

Mn²⁺掺杂聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备及电化学性能

闫共芹¹, 谢相飞¹, 蓝春波^{1*}, 赵卓凡¹, 王 晨¹, 武 桐^{1,2}

(1. 广西科技大学 机械与汽车工程学院, 广西 柳州 545616; 2. 江苏臻烯科技有限公司, 江苏 无锡 214072)

摘要: 以 FeSO₄·7H₂O、MnSO₄·H₂O、NH₄H₂PO₄、CH₃COONa、一水合柠檬酸和氧化石墨烯 (GO) 为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了 Mn²⁺掺杂、还原氧化石墨烯 (rGO) 包覆的聚阴离子型钠离子电池正极材料 Na₄Fe_{3-x}Mn_x(PO₄)₂(P₂O₇)/rGO (Mn_x-NFPP/rGO, x 为 Mn 掺杂量, 即 Mn 取代 Fe 的物质的量)。采用 SEM、XRD、EDS、XPS 对 Mn_x-NFPP/rGO 的微观形貌和结构成分进行了表征。通过恒流充放电、循环伏安和电化学阻抗测试, 考察了 Mn²⁺掺杂量对 Mn_x-NFPP/rGO 电化学性能的影响, 采用密度泛函理论计算了 Mn_x-NFPP/rGO 的能带和态密度。结果表明, Mn²⁺掺杂扩大了 Na⁺扩散通道, 提高了 Na⁺扩散速率, 但对材料的三维结构和形貌没有影响; Mn_{0.30}-NFPP/rGO 表现出最优的循环稳定性和倍率性能, 在 0.05 C 倍率下具有 131.2 mA·h/g 的初始放电比容量, 在 2 C 倍率下的放电比容量为 91.9 mA·h/g; Mn²⁺掺杂和 rGO 包覆有效提高了材料的放电比容量和循环稳定性, 在 1 C 倍率下循环 100 圈后的比容量保持率为 94%。Mn²⁺的掺杂降低了材料价带与导带之间的带隙 (3.128 eV), 使价带中的电子更容易跃迁到导带, 从而有利于提高 Na⁺的扩散动力学和本征电导率。

关键词: Mn²⁺掺杂; Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇/rGO; 钠离子电池; 正极材料; 电化学性能; 储能机理; 功能材料

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 09-1951-09

Preparation and electrochemical properties of Mn²⁺-doped polyanionic cathode materials for sodium-ion battery

YAN Gongqin¹, XIE Xiangfei¹, LAN Chunbo^{1*}, ZHAO Zhuofan¹, WANG Chen¹, WU Tong^{1,2}

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545616, Guangxi, China; 2. Jiangsu Zhenxi Technology Co., Ltd., Wuxi 214072, Jiangsu, China)

Abstract: Mn²⁺-doped (relative doping amount x , the same below) and reduced graphene oxide (rGO)-coated polyanionic sodium-ion battery cathode materials Na₄Fe_{3-x}Mn_x(PO₄)₂(P₂O₇)/rGO (Mn_x-NFPP/rGO, x represents the doping amount of Mn, that is the amount of substance where Fe is replaced by Mn) were prepared from FeSO₄·7H₂O, MnSO₄·H₂O, NH₄H₂PO₄, CH₃COONa, citric acid monohydrate and graphene oxide (GO) by sol-gel method, and characterized by SEM, XRD, EDS and XPS for microstructure and composition analysis. The effect of the doping amount of Mn²⁺ on the electrochemical performance of Mn_x-NFPP/rGO was evaluated via galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammetry and electrochemical impedance tests, while the energy band and state densities of Mn_x-NFPP/rGO was calculated by density functional theory. The results showed that Mn²⁺ doping expanded the Na⁺ diffusion channels and enhanced the Na⁺ diffusion rate, but had no influence on the three-dimensional structure and morphology of the material. Mn_{0.30}-NFPP/rGO exhibited the best cycle stability and rate performance, with an initial discharge specific capacity of 131.2 mA·h/g at 0.05 C and a discharge specific capacity of 91.9 mA·h/g at 2 C. Mn²⁺

收稿日期: 2024-08-23; 定用日期: 2024-09-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240650

基金项目: 广西自然科学基金项目 (2020GXNSFAA159024); 广西高校中青年骨干教师科研基础能力提升项目 (2022KY0350); 广西汽车零部件与整车技术重点实验室自主课题 (2023GKLACVTKF03)

作者简介: 闫共芹 (1982—), 男, 副教授, E-mail: yqg@gxust.edu.cn。联系人: 蓝春波 (1985—), 男, 讲师, E-mail: lanchunbo@gxust.edu.cn。

doping and rGO coating effectively improved the discharge specific capacity and cycle stability of the material, with a specific capacity retention rate of 94% after 100 cycles at 1 C. Mn^{2+} doping reduced the band gap between the valence band and conduction band (3.128 eV) of the material, and made the electrons in the valence band more easily transition to the conduction band, which was conducive to improving the diffusion kinetics and intrinsic conductivity of Na^+ .

Key words: Mn^{2+} doping; $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{rGO}$; sodium-ion batteries; cathode materials; electrochemical performances; energy storage mechanism; functional materials

随着经济的快速发展,全球对各种资源的需求也越来越大,迫切需要解决能源供应不足、化石燃料短缺等问题,发展新能源成为解决上述问题最重要的方法之一。能源转换和储存系统是新能源的核心和关键,如便携式电子设备、电动汽车和电网等各种储能技术,都是通过给设备充电来实现储能目的。新能源的储能技术必然离不开电池的快速进步^[1-4]。过去 10 年里,新能源电池储能技术,特别是锂离子电池(LIBs)得以快速发展。LIBs 具有能量密度高、循环性能优异、运行电压高和安全性高等优点,已在便携式电子设备、电动汽车等领域获得广泛运用,这也导致行业对锂资源需求越来越大,推高了 LIBs 的研发和生产成本,因此,寻求可替代锂资源成为电池行业发展的迫切需要。钠离子电池(SIBs)具有与 LIBs 相似的工作原理,其能量密度高、循环性能稳定、安全性高,成为 LIBs 的潜在替代方案。

SIBs 开发过程中,较稳定安全的电极材料至关重要。目前,SIBs 正极材料的开发已取得较大的进展,这些材料主要包括过渡金属氧化物^[5-7]、聚阴离子型材料^[8-10]、普鲁士蓝类似物^[11-14]。其中,过渡金属氧化物极易与空气中的水和二氧化碳等物质发生反应,并在晶体表面形成副产物,影响其电化学性能;普鲁士蓝类似物在实际应用中普遍存在容量利用率低、效率低、循环不稳定等缺点,这与其热稳定性差、晶格缺陷多有关^[15];聚阴离子材料具有工作电压高、结构稳定、循环过程中体积变化小等优点^[16],如具有 3D 开放框架的 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (NFPP)材料 Na^+ 传输途径通畅,晶体结构中的 PO_4^{3-} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 二聚体可以减少旋转和畸变,并且具有磷酸盐和焦磷酸盐的优点^[17-20],被认为是 SIBs 最有应用潜力的正极材料。NFPP 具有较高的理论比容量(129 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)、合适的平均工作电位(>3.1 V)、低成本和出色的循环稳定性,在 Na^+ 插入/提取过程中体积变化<4%^[21]。然而,NFPP 导电性和离子扩散能力都较低,这影响了其电化学性能和实际应用^[21]。为了改善 NFPP 的电化学性能,人们尝试很多方法来提高其导电性和离子扩散能力,其中最主要的方法有碳材料复合和金属离子掺杂。例如:WU 等^[21]采用溶胶-凝胶法制备了 NFPP/C 纳米复合材料,在

500 °C 下,将磷酸盐转化为高相纯度的混合磷酸盐。研究发现,NFPP/C 在 0.05 C 倍率下,初始比容量为 110 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,在 10 C 倍率下,放电比容量为 78 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。MA 等^[22]通过溶胶-凝胶法制备了 NFPP/还原氧化石墨烯(rGO)复合材料,复合材料在 20 C 倍率下,30 °C 下比容量为 78 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,−15 °C 下比容量为 42 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,比 NFPP@AC 的相应放电比容量高 50%以上。然而,虽然与碳材料复合可以提高 NFPP 的表面导电率,改善其电化学性能,但复合材料的本征电导率并没有提高。LI 等^[23]研究表明,通过金属离子掺杂的方法可以提高 SIBs 的本征电导率,同时金属离子可以作为晶格柱,有效防止晶格崩塌,抑制不良相变。TAO 等^[24]采用固相法制备了 $\text{Na}_4\text{Fe}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7@\text{C}$ 复合材料。其 0.1 C 倍率的放电比容量为 119.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,1 C 倍率循环 100 次后容量保持率为 97.4%。以上研究表明,金属离子掺杂与碳材料复合相结合是提升 NFPP 电化学性能的有效方案。但目前采用石墨烯复合和金属离子掺杂双重改性的手段来改善 NFPP 的电化学性能的研究仍不够深入。

本文拟采用还原氧化石墨烯(rGO)复合和 Mn^{2+} 掺杂部分取代 Fe^{2+} 对 NFPP 进行改性,考察 Mn^{2+} 掺杂对改性材料电化学性能的影响。以期有效改善 NFPP 的导电性和离子扩散能力,为 SIBs 正极材料的研究提供可靠思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化石墨烯(GO),中国石墨烯研究所;无水乙酸钠(CH_3COONa)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,西陇科学股份有限公司; $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、一水合柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$)、 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$,国药集团化学试剂有限公司;*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),天津市大贸化学试剂厂;导电炭黑(Super P)、聚偏氟乙烯(PVDF),东莞市多普塑胶原料有限公司;碳酸乙烯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、氟碳酸乙烯(FEC)、 NaClO_4 ,东莞市科路得新能源科技有限公司。所有试剂均为分析纯。

OTF-1200X-S 型管式炉,上海升利测试仪器有限公司

公司; MB-Unilab Pro SP 型真空手套箱, 布劳恩惰性气体系统(上海)有限公司; SmartLab 型 X 射线衍射仪(XRD), 日本 Rigaku 公司; X-Max N50 型 X 射线能谱仪(EDS), 英国 Oxford 仪器公司; SIGMA 型场发射扫描电子显微镜(SEM)、Libra 200 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM), 德国 Carl Zeiss 公司; Xpio RAINV 型多功能拉曼及成像光谱仪(Raman), 法国 HORIBA Scientific 公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; AUTOLAB-M204 型电化学工作站, 瑞士万通中国有限公司; CT2001A/CT3001A 型蓝电电池测试系统, 武汉蓝电电子股份有限公司; CT-ZWJ-4'S-T-1U 型新威电池测试系统, 深圳市新威尔电子有限公司。

1.2 制备方法

将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.7506 g, 2.70 mmol)、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.0507 g, 0.30 mmol)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.4601 g, 4.00 mmol)、 CH_3COONa (0.3281 g, 4.00 mmol) 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.9456 g, 4.50 mmol) 溶解在 10 mL 去离子水中, 得到澄清溶液 A; 然后, 滴入 10 mL 质量浓度为 1 g/L 的 GO 水悬浮液, 并在室温下搅拌 10 h, 得到混合均匀的混合液 B。将混合液 B 升温至 120 °C 后, 并继续搅拌 2 h 形成凝胶, 将其转移至 160 °C 烘箱中干燥 10 h 后自然冷却至室温, 得到褐色干凝胶。将干凝胶研磨后, 在氮气气氛下加热至 300 °C 预烧 3 h, 然后压制成直径为 15 mm 的圆片, 继续在氮气气氛下 500 °C 煅烧 10 h, 冷却至室温后研磨, 得到 Mn 掺杂量(x)为 0.30 的复合材料 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}$, x 即 Mn 取代 Fe 的物质的量, Mn 和 Fe 物质的量总和恒定为 3.00 mmol), 记为 $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP/rGO}$ 。

采用上述方法和步骤, 保持其他条件不变, 只改变 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 用量, 制备不同 x (0、0.15、0.45) 的 $\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}$, 分别记为 NFPP/rGO、 $\text{Mn}_{0.15}\text{-NFPP/rGO}$ 、 $\text{Mn}_{0.45}\text{-NFPP/rGO}$ 。

1.3 结构表征

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, K_α 射线波长 0.1541 nm, 扫描速率 2 (°)/min, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim60^\circ$ 。SEM 测试: 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 10.0 kV。HRTEM 测试: 工作电压 200 kV。EDS 测试: 点扫描模式和面扫描模式, 能谱分辨率 125 eV, 电子加速电压 10.0 kV, 探测时间 30 s。Raman 测试: 激发波长 532 nm, 拉曼位移 800~2000 cm^{-1} 。XPS 测试: Al K_α 为射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。

1.4 电化学实验

以 $\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}$ 为正极组装 CR2032 纽扣电

池, 测试其电化学性能。根据 $m(\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}) : m(\text{Super P}) : m(\text{PVDF})=70 : 20 : 10$, 将 $\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}$ (0.21 g)、Super P (0.06 g)、PVDF (0.03 g) 与 NMP (1 mL) 混合形成均匀的浆料并涂在铝箔上, 在 80 °C 下干燥 8 h。以金属钠为负极, NaClO_4 溶解在混合溶剂 (EC 和 DEC, 体积比 1 : 1) 中, 加入 FEC 形成的混合溶液为电解液, 电解液中 NaClO_4 的浓度为 1 mol/L, FEC 的质量分数 5%。在充满氩气的手套箱中组装电池, 组装后的电池静置 8 h 后进行电化学性能测试。

使用新威电池测试系统进行恒流充放电测试, 电压范围 1.7~4.3 V, 温度 25 °C。使用电化学工作站测试循环伏安 (CV, 电压窗 1.7~4.3 V) 和电化学阻抗 (EIS, 测试电压 1.7~4.3 V, 扫描速率 5 mV/s, 采集频率 0.01~100 kHz) 测试。

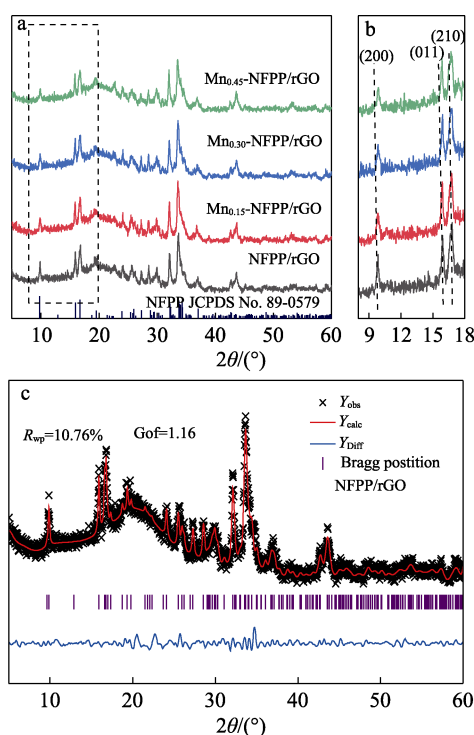
1.5 第一性原理计算

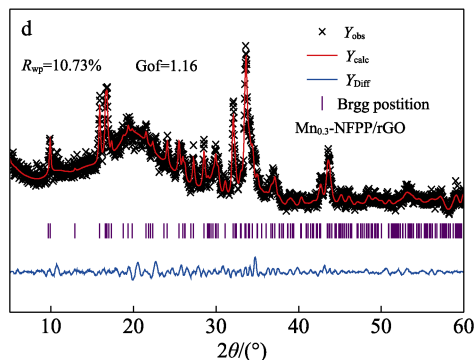
利用密度泛函理论 (DFT) 计算 NFPP 和 $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP}$ 的能带和态密度。计算中, 基于广义梯度近似 (GGA) 计算交换相关势, 采用 Hubbard 型校正到位库仑排斥能 (U , 其中, Mn 为 3.9 eV, Fe 为 4.3 eV) 消除电子的强相关效应。将平面波的截断能固定为 400 eV, K 点为 $1 \times 2 \times 2$ 。通过对称性选取 K 点, 保证以最小的计算量获得最全的能量特征解。由于 NFPP 为正交型结构, 所以正交点阵的布里渊区的路径选取为: G-X-S-Y-G-Z-U-R-T-Z/Y-T/U-X/S-R^[25]。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

图 1 为 $\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}$ 的 XRD 谱图。





R_{wp} 为加权残差; Gof 为良好度因子; Y_{obs} 、 Y_{calc} 、 Y_{diff} 和 Bragg Position 分别表示为实测值、拟合曲线、差值曲线和布拉格峰位

图 1 Mn_x -NFPP/rGO 的 XRD 谱图 (a、b); Rietveld 细化的 NFPP/rGO (c) 和 $Mn_{0.30}$ -NFPP/rGO (d) XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Mn_x -NFPP/rGO (a, b); Rietveld refinement XRD patterns of NFPP/rGO (c) and $Mn_{0.30}$ -NFPP/rGO (d)

从图 1 可以看出, Mn_x -NFPP/rGO 的 XRD 衍射峰与 NFPP 的标准卡 (JCPDS No. 89-0579) 基本吻合, 未观察到其他物相的衍射峰 (图 1a), 表明 Mn_x -NFPP/rGO 具有 $Pn21a$ 空间群的正交结构。在图 1b 中, $Mn_{0.15}$ -NFPP/rGO、 $Mn_{0.30}$ -NFPP/rGO、 $Mn_{0.45}$ -NFPP/rGO 的 (200)、(011)、(210) 晶面特征峰向有微小的偏移。这是因为, Fe^{2+} 的部分位置被离子半径略大的 Mn^{2+} 取代, 导致晶格结构变大。这可能会扩大 Na^+ 扩散通道, 缩短 Na^+ 扩散路径。从图 1c、d 可知, NFPP/rGO 和 $Mn_{0.30}$ -NFPP/rGO 的 R_{wp} 较低, 分别为 10.76% 和 10.73%, 表明上述材料结构具备有效性。

图 2 为利用 VESTA 程序建立的 NFPP/rGO 和 $Mn_{0.30}$ -NFPP/rGO 晶体结构, 表 1 为材料中 Mn_x -NFPP 的晶胞参数。

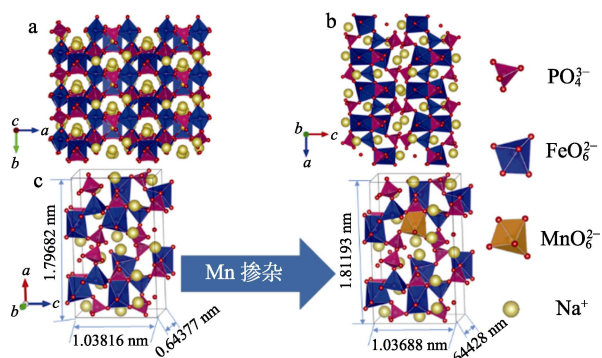


图 2 NFPP 的晶格结构图 (a、b); NFPP 和 $Mn_{0.30}$ -NFPP 晶胞示意图 (c)

Fig. 2 Lattice structure of NFPP cell diagram (a, b); Unit cell of NFPP and $Mn_{0.30}$ -NFPP (c)

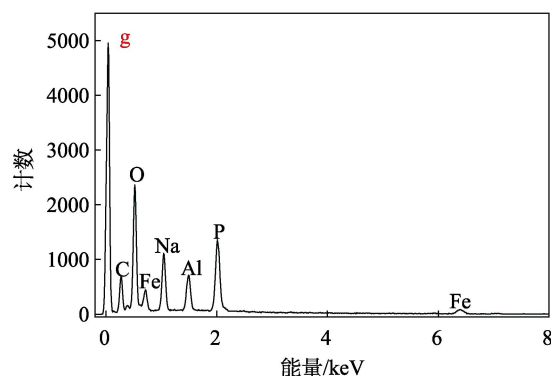
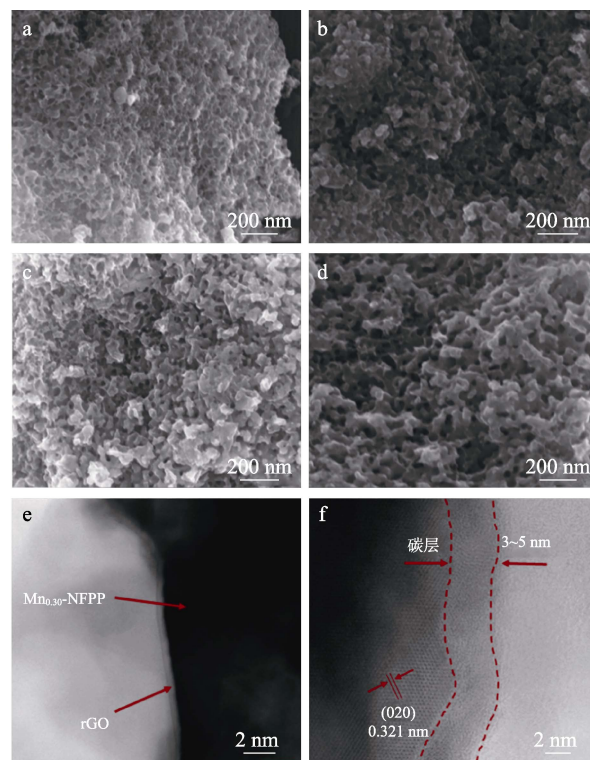
从图 2 可以看出, 掺杂前的 NFPP (图 2a、b) 为一个正交相, 其由平行于 b - c 平面的无限层 $[Fe_3P_2O_{13}]$ 和 a 方向连接的 1 组 $[P_2O_7]$ 组成。

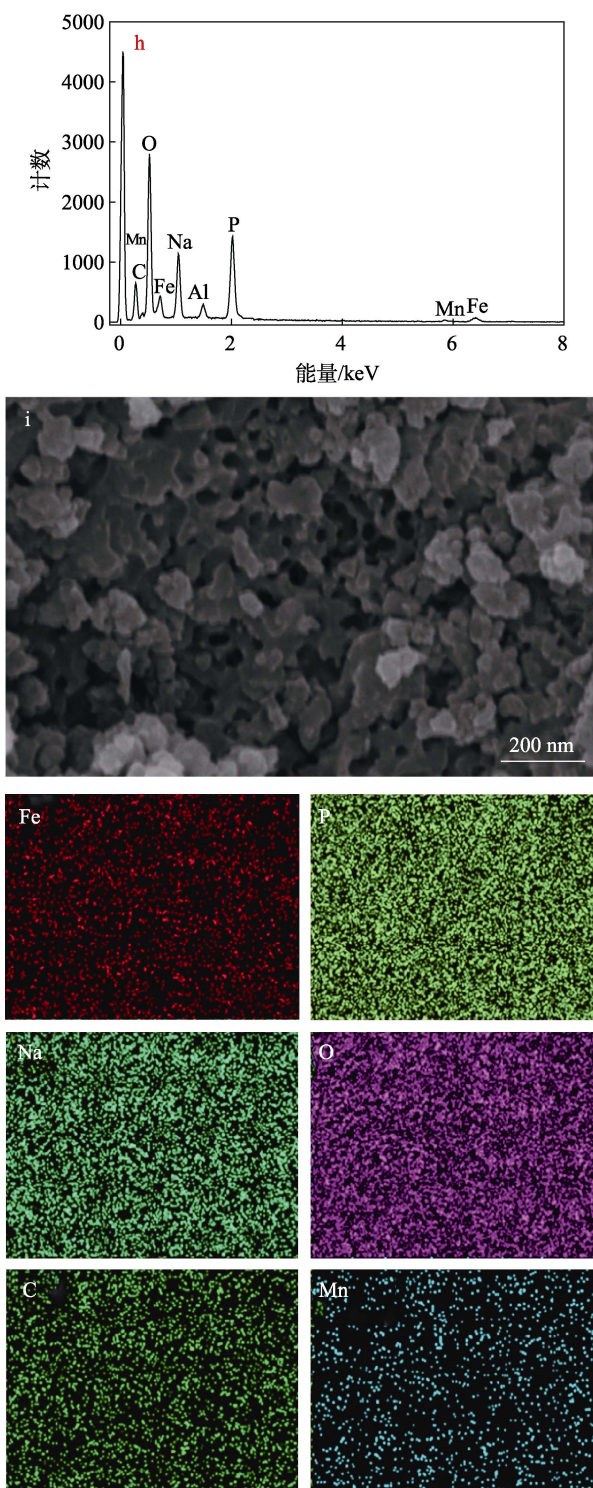
表 1 Mn_x -NFPP 的晶胞参数
Table 1 Cell parameters of Mn_x -NFPP

晶胞参数	Mn_x -NFPP			
	NFPP	$Mn_{0.15}$ -NFPP	$Mn_{0.30}$ -NFPP	$Mn_{0.45}$ -NFPP
a/nm	1.79682	1.81073	1.81193	1.81428
b/nm	0.64377	0.64398	0.64428	0.64574
c/nm	1.03816	1.03579	1.03688	1.03704
空间群	$Pn21a$			

这种二磷酸键形成了一个较大的三维离子扩散通道, 可以为 Na^+ 的扩散提供合适的途径, 其较大开口结构允许在 Na^+ 插入/提取过程中发生变形和旋转, 以适应结构变化, 从而保证电极在循环过程中的结构稳定性。从图 2c 和表 1 可以看出, 随着 Mn 相对掺杂量的增加, 晶胞体积逐渐增大, 表明 Mn^{2+} (离子半径 0.0067 nm) 成功部分取代 Fe^{2+} (离子半径 0.0061 nm)。

图 3a~d 为 Mn_x -NFPP/rGO 的 SEM 图。





a—NFPP/rGO; b— $\text{Mn}_{0.15}$ -NFPP/rGO; c— $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO; d— $\text{Mn}_{0.45}$ -NFPP/rGO

图3 Mn_x -NFPP/rGO 的 SEM 图(a~d); $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO 的 HRTEM 图(e、f); NFPP/rGO(g)和 $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO(h)的 EDS 谱图; $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO 的 EDS 元素面分布图(i)

Fig. 3 SEM images of Mn_x -NFPP/rGO (a~d); HRTEM images of $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO (e, f); EDS spectra of NFPP/rGO (g) and $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO (h); EDS element distribution images of $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO (i)

从图 3a~d 可以看出, Mn_x -NFPP 均匀沉积在

rGO 表面上, 形成不规则纳米颗粒相互交联在一起的三维形貌, rGO 也相互交联, 形成具有多孔结构的导电网络。这些介孔可以使电解液与材料快速充分接触, 从而提高离子扩散速率。

图 3e、f 为 $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO 的 HRTEM 图。

从图 3e、f 可以看出, $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO 为分层结构, 是由 $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP 和 rGO 组成, 两者之间有明显的界面, 其内部区域呈现晶格条纹, 外部是厚度约为 3~5 nm 的非晶层, 内部晶格条纹的间距约为 0.321 nm, 这对应于 $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO 正交结构的 (020) 晶面。证实 rGO 和 $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP 材料形成了相互交联在一起的异质结。

图 3g、h 为 NFPP/rGO 和 $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO 的 EDS 谱图。

从图 3g、h 可以看出, 与 NFPP/rGO 相比, $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO 增加了 Mn 元素, 表明 Mn 元素成功掺杂。在 $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO 的 EDS 面扫描图(图 3i) 中, Na、Mn、Fe、P、C 和 O 元素分布均匀, 说明 Mn 元素均匀掺杂到 NFPP/rGO 中。

图 4 为 Mn_x -NFPP/rGO 和 GO 的 Raman 谱图。

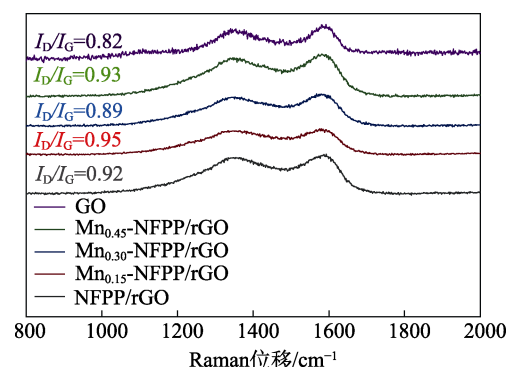
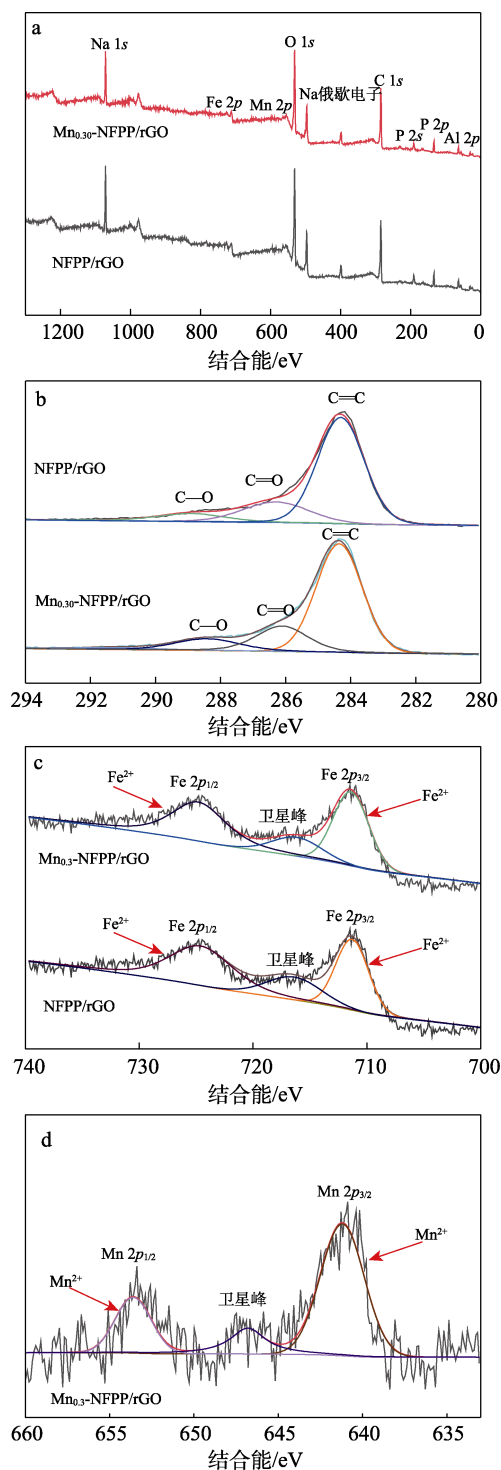


图4 Mn_x -NFPP/rGO 和 GO 的 Raman 谱图
Fig. 4 Raman spectra of Mn_x -NFPP/rGO and GO

从图 4 可以看出, 800~2000 cm^{-1} 范围内有石墨烯类材料的两个特征峰, 其中, 1358 cm^{-1} 处强峰对应 D 波段的无序碳和缺陷碳; 1580 cm^{-1} 处强峰对应 G 波段石墨化程度较高的碳。但 Mn_x -NFPP/rGO 的两个特征峰峰位有微小的偏移, 这是还原过程中结构重组和残余氧化基团影响共同作用的结果, 这些变化导致碳原子间键合状态的改变, 从而使 Raman 光谱峰位发生偏移。从图 4 还可以看出, NFPP/rGO、 $\text{Mn}_{0.15}$ -NFPP/rGO、 $\text{Mn}_{0.30}$ -NFPP/rGO、 $\text{Mn}_{0.45}$ -NFPP/rGO 的 D 波段峰强度 (I_D) 与 G 波段峰强度 (I_G) 比值 (I_D/I_G) 相似, 分别为 0.92、0.95、0.89 和 0.93, 都高于 GO 的 0.82, 表明 Mn_x -NFPP/rGO 具有相似的碳结构, 且石墨化程度较高。由于 GO 中存在含氧官能团, 因此, D 峰较弱, 而在 Mn_x -NFPP/rGO

制备过程中, GO 被还原为 rGO, 含氧官能团被移除且缺陷增加, 因此, D 峰增强, G 峰不变或者提高, 导致 I_D/I_G 变大。

图 5 为 NFPP/rGO 和 $Mn_{0.30}$ -NFPP/rGO 的 XPS 谱图。



a—XPS 全谱; b—高分辨 C 1s 谱图; c—高分辨 Fe 2p 谱图; d—高分辨 Mn 2p 谱图

图 5 NFPP/rGO 和 $Mn_{0.30}$ -NFPP/rGO 的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of NFPP/rGO and $Mn_{0.30}$ -NFPP/rGO

从图 5a 可以看出, 与 NFPP/rGO 相比, $Mn_{0.30}$ -

NFPP/rGO 中检测到 Mn 元素特征峰, 表明 Mn^{2+} 被成功掺杂, 其他元素一一对应, 没有检测到其他杂质, 与上述 EDS 结果一致。

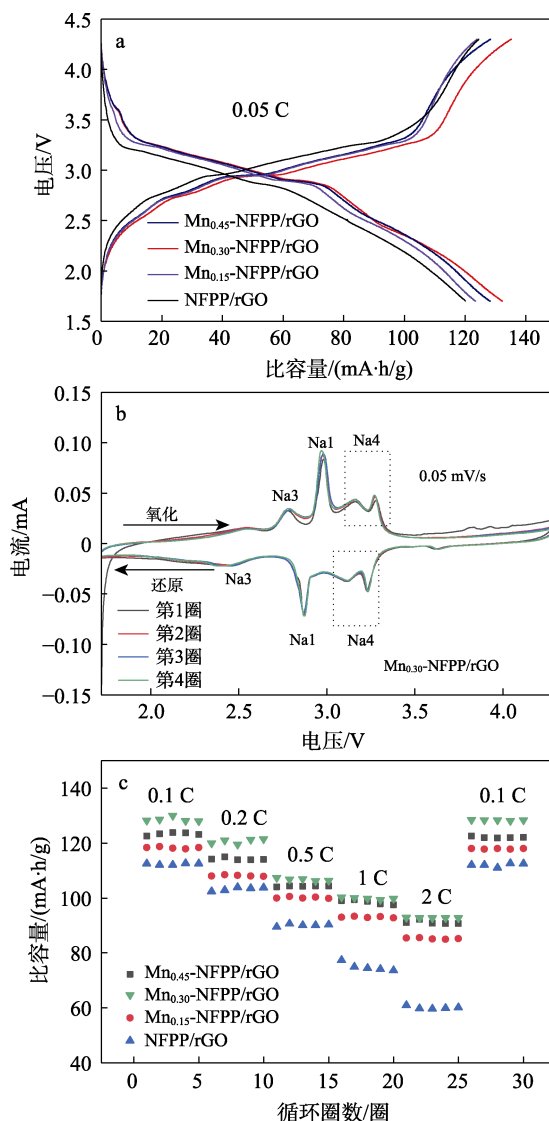
从图 5b 可以看出, NFPP/rGO 和 $Mn_{0.30}$ -NFPP/rGO 在 288.9、286.4 和 284.8 eV 处存在 3 个主峰, 分别属于 C—O、C=O 和 C=C 键。其中, C=O 键是 GO 的特征化学键且峰强度较弱, 这是因为, GO 中含氧官能团在还原过程中被移除, 这证实了 rGO 的存在。

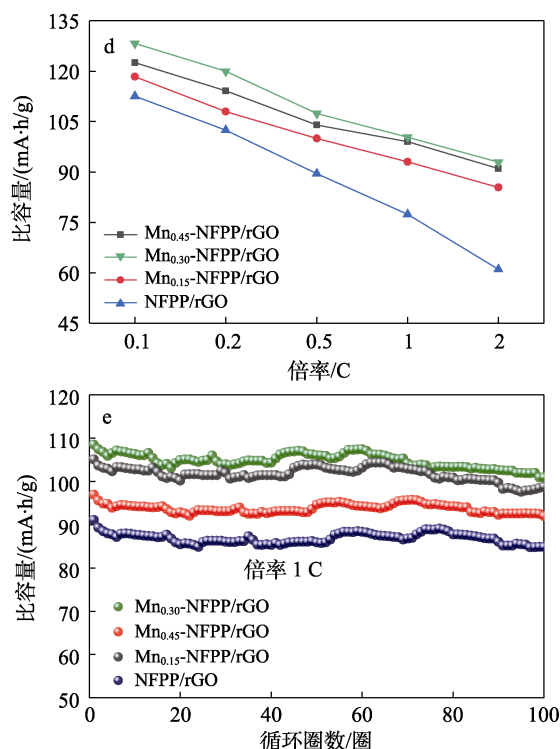
从图 5c 可以看出, $Mn_{0.30}$ -NFPP/rGO 在 711.4 eV ($Fe\ 2p_{3/2}$) 和 724.9 eV ($Fe\ 2p_{1/2}$) 处有两个峰, 与 Fe^{2+} 相对应, 没有发现其他明显的异常峰, 证明所有 Fe 元素具有相似的化学价。

从图 5d 可以看出, $Mn_{0.30}$ -NFPP/rGO 的 Mn $2p_{1/2}$ 和 Mn $2p_{3/2}$ 结合能分别为 654.3 和 641.4 eV, 这对应于 Mn 的二价态, 表明掺杂的 Mn^{2+} 在合成过程中没有发生价态改变。

2.2 电化学性能分析

图 6 为 Mn_x -NFPP/rGO 的电化学性能测试结果。





a—0.05 C 下第 1 次循环初始充放电曲线; b— $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP/rGO}$ 的 CV 曲线; c—在 0.1~2 C 下的倍率性能; d—0.1~2 C 不同倍率下的放电比容量; e—1 C 倍率下的循环性能

图 6 $\text{Mn}_x\text{-NFPP}$ 在 1.7~4.3 V 电压范围内的电化学性能
Fig. 6 Electrochemical properties of $\text{Mn}_x\text{-NFPP}$ at 1.7~4.3 V

从图 6a 可以看出, 0.05 C 倍率下 NFPP/rGO、 $\text{Mn}_{0.15}\text{-NFPP/rGO}$ 、 $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP/rGO}$ 和 $\text{Mn}_{0.45}\text{-NFPP/rGO}$ 的首圈放电比容量分别为 120.1、125.3、131.2、128.0 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加, $\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}$ 的首圈充放电容量先增大后下降, 表明适量 Mn^{2+} 掺杂能够有效提高材料的放电比容量。这可能是因为, 充电电压升高后导致电解液副反应增加, 从而影响放电比容量。同时可以发现, 在首圈充放电曲线中, $\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}$ 在 2.9~3.3 V 均出现了电压平台, 对应于 Na^+ 插入/提取过程中发生的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原反应。

从图 6b 可以看出, 在 0.05 mV/s 的扫描速率和 1.7~4.3 V 的电压时, $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP/rGO}$ 的前 4 圈循环伏安曲线中有多对氧化/还原峰, 表明在充放电过程中, Na^+ 从 NFPP 晶格的不同位置插入和提取。 Na^+ 在不同的晶体位置占据了 4 个位点, 分别是 Na1 (六配位)、Na2 (七配位)、Na3 (五配位) 和 Na4 (六配位)。在充电过程中, Na3 首先参与反应, 其次是 Na1 和 Na4, 放电过程依次为 Na4、Na1、Na3。在充放电过程中, 只有 3 个 Na (Na1、Na3、Na4) 参与了插入/提取, Na2 没有参与, 表明在整个充放电过程中, Na2 周围的晶体结构和 Fe 价态都没有发生变化^[22]。第 2~4 圈的 CV 曲线中, 氧化还原峰形

状和面积没有明显变化, 说明该材料具有优异的可逆性。

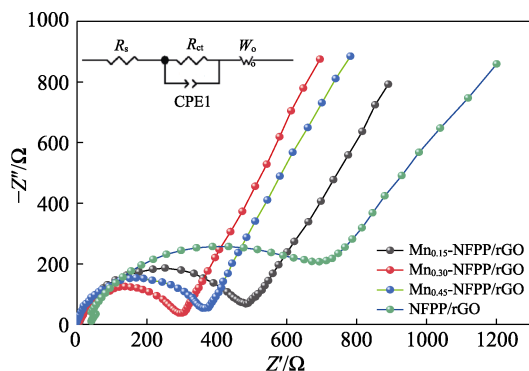
从图 6c 可以看出, $\text{Mn}_{0.15}\text{-NFPP/rGO}$ 、 $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP/rGO}$ 和 $\text{Mn}_{0.45}\text{-NFPP/rGO}$ 在 0.1~2 C 下倍率性能优于 NFPP/rGO, 表明 Mn^{2+} 掺杂有效提高了 NFPP/rGO 的倍率性能。其中, $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP/rGO}$ 在 2 C 高倍率下性能也表现最好 (放电比容量为 91.9 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$), 其次是 $\text{Mn}_{0.45}\text{-NFPP/rGO}$ 和 $\text{Mn}_{0.15}\text{-NFPP/rGO}$ (放电比容量分别为 90.8 和 85.0 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)。在充放电倍率从 2 C 恢复到 0.1 C 时, $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP/rGO}$ 的放电比容量能够恢复到其初始比容量, 表明 $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP/rGO}$ 的电化学性能具有较强的可逆性。

从图 6d 可以看出, $\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}$ 放电比容量均随着倍率的增大而下降。与 NFPP/rGO 相比, $\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}$ 的放电比容量的下降趋势明显平缓, 这是因为, Mn^{2+} 掺杂能够扩大离子扩散路径, 同时 Mn^{2+} 能够作为晶格柱, 防止晶格坍塌, 抑制不良相变, 从而提高了材料的结构稳定性和倍率性能。

从图 6e 可以看出, 在 $\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}$ 的长时循环性能曲线中, NFPP/rGO、 $\text{Mn}_{0.15}\text{-NFPP/rGO}$ 、 $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP/rGO}$ 和 $\text{Mn}_{0.45}\text{-NFPP/rGO}$ 在 1 C 倍率下循环 100 圈后的放电比容量分别为 83.6、91.2、101.0 和 97.5 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 比容量保持率分别为 87%、89%、94% 和 91%, $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP/rGO}$ 的比容量损失仅为 6%, 表现出最佳的循环稳定性。这是因为, Mn^{2+} 的半径 (0.0067 nm) 大于 Fe^{2+} 的半径 (0.0061 nm), 前者掺杂会扩大 Na^+ 的扩散通道, 缩短扩散路径, 有利于 Na^+ 的释放和嵌入, 进而提高材料本征电导率和 Na^+ 扩散速率, 保证循环性能^[23]。然而, 随着 Mn^{2+} 相对掺杂量 (0.15~0.45) 的增加, 材料的循环比容量先增后减, 这是因为, 过量的 Mn^{2+} 掺杂取代了太多 Fe^{2+} , 影响了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ 发生氧化还原反应, 而且 Mn^{2+} 可能会溶解到电解液中, 导致材料的结构破坏, 从而使比容量衰减^[26]。

图 7 为 $\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}$ 的 EIS 曲线, 表 2 为其特征参数。

从图 7 和表 2 可以看出, $\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}$ 在低频下的斜率比 NFPP/rGO 要高, 这是因为, Mn^{2+} 掺杂扩大了离子扩散通道, 提高了材料的扩散速率, 从而提高了材料的导电性。与其他样品相比, $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP/rGO}$ 的电荷转移阻抗最低, 为 353.08 Ω , 而 NFPP/rGO、 $\text{Mn}_{0.15}\text{-NFPP/rGO}$ 、 $\text{Mn}_{0.45}\text{-NFPP/rGO}$ 分别为 694.48、530.13、390.09 Ω , 表明适量的 Mn^{2+} 掺杂能够加快 NFPP/rGO 的电荷转移, 降低其界面电阻, 有效提高 Na^+ 扩散速率, 从而增强材料的导电性。



R_s 为欧姆阻抗, Ω ; R_{ct} 为电荷转移阻抗, Ω ; CPE1 为电极与电解质界面之间的电容, C; 低频下的斜线为电极中 Na^+ 扩散时的 Warburg 电阻 Z_w , Ω ; W_0 为有限扩散阻抗, Ω 。

图 7 $\text{Mn}_x\text{-NFPP}$ 的 EIS 曲线

Fig. 7 EIS spectra of $\text{Mn}_x\text{-NFPP}$

表 2 $\text{Mn}_x\text{-NFPP}$ 的 R_s 和 R_{ct}

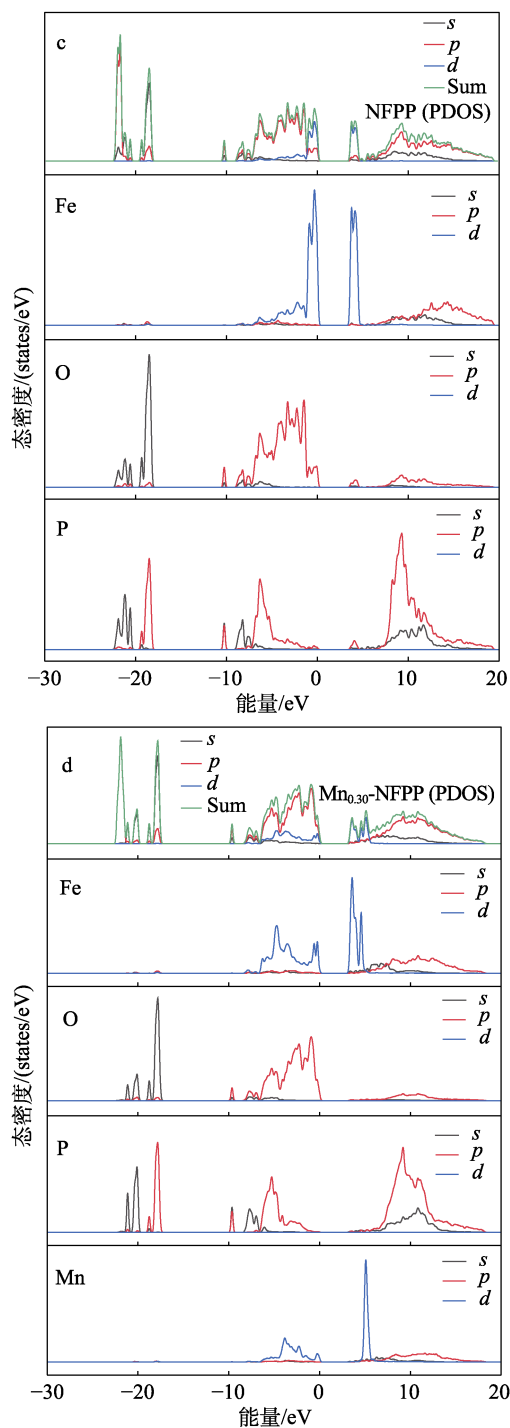
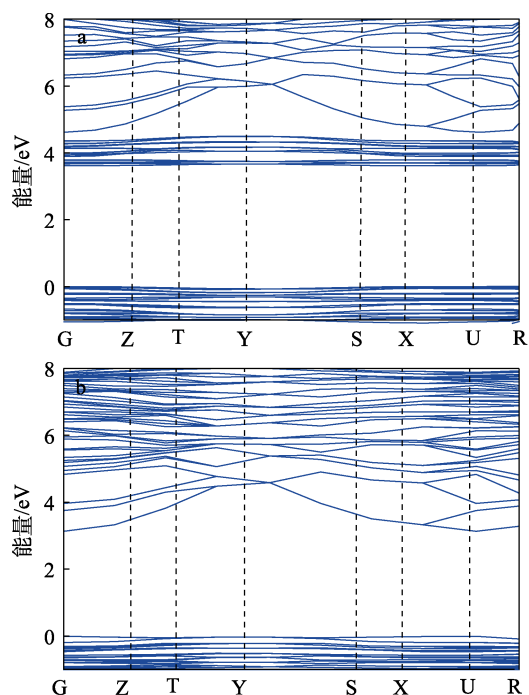
Table 2 R_s 和 R_{ct} of $\text{Mn}_x\text{-NFPP}$

$\text{Mn}_x\text{-NFPP}$	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
NFPP/rGO	18.20	694.48
$\text{Mn}_{0.15}\text{-NFPP/rGO}$	8.35	530.13
$\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP/rGO}$	5.91	353.08
$\text{Mn}_{0.45}\text{-NFPP/rGO}$	6.84	390.09

2.3 第一性原理分析

图 8 为 NFPP 和 $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP}$ 的能带投影图结果, 其中, PDOS 为偏态密度。

从图 8 可以看出, NFPP 和 $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP}$ 都是间接带隙, 而且带隙在 0~4 eV (图 8a、b), 所以其均为半导体材料。 $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP}$ 的带隙宽度为 3.128 eV, 低于 NFPP 的 3.569 eV, 说明 Mn^{2+} 掺杂后材料具有更好的导电性。



a、b—能带结构; c、d—PDOS

图 8 NFPP (a、c) 和 $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP}$ (b、d) 的能带结构和 PDOS

Fig. 8 Energy band structure and PODS of NFPP (a, c) and $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP}$ (b, d)

从图 8 还可以看出, 在 NFPP 和 $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP}$ 的 PDOS 图中, NFPP 和 $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP}$ 价带的态密度主要是 O 原子和 P 原子的 p 轨道贡献, 并有来自金属原子 d 轨道和 p 轨道电子的微小贡献, 所有价带电子态密度都在费米能级左侧停止, 表明 NFPP 和 $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP}$ 具有半导体特性, 与能带分析一致。导带的态密度主要是 Fe 原子和 Mn 原子的 d 轨道以及

P 原子的 p 轨道贡献, Mn 原子的加入, 增加了费米能级附近的电子态密度, 这说明 Mn^{2+} 掺杂提高了电子态密度, 使电子更容易从价带跃迁到导带, 从而提高材料的导电性。

3 结论

通过溶胶-凝胶法制备了 Mn^{2+} 掺杂的 SIBs 正极材料 $\text{Mn}_x\text{-NFPP/rGO}$ 。

(1) $\text{Mn}_x\text{-NFPP}$ 与 rGO 复合形成三维多孔形貌, 这可使电解液与材料的接触面积增加且快速充分接触, 从而提高离子扩散速率。

(2) rGO 形成的三维导电网络促进了活性物质 Na^+ 的电子转移, 从而有效增强材料导电性。

(3) Mn^{2+} 掺杂扩大了离子扩散路径, 提高了离子扩散速率, 提高了材料的工作电压。同时有效防止晶格坍塌抑制不良相变, 增强了材料的结构稳定性, 从而提高了材料倍率和循环性能。

(4) $\text{Mn}_{0.30}\text{-NFPP/rGO}$ 表现出优异的倍率性能和循环稳定性, 在 1 C 倍率下循环 100 圈后的容量保持率为 94%。

(5) Mn^{2+} 掺杂有效减小带隙, 使电子更容易从价带跃迁到导带, 从而提高了材料的本征电导率。

本文通过 Mn^{2+} 掺杂和 rGO 包覆优化了 NFPP 材料, 可以为 SIBs 正极材料的后续开发和应用提供思路和解决方案。

参考文献:

- [1] ZHANG L M, XIAO J C, WANG J R, *et al.* Active-site-specific structural engineering enabled ultrahigh rate performance of the $\text{NaLi}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ cathode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(9): 11255-11263.
- [2] CAO Y J, YANG Y, LIU Y, *et al.* A new polyanion $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ cathode with high electrochemical performance for sodium-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(12): 3788-3796.
- [3] XU Z, WANG Z. Toward emerging sodium-based energy storage technologies: From performance to sustainability[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(29): 2201692.
- [4] YI C H (易聪华), JIAO J Q (焦嘉琦), XIONG X (熊旋), *et al.* Research progress on biomass binders in lithium-ion/sodium-ion batteries[J]. *Fine Chemical (精细化工)*, 2024, 41(9): 1857-1869, 1876.
- [5] SATHIYA M, THOMAS J, BATUK D, *et al.* Dual stabilization and sacrificial effect of Na_2CO_3 for increasing capacities of Na-ion cells based on $\text{P}_2\text{-Na}_x\text{MO}_2$ electrodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(14): 5948-5956.
- [6] MA C, ALVARADO J, XU J, *et al.* Exploring oxygen activity in the high energy P_2 -type $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$ cathode material for Na-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(13): 4835-4845.
- [7] WANG X F, TAMARU M, OKUBO M, *et al.* Electrode properties of $\text{P}_2\text{-Na}_{2/3}\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ as cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(30): 15545-15551.
- [8] ZHU C B, SONG K P, MAIER J, *et al.* Carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ embedded in porous carbon matrix: An ultrafast Na-storage cathode with the potential of outperforming Li cathodes[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(4): 2175-2180.
- [9] HWANG J, MATSUMOTO K, ORILKASA Y, *et al.* Crystalline material NaFePO_4 as a positive electrode material for sodium secondary batteries operating at intermediate temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 377: 80-86.
- [10] FANG Y J, ZHANG J X, CAO Y L, *et al.* Phosphate framework electrode materials for sodium ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(5): 1600392.
- [11] ZHANG L L, LIU J, WEI C, *et al.* N/P-dual-doped carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ microspheres as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(3): 3670-3680.
- [12] DENG L, YAO J X, CHEN S Y, *et al.* First identification and molecular subtyping of *Blastocystis* sp. in zoo animals in southwestern China[J]. *Parasites & Vectors*, 2021, 14(1): 11.
- [13] BRANT W R, MOGENSEN R, COLBIN S, *et al.* Selective control of composition in Prussian white for enhanced material properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(18): 7203-7211.
- [14] WEI C, FU X Y, ZHANG L L, *et al.* Structural regulated nickel hexacyanoferrate with superior sodium storage performance by K-doping[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127760.
- [15] LI W J, HAN C, XIA Q B, *et al.* Remarkable enhancement in sodium-ion kinetics of $\text{NaFe}_2(\text{CN})_6$ by chemical bonding with graphene[J]. *Small Methods*, 2018, 2(4): 1700346.
- [16] YU T W, LI G H, DUAN Y, *et al.* The research and industrialization progress and prospects of sodium ion battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 958: 170486.
- [17] MA X D, PAN Z Y, WU X H, *et al.* $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)@\text{NaFePO}_4@C$ core-double-shell architectures on carbon cloth: A high-rate, ultrastable, and flexible cathode for sodium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365: 132-141.
- [18] KIM H, PARK I, LEE S, *et al.* Understanding the electrochemical mechanism of the new iron-based mixed-phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ in a Na rechargeable battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(18): 3614-3622.
- [19] BARPANDA P, LANDER L, NISHIMURA S I, *et al.* Polyanionic insertion materials for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1703055.
- [20] CAO Y J, XIA X P, LIU Y, *et al.* Scalable synthesizing nanospherical $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ growing on MCNTs as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 461: 228130.
- [21] WU X H, ZHONG G M, YANG Y, *et al.* Sol-gel synthesis of $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/C$ nanocomposite for sodium ion batteries and new insights into microstructural evolution during sodium extraction [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 327: 666-674.
- [22] MA X D, WU X H, SHEN P K, *et al.* Rational design of $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ nanoparticles embedded in graphene: Toward fast sodium storage through the pseudocapacitive effect[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(11): 6268-6278.
- [23] LI X Q, ZHANG Y, ZHANG B Z, *et al.* Mn-doped $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ facilitating Na^+ migration at low temperature as a high performance cathode material of sodium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 521: 230922.
- [24] TAO Q D, DING H Y, TANG X, *et al.* Mn-doped $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ as a low-cost and high-performance cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(8): 6230-6239.
- [25] SETYAWAN W, CURTAROLO S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools[J]. *Computational Materials Science*, 2010, 49: 299-312.
- [26] XIONG F Y (熊方宇). Design, synthesis and application of sodium storage function oriented iron-based phosphates cathode materials [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology (武汉理工大学), 2021.