

通过高价Nb掺杂提升 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料容量

方舟, 李博, 牟丹, 杨瑞泽, 朱小红*

四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2026年2月12日; 录用日期: 2026年5月18日; 发布日期: 2026年5月26日

摘要

由于锂离子电池近年来由于原料价格急剧上涨、原料供应受限, 使得人们开始寻找其替代方案。钠离子电池由于钠的化学性质与锂相似、储量丰富、安全性高, 因而成为了热门的替代选项, 其中, 锰基钠氧化物 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 循环稳定性好、成本低廉、制备简单, 成为了一种具有发展潜力的钠电池正极材料。但是, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 的低理论比容量($120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 成为了其投入实际生产应用的最大障碍。在本研究中, 尝试将 Nb^{5+} 引入 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、使用固相法制得了 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 。结果表明, $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 结晶性相比于 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 有所提升, 同时其中还出现了层状氧化物结构。以其为正极组装出的半电池在1C下首周放电比容量达到了 $141.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 能量密度达到 $369.2 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$; 100次循环后放电比容量保持在 $94.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 证明其拥有高能量密度, 为解决 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 体系的推广应用提供了有潜力的解决方案。

关键词

钠离子电池, 隧道型氧化物, 正极材料, 铌元素, 元素掺杂

Enhancing the capacity of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Cathode Material Through High-Valence Nb Doping

Zhou Fang, Bo Li, Dan Mou, Ruize Yang, Xiaohong Zhu*

College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan

Received: February 12, 2026; accepted: May 18, 2026; published: May 26, 2026

Abstract

In recent years, the sharp rise of price and limited supply of raw materials for lithium-ion batteries

*通讯作者。

文章引用: 方舟, 李博, 牟丹, 杨瑞泽, 朱小红. 通过高价 Nb 掺杂提升 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料容量[J]. 凝聚态物理学进展, 2026, 15(2): 27-39. DOI: 10.12677/cmp.2026.152004

have spurred the search for alternative technologies. Sodium-ion batteries have emerged as a prominent candidate due to sodium's chemical similarity to lithium, abundant natural reserves, and high safety profile. Among potential cathode materials for sodium-ion batteries, the manganese-based sodium oxide $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ stands out for its excellent cycling stability, low cost, and facile synthesis, which make it become a promising option for practical applications. However, the low theoretical specific capacity ($120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) strictly impede its practical application. In this study, we attempted to introduced Nb^{5+} into the $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ lattice and successfully synthesized $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ via solid-state method. Characterization results show that the crystallinity of $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ is enhanced compared to the pristine $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, structure of layered oxide appear in the material at the same time. Electrochemical tests reveal that the half-cell that used $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ as cathode delivers an initial discharge specific capacity of $141.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1 C, corresponding to an energy density of $369.2 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. After 100 cycles at the same rate, the discharge specific capacity retains $94.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, confirming the material's high energy density and satisfactory cycling stability. This work provides a potential strategy to address the challenges associated with the practical application of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ -based cathode materials.

Keywords

Sodium-Ion Battery, Tunnel-Type Oxide, Cathode Material, Niobium, Element Doping

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 全球能源危机与环境恶化的情况加剧, 使得清洁能源的开发日益受到重视。由于能量密度高、转换效率高、输出功率大等特点, 锂离子电池目前成为了最热门的电池体系, 被广泛运用于新能源汽车、电子设备等高价值产品中[1]。然而, 锂电池的生产每年会消耗大量锂资源, 而截至 2024 年 2 月, 全球已探明锂金属可开采量仅 2800 万吨, 且已经探明的锂矿有 56% 分布在玻利维亚、智利与阿根廷三国[2], 这对于我国的能源与产业安全构成了重大挑战。此外, 智能电网与储能系统由于成本敏感性, 在性能之外同样对电池的成本提出了要求。

在以上的背景下, 钠离子电池成为了一种可行的替代方案。它的工作原理与锂离子电池相同, 二者同属于“摇椅式”电池[3], 且锂与钠属于同族元素, 二者的化学性质相近。这些特性使得与其他竞争对手相比, 由锂离子电池生产转向钠离子电池生产的难度更低、且后者对前者拥有更好的替代能力。此外, 钠元素在全球范围内的广泛分布与富集量, 使其在降低成本方面拥有巨大潜力, 同时也更加符合供应链安全的需求。

钠离子电池的研发主要由正极、负极与电解质材料三方面出发。而在正极材料中, 金属氧化物体系由于生产工艺简单、成本较低、成分可调控性大, 得到了众多研究者关注[4]。该体系主要分为层状和隧道型氧化物两类正极材料, 其通式可表示为 Na_xTMO_2 (TM 为至少一种过渡金属), 其中 $0.67 \leq x \leq 1$ 时, 材料为层状氧化物, $0.22 \leq x \leq 0.66$ 时, 材料为隧道型氧化物。层状氧化物体系正极材料理论比容量和电压较高; 然而, 其结构易于与水发生反应造成侵蚀, 空气稳定性差、导致其长循环稳定性较差, 进而限制了其应用。

与层状氧化物相比, 隧道型氧化物由于不易与水反应、从而具有了良好的空气稳定性, 在实际生产应用中具有一定优势。由图 1(a)可以看出, MnO_6 八面体和 MnO_5 金字塔型两种结构共同构成了隧道形态的框架, 而被包围在其中的 Na^+ 分为两类, 其中位于 Na_2 、 Na_3 点位的 Na^+ 所处位置常称为大 S 型隧道,

位于该隧道的 Na^+ 在充放电过程中可发生脱嵌，而 Na1 点位的 Na^+ 所处的小 S 型隧道则缺少出入通道，其中的 Na^+ 无法参与反应，因此 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 中仅 0.22 单位 Na^+ 可以参与充放电反应，使得半电池理论比容量只有 $120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，相比于成为了其投入实际生产的最大阻碍。

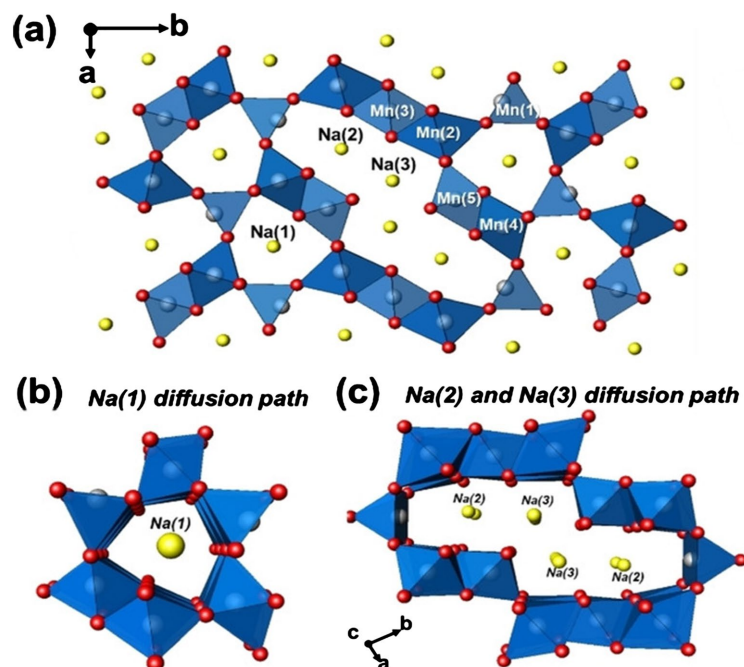


Figure 1. Structure of tunnel oxide and layered oxide for sodium ion battery [5]

图 1. 钠离子电池隧道型氧化物与层状氧化物结构[5]

对于隧道型氧化物的改性研究，主要是从掺杂、包覆[6]与改进工艺[7]三方面出发，其目的也集中在提升循环稳定性上。其中，掺杂的常见途径是在 Mn 点位进行掺杂改性，Oz 等[8]采用 1% Ni 掺杂制备了一种层状/隧道型混合结构氧化物，该材料在 1 C 首周比容量为 $82.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，0.3 C 条件下经过 100 周充放电循环，容量保持率达到 86.4%。Li 等[9]使用 5% 掺杂量进行了 Mg 掺杂，0.2 C 下半电池首周比容量达到了 $105 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，2 C 下 800 次循环后电池容量保持率仍有 67%。Zhang 等[10]对 Fe 掺杂的情况进行了研究，发现在掺杂量为 1% 时电池的性能最佳，此时电池在 0.1 C 下首周比容量为 $123.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，100 次循环容量保持率为 72%。

然而，目前金属氧化物体系的研究主流仍然是使用低价过渡金属元素进行掺杂，对高价元素的掺杂研究在钠氧化物体系中相当欠缺。目前，仅有 Shi 等[11]在层状氧化物中实践了高价元素掺杂。该小组通过在 $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 中掺杂 Nb^{5+} 得到了 $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.67}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 。结果表明，其在 50 C 下的比容量达到了 $65.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ， -40°C 、2 C 条件下循环 1800 次后，容量保持率达到了 76%。电池除拥有良好的倍率性能，还具备了优异的低温性能。因此，基于该研究的结论，本研究采用传统固相法，将质量分数 2% 的 Nb^{5+} 引入 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 进行掺杂，成功制备了 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ ，其 1 C 下首周放电比容量达到 $141.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，循环 100 周后保持在 $94.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，展现了优异的容量性能。

2. 实验

2.1. 活性材料制备

实验所用原料为 Na_2CO_3 、 MnO_2 、 Nb_2O_5 在电子天平上按化学计量比精确称量药品，用于制备

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 与 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ (分别记为 NMNO(1)与 NMNO(2)), 其中 Na_2CO_3 过量称取 5%, 以补偿高温烧结过程中 Na 元素的耗损。将配好的原料装入球磨罐中, 再加入一定量的无水乙醇, 密封后放入行星球磨机中, 以 500 rpm 的转速球磨 12 小时。球磨结束后, 将混合均匀的浆料分别倒入玻璃培养皿, 在烘箱中设置 90°C 烘干 4 小时。烘干后, 将原料粉体送入马弗炉, 使用刚玉坩埚进行烧结。首先将样品升温至 450°C 保温烧结 5 小时, 此后将样品升温至 800°C 保温烧结 10 小时, 烧结完成后自然冷却至室温。上述烧结过程中升温速率均为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。使用化学药品与设备型号情况分别如表 1、表 2 所示。

2.2. 测试用半电池组装

采用 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 粉体制备钠离子电池正极极片。以 8:1:1 的比例分别称取 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 、导电碳黑(置于烘箱中干燥保存)、PVDF 溶液(采用 NMP 为溶剂配制, PVDF 质量分数为 5%)后加入样品瓶, 接着向混合液中加入适量 NMP, 之后置于磁力搅拌器上搅拌 18 小时, 获得均匀正极浆料。

制备正极极片所用仪器为四面湿膜制备器, 所用集流体为铝箔, 正极涂膜厚度为 $250\ \mu\text{m}$ 。使用四面湿膜制备器匀速将浆料涂覆于铝箔上, 之后在 100°C 下烘干 2 小时、以去除浆料中水分, 再将其在真空烘箱中以 120°C 烘干 10 小时, 获得正极极片。

使用手动裁片器将正极极片裁切为直径 12 mm 的圆片, 并在电子天平上进行称量, 利用差重法计算活性物质含量。之后, 将极片转移入氩气气氛手套箱进行 CR2032 半电池组装。半电池所用负极为钠金属, 隔膜为 Whatman GF/D 玻璃纤维隔膜, 电解液为以 1 M NaPF_6 溶液。以上工序使用药品如表 1 所示。

Table 1. Source and specification of reagent in experiment

表 1. 实验试剂来源及规格

实验试剂名称	化学式	纯度	生产厂家
碳酸钠	Na_2CO_3	99.8%	成都市科隆化学品
二氧化锰	MnO_2	99%	北京欣恒研科技
五氧化二铌	Nb_2O_5	99.99%	上海阿拉丁生化科技
无水乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.7%	成都市科隆化学品
导电碳黑	C	电池级	武汉创能新能源科技
聚偏二氟乙烯	$-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$	电池级	武汉创能新能源科技
N-甲基吡咯烷酮	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	99%	上海阿拉丁生化科技
电解液	NaPF_6/PC	电池级	东莞市科路得新能源科技
钠片	Na	电池级	嘉兴长篙新材料科技
隔膜	-	电池级	英国沃特曼

2.3. 测试工艺

对 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 与 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 进行了 X 射线衍射测试、以确定材料结构与物相, 测试中扫描角度范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$, 测试步长为 0.03° 。并使用扫描电子显微镜(SEM)与能谱仪(EDS)分别进行了形貌测试与面扫描测试、以观察样品微观形貌与元素分布情况。使用了蓝电电池测试系统对电池进行了电化学测试, 工作电压范围为 2.0~4.0 V。以上测试步骤所用设备型号如表 2 所示。

Table 2. Main instrument used in experiment

表 2. 实验主要仪器设备

仪器设备	型号	生产厂家
电子天平	BSA-1245CW	德国赛多利斯集团
球磨机	YXQM-2L	长沙米淇仪器设备
电热鼓风干燥箱	101-0AB	天津泰斯特仪器
高温箱式炉	KSL-1700X	合肥科晶材料技术
磁力搅拌器	QSE-801-1	上海深蓝和兴实验器材
真空干燥箱	DZF-6020AB	北京中兴伟业仪器
氩气手套箱	ALD-41R	米开罗那工业智能科技股份
LAND 测试仪	CT3002A	武汉市蓝电电子股份
X 射线衍射仪	Ultima IV	理学中国公司
扫描电子显微镜	Sigma 360	德国蔡司股份公司

3. 结果分析

3.1. 材料表征

对两份样品进行了 XRD 测试，所得到的结果如图 2 所示。由图中可以看出，两份样品中的特征峰均与 $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ 的 PDF 标准卡片(空间群: Pbam, JCPDS: No.27-0750)中的特征峰符合，且与标准卡片相比，(350)晶面的强度在两份样品中均要高于(200)晶面，这与先前研究的结果一致。而 NMNO(2)的总体衍射强度要高于 NMNO(1)，衍射峰的尖锐程度也要更高，说明在制备条件相同时，Nb 的存在可以有效提高样品结晶性。

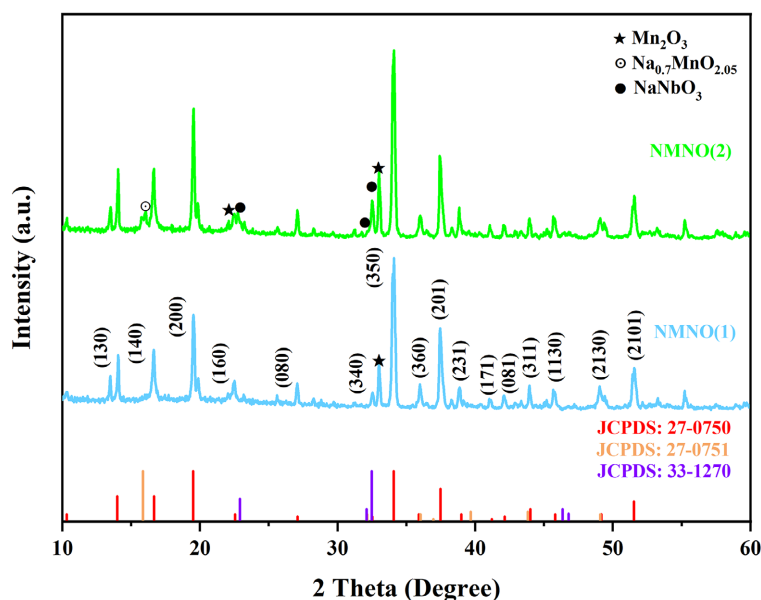


Figure 2. XRD Patterns of NMNO(1) and NMNO(2)

图 2. NMNO(1)与 NMNO(2)的 XRD 图谱

除 PDF 标准卡片中的对应衍射峰以外,在两份样品中均可以观察到一些杂峰,其中,对于 NMNO(2),在(140)晶面对应的 $2\theta = 16.66^\circ$ 处衍射峰左侧,可以观察到一个较矮的小衍射峰。经过比对可以发现,该峰的位置与 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 的 PDF 标准卡片(空间群: $\text{P6}_3/\text{mmc}$, JCPDS: No.27-0751)中主峰位置一致。这说明将 Nb 引入 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 体系后,材料开始出现向 P2 型层状结构转化的趋势。由于在隧道型氧化物结构中,小 S 型隧道内的钠离子无法实现可逆脱嵌、只能起到支撑结构的作用,而层状氧化物结构中能够实现可逆脱嵌的钠离子比例有所提高,因此 Nb 的引入能够为 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 带来理论比容量提升。

此外,在样品中还可以观察到两种杂质的存在。第一种为 NaNbO_3 。在 NMNO(2)的 XRD 谱图中, 22.55° 处对应的衍射峰出现了宽化现象、并在略微偏右处出现了第二个较小的衍射峰,该峰即为 NaNbO_3 的次强峰 (22.89°)。作为进一步证据,相比于两份样品中共有的其他衍射峰, NMNO(2)与 NMNO(1)在 32.5° 处的峰强差值明显增大,而该位置恰好同时是 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 与 NaNbO_3 衍射峰所处的位置(二者对应 2θ 值分别为 32.49° 与 32.52°)。根据 Park 等[12]对高价元素掺杂 LiNiO_2 的研究,当高价元素参与形成 LiMO 型氧化物(M 为+5/+6 价过渡金属元素)时,其会涂覆于晶界表面、作为保护层抑制一次颗粒变粗,从而降低颗粒产生微裂纹的可能,进而改善电池的长期循环稳定性。这一特性可能同样作用于隧道型钠氧化物,并提升了电池的性能。

XRD 图谱中展现的第二种杂相为 Mn_2O_3 (空间群: Ia-3 , JCPDS: No.41-1442)。尽管采用了 Mn 为+4 价的 MnO_2 作为锰源,但在两份样品中仍然都可以观察到 Mn_2O_3 的存在。在所得数据的基础上,对两份样品的 XRD 图谱进行了 Rietveld 精修。并经过计算得到了各种物质的混合比例(如表 3 所示)。经过计算发现, NMNO(2)中 Mn_2O_3 的比例从 8.5%下降到 7.9%,说明 NMNO(2)中 Mn_2O_3 衍射峰的强度增加是由于材料整体结晶性的提高,且 Nb 的存在能够降低该工艺条件下 Mn_2O_3 的生成。

为进一步判断材料中价态变化情况,对两份样品进行了 XPS 测试与分峰拟合。在 NMNO(1)中测试对象为 Mn 2p, NMNO(2)中则为 Mn 2p 与 Nb 3d,结果如图 4 所示。在 NMNO(1)分峰拟合数据中,计算得到 Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 的所占比例分别为 51.06%与 48.94%,而 Rietveld 精修数据则分别为 48.76%与 51.24%。在 NMNO(2)中该比例进一步扩大, Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 的所占比例分别达到 59.19%与 40.81%, Rietveld 精修数据则为 47.77%与 52.23%,由于 XPS 测试技术主要针对样品表面,因此反映出该制备工艺下 Mn^{4+} 会在颗粒表面出现富集。而 Nb 3d 的主峰分别出现在 206.82 eV 与 209.52 eV,对应 $3d_{5/2}$ 与 $3d_{3/2}$,表明 Nb 是以+5 价掺杂进入样品。

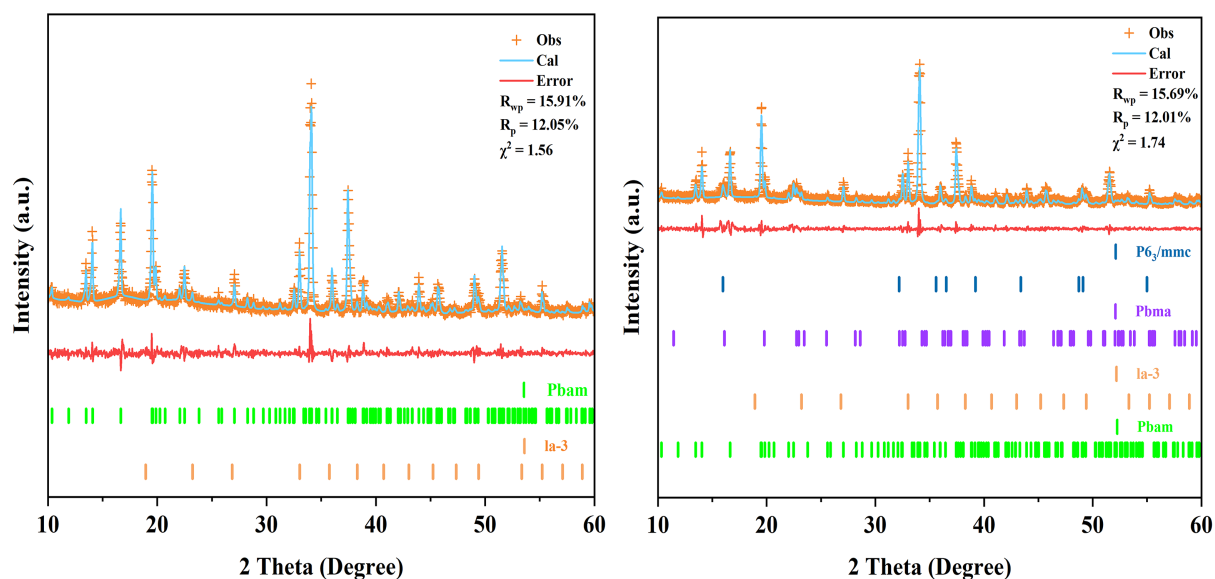


Figure 3. XRD Rietveld refinement patterns of NMNO(1) and NMNO(2)

图 3. NMNO(1)与 NMNO(2)的 Rietveld 精修 XRD 图谱

Table 3. Ratio of phase in NMNO(1) and NMNO(2)
表 3. NMNO(1)与 NMNO(2)的物相比例

样品	物相(%)	空间群
NMNO(1)	Na _{0.44} MnO ₂ (91.5%)	Pbam
	Mn ₂ O ₃ (8.5%)	la-3
NMNO(2)	Na _{0.44} MnO ₂ (82.3%)	Pbam
	Mn ₂ O ₃ (7.9%)	la-3
	Na _{0.7} MnO _{2.05} (5.1%)	P6 ₃ /mmc
	NaNbO ₃ (4.7%)	Pbma

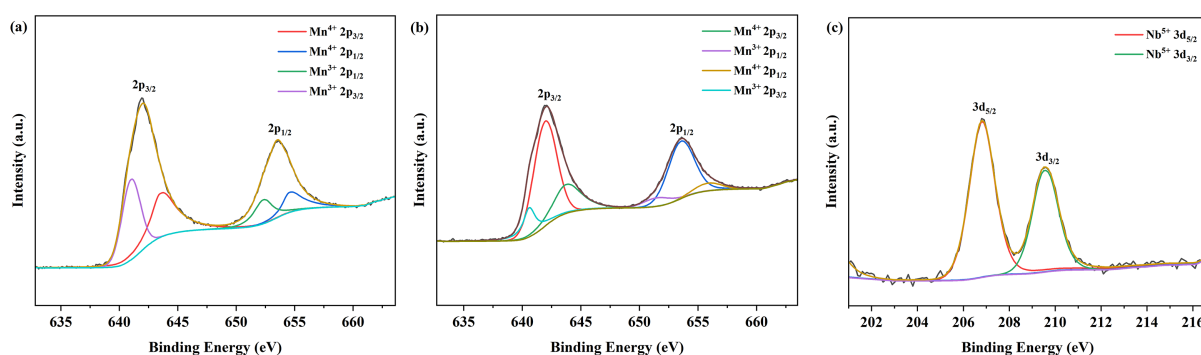


Figure 4. XPS Patterns of NMNO(1) (a) and NMNO(2) (b, c)

图 4. NMNO(1) (a)与 NMNO(2) (b、c)的 XPS 图谱

对两份样品进行了 SEM 测试(如图 5 所示)。可以看出在 5 μm 尺度下, NMNO(1)粉体样品主要由近似短粗棒状的块状颗粒组成, 并有大量纳米级微粒附着于块状颗粒表面。在使用 2 μm 尺度对图像中心进行观察时, 借助标尺测量, 得知此时颗粒的宽度主要分布在 1~3 μm 之间, 长度则分布在 2~8 μm 之间, 另有少量颗粒的尺寸在 1 μm 级; 而分散附着于大颗粒上的小微粒则尺寸跨度较大, 大致处于 100~300 nm 区间, 且微粒形状极不规则。在图 3 的颗粒中, 块状颗粒是隧道型氧化物的典型形态, 而以微粒形态分布于其表面的则是 Mn₂O₃ 颗粒。但前者短粗的形状、以及两种颗粒之间团聚粘结较为严重, 表明此时材料的结晶性较差。

相比之下, 在 5 μm 尺度下观察 Na_{0.44}Mn_{0.98}Nb_{0.02}O₂ 粉体样品时可以发现, 尽管依然可以观察到部分宽度与长度明显偏大的颗粒, 但粉体中细长的棒状颗粒明显增加、近似六边形的多层堆叠颗粒的比重也有所提高。对该组 SEM 图像进行综合测量时可知, 此时棒状颗粒的宽度已经基本缩小至 0.5~1 μm 区间, 且部分颗粒宽度已达到 100~200 nm; 此外, 棒状结构的长度也出现了明显增加, 此时棒状结构的长度主要分布在 5~15 μm 区间。而六边形颗粒粒径普遍处于 2~4 μm 区间, 厚度则多在 200~400 nm 之间。此时两种颗粒的形态均变得更加规则、且团聚粘结现象有所减轻, 证明 Na_{0.44}Mn_{0.98}Nb_{0.02}O₂ 与 Mn₂O₃ 的结晶性此时都得到了提升, 这也与 XRD 测试结果一致。相较于近似块状的颗粒, 细长棒状颗粒的比表面积会显著增加, 因此会显著提高反应效率。而由于隧道型氧化物中 Na⁺参与反应的主要扩散路径是沿棒状颗粒的长度方向进行, 因此尽管部分过长颗粒可能对电池倍率性能产生影响, 但总体上仍然实现了颗粒形貌的改善。



Figure 5. SEM images of NMNO(1) (a, c, e) and NMNO(2) (b, d, f)
图 5. 样品 NMNO(1) (a、c、e)与 NMNO(2) (b、d、f)的 SEM 图像

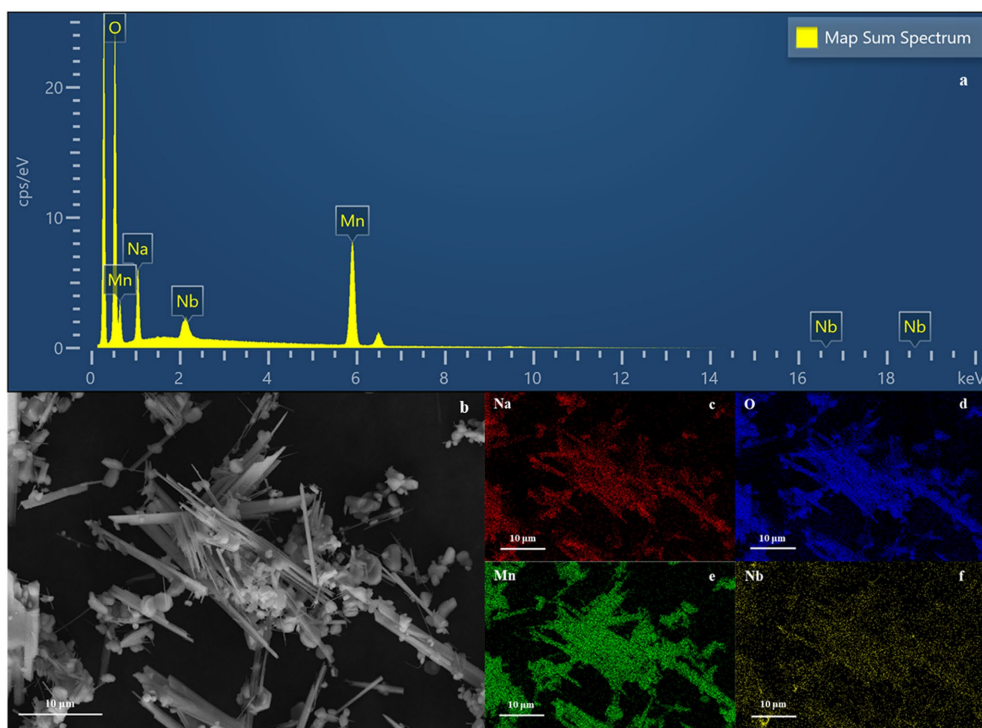


Figure 6. EDS mapping results of NMNO(2)
图 6. NMNO(2)的 EDS mapping 元素分布图像

在 SEM 图像的基础上, 对于 NMNO(2)进行了 EDS 面扫描测试, 以确定样品中元素分布情况。如图 6(c)~(f)所示, NMNO(2)中 Na、Mn、O 元素的分布范围均与图 a 中颗粒所处范围高度重合, 且部分六边形颗粒中 Na 含量很低, 而 Mn 与 O 则出现了富集, 这也证明了样品中混杂了部分 Mn_2O_3 。但 Nb 掺杂样品却在分布于对应颗粒中的同时, 也部分位于颗粒之间的空隙处。在此前锂钠氧化物正极体系对于高价元素掺杂的研究中, 元素掺杂量都普遍限制在 0.5%-1%之间。这可能是受到高价元素的价态与离子半径影响, 因此在将其引入材料时, 掺杂难度随着掺杂比例上升而提高, 最终将掺杂上限只能在较低水平。而没有进入晶格完成掺杂的 Nb 则与其他元素发生了反应。这一点也由上文中 XRD 测试的结果得到了印证, 即 Nb 与部分 Na 反应生成了 $NaNbO_3$ 。

为进一步确认样品掺杂情况, 对 NMNO(2)进行了 TEM 测试。如图 7 所示, 经 TEM 图像后测算分析可得, 选区中晶面间距为 0.2375 nm, 对应晶面为(201)晶面。对照 PDF 标准卡片可知, 在原始 $Na_4Mn_9O_{18}$ 中该晶面间距为 0.2398 nm, 表明晶面间距缩小、晶格常数则出现了增加, 证明 Nb 在晶格中实现了掺杂。作为佐证, 对 $Na_{0.44}Mn_{0.98}Nb_{0.02}O_2$ 颗粒进行了 EDS 测试。从图 8 可以看出, 其结果与 SEM-EDS 测试结果一致, 即 Na、Mn、O 元素均集中在颗粒中, 但 Nb 元素则在富集于颗粒中的同时, 仍有少部分处于颗粒以外, 这既进一步证明了 Nb 在 $Na_{0.44}MnO_2$ 中实现了掺杂, 也证明了 2%掺杂量过高、导致杂质生成的推论。

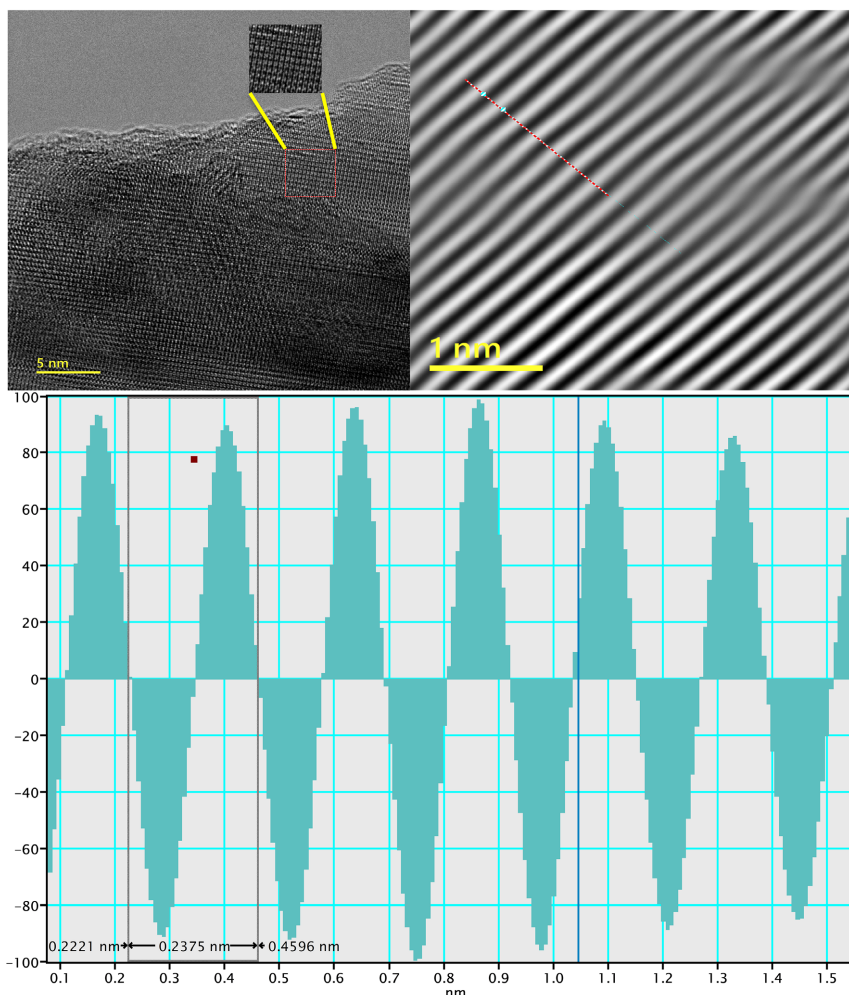


Figure 7. TEM image and interplanar spacing distance of NMNO(2)

图 7. NMNO(2)的 TEM 图像与晶面间距

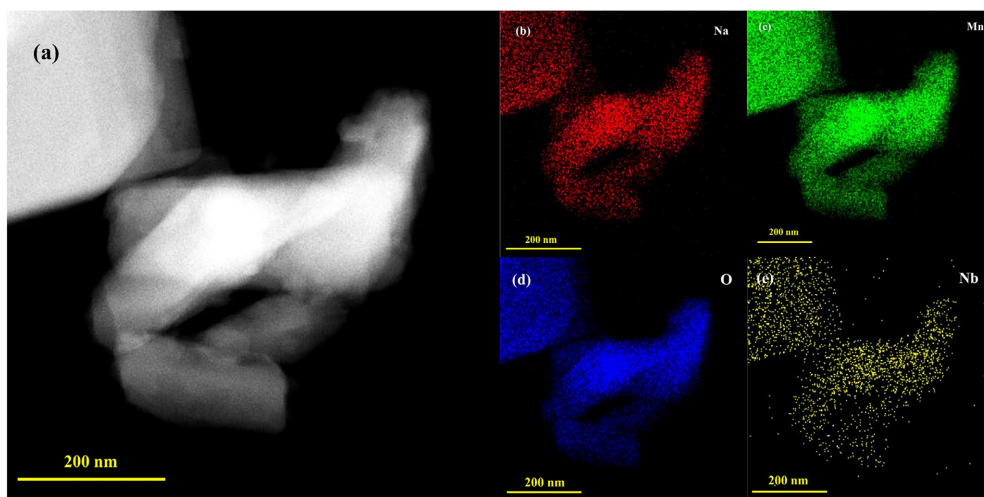


Figure 8. TEM-EDS mapping results of NMNO(2)
图 8. NMNO(2)的 TEM-EDS 图像

3.2. 电化学测试

对 NMNO(2)组装的半电池进行了电化学测试，测试工步为在 0.1 C 下进行 3 次充放电循环、以完成电池活化，之后在 1 C 下进行 100 次充放电循环。测试结果如图 9 所示。在进行 0.1 C 充放电循环时，首周放电比容量达到了 $182.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，充电比容量则达到了 $190.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，显著高于同体系材料。此外，观察电池的充电曲线时可以发现，该电池出现了七个电压平台，其中在约 3.6 V 处出现了一个明显的电压平台 7，该电压平台不存在于使用固相法制备的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 材料中。经过与文献对照[11][13]，该电压平台所处位置接近 P2 型氧化物在 3.6 V 时的放电平台，表明层状相的引入同时带来了放电行为的变化，这对于 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 的比容量增长起到了促进作用。而在第三周放电时，电池的比容量仍然达到了 $183.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，这可能是由于首周充放电时，电解液与正负极材料尚未完全浸润，因此在第三周循环时，比容量值出现了反向的增长。

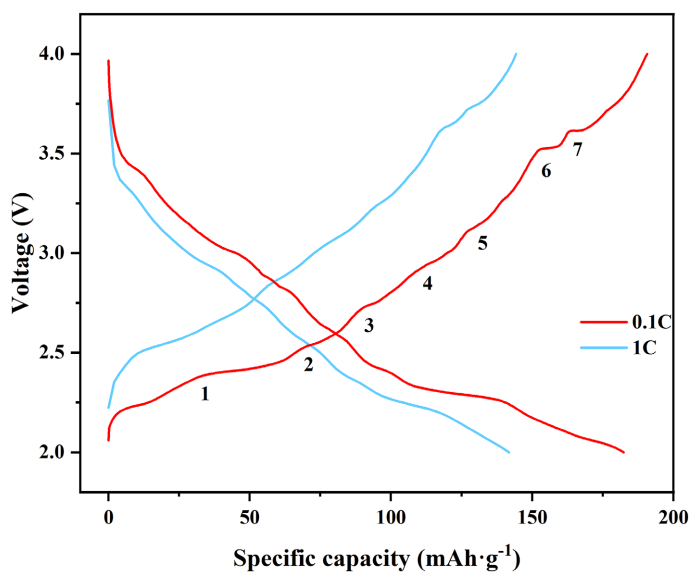


Figure 9. Charge/discharge curves during the initial cycle at 0.1 C (red) and 1 C (blue) in voltage ranging from 2.0 to 4.0 V for NMNO(2)

图 9. NMNO(2)在 0.1 C (红色)与 1 C (蓝色)下于 2.0~4.0 V 电压范围内首周充放电曲线图

当电池开始进入 1 C 下充放电循环时,其首周充电比容量达到了 $144.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 放电比容量则为 $141.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 仍然超过了 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 的理论比容量($120.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 也超过了 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 与 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 纯相按 Rietveld 精修所得的物相比例混合后的放电比容量($141.8 \text{ vs. } 123.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。此时电池对应的能量密度达到了 $369.2 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 即便考虑到由半电池转化为实际生产中的全电池时所出现的下降, 其能量密度依然有较大的开发潜力、并有望达到工业级钠离子电池的能量密度标准($120\sim 160 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

之后, 对电池进行了 100 周充放电循环。由图 10(a)可以看出, 在第 100 周时, 电池的充放电比容量分别为 $97.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 与 $94.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 其比容量保持率分别为 67.6%与 66.4%。当充放电循环扩展至 200 周时, 电池放电比容量已经下降至 $60.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 42.4%, 相比于传统隧道型氧化物提升幅度并不明显, 这一点也在电池的库伦效率上有所体现(图 11)。在前 100 周充放电过程中, 电池的库伦效率基本维持在 96%~97% (如图 10(b)和图 12 所示), 累积的结果导致电池的长期循环性能提升并不显著。但值得注意的是, 此时的比容量值仍然接近乃至超过了大部分改性隧道型氧化物的比容量, 表明该掺杂体系在提升材料比容量与能量密度方面具有明显优势。而在电池的充电曲线中, 在其他电压平台已经随着循环逐渐平滑的情况下, 依然可以在 3.61 V 观察到上文提及的高电压处电压平台(如图 7 所示), 证明了该电压平台对材料比容量提升作用的稳定性。

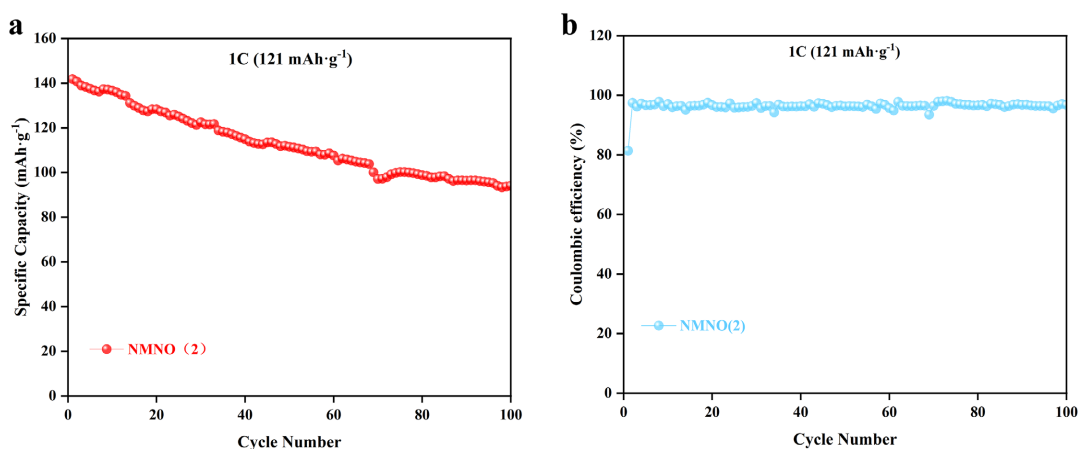


Figure 10. Cycling performance (a) and Coulombic efficiency (b) plot for NMNO(2) at 1 C

图 10. NMNO(2)在 1 C 电流密度下的循环性能(a)与库伦效率(b)图

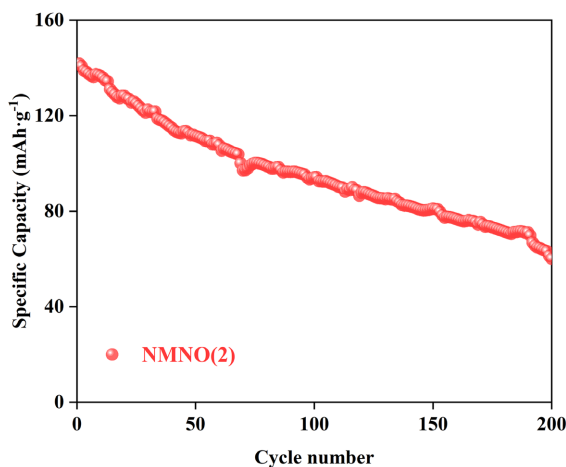


Figure 11. Performance for 200 cycles plot of NMNO(2) at 1 C

图 11. NMNO(2)在 1 C 下循环 200 周性能曲线

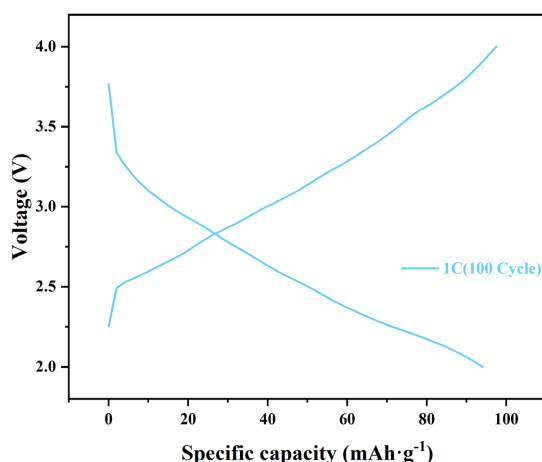


Figure 12. Charge/discharge curves during the 100th cycle at 1 C for NMNO(2)

图 12. NMNO(2)在 1 C 下第 100 周充放电曲线图

结合上文中对材料结构与形貌做出的表征可以看出,在 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 中引入 Nb 后,材料出现了多种有利性能的变化。作为一种高价元素, Nb 的引入激发了新的氧化还原反应,使得电池的比容量在机理层面出现了上升。此外, Nb 掺杂使材料微观形貌由块状颗粒向细长棒状颗粒转变,使得 Na^+ 参与电化学反应的比例提高、反应效率也同时上升。而隧道型氧化物向层状氧化物的转变趋势,同样对参与反应的 Na^+ 比例增加起到了促进作用。这些因素的共同作用,使得 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 最终拥有了优秀的容量与能量密度。但是,由于层状氧化物的空气稳定性要弱于隧道型氧化物,2%的 Nb 掺杂量也导致了杂质的生成,叠加少数长径比过大的颗粒对倍率性能的影响,这些因素部分抵消了 Nb 掺杂所带来的性能提升。然而,以上的结果足以证明, Nb 掺杂在氧化物正极的生产应用、尤其是容量与能量密度提升方面,仍然具有巨大的发展潜力。

4. 结论

本研究使用简单固相法,将 Nb^{5+} 掺入隧道型氧化物制得了 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ (NMNO(2))。XRD 图谱表明, Nb 的引入有效提高了结晶性、并在隧道型结构中促成了向层状结构的转化,而 SEM 图则证明 Nb 改善了样品的微观形貌。材料表征中所体现的改性机制在电化学测试中得到了验证, NMNO(2) 半电池在 0.1 C 电流密度下首周放电比容量为 $182.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 1 C 下则为 $141.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应能量密度达到了 $369.2 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。经过 100 周循环,材料放电比容量保持在了 $94.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 这一数据接近大部分研究中改性 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 的初始比容量,为开发高能量密度的隧道型氧化物正极提供了具有潜力的解决方案。

基金项目

感谢贵州省教育厅“揭榜挂帅”科技攻关项目(黔教技[2023]006号)资助。

参考文献

- [1] Walczak, K., Plewa, A., Ghica, C., Zajac, W., Trenczek-Zajac, A., Zajac, M., *et al.* (2022) $\text{NaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ High-Entropy Layered Oxide—Experimental and Theoretical Evidence of High Electrochemical Performance in Sodium Batteries. *Energy Storage Materials*, **47**, 500-514. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.02.038>
- [2] 窦立荣, 刘化清, 常德宽, 等. 全球锂资源分布、产业现状和中国面临的挑战与对策[J]. 中国科学院院刊, 2025, 40(3): 494-510.
- [3] Han, M.H., Sharma, N., Gonzalo, E., Pramudita, J.C., Brand, H.E.A., López del Amo, J.M., *et al.* (2016) Moisture Exposed Layered Oxide Electrodes as Na-Ion Battery Cathodes. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 18963-18975.

- <https://doi.org/10.1039/c6ta07950d>
- [4] Song, X., Liu, R., Jin, J., Zhao, X., Wang, Y., Shen, Q., *et al.* (2024) Unraveling the Functioning Mechanism of Fluorine-Doping in Mn-Based Layered Oxide Cathodes toward Enhanced Sodium-Ion Storage Performance. *Energy Storage Materials*, **69**, Article ID: 103377. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103377>
- [5] Chae, M.S., Elias, Y. and Aurbach, D. (2021) Tunnel-Type Sodium Manganese Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, **8**, 798-811. <https://doi.org/10.1002/celec.202001323>
- [6] Liu, H., Kong, L., Wang, H., Li, J., Wang, J., Zhu, Y., *et al.* (2024) Reviving Sodium Tunnel Oxide Cathodes Based on Structural Modulation and Sodium Compensation Strategy toward Practical Sodium-Ion Cylindrical Battery. *Advanced Materials*, **36**, Article ID: 2407994. <https://doi.org/10.1002/adma.202407994>
- [7] Wu, X.W., Zhou, S.H., Li, Y.T., Yang, S., Xiang, Y., Jiang, J., *et al.* (2021) Na-Containing Manganese-Based Cathode Materials Synthesized by Sol-Gel Method for Zinc-Based Rechargeable Aqueous Battery. *Journal of Alloys and Compounds*, **858**, Article ID: 157744. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157744>
- [8] Oz, E., Altin, S. and Avci, S. (2023) Investigation of Physical and Electrochemical Properties of Ni-Doped Tunnel/P2 Hybrid $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, **318**, Article ID: 123741. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123741>
- [9] Li, X., Bao, J., Li, Y., Chen, D., Ma, C., Qiu, Q., *et al.* (2021) Boosting Reversibility of Mn-Based Tunnel-Structured Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries by Magnesium Substitution. *Advanced Science*, **8**, Article ID: 2004448. <https://doi.org/10.1002/adv.202004448>
- [10] Zhang, H., Xiang, Y., Liu, B., Li, G., Dun, C., Huang, H., *et al.* (2024) Fe Doping Mechanism of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Tunnel Phase Cathode Electrode in Sodium-Ion Batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, **661**, 389-400. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.01.165>
- [11] Shi, Q., Qi, R., Feng, X., Wang, J., Li, Y., Yao, Z., *et al.* (2022) Niobium-Doped Layered Cathode Material for High-Power and Low-Temperature Sodium-Ion Batteries. *Nature Communications*, **13**, Article No. 3205. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30942-z>
- [12] Park, N.-Y., Kim, S.-B., Kim, M.-C., Han, S., Kim, D., Kim, M., *et al.* (2023) Mechanism of Doping with High-Valence Elements for Developing Ni-Rich Cathode Materials. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article ID: 2301530. <https://doi.org/10.1002/aenm.202301530>
- [13] Wen, P., Shi, H., Guo, D., Wang, A., Yu, Y. and Wu, Z. (2023) Ti, F Codoped Sodium Manganate of Layered P2- $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ Cathode for High Capacity and Long-Life Sodium-Ion Battery. *Renewables*, **1**, 81-89. <https://doi.org/10.31635/renewables.022.202200012>