

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Na-Mn-O 正极材料的合成及电化学性能

杨顺毅 王先友* 魏建良 李秀琴 唐安平

(湘潭大学化学学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 以 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为锰源, 以 Na_2CO_3 为钠源, 通过溶液-凝胶法合成干凝胶前驱体, 将前驱体在空气气氛中焙烧得到 Na-Mn-O 正极材料. 并用傅立叶红外光谱(FT-IR), 热重分析(TG), X 射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM), 恒流充放电测试等材料结构和性能进行研究. 结果表明, 600 °C 焙烧的样品为结构稳定的层状锰酸钠, 属于六方层状 $P2$ 结构, 空间群为 $P6_3/mmc$, 通过 PowderX 软件计算得到其晶胞参数为 $a=0.284$ nm, $c=1.116$ nm. Na-Mn-O 正极材料在 Li^+ 嵌入和脱出过程中, 部分 Na^+ 从层状主晶格中脱出, 使得 Li^+ 在 MnO_6 层间的嵌/脱阻力减小(由于 $\text{Na}^+(0.095$ nm) 半径比 $\text{Li}^+(0.076$ nm) 大), 电化学性能明显改善. 在充放电电流密度为 $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 电压在 2.0–4.3 V 范围时, 600 °C 焙烧的样品第二次放电容量高达 $176 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 20 次循环后, 容量保持率仍有 90.9%.

关键词: 锂离子电池; 层状正极材料; 钠锰氧化物; 溶液-凝胶法

中图分类号: O646

Preparation and Electrochemical Performance of Na-Mn-O Cathode Materials

YANG Shun-Yi WANG Xian-You* WEI Jian-Liang LI Xiu-Qin TANG An-Ping

(School of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan Province, P. R. China)

Abstract: The precursor of sodium manganese oxide xerogel was prepared from $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and Na_2CO_3 solution by sol-gel method, then sodium manganese oxide cathode materials were prepared through calcinating xerogel precursors in air atmosphere. The structure and performance of as-prepared cathode materials were characterized by Fourier-infrared spectra (FT-IR), thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), and galvanostatic charge/discharge. The results showed that layered sodium manganese oxide with a stable phase could be obtained at a temperature of about 600 °C, and its crystal system was hexagonal $P2$ structure with space group $P6_3/mmc$. It had been found by PowderX calculation that the lattice parameters a was 0.284 nm and c was 1.116 nm. Since the radius of Na^+ (0.095 nm) was bigger than Li^+ (0.076 nm), limited removal of sodium ions from the layered host lattice could decrease the resistance of lithium insertion/deinsertion in MnO_6 layers, and thus the electrochemical performance of the material could be apparently improved. The second discharge capacity of the material reached $176 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a rate of $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ in the cutoff voltage range of 2.0–4.3 V, and the capacity retention was still 90.9% after 20 cycles.

Key Words: Lithium-ion battery; Layered cathode material; Sodium manganese oxide; Sol-gel method

锰氧化物具有资源丰富、价格低廉(锰价仅为钴价的 1/20)、低毒性、安全性能好等优点, 被认为是一种很有前景的高比能量锂离子电池正极材料^[1]. 然而, 锰酸锂材料在锂离子电池实际应用中仍然存在

很多问题: 尖晶石 LiMn_2O_4 由于存在 Jahn-Teller 晶格畸变^[2], 在高电压^[3]和高温下(高于 50 °C)^[4]易溶解在电解液中, 导致循环容量迅速衰减; 层状 LiMnO_2 在深度循环时极易向尖晶石相转变, 使容量急剧下

Received: January 14, 2008; Revised: June 2, 2008; Published on Web: August 7, 2008.

*Corresponding author. Email: wxianyou@yahoo.com; Tel: +86732-8293043; Fax: +86732-8292282.

国家自然科学基金(50472080)资助项目

降^[5].为了解决这些问题,人们将目光集中在电化学生活性锰氧化物 Na-Mn-O 体系^[6-15]的合成和电化学性能的研究上.

钠锰氧化物有不同的晶体形态和物理性质,其分子式可以用 $\text{Na}_x\text{MnO}_{2+\delta} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($x=0-1$, $\delta=0-0.3$, $z=0-n$) 来表示,不同的 x 、 δ 和 z 值,存在不同的相,如无水的 $\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.25$)、 $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$ 、 NaMnO_2 等^[12]和含水的 Na-Birnessite^[6,7,10,16,17]. $\text{Na}_x\text{MnO}_{2+\delta} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 化合物有多种结构形式,通常取决于钠的含量,当 $n_{\text{Na}}/n_{\text{Mn}} < 0.45$ 时^[8],一般为隧道结构;当 $0.45 \leq n_{\text{Na}}/n_{\text{Mn}} \leq 0.7$ 时^[6,7,9],一般得到层状化合物.钠锰氧化物可以通过钠盐与锰氧化物、锰盐的固相反应^[18,19]来合成;也可以通过软化学方法^[20-23]来合成,如 NaMnO_4 和葡萄糖、 CH_3OH 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、富马酸及富马酸盐之间的溶胶-凝胶反应^[20], MnCl_2 和 NaOH 的沉淀反应^[21], MnO_2 和 NaOH 的水热反应^[23]来合成;还可以通过氨基乙酸燃烧法^[24,25]、碘还原法^[12]等方法来合成.

层状钠锰氧化物材料通常用作离子交换法合成层状 LiMnO_2 正极材料的前驱体^[26-28],而把它作为锂离子电池正极材料的研究直到最近几年才开始,Le Goff 等^[6]以 NaMnO_4 为锰源,富马酸为还原剂,通过溶胶-凝胶法合成了具有层状结构的 $\text{Na}_{0.45}\text{MnO}_{2.14} \cdot 0.76\text{H}_2\text{O}$ 材料,在 $C/6$ 充放电倍率下,40 个循环后,容量仍保持在 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Bach 等^[15]以 NaMnO_4 为锰源, CH_3OH 为还原剂,通过溶胶-凝胶法合成无水的 $\alpha\text{-Na}_{0.66}\text{MnO}_{2.13}$ 材料,在 2.0-4.3 V 电压范围内, $C/20$ 充放电 60 次后的循环容量仍有 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Hibino^[7] 和 Doeff^[18] 等用 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 还原 NaMnO_4 , 并通过在合成过程和制作极片时加入乙炔黑,制备了能进行大电流充放电的含水钠锰氧化物(HSMO)复合材料,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 充放电电流下,初始容量达 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 充放电电流下,其初始容量仍有 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Yang 等^[10]通过冷冻干燥法合成了纳米结构的无定型锰氧材料,在 $C/100$ 充放电倍率下,初始容量达 $289 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $C/5$ 充放电倍率下,循环容量高达 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 这说明层状钠锰氧化物作为锂离子电池正极材料是很有前景的.

本文以 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 为原料,通过溶胶-凝胶法合成前驱体,用固相反应制备了层状钠锰氧化物,并研究了其电化学性能.

1 实验

1.1 钠锰氧化物正极材料的制备

按 $n_{\text{Na}}/n_{\text{Mn}}=0.7:1$ 称取适量的无水 Na_2CO_3 (AR)、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR)溶于二次蒸馏水中,在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌蒸发,得到浅黄色的干凝胶,将干凝胶在 ND2-2L 超级球磨机中球磨 2 h,再置于马弗炉中,在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 12 h,然后分别升温至 500、600、700、800 $^\circ\text{C}$,保温 1 h,冷却,球磨 1 h 得到钠锰氧化物正极材料.

1.2 材料的表征

采用上海精密仪器有限公司 WRT-3P 型热天平和 XRT-2P 型热分析仪对前驱体分别进行热重和差热分析,升温速率均为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,空气气氛;采用日本理学 D/Max-3C 型 X 射线衍射仪(XRD)对正极活性物质进行了结构分析,射线源为 $\text{Cu K}\alpha$,管电流 20 mA,管电压为 36 kV,扫描速率 $8 \text{ }^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $10^\circ-80^\circ$. 采用日本 JEOL 公司的型号为 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜来观察样品的颗粒大小和表面形貌. 用法国 CILAS1064 型激光粒度测试仪分析样品的粒度分布. 采用 FTS-60V 光谱仪(BIO-RAD)测试傅立叶红外光谱(FTIR),分辨率为 4 cm^{-1} ,测试范围为 $4000-400 \text{ cm}^{-1}$,测试前将样品均匀分散在 KBr 粉末中(3%-4%),压制成透明薄片.

1.3 电池的制备及电化学性能测试

将制备好的正极材料与乙炔黑、石墨、粘结剂(PVDF)按质量比(70:20:5:5)混合,滴加适量溶剂 N -甲基-2-吡咯烷酮(NMP),搅拌为均匀糊状,涂膏于铝箔上,经 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h 后作为正极;以金属锂片(天津中能锂业公司)作对电极和负极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (EC 和 DMC 为体积比为 1:1)溶液为电解液, Celgard 2400 为隔膜,在充满氩气的手套箱(Mikrouna Co., Ltd.)中装配成 CR2025 型扣式电池. 采用深圳新威电子有限公司 BTS-XWJ-6.44S-00052 多通道电池程控测试仪在室温下对电池进行恒流充放电,电压范围为 2.0-4.3 V,电流密度为 $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 干凝胶的 TG 及 DTA 曲线分析

图 1 是前驱体干凝胶在空气气氛中的 TG 和 DTA 分析曲线. 从图中可以看出,钠锰氧化物的合成过程大致分为三个阶段.

(1) 脱水阶段: 对应失重区出现在 $40-150 \text{ }^\circ\text{C}$,失重为 30.5%,是干凝胶失去表面物理吸附水和分子

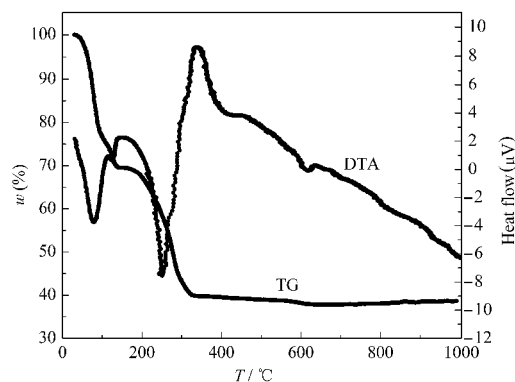


图1 干凝胶的TG和DTA曲线
Fig.1 TG and DTA curves of xerogel

间结晶水,分别对应于DTA曲线上的75 °C和123 °C的两个吸热峰。

(2) 前驱体的分解和 $\alpha\text{-Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+z}$ 的形成阶段:此阶段的失重区在170–350 °C,失重量达30%,失重主要是由 CH_3COO^- 和 CO_3^{2-} 的分解引起的,在分解过程中前驱体吸收大量热量,对应于DTA曲线上250 °C较大的吸热峰.分解末期,新的物相 $\alpha\text{-Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+z}$ 开始生成,伴随着大量热量的放出,对应于DTA曲线上337 °C较大的放热峰。

(3) 晶型转变阶段:在600–650 °C范围内,出现了一定程度的失重,主要是缺钠型的 $\alpha\text{-Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+z}$ ($z \geq 0.05$)向 $\beta\text{-Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$ ($y \leq 0.05$)^[9]转变,析出部分晶格氧,这是一个吸热过程,对应于DTA曲线上613 °C的较小吸热峰。

根据图1的TG和DTA曲线分析结果可知,前驱体在250 °C左右进行预烧可除去干凝胶中的结晶水及 CH_3COO^- 和 CO_3^{2-} ,升温至500 °C以上可制备目标产物。

2.2 干凝胶及产物的红外表征

红外光谱可以用来揭示样品的精细结构,图2为干凝胶的红外吸收光谱.从图2可以看出,干凝胶在3600–3000 cm^{-1} 出现羧酸络合物的O—H伸缩振动吸收谱带,1570 cm^{-1} 附近出现 COO^- 的反对称伸缩振动谱带,1424 cm^{-1} 附近出现 COO^- 的对称伸缩振动谱带.而在1659和863 cm^{-1} 的吸收峰为 CO_3^{2-} 的特征吸收峰,无游离的 COOH 特征峰出现,这说明干凝胶中金属离子与酯化物之间有很好的螯合作用^[29].图3是不同温度焙烧产物的红外吸收光谱.在450–700 cm^{-1} 之间为M—O键的吸收谱带,其中有两个较强的吸收峰,570 cm^{-1} 附近是Mn(IV)—O的振动吸收峰;500 cm^{-1} 左右是Mn(III)—O的振动吸收峰,

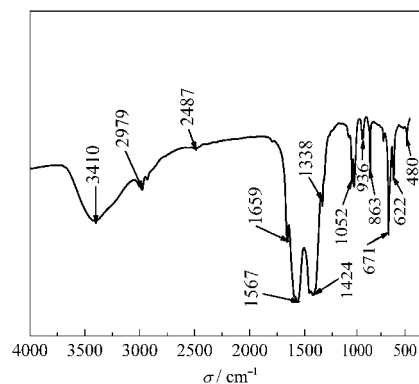


图2 干凝胶的红外光谱图
Fig.2 FTIR spectrum of areogel

前者的吸收峰高于后者,是由于锰元素的氧化数不同所致^[30].同时700和800 °C焙烧的产物,在500 cm^{-1} 处的吸收峰分裂为510和495 cm^{-1} 两个吸收峰,这可能是由Mn—O键附近的化学环境发生变化引起的^[26]。

2.3 产物的X射线衍射分析

图4为前驱体分别在500、600、700、800 °C焙烧1 h后的XRD图谱.从图中可以看出,500 °C焙烧的样品,在 $2\theta=15.86^\circ, 32.13^\circ, 36.47^\circ, 44.58^\circ, 65.44^\circ$ 出现 $\alpha\text{-Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+z}$ 的(002)、(004)、(101)、(103)、(110)衍射峰,各峰符合六方晶系特征,属于六方层状 $P2_1$ 结构,空间群为 $P6_3/mmc$,通过PowderX软件计算得到其晶胞参数 $a=0.284 \text{ nm}$, $c=1.116 \text{ nm}$,这与Parant等^[9]报道的固相法合成的 $\alpha\text{-Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+z}$ 的衍射峰一致.从图4还可以发现,600 °C焙烧的样品的XRD衍射峰位置与500 °C焙烧的样品一致,也属于六方层状 $P2_1$ 结构,只是随着温度的升高衍射强度有所增强.700 °C焙烧后, α 相的衍射峰依然存在,同时在 $2\theta=37.44^\circ, 39.97^\circ, 49.45^\circ, 62.47^\circ$ 出现了 $\beta\text{-Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$

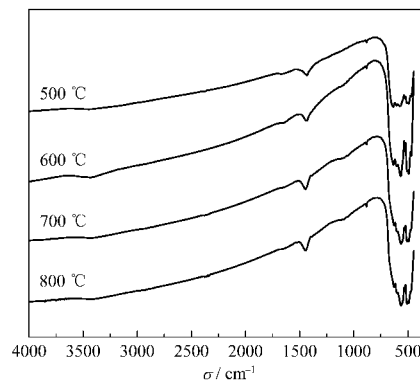


图3 不同温度焙烧产物的红外光谱图
Fig.3 FTIR spectra of samples calcined at different temperatures

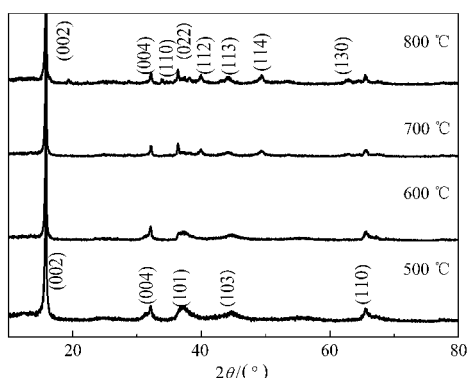


图4 不同温度焙烧样品的X射线衍射图

Fig.4 XRD patterns of samples calcined in air at different temperatures

的(022)、(112)、(114)及(130)特征衍射峰,各峰符合正交晶系特征,属于畸变的正交 $P2$ 结构^[8],Paulsen等^[13]认为在 $n_N/n_{Mn}>2/3$ 或焙烧温度低于950 °C时都很难得到纯的 β 物相.800 °C焙烧的样品衍射峰和700 °C焙烧样品基本一致,只是 α 相衍射峰弱化, β 相衍射峰增强了.

2.4 产物的形貌分析

图5是不同温度下焙烧样品的SEM图.从图中可以清楚地看到500 °C下合成的样品,大量小粒子团聚成大粒子,小粒子间的界限比较明显,粒径分布较为均匀;600 °C时,合成样品仍然保持团聚外型,但小粒子间的界限变得不明显.700和800 °C下焙烧的样品颗粒较大,这可能是由于高温下合成样品时 α 相和 β 相互混杂引起的.

对于正极材料而言,其粉体一次粒子和二次粒子的大小及各粒子之间的结合方式对材料的性能影响很大.为了比较各样品一次粒子的大小,根据晶粒大小和衍射峰宽化之间的关系——即Scherer公式:

$$D=K\lambda/\beta\cos\theta$$

式中 D 代表垂直于反射晶面的晶粒平均粒度; β 代表衍射峰半高宽的宽化程度, θ 为布拉格角; λ 为

入射X射线波长($\lambda=0.1540598$ nm); K 为Scherer常数,与晶粒形状、 β 、 D 的定义有关, K 取0.94.对各物相特征峰的晶面进行计算,可得各晶粒平均粒度如下: $D_{500}(\alpha)=25.4$ nm, $D_{600}(\alpha)=30.2$ nm, $D_{700}(\beta)=91.8$ nm, $D_{800}(\beta)=104.1$ nm.可见样品一次粒子的平均粒径随着温度的升高而增大,且 β 相比 α 相大约3-4倍.

为了比较各样品颗粒群的粒度组成情况,采用激光粒度分析仪测试了样品的粒度分布,结果列于表1.从表1可以看出,样品的平均粒径分别为 $D_{500}=3.51$ μm , $D_{600}=3.77$ μm , $D_{700}=4.20$ μm , $D_{800}=4.30$ μm ,即随着温度升高略为增大.

总体来看,500和600 °C下可制得粒度较小的正极材料,这使得电极反应界面增大,有利于 Li^+ 的迁移,这对提高材料的实际容量和减少电极极化有利.

2.5 电化学性能分析

2.5.1 充放电曲线分析

为了考察焙烧温度对材料电化学性能的影响,将所制备的材料组装成电池以25 mA·g⁻¹电流密度在2.0-4.3 V电压范围内进行充放电循环测试,图6显示了500、600、700、800 °C焙烧的样品前两次放电、充电曲线,按理论容量为260 mAh·g⁻¹计算,若有0.1 mol碱金属离子发生嵌入和脱出,则相当于放出和充入26 mAh·g⁻¹的电量.首次放电是一个嵌锂过程,即 Li^+ 嵌入到 MnO_6 层间,部分取代 Na^+ 成为支撑层状结构的骨架;首次充电是一个脱锂和脱钠过程,

表1 不同温度下制备的样品的粒度分布

Table 1 Distributions of granularity for the samples calcined in air at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{25}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{75}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$\bar{D}/\mu\text{m}$
500	0.70	1.25	2.40	4.48	8.31	3.51
600	0.41	0.97	2.08	5.11	10.30	3.77
700	0.60	1.06	2.47	6.13	11.06	4.20
800	0.62	1.12	2.41	5.98	11.56	4.30

D_{10} , D_{25} , D_{50} , D_{75} , D_{90} are diameters at 10%, 25%, 50%, 75%, and 90%, respectively.

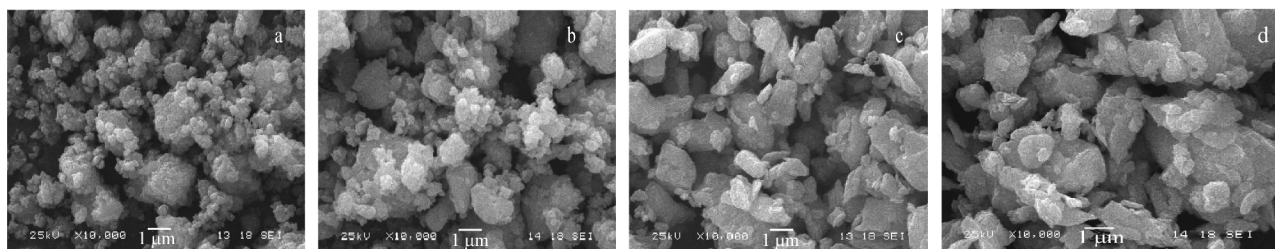


图5 不同温度焙烧样品的SEM图

Fig.5 SEM images of samples calcined in air at different temperatures

(a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C

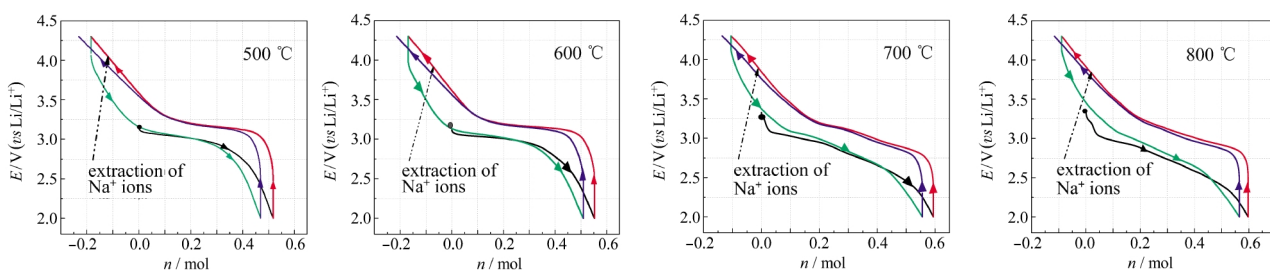


图6 不同温度焙烧样品的前两次放充电曲线

Fig.6 First two discharge-charge profiles of samples calcined in air at different temperatures

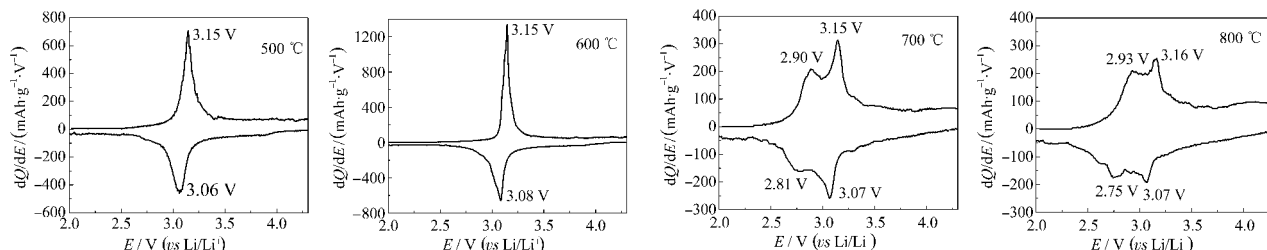


图7 不同温度焙烧样品的微分容量曲线

Fig.7 Differential capacity plots of samples calcined in air at different temperatures

由于 Na^+ (0.095 nm) 半径比 Li^+ (0.076 nm) 的大, 部分 Na^+ 的脱出可以减小 Li^+ 在 MnO_6 层间嵌/脱的阻力, 有利于材料电化学性能的改善^[6]. 从图中可以看出, 500、600 °C焙烧的样品在首次充电过程中 Na^+ 的脱出量(约 0.2 mol)比 700、800 °C焙烧的样品(约 0.1 mol)大, 更多 Na^+ 的脱出为锂离子的嵌入提供了充足的空间. 500、600 °C焙烧的样品在 3.1 V 左右有一明显的充放电平台, 经计算其首次充电容量分别为 182、188 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 第二次放电比容量为 169、176 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 700、800 °C焙烧的样品在 2.7–3.2 V 之间存在两个小的平台, 首次充电容量分别为 181、178 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 第二次放电比容量为 171、169 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 相比之下, 600 °C制备的样品无论是首次充电容量还是第二次放电容量都是最高的.

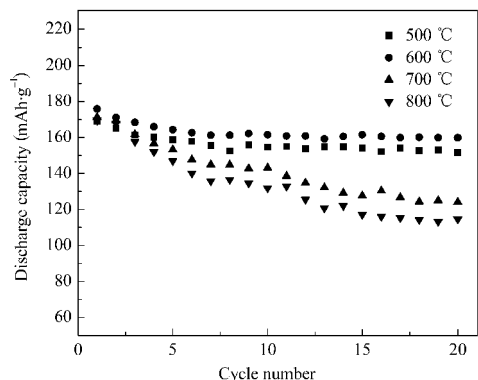


图8 样品的放电比容量-循环曲线

Fig.8 Relationship of discharge specific capacity with cycle number for samples

2.5.2 微分容量曲线分析

对不同温度下合成的样品做充放电的微分容量曲线, 结果见图 7, 从图 7 中可以看出, 500、600 °C焙烧的样品仅存在 3.1 V 左右的一对氧化/还原峰, 为单相的 $\alpha\text{-Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+z}$ 脱/嵌锂过程; 700、800 °C焙烧的样品存在两对氧化/还原峰, 3.1 V 左右氧化还原峰对应着 $\alpha\text{-Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+z}$ 的脱/嵌锂过程, 2.85 V 左右氧化还原峰对应着 $\beta\text{-Na}_{0.1}\text{MnO}_{2+y}$ 的脱/嵌锂过程. 相比而言, 600 °C合成的样品由于仅存在一对氧化还原峰, 且峰电位差仅为 70 mV, 属准可逆电化学体系, 因此电极可逆性较好, 在充放电过程中的极化程度也较小.

2.5.3 循环性能

不同温度焙烧样品的容量和循环性能曲线见图 8. 从图 8 中可以看出, 700、800 °C焙烧的样品比容量衰减较快, 经过 20 次循环后放电比容量分别降至 124、115 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率仅为 72.4%、67.6%. 500、600 °C焙烧的样品均具有较好循环性能, 20 次循环后放电比容量分别为 152、160 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 89.8%、90.9%. 600 °C的样品具有更高的循环容量, 经过 20 次循环后放电比容量仍保持在 160 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右.

3 结论

(1) 通过溶胶-凝胶技术制备了钠锰氧化物前驱体, 并进一步焙烧制备了锂离子电池钠锰氧化物新

型正极材料。

(2) 500、600 °C焙烧干凝胶可获得结构稳定的层状钠锰氧化物; 各衍射峰符合六方晶系特征, 属于六方层状 $P2$ 结构($P6_3/mmc$); 当温度高于 600 °C时, 样品的结构发生了变化, 为六方层状 $P2$ 结构的 α - $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+z}$ 和畸变的正交 $P2$ 结构的 β - $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+xy}$ 的混合物。

(3) 对不同焙烧温度(500、600、700、800 °C)制备的样品进行性能测试, 结果表明, 600 °C焙烧的样品具有最好的电化学性能。首次充电时, 部分 Na^+ 的脱出使得 Li^+ 在 MnO_6 层间嵌/脱的阻力减小, 电化学性能得到改善。在 $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 2.0–4.3 V 电压范围内, 材料的第二次放电容量高达 $176 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 20 次循环后, 容量保持率仍有 90.9%。

References

- Tarascon, J. M.; McKinnon, W. R.; Coowar, F.; Bowmer, T. N.; Amatucci, G.; Guyomard, D. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**(6): 1421
- Gummow, R. J.; de Kock, A.; Thackeray, M. M. *Solid State Ion.*, **1994**, **69**(1): 59
- Yamada, A. *J. Solid State Chem.*, **1996**, **122**(1): 160
- Amatucci, G.; Du Pasquier, A.; Blyr, A.; Zheng, T.; Tarascon, J. M. *Electrochim. Acta*, **1999**, **45**(1–2): 255
- Vittins, G.; West, K. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(8): 2587
- Le Goff, P.; Baffier, N.; Bach, S.; Pereira-Ramos, J. P.; Messina, R. *Solid State Ion.*, **1993**, **61**(4): 309
- Hibino, M.; Kawaoka, H.; Zhou, H. S.; Honma, I. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**: 5209
- Parant, J. P.; Olazcuaga, R.; Devalette, M.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.*, **1971**, **3**(1): 1
- Mendiboure, A.; Delmas, C.; Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.*, **1985**, **57**: 323
- Yang, J.; Xu, J. *J. Power Sources*, **2003**, **122**: 181
- Tsuda, M.; Arai, H.; Sakurai, Y. *J. Power Sources*, **2002**, **110**: 52
- Jeong, Y. U.; Manthiram, A. *J. Solid State Chem.*, **2001**, **156**: 331
- Paulsen, J. M.; Dahn, J. R. *Solid State Ion.*, **1999**, **126**: 3
- Bach, S.; Pereira-Ramos, J. P. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**: 3429
- Bach, S.; Pereira-Ramos, J. P.; Willmann, P. *Electrochim. Acta*, **2006**, **52**(2): 504
- Hibino, M.; Kawaoka, H.; Zhou, H.; Honma, I. *J. Power Sources*, **2003**, **124**: 143
- Abou-El-Sherbini, K. S.; Askar, M. H.; Schollhorn, R. *Solid State Ion.*, **2002**, **150**: 407
- Doeff, M. M.; Peng, M. Y.; Ma, Y.; De Jonghe, L. C. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**: L145
- Doeff, M. M.; Richardson, T. J.; Kepley, L. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**: 2507
- Ching, S.; Petrovay, D. J.; Jorgensen, M. L.; Suib, S. L. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**: 883
- Le Goff, P.; Baffier, N.; Bach, S.; Pereira-Ramos, J. P. *Mater. Res. Bull.*, **1996**, **31**: 63
- Shen, Y. F.; Zenger, R. P.; DeGuzman, R. N.; Suib, S. L.; McCurdy, L.; Potter, D. I.; Q'Young, C. L. *Science*, **1993**, **260**: 511
- Feng, Q.; Kanoh, H.; Miyai, Y.; Ooi, K. *Chem. Mater.*, **1995**, **7**: 1722
- Hu, F.; Doeff, M. M. *J. Power Sources*, **2004**, **129**: 296
- Doeff, M. M.; Richardson, T. J.; Hollingsworth, J.; Yuan, C. W.; Gonzales, M. *J. Power Sources*, **2002**, **112**: 294
- Suresh, P.; Shukla, A. K.; Munichandraiah, N. *J. Power Sources*, **2006**, **161**: 1307
- Robertson, A. D.; Armstrong, A. R.; Bruce, P. G. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**: 2380
- Armstrong, A. R.; Paterson, A. J.; Robertson, A. D.; Bruce, P. G. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**: 710
- Wei, Q. T.; Guo, R. S.; Li, H. L.; Wang, F. H. *Chinese J. Power Sources*, **2005**, **29**: 176 [魏焱桐, 郭瑞松, 李海龙, 王凤华. 电源技术, **2005**, **29**: 176]
- Feng, C. Q.; Zhang, K. L.; Sun, J. T. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2003**, **23**: 279 [冯传启, 张克立, 孙聚堂. 光谱学与光谱分析, **2003**, **23**: 279]