

双离子掺杂提升钠离子电池层状 正极材料电化学性能

董豪杰^{1,2}, 王文烨^{1,2}, 刘梦婷^{1,2}, 肖冰^{1,2}, 史乐^{1,2}, 王鹏飞^{1,2}

(1. 西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室, 710049, 西安;

2. 西安交通大学电气工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对传统的 P2 型层状过渡金属氧化物 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 在电化学反应过程中发生大体积结构变化和 Na^+ /空位有序排布, 导致容量与平均电压快速衰减的问题, 采用双离子掺杂策略在晶格中引入 Li^+ 和 Fe^{3+} 合成了 P2 型正极材料 $\text{Na}_{0.75}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 。通过系统的电化学测试、结构与形貌表征和密度泛函理论计算, 分析正极材料的晶体结构变化、电化学性能、电荷补偿机制以及动态结构演变机制。结果表明, 所设计的正极材料在 2.2~4.4 V 的电压范围内拥有 133.5 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量、3.5 V 的工作电压以及出色的循环稳定性(100 圈循环后容量保持率为 92.4%), 并具有良好的倍率性能(5C 倍率下可逆容量为 99.4 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)。 Li^+ 和 Fe^{3+} 的协同作用实现了阴阳离子共同参与氧化还原, 改善了材料的局部电子结构, 降低了深度脱钠状态下的层间斥力, 使得高电压区间的不可逆的大体积相变转变为了可逆的结构变化并且抑制了 Na^+ /空位有序排布, 提升了材料的结构稳定性。该研究利用双离子掺杂策略优化了层状正极材料的电化学性能, 为开发高能量密度、长循环寿命的钠离子电池提供了参考。

关键词: 钠离子电池; 双离子掺杂; 电化学性能; 结构演变

中图分类号: TM911.1 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202606003 **文章编号:** 0253-987X(2026)06-0039-11

Enhancing Electrochemical Performance of Layered Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries via Dual-Ion Doping

DONG Haojie^{1,2}, WANG Wenye^{1,2}, LIU Mengting^{1,2}, XIAO Bing^{1,2},

SHI Le^{1,2}, WANG Pengfei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In response to the rapid decay of capacity and average voltage due to large-volume structural evolution and Na^+ /vacancy ordering that occur in the traditional P2-type layered transition metal oxide $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ during electrochemical reaction, a dual-ion doping strategy was employed to introduce Li^+ and Fe^{3+} into the lattice, yielding a synthetic P2-type cathode material $\text{Na}_{0.75}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$. Systematic electrochemical tests, structural and morphological characterization, and density functional theory calculations were conducted to analyze the crystal structure evolution, electrochemical performance, charge compensation mechanism, and dynamic

收稿日期: 2025-09-19。 作者简介: 董豪杰(1999—), 男, 博士生; 王鹏飞(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金

项目: 国家自然科学基金资助项目(52472249, 22409161)。

网络出版时间: 2025-12-12

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20251212.1040.006>

structural evolution mechanism of the cathode material. The results showed that the designed cathode material delivered a reversible capacity of $133.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ within $2.2 \sim 4.4 \text{ V}$, a working voltage of 3.5 V , excellent cycling stability (capacity retention of 92.4% after 100 cycles) and good rate performance (reversible capacity of $99.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ at 5C). The synergy between Li^+ and Fe^{3+} enabled joint participation of cations and anions in redox processes, modified the local electronic structure of the material, and alleviated the oxygen interlayer repulsion at deep state of charge. As a result, irreversible large-volume phase transitions within high voltage sections were transformed into reversible structural changes, Na^+ /vacancy ordering was suppressed, and the structural stability of the material was thereby improved. This study demonstrates that dual-ion doping can be used to optimize the electrochemical performance of layered cathode materials, providing a reference for the development of sodium-ion batteries with higher energy density and longer cycle life.

Keywords: sodium-ion battery; dual-ion doping; electrochemical performance; structural evolution

钠离子电池因其成本优势显著、安全性表现更优秀和环境适应性强等优势,已成为锂离子电池的一种具有吸引力的替代选择。钠离子电池技术的发展目前受限于能量密度不足的瓶颈,亟需开发兼具高容量与长循环寿命的正极材料,以满足其在大规模储能及电化学能源转换系统中的应用需求^[1]。近些年,各种正极材料都已经被广泛研究,如过渡金属氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝类似物等^[2-3]。在这些候选材料中,钠离子层状过渡金属氧化物(Na_nTMO_2 , $0 < n \leq 1$)因其独特的插层机制、高理论容量和多样的组成成分而特别具有吸引力^[4-5]。根据氧离子的堆叠顺序以及钠离子的配位环境,层状的 Na_nTMO_2 主要可以被分为O3型结构和P2型结构^[6]。O3型材料由于钠离子含量较高而拥有较高的理论比容量,然而其较差的倍率性能以及对于潮湿空气较为敏感的特性,导致在脱嵌钠离子的过程中容易发生不利的副反应。相对的,P2型材料具有出色的空气稳定性,较大的Na层间距也给 Na^+ 扩散提供了更加宽敞的路径,因此拥有更好的倍率性能,但其应用受限于严重的有害相变以及较低的可逆比容量^[7]。

根据以往的研究,具有代表性的P2型正极材料 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ (NaNM)在 $2 \sim 4.5 \text{ V}$ 的电压区间内拥有约 $160 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量,几乎可以脱出结构中的全部钠离子,其平均放电电压也可以达到 3.7 V ,是高比能钠离子电池正极材料的有力候选者。然而,当 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 充电到 4.2 V 以上时,会发生P2-O2的大体积相变,体积变化率高达 23% ,导致快速的容量衰减以及电压衰减^[8]。其材料本身存在的 Na^+ /空位有序排布的问题也严重限制

了 Na^+ 的扩散速率,导致极差的倍率性能。研究表明^[9],通过降低充电截止电压至 4.0 V ,可以有效抑制材料高电压区间的P2-O2相变,但是却大幅牺牲了材料的容量和工作电压,其可逆比容量和平均放电电压仅为 $90 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 3.2 V ,这与开发高比能、长寿命钠离子电池正极材料的初衷相悖。

针对上述问题,本文提出了锂、铁元素共掺杂的P2型正极材料 $\text{Na}_{0.75}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ (NaLNFM)。在材料结构设计中,用掺杂的离子(Li^+ 、 Fe^{3+})替代 Ni^{2+} 并且占据过渡金属层。 Li^+ 和 Fe^{3+} 的引入改变了过渡金属层的局部电子结构,增强了TM-O键的强度。低价态的 Li^+ 还可以在结构中引入Na-O-Li构型,激活O 2p轨道上的未成键的电子参与氧化还原反应。同时,结构中 Na^+ 含量增加,缓解了深度脱钠状态下相邻氧层之间的层间斥力。最终,高电压状态下的不可逆P2-O2大体积相变,转变成了可逆的P2-Z相变,因此抑制了高电压区域的容量快速衰减。得益于双离子的协同作用, $\text{Na}_{0.75}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 实现了阴阳离子的协同氧化还原反应,在 $2.2 \sim 4.4 \text{ V}$ 的电压区间内发挥出了 $133.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高可逆容量,循环100圈后仍然拥有 92.4% 的容量保持率。

1 正极材料的制备和性能测试方法

1.1 材料制备方法

NaNM材料和NaLNFM材料均通过固相烧结法制备。将 Na_2CO_3 (质量分数为 99.8% , Sinopharm Chemical Reagent公司), Li_2CO_3 (质量分数为 99.9% , Aladdin公司), NiO (质量分数为 99% , Aladdin公司), Fe_2O_3 (质量分数为 99.9% , Aladdin公司)和

MnO₂ (质量分数为 99%, Aladdin 公司) 按照比例加入球磨罐中, 以 350 r/min 的转速均匀球磨 6 h。将得到的混合物在 15 MPa 的压力下压制成圆片, 然后在马弗炉中以 10 °C/min 的升温速率升温到 950 °C 并煅烧 15 h, 最终自然冷却到室温。

1.2 电化学测试

工作电极由活性材料、导电添加剂 Super P 和黏结剂聚偏二氟乙烯 PVDF 组成, 按照质量比 8:1:1 的比例制作混合浆料并涂布在铝箔上, 在 80 °C 下真空干燥过夜后裁剪为直径为 10 mm 的电极片, 每个电极上的活性物质的质量负载为 2~2.5 mg·cm⁻²。半电池中采用钠金属作为参比电极/对电极, 使用的隔膜为 Whatman 公司的玻璃纤维隔膜, 电解液为溶解在碳酸丙烯酯溶剂中的 1 mol NaClO₄, 添加剂为体积分数为 5% 的氟乙烯碳酸酯。所有的电化学测试均采用 CR2032 型扣式电池, 在充满氩气的手套箱中进行组装。在 LAND CT2001A 设备上恒流充放电测试, 循环伏安法 (CV) 测试在 Biological 电化学工作站上进行, 所有电池的电化学测试区间均为 2.2~4.4 V。电化学阻抗谱 (EIS) 测试在 Autolab M204 电化学工作站上进行, 测试振幅为 5 mV, 频率范围为 5 mHz~100 kHz。

1.3 结构与形貌表征

采用配有 CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 发射光源的 X 射线衍射仪分析样品的物相结构, 原位 XRD 使用配备可透过 X 射线的自制原位电池进行测试, 并采用 TOPAS 软件对测试所得的 XRD 图谱进行精修。材料的元素组成由电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, NexION 350D) 测定。透射电子显微镜 (TEM) 分析使用 JEM-2100F (工作电压 200 kV) 进行。X 射线吸收谱 (XAS) 测试在合肥的国家同步辐射实验室的 XMCD 实验站进行, 测试了全电子产额 (TEY) 模式下的 Mn 和 O 的 K 边光谱。

1.4 密度泛函理论计算

所有计算均使用 VASP 5.4.4 软件包中缀加平面波赝势基组函数进行, 并使用自旋极化密度泛函理论 (DFT) 进行结构弛豫^[10]。采用广义梯度近似方法中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 密度泛函来描述电子对交换相关性的影响^[11]。针对包含空间局域性强的 3d 轨道的过渡金属电子强关联效应采用了 DFT+U 方法, 其中 3d 轨道的 Hubbard-U 值, Mn 设置为 3.9 eV, Ni 取值为 6.2 eV^[9]。倒易空间中的平面波扩展的动能截止值选择为 500 eV。由于计算超晶胞模型晶格常数均在 9.0 Å 以上, 为

了保证 DFT 的计算效率, 在第一布里渊区的能量积分采用单个 $k(0, 0, 0)$ 点进行。DFT 计算中总能量的收敛判据设定为 10^{-6} eV, 原子力的收敛判据设定为 $0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料晶体结构

图 1 为 NaNM 和 NaLNFM 的 XRD 谱图。2 种样品的衍射峰都可以归入 P2 型层状结构。从图谱可以观察到: NaLNFM 的 (002) 峰移动到了更高的角度, 这证明进行锂元素和铁元素掺杂后的晶胞沿 c 轴方向收缩; 在 NaLNFM 的谱图中, 约在 20.5° 和 22.0° 处存在 2 个超晶格峰 (1/3, 1/3, 0) 和 (1/3, 1/3, 1), 而在 NaNM 的谱图中并未出现。这表明掺杂后的材料在过渡金属层中呈现蜂窝状的有序排列, 这种有序结构决定了过渡金属与氧原子间的静电相互作用, 可能会影响 Na⁺ 脱嵌时的动态相演化^[12]。

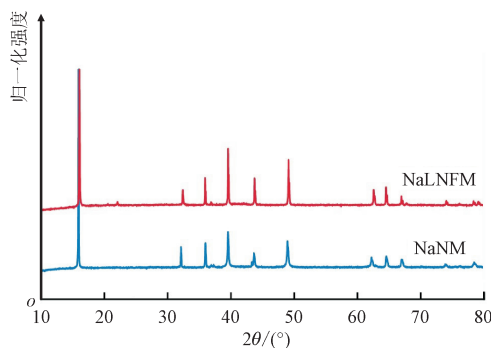


图 1 NaNM 和 NaLNFM 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of NaNM and NaLNFM

为了进一步解析材料的晶体结构, 采用 P2 型结构模型对 NaNM 和 NaLNFM 的 XRD 图谱进行了 Rietveld 精修, 结果如图 2 所示, 其中 a 、 b 、 c 为材料的晶格参数, V 为材料的晶胞体积。详细的晶体学信息如表 1 和表 2 所示, 其中 x 、 y 、 z 为无量纲参数, 代表晶胞中的原子占位, Na_f、Na_e 分别表示共面 Na 离子和共边 Na 离子。样品的原始谱图与精修计算值重合良好, 误差因子 R_{wp} 分别为 4.17% 和 3.76%, Li⁺、Fe³⁺、Ni²⁺、Mn⁴⁺ 占据过渡金属层八面体的 2a 位点, Na⁺ 占据棱柱型位点, 分别为共面的 2b 位点和共边的 2d 位点^[13]。共掺杂后的 NaLNFM 材料具有较小的 c , 这是由于低价的 Li⁺ 进入晶格后使得 Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ 中的 Na 离子含量从 2/3 增加到了 3/4, 减轻了氧层之间的层间斥力, 层间距收缩, 这也有利于缓解深度脱钠状态下的相变。

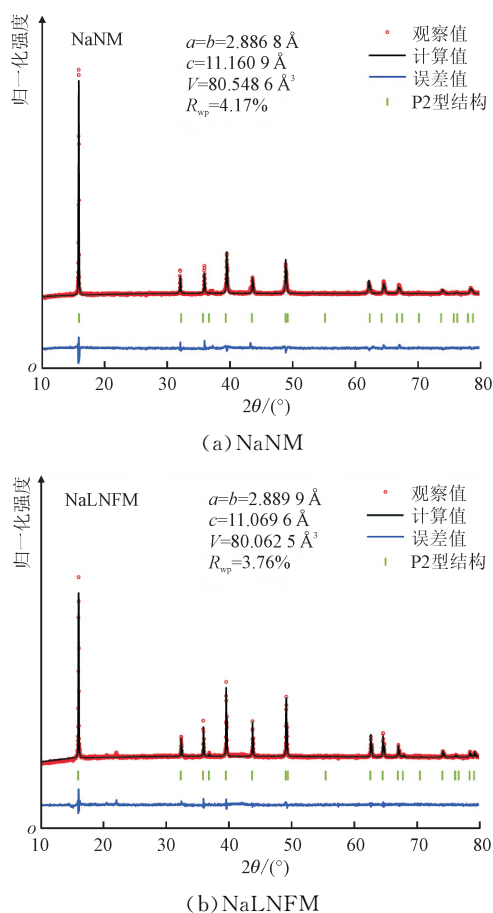


图 2 NaNM 和 NaLNFM 的 XRD 精修谱图

Fig. 2 Rietveld refined XRD patterns of NaNM and NaLNFM

表 1 NaNM 材料 XRD 精修得到的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of NaNM from Rietvel refinement

原子	位点	x	y	z	原子数占比
Na _f	2b	0	0	0.250 0	0.253 9
Na _e	2d	0.333 3	0.666 7	0.750 0	0.416 1
Ni	2a	0	0	0	0.333 3
Mn	2a	0	0	0	0.677 7
O	4f	0.333 3	0.6667	0.086 0	1.000 0

表 2 NaLNFM 材料 XRD 精修得到的晶体学数据

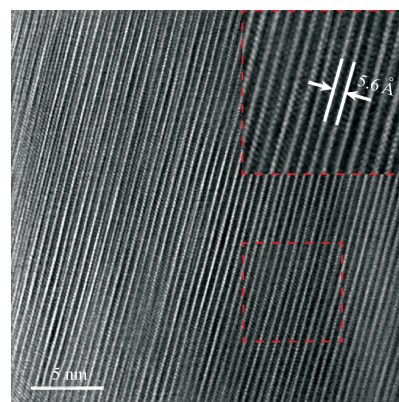
Table 2 Crystallographic data of NaLNFM from Rietvel refinement

原子	位点	x	y	z	原子数占比
Na _f	2b	0	0	0.250 0	0.286 5
Na _e	2d	0.333 3	0.666 7	0.750 0	0.463 5
Li	2a	0	0	0	0.100 0
Ni	2a	0	0	0	0.200 0
Fe	2a	0	0	0	0.050 0
Mn	2a	0	0	0	0.650 0
O	4f	0.333 3	0.666 7	0.093 4	1.000 0

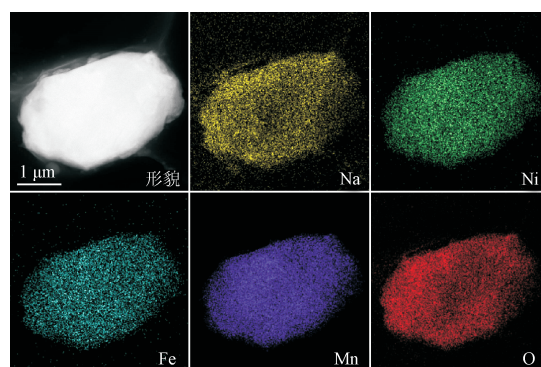
NaNM 和 NaLNFM 的实际组分通过电感耦合等离子体质谱仪测定。其中:NaNM 中 Na、Ni 和 Mn 元素的质量分数分别为 21.28%、25.95%、52.77%; NaLNFM 中 Na、Li、Ni、Fe 和 Mn 元素的质量分数分别为 25.22%、1.02%、17.29%、3.98%、52.49%。其实际组分分别表示为 $\text{Na}_{0.660} \text{Ni}_{0.315} \text{Mn}_{0.685} \text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.747} \text{Li}_{0.099} \text{Ni}_{0.201} \text{Fe}_{0.049} \text{Mn}_{0.651} \text{O}_2$, 与 XRD 精修得到的晶体学数据一致。

采用配备有能量色谱仪的高分辨透射电子显微镜对 NaLNFM 材料的微观形貌和结构进行了表征。结果如图 3 所示。

图 3(a) 显示,材料相邻晶格条纹间的间距为 5.6 Å,与 P2 型结构的(002)晶面间距相符,表明此晶格条纹对应于材料的(002)晶面。图 3(b)中的能谱图像也显示,材料的尺寸大约在 2~5 μm,呈现为片状颗粒,Na、Ni、Fe、Mn、O 元素均匀分布在 NaLNFM 的颗粒中。



(a) 高分辨透射显微镜图像



(b) 材料形貌及各元素能谱图

图 3 NaLNFM 的电镜图像

Fig. 3 HRTEM and EDS of NaLNFM

2.2 电化学性能

首先在 2.2~4.4 V 的电压区间内,系统地研究了 2 种材料的电化学性能。图 4 显示了 NaNM 和

NaLNFM 在 0.1C ($1\text{C}=125\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 电流密度下的首圈恒流充放电曲线。

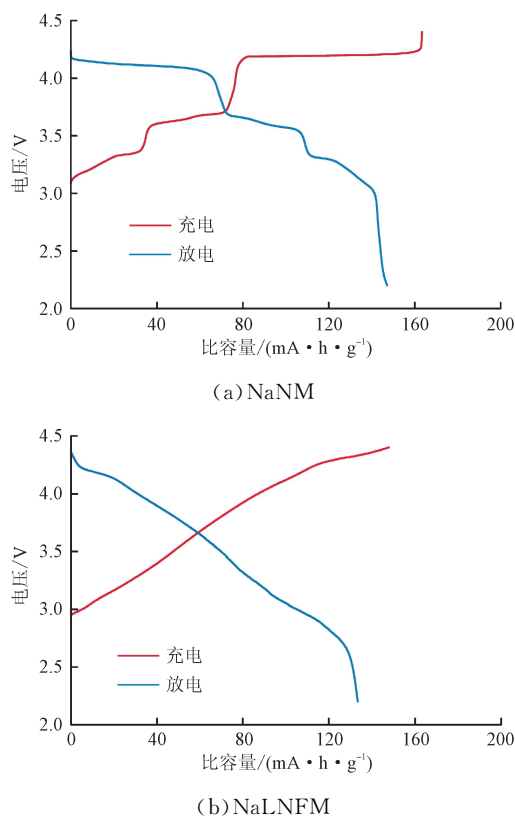


图 4 NaNM 和 NaLNFM 的在 0.1C 下的首圈充放电曲线
Fig. 4 First galvanostatic charge-discharge curves at 0.1C of NaNM and NaLNFM

充电时, NaNM 的充电曲线由明显的多个平台区组成, 并且 4.2 V 处有出现一个高压长平台区, 提供了近 50% 的容量, 而 NaLNFM 的充电曲线则由一个长斜坡区和一个短的高压平台区组成, 斜坡区提供了大部分的容量。由于 2 种材料中的 Mn^{4+} 均不能被进一步氧化, 高压平台区的容量由结构相变与阴离子氧化还原反应共同提供。NaNM 的首圈充电容量为 $163.4\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 相当于脱出了 0.63 mol Na^+ ; 在深度脱钠状态几乎脱出了结构中的所有 Na^+ 。NaLNFM 的首圈充电容量为 $147.9\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 相当于脱出了 0.56 mol Na^+ 。由于结构中含有更多的 Na^+ , 所以在深度脱钠态下结构中仍然有 0.2 mol Na^+ , 保证了深度充电状态下的结构稳定性。在放电时, NaNM 仍然表现为多平台区的放电曲线, 放电容量为 $147.2\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, NaLNFM 表现为平滑的放电曲线, 放电容量为 $133.4\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 5 显示了 2 种材料在 $0.1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下前 3 圈的循环伏安曲线。在 NaNM 的 CV 曲线

中, 有 5 对尖锐的氧化还原峰 ($3.20/3.09$ 、 $3.38/3.26$ 、 $3.67/3.53$ 、 $3.72/3.62$ 、 $4.29/3.99\text{ V}$), 这 5 对氧化还原峰分别对应于充放电曲线中的 5 对电压平台。前 4 对氧化还原峰来源于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的氧化还原反应, 在过程中发生了 Na^+ /空位的有序重排^[14]。最后一对氧化还原峰与高压区的 P2-O2 相变有关, 导致了充电曲线中的高压长平台。随着循环的进行, 最后一对氧化还原峰发生了明显的偏移与宽化, 表明高压区的 P2-O2 相变是不可逆的^[9]。

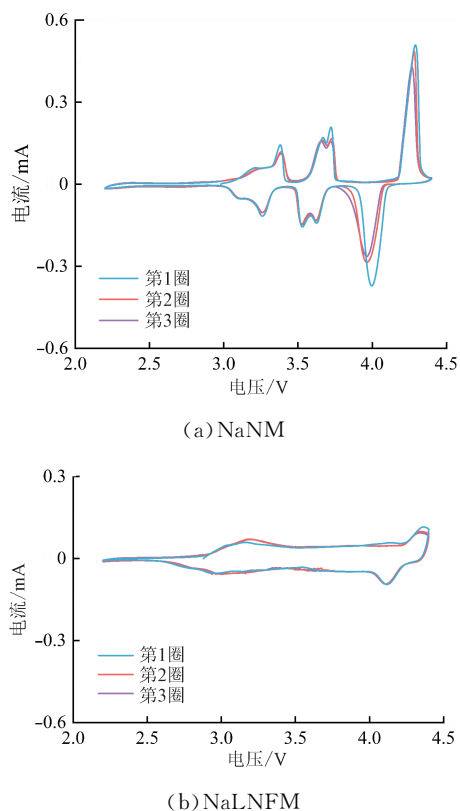


图 5 NaNM 和 NaLNFM 的循环伏安曲线
Fig. 5 Cyclic voltammetry profiles of NaNM and NaLNFM

在 NaLNFM 的 CV 曲线中, 仅仅保留了 2 对明显宽化的氧化还原峰 ($3.14/2.93$ 、 $4.37/4.11\text{ V}$), 对应于充放电曲线中的长斜坡区以及高压短平台区。 Li^+ 和 Fe^{3+} 进入晶格后, 原始 NaNM 材料中的多个平台区变为斜坡区, 充放电曲线变得平滑, 表明 Na^+ /空位有序得到了有效抑制^[15]。在循环后, 与 P2-O2 相变相关的氧化还原峰与首圈的重合度高, 其绝对高度降低并向高电位方向移动, 表明高压相变发生变得更加困难且更加可逆, 这可能是由于多离子协同作用改变了局部电子结构, 抑制了电荷有序化, 同时增强了 TM—O 键的强度^[16], 这部分内容将在后续章节展开讨论。

NaNM 和 NaLNFM 的循环性能如图 6 所示。虽然 NaNM 表现出了更高的比容量,但在循环 100 次后容量从 $126.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 降到了 $56.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 仅为初始值的 45.0%。与 NaNM 相比,NaLNFM 的循环稳定性得到了极大的改善,循环 100 次后容量保持率提高到了 92.4%。由于 NaNM 材料结构的不可逆与部分电化学反应的不可逆,导致在循环过程中的还原电位不断下降,导致平均放电电压下降。NaNM 在循环过程中的电压衰减达到了惊人的每圈 5.39 mV,而 NaLNFM 由于在长循环中保持结构稳定,每圈电压衰减仅有 1.47 mV(见图 7)。

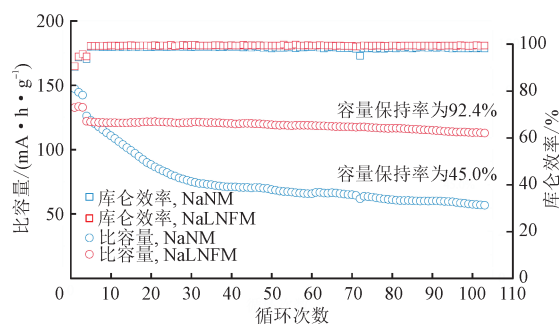


图 6 NaNM 和 NaLNFM 在 1C 下的循环性能

Fig. 6 Cycling performance of NaNM and NaLNFM at 1C

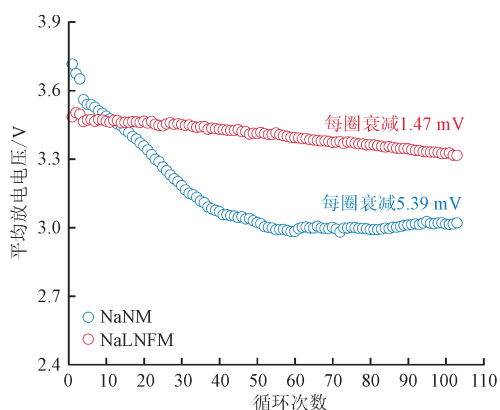
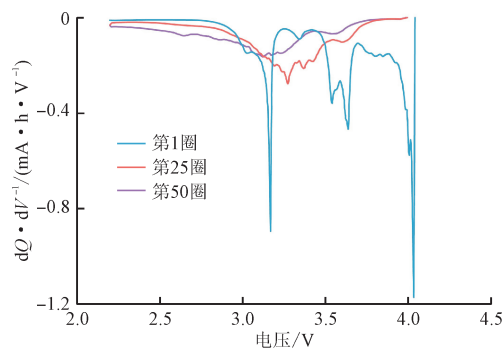


图 7 NaNM 和 NaLNFM 在 1C 下的平均放电电压

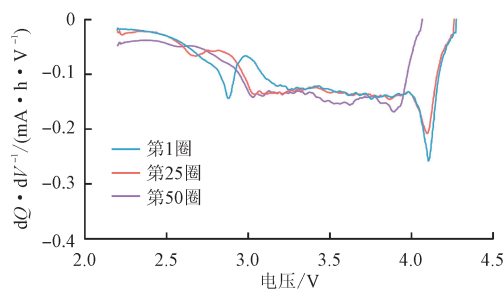
ig. 7 Average voltage of NaNM and NaLNFM at 1C

取长循环过程中的 NaNM 和 NaLNFM 的第 1 圈、第 25 圈和第 50 圈循环的曲线,作 dQ/dV 曲线如图 8 所示。NaNM 在长循环第 25 圈和第 50 圈时,与高压区相关的还原峰几乎完全消失,并且还原电位降低,与过渡金属离子还原相关的峰的强度也明显降低并且还原电位发生明显下降。这可能由于 NaNM 在高压区的不可逆相变为过渡金属离子迁移、O-O 二聚体的形成提供了必要条件,这些不利的反应严重破坏了材料的稳定结构,增大了材料内部的结构应力,降低了放电过程钠离子嵌入晶格的

动力学性能,也阻碍了材料发生可逆相变,因此导致了严重的电压衰减。而 NaLNFM 虽然在循环了 50 圈后,高压区的还原峰还原电位有所降低,但是还原峰的峰强并没有发生巨大的变化,同时与过渡金属离子还原相关的峰保持良好,这表明材料发生了可逆相变,结构稳定性好,因此电压衰减也较小。



(a) NaNM



(b) NaLNFM

图 8 NaNM 和 NaLNFM 的 dQ/dV 曲线

Fig. 8 dQ/dV profiles of NaNM and NaLNFM

与 NaNM 相比,NaLNFM 的倍率性能也更加优异。如图 9 所示,在 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C、10C 时,其放电容量分别为 133.5、126.9、120.6、114.7、108.7、99.4、87.9 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电流速率回到 0.1C,NaLNFM 的放电容量可逆恢复到初始容量。而 NaNM 在 5C 的电流倍率下,容

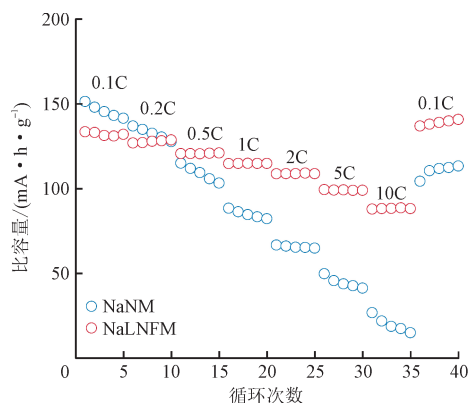


图 9 NaNM 和 NaLNFM 的倍率性能

Fig. 9 Rate performance of NaNM and NaLNFM

量仅为初始容量的 17.6%,在电流密度回到 0.1C 时,其容量仅为初始容量的 68.9%,表明 NaNM 的动力学性能极差,这可能是由于电化学过程中大体积相变与 Na^+ /空位有序共同导致的^[17]。

为了深入探究 2 种材料倍率性能差异背后的电化学机理,对 NaNM 和 NaLNFM 2 种材料进行了变速 CV 测试,扫描速率分别为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$,测试结果如图 10 和图 11 所示。CV 曲线的峰值电流 i 与扫描速率 v 之间一般满足 $i = pv^q$ 的关系,其中 p 和 q 是根据材料不同发生变化的可调参数。当 q 为 0.5 时,材料表现为电池属性, q 为 1 时,材料表现为赝电容属性,当 q 在 0.5 和 1 之间,材料同时具有电池和赝电容属性。为了方便求解 q 值,同时对公式两端取对数,得到峰值电流 i 和扫描速率 v 之间的关系满足 $\lg i = q \lg v + \lg p$ 。通过对峰值电流和扫速的对数进行线性拟合,可以得到参数 q 的值。

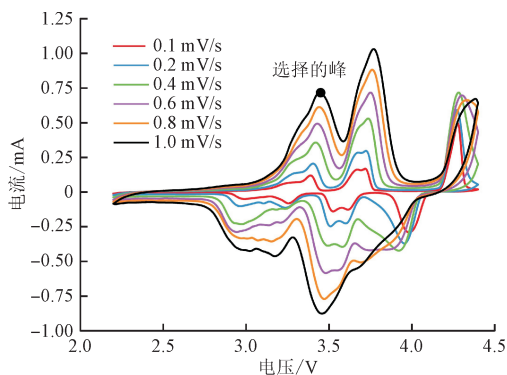


图 10 NaNM 的变速 CV 曲线

Fig. 10 Variable CV curves of NaNM

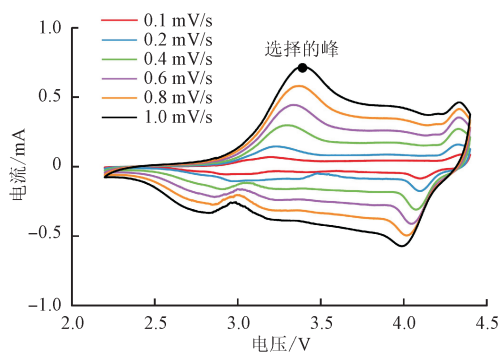


图 11 NaLNFM 的变速 CV 曲线

Fig. 11 Variable CV curves of NaLNFM

由于 2 种材料在 3.5 V 附近均存在一个氧化峰,因此选择该峰对 $\lg i$ 和 $\lg v$ 进行线性拟合,拟合结果如图 12 所示。2 种材料的 q 分别为 0.784 66 和 0.991 67,表明 2 种材料表面的电荷储存机制同

时具有电池属性和赝电容属性,其中 NaLNFM 的 q 值更大,表明其电荷存储机制更多地收到赝电容行为的控制。同时,其较高的电容贡献率使其具有更加迅速的电流响应速度,因此电极表面的离子扩散系数也更大,在电化学过程中表现出更加优异的倍率性能。

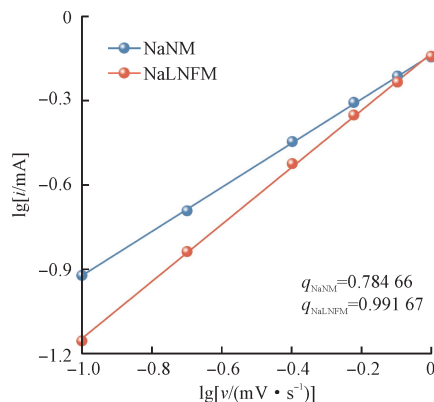


图 12 峰值电流和扫速的拟合图

Fig. 12 Fitting plot of peak current and sweep speed

同时对 NaNM 和 NaLNFM 材料组装钠半电池进行了电化学阻抗谱测试,结果如图 13 所示,其中 Z' 为阻抗实部, Z'' 为阻抗虚部。所有 EIS 谱均由位于中高频区域的 2 个半圆和位于低频区域的一条倾斜直线组成。高频区域的半圆和钠离子通过活性物质颗粒表面的固体电解质界面膜 (SEI) 的扩散迁移有关,中频区域的半圆与钠离子电荷传输过程有关,低频区域的倾斜直线与钠离子电池在材料内部的扩散过程有关。

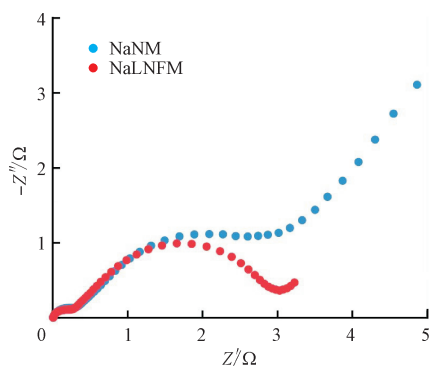


图 13 NaNM 和 NaLNFM 的 EIS 谱

Fig. 13 EIS spectra of NaNM and NaLNFM

因此,建立了如图 14 所示的 EIS 谱拟合的等效电路模型,其中 R_s 为欧姆阻抗, R_{sei} 和 R_{ct} 分别为界面接触阻抗和电荷转移阻抗, W_0 是一个描述扩散的 Warburg 阻抗, C_1 和 C_2 为容抗。采用图 14 所示的等

等效电路模型对所有 EIS 谱进行了拟合,并将拟合后的阻抗 R_{sei} 和 R_{ct} 汇总在表 3 中。 R_s 、 R_{sei} 和 R_{ct} 的和 R_{total} 反映了钠离子在电极表面脱嵌时的困难程度。根据结果可知,NaLNFM 材料拥有较低的 R_{sei} 、 R_{ct} 和 R_{total} ,表明钠离子在 NaLNFM 电极表面的脱嵌速率更快,拥有更好的动力学性能与更高的离子扩散系数,这一结果与变速 CV 的结果一致。

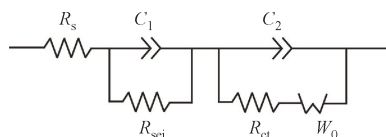


图 14 用于 EIS 谱拟合的等效电路模型

Fig. 14 Equivalent circuit model for EIS spectrum fitting

表 3 拟合后的各类阻抗

Table 3 Fitted impedance values for various categories

材料	R_s/Ω	R_{sei}/Ω	R_{ct}/Ω	R_{total}/Ω
NaNM	6.93	280.1	3 068	3 355.03
NaLNFM	6.51	267.1	2 674	2 947.61

2.3 电荷补偿机制

为了探究 NaLNFM 充放电过程中的电化学行为,通过 X 射线吸收谱测试和理论计算系统研究了材料的电荷补偿机制。首先在总电子产额模式下测试了 O 的 K 边光谱,如图 15 所示。O 的 K 边 529.8 和 532.1 eV 处的峰来源于 O 1s 轨道电子过渡到未被占用的 O 2p 和 TM 3d 的杂化轨道^[18],534.0 eV 附近的峰归因于表面氧物种,该峰在充电到 4.4 V 时消失,这是由于充电过程中表面碳酸钠等物质的分解^[19]。值得注意的是,531.2 eV 处出现肩峰,表明在脱钠过程中在 O 2p 轨道上产生了与电子空穴相关的额外未占据态,意味着在充电过程中晶格氧参与氧化还原反应提供容量^[20]。当 Li^+ 进入晶格后,会在材料中产生 Na-O-Li 的特殊构型,这

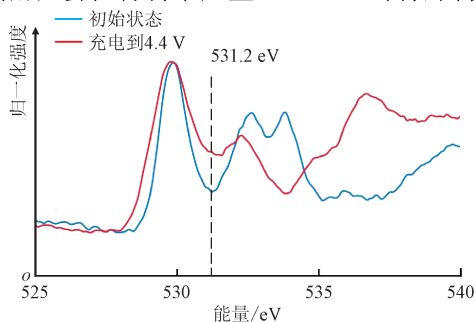


图 15 NaLNFM 在不同充电态下的 O 的 K 边 XAS 光谱

Fig. 15 O K-edge XAS spectra of NaLNFM at different charged states

种构型可以使得 O 2p 轨道的电子态更加接近费米能级^[21],更容易在电化学过程中发生阴离子氧化还原反应提供容量,使得 NaLNFM 在相变被抑制的基础上仍然拥有较高的可逆比容量。

在 TEY 模式下测试了 Mn 的 L 边,分析充放电过程中的价态变化,如图 16 所示。金属的 L 边 XAS 测试主要反映电极表面的元素价态变化以及结构变化。所有光谱显示了低能量范围(金属 L_3 边)和高能量范围(金属 L_2 边)的 2 个峰。当充电到 4.4 V 时, Mn 的 L 边位置没有发生明显变化,这表明 Mn^{4+} 在充电过程中价态未发生变化。如图 16 所示,当放电到 2.2 V 时,在 639.7 eV 处出现的新峰对应于 Mn^{2+} ,在 641.8 eV 处出现的新峰对应于 Mn^{3+} 。由于 Mn 的 L 边 XAS 测试的是材料近表面的结果,NaLNFM 在充放电过程中,材料近表面由于结构演变而出现一些结构坍塌,引发电极表面的不良副反应,进而发生 Mn^{4+} 的还原以及部分 Mn 离子的溶出,所以会同时出现 Mn^{2+} 与 Mn^{3+} ^[22]。

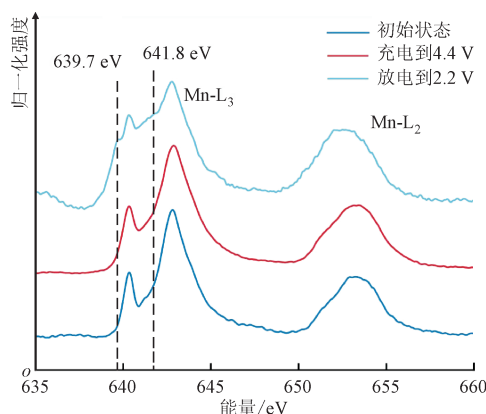


图 16 NaLNFM 在不同充放电态下的 Mn 的 L 边 XAS 光谱

Fig. 16 Mn L-edge XAS spectra of NaLNFM at different charged and discharged states

为了更好地研究 NaLNFM 的电化学行为,通过密度泛函理论计算对材料进行了表征。Bader 电荷的平均值可以定性反映结构模型中所有对应元素离子最外层电荷的变化情况,Bader 电荷升高表明离子在失去电荷,Bader 电荷下降表明离子得到电荷,主要用于定性分析整个脱钠过程材料体相的各元素离子参与电荷补偿的情况。首先根据实验合成的组分建立模型结构 $\text{Na}_{14}\text{Li}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_1\text{Mn}_{12}\text{O}_{36}$,其中, Li、Ni、Fe 和 Mn 原子占据过渡金属层的 2a 位点, Na 原子占据碱金属层的 2b 和 2d 位点。为模拟脱钠过程,将模型中的 Na 离子个数设置为 m 。对 Na

含量从 $m=14$ 到 $m=4$ 的范围内,对 Cu、Mn、Fe、O 离子的 Bader 电荷进行了计算,如图 17 所示。在晶格中的 Na 离子数量从 14 脱出到 4 个时, Ni 离子的 Bader 电荷平均值从 1.16 逐渐上升到 1.26,表明在充电过程中 Ni 始终在参与氧化还原反应提供容量。而 O 离子的 Bader 电荷平均值也从 -1.09 上升到 -0.89 ,其中 $m=14$ 到 $m=9$ 时,上升是由于 TMO_6 的八面体环境发生了变化, $m=9$ 到 $m=4$ 的阶段,上升是由于局部环境发生变化与阴离子参与反应共同作用^[23]。另外, Fe 离子和 Mn 离子的 Bader 电荷基本保持不变,表明在充电过程中 Fe 离子和 Mn 离子不参与电荷补偿,与之前的 XAS 结果一致。

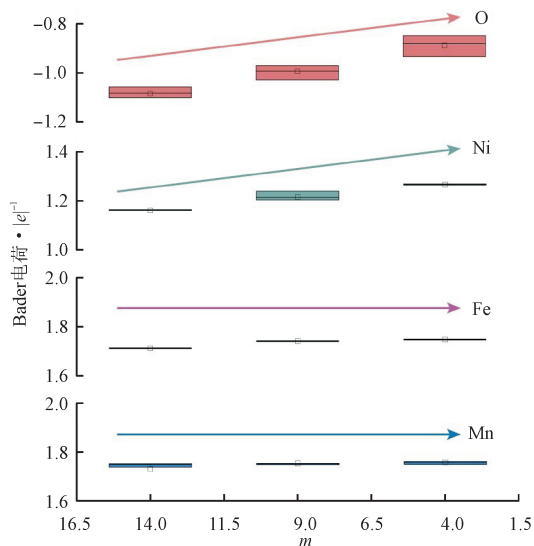


图 17 NaLNFM 中 Ni、Mn、Fe、O 离子 Bader 电荷的变化
Fig. 17 Evolution of the Bader charge of the Ni, Mn, Fe and O ions

综合 O 的 K 边、Mn 的 L 边 XAS 结果、Bader 电荷计算结果以及 CV 测试结果可知,在充电过程中,体相中 Mn 离子基本不参与电荷补偿,所有的容量几乎由 Ni 离子的氧化以及部分晶格氧氧化还原提供。在放电过程中, CV 测试结果显示与 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 氧化还原、高压区相变有关的峰均成对出现,表明在钠可逆嵌入晶格的过程中, Ni 离子发生了可逆的氧化还原,材料相变也是基本可逆的。

2.4 电化学反应相变机制

为了研究 NaLNFM 在电化学过程中的动态结构演变,进行了原位 XRD 测试。具体操作如下:测试电压范围为 $2.2 \sim 4.4$ V,测试的电流倍率为 0.1C 。使用 X 射线衍射仪每隔 30 min 在 $10 \sim 80^\circ$ 范围内采集一次 XRD 图谱,最终得到原位 XRD 图谱及其充放电曲线,如图 18 所示。

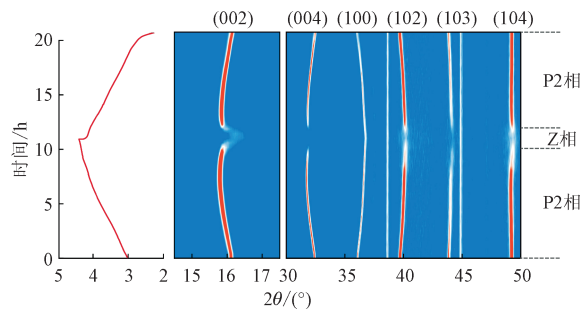


图 18 NaLNFM 在 0.1C 下的首圈原位 XRD 等值线图
Fig. 18 Contour plots of in-situ XRD patterns for NaLNFM in the first cycle at 0.1C

随着充电到 4.0 V 时, (002) 和 (004) 衍射峰向低角度移动,而 (100) 、 (102) 和 (103) 峰向高角度移动。相邻 O-O 层的静电斥力增大及氧化时离子半径的减小导致了 c 轴的扩展和 ab 平面的收缩。随着 Na^+ 的进一步脱出, (002) 和 (004) 峰变得更宽并向更高的角度移动,并且随着充电过程的继续进行, $16^\circ \sim 17^\circ$ 附近出现了额外的 (004) 衍射峰,表明相结构从 P2 相转变为 O/P 互生相^[24]。此高压相被确定为 P2-O2 相变过程中不断变化的互生结构,严格地称为 Z 相^[25]。P 型结构在深度充电状态下,过渡金属层会沿着不同方向滑动,转变为 2 种 O 型结构。传统的 OP4 相由 P 型结构和 O 型结构交替排列形成,其 P 相和 O 相的比例接近 $1:1$,而在 O/P 互生相形成的过程中,相结构的长程有序性消失,因此出现了衍射峰较宽的 Z 相。在放电过程中, XRD 图谱中的衍射峰峰强和峰位恢复到 P2 相特有的原始位置,表明其电化学过程中良好的结构稳定性以及结构演变的可逆性。

计算了 NaLNFM 在初始状态的电子局域函数, Li^+ 和 Fe^{3+} 进入晶格后的局部电子结构如图 19 所示。

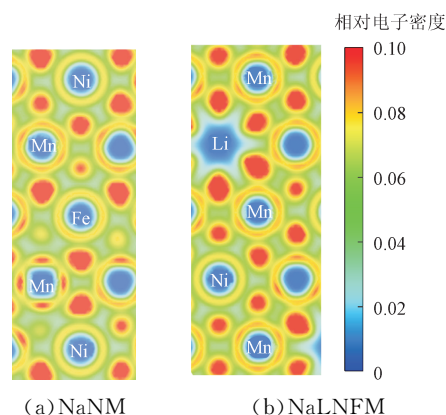


图 19 电子局域函数图

Fig. 19 Electron localization function plots of NaLNFM

Li^+ 由于具有较低的电负性,和氧离子之间形成离子键,使得 LiO_6 结构中氧周围的电子局域化程度增强,显著增强了过渡金属层的 TM—O 键的强度,提高了材料的结构稳定性。除此之外, Fe^{3+} 周围电子局域化程度也比 Ni^{2+} 的要高,降低了过渡金属层的电荷有序程度,一定程度上抑制了 Na^+ /空位有序排布,使得材料在充放电过程中拥有平滑的曲线。 Li^+ 和 Fe^{3+} 的双元素掺杂调控了材料的局部电子结构,增强了材料的结构稳定性,提升了材料的电化学性能。

3 结 论

本文通过将 Li^+ 和 Fe^{3+} 引入晶格,实现了阴阳离子协同参与氧化还原反应,同时改变了材料的局部电子结构,降低了深度脱钠状态下的层间斥力,使得高电压区间的大体积 P2-O2 相变转变为可逆的 P2-Z 相变,提升了材料的结构稳定性,获得了优异的电化学性能。得到主要结论如下。

(1)在材料中引入低价态的 Li^+ 可以提高结构中的 Na^+ 含量,降低深度脱钠状态下的相邻氧层的层间斥力,降低了严重相变发生的驱动力,提高了结构稳定性。同时, Li^+ 进入晶格可以在结构中引入特殊的 Na-O-Li 构型,激发 O 2p 轨道上的非键合电子参与氧化还原反应提供容量。

(2) Li^+ 由于其较低的电负性,使得 LiO_6 结构中氧周围的电子局域化程度提高,导致 TM—O 键的显著增强,提高了结构稳定。同时, Fe^{3+} 由于其稳定的最外层电子排布,且在充放电过程中基本不参与电荷补偿,起到了稳定过渡金属层骨架的作用。2 种离子协同作用打破了 NaNM 材料的 Na^+ /空位有序排布,避免了过渡金属层的电荷有序,增强了结构的稳定性。

(3)多尺度策略的协同作用使得材料拥有了平滑的充放电曲线,将原来的大体积 P2-O2 相变转变为了可逆的 P2-Z 相变,显著抑制了材料在高电压区域的快速容量衰减和电压衰减。因此得到的 NaLNMF 材料在 2.2~4.4 V 的电压区间内拥有 $133.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量,100 圈循环后容量保持率达到 92.4%。多尺度调控策略为解决钠离子电池层状正极材料高能量密度和长循环稳定性之间的不平衡问题提供了有效途径。

致谢

作者感谢国家同步辐射实验室(NSRL)的

XMCD 实验站为 X 射线吸收光谱测试提供的支持,衷心感谢陈凯博士协助我们使用 NSRL 的光束线。感谢西安交通大学高性能计算中心提供计算资源。感谢西安交通大学仪器分析测试共享中心提供的协助。

参考文献:

- [1] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Sodium-ion batteries: present and future [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(12): 3529-3614.
- [2] 潘文涛,余新玲,杨续来,等. 钠离子电池的机遇与挑战 [J]. 材料工程, 2025, 53(7): 1-14.
PAN Wentao, YU Xinling, YANG Xulai, et al. Opportunities and challenges of sodium-ion battery [J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 1-14.
- [3] PENG Bo, ZHOU Zihao, SHI Ji, et al. Earth-abundant Fe-Mn-based compound cathodes for sodium-ion batteries: challenges and progress [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(19): 2311816.
- [4] LIANG Xinghui, HWANG J, SUN Y K. Practical cathodes for sodium-ion batteries: who will take the crown? [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(37): 2301975.
- [5] LIU Yuehui, ZHANG Yuhan, MA Jun, et al. Challenges and strategies toward practical application of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries [J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(1): 54-73.
- [6] 赵淑宁,刘烨,汪丽莉,等. 钠离子电池锰基层状金属氧化物正极材料的改性与研究进展 [J]. 应用化工, 2024, 53(7): 1744-1748.
ZHAO Shuning, LIU Ye, WANG Lili, et al. Recent progress and modification of manganese-based layered transition metal oxide cathode materials for sodium-ion batteries [J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(7): 1744-1748.
- [7] ZHANG Hang, GAO Yun, LIU Xiaohao, et al. Long-cycle-life cathode materials for sodium-ion batteries toward large-scale energy storage systems [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(23): 2300149.
- [8] LIU Yihang, FANG Xin, ZHANG Anyi, et al. Layered $\text{P}_2\text{-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ as high-voltage cathode for sodium-ion batteries: the capacity decay mechanism and Al_2O_3 surface modification [J]. Nano Energy, 2016, 27: 27-34.
- [9] CHENG Zhiwei, ZHAO Bin, GUO Yujie, et al. Mitigating the large-volume phase transition of P_2 -type cathodes by synergetic effect of multiple ions for improved sodium-ion batteries [J]. Advanced Energy

- Materials, 2022, 12(14): 2103461.
- [10] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. Physical Review: B, 1993, 47(1): 558-561.
- [11] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [12] WU Zhonghan, NI Youxuan, TAN Sha, et al. Realizing high capacity and zero strain in layered oxide cathodes via lithium dual-site substitution for sodium-ion batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(17): 9596-9606.
- [13] YU Lianzheng, DONG Haojie, CHANG Yuxin, et al. Elucidation of the sodium kinetics in layered P-type oxide cathodes [J]. Science China Chemistry, 2022, 65(10): 2005-2014.
- [14] 方永进, 陈重学, 艾新平, 等. 钠离子电池正极材料研究进展 [J]. 物理化学学报, 2017, 33(1): 211-241. FANG Yongjin, CHEN Zhongxue, AI Xinping, et al. Recent developments in cathode materials for Na ion batteries [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017, 33(1): 211-241.
- [15] WANG Pengfei, YAO Hurong, LIU Xinyu, et al. Na^+ /vacancy disordering promises high-rate Na-ion batteries [J]. Science Advances, 2018, 4(3): eaar6018.
- [16] WANG Xianzuo, ZUO Yuting, QIN Yuanbin, et al. Fast Na^+ kinetics and suppressed voltage hysteresis enabled by a high-entropy strategy for sodium oxide cathodes [J]. Advanced Materials, 2024, 36(24): 2312300.
- [17] 张继国, 吴田, 赵旭, 等. 钠离子电池正极材料循环稳定性提升策略及产业化进程 [J]. 无机材料学报, 2025, 40(4): 348-362. ZHANG Jiguo, WU Tian, ZHAO Xu, et al. Improvement of cycling stability of cathode materials and industrialization process for sodium-ion batteries [J]. Journal of Inorganic Materials, 2025, 40(4): 348-362.
- [18] VORONINA N, SHIN M Y, KIM H J, et al. Hysteresis-suppressed reversible oxygen-redox cathodes for sodium-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(21): 2103939.
- [19] MAITRA U, HOUSE R A, SOMERVILLE J W, et al. Oxygen redox chemistry without excess alkali-metal ions in $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ [J]. Nature Chemistry, 2018, 10(3): 288-295.
- [20] WANG Xiaotong, ZHANG Qinghua, ZHAO Chen, et al. Achieving a high-performance sodium-ion pouch cell by regulating intergrowth structures in a layered oxide cathode with anionic redox [J]. Nature Energy, 2024, 9(2): 184-196.
- [21] DONG Haojie, LIU Haoliang, GUO Yujie, et al. Lithium orbital hybridization chemistry to stimulate oxygen redox with reversible phase evolution in sodium-layered oxide cathodes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(32): 22335-22347.
- [22] CHENG Chen, LI Siyuan, LIU Tiefeng, et al. Elucidation of anionic and cationic redox reactions in a prototype sodium-layered oxide cathode [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(44): 41304-41312.
- [23] WANG Yao, ZHAO Xudong, JIN Junteng, et al. Boosting the reversibility and kinetics of anionic redox chemistry in sodium-ion oxide cathodes via reductive coupling mechanism [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(41): 22708-22719.
- [24] 魏婷婷, 王振宏, 伊廷锋. 钠离子电池层状正极材料相变与电荷补偿机制 [J]. 石油化工高等学校学报, 2024, 37(6): 13-24. WEI Tingting, WANG Zhenhong, YI Tingfeng. Phase transition mechanism and charge compensation mechanism of layered cathode materials for sodium ion batteries [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2024, 37(6): 13-24.
- [25] SOMERVILLE J W, SOBKOWIAK A, TAPIA-RUIZ N, et al. Nature of the "Z"-phase in layered Na-ion battery cathodes [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(7): 2223-2232.

(编辑 刘杨 陶晴)