

DOI: 10.13208/j.electrochem.150422

Artical ID:1006-3471(2015)04-0332-04

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(4): 332-335

Http://electrochem.xmu.edu.cn

钠离子电池 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ 正极材料的合成、结构及其电化学性能研究

李首顶¹, 郭江淮¹, 谢 勇², 宓锦校³, 杨 勇^{1,2*}

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

2. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361005; 3. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 首次采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合正极材料. X 射线衍射(XRD)和 Rietveld 结构精修结果表明,合成的 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ 材料为单斜晶系、 Pn 空间群. 红外光谱(FTIR)结果证实材料中不含有 Na_2SiO_3 和 SiO_2 等杂质. 电化学测试结果表明,该材料在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4/\text{PC}$ 电解液中,电流密度为 $14\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、电压范围为 $1.5\sim 4.2\text{ V}$ (vs. Na^+/Na)测试条件下,其首次可逆放电比容量高达 $113\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

关键词: 钠离子电池; $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$; 溶胶-凝胶法; 电化学性能

中图分类号: O646

文献标识码: A

近年来,钠离子电池凭借原材料资源丰富和成本低等特点得到研究者的广泛关注,有望成为新一代储能体系^[1-2]. 正极材料是电池的重要组成部分,主要包括过渡金属氧化物,如 NaMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Cr}$), 聚阴离子化合物,如 NaFePO_4 和 NaVPO_4F 等^[3]. 聚阴离子材料由于其稳定的框架结构,具有很好的热稳定性和循环稳定性,同时兼具环境友好和廉价等优点,是很有发展前景的钠离子电池正极材料^[4-5].

硅酸盐材料资源丰富、成本低、无污染. Na_2MSiO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) 作为钠离子电池正极材料具有稳定的 SiO_4 框架结构,理论上允许两个 Na^+ 可逆脱嵌,理论比容量很高 ($278\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),近年来逐渐引起研究者关注. 2011 年 Duncan 等^[6] 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$, 指出其结构为单斜相,空间群为 Pn , 但没有相应电化学性能的报道. 2014 年 Chen 等^[7] 报道了 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ 作为钠离子电池正极材料的可能性,采用离子液体作为电解液,电池在 363 K 及 0.1C 倍率可逆容量达到 $125\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 且具有较好的循环性能. 然而该工作所合成的材料相纯度较低,含有明显的 MnO 杂质相,且采用离子液体做为电解液,其与电极材料相

容性较差、价格较昂贵^[8].

本文中,作者采用改进的溶胶-凝胶法合成了原位碳包覆的 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料,具有单斜相结构, Pn 空间群. 该材料常温下在有机电解液体系 ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4/\text{PC}$) 中具有一定的电化学活性,且在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下具有较高的比容量和良好的循环性能.

1 实验

1.1 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 材料

称取 CH_3COONa 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与柠檬酸于 100 mL 圆底烧瓶,加入 40 mL 去离子水常温搅拌 2 h 至反应物完全溶解,得无色透明溶液. 然后加入正硅酸乙酯和乙二醇,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 h 形成凝胶. 将凝胶烘干压片,在氩气保护下 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 5 h , 再经 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 10 h 即得黑色 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料.

1.2 材料表征

使用 Rigaku Ultima IV 型粉末 X 射线衍射仪(日本理学)测试材料 XRD 谱图,管电压 40 kV ,管电流 40 mA ,扫描速率 $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$. 使用 Rietveld 结构精修对 XRD 数据拟合分析. 使用 Nicolet Avatar 360 FTIR 红外光谱仪(美国 Nicolet)检测样品中官

能团情况. 使用扫描电子显微镜 (Sigma 型, 德国 Zeiss) 及透射电子显微镜 (JEM 2100, 日本电子) 观测材料的形貌. 使用 Vario ELIII 型元素分析仪 (德国 Elementar) 测试 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 材料的碳含量.

1.3 电池组装与电化学性能测试

将 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 材料、导电剂乙炔黑与粘接剂聚二偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 8:1:1 混合, 加入适量分散剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 进行球磨. 将得到的浆料均匀地涂覆于处理过的铝箔上, 干燥、压片即得正极片, 其中活性物质负载量为 2~3 mg, 并与金属钠负极、隔膜 (Celgard 2300) 和电解液 ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaClO}_4/\text{PC}$) 组装成 CR2025 扣式电池.

使用充放电测试仪 (CT2001A, 武汉金诺) 测试电池充放电性能, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒流 ($14\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), 电位区间 $1.5\sim4.2\text{ V (vs. Na}^+/\text{Na)}$.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为溶胶-凝胶法合成 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料的 XRD 谱图. 通过 Rietveld 法精修分析, 指认其为单斜晶系, 空间群为 Pn , 晶体结构如图 2 所示, 晶胞参数为 $a = 0.72196\text{ nm}$, $b = 1.11910\text{ nm}$, $c = 0.54136\text{ nm}$, $\beta = 89.96^\circ$, $V = 0.43739\text{ nm}^3$.

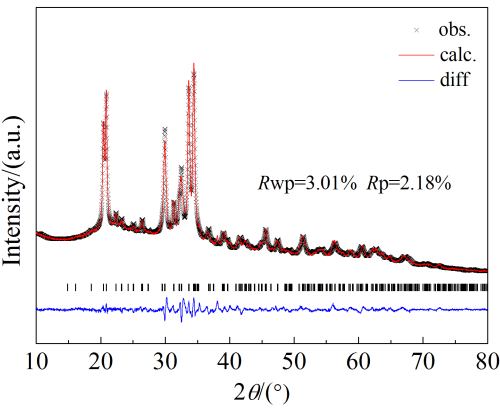


图 1 Rietveld 法得到的 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ 的 XRD 精修图谱
Fig.1 XRD pattern with the Rietveld refinement of $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$

图 2 为 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ 的晶体结构图. $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ 为正交结构, MnO_4 四面体与 SiO_4 四面体共顶点交替连接形成三维框架结构, Na 原子位于聚阴离子沿 b 方向形成的隧道中.

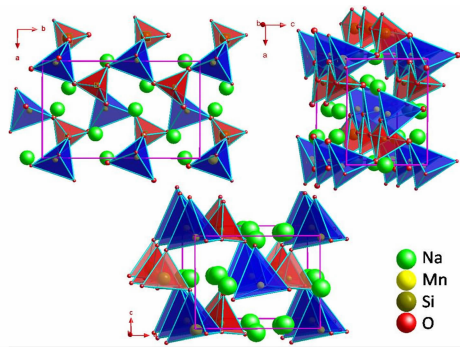


图 2 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ 的晶体结构示意图
Fig. 2 Theoretical crystal structure of $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$

2.2 FTIR 分析

图 3 为溶胶-凝胶法合成 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料的红外光谱图. 其中, 900 cm^{-1} 附近的吸收峰是 Si—O 键伸缩振动引起的, 为正硅酸根的特征吸收谱带, 530 cm^{-1} 附近的吸收峰来自 O—Si—O 键的弯曲振动和 Mn—O 键的伸缩振动^[9-10]. SiO_3^{2-} 中 O—Si—O 的特征吸收峰在 730 cm^{-1} 附近, 而图谱中未检测到此位置的吸收, 因此可排除材料中含有 Na_2SiO_3 或 SiO_2 等物种^[9]. 结合 XRD, 作者推测所制备的材料为晶态 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ 和非晶态的碳构成的复合材料.

2.3 SEM 及 TEM 形貌

图 4A、4B 为采用溶胶-凝胶法制备的 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 的 SEM 图. 从图 4 中可以看出, 采用溶胶-凝胶法制备的 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 材料二次颗粒较大, 达到微米级别. 但在高放大倍数下, 可以看出材料的一次颗粒仅有几十纳米, 一次粒径大小分布均匀. 图 4C、4D 为溶胶-凝胶法制备的

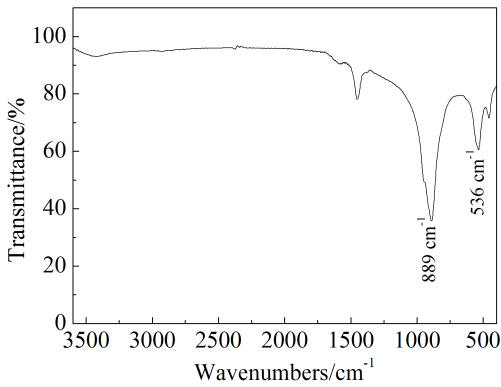


图 3 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 的红外光谱图
Fig.3 Infrared spectrum of $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$

$\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 的 TEM 图. 可以更清楚地看出, 材料二次颗粒约为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$, 同时可以清楚地看到一层无定型的碳层包覆在 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ 晶相表面, 其厚度在 5 nm 左右.

以上结果表明, 溶胶-凝胶法使得反应物在原子级别均匀地混合, 同时, 在高温烧结的条件下, 有机基团分解形成的碳起到分散剂的作用, 有效抑制了晶粒长大, 降低了一次颗粒的尺寸. 较小的颗粒度缩短了钠离子在电极材料中的扩散距离, 同时, 碳包覆在材料表面显著提高了材料的电子电

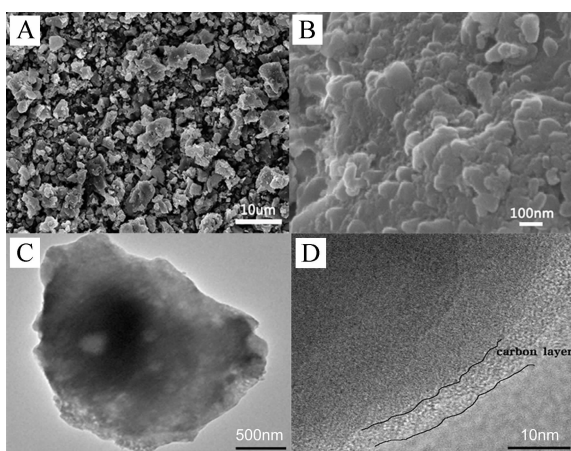


图 4 不同放大倍数下 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 的 SEM(A,B)及 TEM(C,D)照片

Fig. 4 SEM(A,B) and TEM(C,D) images of $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ at different magnifications

导率, 有利于改善材料的电化学性能.

2.4 电化学性能

图 5 为 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 材料在 $14 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的前 20 周充放电曲线和循环性能曲线. 对于聚阴离子材料, 提高电池测试温度能够提高电极材料中离子活性, 改善电化学性能, 本文中电池测试温度选择为 60°C . 可以看出, 首周充电电压平台出现在 3.0 V 附近, 且放电比容量达到了 $113 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 对应 0.82 个钠离子可逆脱嵌. 从循环性能曲线可以观察到, 该材料首周库仑效率仅为 70% , 以后效率逐步增加, 循环 5 周后库仑效率稳定在 95% 以上. 材料循环 20 周的放电比容量仅为 $53 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 有关 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ 容量衰退较快的原因, 作者初步推测可能是材料中 Mn^{3+} 的姜-泰勒效应所导致材料结构畸变以及有机电解液在高温条

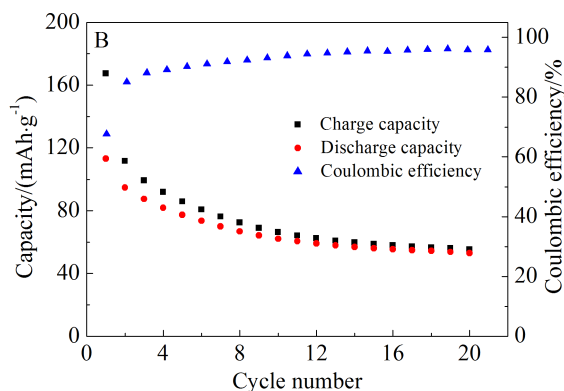
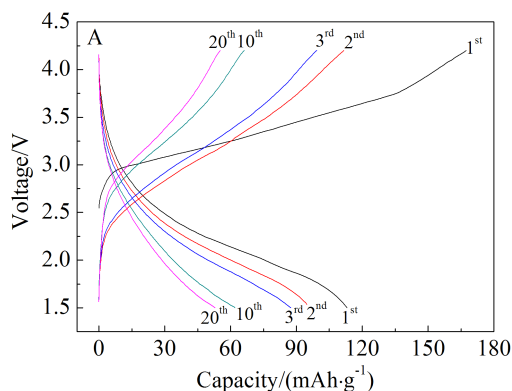


图 5 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 的电化学性能图 A. 不同循环次数下充放电曲线; B. 循环容量曲线

电流密度: $14 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 电位区间: $1.5 \sim 4.2 \text{ V}$, 测试温度: 60°C

Fig. 5 Electrochemical performances of $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$

A. Discharge-charge curves for different cycles; B. Cycling performance Rate: $14 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; Potential window: $1.5 \sim 4.2 \text{ V}$; Testing temperature: 60°C

件下分解较快所致.

图 6 为经过不同充放电周数之后极片的非原位 XRD 谱图. 从图 6 中可以看出, 电极材料随着充放电循环的进行发生了明显的非晶化现象, 进而影响到其循环稳定性. 然而, 非晶化之后的材料仍然具有一定脱嵌钠离子能力 (如图 5, 充放电 20 周之后仍具有约 $50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 比容量), 有关材料中详细的电化学脱嵌钠离子机理尚需进一步研究, 有关的研究工作正在进行中.

3 结 论

通过改进的溶胶-凝胶法首次制备出纯相的 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料. $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ 具有单斜结构, 空间群为 Pn . 复合材料中均匀的碳网络包覆使得 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ 材料电子电导显著改善. 该材料

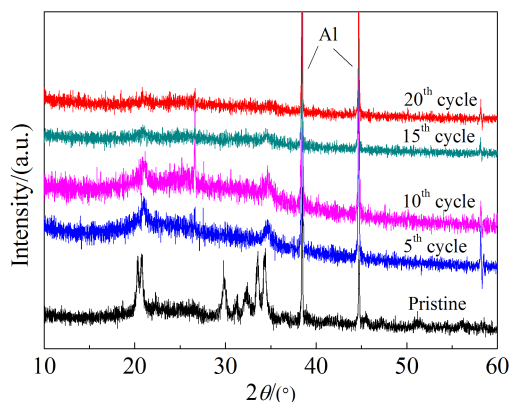


图6 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 材料经过不同循环周数后的非原位 XRD

Fig. 6 *Ex-situ* XRD patterns of $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ material after different charge-discharge cycles

在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4/\text{PC}$ 电解液中, 电流密度为 $14\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、电压范围为 $1.5\sim 4.2\text{ V}$ (vs. Na^+/Na) 测试条件下, 其首次可逆放电比容量高达 $113\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 相当于 0.82 个电子转移容量. 但 $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ 材料经过多次充放电之后发生非晶化, 其电化学脱嵌钠机理仍需进一步研究.

参考文献(References):

- [1] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11636-11682.
- [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] Kim S W, Seo D H, Ma X H, et al. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7): 710-721.
- [4] Masquelier C, Croguennec L. Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(8): 6552-6591.
- [5] 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.
- [6] Duncan H, Kondamreddy A, Mercier P H J, et al. Novel *Pn* polymorph for $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and its electrochemical activity as a cathode material in Li-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(24): 5446-5456.
- [7] Chen C Y, Matsumoto K, Nohira T, et al. $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ as a positive electrode material for sodium secondary batteries using an ionic liquid electrolyte[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 45: 63-66.
- [8] MacFarlane D R, Tachikawa N, Forsyth M, et al. Energy applications of ionic liquids[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 232-250.
- [9] Tarte P. Infrared spectroscopic study of ortho-silicates and orthogermantates[J]. *Spectrochimica Acta*, 1962, 18(4): 467-483.
- [10] Pires A M, Davolos M R. Luminescence of europium(III) and manganese(II) in barium and zinc orthosilicate[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(1): 21-27.

Synthesis, Structure and Electrochemical Performance of $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ Cathode Material for Na-Ion Batteries

LI Shou-ding¹, GUO Jiang-huai¹, XIE Yong², MI Jin-xiao, YANG Yong^{1,2*}

(1. *State Key Lab of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*; 2. *College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*; 3. *College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract: As a promising cathode material for sodium ion batteries, pure phase $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite was successfully synthesized by a sol-gel method with a citric acid as a complex agent. The as prepared material was characterized by XRD, FTIR, SEM and TEM techniques. XRD and Rietveld refinement results indicated that the sample was indexed as monoclinic structure with space group of *Pn*. It was observed by SEM and TEM that the obtained product consisted of micro-scaled secondary particles, which were composed of NaMnSiO_4 nanocrystallites and amorphous carbon network. More importantly, the uniform carbon network in the nanocomposite greatly enhanced the electronic conductivity of the material, thus, resulted in the impressive electrochemical performance. The electrochemical tests showed that the $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ could deliver a reversible capacity of $113\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (vs. Na^+/Na) at a current density of $14\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ within $1.5\sim 4.2\text{ V}$ when $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4 + \text{PC}$ was used as the electrolyte.

Key words: sodium ion battery; $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$; sol-gel method; electrochemical performance