3303.

[9] Zhong Y J (钟艳君), Li J T (李君涛), Wu Z G (吴振国), et al. Synthesis of Na₂MnPO₄F/C with different carbon sources and their performances as cathode for lithium ion battery[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2013, 29(9): 1989-1997.

[10] Gong Z L, Yang Y. Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3223-3242.

[11] Grey C P, Lee Y J. Lithium MAS NMR studies of cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Solid State Sciences, 2003, 5(6): 883-894.

[12] Zhong G M (钟贵明), Hou X (侯旭), Chen S S (陈守顺), et al. Solid-state NMR study of electrode/electrolyte materials for lithium ion batteries[J]. Chinese Science Bulletin (科学通报), 2013, 58(32): 3287-3300.

[13] Jian Z, Yuan C, Han W, et al. Atomic structure and kinetics of NASICON Na₃V₂(PO₄)₃ cathode for sodium-ion-batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2014, doi: 10.1002/adfm.201400173.

[14] Davis L J M, Heinmaa I, Goward G R. Study of lithium dynamics in monoclinic Li₃Fe₂(PO₄)₃ using ⁶Li VT and 2D exchange MAS NMR spectroscopy[J]. Chemistry of Materials, 2009, 22(3): 769-775.

[15] Zheng Y, Zhang P, Wu S Q, et al. First-principles investigations on the Na₂MnPO₄F as a cathode material for Na-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(6): A927-A932.

^{23}Na MAS NMR Spectroscopic Study of $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ as Cathode Material for Sodium-Ion Battery

HOU Xu, ZHONG Gui-ming, LIN Xiao-chen, LIU Zi-geng, WU Xiao-biao, YANG Yong*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ is one of the promising cathode materials for the sodium ion batteries. In the paper, we employed the *ex situ* X-ray diffraction and solid state NMR techniques to study the charge and discharge processes of this material, including the crystal structure and sodium sites changes. The *ex situ* X-ray diffraction patterns showed that two new diffraction peaks could be observed at 31° and 36° indicating an intermediate phase formed with the extraction of Na^+ . From the ^{23}Na MAS NMR spectrum of the material, three peaks were seen at -209 ppm, -258 ppm and -295 ppm, which can be assigned to Na1 + Na2, Na3 and Na4 sites in the crystal structure, respectively. The *ex situ* solid state NMR study demonstrated that the Na^+ in Na1 and Na2 sites deintercalated firstly compared to Na3 and Na4 sites. The signal peaks of intermediate phase appeared at -132 ppm and -330 ppm when charging to 4.2 V. The opposite phenomenon occurred during the discharge process.

Key words: sodium ion batteries; cathode material; $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$; ^{23}Na MAS NMR