Cu/Ti 掺杂的 $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ 制备及其电化学性能研究①

刘呈缵[1]，王魁[2,3,4]，蒋泽军[3,5]

（1.桂林理工大学南宁分校，广西 南宁 530001；2.广西桂物金岸制冷空调技术有限责任公司，广西 南宁 530200；3.广西壮族自治区光储直柔工程研究中心，广西 南宁 530007；4.广西桂物节能集团有限公司，广西 南宁 530200；5.广西机电职业技术学院 绿色建筑与低碳技术学院，广西 南宁 530007）

摘 要：针对 O3-$NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$正极材料在循环过程中晶体结构坍塌和离子扩散速率较低等问题，采用简易的高温固相法合成了 Cu^{2+}和 Ti^{4+}双金属掺杂的 $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$钠离子电池正极材料，探究了 Cu^{2+}和 Ti^{4+}过渡金属离子掺杂对 $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$正极材料晶体结构、微观形貌和电化学性能的影响。结果表明，$NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$正极材料呈现层状形貌，在 2~4 V 电压范围内 0.1*C*倍率下的首次放电比容量达到 96.7 mAh/g，同时充放电曲线平缓，说明 $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$正极材料的相变较少，0.1*C*倍率下循环 100 次后的容量保持率为 75.5%，$NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$正极材料在相同电化学测试条件下首次放电比容量为 88.8 mAh/g，容量保持率为 61.3%。

关键词：钠离子电池；正极材料；$NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$；过渡金属离子；双金属掺杂；离子掺杂

中图分类号：TM911　　**文献标志码**：A　　doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.01.034

文章编号：0253-6099(2026)01-0202-05

Synthesis of Cu/Ti Doped $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ and Its Electrochemical Performance

LIU Chengzuan[1], WANG Kui[2,3,4], JIANG Zejun[3,5]

(1.*Guilin University of Technology at Nanning*, *Nanning* 530001, *Guangxi*, *China*; 2.*Guangxi Guiwu Jin'an Refrigeration & Air Conditioning Technology Co.*, *Ltd.*, *Nanning* 530200, *Guangxi*, *China*; 3.*Guangxi Engineering Research Center for Photovoltaic*, *Energy Storage*, *Direct Current and Flexibility*, *Nanning* 530007, *Guangxi*, *China*; 4.*Guangxi Guiwu Energy Conservation Co.*, *Ltd.*, *Nanning* 530200, *Guangxi*, *China*; 5.*School of Green Building and Low-Carbon Technology*, *Guangxi Technological College of Machinery and Electricity*, *Nanning* 530007, *Guangxi*, *China*)

Abstract: Considering collapse in crystalline structure and low diffusion rate of ions during the cycling of O3-$NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ cathode material, a Cu^{2+}-Ti^{4+} doped $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ cathode material for sodium-ion batteries was synthesized by adopting a high-temperature solid-state reaction. Effects of doping with transition metal ions (Cu^{2+} and Ti^{4+}) on the crystal structure, microstructure, and electrochemical performance of $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ were explored. Results reveal that the $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ cathode material has a lamellar structure. Within a voltage range of 2-4 V, it delivers an initial discharge specific capacity of 96.7 mAh/g at 0.1*C*, and presents smooth charge/discharge curves, indicating fewer phase transition for $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$. After 100 cycles at 0.1*C*, the capacity retention rate remains at 75.5%. In contrast, $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ cathode material delivers an initial discharge specific capacity of 88.8 mAh/g and retains 61.3% of such capacity under the same testing conditions.

Key words: sodium-ion battery; cathode materials; $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$; transition metal ions; dual-metal doping; ion doping

随着新能源汽车和储能业务快速发展，锂离子电池需求量激增。钠资源量较大，分布较广，钠离子电池逐渐成为锂离子电池的有效替代品[1-3]。影响钠离子电池性能的关键在于正极材料的选择[4]。O3 型层状

① **收稿日期**：2025-07-30
作者简介：刘呈缵(1997—)，男，湖南邵阳人，主要研究方向为光储直柔技术等。E-mail:1043937050@qq.com
通信作者：王魁(1982—)，男，河南南阳人，博士，主要研究方向为光储直柔及相关工程技术。E-mail:drwkui@163.com

过渡金属氧化物 $NaTMO_2$(其中 TM 表示过渡金属)电化学活性良好,合成工艺简单,被认为是极有吸引力的候选者。其中层状氧化物中 O3 型 $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料因具有原材料丰富、合成简单、理论比容量高(240 mAh/g)等优势而成为研究热点[5]。然而,$NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料存在循环过程中晶体结构坍塌和容量衰减等问题,限制了其实际应用[6-9]。针对这些问题,过渡金属离子掺杂是一种有效解决手段[10-11]。本文通过 Cu^{2+} 取代部分 Ni 和 Ti^{4+} 取代部分 Mn 构建了层状结构稳定的 $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ 正极材料(其中 Cu^{2+} 主要起电荷补偿作用,Ti^{4+} 主要用于稳定结构层,减少其不可逆相变),研究了 Cu^{2+} 和 Ti^{4+} 双金属掺杂对 $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 的结构形貌及其电化学性能的影响,可为抑制钠离子电池正极材料充放电过程中的结构相变、提升钠离子扩散动力学及循环稳定性提供依据。

1　实验

1.1　实验原料及方法

采用高温固相法合成 $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ 材料。按物质的量比 1∶0.4∶0.4∶0.1∶0.1 称取分析纯试剂 Na_2CO_3、NiO、MnO_2、CuO、TiO_2,将上述原材料放入行星球磨机进行球磨混合后放入管式炉中,在空气气氛下,以 5 ℃/min 的升温速率加热至 900 ℃后保温 12 h,得到的黑色粉末即为 $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$,标记为 NNMCTO。以相同工艺合成 $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$,标记为 NNMO。

1.2　材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)分析物相结构,采用场发射扫描电镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察材料的微观形貌,采用 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)研究元素价态。

1.3　电池组装与测试

将活性物质、导电碳、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8∶1∶1进行混合,滴入适量的 N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂(NMP)形成浆料后进行涂布,在真空干燥箱中 60 ℃下干燥 8 h,正极片直径为 12 mm,金属钠作为对电极。电解液由 1 mol/L 的 $NaClO_4$ 溶解在碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸乙烯酯(EC)按体积比 1∶1∶1混合的溶剂中构成。电池组装的全过程在充满氩气的手套箱中进行。采用新威 CT3008 型电池测试系统对扣式电池进行电化学测试。采用 CHI660E 型电化学工作站进行循环伏安(CV)测试和电化学交流阻抗(EIS)测试。

2　结果与讨论

2.1　结构与形貌分析

图 1 为高温固相法合成的 NNMO 和 NNMCTO 材料的 XRD 图谱。可以看出,2 个样品的衍射峰都可以被标记为六方 O3 型层状结构,空间群为 R-3m 菱形晶格,与标准卡(PDF#54-0887)上的特征峰相吻合。NNMCTO 材料的特征峰(003)和(104)分别位于16.8°和 41.9°处,只存在轻微的 NiO 相杂质,说明合成的 NNMCTO 材料结晶度较高。由 VESTA 程序绘制的 O3 型层状过渡金属氧化物的典型结构的示意图如图 2 所示,其中过渡金属层由沿 c 轴边缘的 TMO_6 八面体堆叠而成,具有作为 ABCABC 阵列的立方致密堆叠氧,并且 Na 容纳在层之间的八面体位置中。

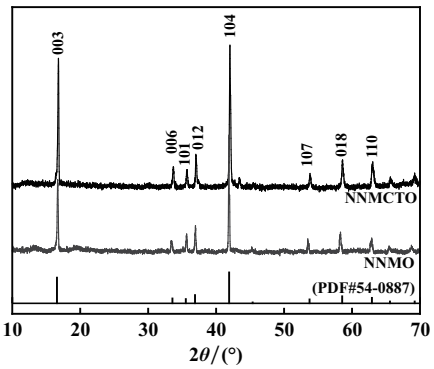


图 1　材料 XRD 图谱

Fig. 1　XRD spectra of materials

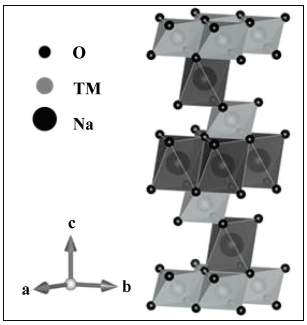
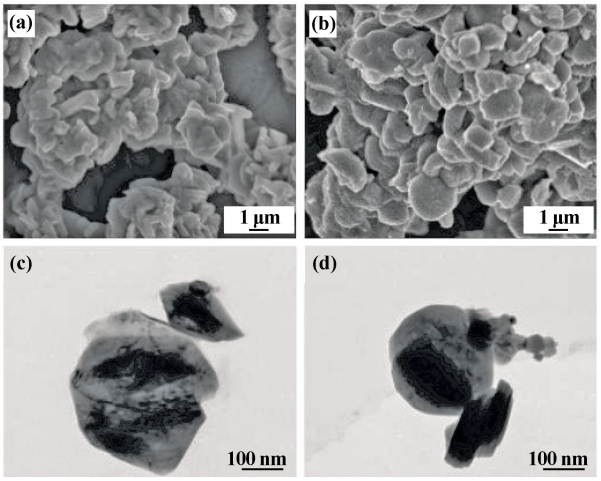


图 2　材料结构示意图

Fig. 2　Schematic drawing of material structures

图 3 为 NNMO 和 NNMCTO 的 SEM 和 TEM 图像。NNMO 材料颗粒较小,主要呈现不规则块状,大小约为 2 μm。NNMCTO 材料由具有锐利边缘的多层取向堆叠结构的块状颗粒组成,大小约为 1 μm。通过 TEM 图像可以清晰地看出 2 种材料都呈现块状形貌,NNMCTO 块状颗粒明显较小,出现了部分堆叠。这说明 Cu/Ti 双掺杂并没有破坏材料原有的层状结构。

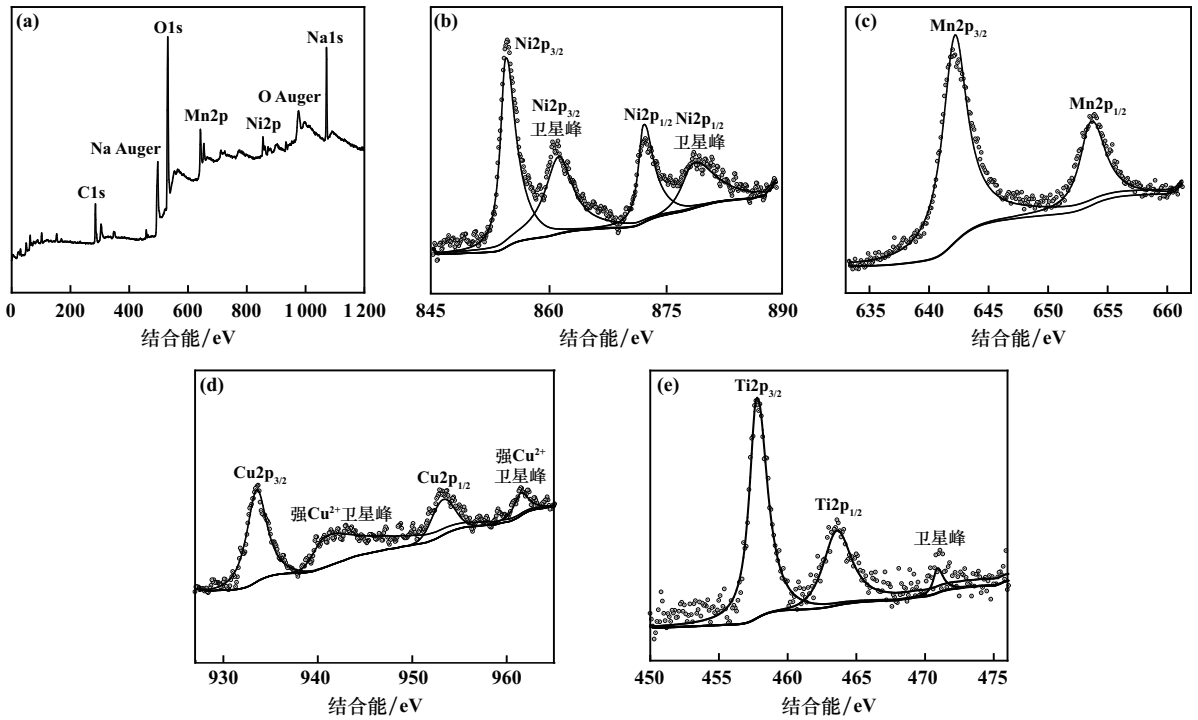


(a) NNMO,SEM; (b) NNMCTO,SEM;
(c) NNMO,TEM; (d) NNMCTO,TEM

图 3 NNMO 与 NNMCTO 的 SEM 和 TEM 图像

Fig. 3 SEM and TEM images of NNMO and NNMCTO

为探究 Cu/Ti 双掺杂对 NNMO 材料表面元素化学价态及配位环境的影响机制,采用 X 射线光电子能谱(XPS)对 NNMCTO 材料的表面化学状态进行了系统表征。通过 C1s 的结合能 284.85 eV 来校正材料的结合能,NNMCTO 的 XPS 图谱如图 4 所示。NNMCTO 的特征谱峰仅对应于 Na1s、Mn2p、Ni2p、O1s 及 C1s 的特征电子轨道,未检测到其他杂质元素的特征信号峰,证实双掺杂体系具有优异的合成纯度。其中C元素信号可能源于测试过程中表面吸附的环境碳污染。Ni2p 轨道的 XPS 图谱显示,$Ni2p_{3/2}$和 $Ni2p_{1/2}$轨道分别在结合能 854.5 eV 和 872.4 eV 处呈现典型 Ni^{2+}特征双峰。通过分峰拟合发现,$Ni2p_{3/2}$主峰在 861.3 eV 处存在显著卫星峰,该特征分裂进一步证实 Ni^{2+}的八面体配位构型[12]。未检测到 Ni^{3+}或其他高价态特征峰,表明双掺杂体系中镍元素以稳定二价态存在。Mn2p 轨道的 XPS 精细谱显示,$Mn2p_{3/2}$和 $Mn2p_{1/2}$分别在结合能 641.2 eV 和 652.8 eV 处观测到典型 Mn^{3+}特征双峰,证实了锰氧八面体 Jahn-Teller 畸变的存在,这不利于提升材料的电荷补偿能力和结构稳定性。Cu2p 轨道的 XPS 精细谱显示,$Cu2p_{3/2}$和 $Cu2p_{1/2}$分别在结合能 934.2 eV 和 954.1 eV 处观察到典型 Cu^{2+}特征双峰。值得注意的是,$Cu2p_{3/2}$主峰在 941.5 eV 处存在显著卫星峰,这一特征与 Cu^{2+}的八面体配位构型密切相关[13]。结合前面 Ni^{2+}与 Mn^{3+}/Mn^{4+}的价态分析,Cu^{2+}的引入可通过强氧键合作用优化晶格氧稳定性,进而协同提升材料的整体电化学性能[14]。Ti2p 轨道的 XPS 精细谱显示,$Ti2p_{3/2}$和 $Ti2p_{1/2}$分别在结合能 458.7 eV 和 464.4 eV 处观测到 TiO_2中 Ti^{4+}的特征双峰。$Ti2p_{3/2}$主峰在456.2 eV处未出现 Ti^{3+}的峰,且在 462.1 eV 处检测到微弱卫星峰,可能是源于配位氧的电荷转移效应,这表明钛元素以单一稳定的+4 价态存在。这种高价态掺杂抑制了 Jahn-Teller 畸变,为材料的循环稳定性提供了保证[15]。



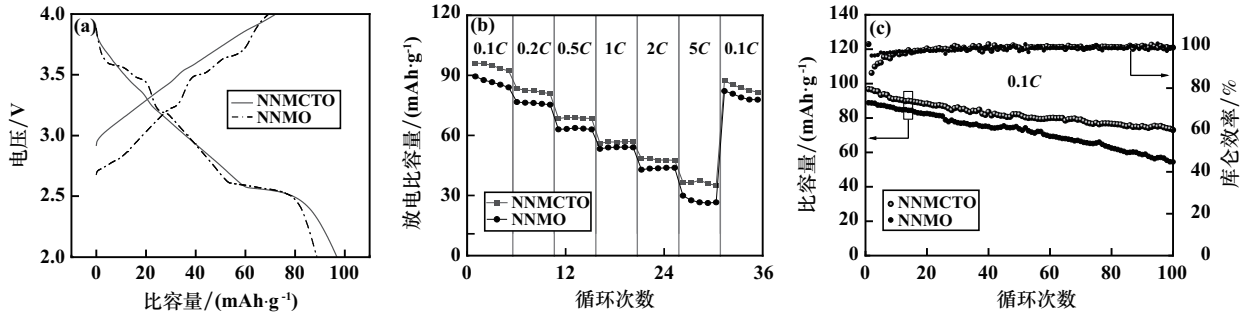
(a) 全谱图; (b) Ni2p; (c) Mn2p; (d) Cu2p; (e) Ti2p

图 4 NNMCTO 的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of NNMCTO

2.2　电化学性能测试

图 5 为 NNMO 和 NNMCTO 材料在 2~4 V 电压范围内的充放电曲线和倍率性能曲线。由图 5(a)可见,在 0.1*C*(1*C* = 240 mA/g)倍率下,NNMCTO 和 NNMO 的放电比容量分别为96.7 和 88.8 mAh/g。NNMCTO 在 3.0~3.8 V 区间呈现显著且平稳的电压平台,对应钠离子的脱嵌过程,表明 Cu/Ti 双掺杂优化了材料的相变可逆性。NNMO 电压曲线在 2.8~3.2 V 出现多个平台特征,反映其结构无序性导致极化加剧。由图 5(b)可见,在不同倍率下循环 5 圈,NNMCTO 在 0.1*C*、0.2*C*、0.5*C*、1*C*、2*C*、5*C* 倍率下的放电比容量分别为 92.0、80.4、68.0、56.4、47.0、34.3 mAh/g,明显高于 NNMO 相应的放电比容量(83.7、75.0、62.5、53.5、43.2、25.8 mAh/g),特别是在 5*C* 大倍率下,说明 Cu/Ti 双掺杂的 NNMCTO 材料具有优异的电子/离子导通性。从 5*C* 回到 0.1*C* 时,NNMCTO 的放电比容量依旧高于 NNMO 的值,证实其结构可逆性增强,归因于 Ti^{4+} 抑制的不可逆相变。由图 5(c)可见,NNMCTO 在 0.1*C* 倍率下循环100 次,放电比容量为 73 mAh/g,容量保持率为 75.5%,而 NNMO 相应的放电比容量为54.4 mAh/g,容量保持率仅 61.3%,差异源于 Cu/Ti 双掺杂对 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 畸变的抑制。NNMCTO 平均库仑效率高达 99.4%,NNMO 的库仑效率为 97.8%,表明其表面副反应显著减少。

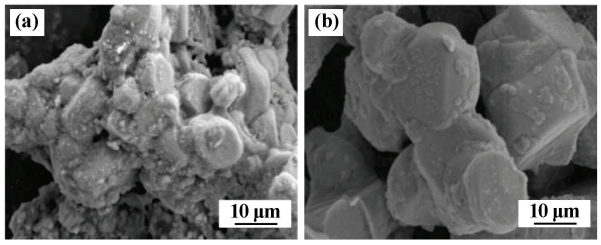


(a) 首次充放电曲线;(b) 不同倍率下放电曲线;(c) 0.1*C* 倍率下循环 100 次曲线

图 5　NNMO 和 NNMCTO 的电化学性能

Fig. 5　Electrochemical performance of NNMO and NNMCTO

图 6 为 NNMO 和 NNMCTO 电极材料循环 100 次后的 SEM 图。NNMO 的容量衰减主要归因于结构坍塌,颗粒间发生严重团聚,阻碍电解液渗透及钠离子扩散。而 NNMCTO 颗粒尺寸分布均匀,表面较为光滑,证实 Cu/Ti 掺杂有效缓冲了钠离子脱嵌产生的应力,增强了 Ti-O-Mn/Ni 键的强度,维持了结构完整性[16]。

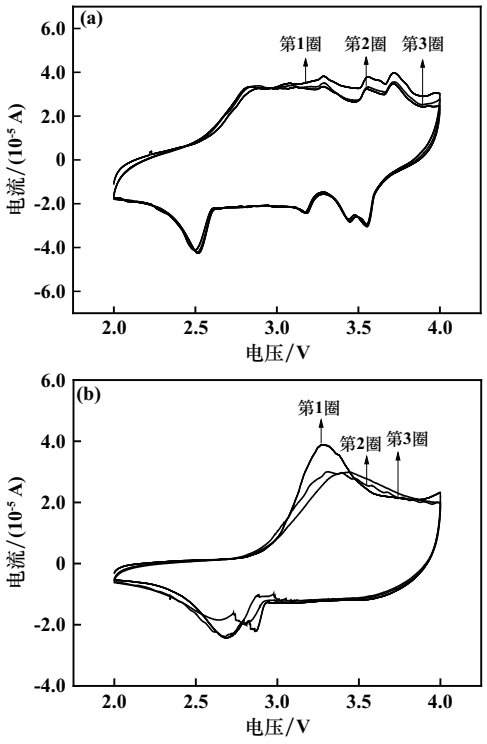


(a) NNMO;(b) NNMCTO

图 6　电极材料循环 100 次后的 SEM 图

Fig. 6　SEM images of materials after 100 cycling

图 7 为材料扫描速率 0.1 mV/s、2~4 V 电压范围内的循环伏安(CV)曲线。CV 测试结果表明,Cu/Ti 双掺杂 NNMCTO 材料较 NNMO 表现出显著优化的电化学可逆性与反应动力学特性。NNMO 的 CV 曲线出现了4 对氧化还原峰,这揭示了 Na^+ 在嵌入和脱嵌过



(a) NNMO;(b) NNMCTO

图 7　材料的 CV 曲线

Fig. 7　CV curves of materials

程中的复杂相变。通过 Cu/Ti 双掺杂进行局部化学调制后,NNMCTO 的 CV 曲线中相对高电压下的氧化还原峰受到抑制,使 NNMCTO 充电/放电曲线变得更平缓。此外,NNMCTO 在 2.5 V 处未出现副反应峰,这与其优异的循环稳定性密切相关[17]。

3 结论

1) XRD 分析结果表明,Cu/Ti 双掺杂的 $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ 呈现 O3 相,没有破坏材料原有层状结构,显著提升了材料的晶体结构稳定性。

2) Cu/Ti 掺杂有效缓冲了钠离子脱嵌产生的应力,Cu^{2+} 提升了电子导电性,提高了电化学活性。Ti^{4+} 一定程度上缓冲了钠离子脱嵌引发的体积变化。

3) $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ 在 0.1*C* 倍率下的放电比容量为 96.7 mAh/g,在 5*C* 大倍率下的放电比容量为 34.3 mAh/g。0.1*C* 倍率下循环 100 次后的放电比容量为 73 mAh/g,容量保持率为 75.5%。

参考文献(References):

[1] GU X X, GAO X W, YANG D R, et al. Two positive effects with one arrow: Modulating crystal and interfacial decoration towards high-potential cathode material[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024,92:216-223.

[2] ZARRABEITIA M, SALAZAR I, ACEBEDO B, et al. Stabilization of P2 layered oxide electrodes in sodium-ion batteries through sodium evaporation[J]. Communications Materials, 2024,5:130.

[3] CHEN D W, HE B, JIANG S, et al. Enhancing the structural stability and strength of P2-type layered oxide sodium ion battery cathodes by Zn/F dual-site doping[J]. Chemical Engineering Journal, 2025,510:161676.

[4] 陈国文,王畅,杨程响,等. 钠源对 P2 型 $Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 性能的影响[J]. 电池, 2025,55(4):691-698.
CHEN Guowen, WANG Chang, YANG Chengxiang, et al. Influence of sodium sources on the performance of P2 type $Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$[J]. Battery Bimonthly, 2025,55(4):691-698.

[5] 吴健博,周彤,李维,等. 钠离子电池层状正极材料专利综述[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):164-168.
WU Jianbo, ZHOU Tong, LI Wei, et al. Patent review on layered cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(4):164-168.

[6] DANG Y Z, XU Z, WU Y R, et al. Boron-doped high-entropy oxide toward high-rate and long-cycle layered cathodes for wide-temperature sodium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024,95:577-587.

[7] 史世和,白世伟,杨波,等. 不同合成方法制备 $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 及其电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):13-17.
SHI Shihe, BAI Shiwei, YANG Bo, et al. Electrochemical performance of $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ material synthesized by different methods[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(4):13-17.

[8] ZHOU Y H, ZHAO M, BAI K, et al. Research on the construction of high-stability O3-type sodium-ion battery cathode materials via B-Co doping based on solid solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2025,512:161943.

[9] 陈漾,王琳,米成,等. 高电压层状氧化物的衰退机制与改善策略[J]. 电池, 2025,55(6):1444-1450.
CHEN Yang, WANG Lin, MI Cheng, et al. Degradation mechanism and improvement strategy of high-voltage layered oxide[J]. Battery Bimonthly, 2025,55(6):1444-1450.

[10] XU H, XIE C D, CHEN H G, et al. Improving the high-voltage high-rate performance of a P2 layered oxide cathode by a dual-ion doping strategy for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024,12(32):21114-21123.

[11] SHI S H, YANG B, BAI S W, et al. Ti-doped O3-$NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ as high-performance cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2024,411:116554.

[12] MOEEZ I, BHATTI A H U, CHO M K, et al. Effect of sodium content on the electrochemical performance of P2-$Na_2Ni_2TeO_6$ layered oxide cathode for sodium-ion batteries[J]. Carbon Energy, 2025,7(2):e658.

[13] WANG D X, ZOU F H, LIN W G, et al. Transition metal slab gliding: One key process for activating anionic redox reaction in P2-type transition metal oxide cathodes[J]. Advanced Science, 2025,12(26):2501852.

[14] LUO Y F, SHEN J L, YAO Y, et al. Inhibiting the Jahn-Teller effect of manganese hexacyanoferrate via Ni and Cu codoping for advanced sodium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2024,36(32):2405458.

[15] MENG K J, MA X W, XIONG K Y, et al. Non-bonded interaction driven morphology evolution of CuMOF@MXene energetic composites: Synergistic optimization of thermal stability and combustion performance[J]. Advanced Science, 2025,12(38):e08755.

[16] YAO H R, WANG P F, GONG Y, et al. Designing air-stable O3-type cathode materials by combined structure modulation for Na-ion batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017,139(25):8440-8443.

[17] WANG P F, YOU Y, YIN Y X, et al. An O3- type $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ cathode for sodium-ion batteries with improved rate performance and cycling stability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016,4(45):17660-17664.

引用本文:刘呈缵,王魁,蒋泽军. Cu/Ti 掺杂的 $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ 制备及其电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(1):202-206.
LIU Chengzuan, WANG kui, JIANG Zejun. Synthesis of Cu/Ti doped $NaNi_{0.4}Mn_{0.4}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ and its electrochemical performance[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(1):202-206.