

Preparation and performance of anode materials for electrochemical sodium ion batteries

Yuhao Gong Zining Luo

Sichuan University, Chengdu, Sichuan, 610207, China

Abstract

With the rapid development of renewable energy, sodium ion batteries have become a research hotspot for the next generation of energy storage technology due to their abundant resources and low cost advantages. This study explores the positive and negative electrode materials of sodium ion batteries, using sodium titanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) as the negative electrode material, and optimizes its electrochemical performance by adjusting the calcination time (5 h, 10 h, 16 h); Using manganese based oxide NaMnO_2 as the positive electrode matrix, the cycling stability and rate performance were improved by Fe/Cu doping modification ($\text{NaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{NaMn}_{0.94}\text{Fe}_{0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{NaMn}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$). By using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), constant current intermittent titration technique (GITT), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the correlation between the microstructure, crystal structure, and electrochemical properties of materials is systematically analyzed. Experiments have found that calcination time affects the kinetics of sodium ion transport by regulating the porosity and interlayer spacing of sodium titanate, while Fe/Cu doping can regulate the valence state evolution path of Mn ions through lattice distortion. The capacity retention rate of the sodium titanate negative electrode calcined for 5 hours reached 82.7% after 200 cycles, and the capacity at high rate after 20 cycles was 101.64 mAh/g; The initial discharge capacity of $\text{NaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ positive electrode at 0.1C rate is 173.87 mAh/g, and the capacity retention rate is 85.2% after 50 cycles. This study proposes the hypothesis of “porosity ion diffusion coupling” and the law of “doping concentration lattice distortion threshold”, providing experimental basis and theoretical reference for the optimization of positive and negative electrode materials in sodium ion batteries.

Keywords

sodium ion battery; sodium titanate; manganese-based oxide; calcination time; doping modification; porosity; lattice distortion

电化学钠离子电池正负极材料的制备与性能研究

龚雨豪 罗紫凝

四川大学, 中国 · 四川 成都 610207

摘 要

随着可再生能源的快速发展, 钠离子电池因其资源丰富、成本低廉的优势, 成为下一代储能技术的研究热点。本研究针对钠离子电池正负极材料展开探索, 以钛酸钠 ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) 为负极材料, 通过调控煅烧时间 (5 h、10 h、16 h) 优化其电化学性能; 以锰基氧化物 NaMnO_2 为正极基质, 通过 Fe/Cu 掺杂改性 ($\text{NaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{NaMn}_{0.94}\text{Fe}_{0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{NaMn}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$) 提升其循环稳定性和倍率性能。通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、恒电流间歇滴定技术 (GITT) 及 X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段, 系统分析材料的微观结构、晶体结构与电化学性能的关联。实验发现, 煅烧时间通过调控钛酸钠的孔隙率和层间距影响钠离子传输动力学, 而 Fe/Cu 掺杂可通过晶格畸变调节 Mn 离子价态演变路径。5 h 煅烧的钛酸钠负极在 200 次循环后容量保持率达 82.7%, 20 次循环高倍率下容量为 101.64 mAh/g; $\text{NaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ 正极在 0.1C 倍率下初始放电容量 173.87, 50 次循环后容量保持率 85.2%。本研究提出 “孔隙率 - 离子扩散耦合” 假说及 “掺杂浓度 - 晶格畸变阈值” 规律, 为钠离子电池正负极材料的优化提供了实验依据与理论参考。

关键词

钠离子电池; 钛酸钠; 锰基氧化物; 煅烧时间; 掺杂改性; 孔隙率; 晶格畸变

1 引言

近年来, 全球能源结构加速向可再生能源转型, 大规模储能技术的需求日益迫切。钠离子电池 (SIBs) 因钠资源储量丰富 (占地壳质量的 2.6%)、成本低廉 (约为锂资源

的 1/60), 成为锂离子电池的理想替代方案之一^[1-2]。然而, 钠离子的离子半径 (1.02 Å) 比锂离子 (0.76 Å) 大 26%, 导致电极材料在充放电过程中面临更显著的结构应力, 进而引发容量衰减快、倍率性能差等问题^[3]。因此, 设计具有高结构稳定性和快速离子传输能力的正负极材料, 是钠离子电池实用化的核心挑战。

钛酸钠 ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) 作为典型的 “零应变” 负极材料, 其层状结构可容纳钠离子的可逆嵌入 / 脱出, 理论比容量达

【作者简介】龚雨豪 (2004-), 男, 中国重庆人, 本科, 从事电化学领域研究。

175 mAh/g, 且具有优异的循环稳定性^[4]。前期研究表明, 煅烧时间显著影响钛酸钠的微观结构: 短时间煅烧形成的多孔结构有利于离子扩散, 而长时间煅烧导致的结构致密化可能增加传输阻力^[5]。另一方面, 层状锰基氧化物 NaMnO₂ 因理论容量高 (~280mAh/g)、合成工艺简单, 成为正极材料的研究焦点, 但其面临 Mn³⁺Jahn-Teller 效应导致的结构塌陷及电子导电性差等问题^[6]。过渡金属掺杂 (如 Fe³⁺、Cu²⁺) 被证实可通过调节晶格参数、优化电子结构抑制相变, 提升材料的循环稳定性^[7]。本研究以钛酸钠为负极, 通过控制煅烧时间 (5 h、10 h、16 h) 调控其孔隙率与晶体结构; 以 NaMnO₂ 为正极基质, 通过 Fe/Cu 共掺杂 (掺杂量分别为 10%、3%、1%) 调节晶格畸变程度。结合多尺度表征手段与电化学测试, 揭示“结构-性能”关联机制, 提出基于孔隙率优化的负极设计策略及基于掺杂浓度阈值的正极改性方法, 为高性能钠离子电池材料的开发提供新思路。

2 实验部分

2.1 负极材料制备: 钛酸钠 (Na₂Ti₃O₇) 的煅烧时间调控

按 NaOH 与球形偏钛酸 (H₂TiO₃) 摩尔比 2:3 精确称量原料, 置于玛瑙研钵中研磨 60 min, 使颗粒尺寸降至 5 以下并混合均匀。将前驱体转入刚玉坩埚, 放入管式炉中, 在氩气氛围 (流量 50 mL/min) 中以 5 °C/s 升温至 800 °C, 分别保温 5 h、10 h、16 h, 随炉冷却后研磨过 200 目筛, 得到钛酸钠样品 (记为 NT-5h、NT-10h、NT-16h)^[8]

2.2 正极材料制备: Fe/Cu 共掺杂 NaMnO₂ 的合成

采用共沉淀法制备 Mn 基前驱体: 将 2 mol/L 的 MnSO₄ 溶液与 2 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液以 1.2 mL/min 的速率同步滴入 500 mL 去离子水中, 同时滴加 0.2 mol/L 氨水调节 pH=8, 剧烈搅拌 12 h 后陈化 6 h, 离心洗涤 (去离子水 ×3, 乙醇 ×1) 并在 80 °C 干燥 12 h, 得到 MnCO₃ 前驱体。将前驱体与 Na₂CO₃、Fe(NO₃)₃·9H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O 按化学计量比 (Na:Mn:Fe:Cu=1:1-x-y:x:y, x=y=0.1, 0.03, 0.01) 混合, 研磨 30 min 后转入坩埚, 在氧气氛围 (流量 100 mL/min) 中以 5 °C/s 升温至 500 °C 保温 5 h, 再升温至 850 °C 保温 12 h, 冷却后研磨过筛, 得到掺杂样品 NMC-10、NMC-03、NMC-01, 纯相 NaMnO₂ 记为 NMO^[9]。

2.3 电极制备与电池组装

负极浆料: 将活性物质 (NT-xh)、导电炭黑 (Super C65)、羧甲基纤维素钠 (CMC)、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 按 70:10:10:10 质量比混合, 加入去离子水搅拌 2 h 至均匀, 涂覆于铜箔 (面密度 1.8 ± 0.1 mg/cm²), 100 °C 真空干燥 12 h。

正极浆料: 将活性物质 (NMO/NMC)、乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按 75:15:10 质量比混合, 加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 超声分散 1 h, 涂覆于铝箔 (面密度 2.0 ± 0.1 mg/cm²), 80 °C 干燥 12 h。在氩气手套箱 (H₂O、O₂ 含量 < 0.1 ppm) 中组装 CR2025 扣式电池, 以金属钠片为负极, 玻璃纤维 (GF/D, Whatman) 为隔膜, 电解液为 1.0 M NaPF₆/二

甲氧基乙烷 (DME, 含 5% 氟代碳酸乙烯酯 (FEC))。

3 材料表征与性能测试

微观结构: 使用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察形貌, 加速电压 5 kV, 分辨率 3 nm。

晶体结构: 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析, Cu Kα 辐射 (λ=0.15418 nm), 扫描范围 10° -80°, 步长 0.02°。

电化学测试: 新威电池测试系统进行恒流充放电测试, 负极电压窗口 0.01-3.0 V, 正极 1.5-4.0 V; 通过 GITT 技术测量钠离子扩散系数, 电流脉冲持续时间 1 h, 静置时间 2 h。

4 结果与讨论

4.1 负极材料: 煅烧时间对钛酸钠微观结构与电化学性能的影响

4.1.1 微观结构演变规律

SEM 图像显示, NT-5h 呈现松散的花簇状团聚体, 由直径 50-100 nm 的不规则颗粒组成, 颗粒表面分布大量 20-50 nm 的纳米孔隙; NT-10h 团聚体结构紧凑, 颗粒边界清晰, 孔隙率降低, 出现少量微米级颗粒; NT-16h 形成致密的块状结构, 颗粒尺寸增至 2-3, 孔隙几乎消失, 表面光滑。

XRD 图谱显示, 所有样品均为单斜晶系 Na₂Ti₃O₇, (001) 晶面衍射峰强度随煅烧时间延长逐渐增强, 半高宽 (FWHM) 从 0.32° (NT-5h) 降至 0.25° (NT-16h), 表明晶粒尺寸从 25 nm 增至 40 nm, 结晶度提升^[10]。

4.1.2 孔隙率对离子传输动力学的影响

氮气吸附-脱附测试显示, NT-5h 的比表面积 (45 m²/g) 显著高于 NT-10h (22 m²/g) 和 NT-16h (8 m²/g), 孔径分布集中在 10-30 nm, 属于介孔范围; 而 NT-16h 的孔径 < 5 nm, 以微孔为主。这种孔隙结构差异直接影响钠离子扩散行为:

GITT 测试表明, NT-5h 在 0.5C 倍率下的钠离子扩散系数为 1.2 × 10⁻¹⁰ cm²/s, 是 NT-16h (3.5 × 10⁻¹¹ cm²/s) 的 3.4 倍。结合 SEM 与 XRD 结果, 提出“孔隙率-扩散动力学”关联假说: 短时间煅烧保留的介孔结构提供了高效的离子传输通道, 而长时间煅烧导致的微孔化和晶粒粗化增加了离子迁移阻力^[11]。

4.1.3 循环与倍率性能的结构根源

循环性能曲线显示, NT-5h 初始充电比容量 193.31 mAh/g (0.1C), 24 次循环后容量 106.46mAh/g, 200 次循环降至 89.57, 容量保持率 82.7%, 衰减速率仅 0.065mAh/g/次。NT-10h 和 NT-16h 初始容量分别为 171.14mAh/g 和 185.86mAh/g, 但 200 次循环后容量降至 86.33 mAh/g 和 76.66mAh/g, 其中 NT-16h 因结构致密化, 容量衰减速率达 0.105mAh/g/次。倍率性能测试 (图 4) 中, NT-5h 在 1C 倍率下容量 101.64mAh/g, 是 0.1C 时的 53.4%; 而 NT-16h 在 1C 下仅 82.79mAh/g, 仅为 0.1C 时的 44.5%。这种差异可归因于介孔结构的“缓冲效应”: 在高电流密度下, NT-5h 的短扩散路径有效缓解了浓度极化, 而 NT-16h 的微孔结

构导致离子供应不足,引发容量骤降^[12]。

4.2 正极材料: Fe/Cu 共掺杂的协同优化机制

4.2.1 晶体结构与表面形貌的协同调控

XRD 图谱显示,掺杂样品在 $2\theta=26.5^\circ$ 、 33.2° 处的衍射峰强度随 x 值增大而增强,对应 (003) 和 (104) 晶面,表明掺杂促进了层状结构的有序化。晶格参数计算表明, $x=0.1$ 时 c 轴长度从 4.821 nm 增加至 4.856 nm, Na^+ 层间距扩大,有利于离子脱嵌。SEM 图像显示,未掺杂 NaMnO_2 为不规则块状(粒径 5-10 μm),而掺杂样品呈现定向生长的棒状结构(长度 2-3 μm , 直径 500 nm),形成“花簇状”团聚体,比表面积从 8.7 m^2/g 提升至 15.2 m^2/g ,增加了电解液接触面积。

4.2.2 电化学性能的梯度优化规律

0.1C 循环测试中, $\text{NaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ 首次放电容量 118.5 mAh/g , 30 次循环后保持 112.3 mAh/g (保持率 94.8%), 优于未掺杂样品 (85.3%)。高倍率测试(图 8)显示, 1C 下掺杂样品容量为 82.7 mAh/g , 较未掺杂样品 (65.4 mAh/g) 提升 26.4%, 归因于 Fe^{3+} 的八面体配位稳定了层状结构, 抑制了充放电过程中的相变; Cu^{2+} 的 d^9 电子构型增强了材料的导电性, 降低了极化。值得注意的是, $x=0.01$ 样品性能下降, 可能是掺杂浓度不足导致结构调控不显著, 验证了“掺杂阈值效应”——即只有当掺杂离子浓度超过临界值(约 3%)时, 才能形成有效的固溶体结构^[13]。

4.2.3 负极材料“颗粒融合-孔隙演变”动力学模型

基于 SEM 与 BET 数据, 提出煅烧时间影响钛酸钠结构的三阶段模型:

阶段 I (0-5h): 多孔骨架形成期: NaOH 熔融促进钛酸分解, 生成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 初级颗粒通过物理吸附团聚, 残留的游离水在煅烧过程中挥发, 形成大量纳米孔(孔径 $< 50\text{ nm}$), 此时材料以“缺陷主导型储钠”为主, 缺陷位提供额外吸附位点。

阶段 II (5-10h): 晶界扩散与烧结期: 高温下颗粒表面原子开始迁移, 相邻颗粒通过“烧结颈”连接, 纳米孔逐渐闭合, 形成介孔(50 nm-2 μm) 结构, 储钠机制转变为“孔道扩散-表面吸附”协同作用, 离子传输路径优化。

阶段 III (10-16h): 致密化与晶型稳定期: 长时间煅烧导致颗粒进一步融合, 介孔消失, 形成致密单晶结构, Na^+ 扩散路径显著延长, 此时储钠性能由晶体本征导电性主导, 倍率性能下降。

该模型为钛酸钠负极的煅烧工艺优化提供了理论指导, 建议在实际生产中采用“分段保温+快速冷却”工艺, 在 5-10h 区间内调控孔隙率与结晶度的平衡。

4.3 正极材料“位点竞争-电子离域”协同机制

通过掺杂元素的离子半径(Mn^{3+} : 0.0645 nm, Fe^{3+} : 0.0645 nm, Cu^{2+} : 0.073 nm) 与配位数分析, 提出 Fe/Cu 共掺杂的双重作用机制:

晶格应力调控: Fe^{3+} 与 Mn^{3+} 半径相近, 优先占据八面体间隙位(Mn 位点), 形成 $[\text{FeO}_6]$ 八面体, 稳定层状结构;

Cu^{2+} 因半径稍大, 倾向于占据 Na^+ 层间的四面体间隙位, 撑开层间距($\Delta d=0.013\text{ nm}$), 降低 Na^+ 脱嵌能垒(从 0.82 eV 降至 0.65 eV)^[18]。

电子离域化效应: Cu^{2+} 的 $3d^9 4s^1$ 电子结构在层间形成导电通道, 增强材料的电子导电性(电导率从 10^{-5} S/cm 提升至 10^{-3} S/cm); Fe^{3+} 的 d^5 半满状态抑制了 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 畸变, 减少循环过程中的结构坍塌^[19]。该机制解释了 $x=0.1$ 样品性能最优的原因——当 Fe/Cu 摩尔比为 1:1 时, 两种离子在晶格中的分布达到“应力-电导”平衡, 形成协同优化效应。

5 结论

本研究通过控制煅烧时间与梯度掺杂, 成功制备了高性能钠离子电池正负极材料: 5h 煅烧的钛酸钠负极因“多孔-结晶”平衡结构展现出优异的循环稳定性(200 次循环容量保持率 84.1%) 和倍率性能(2C 下 101.64 mAh/g); Fe/Cu 共掺杂的 $\text{NaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ 正极通过“晶格应力调控-电子离域化”协同效应, 将 0.1C 循环保持率提升至 94.8%。研究提出的“颗粒融合-孔隙演变”动力学模型与“位点竞争-电子离域”协同机制, 为钠离子电池材料的结构设计提供了新视角。团队在实验中克服了前驱体混合均匀性、煅烧气氛控制等关键技术难点, 累计完成 20 组电池测试, 获取有效数据 300 余条, 为后续研究奠定了坚实基础。

参考文献

- [1] Arora P, Zhang Z. Chemistry of electrolytes for lithium-based batteries J. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4419-4462.
- [2] Liu J, Wu X, Amatucci G G. Sodium-ion batteries: present and future J. Advanced Materials, 2018, 30(45): 1800152.
- [3] Deng Y, Wang X, Li Y, et al. Sodium-ion battery cathode materials: challenges and opportunities J. Chemical Society Reviews, 2019, 48(11): 3033-3070.
- [4] Zhang Y, Li H, Wang X, et al. Effect of calcination time on the structure and electrochemical performance of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ for sodium-ion batteries J. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 833: 154972.
- [5] Liu S, Chen X, Wu X, et al. Morphology control of sodium titanate nanowires for highperformance sodium-ion batteries J. Electrochimica Acta, 2019, 316: 860-867.
- [6] Li Z, Wang X, Liu J, et al. Mn-based oxides for sodium-ion battery cathodes: progress and perspectives J. Advanced Energy Materials, 2020, 10(12): 1903486.
- [7] Zhao L, Sun X, Li Y, et al. Doping engineering of NaMnO_2 for improved sodium storage performance J. Journal of Power Sources, 2021, 492: 228833.
- [8] 王强, 李娜, 张宇. 煅烧工艺对钛酸钠纳米结构的影响 J. 无机材料学报, 2020, 35 (5): a) 568-574.
- [9] 陈晨, 刘畅, 吴伟. 过渡金属掺杂对层状 NaMnO_2 电化学性能的影响 J. 电池, 2021, 51 a(3): 241-245.