

一步法合成碳包覆 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料的制备及电化学性能

张威龙, 李桦林, 庞刚, 张庆安

(安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽马鞍山 243032)

摘要:以 MnCO_3 为锰源, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为碳源和钠源, 采用一步固相法制备碳包覆 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (NMO/C) 正极材料, 对材料的晶体结构、微观组织形貌进行表征分析, 探究 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 对 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 晶体结构的影响; 采用 NMO/C 组装纽扣电池进行循环伏安和首圈充放电测试, 探究 NMO/C 材料的电化学性能。结果表明: NMO/C 材料具有三维隧道结构, 空间群为 Pbam, 形貌为长棒状, 且表面均匀包覆一层 2~3 nm 的碳层; NMO/C 正极材料表现出比较优异的长循环寿命和倍率性能, 0.5 C 倍率下的首圈放电比容量为 $113.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 1 000 圈后的放电比容量仍有 $74.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 65.5%; 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 C 倍率下的放电比容量分别为 121.1, 115.7, 113.4, 110.3, $103.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这是由于碳包覆层不仅可提高 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料的导电性, 还可阻碍其与电解液直接接触, 抑制 Mn^{3+} 的溶解, 致使 NMO/C 材料表现出优异的电化学性能。

关键词: 钠离子电池; $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$; 三维隧道结构; 碳包覆; 电化学性能

中图分类号: TQ 131.12; TM 912 **文献标志码:** A **doi:** 10.12415/j.issn.1671-7872.23185



Preparation and Electrochemical Performance of Carbon-coated $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Cathode Material Synthesized by One-step Method

ZHANG Weilong, LI Hualin, PANG gang, ZHANG Qingan

(School of Materials Science & Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

Abstract: Taking MnCO_3 as manganese source and $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as carbon and sodium sources, the carbon-coated $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (NMO/C) cathode material was prepared by one-step solid-state reaction. Its crystal structure and microstructure morphology were analyzed to explore the influence of $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and Na_2CO_3 on the crystal structure of NMO/C. The coin cells assembled with NMO/C were constructed the cyclic voltammetry and first charge and discharge tests to investigate the electrochemical performance of NMO/C materials. The results indicate that the NMO/C materials has three-dimensional tunnel structure with the space group of Pbam, and its morphology is a long rod-like particle, which is covered uniformly with 2–3 nm carbon layer. When is used as the cathode material of sodium-ion half cells, the NMO/C cathode materials shows excellent long-term cycling stability and rate performance, with discharge specific capacity of $113.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ for the first cycle and $74.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 1 000 cycles at 0.5 C, which the capacity retention is 65.5%. The discharge specific capacities are 121.1, 117.4, 112.7, 105.6, and $98.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at rates of 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 C, respectively. These improvements are attributed to the

收稿日期: 2023-12-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52171197)

作者简介: 张威龙 (1996—), 男, 河南西华人, 硕士生, 主要研究方向为钠离子电池正极材料。

通信作者: 张庆安 (1968—), 男, 安徽池州人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为新型能源材料。

引文格式: 张威龙, 李桦林, 庞刚, 等. 一步法合成碳包覆 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料的制备及电化学性能 [J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2024, 41(3):248-255.

carbon-coating layer, which can not only effectively improve the electrical conductivity of the $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, but also hinder its direct contact with the electrolyte and inhibit the dissolution of Mn^{3+} . Therefore, the carbon-coated $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ cathode material shows excellent electrochemical performance.

Keywords: sodium-ion batteries; $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$; three-dimensional tunnel structure; carbon coating; electrochemical performance

随着全球工业化、现代化进程的不断深入,对化石能源的需求与日俱增。化石能源是有限资源,根据世界能源理事会的统计数据,石油产量在2035年后将开始下降,天然气也将在2040年左右达到峰值,煤的峰值产量在2025年后。这意味着我们将面临化石能源储量的枯竭和供应不足的问题。国家“十四五”规划提出的“碳中和、碳达峰”明确了我国经济社会发展全面绿色转型的目标要求,开发和利用可再生的清洁能源,如风能、水能、太阳能等成为缓解当今社会能源危机和环境污染的重要措施^[1-2]。但清洁能源一定程度受地域性和间歇性等因素的制约,实际利用率较低,因此需开发大规模储能技术以便快捷高效地利用和储存清洁能源^[3]。锂离子电池因能量密度高、无记忆效应、低自放电和性能安全等优点,被广泛用于笔记本电脑、手机等便携式电子产品,并逐渐用于两轮电车及新能源电动汽车^[4]。然而,锂离子电池的大规模应用会导致锂资源的短缺和高成本,限制了其在储能上大规模应用。钠资源丰富、分布广泛,钠离子电池的工作机理与锂离子电池相似,可作为锂离子电池的1种补充,有望成为新能源电池领域的重要研发方向^[5-7]。因此,研发制备钠离子电池电极材料对于缓解锂资源的短缺问题有重大的现实意义。

目前,钠离子电池处在从基础研究逐步开始产业化的阶段。正极材料的结构和性能是影响钠离子电池能量密度、循环寿命等性能的关键因素。 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 作为1种钠离子电池正极材料,具有典型的隧道型结构,属于正交晶系,空间群为Pbam,主要是由 MO_6 八面体和 MO_5 四棱锥构成的S形隧道,其开放性的三维隧道型结构有利于大尺寸钠离子的嵌入和脱出,使材料具有较好的循环稳定性及倍率性能^[8-9]。但是在充放电过程中, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 材料晶体结构中高自旋的 Mn^{3+} 引起的Jahn-Teller效应会导致材料表面Mn的溶解^[10],且电解液与电极材料表面直接接触易发生副反应,使部分电极材料溶解^[11],进而导致 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 材料晶体结构稳定性降低,容量快速衰减^[12]。碳包覆可提高材料表面电子电导率和离子迁移速率,且可防止 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 材料与电解液发生直接接触,抑制Mn的溶解和Jahn-Teller效

应的发生,从而提高材料的倍率性能以及循环稳定性^[13-15]。因此,可通过对 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料进行表面包覆来改善其电化学性能,常用的包覆材料有 Na_2MnO_4 ^[16], In_2O_3 ^[17], Al_2O_3 ^[18]以及碳材料^[19]等,其中结构及热稳定性较好的碳材料对 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 的改性效果好。鉴于此,以 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 作为钠源制备 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料,探讨碳包覆层对 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料晶体结构、微观组织和电化学性能的影响,以期获得具有长循环寿命和高倍率性能的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料。

1 实验原料与过程

1.1 实验原料

二水合柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)分析纯,阿拉丁试剂有限公司;碳酸锰(MnCO_3)分析纯,阿拉丁试剂有限公司;碳酸钠(Na_2CO_3)分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 材料的制备

按化学计量比称取 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 MnCO_3 ,其中 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 过量5%(质量分数),将两者置于行星球磨机罐中混合,球料比为20:1;再加入适量酒精(分散剂),以350 r/min的速度充分混合球磨8 h。将混合均匀的物料置于60℃的鼓风干燥箱中烘干4 h,得到前驱体。再将该前驱体在马弗炉中以5℃/min的速度升温至800℃,在空气气氛中高温煅烧12 h后,自然冷却至室温得到碳包覆 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料,标记为NMO/C。改变钠源,其他合成条件不变,将 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 替换成 Na_2CO_3 ,按上述步骤制备得到非碳包覆 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料,标记为NMO。

1.2.2 材料的表征

采用X射线衍射仪(X ray diffraction, XRD, Rigaku MiniFlex 600)表征材料的晶体结构;采用场发射扫描电子显微镜(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM, NANO SEM430)和透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM, JEM-2100)表征材料的微观组织形貌;通过能量色散X射线光谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS,

INCA X Max 80) 获得材料的元素分布; 采用热重分析仪 (thermal-gravimetric analyzer, TGA, DTG-60H) 测试样品的碳含量; 采用拉曼光谱仪 (Raman spectrometer, XploRA PLUS) 分析样品的碳石墨化程度。

1.2.3 电化学性能的测试

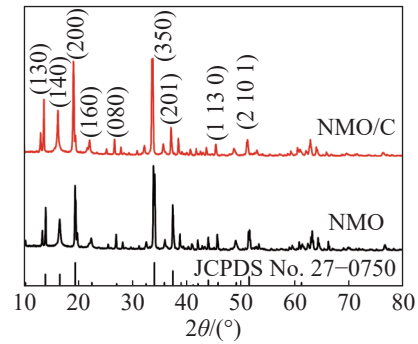
将制备的正极材料、导电炭黑 (Super P) 和黏结剂 (PVDF) 按 85:10:5 的质量比混合, 加入适量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 研磨均匀得到电极浆料; 将其涂覆在铝箔表面, 再将铝箔放入 110 °C 的真空干燥箱中真空烘干 12 h, 待自然冷却至室温将其冲裁成 $\Phi 12$ mm 的极片, 用于组装纽扣电池, 涂膜质量约 2 mg/cm^2 。以 $\Phi 12$ mm 的极片为正极、玻璃纤维 (whatman GF/F) 为隔膜、金属钠片为负极、1 mol/L NaPF₆ 的碳酸丙烯酯 (PC) 为电解液, 以氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 为电解液添加剂 (体积为电解液体积的 5%), 在充满氩气的手套箱中组装 CR2032 型纽扣电池。静置 24 h 后, 采用蓝电电池测试系统对组装的纽扣电池进行恒流充放电测试, 采用 CHI660 型电化学工作站对电池进行循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 和电化学阻抗 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测试。

2 结果与讨论

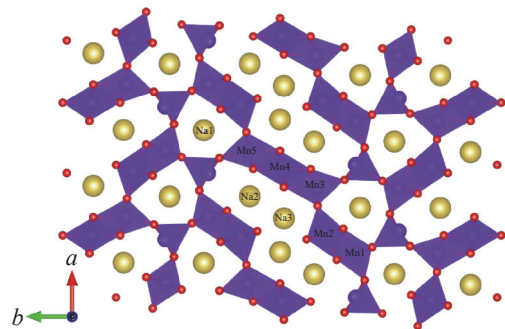
2.1 晶体结构和形貌表征

NMO/C 与 NMO 样品的 XRD 图谱及 Na_{0.44}MnO₂ 的晶体结构如图 1。由图 1(a) 可看出: 2 种样品的衍射峰均与正交晶系结构的 Na₄Mn₅O₁₈ 标准图谱 (Pbam, JCPDS NO.27-0750) 对应; 样品相纯度较高, 无 P2-Na_{0.67}MnO₂ 和 Mn₂O₃ 等杂相。其中: NMO/C 材料衍射峰强度较高, 且较尖锐, 表明相同热处理工艺下 NMO/C 具有更高的结晶度; 在 NMO/C 样品中未发现碳的特征峰, 这可能是由于碳含量过低或以非晶形式存在^[20] 所致。由图 1(b) 可看出: 三维隧道结构是由 MnO₅ 四棱锥和 MnO₆ 八面体共棱连接形成的链组成, 形成的 2 种隧道结构分别为大 S 形和小五边形; 在这种隧道型结构中存在 3 种 Na 位点, 小五边形隧道被 Na1 完全占据, 大 S 形隧道被 Na2 和 Na3 占据, 其中 Na2 占据 2/3, Na3 占据 1/3, 大 S 形隧道中的 Na⁺ 可进行可逆脱嵌, 而小五边形隧道里的 Na⁺ 不能进行可逆脱嵌; 在这种晶体结构中 Mn 有 5 个晶体学位点, 其中 Mn⁴⁺ 占据 Mn1, Mn3 和 Mn4 的位置, Mn³⁺ 占据 Mn2 和 Mn5 的位置^[21-22]。Na_{0.44}MnO₂

这种独特的三维隧道结构不仅可给钠离子提供快速扩散的通道, 还可缓解钠离子在嵌入和脱出过程中产生的晶格应力, 属于“零应变材料”, 有利于提高材料的循环寿命及倍率性能。



(a) XRD



(b) 晶体结构

图1 NMO/C 和 NMO 的 XRD 及晶体结构

Fig. 1 XRD pattern of NMO/C and NMO as well as crystal structure

图 2 为 NMO/C 与 NMO 材料的 SEM, HR-TEM 和 EDS 形貌。从图 2(a), (b) 可看出: Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 和 Na₂CO₃ 作为钠源对 Na_{0.44}MnO₂ 的微观组织结构有一定程度的影响, 2 种钠源材料合成的 Na_{0.44}MnO₂ 均呈现出棒状显微结构, 但棒状结构的长径比有所区别。NMO/C 材料的长径比较小, 长度为 0.5~3.0 μm, 宽度为 400~800 nm; NMO 材料的长径比较大, 长度为 1.0~4.0 μm, 宽度为 200~600 nm。钠离子沿着 c 轴方向进行脱嵌, 若棒状结构的长径比过大会导致钠离子的扩散路径变长, 材料的倍率性能降低; 较小的长径比可缩短钠离子的扩散路径, 有利于提高电极材料克容量的发挥及倍率性能^[23]。为进一步观察 NMO/C 材料的微观结构, 对其进行高分辨透射 (HR-TEM) 测试, 结果如图 2(c)。从图 2(c) 可看出: Na_{0.44}MnO₂ 材料的晶格条纹中晶面间距 $d=0.438 \text{ nm}$, 对应 (200) 晶面, 且表面覆盖一层 2~3 nm 厚的碳层。表明 NMO/C 材料具有较高的结晶度, 且棒状结构的生长方向与 (200) 晶面平行, 这与

XRD 的测试结果相符合。由图 2(d) 可看出:棒状形貌的颗粒上均匀分布 Na, Mn, O, C 元素,进一步证实采用 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料在空气气氛下制备 NMO/C 正极材料有碳元素的存在,没有完全被烧损。

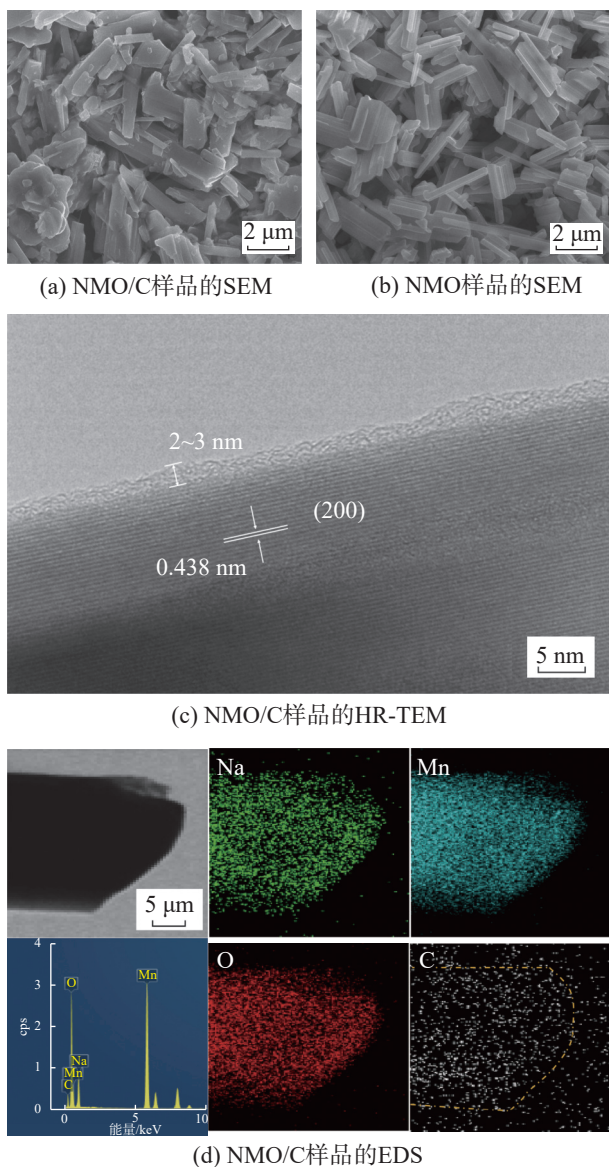
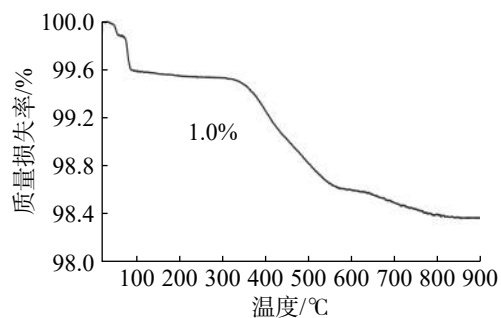
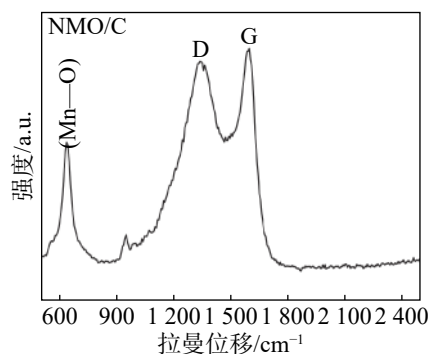


图2 NMO/C 和 NMO 的 SEM, HR-TEM 和 EDS
Fig. 2 SEM, HR-TEM and EDS of NMO/C and NMO

图 3 为 NMO/C 的热重曲线和拉曼光谱。由图 3(a) 可看出:从室温到 100 °C 范围内, NMO/C 的失重为吸附水的质量损失; 100~600 °C 范围, 失重为碳的质量损失, 故可得出 NMO/C 正极材料中碳的质量分数约 1.0%。由图 3(b) 可看出: 在 639.9 cm^{-1} 处的峰带是由于 Mn—O 的伸缩震动引起的, 在 $1338.7, 1596.9\text{ cm}^{-1}$ 处存在 2 个明显的峰带, 根据文献 [16], 分别对应碳材料中的无序碳和石墨化碳, 进一步证实碳元素的存在。



(a) NMO/C 的热重曲线



(b) NMO/C 的拉曼光谱

图3 NMO/C 的热重曲线和拉曼光谱

Fig. 3 TGA curve and Raman spectrum of NMO/C

2.2 电化学性能分析

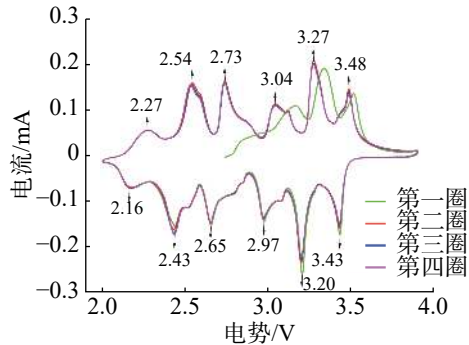
在电压范围为 2.0~3.9 V、扫描速率为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下, NMO/C 和 NMO 电极材料的 CV 与首圈充放电测试结果如图 4。

由图 4(a), (b) 可看出: 在 CV 测试过程中, 2 种材料显示出 6 对氧化还原峰, 说明在充放电过程中均发生多次两相转变^[24]。以 NMO/C 的 CV 曲线为例, 6 对氧化峰分别位于 2.27, 2.54, 2.73, 3.04, 3.27, 3.48 V 左右, 对应的还原峰分别位于 2.16, 2.43, 2.65, 2.97, 3.20, 3.43 V 左右。氧化峰与还原峰之间的电位差较小, 说明电极反应具有较小的极化现象和较高的可逆性能; 前四圈的 CV 曲线重合性较好, 表明 NMO/C 电化学稳定性较好^[25]。

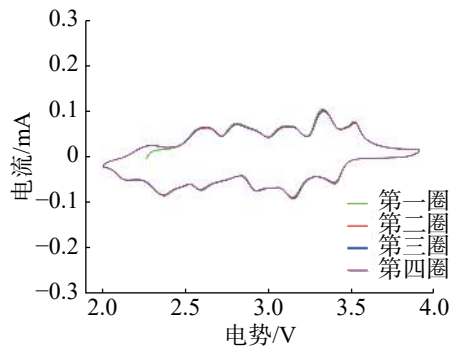
由图 4(c) 可看出: 第二圈的 CV 曲线中, NMO/C 氧化还原峰间的电位差比 NMO 的小, 且峰值电流显著大于 NMO, 表明 NMO/C 电极材料具有更好的电子导电性能, 这与其表面包覆的碳层有关^[26]。

由图 4(d) 可看出: 2 种电极材料在 0.1 C 下的首圈充放电过程中存在多个充放电电压平台, 分别对应于图 4(a) 和 (b) CV 曲线的氧化还原峰电位; NMO/C 正极材料具有较高的首圈充电比容量 ($74.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 和放电比容量 ($121.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 接近 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 的理论比容量 ($121.0\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)^[27], 而 NMO 正极材料的首圈充放电比容量较低, 仅 $60.1, 114.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

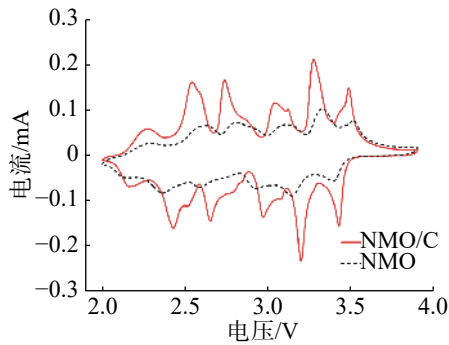
这是由于碳包覆提高了 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 材料的电子导电性,且 NMO/C 材料较小的长径比可缩短钠离子的扩散路径,利于电极材料克容量的发挥。



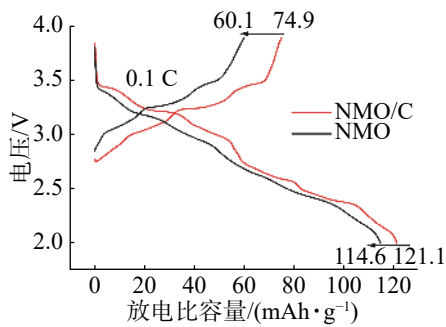
(a) NMO/C前四个周期的循环伏安曲线



(b) NMO前四个周期的循环伏安曲线



(c) NMO与NMO/C第二个周期的循环伏安曲线



(d) NMO与NMO/C首圈充放电曲线

图4 NMO/C 和 NMO 的循环伏安 (CV) 曲线与首圈充放电曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry (CV) curves and first cycle charge and discharge curves of NMO/C and NMO

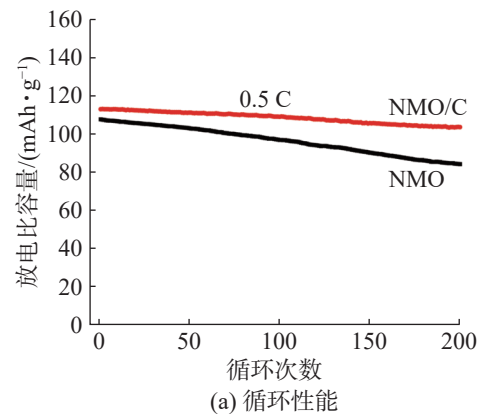
图5为 NMO/C 和 NMO 电极材料的循环性能、倍率性能、循环 200 圈后的 SEM 及长循环性能。

由图 5(a) 可看出: 在 0.5 C 倍率下 NMO/C 电极材料相比于 NMO 表现出更高的放电比容量及优异的循环稳定性, NMO/C 电极材料的初始放电比容量为 $113.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 200 圈后放电比容量仍有 $103.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率高达 91.6%; 而 NMO 的初始放电比容量为 $107.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 200 圈后放电比容量为 $84.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率仅为 78.3%。

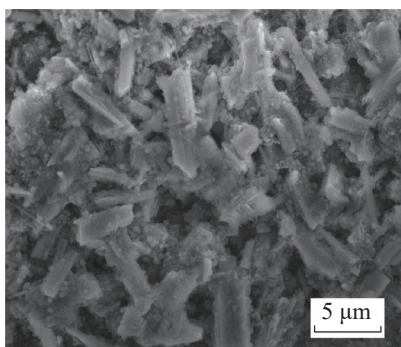
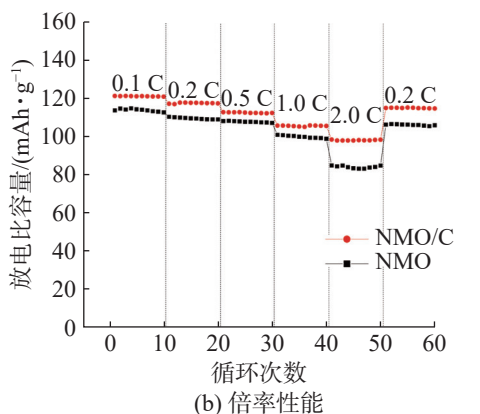
由图 5(b) 可看出: NMO/C 电极材料在 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 C 倍率下的放电比容量分别为 $121.1, 117.4, 112.7, 105.6, 98.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 电流密度重至 0.2 C 倍率时, NMO/C 电极材料的放电比容量仍能达 $115.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 为 0.2 C 倍率下 ($117.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 98.1%; 在同样的倍率下, NMO 的放电比容量仅为 $114.1, 109.6, 107.8, 99.9, 83.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 当电流密度重新回到 0.2 C 倍率时该电极材料的放电比容量为 $106.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 为 0.2 C 倍率下放电比容量 ($109.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 96.8%。其中, 在 2.0 C 倍率下 NMO 的放电比容量 ($83.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 仅为 NMO/C ($98.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 84.9%。由此可见, NMO/C 电极材料表现出良好的倍率性能和循环寿命, 碳包覆层不仅可改善 NMO/C 材料的电子导电率, 而且可提高材料的结构稳定性。

由图 5(c), (d) 可看出: 2 种材料在 0.5 C 下经过 200 圈的充放电循环后, NMO/C 电极材料显微组织形貌保持比较好, 边界清晰; 而 NMO 电极材料表面出现较严重的腐蚀, 边界不清晰, 同时有较多的细针状物质生成, 这是导致 NMO 电极材料容量衰减较快的主要原因。

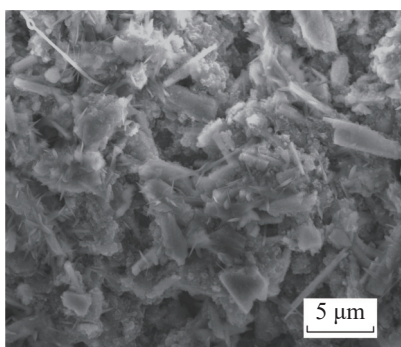
由图 5(e) 可看出: NMO/C 电极材料在 0.5 C 倍率下首圈的放电比容量为 $113.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经 1 000 圈循环后的放电比容量仍有 $74.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 65.5%, 平均每圈的容量衰减率约 0.035%, 且整个循环过程库仑效率约 99.0%, NMO/C 电极材料具有良好的循环寿命。



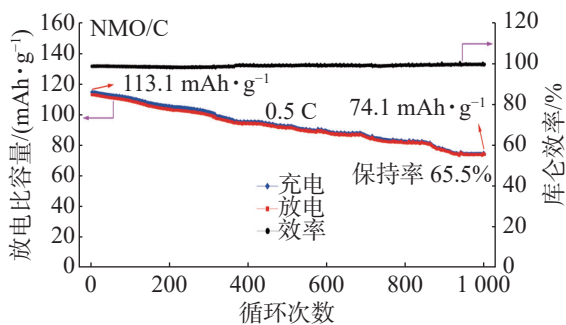
(a) 循环性能



(c) NMO/C 循环 200 圈后的 SEM



(d) NMO 循环 200 圈后的 SEM



(e) NMO/C 长循环性能

图 5 NMO/C 和 NMO 的循环性能、倍率性能、循环 200 圈后的 SEM 及长循环性能

Fig. 5 Cycle performance, rate performance, SEM after 200 cycles and long cycle performance of NMO/C and NMO

为分析 NMO/C 和 NMO 电极材料的钠离子扩散速率, 对两者进行 EIS 测试, 测试频率范围为

$10^{-2} \sim 10^5$ Hz, 结果如图 6。图 6 中插图 2 种电极材料的等效电路图, 其中 R_s 表示欧姆阻抗, R_{ct} 表示电荷转移阻抗, W 表示 Warburg 阻抗^[28-29]。2 种电极材料的阻抗拟合结果如表 1。

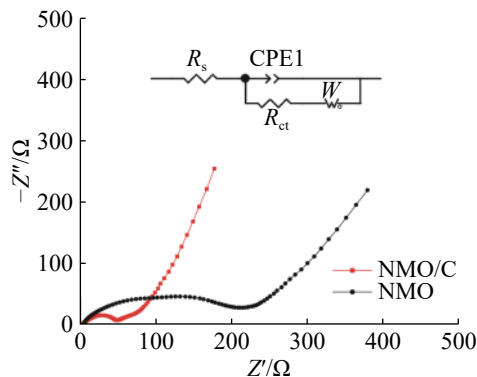


图 6 NMO/C 和 NMO 的电化学阻抗谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of NMO/C and NMO

表 1 NMO/C 和 NMO 的阻抗拟合值

Tab. 1 Impedance fitting values of NMO/C and NMO

材料	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
NMO/C	3.02	42.47
NMO	3.57	202.17

由图 6 可看出: 交流阻抗谱的半圆为高频区, 表示电荷转移阻抗; 斜线为低频区, 与钠离子在电极材料中的扩散速度有关^[30]。高频区半圆直径越大, 电荷转移阻抗越大, 斜线斜率越大, 钠离子在界面扩散阻抗越小^[31]。由表 1 可看出: 相比于 NMO 电极材料, NMO/C 有更低的电荷转移阻抗, 这是因为表面的碳包覆层提高了 NMO/C 电极材料的电子电导率, 电荷转移阻抗减小; 较小的长径比利于提高钠离子的扩散速率, 这与倍率测试结果相吻合。

3 结论

采用 MnCO_3 和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原材料, 制备碳包覆 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (NMO/C) 正极材料, 并对其晶体结构、微观组织形貌及电化学性能进行表征分析, 所得主要结论如下:

1) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为钠源, 在热处理过程中提供碳源, 碳在高温状态下并未完全与氧发生反应, 残存的碳包覆在 NMO 棒状颗粒表面形成 2~3 nm 厚的均匀碳层。

2) 碳包覆层能有效阻止 NMO 与电解液直接接触而发生副反应, 抑制 Mn 的溶解和缓解 Jahn-Teller 效应, 还能够提高 NMO 材料的电子导电性。

3) NMO/C 作为正极材料具有优异的电化学性能, 0.1 C 倍率下的放电比容量为 $121.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 2.0 C 倍率下的放电比容量为 $98.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 0.5 C 倍率下的放电比容量为 $113.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 1 000 圈后, 放电比容量仍有 $74.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 65.5%。相比于 NMO 正极材料, NMO/C 正极材料表现出更优异的倍率性能和长循环寿命。

参考文献:

- [1] SUN J F, LIU C J, SONG X Y, et al. Electrochemical energy storage devices under particular service environments: achievements, challenges, and perspective[J]. *Applied Physics Reviews*, 2022, 9(3):031301.
- [2] 吴明在, 吴玉东, 曹志钱, 等. 锌空气电池中电催化与电池结构设计研究进展[J]. *安徽大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(5):1-10.
- [3] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Sodium-ion batteries: present and future[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(12):3529-3614.
- [4] XU J J, CAI X Y, CAI S M, et al. High-energy lithium-ion batteries: recent progress and a promising future in applications[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(5):e12450.
- [5] ANG Y J, XIAO L F, CHEN Z X, et al. Recent advances in sodium-ion battery materials[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, 1(3):294-323.
- [6] KULOVA T L, FATEEV V N, SEREGINA E A, et al. A brief review of post-lithium-ion batteries[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(8):7242-7259.
- [7] USISKIN R, LU Y X, POPOVIC J, et al. Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries[J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(11):1020-1035.
- [8] WANG K D, GUO G L, TAN X P, et al. Achieving high-energy and long-cycling aqueous zinc-metal batteries by highly reversible insertion mechanisms in Ti-substituted $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ cathode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451(4):139059.
- [9] VANAM S P, SENTHILKUMAR S, AMONPATTARAKIT P, et al. Manganese-based tunnel-tape cathode materials for secondary Li-ion and K-ion batteries[J]. *American Chemical Society*, 2022, 61(9):3959-3969.
- [10] ZUO C J, HU Z H, QI R, et al. Double the capacity of manganese spinel for Li-ion storage by suppression of cooperative Jahn-Teller distortion[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(34):2000363.
- [11] REN Q Q, YUAN Y F, WANG S. Interfacial strategies for suppression of Mn dissolution in rechargeable battery cathode materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(20):23022-23032.
- [12] WANG J G, JIN D D, LIU H Y, et al. All-manganese-based Li-ion batteries with high rate capability and ultralong cycle life[J]. *Nano Energy*, 2016(22):524-532.
- [13] 刘清, 段玉珍, 刘晓芳, 等. 碳包覆改性尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料研究进展[J]. *云南民族大学学报(自然科学版)*, 2019, 28(5):439-443.
- [14] 何佳怡, 庄树新, 王志恒. 正极材料碳修饰锰酸锂的研究进展[J]. *电池*, 2022, 52(5):588-591.
- [15] 刘清, 陶扬, 向明武, 等. 碳族元素改性尖晶石型锰酸锂正极材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(7):28-32,38.
- [16] CHOI J U, JO J H, JO C H, et al. Impact of Na_2MoO_4 nanolayers autogenously formed on tunnel-type $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(22):13522-13530.
- [17] ZHANG Y, LIU L, JAMIL S, et al. Al_2O_3 coated $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ as high-voltage cathode for sodium ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494:1156-1165.
- [18] LIU W, REN Q C, YANG M, et al. $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ coated with In_2O_3 as a high-voltage cathode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compound*, 2022, 896:163087.
- [19] JIANG L, LIU S, XU H, et al. Tunnel-structured $\text{Na}_{0.54}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.51}\text{O}_2$ and $\text{Na}_{0.54}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.51}\text{O}_2/\text{C}$ nanorods as advanced cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(40):8480-8483.
- [20] 林晓燕, 孔志浩, 刘志海, 等. 不同碳源包覆高电压 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的制备及电化学性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(10):4610-4619.
- [21] WANG Y S, LIU J, LEE B, et al. Ti-substituted tunnel-type $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ oxide as a negative electrode for aqueous sodium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1):6401-6410.
- [22] KIM H K, KIM D J, 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 Materials*, 2012, 24(6):1205-1211.
- [23] CHEN Z X, YUAN T C, PU X J, et al. Symmetric sodium-ion capacitor based on $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ nanorods for low-cost and high-performance energy storage[J]. *ACS Applied*

- Materials & Interfaces, 2018, 10(24):11689–11698.
- [24] SAUVAGE F, LAFFONT L, TARASCON J M, et al. Study of the insertion/deinsertion mechanism of sodium into $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(8):3289–3294.
- [25] SHI W J, ZHANG D, MENG X M, et al. Low-strain reticular sodium manganese oxide as an ultrastable cathode for sodium-ion batteries[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12):14174–14184.
- [26] GU ZY, GUO J Z, SUN Z H, et al. Carbon-coating-increased working voltage and energy density towards an advanced $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{C}$ cathode in sodium-ion batteries[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(9):702–710.
- [27] CAO Y L, XIAO L F, WANG W, et al. Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowires with long cycle life[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(28):3155–3160.
- [28] 陆大班, 林少熊, 胡淑婉, 等. 三元动力锂离子电池不同温度循环失效分析[J]. *安徽大学学报(自然科学版)*, 2021, 45(1):92–97.
- [29] GAO G, TIE D, MA H, et al. Interface-rich mixed P2+T phase $\text{Na}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ ($0.44 \leq x \leq 0.7$) toward fast and high capacity sodium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(15):6675–6684.
- [30] ZHOU X, LAI Y Y, WU X J, et al. Improved initial charging capacity of Na-poor $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ via chemical presodiation strategy for low-cost sodium-ion batteries[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2021, 37(2): 274–279.
- [31] ZHANG P, WANG S, YUAN Y, et al. Facile synthesis of nanorod-like single crystalline $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ for high performance sodium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(6):A1028–A1032.

责任编辑:何莉