

DOI: 10.13208/j.electrochem.140416

Artical ID:1006-3471(2014)06-0542-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(6): 542-546

Http://electrochem.xmu.edu.cn

喷雾干燥-高温烧结的 NaMnPO_4 制备及其电化学性能

林晓琛, 吴晓彪, 侯旭, 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: 采用喷雾干燥制备前驱体, 经高温烧结制得有电化学活性的钠离子电池 NaMnPO_4 正极材料. X 射线衍射 (XRD) 分析证明, 合成的 NaMnPO_4 材料为正交晶系、 $Pmnb$ 空间群的磷钠锰矿 (Natrophilite) 型材料. 扫描电镜 (SEM) 及透射电镜 (TEM) 结果显示, 喷雾干燥得到的前驱体为空心球粒子, 经高温烧结后, 该材料由粒径几十纳米的 NaMnPO_4 纳米晶一次颗粒及无定形碳网络结构相互连接组成的微米级二次颗粒构成. 电化学测试表明, NaMnPO_4/C 复合结构显著改善了材料的离子电导与电子电导, 首次报道电流密度为 $7.75 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、电压范围为 $1.0 \sim 4.5 \text{ V}$ (vs. Na^+/Na) 时, 钠离子电池 NaMnPO_4 正极材料的可逆放电比容量达 $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词: 钠离子电池; 正极材料; NaMnPO_4 ; 喷雾干燥; 电化学性能

中图分类号: O646

文献标识码: A

橄榄石 (Olivine) 型磷酸盐 (LiMPO_4 , $M = \text{Fe}, \text{Mn}$) 锂离子正极材料凭借 Fe、Mn 金属价格相对低廉, 以及较高的单电子转移容量 ($170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、稳定的循环性能和良好的热稳定性, 已在锂离子电池体系广泛应用^[1-3]. 而近年来低成本的钠离子电池^[4-5]磷酸盐 NaMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) 正极材料也受到越来越多的关注^[6-11].

NaFePO_4 与 LiFePO_4 材料的热力学稳定态结构及电化学性质存在差异. Ong^[12]与 Moreau^[8]通过理论计算发现, NaFePO_4 热力学稳定状态为磷铁钠矿 (Maricite) 型, 而非橄榄石 (Olivine) 型材料. Maricite 型的 NaFePO_4 材料虽与 Olivine 型的 LiFePO_4 材料其磷酸盐主体结构一致, 然而 Na^+ 和 Fe^{2+} 金属占据 $4a$ 和 $4c$ 位的情况与 LiFePO_4 完全相反. Maricite 型结构的 NaFePO_4 材料由于其钠离子传输通道受阻, 因此不具有电化学活性^[9-10, 12]. Moring^[6]及 Bridson^[7]在传统高温条件下合成的 Maricite 型 NaFePO_4 及 NaMnPO_4 材料均为非活性, 验证了理论计算的结果.

活性 Olivine 型的 NaMPO_4 材料为介稳态, 合成时需特别注意控制反应条件. Lee 等^[9]在 $65 \sim 100^\circ\text{C}$ 由拓扑反应制得纳米棒状的 $\text{Na}[\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$ ($M =$

$\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg}$) 材料. Moreau 与 Zhu 等^[8,11]则将 Olivine 型 LiFePO_4 先经化学脱锂得到 FePO_4 , 再经电化学嵌钠得到具有较高活性的 Olivine 型 NaFePO_4 材料.

此前 NaMPO_4 磷酸盐正极材料的研究主要集中于 NaFePO_4 , 而关于 NaMnPO_4 材料的报道甚少. 据研究 NaMnPO_4 除 Maricite 型材料之外, Natrophilite 型材料也同样具有热力学稳定状态^[10]. Shi 等^[3]由水热合成制得可负载 Au 颗粒的 Natrophilite 型 NaMnPO_4 微米管结构, 但并未报道其钠离子电池的电化学性能. 本文通过喷雾干燥制备前驱体, 而后经高温烧结合成 Natrophilite 型 NaMnPO_4 材料, 并首次报道了其电化学活性.

1 实验

1.1 NaMnPO_4/C 材料

将 $4.90 \text{ g Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 8.41 g 柠檬酸置于 100 mL 烧杯中, 加入去离子水混合搅拌 15 min , 又加入 0.84 g NaF 及 $2.30 \text{ g NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 低速搅拌直至溶液澄清, 然后高速搅拌 16 h , 得到混合均匀的液相溶液进行喷雾干燥. 喷雾干燥制备前驱体的过程如图 1 所示. 将前驱体压片, 氩气保护气氛 350°C 预烧 2 h , 再经 650°C 烧结 6 h 即可

得 NaMnPO_4/C .

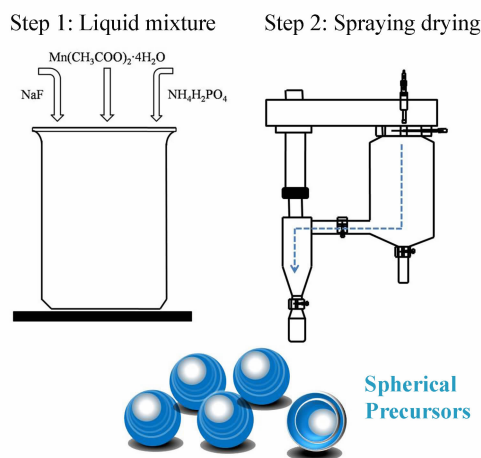


图 1 液相混合与喷雾干燥制备 NaMnPO_4 先驱体示意图
Fig. 1 Schematic plot showing the preparation of NaMnPO_4 spherical precursors by liquid mixing and spraying drying methods

1.2 材料表征

使用 X 射线衍射仪 (Rigaku Ultima IV, 日本理学) 测试材料 XRD 谱图, 管电流 15 mA, 管电压 35 kV, 扫描速率 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. 使用扫描电子显微镜 (S-4800 型, 日本 HITACHI) 及高分辨透射电子显微镜 (Tecnai F20, 荷兰 Philip-FEI) 观测材料形貌. 用元素分析仪 (Vario El III, 德国 Elementar) 测试 NaMnPO_4/C 材料碳含量.

1.3 电池组装与电化学性能测试

将 NaMnPO_4 材料、导电剂乙炔黑与粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按质量比 7:2:1 混合, 并加入适量 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 进行球磨. 将混匀后的浆料涂覆于处理的铝箔上, 干燥、压片即得正极片, 并与金属钠负极、隔膜 (Celgard 2300) 和电解液 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4 + \text{EC}:\text{PC}$ (1:1, by volume)) 组装成 CR2025 型纽扣电池.

使用充放电测试仪 (CT2001A, 武汉金诺) 测试扣式电池充放电性能, 30°C 恒流 ($7.75 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$), 电位区间 1.0 ~ 4.5 V (vs. Na^+/Na).

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为 NaMnPO_4 材料的 XRD 谱图. 从图可观察到, 其衍射峰与 Natrophilite 型 NaMnPO_4 标准谱图的衍射峰一致, 属正交晶系、 $Pmn2_1$ 空间群, 无

明显的杂相峰. 通过 Jade 5.0 软件计算材料晶胞参数: $a = 0.6904(6) \text{ nm}$, $b = 0.9079(5) \text{ nm}$, $c = 0.5120(4) \text{ nm}$, $V = 0.3210 \text{ nm}^3$, 与文献报道结果一致^[6].

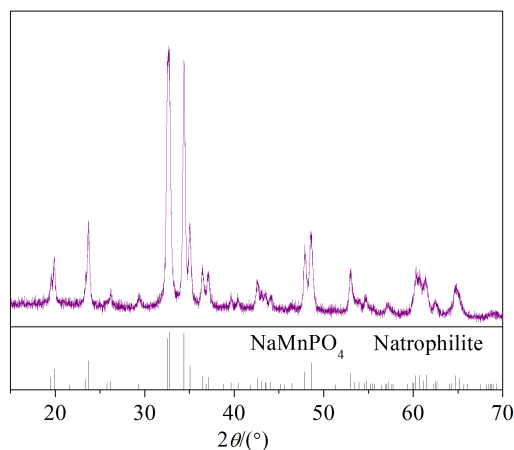


图 2 NaMnPO_4/C 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD pattern of the NaMnPO_4/C

2.2 SEM 及 TEM 形貌

从图 3A 与 3B 先驱体的 SEM 照片, 可观察到喷雾干燥得到的先驱体为直径 1 ~ 10 μm 相互间或分散或连接的空心球粒子. 先驱体烧结后, 空心球粒子破裂、成相并团聚成微米级的二次颗粒 (如图 3C). 这些微米级的二次颗粒由相互连接、颗粒大小约几十纳米的一次颗粒堆积而成, 且二次颗粒表面存在着一些孔隙 (图 3D). 由纳米颗粒组成的微米级多孔结构增大了电极与电解液间的接触面积, 确保充放电过程电解液的充分浸润, 有利于提高材料的电化学性能.

从图 4 NaMnPO_4 材料的 TEM 及 HRTEM 照片, 可发现 NaMnPO_4/C 复合材料的一次颗粒主要由无定形碳层与嵌入其中的 NaMnPO_4 纳米晶组成. 晶粒的晶面间距 0.341 nm, 对应于 Natrophilite 型 NaMnPO_4 材料的 (021) 晶面. 这种尺寸较小的 NaMnPO_4 纳米晶分散地嵌于无定形碳网络矩阵结构中, 确保了该材料良好的电化学性能.

2.3 电化学性能

从晶体结构上看, 介稳态 Olivine 型 NaMnPO_4 材料有离子传输通道, 具备电化学活性. 热力学稳定态 Maricite 型材料其金属原子占据位不同, 导致其不具备钠离子传输通道及电化学活性. 喷雾干燥结合高温烧结合成的 Natrophilite 型 NaMnPO_4 材

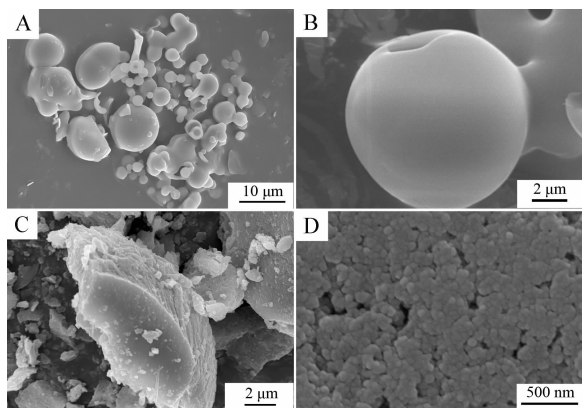


图 3 喷雾干燥的球形前驱体(A,B)、650 °C 烧结 NaMnPO₄ 材料(C,D)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the spherical precursors synthesized by spraying drying method (A, B) and the NaMnPO₄ material after sintering at 650 °C (C, D)

料, 其结构及原子位与活性的 Olivine 型材料及非活性的 Maricite 型材料均不同 (如图 5 所示): Olivine 型材料中 M^{2+} 占据 4c 位, Na^+ 占据 4a 位, Maricite 型材料中二者占据情况完全相反, 而 Natrophilite 型材料的 4a 和 4c 金属位 Mn^{2+} 与 Na^+ 各占 50%^[10]. 可以推断, Natrophilite 型 NaMnPO₄ 材料的特殊结构使其有一定数量 (~50%) 类似 Olivine 型结构的钠离子通道, 故有一定的电化学活性 (约 0.5 个电子转移理论容量, 即 77.5 mAh·g⁻¹).

图 6 给出 NaMnPO₄/Na 电池 20 周期充放电曲

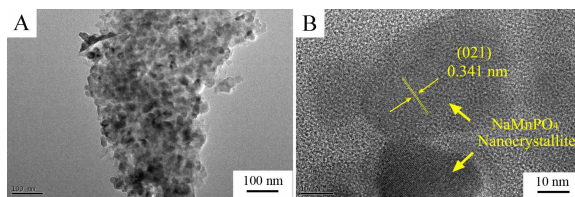


图 4 NaMnPO₄ 材料的 TEM(A)、HRTEM(B)照片

Fig. 4 TEM image (A) and HRTEM image (B) of the NaMnPO₄ material

线(A)和循环寿命曲线(B). 结果表明: 电流为 7.75 mA·g⁻¹ 时, NaMnPO₄ 材料首周期放电比容量可达 83 mAh·g⁻¹ (相当于 0.54 个电子转移理论容量), 5 周期内容量逐渐增加至 92 mAh·g⁻¹, 第 5 ~ 20 周期放电比容量逐渐趋于稳定 (90 mAh·g⁻¹). NaMnPO₄ 材料有约 0.5 个电子转移可逆容量, 与此前分析的 Natrophilite 型材料结构仅有一半钠离子迁移通道的推断相吻合. 电池充放电过程中, 钠离子在 NaMnPO₄ 材料的纳米晶内部及无定形碳网络的空隙间传输, 较小的纳米晶尺寸可有效地缩短钠离子传输距离, 从而提高材料的离子电导. 电子则可通过碳网络快速到达纳米晶表面发生电荷转移, 改善聚阴离子材料的电子电导, 因而能够实现 Natrophilite 型 NaMnPO₄ 材料的电化学活性.

3 结 论

通过液相混合、喷雾干燥得前驱体, 经高温烧结制得 Natrophilite 型 NaMnPO₄/C 材料. 该复合结构

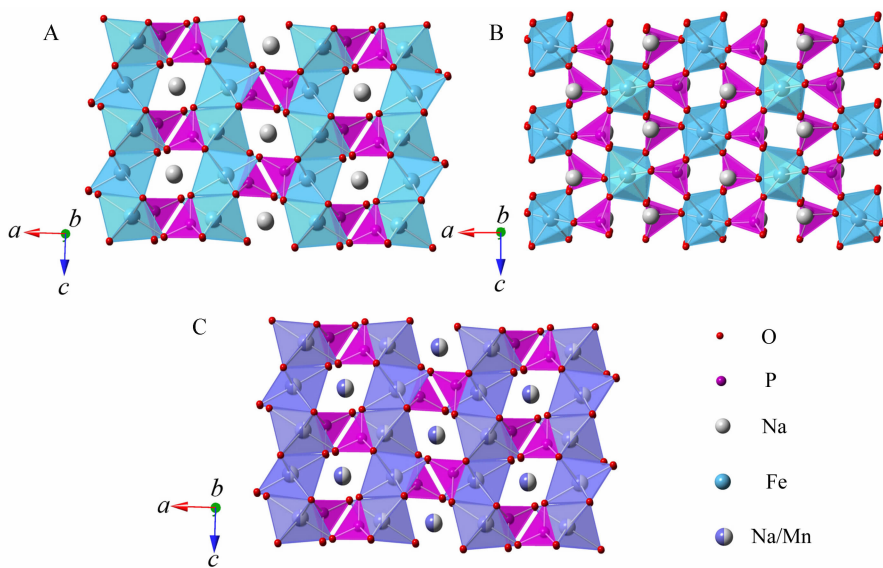


图 5 (101)晶面 Olivine 型 NaFePO₄(A)、Maricite 型 NaFePO₄(B)和 Natrophilite 型 NaMnPO₄(C)的晶体结构图

Fig. 5 The crystal structures of Olivine NaFePO₄ (A), Maricite NaFePO₄ (B) and Natrophilite NaMnPO₄ (C) along the (101) plane

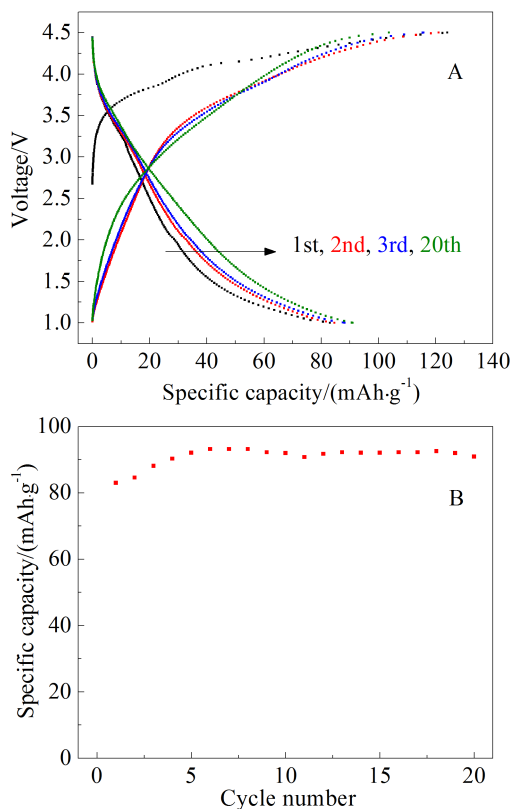


图6 $\text{NaMnPO}_4/\text{Na}$ 电池 20 周期充放电曲线(A)和循环寿命曲线(B)

Fig. 6 Charge and discharge curves of $\text{NaMnPO}_4/\text{Na}$ cell during the first 20 cycles (A) and the corresponding cycle performance (B)

材料由无定形碳网络结构与嵌入其中的 NaMnPO_4 纳米晶共同组成,能够显著改善材料的离子与电子传导.比较了3种结构(Olivine型、Maricite型及Natrophilite型) NaMPO_4 材料的钠离子通道及局部结构差异.首次报道Natrophilite型 NaMnPO_4 材料的电化学活性(可逆比容量 $90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,约0.5个电子转移容量),此容量与该材料的结构特征相符合.

参考文献(References):

[1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing

rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.

- [2] Gong Z, 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.
- [3] Yuan L X, Wang Z H, Zhang W X, et al. Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(2): 269-284.
- [4] Palomares V, Serras P, Villaluenga I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(3): 5884-5901.
- [5] Slater M D, Kim D, Lee E, et al. Sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(8): 947-958.
- [6] Moring J, Kostiner E. The crystal structure of NaMnPO_4 [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1986, 61(3): 379-383.
- [7] Bridson J N, Quinlan S E, Tremaine P R. Synthesis and crystal structure of maricite and sodium iron(III) hydroxophosphate[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(3): 763-768.
- [8] Moreau P, Guyomard D, Gaubicher J, et al. Structure and stability of sodium intercalated phases in olivine FePO_4 [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(14): 4126-4128.
- [9] Lee K T, Ramesh T N, Nan F, et al. Topochemical synthesis of sodium metal phosphate olivines for sodium-ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(16): 3593-3600.
- [10] Tripathi R, Wood S M, Islam M S, et al. Na-ion mobility in layered $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ and olivine $\text{Na}[\text{Fe},\text{Mn}]\text{PO}_4$ [J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(8): 2257-2264.
- [11] Zhu Y, Xu Y, Liu Y, et al. Comparison of electrochemical performances of olivine NaFePO_4 in sodium-ion batteries and olivine LiFePO_4 in lithium-ion batteries [J]. Nanoscale, 2013, 5(2): 780-787.
- [12] Ong S P, Chevrier V L, Hautier G, et al. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3680-3688.
- [13] Shi F, Rocha J, Trindade T. Synthetic NaMnPO_4 microtubules[J]. Materials Letters, 2005, 59(6): 652-655.

Synthesis of NaMnPO_4 by Spraying Drying-High Temperature Sintering and Its Electrochemical Performance

LIN Xiao-chen , WU Xiao-biao , HOU Xu , 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: As a cathode material for sodium ion batteries, NaMnPO_4/C nanocomposite is successfully synthesized by the combination of spraying drying and high temperature sintering methods. The crystal structure of the as-synthesized phosphate material is confirmed as the natrophilite NaMnPO_4 , which possesses orthorhombic symmetry and $Pmn2_1$ space group. It is shown that the precursors are hollow spherical particles and the obtained product consists of micro-scaled secondary particles, which are composed of NaMnPO_4 nanocrystallites (tens of nanometres) and amorphous carbon networks. The ionic and electronic conductivities of NaMnPO_4 are both effectively enhanced with the help of this nanocomposite structure. In addition, the differences in the Na^+ -diffusion channel and local structures among the three types of NaMPO_4 , i.e. olivine, maricite and natrophilite, are also discussed. The electrochemical tests show that the natrophilite NaMnPO_4 can deliver the reversible capacity of $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $7.75 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ when cycled in the voltage range of $1.0 \sim 4.5 \text{ V}$ (vs. Na^+/Na).

Key words: sodium ion batteries; cathode material; NaMnPO_4 ; spraying drying; electrochemical performance