

# Sb 掺杂 O3 型 $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 钠离子电池正极材料

孔国强<sup>1</sup>, 冷明哲<sup>2</sup>, 周战荣<sup>2</sup>, 夏池<sup>1</sup>, 沈晓芳<sup>2</sup>

(1. 山东非金属材料研究所, 济南 250031; 2. 火箭军工程大学 基础部, 西安 710025)

**摘 要:** 提高钠离子电池正极材料的循环稳定性和比容量是实现其广泛应用的关键, 基于引入特定杂元素可优化正极材料结构稳定性和比容量的策略, 本研究采用便捷的固相反应法制备  $\text{O3-Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{Sb}_x\text{O}_2$  (NMTSb<sub>x</sub>,  $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 系列层状氧化物正极材料, 对比研究了 Sb 掺杂对  $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料储钠性能的影响。测试结果表明, 引入 Sb 后过渡金属层中氧原子之间的静电斥力减小, 晶格间距扩大, 有利于  $\text{Na}^+$  的脱嵌。且掺杂 Sb 所造成的强电子离域降低了整个系统的能量, 获得了更有利于循环充放电的稳定性结构。在 2.0~4.2 V 测试范围内, 未掺杂的 NMTSb<sub>0</sub> 在 1C(240  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 倍率下初始放电比容量为 122.8  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 200 圈循环后容量保持率仅为 41.5%, 掺杂后的 NMTSb<sub>0.04</sub> 在 1C 倍率下初始放电比容量达到 135.2  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 200 圈循环后容量保持率为 70%, 掺杂后材料的放电容量明显提高, 循环寿命显著延长。本研究有助于推动钠离子电池的进一步发展。

**关 键 词:** Sb 掺杂; O3 型; 正极材料; 固相法; 宽电压; 钠离子电池

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Sb Doped O3 Type $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Material for Na-ion Battery

KONG Guoqiang<sup>1</sup>, LENG Mingzhe<sup>2</sup>, ZHOU Zhanrong<sup>2</sup>, XIA Chi<sup>1</sup>, SHEN Xiaofang<sup>2</sup>

(1. Institute of Shandong Non-Metallic Materials, Jinan 250031, China; 2. Department of Basic, PLA Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** Cycle stability and specific capacity of cathode materials for sodium ion batteries play an important role in achieving their wide application. Based on the strategy of introducing specific heteroelements to optimize the structural stability and specific capacity of cathode materials,  $\text{O3-Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{Sb}_x\text{O}_2$  (NMTSb<sub>x</sub>,  $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) was prepared by a simple solid-state reaction method, and effects of Sb doping amount on the sodium storage properties of  $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials were investigated. The characterization results show that the electrostatic repulsion force between oxygen atoms in the transition metal layer is reduced after Sb doping, while the lattice spacing is expanded, which is conducive to deintercalation of  $\text{Na}^+$ . Meanwhile, the strong electron delocalization caused by Sb doping decreases energy of the whole system, leading to a stable structure, more conducive to cyclic charging and discharging. The electrochemical test shows that initial discharge specific capacity of undoped NMTSb<sub>0</sub> is 122.8  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at 1C(240  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ), and the capacity retention rate is only 41.5% after 200 cycles. But initial discharge specific capacity of doped NMTSb<sub>0.04</sub> is 135.2  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at 1C, and the capacity retention rate is up to 70% after 200 cycles. This study shows that Sb doped O3 type  $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  cathode material can

收稿日期: 2022-09-01; 收到修改稿日期: 2022-11-14; 网络出版日期: 2022-12-09

基金项目: 山东省重点研发计划(2018JMRH0211); 济南市创新团队项目(2021GXRC041)

Key R&D Plan of Shandong Province (2018JMRH0211); Innovation Team Project of Jinan City (2021GXRC041)

作者简介: 孔国强(1986-), 男, 博士, 高级工程师. E-mail: kongguoqiang2010@163.com

KONG Guoqiang (1986-), male, PhD, senior engineer. E-mail: kongguoqiang2010@163.com

通信作者: 冷明哲, 讲师. E-mail: lmz\_198810@163.com; 周战荣, 教授. E-mail: zhouzhou76@163.com

LENG Mingzhe, lecturer. E-mail: lmz\_198810@163.com; ZHOU Zhanrong, professor. E-mail: zhouzhou76@163.com

significantly improve initial discharge specific capacity and capacity retention rate of sodium ion batteries. Our results suggest that Sb doping strategy might be a useful approach for preparation of high stable sodium ion batteries. .

**Key words:** Sb doping; O3 type; cathode material; solid phase method; wide voltage; Na-ion battery

锂离子电池自商业化以来,已广泛应用于便携式电子设备、电动汽车和电化学储能等领域,但锂资源有限,分布不均匀。相对而言,钠的储量丰富,分布广泛,更重要的是,由于锂和钠的化学性质相似,钠离子电池的工作原理与锂离子电池接近。因此,钠离子电池在大规模储能领域的应用受到极大关注<sup>[1]</sup>。

钠离子电池正极材料主要包括过渡金属层状氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝类似物等<sup>[2]</sup>。其中层状氧化物  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$  (TM 指过渡金属,  $0 < x \leq 1$ ) 具有能量密度高、种类丰富、合成工艺简单的优点,是最具竞争力的正极材料之一。鉴于钠离子的配位环境和氧层的堆垛顺序不同,  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$  层状氧化物可分为 P2、O3、O2 和 P3 等相(O 与 P 表示钠的八面体位点与棱柱体位点,符号中字母表示钠离子所在的化学环境,数字表示晶胞内过渡金属层的数量)<sup>[3-4]</sup>。常见的 P2 型和 O3 型层状氧化物在充放电过程中都存在相变问题,这是导致电池容量衰减的重要原因<sup>[5-7]</sup>。

在已报道的各种 O3 型  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$  材料中,含 Ni 和 Mn 的  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$  因 Ni/Mn 资源丰富和存储容量较高而备受关注。例如 O3 型  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  具有高可逆容量 ( $133 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),良好的倍率性能 (30C,  $40 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和长循环寿命 (3.75C 下 500 次循环后比容量保持率达 70%)。但仍存在一些问题制约其进一步发展,如倍率性能不理想,充放电过程中相变复杂,特别是在 4.1~4.5 V 高压下,容量迅速衰减<sup>[8]</sup>。近年来的研究表明,其他元素部分掺杂能有效提高相变的可逆性。例如, Ti 掺杂的  $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  在 2.5~4.2 V 间具有更可逆的 O3-P3 相变<sup>[9]</sup>,比容量更高 ( $197 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),循环性能更稳定。Fe 掺杂的  $\text{NaFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$  在 4.0~4.3 V 范围内具有较高的可逆容量 ( $165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和稳定的相变 (200 次循环后容量保持率达 87%)<sup>[10]</sup>。

此外,  $\text{Sb}^{5+}$  掺杂也可以提高正极材料的循环稳定性和工作电压<sup>[7]</sup>。为了使 O3 型层状氧化物在较宽的电压范围内获得更稳定的材料结构和更优越的倍率性能,本研究采用简单固相法将  $\text{Sb}^{5+}$  部分取代  $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  (NMT) 中的  $\text{Ni}^{2+}$ , 研究 Sb 掺杂对层状氧化物的电化学性能的影响以及宽电压范围内 O3-P3 相变的可逆性变化。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

$\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{Sb}_x\text{O}_2$  (NMTSb<sub>x</sub>,  $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 材料采用固相法制备。具体步骤为:将相应化学计量比的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、NiO、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  混合,考虑到 Na 在高温下的挥发性,额外加入摩尔分数 5% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。用玛瑙研钵研磨均匀并利用压片机将其制成  $\phi 16 \text{ mm}$  的薄圆片。在 950 °C 空气气氛下热处理 2 次,每次 12 h。采用同样步骤制备不含  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  原始材料的 NMTSb<sub>0</sub>,所有样品储存在手套箱中备用。

### 1.2 电池组装

将活性物质 NMTSb<sub>x</sub>、乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 7:2:1 称量,加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 研磨后得到混合均匀的浆料。将浆料涂覆在铝箔表面,电极中活性物质的面载量约为  $2.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在 80 °C 真空干燥 12 h,然后用切片机裁成  $\phi 12 \text{ mm}$  的小圆片作为正极。在充满 Ar 气的手套箱内组装 CR2032 型扣式电池 (水和氧的体积分数均低于  $1 \times 10^{-6}$ ),其中对电极为金属钠片,隔膜为玻璃纤维,电解液为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$  的碳酸二丁酯+氟代碳酸乙烯酯溶液 (体积比 1:1)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NMTSb<sub>x</sub> 的结构特征

采用 ICP-AES 测定所有样品的元素组成,结果如表 S1 所示,在测定误差范围内,各金属离子的实际含量与设计组分基本一致<sup>[11]</sup>。图 1(a) 的 XRD 谱图中,所有样品都具有 O3 型六方  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  结构 (空间群 R-3m),与  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  (JCPDS 54-0887) 一致,表明将 Sb 引入 NMT 晶格没有改变材料的本征结构<sup>[12]</sup>。固相法制备高镍层状氧化物正极的过程不可避免地会产生少量残余的非活性 NiO 组分,文献表明微量 NiO 对电池性能的影响可以忽略不计<sup>[13-15]</sup>。图 1(b) 中, NMTSb<sub>0.02</sub>、NMTSb<sub>0.04</sub>、NMTSb<sub>0.06</sub> 的衍射峰向大角度发生偏移, NMTSb<sub>0.06</sub> 中开始出现杂峰。根据布拉格方程 ( $n\lambda = 2d \sin \theta$ ) 定性分析粉末的平

均晶粒尺寸变化, 其中  $n$  为衍射级数,  $d$  为样品的晶粒垂直于晶面方向的平均厚度(nm),  $\theta$  为最强衍射峰对应的衍射角,  $\lambda$  为 X 射线波长(nm)。晶面计算结果表明, Sb 掺杂后样品的晶粒尺寸有所减小, 这与 Sb(0.06 nm)和 Ni 的离子半径(0.069 nm)差异有关。根据 Vegard's 定理, 这也意味着形成  $\text{NMTSb}_x$  过程中发生了固溶反应<sup>[16-17]</sup>。

图 2(a, b)为  $\text{NMTSb}_0$  和  $\text{NMTSb}_{0.04}$  的 XRD Rietveld 精修图, 详细的晶格参数如表 S2 所示。可以看出, 与初始  $\text{NMTSb}_0$  ( $a=b=0.29812$  nm)相比,  $\text{NMTSb}_{0.04}$  ( $a=b=0.29790$  nm)的晶格参数略有减小, 这也归因于 Sb 的离子半径(0.06 nm)小于 Ni 的离子半径(0.069 nm), 与 XRD 分析一致。与  $\text{NMTSb}_0$  ( $c=1.600487$  nm)相比,  $\text{NMTSb}_{0.04}$  的  $c$  ( $c=1.608391$  nm)有所增加, 主要原因是晶格参数  $a/b$  对层状结构基面(Ni/Mn/Ti/Sb)-O 键长的变化较为敏感, 掺入 Sb 使键长缩短, 造成连续过渡金属层(Ni/Mn/Ti/Sb)中氧原子之间的静电斥力变大, 导致  $c$  增大。而且经过计算,  $\text{NMTSb}_0$  和  $\text{NMTSb}_{0.04}$  的  $c/a$  变化不大, 分别

为 5.36, 5.39, 均大于 4.99, 说明掺杂后样品保持了良好的层状结构<sup>[18]</sup>。

图 3 给出了  $\text{NMTSb}_0$  和  $\text{NMTSb}_{0.04}$  的 SEM 照片。两种产物均由大量微纳米级的薄圆片组成, 厚度均匀, 边缘清晰。尤其 Sb 掺杂之后, 薄片表面更加光滑, 且不乏棱角分明的六边形片状结构。对  $\text{NMTSb}_{0.04}$  进行选区 EDS 元素分析, 样品中 Na、O、Ni、Ti、Mn、Sb 元素分布均匀, 这也从另一方面证明 Sb 元素成功掺杂到  $\text{NMTSb}_0$  的本征结构中。

用 HRTEM 进一步观察  $\text{NMTSb}_0$  和  $\text{NMTSb}_{0.04}$  的显微结构, 结果如图 S1 所示。图 S1(a, c)中, Sb 掺杂前后颗粒均相互连接或者叠加, 宏观上表现为片状或者近似圆形、多边形的结构。图 S1(b, d)的 HRTEM 照片中显示出材料的晶格条纹,  $\text{NMTSb}_0$  和  $\text{NMTSb}_{0.04}$  的晶格间距分别为 0.238, 0.237 nm, 都对应(101)晶面, 掺杂 Sb 对晶格间距的影响与 XRD 的分析结果一致。图 S1(b, d)的插图为  $\text{NMTSb}_0$  和  $\text{NMTSb}_{0.04}$  的选区电子衍射花样(SEAD)的斑点, 证明所获得的  $\text{NMTSb}_0$  和  $\text{NMTSb}_{0.04}$  均具有良好的结晶度<sup>[19]</sup>。

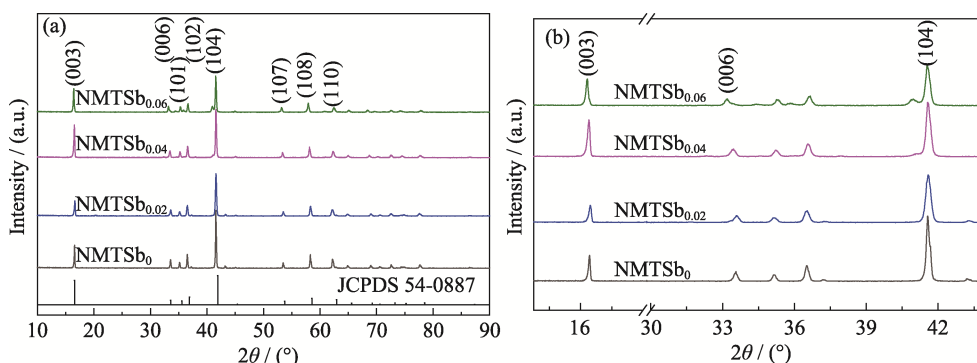


图 1  $\text{NMTSb}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ )的 XRD 谱图(a)和局部放大图谱(b)  
Fig. 1 Survey (a) and enlarged (b) XRD patterns of  $\text{NMTSb}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ )

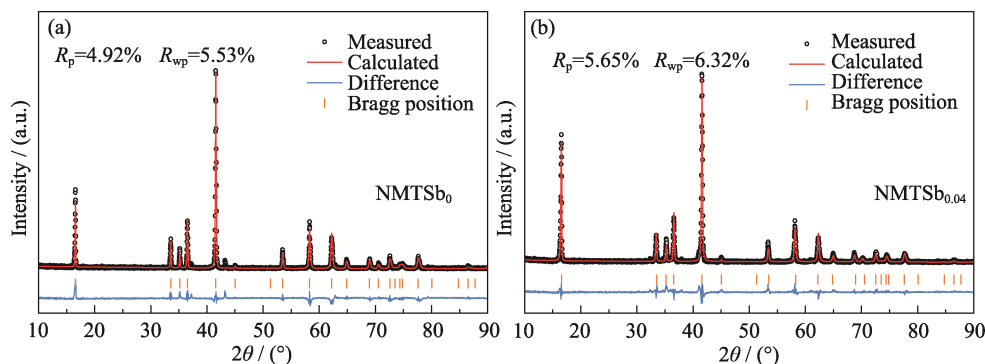


图 2  $\text{NMTSb}_0$  (a)和  $\text{NMTSb}_{0.04}$  (b)的 XRD Rietveld 精修图  
Fig. 2 Rietveld refinement XRD patterns of  $\text{NMTSb}_0$  (a) and  $\text{NMTSb}_{0.04}$  (b)

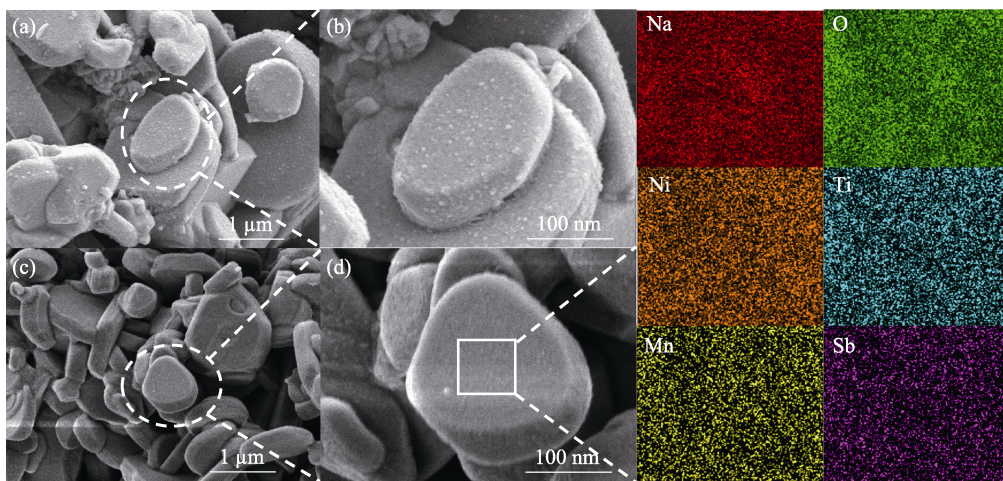


图3 NMTSb<sub>0</sub> (a, b)和 NMTSb<sub>0.04</sub> (c, d)的 SEM 照片和 EDS 图谱  
Fig. 3 SEM images and EDS mappings of NMTSb<sub>0</sub> (a, b) and NMTSb<sub>0.04</sub> (c, d)

图 S2 的 X 射线光电子能谱(XPS)展示了 NMTSb<sub>0</sub> 和 NMTSb<sub>0.04</sub> 中 Mn, Ni, Ti, Sb 元素的氧化态结果。图 S2(a)中, NMTSb<sub>0</sub> 位于 877 和 850 eV 的两个主峰分别对应 Ni2p<sub>1/2</sub> 和 Ni2p<sub>3/2</sub>, 都归属于样品中的 Ni<sup>2+</sup>[20]。位于 858.2 eV 处的结合能峰为 Ni 元素中常见的卫星峰。NMTSb<sub>0.04</sub> 的 Ni2p<sub>1/2</sub> 劈裂成两个峰, 说明在 NMTSb<sub>0</sub> 晶格中引入 Sb 可以减少 Ni 周围的外层电子数, 造成强电子离域的效果[21]。过渡金属具有更多离域的 d 轨道, 可以增强层状结构中 MO6 共边八面体的金属-金属相互作用, 进而抑制 MO6 八面体坍塌并缓解晶格氧与电解质的副反应[22-25]。在充放电过程中, 层状氧化物材料结构变得更稳定, 说明强电子离域有利于 NMTSb<sub>0.04</sub> 的结构稳定性。对于 Mn 元素, 图 S2(b)在 642 eV 处的 Mn2p<sub>3/2</sub> 和 652 eV 处的 Mn2p<sub>1/2</sub> 峰表明 NMTSb<sub>0</sub> 和 NMTSb<sub>0.04</sub> 中都存在 +4 价态的 Mn<sup>2+</sup>[26]。643 eV 处的 Mn2p<sub>3/2</sub> 峰可与 Mn<sup>3+</sup> 峰相匹配。Mn<sup>3+</sup> 的八面体构型会发生变形, 这由姜泰勒畸变引起。Mn 元素溶解会导致容量迅速下降, 而 NMTSb<sub>0.04</sub> 中 Ti 取代了部分 Mn, Mn 含量降低的同时, 还能稳定材料结构框架, 从而抑制姜泰勒效应造成的电池容量迅速衰减[27]。图 S2(c)中 NMTSb<sub>0</sub> 在 457.3 和 453.1 eV 处 Ti2p<sub>1/2</sub> 和 Ti2p<sub>3/2</sub> 典型的结合能峰对应稳定的 +4 价态的 Ti。而 NMTSb<sub>0.04</sub> 在 454.1 和 463.9 eV 处的 Ti2p<sub>1/2</sub> 和 Ti2p<sub>3/2</sub> 峰对应 +3 价态的 Ti<sup>3+</sup>[28]。从电荷补偿的角度, 这主要是由于引入高价态的 Sb<sup>5+</sup> 后, Ti 发生了还原反应[29]。在充放电反应过程中, Ti<sup>4+</sup> 继续以稳定的形式存在, 这在 NMTSb<sub>0.04</sub> 的循环伏安(CV)曲线中得到了验证, 如图 4, 这也说明电池容量的来源与 Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup> 氧化还原对无关。另外, 图 S2(d)中 NMTSb<sub>0.04</sub> 在 529~536 eV 处的结合能峰证实存在 Sb<sup>3+</sup>[30]。

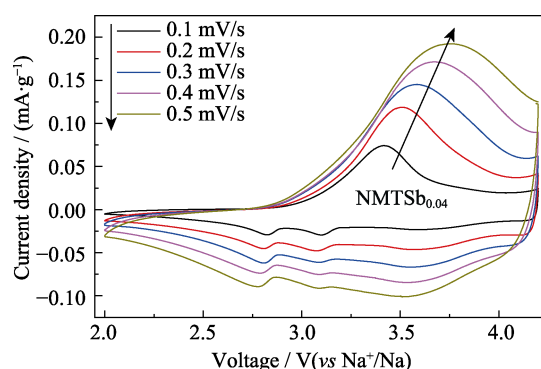


图4 NMTSb<sub>0.04</sub> 正极材料的 CV 曲线  
Fig. 4 CV curves of NMTSb<sub>0.04</sub> cathode material

## 2.2 电化学性能

图 5 给出了 NMTSb<sub>x</sub> 的电化学阻抗奈奎斯特图。其中, 中高频区的半圆表示电解质和电极之间的电荷转移电阻( $R_{ct}$ ), 低频区的斜线表示钠离子扩散引起的 Warburg 电阻。对等效电路进行拟合, 可以得到 NMTSb<sub>0</sub> 和 NMTSb<sub>0.04</sub> 的  $R_{ct}$  分别为 1185.4 和 761  $\Omega$ 。随着 Sb 掺杂含量增大, 样品的阻抗也随之降低,

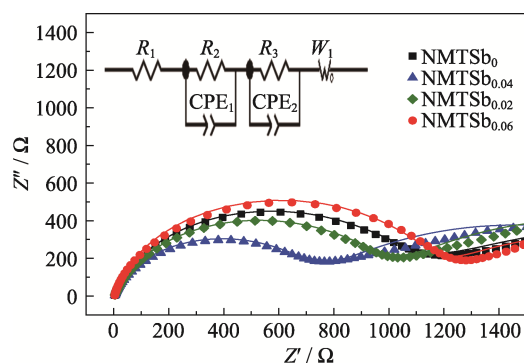


图5 NMTSb<sub>x</sub> 的电化学阻抗图谱  
Fig. 5 Electrochemical impedance spectra of NMTSb<sub>x</sub>

$x=0.04$  时样品的阻抗达到最小值, Sb 掺杂含量进一步增加导致阻抗增大,  $x=0.06$  时, 阻抗超过 NMTSb<sub>0</sub> 样品。合适的掺杂含量可以获得层状结构最优的金属层间间距, 保证电子的传输通道顺畅, 有助于提高 NMTSb<sub>0.04</sub> 的动力学特性, 同时还能兼顾整体结构的稳定性<sup>[31-33]</sup>。

在电流密度为  $1C$  ( $240 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ )、电压范围为  $2.0 \sim 4.2 \text{ V}$  的条件下, 测试了以 NMTSb <sub>$x$</sub>  为电极的钠离子电池的储钠性能。如图 6(a) 所示, NMTSb <sub>$x$</sub>  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 样品的可逆容量分别为  $122.8$ 、 $128.0$ 、 $135.2$  和  $103.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。比容量的差别源于不同的掺杂含量。化学元素取代的策略可抑制不可逆相变和改善钠离子传输动力学<sup>[19-21]</sup>, 优势总结为: 用电化学不活跃和结构稳定的元素取代高活性元素, 如通过提高  $\text{Ni}^{2+}$  迁移的能垒阻止阳离子混合, 通过强化金属氧键来减少电化学循环过程中释放的氧。对过渡金属位掺杂或替代可以显著抑制相转变、抑制过渡金属离子迁移和提高脱钠态材料的化学和电化学稳定性, 具体掺杂含量要根据掺杂元素种类和本征结构来进行实验探索, 一方面掺杂高价金属离子, 金属离子进入晶格内部后可以提高材料的本体导电率。当掺杂的摩尔分数大于  $1\%$  (化学计量比  $x>0.01$ ) 时, 电阻率会迅速降低, 对导电状况产生较大影响。另一方面, 掺杂量过高不可避免地会降低体系氧化还原电对的含量进而影响体系的能量密度, 掺杂量过少则不足以稳定层状氧化物材料的

结构。本研究中的 NMTSb <sub>$x$</sub>  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ),  $x$  为化学计量比, 实际掺杂含量分别为摩尔分数  $2\%$ 、 $4\%$  和  $6\%$ 。

图 6(a) 中, 未掺杂样品 NMTSb<sub>0</sub> 的充放电曲线明显包含多个电压平台和台阶, 说明在层状结构中可能发生从六方晶相到单斜晶相等多重相变过程<sup>[34]</sup>。不过在发生过渡金属层层间滑移的同时, 充放电曲线整体比较平滑。 $3.00 \text{ V}$  以上的三个电压平台趋于模糊, 对于 NMTSb<sub>0</sub> 来说, 其充电曲线主要分为两个部分:  $3.00 \sim 3.80 \text{ V}$  左右的倾斜段和  $3.80 \text{ V}$  以上的长平台段。而当引入 Sb 之后, 平台段的起始电压提升到  $4.00 \text{ V}$  以上。对于放电曲线来说, 长平台段通常发生在  $2.50 \sim 2.75 \text{ V}$  的电压区间。电压平台的出现可以归因于 O3 相转变为 P3 相, 而电压升高时的倾斜段则是由具有 P3 结构的固溶反应引起的<sup>[35-36]</sup>。图 6(b) 是电流密度为  $1C$  时 NMTSb <sub>$x$</sub>  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 电极的循环性能比较。值得注意的是, NMTSb<sub>0.04</sub> 正极材料的循环稳定性最佳, 经过 200 次循环后可以保留约  $70\%$  的可逆容量。相比之下, NMTSb<sub>0</sub> 电极的比容量衰减非常快, 初始为  $122.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 200 个循环后下降到  $51 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 仅保留  $41.5\%$  的比容量。图 6(c, d) 中, 即使在非常高的倍率  $5C$  ( $1200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 下, NMTSb<sub>0.04</sub> 电极的比容量保留率仍有  $92.6\%$  ( $125.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 而 NMTSb<sub>0</sub> 电极的比容量只有  $106.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 优于其他已报道的 O3 型层状氧化物。Yan 课题组<sup>[1]</sup>所制备的

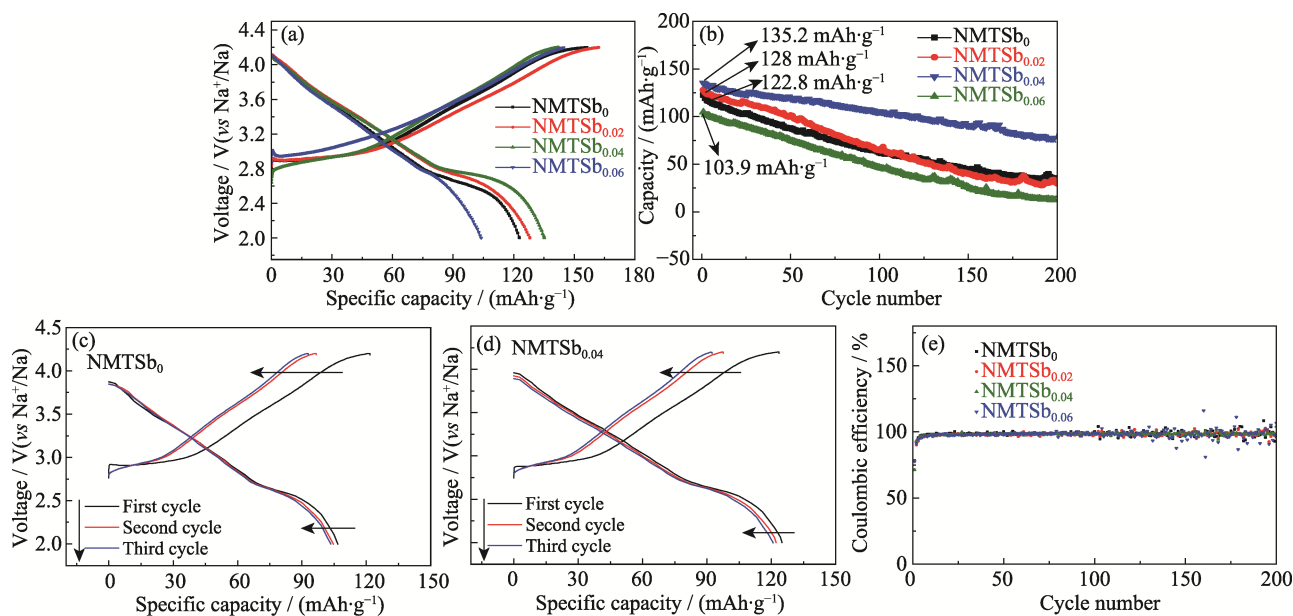


图 6 NMTSb <sub>$x$</sub>  作为正极材料的钠离子电池性能

Fig. 6 Performance of Na-ion batteries with NMTSb <sub>$x$</sub>  as electrodes

(a) Charging and discharging curves of Na-ion batteries with samples as electrodes for the first cycle at  $1C$ ; (b) Cycling performance of Na-ion batteries with samples as electrodes at  $1C$  for 200 cycles; (c, d) Charging and discharging curves of Na-ion batteries with samples as electrodes for initial 3 cycles at  $5C$ ; (e) Coulombic efficiencies of Na-ion batteries with NMTSb <sub>$x$</sub>  as electrodes for 200 cycles at  $1C$

Colorful figures are available on website

O3- $\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  在 0.1C 倍率下的初始放电比容量为  $145.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 并且在 0.2C 倍率下循环 80 圈后可逆比容量为  $128.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Guo 课题组<sup>[8]</sup>制备的 O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  在 2C 倍率下, 2~4 V 的电压区间内比容量为  $80 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 6(e) 给出了钠离子电池在 1C 条件下连续循环过程中的库仑效率, 其中 NMTSb<sub>0.04</sub> 电极的库仑效率分布平稳、趋向直线, 基本保持在 98%, 这也表明其层状结构更加稳定<sup>[37]</sup>。而 NMTSb<sub>0</sub> 电极在 140 次循环后库仑效率出现明显浮动, 接近 200 次循环时出现大幅跳动。对循环 200 圈之后 NMTSb<sub>0.04</sub> 组装的电池进行拆解和处理, 并测试电极片的 XRD 谱图, 结果如图 S3。循环之后 NMTSb<sub>0.04</sub> 极片的 XRD 衍射峰没有明显偏移, 说明掺杂后 NMTSb<sub>0.04</sub> 正极材料的不可逆相变得到了抑制。

### 3 结论

本研究采用便捷的固相法制备了钠离子电池层状氧化物正极材料  $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{Sb}_x\text{O}_2$  (NMTSb<sub>x</sub>,  $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ), 其微粒是由厚度均匀、边缘清晰的微纳米级薄片组成, Sb 取代部分 Ni 之后晶粒尺寸有所减小, 同时掺杂 Sb 造成了强电子离域, 使整个系统的能量降低, 获得了更有利于长循环充放电的稳定性结构。在 2.00~4.20 V 范围的电化学测试中, 掺杂 Sb 抑制了正极材料的不可逆相变, 提高了工作电压平台, 在 1C 倍率下充放电, NMTSb<sub>0.04</sub> 的初始放电比容量有  $135.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 经过 200 圈的循环后容量保持率为 70%, 在 5C 倍率下比容量保留率还能达到 92.6% ( $125.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )。

### 补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20220511> 查看。

### 参考文献:

- [1] MA A, YIN Z, WANG J, *et al.* Al-doped  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$  for high performance of sodium ion batteries. *Ionics*, 2020, **26**(4): 1797.
- [2] ZHOU D, ZENG C, XIANG J, *et al.* Review on Mn-based and Fe-based layered cathode materials for sodium-ion batteries. *Ionics*, 2022, **28**(5): 2029.
- [3] YAO H R, ZHENG L, XIN S, *et al.* Air-stability of sodium-based layered-oxide cathode materials. *Science China-Chemistry*, 2022, **65**(6): 1076.
- [4] LIU Z, ZHOU C, LIU J, *et al.* Phase tuning of P2/O3-type layered oxide cathode for sodium ion batteries via a simple Li/F co-doping route. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **431**: 134273.
- [5] LI M, JAFTA C J, GENG L, *et al.* Correlation of oxygen anion redox activity to in-plane honeycomb cation ordering in  $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  cathodes. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2022, **3**(7): 2200027.
- [6] LI J, LI H, HUANG Q, *et al.* Study on the mechanism of the influence of doping on the properties of cathode materials of sodium ion batteries. *Progress in Chemistry*, 2022, **34**(4): 857.
- [7] CHANG Y X, YU L, XING X, *et al.* Ion substitution strategy of manganese-based layered oxide cathodes for advanced and low-cost sodium ion batteries. *Chemical Record*, 2022, **6**: 202200122.
- [8] YIN Y X, WANG P F, YOU Y, *et al.* An O3-type  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  cathode for sodium-ion batteries with improved rate performance and cycling stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**: 17660.
- [9] TAN L, WU Q, LIU Z, *et al.* Ti-substituted O3-type layered oxide cathode material with high-voltage stability for sodium-ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **622**: 1037.
- [10] YUAN D D, WANG Y X, CAO Y L, *et al.* Improved electrochemical performance of Fe-substituted  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  cathode materials for sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, **16**(7): 8585.
- [11] YUAN X G, GUO Y J, GAN L, *et al.* A universal strategy toward air-stable and high-rate O3 layered oxide cathodes for Na-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(17): 2111466.
- [12] ZHANG Q, WANG Z, LI X, *et al.* Mitigating the voltage fading and air sensitivity of O3-type  $\text{NaNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  cathode material via La doping. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **43**: 133456.
- [13] FIELDEN R, OBROVAC M N. Investigation of the  $\text{NaNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) system for Na-ion battery cathode materials. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, **162**(3): 453.
- [14] MATHIYALAGAN K, KARUPPIAH K, PONNAIAH A, *et al.* Significant role of magnesium substitution in improved performance of layered O3-Na-Mn-Ni-Mg-O cathode material for developing sodium-ion batteries. *International Journal of Energy Research*, 2022, **46**: 10656.
- [15] ZHOU C, YANG L, ZHOU C, *et al.* Co-substitution enhances the rate capability and stabilizes the cyclic performance of O3-type cathode  $\text{NaNi}_{0.45-x}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.3}\text{Co}_x\text{O}_2$  for sodium-ion storage at high voltage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(8): 7906.
- [16] CHENG Z, FAN X Y, YU L, *et al.* A rational biphasic tailoring strategy enabling high-performance layered cathodes for sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61**(19): 17728.
- [17] WALCZAK K, PLEWA A, GHICA C, *et al.*  $\text{NaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  high-entropy layered oxide: experimental and theoretical evidence of high electrochemical performance in sodium batteries. *Energy Storage Materials*, 2022, **47**: 500.
- [18] DING Y, DING F, RONG X, *et al.* Mg-doped layered oxide cathode for Na-ion batteries. *Chinese Physics B*, 2022, **31**(6): 068201.
- [19] HUANG Q, FENG Y, WANG L, *et al.* Structure modulation strategy for suppressing high voltage P3-O1 phase transition of O3- $\text{NaMn}_{(0.5)}\text{Ni}_{(0.5)}\text{O}_2$  layered cathode. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **431**: 133454.
- [20] WALCZAK K, PLEWA A, GHICA C, *et al.*  $\text{NaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  high-entropy layered oxide: experimental and theoretical evidence of high electrochemical performance in sodium batteries. *Energy Storage Materials*, 2022, **47**: 500.
- [21] SONG T, CHEN L, GASTOL D, *et al.* High-voltage stabilization of O3-type layered oxide for sodium-ion batteries by simultaneous tin dual modification. *Chemistry of Materials*, 2022, **34**(9): 4153.
- [22] TANG W, SANVILLE E, HENKELMAN G. A grid-based Bader

- analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009, **21(8)**: 084204.
- [23] SANVILLE E, KENNY S D, SMITH R, *et al.* Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *Journal of computational chemistry*, 2007, **28(5)**: 899.
- [24] 韦帅, 胡朝浩, 钟燕, 等. Sb掺杂LiBiO<sub>3</sub>电子结构的第一性原理计算. 桂林电子科技大学学报, 2013, **33(4)**: 339.
- [25] XU Z, GUO X, WANG J Z, *et al.* Restraining the octahedron collapse in lithium and manganese rich NCM cathode toward suppressing structure transformation. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**: 2201323.
- [26] CHEN T R, SHENG T, WU Z G, *et al.* Cu<sup>2+</sup> dual-doped layer-tunnel hybrid Na<sub>0.6</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub> as a cathode of sodium-ion battery with enhanced structure stability, electrochemical property, and air stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **12(10)**: 10147.
- [27] FENG T, LI L, SHI Q, *et al.* Evidence for the influence of polaron delocalization on the electrical transport in LiNi<sub>0.4-x</sub>Mn<sub>0.4-x</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, **22(4)**: 2054.
- [28] YADAV I, DUTTA S, PANDEY A, *et al.* Evolution of TiO<sub>x</sub>·SiO<sub>x</sub> nano-composite during annealing of ultrathin titanium oxide films on Si substrate. *Ceramics International*, 2020, **46**: 19935.
- [29] SUN Z, DENG X, CHOI J J, *et al.* Silicon surface passivation by laser processing a Sol-Gel TiO<sub>x</sub> thin film. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, **1(10)**: 5474.
- [30] YU L, XING X X, ZHANG S Y, *et al.* Cation-disordered O3-Na<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.6</sub>Sb<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> cathode for high-voltage sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(28)**: 32948.
- [31] KOUTHAMAN M, KANNAN K, ARJUNAN P, *et al.* Layered O3-type Na<sub>9/10</sub>Cr<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> as new cathode for rechargeable sodium-ion battery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, **633**: 127929.
- [32] RYU H H, HAN G, YU T Y, *et al.* Enhanced cycling stability of O3-type Na[Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>]O<sub>2</sub> cathode through Sn addition for sodium-ion batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, **125(12)**: 6593.
- [33] MENG X, ZHANG D, ZHAO Z, *et al.* O3-NaNi<sub>0.47</sub>Zn<sub>0.03</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> cathode material for durable Na-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **887**: 161366.
- [34] ANANG D A, BHANGE D S, ALI B, *et al.* New O3-type layer-structured Na<sub>0.80</sub>[Fe<sub>0.40</sub>Co<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.20</sub>]O<sub>2</sub> cathode material for rechargeable sodium-ion batteries. *Materials (Basel)*, 2021, **14(9)**: 2363.
- [35] LAMB J, MANTHIRAM A. Surface-modified Na(Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.3</sub>)O<sub>2</sub> cathodes with enhanced cycle life and air stability for sodium-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, **4(10)**: 11735.
- [36] CHEN C, HUANG W, LI Y, *et al.* P2/O3 biphasic Fe/Mn-based layered oxide cathode with ultrahigh capacity and great cyclability for sodium ion batteries. *Nano Energy*, 2021, **90**: 106504.
- [37] ZHENG Y M, HUANG X B, MENG X M, *et al.* Copper and zirconium codoped O3-type sodium iron and manganese oxide as the cobalt/nickel-free high-capacity and air-stable cathode for sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(38)**: 45528.

补充材料:

## Sb 掺杂 O3 型 $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 钠离子电池正极材料

孔国强<sup>1</sup>, 冷明哲<sup>2</sup>, 周战荣<sup>2</sup>, 夏池<sup>1</sup>, 沈晓芳<sup>2</sup>

(1. 山东非金属材料研究所, 济南 250031; 2. 火箭军工程大学 基础部, 西安 710025)

### 1.3 材料表征与测试

采用 MiniFlex 600(Rigaku, Japan, Cu K $\alpha$ )测试样品的 X 射线衍射(XRD)谱图, 进一步通过结构分析系统(GSAS + EXPGUI)对晶体结构进行 Rietveld 精修。采用 JSM-7610F (JEOL, Japan)扫描电镜(SEM)和 JEOL JEM-2100F 高分辨率透射电镜(HRTEM)观察样品的微观形貌、颗粒尺寸。采用 AlK $\alpha$  消色差 X 射线源, 在 Escalab250xi 光谱仪上测试元素价态的 X 射线光电子能谱(XPS)。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, iCAP 6300)分析样品中各元素的摩尔比。室温下使用 Land CT2001A 电池测试系统在 2.0~4.2 V 间进行充放电测量, 采用 CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)测量电极的电化学阻抗谱图(EIS)。

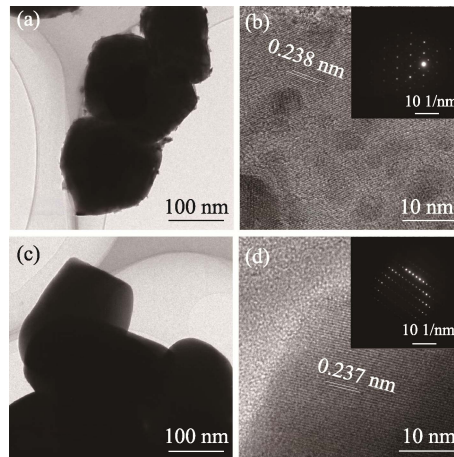


图 S1 NMTSb<sub>0</sub> (a, b)和 NMTSb<sub>0.04</sub> (c, d)的 HRTEM 照片,(b, d)中插图为对应的 SEAD 照片

Fig. S1 HRTEM images of NMT (a, b) and NMTSb<sub>0.04</sub> (c, d) with inset in (b, d) showing corresponding SEAD images

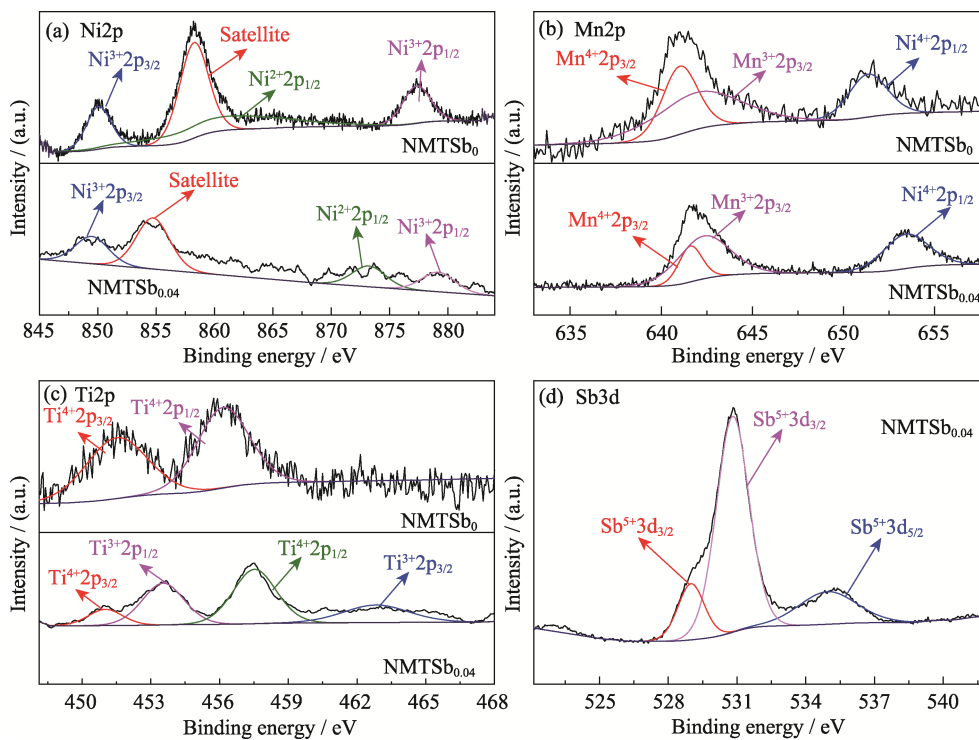


图 S2 NMTSb<sub>0</sub> 和 NMTSb<sub>0.04</sub> 中(a)Ni2p, (b)Mn2p, (c)Ti2p 和(d)Sb3d 的 XPS 图谱

Fig. S2 (a) Ni2p, (b) Mn2p, (c) Ti2p, and (d) Sb3d XPS spectra of NMTSb<sub>0</sub> and NMTSb<sub>0.04</sub>

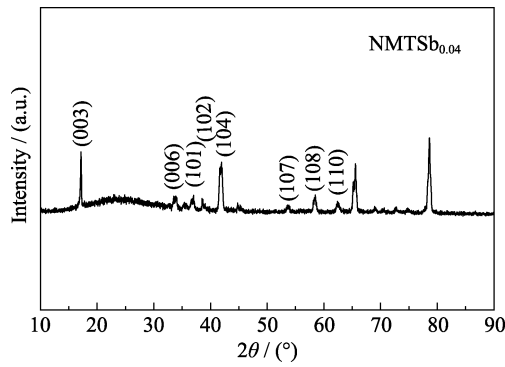


图 S3 NMTSb<sub>0.04</sub> 作为钠离子电池正极材料循环 200 圈之后的 XRD 图谱  
Fig. S3 XRD pattern of NMTSb<sub>0.04</sub>as cathode material of Na-ion battery after 200 cycles

表 S1 O3-NMTSb<sub>x</sub> (x=0, 0.02, 0.04, 0.06)的 ICP-AES 结果(化学计量比)  
Table S1 ICP-AES results of O3-NMTSb<sub>x</sub> (x=0, 0.02, 0.04, 0.06) (Stoichiometric ratio)

|                       | Na    | Ni    | Mn    | Ti    | Sb    |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NMTSb <sub>0</sub>    | 0.913 | 0.486 | 0.288 | 0.181 | 0     |
| NMTSb <sub>0.02</sub> | 0.924 | 0.471 | 0.284 | 0.186 | 0.023 |
| NMTSb <sub>0.04</sub> | 0.920 | 0.452 | 0.287 | 0.184 | 0.039 |
| NMTSb <sub>0.06</sub> | 0.929 | 0.435 | 0.279 | 0.184 | 0.061 |

表 S2 NMTSb<sub>0</sub> 和 NMTSb<sub>0.04</sub> 的晶胞参数  
Table S2 Lattice parameters of materials with NMTSb<sub>0</sub>and NMTSb<sub>0.04</sub>

|                       | <i>a</i> /nm | <i>b</i> /nm | <i>c</i> /nm | <i>V</i> /nm <sup>3</sup> | <i>R</i> <sub>wp</sub> /% | <i>R</i> <sub>p</sub> /% |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| NMTSb <sub>0</sub>    | 0.29812      | 0.29812      | 1.600487     | 0.1232                    | 4.92                      | 5.53                     |
| NMTSb <sub>0.04</sub> | 0.29790      | 0.29790      | 1.608391     | 0.1236                    | 5.65                      | 6.32                     |