

基于氧变价的钠电池正极材料的机理研究进展

侯雪妍^{1†}, 唐彬^{2†}, 于昊^{1,3}, 谢飞¹, 蔡长焜¹, 容晓晖¹, 陆雅翔¹, 高立克⁴, 胡勇胜^{1*}

1. 中国科学院物理研究所, 清洁能源重点实验室, 北京 100190

2. 广西电网有限责任公司电力科学研究院, 广西电力装备智能控制与运维重点实验室, 南宁 530023

3. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

4. 广西电网有限责任公司, 南宁 530023

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: yshu@iphy.ac.cn

2024-05-28 收稿, 2024-12-20 修回, 2024-12-23 接受, 2024-12-24 网络版发表

国家重点研发计划(2022YFB3807800)、产业前瞻与关键核心技术-碳达峰碳中和科技创新专项(BE2022002-5)和广西电网电力科学研究院科技项目(GXKJXM20210260)资助

摘要 钠电池作为一种新兴的二次电池技术, 近年来在电化学储能器件市场中迅速崭露头角. 其独特的成本优势和丰富的资源储备, 使其在大规模应用中展现出巨大的潜力. 在众多钠电池正极材料中, 层状过渡金属氧化物被认为是最具应用前景的选择之一, 但在实际应用中仍面临着诸多挑战, 其瓶颈是复杂的相变过程及其有限的能量密度. 在锂电池研究领域, 富锂锰基正极材料的开发提供了宝贵的经验, 特别是通过晶格氧参与的氧化还原反应进行电荷补偿, 能显著提升电极的容量和放电电压, 这也为发展高能量密度的钠电池提供了新的思路 and 机会. 与锂离子相比, 钠离子的半径较大, 使钠基层状氧化物在结构和元素组成上更加多样, 氧变价的触发机制不再仅限于锂元素, 而是可以通过镁、锌等更具经济效益的元素来实现, 在成本控制和性能提升方面提供了更多可能性. 晶格氧的氧化还原反应机制虽然带来了能量密度的优势, 但也引发了一些潜在问题, 包括不可逆的晶格失氧、复杂的结构变化等, 导致容量损失、电压衰减以及电压滞后, 影响电池的能量储存和转化效率. 本文旨在系统总结从富锂锰基材料到钠基层状氧化物的氧变价机理的研究进展, 重点讨论这类正极材料在实际应用过程中所面临的关键问题和挑战. 通过对现有研究的分析和对比, 本文旨在为未来钠电池正极材料的发展方向提供参考, 并为提升其能量密度和循环稳定性提出可能的解决方案.

关键词 储能, 钠电池, 层状氧化物正极, 晶格氧变价

能源危机和环境问题是人类社会面临的重要挑战. 为了构建清洁高效的社会环境, 可再生能源在逐步取代化石能源, 社会生产生活实现电气化. 储能技术是构筑新能源技术体系中不可或缺的一环. 一方面, 随着可再生能源如风能和太阳能的发展, 电力系统面临着更大的波动性和间歇性, 而大规模储能系统可以缓冲平衡电网的供需差异, 提高电力系统的灵活性和稳定性. 另一方面, 随着电动汽车和混合动力汽车市场迅

速增长, 对动力电池的需求呈现爆发式增长. 电化学储能(目前主要是锂二次电池)是增长最快, 发展最火热的技术领域, 具备适用于大规模储能和动力电池的能力. 商用锂离子电池(Li-ion battery, LIB)诞生于1991年, 随着过去几十年信息技术的发展, 占据了消费电子应用的大部分市场, 也是迄今电动汽车市场的主流电池技术. 近年来电动汽车市场迅速扩张, 2024年4月上半月最新数据显示(中国汽车流通协会), 我国新能源乘用车

引用格式: 侯雪妍, 唐彬, 于昊, 等. 基于氧变价的钠电池正极材料的机理研究进展. 科学通报, 2025, 70: 1132–1150

Hou X Y, Tang B, Yu H, et al. Research progress on the mechanism of oxygen redox in sodium cathodes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 1132–1150, doi: [10.1360/TB-2024-0568](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0568)

零售渗透率首次突破50%，首次超过燃油车，对动力电池的需求随之剧增。在这样的背景下，地壳中锂资源的稀缺性和不均匀分布使锂离子电池在面对电气化进程中的大规模储能需求和电动汽车的普及应用时逐渐后继乏力。钠资源储备丰富、成本低廉，钠离子电池作为一种不受资源束缚的电池技术，逐渐吸引了人们越来越多的关注；钠离子电池的另一重要优势在于，它与传统锂离子电池工作原理类似，且具有更加优良的安全性能和多样的结构组成，因而被视为锂离子电池的补充技术，锂离子电池的标准化和产业化经验对钠离子电池的研发具有宝贵的指导和借鉴意义，有助于降低研发和生产的成本、提高效率^[1]。因此，对钠离子电池的深入研究和开发对于丰富产业化布局，扩大电化学储能技术储备具有战略性意义^[2,3]。虽然钠电池相比锂电池有很大的成本和易得性优势，但是钠的尺寸和质量显著大于锂，且正极材料的工作电压和理论容量相对较低，这是研发中亟待解决的问题，也是研究高能量密度二次电池的关键，从材料的基础科学研究角度提升理论容量极限至关重要。

图1(a)所示为锂/钠离子电池的电化学原理^[4]。在充电时， Li^+ 或者 Na^+ 从正极结构中脱出，经过电解质后嵌入负极中。这个过程伴随着正极材料中过渡金属价态的升高(失电子)，正极失去的电子通过外电路到达负极，放电过程与之相反。对于钠离子电池，正负极材料是可容纳钠离子嵌入/脱出的结构，负极多采用硬碳，正极则有层状过渡金属氧化物 Na_xMO_2 、普鲁士蓝及类似物、聚阴离子型化合物等^[5~7]。锂和钠的层状氧化物正极结构相似，过渡金属原子与周围6个氧配位形成 MO_6 八面体构型，构建可供钠离子插层的结构框架。Delmas等人^[8]根据 Na^+ 的配位类型与晶格氧的堆叠方式，将层状氧化物分为O3、P3、P2、O2等不同结构，其中O或者P代表钠离子的配位环境，O即八面体配位，P即三棱柱配位，数字3或者2代表氧最少重复单元的堆叠层数。如图1(b)所示^[9]，P2对应ABBA...，O3对应ABCABC...的堆叠顺序。锂的层状氧化物正极一般为O3型结构(空间群 $R\bar{3}m$)，例如著名的钴酸锂 LiCoO_2 等材料；而钠对应的正极结构更加多样，O3、P2和P3型结构皆有大量报道。尽管钠离子电池与锂离子电池具有相似的电化学原理，层状氧化物正极材料具有相似的组分和层状结构，但是由于钠离子的尺寸和质量显著大于锂离子($r(\text{Na}^+) = 1.02 \text{ \AA}$, $r(\text{Li}^+) = 0.76 \text{ \AA}$; $M_{\text{Na}} \approx 23$, $M_{\text{Li}} \approx 7$)，且正极材料的电压窗口有限，理论容量较

小，因此相对于锂离子电池，较低的能量密度是钠离子电池本征的短处。例如，早在1980年研究层状氧化物电化学的初期，Goodenough等人^[5]已经对比发现了 $\text{Na}/\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 电化学体系相比 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 的工作电压差距大于1 V，且比容量较低，导致了前者电池体系具有更低的能量密度。另一方面，如图1(c)对两种锂/钠离子电池电化学体系的对比所示^[4]，锂离子电池的充放电曲线平滑，而钠离子电池充放电过程中则呈现非常复杂的结构变化，这是因为钠离子较大的粒径使得其层状氧化物在脱嵌钠的过程中更容易发生层间滑移和相变。因此，在采用相同的基于钴的氧化还原的电化学原理时，钠离子体系相比锂没有表现出优势。好在钠层状氧化物的一大优势是可以利用锂体系难以发挥作用的过渡金属变价，如具有更高经济效益且稳定工作的锰基、铁基及铜基钠层状氧化物正极已成功实现商业化，可大幅缓解锂离子电池对锂、镍和钴资源的依赖，扩充储能技术储备。但是从提高能量密度以提高钠电池竞争力的角度来讲，必须开发新的高能量密度正极材料。

在这样的背景下，根据锂离子电池富锂正极的研究经验，发现基于氧变价的正极相比传统正极容量得到显著提升。充放电时，锂/钠离子在电池内部的正负极之间脱嵌，电子通过外部电路往返于正负极之间。与此同时，正负极发生氧化还原反应。传统的正极电荷补偿机制是过渡金属(TM)的价态变化，如 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ 等。而富锂层状正极 Li_2MnO_3 及其衍生物的充放电基于晶格氧的价态变化，具有超出过渡金属变价理论容量的额外容量。类似地，氧变价正极可有效提高钠电池体系的能量密度(图1(d))^[10]，由于钠的层状氧化物结构多样复杂，研究仍在探索阶段。当然，晶格中的氧离子氧化还原参与电池运行的电荷补偿机制是一把双刃剑，通常与其相伴的不只是高能量密度优势，还有电压迟滞、电压衰减和容量损失等负面问题亟待解决。下文将讨论氧变价正极材料的原理和机制相关的研究，以及该正极材料在钠电池体系应用中存在的问题与挑战。

1 层状氧化物正极中氧变价的原理

Li_2MnO_3 是锂电正极中研究氧变价的模型材料，富锂锰基正极材料被视为其衍生化合物，如常被研究的镍钴锰基 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 和镍锰基 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ ^[11~13]。图2(a)和(b)所示分别为传统钴变价的 LiCoO_2 材料和富锂锰基材料的电化学充放电曲

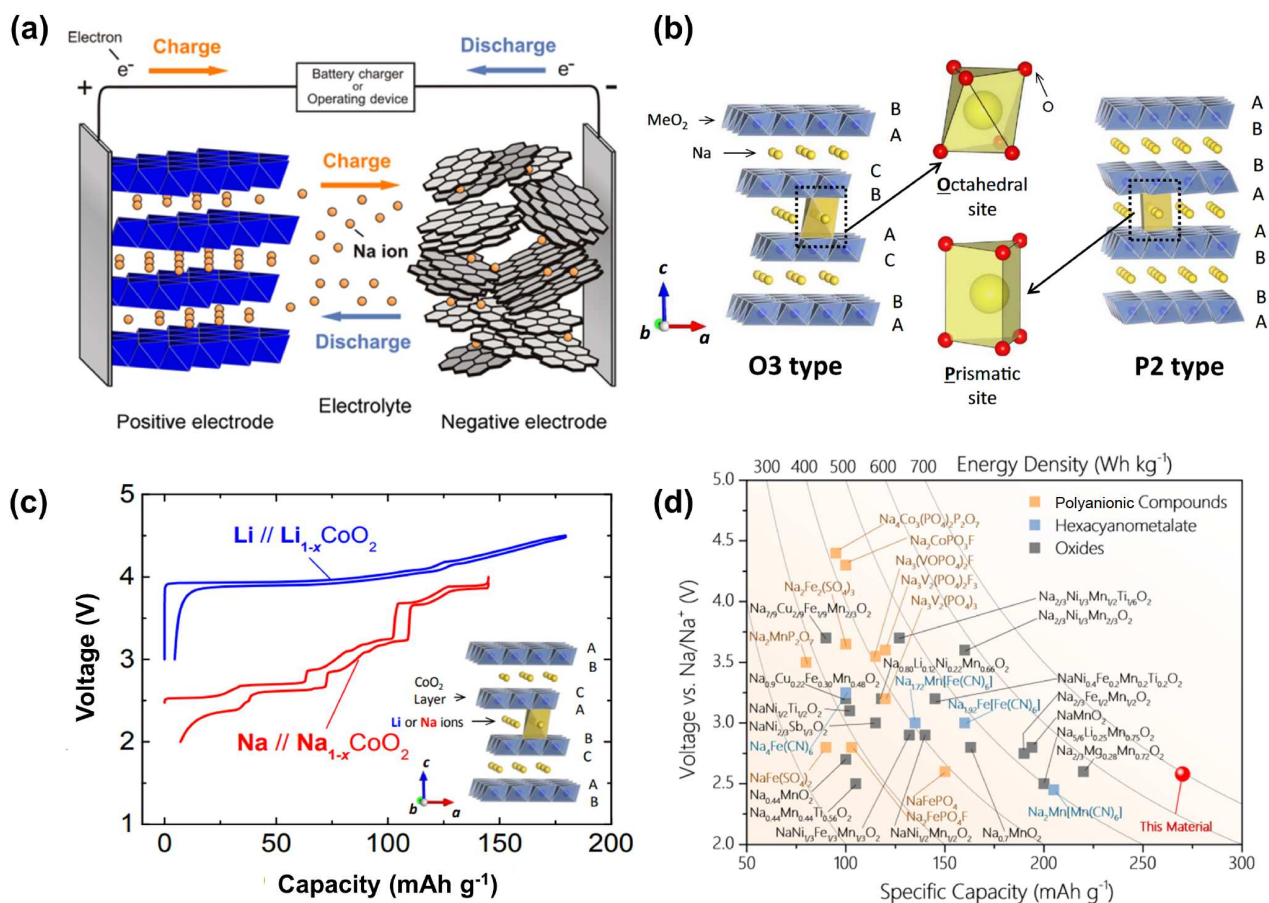


图1 钠离子电池及正极材料。(a) 钠离子电池的“摇椅式”电化学工作原理示意图^[4]。(b) 不同的层状结构示意图^[9]。(c) Na//Na_xCoO₂与Li//Li_xCoO₂电化学体系的对比^[4]。Copyright © 2014, American Chemical Society。(d) 钠正极能量密度对比, 其中红色标记材料为基于氧变价的Na_{0.72}Li_{0.24}Mn_{0.76}O₂材料^[10]。Copyright © 2019, Elsevier B.V.

Figure 1 Na-ion batteries and cathode materials. (a) The rocking-chair working principle of Na-ion batteries^[4]. (b) Schematic diagram of different layered oxide structures^[9]. (c) Electrochemical comparison of Li//Li_xCoO₂ and Na//Na_xCoO₂ systems^[4]. Copyright © 2014, American Chemical Society. (d) The energy density of sodium cathodes, the marked material among which refers to the oxygen redox based Na_{0.72}Li_{0.24}Mn_{0.76}O₂ materials^[10]. Copyright © 2019, Elsevier B.V.

线^[14], 通过氧变价的电荷补偿可显著增加电池体系的能量密度。在此之前, 便有研究发现S可以(S₂)²⁻的形式在材料中存在, 从而实现S²⁻与(S₂)²⁻的可逆转变^[15,16]。尽管Li₂MnO₃材料的晶体结构已被深入研究, 却在相当长一段时间被认为没有电化学活性, 因为研究者认为Mn⁴⁺不能被继续氧化^[17,18], 但其实早期的研究没有充电至足够的电压, 除此外也只有对其酸洗后结构的电化学实验研究^[19,20]。2001年, Dahn团队^[21]发现了Li₂MnO₃材料镍锰基衍生化合物在高电压下的反常高充电平台, 其原因无法解释。由此, 研究者们对富锂锰基材料高容量的原因进行了多年的争论和探讨, 提出的解释机制包括Mn⁴⁺的氧化、失氧(oxygen loss)、锂氧共同脱出、电解液分解及质子交换(proton intercala-

tion)等^[22-26], 直到2010年后才逐渐确定这类材料的高容量来自可逆的晶格氧参与电荷补偿^[14,26-29]。晶格氧在参与电荷补偿氧化还原过程中的存在形式是一个重要的议题, 研究者们对它的理解至今仍在发展中。最早形成的观点是失氧(oxygen release/oxygen loss)。2006年, Armstrong等人^[25]采用原位电化学质谱(operando electrochemical mass spectroscopy, OEMS)技术探测到O₂气体的释放与高电压的平台相对应; 结合中子散射等对结构的表征研究, 认为在失氧过程中伴随着TM层内honeycomb构型在充电时重整等结构变化, 发展出结构致密化(Densification)的理论^[30-32]。然而, 根据后来的研究, 晶格失氧和结构重整理论不能完全解释氧变价材料的高可逆容量, 因为材料的可逆容量与失氧的量

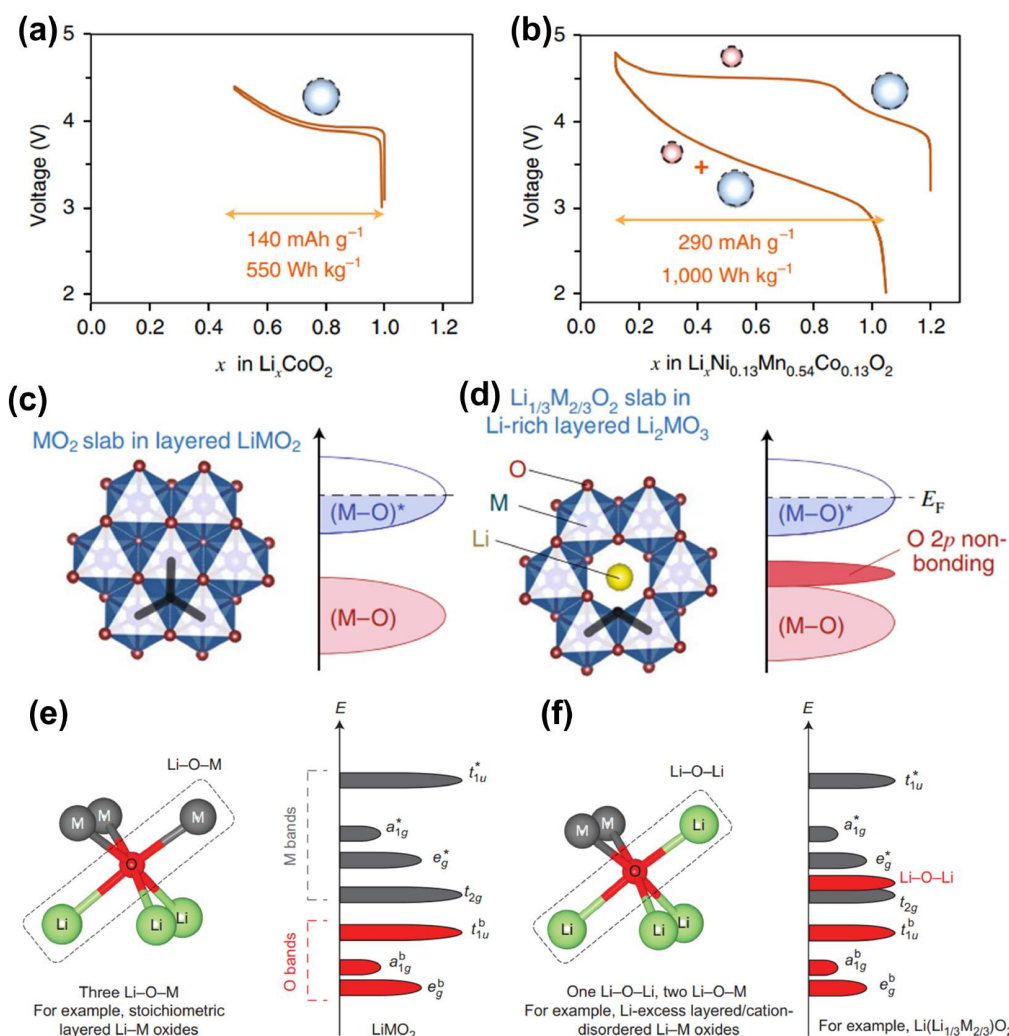


图 2 传统过渡金属变价及氧变价的对比。基于Co变价的传统 LiCoO_2 (a)与基于晶格氧和过渡金属的富锂锰基材料(b)的典型电化学曲线及其容量和能量密度对比^[14]。Copyright © 2018, Nature Publishing Group. 传统层状氧化物(c), (e)和富锂锰基氧化物(d), (f)的Li和M在过渡金属层的原子排布和对应的能带示意图^[40]。Copyright © 2016, Nature Publishing Group

Figure 2 Comparison of conventional TM redox and O redox. The corresponding voltage profiles of conventional LiCoO_2 with pure cationic redox (a), and Li-rich oxide (b) indicating a near-doubling of capacity and specific energy due to cumulative cationic and anionic redox processes that take place on charge and discharge, as indicated on the electrochemical curves by the nature of ions involved in the redox processes^[14]. Copyright © 2018, Nature Publishing Group. The corresponding crystal and electronic structures of conventional LiTMO_2 ((c), (e)), and Li-rich oxide ((d), (f))^[40]. Copyright © 2016, Nature Publishing Group

不一致^[33]。2011年, Yabuuchi等人^[27]以Mn的还原解释高容量的可逆性, 即首周充电时高电压的平台对应表面失氧和电解质反应, 随之 Mn^{4+} 被还原进一步参与到后续的充放电电荷补偿中维持容量。此时, 研究者们对富锂锰基材料高容量的解释主要局限于表面晶格氧的活动。2013年, Koga等人^[34]提出氧的氧化还原是体相行为, 晶格氧在体相的可逆氧化还原也通过O-K边的软X射线吸收谱得到了一系列实验验证^[35~37]。2016年, Bruce团队^[38,39]应用共振非弹性X射线散射(resonant in-

elastic X-ray scattering, RIXS)表征技术研究 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 材料, 证明了在体相O 2p轨道上形成局域电子空穴(localized electron holes)。同时, Ceder团队^[40]也通过理论计算提出了Li-O-Li构型形成O 2p孤立电子对, 引入孤立能级的模型。此后, 晶格氧的可逆氧化还原参与电化学的电荷补偿机制逐渐清晰并被广为接受。

目前被广泛接受的氧变价的起因总结如图2(c)~(f)所示^[14]。在层状氧化物正极中, 氧的晶格为CCP密排,

金属包括碱金属和过渡金属(TM)与6个氧离子形成八面体配位. 根据分子轨道理论, 3d原子轨道在八面体配位场中分裂为两组能级, 即能量较高的 e_g 轨道(d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$)和能量较低的 t_{2g} 轨道(d_{xy} , d_{yz} 和 d_{xz}). 过渡金属的外层 p , d , s 轨道和氧的 $2p$ 轨道通过Li-O-TM结构线性结合产生低能级的成键轨道(MO)和高能级的反键轨道(MO^*), 成键态和反键态的能量差被称为电荷转移项 Δ (charge transfer term). 对于3d过渡金属氧化物而言, 成键轨道 e_g^b 和反键轨道 e_g^* 态来自 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 与O $2p$ 轨道的重叠, 成键 a_{1g}^b 和反键 a_{1g}^* 来自TM $4s$ 和O $2p$, 成键 t_{1u}^b 和反键 t_{1u}^* 来自TM $4p$ 和O $2p$ 的轨道重叠. e_g^* , a_{1g}^* , t_{1u}^* 和 t_{2g} 态以过渡金属特征为主, 成键的 e_g^b , a_{1g}^b 和 t_{1u}^b 主要为氧的特征^[38,40]. 在理想的符合化学计量比的层状过渡金属氧化物LiTMO₂中, TM和碱金属沿着^[41]方向分层排布, 每个氧原子与3个TM原子和3个碱金属原子配位, 充放电过程中过渡金属的氧化还原来自反键的 MO^* 态电子可逆的填充和移除^[42]. 而在Li₂MnO₃材料的衍生富锂锰基材料中, 锂相对于过渡金属过量, 过渡金属层引入了多余的锂离子, 对此类材料的结构研究显示Li和Mn在过渡金属层形成honeycomb状超晶格^[19,43]. 在这样的结构中, 每个氧原子在Li层与3个Li、在TM层与2个过渡金属和1个Li键合, 因此在沿着Li-O-Li方向的O $2p$ 轨道没有与过渡金属的轨道杂化, 形成孤立的O电子对, 在MO能带顶端产生了O非键轨道能级. 简单说, 氧可逆变价的前提条件是通过引入 d^0 元素产生Li-O-Li和Na-O-Li等结构, 形成氧孤立电子对, 产生的氧非键轨道的能级位于MO能带的顶端, MO^* 能带之下, 这种非键 O_{2p} 态可在保持结构稳定的前提下提供可逆的电荷补偿. 对于不具备O非键合态能带的经典体系, 一旦反键态能带的电子耗尽, 额外的电子只能来自成键态能带, 而后的参与会直接影响材料结构稳定性. Tarascon课题组^[14,44]引入 $d-d$ 库仑相互作用项 U 和电荷转移项 Δ 进行讨论^[45,46], 认为氧非键合态能级参与电荷补偿的程度和反键能带相对位置有关. Δ 项与M和O的电负性之差有关, 反映了M-O键的离子性或者共价性的强弱; U 反映过渡金属 d 轨道电子的排斥作用, 将反键能级分裂成两个Hubbard能带, 称为Mott-Hubbard分裂. 能级更高的Hubbard带UHB(upper Hubbard band)是空带, 能级更低的Hubbard带LHB(Lower Hubbard band)是被填充的, U 即指这两个能级之间的能量差^[14].

第一种情况, $U \ll \Delta$ 时, 一般出现在氧化物或者氟化物这类具有高离子性的M-L键(Δ 较大)的材料中, L为配位原子(即ligand, O或者F), 电子由被填充的LHB能带提供, 这就是经典的阳离子氧化还原的行为. 第二种情况, $U \gg \Delta$ 时, 电荷补偿的电子来自位于LHB上方的非键 O_{2p} 能级, 此过程是不可逆的, 对应Li₂MnO₃等模型材料中的不可逆的氧化还原行为, 会伴随着非常活跃的 $O^{\cdot-}$ 产生, 脱离结构甚至与电解液反应. 第三种情况, 即 $U/2 \approx \Delta$ 时, LHB和 O_{2p} 非键合能带有重叠, 在这种情况下, 两个能带可以依次或者同时参与电荷补偿(Li₂RuO₃和Li₂IrO₃), 使得材料的容量共同来自阳离子和阴离子的氧化还原反应. 此类材料的失电子过程导致姜-泰勒畸变以提升费米能级简并度, 伴随着氧晶格的重整以及结构对称性降低, 导致一些O-O距离缩短并出现稳定的M-(O₂) ^{$n-$} 相互作用, 对应在Li₂RuO₃和Li₂IrO₃两个模型材料中观察到的八面体结构形变. 这种类过氧化物O-O二聚体的形成伴随着O $\rightarrow$ M电荷转移的现象被称作还原耦合机制(reductive coupling mechanism, RCM)^[44,47,48]. 2013年, Tarascon课题组^[48,49]在Li₂Ru_{1-y}Sn_yO₃材料的充电过程中通过X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)和电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)共同表征认为有(O₂) ^{$2-$} 的存在; 随后, 在2015年, 以Li₂IrO₃为模型化合物, 通过透射电子显微镜观察到了O-O二聚体的存在, 且根据中子衍射发现O-O最近邻距离经过充电从约2.8 Å缩短至约2.5 Å. 2016年, Yamada课题组^[50]对比了honeycomb有序和无序的Na₂RuO₃, 发现有序的材料可容纳1.3个钠离子脱嵌, 而无序的材料只能容纳1个钠离子脱嵌. 这是因为有序结构脱钠后的O1-Na₁RuO₃结构可以适应RuO₆八面体的畸变, 因此观察到O-O距离缩短至2.580 Å, 意味着氧参与了电荷补偿; 而无序材料的结构无法容纳RuO₆八面体的畸变, O-O距离较长(2.751和2.927 Å), 因此抑制了氧参与氧化还原. 2023年, 刘永畅等人^[51]研究了在缺钠的P2相钠离子电池的正极材料Na_{0.8}Cu_{0.22}Li_{0.08}Mn_{0.67}O₂中的RCM现象, Cu-O的强共价性可以通过形成稳定的Cu-(O-O)来抑制氧的过度氧化和不可逆的阳离子迁移. 在2020年以后, Bruce课题组^[52,53]基于nPDF(pair distribution function from neutron total scattering)和高分辨RIXS的实验结果, 关于晶格氧在氧化还原过程中的存在形式提出了新的分子氧模型, 即O ^{$2-$} 的氧化形成分子形式的O₂, 并被限制于材料结构中过渡金属迁移形成的小空洞

(void)中,在放电时可逆地参与电荷补偿被还原为 O^{2-} 。不仅限于富锂材料和氧变价钠离子电池正极材料中,被限制于体相的氧分子信号同样在无序岩盐材料 Li_2MnO_2F 和锂符合化学计量比的高镍材料 $LiNiO_2$ 中被探测到^[54,55]。晶格氧参与电荷补偿时的存在形式与此类材料的过渡金属迁移等晶格变化密切相关,也是导致氧变价材料特征的电压迟滞等电化学现象的重要原因。钠电池体系中关于层状氧化物的研究对于深入理解其中的机理起到了关键作用,关于此的讨论将在文章第三部分详细阐述。

2 钠的氧变价层状氧化物正极

近十年来,关于钠电池层状氧化物正极的研究和应用正在如火如荼地开展,钠电池正极的阴离子氧化还原反应至今也已经有了较多的工作,但是相关机理性的研究仍在持续开展中。钠相对大的尺寸导致其层状氧化物材料相比富锂锰基材料具有更加丰富多样的结构和元素组分,锂电池体系中的研究经验对钠电池对应的化合物具有很高的参考价值,但不能完全对应^[56]。例如,由于 Na^+ 的离子半径远远大于 Mn^{4+} , Li_2MnO_3 所对应的组分 Na_2MnO_3 至今未有成功在实验中合成验证的报道。不同于锂的富锂锰基正极材料,钠的氧化物正极根据钠的含量,可分类为缺钠(Na-deficient)和富钠(Na-rich)的氧化物正极;根据氧化物层状结构氧的堆叠顺序和碱金属的配位环境,可分类为P2、P3和O3相,如图3(a)所示^[57]。一般P相结构的Na层含量相比O相更低,为缺钠相,P3相对P2相合成温度更低。3d过渡金属(如锰)基的钠氧变价正极材料多为P相缺钠材料。图3(b)总结了不同相的氧变价材料的电压和比容量^[57]。富钠材料中,由于 Na^+ 与 Mn^{4+} 尺寸相差过大, Li_2MnO_3 对应的 Na_2MnO_3 材料无法合成,至今只存在于理论预测中^[58];Mn可以作为掺杂元素进入O3- $Na_2Ru_{1-x}Mn_xO_3$ 材料^[59],但是只有当 $x < 0.3$ 时材料是纯相。 Na_2MO_3 类型的富钠氧化物材料至今只有4d/5d过渡金属基材料被实验报道,如 Na_2RuO_3 、 Na_2IrO_3 及其衍生物等^[50,60-63]。2013年,Yamada课题组首次报道将 Na_2RuO_3 应用于钠离子电池中,在1.5~4.0 V电压区间有140 mAh g^{-1} 的容量^[60],2016年又对比了过渡金属层honeycomb有序和无序的材料,发现honeycomb有序的材料可通过氧参与电荷补偿实现180 mAh g^{-1} 的容量^[50]。Tarascon课题组^[64]于2015年报道了一系列 $Na_2Ru_{1-y}Sn_yO_3$ ($0 < y < 0.75$)固溶体材料,其容量超过

了阳离子参与电荷补偿的理论容量,结合XPS分析认为容量来自Ru和O的共同参与;后来,他们于2016年报道了 Na_2IrO_3 材料的电化学研究^[63],在脱出1.5个 Na^+ 且Ir和O共同参与氧化还原的情况下发现材料没有发生阳离子迁移和氧释放,材料在2.7和3.7 V出现两个可逆的电压平台,分别对应从O3相到ABAB堆叠的O1'相再到O1相的相变,O1相的稳定使得材料难以脱出更多 Na^+ 。虽然4d/5d过渡金属基材料作为机理研究的模型材料对于材料科学具有重要意义,但是其稀缺性和过大的质量决定了在钠电池体系中应用前景有限。此外,具有电化学活性的 Na_2MO_3 类型材料还有P2₁/c空间群的 Na_2SeO_3 ^[65]和C2/c空间群的 Na_2TiO_3 ^[66],Se和Ti没有电化学活性,但是两个材料在氧的电荷补偿作用下可以达到>230和217 mAh g^{-1} 的放电容量。2018年,周豪慎课题组^[67]设计了更高Na/M比的富钠层状氧化物 $Na_3RuO_4(Na[Na_{1/2}Ru_{1/2}]O_2)$,其中Ru为+5价,3个Na可全部脱出,第一个钠脱出得到 Na_2RuO_4 ,伴随着 Ru^{5+} 氧化至 Ru^{6+} ,接下来的脱钠则由O的氧化还原电荷补偿^[68]。但是,具有更高Li/M比和能量密度的反萤石结构(anti-fluorite)材料^[69] Li_5FeO_4 、 Li_6MO_4 尚没有对应的钠材料被报道合成,计算研究发现 Na_5FeO_4 材料理论上可以实现1.5个电子转移,电荷补偿同时发生在四面体中的Fe原子和O原子上。

尽管富钠的锰基层状氧化物无法在实验中实现,但实际上由于 Li^+ 的尺寸较小,在TM层与 Mn^{4+} 有很好的兼容性,因此可以得到一系列层状 $Na_x[Li_yMn_{1-y}]O_2$ 材料,可被视作富锂锰基材料在钠电池体系中的对应化合物。2014年,Yabuuchi等人^[70]首次研究报道了P2相 $Na_{5/6}Li_{1/4}Mn_{3/4}O_2$ 材料及其离子交换后得到的O2相 $Li_x[Li_{1/4}Mn_{3/4}]O_2$,并提出该P2相钠电池正极材料在高电压下的容量平台来自类似于富锂锰基正极的氧变价行为。2016年,P3相 $Na_{0.6}[Li_{0.2}Mn_{0.8}]O_2$ 首次被报道证实了氧参与了高电位的氧化还原反应^[71],此后对钠离子电池的锂锰基氧变价正极材料的探索拉开序幕,研究者们先后报道了不同组分的锂锰基氧变价材料在钠离子电池中表现出的优异性能。胡勇胜团队^[72]在2018年详细研究了P3相 $Na_{0.6}[Li_{0.2}Mn_{0.8}]O_2$ 材料的氧变价行为,通过nPDF等实验技术表征探测到了peroxide O-O dimer,随后在2019年报道了P2相的 $Na_{0.72}Li_{0.24}Mn_{0.76}O_2$ 在首圈仅有氧变价具有图4(a)所示210 mAh g^{-1} 以上的比容量,且P2型结构体积变化极小,相变得到抑制^[10]。实验报道的 $Na_x[Li_yMn_{1-y}]O_2$ 系列材料多为P相。2017年研

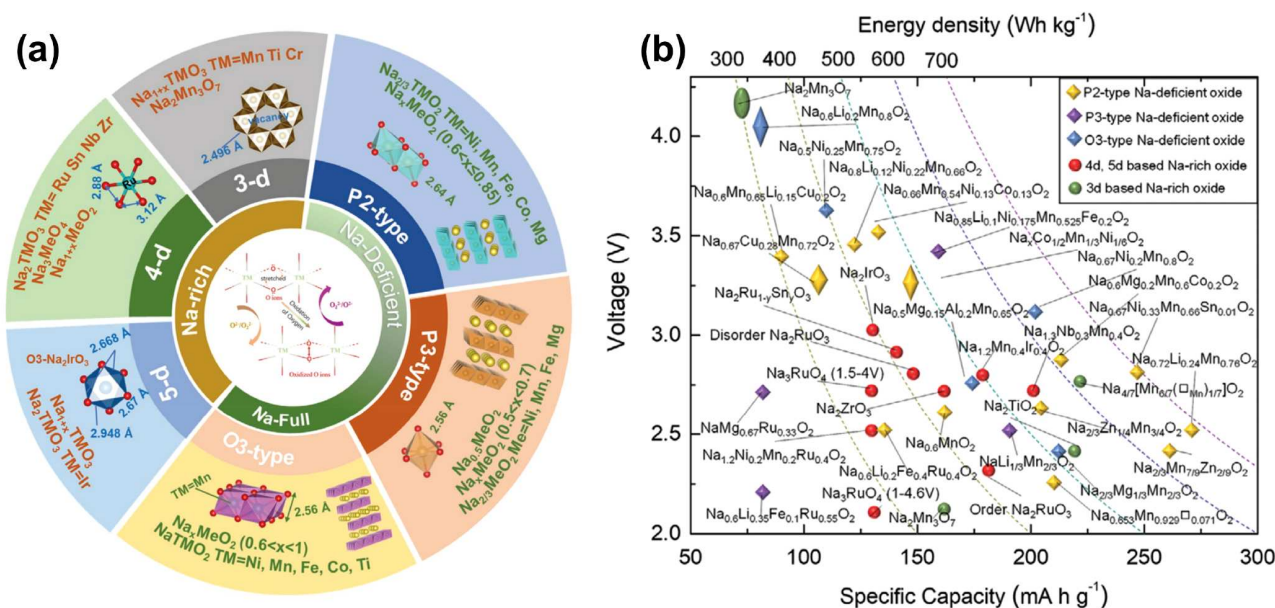


图 3 氧变价钠正极材料的分类及表现。(a) 钠的层状氧化物根据钠含量和结构的分类示意图。(b) 不同氧变价钠正极材料的电压与比容量对比^[57]。Copyright © 2022, Wiley-VCH GmbH

Figure 3 The classification and performance of O-redox Na cathodes. (a) Classification of layered sodium oxides according to the Na content and structure. (b) Voltage versus specific capacity for different oxide cathodes^[57]. Copyright © 2022, Wiley-VCH GmbH

研究者虽然报道了O3相的 $\text{Na}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ，但是其实验结果显示合成的材料实际为缺钠的P2相^[73]；该O3相 $\text{Na}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 材料仅在2021年由Tarascon团队成功合成，电化学表现如图4(b)^[74]。除了碱金属Na和Li之外，金属空位和非过渡金属元素如Mg和Zn也可以作为 d^0 元素在钠电池氧化物引发阴离子氧化还原。虽然Bruce团队在2014和2016年研究了P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 材料的电化学，但是由于截止充电电压较低，仅有4.0 V，只是把Mg替代作为 $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ 材料的掺杂改性，以抑制 Mn^{3+} 的Jahn-Teller效应，稳定结构并平滑电化学曲线^[75,76]。2014年，Yabuuchi等人^[77]报道了P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}\text{O}_2$ 材料在1.5~4.4 V电压区间的反常高容量(220 mAh g^{-1})，因其超过了 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原对的容量，因此推测归因于氧离子的电荷补偿。2018年，Bruce团队^[78]报道了P2结构的 $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ 中的Na-O-Mg结构使材料在阴离子氧化还原的同时没有出现不可逆的晶格氧释放，并且稳定了TMO₆结构单元。2019年，Dai等人^[79]采用mRIXS (mapping of resonant inelastic X-ray scattering)技术，定量得到在Mn全部为+4价的 $\text{Na}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 材料中，首圈79%的容量来自晶格氧的可逆氧化还原。Bai等人^[80]在2018年首次报道了P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_2$

($0 < y < 0.23$)材料的氧变价现象，其电化学和容量如图4(d)所示。此外，TM层的空位也可以引入氧变价行为，模型材料为 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ ，也可写作 $\text{Na}_{4/7}[\text{Vac}_{1/7}\text{Mn}_{6/7}]\text{O}_2$ (Vac为阳离子空位)，这类材料的高电压平台来自空位导致的Mn与孤立的O $2p$ 轨道的 π 型轨道杂化^[81]。总结以上材料的结构，其氧变价活性均与A-O-A构型有关，其中A包括碱金属Li、Na等，还包括Mg、Zn等无氧化还原活性的金属，以及过渡金属层空位，如图4(e)所示^[82]。通过以上机制，选择适合的元素调控可激活和利用氧的氧化还原，得到高容量的正材料。例如，刘永畅课题组^[83]在过渡金属层引入Li和空位得到P2- $\text{Na}_{0.80}\text{Li}_{0.08}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 材料，首圈放电时的部分不可逆失氧使得Mn的价态降低，从而在2~4.3 V电压区间内激活了 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 和氧共同参与电荷补偿，实现稳定可逆的循环；碱金属层引入 Ca^{2+} 可以通过强的Ca-O键合起到稳定结构的作用，部分不可逆的氧变价激活了 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 和O共同参与电荷补偿，使材料的循环表现更加稳定^[84]。但是，当研究同样引入Mg和Zn元素于锂的正极材料 Li_xMnO_2 中时，结合实验和理论计算发现，这些材料同样出现了孤立的 O_{2p} 态，但是却表现出非常有限的电化学活性，与Na的同组分材料的高容量形成显著对比^[85]；密度泛函理论(density functional theory, DFT)

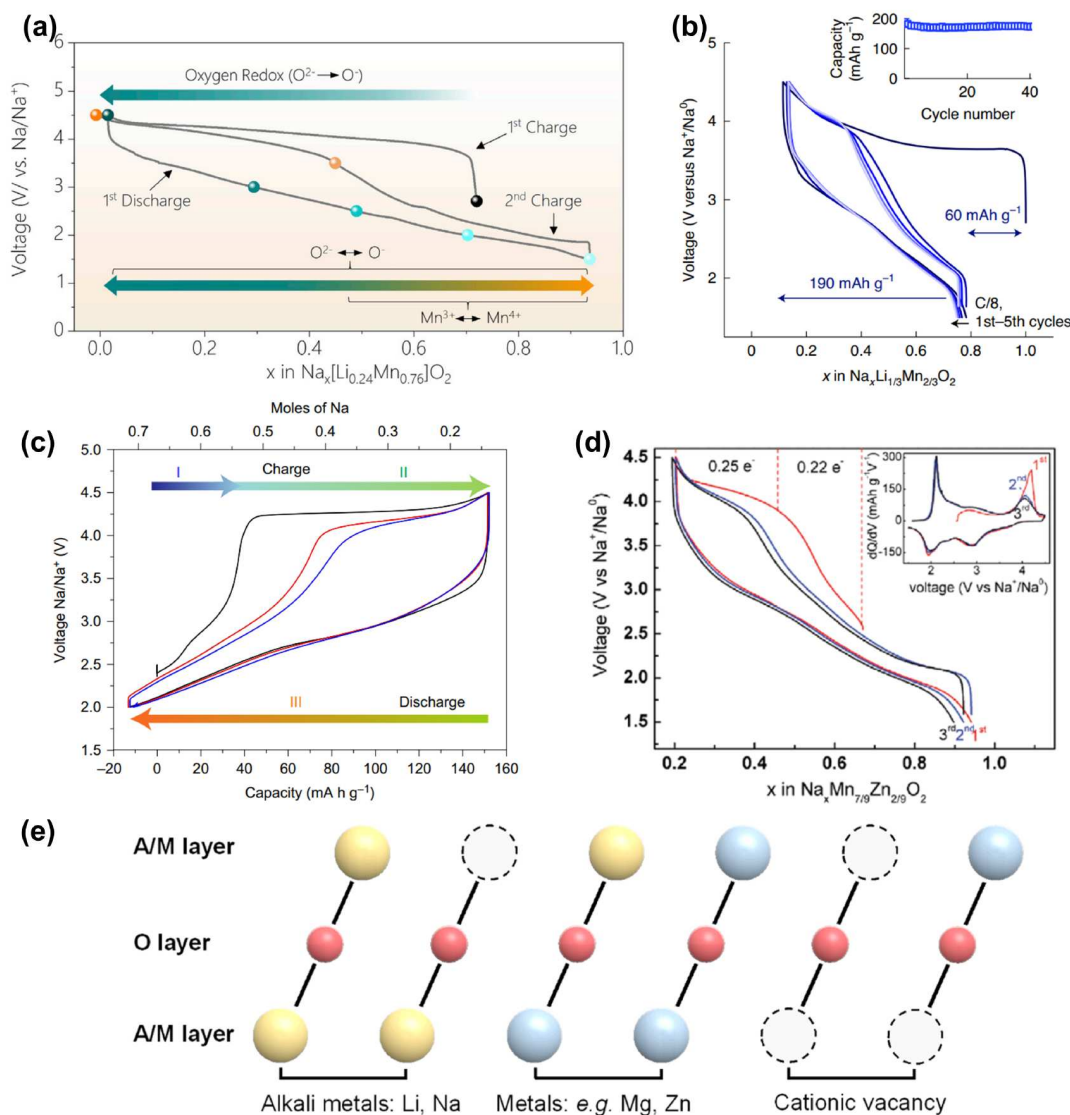


图 4 代表性的氧变价钠正极材料. (a) $\text{P2-Na}_{0.72}\text{Li}_{0.24}\text{Mn}_{0.76}\text{O}_2$ ^[10]、(b) $\text{O3-Na}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ^[74]、(c) $\text{P2-Na}_{0.72}\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}\text{O}_2$ ^[78]、(d) $\text{P2-Na}_x\text{Mn}_{7/9}\text{Zn}_{2/9}\text{O}_2$ ^[80] 的电化学表现. Copyright © 2019, Elsevier B.V.; Copyright © 2021, Nature Publishing Group; Copyright 2018, Nature Publishing Group; Copyright © 2018, Wiley-VCH GmbH. (e) 引入氧变价的氧配位环境示意图^[82]. Copyright © 2022, IOP publishing

Figure 4 Representative O-redox Na cathodes. The electrochemistry behavior of $\text{P2-Na}_{0.72}\text{Li}_{0.24}\text{Mn}_{0.76}\text{O}_2$ ^[10] (a), $\text{O3-Na}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ^[74] (b), $\text{P2-Na}_{0.72}\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}\text{O}_2$ ^[78] (c), and $\text{P2-Na}_x\text{Mn}_{7/9}\text{Zn}_{2/9}\text{O}_2$ ^[80] (d). Copyright © 2019, Elsevier B.V.; Copyright © 2021, Nature Publishing Group; Copyright © 2018, Nature Publishing Group; Copyright © 2018, Wiley-VCH GmbH. (e) Schematic diagram of oxygen coordination configuration to introduce lattice oxygen redox^[82]. Copyright © 2022, IOP publishing

计算表明锂/钠材料的这种显著区别可以使用“离子迁移机制”(ion-migration mechanism)来解释: 在钠的化合物中, 过渡金属层的Li/Mg/Zn离子会迁移至碱金属层导致过渡金属层出现空位, 从而激活相邻的氧原子参与氧化还原, 而这种离子迁移现象在锂的对应材料中没有出现, 这是导致两种材料具有不同氧变价活性的根本原因。

除了以上A-O-A构型的材料之外, 一些原本被报道为过渡金属氧化还原提供电荷补偿的材料也被发现具有氧变价活性。 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 是一个经典的钠层状氧化物正极模型材料, 类似于锂电池体系中以 Li-NiO_2 为代表的高镍层状氧化物正极材料^[86,87], 其高压段的容量来自 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 还是晶格氧的变价, 其分界是哪里以及如何定量, 是一个需要深入研究解答的问题。

最初其可逆的电化学充放电及对应的相变现象在2001年由Dahn等人^[88]报道;材料的理论比容量高达173 mAh g⁻¹,在Na层占据超过1/3时,材料维持P2相,在占据低于1/3时,由于脱钠导致层错形成部分P2-O2相变,研究者们多年来认为材料充电至4.5 V时的全部容量来自Ni²⁺/Ni⁴⁺氧化还原对的电荷补偿,但是由于P2-O2相变导致高电压容量可逆性极差;材料在4.0 V截止电压循环时,虽然容量有限(~80 mAh g⁻¹),但是可逆性表现良好^[89-91].但是,2018年该材料被报道在1.5~4.5 V (vs. Na)电压区间内具有228 mAh g⁻¹的容量^[92],远高于理论上Ni²⁺/Ni⁴⁺电荷补偿的理论比容量173 mAh g⁻¹,结合X射线吸收谱表征推测额外容量来自氧的电荷补偿参与;Dai等人^[93]于2020年使用mRIXS技术表征发现P2-Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂在高电压的平台容量来自晶格氧和过渡金属的氧化还原共同作用,且此段电压迟滞非常小(0.1 V). Na_{2/3}Cu_{1/3}Mn_{2/3}O₂是另一个重要的钠层状氧化物正极材料,因全部使用廉价且环境友好的元素,适用于钠电池的应用场景.该材料最初由胡勇胜团队于2014年报道^[94],他们发现P2相Na_{2/3}Cu_{1/3}Mn_{2/3}O₂材料的Cu²⁺/Cu³⁺氧化还原对具有电化学活性,可在2.5~4.2 V电压区间内具有70 mAh g⁻¹的容量,实现可逆循环.此后的研究多集中于其Cu²⁺/Cu³⁺氧化还原活性^[95-97],直到2020年,Zheng等人^[98]通过XPS和电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)表征认为P2相Na_{0.67}Cu_{0.28}Mn_{0.72}O₂材料在2.0~4.5 V电压范围的容量(104 mAh g⁻¹)来自阳离子和阴离子的电荷补偿.DFT计算表明,一半的钠从材料中脱出时,费米能级附近出现O的2p非键态,且氧参与的电化学过程电化学迟滞非常小,这是因为充放电时的相变被抑制.对P2-Na_{2/3}Mn_{0.72}Cu_{0.22}Mg_{0.06}O₂材料的研究发现Cu元素有很强的电负性,可以稳定材料的结构,DFT计算发现Cu和O的强共价结合保证了阳离子和阴离子的氧化还原活性^[99].2023年,Wang等人^[100]以P3-Na_{2/3}Cu_{1/3}Mn_{2/3}O₂作为模型材料研究O 2p与过渡金属d轨道键合,发现在3.66和3.99 V(vs. Na)各有一个可逆的充放电平台,结合XAS实验表征认为低电压平台来自Cu的氧化,高电压的平台主要来自晶格氧.除了以上P相缺钠材料之外,O3相碱金属层满钠或者高钠含量的层状氧化物也有晶格氧氧化还原的行为.2015年,Xu等人^[101]在镍钴锰基材料的过渡金属层引入0.07 Li得到O3-NaLi_{0.07}Ni_{0.26}Mn_{0.4}Co_{0.26}O₂,在1.5~4.5 V电压区间有150 mAh g⁻¹的首圈放电容量,首圈充电在4.2 V以上出现了

长电压平台,被归因于首圈不可逆的失氧,Ni^{2+/4+}是主要的氧化还原对,但是根据电化学曲线,4.2 V以上的电压平台在首圈后依然存在,且随着循环逐渐降低.You等人^[102]也在过渡金属层掺杂了锂,得到O3-Na_{0.85}Li_{0.1}Ni_{0.175}Mn_{0.525}Fe_{0.2}O₂材料,2.0~4.5 V电压区间内实现了157 mAh g⁻¹可逆放电容量.2023年,胡勇胜团队^[103]报道了使用具有经济效益的Mg和Fe元素的O3相Na_{0.83}Mg_{0.33}Fe_{0.17}Mn_{0.50}O₂材料,通过Mg引起氧变价实现1.5~4.3 V电压区间220 mAh g⁻¹的放电容量,穆斯堡尔谱揭示第一圈充电过程中Fe向Na层四面体位的迁移是可逆的.与P2相材料相比,O3相材料中的离子扩散路径经由四面体位置,因此扩散势垒更高,但是其优势在于钠离子的储量更高,可供应更多钠^[104].总之,不同于锂离子正极只有O3结构富锂层状正极材料表现出阴离子氧化还原特性,钠离子相对于锂离子更大的尺寸使得钠离子电池氧化物正极的化学组成(富钠和缺钠)和结构(O3, P2, P3)具有极高的多样性和可调控性:除了碱金属(Na, Li)之外,非过渡金属元素如经济的Mg、Zn以及空位等也可以作为d⁰元素在层间形成A-O-A、A-O-Vac、A-O-M(Mg/Zn)引发阴离子氧化还原^[105,106],如图4(e)所示.Mg离子、Li离子及阳离子空位也可以同时占据碱金属和过渡金属层,实现Mg-O-Mg等结构构型引发氧的氧化还原活性^[105,107,108].此外,同样具有经济效益的铁元素由于易在锂的层状氧化物中迁移而无法应用,但在钠的层状氧化物中则由于钠层间距更大而适用^[103].

直到近年来,对钠离子电池氧化物正极的研究一般认为完好的层状结构能带来更好的电化学性能,如钠离子传输动力学、结构稳定性和循环稳定性等.但在2014年,Ceder团队^[109]首次报道了无序岩盐氧化物(disordered rock-salt oxide, DRX)正极材料Li_{1.211}Mo_{0.467}Cr_{0.3}O₂,提出了区别于层状材料中锂离子迁移的新的percolation理论,引起了广泛关注.在DRX材料中,Li和过渡金属随机占据八面体位置,过量的Li会增加形成Li渗透网络的概率,且相比层状有序的材料在脱锂过程中结构坍塌的负面影响,DRX材料的无序结构减少了充放电时的晶格应变.因此,DRX材料可以容纳更多的锂离子在结构中脱嵌,理论容量和能量密度远高于层状有序材料,无序结构有利于锂离子的快速迁移,表现出优异的高倍率充放电性能.除此之外,不同于层状氧化物材料的结构中只能整合少量氟离子于氧的晶格位点中,且需要超高的合成温度,DRX

材料无序的特性使得机械合成方法如高能球磨在材料的合成过程中得到重要应用,也因此可以通过机械合成的方式实现在结构中使用氟大量替代氧,从而降低过渡金属的价态,取得更多过渡金属参与的容量,从而提升长循环的可逆性和稳定性,例如2015年Chen等人^[110,111,41]首次报道的氧氟化物(oxyfluoride)正极材料 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{CrO}_2\text{F}$,以及2018年Bruce团队报道的 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ 等^[112]。2018年,Ceder团队^[113]通过同时高价态阳离子替代和氟离子替代实现了 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 可逆氧化还原的高容量正极。钠的DRX材料研究目前仍在起步阶段。Yabuuchi课题组^[114]研究了亚稳定的无序 LiMnO_2 和 NaMnO_2 材料,发现即使在没有过量锂/钠的材料中,通过无序结构也可以实现相比有序结构更高更可逆的容量。对无序岩盐 $\text{Na}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_2$ 材料的研究发现,增加Na的含量可以增加钠percolation的网络,有助于钠离子的扩散。2017年,Yabuuchi等人^[115]报道了钠的无序岩盐材料 $x\text{Na}_3\text{NbO}_4-(1-x)\text{NaMnO}_2$,对应 $x\text{Li}_3\text{NbO}_4-(1-x)\text{LiMnO}_2$ ^[116]。 $\text{Na}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料在1.0~4.0 V电压区间具有200 mAh g^{-1} 的容量, $\text{Na}_2\text{TiO}_3-\text{NaMnO}_2$ 体系的材料 $\text{Na}_{1.14}\text{Mn}_{0.57}\text{Ti}_{0.29}\text{O}_2$ 具有超过200 mAh g^{-1} 的容量,来自 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 及氧的氧化还原,且具有更高的循环稳定性^[117]。氧氟化物 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ 材料对应的 $\text{Na}_2\text{MnO}_2\text{F}$ 可容纳1.7个电子转移,具有可逆的电化学表现^[118]。对于钠的无序岩盐材料有待进一步研究。

3 氧变价的电化学问题

晶格中的氧离子氧化还原参与电池运行的电荷补偿机制是一把双刃剑,通常与其相伴的不只是高密度优势,还有不可逆的失氧、电压迟滞、电压衰减和容量衰减等问题亟待解决。关于这个机制还有后续问题需要回答:晶格氧在充电氧化后即后续的存在形式是什么?哪些离子迁移以及如何迁移?氧变价时材料的结构变化是什么?三者如何影响材料的电化学表现?在研究这些基础问题的进程中,钠的层状氧化物的结构和元素多样性为其深入理解增加了新的视角。

富锂锰基材料的特征性充放电曲线在首圈充电时先是斜坡状曲线,后在4.5 V左右出现了标志性的平台容量,分别被认为是过渡金属和氧的氧化为主导,而在放电时过渡金属和氧同时还原,表现为斜坡状曲线,首圈及后续电化学曲线表现出明显的电压迟滞现象(voltage hysteresis)和电压衰减(voltage decay),导致大量能量损失,使电池作为储能器件效率很低。人们展开了大

量对于电压迟滞这一电化学问题背后原因的探索。Ohzuku^[119]最初在2011年观察到随着温度增加,材料的电化学曲线滞后现象更加严重,说明富锂锰基材料的电压迟滞现象与极化和阻抗无关,而是材料自身的性质。电压迟滞的原因与晶格氧参与氧化还原的机理息息相关。胡勇胜等人^[120]总结了氧变价机理的几个维度,其中化学成键维度和结构维度与电化学行为关系最紧密。在化学键维度,涉及到晶格氧参与氧化还原过程中的存在形式问题,最早的理论模型是氧聚合形成类过氧化物的O-O二聚体^[48],在2013年由Tarascon课题组提出,主要实验证据来自XPS和EPR表征 $\text{Li}_2\text{Ru}_y\text{Sn}_{1-y}\text{O}_2$ 材料。2015年,通过HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy)在 Li_2IrO_3 中直接观察到类过氧化物的O-O聚合成键^[28]。2018年,胡勇胜团队^[72]也在钠电池的 $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ 材料中通过nPDF分析报道了O-O dimer的存在,其导致了电子在配体金属间的转移。另一个理论模型是2020年以来Bruce课题组^[52,53]提出的分子氧假设:充电时,伴随着TM层过渡金属迁移,honeycomb型超晶格被破坏,形成小空孔(void),氧之间键合形成分子形式的氧(molecular O_2)被限制于体相中;放电时,分子氧被劈裂,这个成键与劈裂过程导致了电压迟滞。分子氧理论的主要实验证据包括RIXS和nPDF。从结构维度考虑,晶格氧的氧化还原过程中一般伴随着阳离子的迁移,包括过渡金属的层内与层间、可逆与不可逆迁移,这些结构变化导致材料的能级变化,使得电化学充放电时电压改变。2013年以来,来自美国阿贡国家实验室的Croy和Thackeray等人^[121,122]基于 Li_2MnO_3 与层状的 LiMO_2 两相分别形成纳米尺寸的域而不是形成固溶体的假设,提出了结构重整理论:在锂脱出的过程中,过渡金属倾向于向锂层迁移,且随着循环不可逆迁移到锂层的过渡金属越来越多,最终形成低压的尖晶石相^[123]。2017年,Chueh团队^[124]通过同步辐射衍射技术表征和DFT计算,提出了解释富锂锰基材料首圈充放电电化学表现的机理,即TM在充电过程中从TM层部分迁移至Li层,并部分在放电时回到TM层;TM向Li层迁移产生单配位氧离子导致氧能级升高,材料的费米能级整体提高,以此解释首圈和后续充放电曲线的电压迟滞现象。由于钠层状氧化物正极的多样化结构和组成,对其的研究不仅进一步加深了对氧变价机理的理解,而且通过离子交换等实验方法对锂电池体系的结构和电化学研究也起到了积极作用。如图5(a)所示,

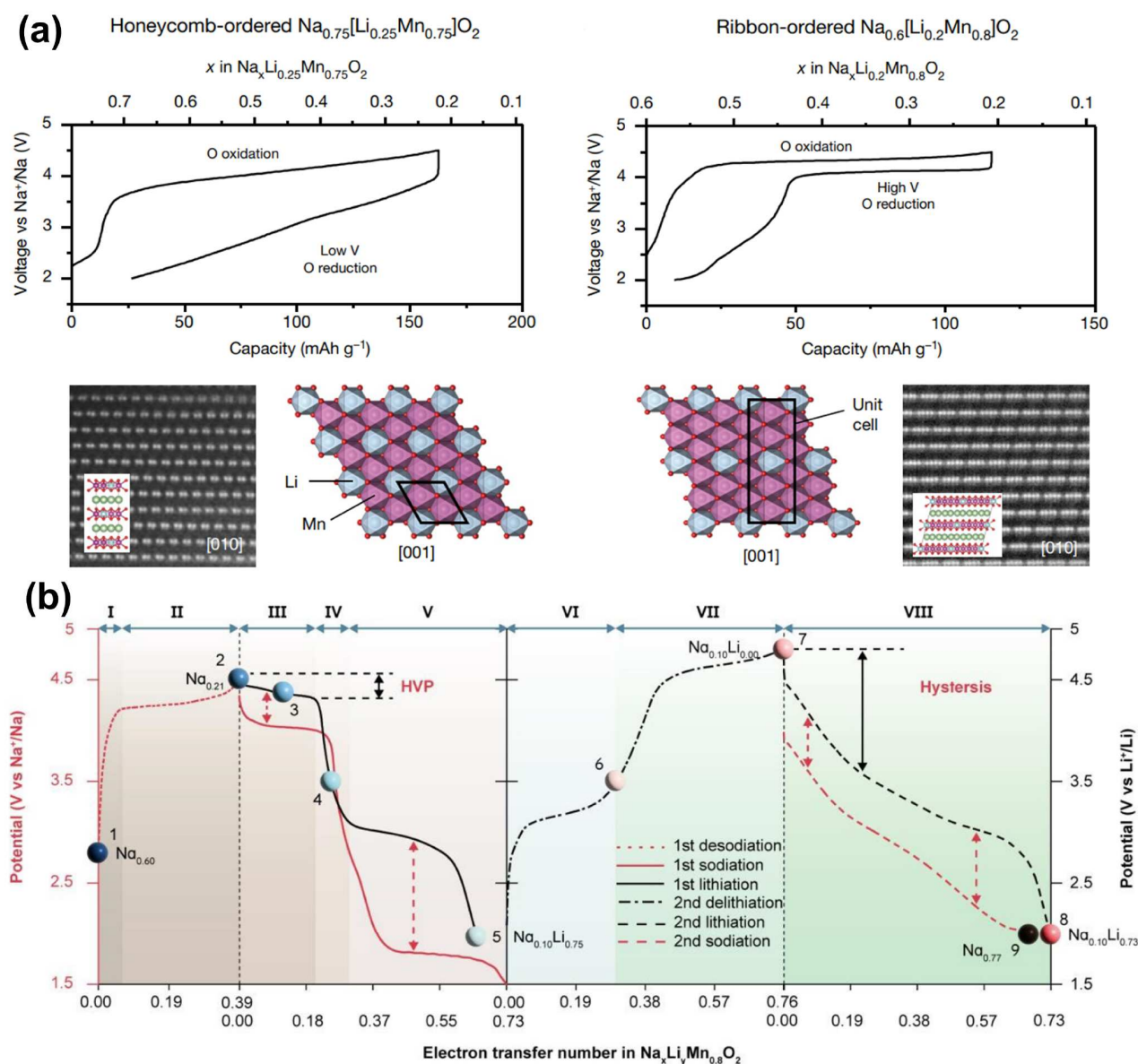


图5 过渡金属层超晶格结构及对应的电压迟滞现象。(a) TM层内honeycomb及Ribbon型超晶格及其对应的首圈充放电曲线^[125]。Copyright © 2020, Nature Publishing Group。(b) 电化学离子交换 $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ 及电压迟滞表现^[120]。Copyright © 2024, The Royal Society of Chemistry

Figure 5 The superstructure in the TM layer and corresponding voltage hysteresis phenomenon. (a) Schematic illustration of honeycomb and ribbon-ordered superstructures in the TM layer and the voltage hysteresis performance in the first cycle^[125]。Copyright © 2020, Nature Publishing Group。(b) Electrochemical ion-exchange of $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ and different voltage hysteresis^[120]。Copyright © 2024, The Royal Society of Chemistry

Bruce课题组^[125]研究对比了 $\text{Na}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ 两种材料, 根据结构表征发现前者在TM层具有典型的honeycomb超晶格, honeycomb超晶格结构在充电过程中由于过渡金属迁移而被破坏, 形成了小型的空孔将氧化后的分子形式 O_2 限制于体相中, O_2 分子在放电时被劈裂重新形成 O^{2-} 。但是此时Mn离子的不可逆迁移使得O的配位环境在充放电前后发生

了变化, 导致放电的OCV降低, 在首圈出现了电压迟滞现象。后者由于组分变化在TM层为新的ribbon型超晶格结构, Mn的迁移被抑制, 因而抑制了电压迟滞, 提升了电子空穴在O $2p$ 轨道上的稳定性, 使得电压迟滞现象得到了抑制。根据此机制推测, honeycomb型、ribbon型再到mesh型TM超晶格稳定性逐渐增加, 具有mesh型超晶格的 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ 材料是一种几乎没有电压

迟滞的材料^[106,126~128]。进一步,在相维度,Tarascon课题组^[129]通过DFT计算提出在P相中存在O网络高度可逆的集体扭曲,而在O相中,存在O的不均匀化反应。胡勇胜等人^[120]将P3- $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ 使用电化学方法脱钠嵌锂后发现,即使材料在过渡金属层保持了很好的rib-bon结构,依然表现出严重的电压迟滞现象,与原本模型材料的低首圈电压迟滞现象相差很大。结合原位XRD和STEM发现,棱柱的碱金属配位环境有利于减小电压迟滞(图5(b));通过DFT计算发现,P相材料中氧的能带分布比O相更加均匀,进一步解释了P相电压迟滞小的原因。除电压迟滞之外,电压衰减和容量损失往往伴随产生,整体表现影响材料的循环性能。对于钠正极材料的研究发现,c轴不同的堆叠顺序也影响晶格氧氧化还原的可逆性。胡勇胜团队研究对比了具有不同堆叠顺序的P2相和P3相 $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ 材料,发现后者具有更好的循环性能,P3相材料的 α - γ -型层间堆叠为晶格氧提供了拓扑保护,而P2相材料的 α - β -构型缺乏这样的保护机制^[130]。

4 总结与展望

作为一种新兴的二次电池技术,钠电池因其成本优势为储能技术尤其是大规模应用提供了可持续性。多样性层状过渡金属氧化物是钠电池体系中最有应用前景的正极材料,并已经取得了一定的商业化成功,但是其瓶颈在于复杂的相变过程及有限的能量密度。不考虑电解质的工作窗口限制,在实际应用中锂/钠氧化物正极的理论容量极限受限于三方面:(1)可以用来插层的锂/钠离子的含量,(2)可以参与电荷补偿的过渡金属的变价极限,(3)氧化物材料结构的稳定性。根据锂电池体系中富锂锰基材料的研究经验,晶格氧参与氧化还原进行电荷补偿一定程度上打破了前两个因素的限制,显著增加了理论容量及放电电压,为发展更高能量密度的电池体系提供了机会。本文概述了从富锂锰基材料到钠的层状氧化物的氧变价机理研究,讨论了这类正极材料在实际应用中面对的问题和挑战。钠的层状氧化物材料相比富锂锰基材料具有更加丰富多样的结构和元素组分,缺钠的P2/P3相也表现出氧变价行为,触发氧变价的机制也不仅局限于昂贵的锂元素,其深入研究扩充了对于晶格氧的变价行为机理的理解。无论从应用角度还是从基础研究角度,基于氧变价的钠电池层状氧化物材料都具有巨大的研究和发展潜力。

尽管此类正极材料的高能量密度极具吸引力,但是不可逆的晶格失氧和复杂的结构变化问题是这一类材料存在已久的问题,会导致容量损失、电压衰减和滞后,使得能量储存和转化效率降低,限制了其实际应用^[131,132]。改善钠离子电池氧变价的氧化物正极材料的方法主要包括以下几个方面。(1)掺杂元素调控:通过引入过渡金属(如钴、镍、铁等)掺杂,可以调节正极材料中的氧化态,从而提高材料的结构稳定性和电化学性能。掺杂元素可以改变氧化物的电子结构,增强氧变价反应的可逆性,减少不可逆氧化还原反应;适度引入阴离子元素掺杂如氟离子掺杂和氧缺陷,可以增加材料中氧的迁移率,促进氧变价反应的可逆性,同时可能有助于调节材料的电导率,改善电池性能;高熵调控也可以使材料更加稳定^[133~135]。(2)结构优化:通过设计和优化材料的晶体结构,可以保持材料在充放电过程中的稳定性^[136]。(3)表面修饰:在正极材料表面进行涂层或包覆(如碳包覆、金属氧化物涂层等),可以减少电解液与材料表面的副反应,提升氧的可逆性和材料的循环寿命^[137~139]。(4)纳米化与形貌控制:将正极材料纳米化或控制其形貌(如纳米颗粒、纳米片等),有助于增加材料的表面积,缩短离子扩散路径,提升电化学反应的速率。此外,纳米化还能提高氧变价反应的可逆性,减少材料的体积变化^[117,140~142]。(5)合成工艺优化:通过优化材料的合成方法(如溶剂热法、固相等),可以控制材料的相纯度、粒径分布和微观结构,从而增强其电化学性能。优化工艺有助于获得更均匀的材料,提高氧变价反应的稳定性和效率。此外,尽管迄今对钠离子电池氧变价材料的研究多聚焦于层状有序氧化物,今后无序岩盐材料以及硫化物材料等也因其特殊的性质有待进一步研究。总之,钠氧化物正极相比锂氧化物在结构和金属成分方面的多样性为研究者提供了更广的空间以探索这一类材料的性质和机理^[125],为理解和发展下一代高能量密度的正极材料提供了更多的可能性^[143]。而且,钠的氧变价材料在商业化方面有着非常广阔的前景,尤其是在推动更高能量密度和降低成本方面。但为了实现这一前景,必须克服材料本身的技术挑战,并且在制造工艺和市场推广方面进行有效的布局。随着技术的不断进步和市场需求的推动,氧变价材料有可能在未来几年内逐步进入实际应用,特别是在大规模储能和可再生能源领域。但这将是一个渐进的过程,依赖于科研突破和产业化的稳步推进。

参考文献

- 1 Dang R B, Lu Y X, Rong X H, et al. Research progress of key materials and engineering exploration for Na-ion batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 3546–3564 [党荣彬, 陆雅翔, 容晓晖, 等. 钠离子电池关键材料研究及工程化探索进展. *科学通报*, 2022, 67: 3546–3564]
- 2 Zhou Q, Qi X G, Lu Y X, et al. The necessity of establishing Na-ion battery standards (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2020, 9: 1225 [周权, 戚兴国, 陆雅翔, 等. 钠离子电池标准制定的必要性. *储能科学与技术*, 2020, 9: 1225]
- 3 Zhang P, Kang L B, Wang M J, et al. Technology feasibility and economic analysis of Na-ion battery energy storage (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2022, 11: 1892 [张平, 康利斌, 王明菊, 等. 钠离子电池储能技术及经济性分析. *储能科学与技术*, 2022, 11: 1892]
- 4 Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries. *Chem Rev*, 2014, 114: 11636–11682
- 5 Goodenough J B, Mizushima K, Takeda T. Solid-solution oxides for storage-battery electrodes. *Jpn J Appl Phys*, 1980, 19: 305
- 6 Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, et al. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater Res Bull*, 1980, 15: 783–789
- 7 Delmas C, Braconnier J, Fouassier C, et al. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes. *Solid State Ion*, 1981, 3-4: 165–169
- 8 Delmas C, Fouassier C, Hagenmuller P. Structural classification and properties of the layered oxides. *Physica B+C*, 1980, 99: 81–85
- 9 Kubota K, Komaba S. Review—Practical issues and future perspective for Na-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A2538–A2550
- 10 Rong X, Hu E, Lu Y, et al. Anionic redox reaction-induced high-capacity and low-strain cathode with suppressed phase transition. *Joule*, 2019, 3: 503–517
- 11 Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 ($\text{M} = \text{Mn, Ni, Co}$) electrodes for lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2007, 17: 3112
- 12 Thackeray M M, Johnson C S, Vaughey J T, et al. Advances in manganese-oxide ‘composite’ electrodes for lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2005, 15: 2257
- 13 Croy J R, Balasubramanian M, Gallagher K G, et al. Review of the U.S. Department of Energy’s “Deep Dive” effort to understand voltage fade in Li- and Mn-rich cathodes. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2813–2821
- 14 Assat G, Tarascon J M. Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries. *Nat Energy*, 2018, 3: 373–386
- 15 Rouxel J. Some solid state chemistry with holes: Anion–cation redox competition in solids. *Current Sci*, 1997, 73: 31–39
- 16 Fong R, Dahn J R, Jones C H W. Electrochemistry of pyrite-based cathodes for ambient temperature lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 1989, 136: 3206–3210
- 17 Nakamura H, Motooka K, Noguchi H, et al. Lithiated manganese oxides as a cathode for lithium batteries. *J Power Sources*, 1999, 81-82: 632–636
- 18 Kalyani P, Chitra S, Mohan T, et al. Lithium metal rechargeable cells using Li_2MnO_3 as the positive electrode. *J Power Sources*, 1999, 80: 103–106
- 19 Johnson C S, Korte S D, Vaughey J T, et al. Structural and electrochemical analysis of layered compounds from Li_2MnO_3 . *J Power Sources*, 1999, 81-82: 491–495
- 20 Rossouw M H, Liles D C, Thackeray M M. Synthesis and structural characterization of a novel layered lithium manganese oxide, $\text{Li}_{0.36}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$, and its lithiated derivative, $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$. *J Solid State Chem*, 1993, 104: 464–466
- 21 Lu Z, MacNeil D D, Dahn J R. Layered cathode materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ for lithium-ion batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, 4: A191
- 22 Radin M D, Vinckeviciute J, Seshadri R, et al. Manganese oxidation as the origin of the anomalous capacity of Mn-containing Li-excess cathode materials. *Nat Energy*, 2019, 4: 639–646
- 23 Robertson A D, Bruce P G. The origin of electrochemical activity in Li_2MnO_3 . *Chem Commun*, 2002, 2790–2791
- 24 Armstrong A R, Robertson A D, Bruce P G. Overcharging manganese oxides: Extracting lithium beyond Mn^{4+} . *J Power Sources*, 2005, 146: 275–280
- 25 Armstrong A R, Holzapfel M, Novák P, et al. Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8694–8698
- 26 Dogan F, Croy J R, Balasubramanian M, et al. Solid state NMR studies of Li_2MnO_3 and Li-rich cathode materials: Proton insertion, local structure, and voltage fade. *J Electrochem Soc*, 2014, 162: A235–A243
- 27 Yabuuchi N, Yoshii K, Myung S T, et al. Detailed studies of a high-capacity electrode material for rechargeable batteries, $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{—LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{—Mn}_{1/3}\text{O}_2$. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4404–4419
- 28 McCalla E, Abakumov A M, Saubanère M, et al. Visualization of O-O peroxo-like dimers in high-capacity layered oxides for Li-ion batteries. *Science*, 2015, 350: 1516–1521

- 29 Chen H, Islam M S. Lithium extraction mechanism in Li-rich Li_2MnO_3 involving oxygen hole formation and dimerization. *Chem Mater*, 2016, 28: 6656–6663
- 30 Hong J, Lim H D, Lee M, et al. Critical role of oxygen evolved from layered Li-excess metal oxides in lithium rechargeable batteries. *Chem Mater*, 2012, 24: 2692–2697
- 31 McCalla E, Sougrati M T, Rousse G, et al. Understanding the roles of anionic redox and oxygen release during electrochemical cycling of lithium-rich layered $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4804–4814
- 32 Tran N, Croguennec L, Ménétrier M, et al. Mechanisms associated with the “plateau” observed at high voltage for the overlithiated $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ System. *Chem Mater*, 2008, 20: 4815–4825
- 33 Hong Y S, Park Y J, Wu X, et al. Synthesis and electrochemical properties of nanocrystalline $\text{Li}[\text{Ni}_{0.20}\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.60}]\text{O}_2$. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003, 6: A166
- 34 Koga H, Croguennec L, Ménétrier M, et al. Different oxygen redox participation for bulk and surface: A possible global explanation for the cycling mechanism of $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$. *J Power Sources*, 2013, 236: 250–258
- 35 Oishi M, Fujimoto T, Takanashi Y, et al. Charge compensation mechanisms in $\text{Li}_{1.16}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ positive electrode material for Li-ion batteries analyzed by a combination of hard and soft X-ray absorption near edge structure. *J Power Sources*, 2013, 222: 45–51
- 36 Oishi M, Yogi C, Watanabe I, et al. Direct observation of reversible charge compensation by oxygen ion in Li-rich manganese layered oxide positive electrode material, $\text{Li}_{1.16}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$. *J Power Sources*, 2015, 276: 89–94
- 37 Oishi M, Yamanaka K, Watanabe I, et al. Direct observation of reversible oxygen anion redox reaction in Li-rich manganese oxide, Li_2MnO_3 , studied by soft X-ray absorption spectroscopy. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 9293–9302
- 38 Luo K, Roberts M R, Hao R, et al. Charge-compensation in 3d-transition-metal-oxide intercalation cathodes through the generation of localized electron holes on oxygen. *Nat Chem*, 2016, 8: 684–691
- 39 Luo K, Roberts M R, Guerrini N, et al. Anion redox chemistry in the cobalt free 3d transition metal oxide intercalation electrode $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 11211–11218
- 40 Seo D H, Lee J, Urban A, et al. The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials. *Nat Chem*, 2016, 8: 692–697
- 41 Chen R, Ren S, Mu X, et al. High-performance low-temperature Li^+ intercalation in disordered rock-salt Li–Cr–V oxyfluorides. *ChemElectroChem*, 2016, 3: 892–895
- 42 Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem Mater*, 2010, 22: 587–603
- 43 Meng Y S, Ceder G, Grey C P, et al. Cation ordering in layered $\text{O}_3\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$) compounds. *Chem Mater*, 2005, 17: 2386–2394
- 44 Xie Y, Saubanère M, Doublet M L. Requirements for reversible extra-capacity in Li-rich layered oxides for Li-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 266–274
- 45 Assat G. Anionic redox for high-energy batteries. Fundamental understanding, practical challenges, and future outlook. Doctor Dissertation. Paris: Sorbonne Université, 2018
- 46 Zaanen J, Sawatzky G A. Strong interference between decay channels and valence-electron rearrangements in core-hole spectroscopy. *Phys Rev B*, 1986, 33: 8074–8083
- 47 Saubanère M, McCalla E, Tarascon J M, et al. The intriguing question of anionic redox in high-energy density cathodes for Li-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 984–991
- 48 Sathiya M, Rousse G, Ramesha K, et al. Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes. *Nat Mater*, 2013, 12: 827–835
- 49 Sathiya M, Abakumov A M, Foix D, et al. Origin of voltage decay in high-capacity layered oxide electrodes. *Nat Mater*, 2015, 14: 230–238
- 50 Mortemard de Boisse B, Liu G, Ma J, et al. Intermediate honeycomb ordering to trigger oxygen redox chemistry in layered battery electrode. *Nat Commun*, 2016, 7: 11397
- 51 Wang Y, Zhao X, Jin J, et al. Boosting the reversibility and kinetics of anionic redox chemistry in sodium-ion oxide cathodes via reductive coupling mechanism. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 22708–22719
- 52 House R A, Marie J J, Pérez-Osorio M A, et al. The role of O_2 in O-redox cathodes for Li-ion batteries. *Nat Energy*, 2021, 6: 781–789
- 53 House R A, Playford H Y, Smith R I, et al. Detection of trapped molecular O_2 in a charged Li-rich cathode by Neutron PDF. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 376–383
- 54 Juelsholt M, Chen J, Pérez-Osorio M A, et al. Does trapped O_2 form in the bulk of LiNiO_2 during charging? *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 2530–2540
- 55 Sharpe R, House R A, Clarke M J, et al. Redox chemistry and the role of trapped molecular O_2 in Li-rich disordered rocksalt oxyfluoride cathodes.

- J Am Chem Soc*, 2020, 142: 21799–21809
- 56 Paulsen J M, Donaberger R A, Dahn J R. Layered T2-, O6-, O2-, and P2-type $A_{2/3}[M^{2+}_{1/3}M^{4+}_{2/3}]O_2$ bronzes, A = Li, Na; $M' = Ni, Mg$; M = Mn, Ti. *Chem Mater*, 2000, 12: 2257–2267
 - 57 Ren H, Li Y, Ni Q, et al. Unraveling anionic redox for sodium layered oxide cathodes: Breakthroughs and perspectives. *Adv Mater*, 2022, 34: 2106171
 - 58 Gao X, Wang D, Lian R, et al. Electronic properties, phase transformation, and anionic redox of monoclinic Na_2MnO_3 cathode material for sodium-ion batteries: First-principle calculations. *ChemElectroChem*, 2019, 6: 3987–3993
 - 59 Li X, Guo S, Qiu F, et al. $Na_2Ru_{1-x}Mn_xO_3$ as the cathode for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 4395–4399
 - 60 Tamaru M, Wang X, Okubo M, et al. Layered Na_2RuO_3 as a cathode material for Na-ion batteries. *Electrochem Commun*, 2013, 33: 23–26
 - 61 Veiga L S I, Etter M, Cappelli E, et al. Correlated electron metal properties of the honeycomb ruthenate Na_2RuO_3 . *Phys Rev Mater*, 2020, 4: 094202
 - 62 Song S, Kotobuki M, Zheng F, et al. Na-rich layered $Na_2Ru_{0.95}Zr_{0.05}O_3$ cathode material for Na-ion batteries. *J Power Sources*, 2017, 342: 685–689
 - 63 Perez A J, Batuk D, Saubanère M, et al. Strong oxygen participation in the redox governing the structural and electrochemical properties of Na-rich layered oxide Na_2IrO_3 . *Chem Mater*, 2016, 28: 8278–8288
 - 64 Rozier P, Sathiyam, Paulraj A R, et al. Anionic redox chemistry in Na-rich $Na_2Ru_{1-y}Sn_yO_3$ positive electrode material for Na-ion batteries. *Electrochem Commun*, 2015, 53: 29–32
 - 65 Su B, Zhang J, Fujita M, et al. Na_2SeO_3 : A Na-ion battery positive electrode material with high capacity. *J Electrochem Soc*, 2018, 166: A5075–A5080
 - 66 Song S, Kotobuki M, Chen Y, et al. Na-rich layered $Na_2Ti_{1-x}Cr_xO_{3-x/2}$ ($x = 0, 0.06$): Na-ion battery cathode materials with high capacity and long cycle life. *Sci Rep*, 2017, 7: 373
 - 67 Qiao Y, Guo S, Zhu K, et al. Reversible anionic redox activity in Na_3RuO_4 cathodes: A prototype Na-rich layered oxide. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 299–305
 - 68 Otoyama M, Jacquet Q, Iadecola A, et al. Synthesis and electrochemical activity of some Na(Li)-rich ruthenium oxides with the feasibility to stabilize Ru^{6+} . *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803674
 - 69 Zhan C, Yao Z, Lu J, et al. Enabling the high capacity of lithium-rich anti-fluorite lithium iron oxide by simultaneous anionic and cationic redox. *Nat Energy*, 2017, 2: 963–971
 - 70 Wang Q, Mariyappan S, Rousse G, et al. Unlocking anionic redox activity in O3-type sodium 3d layered oxides via Li substitution. *Nat Mater*, 2021, 20: 353–361
 - 71 Maitra U, House R A, Somerville J W, et al. Oxygen redox chemistry without excess alkali-metal ions in $Na_{2/3}[Mg_{0.28}Mn_{0.72}]O_2$. *Nat Chem*, 2018, 10: 288–295
 - 72 Bai X, Sathiyam, Mendoza-Sánchez B, et al. Anionic redox activity in a newly Zn-doped sodium layered oxide P2- $Na_{2/3}Mn_{1-y}Zn_yO_2$ ($0 < y < 0.23$). *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1802379
 - 73 Hou X, Rong X, Lu Y, et al. Anionic redox reaction mechanism in Na-ion batteries. *Chin Phys B*, 2022, 31: 098801
 - 74 Yabuuchi N, Hara R, Kajiyama M, et al. New O2/P2-type Li-excess layered manganese oxides as promising multi-functional electrode materials for rechargeable Li/Na batteries. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301453
 - 75 Du K, Zhu J, Hu G, et al. Exploring reversible oxidation of oxygen in a manganese oxide. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2575–2577
 - 76 Rong X, Liu J, Hu E, et al. Structure-induced reversible anionic redox activity in Na layered oxide cathode. *Joule*, 2018, 2: 125–140
 - 77 Kim D, Cho M, Cho K. Rational design of $Na(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ operated by anionic redox reactions for advanced sodium-ion batteries. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701788
 - 78 Billaud J, Singh G, Armstrong A R, et al. $Na_{0.67}Mn_{1-x}Mg_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$): A high capacity cathode for sodium-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1387–1391
 - 79 Clément R J, Billaud J, Robert Armstrong A, et al. Structurally stable Mg-doped P2- $Na_{2/3}Mn_{1-y}Mg_yO_2$ sodium-ion battery cathodes with high rate performance: Insights from electrochemical, NMR and diffraction studies. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3240–3251
 - 80 Yabuuchi N, Hara R, Kubota K, et al. A new electrode material for rechargeable sodium batteries: P2-type $Na_{2/3}[Mg_{0.28}Mn_{0.72}]O_2$ with anomalously high reversible capacity. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 16851–16855
 - 81 Dai K, Wu J, Zhuo Z, et al. High reversibility of lattice oxygen redox quantified by direct bulk probes of both anionic and cationic redox reactions. *Joule*, 2019, 3: 518–541
 - 82 Mortemard de Boisse B, Nishimura S, Watanabe E, et al. Highly reversible oxygen-redox chemistry at 4.1 V in $Na_{4/7-x}[\square_{1/7}Mn_{6/7}]O_2$ ($\square$: Mn vacancy). *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1800409

- 83 Shen Q, Liu Y, Zhao X, et al. Unexpectedly high cycling stability induced by a high charge cut-off voltage of layered sodium oxide cathodes. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2203216
- 84 Jin J, Liu Y, Shen Q, et al. Unveiling the complementary manganese and oxygen redox chemistry for stabilizing the sodium-ion storage behaviors of layered oxide cathodes. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2203424
- 85 Lai Y, Xie H, Li P, et al. Ion-migration mechanism: An overall understanding of anionic redox activity in metal oxide cathodes of Li/Na-ion batteries. *Adv Mater*, 2022, 34: 2206039
- 86 Genreith-Schriever A R, Banerjee H, Menon A S, et al. Oxygen hole formation controls stability in LiNiO₂ cathodes. *Joule*, 2023, 7: 1623–1640
- 87 Li N, Sallis S, Papp J K, et al. Unraveling the cationic and anionic redox reactions in a conventional layered oxide cathode. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 2836–2842
- 88 Lu Z, Dahn J R. *In situ* X-ray diffraction study of P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A1225
- 89 Wang H, Yang B, Liao X Z, et al. Electrochemical properties of P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ cathode material for sodium ion batteries when cycled in different voltage ranges. *Electrochim Acta*, 2013, 113: 200–204
- 90 Lee D H, Xu J, Meng Y S. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 3304–3312
- 91 Wang P F, Yao H R, Liu X Y, et al. Na⁺/vacancy disordering promises high-rate Na-ion batteries. *Sci Adv*, 2018, 4: eaar6018
- 92 Risthaus T, Zhou D, Cao X, et al. A high-capacity P2 Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ cathode material for sodium ion batteries with oxygen activity. *J Power Sources*, 2018, 395: 16–24
- 93 Dai K, Mao J, Zhuo Z, et al. Negligible voltage hysteresis with strong anionic redox in conventional battery electrode. *Nano Energy*, 2020, 74: 104831
- 94 Xu S Y, Wu X Y, Li Y M, et al. Novel copper redox-based cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries. *Chin Phys B*, 2014, 23: 118202
- 95 Li Y, Yang Z, Xu S, et al. Air-stable copper-based P2-Na_{7/9}Cu_{2/9}Fe_{1/9}Mn_{2/3}O₂ as a new positive electrode material for sodium-ion batteries. *Adv Sci*, 2015, 2: 1500031
- 96 Chen T R, Sheng T, Wu Z G, et al. Cu²⁺ dual-doped layer-tunnel hybrid Na_{0.6}Mn_{1-x}Cu_xO₂ as a cathode of sodium-ion battery with enhanced structure stability, electrochemical property, and air stability. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 10147–10156
- 97 Rong X, Qi X, Zhou Q, et al. Robust 3.7 V-Na_{2/3}[Cu_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ cathode for Na-ion batteries. 2023, arXiv: 2303.15713
- 98 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 Mater*, 2020, 28: 300–306
- 99 Wang P F, Xiao Y, Piao N, et al. Both cationic and anionic redox chemistry in a P2-type sodium layered oxide. *Nano Energy*, 2020, 69: 104474
- 100 Wang X, Yin L, Ronne A, et al. Stabilizing lattice oxygen redox in layered sodium transition metal oxide through spin singlet state. *Nat Commun*, 2023, 14: 7665
- 101 Xu J, Liu H, Meng Y S. Exploring Li substituted O3-structured layered oxides NaLi_xNi_{1/3-x}Mn_{1/3+x}Co_{1/3-x}O₂ ($x = 0.07, 0.13$, and 0.2) as promising cathode materials for rechargeable Na batteries. *Electrochem Commun*, 2015, 60: 13–16
- 102 You Y, Xin S, Asl H Y, et al. Insights into the improved high-voltage performance of Li-incorporated layered oxide cathodes for sodium-ion batteries. *Chem*, 2018, 4: 2124–2139
- 103 Niu Y, Hu Z, Zhang B, et al. Earth-abundant Na-Mg-Fe-Mn-O cathode with reversible hybrid anionic and cationic redox. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2300746
- 104 Sun Y K. Direction for commercialization of O3-type layered cathodes for sodium-ion batteries. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 1278–1280
- 105 Zhao C, Wang Q, Lu Y, et al. Decreasing transition metal triggered oxygen redox activity in Na-deficient oxides. *Energy Storage Mater*, 2019, 20: 395–400
- 106 Tsuchimoto A, Shi X M, Kawai K, et al. Nonpolarizing oxygen-redox capacity without O-O dimerization in Na₂Mn₃O₇. *Nat Commun*, 2021, 12: 631
- 107 Wang Q C, Meng J K, Yue X Y, et al. Tuning P2-structured cathode material by Na-site Mg substitution for Na-ion batteries. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 840–848
- 108 Li X, Wang T, Yuan Y, et al. Whole-voltage-range oxygen redox in P2-layered cathode materials for sodium-ion batteries. *Adv Mater*, 2021, 33: 2008194
- 109 Lee J, Urban A, Li X, et al. Unlocking the potential of cation-disordered oxides for rechargeable lithium batteries. *Science*, 2014, 343: 519–522
- 110 Chen R, Ren S, Knapp M, et al. Disordered lithium-rich oxyfluoride as a stable host for enhanced Li⁺ intercalation storage. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1401814
- 111 Ren S, Chen R, Maawad E, et al. Improved voltage and cycling for Li⁺ Intercalation in high-capacity disordered oxyfluoride cathodes. *Adv Sci*,

- 2015, 2: 1500128
- 112 House R A, Jin L, Maitra U, et al. Lithium manganese oxyfluoride as a new cathode material exhibiting oxygen redox. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 926–932
- 113 Lee J, Kitchaev D A, Kwon D H, et al. Reversible $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ double redox in lithium-excess cathode materials. *Nature*, 2018, 556: 185–190
- 114 Sato T, Sato K, Zhao W, et al. Metastable and nanosize cation-disordered rocksalt-type oxides: Revisit of stoichiometric LiMnO_2 and NaMnO_2 . *J Mater Chem A*, 2018, 6: 13943–13951
- 115 Sato K, Nakayama M, Glushenkov A M, et al. Na-excess cation-disordered rocksalt oxide: $\text{Na}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$. *Chem Mater*, 2017, 29: 5043–5047
- 116 Yabuuchi N, Takeuchi M, Nakayama M, et al. High-capacity electrode materials for rechargeable lithium batteries: Li_3NbO_4 -based system with cation-disordered rocksalt structure. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 7650–7655
- 117 Kobayashi T, Zhao W, Rajendra H B, et al. Nanosize cation-disordered rocksalt oxides: Na_2TiO_3 – NaMnO_2 binary system. *Small*, 2020, 16: 1902462
- 118 Shirazi Moghadam Y, El Kharbachi A, Hu Y, et al. Na-rich disordered rock salt oxyfluoride cathode materials for sodium ion batteries. *ACS Mater Lett*, 2023, 5: 125–132
- 119 House R A, Maitra U, Pérez-Osorio M A, et al. Superstructure control of first-cycle voltage hysteresis in oxygen-redox cathodes. *Nature*, 2020, 577: 502–508
- 120 Yu H, Gao A, Rong X, et al. A prismatic alkali-ion environment suppresses plateau hysteresis in lattice oxygen redox reactions. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 3855–3867
- 121 Ohzuku T, Nagayama M, Tsuji K, et al. High-capacity lithium insertion materials of lithium nickel manganese oxides for advanced lithium-ion batteries: toward rechargeable capacity more than 300 mA h g^{-1} . *J Mater Chem*, 2011, 21: 10179–10188
- 122 Croy J R, Gallagher K G, Balasubramanian M, et al. Examining hysteresis in composite $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$ cathode structures. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 6525–6536
- 123 Gallagher K G, Croy J R, Balasubramanian M, et al. Correlating hysteresis and voltage fade in lithium- and manganese-rich layered transition-metal oxide electrodes. *Electrochem Commun*, 2013, 33: 96–98
- 124 Hong J, Seo D H, Kim S W, et al. Structural evolution of layered $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ upon electrochemical cycling in a Li rechargeable battery. *J Mater Chem*, 2010, 20: 10179–10186
- 125 Gent W E, Lim K, Liang Y, et al. Coupling between oxygen redox and cation migration explains unusual electrochemistry in lithium-rich layered oxides. *Nat Commun*, 2017, 8: 2091
- 126 Abate I I, Pemmaraju C D, Kim S Y, et al. Coulombically-stabilized oxygen hole polarons enable fully reversible oxygen redox. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 4858–4867
- 127 Song B, Tang M, Hu E, et al. Understanding the low-voltage hysteresis of anionic redox in $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. *Chem Mater*, 2019, 31: 3756–3765
- 128 Adamczyk E, Pralong V. $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$: A suitable electrode material for Na-ion batteries? *Chem Mater*, 2017, 29: 4645–4648
- 129 Vergnet J, Saubanière M, Doublet M L, et al. The structural stability of P2-layered Na-based electrodes during anionic redox. *Joule*, 2020, 4: 420–434
- 130 Gao A, Zhang Q, Li X, et al. Topologically protected oxygen redox in a layered manganese oxide cathode for sustainable batteries. *Nat Sustain*, 2021, 5: 214–224
- 131 Rahman M M, Lin F. Oxygen redox chemistry in rechargeable Li-ion and Na-ion batteries. *Matter*, 2021, 4: 490–527
- 132 Bassey E N, Reeves P J, Jones M A, et al. Structural origins of voltage hysteresis in the Na-ion cathode $\text{P2-Na}_{0.67}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$: A combined spectroscopic and density functional theory study. *Chem Mater*, 2021, 33: 4890–4906
- 133 Ding F, Zhao C, Xiao D, et al. Using high-entropy configuration strategy to design Na-ion layered oxide cathodes with superior electrochemical performance and thermal stability. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 8286–8295
- 134 Ding F, Wang H, Zhang Q, et al. Tailoring electronic structure to achieve maximum utilization of transition metal redox for high-entropy Na layered oxide cathodes. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 13592–13602
- 135 Ding F, Ji P, Han Z, et al. Tailoring planar strain for robust structural stability in high-entropy layered sodium oxide cathode materials. *Nat Energy*, 2024, 9: 1529–1539
- 136 Yu Y, Mao Q, Wong D, et al. Ribbon-ordered superlattice enables reversible anion redox and stable high-voltage Na-ion battery cathodes. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 22220–22235
- 137 Li S, Yang L, Liu Z, et al. Surface Al-doping for compromise between facilitating oxygen redox and enhancing structural stability of Li-rich layered oxide. *Energy Storage Mater*, 2023, 55: 356–363
- 138 Chen Q, Pei Y, Chen H, et al. Highly reversible oxygen redox in layered compounds enabled by surface polyanions. *Nat Commun*, 2020, 11: 3411
- 139 Liu Z, Liu S, Yang L, et al. Feasibility to improve the stability of lithium-rich layered oxides by surface doping. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022,

- 14: 18353–18359
- 140 Kanno A, Ugata Y, Ikeuchi I, et al. Durable manganese-based Li-excess electrode material without voltage decay: Metastable and nanosized $\text{Li}_2\text{MnO}_{1.5}\text{F}_{1.5}$. [ACS Energy Lett](#), 2023, 8: 2753–2761
- 141 Yun J, Sagehashi R, Sato Y, et al. Nanosized and metastable molybdenum oxides as negative electrode materials for durable high-energy aqueous Li-ion batteries. [Proc Natl Acad Sci USA](#), 2021, 118: e2024969118
- 142 Takeda N, Hoshino S, Xie L, et al. Reversible Li storage for nanosize cation/anion-disordered rocksalt-type oxyfluorides: $\text{LiMoO}_{2-x}\text{LiF}$ ($0 \leq x \leq 2$) binary system. [J Power Sources](#), 2017, 367: 122–129
- 143 Dong Y, Li J. Oxide cathodes: Functions, instabilities, self healing, and degradation mitigations. [Chem Rev](#), 2023, 123: 811–833

Summary for “基于氧变价的钠电池正极材料的机理研究进展”

Research progress on the mechanism of oxygen redox in sodium cathodes

Xueyan Hou^{1†}, Bin Tang^{2†}, Hao Yu^{1,3}, Fei Xie¹, Changkun Cai¹, Xiaohui Rong¹, Yaxiang Lu¹, Like Gao⁴ & Yong-Sheng Hu^{1*}¹ Key Laboratory for Renewable Energy, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China² Guangxi Key Laboratory of Intelligent Control and Maintenance of Power Equipment, Electric Power Research Institute of Guangxi Power Grid Co., Ltd., Nanning 530023, China³ School of Materials Science and Engineering, University of Science of Technology Beijing, Beijing 100083, China⁴ Guangxi Power Grid Co. Ltd., Nanning 530023, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding author, E-mail: yshu@iphy.ac.cn

Sodium-ion batteries, as an emerging secondary battery technology, have rapidly gained prominence in the electrochemical energy storage device market in recent years, largely due to their distinctive cost advantages and the abundant availability of sodium resources. These factors make sodium-ion batteries highly promising for large-scale applications, particularly in the energy storage sector, where cost and resource considerations are crucial. Among the various cathode materials for sodium-ion batteries, layered transition metal oxides have emerged as one of the most promising options. These materials have demonstrated significant achievements in laboratory research and have begun to show potential for commercialization. However, layered sodium transition metal oxides still face several challenges in practical applications, with the most notable bottleneck being the complex phase transition processes and their limited energy density, which hinder their performance and longevity. In the field of lithium-ion battery research, the development of lithium-rich manganese-based cathode materials has provided valuable insights for advancements in battery technology. Specifically, the involvement of lattice oxygen in redox reactions for charge compensation can significantly enhance the capacity and discharge voltage of electrodes. This mechanism not only lays the foundation for increasing the energy density of lithium-ion batteries but also offers new opportunities for the development of high-energy-density sodium-ion batteries. Compared to lithium ions, sodium ions have a larger ionic radius, leading to more diverse and complex structures and elemental compositions in sodium-layered oxides. For instance, sodium-deficient P2/P3 phase materials also exhibit oxygen redox behavior, indicating that the mechanism triggering oxygen redox is no longer limited to lithium elements but can also be achieved using more economically viable elements such as magnesium, zinc, aluminum, and iron. This broadens the possibilities for sodium-ion batteries in terms of cost control and performance enhancement. Nevertheless, while the lattice oxygen redox mechanism offers significant advantages in terms of increased energy density, it also introduces a series of potential issues. These challenges include irreversible lattice oxygen loss, complex structural changes, and ultimately, capacity loss, voltage decay, and voltage hysteresis. These phenomena severely impact the energy storage and conversion efficiency of the batteries, thereby limiting the widespread application of these materials in practice. Therefore, in-depth research on the oxygen redox mechanism in sodium-layered oxide materials is essential not only for understanding its fundamental principles but also for addressing the challenges encountered in practical applications. This review aims to systematically summarize the overall research progress on the oxygen redox mechanism, tracing developments from lithium-rich manganese-based materials to sodium-layered oxides. The research experiences gained from Li-rich cathode materials are also introduced to provide a comprehensive overview of the anionic redox mechanism's research history. Investigations into sodium-based materials have contributed new perspectives, deepening the understanding of anionic redox fundamentals. Typical oxygen redox-based sodium cathodes are classified by their structure and elemental composition. We also focus on discussing the key issues and challenges faced by these cathode materials in practical applications. Through the analysis and comparison of existing studies, this paper seeks to provide a reference for the future development of sodium-ion battery cathode materials and proposes potential solutions for enhancing their energy density and cycle stability, ensuring their viability in real-world applications.

energy storage, sodium batteries, layered oxide cathode, lattice oxygen redoxdoi: [10.1360/TB-2024-0568](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0568)