



钠离子电池O3型层状氧化物正极的现状与展望: 稳定性、可逆性及其反应机理

解晨鹏, 周军, 张忠如*, 陈彩霞, 杨勇*

厦门大学化学化工学院, 厦门 361000

*通讯作者, E-mail: zrzhuang@xmu.edu.cn; yyang@xmu.edu.cn

收稿日期: 2024-04-09; 接受日期: 2024-05-24; 网络版发表日期: 2024-06-25

厦门市重大科技计划项目(未来产业领域)(编号: 3502Z20231059)资助

摘要 近年来, 钠离子二次电池(SIBs)正逐渐成为研究的焦点. 正极材料是决定SIBs性能的关键因素之一, 对于高性能SIBs商业化至关重要. O3相层状过渡金属氧化物在能量密度、工作电压和合成成本方面具有独特优势, 是目前最受关注的商业化钠离子正极材料. 然而O3相材料在实际应用过程中依然存在着较大的缺陷, 包括充放电循环中结构相变不可逆, Na^+ 扩散势垒高和空气稳定性差等问题. 本文从材料组成结构、相演变、反应机制和改性策略及其所面临的挑战等方面对典型的O3相钠离子层状材料研究现状进行全面总结及评述, 并对其未来的发展趋势进行展望.

关键词 钠离子二次电池, 正极材料, 层状过渡金属氧化物, O3相材料

1 引言

自上世纪90年代实现商业化以来, 锂离子电池(LIBs)凭借优异性能, 广泛应用于便携式电子设备、交通工具、医疗设施和航空航天工业等众多领域^[1,2]. 但市场对电池需求量的迅速增加, 以及全球锂资源稀缺, 分布不均, 易受地缘政治性影响等因素都限制了LIBs的进一步发展^[3,4].

近些年, 与LIBs工作原理相似的钠离子电池(SIBs)受到广泛的关注^[5]. 这主要是因为: Na在地壳中具有更高的天然丰度(Na地壳丰度为2.74%, Li仅为0.0065%)分布均匀性, 因此SIBs的原料价格更低. 相比于LIBs的 -20°C 到 60°C 的工作温度区间, SIBs可以在

-40°C 到 50°C 的温度区间正常工作, -20°C 下放电容量保持率近90%, 低温性能更优秀^[6]. 由于更高的电池内阻, SIBs在短路状况下瞬间发热量少, 热失控温度略高于LIBs, 在电池的过充过放、针刺、挤压测试时, SIBs的热失控行为也略好于LIBs^[7].

在钠离子电池的各材料组分中, 正极材料决定了电池的工作电压高低及其 Na^+ 的来源, 是决定电池性能的关键因素, 因此开发高性能与低成本的正极材料, 对于SIBs的大规模应用至关重要. 在过去的十年间, 钠离子电池正极材料的研究取得诸多进展^[8]. 目前主要的研究方向包括层状过渡金属氧化物、聚阴离子化合物和普鲁士蓝化合物(图1a^[9]). 其中层状过渡金属氧化物(Na_xTMO_2)具有高能量密度, 高工作电压的优势, 并

引用格式: Xie C, Zhou J, Zhang Z, Chen C, Yang Y. Status and prospects of O3-type layered oxide cathodes for Na-ion batteries: stability, reversibility, and reaction mechanism. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1050–1076, doi: [10.1360/SSC-2024-0048](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0048)

且可以与LIBs正极材料的生产线完美兼容,是最先实现商业化的钠离子正极材料^[10,11]. 本综述将结合国内外最新的研究进展,对O3相钠离子层状正极材料(O3-NaTMO₂)研究现状进行全面总结,并展望其未来的研究方向.

2 O3-NaTMO₂材料简介

2.1 O3-NaTMO₂材料的基本特点

典型的Na_xTMO₂层状结构由边缘共享TMO₆八面体层和Na层的交替堆叠组成. 根据材料的晶格中Na⁺所处的环境和O²⁻的堆叠形式, Delmas等^[12]将钠离子层状过渡金属氧化物分为了O3, P2, P3等类型(图1b^[13]), 其中P或O等字母表示碱金属离子占据三棱柱(P)或八面体(O)位点, 2或3等数字表示氧堆叠方式每隔2或3层过渡金属层重复一次. 目前最受关注的钠离子层状氧化物是P2相和O3相. 其中, P2相氧化物中, Na层空位以面共享的三棱柱形式排布, Na⁺均匀分布在空位中. 在充放电过程中, Na⁺沿这些三棱柱位点进行迁移, 扩散能垒小, 具备更好的倍率性能和循环

稳定性(图1c^[14]), 然而P2相层状氧化物属于“钠缺乏”相, 在全电池中需要对电池体系进行额外的Na补充, 这会增加电池的生产费用和步骤. 与P2相氧化物相比, O3相层状氧化物Na⁺含量更高, 可直接用于全电池, 更适合商业化应用.

在O3相氧化物中, Na⁺占据层间的八面体空位. 充放电时, Na⁺在晶格中首先迁移至四面体空位, 再移动到相邻的八面体空位(图1c^[14]). 伴随Na⁺的脱嵌, O3相氧化物的相变一般分两种情况. 充电截止电压为4.0 V时, 随着晶格Na⁺浓度的降低, 其屏蔽效应减弱, 过渡金属层间的静电斥力增加, 材料由O3相向层间距更大的P3相转变; 放电时则由P3恢复至O3相. 当截止电压超过4.0 V后, 由于过渡金属价态升高, 层间斥力变小, 伴随着过渡金属层的滑移, 材料结构演变过程变得复杂, 具体情况因材料组分而异. 例如在NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂中P3相进一步转变为O1相, 而在O3-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂中P3相会转变成O3'相等.

与LIBs一样, SIBs的层状正极也主要通过过渡金属的氧化还原提供容量. 钠离子层状氧化物中具有可逆电化学活性的过渡金属(TM)种类较多, 如Ti、V、

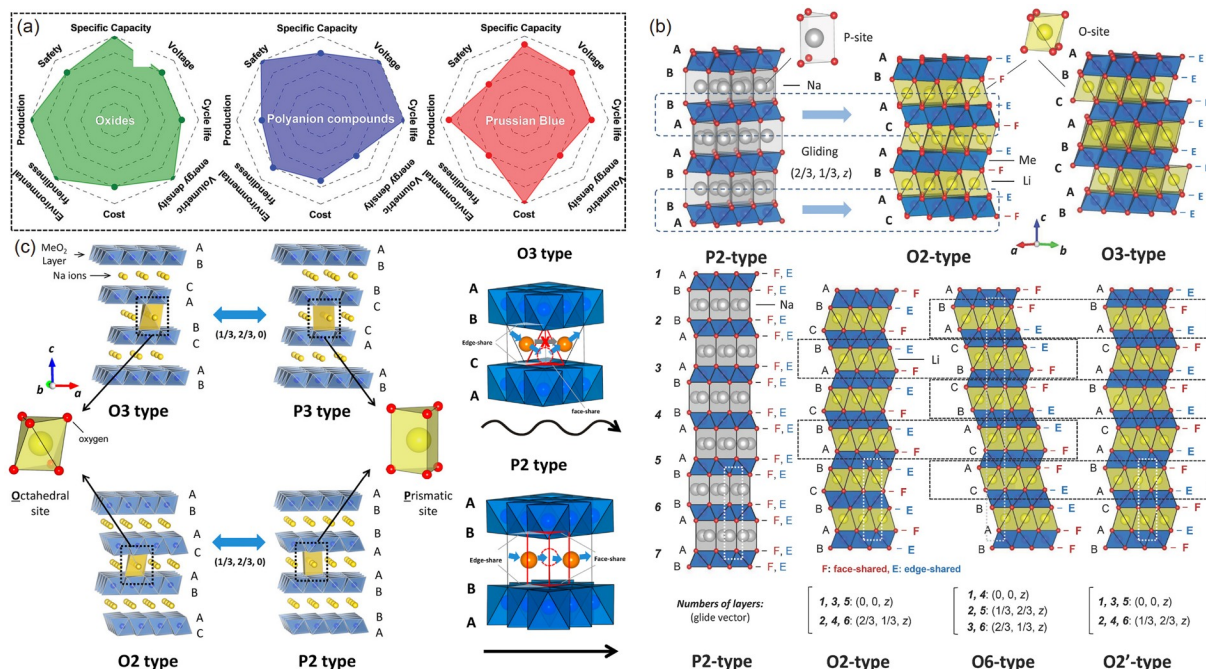


图 1 (a) 层状氧化物, 聚阴离子化合物和普鲁士蓝正极的综合性能^[9], (b) 层状氧化物的构型^[13], (c) O3和P2相氧化物的结构和离子扩散路径^[14] (网络版彩图)

Figure 1 (a) Comprehensive performances of layered oxides, polyanionic compounds, and Prussian blue cathodes [9]. (b) The conformation of layered oxides [13]. (c) Structure and ion diffusion pathways of O3 and P2 phase oxides [14] (color online).

Cr、Mn、Fe、Co、Ni和Cu等^[15]。更多可用的过渡金属元素使得O3相钠离子层状正极有了更多的组合与选择,不同组分的正极材料表现出各自的特点(表1)。

尽管目前O3相材料得到了广泛的研究并取得了诸多进展,但是仍旧存在着一些共同的难题有待解决。下文将对O3相层状氧化物存在的问题进行介绍。

2.2 O3-NaTMO₂材料的缺陷

O3相层状氧化物共同存在的缺陷可以概括为三点:相变复杂且不可逆、Na⁺扩散速率慢和空气稳定较差(图2)。

O3相层状氧化物普遍存在着复杂且不可逆的相变(图2a)^[16]。导致O3相氧化物相变复杂的原因主要有以下两点:(1) Na⁺具有更大的离子半径(1.02 Å),对TMO₂层间的屏蔽效应更大,因此在Na⁺脱嵌过程中,TMO₂板间的静电力斥力变化更剧烈。(2) 钠离子层状过渡金属氧化物中,Mn(III)、Ni(III)、Fe(IV)和Cu(II)等离子都具有Jahn-Teller效应^[17],容易导致晶格畸变,产生O'3、P'3等扭曲相。相变往往伴随着晶胞的各向异性收缩/膨胀,同时由于晶粒中Na⁺扩散距离的差异,晶体内部容易呈现出Na⁺浓度梯度差,导致整个晶粒的相变是不均匀、不连续的。这些因素导致晶胞体积变化

表 1 主要层状氧化物体系总结

Table 1 Summary of main layered oxide systems

分类	代表材料	电流密度 (mA g ⁻¹)	可逆比容量 (半电池, mAh g ⁻¹)	循环寿命	特点	商业化进程	参考文献
一元层状氧化物	NaCoO ₂	/	140 (2.5~4.0 V)	差			[25]
	NaNiO ₂	23.5	147 (2.0~4.5 V)	约67% (20次循环)			[26]
	NaMnO ₂	6	197 (2.0~3.8 V)	73.60% (10次循环)	相变复杂 循环化稳定性差 库伦效率低	不适合用作 商业化正极	[28]
	NaCrO ₂	250	120 (2.0~3.6 V)	87.5% (50次循环)			[29]
	NaFeO ₂	12	80 (2.5~3.4 V)	75% (30次循环)			[32]
二元层状氧化物	NaNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	4.8	125 (2.0~3.8 V)	75% (50次循环)	结构和循环稳定性 好,相变复杂	商业化潜力 较低	[35]
	NaFe _x Mn _{1-x} O ₂	/	100~132 (1.5~4.0 V)	差	原料成本低 晶格畸变和Fe迁移 导致循环稳定性差		[58,59]
三元层状氧化物	NaNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	12	120 (2.0~3.75 V)	约87.5% (100次循环)	循环稳定性好 Co导致材料成本高		[73]
	NaNi _{0.60} Fe _{0.25} Mn _{0.15} O ₂	26	152 (2.0~4.0 V)	84% (200次循环)	能量密度高,循环稳定性好 高电压稳定性差	需要更多研究 和发展	[76]
	NaNi _{0.3} Fe _{0.2} Mn _{0.5} O ₂	150	139 (2.0~4.2 V)	77% (100次循环)	成本低 Mn含量高导致工作 电压低		[78]
	NaNi _{1/3} Fe _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	75	100 (2.0~4.0 V)	约83% (150次循环)	平滑的相变,较高的 可逆比容量 良好的循环稳定性	第一代商业化 正极材料	[81]
	Na _{0.9} Cu _{0.22} Fe _{0.3} Mn _{0.48} O ₂	10	100 (2.5~4.05 V)	约97% (100次循环)	能量密度高,能量效率 高,循环稳定性好		[95]
多元(高熵)层状氧化物	NaNi _{1/4} Co _{1/4} Fe _{1/4} Mn _{1/8} Ti _{1/8} O ₂ NaNi _{0.12} Cu _{0.12} Mg _{0.12} Fe _{0.15} Co _{0.15} - Mn _{0.1} Ti _{0.1} Sn _{0.1} Sb _{0.04} O ₂ Na _{2/3} Li _{1/6} Fe _{1/6} Co _{1/6} Ni _{1/6} Mn _{1/3} O ₂ Na _{0.9} Li _{0.1} Ni _{0.4} Fe _{0.2} Mn _{0.4} Ti _{0.04} - Mn _{0.04} Mg _{0.02} O _{1.9} F _{0.1}	/	约110~170	约80% (500次循环)	高循环稳定性,空气 稳定性和高电压稳定性, 倍率性能好	应用潜力大, 需要更多研究 和发展	[103] [104] [107] [108]

产生的残余应力沿晶界在晶体内部积累, 进而形成延伸至二次晶粒表面的微裂纹, 对材料造成永久性的破坏, 同时二次晶粒表面的微裂纹也会加速电解液对活性材料的腐蚀, 导致电化学性能迅速衰退(图2b)^[18].

Na^+ 在O3相氧化物中扩散需要克服更高的能垒, 造成这一现象的因素是多方面的. 首先, O3相氧化物中 Na^+ 的扩散路径更曲折(图1c); 其次Na–Na间静电斥力更强, 容易形成 Na^+ /空位有序结构(图2c)^[19]. 另外, O3相氧化物在电化学循环中产生的不可逆相变需要消耗额外能量, 且相变频繁地改变着 Na^+ 的配位环境, 使得 Na^+ 的扩散变得更加困难.

Na^+ 离子半径较大, 钠离子层状氧化物具有更大的

层间距, 当暴露于空气(特别是潮湿空气)中时, 材料的活性钠容易迁移至表面与空气中的 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 反应, 生成 NaOH , Na_2CO_3 等, Na^+ 的损失往往伴随过渡金属的氧化, 并导致过渡金属层滑移, 使得材料发生不可逆的结构变化和容量损失^[20]. 此外, Na^+ 损失后, H_2O 会嵌入Na层形成水合相, 极大阻碍 Na^+ 扩散, 增大界面电阻(图2d^[21]). 另外, 副反应产生的 NaOH , Na_2CO_3 等附着在颗粒表面, 导致材料电导率下降, 并引发PVDF粘结剂的脱HF和交联反应, 使得活性浆料凝胶化、颗粒团聚和涂层不均匀(图2e)^[22], 同时产生的HF对活性材料的腐蚀作用也不可忽视.

以上三大缺陷造成了材料在储存, 运输和使用方

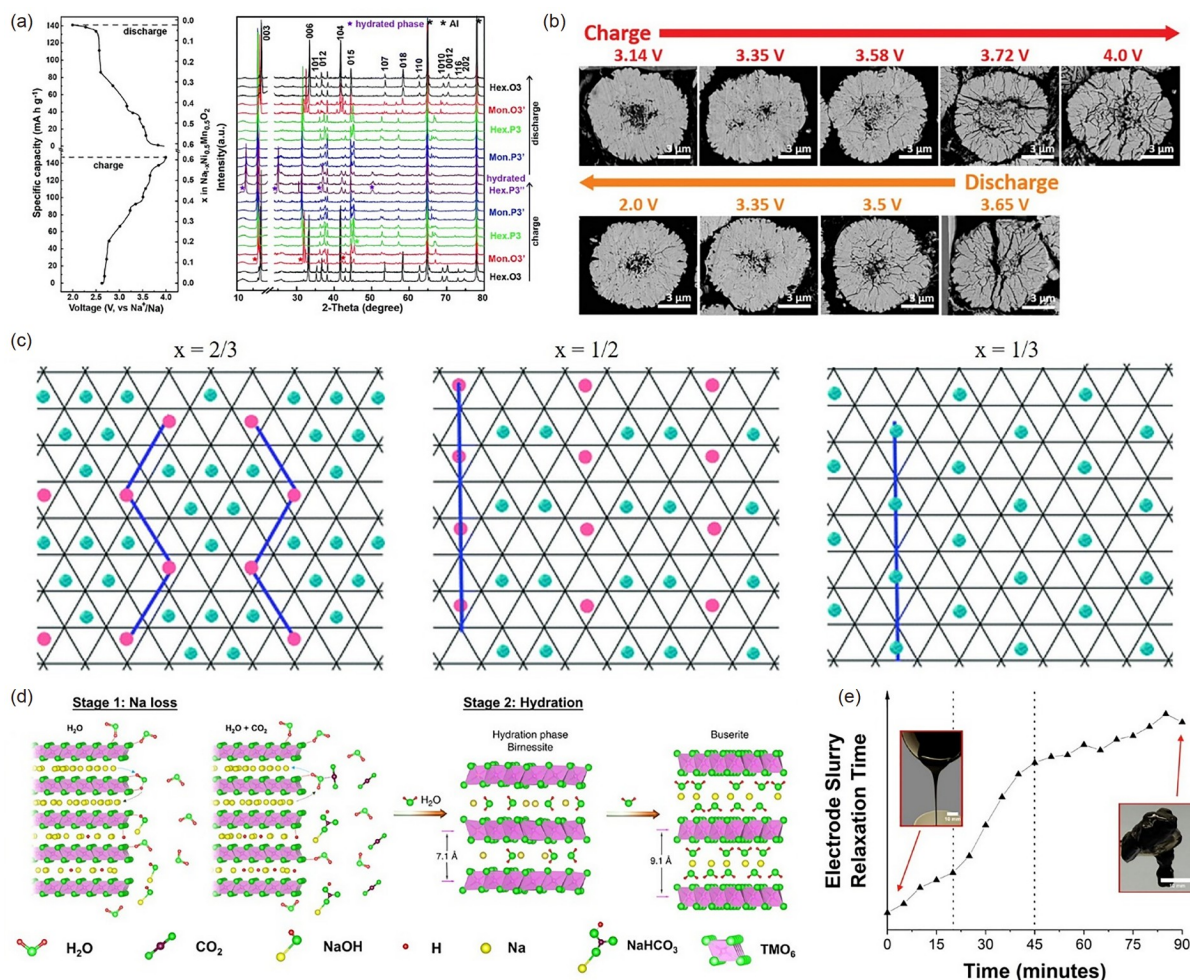


图 2 (a) O3 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 循环过程中的相变^[16]; (b) $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 循环过程中的颗粒裂纹变化^[18]; (c) $\text{Na}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 中的 Na/空位有序结构^[19]; (d) 层状氧化物和 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 的反应^[21]; (e) 在空气中暴露后的正极浆料^[22] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Phase transition of O3 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ during cycling ^[16]. (b) The variation of particle cracks in the $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ during cycling ^[18]. (c) Na/vacancy ordered structure in $\text{Na}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ^[19]. (d) Reaction of layered oxides with $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ^[21]. (e) Slurry of cathode paste after exposure to air ^[22] (color online).

面的诸多困难, 针对这些问题, 研究者们进行了大量的研究. 下文将结合最新的研究成果, 从组分设计, 界面修饰和形貌调控三个方面, 对O3相氧化物的发展现状进行总结.

3 O3-NaTMO₂正极的组分设计

基于使用的过渡金属元素的数量, O3相钠离子层状正极大致可分为一元、二元、三元和多元(高熵)材料.

3.1 一元层状氧化物

一元层状氧化物是指以一种过渡金属元素为主体的O3-NaTMO₂材料. 如前文所述, Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni和Cu等过渡金属元素都可以形成具有电化学活性的O3相层状氧化物. 其中, NaTiO₂^[23]和NaVO₂^[24]可分别通过Ti³⁺/Ti⁴⁺和V³⁺/V⁴⁺氧化还原对提供可逆比容量, 但其工作电压太低, 更适合用作负极而非正极.

O3-NaCoO₂在2.5~4.0 V的电压区间内可提供140 mAh g⁻¹的比容量, 但它在充放电过程中伴随复杂的多重相变, 循环稳定性差^[25]. 单斜的O'3-NaNiO₂在2.0~4.5 V区间可逆比容量可达147 mAh g⁻¹, 但其库伦效率较低, 且容量衰减迅速(图3a)^[26]. 原位XRD结果证明NaNiO₂在循环过程中的相变是不可逆的(图3b)^[27]. 而O'3相的NaMnO₂材料在2.0~3.8 V区间可提供197 mAh g⁻¹的比容量, Mn³⁺较强的J-T效应导致材料在充放电过程中表现出多重的复杂相变, 其循环稳定性较差^[28].

O3-NaCrO₂在2.0~3.6 V的电压区间内可提供约120 mAh g⁻¹的可逆比容量, 材料在充电过程中经历了六方O3-单斜O'3-六方P3的可逆相变, 具有较高的能量密度和循环稳定性(图3c)^[29,30]. 通过体相掺杂可以进一步提高材料的电化学性能. 例如, Ma等^[31]通过固相法合成了Sb掺杂的O3-NaCrO₂, 结果表明, Sb掺杂不仅可以扩大Na⁺的扩散通道, 降低Na⁺迁移能垒和带隙, 还能有效地抑制NaCrO₂中O'3的相变. 样品NCS-0.05在5 C下1000次循环后容量保持率可达70.9%. 在32 C的超高倍率下, 可逆比容量仍可保持在96.1 mAh g⁻¹. 尽管如此, Cr的高毒性和高合成成本还是阻碍了其商业化应用.

O3-NaFeO₂是一种无毒廉价的层状氧化物, 并具有一定的电化学活性, 在充电截止电压3.6 V时, 可提供80~85 mAh g⁻¹的可逆比容量, 并在3.3 V左右具有一个平坦的电压平台. 但充电截止电压进一步上升时, 材料出现明显的电压降, 容量急剧下降, 当截止电压达到4.5 V时, 可逆比容量几乎降为0(图3d)^[32]. Wang等^[33]通过STEM证明了O3-NaFeO₂在高电压下的结构破坏和容量锐减与Fe向Na层的不可逆迁移有关(图3f). 随后的研究证实这种迁移是由于充电至高电压时, 具有J-T畸变的Fe⁴⁺团聚在一起会引起Fe-O键的缩短, 显著降低钠层四面体位(亚稳态, 能量较高)的能量, 从而降低Fe向Na层迁移需要克服的能垒, 提高了Fe迁移的概率(图3e)^[34]. 高电压下Fe的不可逆迁移制约了O3-NaFeO₂的工作电压, 限制了其能量密度.

总之, 一元层状氧化物的缺点较多, 商业化潜力有限, 需要设计具有协同效应的多金属氧化物, 以缓解其相变、迁移等问题.

3.2 二元层状氧化物

3.2.1 NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂

O3-NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂^[35]是研究最多的二元层状正极材料, 在2.2~3.8 V的电压区间内可提供105~125 mAh g⁻¹的可逆比容量, 当截止电压提高至4.5 V时, 比容量提高至185 mAh g⁻¹ (图4a), 材料主要以Ni²⁺/Ni⁴⁺氧化还原对进行电荷补偿, 而Mn⁴⁺保持电化学惰性(图4b). 原位XRD结果显示材料在充电过程中材料伴随着O₃_{hex}-O'3_{mon}-P3_{hex}-P'3_{mon}-P3''_{hex}的相变(图4c)^[36], 因此尽管具有较高的比容量, 但是材料在循环过程中积累的严重相变和机械应力还是严重影响了其倍率性能和循环寿命^[18].

元素掺杂是改良材料性能的有效方法, 根据掺杂元素所占据的位置, 可以把它们分为过渡金属层掺杂、碱金属层掺杂和氧层掺杂三种.

过渡金属层元素掺杂是最常用的改性方法, 它具有以下优势: (1) 增加TM-O键的键能, 提高晶格稳定性和相变可逆性, 降低离子扩散能垒; (2) 减轻循环过程中的相变, 缓解机械应力的积累, 抑制材料表面微裂纹的形成; (3) 通过调整TMO₂层的电子云排布, 调节Na层间距, 提高材料的倍率性能和空气稳定性; (4) 缓解J-T效应对晶体结构的影响. 例如, Al-O键具有更强的键能, 可以缩小TMO₂层的厚度, 提高结构的稳定性

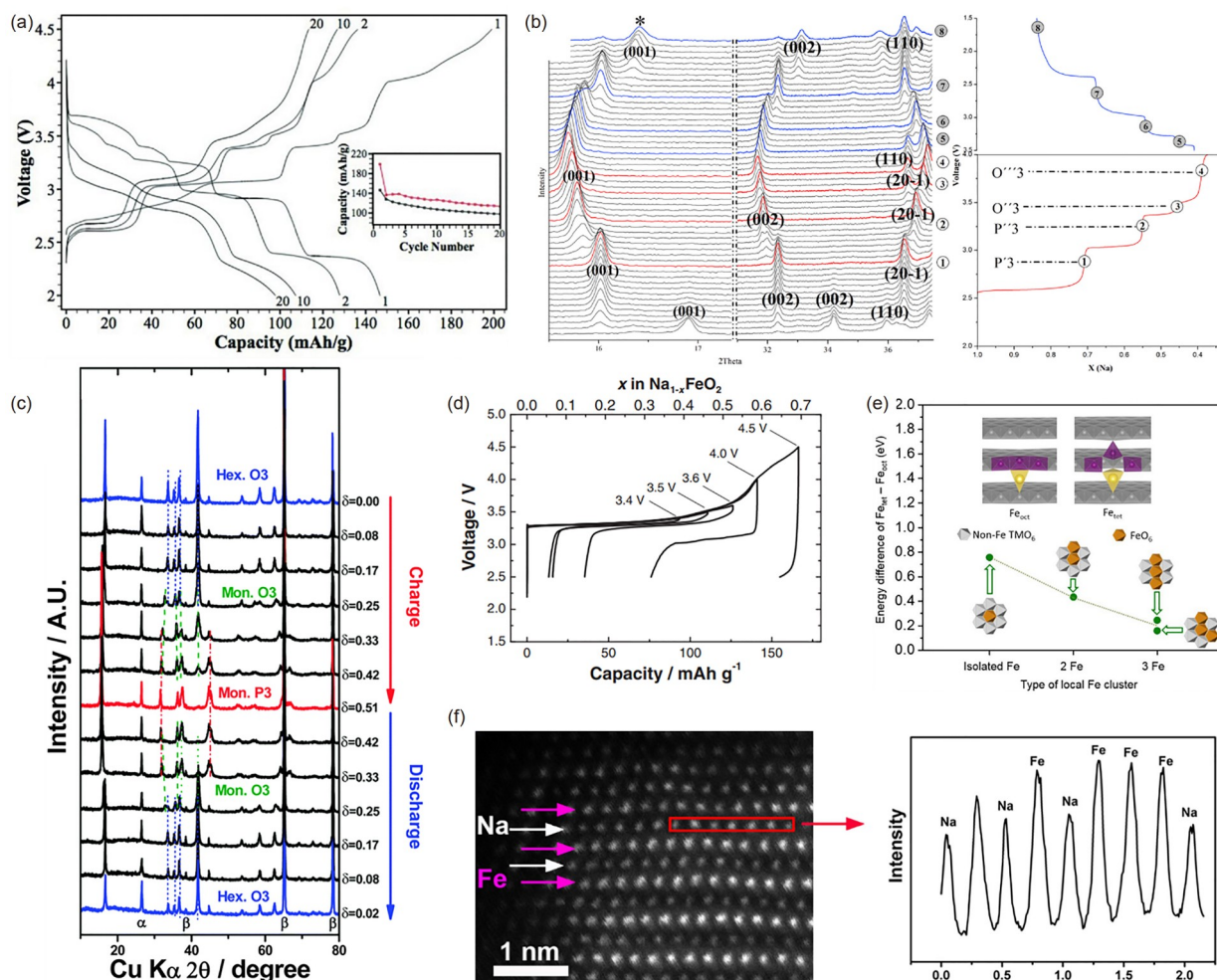


图 3 (a) NaNiO₂的恒电流充放电曲线^[26]; (b) NaNiO₂的原位XRD结果^[27]; (c) NaCrO₂的原位XRD结果^[30]; (d) O3-NaFeO₂的电化学测试结果^[32]; (e) Fe从过渡金属层的八面体位点迁移到Na层的四面体位点的能量差^[34]; (f) O3-NaFeO₂在满充状态下的HAADF图^[33] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Galvanostatic charge-discharge curve of NaNiO₂ [26]. (b) *In-situ* XRD results of NaNiO₂ [27]. (c) *In-situ* XRD results of NaCrO₂ [29,30]. (d) Electrochemical test results of O3-NaFeO₂ [32]. (e) The energy difference of Fe migration from octahedral position of transition metal layer to tetrahedral position of Na layer [34]. (f) HAADF image of O3-NaFeO₂ in fully charged state [33] (color online).

并扩宽Na层, 提高Na⁺的迁移率. Al掺杂的O3-NaAl_{0.02}-Ni_{0.49}Mn_{0.49}O₂在240 mA g⁻¹的高电流密度下, 经过200次循环后, 可逆比容量比原始材料增加了42%, 在480 mA g⁻¹的高电流密度下, 依旧保有90 mAh g⁻¹的可逆比容量(图4d)^[37]. Zr^[38], Sb^[39], Ti^[40], Zn^[41]和Sn^[42]等元素也具有类似作用. Al等无电化学活性的元素掺杂可有效提高O3-NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂的稳定性和倍率性能, 但也不可避免地降低了材料的比容量, 而一些具有电化学活性的元素(Co^[43], Cu^[44]和Cr^[45])掺入材料, 在提高稳定性的同时, 也能弥补材料容量下降的劣势. 例

如, Co作为掺杂元素引入正极材料, 除了稳定结构和改善倍率性能之外, Co³⁺/Co⁴⁺氧化还原对也会参与电荷补偿, 提供一定的比容量^[43].

鉴于单一的元素掺杂很难完全解决O3-NaNi_{0.5}-Mn_{0.5}O₂的诸多问题, 目前的研究倾向于使用多种元素进行共掺杂. 例如, Yao等^[46]通过引入具有更强电负性的Cu²⁺和不同费米能级的Ti⁴⁺, 改善了O3-NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂过渡金属层的电子结构, 抑制了材料的Na⁺/空位有序和复杂相变, 缓解电子离域, 削弱O (2p) 轨道与TM轨道间的杂化, 降低Na层间距. 因此NaNi_{0.4}Cu_{0.05}Mn_{0.4}-

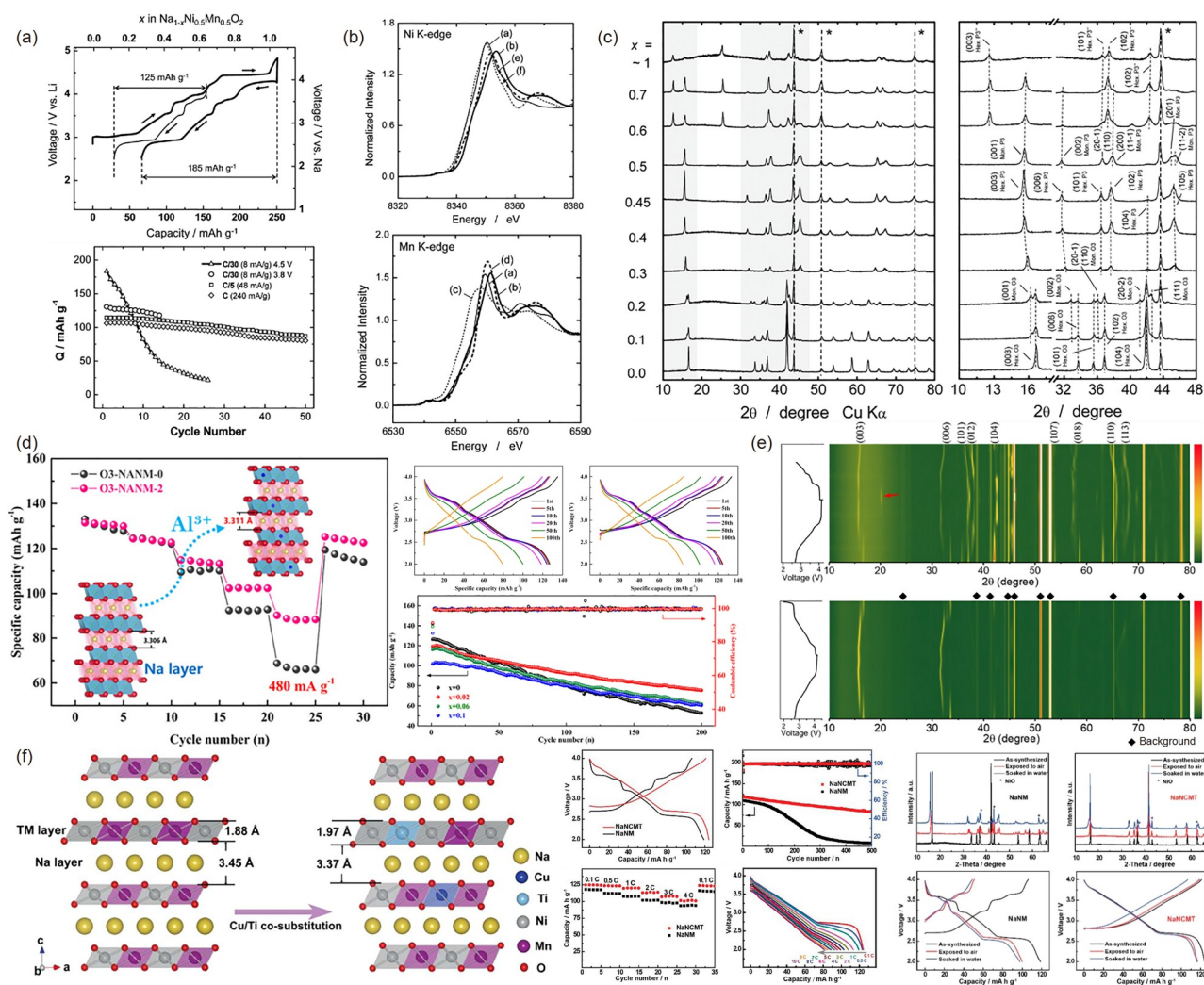


图 4 (a) NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂的电化学性能^[35]; (b) NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂中Mn和Ni的K边XANES谱线. (b-a): NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂, (b-b): Na_{0.5}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O₂, (b-c): Mn₂O₃, (b-d): Li₂MnO₃, (b-e): NaNiO₂, (b-f): NiO^[36]; (c) NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂的原位XRD结果^[36]; (d) NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂掺杂Al之后的电化学性能^[37]; (e) Mg/Ti共掺杂前后的NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂的原位XRD结果^[48]; (f) Cu/Ti共掺杂后NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂的晶层间距(左), 循环稳定性(中)和空气稳定的变化(右)^[46] (网络版彩图)

Figure 4 (a) The electrochemical performance of NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂^[35]. (b) The K-edge XANES spectral lines of Mn and Ni in NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂. (b-a): NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂, (b-b): Na_{0.5}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O₂, (b-c): Mn₂O₃, (b-d): Li₂MnO₃, (b-e): NaNiO₂, (b-f): NiO^[36]. (c) *In-situ* XRD results of NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂^[36]. (d) Electrochemical performance changes of NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ after Al doping^[37]. (e) *In-situ* XRD patterns of NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ before and after Mg/Ti co-doping^[48]. (f) Changes in crystal interlayer spacing (left), cycling stability (middle), and air stability (right) of NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ after Cu/Ti co-doping^[46] (color online).

Ti_{0.1}O₂具有更高的工作电压(3.82 V), 更好的循环稳定性和空气稳定性(图4f)。在此基础上, Zhang等^[47]通过引入稀土元素La, 进一步提升了NaNi_{0.45}Cu_{0.1}Mn_{0.4}Ti_{0.1}O₂材料的电化学性能。具有更强M—O键的La能缓解J-T效应造成的晶格畸变, 同时扩大Na层间距, 改善Na⁺的扩散动力学。该研究首次将稀土元素用于钠离子层状正极材料的性能改善, 为改良O3-NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂正极

的性能提供了新思路。和Cu/Ti共掺杂类似, Huang等^[48]合成的O3-NaMn_{0.45}Ni_{0.45}Mg_{0.05}Ti_{0.05}O₂有效抑制了材料在高于4.0 V的电压区间内的P3-O1相变(图4e), 材料在高工作电压下的可逆比容量和循环稳定性得到明显提升, 0.2 C下200圈循环后容量可保留72.6%。其他类似的共掺杂策略还有Zn/Ti^[49], Cr/Ti^[45], Zr/Ti^[50], Mg/Cu^[51]等。

Na^+ 脱出后过渡金属层的滑移是 $\text{O3-Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 性能和结构迅速老化的重要原因^[52,53]. 将Ca引入Na层能起到“支撑柱”的作用, 有效提高材料的结构稳定性. Ca具有与Na相近的离子半径(Ca^{2+} 1.02 Å vs. Na^+ 1.02 Å)和更强的M–O键(Ca-O 464 kJ mol^{-1} vs. Na-O 257 kJ mol^{-1}), 因此 Ca^{2+} 能够占据Na的位点且不会在充放电过程中发生脱嵌. 通过共沉淀法合成的 $\text{Na}_{0.98}\text{Ca}_{0.01}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 材料中, Ca掺杂稳定了晶格结构, 有效缓

解了材料在 Na^+ 脱嵌过程中的体积膨胀问题(图5a)^[54]. 在2.0~4.3 V的高工作电压区间内, 材料可提供209 mAh g^{-1} 的高初始比容量, 75 mA g^{-1} 下循环100圈容量保持率75%, 同时材料的热稳定性和空气稳定性显著提高. 尽管Ca掺杂没有解决循环过程中大量复杂相变的问题, 但这种通过对Na层进行掺杂来提高O3相正极材料性能的方法还是很具有启发性. 除Ca外, K也能起到支撑Na层, 提高正极稳定性的作用. 例如, Gao

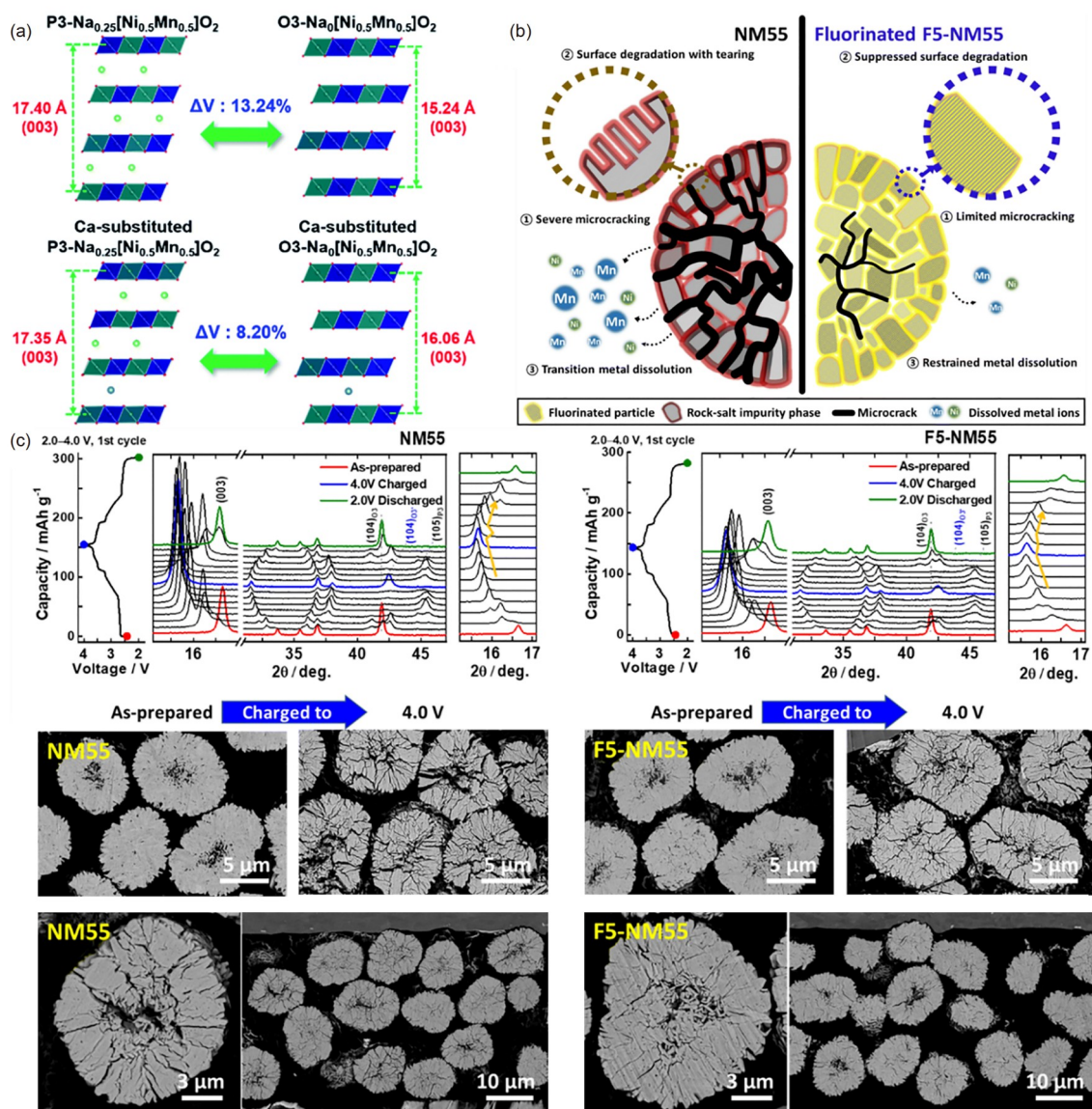


图5 (a) $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.98}\text{Ca}_{0.01}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 在充放电过程中的体积变化^[54]; (b) 电解质对正极材料的腐蚀和F掺杂对正极材料的保护作用示意图^[58]; (c) NM55 和 F5-NM55在循环过程中的原位XRD和SEM对比^[58] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Volume changes of $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ and $\text{Na}_{0.98}\text{Ca}_{0.01}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ during charging and discharging processes ^[54]. (b) Schematic diagram of corrosion of electrolyte on cathode material and protective effect of F doping on the cathode material ^[58]. (c) Comparison of *in-situ* XRD and SEM images of NM55 and F5-NM55 during the cycling ^[58] (color online).

等^[55]设计了O3-Na_{0.898}K_{0.058}Ni_{0.396}Fe_{0.098}Mn_{0.396}Ti_{0.092}O₂正极. 位于Na层的K有效抑制了TMO₂层的滑移并导致Na层间收缩, TMO₂层间库仑斥力增大, 有效抑制了Ni/Fe的迁移, 材料的循环稳定性得到极大提升. 改性后的正极在2.0~4.0 V, 0.1 C下可提供138 mAh g⁻¹的可逆比容量, 与硬碳组装为全电池后循环2000次容量保持率可达90%.

除阳离子掺杂/取代外, O的F取代也被证明是提高材料循环稳定性的有效方法^[56,57]. 电解液对正极活性物质的溶解是电池迅速老化的重要诱因^[56], 一般具有J-T效应的Ni、Mn、Co等过渡金属更容易发生溶解(图5b), 溶解后的过渡金属离子会在负极侧沉积, 不但造成负极固体电解质界面(SEI)厚度增加, 增加电池内阻, 而且会持续催化电解液分解, 进一步降低电池的循环寿命. 相比M-O键, M-F键强度更高, F部分取代O能提高正极对电解液腐蚀的抵抗力, 显著提升材料的结构和化学稳定性. F掺杂的O3-Na_{1-x}[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O_{2-x}F_x正极材料不仅抑制了充电末期的P3'-O3'相变及其伴随的剧烈晶格收缩, 限制了正极二次颗粒内微裂纹的形成(图5c), 而且电解液对正极活性材料的腐蚀也通过F掺杂得到了明显抑制. 以O3-Na_{0.95}[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O_{1.95}F_{0.05}为正极组装的软包全电池在0.5 C下循环500圈容量保持率高达92%, 同时材料的空气和热稳定性也得到显著提升^[58]. 尽管F的改良作用机理还需要进一步研究, 但是F掺杂/取代仍可被认为是提高O3相正极材料的有效手段.

3.2.2 NaFe_xMn_{1-x}O₂

和Ni/Mn基正极材料相比, Fe/Mn基正极材料在成本方面具有更大的优势, 也被尝试用作钠离子电池的正极材料. O3-NaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₂在1.5~4.0 V的电压区间内可提供100~110 mAh g⁻¹的比容量, 但材料伴随严重的极化现象^[59]. O3-Na_xFe_{2/3}Mn_{1/3}O₂在1.5~3.8 V的电压区间可提供132 mAh g⁻¹的高比容量, 但由于循环过程中的复杂相变, 材料容量衰减迅速^[60]. Mg^[61], Cu^[61], Al^[62], Zr^[63]等阳离子掺杂虽然能有效改善材料的循环稳定性, 但由于Mn^{3+/4+}较低的氧化还原电位导致的更低的能量密度、Mn³⁺的强J-T效应和循环中Fe向Na层不可逆的迁移等不利因素很难彻底消除, 限制了该类材料的商业化应用.

3.2.3 其他二元材料

除了Ni/Mn, Fe/Mn双过渡金属基正极材料外, 其他的金属组合也被尝试用作SIBs的正极材料. O3-NaNi_{0.5}Fe_{0.5}O₂凭借在2.0~3.9 V电压区间的O3-P3可逆相变, 可提供约130 mAh g⁻¹的可逆比容量, 并有不错的循环稳定性. 但高电压下Fe⁴⁺的不可逆迁移导致材料结构迅速老化, 容量迅速衰减^[64]. 含Co的双金属基层状氧化物也被尝试用作钠离子正极材料, Co/Mn^[65]、Co/Fe^[66]、Co/Ni^[67]都具有不错的电化学性能. 但与锂基层状氧化物材料不同, Co的引入可能引起钠基层状氧化物材料阳离子混排, 削弱材料的层状结构特征^[52], 且Co的价格过高, 使用Co含量较高的正极材料会降低SIBs的成本优势, 不利于其实现商业化.

具有阳离子有序超结构的正极材料凭借更高的层间相互作用, 可以有效改善材料的电化学性能和空气稳定性^[68]. 例如, O'3-NaMn_{0.6}Al_{0.4}O₂正极材料凭借“队列顺序”的超晶格结构(图6a)在20 mA g⁻¹下有160 mAh g⁻¹的可逆比容量, 在1000 mA g⁻¹的高电流密度下仍有88 mAh g⁻¹的比容量(图6b). DFT结果证明, “队列有序”超结构为TMO₂层提供了更强的离子间作用力和更稳定的形成能, 有效抑制了Mn³⁺的J-T效应的影响, 从而提高了材料的结构稳定性^[69]. 类似的, O3-Na_{0.7}Ni_{0.35}Sn_{0.65}O₂削弱了O 2p和TM 3d轨道间的杂化程度, 加强了Ni-O键的离子性, 因此材料具有3.7 V的高工作电压, 0.1 C下可提供64 mAh g⁻¹的可逆比容量(图6c)^[70]. 但随后的研究证明, 该材料在暴露于空气中后会全部转化为水合相, 显示出对H₂O的高度敏感性^[71]. 另外, Li等^[72]研究了具有蜂窝状超结构的NaNi_{2/3}M_{1/3}O₂ (M=As, Sb, Bi)系列材料, 结果显示M⁵⁺与O的强键合和MNi₆的超结构可以为材料提供了更好的热力学稳定性(图6d). 尽管拥有较高的稳定性, 但是这些正极材料中非电化学活性元素过高, 比容量普遍较低, 商业化难度较大. 和一元材料相比, 二元材料在两种过渡金属元素的协同作用下, 电化学性能得到明显提升, 特别是O3-NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂. 尽管如此, 二元材料的能量密度, 倍率性能和循环稳定性等指标距离商业化应用还有不小的差距, 还需要更多的研究和改进.

3.3 三元层状氧化物

在LIBs中, 以Ni/Co/Mn为主体的三元NCM是非常

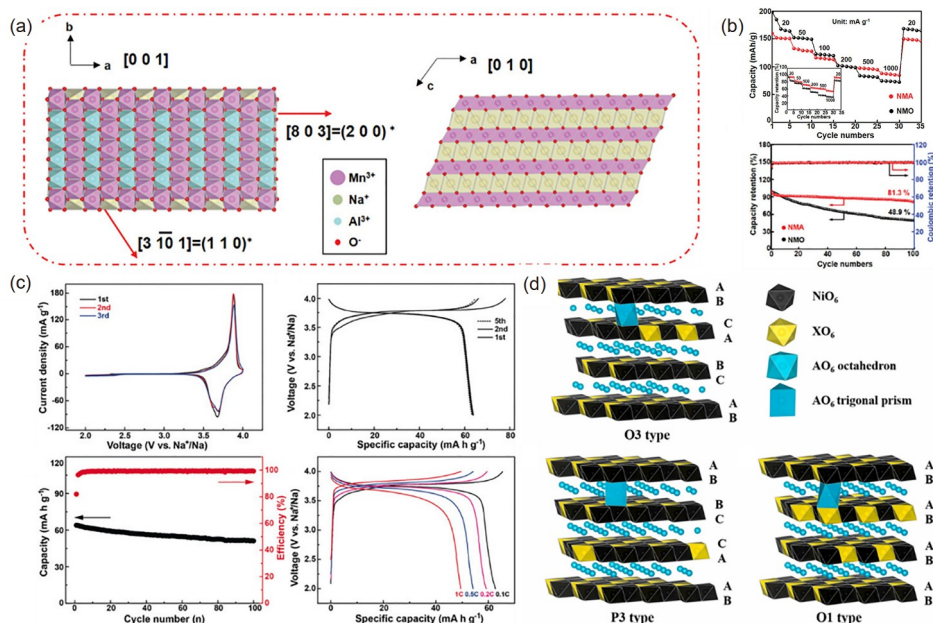


图 6 (a) O'3-NaMn_{0.6}Al_{0.4}O₂的阵列有序超结构^[69]; (b) O'3-NaMn_{0.6}Al_{0.4}O₂的电化学性能^[69]; (c) O3-Na_{0.7}Ni_{0.35}Sn_{0.65}O₂的电化学性能^[70]; (d) NaNi_{2/3}M_{1/3}O₂ (M=As, Sb, Bi) 的“MNI₆”的超结构^[72] (网络版彩图)

Figure 6 (a) “Queue order” superstructure of O'3-NaMn_{0.6}Al_{0.4}O₂ [69]. (b) Electrochemical performance of O'3-NaMn_{0.6}Al_{0.4}O₂ [69]. (c) Electrochemical performance of O3-Na_{0.7}Ni_{0.35}Sn_{0.65}O₂ [70]. (d) The “MNI₆” Superstructure of NaNi_{2/3}M_{1/3}O₂ (M=As, Sb, Bi) [72] (color online).

成功的商业化正极^[73]。根据LIBs的发展经验, 研究者们也尝试将NCM体系引入SIBs。O3-NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂在2.00~3.75 V的电压窗口内可以实现0.5个Na的可逆脱嵌, 并提供120 mAh g⁻¹的比容量^[74]。与Li-NCM一样, Na-NCM体系中Ni/Co/Mn也分别起到类似的作用(图7a)^[75]。Ni含量提高可以提升材料的比容量, 但循环稳定性、倍率性能和热稳定性随Ni含量升高而下降; Co有助于提高材料的结构稳定性和倍率性能; Mn则起到提高材料容量保持率和热稳定性的作用。但是研究结果证明, 对Na-NCM体系进行简单的组分含量调控并不能取得如Li-NCM那样兼具容量、稳定性和安全性的正极材料。元素掺杂虽然能起到一定的改性作用^[76], 但高Ni引发的复杂相变、晶格缺陷、低稳定性和低安全性等问题依然是难以克服的, 同时出于钠电正极材料低成本的特性, Co和高Ni带来的高成本也抑制了研究者对Na-NCM材料的开发积极性。

出于成本方面的吸引力, 抛弃价格昂贵的Co元素, 在Ni/Mn基材料中引入廉价的Fe发展来的Ni/Fe/Mn基正极材料(NFM)更吸引研究者的注意。Fe引入TMO₂层, 可以促进电子离域, 扩大TMO₂层间距。Yuan等^[77]通过溶胶-凝胶法合成了一系列Fe取代的Na(Ni_{0.5}-

Mn_{0.5})_{1-x}Fe_xO₂正极, 结果表明Fe的取代有效抑制了Na/空位有序, 并且对材料的可逆比容量, 循环稳定性和倍率性能有重要影响。其中, 优化了Fe含量的Na(Ni_{0.5}-Mn_{0.5})_{0.8}Fe_{0.2}O₂能提供131 mAh g⁻¹的初始可逆比容量和30圈后95%的容量保持率, 并且在10 C下容量保持率64%, (图7b)。此外, 原位XRD结果证明, Na(Ni_{0.5}-Mn_{0.5})_{0.8}Fe_{0.2}O₂在>4.0 V的电压区间内有更平缓的P3-OP2相变, 正极在高电压下的结构稳定性大幅提升。与NCM正极相似, 不同Ni、Fe、Mn比例的材料性能上也各有特点。高镍含量的O3-Na[Ni_{0.60}Fe_{0.25}Mn_{0.15}]O₂在2.0~4.0 V电压内可提供约152 mAh g⁻¹可逆比容量, 0.2 C循环200圈后容量保持率可达84%。但材料在高截止电压(4.2 V)下的P3-O3''相变容易导致微裂纹的形成和电解质分解。当Ni含量继续上升, 伴随着材料中NiO含量的提高, 材料的电化学性能大幅下降^[78]。低镍含量的O3-Na[Ni_{0.3}Fe_{0.2}Mn_{0.5}]O₂在2.0~4.2 V的电压区间内可提供139 mAh g⁻¹的可逆比容量, 100次循环后容量保持率77%, 但Mn³⁺/Mn⁴⁺较低的氧化还原电位导致材料只有较低的能量密度^[79]。此外, 适当降低Ni含量, 提升Fe含量能在牺牲少量容量的前提下显著提高NFM的循环稳定性和热稳定性, 这主要是因为Fe元素

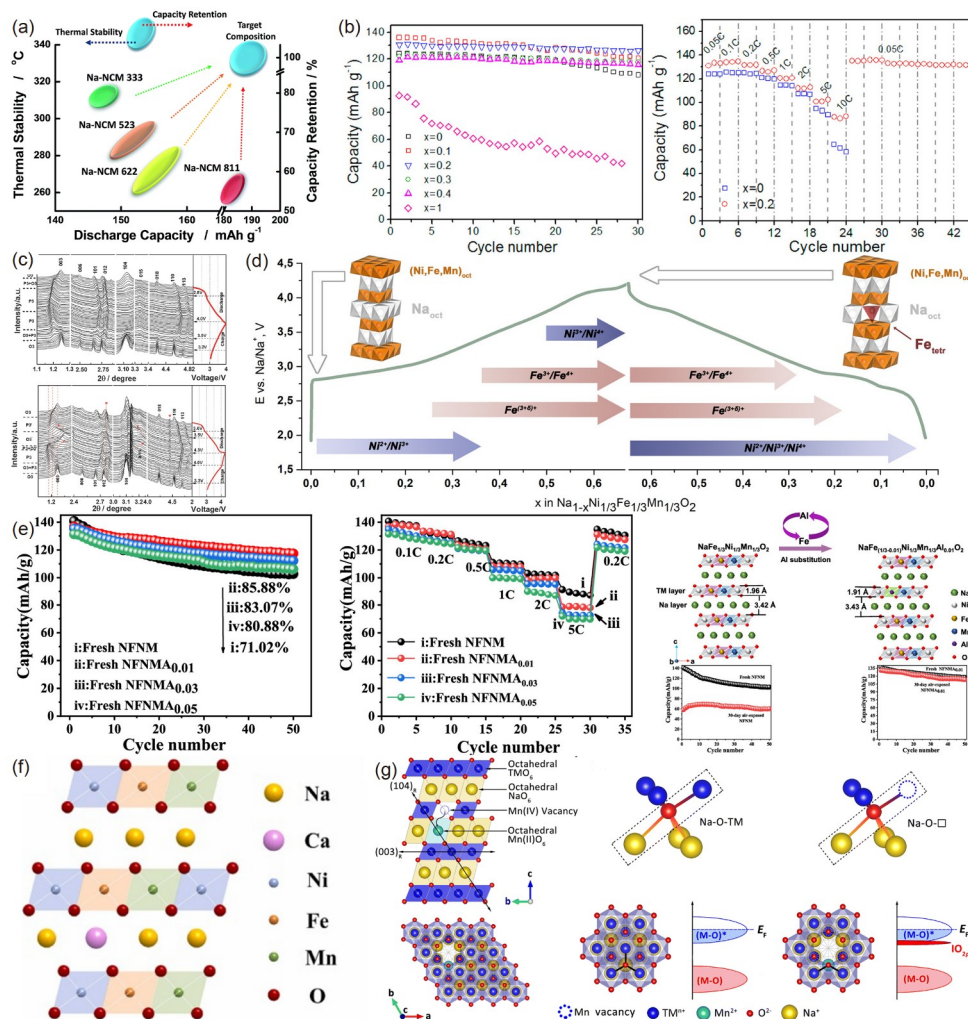


图 7 (a) 不同O3-NaNCM体系的性能对比^[75]; (b) $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 1.0$) 的电化学性能^[77]; (c) NFM111 在 2.0~4.0 V 和 2.0~4.3 V 的原位XRD测试结果^[84]; (d) NFM111 的电荷补偿机制^[85]; (e) Al掺杂NFM111后的循环稳定性和空气稳定性变化^[89]; (f) $\text{Ca}_{0.05}\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的晶格结构^[91]; (g) Ho掺杂诱导Mn迁移形成过渡金属空位^[95] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Performance comparison of different O3-NaNCM systems^[75]. (b) Electrochemical performance of $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 1.0$)^[77]. (c) *In-situ* XRD test results of NFM111 at 2.0~4.0 V and 2.0~4.3 V^[84]. (d) The charge compensation mechanism of NFM111^[85]. (e) Changes in cycling stability and moisture stability of NFM111 after Al doping^[89]. (f) The lattice structure of $\text{Ca}_{0.05}\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ^[91]. (g) Ho doping-induced Mn migration to create transition-metal vacancies^[95] (color online).

能够稳定晶格氧, 抑制不可逆的氧损失^[80]. 但Fe含量过高也会导致材料电化学性能的降低, 这与 $\text{Fe}^{3+/4+}$ 的不可逆氧化还原和Fe向Na层的不可逆迁移有关^[81]. 因此平衡好O3-NFM体系中Ni/Fe/Mn的相对含量, 是取得高性能正极材料的关键.

目前, O3- $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极(NFM111)凭借较高的可逆比容量和良好的循环稳定性的优势, 成为率先取得商业化的第一代NFM正极材料^[82]. Wang

等^[83]采用氢氧化物共沉淀和固相反应相结合的方法, 实现了 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的大规模合成, 所获得的Na-NFM正极表现出较好的电化学性能. 在不同温度下, 2.0~4.0 V 的电压区间内, 1 C (130 mA g^{-1})比容量分别为 125 mAh g^{-1} (55°C)、 122 mAh g^{-1} (25°C), 95 mAh g^{-1} (-10°C)和 72 mAh g^{-1} (-20°C). 结构变化方面, 当截止电压为4.0 V 时, 材料在充放电过程中经历O3-P3-O3的可逆相演变, 当充电电压提高到4.3 V

时, O3'和P3'相出现, 但放电结束后正极仍能恢复至O3相(图7c), 相变总体高度可逆^[84]. 电荷补偿方面, NFM111材料主要由Ni^{2+/4+}和Fe^{3+/4+}氧化还原对提供容量, Mn表现为电化学惰性, Ni/Fe参与电荷补偿的程度随正极Na⁺浓度变化而变化(图7d)^[85]. 总体而言, NFM111正极实现了容量、工作电压和稳定性的平衡, 是目前主要的商业化钠电正极材料. 尽管如此, O3相材料存在的相变复杂, 循环稳定性和空气稳定性差等缺点仍是NFM111正极亟待解决的难题. 大量的研究表明, 元素掺杂(例如Al, Cu, Ti, Mg, Zn和V等)^[86-88]同样是提高NFM111正极材料性能的有效手段. 例如: 少量Al取代Fe的NaFe_{0.329}Ni_{0.33}Mn_{0.33}Al_{0.01}O₂材料循环性能得到了显著提升(0.2 C循环50次后容量保持85.88%), 此外材料与H₂O和CO₂的副反应得到明显抑制, 暴露于空气30天后依旧有131 mAh g⁻¹的高比容量, 远大于初始材料(58 mAh g⁻¹), 表现出良好的空气稳定性(图7e)^[89]. Yu等^[90]报道了微量Ti/Mg(8%质量分数)共掺杂的NFM111正极, Ti处于TMO₂层, 凭借强Ti-O键稳定层状结构并扩大Na层间距; Mg处于Na层, 起到“柱效应”, 支撑起Na脱出后的晶格. 这样的协同作用有效抑制了晶格坍塌, 提高了材料充放电过程中的力学性能, 该材料在2.0~4.0 V电压下1 C循环100圈后容量保持88.4%, 5 C倍率下容量保持率为111.4 mAh g⁻¹. 与Mg相似, Ca同样会进入Na层, 提升Na层宽度, 在增强Na扩散动力学的同时作为支柱撑起Na脱出后的TMO₂层, 提高材料的循环稳定性(图7f). Ca_{0.05}Na_{0.9}-Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极在1 C, 2.0~4.0 V下循环100次后容量保持为87.65%, 远高于初始材料的66.73%. 另外Ca掺杂还拓宽了电极电压窗口的上限, 在1 C, 2.0~4.2 V下循环100圈后容量仍能保留76.59%^[91]. 阴离子F掺杂可以提升Mn⁴⁺的比例, 抑制Mn³⁺ J-T效应的危害, 同时拓宽Na层, 提高Na⁺的扩散速率. F掺杂的NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_{1.99}F_{0.01}在1 C下循环100次容量保持约90%^[92].

晶格氧的氧化还原(OAR)是提高正极材料能量密度的有效手段, 在以往的研究中, O的氧化还原是碱金属(AM)/碱土金属(AEM)占据TM位或是引入过渡金属空位形成AM/AEM/□-O-Na结构, 促进O 2p孤对电子形成而触发的. 这种特殊的电荷补偿方式在P2/P3相钠离子富锂、富钠正极等诸多体系中都有观察到^[13,93,94], 但在O3相正极材料中鲜有报道. 最近, Yu等^[95]通过使

用稀土元素Ho³⁺取代Fe³⁺位点, 促进了更多的Na/Mn反位点缺陷(Mn迁移至Na位点形成过渡金属空位), 使更多的O 2p孤对电子参与电荷补偿(图7g). 同时, Ho³⁺扩大了O-O键和O-TM-O角, 并保持了(O⁻)-TM-(O⁻)的单电子氧空穴构型, 抑制了由电子损失引起的O-O缩短, 避免形成(O₂)²⁻二聚体. 此外, Ho³⁺诱导TM 3d轨道能带在费米能级以上的分裂, 并产生Mn *e_g*^{*}和Ni *e_g*^{*}的低能轨道, 这促进了O孤对电子和Ni *e_g*^{*}轨道电子的跃迁, 同时激活了阴离子和阳离子的氧化还原活性. Ho掺杂后, 在1.5~4.3 V的电压区间内, 正极的容量从146.8 mAh g⁻¹增加到184.9 mAh g⁻¹, 100圈循环后容量保持率从40.3%增加到90.0%. 这项新的研究揭示了O3相正极中的OAR机制, 并对如何触发和稳定OAR提出了新见解, 为设计高能量密度的O3相正极提供新的思路.

Cu能提高结构稳定性和空气稳定性, 这可能与Cu掺杂能导致Na层收缩有关^[46]. 另外Cu还具有一定电化学活性, 因此以Cu/Fe/Mn为基础的O3相钠离子层状氧化物也成为了第一代正极材料的一员. O3-Na_{0.9}[Cu_{0.22}-Fe_{0.3}Mn_{0.48}]O₂具有3.2 V的平均电压, 原位XRD表明该正极材料在循环过程中伴随O3-P3-O'3的可逆相变(图8a), XANES证实Cu能以Cu^{2+/3+}形式参与电荷补偿(图8b)^[96]. 该正极与硬碳负极组装的全电池的能量密度为210 Wh kg⁻¹, 能量效率高达90%, 在6 C的高倍率下能保持初始容量的74%. 更多研究也证实Cu取代能降低Mn³⁺含量, 抑制Mn^{3+/4+}的电化学活性, 并可能诱导更多无活性的Mn²⁺形成, 提升材料的循环稳定性(图8c)^[97].

Cu/Fe/Mn体系中的阳离子相对含量也会影响材料的性能. 更低的Mn初始价态对应更高的正极比容量; Fe含量越高对应更高的平均电压; 而适量的Cu则有利于更高的倍率性能和循环稳定性(图8d). 另外此研究还发现, Mn/Fe的含量比值会对Mn^{3+/4+}和Fe^{3+/4+}耦的氧化还原电位造成影响, 这可能与超电荷相互作用及J-T效应有关^[98]. 除过渡金属外, 碱金属离子含量也会影响材料的性能. Lu等^[99]通过合成实验和理论计算探究了Na含量对O3-Na_x[Cu_{0.18}Fe_{0.3}Mn_{0.52}]O₂的影响. 研究结果证实, Na含量为0.8的Na_{0.8}-CFM处在O3/P3相的临界值, 其相变所需能量较小, O3相晶格演化和相变更温和, 材料的能量效率显著提高(图8e). 不过需要指出的是, Mn^{3+/4+}较低的反应电位会导致较低的能量密

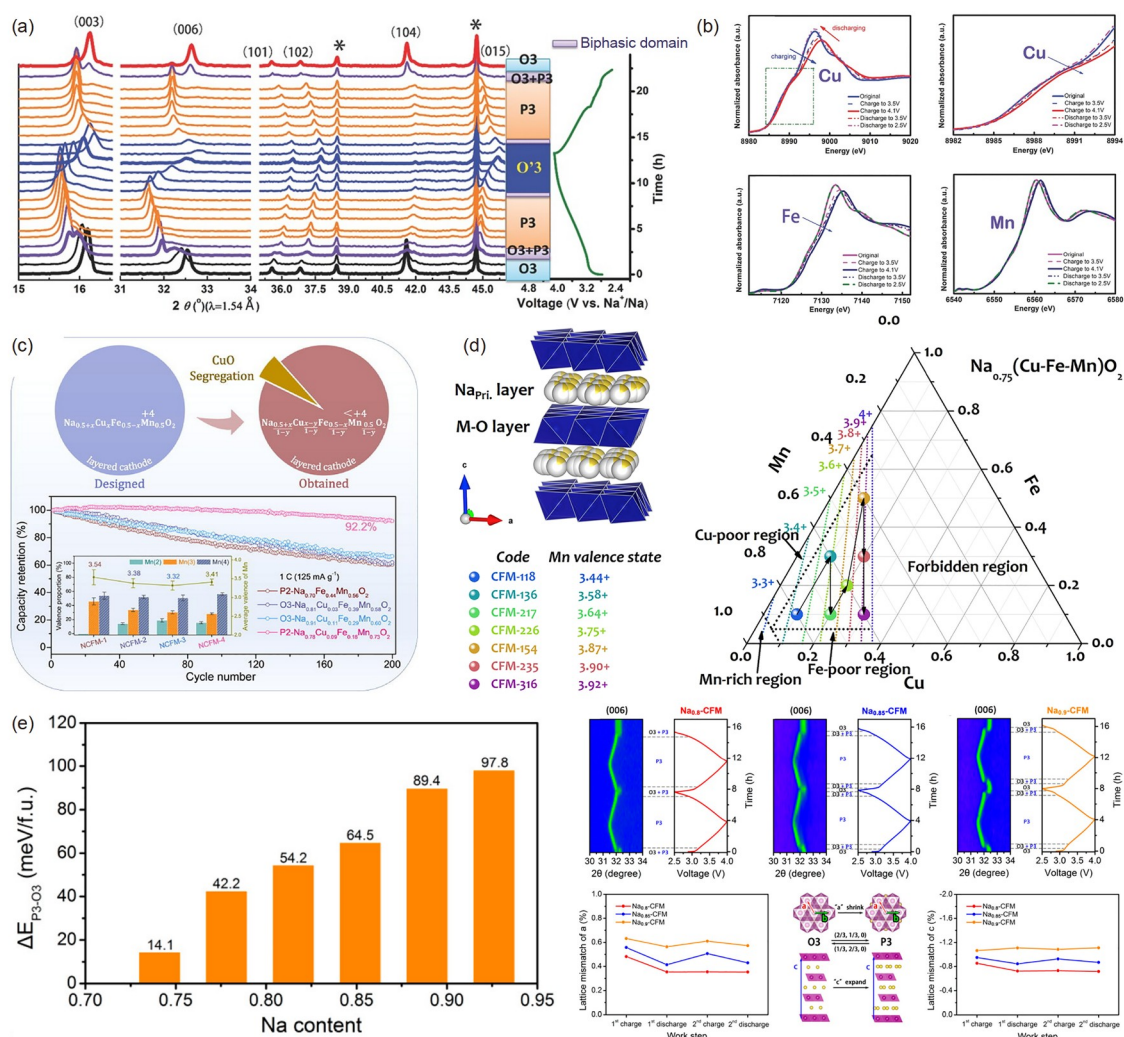


图 8 (a) O3-Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.3}Mn_{0.48}]O₂的原位XRD结果^[96]; (b) O3-Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.3}Mn_{0.48}]O₂的XANES结果^[96]; (c) Cu含量对Cu/Fe/Mn体系元素价态和电化学性能的影响^[97]; (d) Cu/Fe/Mn体系元素组成对材料性能的影响^[98]; (e) 不同Na含量对O3-Na_x[Cu_{0.18}-Fe_{0.3}Mn_{0.52}]O₂正极材料充放电过程中P3-O3相能量差和相变的影响^[99] (网络版彩图)

Figure 8 (a) *In-situ* XRD results of O3-Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.3}Mn_{0.48}]O₂ ^[96]. (b) XANES results O3-Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.3}Mn_{0.48}]O₂ ^[96]. (c) The influence of Cu content on the elemental valence states and electrochemical performance of Cu/Fe/Mn systems ^[97]. (d) The influence of element composition of Cu/Fe/Mn system on material properties ^[98]. (e) The effect of different Na contents on the energy difference between P3-O3 phases and phase transition during charging and discharging in O3-Na_x[Cu_{0.18}Fe_{0.3}Mn_{0.52}]O₂ cathode materials ^[99] (color online).

度和异常的初始库伦效率。性能改善方面, Hu等^[100]在其报道过的O3-Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.3}Mn_{0.48}]O₂正极的基础上,通过简单的固相烧结方法将Li添加到NaCu_{0.22}Fe_{0.3}Mn_{0.48}O₂正极中,从而提高了材料的性能。研究证明,掺杂Li可以调节相邻Fe和Mn元素的氧化还原反应性,提高Fe的氧化还原活性并抑制Mn的活性,从而防止充电/放电过程中的J-T效应和结构崩塌。NaLi_{0.075}Cu_{0.22}Fe_{0.3}Mn_{0.48}O₂正极的比容量可达到114.2 mAh g⁻¹,在

1 C下循环300次后,容量保持率高达90.2%。

总而言之,三元层状氧化物的电化学性能较一元、二元材料有了明显的提升。其中Ni/Fe/Mn基材料实现了成本和电化学性能之间的平衡, NFM111材料已经成为了第一代商业化的SIBs正极材料。目前通过Al、Ti、Ca和F等元素的掺杂, NFM111材料的电化学性能和空气稳定性已经得到很大改良,规模化应用已近在眼前。

3.4 多元(高熵)层状氧化物

高熵氧化物(HEOs)是一种新兴的材料理念. 通常 HEOs 要求 5 种或以上的元素占据等效的原子位点, 形成稳定的固溶体, 且其构型熵大于 $1.5R$ (R 是气体常数, $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)^[101]. 不同于传统的层状氧化物正极, 由于组成复杂, 凭借熵稳定效应、各元素间的协同效应和鸡尾酒效应^[102], 高熵层状氧化物容易形成高度的原子无序, 大密度的边缘位错和丰富的氧空位^[103,104], 因此具有高结构稳定性, 高断裂韧性, 宽工作温度区间和高度电子离域等特点, 应用潜力非常大. Fu 等^[105]成功合成了五元层状正极 $\text{O3-NaNi}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/8}\text{Ti}_{1/8}\text{O}_2$, K 边 XANES 证明该材料中主要由 Fe/Ni/Co 提供容量, 而 Ti/Mn 保持电化学惰性, 稳定结构. 在 2.0~4.1 V 的电压区间内以 0.1 C 充放电, 材料可提供 128 mAh g^{-1} 的可逆比容量, 首圈库伦效率可达 98%, 1 C 和 2 C 循环 100 圈后容量保持率可达 96.12% 和 97.2%. 这项研究充分显示了多元层状氧化物正极的优异的电化学性能, 它也被认为是高熵正极材料的第一个工作. 随后更多的

高熵层状氧化物正极材料被报道和研究. 例如, Hu 等^[106]设计了 $\text{NaNi}_{0.12}\text{Cu}_{0.12}\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_2$ 高熵材料, 材料中通过引入 Sb^{5+} 和 Sn^{4+} 来提高工作电压, 在 2.0~3.9 V 工作电压区间内平均电压可达 3.2 V, 0.5 C 循环 500 圈后可保留 83% 的容量, 5 C 下的容量保持率为 80%. 原位 XRD 结果证实材料在充放电过程中具有高度可逆的 O3-P3 相变, 60% 以上的容量储存于 O3 相中(图 9a). 导致这一现象可能的机理是熵稳定效应扩大了 O3 相的电压区间, 延缓了 P3 相的出现, 为材料提供了更好的倍率性能和稳定性. 同样的延迟相变现象也在 $\text{NaCu}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 材料中观察到^[107]. 尽管这些高熵正极表现出了卓越的稳定性和倍率性能, 但大量无电化学活性元素的使用很大程度上限制了材料的能量密度. 为解决能量密度和结构稳定性的平衡, 一种新的高熵正极材料 $\text{NaNi}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ (HEO424) 被提出^[108], 由于 TiO_2 层的高熵效应显著提高了 (003) 晶面的表面能, 合成过程中正极颗粒实现各向同性生长, 并且高熵配

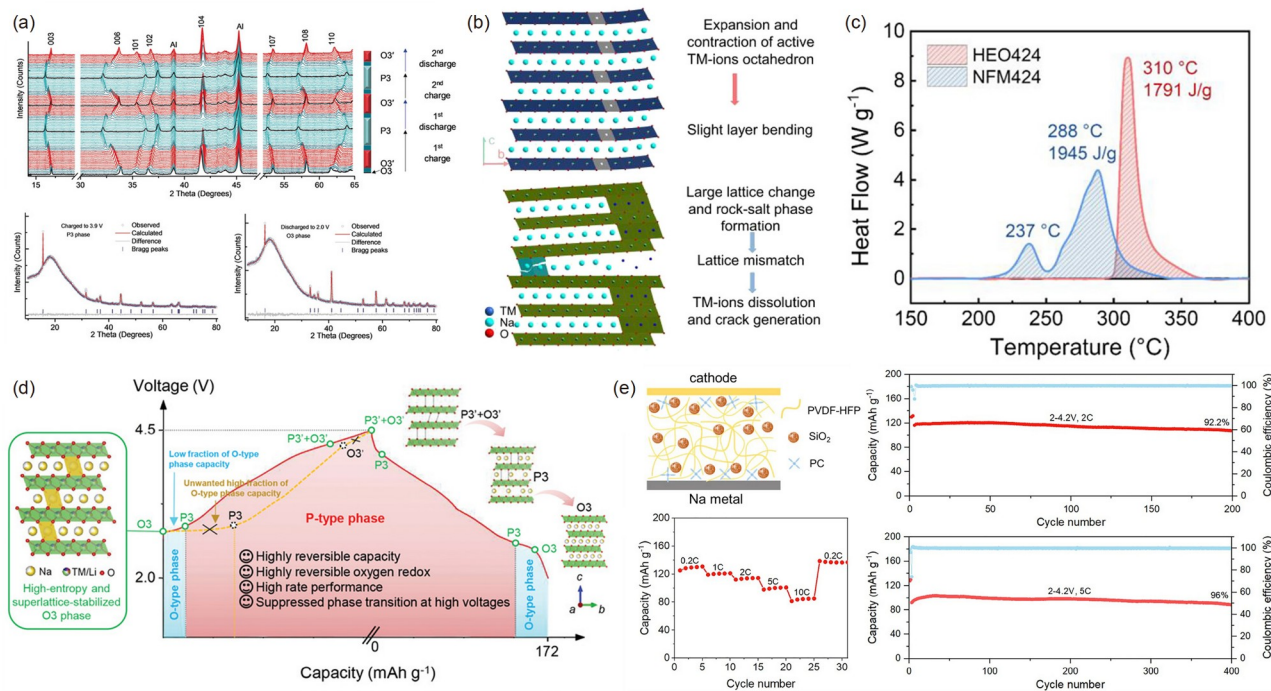


图 9 (a) $\text{NaNi}_{0.12}\text{Cu}_{0.12}\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_2$ 循环过程中的相变^[106]; (b) HEO424 在 Na 脱出后的晶格变化^[108]; (c) HEO424 的热稳定性测试结果^[108]; (d) $\text{Na}_{2/3}\text{Li}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 充放电过程中的相变^[109]; (e) $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.06}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ 作为固态电池正极的性能^[111] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Phase transition of $\text{NaNi}_{0.12}\text{Cu}_{0.12}\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_2$ during cycling^[106]. (b) Lattice changes of HEO424 after Na extraction^[108]. (c) Thermal stability test results of HEO424^[108]. (d) Phase transition of $\text{Na}_{2/3}\text{Li}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ during charging and discharging process^[109]. (e) Performance of $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.06}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ as the cathode of solid-state batteries^[111] (color online).

置显著提高了 TMO_2 层骨架的强度, 使得晶格在 Na^+ 提取后仅发生弯折而非形成岩盐相(图9b), 有效抑制了TM溶解和晶格开裂. 良好的形貌和结构使得HEO424材料在2.0~4.0 V电压窗口内可提供130.8 mAh g^{-1} 的高比容量, 且1 C循环500圈后容量保持75%, 并表现出更好的热稳定性(图9c). 提高工作电压窗口也是提升材料能量密度的有效方法, 但层状正极在高电压下往往伴随复杂相变和O氧化还原等问题, 导致结构稳定性变差, 容量损失大. Yao等^[109]将高熵策略与超晶格结构结合起来设计了O3- $\text{Na}_{2/3}\text{Li}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料, 由于存在蜂窝状Li TM_6 超晶格结构, 材料具有良好的电化学性能, 在高电压下不受相变与阴离子氧化还原影响. 该材料在2.0~4.5 V的高电压窗口内可提供171.2 mAh g^{-1} (0.1 C)的高比容量, 能量密度可达531 Wh kg^{-1} , 1 C下90次循环容量保持89.3%. 此外, 与其他高熵正极的O3-P3延迟相变不同, $\text{Na}_{2/3}\text{Li}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极在低压区间迅速完成了O3-P3相的转变(图9d), Na^+ 迁移大部分在P3相中完成, 显著提升了 Na^+ 扩散动力学, 因此材料的倍率性能得到明显提升, 10 C下可提供78 mAh g^{-1} 的可逆比容量. 近期, Joshi等^[110]设计了一种高熵正极材料 $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$, Li/F的掺杂稳定了晶格氧, 有效改善了材料的高电压稳定性. 同时利用Li在 TMO_2 层和Na层间的跳跃创造了Na空位, 缓解了O3相材料 Na^+ 扩散缓慢的问题. 优化Li含量后的 $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ 材料具有最好的性能, 在2.0~4.3 V的高电压下能提供139 mAh g^{-1} 的可逆比容量, 在130圈循环后容量保持率可达70%. 同时, 材料还表现出优异的空气稳定性, 置于空气30天容量没有明显衰退. 在固态电池中, 高熵正极同样表现出优异的性能. $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.06}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ 正极凭借高熵效应和Li-TM超结构, 缓解了晶格应力, 提高了材料的离子电导率, 材料实现了高倍率性能, 高循环稳定性, 高空气稳定性和电化学高热稳定性的统一. 组装为聚合物固态钠离子电池时, 5 C能提供92 mAh g^{-1} 可逆比容量, 循环400圈后容量保持率可达96%(图9e). 此外材料在自然环境中保存7天, 性能不发生任何衰退, 且热稳定性得到明显提升^[111].

高熵氧化物正极仍处于早期研究阶段, 但已表现出巨大的潜力. 未来高熵氧化物正极的关注点应该会

集中在提高能量密度、改善高电压性能、降低合成成本和如何实现大规模生产等方面.

3.5 阳离子势指导的层状正极设计

如前文所述, 目前研究较多的钠离子层状正极材料主要有P2和O3相两类. 早期观点认为, 诱导层状正极形成P2/O3相的主要因素是晶体中的Na含量, 但缺乏理论指导. 2020年, Hu等^[112]通过大量对比研究, 认为P相和O相结构主要由Na层和 TMO_2 层之间的静电极化决定. 为更具体的描述这种极化, 他们提出了“阳离子势”理论. 离子势(Φ)是用来衡量离子吸引或排斥电子云的能力的物理量, 其数学表示为离子电荷数(Z)与离子半径(r)之间的比值, 即 $\Phi=Z/r$. 基于离子势的定义和钠离子层状氧化物的构型, 归一化的阳离子势计算公式可以表示为:

$$\Phi_{\text{cation}} = \frac{\overline{\Phi}_{\text{TM}}\overline{\Phi}_{\text{Na}}}{\overline{\Phi}_{\text{O}}}$$

其中, $\overline{\Phi}_{\text{TM}}$ 代表过渡金属的加权平均离子势

$$\overline{\Phi}_{\text{TM}} = \sum \frac{w_i n_i}{R_i}, w_i \text{代表电荷数为} n_i, \text{半径为} R_i \text{的过渡金属}$$

离子 i 的含量. $\overline{\Phi}_{\text{Na}}$ 代表Na的加权平均离子势 $\overline{\Phi}_{\text{Na}} = \frac{x}{R_{\text{Na}}}$, x 为Na的含量. 与离子势类似的, 阳离子势被用来描述层状正极中阳离子的电子云密度及其极化程度. Hu等^[112]通过统计计算目前报道的P2/O3相正极的阳离子势, 获得了如图10a所示的相图. 可以看到, 较大的阳离子势意味着更强的TM电子云扩展和层间斥力, 材料倾向于形成P2相结构; 更高的Na含量则意味着更强的屏蔽效应, 更有利于O3相结构的形成. 通过计算阳离子势, 可以预测层状材料的结构取向, 这为钠离子层状正极的设计提供了更多的理论指导.

基于阳离子势理论, Wagemaker^[113]等通过在P2- $\text{Na}_{5/6}\text{Li}_{2/27}\text{Ni}_{8/27}\text{Mn}_{17/27}\text{O}_2$ 中掺杂Ti, 合成了具有低Na含量的O3- $\text{Na}_{5/6}\text{Li}_{2/27}\text{Ni}_{8/27}\text{Mn}_{11/27}\text{Ti}_{6/27}\text{O}_2$ 正极. 由于靠近O/P相的临界线(图10b), 该O3相正极能够实现快速的O3-P3相转变, 并且在高电压区间也不发生相变和过渡金属离子迁移, 大部分容量被储存于P3相中(图10c), 因此材料具有优异的电化学性能. 与硬碳负极组装为全电池时能量密度可达261 Wh kg^{-1} , 3.0 C下循环700次容量保持率可达80%(电压区间2.0~4.4 V), 表现出较高的实用性.

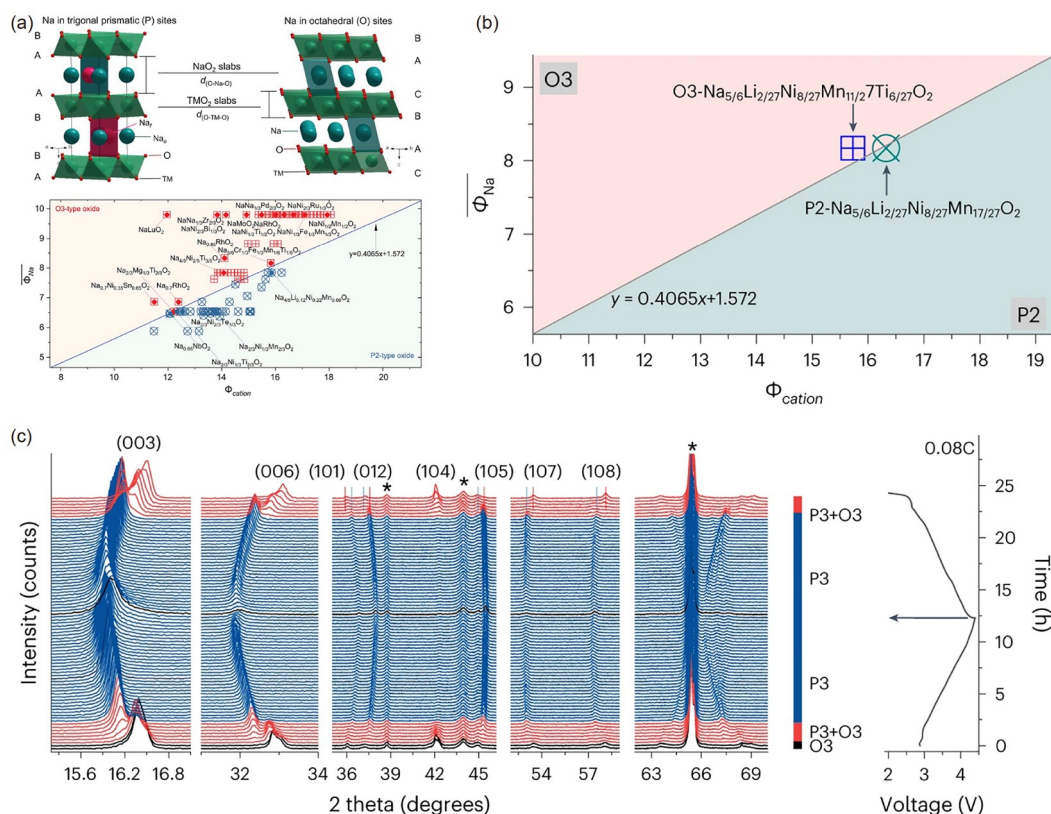


图 10 (a) P2相和O3相层状氧化物的示意图和具有代表性的P2-和O3型钠离子层状氧化物的阳离子电势^[112]; (b) Ti掺杂后O3-Na_{5/6}Li_{2/27}Ni_{8/27}Mn_{11/27}Ti_{6/27}O₂离子势的变化^[113]; (c) O3-Na_{5/6}Li_{2/27}Ni_{8/27}Mn_{11/27}Ti_{6/27}O₂正极在2.0~4.4 V间的同步辐射原位XRD谱图^[113] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Schematic illustration of crystal representative P2/O3-type layered oxides and cationic potential of representative P2- and O3-type Na-ion layered oxides^[112]. (b) Changes in ionic potential of O3 Na_{5/6}Li_{2/27}Ni_{8/27}Mn_{11/27}Ti_{6/27}O₂ after Ti doping^[113]. (c) Operando XRD patterns of O3-Na_{5/6}Li_{2/27}Ni_{8/27}Mn_{11/27}Ti_{6/27}O₂ recorded between 2.0 and 4.4 V^[113] (color online).

阳离子势理论是一种新兴的预测钠离子层状正极结构的手段, 目前仍存在着诸多局限。例如, 对于熵主导相, 机械铣削产生的无序化合物, 亚稳态结构或晶格畸变(如Mn³⁺的J-T效应)等情况, 阳离子势方案还不能提供合理的指导。另外阳离子势对于容易受到前驱体性质和合成条件影响的材料参考价值也十分有限。但已取得的实验结果证实, 阳离子势确实为设计高性能的O3相钠离子电池正极材料提供了一种新的思路。总之, 虽然还需要更多的研究和完善, 但阳离子势理论的实用性和应用前景还是值得期待的。

4 O3-NaTMO₂材料的表面修饰

O3相层状正极材料存在对H₂O和CO₂敏感、易与电解液发生副反应等界面稳定性问题^[114], 对正极材料

的循环寿命、储存以及运输带来不利影响, 为其商业化应用带来困难。对正极材料进行表面包覆修饰, 是改善界面稳定性的有效手段。表面包覆指对正极材料的表面进行物理或者化学处理, 在其表面形成一层功能性薄膜的材料改性方法。这些功能性薄膜的作用包括: (1) 形成物理屏障, 抑制界面副反应。包覆形成的薄膜可以将正极材料与H₂O、CO₂、HF和有机溶剂等反应活性物质隔离开, 避免界面副反应发生; (2) 提升电子/离子导电。较高的电子/离子电导率可以降低材料内阻, 提升正极的倍率性能; (3) 缓解充放电过程中材料的体积变化, 保持晶粒完整性。包覆层能一定程度上缓冲材料充放电过程中的应力, 减少晶粒开裂和破碎; (4) 去除正极表面残余的Na盐。正极颗粒表面残余的Na盐容易导致浆料凝聚和容量损失, 包覆层能通过化学反应去除这些Na盐, 改善材料的性能。要实现较好

的改良效果, 表面包覆形成的薄膜应具有以下特点: (1) 薄而均匀; (2) 具有一定的离子和电子导电性; (3) 机械强度高, 化学性质稳定. 另外, 考虑到商业化应用, 包覆工艺应简单易行, 选择的包覆材料应该成本低廉, 无毒无害等. 目前常用于表面包覆改性的物质包括C, 金属氧/氟化物, 磷酸盐和其他电极材料等(表2).

常用的包覆工艺包括固相球磨法、湿化学方法(溶胶-凝胶和溶剂热法)和纳米层沉积技术(包括原子层沉积(ALD), 分子层沉积(MLD)和化学气相沉积(CVD))等. 其中, 固相球磨法成本低, 易于工业化生产, 但其包覆层主要形成点状或岛状包覆, 均匀性很难控制; 湿化学方法同样具有成本低及易规模化生产的优点, 包覆均匀性上比固相球磨法有很大改进, 但其形成的包覆层厚度仍旧不均匀, 且由于O3相材料对水的敏感性, 溶剂的选择受到限制. 纳米层沉积技术更容易获得厚度可控且均匀的包覆层, 但工艺复杂, 成本较高, 不适合用于规模化生产^[115].

4.1 金属氧化物涂层

金属氧化物(如 Al_2O_3 , ZrO_4 和 TiO_2 等)具有一定 Na^+ /电子导电性, 且物理/化学性质稳定, 界面相容性良好, 是应用广泛的层状正极表面包覆改性材料. 通过金属氧化物包覆, 可以防止正极与空气、电解液等接触, 并抑制 O_2 释放与晶粒开裂^[116,117]. 例如, Hwang等^[118]通过球磨工艺对 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 正极实现了纳米级的 Al_2O_3 包覆. Al_2O_3 薄膜与电解液分解产生的HF反应, 在清除HF的同时在外侧生成 AlF_3 , 有效抑制了活性物质的溶解, 正极性能得到显著提升. 在1.5~4.1 V电压窗口内具有 151 mAh g^{-1} 的高比容量, 组装为全电池时, 在300圈循环后的容量保持率为75%. Yang等^[119]使用原子层沉积(ALD)技术, 实现在 $\text{O3-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (NNMO)表面的3 mm Al_2O_3 均匀包覆,

涂层在抑制电解液腐蚀正极材料的同时, 有效提高了材料的空气稳定性, 即使在相对湿度为50%的气氛下暴露3 h, 包覆后的正极材料也能保持相对完整的层状结构(图11a).

在LIBs中的研究证实, 适当的热处理能促使部分包覆层的金属元素进入体相中, 实现对正极的包覆/掺杂双重改性^[120]. SIBs中这样的策略同样适用. 例如, 将合成好的NFM111正极与 TiO_2 干燥混合后高温烧结一方面, TiO_2 涂层抑制了表面副反应; 另一方面, 部分 Ti^{4+} 进入材料体相, 压缩了 TMO_2 层并降低了 Mn^{3+} 含量, 抑制了J-T效应对晶格的影响, 扩大了Na层间距, 降低 Na^+ 迁移能垒, 进一步提高了正极材料的倍率性能和循环稳定性(图11b)^[121]. 类似的包覆/掺杂共同改性的氧化物还有 CuO ^[44], MgO ^[122], SnO_2 ^[87]等. 需要指出的是, 这样的改性策略还需要更深入的研究, 因为目前条件下涂层厚度、掺杂程度和位置只是由不同金属元素在固相反应时的扩散速率和在固溶体中相容性的差异决定, 具有较强的随机性, 还无法实现对包覆厚度、均匀度或掺杂量、掺杂深度的精确调控.

4.2 磷酸盐涂层

与金属氧化物相比, 磷酸盐涂层具有更好的离子电导率和热稳定性, 既能为正极提供物理保护屏障, 又能促进 Na^+ 扩散, 提高电极的电化学性能^[123]. 通过气相沉积和高温煅烧, Zhang等^[124]在 $\text{Na}[\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.50}\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{0.10}\text{Mg}_{0.05}]\text{O}_2$ 表面均匀包覆了一层 AlPO_4 膜. 包覆后的正极在半电池中以1 C循环400次后显示容量保持率由81%提升至95%(2.0~4.0 V), 当与硬碳组装为全电池时, 1 C循环200圈仍可保留初始容量的78%(图10c). AlPO_4 膜的存在抑制了正极的过渡金属溶解, 避免正极晶格坍塌和对负极SEI膜的破坏. 另外, 将具有三维Na扩散通道的离子导体 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 作为包覆

表 2 表面涂层的代表性物质和作用总结

Table 2 Summary of representative substances and effects of surface coating

包覆层种类	典型物质	作用	参考文献
金属氧化物	Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , CuO , SnO_2	化学稳定性好, 防止正极与空气、电解液等接触, 抑制 O_2 释放与晶粒开裂	[44,86,118,121,122]
磷酸钠盐	AlPO_4 , $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Zr}_3\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, $\text{Na}_{3-3x}\text{Al}_x\text{PO}_4$, NaMgPO_4 , NaPO_3	离子电导率和热稳定性高, 提供物理保护屏障, 促进 Na^+ 扩散	[124~126,128,130,131]
碳材料	活性炭, PPy	提供物理保护屏障, 提高材料电子电导率	[132~134]
金属氟化物	AlF_3	化学稳定性更高, 更能抵抗空气和电解液	[138]

层, 在防止电解液腐蚀的同时, 部分 Ti^{4+} 在热处理过程中掺杂入材料的晶格中, 提高了正极的倍率性能和稳定性. 优化了包覆层厚度的2wt%-NFM111材料在5 C下能提供103 mAh g^{-1} 的可逆比容量, 1 C循环100次后容量保持率可达77%^[125]. 与 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 类似的, $\text{Na}_2\text{Zr}_3\text{-Si}_2\text{PO}_{12}$ 离子导体用作NFM111正极的包覆层, 部分 Zr^{4+} 也进入到体相中, 实现了包覆/掺杂的双重改性, 正极的结构稳定性和倍率性能得到显著提升^[126].

在制备过程中, 高温导致部分钠源(NaOH 或 Na_2CO_3)挥发并在正极颗粒表面凝华, 会造成正极材料电化学性能明显变差^[127]. 通过与表面Na残留物原位反应生成磷酸盐包覆层的新型改性策略被大量研究. 例如, Wang等^[128]通过湿化学法, 在 $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ 表面原位生成了一层 $\text{Na}_{3-3x}\text{Al}_x\text{PO}_4$ 涂层. $\text{Na}_{3-3x}\text{Al}_x\text{PO}_4$ 由于独特的“桨轮”离子扩散机制而具有较高的离子电导率^[129], 同时包覆层的形成消除了表面的Na残留物, 并抽取了部分晶格中的 Na^+ , 使得材料的表面层呈现出缺Na相, 从而提高了 Na^+ 的传输动力学. 另外部分Al扩散到了体相中, 实现了对材料的Al掺杂改性(图10d). 这些改性策略协同作用, 有效缓解了正极材料的表面和体相的结构老化, 提高了循环稳定性和倍率性能. 1 mol% NPO@NNFMO在2.0~4.0 V电压窗口内, 以

140 mA g^{-1} 循环200次仍保留初始容量的80%, 5 C下材料依然具有128.7 mAh g^{-1} 的比容量. 类似的改性策略也被用于 NaMgPO_4 包覆的 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 正极^[130]. 最近报道了一种通过 P_2O_5 气体与正极颗粒直接的气固反应, 在NFM111表面包覆 NaPO_3 的改性方法(图11e)^[131]. 与湿化学包覆方法不同, 这样的气-固反应沉积不需要溶剂参与就能在正极颗粒表面形成一层均匀的纳米级包覆层, 并去除了有害的Na残留物. NaPO_3 具有较高的离子电导率($\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$), 能促进 Na^+ 扩散, 同时阻止HF等酸性物质对正极的侵蚀. 改性后的正极材料在结构稳定性, 倍率性能和循环稳定性上得到明显改善, 在2.0~4.2 V的宽工作电压区间内以1 C循环150次, 容量保持率较未包覆材料提高了约20%. 利用表面残碱实现原位磷酸盐涂层包覆是一种新兴且高效的表面改性工艺, 有很大的开发潜力, 未来的研究方向应关注如何保证涂层均匀和精准调控涂层厚度, 以提高包覆材料的一致性.

4.3 碳材料涂层

碳材料具有高导电性, 低密度和高机械强度的特点, 且成本低, 易于获得等优势. 在正极材料表面包覆一层碳材料, 能降低界面电阻, 提升正极的导电性, 改

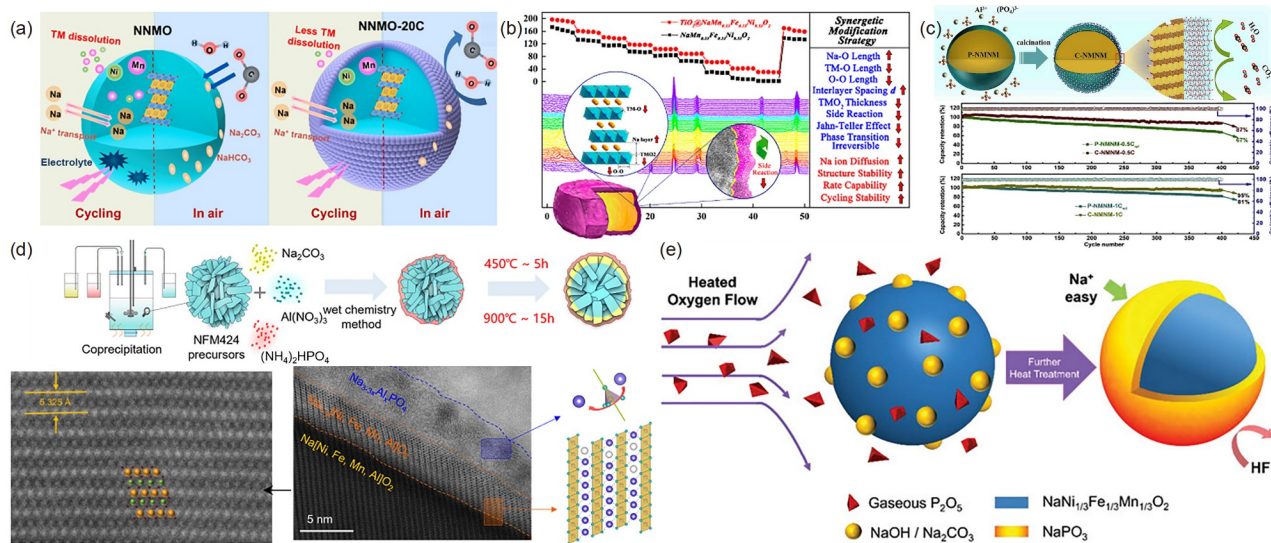


图 11 (a) ALD法合成的 Al_2O_3 涂层对NNMO正极的保护作用^[119]; (b) TiO_2 涂层和 Ti^{4+} 掺杂对NFM111的作用^[121]; (c) AlPO_4 包覆过程和涂层改性的 $\text{Na}[\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.50}\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{0.10}\text{Mg}_{0.05}]\text{O}_2$ 的电化学性能^[124]. (d) $\text{Na}[\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ 表面原位包覆 $\text{Na}_{3-3x}\text{Al}_x\text{PO}_4$ 的示意图^[128]. (e) NaPO_3 的包覆过程^[131] (网络版彩图)

Figure 11 (a) The protective effect of Al_2O_3 coating synthesized by ALD process on NNMO cathode^[119]. (b) Effect of TiO_2 coating and Ti^{4+} doping on NFM111^[121]. (c) AlPO_4 coating process and electrochemical performance of coating modified $\text{Na}[\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.50}\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{0.10}\text{Mg}_{0.05}]\text{O}_2$ ^[124]. (d) Schematic diagram of $\text{Na}_{3-3x}\text{Al}_x\text{PO}_4$ *in-situ* coating on the surface of $\text{Na}[\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ ^[128]. (e) The coating process of NaPO_3 ^[131] (color online).

善材料的倍率性能,同时减少导电剂的用量,提高正极浆料的能量密度。另外碳包覆层也能减轻电解液和空气对正极的腐蚀。例如,沥青包覆的O3-NaCrO₂以5 C循环1000次,容量保持率为81.1%,表现出优异的倍率性能和循环稳定性^[132]。类似的碳包覆改性策略也在NaFeO₂, NaLi_{0.2}Mn_{0.8}O₂等正极得到验证^[133,134]。但是碳包覆存在涂层厚度和均匀度难以准确调控,涂层稳定性较差,并且碳涂层在制备中容易产生还原性气体,导致过渡金属价态下降和引入氧空位等问题。因此碳包覆工艺还需要进一步探索和研究。

4.4 其他涂层材料

除了上述几类研究较多的涂层外,还有一些物质也被用作O3相层状正极表面改性涂层。例如, Li等^[135]通过原位涂层合成的方法将与磷酸盐相似的钠离子导体Na₂SiO₃包覆在NFM111正极表面,改性后的正极循环稳定性和倍率性能都得到改善,前50次循环容量保持率比未包覆材料上升了28%(1.5~4.2 V, 0.5 C), 5 C下可提供58 mAh g⁻¹比容量(未包覆材料仅12 mAh g⁻¹)。金属氟化物拥有更好的稳定性,也更能抵抗空气中的水和二氧化碳^[136,137]。Sun等^[138]设计了一种AlF₃涂层用于改进Na[Ni_{0.65}Co_{0.08}Mn_{0.27}]O₂材料, AlF₃涂层有效抑制了电解液对正极的腐蚀,将结构破坏限制在表层4~5 nm厚度范围。包覆后的正极具有较高的可逆比容量(0.1 C, 半电池160 mAh g⁻¹; 全电池132mAh g⁻¹)和更好的结构稳定性(0.5 C循环200次, 半/全电池容量保持率90%)。Mu等^[139]研究者们提出了一种被称为“鸡尾酒”方式的表面改性方法。这种方法是利用高氧化性的正极材料(NFM111)和高还原性的“鸡尾酒”有机溶剂(PC/EC/DMC/NMP=1/1/1/1)之间发生反应,选择性的在正极表面形成一层2~5 nm厚的包覆层。包覆层由金属-有机化合物组成,类似文献定义的正极-电解液界面(CEIs)。这样的涂层显著提升了正极材料的电压/空气/结构稳定性,循环和存储寿命大幅延长,且工艺简单,成本低,非常适合大规模生产应用。

5 O3-NaTMO₂材料的单晶颗粒设计

目前研究的O3相正极以多晶为主,其中包含众多晶界,在循环过程中一次颗粒会沿自己的晶界取向产生应力,伴随微裂纹、电解液渗透、电极-电解液副反

应加剧和产气等问题,严重影响正极的电化学性能和安全性^[140]。与多晶颗粒相比,微米尺寸的单晶颗粒由于比表面积低,无晶界核,因此与电解液的相互作用被显著降低且仅发生在晶粒表面,提高了材料在电解液中的抗腐蚀性^[141,142]。另外,单晶颗粒能显著抑制导致晶格开裂的体积应变,提高正极颗粒的结构稳定性^[143,144]。对于循环中相变更复杂,晶格体积变化更明显的O3相正极材料,合成单晶材料无疑是有效的改性策略。例如,经溶剂热法合成的单晶O3-NaFeO₂纳米片在C包覆后表现出较好的电化学性能,0.1 C时可逆比容量89.6 mAh g⁻¹,循环100次后容量保持率为87.3%^[145]。Lamb等^[146]通过熔盐合成法,以金属氧化物为原料得到了单晶的Na[Ni_{0.3}Fe_{0.4}Mn_{0.3}]O₂(图12a)。由于表面积减少,与表面相关的电极-电解液、电极-空气副反应得到抑制,材料的循环稳定性和空气稳定性显著提升,循环100圈后容量保持率提升11%,暴露于空气后的容量损失也明显减小(图12b)。鉴于熔盐合成过程中熔融的NaOH易腐蚀合成设备,而且更高的合成温度(1000℃)会使得加工能耗提高,并易导致颗粒严重团聚等现象,因此Darga等^[147]提出了一种多步骤合成单晶Na[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O₂的方法,先合成不含钠的Ni_{1-x}Mn_{2-x}O₄尖晶石和NiO岩盐相单晶,再加入不具有腐蚀性的NaCl烧结得到单晶正极(图12c)。与使用共沉淀前驱体合成的球状颗粒相比,该方法得到的单晶颗粒减少了界面副反应和微裂纹(图12d),循环寿命得到显著提升(图12e)。

和多晶材料相比,尽管单晶颗粒钠离子层状正极的循环稳定性明显改善,但是单晶更大的一次颗粒尺寸增大了Na⁺在固态中的扩散路程,因此与多晶相比,其初始可逆比容量和倍率性能较差。同时单晶材料在合成时需要使用过量的Na盐,材料需要经过水洗除Na,这增加了活性物质受损的风险。另外单晶的生长难以精确调控,很难保证大规模生产时产物的一致性。总之,单晶钠离子层状正极还处于研究初期,尽管在稳定性和安全性方面表现出很大潜力,但要实现商业化应用,单晶正极在合成方法和倍率性能方面还需要进一步改良和优化。

6 O3-NaTMO₂材料的合成方法

除了晶体结构外,正极的结晶度,形貌和尺寸也直

接影响到材料的性能. 这些参数主要受到合成方法的影响. 目前钠离子层状正极的合成方法主要有固相法, 共沉淀法, 水热法等(表3). 下面将详细介绍各种合成方法的优势和局限性.

固相法是合成O3相正极材料最常用的方法之一, 该法属于多组分固相烧结法, 即多组分固相烧结过程中通过离子扩散形成固熔体或新的化合物. 最简单的固相法即将各种元素的氧化物/碳酸盐/氢氧化物按比例混合压片, 随后经过高温煅烧得到最终产品(图13a)^[148]. 这样的合成方法操作简单, 但反应温度一般较高, 能量消耗大, 特别是当原料中含有熔点特别高的金属氧化物时^[49]. 用改良的溶胶-凝胶法^[149]或溶液燃烧法^[150]能降低合成过程中的能量消耗, 但取得的产

物存在团聚, 堆叠松散的问题. 另外, 固相法取得的产物颗粒的形貌和尺寸无法精确调控, 一致性较差, 不利于大规模生产.

共沉淀法是大规模生产LIB/SIB层状正极最常用的方法^[151,152]. 沉淀种类一般为氢氧化物, 碳酸盐或草酸盐. 材料的形貌一般由沉淀物前驱体决定, 因此通过控制沉淀生长, 很容易实现对正极颗粒形貌, 尺寸等的精确控制. 由于颗粒一致性好, 元素分布均匀且尺寸可调控, 共沉淀取得的正极材料一般具有更好的电化学性能(图13b)^[18]. 这主要是由于共沉淀获得的材料中过渡金属分布均匀, 且致密的球形颗粒减少了表面积, 提高了体积密度, 减轻了电解液对活性物质的腐蚀^[153]. 除了颗粒尺寸, 形貌的调控外, 共沉淀法还能实现对

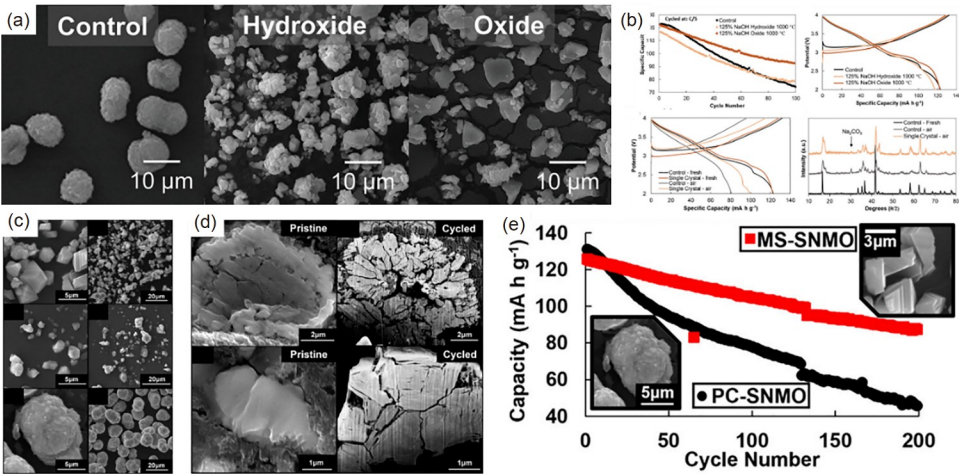


图 12 (a) 共沉淀法合成的多晶、单晶和金属氧化物 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 正极颗粒形貌^[146], (b) 不同方法得到的 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 的电化学性能和空气稳定性比较^[146], (c) 共沉淀法制备得到的单晶前驱体, 单晶正极颗粒和球形多晶颗粒 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 的形貌对比^[147], (d) 多晶和单晶 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 循环后的颗粒裂纹^[147], (e) 多晶和单晶 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 循环稳定性对比^[147] (网络版彩图)

Figure 12 (a) Morphology of $\text{Na}[\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ cathode particles synthesized by co precipitation method for polycrystalline, single crystal, and metal oxide synthesis ^[146]. (b) Comparison of electrochemical performance and air stability of $\text{Na}[\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ obtained by different methods ^[146]. (c) $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ Comparison of morphology between single crystal precursor, single crystal cathode particles, and spherical polycrystalline particles obtained by the co-precipitation method ^[147]. (d) Particle fragmentation of polycrystalline and single crystal $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ after cycling ^[147]. (e) Comparison of cyclic stability between polycrystalline and single crystal $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ ^[147] (color online).

表 3 层状氧化物合成方法优点和缺点总结

Table 3 Summary of advantages and disadvantages of layered oxide synthesis methods

合成方法	优点	不足
固相法	操作简单, 成本低	能耗高, 产物颗粒的形貌和尺寸无法精确调控, 一致性较差
共沉淀法	颗粒一致性好, 形貌和尺寸可调控; 元素分布均匀且可调; 适合大规模生产	难以实现没有合适沉淀物的元素掺杂
水热法	反应温度低, 产物尺寸和形貌高度可控	反应需要高压, 不适合大规模生产

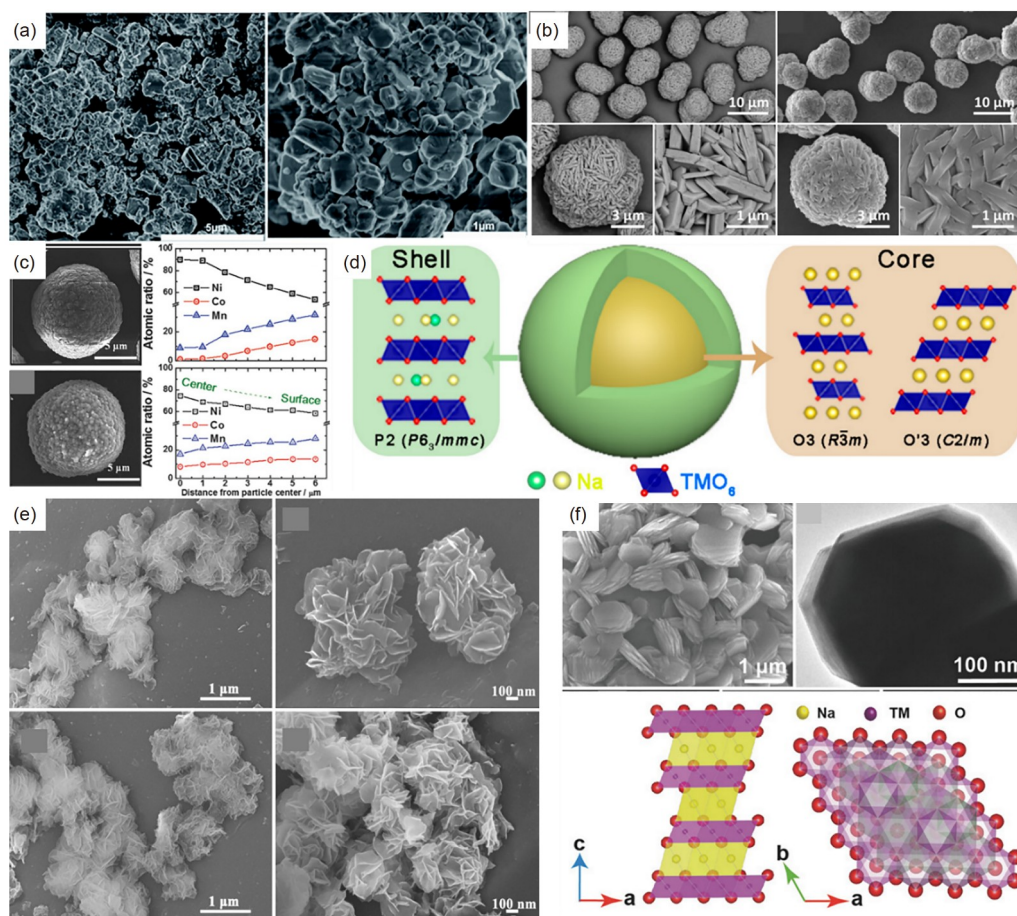


图 13 (a) 固相法合成的 $\text{NaCr}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极颗粒的形貌^[148]; (b) 通过氢氧化物共沉淀法合成的 $[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}](\text{OH})_2$ 前驱体和 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 正极颗粒的形貌^[18]; (c) 通过共沉淀法合成的具有过渡金属浓度梯度分布的 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.61}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.27}]\text{O}_2$ 正极颗粒的形貌^[154]; (d) $\text{Na}_{0.8}[(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{0.6}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67})_{0.4}]\text{O}_2$ 复合正极的结构^[156]; (e) 通过水热法合成的 $\text{O}3\text{-Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 纳米花状正极^[157]; (f) 通过溶剂热法合成的具有 $\{010\}$ 晶面暴露的 $\text{Na}[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}]\text{O}_2$ 正极的形貌和晶体堆积^[160] (网络版彩图)

Figure 13 (a) Morphology of $\text{NaCr}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode particles synthesized by solid-state method ^[148]. (b) Morphology of $[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}](\text{OH})_2$ precursor and $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ cathode particles synthesized by hydroxide co-precipitation method ^[18]. (c) Morphology of $\text{Na}[\text{Ni}_{0.61}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.27}]\text{O}_2$ cathode particles with transition metal concentration gradient distribution synthesized by co precipitation method ^[154]. (d) The structure of $\text{Na}_{0.8}[(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{0.6}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67})_{0.4}]\text{O}_2$ composite cathode ^[156]. (e) $\text{O}3\text{-Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ “nanoflower” cathode synthesized by hydrothermal method ^[157]. (f) Morphology and lattice stacking form of $\text{Na}[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}]\text{O}_2$ cathode with exposed $\{010\}$ crystal planes synthesized by solvothermal method ^[160] (color online).

颗粒中元素分布的精准调控. 例如, 通过在沉淀的不同阶段调整金属液的浓度, Hwang等^[154]合成了具有特定过渡金属浓度梯度分布的 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.61}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.27}]\text{O}_2$ 材料. 材料颗粒表面Ni浓度低, 核心Ni浓度高(图13c). 这样的元素分布既抑制了电解液对活性材料的腐蚀, 又保证了材料的高比容量. 另外正极的球形颗粒由辐条状的纳米棒紧密堆积组成, 最大程度降低了二次颗粒孔隙率并最大化其机械强度, 同时促进了 Na^+ 的扩散. 类似的结构调控也被应用在复合结构正极的设计

上^[155]. 例如, Chen等^[156]通过共沉淀法合成了一种 $\text{O}3/\text{O}'3\text{-P}2$ 复合正极 $\text{Na}_{0.8}[(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{0.6}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67})_{0.4}]\text{O}_2$ (图13d). $\text{O}3/\text{O}'3$ 相的富Ni核心和富Mn的P2相外层的核-壳结构设计抑制了正极颗粒充放电过程中微裂纹的形成, 并且外侧的P2相结构加快了 Na^+ 的扩散动力学. 总的来说, 共沉淀法具有高度一致性、可控性和易于规模化合成的特点, 非常适合规模化生产. 但当需要进行元素掺杂, 特别是一些没有合适沉淀物的元素(如Cu)时, 共沉淀法就很难得到理想

结果.

水热/溶剂热法是在高温高压条件下, 利用溶液中物质化学反应制备目标产物的一种湿化学合成技术. 利用水热/溶剂热法, 能够获得纳米级颗粒, 缩短 Na^+ 在颗粒中的扩散路径, 提高材料的倍率性能. 例如, Zhang等^[157]采用水热法制备了具有“纳米花”结构的 $\text{O3-Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 材料(图13e), 10 C下可提供 73 mAh g^{-1} 可逆比容量, 1 C下循环1000次容量保持率可达82%. 另外通过调控反应温度和压力, 能够控制水热/溶剂热法获得的颗粒的尺寸和晶面, 从而改善材料的电化学性能^[158,159]. Xiao等^[160]通过溶剂热法设计了一种暴露{010}面的O3相正极材料(图13f). 在50 C下该材料仍保留 71.8 mAh g^{-1} 的高比容量, 在5 C下循环600次容量保持率可达91.9%. 水热/溶剂热法具有反应温度低, 产物尺寸和形貌高度可控等优点, 但反应需要在高压(1 MPa–1 GPa)下进行, 因此是否适合大规模生产还需要更多评估.

其他的合成方法还有喷雾干燥法^[161], 静电纺丝法^[162]等. 喷雾干燥法制得的正极材料中空多孔, 有利于电解液对材料的渗透, 进而促进离子扩散动力学, 具有一定商业化潜力. 不过通过喷雾干燥法获得的前驱体一致性较差, 并且在高温煅烧的过程中容易出现颗粒破碎的情况. 静电纺丝法可用于制备高倍率低内阻的纳米线状正极材料. 但纳米线的生长条件苛刻, 虽然在实验室条件下可以精确控制合成具有良好形貌的材料, 但在产业化生产中的实用性一般, 工艺条件还需要进一步优化.

7 总结与展望

SIBs原料储量丰富, 成本低廉, 并且在安全性、低温和快充性能上表现独特的性能, 在未来能源应用领域将具有一定的地位. 作为决定钠离子电池性能的关键电池材料, O3相层状正极具有高工作电压、高能量密度和低制造成本等优势, 已经成为SIBs的第一代商业化正极材料的重要候选者. 尽管如此, 材料体相内较高的 Na^+ 扩散能垒, 循环中的复杂结构相变和较差的空气稳定性极大地限制了材料的实用性. 本文详细总结及评述O3相正极的发展现状, 并对比分析了各种材料改良方法的优势和局限性.

(1) 合理的组分设计是改良材料性能的有效手段.

与单金属组分材料相比, 以多种金属元素为主体的正极材料, 凭借各元素间的协同作用, 能抑制正极在循环过程中的复杂相变, 体积变化和产气等问题, 提高材料的结构和循环稳定性. 另外, 选择合适的元素进行掺杂/取代和设计高熵正极能显著改善正极材料的能量密度, 倍率性能, 循环稳定性和空气稳定性等关键指标. 为保障钠离子电池在成本/安全性方面的竞争力, 设计正极材料时, 应尽量降低昂贵元素和有毒元素(如Co, Li, Cr, Sb等)的使用.

(2) 表面改性能有效抑制活性物质与电解液/空气的界面副反应, 缓解正极在循环过程中的体积变化和产气, 降低材料在储存和运输方面的投入, 提高电池的使用寿命. 具有特殊功能的包覆层(如磷酸钠盐)还能改善界面离子扩散动力学, 提高正极的倍率性能. 包覆与掺杂结合的双重改性策略能同时提高正极的界面和体相稳定性, 为O3相正极的改良提供了新思路. 表面改性是O3相正极实现商业化不可忽视的一部分, 但额外的加工步骤会提高正极的生产成本, 因此在研究中应更加注重发展原材料丰度高, 成本低廉的包覆材料和流程简单, 可精确调控, 适合规模化生产的包覆工艺.

(3) 选择合适的合成方法, 调控晶体颗粒的形貌、尺寸, 有利于改善 Na^+ 扩散动力学和界面稳定性. 纳米尺寸的微球, 纤维等能缩短 Na^+ 在固相中的迁移距离, 暴露活性面, 提高倍率性能. 共沉淀法得到的球状颗粒可以提高材料的体积密度, 减少表面积, 减轻电解液对活性物质的腐蚀. 另外设计单晶颗粒能消除晶界, 缓解微裂纹, 电解液渗透, 电极-电解液副反应加剧和产气等问题. 各种合成策略各有优劣, 都需要进一步优化和完善. 合成方法的发展应该瞄准能量消耗低, 易于规模化生产和一致性好的方向.

O3相钠离子层状正极材料在多年的研究和改良下, 性能方面已取得较大提升, 但总体而言, 目前对材料的结构演化和反应机理方面的研究还相对匮乏, 特别是高熵氧化物过渡金属离子间的相互作用, 单晶与多晶颗粒老化机理的差异性、正极材料与电解液的兼容性、高脱钠条件下的结构稳定性、热稳定性及其氧负离子的反应可逆性等方面, 还缺乏相关的实验和理论研究. 因此未来O3相钠离子层状正极的研究应该更多地结合应用光、磁、热、电的先进表征方法如固体核磁^[163]、中子衍射同步辐射光源测试和高分辨原位

透射电镜等, 结合材料的理论模拟方法(如第一原理及分子动力学方法等), 对材料在充放电过程中的结构演化 and 老化机理进行深入的探究, 为O3相正极材料的发展提供更多的实验和理论指导.

致谢 本文得到工信部项目的资助.

参考文献

- 1 Gu X, Bai H, Cui X, Zhu J, Zhuang W, Li Z, Hu X, Song Z. *Renew Sustain Energy Rev*, 2024, 192: 114191
- 2 Armand M, Axmann P, Bresser D, Copley M, Edström K, Ekberg C, Guyomard D, Lestriez B, Novák P, Petranikova M, Porcher W, Trabesinger S, Wohlfahrt-Mehrens M, Zhang H. *J Power Sources*, 2020, 479: 228708
- 3 Greim P, Solomon AA, Breyer C. *Nat Commun*, 2020, 11: 4570
- 4 Wentker M, Greenwood M, Asaba MC, Leker J. *J Energy Storage*, 2019, 26: 101022
- 5 Nayak PK, Yang L, Brehm W, Adelhelm P. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 102–120
- 6 Mukai K, Inoue T, Kato Y, Shirai S. *ACS Omega*, 2017, 2: 864–872
- 7 Bordes A, Marlair G, Zantman A, Chesnaye A, Lore PAL, Lecocq A. *ACS Energy Lett*, 2022, 7: 3386–3391
- 8 Nguyen TP, Kim IT. *Materials*, 2023, 16: 6869
- 9 Liang XH, Hwang JY, Sun YK. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2301975
- 10 Rudola A, Rennie AJR, Heap R, Meysami SS, Lowbridge A, Mazzali F, Sayers R, Wright CJ, Barker J. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 8279–8302
- 11 Wu K, Dou XW, Zhang XX, Ouyang CY. *Engineering*, 2023, 21: 36–38
- 12 Delmas C, Fouassier C, Hagemmuller P. *Physica B+C*, 1980, 99: 81–85
- 13 Yabuuchi N, Hara R, Kajiyama M, Kubota K, Ishigaki T, Hoshikawa A, Komaba S. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301453
- 14 Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S. *Chem Rev*, 2014, 114: 11636–11682
- 15 Sun Y, Guo SH, Zhou HS. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 825–840
- 16 Wang PF, You Y, Yin YX, Guo YG. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 17660–17664
- 17 Bersuker IB. *Chem Rev*, 2001, 101: 1067–1114
- 18 Yu TY, Ryu HH, Han G, Sun YK. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2001609
- 19 Lee DH, Xu J, Meng YS. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 3304–3312
- 20 Zuo WH, Qiu JM, Liu XS, Ren FC, Liu HD, He HJ, Luo C, Li JL, Ortiz GF, Duan HN, Liu JP, Wang MS, Li YX, Fu RQ, Yang Y. *Nat Commun*, 2020, 11: 3544
- 21 Zuo WH, Innocenti A, Zarrabeitia M, Bresser D, Yang Y, Passerini S. *Acc Chem Res*, 2023, 56: 284–296
- 22 Roberts S, Chen L, Kishore B, Dancer CEJ, Simmons MJH, Kendrick E. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 627: 427–437
- 23 Clarke SJ, Fowkes AJ, Harrison A, Ibberson RM, Rosseinsky MJ. *Chem Mater*, 1998, 10: 372–384
- 24 Hamani D, Ati M, Tarascon JM, Rozier P. *Electrochem Commun*, 2011, 13: 938–941
- 25 Braconnier JJ, Delmas C, Fouassier C, Hagemmuller P. *Mater Res Bull*, 1980, 15: 1797–1804
- 26 Vassilaras P, Ma XH, Li X, Ceder G. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: A207–A211
- 27 Han MH, Gonzalo E, Casas-Cabanas M, Rojo T. *J Power Sources*, 2014, 258: 266–271
- 28 Ma XH, Chen HL, Ceder G. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A1307–A1312
- 29 Komaba S, Takei C, Nakayama T, Ogata A, Yabuuchi N. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 355–358
- 30 Yu CY, Park JS, Jung HG, Chung KY, Aurbach D, Sun YK, Myung ST. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 2019–2026
- 31 Ma C, Li XL, Yue XY, Bao J, Luo RJ, Zhou YN. *Chem Eng J*, 2022, 432: 134305
- 32 Yabuuchi N, Yoshida H, Komaba S. *Electrochemistry*, 2012, 80: 716–719
- 33 Li YJ, Gao YR, Wang XF, Shen X, Kong QY, Yu RC, Lu G, Wang ZX, Chen LQ. *Nano Energy*, 2018, 47: 519–526
- 34 Li X, Wang Y, Wu D, Liu L, Bo SH, Ceder G. *Chem Mater*, 2016, 28: 6575–6583
- 35 Komaba S, Nakayama T, Ogata A, Shimizu T, Takei C, Takada S, Hokura A, Nakai I. *ECS Trans*, 2009, 16: 43–55
- 36 Komaba S, Yabuuchi N, Nakayama T, Ogata A, Ishikawa T, Nakai I. *Inorg Chem*, 2012, 51: 6211–6220

- 37 Hong NY, Wu K, Peng ZJ, Zhu ZH, Jia GF, Wang M. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 22925–22933
- 38 Shugay B, Rakhymbay L, Konarov A, Myung ST, Bakenov Z. *Electrochem Commun*, 2023, 146: 107413
- 39 Yuan T, Li SQ, Sun YY, Wang JH, Chen AJ, Zheng QF, Zhang YX, Chen LW, Nam G, Che HY, Yang JH, Zheng SY, Ma ZF, Liu ML. *ACS Nano*, 2022, 16: 18058–18070
- 40 Leccardi F, Nodari D, Spada D, Ambrosetti M, Bini M. *Electrochem*, 2021, 2: 335–346
- 41 Zheng JA, Wang ZQ, Zhang SF, Li RT, Lei Q, Yang KX, Gu CY, Cheng Y, Yang WH, Fu F. *Solid State Ion*, 2023, 399: 116305
- 42 Meng Y, An J, Chen L, Chen G, Shi L, Lu M, Zhang D. *Chem Commun*, 2020, 56: 8079–8082
- 43 Zhou CJ, Yang LC, Zhou CG, Lu B, Liu JW, Ouyang LZ, Hu RZ, Liu J, Zhu M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 7906–7913
- 44 Yu CY, Yang LY, Sun SW, Chen D, Yin YF, Yang HY, Bai Y. *Ceramics Int*, 2022, 48: 36715–36722
- 45 Leng MZ, Bi JQ, Xing Z, Wang WL, Gao XC, Wang JY, Qian Z. *Chem Eng J*, 2021, 413: 127824
- 46 Yao HR, Wang PF, Gong Y, Zhang JN, Yu XQ, Gu L, OuYang CY, Yin YX, Hu EY, Yang XQ, Stavitski E, Guo YG, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8440–8443
- 47 Zhang QM, Wang ZX, Li XH, Guo HJ, Peng WJ, Wang JX, Yan GC. *Chem Eng J*, 2022, 431: 133456
- 48 Huang Q, Feng Y, Wang L, Qi S, He PG, Ji XB, Liang CP, Chen SQ, Zhou LJ, Wei WF. *Chem Eng J*, 2022, 431: 133454
- 49 Mariyappan S, Marchandier T, Rabuel F, Iadecola A, Rousse G, Morozov AV, Abakumov AM, Tarascon JM. *Chem Mater*, 2020, 32: 1657–1666
- 50 Leng MZ, Bi JQ, Wang WL, Xing Z, Yan WK, Gao XC, Wang JY, Liu R. *J Alloys Compd*, 2020, 816: 152581
- 51 Kouthaman M, Kannan K, Subadevi R, Sivakumar M. *J Taiwan Institute Chem Engineers*, 2022, 140: 104565
- 52 Mariyappan S, Wang Q, Tarascon JM. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: A3714–A3722
- 53 Tosun SG, Uzun D, Yeşilot S. *J Solid State Electrochem*, 2021, 25: 1271–1281
- 54 Yu TY, Kim J, Hwang JY, Kim H, Han G, Jung HG, Sun YK. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 13776–13786
- 55 Gao SN, Zhu Z, Fang HY, Feng K, Zhong J, Hou MC, Guo YH, Li F, Zhang W, Ma ZF, Li FJ. *Adv Mater*, 2024, 36: 2311523
- 56 Hu CY, Guo J, Wen J, Peng YX, Chen Y. *J Alloys Compd*, 2013, 581: 121–127
- 57 Yue P, Wang Z, Guo H, Xiong X, Li X. *Electrochim Acta*, 2013, 92: 1–8
- 58 Yu TY, Sun YK. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 23639–23648
- 59 Yabuuchi N, Kajiyama M, Iwatate J, Nishikawa H, Hitomi S, Okuyama R, Usui R, Yamada Y, Komaba S. *Nat Mater*, 2012, 11: 512–517
- 60 Mortemard de Boisse B, Cheng JH, Carlier D, Guignard M, Pan CJ, Bordère S, Filimonov D, Drathen C, Suard E, Hwang BJ, Wattiaux A, Delmas C. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 10976–10989
- 61 Yoda Y, Kubota K, Kuroki K, Suzuki S, Yamanaka K, Yaji T, Amagasa S, Yamada Y, Ohta T, Komaba S. *Small*, 2020, 16: 2006483
- 62 Kee Y, Dimov N, Champet S, Gregory DH, Okada S. *Ionics*, 2016, 22: 2245–2248
- 63 Zheng YM, Huang XB, Meng XM, Xu SD, Chen L, Liu SB, Zhang D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 45528–45537
- 64 Vassilaras P, Kwon DH, Dacek ST, Shi T, Seo DH, Ceder G, Kim JC. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 4596–4606
- 65 Zhang WY, Yu HC, Zhao YG, Zhang XP, Shi YG, Cheng ZH, Li JQ. *J Phys-Condens Matter*, 2004, 16: 4935–4940
- 66 Hoang NV, Nguyen HLT, Man TV, Phung LML, Quan ND. *JST*, 2019, 57: 198–206
- 67 Thorne JS, Zheng LT, Lee CLD, Dunlap RA, Obrovac MN. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 22013–22022
- 68 Gan L, Yuan XG, Han JJ, Yang XA, Zheng LT, Huang ZG, Yao HR. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2209026
- 69 Ma ZL, Zhao ZQ, Xu HX, Sun J, He XX, Lei ZB, Liu ZH, Jiang RB, Li Q. *Small*, 2021, 17: 2006259
- 70 Wang PF, Xin H, Zuo TT, Li Q, Yang X, Yin YX, Gao X, Yu X, Guo YG. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 8178–8183
- 71 Zhang RW, Liang JN, Zeng C, Chen JJ, Ma Y, Zhai TY, Li HQ. *Sci China Mater*, 2023, 66: 88–96
- 72 Hu ZX, Weng MY, Chen ZF, Tan WC, Li SN, Pan F. *Nano Energy*, 2021, 83: 105834
- 73 Liu LH, Li MC, Chu LH, Jiang B, Lin RX, Zhu XP, Cao GZ. *Prog Mater Sci*, 2020, 111: 100655
- 74 Sathiya M, Hemalatha K, Ramesha K, Tarascon JM, Prakash AS. *Chem Mater*, 2012, 24: 1846–1853
- 75 Hwang JY, Yoon CS, Belharouak I, Sun YK. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 17952–17959
- 76 Yu TY, Hwang JY, Bae IT, Jung HG, Sun YK. *J Power Sources*, 2019, 422: 1–8
- 77 Yuan DD, Wang YX, Cao YL, Ai XP, Yang HX. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 8585–8591
- 78 Ding F, Zhao C, Zhou D, Meng Q, Xiao D, Zhang Q, Niu Y, Li Y, Rong X, Lu Y, Chen L, Hu YS. *Energy Storage Mater*, 2020, 30: 420–430

- 79 Xu SW, Chen HX, Li C, Nie RH, Yang YT, Zhou MC, Zhang XY, Zhou HM. *Ionics*, 2023, 29: 1873–1885
- 80 Hwang JY, Myung ST, Aurbach D, Sun YK. *J Power Sources*, 2016, 324: 106–112
- 81 Deng CJ, Gabriel E, Skinner P, Lee S, Barnes P, Ma CR, Gim J, Lau ML, Lee E, Xiong H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 51397–51408
- 82 Kim D, Lee E, Slater M, Lu W, Rood S, Johnson CS. *Electrochem Commun*, 2012, 18: 66–69
- 83 Wang H, Liao XZ, Yang Y, Yan X, He YS, Ma ZF. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: A565–A570
- 84 Xie YY, Wang H, Xu GL, Wang JJ, Sheng HP, Chen ZH, Ren Y, Sun CJ, Wen JG, Wang J, Miller DJ, Lu J, Amine K, Ma ZF. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1601306
- 85 Shevchenko VA, Glazkova IS, Novichkov DA, Skvortsova I, Sobolev AV, Abakumov AM, Presniakov IA, Drozhzhin OA, Antipov EV. *Chem Mater*, 2023, 35: 4015–4025
- 86 Feng S, Zheng CJ, Song ZY, Wu XW, Wu MF, Xu FF, Wen ZY. *Chem Eng J*, 2023, 475: 146090
- 87 Song TF, Chen L, Gastol D, Dong B, Marco JF, Berry F, Slater P, Reed D, Kendrick E. *Chem Mater*, 2022, 34: 4153–4165
- 88 Hong NY, Li JW, Guo SH, Han HW, Wang HJ, Hu XY, Huang JN, Zhang BC, Hua F, Song B, Bugday N, Yasar S, Altin S, Deng WT, Zou GQ, Hou HS, Long Z, Ji XB. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 18872–18880
- 89 Li XW, Shen X, Zhao JM, Yang Y, Zhang QQ, Ding FX, Han M, Xu CL, Yang C, Liu HZ, Hu YS. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 33015–33023
- 90 Yu J, Yu H, Zhou L, Cheng Q, Jiang H. *Appl Surf Sci*, 2024, 649: 159121
- 91 Tao QD, Ding HY, Zhao HM, Huang JJ, Dai BH, Li J. *J Aollys Compd*, 2024, 976: 172977
- 92 Zhang Q, Huang Y, Liu Y, Sun S, Wang K, Li Y, Li X, Han J, Huang Y. *Sci China Mater*, 2017, 60: 629–636
- 93 Du K, Zhu JY, Hu GR, Gao HC, Li YT, Goodenough JB. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2575–2577
- 94 de Boisse BM, Nishimura S, Watanabe E, Lander L, Tsuchimoto A, Kikkawa J, Kobayashi E, Asakura D, Okubo M, Yamada A. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1800409
- 95 Yu Y, Zhang JC, Gao R, Wong D, An K, Zheng LR, Zhang N, Schulz C, Liu XF. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 584–597
- 96 Mu LQ, Xu SY, Li YM, Hu YS, Li H, Chen LQ, Huang XJ. *Adv Mater*, 2015, 27: 6928–6933
- 97 Gao X, Chen J, Liu H, Yin S, Tian Y, Cao X, Zou G, Hou H, Wei W, Chen L, Ji X. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126830
- 98 Xu JL, Chen JZ, Zhang K, Li NN, Tao L, Wong CP. *Nano Energy*, 2020, 78: 105142
- 99 Fu HW, Fan GZ, Zhou J, Yu XZ, Xie XS, Wang J, Lu BG, Liang SQ. *Inorg Chem*, 2020, 59: 13792–13800
- 100 Yuan YL, Wang X, Jiang JC, Guo C, Wang DH, Zhou AJ. *J Electron Mater*, 2023, 52: 3509–3516
- 101 Jiang S, Hu T, Gild J, Zhou N, Nie J, Qin M, Harrington T, Vecchio K, Luo J. *Scripta Mater*, 2018, 142: 116–120
- 102 Yeh JW. *JOM*, 2013, 65: 1759–1771
- 103 Ran B, Li HX, Cheng RQ, Yang ZH, Zhong Y, Qin YH, Yang C, Fu CP. *Adv Sci*, 2024, 11: 2401034
- 104 Han Y, Liu X, Zhang Q, Huang M, Li Y, Pan W, Zong P, Li L, Yang Z, Feng Y, Zhang P, Wan C. *Nat Commun*, 2022, 13: 2871
- 105 Yue JL, Yin WW, Cao MH, Zulipiya S, Zhou YN, Fu ZW. *Chem Commun*, 2015, 51: 15712–15715
- 106 Zhao C, Ding F, Lu Y, Chen L, Hu YS. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 264–269
- 107 Lin CC, Liu HY, Kang JW, Yang CC, Li CH, Chen HYT, Huang SC, Ni CS, Chuang YC, Chen BH, Chang CK, Chen HY. *Energy Storage Mater*, 2022, 51: 159–171
- 108 Ding FX, Zhao CL, Xiao DD, Rong XH, Wang HB, Li YQ, Yang Y, Lu YX, Hu YS. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 8286–8295
- 109 Yao LB, Zou PC, Wang CY, Jiang JH, Ma L, Tan S, Beyer KA, Xu F, Hu EY, Xin HL. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2201989
- 110 Joshi A, Chakrabarty S, Akella SH, Saha A, Mukherjee A, Schmerling B, Ejgenberg M, Sharma R, Noked M. *Adv Mater*, 2023, 35: 2304440
- 111 Cai TX, Cai MZ, Mu JX, Zhao SW, Bi H, Zhao W, Dong WJ, Huang FQ. *Nano-Micro Lett*, 2024, 16: 10
- 112 Zhao CL, Wang QD, Yao ZP, Wang JL, Sánchez-Lengeling B, Ding FX, Qi XG, Lu YX, Bai XD, Li BH, Li H, Aspuru-Guzik A, Huang XJ, Delmas C, Wagemaker M, Chen LQ, Hu YS. *Science*, 2020, 370: 708–711
- 113 Wang QD, Zhou D, Zhao CL, Wang JL, Guo H, Wang LG, Yao ZP, Wong D, Schuck G, Bai XD, Lu J, Wagemaker M. *Nat Sustain*, 2024, 7: 338–347
- 114 Zhang JY, Gai JJ, Song KM, Chen WH. *Cell Rep Phys Sci*, 2022, 3: 100868
- 115 Zhao QQ, Wang RR, Gao M, Butt FK, Jia JF, Wu HS, Zhu YQ. *Nano Res*, 2024, 17: 1441–1464
- 116 He Y, Yu XQ, Wang YH, Li H, Huang XJ. *Adv Mater*, 2011, 23: 4938–4941

- 117 Yu Y, Ning D, Li QY, Franz A, Zheng LR, Zhang NA, Ren GX, Schumacher G, Liu XF. *Energy Storage Mater*, 2021, 38: 130–140
- 118 Hwang JY, Myung ST, Choi JU, Yoon CS, Yashiro H, Sun YK. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 23671–23680
- 119 Yang LY, Sun SW, Du K, Zhao HL, Yan D, Yang HY, Yu CY, Bai Y. *Ceramics Int*, 2021, 47: 28521–28527
- 120 Hwang DY, Sim SJ, Jin BS, Kim HS, Lee SH. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4: 1743–1751
- 121 Yu Y, Kong W, Li Q, Ning D, Schuck G, Schumacher G, Su C, Liu X. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 933–942
- 122 Hwang JY, Yu TY, Sun YK. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 16854–16862
- 123 Xu H, Yan Q, Yao WJ, Lee CS, Tang YB. *Small Struct*, 2022, 3: 2100217
- 124 Zhang Q, Gu QF, Li Y, Fan HN, Luo WB, Liu HK, Dou SX. *iScience*, 2019, 19: 244–254
- 125 Zhao SY, Shi QH, Qi RJ, Zou XL, Wang J, Feng WL, Liu Y, Lu XG, Zhang JJ, Yang XX, Zhao YF. *Electrochim Acta*, 2023, 441: 141859
- 126 Li N, Wang SF, Zhao EY, Yin W, Zhang ZG, Wu K, Xu JP, Kuroiwa Y, Hu ZB, Wang FW, Zhao JK, Xiao XL. *J Energy Chem*, 2022, 68: 564–571
- 127 Ding FX, Meng QS, Yu PF, Wang HB, Niu YS, Li YQ, Yang Y, Rong XH, Liu XS, Lu YX, Chen LQ, Hu YS. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2101475
- 128 Wang HB, Ding FX, Wang YQ, Han Z, Dang RB, Yu H, Yang Y, Chen Z, Li YQ, Xie F, Zhang SG, Zhang HZ, Song DW, Rong XH, Zhang LQ, Xu JP, Yin W, Lu YX, Xiao RJ, Su D, Chen LQ, Hu YS. *ACS Energy Lett*, 2023, 8: 1434–1444
- 129 Sun YZ, Ouyang B, Wang Y, Zhang YQ, Sun S, Cai ZJ, Lacivita V, Guo YS, Ceder G. *Matter*, 2022, 5: 4379–4395
- 130 Xu WL, Dang RB, Zhou L, Yang Y, Lin T, Guo QB, Xie F, Hu ZL, Ding FX, Liu YP, Liu Y, Mao HC, Hong J, Zuo ZC, Wang XQ, Yang R, Jin X, Hou XY, Lu YX, Rong XH, Xu N, Hu YS. *Adv Mater*, 2023, 35: 2301314
- 131 Dai LL, Guo ZY, Wang Z, Xu SJ, Wang SL, Li WL, Zhang GD, Cheng YJ, Xia YG. *Small*, 2024, 20: 2305019
- 132 Chen C, Hong Y, Liang B, Huang Y, Wei M, Yao HR, Zheng L, Hong Z. *Batteries & Supercaps*, 2024, 7: e202300498
- 133 Jayachitra J, Joshua JR, Balamurugan A, Sivakumar N, Sharmila V, Shanavas S, Abu Haija M, Waqas Alam M, BaQais A. *Ceramics Int*, 2023, 49: 48–56
- 134 Quyen NQ, Van Nguyen T, Thang HH, Thao PM, Van Nghia N. *J Alloys Compd*, 2021, 866: 158950
- 135 Li N, Ren J, Dang RB, Wu K, Lee YL, Hu ZB, Xiao XL. *J Power Sources*, 2019, 429: 38–45
- 136 Sun YK, Lee MJ, Yoon CS, Hassoun J, Amine K, Scrosati B. *Adv Mater*, 2012, 24: 1192–1196
- 137 Xie J, Sendek AD, Cubuk ED, Zhang XK, Lu ZY, Gong YJ, Wu T, Shi FF, Liu W, Reed EJ, Cui Y. *ACS Nano*, 2017, 11: 7019–7027
- 138 Sun HH, Hwang JY, Yoon CS, Heller A, Mullins CB. *ACS Nano*, 2018, 12: 12912–12922
- 139 Mu LQ, Rahman MM, Zhang Y, Feng X, Du XW, Nordlund D, Lin F. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 2758–2766
- 140 Shi CH, Wang LG, Chen X, Li J, Wang S, Wang JC, Jin HL. *Nanoscale Horiz*, 2022, 7: 338–351
- 141 Zhang XY, Zhang YD, Liu JD, Yan ZH, Chen J. *J Energy Chem*, 2021, 63: 217–229
- 142 Pamidi V, Trivedi S, Behara S, Fichtner M, Reddy MA. *iScience*, 2022, 25: 104205
- 143 Li J, Cameron AR, Li H, Glazier S, Xiong D, Chatzidakis M, Allen J, Botton GA, Dahn JR. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A1534–A1544
- 144 Duan JG, Wu C, Cao YB, Huang DH, Du K, Peng ZD, Hu GR. *J Alloys Compd*, 2017, 695: 91–99
- 145 Zhuang YH, Zhao J, Zhao Y, Zhu XH, Xia H. *Sustain Mater Technologies*, 2021, 28: e00258
- 146 Lamb J, Jarvis K, Manthiram A. *Small*, 2022, 18: 2106927
- 147 Darga J, Manthiram A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 52729–52737
- 148 Cao MH, Wang Y, Shadike Z, Yue JL, Hu E, Bak SM, Zhou YN, Yang XQ, Fu ZW. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 5442–5448
- 149 Liu ZS, Li LJ, Chen J, Yang HP, Xia LF, Chen JX, Duan JF, Chen ZY. *J Alloys Compd*, 2021, 855: 157485
- 150 Kumar VK, Ghosh S, Biswas S, Martha SK. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 080531
- 151 Ziraki S, Hashemi B, Janghorban K, Egra R, Babaiee M. *Ionics*, 2022, 28: 4555–4567
- 152 Zhang L, Deshmukh J, Hijazi H, Ye Z, Johnson MB, George A, Dahn JR, Metzger M. *J Electrochem Soc*, 2023, 170: 070514
- 153 Lamb J, Manthiram A. *Chem Mater*, 2020, 32: 8431–8441
- 154 Hwang JY, Myung ST, Yoon CS, Kim SS, Aurbach D, Sun YK. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 8083–8093
- 155 Liang X, Yu TY, Ryu HH, Sun YK. *Energy Storage Mater*, 2022, 47: 515–525
- 156 Chen C, Han Z, Chen S, Qi S, Lan X, Zhang C, Chen L, Wang P, Wei W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 7144–7152
- 157 Zhang YP, Wang JK, Wang LY, Duan LF, Zhang GJ, Zhao FH, Zhang XY, Lü W. *J Mater Sci*, 2020, 55: 13102–13113

- 158 Alam MW, BaQais A, Nahvi I, Yasin A, Mir TA, Shajahan S. *Inorganics*, 2023, 11: 37
- 159 Meghnani D, Singh RK. *Electrochim Acta*, 2022, 419: 140403
- 160 Xiao Y, Wang PF, Yin YX, Zhu YF, Niu YB, Zhang XD, Zhang J, Yu X, Guo XD, Zhong BH, Guo YG. *Adv Mater*, 2018, 30: 1803765
- 161 Chang YJ, Zhou YM, Wang ZX, Li XH, Wang D, Duan JG, Wang JX, Yan GC. *J Alloys Compd*, 2022, 922: 166283
- 162 Luo X, Huang Q, Feng YM, Zhou LJ, Wei WF. *ChemElectroChem*, 2022, 9: e202200821
- 163 Shan PZ, Chen JN, Tao MM, Zhao DH, Lin HX, Fu RQ, Yang Y. *J Magn Reson*, 2023, 353: 107516

Status and prospects of O3-type layered oxide cathodes for Na-ion batteries: stability, reversibility, and reaction mechanism

Chenpeng Xie, Jun Zhou, Zhongru Zhang^{*}, Caixia Chen, Yong Yang^{*}

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361000, China

^{*}Corresponding authors (email: zrzhang@xmu.edu.cn; yyang@xmu.edu.cn)

Abstract: In recent years, sodium-ion batteries (SIBs) have attracted wide interest. Research on high-energy, highly reversible, low cost, and environmentally-friendly positive electrodes is crucial for the development of new generation of SIBs. O3-type layered oxide has unique advantages in energy density, operating voltage, and synthesis cost, and is currently the most concerned cathode material for SIBs. However, the development of the materials still meets some challenges such as irreversible structural phase transitions during charge/discharge cycles, high Na⁺ diffusion barriers, and poor air stability. This article comprehensively overviews and evaluates the research status of O3-type layered materials from the aspects of material design, phase transition evolution, electrochemical reaction mechanisms and interfacial modification strategy, and the challenges faced in this field.

Keywords: sodium-ion battery, cathode, layered transition-metal oxide, O3 type cathode

doi: [10.1360/SSC-2024-0048](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0048)