

# Mg-Li 共掺杂优化钠离子电池正极材料 P2-Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> 的电化学性能

陈言<sup>1</sup>, 沈培智<sup>1,2\*</sup>, 白志钟<sup>1</sup>, 赵红利<sup>1</sup>

(1. 湖北汽车工业学院汽车材料学院, 湖北 十堰 442002;

2. 储能与动力电池湖北省重点实验室, 湖北 十堰 442002)

**摘要:** 采用液相沉淀-高温烧结法制备 P2-Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> 及其 Mg-Li 共掺杂样品 Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.26-x-y</sub>Mg<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> ( $x=0.05\sim 0.07, y=0.03\sim 0.05$ )。实验结果表明, Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.22</sub>Mg<sub>0.07</sub>Li<sub>0.04</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> 表现出高比容量、良好的循环稳定性以及优异的倍率性能。在 1 C 下, 放电比容量达 130.1 mAh/g, 经过 200 次充放电, 容量保持率为 77.2%。此外, 利用恒电流间歇滴定技术、电化学阻抗以及非原位 X 射线衍射技术, 深入探讨了其在充放电过程中的电化学反应机制。

**关键词:** 钠离子电池; 层状氧化物正极材料; Mg-Li 共掺杂; P2-Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub>

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)10-0240-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.038

## Mg-Li co-doping for optimizing electrochemical performance of P2-Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> cathode material of sodium-ion battery

CHEN Yan<sup>1</sup>, SHEN Pei-zhi<sup>1,2\*</sup>, BAI Zhi-zhong<sup>1</sup>, ZHAO Hong-li<sup>1</sup>

(1. School of Automotive Materials, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, China;

2. Hubei Provincial Key Laboratory of Energy Storage and Power Battery, Shiyan 442002, China)

**Abstract:** P2-Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> and its Mg-Li co-doped samples Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.26-x-y</sub>Mg<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> ( $x=0.05\sim 0.07, y=0.03\sim 0.05$ ) are synthesized through liquid phase precipitation-high temperature sintering method. Experimental results indicate that Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.22</sub>Mg<sub>0.07</sub>Li<sub>0.04</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> exhibits high specific capacity, good cycle stability and excellent rate performance. Specifically, its discharge specific capacity reaches 130.1 mAh/g at 1 C, and its capacity retention rate is 77.2% after 2 000 cycles. In addition, the electrochemical reaction mechanism during the charge-discharge process is explored by means of galvanostatic intermittent titration (GITT), electrochemical impedance (EIS) and ex-situ XRD.

**Key words:** sodium-ion battery; layered oxides cathode material; Mg-Li co-doping; P2-Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub>

目前, 锂离子电池已成为电化学储能系统的主导技术。然而, 锂资源的分布不均及其高昂成本, 严重制约了锂离子电池的进一步发展<sup>[1]</sup>。相比之下, 钠资源储量丰富, 分布广泛且价格低廉, 使得钠离子电池在电网储能等应用领域受到广泛关注。

钠离子电池正极材料主要包括聚阴离子型化合物、普鲁士蓝类化合物、有机类化合物以及层状金属氧化物<sup>[2]</sup>。其中, 层状金属氧化物 Na<sub>x</sub>TMO<sub>2</sub> ( $0 < x \leq 1$ , TM 代表过渡金属) 因其能量密度高、种类丰富、合成工艺简单以及良好的环境适应性而备受关注。由于钠离子的配位环境和氧的堆积方式存在差异, 层状氧化物可分为 P2、P3、O3、O2 等类型<sup>[3]</sup>。P2-Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> 因具有高比容量 (173 mAh/g)、超过 3.7 V 的高工作电压、易于合成和优异的空气

稳定性, 被认为是理想的钠离子电池正极材料之一。然而, 充电到高压区域 (>4.2 V) 时, 会发生 P2 到 O2 相变<sup>[4-5]</sup>; 而在低于 4.0 V 时, 则会出现 Na<sup>+</sup>/空位的有序化<sup>[6]</sup>以及过渡金属溶解<sup>[7]</sup>等问题, 导致 P2-Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> 的容量衰减迅速且倍率性能不佳<sup>[8-9]</sup>。大量研究表明, 阳离子掺杂 (如 Cu<sup>2+</sup><sup>[10-11]</sup>、Fe<sup>3+</sup><sup>[12-13]</sup>、Mg<sup>2+</sup><sup>[14-15]</sup>、Ti<sup>2+</sup><sup>[16]</sup>、Al<sup>3+</sup><sup>[17]</sup> 及 Sb<sup>3+</sup><sup>[18]</sup>) 以及高熵氧化物设计<sup>[19-20]</sup> 可以有效改善层状氧化物的结构稳定性, 提升其在钠离子电池中的电化学性能。例如, Li 等<sup>[21]</sup> 制备的掺镁层状金属氧化物 Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.23</sub>Mg<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> 在 20 mA/g 的电流密度下, 放电比容量为 118 mAh/g, 经过 500 次循环后容量保持率为 49.1%。Chen 等<sup>[15]</sup> 制备的掺锂层状金属氧化物 Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.23</sub>Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> 在 0.1 C 倍率下, 放

收稿日期: 2025-01-24; 修回日期: 2025-08-13

作者简介: 陈言 (1999-), 男, 硕士生, 主要从事电化学储能材料及器件研究, 1021586654@qq.com; 沈培智 (1971-), 男, 博士, 副教授, 主要从事电化学储能材料及器件研究, 通讯联系人, 382744969@qq.com。

电容量为 121.5 mAh/g, 经过 100 次循环后容量保持率为 79.9%。Huang 等<sup>[22]</sup> 合成了 Mg-Li 共掺杂的层状金属氧化物  $Na_{0.67}Li_{0.07}Mg_{0.07}Ni_{0.28}Mn_{0.58}O_2$ , 在 100 mA/g 充放电电流密度下, 放电容量为 108.25 mAh/g, 经历 200 次循环后, 容量保持率为 71.2%。在对层状氧化物材料进行多元素掺杂时, 设计与合成过程的微小变化可能对材料的结构和电化学性能产生深远影响。因此, 有必要深入探究 Mg-Li 双掺杂对  $P2-Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$  材料电化学性能的影响, 从而平衡掺杂元素比例, 进一步优化层状氧化物正极材料的比容量, 倍率性能和循环稳定性。

本文采用液相沉淀-高温烧结法, 在优化镁掺杂量的基础上, 进一步调整锂掺杂量, 制备出 Mg-Li 共掺杂的层状氧化物  $P2-Na_{0.67}Ni_{0.22}Mg_{0.07}Li_{0.04}Mn_{0.67}O_2$  并用作钠离子电池正极材料。在 1.0 C 倍率下, 该材料比容量达 130.1 mAh/g, 经过 200 次充放电循环, 容量保持率为 77.2%。此外, 利用非原位 X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 以及循环伏安法 (CV)、恒电流间歇滴定 (GITT)、电化学阻抗谱 (EIS) 等检测手段, 对材料结构、形貌和储能机理进行系统表征和分析。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

$Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$  的制备: 首先称取 0.015 mol 乙酸镍  $[Ni(CH_3COO)_2]$  和 0.03 mol 乙酸锰  $[Mn(CH_3COO)_2]$  溶解在 90 mL 去离子水中, 标记为 A; 将 0.03 mol 氢氧化钠 (NaOH) 溶解在 60 mL 去离子水中, 标记为 B。随后将 A、B 两种溶液分别转移至不同滴定管中, 以 3:2 滴速, 在磁力搅拌条件下滴加到烧杯中, 形成含有沉淀的混合液。然后, 将该混合液置于 90℃ 烘箱中干燥, 获得烧结前驱体。最后, 将前驱体放入马弗炉中, 在空气气氛下, 以 5℃/min 的升温速率加热至 850℃ 并保温 25 h, 随炉冷却至室温, 轻微研磨后即可得到样品  $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ , 记为 NNM。

$Na_{0.67}Ni_{0.33-x}Mg_xMn_{0.67}O_2$  ( $x = 0.06, 0.07, 0.08$ ) 及  $Na_{0.67}Ni_{0.26-y}Mg_{0.07}Li_yMn_{0.67}O_2$  ( $y = 0.03, 0.04, 0.05$ ) 的制备: 按分子式中各元素的化学计量比, 将乙酸锰、适量掺杂剂乙酸镁以及乙酸镍溶解在 90 mL 去离子水中, 得到 A' 溶液。其余步骤与上述 NNM 的制备步骤一致。制备出的  $Na_{0.67}Ni_{0.33-x}Mg_xMn_{0.67}O_2$  样品, 记为  $NN_{0.33-x}M_xM$ 。同理, 采用类

似方法和步骤, 制备出  $Na_{0.67}Ni_{0.26-y}Mg_{0.07}Li_yMn_{0.67}O_2$  样品, 记为  $NN_{0.26-y}ML_yM$ 。实验所用试剂均为分析纯。

### 1.2 电极片及扣式电池组装

将制得样品作为活性物质与乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按照质量比 8:1:1 的比例混合, 加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 搅拌 8 h 得到均匀的浆料。将浆料均匀涂覆在铝箔集流体上, 在 90℃ 真空烘箱中干燥 12 h, 然后用裁片机裁成直径 14 mm 的圆形电极片, 电极片上活性物质质量约为 1.2 mg/cm<sup>2</sup>。

在充满 Ar 气的手套箱内, 以上述电极片为正极, 金属钠片为负极, 玻璃纤维为隔膜, 将 1 mol/L 高氯酸钠溶解于体积比为 1:1 的碳酸二甲酯与碳酸乙烯酯混合溶剂中, 并添加占混合溶剂体积 5% 的氯代碳酸乙烯酯作为电解液, 组装成 CR2032 型纽扣电池。装配好的纽扣电池静置 8 h 后再进行电化学性能测试。

### 1.3 材料表征及电化学性能测试

利用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D-8 Advance, 德国布鲁克) 和拉曼光谱仪 (DXR3 xi, 美国赛默飞世尔) 表征样品的晶体结构和结构信息。利用 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB 250XI, 美国赛默飞世尔) 分析样品表面元素及其价态。通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM, JSM-7900F, 日本电子) 及其附带的能谱仪 (EDS) 表征样品的微观形貌及元素分布。

采用电化学工作站 (CHI660E, 上海辰华) 进行循环伏安 (CV) 和电化学阻抗 (EIS) 测试; 使用新威电池测试系统 (BTS-4008, 深圳新威) 对电池进行恒流充放电和恒电流间歇滴定技术 (GITT) 测试。

通过 GITT 实验, 根据式 (1) 计算电极材料在充电/放电过程中的离子扩散系数<sup>[23]</sup>:

$$D_{GITT} = (4/\pi\tau) [(m_B V_M)/(M_B S)]^2 (\Delta E_s/\Delta E_t)^2 \quad (1)$$

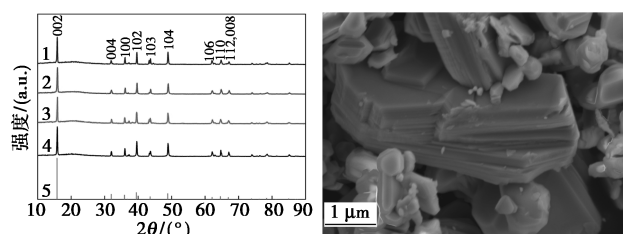
其中:  $M_B$  ( $g \cdot mol^{-1}$ )、 $m_B$  ( $g$ )、 $V_M$  ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ ) 分别为电极材料的摩尔质量、质量和摩尔体积,  $S$  为电极与电解质的接触面积 ( $cm^2$ ),  $\tau$  为恒流脉冲时间 ( $s$ ),  $\Delta E_t$  为电池电压 (V) 的变化,  $\Delta E_s$  为准平衡电压 (V) 的变化。

## 2 结果与讨论

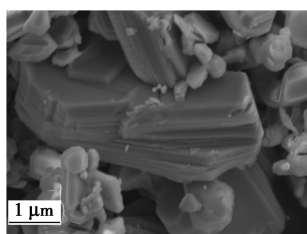
### 2.1 $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ 及掺镁样品的结构、形貌和电化学性能

图 1(a) 显示采用液相沉淀-高温烧结法所制备  $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$  和  $Na_{0.67}Ni_{0.33-x}Mg_xMn_{0.67}O_2$  ( $x =$

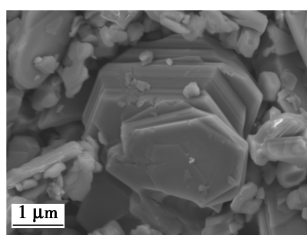
0.06~0.08)的 XRD 图谱。从图中可以观察到,所有样品的 XRD 衍射峰都能与标准卡片(PDF#54—0894)一一对应,且未检测到其他杂质峰,这表明掺 Mg 前后样品均为  $P6_3/mmc$  空间群的 P2 型层状结构。此外,样品的衍射峰尖锐且峰强较高,表明所制备的材料具有良好的结晶度。图 1(b)~(d)分别显示 NNM、 $NN_{0.26}M_{0.07}M$  和  $NN_{0.25}M_{0.08}M$  的 SEM 图。从图中可以看出,掺镁前后样品的形貌没有明显变化,所有样品均呈现出典型的六边形层状结构,颗粒表面光滑,棱角分明,粒径约为 0.5~3  $\mu\text{m}$ 。图 1(e)展示了  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.26}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  样品的元素分布图,从中可以看出 Na、Ni、Mn、O 以及掺杂的 Mg 元素在颗粒中分布均匀。



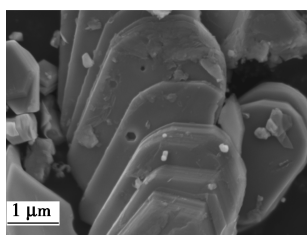
1— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.08}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ ;  
2— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.26}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ ;  
3— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.27}\text{Mg}_{0.08}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ ;  
4— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ ;  
5—标准 PDF 卡片  
(PDF#54-0894)  
(a) 产物的 XRD 图



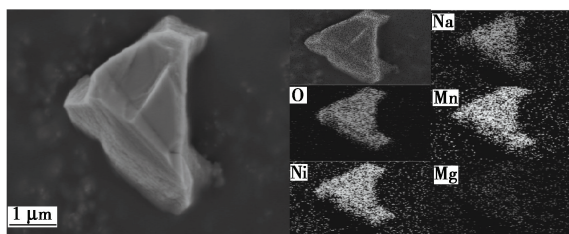
(b) NNM 的 SEM 图



(c)  $\text{NN}_{0.26}\text{M}_{0.07}\text{M}$  的 SEM 图



(d)  $\text{NN}_{0.25}\text{M}_{0.08}\text{M}$  的 SEM 图

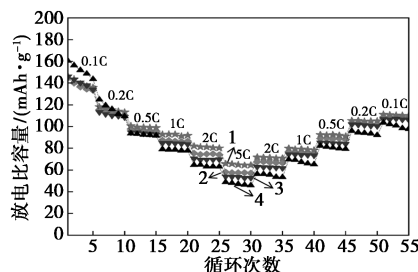


(e)  $\text{NN}_{0.26}\text{M}_{0.07}\text{M}$  的元素分布图

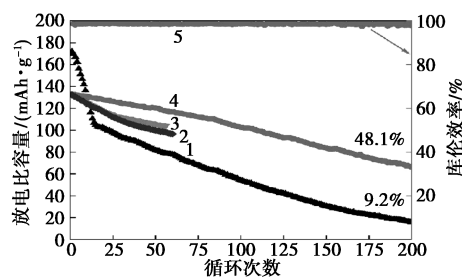
图 1 掺镁量对样品  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  物相及形貌的影响

图 2(a) 显示在 2.0~4.3 V 电压范围内,充放电倍率由 0.1 C 到 5 C 再回到 0.1 C,NNM 和不同掺镁量  $\text{NN}_{0.33-x}\text{M}_x\text{M}$  ( $x=0.06,0.07,0.08$ ) 正极材料的

倍率性能。在 0.1 C 下,NNM、 $\text{NN}_{0.27}\text{M}_{0.06}\text{M}$ 、 $\text{NN}_{0.26}\text{M}_{0.07}\text{M}$  和  $\text{NN}_{0.25}\text{M}_{0.08}\text{M}$  这 4 种材料的首次放电比容量分别为 160.5、144.4、146.6、145.7 mAh/g;当电流密度增加到 0.5 C 时,对应的放电比容量则分别为 93.6、97.8、100.7、94.8 mAh/g。随着放电倍率继续增大到 5 C 乃至返回 0.1 C 时, $\text{NN}_{0.26}\text{M}_{0.07}\text{M}$  都表现出最高的放电比容量。图 2(b) 显示不同掺镁量正极材料的循环性能对比图。在 1 C 条件下, $\text{NN}_{0.26}\text{M}_{0.07}\text{M}$  经过 200 次充放电循环,比容量由 133.9 mAh/g 降低至 66.1 mAh/g,容量保持率为 48.1%;而 NNM 的比容量则由最初 171.9 mAh/g 降至 15.9 mAh/g,容量保持率仅为 9.2%。实验结果表明,当镁掺杂量为 0.07 时,正极材料  $\text{NN}_{0.26}\text{M}_{0.07}\text{M}$  表现出最佳的电化学性能。



1— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.26}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ ; 2— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.27}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ ;  
3— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.08}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ ; 4— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$   
(a) 不同掺镁量样品的倍率性能



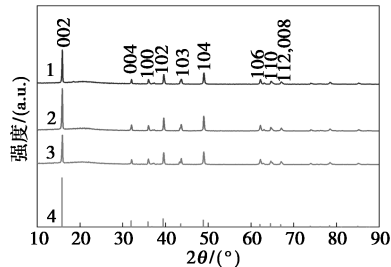
1— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  放电比容量;  
2— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.08}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  放电比容量;  
3— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.27}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  放电比容量;  
4— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.26}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  放电比容量;  
5— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.26}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  的库仑效率  
(b) 在 1 C 下,不同掺镁量样品的充放电循环性能图

图 2 掺镁量对样品  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  电化学性能的影响

## 2.2 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.26-y}\text{Mg}_{0.07}\text{Li}_y\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的结构、形貌及电化学性能

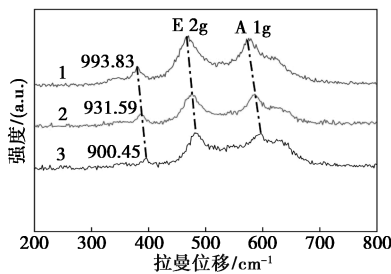
以  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.26}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  为基础,进一步掺杂  $\text{Li}^+$ ,探究 Mg-Li 共掺杂对 P2 型层状正极材料电化学性能的影响。图 3(a) 显示  $\text{NN}_{0.26-y}\text{M}_{0.07}\text{L}_y\text{M}$  ( $y=0.03,0.04,0.05$ ) 的 XRD 图。由图可知,3 种

材料仍为  $P6_3/mmc$  空间群的  $P2$  型层状氧化物, Mg-Li 共掺杂未对材料物相产生影响。图 3(b) 显示 NNM、 $NN_{0.26}M_{0.07}M$  及  $NN_{0.22}M_{0.07}L_{0.04}M$  这 3 种材料的拉曼光谱图。所有材料的拉曼光谱图均显示有



1— $Na_{0.67}Ni_{0.21}Mg_{0.07}Li_{0.05}Mn_{0.67}O_2$ ;  
2— $Na_{0.67}Ni_{0.22}Mg_{0.07}Li_{0.04}Mn_{0.67}O_2$ ;  
3— $Na_{0.67}Ni_{0.23}Mg_{0.07}Li_{0.03}Mn_{0.67}O_2$ ;  
4—标准 PDF 卡片 (PDF#54-0894)

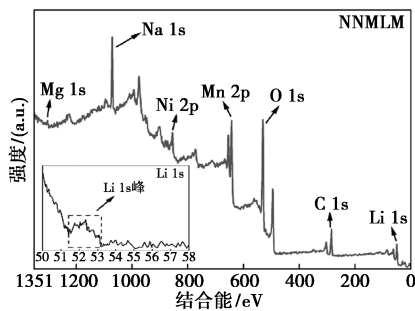
(a) 不同掺锂量样品  $NN_{0.26-y}Mg_{0.07}L_yM$  的 XRD 图



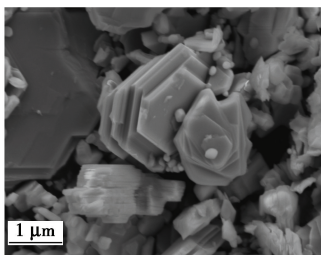
1— $Na_{0.67}Ni_{0.22}Mg_{0.07}Li_{0.04}Mn_{0.67}O_2$ ;

2— $Na_{0.67}Ni_{0.26}Mg_{0.07}Mn_{0.67}O_2$ ; 3— $Na_{0.67}Ni_{0.333}Mn_{0.67}O_2$

(b) NNM、 $NN_{0.26-y}Mg_{0.07}M$  和  $NN_{0.22}Mg_{0.07}L_{0.04}M$  样品的拉曼光谱图



(c)  $NN_{0.22}Mg_{0.07}L_{0.04}M$  样品的 XPS 图谱



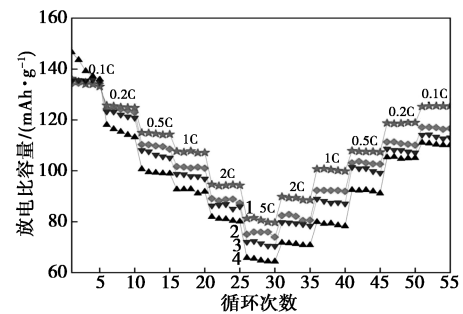
(d)  $NN_{0.22}Mg_{0.07}L_{0.04}M$  样品的 SEM 图

图 3 镁锂共掺杂对样品  $NN_{0.26-y}M_{0.07}L_yM$  结构及形貌的影响

3 个吸收峰,其中  $A_{1g}$  和  $E_{2g}$  峰分别与  $Na^+$  的震动和氧震动有关,  $391\text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼峰则对应过渡金属层中氧的弯曲振动<sup>[24]</sup>。值得注意的是,随着 Mg 掺杂及 Mg-Li 共掺杂,材料的拉曼峰位置依次向低波数方向移动,这可能与  $Na^+$  的无序分布有关<sup>[25]</sup>。此外,  $391\text{ cm}^{-1}$  处拉曼峰强度的递增表明, Mg 掺杂以及 Mg-Li 共掺杂在一定程度上提高材料的稳定性<sup>[26]</sup>。通过 XPS 谱进一步分析  $NN_{0.22}M_{0.07}L_{0.04}M$  的表面元素组成,如图 3(c) 所示。在样品中检测到 Li、Mg、Mn、Ni 和 Na,其中 Li 1s 峰的结合能约为  $52.4\text{ eV}$ 。图 3(d) 显示 Mg-Li 共掺杂样品  $NN_{0.22}M_{0.07}L_{0.04}M$  的扫描电镜形貌依旧为六边形层状结构,粒径为  $0.5\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 。

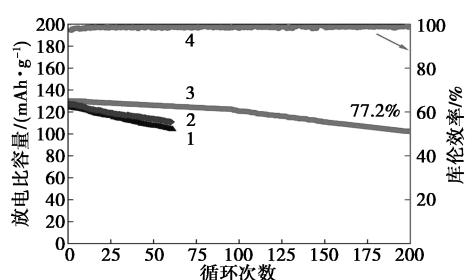
图 4(a) 显示在  $2.0\sim 4.3\text{ V}$  电压范围内,  $NN_{0.26}M_{0.07}M$  和 Mg-Li 共掺杂  $NN_{0.26-y}M_{0.07}L_yM$  ( $y=0.03、0.04、0.05$ ) 正极材料的倍率性能。在  $0.1\text{ C}$  下,  $NN_{0.26}M_{0.07}M$ 、 $NN_{0.23}M_{0.07}L_{0.03}M$ 、 $NN_{0.22}M_{0.07}L_{0.04}M$  和  $NN_{0.21}M_{0.07}L_{0.05}M$  这 4 种材料的首次放电比容量分别为  $146.6、134.1、136.3\text{ mAh/g}$  和  $135.3\text{ mAh/g}$ 。随着电流密度从  $0.2\text{ C}$  增加到  $5\text{ C}$  再减小至  $0.1\text{ C}$ ,各材料对应的放电比容量均呈现出先降低再增大的趋势。当电流返回到  $0.1\text{ C}$  时,  $NN_{0.26}M_{0.07}M$ 、 $NN_{0.23}M_{0.07}L_{0.03}M$ 、 $NN_{0.22}M_{0.07}L_{0.04}M$  和  $NN_{0.21}M_{0.07}L_{0.05}M$  4 种材料的放电比容量分别恢复到为  $111.1、117.1、125.2\text{ mAh/g}$  和  $114.1\text{ mAh/g}$ ,材料  $NN_{0.22}M_{0.07}L_{0.04}M$  展现出最佳的倍率性能。

图 4(b) 显示镁锂共掺杂层状金属氧化物正极材料的循环性能对比图。在  $1\text{ C}$  倍率充放电条件下,  $NN_{0.22}M_{0.07}L_{0.04}M$  经过 200 次循环后,放电比容量由初始的  $130.1\text{ mAh/g}$  降低至  $100.4\text{ mAh/g}$ ,容量保持率为  $77.2\%$ ,远优于  $NN_{0.26}M_{0.07}M$  的  $48.1\%$  以及 NNM 的  $9.2\%$ 。实验结果表明, Mg-Li 共掺杂



1— $Na_{0.67}Ni_{0.22}Mg_{0.07}Li_{0.04}Mn_{0.67}O_2$ ;  
2— $Na_{0.67}Ni_{0.23}Mg_{0.07}Li_{0.03}Mn_{0.67}O_2$ ;  
3— $Na_{0.67}Ni_{0.21}Mg_{0.07}Li_{0.05}Mn_{0.67}O_2$ ;  
4— $Na_{0.67}Ni_{0.26}Mg_{0.07}Mn_{0.67}O_2$

(a) 镁锂共掺杂样品的倍率性能



1— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.23}\text{Mg}_{0.07}\text{Li}_{0.03}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  放电比容量;  
 2— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.21}\text{Mg}_{0.07}\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  放电比容量;  
 3— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.22}\text{Mg}_{0.07}\text{Li}_{0.04}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  放电比容量;  
 4— $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.22}\text{Mg}_{0.07}\text{Li}_{0.04}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  材料充放电库仑效率  
 (b) 在 1 C 下, 镁锂共掺杂样品的充放电循环性能

图 4 镁锂共掺杂样品  $\text{NN}_{0.26-y}\text{M}_{0.07}\text{L}_y\text{M}$  的电化学性能

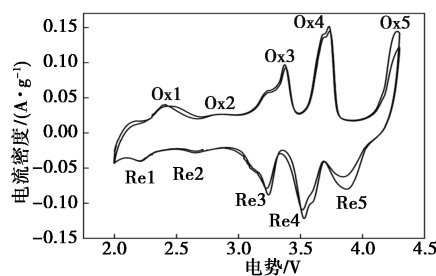
层状金属氧化物正极材料  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.22}\text{Mg}_{0.07}\text{Li}_{0.04}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  表现出最佳的电化学性能, 优于目前报道的掺 Mg 或掺 Li 以及 Mg-Li 共掺杂样品的电化学性能<sup>[15,21-22]</sup>。

### 2.3 电化学机理分析

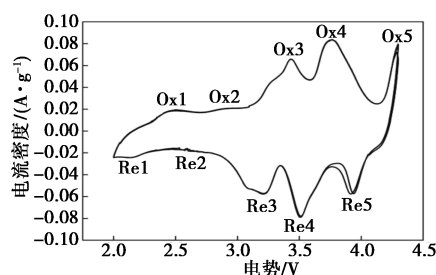
图 5(a)~(c) 展示了扫描速度为 0.2 mV/s, NNM、 $\text{NN}_{0.26}\text{M}_{0.07}\text{M}$ 、 $\text{NN}_{0.22}\text{M}_{0.07}\text{L}_{0.04}\text{M}$  正极材料的 CV 曲线。对于 NNM[图 5(a)], 在 3 V 以下的两对氧化还原峰与  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  的氧化还原有关; 3.24/3.37 V 和 3.53/3.72 V 的氧化还原峰对应  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  的氧化还原反应, 提供主要容量; 在 4.0 V 附近氧化还原峰主要归因于  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  的氧化还原。由图 5(b)、(c) 可以看出, 掺镁样品 CV 曲线中, 3.2/3.3 V 和 3.5/3.7 V 附近的氧化还原峰的峰电流值有所下降, 这是由于样品中的  $\text{Ni}^{2+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$  取代, 并且  $\text{Mg}^{2+}$  不提供电化学活性, 导致对应于  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  的氧化还原峰的峰电流值降低<sup>[27]</sup>。在  $\text{NN}_{0.22}\text{M}_{0.07}\text{L}_{0.04}\text{M}$  的 CV 曲线中[图 5(c)] 可以看到, 在 3.5/3.7 V 处的氧化还原峰发生劈裂, 形成 2 个峰, 掺锂后样品  $\text{NN}_{0.22}\text{M}_{0.07}\text{L}_{0.04}\text{M}$  的结构发生了  $\text{Na}^+$ /空位重排<sup>[28]</sup>。与 NNM、 $\text{NN}_{0.26}\text{M}_{0.07}\text{M}$  相比,  $\text{NN}_{0.22}\text{M}_{0.07}\text{L}_{0.04}\text{M}$  样品的 CV 曲线中 4.0 V 附近的氧化还原峰的峰电流值更大且第 2 次和第 3 次曲线的重合度高, 表明其拥有更好的电化学稳定性。图 5(d)~(e) 显示了在充放电过程中, NNM、 $\text{NN}_{0.26}\text{M}_{0.07}\text{M}$  和  $\text{NN}_{0.22}\text{M}_{0.07}\text{L}_{0.04}\text{M}$  电极的 GITT 曲线及其离子扩散系数。根据扩散系数计算结果,  $\text{NN}_{0.22}\text{M}_{0.07}\text{L}_{0.04}\text{M}$  电极的  $\text{Na}^+$  扩散系数 ( $D_{\text{Na}}^+$ ) 介于  $4.92 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  至  $1.55 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  之间, 明显高于  $\text{NN}_{0.26}\text{M}_{0.07}\text{M}$  以及 NNM, 说明 Mg-Li 共掺杂能够有效提升钠离子的

扩散速率。此外, 为了进一步探究材料的扩散动力学, 在 0.1~ $10^5$  Hz 范围内测试上述 3 种材料的电化学阻抗谱, 如图 5(f) 所示。从图中可知, NNM 和掺镁样品  $\text{NN}_{0.26}\text{M}_{0.07}\text{M}$  的阻抗图谱形状相似, 均由高频区的半圆和中低频区的斜线组成, 其中, 半圆弧直径反映电荷转移电阻 ( $R_{\text{ct}}$ ), 斜线的斜率则反映欧姆电阻 ( $R_b$ )。相比之下, Mg-Li 共掺杂样品  $\text{NN}_{0.22}\text{M}_{0.07}\text{L}_{0.04}\text{M}$  的阻抗图谱中则出现 2 个半圆和 1 条斜线, 左边第 1 个半圆反映电极材料与电解液形成的界面膜所产生的阻抗, 经计算该界面膜电阻为 98.1  $\Omega$ , 该界面膜的出现使得活性材料的结构在充放电过程中更加稳定, 因此, 镁-锂共掺杂样品在长循环过程中表现出优异的循环稳定性; 第 2 个半圆则反映电极的电荷转移电阻 ( $R_{\text{ct}}$ )。经计算可知, NNM、 $\text{NN}_{0.26}\text{M}_{0.07}\text{M}$  和  $\text{NN}_{0.22}\text{M}_{0.07}\text{L}_{0.04}\text{M}$  电极的  $R_{\text{ct}}$  ( $R_b$ ) 分别为 541.1 (4.8)、144.7 (4.2) 和 32.3 (3.4)  $\Omega$ , 表明掺镁及镁-锂共掺杂可以降低样品的电荷转移电阻和欧姆电阻。

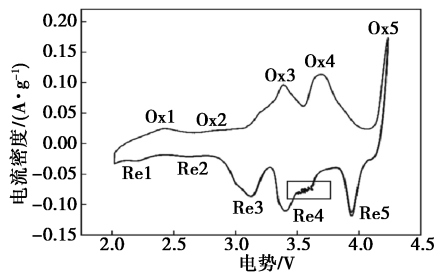
采用非原位 XRD 仪对  $\text{NN}_{0.22}\text{M}_{0.07}\text{L}_{0.04}\text{M}$  电极在充放电过程中的物相变化进行了研究, 如图 5(g)~(i) 所示。结果显示在  $\text{NN}_{0.22}\text{M}_{0.07}\text{L}_{0.04}\text{M}$  电极 XRD 谱图中没有出现新的衍射峰, 表明该材料在充放电循环过程中未发生明显的 P2-O2 相变过程。值得注意的是, 在充电过程中, 电压从 3.8 V 升高到 4.3 V, (002) 衍射峰和 (004) 衍射峰均逐渐向低角度方向移动; 在放电过程中, 当电压由 4.3 V 降低至 3.5 V, (002) 衍射峰和 (004) 衍射峰又逐渐向高角度方向



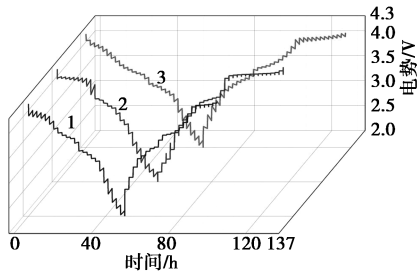
(a) 扫描速率为 0.2 mV/s 时, NNM 样品的第 2 圈和第 3 圈 CV 图



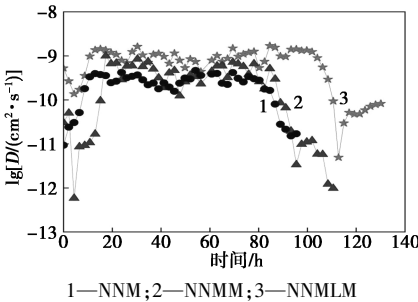
(b) 扫描速率为 0.2 mV/s 时,  $\text{NN}_{0.26}\text{M}_{0.07}\text{M}$  样品的第 2 圈和第 3 圈 CV 图



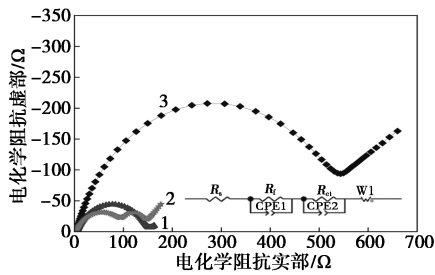
(c) 扫描速率为 0.2 mV/s 时,  $NN_{0.22}Mg_{0.07}Li_{0.04}M$  样品的第 2 圈和第 3 圈 CV 图



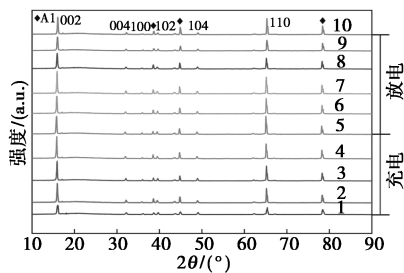
(d) NNM,  $NN_{0.26}Mg_{0.07}M$  和  $NN_{0.22}Mg_{0.07}Li_{0.04}M$  的 GITT 曲线



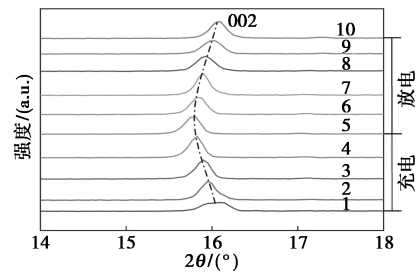
(e) NNM,  $NN_{0.26}Mg_{0.07}M$  和  $NN_{0.22}Mg_{0.07}Li_{0.04}M$  的  $Na^+$  扩散系数



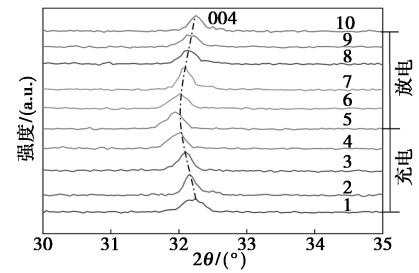
(f) NNM,  $NN_{0.26}Mg_{0.07}M$  和  $NN_{0.22}Mg_{0.07}Li_{0.04}M$  的 EIS 图谱



(g)  $NN_{0.22}Mg_{0.07}Li_{0.04}M$  电极在不同充放电电压下的非原位 XRD 图谱



(h)  $NN_{0.22}Mg_{0.07}Li_{0.04}M$  电极在不同充放电电压下非原位 XRD 图谱中(002)峰放大图



(i)  $NN_{0.22}Mg_{0.07}Li_{0.04}M$  电极在不同充放电电压下非原位 XRD 图谱中(004)峰放大图

图 5 镁锂共掺杂样品的电化学性能及在充放电过程中的物相变化

移动, 这表明 Mg-Li 共掺杂材料  $NN_{0.22}Mg_{0.07}Li_{0.04}M$  在充放电过程中具有良好的结构可逆性。

### 3 结论

本文采用液相沉淀-高温烧结法制备了 Mg-Li 共掺杂的 P2 型钠离子电池正极材料  $Na_{0.67}Ni_{0.26-x-y}Mg_xLi_yMn_{0.67}O_2$  ( $x = 0.05 \sim 0.07, y = 0.03 \sim 0.05$ ), 探究了掺杂量对产物电化学性能的影响。实验结果表明, 所制备样品均属于  $P6_3/mmc$  空间群的 P2 型层状过渡金属氧化物, 微观形貌为典型的六边形层状结构, 粒径约为  $0.5 \sim 3 \mu m$ 。Mg-Li 共掺杂有效降低了样品的电荷转移电阻和欧姆电阻, 并在电极材料和电解液间产生界面膜; 提高  $Na^+$  的扩散系数并抑制  $Na^+$ /空位的有序化。在 1 C 条件下, 经历 200 次充放电后,  $Na_{0.67}Ni_{0.22}Mg_{0.07}Li_{0.04}Mn_{0.67}O_2$  的放电比容量由  $130.1 \text{ mAh/g}$  降低至  $100.4 \text{ mAh/g}$ , 容量保持率为 77.2%, 远优于  $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$  的容量保持率 9.2%。

### 参考文献

[1] Hu R, Ouyang Y, Liang T, et al. Inhibiting grain coarsening and in-

- ducing oxygen vacancies; The roles of Mn in achieving a highly reversible conversion reaction and a long life SnO<sub>2</sub>-Mn-graphite ternary anode [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(9): 2017–2029.
- [2] Zhou D, Zeng C, Xiang J, *et al.* Review on Mn-based and Fe-based layered cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Ionics*, 2022, 28(5): 2029–2040.
- [3] Liu J, Zhou J, Zhao Z, *et al.* Deciphering the formation process and electrochemical behavior of novel P<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> biphasic layered cathode with long cycle life for sodium-ion batteries [J]. *SSRN Electronic Journal*, 2023, 560(15): 232686.
- [4] You Y, Dolocan A, Li W, *et al.* Understanding the air-exposure degradation chemistry at a nanoscale of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries [J]. *Nano Letters*, 2018, 19(1): 182–188.
- [5] You Y, Manthiram A. Progress in high-voltage cathode materials for rechargeable sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(2): 1701785.
- [6] Mao Q, Yu Y, Wang J, *et al.* Mitigating the P<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> transition and Na<sup>+</sup>/vacancy ordering in Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub> by anion/cation dual-doping for fast and stable Na<sup>+</sup> insertion/extraction [J]. *Journal of Materials Chemistry A, Materials for Energy and Sustainability*, 2021, 7(17): 10511–10582.
- [7] Jian Z, Guo J, Liu Y, *et al.* Cation migration in layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: Fundamental failure mechanisms and practical modulation strategies [J]. *Chemical Science*, 2024, 15(47): 19698–19728.
- [8] Feng J, Fang D, Yang Z, *et al.* A novel P<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> composite cathode toward synergistic electrochemical optimization for sodium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 553: 232292.
- [9] Li Y, Chen M, Liu B, *et al.* Heteroatom doping: An effective way to boost sodium ion storage [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(27): 2000927.
- [10] Dang R, Li Q, Chen M, *et al.* CuO-coated and Cu<sup>2+</sup>-doped co-modified P<sub>2</sub>-type Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub> for sodium-ion batteries [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(1): 314–321.
- [11] Ramasamy H V, Kaliyappan K, Thangavel R, *et al.* Cu-doped P<sub>2</sub>-Na<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> encapsulated with MgO as a novel high voltage cathode with enhanced Na-storage properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(18): 8408–8415.
- [12] Ding F, Zhao C, Zhou D, *et al.* A novel Ni-rich O<sub>3</sub>-Na[Ni<sub>0.60</sub>Fe<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.15</sub>]O<sub>2</sub> cathode for Na-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 30: 420–430.
- [13] Park J K, Park G G, Kwak H H, *et al.* Enhanced rate capability and cycle performance of titanium-substituted P<sub>2</sub>-Type Na<sub>0.67</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> as a cathode for sodium-ion batteries [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(1): 361–368.
- [14] Huang Y, Zhu Y, Nie A, *et al.* Enabling anionic redox stability of P<sub>2</sub>-Na<sub>5/6</sub>Li<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/4</sub>O<sub>2</sub> by Mg substitution [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(9): 2105404.
- [15] Chen Y, Su G, Chen X, *et al.* Electrochemical performances of P<sub>2</sub>-Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub> doped with Li and Mg for high cycle stability [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 858(1): 157717.
- [16] Yang T, Huang Y, Zhang J, *et al.* Insights into Ti doping for stabilizing the Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub> cathode in sodium ion battery [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 73: 542–548.
- [17] Cheng C, Ding M, Yan T, *et al.* Anionic redox activities boosted by aluminum doping in layered sodium-ion battery electrode [J]. *Small Methods*, 2022, 6(3): 2101524.
- [18] Deng W, Liang X, Wu X, *et al.* A low cost, all-organic Na-ion battery based on polymeric cathode and anode [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2671.
- [19] Liu H, Wang Y, Ding X, *et al.* A high-entropy layered P<sub>2</sub>-type cathode with high stability for sodium-ion batteries [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2024, 8(6): 1304–1313.
- [20] Wang B, Ma J, Wang K, *et al.* High-entropy phase stabilization engineering enables high-performance layered cathode for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(23): 2401090.
- [21] Li Y, Mazzio K A, Yaqoob N, *et al.* Competing mechanisms determine oxygen redox in doped Ni-Mn based layered oxides for Na-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(18): 2309842.
- [22] Huang Z, Li K, Cao J, *et al.* New insights into anionic redox in P<sub>2</sub>-type oxide cathodes for sodium-ion batteries [J]. *Nano Letters*, 2024, 24(43): 13615–13623.
- [23] Wang D, Wang L, Liang G, *et al.* A superior δ-MnO<sub>2</sub> cathode and a self-healing Zn-δ-MnO<sub>2</sub> battery [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10643–10652.
- [24] Qu J, Wang W, Chen Y, *et al.* Raman spectra study on nonstoichiometric compound Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(9): 2518.
- [25] Shi Y, Jiang P, Wang S, *et al.* Slight compositional variation-induced structural disorder-to-order transition enables fast Na<sup>+</sup> storage in layered transition metal oxides [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 7888.
- [26] Zhao W, Kirie H, Tanaka A, *et al.* Synthesis of metal ion substituted P<sub>2</sub>-Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub> cathode material with enhanced performance for Na ion batteries [J]. *Materials Letters*, 2014, 135(15): 131–134.
- [27] Zuo W, Liu X, Qiu J, *et al.* Engineering Na<sup>+</sup>-layer spacings to stabilize Mn-based layered cathodes for sodium-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4903.
- [28] Kang W, Ma P, Liu Z, *et al.* Tunable electrochemical activity of P<sub>2</sub>-Na<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>2-x</sub>F<sub>x</sub> microspheres as high-rate cathodes for high-performance sodium ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(13): 15333–15343. ■