

调控钠位点占比设计高性能 P2 型钠电正极材料

韩嘉俊¹, 温 敏¹, 郑其林¹, 袁伟伟¹, 陈 康¹, 廖俊杰¹, 姚胡蓉^{1,2}

(1. 福建师范大学物理与能源学院, 福州 350117; 2. 福建省先进高场超导材料与工程协同创新中心, 福州 350117)

摘 要:在众多 Na 离子电池正极材料中, P2 型层状氧化物因其优异的动力学性能受到研究者的广泛关注。在 P2 型层状氧化物材料中, Na 离子有 2 种不同的位点, 即 Na_e 和 Na_f 。由于配位环境的差异, Na 离子在不同位点间的迁移行为不同。本工作提出通过调控材料中 Na 含量的策略实现了对同一过渡金属组分材料的 Na_e/Na_f 位点占比的优化。研究发现, 与 $\text{Na}_{0.45}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.65}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 相比, 具有更高 Na_e/Na_f 位点占比值的 $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 材料表现出最为优异的电化学性能, 其电化学曲线平滑, 在 0.2 C (1 C=173 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 的倍率下容量高达 174.5 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 3 C, 循环 200 次容量保持率高达 92.95%, 10 C 的高倍率下仍能发挥 83.6 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量, 该策略为设计高性能 P2 型钠电正极材料打开了新的思路。

关键词: Na 离子电池; P2 型层状正极材料; Na 位点

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-2016-08

网络出版时间: 2024-05-15



世界经济的飞速发展伴随而来的环境污染和能源枯竭问题迫在眉睫, 开发可持续发展的清洁能源成为了当今的一个热点^[1-5], 二次电池的开发与运用便是极具代表性的体现^[6-7], 其中锂离子电池广泛应用于便携式电子设备和电动汽车等领域。然而锂的资源有限, 分布不均匀等问题限制了 Li 离子电池的可持续发展。Na 离子电池因其低廉的成本以及和锂离子电池相似的物化性质, 在大规模储能应用中表现出极强的竞争力^[8]。

在众多 Na 离子电池正极材料中, 层状过渡金属氧化物(Na_xTMO_2 , $0 < x < 1$, TM 为 Ni、Co、Mn、Fe、V 等过渡金属)因其高能量密度和简单成熟的工艺而受到了广泛的关注。Na 基层状过渡金属材料主要分为 O3 和 P2 2 种结构^[9]。高 Na 含量的材料趋向于形成 O3 结构, 而低 Na 含量的材料往往会形成 P2 相^[10-11]。相比于 O3 结构, P2 结构中 Na 层含有的 Na 离子较少, Na—O 静电相互作用较弱, 通常具有更为开阔的 Na 层间距^[12-13]。因此, P2 相的 Na 离子扩散通道更大, 动力学和循环稳定性更好^[14-15]。

在 P2 型层状氧化物材料中, Na 离子占据了 2 个不同的位点, 即 Na_e (1/3, 2/3, 3/4) 和 Na_f (0, 0, 1/4) 位点。 Na_f 所处的三棱柱配位多面体与 TMO_6 配位八面体以共面的形式连接, 而 Na_e 的三棱柱配位多面体与 TMO_6 配位八面体以共边的形式连接。因为配位环境的差异, Na 离子在 2 种位点的迁移行为也有明显的不同^[16]。Na 离子从 Na_e 位点扩散的能垒更加低, 所以位于 Na_e 位点的 Na 离子扩散速率比 Na_f 的更快, 即更多的 Na 离子位于 Na_e 位点(提高 Na_e/Na_f 位点占比值)可以有效提升 P2 层状氧化物的电化学性能^[17]。研究者们通常通过对过渡金属层组分进行设计进而实现 Na 位点占比的调控, 如通过掺杂高价阳离子 Sb, 通过 Sb 对 Na_f 强排斥力, 提高 Na_e/Na_f 位点占比值来提升电化学性能^[18]。此外, 过渡金属层掺杂惰性元素破坏了 TM 离子有序, 抑制了 Na^+ /空位有序、降低了 Na^+ 扩散势垒, 这在实验和理论上都得到了证明^[19-22]。虽然在过渡金属层引入惰性元素对倍率性能常有一定的提升, 但不可避免的导致了容量的损失。

Na_e 和 Na_f 的占比主要受到 2 个方面的影响: 1) TM

收稿日期: 2023-11-14。 修订日期: 2023-12-04。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22179021); 福建省杰出青年项目(2023J06028)。

第一作者: 韩嘉俊(1997—), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 姚胡蓉(1988—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-14. Revised date: 2023-12-04.

First author: HAN Jiajun (1997—), male, Master candidate.

E-mail: hanjia1667109755@163.com

Correspondent author: YAO HURONG (1988—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: hryao126@126.com

离子与 Na 离子间的相互作用; 2) Na 离子和 Na 离子间的相互作用。在相同的过渡金属组分下, 通过对 Na 离子含量的设计有望实现对 Na_e 和 Na_f 占比的调控, 主要有以下 3 个原因: 1) 钠含量的变化对过渡金属的价态产生影响, 进而影响 TM 离子和 Na 离子间相互作用; 2) 钠含量的变化改变钠层间距, 进而影响 Na 离子和 TM 离子间的距离以及 Na 离子和 TM 离子间的相互作用; 3) Na 含量的变化改变 Na 和 Na 的间距进而影响 Na 离子间的相互作用。Na 含量的变化通过影响以上 3 个方面的作用进而实现对 Na_e 和 Na_f 位点占比的调控。

基于以上的分析, 本工作提出了 Na 含量调控 Na_e/Na_f 位点占比的策略, 合成了相同过渡金属组分不同 Na 含量的 P2 型 Na_xNi_{0.1}Mn_{0.9}O₂ (x 为 0.45、0.55、0.65), 分别为 Na45、Na55、Na65 材料, 其中 Na55 具有更高的 Na_e/Na_f 位点占比值(1.913 1), 表现出更高的容量和更优异的倍率性能。Na55 在 0.2 C (1 C=173 mA·g⁻¹)下的可逆比容量高达 174.5 mAh·g⁻¹, 10 C 下表现出高达 83.6 mA·h·g⁻¹ 的比容量, 200 次循环后仍能保持 92.95% 的容量。

1 实验

1.1 材料制备

Na45、Na55 和 Na65 采用高温固相法制备。首先将 Na₂CO₃、NiO 和 Mn₂O₃ 混合, 考虑 Na 在高温下的挥发, 额外加入 5%(摩尔分数)的 Na₂CO₃。用玛瑙研钵研磨均匀后, 利用压片机制备直径为 12 mm, 厚度约为 2~3 mm 的圆片, 将其放入氧化铝坩埚中, 在马弗炉中以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率加热至 950 °C。淬火 15 h 后, 经过自然冷却、研磨得到高度结晶的活性物质粉体材料, 最后转移到充满氩气的手套箱中储存。

1.2 电池组装

将活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯按质量比为 75:15:10 称量, 以 *N*-甲基吡咯烷酮为分散剂, 混合成均匀的浆料涂覆在铝箔上。在真空烘箱中 80 °C 干燥 12 h, 转移到充满氩气的手套箱中组装 CR2032 型扣式电池。扣式电池对电极为金属钠片, 隔膜为玻璃纤维, 电解液为 1 mol·L⁻¹ NaClO₄ 的碳酸二丁酯和氟代碳酸乙烯酯溶液(体积比 1:1)。本工作采用的电池测试设备为武汉巴特锐科技的蓝电电池测试系统, 美国赛默飞世尔科技的 Escalab 型 X 射线光电子能谱仪进行 XPS 表征, 采用日本日立 SU8010 型扫描电子显微镜和赛默飞世尔科技的 FEI

TalosF200x 型透射电子显微镜进行微观结构表征。

2 结果与讨论

图 1a~图 1c 为 3 个样品的 XRD 的精修结果, 其 R_{wp} 值均小于 6%, 其中 Na55 的 Na_e/Na_f 位点占比为 1.913 1, Na45 和 Na65 的 Na_e/Na_f 位点占比分别为 1.587 7 和 1.555 0, 所有样品都具有 P2 型结构(空间群 $P6_3/mmc$), 表明改变 Na 含量并不会改变材料的本征结构。图 1d 是 P2 型层状氧化物的结构示意图, P2 结构是由交替排列的 Na 层和过渡金属层组成的典型层状结构。图 1e 给出了 P2 相中 2 个不同的 Na⁺ 位点, 即共边连接的 Na_e 位点(0, 0, 1/4)和共面连接的 Na_f 位点(1/3, 2/3, 3/4), 根据精修结果, Na_e/Na_f 位点占比与 Na 含量息息相关。随着 Na 含量的减小, 晶格参数 c 增大, Na45 为 (11.273 7±0.000 4) Å、Na55 为 (11.269 5±0.000 8) Å, Na65 为 (11.221 5±0.000 2) Å。Na45 的 Na 层层间距最大(3.930 4 Å), 其次是 Na55 (3.902 2 Å), 最小的是 Na65 (3.896 4 Å), 晶格体积随着 Na 含量的减少而增加。图 1g 为 Na55 的 HRTEM 和 SEM 照片, 样品呈片状形貌, 片状颗粒长度在 2~4 μm 之间, 厚度在 1~2 μm 之间。EDS 元素分析结果表明样品中 Na、O、Ni、Mn 元素均匀分布。

图 2a~图 2c 是 Na45、Na55 和 Na65 材料在 0.2 C 的电流密度下, 2.0~3.9 V 的电压范围内的半电池电化学性能。Na45、Na55 和 Na65 的电化学曲线均为平滑的曲线, 有别于传统 P2 型材料的多平台的电压曲线, 这主要是因为 Na45、Na55 和 Na65 3 种材料较宽的 Na 层间距和 Na_e/Na_f 位点占比值大于 1.5 有效抑制了 Na⁺/空位的有序排列^[23]。相比于 Na45 和 Na65, Na55 具有最高的放电比容量(174.5 mA·h·g⁻¹), 这是因为其最高的 Na_e/Na_f 位点占比。图 2d 为 Na45、Na55 和 Na65 材料倍率性能的结果。在 10 C 电流密度下, Na55 仍能保持 83.6 mA·h·g⁻¹ 的容量。相比于 0.2 C 小电流下的容量值, Na55 在 10 C 下保持了 64.56% 的容量, 而 Na45 和 Na65 仅分别能保持 57.59% 和 59.8% 的容量。图 2e 是 0.2 C 活化 3 圈后的 1 C 长循环, 在 1 C 电流密度下循环 100 圈后, Na55 仍然可以保持 125.1 mA·h·g⁻¹ 的容量, 高于 Na45 的 110.5 mA·h·g⁻¹ 和 Na65 的 104.4 mA·h·g⁻¹。由图 2f 可见, Na55 的容量是最高的, 分别为 Na45 和 Na65 的 1.15 和 1.27 倍, 容量的提高源于 Na 含量变化导致 Na 位点占比发生改变, 以及过渡金属的价态变化。根据恒流间歇滴定测试结果, 计算得到 Na55 电极中的 Na 离子扩散系数(D_{Na^+})

在 $10^{-10}\sim 10^{-12} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 量级, 高于大多数报道的 Na 离子电池 Ni-Mn 基层状氧化物正极 ($10^{-12}\sim 10^{-14} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)^[24–26]。Na55 与 Na65、Na45 相比, 表现出更高的 Na 离子扩散速率。图 2g 为 Na55 材料 0.2 C 活化 3 圈后, 在 3 C 的高电流密度下循环曲线。Na55 在充放电 200 圈后仍具有 $102.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量(高达 92.95% 的容量保持率)。综上所述, 因为更高的 Na_e/Na_f 位点占位比值, Na55 具有更好的 Na 存储性能, 更快的 Na^+ 传输动力学, 更高的容量, 更好的倍率性能和优异的储钾性能(图 2h)。

为了更好地了解性能提升的机制, 通过电化学的方式将 Na45、Na55 和 Na65 材料均放电至 Na0.67 的含量($\text{Na}_x\text{-Na0.67}$, 图 3a~图 3c)来比较结构上的差异。图 3d~图 3f 为 $\text{Na}_x\text{-Na0.67}$ 材料在 2.0~3.9 V 的电压范围内, $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速下的循环伏安 (CV) 曲线。3 V

以下的氧化还原峰归因于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原电对, 与 Mn 基层状氧化物一致^[27–29]。3.0~3.9 V 的氧化还原峰对应 $\text{Ni}^{2+/3+/4+}$ 的氧化还原。从图 3d~图 3f 的 CV 曲线可见, Na45、Na55 和 Na65 材料均没有出现 P2 材料常见的 Na^+ /空位有序重排的氧化还原峰^[30], 这表明材料中较高的 Na_e 占比和较宽 Na^+ 层间距的特性在整个电化学过程中都能始终保持不变^[31]。

由图 3g 可见, $\text{Na}_x\text{-Na0.67}$ 样品均保持 P2 结构, Na0.55–Na0.67 的衍射峰向小角度偏移的更为明显, 对应更大的 Na 层间距, 开阔的层间距可以容纳更多 Na, 从而具有更高的容量。图 3h 为 Na45、Na55、Na65 极片在 1 C 下充放电 100 圈后的 XRD 谱。Na55 极片在 100 圈后的体积变化 ($1.027 \text{ \AA}^3$) 小于 Na65 ($2.075 \text{ \AA}^3$) 和 Na45 ($1.044 \text{ \AA}^3$)。综上, 更高 Na_e/Na_f 占位比值的 Na55 材料具有更高的容量和更好的循环稳定性。

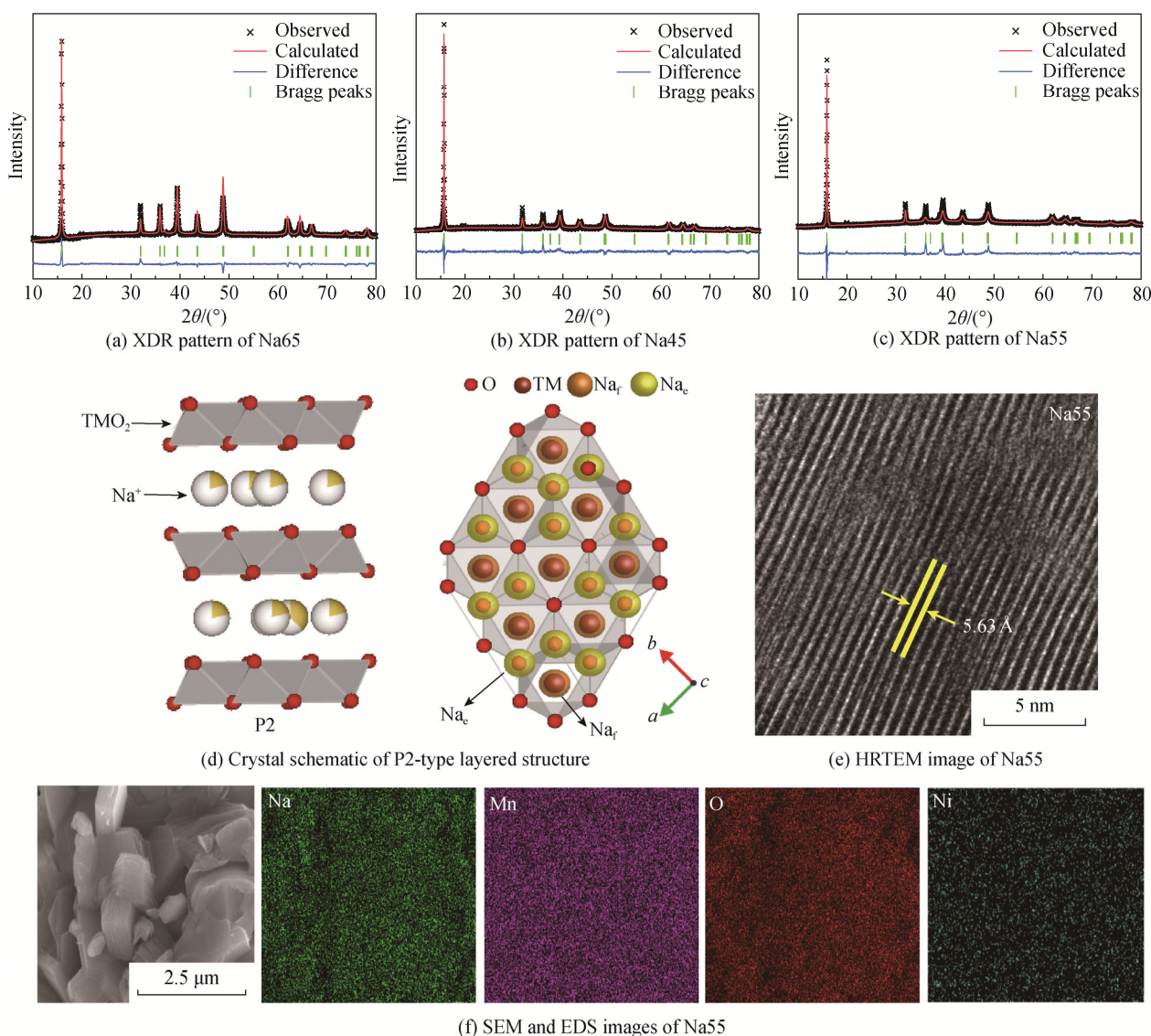


图 1 $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 的 XRD 结果及 Na55 的结构表征
Fig. 1 XRD results of $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ and structural characterization of Na55

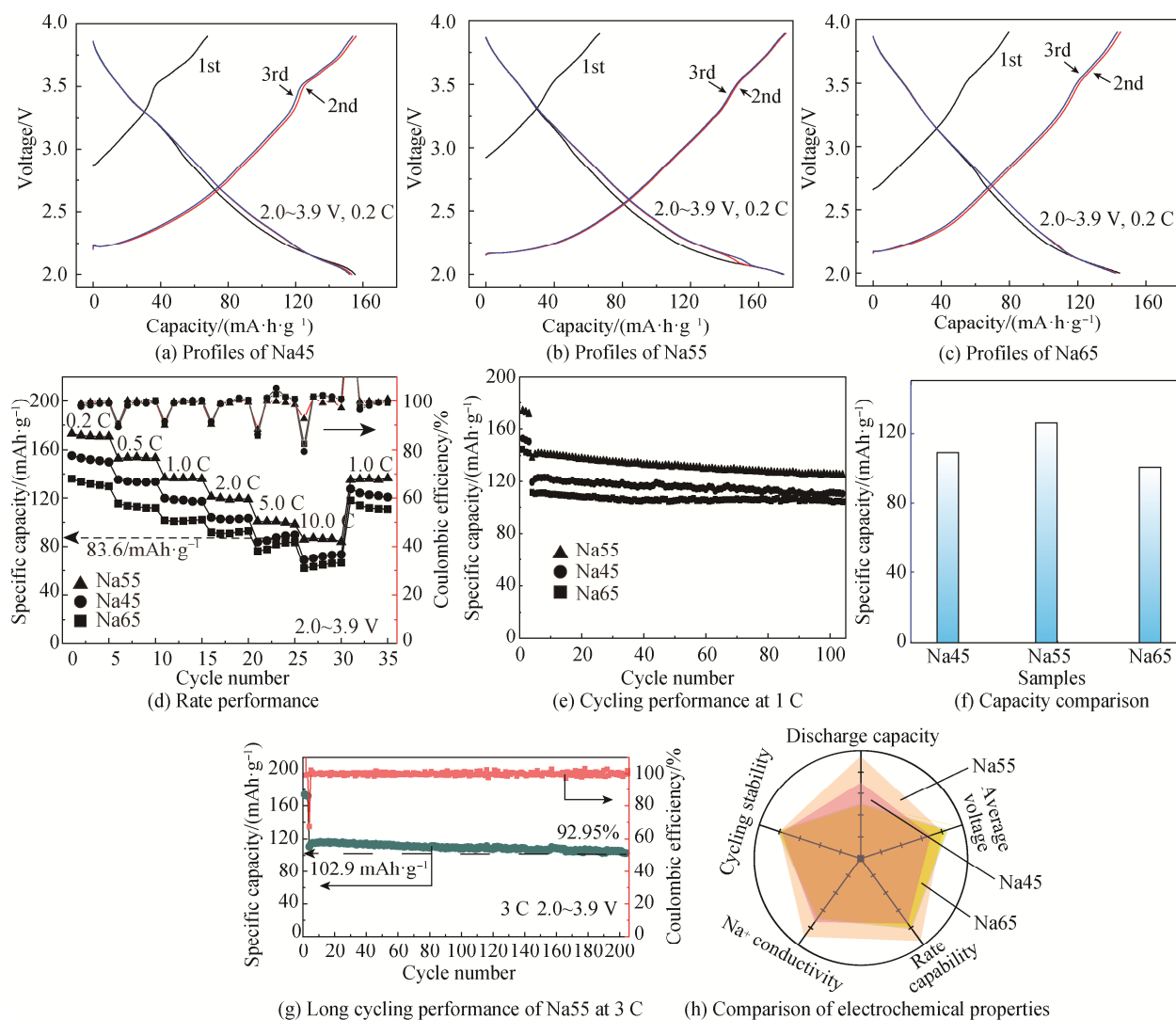
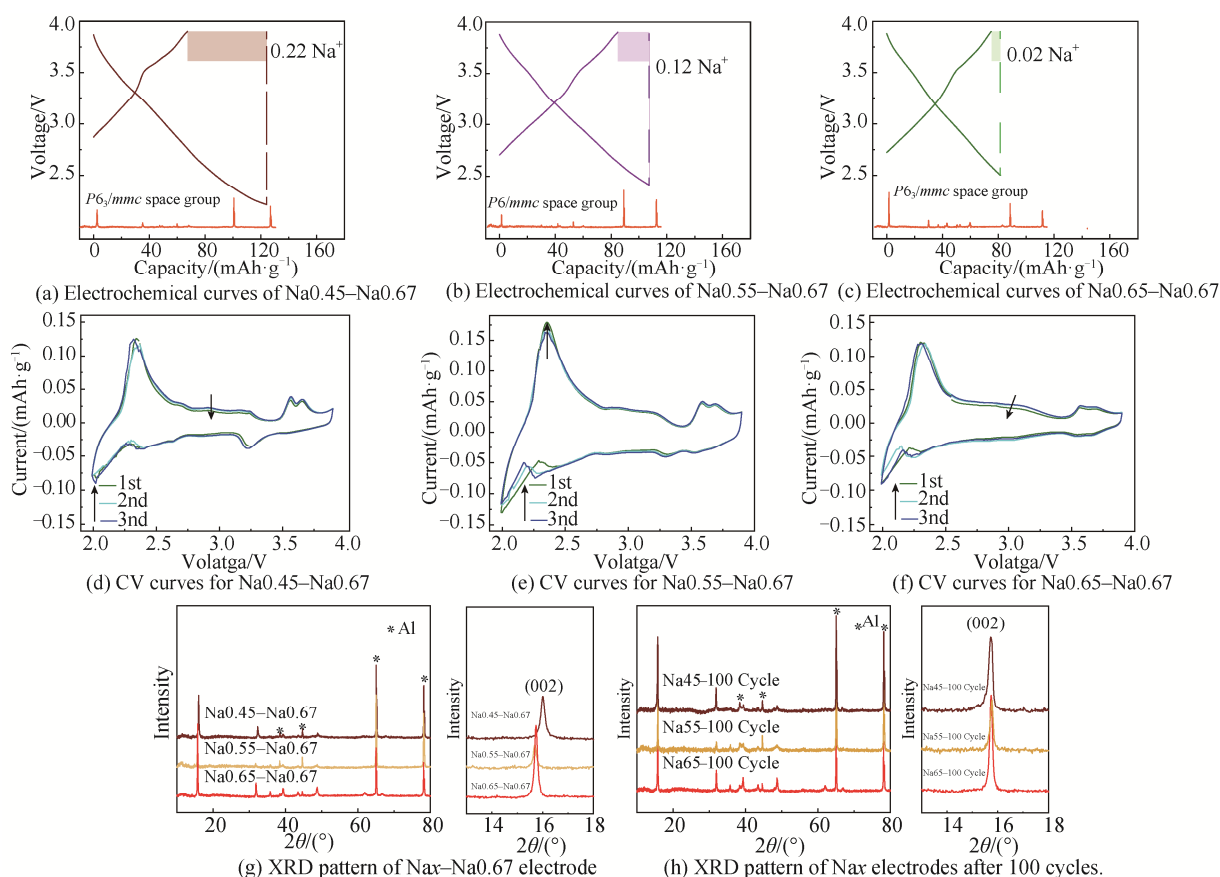
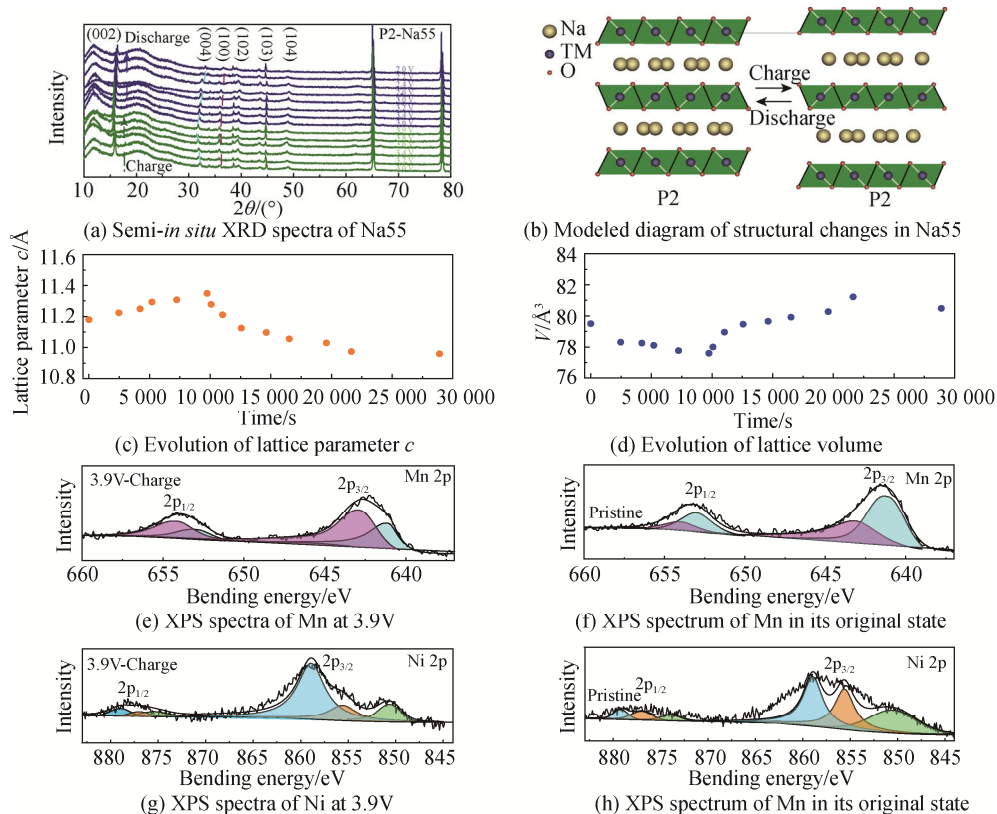


图 2 $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 材料的 Na 离子电池性能
Fig. 2 Na-ion battery performance of $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ materials

图 4a 是 Na55 材料在 2.0~3.9 V 电压范围内, 0.1 C 电流密度下首圈电化学过程对应的半原位 XRD 谱, 在充放电过程中, 晶格参数 c 先增加再减小, 这与层状材料的典型晶格演化一致^[32]。晶格参数 c 的变化主要是由于相邻 2 层氧之间的斥力变化所致。在 Na55 整个充放电过程中, 并没有观察到常见的 P2—O2^[33]或 P2—OP4^[34]的结构变化(图 4b), 说明 Na55 材料具有良好的结构稳定性。图 4c 和图 4d 为 Na55 的 XRD 谱拟合后得出的 c 轴和体积演化结果, 其中体积变化仅有 $0.98719 \text{ \AA}^3$, 体积的变化 (1.24%) 远小于常见的 Ni、Mn 基材料所报道的变化范围^[35]。图 4e 和图 4h 为 Na55 材料充放电过程中 Mn_{2p} 和 Ni_{2p} 的半原位 XPS 光谱及其价态拟合结果, 位于 641.5 eV 和 643.0 eV 附近的峰归属于 Mn(III)

和 Mn(IV) 的 $2p_{3/2}$ 峰^[36–37]。原始电极片中 Mn 的平均价态为 +3.44, 当电极充电至 3.9 V 时, Mn 平均价态升高至 +3.71。Ni $2p_{1/2}$ (872.9 eV) 和 Ni $2p_{3/2}$ (855.3 eV 峰) 伴有 2 个卫星峰表示 Ni 的 +2 态^[38–39]。当电极完全充电至 3.9 V 时, Ni^{2+} 升高为 Ni^{3+} 和 Ni^{4+} 。

图 5a 是以 Na55 为正极, 硬碳为负极组装的全电池示意图。图 5b 是硬碳预 Na 化过程的电化学曲线。图 5c 显示 Na55|硬碳全电池在 0.2 C, 1.5~4.1 V 的电压范围内的前 3 圈充放电曲线。材料具有 $143.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量。在 1 C 的倍率下循环 100 圈后, 仍然有 83.8% 的容量保持率。此外, 材料还表现出突出的倍率性能, 在 10 C 的电流密度下, 材料能够保持 $71.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量(图 5e)。

图3 Na_x-Na_{0.67} 的电化学性能及 XRD 谱Fig. 3 Electrochemical properties and XRD patterns of Na_x-Na_{0.67}图4 Na55 电极的半原位 XRD 图谱、 c 轴和体积数据及 XPS 光谱Fig. 4 Semi-in situ XRD patterns, c -axis and volume data and XPS spectra of Na55 electrodes

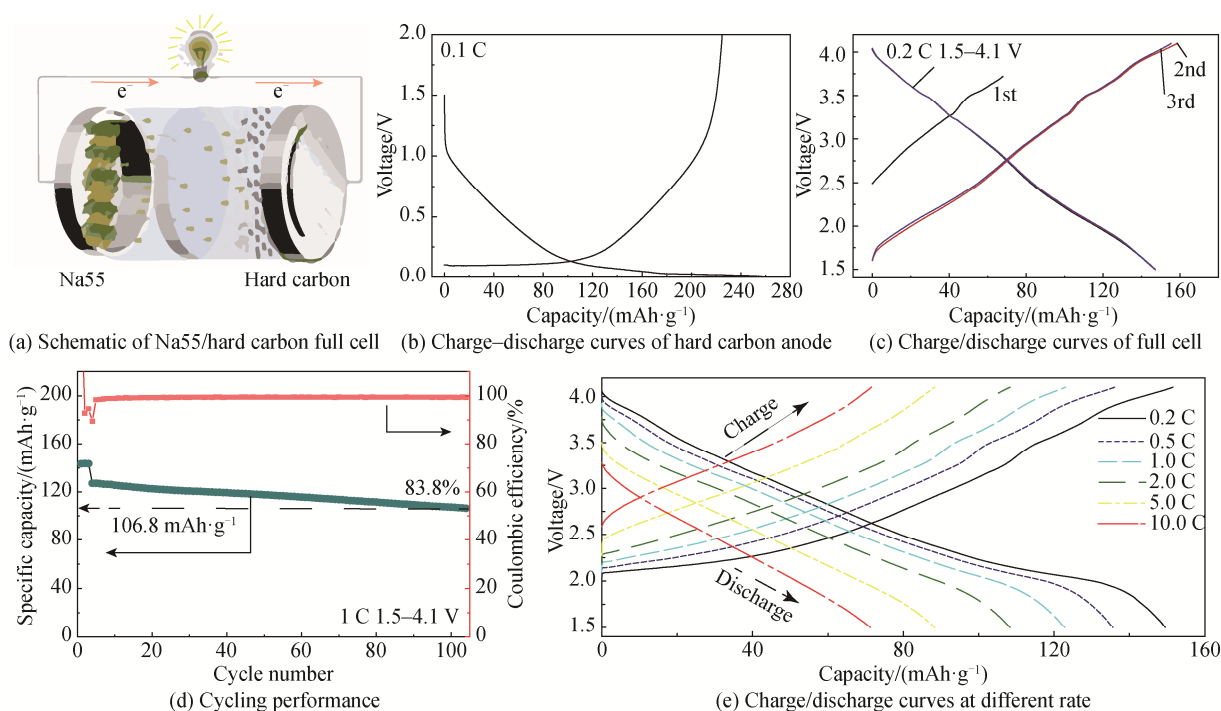


图 5 Na55/硬碳全电池的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performance of Na55/hard carbon all-cells

3 结论

通过改变 Na 含量成功调控了 Na_e/Na_f 位点占比, 制备了具有更高 Na_e/Na_f 位点占比值的 P2 型 $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 材料。更高的 Na_e/Na_f 位点占比值有效提升了 Na^+ 扩散速率, 使材料具有更高的比容量(0.2 C 时可逆比容量为 $174.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、更突出的倍率性能(10 C 时可逆比容量为 $87 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)与更优异的循环性能(3 C 下循环 200 圈容量保持率为 92.95%)。Na55 相对于传统 P2 材料, 有效提升了容量, 且避免了传统 P2 材料在电化学过程中较大的结构变化, 从而导致 P2 到 O2 的相变。

参考文献:

- [1] 江和栋, 孙玲玲, 朱宏林, 等. 水系锌碘电池穿梭效应的改进策略研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(1): 235–247.
JIANG Hedong, SUN Linlin, ZHU Honglin, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(1): 235–247.
- [2] 甘露, 姚胡蓉. 钠离子电池层状氧化物正极材料有序结构研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(1): 148–157.
GAN Lu, YAO Hurong. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(1): 148–157.
- [3] 林叶红, 王丽丽, 黄志高. 吸收型锰锌铁氧体/二氧化硅电磁屏蔽复合材料的性能研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2020, 36(2): 61–69.
LIN Yehong, WANG Lili, HUANG Zhigao. J Fujian Norm Univ Nat Sci Ed, 2020, 36(2): 61–69.
- [4] 陈威东, 罗黄健, 赵勇, 等. MgB_2 超导线材的原位热处理研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2023, 39(2): 80–85.
CHEN Weidong, LUO Huangjian, ZHAO Yong, et al. J Fujian Norm

Univ Nat Sci Ed, 2023, 39(2): 80–85.

- [5] 于文华, 赵刘洋, 王艳艳, 等. 锂离子电池富锂锰基正极材料面临的挑战及解决方案[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(11): 3040–3060.
YU Wenhua, ZHAO Liuyang, WANG Yanyan, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(11): 3040–3060.
- [6] 苏佳雯, 刘立敏, 周晓亮, 等. NASICON 型钠离子导体固态电解质研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(6): 1611–1625.
SU Jiawen, LIU Limin, ZHOU Xiaoliang, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(6): 1611–1625.
- [7] 王璨, 曹世丞, 李阿飞, 等. 阳离子无序 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米棒正极材料的制备与充放电循环稳定性调控[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(7): 1670–1679.
WANG Can, CAO Shicheng, LI Afei, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(7): 1670–1679.
- [8] WANG K, ZHUO H X, WANG J T, et al. Recent advances in Mn-rich layered materials for sodium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(13): 2212607.
- [9] ZHAO Y S, LIU Q, ZHAO X H, et al. Structure evolution of layered transition metal oxide cathode materials for Na-ion batteries: Issues, mechanism and strategies[J]. Mater Today, 2023, 62: 271–295.
- [10] YAO H R, ZHENG L T, XIN S, et al. Air-stability of sodium-based layered-oxide cathode materials[J]. Sci China Chem, 2022, 65(6): 1076–1087.
- [11] GAN L, YUAN X G, HAN J J, et al. Highly symmetrical six-transition metal ring units promising high air-stability of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(7): 2209026.
- [12] XI Y M, LU Y C. Rapid synthesis of sodium-rich Prussian white for Sodium-ion battery via a bottom-up approach[J]. Chem Eng J, 2021, 405: 126688.
- [13] KATCHO N A, CARRASCO J, SAUREL D, et al. Origins of bistability and Na ion mobility difference in P2- and O3- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode polymorphs[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(1): 1601477.

- [14] LIU Y H, FANG X, ZHANG A Y, et al. Layered $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 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.
- [15] ZHOU Y N, WANG P F, NIU Y B, et al. A P2/P3 composite layered cathode for high-performance Na-ion full batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 143–150.
- [16] ZHANG S G, LI X Y, SU Y, et al. Four-In-one strategy to boost the performance of $\text{Na}_x[\text{Ni}, \text{Mn}]\text{O}_2$ [J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(36): 2301568.
- [17] LIU S Y, WAN J, OU M Y, et al. Regulating Na occupation in P2-type layered oxide cathode for all-climate sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(11): 2203521.
- [18] WANG Q C, SHADIKE Z, LI X L, et al. Tuning sodium occupancy sites in P2-layered cathode material for enhancing electrochemical performance[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(13): 2003455.
- [19] ZHANG L, WANG J, SCHUCK G, et al. Stabilizing P3-type oxides as cathodes for high-rate and long-life sodium ion batteries by disordered distribution of transition metals[J]. *Small Meth*, 2020, 4(10): 2000422.
- [20] XIAO Y, ABBASI N M, ZHU Y F, et al. Layered oxide cathodes promoted by structure modulation technology for sodium-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(30): 2001334.
- [21] YUAN X G, GUO Y J, GAN L, et al. A universal strategy toward air-stable and high-rate O_3 layered oxide cathodes for Na-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(17): 2111466.
- [22] ZHAO C L, YAO Z P, WANG Q D, et al. Revealing high Na-content P2-type layered oxides as advanced sodium-ion cathodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(12): 5742–5750.
- [23] 张晓君, 李佳乐, 邱昊劫, 等. 钠离子电池正极材料 $\text{P2-Na}_x[\text{Mg}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2$ 的电化学活性研究[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(06): 623–628.
- ZHANG Xiaojun, Li Jiale, Qiu Wujie, et al. *J. Inorg. Mater.*, 2021, 36(6): 623–628.
- [24] SUN L Q, XIE Y Y, LIAO X Z, et al. Insight into Ca-substitution effects on $\text{O3-type NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries application[J]. *Small*, 2018, 14(21): 1704523.
- [25] YANG Q, WANG P F, GUO J Z, et al. Advanced $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{7/12}\text{Fe}_{1/12}\text{O}_2$ cathode material with suppressed P2–O2 phase transition toward high-performance sodium-ion battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(40): 34272–34282.
- [26] LIU Q N, HU Z, CHEN M Z, et al. P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ as a cathode material with high-rate and long-life for sodium ion storage[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(15): 9215–9221.
- [27] WANG P F, YOU Y, YIN Y X, et al. Suppressing the P2–O2 phase transition of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ by magnesium substitution for improved sodium-ion batteries[J]. *Angew Chem*, 2016, 128(26): 7571–7575.
- [28] WANG Q C, HU E Y, PAN Y, et al. Utilizing $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redox couple in P2-layered $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$ cathode for sodium-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2017, 4(11): 1700219.
- [29] LI Y M, YANG Z Z, XU S Y, et al. Air-stable copper-based $\text{P2-Na}_{7/9}\text{Cu}_{2/9}\text{Fe}_{1/9}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ as a new positive electrode material for sodium-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2015, 2(6): 1500031.
- [30] DANG R B, CHEN M M, LI Q, et al. Na^+ -conductive $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -modified P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ via a smart *in situ* coating approach: Suppressing Na^+ /vacancy ordering and P2–O2 phase transition[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(1): 856–864.
- [31] YAO H R, LV W J, YUAN X G, et al. New insights to build Na^+ /vacancy disordering for high-performance P2-type layered oxide cathodes[J]. *Nano Energy*, 2022, 97: 107207.
- [32] ZUO W H, QIU J M, HONG C Y, et al. Structure-performance relationship of Zn^{2+} substitution in $\text{P2-Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ with different Ni/Mn ratios for high-energy sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(7): 4914–4924.
- [33] ZHENG X B, LI P, ZHU H J, et al. New insights into understanding the exceptional electrochemical performance of P2-type manganese-based layered oxide cathode for sodium ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 257–265.
- [34] CAO D P, YIN C L, SHI D R, et al. Cubic perovskite fluoride as open framework cathode for Na-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(28): 1701130.
- [35] LEE D H, XU J, MENG Y S. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(9): 3304–3312.
- [36] GAO X, CHEN J, LIU H Q, et al. Copper-substituted Na_xMO_2 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) cathodes for sodium ion batteries: Enhanced cycling stability through suppression of Mn(III) formation[J]. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126830.
- [37] LI J J, WEI H L, PENG Y, et al. A multifunctional self-healing G-PyB/KCl hydrogel: Smart conductive, rapid room-temperature phase-selective gelation, and ultrasensitive detection of alpha-fetoprotein[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(55): 7922–7925.
- [38] ZHANG Y, WU M M, MA J W, et al. Revisiting the $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ cathode: Oxygen redox chemistry and oxygen release suppression[J]. *ACS Cent Sci*, 2020, 6(2): 232–240.
- [39] LIU Y C, SHEN Q Y, ZHAO X D, et al. Hierarchical engineering of porous $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ nanofibers assembled by nanoparticles enables superior sodium-ion storage cathodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(6): 1907837.

High Performance Na-Based P2-Type Cathodes Designed by Na Sites Modulation

HAN Jiajun¹, WEN Min¹, ZHENG Qilin¹, YUAN Weiwei¹, CHEN Kang¹, LIAO Junjie¹, YAO Hurong^{1,2}

(1. School of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China; 2. Fujian Collaborative Innovation Center for Advanced High-Field Superconducting Materials and Engineering, Fuzhou 350117, China)

Extended Abstract

Introduction Na-ion batteries (NIBs) have a great potential as next-generation large-scale energy storage devices. Among various cathode materials for NIBs, P2-type layered transition metal oxides have attracted much attention because of their excellent kinetics and easy processability. In P2-type layered oxides, Na ion occupies two different sites, *i.e.*, Na_e and Na_f . The triangular prism

polyhedron of Na_f site shares faces with two TmO_6 octahedrons, while Na_e shares edges with six TmO_6 . The migration behavior of Na ions at different positions is diverse due to the distinction of distance and electrostatic force between $\text{Na}^+ - \text{Tm}^{n+}$. The migration of Na ions at Na_e site has a lower migration energy barrier, compared to that of Na_f position. Namely, more Na ions at Na_e site and increasing the occupation ratio of Na_e/Na_f can effectively improve the electrochemical performance of P2 layered oxides. Previous research indicates that the ratio of Na ions at different sites can be modulated by introducing inactive ions to transition metal layers. However, the introduction inevitably results in the capacity sacrifice. The ration of Na_e/Na_f is mainly affected by two aspects, *i.e.*, the interaction between Tm^{n+} and Na^+ , and the interaction between Na^+ and Na^+ . In the case with the same transition metal component, the design of Na content is expected to achieve the regulation of Na_e/Na_f ratio, mainly from the following three reasons: 1) Na content affects the valence state of transition metals, and thus modulates the interaction between Tm^{n+} and Na^+ ; 2) Na content changes the Na interlayer distance, and then affects the distance between Na^+ and Tm^{n+} and the corresponding interaction between Na^+ and Tm^{n+} ; and 3) Na content regulates the distance between Na^+ and Na^+ . In this paper, we proposed a novel strategy to optimize the Na_e/Na_f occupancy ratio with the same transition metal composition *via* adjusting Na content in the material. This strategy could open up new opportunities to design high-performance cathode materials for NIBs.

Methods $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ ($x = 0.45, 0.55$, and 0.65 , denoted as Na45, Na55, Na65) were prepared by a simple high-temperature solid-phase method. The precursors were Na_2CO_3 , NiO and Mn_2O_3 and weighed according to a required stoichiometry ratio with a 5% excess of Na_2CO_3 . After grinding, they were heated in an alumina crucible in a muffle furnace at an elevated rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ up to 950°C . After heated at 950°C for 15 h, the powdered materials were obtained by natural cooling and finally transferred to an argon-filled glove box. The working electrodes were prepared *via* spreading the slurry of active materials, acetylene black and polyvinylidene difluoride with a mass percent of 75:15:10 on Al foil. After drying in vacuum at 80°C for 12 h, the electrodes were transferred to an argon-filled glove box and assembled into CR2032-type button cells. The counter electrode was metal sodium, the separator was a glass fiber, and the electrolyte was 1 M NaClO_4 in propylene carbonate (PC) solution with 5% fluoroethylene carbonate (FEC) additive.

Results and discussion The effect of Na content on the occupancy ratio of Na_e/Na_f positions and the corresponding evolution of structure and electrochemical properties was investigated. All the Na_x compounds have a hexagonal P2 structure with $P6_3/mmc$ space group. According to the XRD refinement and electrochemical results, Na55 material has the maximum Na_e/Na_f occupancy ratio and specific discharge capacity, mainly originating from the better mobility of Na ions at Na_e sites. Na55 exhibits a prominent capacity of $174.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.2 C, which is much higher than that of Na45 and Na65. Benefited from the optimized Na_e/Na_f ration, Na55 displays 10^{-10} – $10^{-12} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ of Na^+ diffusion coefficient, which is much higher than 10^{-12} – $10^{-14} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ of the usual transition metal layered oxides cathodes. Also, Na55 exhibits an excellent rate performance with a capacity of $83.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 10 C rate, and a great cycling stability with a 92.95% capacity retention after 200 cycles.

Conclusions Na_e/Na_f occupancy ratio of P2-type layered oxides was modulated by an extremely simple strategy for Na content optimization. The combined results of XRD refinement, electrochemical curve, transmission electron microscopy, cyclic voltammogram, *ex-situ* XRD and X-ray photoelectron spectroscopy showed that a higher Na_e/Na_f ratio in Na55 materials effectively enhanced the Na^+ diffusion rate, consequently resulting in a high specific capacity ($174.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.2 C), an outstanding kinetic performance ($87 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 10 C) with an excellent cycling performance (92.95% capacity retention after 200 cycles). Compared to conventional P2 materials with common Na content, Na55 had a smaller volume change without any phase transition during electrochemical process. The simple and effective strategy could offer an insight into the rational design of high-performance layered cathode materials and also enhance the practical application of NIBs.

Keywords sodium ion battery; P2-type layer oxide; sodium site