

Cu 和 Mg 协同取代抑制钠离子电池正极材料 P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的 P2-O2 相变

朱志杰, 申明远, 吴 涛, 李文翠

(大连理工大学 化工学院, 大连 116024)

摘 要: 研究钠离子电池(SIBs)对开发新能源和新储能方式具有重要意义。P2 型层状氧化物 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 正极材料具有容量和工作电压较高的优点,但在高电压下发生的 P2-O2 不可逆相变会导致体积急剧变化,容量迅速衰减。针对这个问题,本研究采用 Cu 和 Mg 协同取代的策略,通过固相反应法合成了 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.10}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (NCMM-10-05)正极材料。结果表明,掺入 Cu 和 Mg 有效抑制了 P2-O2 相变,转而形成了可逆程度更高的 OP4 相,提高了材料结构的可逆稳定性,且电化学性能得到了显著提升。在 2.00~4.35 V(vs. Na^+/Na)电压窗口内 NCMM-10-05 初始放电容量为 $113 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 8C ($1\text{C}=100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)电流密度下仍有 $64.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量,在 1C 电流密度下循环 200 圈后容量保持率可以达到 88.9%。本研究探讨了 Cu 和 Mg 协同取代对 P2 型层状氧化物结构与电化学性能的影响,并通过原位 X 射线衍射(XRD)分析与密度泛函理论(DFT)计算进一步探究了 Cu、Mg 元素在结构演变中的具体作用,为合理设计具备 Na^+ 快速传输能力和高稳定性的 SIBs 正极材料提供了参考。

关 键 词: 钠离子电池; 正极材料; P2 型层状氧化物; 协同取代

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)02-0184-12

Inhibition of P2-O2 Phase Transition for P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ as Cathode of Sodium-ion Battery via Synergetic Substitution of Cu and Mg

ZHU Zhijie, SHEN Mingyuan, WU Tao, LI Wencui

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The research of sodium-ion batteries (SIBs) is of great significance for development of new energy and energy storage methods. As cathode material, P2-type layered oxide material $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ has attracted wide attention due to its excellent capacity and high working voltage. However, it suffers from undesired P2-O2 phase transition, which leads to a drastic change in volume and rapid capacity decay. Here, a $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.10}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (NCMM-10-05) cathode was synthesized through solid-state method with synergetic substitution of Cu and Mg. The results indicated that the incorporation of Cu and Mg suppressed irreversible P2-O2 phase transition when charging to high voltage and initialized OP4 phase formation, which improved reversible stability of structure. Thus the as-obtained material exhibited excellent electrochemical performance, which delivered an initial discharge capacity of $113 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ in the voltage range of 2.00–4.35 V (vs. Na^+/Na), a reversible capacity of $64.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 8C ($1\text{C}=100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), and a

收稿日期: 2024-07-10; 收到修改稿日期: 2024-09-09; 网络出版日期: 2024-10-17

基金项目: 国家自然科学基金(22075038) National Natural Science Foundation of China (22075038)

作者简介: 朱志杰(2001–), 男, 硕士研究生. E-mail: 374470898@mail.dlut.edu.cn

ZHU Zhijie (2001–), male, Master candidate. E-mail: 374470898@mail.dlut.edu.cn

通信作者: 李文翠, 教授. E-mail: wencui@dlut.edu.cn

LI Wencui, professor. E-mail: wencui@dlut.edu.cn

capacity retention of 88.9% after 200 cycles at 1C. The effect of Cu and Mg synergetic substitution on the structure and electrochemical properties of P2-type layered oxides was explored, and the specific roles played by Cu and Mg in the structural evolution were further investigated by *in situ* X-ray diffraction (XRD) analysis and density functional theory (DFT) calculations. This work provides a new insight into the rational design of highly stable cathode materials with rapid Na^+ transport capability for SIBs.

Key words: sodium-ion battery; cathode material; P2-type layered oxide; synergetic substitution

进入二十一世纪以来, 能源需求的快速增长引起了人们对大规模储能技术的广泛兴趣。锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长等优点, 广泛应用于电动汽车、规模储能以及移动式电子设备^[1]。而锂资源稀缺以及其在地壳中分布不均, 导致锂成本上升, 难以满足持续增长的应用需求。寻找锂离子电池的替代品, 开发设计资源丰富、成本低廉的新型储能二次电池是应对当下能源问题的关键^[2]。SIBs 与锂离子电池具有相似的工作机理, 并且钠资源丰富, 能够大幅降低成本, 是具有可行性和竞争力的候选储能设备^[3-4]。

与锂离子电池类似, 正极材料限制了 SIBs 的能量密度和工作电压, 开发能量密度高、循环寿命长的正极材料具有较大的挑战性^[5-8]。相比于聚阴离子化合物^[5, 9-12]、类普鲁士蓝化合物^[13-15]等其他材料, 层状过渡金属氧化物(Na_xTMO_2 , TM=Mn、Ni、Fe、Co、Cr、Sn、Ti 等)作为 SIBs 正极材料具备成本低、容量大、稳定性高以及合成工艺灵活等显著优势, 无论是工业可行性还是实际应用前景都十分可观^[16-20]。其中最具代表性的是 P2 型和 O3 型层状氧化物, 两者可以通过氧原子堆叠方式和 Na^+ 配位环境不同来区分: P2 型中 Na^+ 占据三棱柱位置, 氧原子呈“ABBA”的双层堆叠结构; 而 O3 型中 Na^+ 占据八面体位置, 氧原子呈“ABCABC”的三层堆叠结构^[1, 21]。相较于 O3 型层状过渡金属氧化物材料, P2 型材料中 Na 含量较低, 理论容量略低, 但在晶体结构上具有更高的稳定性; 另一方面, Na^+ 在 P2 结构中的扩散能垒更低, 具有更好的离子电导率和倍率性能^[16, 22]。 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 是一类典型的 P2 型层状氧化物材料, 最早由 Lu 和 Dahn^[23] 提出, 其在 2~4.5 V 电压区间内表现出 $161 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 接近于材料本身的理论容量($173 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 并且具有较高的工作电压(约 3.7 V)。但是材料在充电至高电压时, 由于大量 Na^+ 脱嵌, 体系中 Na^+ 含量较少, 相邻两个过渡金属层之间的静电排斥力增大。可以通过驱使过渡金属层发生相对滑移, 以减小体系能量, 从而使结构达到稳定。在这个过程中, 发生了所谓的 P2-O2

相变, 并伴随着大的体积变化(约 23%), 导致材料结构破坏, 这极大损害了材料的循环性能^[3, 24]。

由于 Na^+ 的离子半径相较于过渡金属离子存在显著差异, 层状过渡金属氧化物用作 SIBs 正极材料时可部分取代过渡金属层中多种金属^[25]。选择的过渡金属和掺杂元素(如 Ti、Zr、Li、Mg、Zn、Cu 等)决定了材料的晶体结构、电子/离子电导率、潮湿环境下的稳定性、充放电过程中的相变和表面反应活性^[16]。为了提高 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 在高电压下的结构稳定性, 通常会将电化学活性/惰性元素掺入到材料的过渡金属层中^[25]。掺入电化学活性元素(如 Cu、Fe、Co 等)可以有效抑制在 4.2 V 左右发生的 P2-O2 不可逆相变, 而不影响容量^[26-27]。Zheng 等^[28] 向 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ 中掺杂 Cu 元素, 得到的 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Cu}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}\text{O}_2$ 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的首圈放电容量为 $109 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 50 圈后的容量保持率可以达到 98%。相比于电化学活性取代, 掺入电化学惰性元素(如 Li、Mg、Zn、Ti 等)后的正极材料具有更高的循环稳定性^[29-32]。Wang 等^[33] 通过 Mg 取代制备了一系列 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Mg}_x\text{Ni}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ ($0 < x < 0.2$) 电极材料, 在 $17.3 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{0.10}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的初始放电容量为 $107 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的初始放电容量为 $86 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 100 圈后容量保持率分别为 91.7% 和 92.4%。其中 Mg 进入过渡金属层与 Ni/Mn 共同占据 $2a(0, 0, 0)$ 八面体位点, 成功取代了部分 Ni^{2+} 位点, 当 Mg 取代量较高($x=0.2$)时, Mg 还会进入 Na 层。在原材料 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 中, 可以观察到 Na^+ /空位的有序排布遭到破坏。在高电压条件下, P2-O2 的不可逆相变被抑制, 转而形成了更可逆的 OP4 相, 这种相变使材料具备更高的离子电导率^[34]。因此, $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Mg}_x\text{Ni}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 具备优异的倍率性能和容量保持能力, 但会不可避免地伴随着容量下降。此外, Ni-Mn-O 基化合物暴露在潮湿空气中时会与 CO_2 和 H_2O 发生副反应, 在材料表面生成 NaOH 和 Na_2CO_3 , Na^+ 析出会影响材料的结构稳定性和电化学性能^[35-36], 如何解决这个

问题同样具有挑战性。

为了进一步探究过渡金属的组成含量对电极材料结构与电化学性能的影响,本研究采用 Cu、Mg 协同取代的策略,通过调整 Cu、Mg 原子比设计了一系列 P2 型材料,探究不同取代量下材料的结构与性能变化。利用 XRD 和 Rietveld 精修等手段研究材料结构。通过原位 XRD 技术与 DFT 计算揭示材料在充放电过程中的结构演变规律和工作机理。本工作为开发具有 Na^+ 快速传输能力和高稳定性的 SIBs 正极材料提供了有效途径。

1 实验方法

1.1 正极材料制备

通过传统的固相反应法合成 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x-y}\text{Cu}_x\text{Mg}_y\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.15$; $0 \leq y \leq 0.10$)。按化学计量比称取 Na_2CO_3 (99.8%)、 CuO (99%)、 MgO (98%)、 NiO (99%)、 MnO_2 (99%) 原料,于玛瑙研钵中充分研磨。然后将其转移至行星球磨机(QM-3SP04)中以 400 r/min 的转速球磨 5 h,期间加入适量丙酮辅助球磨。将球磨后的粉末状混合物在 10 MPa 的压力下压成圆片,在马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 900°C 并煅烧 15 h 后自然冷却至室温,然后将材料保存在隔绝水氧的氩气气氛手套箱中备用。所有样品的组成与编号如表 S1 所示。

1.2 材料表征与分析

采用 X 射线粉末衍射仪(PANalytical χ' Pert 3)表征材料的晶体结构,使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 靶($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$),扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ 。并使用 FullProf 软件对得到的衍射数据进行 Rietveld 结构精修。通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi UHR FE-SEM SU8200, 加速电压 5~20 kV)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM, Tecnai G2 F30 S-Twin, 加速电压 300 kV)结合能量色散 X 射线光谱仪(EDS)观察材料的晶体形貌和元素分布。

1.3 电极片制备和扣式电池组装

电池正极电极片的制备:将制备好的正极材料(NCMM)与导电剂(Super P, SP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)黏结剂按照 80 : 15 : 5 的质量比称量,并加入 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂和分散剂,搅拌混合 12 h。将混合均匀的浆液涂敷在铝箔上,然后将电极片转移到 100°C 的真空干燥烘箱中干燥 12 h。干燥后的电极片裁切成 $\phi 12 \text{ mm}$ 的圆形(活性物质的负载量为 $3\sim 4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$),称重后转移到氩气

气氛手套箱中储存备用。

半电池组装:以制备的电极片作为电池正极,玻璃纤维膜(Whatman, GF/F)作为隔膜防止正负极直接接触造成电池短路,钠片作为电池负极。使用含有 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaPF}_6$ 和 5%(体积分数)氟代碳酸乙烯酯(FEC)添加剂的碳酸丙烯酯(PC)溶液制成的电解液,在水氧值小于 $0.1 \mu\text{L/L}$ 的氩气气氛手套箱中组装成 CR2032 型纽扣式半电池。

1.4 电化学性能测试

在室温下使用 NEWARE(CT-4800Tn)测试系统进行恒电流充放电(GCD)测试、倍率性能测试以及长循环寿命测试,在 30°C 恒温箱中使用 LAND 测试系统(Land CT2001A)进行恒电流间歇滴定(GITT)测试。其中,电压测试窗口为 2.00~4.35 V(vs. Na^+/Na),倍率性能的测试电流密度为 0.2C、0.5C、1C、2C、5C、8C。GITT 的测试过程为在 0.2C 电流密度下恒流充电/放电 30 min,然后弛豫 2 h 以使电池达到准稳态。钠离子扩散系数(D_{Na^+} , $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)的计算公式如下:

$$D_{\text{Na}^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_m}{M_B A} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_r} \right)^2 \quad (1)$$

其中, τ 为脉冲时间(s); M_B 、 m_B 、 V_m 分别为电极材料的相对分子质量($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)、活性物质质量(g)和摩尔体积($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$); A 为电极与电解质的有效接触面积(cm^2); ΔE_s 表示脉冲电流达到平衡状态的电压变化(V); ΔE_r 为充电或放电过程中的电压变化(V)。

采用 CHI 660E 电化学工作站进行循环伏安(CV)测试,其中电压窗口为 2.00~4.35 V(vs. Na^+/Na),电压扫速为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在倍率性能测试之后对电池进行电化学阻抗(EIS)测试,振幅为 5 mV,频率范围为 0.01~100000 Hz。

1.5 密度泛函理论计算

通过 Vienna *Ab Initio* Simulation Package(VASP)软件包^[37],使用投影缀加波(Projector-Augmented Wave, PAW)方法进行所有基于 DFT 的第一性原理计算^[38]。采用结合了 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函的广义梯度近似法(Generalized Gradient Approximation, GGA)定义交换-关联泛函(Exchange-Correlation Function)^[39]。体系总能量和最大剩余 Hellmann-Feynman 力的收敛容限分别设定为 10^{-4} eV 和 $0.05 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 。所有计算都考虑了基于 DFT-D 色散校正方法的范德华修正(Van der Waals Correction)和自旋极化^[40-41]。平面波展开的截止能量设为 500 eV,使用 $3\times 3\times 2 \text{ k}$ 点网格。采用 DFT+U 方法处理 Ni、Cu 和 Mn 原子的局域 3d 电子^[42], U

值分别设为 6.0、4.1 和 3.8 eV。

形成能 $E_f(\text{eV})$ 的计算公式如下:

$$E_f = E_{\text{total}} - E_{\text{pre}} - E_{\text{unit}}/N \quad (2)$$

其中, E_{total} 为含有 Na 原子的层状氧化物的总能量(eV); E_{pre} 为不含 Na 原子的层状氧化物的能量(eV); E_{unit} 为含有 Na 原子的单个晶胞的能量(eV); N 为单个晶胞内的原子数。

使用 Vaspkit 程序对计算数据进行预处理和结果处理^[43], 获取不同原子的分波态密度(Projected Density of States, PDOS), 并采用 Bader 电荷法分析电子结构^[44]。

2 结果与讨论

图 1(a)为五个样品的 XRD 图谱, 衍射峰均与标准 P2-Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂(PDF-00-054-0894)卡片吻合, 没有杂相峰, 说明 Cu 和 Mg 被均匀地引入晶格中。

然后, 在 2.00~4.35 V(vs. Na⁺/Na)的电压区间内对五个样品半电池进行电化学性能测试。图 S1 是五个样品的首圈 GCD 曲线, 随着取代量的增加, 原本的阶梯状曲线得到明显改善, 可逆程度大大提高, 说明掺入 Cu 和 Mg 可以有效抑制 Na⁺/空位有序排布和 P2-O2 相变。图 1(b)为所有样品的倍率性能, 虽然 NCMM-00-00 的初始容量较高, 但从 0.5C 开始, 掺入 Cu 和 Mg 的样品的倍率性能优势开始显现, 其中性能最好的 NCMM-10-05 在 8C 倍率下仍有 64.1 mAh·g⁻¹ 的可逆容量, 回到 0.2C 低倍率时容量能够恢复到 107.6 mAh·g⁻¹, 而 NCMM-00-00 在 8C 时可逆容量仅为 20.9 mAh·g⁻¹, 回到低倍率时容量只能恢复到 117.5 mAh·g⁻¹, 可以看出 NCMM-10-05 的倍率性能要明显优于 NCMM-00-00。1C 电流密度下的长循环测试结果(图 1(c)和图 S2)同样表明, NCMM-10-05 的循环稳定性最好, 200 圈循环后容量保持率为 88.9%, 相较于未掺杂的

NCMM-00-00(69.8%)有明显提升。NCMM-10-05 具备最好的综合性能, 其优异的倍率性能和循环性能表明 Cu 和 Mg 协同取代可以提高材料的结构稳定性, 增强 Na⁺的快速传输能力。

2.1 晶体结构与形貌

为了进一步确定材料的详细晶体结构信息, 对 NCMM-00-00 和 NCMM-10-05 两个样品的 XRD 数据进行了 Rietveld 精修。如图 2(a, b)所示, 两个样品均为纯相 P2 型层状氧化物, 空间群 P6₃/mmc。从图 2(c, d)晶胞参数的变化可以看出, 由于 Cu、Mg 的离子半径大于 Ni 和 Mn, $d_{\text{O-TM-O}}$ 间距增大, 说明 Cu 和 Mg 被成功引入到 TM 层。表 S2 和表 S3 分别列出了 XRD 精修得到的晶体结构信息。对于 NCMM-10-05 样品, Cu 和 Mg 进入 TM 层, 与 Ni/Mn 共同占据 2a(0, 0, 0)八面体位点, 材料的晶胞体积和层间距明显增大, 这有利于减小 Na⁺在材料中受到的扩散阻力, 具体内容将通过 Na⁺扩散动力学测试及 DFT 计算进一步探究。

通过 SEM 观察 NCMM-00-00 和 NCMM-10-05 的形貌, 如图 3(a, b)所示, 两个样品均呈现不规则的片层状颗粒, 颗粒尺寸在 2~5 μm 之间, 其中样品 NCMM-10-05 的粒径分布相对均匀。采用 HRTEM 进一步探究两个样品的微观结构, 如图 3(c)和图 S3(a, b)所示, HRTEM 照片中晶格条纹清晰可见, 显示出良好的结晶性, 晶格条纹间距对应于 P2 相的晶面间距, 与 XRD 精修计算得到的 c 轴参数吻合。图 3(d)和图 S3(c)中的 EDS 元素分布图证明 O、Na、Ni、Mn 等元素在材料中分布均匀。

2.2 电化学性能

图 4(a)为 NCMM-00-00 在 0.2C(1C=100 mA·g⁻¹)电流密度下前三圈循环的 GCD 曲线, 呈明显的阶梯状, 有五个小的电压平台, 分别对应于图 4(b)中 CV 曲线的五对氧化/还原峰(3.25/2.99 V、3.41/3.27 V、3.65/3.50 V、3.74/3.62 V 和 4.23/3.98 V)。从之前的

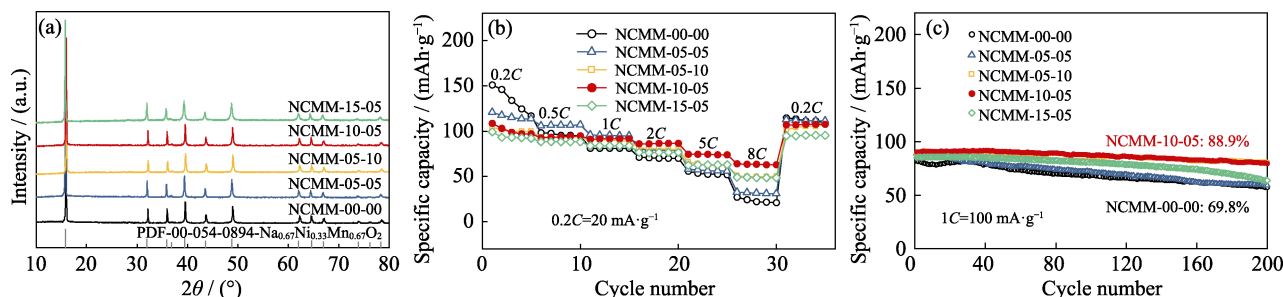


图1 NCMM 的 XRD 图谱及电化学性能

Fig. 1 XRD patterns and electrochemical performances of NCMM
(a) XRD patterns; (b) Rate performances; (c) Cycling performances for 200 cycles at 1C

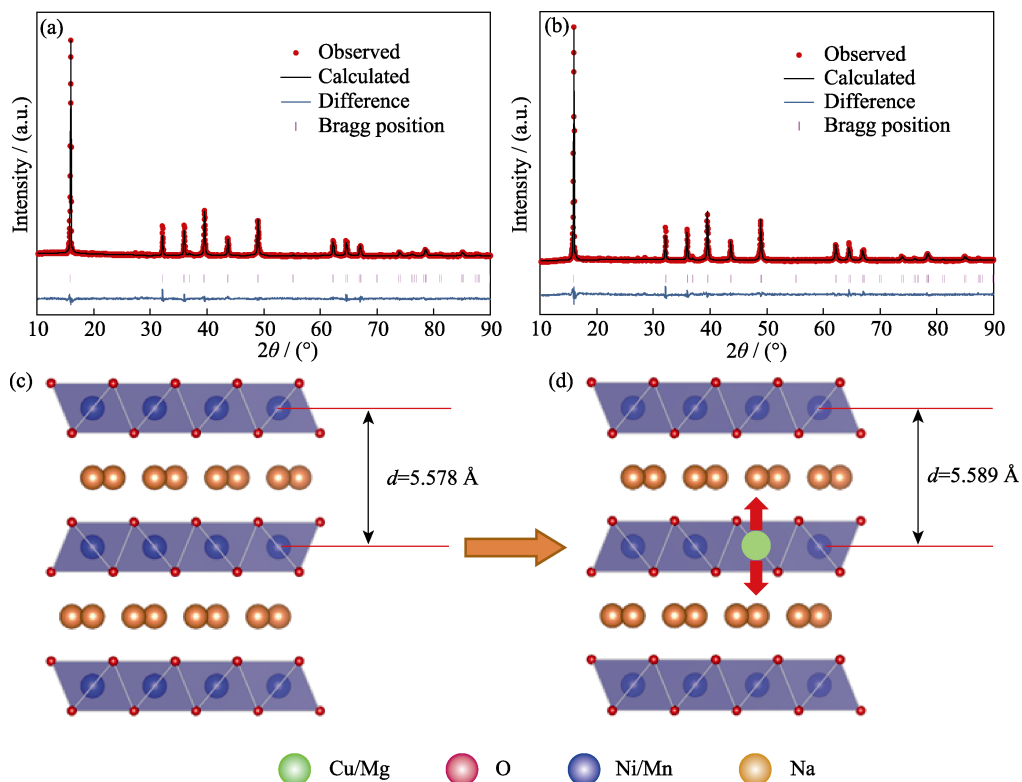


图 2 NCMM-00-00 和 NCMM-10-05 的晶体结构信息

Fig. 2 Crystal structure information of NCMM-00-00 and NCMM-10-05

(a, b) Rietveld refinement results and (c, d) crystal structure diagrams of (a, c) NCMM-00-00 and (b, d) NCMM-10-05.

Colorful figures are available on website

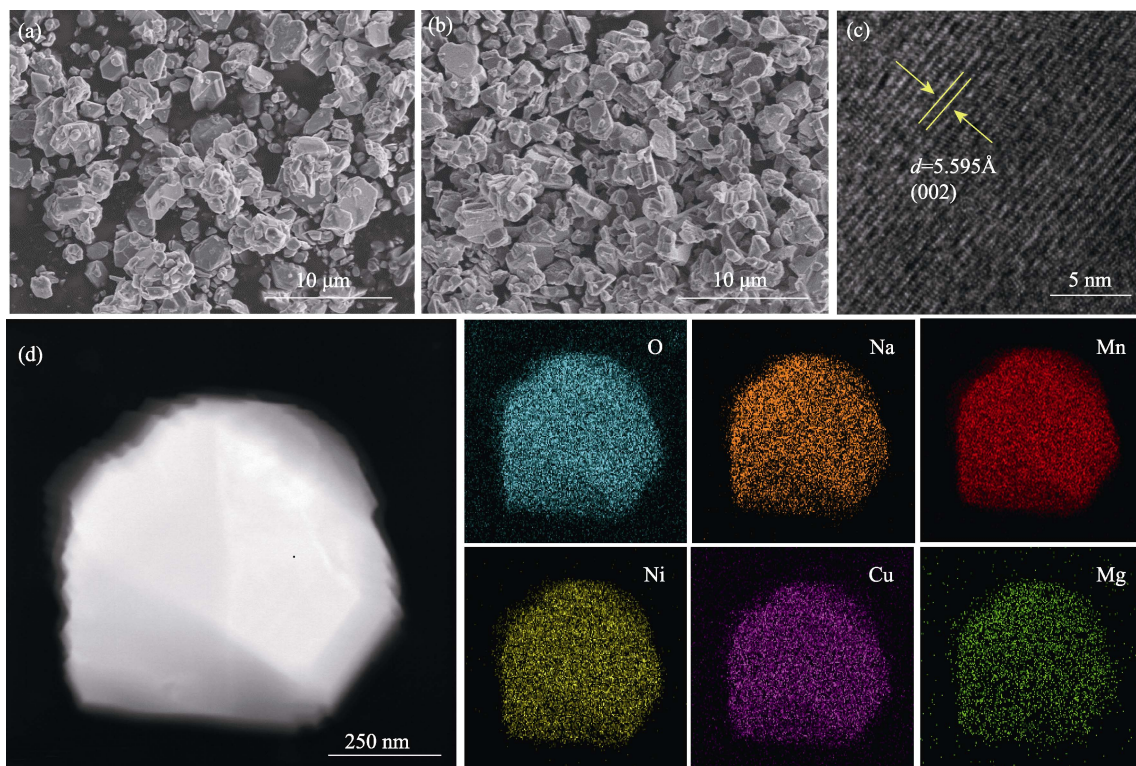


图 3 NCMM-00-00 和 NCMM-10-05 的晶体形貌

Fig. 3 Morphologies of NCMM-00-00 and NCMM-10-05

(a) SEM image of NCMM-00-00; (b) SEM, (c) HRTEM images and (d) EDS elemental mappings of NCMM-10-05

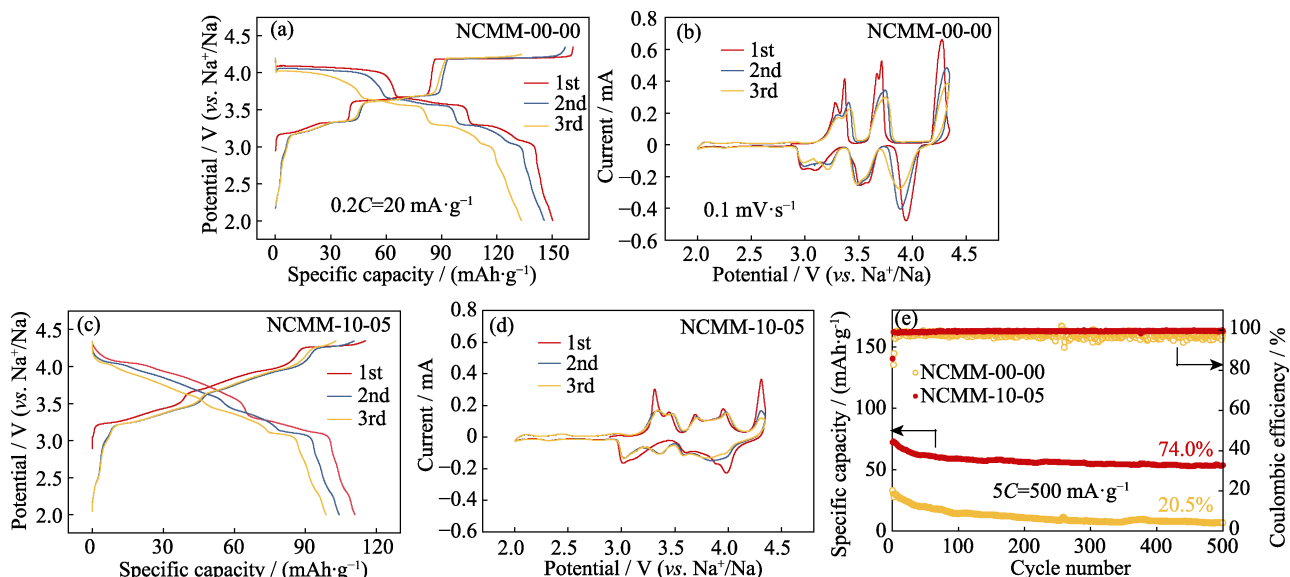


图4 NCMM-00-00 和 NCMM-10-05 的电化学性能

Fig. 4 Electrochemical performance of NCMM-00-00 and NCMM-10-05

(a, c) GCD curves of (a) NCMM-00-00 and (c) NCMM-10-05 at 0.2C; (b, d) CV curves for initial 3 cycles at 0.1 mV·s⁻¹ of (b) NCMM-00-00 and (d) NCMM-10-05; (e) Cycling performance for 500 cycles at 5C of NCMM-00-00 and NCMM-10-05. Colorful figures are available on website

相关报道可知, 前四对氧化/还原峰对应于 Na⁺/空位有序排布^[21, 33], 这是由于发生了 Ni²⁺/Ni³⁺以及 Ni³⁺/Ni⁴⁺的氧化还原反应^[23, 45-47]。前三圈循环的 CV 曲线峰形相似, 没有明显变化, 说明 4.0 V 以下发生的氧化还原反应具有一定的可逆性。但在 4.2 V 附近的氧化/还原峰峰形在循环过程中变得更矮、更宽, 且氧化/还原峰的位置逐渐向低电压移动, 说明嵌入/脱嵌 Na⁺使得材料发生了不可逆的相变反应, 在 4.0 V 以上产生了 P2-O2 的不可逆相变。进一步观察发现, NCMM-00-00 的首圈充电容量达到 161.6 mAh·g⁻¹, 但在后续的循环中容量迅速衰减, 到第三圈循环时充电容量为 133.6 mAh·g⁻¹。且从 4.18 V 开始, GCD 曲线出现一个较长的电压平台, 对应于 P2-O2 的相变过程。首圈充电时该平台容量为 74.4 mAh·g⁻¹, 到第三圈循环时充电平台容量为 49.9 mAh·g⁻¹, 由此可以看出容量损失几乎全部源于在 4.2 V 左右发生的 P2-O2 不可逆相变。图 4(c) 为 NCMM-10-05 的前三圈 GCD 曲线, 可以看出可逆程度大大提高, 第一圈和第三圈的放电容量分别为 113 和 99 mAh·g⁻¹。由于掺杂了 Cu 和 Mg, 4.0 V 以下的阶梯状曲线得到明显改善, 取而代之的是更加平滑的 GCD 曲线, 说明 Na⁺/空位有序排布得到有效抑制。这在 CV 曲线(图 4(d))中体现为五对氧化/还原峰变得更矮、更宽, 且后两次循环的 CV 曲线重合度较高, 说明 Na⁺的嵌入/脱嵌过程具有可逆性。

电池在 0.2C 电流密度下活化五周, 使电解液充分浸润电极后, 测试了两种材料在 5C 电流密度下

的长循环性能(图 4(e)), 500 次循环后 NCMM-10-05 的容量保持率为 74.0%, 且库仑效率平稳保持在 99% 以上, 而 NCMM-00-00 样品的容量保持率仅有 20.5%, 库仑效率波动明显, 说明 NCMM-00-00 结构在充放电过程中出现了一定程度的损坏, 因此其容量保持率低, 循环性能较差。另一方面, 由于缺少了 0.5C、1C 等小电流密度下的循环过程, 且 NCMM-00-00 本身的离子传输能力差, 电流密度从 0.2C 直接提升至 5C 时, 激活的活性位点减少, 容量释放不完全^[48-49], 因此其初始容量相较于倍率测试中 5C 电流密度下的容量有所减小。相比于 NCMM-00-00, NCMM-10-05 在大电流密度下的可逆容量和循环性能显著提升, 说明 Cu 和 Mg 协同取代可以提高材料的结构稳定性, 增强 Na⁺快速传输能力。

为了进一步探究 NCMM-10-05 电化学性能优异的原因, 采用 GITT 表征电极充放电过程的动力学。图 5(a, b)分别展示了两种材料的首圈 GITT 测试曲线, 并利用测试数据计算了两种材料的 D_{Na^+} , 结果如图 5(c)所示。计算结果表明, 在 2.00~4.35 V 的电压窗口内, NCMM-10-05 的 D_{Na^+} 相较于 NCM-00-00 明显具有更高的稳定值, 在 4.0 V 以上的高电压区间, NCMM-10-05 的 D_{Na^+} 比 NCMM-00-00 要高出四个数量级。NCMM-00-00 中, 处于 3.3 和 3.7 V 左右的电压阶跃对应于 Na⁺/空位有序排布, 相应的 D_{Na^+} 突然下降。4.18 V 处电压平台区对应于 P2-O2 相变, Na⁺在两相之间的传输能垒较大, 此阶段的 D_{Na^+} 持续下降, 始终处于较低水平, 说明 Na⁺/空位有序排

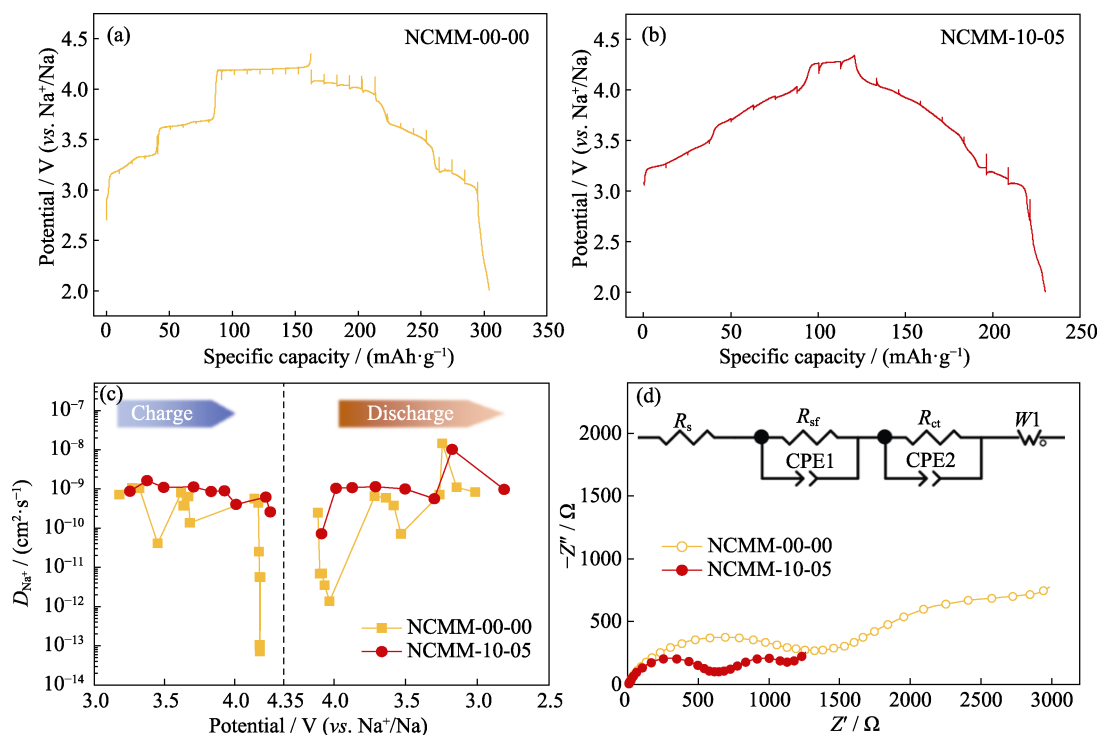


图 5 NCMM-00-00 和 NCMM-10-05 的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performance of NCMM-00-00 and NCMM-10-05

(a, b) First-lap GITT curves of (a) NCMM-00-00 and (b) NCMM-10-05; (c) Variation of D_{Na^+} as a function of potential determined by GITT; (d) Nyquist plots

布和不可逆相变都会抑制 Na^+ 的传输能力。而对于 NCMM-10-05 样品, 在整个电压区间的 Na^+ /空位有序排布和 P2-O2 不可逆相变都得到有效抑制, Na^+ 扩散动力学明显得到改善。

图 5(d) 为 NCMM-00-00 和 NCMM-10-05 在倍率测试后的 EIS 图谱。两种材料的图谱均由两个半圆和一条短直线组成, 高频区半圆弧代表 Na^+ 扩散迁移通过正极电解质界面 (CEI) 膜的阻抗 (R_{sf}), 中频区形成一个更宽的半圆弧代表电池中的电荷转移电阻 (R_{ct})。NCMM-10-05 的高频区和中频区半圆相较于 NCMM-00-00 均明显变窄。对图 5(d) 中的等效电路进行拟合, 得到 R_{sf} 和 R_{ct} (表 S4)。相比于 NCMM-00-00, NCMM-10-05 的 R_{sf} 和 R_{ct} 都明显减小。GITT 和 EIS 的测试结果表明, Cu 和 Mg 的协同取代提高了材料的 Na^+ 扩散速率和离子电导率, 因此 NCMM-10-05 具备优异的电化学性能。

2.3 晶体结构演变过程研究

Lu 和 Dhan 的工作^[23]中, $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 在充电至高电压时 P2 相结构中的 Na^+ 大量脱出, 相邻两个 TM 层发生相对滑移形成 O2 相。这伴随着较大的体积变化 (约 23%), 极大损害了材料的结构稳定性。为了评估 Cu 和 Mg 的协同取代对材料充放电过程中的结构演变过程的影响, 对 NCMM-10-05 样品进行了原位 XRD 测试。如图 6(a, b) 所示, 材料的结

构演变总共可分为两个阶段。第一次充电至 4.24 V 过程中材料能维持 P2 相结构, 可以观察到 (002) 和 (004) 衍射峰不断向左移动, 表明 c 轴方向层间距随着 Na^+ 的脱出而增大。同时, (100) 和 (102) 衍射峰持续向右移动, 表明在充电过程中 Ni^{2+} 被氧化为更高价态, 离子半径减小, 导致 $a-b$ 平面收缩。当充电至 4.24 V 时, 在 16.3° 左右出现一宽峰。James 等^[50]将此 O 相和 P 相周期性交替堆叠组成的 OP4 相命名为 Z 相 (图 6(c))。由于 TM 层中 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ 的电子转移数量相较于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 更少, 更多的 Na^+ 被留在 Na 层中, 因此 Z 相在热力学上具备更高的稳定性。同时, 掺杂 Mg 也使得部分 Na^+ 在充电至高电压时仍可以停留在 Na 层, 维持 Mg 原子配位环境的电荷平衡^[34], 这些因素有效抑制了 P2-O2 的不可逆相变, 转而形成 OP4 相。继续向更高电压充电可以发现, P2 相峰减弱而 Z 相峰增强, 一直到 4.35 V 都维持着 O 相和 P 相周期性交替堆叠的 Z 相结构。在放电过程中则发生完全相反的过程, 即 Z-P2 的相变过程, 直至 4.01 V 时 Z 相峰完全消失。此外, 第二圈充放电过程中同样经历着上述两个阶段, 并且 Z 相峰的电压区间 (4.01~4.24 V) 完全一致, 但 Z 相峰的强度相较于第一次充放电有所下降。这说明掺入 Cu 和 Mg 改善了材料结构的可逆稳定性, 完全可逆的晶体结构演变过程是材料具有更长循环寿命的原因。

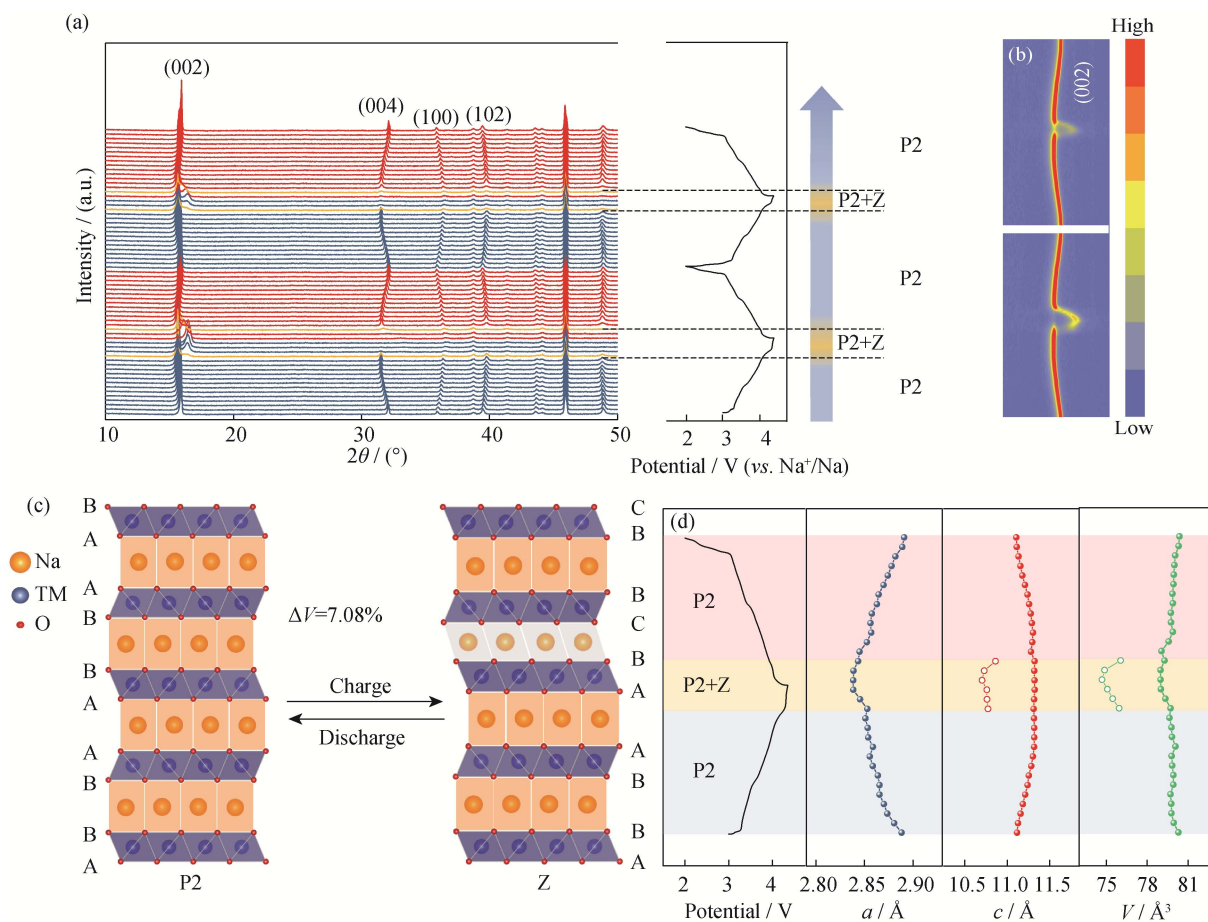


图6 NCMM-10-05 的结构演变规律

Fig. 6 Structure evolution of NCMM-10-05

(a) *In situ* XRD patterns during the first and second charging/discharging cycles at 2.00–4.35 V (0.2C=20 mA·g⁻¹);
 (b) Contour plots of (002) diffraction peaks; (c) P2-Z phase transition during the first cycling; (d) Evolution of lattice parameters. Colorful figures are available on website

进一步对比分析 GCD 曲线、CV 曲线以及原位 XRD 数据发现, Z 相首次出现的电压与 GCD 曲线中的高压平台区拐点以及 CV 曲线氧化峰位置吻合, 这三者之间具有良好的对应关系。

图 6(d)给出了根据原位 XRD 图谱计算得到的 NCMM-10-05 在首圈充放电过程中晶格参数和晶胞体积的变化, 黄色区域是 P2 相和 Z 相共存的电压区间。由于 P2 相和 Z 相的 *c* 轴参数相差不大(11.1 Å vs. 10.7 Å), NCMM-10-05 在脱钠前后的体积变化仅有 7.08%, 明显小于 P2-O2 相变(23%), 第二次循环的体积变化减小至 5.72%(图 S4)。上述结果进一步证明掺入 Cu 和 Mg 可以有效抑制 TM 层滑移并在充放电过程中稳定材料结构。

2.4 密度泛函理论计算

为了深入了解正极材料在充放电过程中的工作机理, 进行了 DFT 计算。图 S5 和图 7(a)分别为 NCMM-00-00 和 NCMM-10-05 在放电/充电状态下的晶体结构模型。在进行结构优化后发现, 放电状

态下 NCMM-00-00 的晶胞体积为 718.57 Å³, 充电后缩小至 697.22 Å³, *c* 轴参数由 10.92 Å 减小至 10.82 Å, 体积变化为 3.0%, 而 NCMM-10-05 的体积变化仅为 1.1%, *c* 轴参数则从 10.95 Å 增大至 11.06 Å。这是由于 NCMM-00-00 中大量 Na⁺脱嵌, 相邻两个 TM 层发生相对滑移, 层间距也随之减小, 即发生了所谓的 P2-O2 相变。而 NCMM-10-05 在充电状态下有更多的 Na⁺留在 Na 层中, 相邻 TM 层之间的静电排斥力增大, Na 层中 *d*_{O-Na-O} 间距增加, 导致 *c* 轴参数不减反增, 这说明 P2-O2 相变得到了抑制, 因此在循环过程中 NCMM-10-05 体积变化更小, 这与原位 XRD 测试得出的结论一致。为了进一步了解其原因, 进行了电子局域函数(ELF)分析, 如图 7(b, c)所示。处于放电状态时, 因为足够数量的 Na⁺均匀分布在 TM 层间, 所以 NCMM-00-00 和 NCMM-10-05 中的电子局域现象并不明显。然而, 充电之后大部分 Na⁺得到释放, TM 层的原子之间出现了电子局域增强的现象, 说明产生了更强的共价键相互作用。O

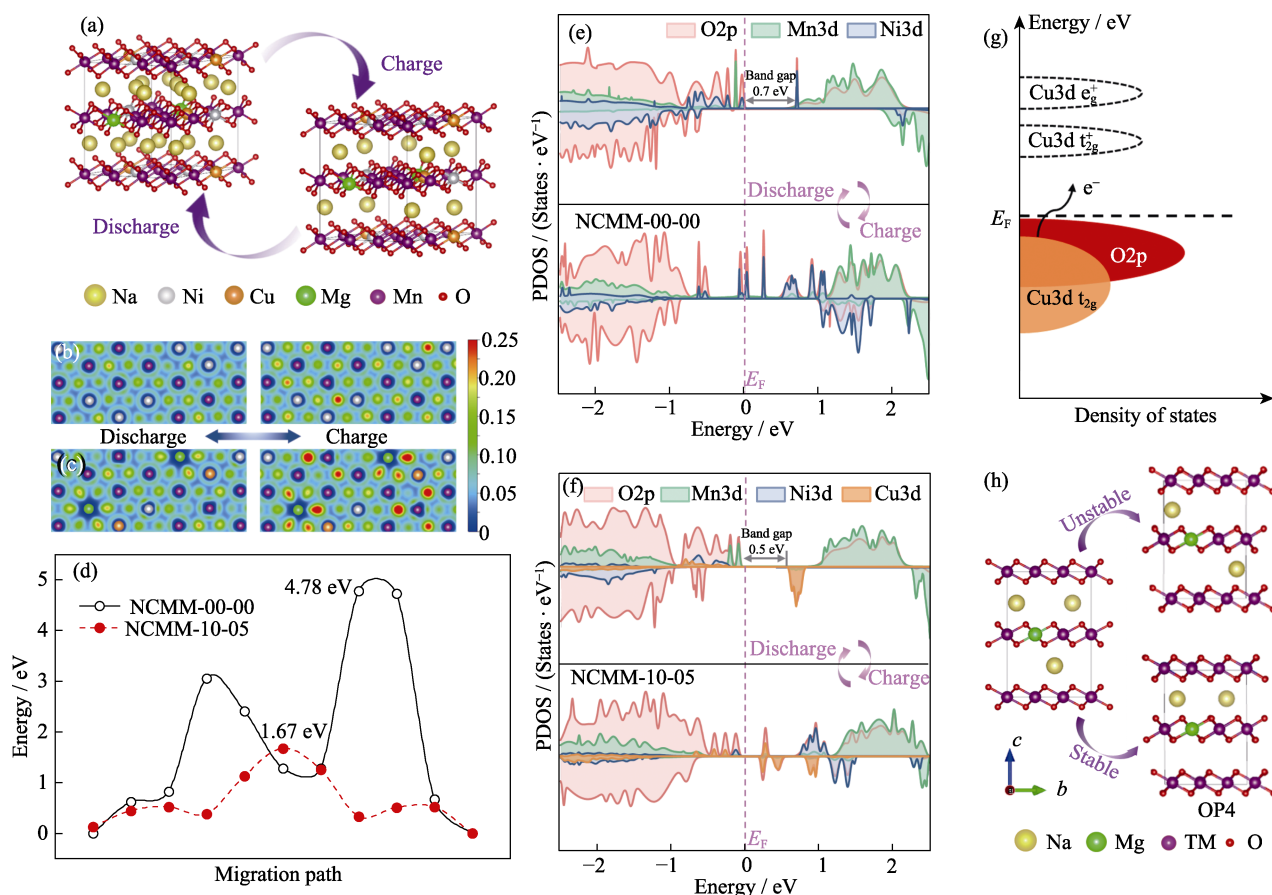


图 7 DFT 计算结果

Fig. 7 Results of DFT calculations

(a) Model structures of discharging and charging states for NCMM-10-05; (b, c) Electronic localization function maps and (e, f) PDOS of (b, e) NCMM-00-00 and (c, f) NCMM-10-05; (d) Na^+ migration energy barriers in NCMM-00-00 and NCMM-10-05; (g) Schematic of the orbital energy levels of Cu3d and O2p in NCMM-10-05 (E_F : Fermi level); (h) Two possible local structures around Mg atom at 4.2 V. Colorful figures are available on website

原子倾向于向 TM 层的原子靠拢, TM-O 键的键长缩短, 导致 a 轴和 b 轴的晶胞参数减小。这在宏观上表现为充电过程中电极材料的体积变小, 与原位 XRD 的测试结果一致。进一步观察发现, 在充电状态下 NCMM-10-05 的电子局域现象明显强于 NCMM-00-00, 说明在 NCMM-10-05 的充电过程中电子更多聚集在 TM-O 之间, 导致 O 原子与层间 Na^+ 的静电相互作用减少, 促使 Na^+ 在 Na 层扩散。图 7(d) 是计算得到的 NCMM-00-00 和 NCMM-10-05 中 Na^+ 的扩散能垒(相应的 Na^+ 扩散路径如图 S6 所示), 因为 NCMM-10-05 具有更大的 Na 层间距和更弱的 Na^+ -O 静电相互作用, 所以其 Na^+ 的扩散能垒相较于 NCMM-00-00 (4.78 eV) 显著减小, 仅有 1.67 eV, Na^+ 扩散动力学得到显著改善。因此, NCMM-10-05 具有优异的循环稳定性和倍率性能, Cu 和 Mg 协同取代有效增强了材料的结构稳定性和 Na^+ 的快速传输能力。

图 7(e, f) 为 NCMM-00-00 和 NCMM-10-05 在放电/充电状态下的 PDOS 图谱。放电状态下,

NCMM-00-00 存在明显的能带间隙 (0.7 eV), 这与层状氧化物的半导体特性相符。充电后, 费米能级 (E_F) 附近被 O2p 和 Ni3d 能带占据, 高于费米能级的波段中 Ni3d 轨道明显增多, 表明部分原本被电子占据的 $\text{Ni}^{2+}-t_{2g}$ 和 $\text{Ni}^{2+}-e_g$ 轨道失去电子形成空轨道, Ni-O 氧化还原对是电化学过程中的氧化还原活性中心。对于 NCMM-10-05, 由于出现 Cu3d 能带, 能带间隙减小至 0.5 eV, 说明其具有更好的电子导电性。同时, 由于部分 Ni 被取代, 费米能级附近的 Ni-O 相互作用明显减弱。充电后, 费米能级附近主要被 O2p 和 Cu3d 能带占据, 高于费米能级的波段中出现了 Cu3d 的空轨道, 对应于 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ 的价态变化 (图 7(g))。这也与 Bader 电荷分析结果 (表 S5 和表 S6) 相吻合: 充电后 NCMM-10-05 中 Ni 原子价态的增量明显小于 NCMM-00-00, 同时 Cu 原子平均价态有所增大。掺入 Cu 提高了材料的电子电导率, 同时 Cu-O 氧化还原中心在循环过程中能够提供一定的可逆容量, 因此 NCMM-10-05 的电化学性能得到提升。

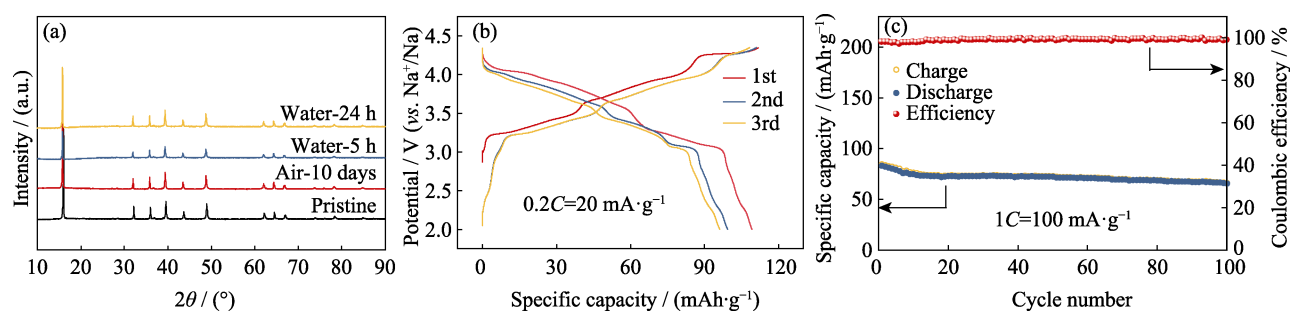


图8 NCMM-10-05 经过水和空气处理后的晶体结构及电化学性能

Fig. 8 Crystal structure and electrochemical performance of NCMM-10-05 treated in water and air (a) XRD patterns; (b) GCD curves at 0.2C and (c) cycling performance at 1C of NCMM-10-05 after soaking in water for 24 h. Colorful figures are available on website

根据文献[34]报道, TM 层中引入 Mg 后, 在高压(~4.2 V)时 Mg 原子附近会有两个 Na⁺以保持其配位环境的电荷平衡。这避免了空位 Na 层的连续排布, 从而抑制材料向 O2 相结构的转变。图 7(h) 是 NCMM-10-05 在充电至高压时 Mg 原子周围两种可能的局部构型: 第一种情况是两个 Na⁺分别位于 TM 层的两侧; 第二种情况是两个 Na⁺都位于 TM 层的同一侧, 有一个 Na 层是全空的, 相邻的 TM 层发生相对滑移, 从而形成 O 相和 P 相堆叠组成的 OP4 相。进行结构优化后计算两种构型的形成能 E_f 分别为 -6.26 和 -6.41 eV, 且第二种构型在能量上更为稳定, 说明当充电至高压(~4.2 V)时, Mg 原子周围的 Na⁺倾向于第二种构型的排布方式, 这与实验观察到的 NCMM-10-05 中 P2-OP4 的相变过程一致。

2.5 材料结构稳定性测试

在实际应用中, 对空气敏感的 P2 型氧化物在暴露于潮湿的空气中时容易产生裂纹和水合相, 影响材料的寿命, 增加储存和运输成本。为此, 本研究通过老化实验来研究 NCMM-10-05 的空气稳定性, 图 8(a)为 NCMM-10-05 样品原始和老化后的 XRD 图谱。可以看出, 经过水和空气老化处理后的特征峰仍能完美匹配, 表明材料具有优异的结构稳定性。对水中浸泡 24 h 的样品进行充放电测试(图 8(b)), GCD 曲线没有明显的变化, 在 0.2C 下仍能提供 110 mAh·g⁻¹ 的可逆容量, 与初始的 113 mAh·g⁻¹ 相比没有明显下降。然后在 1C 电流密度下测试电池的长循环性能(图 8(c)), 由于水分渗入材料内部后会钝化部分活性位点^[35-36], 因此在前 10 圈循环中放电容量轻微下降。但值得注意的是, 后续充放电过程中的容量维持稳定, 库仑效率平稳保持在 99% 左右, 100 圈循环后的容量保持率可以达到 82.6%。优异的结构与电化学性能表现证实 NCMM-10-05 具备出色的空气稳定性和水稳定性。

3 结论

综上所述, 本研究采用 Cu 和 Mg 协同取代的策略, 通过固相反应法合成了 P2-Na_{0.67}Ni_{0.18}Cu_{0.10}Mg_{0.05}Mn_{0.67}O₂ 正极材料。通过 XRD 和 Rietveld 精修等手段证明了 Cu 和 Mg 被成功引入到 TM 层, 抑制了充放电过程中的 P2-O2 不可逆相变, 转而形成了 O 相和 P 相周期性交替堆叠的 OP4 相, 提高了材料结构的可逆稳定性, 且倍率性能和循环稳定性都得到显著提升。P2-Na_{0.67}Ni_{0.18}Cu_{0.10}Mg_{0.05}Mn_{0.67}O₂ 在 2.00~4.35 V (vs. Na⁺/Na) 的电压窗口内放电容量为 113 mAh·g⁻¹, 在 8C(1C=100 mA·g⁻¹) 倍率下仍有 64.1 mAh·g⁻¹ 的可逆容量, 回到 0.2C 小电流时容量能够恢复到 107.6 mAh·g⁻¹; 在 1C 的电流密度下循环 200 圈后容量保持率可以达到 88.9%; 通过原位 XRD 技术与 DFT 计算进一步探究了 Cu、Mg 元素在结构演变中起到的具体作用。此外, 为了检验 Ni-Mn-O 基材料的结构稳定性, 对其进行了水和空气的老化处理, 结果表明材料在水中浸泡 24 h 或在空气中暴露 10 d 后仍能维持初始的相结构, 电化学性能没有明显衰减。相较于 P2-Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂, 掺入 Cu 和 Mg 后 P2-Na_{0.67}Ni_{0.18}Cu_{0.10}Mg_{0.05}Mn_{0.67}O₂ 在晶体结构和电化学性能上都具有明显的优势, 可以为开发具有 Na⁺快速传输能力和高稳定性的钠离子电池正极材料提供参考。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240325> 查看。

参考文献:

- [1] WHITTINGHAM M S. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews*, 2004, **104**(10): 4271.
- [2] RAMASAMY H V, KALIYAPPAN K, THANGAVEL R, *et al.* Cu-doped P2-Na_{0.5}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂ encapsulated with MgO as a novel high voltage cathode with enhanced Na-storage properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(18): 8408.
- [3] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(12): 3529.
- [4] XIA J L, YAN D, GUO L P, *et al.* Hard carbon nanosheets with uniform ultramicropores and accessible functional groups showing high realistic capacity and superior rate performance for sodium-ion storage. *Advanced Materials*, 2020, **32**(21): 2000447.
- [5] JIN T, LI H X, ZHU K J, *et al.* Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49**(8): 2342.
- [6] HOU H S, QIU X Q, WEI W F, *et al.* Carbon anode materials for advanced sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(24): 1602898.
- [7] CAO D, YIN C, SHI D, *et al.* Cubic perovskite fluoride as open framework cathode for Na-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**(28): 1701130.
- [8] HAN Y, HU J, YIN C, *et al.* Iron-based fluorides of tetragonal tungsten bronze structure as potential cathodes for Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(19): 7382.
- [9] YUAN Y, WEI Q Y, YANG S K, *et al.* Towards high-performance phosphate-based polyanion-type materials for sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2022, **50**: 760.
- [10] AVDEEV M, MOHAMED Z, LING C D, *et al.* Magnetic structures of NaFePO₄ maricite and triphylite polymorphs for sodium-ion batteries. *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**(15): 8685.
- [11] JIAN Z L, ZHAO L, PAN H L, *et al.* Carbon coated Na₃V₂(PO₄)₃ as novel electrode material for sodium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2012, **14**(1): 86.
- [12] CHOTARD J N, ROUSSE G, DAVID R, *et al.* Cheminform abstract: discovery of a sodium-ordered form of Na₃V₂(PO₄)₃ below ambient temperature. *Chemistry of Materials*, 2015, **27**(17): 5982.
- [13] LIU Q N, HU Z, CHEN M Z, *et al.* The cathode choice for commercialization of sodium-ion batteries: layered transition metal oxides versus Prussian blue analogs. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(14): 1909530.
- [14] PAOLELLA A, FAURE C, TIMOSHEVSKII V, *et al.* A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: challenges and perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(36): 18919.
- [15] LIU X Y, CAO Y, SUN J. Defect engineering in Prussian blue analogs for high-performance sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(46): 2202532.
- [16] WEI F, ZHANG Q, ZHANG P, *et al.* Review—research progress on layered transition metal oxide cathode materials for sodium ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, **168**(5): 050524.
- [17] LI W, HAN C, WANG W, *et al.* Stress distortion restraint to boost the sodium ion storage performance of a novel binary hexacyanoferrate. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(4): 1903006.
- [18] HASA I, BUCHHOLZ D, PASSERINI S, *et al.* High performance Na_{0.5}[Ni_{0.23}Fe_{0.13}Mn_{0.63}]O₂ cathode for sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**(15): 1400083.
- [19] KONG G Q, LENG M Z, ZHOU Z R, *et al.* Sb doped O3 type Na_{0.9}Ni_{0.5}Mn_{0.3}Ti_{0.2}O₂ cathode material for Na-ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(6): 656.
- [20] DAI K, MAO J, SONG X, *et al.* Na_{0.44}MnO₂ with very fast sodium diffusion and stable cycling synthesized via polyvinylpyrrolidone-combustion method. *Journal of Power Sources*, 2015, **285**: 161.
- [21] KUBOTA K, KUMAKURA S, YODA Y, *et al.* Electrochemistry and solid-state chemistry of NaMeO₂ (Me = 3d transition metals). *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(17): 1703415.
- [22] BIANCHINI M, WANG J, CLEMENT R J, *et al.* The interplay between thermodynamics and kinetics in the solid-state synthesis of layered oxides. *Nature Materials*, 2020, **19**(10): 1088.
- [23] LU Z, DAHN J R. *In situ* X-ray diffraction study of P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, **148**(11): A1225.
- [24] YOU Y, MANTHIRAM A. Progress in high-voltage cathode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2017, **8**(2): 1701785.
- [25] ZHAO C, WANG Q, YAO Z, *et al.* Rational design of layered oxide materials for sodium-ion batteries. *Science*, 2020, **370**(6517): 708.
- [26] WANG F, PENG B, ZENG S Y, *et al.* Activating oxygen redox in layered Na_xMnO₂ to suppress intrinsic deficient behavior and enable phase-transition-free sodium ion cathode. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(35): 2202665.
- [27] LIU Z B, SHEN J D, FENG S H, *et al.* Ultralow volume change of P2-type layered oxide cathode with controlled phase transition by regulating distribution of Na. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(38): 20960.
- [28] ZHENG W, LIU Q, WANG Z, *et al.* Oxygen redox activity with small voltage hysteresis in Na_{0.67}Cu_{0.28}Mn_{0.72}O₂ for sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2020, **28**: 300.
- [29] CHENG Z, ZHAO B, GUO Y, *et al.* Mitigating the large-volume phase transition of P2-type cathodes by synergetic effect of multiple ions for improved sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(14): 2103461.
- [30] BAI X, SATHIYA M, MENDOZA-SANCHEZ B, *et al.* Anionic redox activity in a newly Zn-doped sodium layered oxide P2-Na_{2/3}Mn_{1-x}Zn_xO₂ (0<x<0.23). *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(32): 1802379.
- [31] SHEN M Y, WANG J S, REN Z, *et al.* Quasi-zero volume strain cathode materials for sodium ion battery through synergetic substitution effect of Li and Mg. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(41): 2303812.
- [32] ZHANG X J, LI J L, QIU W J, *et al.* Electrochemical activity of positive electrode material of P2-Na_x[Mg_{0.33}Mn_{0.67}]O₂ sodium ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(6): 623.
- [33] WANG P F, YOU Y, YIN Y X, *et al.* Suppressing the P2-O2 phase transition of Na_{0.67}Mn_{0.67}Ni_{0.33}O₂ by magnesium substitution for improved sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**(26): 7445.
- [34] TAPIA-RUIZ N, DOSE W M, SHARMA N, *et al.* High voltage structural evolution and enhanced Na-ion diffusion in P2-Na_{2/3}Ni_{1/3-x}Mg_xMn_{2/3}O₂ (0≤x≤0.2) cathodes from diffraction, electrochemical and *ab initio* studies. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**(6): 1470.
- [35] LU Z, DAHN J R. Intercalation of water in P2, T2 and O2 structure A₂[Co_xNi_{1/3-x}Mn_{2/3}]O₂. *Chemistry of Materials*, 2001, **13**(4): 1252.
- [36] LI L, XU M, YAO Q, *et al.* Alleviating surface degradation of nickel-rich layered oxide cathode material by encapsulating with nanoscale Li-ions/electrons superionic conductors hybrid membrane for advanced Li-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(45): 30879.
- [37] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, **54**(16): 11169.
- [38] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the

- projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1999, **59(3)**: 1758.
- [39] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77(18)**: 3865.
- [40] GRIMME S, J ANTONY, S EHRLICH, *et al.* A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *Journal of Chemical Physics*, 2010, **132(5)**: 154104.
- [41] GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, **32(7)**: 1456.
- [42] DUDAREV S L, BOTTON G A, SAVRASOV S Y, *et al.* Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study. *Physical Review B*, 1998, **57(3)**: 1505.
- [43] WANG V, XU N, LIU J C, *et al.* VASPKIT: a user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Computer Physics Communications*, 2021, **267**: 108033.
- [44] HENKELMAN G, ARNALDSSON A, JÓNSSON H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 2006, **36(3)**: 354.
- [45] HU Z, NIU Y, RONG X, *et al.* Suppression of voltage decay through Ni^{3+} barrier in anionic-redox active cathode for Na-ion batteries. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, **40(6)**: 2306005.
- [46] YANG L, LI X, MA X, *et al.* Design of high-performance cathode materials with single-phase pathway for sodium ion batteries: a study on $\text{P2-Na}_x(\text{Li}_y\text{Mn}_{1-y})\text{O}_2$ compounds. *Journal of Power Sources*, 2018, **381**: 171.
- [47] LI C, ZHAO C, HU B, *et al.* Unraveling the critical role of Ti substitution in $\text{P2-Na}_x\text{Li}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ cathodes for highly reversible oxygen redox chemistry. *Chemistry of Materials*, 2020, **32(3)**: 1054.
- [48] YANG L, KUO L Y, JUAN M L DEL A, *et al.* Structural aspects of P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{O}_2$ (MNL) stabilization by lithium defects as a cathode material for sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(38)**: 2102939.
- [49] PEER B, MARTIN W, JESUS G J, *et al.* Solvent co-intercalation-induced activation and capacity fade mechanism of few-/multi-layered MXenes in lithium ion batteries. *Small*, 2021, **17(47)**: 2104130.
- [50] JAMES W S, ADAM S, NURIA T R, *et al.* Nature of the “Z”-phase in layered Na-ion battery cathodes. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12(7)**: 2223.

Cu 和 Mg 协同取代抑制钠离子电池正极材料 P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的 P2-O2 相变

朱志杰, 申明远, 吴 涛, 李文翠

(大连理工大学 化工学院, 大连 116024)

S1 结构模型

为了模拟充放电过程中 Na^+ 的脱出/嵌入行为以及 Na^+ 在 Mg^{2+} 附近的聚集情况, 本研究构建了一个包含 36 个 O 原子、12 个 Mn 原子、6 个 Ni 原子和 12 个 Na 原子的 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (NCMM-00-00) 初始态结构, 将其中的 3 个 Ni 原子

分别取代为 2 个 Cu 原子和 1 个 Mg 原子后得到 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.10}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (NCMM-10-05) 的结构模型。然后分别从 NCMM-00-00 和 NCMM-10-05 的初始态结构模型中提取 10 和 8 个 Na 原子, 以模拟它们充电至 4.35 V 的状态。

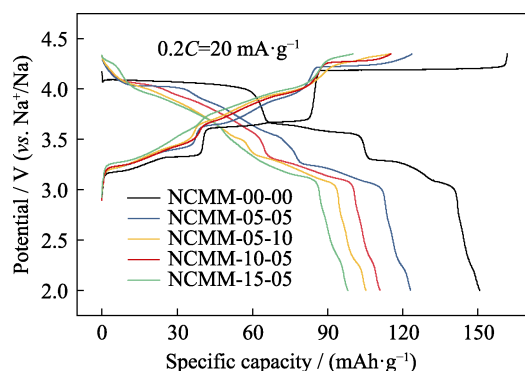


图 S1 NCMM 的首圈 GCD 曲线

Fig. S1 First GCD curves of NCMM

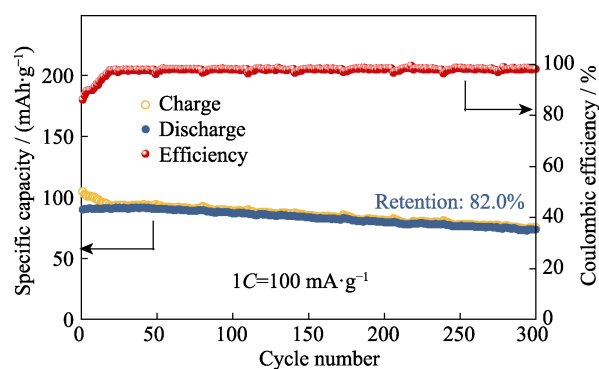


图 S2 NCMM-10-05 在 1C 电流密度下的 300 圈循环性能

Fig. S2 Cycling performance of NCMM-10-05 at 1C for 300 cycles

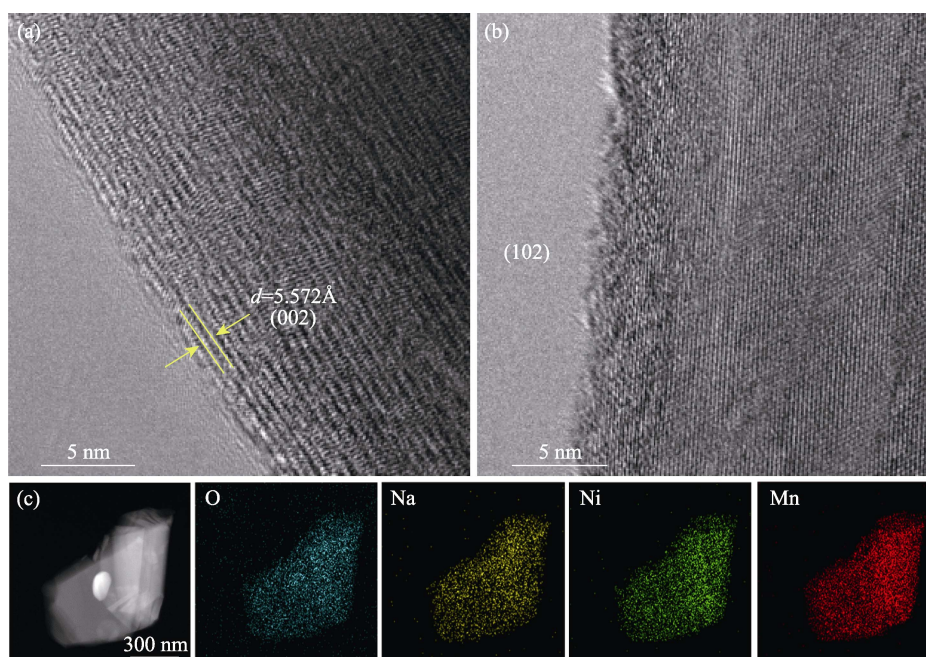


图 S3 NCMM-00-00 的(a, b) HRTEM 照片和(c) EDS 元素分布图

Fig. S3 (a, b) HRTEM images and (c) EDS elemental mappings of NCMM-00-00

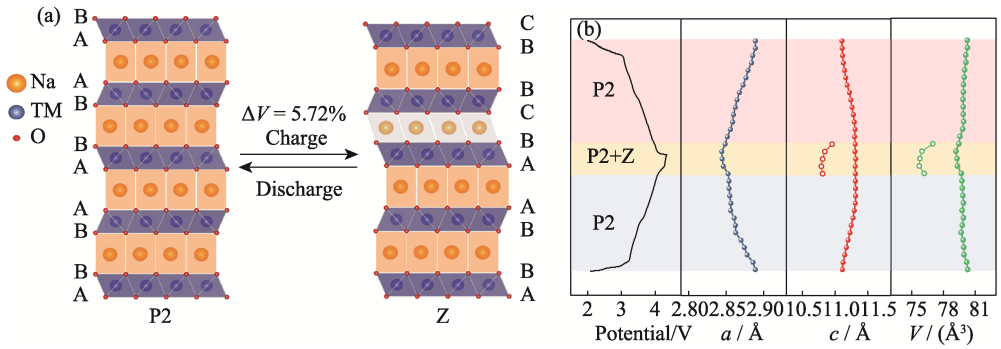


图 S4 NCMM-10-05 在 2.00~4.35 V(0.2C=20 mA·g⁻¹)条件下第二圈充放电过程的(a)P2-Z 相变结构示意图和(b)晶格参数演变
Fig. S4 (a) P2-Z phase transition and (b) evolution of lattice parameters during the second cycling at 2.00–4.35 V(0.2C=20 mA·g⁻¹)

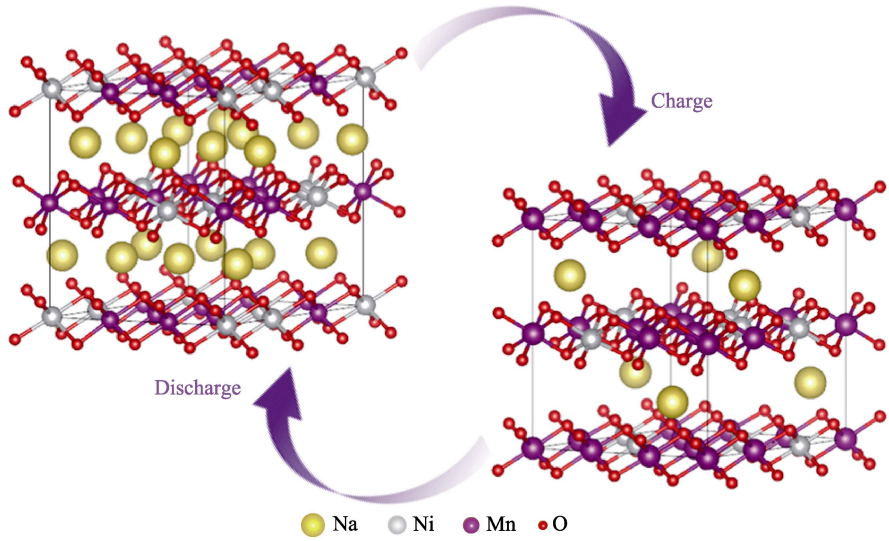


图 S5 放电和充电状态的 NCMM-00-00 模型结构
Fig. S5 Model structures of discharging and charging states for NCMM-00-00

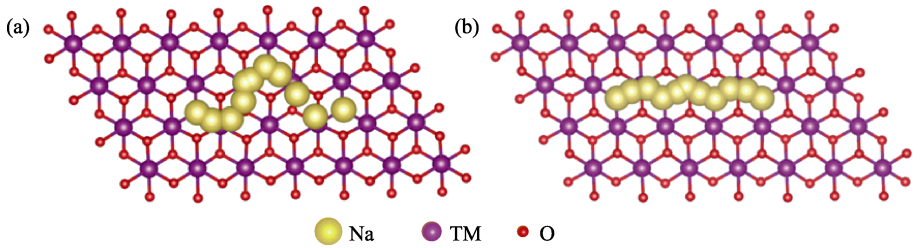


图 S6 Na⁺扩散路径示意图
Fig. S6 Migration paths of Na⁺
(a) NCMM-00-00; (b) NCMM-10-05

表 S1 NCMM 样品的化学组成及电化学性能

Table S1 Compositions and electrochemical performance of NCMM samples

Sample	Composition	$Q_R^*(0.2C)/(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	$Q_R^*(8C)/(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	Capacity retention (1C, 200 cycles)/%
NCMM-00-00	Na _{0.67} Ni _{0.33} Mn _{0.67} O ₂	150	21	69.8
NCMM-05-05	Na _{0.67} Ni _{0.23} Cu _{0.05} Mg _{0.05} Mn _{0.67} O ₂	120	31	67.0
NCMM-05-10	Na _{0.67} Ni _{0.18} Cu _{0.05} Mg _{0.10} Mn _{0.67} O ₂	104	49	88.5
NCMM-10-05	Na _{0.67} Ni _{0.18} Cu _{0.10} Mg _{0.05} Mn _{0.67} O ₂	113	64	88.9
NCMM-15-05	Na _{0.67} Ni _{0.13} Cu _{0.15} Mg _{0.05} Mn _{0.67} O ₂	99	49	74.6

* Q_R : Reversible capacity

表 S2 XRD 精修得到的 NCMM-00-00 晶体结构信息

Table S2 Crystal structure information of NCMM-00-00 obtained by XRD refinement

Space group: $P6_3/mmc$, $a=b=2.88696 \text{ \AA}$, $c=11.15500 \text{ \AA}$,
 $V=80.515916 \text{ \AA}^3$, R_{wp} : 2.18%, R_p : 1.58%

Atom	Wyckoff position	x	y	z	U_{iso}	Occupancy
Na1	2b	0	0	1/4	0.004	0.171
Na2	2d	1/3	2/3	1/4	0.188	0.490
Mn1	2a	0	0	0	0.013	0.668
Ni1	2a	0	0	0	0.013	0.332
O1	4f	2/3	1/3	0.42320	0.004	1

表 S3 XRD 精修得到的 NCMM-10-05 晶体结构信息

Table S3 Crystal structure information of NCMM-10-05 obtained by XRD refinement

Space group: $P6_3/mmc$, $a=b=2.89219 \text{ \AA}$, $c=11.17830 \text{ \AA}$,
 $V=80.976690 \text{ \AA}^3$, R_{wp} : 2.45%, R_p : 1.68%

Atom	Wyckoff position	x	y	z	U_{iso}	Occupancy
Na1	2b	0	0	1/4	0.051	0.245
Na2	2d	1/3	2/3	1/4	0.090	0.425
Mn1	2a	0	0	0	0.007	0.670
Ni1	2a	0	0	0	0.007	0.181
Cu1	2a	0	0	0	0.007	0.100
Mg1	2a	0	0	0	0.007	0.050
O1	4f	2/3	1/3	0.42063	0.007	1

表 S4 NCMM-00-00 和 NCMM-10-05 的阻抗

Table S4 Impedance of NCMM-00-00 and NCMM-10-05

Sample	Resistance/ Ω	
NCMM-00-00	R_{sf}	1088
	R_{ct}	2638
NCMM-10-05	R_{sf}	596.2
	R_{ct}	688.5

表 S5 NCMM-00-00 在充电/放电状态下的

Bader 电荷分析结果

Table S5 Bader charge analysis of NCMM-00-00

State	Type	Charge	Zval*	Valence state
Discharge	O	7.04	6	-1.04
	Ni	8.84	10	1.16
	Mn	5.27	7	1.73
Charge	O	6.84	6	-0.84
	Ni	8.71	10	1.29
	Mn	5.25	7	1.75

* Zval: the number of valence electrons (The results shown in the table are the average of all atoms of the same type in the model.)

表 S6 NCMM-10-05 在充电/放电状态下的

Bader 电荷分析结果

Table S6 Bader charge analysis of NCMM-10-05

State	Type	Charge	Zval*	Valence state
Discharge	O	7.05	6	-1.05
	Ni	8.85	10	1.15
	Cu	9.79	11	1.21
	Mg	0.35	2	1.65
	Mn	5.28	7	1.72
Charge	O	6.89	6	-0.89
	Ni	8.75	10	1.25
	Cu	9.76	11	1.24
	Mg	0.35	2	1.65
	Mn	5.25	7	1.75

* Zval: the number of valence electrons (The results shown in the table are the average of all atoms of the same type in the model.)