

钠离子层状 O3 型- $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的热处理优化对其性能的影响

赵新新, 郭 艳, 阮琪轩, 李勃宁, 李宇良, 闫晓燕, 张晓华

(太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 层状 O3 型- $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NNCM622)材料因其比容量较高、成本低易合成, 被认为是极具潜力的钠离子电池(NIBs)正极材料之一。本工作通过调节合成过程中的热处理温度, 系统研究了不同煅烧温度(700、750、800 °C)对层状 O3 型-NNCM622 正极材料结构、形貌及电化学性能的影响。结果表明, 在 750 °C、24 h 热处理条件下合成样品的结晶度最好, 样品呈现的是由 1 次颗粒聚集而成的 2 次规整的球形颗粒组成。对该材料在 1.5~4.2 V 电压范围内进行电化学性能测试, 其在 0.1 C 倍率下的放电比容量为 $150.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 初始库仑效率为 86.5%; 5 C 高电流密度下放电比容量为 $85.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率为 83.2%。

关键词: 钠离子电池; 层状氧化物; 高镍三元正极; 镍钴锰酸钠

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3761-09

网络出版时间: 2025-11-06



为应对能源和环境危机, 促进产业升级, 发展清洁能源已成为世界多数国家的共识。要解决能源发电在时间和空间上的局限问题, 从而提高新能源的利用率, 这使得储能技术的重要性日益凸显^[1-5]。锂离子电池(LIB)代表了领先的电化学储能技术, 随着近年来电池领域需求变大, 锂资源的需求也随之上涨, 锂资源储量有限、分布不均, 使锂离子电池的发展难以满足快速增长的应用需求。钠离子电池(NIB)因其原料丰富、资源成本低、安全环保、性能优异等特点, 成为目前最具潜力、应用前景最为广阔的二次电池研究对象^[6-10]。

钠离子电池商业化进展的关键在于探索具有良好电化学性能的正极材料。层状过渡金属氧化物由于较高的平均电压、高比容量和易于合成等特性, 被认为是最具研究前景的钠离子电池正极材料^[11-12]。目前, 对钠离子层状氧化物成分多样性的探索主要集中在资源量丰富的 Mn、Fe、Ni、Co、Cu 等金属元素上^[13-15]。其中, 高镍层状 $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 三元正极材料具有高比容量、低成本和安全性好的特点, 符合长远的发展需求^[3]。煅烧工艺是镍钴锰三元材料合成最为关键的工艺之一, 对三元材料的物理性能和电化学性能均有较大影响^[16-18]。相关研究

表明, 煅烧温度对高镍三元正极材料的结构和电化学性能影响更为显著。Liu 等^[19]通过固相反应分别在 800、850 和 900 °C 制备了 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$, 结果表明 850 °C 为最佳煅烧温度, 该条件下样品显示出更好的结晶形状, 在 2.0~4.5 V 的电压范围内提供 $158 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量; Choi 等^[20]研究发现层状 Na-NCM622 的相结构依赖 Na 源与 NCM622 前驱体的配比率和合成条件, 在合成条件上通过实验确定了煅烧温度和冷却速率会影响 Na_xCoO_2 和 Na_xMnO_2 体系的晶体结构。当 $x=1.05$ 时, 650~680 °C 条件下采用随炉冷却的工艺可成功制备单相 O3 型 Na-NCM622, 但同等条件下提高温度, 却会出现 O3 相与少量杂质共存的情况, 因此, 引入空气淬火工艺以冻结高温状态获得纯单相结构。一般情况, 随着温度的升高, 煅烧速度会有所加快, 温度升高对材料的松装密度影响不大, 而对振实密度影响较大。温度过高, 容易生成缺氧型化合物促使二次再结晶, 同时材料的晶粒变大, 比表面积变小, 不利于离子在材料中的脱嵌; 温度过低, 反应不完全, 容易生成无定形材料, 材料的结晶性不好, 且易含有杂相, 对材料的电化学性能影响也较大^[21]。由于钠离子电池层状正极材料的研究主

收稿日期: 2025-02-28。 修订日期: 2025-03-27。

基金项目: 山西省基础研究计划(202203021222215)。

第一作者: 赵新新(1989—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2025-02-28. Revised date: 2025-03-27.

First author: ZHAO Xinxin (1989—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zxx2wwt@tyust.edu.cn

要集中于镍铁锰材料上,对于镍钴锰层状材料 O3 型-NNCM622 的研究较少。

本工作采用操作过程简单的高温固相法,系统地研究了煅烧温度对所制备的高镍 O3 型-NNCM622 正极材料的晶体结构、颗粒形貌和电化学性能的影响规律,确定 O3 型-NNCM622 材料最佳热处理工艺。更有意义的是,该实验采用简单且低成本的制备工艺,成功合成了具有出色电化学性能的富镍 O3 型-NNCM622 正极材料,推进了镍钴锰材料在钠离子电池中的应用,为进一步改善 O3 型-NNCM622 正极的电化学性能提供了理论基础。

1 实验

1.1 $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极的制备

$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体(GEM Co., Ltd)与钠源 NaOH (无水, 96%), 以摩尔比 1.00:1.05 研磨混合, 在氧气氛围下分别以 700、750、800 °C 煅烧 24 h (加热速率 5 °C/min), 待自然冷却至室温后得到目标产物 $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (命名为样品

NNCM622-700、样品 NNCM622-750、样品 NNCM622-800), 其具体制备流程如图 1 所示。为了避免氧化, 合成后的材料储存在充满高纯度氩气的手套箱中(箱内水和氧气的体积分数均维持在 0.1×10^{-6} 以下)。

1.2 样品表征

使用 Rigaku SmartLab 3 kW 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本)分析材料的物相和晶体结构, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速率 $10(^{\circ})/\text{min}$, 2θ 范围 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。采用通用结构分析系统(GSAS-II)进行 Rietveld 精修。使用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(SEM, 日本)观察材料的形貌和尺寸, 加速电压为 20 kV。通过 JEOL JEM-F200 型高分辨率透射电子显微镜(TEM, 日本)分析材料的微观结构, 加速电压为 200 kV。采用 Thermo Fisher Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国)分析材料的组成与元素价态。通过 PerkinElmer Avio 200 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 美国)准确测定材料中过渡金属元素的含量。

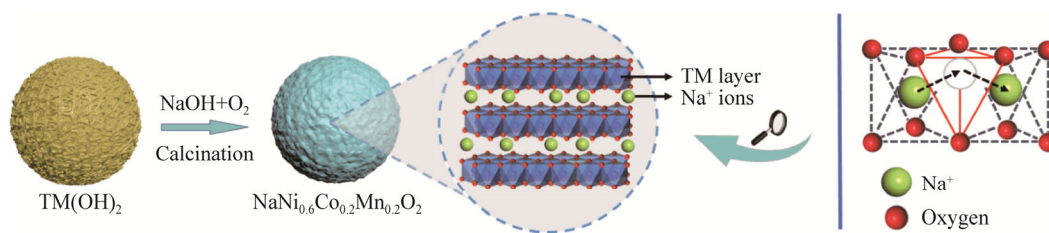


图 1 O3 型- $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极的工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the process flow of O3- $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode

1.3 电化学测量

将所制备的材料(活性材料)(88%, 质量分数)、乙炔黑(6%)和聚偏二氟乙烯(6%)混合于 NMP 中形成具有一定黏度的浆料, 将所得浆料涂布到铝箔上并在真空烘箱中 80 °C 干燥 5 h 得到极片, 裁切成直径为 14 mm 的圆片, 每个极片上活性材料质量负载约为 $(3.0 \pm 0.15) \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 制成的正极和钠金属负极由玻璃纤维隔膜(Whatman)隔开, 电解液为 1 mol/L NaClO_4 (EC 和 DEC 体积分数比为 1%:1%, 5% FEC)。在充满 Ar 的手套箱中制备 CR2032 型纽扣电池。恒流模式下电池以 0.1 C (1 C = $150 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) 速率在 1.5~4.2 V 电压范围内工作, 并使用恒温箱(ARBIN LBT21084, SN: 208575)在恒温 25 °C 分别测试了倍率性能(0.2~5.0 C)和其在 1 C 倍率下的循环稳定性; 使用电化学工作站在 1.5~4.5 V 范围内以 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 进行循环伏安(CV, CHI760E)测试, 电化

学阻抗谱(EIS, Bio-Logic SAS)测量使用 5 mV 的交流电压振幅, 频率范围为 10 mHz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 2 为 NNCM622 的 XRD 谱与 NNCM622-750 的 XPS 谱。由图 2a~图 2d 可见, 3 种样品的 XRD 衍射峰与标准 PDF 卡片(JCPDS 20-1115)相对应, 均保持了六方晶系 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构($R\bar{3}m$ 空间群)^[4], (006)/(102)峰表现出明显的分裂, 表明所合成的样品具有良好的层状结构; Rietveld 精修计算的晶格参数与先前报道的 O3 型-NNCM622 的晶格参数一致, 表 1 列出了样品 NNCM622-700、样品 NNCM622-750 和样品 NNCM622-800 Rietveld 精修后的具体数据。由于富镍正极材料对空气敏感导致结晶度低, 所以 3 种温度的 XRD 谱噪声现象很严

重^[22-25]; 样品 NNCM622-750 样品的衍射峰强且尖锐, 说明结晶度相对最优, 而 700 °C 煅烧温度过低,

材料的结晶性较差, 800 °C 煅烧温度过高时, 钠盐在煅烧过程中过度损失导致电化学性能不佳。

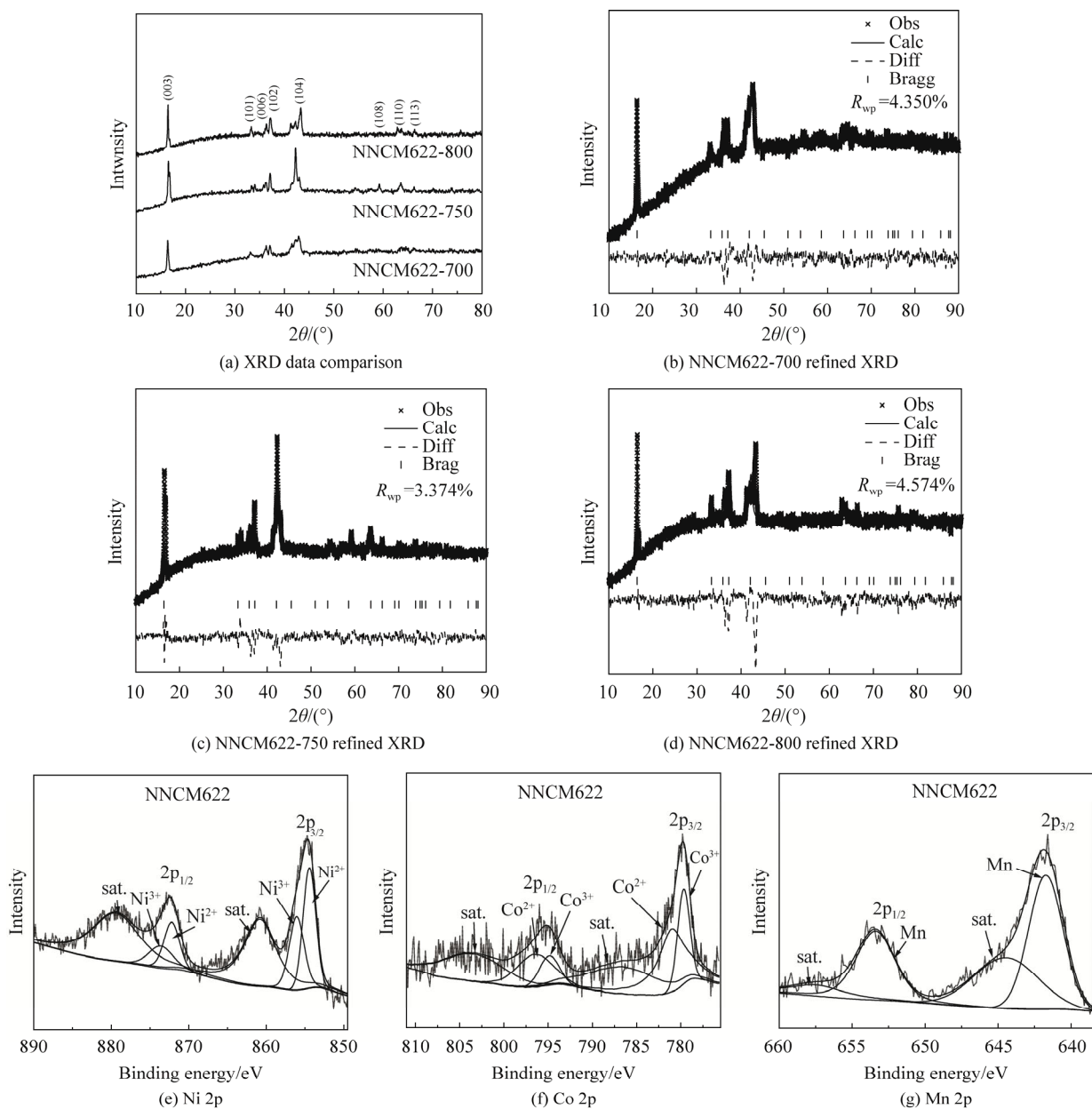


图 2 NNCM622 的 XRD 谱与样品 NNCM622-750 的 XPS 谱

Fig. 2 XRD patterns of NNCM622 and XPS patterns of sample NNCM622-750

表 1 NNCM622-700、NNCM622-750 和 NNCM622-800 样品的 XRD 精修结果

Table 1 Rietveld refinement results of samples NNCM622-700, NNCM622-750 and NNCM622-800 materials

Sample No.	$a/\text{\AA}$	c/a	$V/\text{\AA}^3$	$R_{\text{wp}}/\%$
NNCM622-700	3.015	5.315	126.384	4.350
NNCM622-750	3.012	5.323	126.464	3.374
NNCM622-800	3.020	5.303	126.172	4.574

通过 X 射线光电子能谱(XPS)进一步研究了 NNCM622-750 正极材料的化学组成和价态分布,

Ni、Co 和 Mn 的窄谱如图 2e~图 2g 所示。由图 2e~图 2g 可见, Ni 2p 光谱显示一对 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}, 结合能(BE)分别位于 854.8 eV 和 872.4 eV, 表明 Ni 离子的价态为 Ni³⁺和 Ni²⁺的混合物^[26]; Co 2p 光谱中表明 Co 存在+2 价和+3 价 2 个价态, Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 2 个轨道处峰结合能分别为 779.7 eV 和 795.2 eV^[27], 与 Co 的特征峰吻合; Mn 作为框架结构, 不供电化学容量, 但起到了稳定结构的作用, 有助于增强电池的结构稳定性和安全性^[28-29]。

图 3 为样品 NNCM622-700、样品 NNCM622-750 和样品 NNCM622-800 样品的扫描电子显微镜(SEM)照片。由图 3 可以看出, 3 个样品的二次颗粒球形度良好, 单个颗粒是由众多不规则的长方体一次颗粒团聚形成球形形貌, 一次颗粒的尺寸存在明显的区别, 随着煅烧温度的升高, 一次颗粒的尺寸呈现出先减后增的趋势(在 750 °C 烧制的

一次颗粒尺寸最小)。700 °C 煅烧温度太低, 前驱体与钠源反应不充分, 所以一次颗粒尺寸较大, 团聚颗粒结晶性较差。750 °C 下样品反应充分, 一次颗粒尺寸均匀, 呈现出显著的一次颗粒细化特征, 二次颗粒的形貌演化呈现出高度规整的球形形貌, 表面粗糙度显著提升, 800 °C 煅烧温度过高时, 由团聚形成的球形颗粒破碎, 造成材料晶格缺陷。

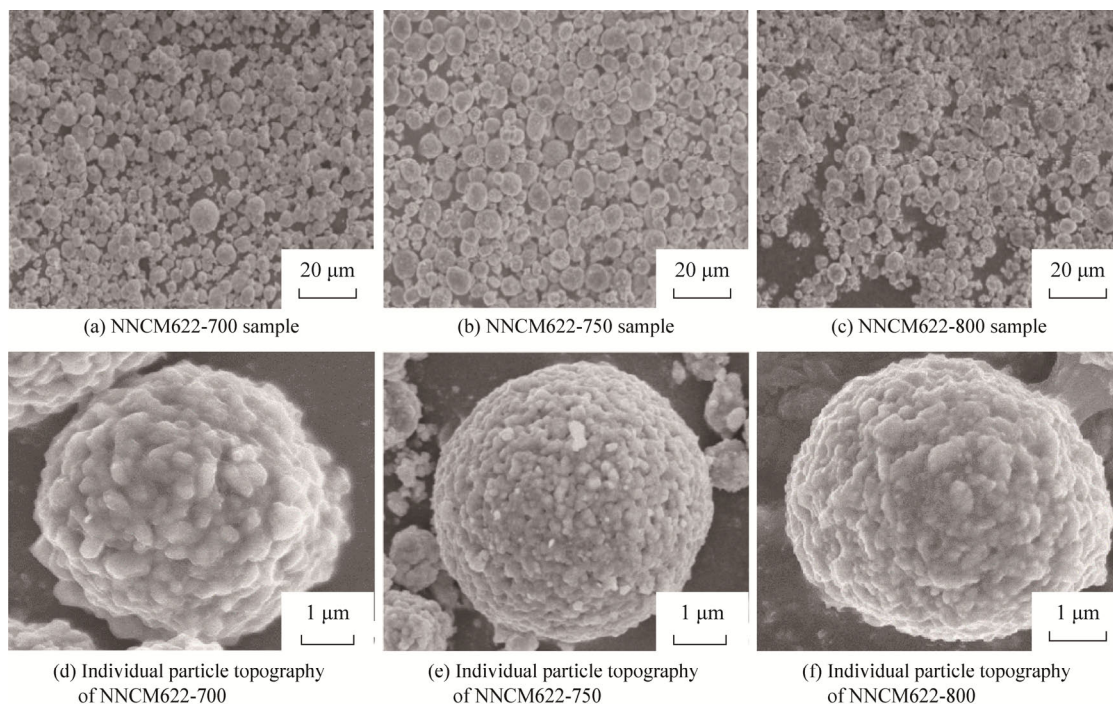


图 3 NNCM622 的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of NNCM622

表 2 为 3 种材料的 ICP 测试结果。由表 2 可以看出, Ni、Co 和 Mn 的摩尔比接近 6:2:2, 且 Na 的摩尔量在 1.0~1.1 左右, 证明采用高温固相法成功制备了 O3 型-NNCM622 材料。

表 2 3 种材料的 ICP 测试结果

Table 2 ICP elemental measurement results of three materials

Sample No.	Molar ratio			
	Na	Ni	Co	Mn
NNCM622-700	1.09	0.64	0.18	0.18
NNCM622-750	1.10	0.64	0.20	0.16
NNCM622-800	1.08	0.62	0.19	0.19

图 4 为 NNCM622-750 样品透射电子显微镜(TEM)照片。由图 4 可见, TEM 照片所显示的颗粒形貌与 SEM 照片所显示的吻合, 展示出结晶良好的 O3 型层状结构, 晶面间距为 0.2634 nm, 与(102)晶面高度一致^[4], 较大的层间距有利于 $\text{Na}^+(\text{R}_{\text{Na}}^+=0.102 \text{ nm})$

扩散。此外, EDS 元素图可以看出, 材料中的 Na、Ni、Co 和 Mn 元素均匀分布。

2.2 电化学性能分析

图 5 为样品 NNCM622-700、样品 NNCM622-750、样品 NNCM622-800 材料电化学性能。由图 5a~图 5d 可见, 样品 NNCM622-750 在 0.1C 的初始放电比容量为 $150.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 初始库仑效率为 86.5%, 明显高于样品 NNCM622-700 的 $119.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 NNCM622-800 的 $97.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$; 在低于或高于最佳煅烧温度时, 首次放电比容量和库仑效率都明显降低, 这是因为较低煅烧温度合成的样品钠化不完全, 有未完全反应的钠源残留在表面, 极大地增加材料的阻抗, 较高的煅烧温度使钠源在煅烧过程中严重挥发, 材料未充分的钠化, 导致合成后材料晶体结构存在缺陷, Na^+ 迁移时的阻抗更大, 嵌入/脱出效率越低^[30], 因此, 合适的烧制条件对材料首次放电比容量和库仑效率至关重要。同时,

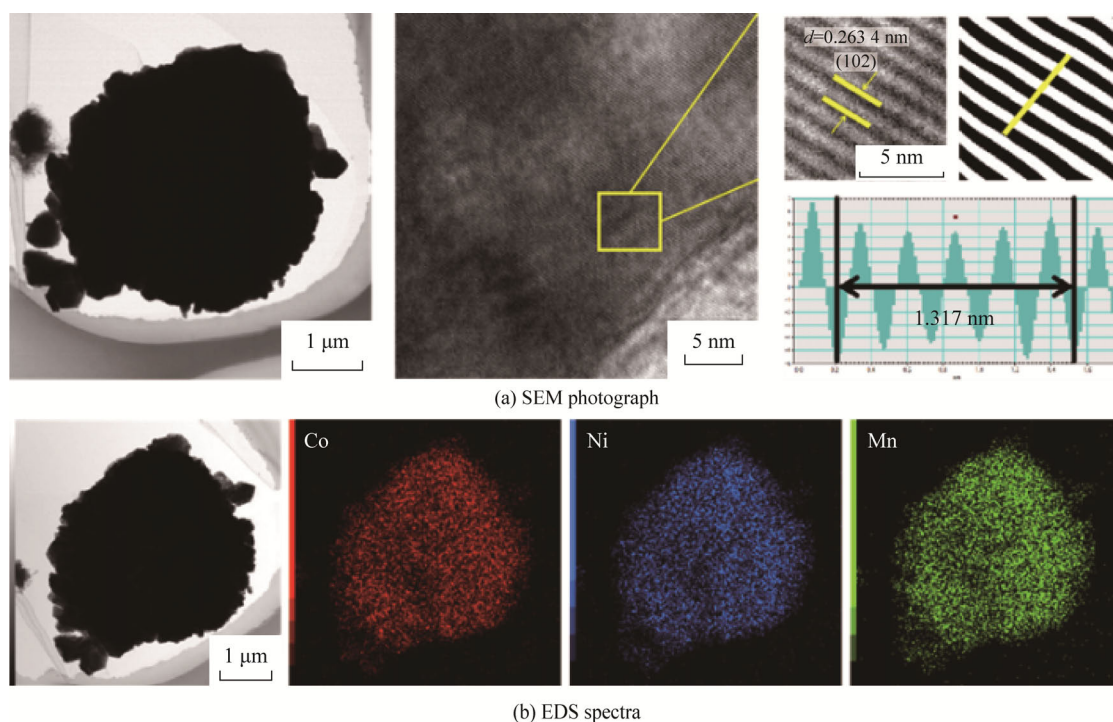


图 4 样品 NNCM622-750 的 TEM 照片及 EDS 能谱
Fig. 4 TEM images and EDS spectra of sample NNCM622-750

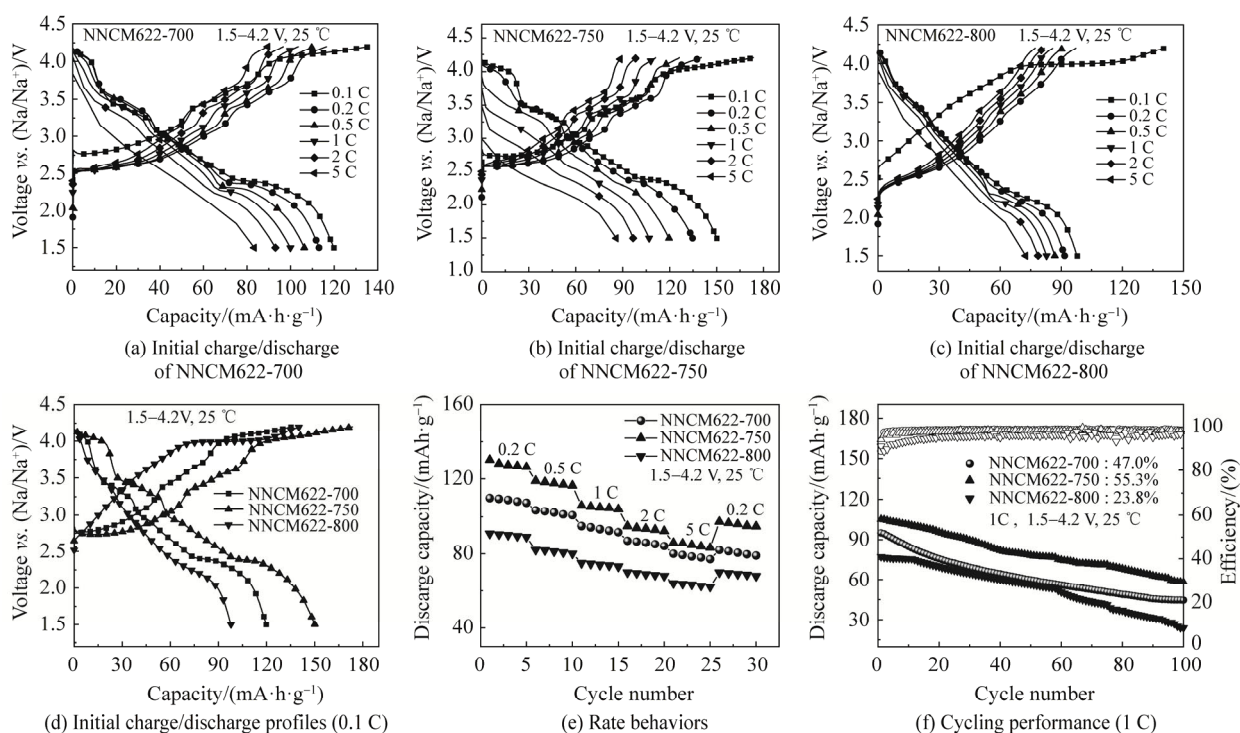


图 5 NNCM622-700、NNCM622-750、NNCM622-800 材料电化学性能
Fig. 5 Electrochemical properties of samples NNCM622-700, NNCM622-750 and NNCM622-800

合成温度也在很大程度上影响着正极材料的倍率性能。由图 5e 可以看出, 样品 NNCM622-750 的倍率性能最佳, 其在 1 C、2 C 和 5 C 高电流密度下放电比容量分别为 106 、 $95 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $86.1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

为了测试样品 NNCM622-700、样品 NNCM622-750 和样品 NNCM622-800 3 种正极材料循环稳定性, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测试了其在 1 C 高电流密度循环 100 圈后的放电比容量, 如图 5f 所示。由图 5f 可见, 循环 100 圈

后, NNCM622-750 样品保持着最高的放电比容量, 容量保持率可达 55.3%, 这是因为 O3 型- Na_xTMO_2 中的 Na 含量较高($x \geq 0.8$)提供了较高的初始放电容量, 但在长循环过程中, Na^+ 过多嵌入会引发 Jahn-Teller 效应和 TMO_2 结构畸变, 破裂的晶体碎片阻碍 Na^+ 扩散通道, 导致循环性能变差^[31]。目前, 长循环容量保持率较低是阻碍 O3 型- Na_xTMO_2 正极材料快速发展的因素^[32–38]。

样品 NNCM622-750 正极表现出优越的初始放电容量、较好的倍率性能和循环稳定性, 为了进一步探究煅烧温度对高镍 O3 型-NNCM622 正极材料可逆性能的影响机理, 对其进行了循环伏安(CV)测试, 结果如图 6a 所示。由图 6a 可见, 在 2.3 V 和 2.7 V 附近呈现出 1 对明显的氧化还原峰, 对应

$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原反应的发生^[4], 其中, 样品 NNCM622-750 正极电位差(ΔV)值最小为 0.4 V, 表明 750 °C 合成材料的电极反应可逆性更高, 低于或高于该煅烧温度不利于高镍 O3 型-NNCM622 正极材料的 Na^+ 扩散。图 6b 在 1.5~4.5 V 的电压范围内, 对样品 NNCM622-750 阴极进行 1、2 和 3 圈循环后的 CV 测试, 随着循环次数的加剧, 可逆性逐渐变差, 氧化还原电对越来越钝化, 极化现象越来越大。因此, 适宜的煅烧温度会在一定程度上提高材料的可逆性。利用电化学阻抗谱(EIS)来分析 Na^+ 扩散动力学和计算 Na^+ 扩散速率, 图 6c 中高频区的半圆直径代表电解液与电极界面的电荷传输引起的阻抗^[39], 拟合可得到样品 NNCM622-750 的 R_{ct} 值为 327.1 Ω , 远低于样品 NNCM622-700 的 346.6 Ω 和样品

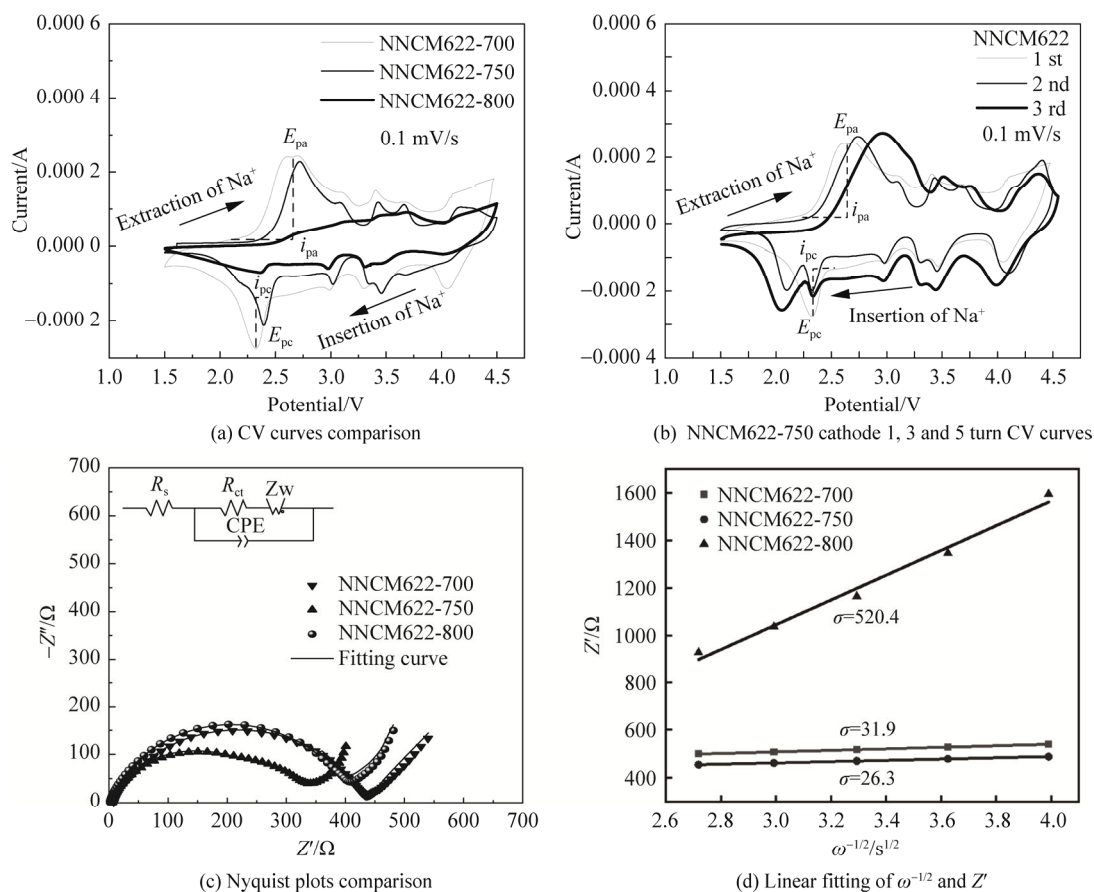


图 6 NNCM622 的 CV、EIS 图以及 $\omega^{-1/2}$ 和 Z' 的线性拟合图
Fig. 6 CV, EIS curves of NNCM622 and linear fitting plots of $\omega^{-1/2}$ and Z'

表 3 EIS 拟合数据结果
Table 3 EIS fitting results

Sample No.	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$D_{\text{Na}^+} \times 10^{19}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
NNCM622-700	4.77	346.6	51 200
NNCM622-750	1.62	327.1	75 300
NNCM622-800	7.36	415.1	192

NNCM622-800 的 415.1 Ω , 可知样品 NNCM622-750 的阻抗值最低, 说明 Na^+ 迁移速度更快, 其电化学性能更好; 后半段低频区的斜率越大说明电路对低频信号的响应速度很快, 电路的稳定性更好^[40], 样品 NNCM622-700、样品 NNCM622-750、样品

NNCM622-800 正极的 Warburg 系数 σ 分别为 520.4、26.3、31.9, 进一步说明样品 NNCM622-750 拥有最优的 Na⁺ 扩散速率。 D_{Na^+} 与低频区域的斜线有关, 低频区域 $\omega \rightarrow 0$, 沃堡因子 σ 和 D_{Na^+} 计算公式如下:

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$D_{\text{Na}^+} = \frac{1}{2} \left[\frac{V_m}{FA\sigma} \left(-\frac{dE}{dX} \right) \right] \quad (2)$$

式中: F 为法拉第常数; A 为电极片面积。由于电压曲线中存在电压平台, $\frac{dE}{dX}$ 很难得到准确的值, 通过变换得到如下公式:

$$D_{\text{Na}^+} = \frac{R^2 T^2}{2n^4 F^4 A^2 C_{\text{Na}^+}^2 \sigma^2} \quad (3)$$

式中: R 为气体常数; T 为绝对温度; C_{Na^+} 为 Na⁺ 的浓度。通过计算得出样品 NNCM622-700、样品 NNCM622-750、样品 NNCM622-800 正极的 D_{Na^+} 分别为 5.12×10^{-15} 、 7.53×10^{-15} 、 $1.92 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 这表明 750 °C 制备的 O3 型-NNCM622 拥有更高的 Na⁺ 扩散速率, 与其优异倍率性能相吻合。

3 结论

采用高温固相法在 3 种温度下探索富镍 O3 型-NNCM622 正极材料的最佳合成条件, 并对其微观组织和电化学性能进行了研究。在 750 °C 煅烧 24 h 条件下制备的 O3 型-NNCM622 正极材料, 由于优异的结构和组分间的协同效应, 使样品 NNCM622-750 正极拥有更好的结晶度、层状结构以及最低的 Na⁺ 扩散势垒, 使其具有较高的初始放电比容量(0.1 C 下 150.5 mA·h·g⁻¹、库仑效率为 86.5%)、优异的倍率性能(5 C 下放电比容量为 85.9 mA·h·g⁻¹)和较高循环稳定性(1 C 下循环 100 次容量保持率为 55.3%)。适宜的煅烧温度会提高正极材料的可逆性和循环性能, 提升高镍 O3 型-NNCM622 正极材料的结构稳定性和电化学性能。采用简单且低成本的制备工艺, 制备了具有优异电化学性能的富镍 O3 型-NNCM622 正极材料, 为解决下一代 NIBs 层状阴极材料热处理环节带来的棘手挑战提供一定的指导。

参考文献:

[1] 韩嘉俊, 温敏, 郑其林, 等. 调控钠位点占比设计高性能 P2 型钠电正极材料[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(6): 2016–2023.
HAN Jiajun, WEN Min, ZHENG Qilin, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(6): 2016–2023.

[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] HWANG J Y, MYUNG S T, CHOI J U, et al. Resolving the degradation pathways of the O₃⁻ type layered oxide cathode surface through the nano-scale aluminum oxide coating for high-energy density sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(45): 23671–23680.

[4] LI X Y, LIANG L W, SU M S, et al. Multi-level modifications enabling chemomechanically stable Ni-rich O₃⁻ Layered cathode toward wide-temperature-tolerance quasi-solid-state Na-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2023, 13(9): 2203701.

[5] YU T Y, HWANG J Y, BAE I T, et al. High-performance Ti-doped O₃⁻ type Na [Ti_x(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2})_{1-x}]O₂ cathodes for practical sodium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2019, 422: 1–8.

[6] SATTAR T, SIM S J, JIN B S, et al. Improving the cycle stability and rate performance of LiNi_{0.91}Co_{0.06}Mn_{0.03}O₂ Ni-rich cathode material by La₂O₃ coating for Lithium-ion batteries[J]. Curr Appl Phys, 2022, 36: 176–182.

[7] 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.

[8] 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.

[9] 李文明, 邱茂琴, 杨则恒, 等. 共沉淀法制备锂离子电池 0.5Li₂MnO₃·0.5LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 富锂锰基正极材料[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 174–181.
LI Wenming, QIU Maoqin, YANG Zeheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 174–181.

[10] ZHANG L M, ZHANG Y H, SU Z, et al. Synthesis and electrochemical characterization of α-NaMnO₂ as a cathode material for hybrid Na/Li-ion batteries[J]. Int J Electrochem Sci, 2019, 14(3): 2422–2429.

[11] TANG G X, CHEN Z W, LIN Z Y, et al. K⁺-doped P2-Na_{0.67}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂ cathode for highly enhanced rate performance sodium-ion battery[J]. J Alloys Compd, 2023, 947: 169482.

[12] CHEN Y W, WANG S Y, JIE Y L, et al. Synthesis and electrochemical investigation of O₃⁻ Type high-nickel NCM cathodes for sodium-ion batteries[J]. Chem Res Chin Univ, 2021, 37(2): 280–285.

[13] ZHAO C L, WANG Q D, YAO Z P, et al. Rational design of layered oxide materials for sodium-ion batteries[J]. Science, 2020, 370(6517): 708–711.

[14] ZHAO X H, HOU L J, LIU Q, et al. Insights into the capacity fading and failure mechanism of an O₃⁻ NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ layered oxide cathode material for sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2024, 12(21): 12443–12451.

[15] SHEPARD R, BRENNAN S, JURAN T R, et al. Ab initio determination of a simultaneous dual-ion charging mechanism for Ni_{0.25}Mn_{0.75}O₂ through redox reactions of Ni²⁺/Ni⁴⁺ and O₂⁻/O⁻[J]. J Mater Chem A, 2022, 10(36): 18916–18927.

[16] LEI Z Q, GUO Y J, WANG E H, et al. Layered oxide cathode-electrolyte interface towards Na-ion batteries: Advances and perspectives[J]. Chem Asian J, 2022, 17(12): e202200213.

[17] BI Y J, LI Q Y, YI R, et al. To pave the way for large-scale electrode

- processing of moisture-sensitive Ni-rich cathodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2022, 169(2): 020521.
- [18] GAO Y, ZHANG H, PENG J, et al. A 30-year overview of sodium-ion batteries[J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(6): e464.
- [19] LIU G Q, WEN L, LI Y, et al. Synthesis and electrochemical properties of P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ [J]. *Ionics*, 2015, 21(4): 1011–1016.
- [20] CHOI J, KIM K H, JUNG C H, et al. A P2-type $\text{Na}_{0.7}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ cathode with excellent cyclability and rate capability for sodium ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(77): 11575–11578.
- [21] 王忠良, 王子晨, 陈昌建, 等. 相变材料在动力电池中的应用研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(6): 1065–1077.
WANG Zhongliang, WANG Zichen, CHEN Changjian, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(6): 1065–1077.
- [22] 菅夏琰, 金俊腾, 王瑶, 等. 钠离子电池层状氧化物正极材料研究进展[J]. *工程科学学报*, 2022, 44(4): 601–611.
JIAN Xiayan, JIN Junteng, WANG Yao, et al. *Chin J Eng*, 2022, 44(4): 601–611.
- [23] 王凡凡, 刘晓斌, 陈龙, 等. 室温钠离子电池关键材料研究进展[J]. *电化学*, 2019, 25(1): 55–76.
WANG Fanfan, LIU Xiaobin, CHEN Long, et al. *J Electrochem*, 2019, 25(1): 55–76.
- [24] 李苗苗, 邱祥云, 尹延鑫, 等. 钠离子电池层状氧化物正极材料改性研究进展[J]. *过程工程学报*, 2023, 23(6): 799–813.
LI Miaomiao, QIU Xiangyun, YIN Yanxin, et al. *Chin J Process Eng*, 2023, 23(6): 799–813.
- [25] ZUO W H, YANG Y. Synthesis, structure, electrochemical mechanisms, and atmospheric stability of Mn-based layered oxide cathodes for sodium ion batteries[J]. *Acc Mater Res*, 2022, 3(7): 709–720.
- [26] 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[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 47: 500–514.
- [27] CHAALI Y, DAHBI M, SABBAR E, et al. Comparative study of $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$ P-type cathode materials for sodium-ion batteries: Combustion synthesis and combined analysis of structural, electrical, and dielectric properties[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(21): 33607–33617.
- [28] YU J X, YU H F, ZHOU L L, et al. Trace Ti/Mg Co-doped O_3^- type layered oxide cathodes with enhanced kinetics and stability for sodium-ion batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2024, 649: 159121.
- [29] ZHAO L N, ZHANG T, LI W, et al. Engineering of sodium-ion batteries: Opportunities and challenges[J]. *Engineering*, 2023, 24: 172–183.
- [30] SUN Y, WANG H, MENG D C, et al. Degradation mechanism of O_3^- type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials during ambient storage and their *in situ* regeneration[J]. *ACS Appl. Energy Mater*, 2023, 4(3), 2061–2067.
- [31] CHANG Y J, XIE G H, ZHOU Y M, et al. Enhancing storage performance of P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ cathode materials by Al_2O_3 coating[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2022, 32(1): 262–272.
- [32] SU G Q, ZHENG H Q, CHEN H, et al. Ca/Mg dual-doping P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ cathode material for sodium ion batteries[J]. *Mater Lett*, 2023, 331: 133425.
- [33] ZYBERT M, RONDUDA H, OSTROWSKI A, et al. Structural analysis and electrochemical investigation of dual-doped NMC622 cathode material: Effect of sodium and neodymium on the performance in Li-ion batteries[J]. *Energy Rep*, 2023, 10: 1238–1248.
- [34] WEI T T, LIU X, YANG S J, et al. Regulating the electrochemical activity of Fe–Mn–Cu-based layer oxides as cathode materials for high-performance Na-ion battery[J]. *J Energy Chem*, 2023, 80: 603–613.
- [35] YUAN Y L, WANG X, JIANG J C, et al. Li-doped layered $\text{Na}_{1.0}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ cathode with enhanced electrochemical performance for sodium-ion batteries[J]. *J Electron Mater*, 2023, 52(6): 3509–3516.
- [36] WANG Y C, KIM P S, LU D J, et al. A study of Cu doping effects in P2- $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}(\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2-x})\text{O}_2$ layered cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Batter Supercaps*, 2020, 3(4): 376–387.
- [37] CHEN Y H, LI Y Z, WANG G Z, et al. Synthesis and characterization of $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.3}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}$) cathode materials for lithium ion battery[J]. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed*, 2012, 27(2): 212–216.
- [38] SOLOY A, FLAHAUT D, ALLOUCHE J, et al. Effect of particle size on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ layered oxide performance in Li-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(5): 5617–5632.
- [39] 刘欢庆, 高旭, 陈军, 等. 钠离子电池层状氧化物正极: 层间滑移, 相变与性能[J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(5): 1327–1339.
LIU Huanqing, GAO Xu, CHEN Jun, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2020, 9(5): 1327–1339.
- [40] 周肇国, 徐艳辉. 锂离子电池中 Li^+ 扩散系数的测定方法[J]. *电池*, 2022, 52(2): 213–217.
ZHOU Zhaoguo, XU Yanhui. *Battery Bimon*, 2022, 52(2): 213–217.

Influence of Heat Treatment Optimization on Performance of O_3 -Type Layered $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode for Sodium-Ion Batteries

ZHAO Xinxin, GUO Yan, RUAN Qixuan, LI Boning, LI Yuliang, YAN Xiaoyan, ZHANG Xiaohua
(Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Extended Abstract

Introduction Sodium-ion batteries (NIBs) have attracted much attention as promising alternatives to lithium-ion batteries due to the natural abundance of sodium, low cost, and enhanced safety. Among various cathode materials, layered transition metal oxides, particularly O_3 -type structures, are considered highly attractive due to their high specific capacity, moderate operating voltage, and facile synthesis. High-nickel ternary oxides such as $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NNCM622) exhibit superior capacity and economic

viability, making them candidates for next-generation NIBs. However, the electrochemical performance of these materials is highly sensitive to synthesis conditions, especially the heat treatment process, significantly affecting the crystallinity, morphology, and structural stability. This work was to investigate the influence of calcination temperature on the structure, morphology, and electrochemical properties of O3-type NNCM622 cathode materials synthesized via a conventional solid-state reaction.

Method In the preparation of O3-type NNCM622 cathode materials, stoichiometric amounts of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ precursor and NaOH (with a 5% excess of sodium source) were thoroughly mixed and subsequently calcined in an oxygen atmosphere at 700, 750 °C and 800 °C for 24 hours, yielding the final products denoted as NNCM622-700, NNCM622-750, and NNCM622-800, respectively.

Results and discussion The X-ray diffraction(XRD) patterns show that all the samples crystallize in an O3-type layered structure (space group R-3m). The clear splitting of the (006)/(012) and (018)/(110) diffraction peaks indicates a well-developed layered structure. The Rietveld refinement reveals that the sample calcined at 750 °C (*i.e.*, NNCM622-750) possesses the lowest refinement discrepancy factor ($R_{\text{wp}} = 3.374\%$) and optimal crystallinity. In contrast, the sample NNCM622-700 has a poorer crystallinity due to incomplete reaction at a lower temperature, while the sample NNCM622-800 likely suffers from sodium volatilization and potential structural distortions at a higher temperature. The X-ray photoelectron spectra (XPS) on the sample NNCM622-750 indicate the coexistence of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, Co, and Mn in the material, which is consistent with the expected valence states for this composition. The inductively coupled plasma optical emission spectra (ICP-OES) show that the elemental compositions of all the samples are close to the theoretical stoichiometry.

The images of scanning electron microscopy (SEM) reveal that all the samples consist of spherical secondary particles with the sizes of 2–10 μm formed due to the agglomeration of numerous primary particles. The sample NNCM622-700 has larger primary particles due to insufficient reaction, whereas the sample NNCM622-800 exhibits over-sintering and particle cracking. The images of transmission electron microscopy (TEM) and the mapping of energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS) of the sample NNCM622-750 further confirm its well-crystallized layered structure with an interplanar spacing of 0.263 nm, corresponding to the (102) plane, and a homogeneous distribution of elements Na, Ni, Co, and Mn.

The electrochemical performance is evaluated in half-cells versus sodium metal. The NNCM622-750 cathode has a high initial discharge capacity of $150.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1 C (1 C = $150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) within the voltage window of 1.5–4.2 V, with a high initial Coulombic efficiency of 86.5%. This cathode also demonstrates a superior rate capability, retaining discharge capacities of 106, 95 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ and 85.9 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1 C, 2 C, and 5 C, respectively. After 100 cycles at 1 C, this cathode maintains 55.3% of its initial capacity, showing a better cycling stability than the other two samples. In contrast, the NNCM622-700 and NNCM622-800 cathodes deliver lower initial capacities (*i.e.*, 119.8 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ and 97.8 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively) and suffer from more rapid capacity decay. This performance degradation is attributed to incomplete sodiation (for NNCM622-700) and sodium loss/structural defects (for NNCM622-800), increasing the electrode impedance and hindering Na^+ diffusion.

The cyclic voltammetry (CV) curves of the NNCM622-750 cathode shows a pair of well-defined redox peaks around 2.3/2.7 V, corresponding to the $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ redox reaction. The minimum peak potential separation ($\Delta V = 0.4 \text{ V}$) for NNCM622-750 indicates the lowest polarization and optimum reaction reversibility among the three samples. The electrochemical impedance spectra (EIS) reveal that the NNCM622-750 electrode has the minimum charge-transfer resistance (*i.e.*, $R_{\text{ct}} = 327.1 \Omega$). Furthermore, based on the Warburg coefficient derived from the EIS data, the maximum Na^+ diffusion coefficient (D_{Na^+}) for NNCM622-750 (*i.e.*, $7.53 \times 10^{-15} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) can be obtained, compared to that for NNCM622-700 (*i.e.*, $5.12 \times 10^{-15} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) and NNCM622-800 (*i.e.*, $1.92 \times 10^{-17} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$). These results corroborate its superior rate performance.

Conclusions The nickel-rich O3-type NNCM622 cathode materials were synthesized by a high-temperature solid-state reaction method, and their microstructures and electrochemical properties were investigated. The O3-type NNCM622 cathode material prepared under calcination at 750 °C for 24 h exhibited a superior crystallinity, a well-defined layered structure, and the minimum Na^+ diffusion barrier due to its excellent structural and compositional synergy. As a result, the NNCM622-750 cathode delivered the maximum initial discharge specific capacity (*i.e.*, $150.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1 C with a coulombic efficiency of 86.5%), superior rate performance (*i.e.*, $85.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at 5 C), and relatively high cycling stability (*i.e.*, capacity retention of 55.3% after 100 cycles at 1 C). An appropriate calcination temperature could enhance the reversibility and cycling performance of the cathode material, thereby improving the structural stability and electrochemical properties of nickel-rich O3-type NNCM622 cathodes. This work could present a simple and low-cost preparation process for synthesizing nickel-rich O3-type NNCM622 cathode materials with superior electrochemical performance, offering valuable insights for addressing the challenges associated with heat treatment in the development of next-generation layered cathode materials for sodium-ion batteries.

Keywords sodium-ion battery; layered oxide; high-nickel ternary cathode; sodium nickel cobalt manganese oxide