

# Mg 掺杂提升钠离子电池正极材料 高电压循环性能\*

许伟良<sup>1)2)</sup> 党荣彬<sup>2)</sup> 杨佺<sup>2)</sup> 郭秋卜<sup>2)</sup> 丁飞翔<sup>2)</sup> 韩帅<sup>2)</sup>  
唐小涵<sup>2)</sup> 刘渊<sup>2)</sup> 左战春<sup>2)</sup> 王晓琦<sup>3)</sup> 杨瑞<sup>3)</sup> 金旭<sup>3)</sup>  
容晓晖<sup>2)†</sup> 洪捐<sup>1)‡</sup> 许宁<sup>1)††</sup> 胡勇胜<sup>2)</sup>

1) (盐城工学院机械工程学院, 盐城 224051)

2) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

3) (中国石油勘探开发研究院新能源研究中心, 北京 100083)

(2022 年 11 月 2 日收到; 2022 年 11 月 28 日收到修改稿)

钠离子电池层状氧化物正极材料具有高容量、易合成等优势, 表现出巨大的应用潜力. 为了开发出高容量、长循环的正极材料, 本文提出对  $\text{NaNi}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  (NCMT) 用  $\text{Mg}^{2+}$  部分取代  $\text{Ni}^{2+}$  的改性策略, 设计并合成了高容量、长循环的  $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  (NCMT-Mg) 正极材料. 该材料在 2.4—4.3 V 电压范围内, 显示  $165 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高可逆比容量. 在 0.1 C 的倍率下循环 350 周后, 仍有  $111 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆比容量, 容量保持率为 67.3%, 相较于未掺杂的原始样品提升了约 13%. 本文对其进行了系统表征并揭示了其高电压循环稳定的机理, 为开发出高性能钠离子正极材料提供了重要参考.

**关键词:** 钠离子电池, 层状氧化物, 正极材料, 循环性能

**PACS:** 88.80.ff, 65.40.gk, 05.70.-a, 88.05.Hj

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222098

## 1 引言

在全球化和工业化的时代背景下, 石油、煤炭等化石能源成为了发展中不可或缺的能量来源. 随着使用量的增大, 储量急剧减少、环境污染愈发严重, 这些不可忽略的问题促使人们开发新的能源替代品, 清洁能源在此背景下脱颖而出. 锂离子电池的快速发展, 导致锂资源的日益短缺, 成本提升<sup>[1,2]</sup>. 钠离子电池因其丰富的钠资源储量逐渐成为大规模储能技术的选择<sup>[3-7]</sup>. 钠离子电池具有与

锂离子电池类似的工作机理, 但钠离子较大的离子半径使得电极材料循环前后有较大的体积变化, 从而导致电池循环性能下降. 因此提升钠离子电池的循环性能一直是该领域的研究重点, 也是钠离子电池实现大规模产业化的关键. 钠离子电池正极材料包括层状氧化物<sup>[8-10]</sup>、普鲁士蓝类化合物<sup>[11,12]</sup>、聚阴离子类化合物<sup>[13,14]</sup>等, 其中层状氧化物因具备高能量密度、制备简单、电压窗口可调等优势而得到了广泛的关注.

钠离子层状过渡金属氧化物的通式为  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$  ( $x \leq 1$ ), 其中 TM 一般为过渡金属. 在层状

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51805466) 和中国石油研究基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rong@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: jameshong@ycit.cn

†† 通信作者. E-mail: xuming196402@163.com

氧化物正极材料中, 根据钠离子和氧的配位类型以及氧的堆积方式不同分为了“P”与“O”两种结构, “P”指的是三棱柱配位环境, “O”表示八面体配位环境<sup>[15]</sup>. 研究发现, 与锂离子层状氧化物中只有 Ni, Co 和 Mn 可以提供电荷补偿的现象不同, 钠离子层状氧化物在可以提供电荷补偿的元素上有着更多的选择 (如 Cu, Cr, Fe 和 Ti 等)<sup>[16]</sup>, 如 Xu 等<sup>[17]</sup> 最先发现  $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$  氧化还原电对在钠离子电池层状氧化物中的电化学活性 ( $\text{Na}_{0.68}[\text{Cu}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}]\text{O}_2$ <sup>[18]</sup>), 并基于此发现开发了系列含铜氧化物正极材料, 如  $\text{Na}_{7/9}[\text{Cu}_{2/9}\text{Fe}_{1/9}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ <sup>[19]</sup>,  $\text{Na}_{0.9}[\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}]\text{O}_2$ <sup>[20]</sup> 等. 其中“P”相中  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ <sup>[21-23]</sup> 材料, 具有较好的倍率性能, 但由于初始钠含量较低, 故可逆比容量相对较低. “O”相中代表性的材料是  $\text{O3-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ <sup>[24]</sup>, 其在 2.0—4.5 V 电压范围内比容量高达  $180 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 但充放电过程中复杂的相变严重影响了其循环性能.

为了提升正极材料  $\text{O3-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  的循环性能, 利用表面包覆技术去调控正极材料的表面是一种行之有效的方式. 比如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[25]</sup>,  $\text{MgO}$ <sup>[26]</sup> 等材料被应用于表面包覆技术中, 稳定了材料的结构, 减少了界面与电解液之间的副反应, 从而提升了正极材料的循环性能. 此外, 元素掺杂因其可以调控正极材料的内部晶体结构也可以改善正极材料的电化学性能而得到更多的关注. 研究者选用 Al<sup>[27,28]</sup>, Li<sup>[29-31]</sup>, Fe<sup>[32-34]</sup> 等元素进行过渡金属层掺杂, 使正极材料  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  得到了很好的提升. 除此单一元素掺杂之外, 利用多元素掺杂也得到广泛应用<sup>[35,36]</sup>, 其中最具有代表性的是 Yao 等<sup>[37]</sup> 和 Wang<sup>[38]</sup> 等, 通过 Cu/Ti 双取代 Ni/Mn, 制备了高性能的  $\text{O3-NaNi}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  正极材料. Cu 与 Ti 的掺入抑制了材料在循环过程中产生的复杂相变使得充放电曲线更加平滑, 改善了材料在 2.5—4.0 V 电压区间内的循环性能, 并因为  $\text{Cu}^{2+}$  具有电化学活性而并未使得材料容量有所减少. 然而该材料在 4.0—4.3 V 电压区间仍然表现出复杂的相转变, 使其循环性能还有进一步提升的空间.

本文通过研究了  $\text{NaNi}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  作为钠离子电池正极材料的电化学性能, 分析了其在 4.0 V 以上高电压区间的充放电行为, 发现不可逆的复杂相变是造成电池性能急剧衰减的主要因素之一. 为解决这一问题, 采用  $\text{Mg}^{2+}$  取代过渡金属层中的  $\text{Ni}^{2+}$ , 得到  $\text{O3-NaNi}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}$

$\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ .  $\text{Mg}^{2+}$  的掺杂可以抑制材料在高电压阶段“P3 相→X 相→Y 相”转变, 从而提升其循环稳定性. 通过电化学测试表明, 在 0.1 C ( $1 \text{ C} = 240 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 的倍率下循环了 350 周之后, 仍能保持  $110 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的放电比容量, 容量保持率为 67.3%. 相比之下, NCMT 在循环 350 周后, 放电比容量为  $90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率仅为 54.5%. 掺杂后正极材料的循环性能得到极大的提升使其更具有实际应用的价值.

## 2 实验过程

### 2.1 电池制备

按摩尔比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (纯度为 99.95%)、NiO (纯度为 99%)、CuO (纯度为 99%)、 $\text{MnO}_2$  (纯度为 99.9%)、 $\text{TiO}_2$  (纯度为 99.99%) 和 MgO (纯度为 99.99%). 分别置入研钵中, 混合均匀后干磨 45 min 并加入适量的酒精湿磨 20 min, 装在氧化铝坩埚中, 并置入马弗炉中. 在 900 °C 下煅烧 12 h, 取出后立即转至充满氩气的手装箱内 (手装箱水含量体积比例小于  $0.1 \times 10^{-6}$ , 氧含量体积比例小于  $0.1 \times 10^{-6}$ ) 待用. 正极材料的制备在手装箱内完成, 活性材料与导电剂薄壁碳纳米管 (CNT) 和粘结剂聚四氟乙烯 (PTFE) 按 80:15:5 的比例均匀混合擀片制得, 极片面密度为  $5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . 在手装箱中进行 2032 扣式电池的装配, 以钠片作为电池的对电极, 电解液选用高氯酸钠三元电解液 (将 1 mol  $\text{NaClO}_4$  和 0.02 mol 的氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 一起加入等体积的碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的混合溶液中. 其中 PC:EC:DEC = 1:1:1), 选用直径为 16 mm 的 GF/D 隔膜, 钢制电池壳、垫片以及弹片. 最后在 NEWARE 测试仪上进行电化学数据测试.

### 2.2 实验表征

体相结构以及晶胞参数的改变是利用 X 射线粉末衍射仪 (XRD Bruker D8 Advance (Cu,  $\lambda$  ( $K\alpha$  (I)) =  $1.54060 \text{ \AA}$ )) 进行表征, 衍射角扫描范围是  $10^\circ$ — $80^\circ$ . 材料表面的微观结构通过扫描电子显微镜 (SEM, HITACHI S-4800) 进行表征. 材料表面元素及价态通过 X 射线光电子能量谱仪 (XPS, Thermo Fisher ESCLAB 250 Xi) 进行表征. 利用 Metrohm Autolab 设备进行电化学阻抗

(EIS) 测试, 分析电极与电解液之间的动力学参数以及相变情况, EIS 测试的频率设置范围从 100 kHz 到 0.1 Hz.

### 3 实验结果与讨论

为了表征制备材料的晶体结构, 首先对 NCMT 与 NCMT-Mg 粉末进行了 X 射线衍射测试. 图 1(a) 和图 1(b) 展示的是材料 NCMT 与 NCMT-Mg 在  $10^\circ$ — $80^\circ$  测试范围下的 XRD 衍射图, 从图中可以看出, 两种材料均为 O3 相结构且没有杂相, 衍射峰比较尖锐说明颗粒具有良好的结晶性. 通过 Highscore 软件分析 (110) 峰与 (003) 峰的晶面间距进一步研究材料的晶格参数变化, 并利用 (1) 式计算. NCMT-Mg 的晶胞参数为:  $a = b = 2.96326 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.09284 \text{ \AA}$ , 均大于 NCMT 的晶胞参数  $a = b = 2.96224 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.98631 \text{ \AA}$ .  $c$  轴晶胞参数变大的主要原因是: 离子半径为  $0.72 \text{ \AA}$  的  $\text{Mg}^{2+}$  取代了离子半径为  $0.69 \text{ \AA}$  的  $\text{Ni}^{2+}$ [39], 材料晶胞参数增大, 从而为  $\text{Na}^+$  提供了更大的离子通道, 具有更好的传输动力学过程:

$$\frac{1}{d} = \sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}, \quad (1)$$

其中  $d$  表示晶面间距;  $h, k, l$  表示晶面指数.

为了进一步分析材料的颗粒形貌以及元素分布, 利用扫描电镜表征了 NCMT 与 NCMT-Mg 两种材料的颗粒形貌, 并结合 X 射线能谱仪分析元素成分. 从 SEM 图可以看出, 所合成颗粒尺寸在  $5\text{--}8 \mu\text{m}$ . 图 1(c) 和图 1(d) 展现的是两种材料中各个元素的分布情况, 可以看出 Na, Ni, Cu, Mn, Ti 和 O 等元素在颗粒中分布均匀.

为了研究两个材料表面原始的价态变化, 对两个材料的表面元素进行 XPS 分析测试, 所测试的元素轨道有 Mn 3s, C 1s, Mn 2p, Ni 2p, Mg 1s. 图 2(a)—(d) 和图 2(e)—(i) 分别是材料 NCMT 和 NCMT-Mg 的 XPS 谱图. 图 2(a) 展示的是 Mn 3s 轨道图谱, 其中两个峰值之间的键能差值为  $4.92 \text{ eV}$ , 由 (2) 式[40]

$$V_{\text{Mn } 3s} = 7.875 - \frac{0.893\Delta E_{3s}}{eV}, \quad (2)$$

其中  $\Delta E_{3s}$  为两峰之间键能差值, 计算出表面过渡金属 Mn 的平均价态为  $+3.48$ , 也就是说材料 NCMT

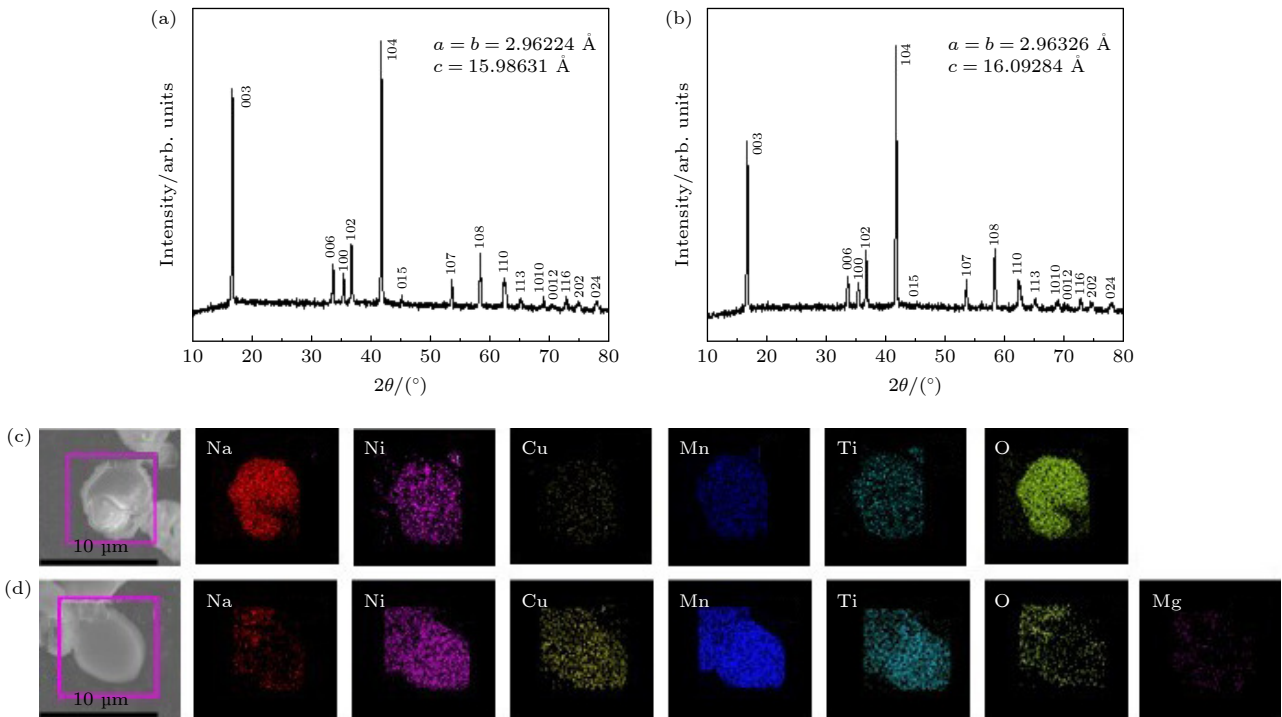


图 1 样品 NCMT (a) 和 NCMT-Mg (b) 粉末材料的 XRD 衍射谱图. 样品 NCMT (c) 和 NCMT-Mg (d) 的 SEM 图以及对应于方框中颗粒表面不同元素的 EDS 分布图

Fig. 1. XRD diffraction patterns of NCMT (a) and NCMT-Mg powder (b). SEM images of NCMT (c) and NCMT-Mg (d) particles, with EDS images of different elements with particles marked with squares.

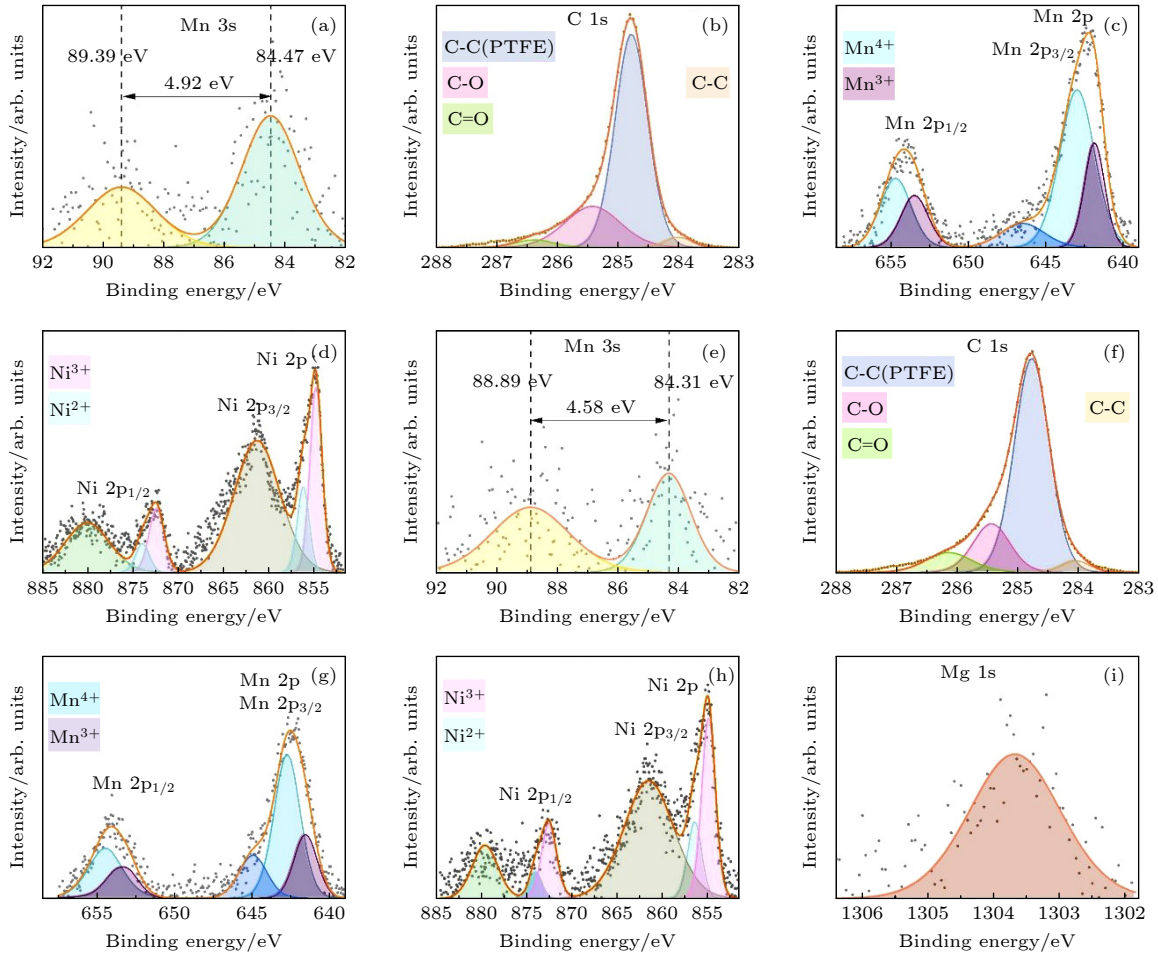


图 2 (a)–(d) 材料 NCMT 各元素轨道 (Mn 3s, C 1s, Mn 2p, Ni 2p) 的 XPS 测试结果图; (e)–(i) 材料 NCMT-Mg 各元素轨道 (Mn 3s, C 1s, Mn 2p, Ni 2p, Mg 1s) 的 XPS 测试结果图

Fig. 2. The XPS spectra of (a)–(d) Mn 3s, C 1s, Mn 2p and Ni 2p of NCMT, and (e)–(i) Mn 3s, C 1s, Mn 2p, Ni 2p, Mg 1s of NCMT-Mg.

表面存在 52% 的  $\text{Mn}^{3+}$  和 48% 的  $\text{Mn}^{4+}$ 。而通过图 2(e) 可以看出峰的 Mn 3s 的差值是 4.58 eV, 计算出表面 Mn 的价态为 +3.79, 材料 NCMT-Mg 表面存在 21% 的  $\text{Mn}^{3+}$  和 79% 的  $\text{Mn}^{4+}$ 。表面  $\text{Mn}^{4+}$  的增多, 有利于减少因  $\text{Mn}^{3+}$  的溶解而导致电解液分解的影响和  $\text{Mn}^{3+}$  电子分布不均匀带来的负面影响, 减弱其姜泰勒效应 (Jahn-Teller effect), 从而稳定材料结构<sup>[22]</sup>。图 2(b) 和图 2(f) 展示的是两个材料的 C 1s 轨道的峰, 材料 NCMT 的 C—O 和 C=O 总含量占比 26.8%, 材料 NCMT-Mg 的 C—O 和 C=O 总含量占比 25.7%, 表面残碱减少, 可以减弱表面副反应的发生。图 2(c) 和图 2(g) 所展示的是 Mn 2p 轨道峰, 发现  $\text{Mn}^{3+}$  的峰强下降, 比例减少,  $\text{Mn}^{4+}$  峰比例增加, 与前面结果一致。图 2(d) 和图 2(h) 所展示的是 Ni 2p 轨道峰, 可以发现  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{3+}$  的含量保持不变。

图 3 所展示的是用两个材料分别组装的电池在循环过程中的恒电流充放电曲线, 图 3(a) 和图 3(b) 分别给出了两个电池在 0.1 C 倍率下的首周充放电曲线。 $\text{Mg}^{2+}$  抑制了高电压区间的相变, 导致 NCMT-Mg 高电压平台的缩短, 充电容量减少。对比首周放电容量, NCMT 由原本的  $167 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的放电比容量下降至 NCMT-Mg 的  $165 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,

$$\text{Capacity} = \frac{nF}{3.6M}, \quad (3)$$

$$p = n/n_0, \quad (4)$$

其中  $n_0$  表示每摩尔电极材料在氧化或还原反应中理论转移电子的量;  $n$  表示每摩尔电极材料氧化或还原反应中实际转移电子的量;  $p$  是  $n$  和  $n_0$  的比值, 可以用来评估电化学活性;  $F$  表示法拉第常数;  $nF$  为转移总电荷量;  $M$  表示反应物的摩尔质量。由 (3) 式和 (4) 式<sup>[41]</sup> 计算得到对应的  $p$  值由 77%

提升至 86%,  $\text{Mg}^{2+}$  掺杂促进了正极材料中  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的电荷转移, 提升了材料的电化学活性, 使得更多的  $\text{Cu}^{2+}$  产生了变价, 高氧化还原电位的  $\text{Cu}^{2+}$  提升了工作电压。

图 3(c) 和图 3(d) 分别展示了两个电池在 0.1C 倍率下第 10 周, 第 50 周, 第 100 周, 第 350 周的充放电曲线, 发现 NCMT-Mg 在第 350 周时仍然还有将近  $110 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的放电比容量, 并具有较低的开路电压, 说明极化更小。而 NCMT 在第 350 周仅剩下  $90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的放电比容量, 在 Mg 掺杂大幅度的提升正极材料的循环稳定性。图 3(e) 和图 3(f) 展现了两电池在自然条件下的长循环数据, 即使在面对温度的变化等外界因素的干扰下 NCMT-Mg 依旧保持着优异的循环稳定性。

为了进一步探究材料在充放电过程中晶体结构随电压的变化, 揭示  $\text{Mg}^{2+}$  掺杂提升材料循环稳定性的原因, 根据两材料测试的恒电流充放电曲线绘制出  $dQ/dV$  与电压的曲线图。图 4(a) 和图 4(b) 给出了两材料的  $dQ/dV$  曲线图, 在对应位置处均出现了两组氧化还原峰。在 4.0 V 处 NCMT-Mg 出现了固溶反应的氧化还原峰。在 4.2 V 高电压区间 NCMT-Mg 的氧化峰在 4.24 V 比 NCMT 的 4.21 V 提升了 0.3 V, 并且 Mg 掺杂的样品峰更宽, 说明转换程度小于未掺杂的。随后通过非原位 XRD 衍射测试充电至 4.3 V 时两正极极片的结构。

图 4(c) 是 NCMT 在首周充电至 4.3 V 时的 XRD 衍射图谱, 首周 XRD 衍射图显示为 X 相, 虽然随着循环的进行 X 相逐渐向 P3 相转变, 但是在第五周仍未全部转换为 P3 相, 而不可逆的 X 相的存在导致了材料结构的畸变, 进一步造成容量的衰减。

图 4(d) 是 NCMT-Mg 充电至 4.3 V 时的 XRD 衍射图谱, 第一周时显示为 P3 相, 但混有微量的杂相, 随着循环周数的增加 P3 相的峰越来越明显, 比例越来越高, 在第五周时全部转换为 P3 相。Mg 掺杂抑制了材料向不可逆 X 相的转变, 稳定了材料的结构, 提升容量保持率。

图 5(a) 和图 5(b) 显示了两材料在不同电流密度下的容量保持率, 探究其动力学性能。在 5 C 的电流倍率下, NCMT-Mg 仍有  $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的放电比容量, 比 NCMT 高出了  $15 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在 0.5 C 的电流倍率下循环容量和循环稳定性均高于 NCMT, 说明具有更稳定的结构。

通过 EIS 测试进一步研究了电极在循环过程中界面阻抗的变化, 以此来检测循环过程中电极动力学性能的变化。图 5 展现的是材料 NCMT 和 NCMT-Mg 前十周循环充放电后半电池阻抗的变化。可以发现随着循环周数的增加电池阻抗在不断下降, 表明在循环中电子电阻降低, 提升动力学性能。对比图 5(a) 和图 5(b) 可以发现, NCMT 虽然

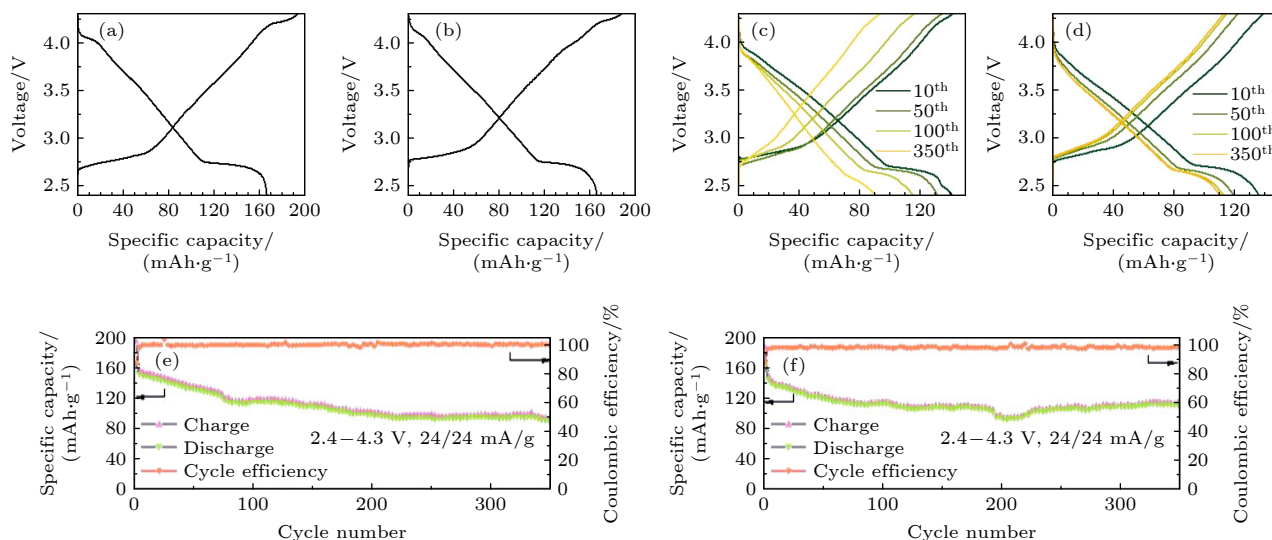


图 3 NCMT 和 NCMT-Mg 两种正极材料的电化学性能。使用不同正极组装的电池 NCMT (a) 和 NCMT-Mg (b) 的第 1 周, 和第 10 周、第 50 周、第 100 周和第 350 周充放电曲线 ((c), (d)); 在 0.1 C 电流倍率下两材料的循环性能 ((e), (f))

Fig. 3. Electrochemical performance of NCMT and NCMT-Mg based batteries. The batteries are assembled using different samples NCMT (a) and NCMT-Mg (b) initial charge and discharge curves. The batteries are assembled using different samples (c) NCMT and (d) NCMT-Mg charge and discharge curves for the, 10 th, 50 th, 100 th, and 350 th cycles. Cycling performance of the (e) NCMT and (f) NCMT-Mg at 0.1 C.

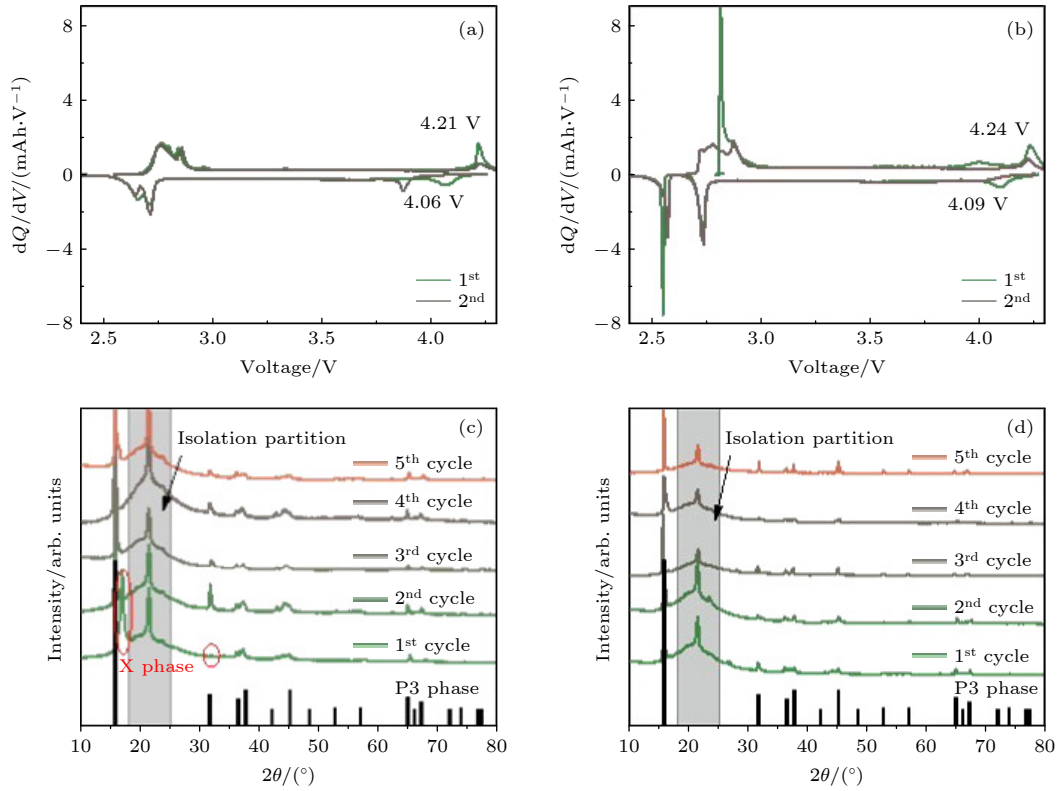


图 4 使用 NCMT (a), NCMT-Mg (b) 组装的电池在 2.4—4.3 V 范围内前两周期  $dQ/dV$  曲线; 使用 NCMT (c), NCMT-Mg (d) 组装的电池充电至 4.3 V 的非原位 XRD 衍射图谱

Fig. 4.  $dQ/dV$  curves of the first two cycles between 2.4 and 4.3 V of batteries assembled using different samples NCMT (a) and NCMT-Mg (b). Ex-XRD curves of the first to fifth cycles charge to 4.3 V of NCMT (c) and NCMT-Mg (d).

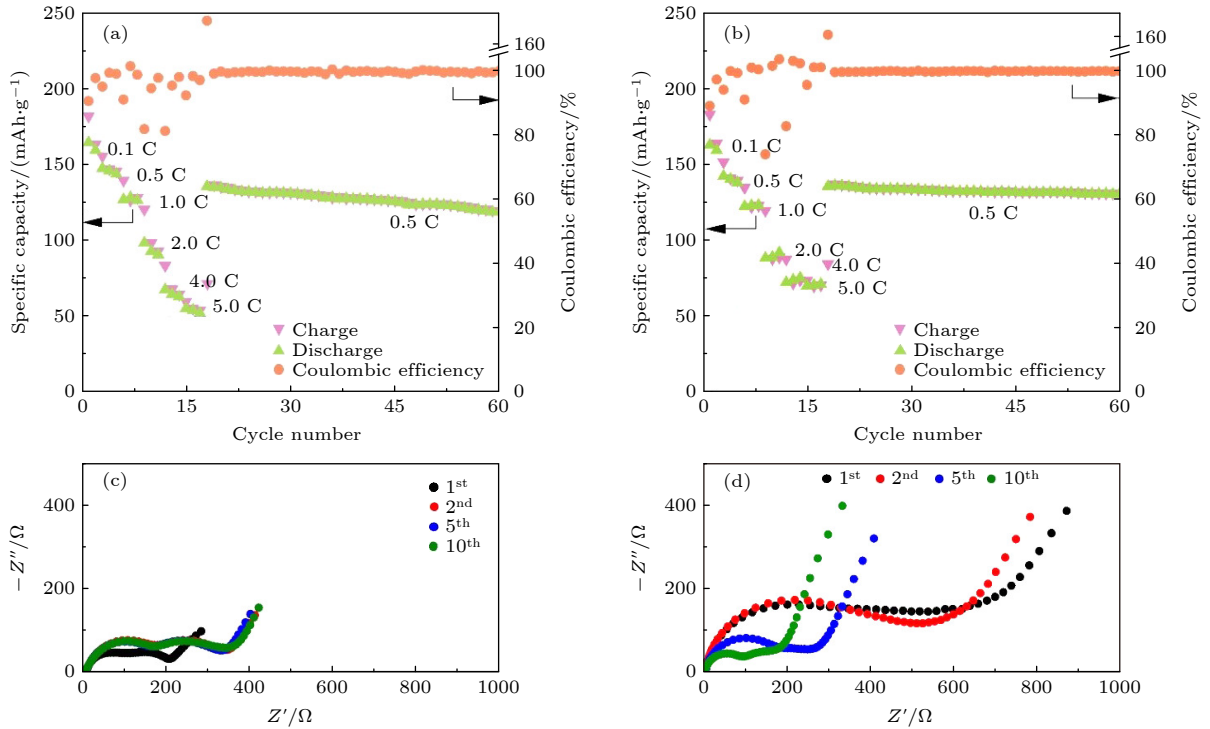


图 5 两正极材料的倍率性能 NCMT (a), NCMT-Mg (b); 使用不同样品 NCMT (c), NCMT-Mg (d) 组装的电池的第一周、第二周、第五周、第十周循环后的 EIS 结果

Fig. 5. Rate capability of the NCMT (a) and NCMT-Mg (b) at various current densities. EIS results after the first, second, fifth, and tenth cycles of NCMT (c) and NCMT-Mg (d).

在第一周有着较低阻抗值, 较好的扩散系数, 但在循环五周后其电阻在较高值稳定; 由 NCMT-Mg 组装的电池随着循环的增加, 电池阻抗逐渐下降, 虽然前五周循环阻抗略高于 NCMT, 十周之后阻抗值趋于稳定并远小于 NCMT, 说明  $Mg^{2+}$  掺杂有利于提升长循环中电极与电解液之间的动力学性能。

## 4 总 结

本文通过掺杂改性的策略, 在材料  $NaNi_{0.4}Cu_{0.1}Mn_{0.4}Ti_{0.1}O_2$  中用  $Mg^{2+}$  取代过渡金属层中  $Ni^{2+}$ , 制备长循环稳定的正极材料  $NaNi_{0.35}Mg_{0.05}Cu_{0.1}Mn_{0.4}Ti_{0.1}O_2$ 。通过 XRD 测试发现  $Mg^{2+}$  的加入可以扩大  $c$  轴间距, 为钠离子提供了更好的传输通道, 增加离子传输的动力学, 提升正极材料的电化学活性。通过 XPS 分析了表面 Mn 元素和 Ni 元素价态的变化, 发现  $Mn^{3+}$  比例显著减小有效地缓解了  $Mn^{3+}$  的溶解以及姜泰勒效应导致的结构畸变。随后通过  $dQ/dV$  曲线与非原为 XRD 发现材料改性后可以更好的抑制 4.0 V 以上 P3 相向 X 相的转变。最后利用 EIS 测试确定  $Mg^{2+}$  的掺杂可以提高电极和电解液之间的传输动力学性能, 从而提升了电极在充放电过程中的动力学过程。所以改性后的材料表现出优异的电化学性能; 在循环 350 周之后容量保持率从 54.5% 提升至 67.3%。综上,  $Mg^{2+}$  掺杂层状正极材料显著提升了电池的循环稳定性, 对推进基于该正极体系的钠离子电池的实用化进程具有重要意义。

## 参考文献

- [1] Lu Y X, Zhao C L, Rong X H, Chen L Q, Hu Y S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 120601 (in Chinese) [陆雅翔, 赵成龙, 容晓晖, 陈立泉, 胡勇胜 2018 物理学报 **67** 120601]
- [2] Li Y, Lu Y, Zhao C, Hu Y S, Titirici M M, Li H, Yong-Sheng H, Chen L 2017 *Energy Storage Mater* **7** 130
- [3] Ding F, Li J, Deng F, Xu G, Liu Y, Yang K, Kang F 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 27936
- [4] Braconnier J, Delmas C, Fouassier C, Hagenmuller P 1980 *Mater. Res. Bull.* **15** 1797
- [5] Nagelberg A, Worrell W 1979 *J. Solid State Chem.* **29** 345
- [6] Whittingham M 1978 *Prog Solid State Chem.* **12** 41
- [7] Whittingham M S 1976 *Science* **192** 1126
- [8] Sun Y, Guo S, Zhou H 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 825
- [9] Kubota K, Kumakura S, Yoda Y, Kuroki K, Komaba S 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1703415
- [10] Liu Q, Hu Z, Chen M, Zou C, Jin H, Wang S, Chou S L, Dou S X 2019 *Small* **15** 1805381
- [11] Bauer A, Song J, Vail S, Pan W, Barker J, Lu Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1702869
- [12] Wang L, Lu Y, Liu J, Xu M, Cheng J, Zhang D, Goodenough J B 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 1964
- [13] Wang S, Wang L, Zhu Z, Hu Z, Zhao Q, Chen J. 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 5892
- [14] Wang Q, Zhao C, Lu Y, Li Y, Zheng Y, Qi Y, Rong X, Jiang L, Qi X, Shao Y, Pan D, Li B, Hu Y S, Chen L 2017 *Small* **13** 1701835
- [15] Wang Y S, Xiao R J, Hu Y S, Avdeev M, Chen L Q 2015 *Nat. Commun.* **6** 6954
- [16] Wu F, Zhao C, Chen S, Lu Y, Hou Y, Hu Y S, Maier J, Yu Y 2018 *Mater. Today* **21** 960
- [17] Xu S Y, Wu X Y, Li Y M, Hu Y S, Chen L Q 2014 *Chin. Phys. B* **23** 118202
- [18] Li Y, Yang Z, Xu S, Mu L, Gu L, Hu Y S, Li H, Chen L 2015 *Adv. Sci.* **2** 1500031
- [19] Delmas C, Fouassier C, Hagenmuller P 1980 *Physica B & C* **99** 81
- [20] Mu L Q, Qi X G, Hu Y S, Li H, Chen L Q, Huang X J 2016 *Energy Storage Sci. Technol.* **5** 324 (in Chinese) [穆林沁, 戚兴国, 胡勇胜, 李泓, 陈立泉, 黄学杰. 2016 储能科学与技术 **5** 324]
- [21] Su D, Wang C, Ahn H J, Wang G 2013 *Chem. Eur. J.* **19** 10884
- [22] Caballero A, Hernan L, Morales J, Sanchez L, Pena J S, Aranda M A G 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 1142
- [23] Rai A K, Anh L T, Gim J, Mathew V, Kim J 2014 *Ceram. Int.* **40** 2411
- [24] Xia X, Dahn J R 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A1048
- [25] Yang L, Sun S, Du K, Zhao H, Yan D, Yang H Y, Bai Y 2021 *Ceram. Int.* **47** 28521
- [26] Huang J Y, Yu T Y, Sun Y K 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 16854
- [27] Hong N, Wu K, Peng Z, Zhu Z, Jia G, Wang M 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 22925
- [28] Pang W L, Zhang X H, Guo J Z, Li J Y, Yan X, Hou B H, Wu X L 2017 *J. Power Sources* **356** 80
- [29] Lee E, Lu J, Ren Y, Luo X, Zhang X, Wen J, Johnson C S 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1400458
- [30] Zheng S, Zhong G, McDonald M J, Gong Z, Liu R, Wen W, Yang Y 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 9054
- [31] Natasha A C, Ma M, Xiao J, et al. 2006 *MRS Online Proceedings Library* **972** 1
- [32] Yuan D D, Wang Y X, Cao Y L, Ai X P, Yang H X 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 8585
- [33] Yabuuchi N, Yano M, Yoshida H, Kuze S, Komaba S 2013 *J. Electrochem. Soc.* **160** A3131
- [34] Zhao H, Li J, Liu W, Xu H, Gao X, Shi J, Ding X 2021 *Electrochim. Acta* **388** 138561
- [35] Kubota K, Fujitani N, Yoda Y, Kuroki K, Tokita Y, Komaba S 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 12830
- [36] Zhang X, Zhou Y N, Yu L, Zhang S Y, Xing X X, Wang W, Xu S 2021 *Mater. Chem. Front.* **5** 5344
- [37] Yao H R, Wang P F, Gong Y, Zhang J, Yu X, Gu L, Wan L J 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 8440
- [38] Wang Q, Mariyappan S, Vergnet J, Abakumov A M, Rousse G, Rabuel F 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1901785
- [39] Zhao C, Wang Q, Yao Z, Wang J, Sánchez-Lengeling B, Ding F, Hu Y S 2020 *Science* **370** 708
- [40] Dang R, Li N, Yang Y, Wu K, Li Q, Lee Y L, Liu X F, Hu Z B, Xiao X 2020 *J. Power Sources* **464** 228190
- [41] Peng J Y, Zu C X, Li H 2013 *Energy Storage Sci. Technol.* **2** 55 (in Chinese) [彭佳悦, 祖晨曦, 李泓 2013 储能科学与技术 **2** 55]

# Magnesium doping improved characteristics of high voltage cycle of layered cathode of sodium ion battery\*

Xu Wei-Liang<sup>1)2)</sup> Dang Rong-Bin<sup>2)</sup> Yang Yang<sup>2)</sup> Guo Qiu-Bo<sup>2)</sup>  
 Ding Fei-Xiang<sup>2)</sup> Han Shuai<sup>2)</sup> Tang Xiao-Han<sup>2)</sup> Liu Yuan<sup>2)</sup>  
 Zuo Zhan-Chun<sup>2)</sup> Wang Xiao-Qi<sup>3)</sup> Yang Rui<sup>3)</sup> Jin Xu<sup>3)</sup>  
 Rong Xiao-Hui<sup>2)†</sup> Hong Juan<sup>1)‡</sup> Xu Ning<sup>1)††</sup> Hu Yong-Sheng<sup>2)</sup>

1) (*College of Mechanical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China*)

2) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

3) (*Research Center of New Energy, Research Institute of Petroleum Exploration and Development (RIPED) PetroChina, Beijing 100083, China*)

( Received 2 November 2022; revised manuscript received 28 November 2022 )

## Abstract

Driven by global demand for new energy, Li-ion batteries (LIBs) have developed rapidly due to their competitive performance. Although LIBs show the advantages of high capacity and good cycling stability, their disadvantages such as uneven distribution of lithium resources are gradually exposed. Therefore, with abundant reserves, Na-ion batteries (NIB) have become one of the most promising solutions to make up for the deficiency of Li-ion battery. The NIBs layered oxide cathodes have the most potential applications of cathode material due to their high specific capacity ( $167 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  in 2.4–4.3 V) and simple synthesis method. However, improving the cycling stability of layered cathode materials is one of the keys to their large-scale industrialization. To develop high capacity and cycling stability cathode materials, the  $\text{Mg}^{2+}$  is substituted for  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{NaNi}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  (NCMT), thereby obtaining a  $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  (NCMT-Mg) cathode material. The NCMT-Mg has a high reversible specific capacity of  $165 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  in a voltage window of 2.4–4.3 V. The reversible specific capacity of about  $110 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at 0.1 C after 350 cycles with a capacity retention of 67.3% is about 13% higher than the counterpart of NCMT. The irreversible reaction is suppressed from P3 phase to X phase for NCMT. The ex-XRD spectrometers further prove that the NCMT-Mg shows a P3 and X mixed phase after being initially charged to 4.3 V, but the NCMT shows an X phase. The irreversible phase transition is suppressed to increase the cycling stability. The inactive  $\text{Mg}^{2+}$  replaces  $\text{Ni}^{2+}$ , reducing the charge compensation and stabilizing the structure, the inactive  $\text{Mg}^{2+}$  can activate the charge compensation of  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ . The electrochemical activity increases from 77% to 86%. The high capacity and excellent cycling stability prove that the NCMT-Mg structure remains intact after various current rates have been tested. The long cycling stability mechanism is further systematically studied by using various technologies. The present work will provide an important reference for developing high-performance Na-ion cathode materials.

**Keywords:** Na-ion batteries, layered oxide cathodes, cathode material, cycling stability

**PACS:** 88.80.ff, 65.40.gk, 05.70.-a, 88.05.Hj

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222098

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51805466) and the R&D Department of PetroChina.

† Corresponding author. E-mail: [rong@iphy.ac.cn](mailto:rong@iphy.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [jameshong@ycit.cn](mailto:jameshong@ycit.cn)

†† Corresponding author. E-mail: [xuning196402@163.com](mailto:xuning196402@163.com)



## Mg掺杂提升钠离子电池正极材料高电压循环性能

许伟良 党荣彬 杨佯 郭秋卜 丁飞翔 韩帅 唐小涵 刘渊 左战春 王晓琦 杨瑞 金旭 容晓晖 洪捐 许宁 胡勇胜

## Magnesium doping improved characteristics of high voltage cycle of layered cathode of sodium ion battery

Xu Wei-Liang Dang Rong-Bin Yang Yang Guo Qiu-Bo Ding Fei-Xiang Han Shuai Tang Xiao-Han Liu Yuan Zuo Zhan-Chun Wang Xiao-Qi Yang Rui Jin Xu Rong Xiao-Hui Hong Juan Xu Ning Hu Yong-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 058802 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222098

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222098>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

钠离子层状氧化物材料相变及其对性能的影响

Phase transitions of Na-ion layered oxide materials and their influence on properties  
物理学报. 2022, 71(10): 108801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220291>

室温钠离子电池材料及器件研究进展

Research progress of materials and devices for room-temperature Na-ion batteries  
物理学报. 2018, 67(12): 120601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180847>

水系镁离子电池正极材料钠锰氧化物的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical performance of sodium manganese oxides as cathode materials for aqueous Mg-ion batteries  
物理学报. 2021, 70(16): 168201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202130>

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 稀土掺杂的第一性原理研究

First-principles study of rare-earth-doped cathode materials  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  in Li-ion batteries  
物理学报. 2019, 68(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509>

二维锗醚在钠离子电池方面的理论研究

Theoretical research of two-dimensional germanether in sodium-ion battery  
物理学报. 2022, 71(22): 228202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220572>

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{FeO}_2$ 的电子结构性质和Li扩散

Electronic structures and Li diffusion in cathode material  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  of Li-ion batteries  
物理学报. 2019, 68(15): 157201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190213>