樊晓琦,童逸凡,王梦雅,等. 钠离子电池层状正极材料的相变研究进展[J]. 盐湖研究,2024,32(4):82-90.
Fan X Q, Tong Y F, Wang M Y, et al. Research progress on phase transition of layered cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(4): 82-90.
DOI:10.3724/j.yhyj.2024020

钠离子电池层状正极材料的相变研究进展

樊晓琦[1],童逸凡[1,2],王梦雅[1,2],李世友[1,2*]
(1. 甘肃省低碳能源化工重点实验室,甘肃 兰州 730050;
2. 兰州理工大学石油化工学院,甘肃 兰州 730050)

摘 要:近年来,随着锂离子电池的大规模商业化应用,锂资源储量短缺和价格上涨的问题引起了广泛关注。钠离子电池因其钠储量丰富、能量密度可观、成本低廉等优势,在未来大规模储能装置的应用中前景广阔。正极材料是影响钠离子电池性能的关键因素,其中层状氧化物正极材料因具有高比容量、高工作电压、环境友好等优点而备受青睐。然而由于其脱嵌钠过程中易发生有害的相变导致电池的循环性能欠佳,制约着钠离子电池规模化应用于储能体系。因此,文章介绍了层状氧化物正极材料的结构分类,概述了材料在钠脱嵌时发生的相变历程,揭示层状氧化物正极材料相变机理及其对电化学性能的影响,最后提出了可以抑制相变的改性策略,并对层状氧化物正极材料的应用前景进行了展望。

关键词:钠离子电池;正极材料;层状氧化物;相变;改性
中图分类号:TM911.3 **文献标志码**:A **文章编号**:1008-858X(2024)04-0082-09

随着经济的快速发展和人们对清洁能源的需求不断增加,锂离子电池作为重要的化学储能技术得到了广泛应用和迅速发展。然而储量分布不均、价格日益增长的锂资源制约着锂离子电池在大型储能设备中的应用前景[1]。因此,人们希望寻求一种能够替代锂离子电池储能体系并可持续发展的产品来满足全球日益增长的储能需求。由于钠资源储量充足、分布均匀且易于开采,加之钠离子电池的工作原理与锂离子电池相似,近年来钠离子电池受到国内外学者的广泛研究与关注[2]。

开发具有高能量密度、高工作电压、结构稳定性强的正极材料是钠离子电池实现规模化应用的关键。钠离子电池正极材料主要包括层状氧化物、隧道型氧化物、普鲁士蓝类似物、聚阴离子化合物和有机化合物[3]。其中,层状氧化物具有较高的工作电压和容量,然而其耐受性差以及在循环过程中会经历复杂的不可逆相变;隧道结构的氧化物具有稳定性好,适用于水系电解液的特点,但容量普遍较低;普鲁士蓝类似物具有三维骨架容纳钠离子的特性,但仍存在合成中结合水会引起材料缺陷的问题;聚阴离子化合物可以实现较高的钠离子传输速率但理论比容量低;有机化合物的原料来源广泛但作为正极材料其动力学性能差。综上所述,层状正极材料(Na_xTMO_2, $x\leq1$, TM为过渡金属)由于其原料来源广泛、比容量高、工作电压高等优点在众多正极材料中脱颖而出,逐渐发展成为最有希望商业化的钠离子电池正极材料[4]。但层状正极材料实现规模化应用还需克服以下问题:(1) 材料的耐受性差,暴露在空气中时材料表面容易和CO_2、H_2O发生反应生成碱性物质[5];(2) 随着Na^+的脱嵌,正极材料会发生复杂的相变,这致使材料的循环稳定性差[6];(3) 对于锰基层状正极材料而言,Mn^{3+}的Jahn-Teller效应会导致材料的晶体结构坍塌从而影响电池的循环寿命[7]。其中,相变限制了可稳定脱嵌的Na^+的含量,造成材料能量密度损失,同时会使得电极材料在循环过程中极易出现晶体裂痕、颗粒粉化等现象,进一步导致电解液与材料表面重新接触并发生副反应从而导致材料容量衰减,直接影响了层状正极材料的应用[8]。因

收稿日期:2023-04-19;**修回日期**:2023-06-15
基金项目:甘肃省重点研究开发项目(21YF5GA079);甘肃省优秀研究生"创新之星"项目(2022CXZX-424)
作者简介:樊晓琦(1998-),女,硕士研究生,主要研究方向:电化学储能技术。Email:fxq771009@163.com。
通信作者:李世友(1980-),男,博士,教授,主要从事电化学储能技术研究工作。Email:lishiyoulw@163.com。

此,深入理解层状正极材料在电化学反应过程中的相变机制及其对材料电化学性能的影响显得尤为重要。本文将介绍钠离子层状氧化物正极材料结构转变和性能之间的联系以及抑制相变的改性方法,希望能为未来研发和优化钠离子层状氧化物正极材料提供参考。

1　层状正极材料结构分类

Na^+的动力学性能与材料的结构紧密相关。Na_xTMO_2中过渡金属与氧形成八面体,每个八面体通过共棱相连形成过渡金属层,Na^+位于过渡金属层之间,整个结构为Na^+的脱嵌提供了二维的传输通道。钠离子在TMO_6多面体形成的层间与氧具有两种配位环境,分为O(Octahedral,八面体)和P(Prismatic,三棱柱)两种构型,按照氧层的堆叠顺序不同可进一步分为P2、O3、P3等类型,数字代表氧层在最少重复单元的堆垛层数。其中O3相和P2相是钠离子电池层状正极材料中最常见的两种结构[9]。

O3相结构中O表示Na^+处于八面体位点,与上下层TMO_6八面体边相接,其中氧原子采用立方最紧密堆积,氧堆垛序列为ABCABC。Na_xTMO_2中除了报道最多的O3相结构外,还有O′3相、O2相、O1相(如图1所示)。通常,将符号“′”放置在字母后面,用来表示与初始结构有晶体差异的结构(如O′3),这种差异主要由于材料中部分过渡金属离子自身具有Jahn-Teller效应,从而导致材料结构发生晶体畸变。而将符号“′”放置在数字后面时,主要用来表示一些与初始结构隶属同一空间群,但是在晶格参数方面差异较大的结构(如O3′)[10]。

P2相结构如图1(e),氧堆垛序列为ABBAAB,Na^+和过渡金属原子分别占据BB三棱柱空隙和AB八面体空隙,交替形成层状结构。根据三棱柱与过渡金属层的连接形式,Na^+的位点分为两类:三棱柱的上下两个三角形面与过渡金属层共面,为Na_f位点;三棱柱的上下两个三角形面与过渡金属层共边,为Na_e位点[11]。由于静电排斥作用,相邻的Na_f位点和Na_e位点不能同时被占据,这就造成了钠空位的有序性。Na_xTMO_2中除P2相结构报道最多外,还存在P′2相、P3相[12]。

除了独立的P相和O相结构外,还有一系列OP混合相。在此结构中,O相和P相可以按一定的排列方式组合,形成理想的有序互锁排列,被称为“OP4”相。OP4相的特征是沿c轴交替堆叠八面体(O2)和三角棱柱体(P2)层,钠离子空位位于O型层中,而钠离子留在P型层中,可以认为是P2和O2的中间共生相。而当O相和P相按不规则排列方式排列时,形成随机互锁排列结构,也称为“Z”相[13]。

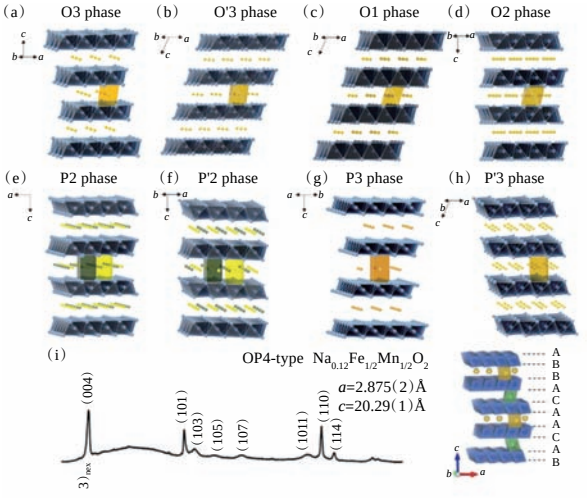


图1　(a)~(h)常见钠离子层状材料的晶体结构示意图[14] (a) O3相;(b) O'3相;(c) O1相;(d) O2相;(e) P2相;(f) P'2相;(g) P3相;(h) P'3相;(i) OP4相

Fig. 1　Schematic representation of the crystal structure of common sodium ion layered materials[14] (a) O3 phase; (b) O'3 phase; (c) O1 phase; (d) O2 phase; (e) P2 phase; (f) P'2 phase; (g) P3 phase; (h) P'3 phase; (i) OP4 phase

2　层状正极材料常见的结构演变

P2和O3相是钠离子电池层状正极材料中最常见的两种结构。为了寻找具有良好储钠性能的正极材料,研究者合成了大量的P2和O3相材料并发现材料在充放电过程中会发生复杂的结构演变,这些相变会在一定程度上影响电池性能。本文结合实例,讨论了层状正极材料中P2和O3相在电化学循环过程中一些常见结构转变过程。

2.1　P2相转变

对于大部分钠离子电池P2相层状正极材料,在充放电过程中经历的相变过程主要有充电时P2相转变为O2相或OP4/“Z”相,放电时P2相转变为P′2相[15]。

在P2型层状Na_xMO_2化合物中,大部分二元和三元材料都会发生相变。Zheng等人通过原位X射线衍射技术研究了P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$材料在首次充放电过程中发生的相变。结果表明当材料充电进程

处于低电压范围时，电极保持P2结构。当材料充电至4.1 V时，P2相特征峰(002)开始移位，向低角度移动，同时(100)、(102)和(103)峰向高角度移动，表明c轴扩张。电压升至4.2 V左右，材料出现O2相的特征峰，电极材料以P2相和O2相的混合形式存在(如图2所示)。整个P2-O2相变过程中晶胞体积变化高达19.4%[16]。相比于不可逆P2-O2相的结构演变，相变过程生成OP4相，“Z”相结构的材料表现出更好的循环性能。Liu等人在探究P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$相的结构变化时发现，进行Fe/Ti共掺杂可以提高材料在高电压下的结构稳定性，发生可逆的P2-OP4相变，晶胞体积变化仅为5.2%，与P2-O2相变相比，主体结构的体积变化更小[17]。

在一些含铁的P2相层状正极材料中，充电到高电压4.1 V下容易发生“Z”相转变[18]。Feng等人研究P2-$Na_{0.67}Ni_{0.1}Mn_{0.8}Fe_{0.1}O_2$材料在充放电过程中的结构演变时发现，材料充电至4.1V以上时，P2相开始转变成P2+“Z”复合相；当充电至截止电压4.5V，此时“Z”相中含有更多的O相，但仍然没有完全转变成O2相。P2-$Na_{0.67}Ni_{0.1}Mn_{0.8}Fe_{0.1}O_2$材料在2～4.5 V电压范围内，具有172.4 mAh g^{-1}的首次放电容量，100次循环后容量保持率为83.5%[19]。另外，当P2相材料放电到较低的电位时，会有额外的钠离子嵌入到体系结构中。特别是在Mn基材料中，这些额外嵌入的钠离子会进一步促进Mn^{4+}还原为Mn^{3+}，由于Mn^{3+}本身的Jahn-Teller效应，导致过渡金属八面体产生晶格畸变，发生P2相向P′2相的转变。Liu等人研究了P2-$Na_{0.72}MnO_2$的前两次充放电过程中发生的相变，发现当电极材料充电至4.5 V的高压后，P2-$Na_{0.72}MnO_2$材料由于过渡金属层之间O-O排斥力变强使得过渡金属层滑移而发生明显相变，放电到1.5 V的低压后，由于轴向Mn-O键的异常伸长，引发Jahn-Teller效应导致P2-P2′相变的发生[20]。P型到O型相变会使电极材料循环性能以及倍率性能变差，主要原因为O型正极材料的钠离子扩散势垒较大以及相变过程中材料的收缩和膨胀导致晶体体积变化较大。

2.2 O3相转变

在O相正极材料中，Na^+从材料晶格中脱出时会在相邻TMO_6八面体形成的四面体位点处产生空位，需要高的活化能克服障碍进行传输，因此充放电过程中相变历程复杂，相变历程主要包括在充电过程中由O3相转变为P3相，并进一步转变为新的O3相或OPn相或O1相，放电过程中由O3相转变为晶格畸变的O′3相[21]。

Delmas等人[22]对几种一元O3-Na_xTMO_2进行研究，结果表明$NaFeO_2$、$NaCrO_2$、$NaCoO_2$属于六方晶系，空间群是R-3m，其中O3-$NaFeO_2$在充放电过程中从O3相经两相反应向O'3相转变，O3-$NaCrO_2$和O3-$NaCoO_2$从O3相经两相反应转变成O'3相，再经固溶体反应和两相反应进一步转变成P'3或P3相。Ma等人[23]针对α-Na_xMnO_2材料展开研究，发现该材料在充电过程可以脱出0.85 Na^+，而在放电过程中可以可逆地嵌入0.8 Na^+，经历O3-P3的相转变。在2.0～3.8 V的电压范围内，材料的充电容量可以达到210 mAh g^{-1}，放电容量为197 mAh g^{-1}。此外，大多数二元和三元O3相Na_xMO_2电极在充放电过程中也都表现出复杂的相变。Komaba等人研究了O3-$NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$在钠脱嵌过程中的结构变化，结果表明材料在2.2～4.5 V电压区间下，材料发生复杂的O3-O'3-P3-P'3-P"3相变过程，首次放电比容量可达185 mAh g^{-1}，但是经过10个循环后比容量不足100 mAh g^{-1}[24]。这是由于随着循环次数的增加，O3-O'3-P3-P'3-P"3相变产生的应力不断累积导致材料结构发生畸变从而引起比容量衰减，并且P"3相结构的层间距特别大，使得电解液中较大的溶剂分子进入材料晶格内导致结构发生不利相变。Wang等人研究了O3型$NaCr_{0.8}Mn_{0.2}O_2$的相变过程(如图3所示)，发现在钠离子脱出时，当电压达到3.1 V时，材料由初始的O3相开始转变为O3+P3复合相，进一步充电至3.45 V时，O3相的特征峰(104)消失，其余特征峰均归属于P3相，材料完全转变为P3相[25]。另外，无论层状氧化物正极材料采用何种结构构型，在一定电压范围内脱嵌钠时，材料不会发生结构转变。但当截止电压升高时，材料中会有更多的钠脱出晶格，导致材料体系能量上升，为了降低体系能量，材料会发生结构变化。因此，通过降低截止电压可以避免不利相变的发生。Xie等人研究了O3-$NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$电极材料相变与截止电压的关系。发现当截止电压为4.0 V时，材料在充放电过程中发生从O3-P3-O3的相变过程。而当截止电压设置为4.3 V时，充电至4.0 V以上时出现单斜型的O'3相，充电时相变为O3-P3-O'3，在随后的放电过程中以相反的顺序发生相转变[26]。在O3-$NaNi_{0.4}Cu_{0.1}Mn_{0.4}Ti_{0.1}O_2$和O3-$NaFe_{0.45}Co_{0.5}Mg_{0.05}O_2$电极材料中也发现了类似的相变与截止电压间的关

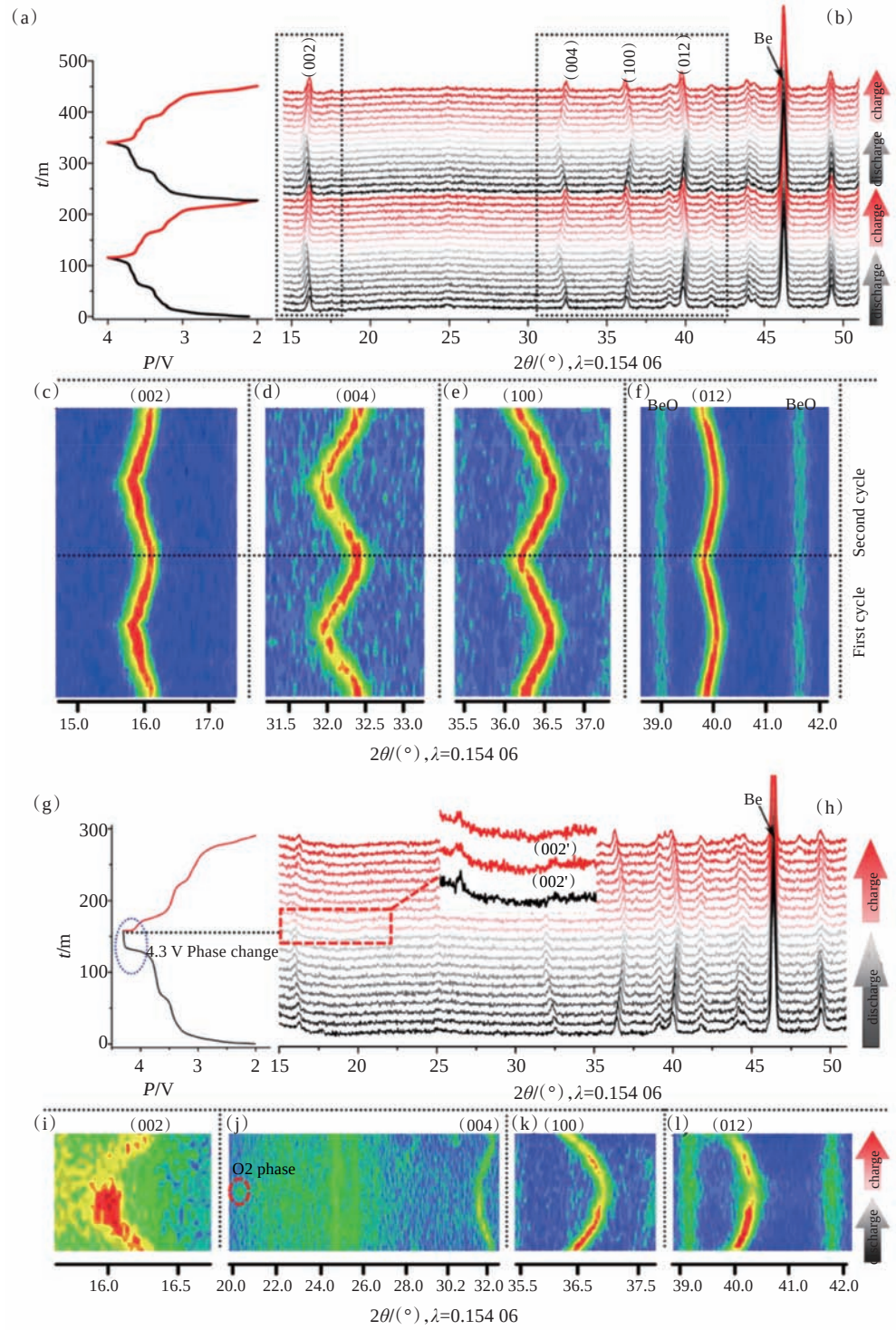


图2　电化学脱嵌钠过程中P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$材料晶体结构演化的示意图[16]

Fig. 2　Crystal structure evolution of P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ materials during electrochemical desodiation and sodiation[16]

系,这些O3型正极材料在较高的截止电压下生成的另一种相是OP2相,它是O3和P3型结构堆叠序列的混合物[27,28]。

总的来说,由于层状氧化物正极材料中Na^+半径较大,材料在充放电过程中进行钠脱嵌时,低压范围内材料会产生Na^+/空位有序性,高压范围内材料会发生层间滑移导致不可逆相变。通过减小或者抑制不可逆相变,可以减缓材料发生结构坍塌,从而提高层状氧化物正极材料的电化学性能。现有研究主要通过两种方法来抑制不可逆相变,一是上文所述的

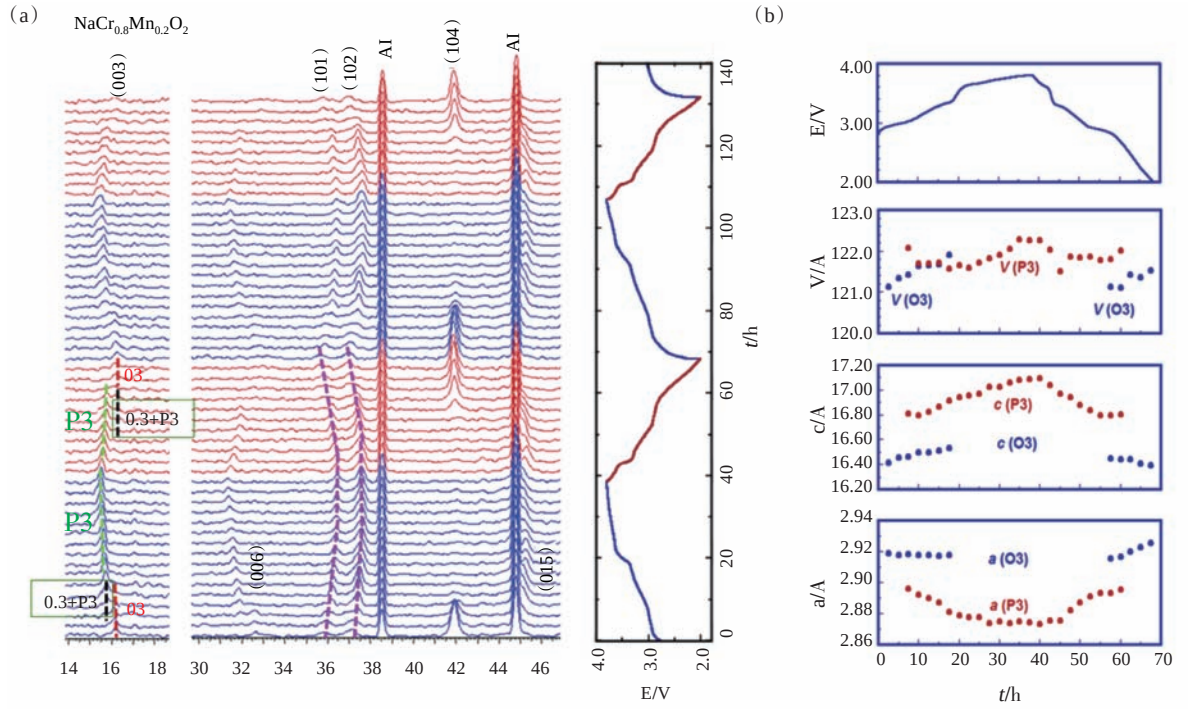


图 3 电化学脱嵌钠过程中 O3-$NaCr_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ 材料晶体结构演化的示意图[25]

Fig. 3 Crystal structure evolution of O3-$NaCr_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ materials during electrochemical desodiation and sodiation[25]

降低截止电压，使得材料避免在高压范围内发生不利的结构转变，但这种方法会以牺牲材料比容量为代价[29]。第二种是通过材料改性的方法抑制不可逆相变来提高材料的电化学性能。下面主要介绍两种通过材料改性抑制相变的方法。

3 抑制材料相变的改性方法

3.1 阳离子掺杂

体相掺杂改性是提升正极材料电化学性能的有效途径之一。阳离子掺杂主要是指将低价阳离子 Li^+、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ca^{2+}等在不引入异质相的同时掺杂到材料晶体结构中。这些阳离子一般为可以引起材料电化学性能降低的金属离子，同时离子半径与 Na^+接近，通过提高材料晶格能的方式来稳定材料结构[30]。因此，进行体相掺杂可以抑制材料在 Na^+脱嵌过程中的体积变化，进而提高材料的结构稳定性。

You 等人[31]提出 Li 掺杂的 O3 型 $Na_{0.85}Li_{0.1}Ni_{0.175}Mn_{0.525}Fe_{02}O_2$材料，Li 掺杂在材料过渡金属层中，通过减缓 Ni^{3+}的 Jahn-Teller 效应，提高了 O3-P3 相变的可逆性，并抑制了材料充电到 4.5 V 的高截止电压时活性过渡金属离子的溶出。改性后的材料可以在 4.5 V 的高截止电压稳定运行，平均电压为 3.4 V，在 0.1 C 下可逆容量为 160 mAh g^{-1}，循环 100 次后容量保持率为 88%。为了抑制高电压下 P2 相到 O2 相的转变，Luo 等人[32]分别通过 Mg、Cu 掺杂制备了 P2-$Na_{0.67}Ni_{0.23}Mn_{0.67}Mg_{0.1}O_2$ 和 P2-$Na_{0.67}Ni_{0.23}Mn_{0.67}Cu_{0.1}O_2$ 材料，原位 XRD 表征结果证明，两种掺杂改性材料在首次充放电过程中始终保持 P2 相结构，材料体积变化程度低。在 2 ~ 4.2 V 电压范围内，1 C 倍率下进行 500 圈循环后，Mg 和 Cu 掺杂改性后两种材料的容量保持率分别高达 85.5% 和 78%。进一步证明了 Mg 和 Cu 掺杂改性可以使材料中更多的 Na^+占据棱柱位点，稳定了电极材料的整体电荷平衡，有利于增强材料的结构稳定性。Huang 等人发现同时引入 Zn/Mg 掺杂到 P2-$Na_{0.67}MnO_2$ 材料中，有效抑制了不可逆的 P2-O2 相变发生。Zn/Mg 共掺杂改性的材料中 Mn^{3+}/Mn^{4+}比值降低，晶格氧含量提高，使得材料减缓在充放电过程中发生晶体畸变，材料体积变化仅为 0.55%。同时 Zn/Mg 共掺杂取代过渡金属层中的 Mn 使得材料层间距变大，从而提高了钠离子扩散系数[33]。我们团队通过非原位 F 和原位 Mg 双掺杂改性合成了 $Na_{0.67-y}Mg_yNi_{0.15}Fe_{0.2}Mn_{0.65}F_xO_{2-x}$（如图 4 所示），其中 F 掺杂取代 O 位以及 Mg 原位掺杂至 Na 层中。F 改变了 TM-O 间的结合能，调控了正极材料层间距，拓宽了钠离子的迁移通道，而 Mg 于 Na 层中产生“支柱”

作用,抑制材料发生 P2-O2 不可逆相变,增强了材料的结构稳定性。材料在 0.2 C 倍率下进行 50 次循环后容量保持率高达 87.7%,在 10 C 的大电流密度下仍具有接近 100 mAh g^{-1} 放电比容量,恢复到 0.1 C 的小电流密度下仍保持平均 214 mAh g^{-1} 的放电比容量[34]。此外,Ca^{2+}的引入也有助于增强材料循环过程中的相稳定。Mao 等人通过 Ca/F 双掺杂改性合成了 $Na_{0.67-x}Ca_xNi_{0.33}Mn_{0.67}O_{2-2x}F_{2x}$ 材料,其中 Ca 在 Na 层起到“支柱”作用,稳定了材料进行 Na 脱嵌时的层状结构,F 掺杂形成了强键能的 TM-F 键,阻碍了过渡金属层的滑移。Ca/F 双掺杂成功地抑制了材料中不利的 P2-O2 相变,显著提高了材料结构稳定性和循环性能(1C下经过500次循环后容量保持率为87.2%)[35]。

3.2　设计多相复合结构

层状结构除了常见的 O3/P2/P3 相之外,还有 O2/O1/T2/T1 相(T 表示钠离子位于四面体位点)。由于不同类型的材料具有自身独特的优势,因此通过制备形成多相复合化合物,使其同时拥有两种或多种材料的特征,抑制电极材料发生相变,增强电极材料循环稳定性从而显著改善材料的电化学性能[36]。Gao 等人报道了一种新型 P2+T 混合相 $Na_xCo_{0.1}Mn_{0.9}O_2$(0.44≤X≤0.7)材料,由于混合相兼容 P2 和 T 相,其中隧道型 T 相提供更快的 Na^+扩散界面,P2 相保证材料中 Na 含量提供比容量,因此复合材料具有 Na^+传输速率快(5 C 下 117 mAh g^{-1})、结构稳定、比容量高的优点(0.1 C 下,219 mAh g^{-1})[37]。Zhang 等人通过共沉淀法制备复合相结构的 P2/O3-$Na_{0.732}Ni_{0.273}Mg_{0.096}Mn_{0.63}O_2$ 正极材料,该材料在 0.1 C 倍率下具有 130 mAh g^{-1} 的放电容量,20 C 大倍率下仍可具备 65.9 mAh g^{-1} 的放电容量,5 C 倍率下经历 500 次循环后仍有 68.17% 的容量保持率。原位 XRD 测试结果表明复合相材料在前两次充放电过程由中间相 O'3 和 OP4 相生成,最终在放电至 2 V 时,材料仍具备 P2/O3 复合相结构,整个相变过程可逆程度高[38]。Li 等人研究制备了一种三相材料 P3/P2/O3-$Na_{0.674}Ni_{0.319}Mn_{0.590}O_2$(如图 5 所示),由于不同相的错开排列,有效地抑制了过渡金属层间的滑移。在首次充放电过程中,材料主体始终维持 P3+P2 结构,仅有少量的 O3 相发生 O3-P3′可逆相变,0.5 C 倍率下进行 200 次循环后容量高达 80 mAh g^{-1}[39]。Zhou 等人设计了 Ni/Cu 共掺的 P2/O3-$Na_{0.75}Mn_{0.6}Ni_{0.3}Cu_{0.1}O_2$ 材料,

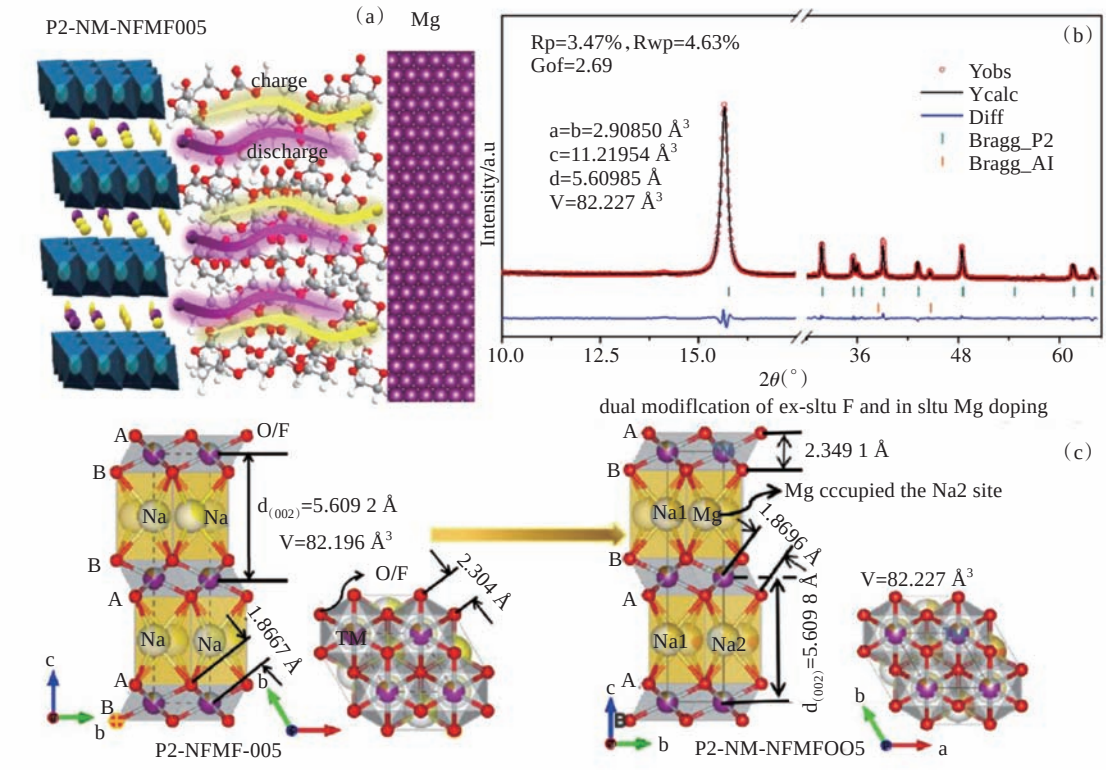


图4　(a)原位Mg掺杂示意图;(b) P2-$Na_{0.67-y}Mg_yNi_{0.15}Fe_{0.2}Mn_{0.65}F_xO_{2-x}$材料的XRD精修图;(c) 材料晶体结构演化示意图[34]

Fig. 4　(a) In-situ Mg doping process; (b) XRD refined spectrum of P2-$Na_{0.67-y}Mg_yNi_{0.15}Fe_{0.2}Mn_{0.65}F_xO_{2-x}$; (c) Crystal structure schematic evolution[34]

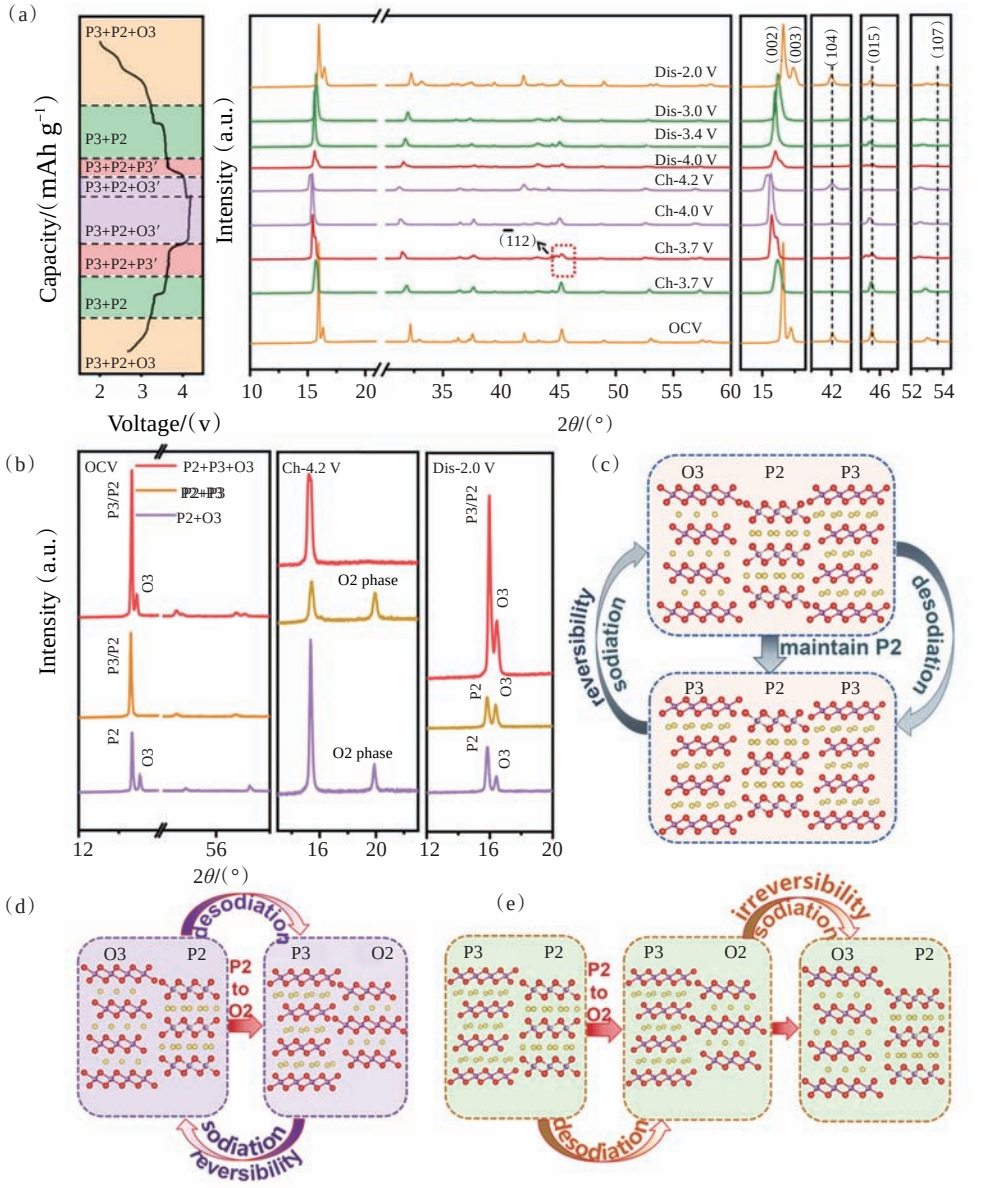


图 5 (a)~(b)首次充放电过程中 P3/P2/O3-$Na_{0.674}Ni_{0.319}Mn_{0.590}O_2$ 的非原位 XRD 图;(c)~(e)材料晶体结构演化示意图[39]

Fig. 5 (a)~(b) The ex-situ XRD patterns of P3/P2/O3-$Na_{0.674}Ni_{0.319}Mn_{0.590}O_2$ during initial charge/discharge process; (c)~(e) Crystal structure schematic evolution[39]

通过 Ni/Cu 共掺杂可以扩大 O3 相的 c 轴以及抑制不可逆相变 P2-O2 的发生,进而改善结构稳定性[40]。

除上述的改性方法之外还可以通过特殊形貌设计[41]、材料表面构建[42]以及掺杂包覆集成[43]等方法来解决层状材料存在的相变问题。此外,我们团队通过实验研究层状正极材料与电解液的相容性,发现材料在 $NaPF_6$ 基电解液中形成的固体电解质界面膜(CEI)致密且均匀,具有较小的 Na^+ 传输能垒,同时能够有效地抑制过渡金属离子的溶出,一定程度上提升材料相变的可逆程度[44]。

4 结语与展望

钠资源储量丰富,开采费用仅为锂的百分之一,因而钠离子电池的研发成为科研人员争相“开垦”的领域。层状氧化物正极材料因比容量高、价格低廉等优点而受到广泛关注。但其在充放电过程中,Na^+ 的嵌入和脱出会引起不可逆的结构相变,导致电极材料容量快速衰退。针对以上问题,本工作介绍了层状氧化物正极材料的结构分类,概述了材料在钠脱嵌时发生的相变历程,揭示层状氧化物正极材料相变机理及其对电化学性能的影响,最后总结了可

以通过阳离子掺杂以及构建复合相结构来抑制相变的改性策略,为合理设计下一代正极材料提供新的见解。在已有研究的基础上,针对层状氧化物正极材料存在的问题,今后可在以下三个方面重点开展研究工作:(1)进一步调控掺杂改性中掺杂元素类型与掺杂比例,设计相变可逆程度高的层状正极材料,利用先进表征方法阐明相变机制;(2)适配并优化电解液体系,抑制电解液与电极表面之间的副反应发生,通过调控界面膜进一步提升层状正极材料的电化学性能,提高电池的能量密度;(3)通过匹配负极材料,研究三元层状材料在全电池下的电化学性能,为规模化应用提供参考。

参考文献:

[1] Li M, Lu J. Cobalt in lithium-ion batteries[J]. Science, 2020, 367(6481):979-980.

[2] Manthiram A. An outlook on lithium ion battery technology[J]. ACS central science, 2017, 3(10):1063-1069.

[3] Hwang J Y, Myung S T, Sun Y K. Sodium-ion batteries: present and future[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(12):3529-3614.

[4] Song T, Kendrick E. Recent progress on strategies to improve the high-voltage stability of layered-oxide cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Physics: Materials, 2021, 4(3):032004.

[5] Zuo W, Qiu J, Liu X, *et al*. The stability of P2-layered sodium transition metal oxides in ambient atmospheres[J]. Nature communications, 2020, 11(1):3544.

[6] Wang K, Yan P, Sui M. Phase transition induced cracking plaguing layered cathode for sodium-ion battery[J]. Nano Energy, 2018, 54:148-155.

[7] Zhang L, Wang C, Liu Y, *et al*. Suppressing interlayer-gliding and Jahn-Teller effect in P2-type layered manganese oxide cathode via Mo doping for sodium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426:130813.

[8] Gao R M, Zheng Z J, Wang P F, *et al*. Recent advances and prospects of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2020, 30:9-26.

[9] Wei F, Zhang Q, Zhang P, *et al*. Research progress on layered transition metal oxide cathode materials for sodium ion batteries [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2021, 168(5):050524.

[10] Liu S, Jiang X, Zhang J, *et al*. Design and synthesis of a stable-performance P2-type layered cathode material for sodium ion batteries[J]. RSC advances, 2016, 6(60):55327-55330.

[11] Dose W M, Sharma N, Pramudita J C, *et al*. Structure–electrochemical evolution of a Mn-rich P2 $Na_{2/3}Fe_{0.2}Mn_{0.8}O_2$ Na-ion battery cathode[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(17): 7416-7423.

[12] Risthaus T, Chen L, Wang J, *et al*. P3 $Na_{0.9}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ cathode material for sodium ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(15):5376-5383.

[13] Bassey E N, Reeves P J, Jones M A, *et al*. Structural origins of voltage hysteresis in the Na-ion cathode P2-$Na_{0.67}Mg_{0.28}Mn_{0.72}O_2$: a combined spectroscopic and density functional theory study [J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(13):4890-4906.

[14] Zhao Y, Liu Q, Zhao X, *et al*. Structure evolution of layered transition metal oxide cathode materials for Na-ion batteries: Issues, mechanism and strategies[J]. Materials Today, 2022, 62:271-295.

[15] Fu F, Liu X, Fu X, *et al*. Entropy and crystal-facet modulation of P2-type layered cathodes for long-lasting sodium-based batteries[J]. Nature Communications, 2022, 13(1):2826.

[16] Zheng X, Li P, Zhu H, *et al*. New insights into understanding the exceptional electrochemical performance of P2-type manganese-based layered oxide cathode for sodium ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2018, 15:257-265.

[17] Liu H, Gao X, Chen J, *et al*. Reversible OP4 phase in P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ sodium ion cathode[J]. Journal of Power Sources, 2021, 508:230324.

[18] Lyu Y, Liu Y, Yu Z E, *et al*. Recent advances in high energy-density cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2019, 21:e00098.

[19] Feng J, Luo S, Qian L, *et al*. Properties of the "Z"-phase in Mn-rich P2-$Na_{0.67}Ni_{0.1}Mn_{0.8}Fe_{0.1}O_2$ as sodium-ion-battery cathodes [J]. Small, 2023:2208005.

[20] Liu Z, Liu J. Structural evolution in P2-type layered oxide cathode materials for sodium-ion batteries[J]. ChemNanoMat, 2022, 8(2):e202100385.

[21] Liu Y, Wang D, Li H, *et al*. Research progress in O3-type phase Fe/Mn/Cu-based layered cathode materials for sodium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(8):3869-3888.

[22] Braconnier J J, Delmas C, Hagenmuller P. Etude par desintercalation electrochimique des systemes Na_xCrO_2 et Na_xNiO_2[J]. Materials Research Bulletin, 1982, 17(8):993-1000.

[23] Ma X, Chen H, Ceder G. Electrochemical properties of monoclinic $NaMnO_2$[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2011, 158(12):A1307.

[24] Komaba S, Yabuuchi N, Nakayama T, *et al*. Study on the reversible electrode reaction of $Na_{1-x}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ for a rechargeable sodium-ion battery[J]. Inorganic chemistry, 2012, 51(11):6211-6220.

[25] Wang Y, Cui P, Zhu W, *et al*. Enhancing the electrochemical performance of an O3-$NaCrO_2$ cathode in sodium-ion batteries by cation substitution[J]. Journal of Power Sources, 2019, 435: 226760.

[26] Sun L, Xie Y, Liao X Z, *et al*. Insight into Ca-substitution effects on O3-type $NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode materials for sodium-ion batteries application[J]. Small, 2018, 14(21):1704523.

[27] Xu W, Dang R, Zhou L, *et al*. Conversion of surface residual alkali to solid electrolyte to enable Na-ion full cells with robust interfaces[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.), 2023: e2301314-e2301314.

[28] Van Hoang N, Phuoc M N, Nguyen H L T, et al. Layered O3-$NaFe_{0.5}Co_{0.5}O_2$ as high capacity and low-cost material for sodium ion batteries[J]. Vietnam Journal of Science and Technology, 2019, 57(2):198-206.

[29] Shi C, Wang L, Chen X, *et al*. Challenges of layer-structured cathodes for sodium-ion batteries[J]. Nanoscale Horizons,

2022,7(4):338-351.
[30] Zhong Z, Lin L, Xiao Y, *et al*. Mitigating the P2-O2 transition and Na^+/vacancy ordering in $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ by anion/cation dual-doping for fast and stable Na^+ insertion/extraction [J]. 2021, 9(17):10803-10811.
[31] 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[J]. Chem, 2018, 4(9):2124-2139.
[32] Luo R, Zhang N, Wang J, *et al*. Insight into effects of divalent cation substitution stabilizing P2-Type layered cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2021, 368: 137614.
[33] Huang X, Li D, Huang H, *et al*. Fast and highly reversible Na^+ intercalation/extraction in Zn/Mg dual-doped P2-$Na_{0.67}MnO_2$ cathode material for high-performance Na-ion batteries [J]. Nano Research, 2021, 14:3531-3537.
[34] Cui X, Wang S, Ye X, *et al*. Insights into the improved cycle and rate performance by ex-situ F and in-situ Mg dual doping of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2022, 45:1153-1164.
[35] Mao Q, Yu Y, Wang J, *et al*. Mitigating the P2-O2 transition and Na^+/vacancy ordering in $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ by anion/cation dual-doping for fast and stable Na^+ insertion/extraction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(17):10803-10811.
[36] Gupta P, Pushpakanth S, Haider M A, *et al*. Understanding the design of cathode materials for Na-ion batteries [J]. ACS omega, 2022, 7(7):5605-5614.
[37] Gao G, Tie D, Ma H, *et al*. Interface-rich mixed P2+T phase $Na_xCo_{0.1}Mn_{0.9}O_2$ ($0.44\leqslant x\leqslant 0.7$) toward fast and high capacity sodium storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6 (15):6675-6684.
[38] Zhang L, Guan C, Zheng J, *et al*. Rational design of intergrowth P2/O3 biphasic layered structure with reversible anionic redox chemistry and structural evolution for Na-ions batteries[J]. Science Bulletin, 2023, 68(2):180-191.
[39] Li R, Gao J, Li J, *et al*. An undoped tri-phase coexistent cathode material for sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(41):2205661.
[40] Pei Q, Lu M, Liu Z, *et al*. Improving the $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ cathode material for high-voltage cyclability via Ti/Cu codoping for sodium-ion batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(2):1953-1962.
[41] Feng J, Zheng C, Fang D, *et al*. One-step electrochemical in-situ Li doping and LiF coating enable ultra-stable cathode for sodium ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 82: 228-238.
[42] Zhou Y, Li L, Wu Y, *et al*. Recent advances in surface coatings of layered cathode materials for high-performance sodium-ion batteries[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2023, 26 (8):e202200685.
[43] Liang X, Yu T Y, Ryu H H, *et al*. Hierarchical O3/P2 heterostructured cathode materials for advanced sodium-ion batteries [J]. Energy Storage Materials, 2022, 47:515-525.
[44] Wang S, Li C, Fan X, *et al*. Selection of sodium salt electrolyte compatible with $Na_{0.67}Ni_{0.15}Fe_{0.2}Mn_{0.65}O_2$ cathode for sodium-ion batteries[J]. Energy Technology, 2021, 9(9):2100190.

Research Progress on Phase Transition of Layered Cathode Materials for Sodium-ion Batteries

FAN Xiaoqi[1], TONG Yifan[1,2], WANG Mengya[1,2], LI Shiyou[1,2*]
(1. *Gansu Key Laboratory of Low-Carbon Energy and Chemical Engineering*, *Lanzhou*, 730050, *China*;
2. *College of Petrochemical Technology*, *Lanzhou University of Technology*, *Lanzhou*, 730050, *China*)

Abstract: In recent years, the scarcity and rising prices of lithium resources have drawn attention due to the large-scale commercialization of lithium-ion batteries. Sodium-ion batteries, with abundant sodium reserves, considerable energy density, and low cost, have a promising future in large-scale energy storage applications. The cathode material is a key factor affecting the performance of sodium-ion batteries, among which the layered oxide cathode materials are highly favored due to their high specific capacity, high working voltage, and environmental friendliness. However, the harmful phase transition during the sodium insertion and extraction process leads to poor cycling performance of the battery, which hinders the large-scale application of sodium-ion batteries in energy storage systems. Therefore, this review introduces the structural classification of layered oxide cathode materials, outlines the phase transition process that occurs during sodium insertion and extraction, reveals the phase transition mechanism of layered oxide cathode materials and its influence on electrochemical performance, proposes modification strategies to suppress phase transitions, and finally provides a prospect for the application of layered oxide cathode materials.

Key words: Sodium-ion battery; Cathode materials; Layered oxides; Phase transitions; Modification