



钠离子层状氧化物材料相变及其对性能的影响

丁飞翔 容晓晖 王海波 杨佯 胡紫霖 党荣彬 陆雅翔 胡勇胜

Phase transitions of Na-ion layered oxide materials and their influence on properties

Ding Fei-Xiang Rong Xiao-Hui Wang Hai-Bo Yang Yang Hu Zi-Lin Dang Rong-Bin Lu Ya-Xiang
Hu Yong-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 108801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220291

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220291>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

室温钠离子电池材料及器件研究进展

Research progress of materials and devices for room-temperature Na-ion batteries

物理学报. 2018, 67(12): 120601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180847>

水系镁离子电池正极材料钠锰氧化物的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical performance of sodium manganese oxides as cathode materials for aqueous Mg-ion batteries

物理学报. 2021, 70(16): 168201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202130>

锂离子电池正极材料 Li_2MnO_3 稀土掺杂的第一性原理研究

First-principles study of rare-earth-doped cathode materials Li_2MnO_3 in Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509>

铋层状氧化物单晶薄膜多铁性研究进展

Research progress of multiferroicity in Bi-layered oxide single-crystalline thin films

物理学报. 2018, 67(15): 157702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181159>

低能氨离子/基团扩散对铟锡氧化物薄膜电学性质的影响规律

Influence of low-energy ammonia ion/group diffusion on electrical properties of indium tin oxide film

物理学报. 2020, 69(23): 236801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200860>

电场诱导二氧化钒绝缘-金属相变的研究进展

Research progress of metal-insulator phase transition in VO_2 induced by electric field

物理学报. 2019, 68(10): 107201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190136>

特邀综述

钠离子层状氧化物材料相变及其对性能的影响*

丁飞翔¹⁾³⁾ 容晓晖^{1)3)†} 王海波¹⁾ 杨佺¹⁾²⁾
 胡紫霖¹⁾²⁾ 党荣彬¹⁾ 陆雅翔¹⁾³⁾ 胡勇胜^{1)2)3)‡}

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

3) (中国科学院物理研究所, 怀柔研究部, 北京 101400)

(2022 年 2 月 18 日收到; 2022 年 3 月 28 日收到修改稿)

钠离子电池近年来在大规模储能领域展现出优异的发展和应用前景. 由于钠离子层状过渡金属氧化物正极材料 (Na_xTMO_2) 具有比容量高、容易制备、电压可调和成本低的优势, 在学术界和产业界得到了广泛的关注与研究. 但较大的 Na^+ 半径和较强的 Na^+ - Na^+ 静电排斥作用, 导致 Na_xTMO_2 具有多种结构类型和复杂的结构转变, 以及由此形成了多重结构-性能关系. 本文详细介绍了 Na_xTMO_2 的结构类型, 综述了在 Na^+ 脱出/嵌入过程中引发的结构演变, 旨在揭示钠离子层状过渡金属氧化物正极材料结构转变机理及其对电化学性能的影响, 最后讨论了现存的挑战并提出了改进策略.

关键词: 钠离子电池, 层状氧化物, 正极材料, 相变机理

PACS: 88.80.ff, 65.40.gk, 05.70.-a, 05.70.Fh

DOI: 10.7498/aps.71.20220291

1 引言

对可再生绿色清洁能源 (如太阳能、风能、水能等) 日益增长的开发应用需求迫使人们不断探索廉价、高效的储能新体系. 因为钠资源在地壳和海洋中含量丰富、分布广泛且成本低廉, 钠离子电池在大规模电能存储上表现出广阔的应用潜力^[1]. 过去的几十年来, 各种正极材料得到研究利用, 比如层状氧化物^[2-4]、聚阴离子类化合物^[5,6]、普鲁士蓝类化合物^[7,8]、有机化合物^[9-11]等. 钠离子层状过渡金属氧化物 (Na_xTMO_2 , TM 一般为过渡金属, $x \leq 1$) 与成功制备的锂离子层状氧化物相似, 具有比容量较高、制备简单、压实密度高、电压范围可调等优

势, 得到了大量研究. 尽管钠离子层状氧化物的电化学性能还没有达到与锂离子层状材料相同的水准, 但是从性价比的角度综合考虑, 其仍是一种具有竞争力的钠离子电池正极材料. 钠离子层状过渡金属氧化物与锂离子层状过渡金属氧化物具有较大的差异, 通常, Na 比 Li 更容易与过渡金属分离形成层状结构, 没有互占位的情形. 目前仅发现 Mn, Co 和 Ni 三个元素可以在锂离子层状过渡金属氧化物中提供电荷补偿, 而具有电化学活性并可以与钠离子形成层状结构的元素种类相对较多, 例如: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 和 Cu 等元素均可以参与形成钠离子层状氧化物且表现出多种性质^[2], 尤其是其中廉价的 Cu, Mn 和 Fe 元素, 可以广泛使用.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51725206, 52122214, 52072403)、中国科学院战略性先导科技专项 (批准号: XDA21070500)、中国科学院青年创新促进会 (批准号: 2020006)、中国博士后科学基金 (批准号: 2021M703460) 和北京市自然科学基金 (批准号: 2212022) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rong@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: yshu@iphy.ac.cn



容晓晖, 中国科学院物理研究所特聘研究员、博士生导师. 主要从事新型钠离子电池正极材料(层状氧化物、磷酸盐、普鲁士蓝等)、固态钠电池(NASICON 固体电解质、新型聚合物固体电解质的设计与合成)研究. 至今已在 Nature Sustainability、Joule、Journal of American Chemical Society、Energy Storage Materials 等国际知名学术期刊上发表学术论文 30 余篇, 申请 20 余项国际和中国发明专利, 参与撰写《钠离子电池科学与技术》, 撰写原创科普文章 50 余篇. 目前担任 ACS Energy Letters 等多个专业杂志的审稿人.



胡勇胜, 中科院物理研究所研究员, 英国皇家化学学会会士/英国物理学会会士, 中国科协十大代表. 先后承担了国家科技部 863 创新团队、国家杰出青年科学基金等项目. 自 2001 年以来, 主要从事先进二次电池的应用基础研究, 立足科学前沿和聚焦国家重大需求, 注重基础与应用, 在钠(锂)离子电池正负极材料、多尺度结构演化、功能电解质材料等方面取得多项创新性研究结果. 在 Science、Nature Energy、Nature Mater.、Joule、Nature Commun.、Science Adv. 等国际重要学术期刊上共合作发表论文 200 余篇, 引用 30000 余次, H-因子 94, 连续 8 年入选科睿唯安“高被引科学家”名录. 合作申请 60 余项中国发明专利、已授权 40 项专利(包括多项美国、日本、欧盟专利). 目前担任 ACS Energy Letters 杂志资深编辑. 最近所获荣誉与奖励包括第十四届中国青年科技奖、国际电化学学会 Tajima Prize、英国皇家学会牛顿高级访问学者等. 开发的钠离子电池技术在第三届国际储能创新大赛中荣获“2019 储能技术创新典范 TOP10”和“评委会大奖”、第九届中国科学院北京分院科技成果转化特等奖、2020 年科创中国·科技创新创业大赛 TOP10、2020 年中关村国际前沿科技创新大赛总决赛亚军、入选 2020 年度中国科学十大进展 30 项候选成果, 合著《钠离子电池科学与技术》专著一本(科学出版社 2020 年出版).

但是, 迄今为止在层状氧化物正极材料中仍有两大挑战亟需解决, 一是在较高电压充电态下层状结构很难维持稳定, 限制了可以稳定可逆脱出/嵌入的 Na^+ 的含量, 从而很难兼顾高能量密度和长循环寿命这两大指标; 二是一部分性能优异的层状氧化物在初始态呈现出缺钠态, 如 $\text{Na}_{2/3}\text{TMO}_2$. 缺钠的初始相往往为 P2 相结构, 虽然该结构的材料在钠离子脱出/嵌入过程中展现出相比于 O3 相结构较好的稳定性和钠离子导通性, 但是缺钠的特性降低了他们首周的充电容量, 尤其是与不含钠离子的负极材料匹配全电池时限制了有效比容量的发挥, 因此需要预钠化. 本文将详细介绍钠离子层状

氧化物材料组成、结构和性能之间的联系, 尤其是高电压下的结构转变及其对材料电化学性能的影响, 希望能为将来设计和优化新型高能量密度钠离子层状氧化物正极材料提供指导和借鉴.

2 钠离子层状氧化物正极材料简介

2.1 钠离子层状氧化物正极材料常见晶体结构

目前钠离子层状过渡金属氧化物正极材料的通式为 Na_xTMO_2 , 随着 Na^+ 含量的变化形成不同结构, 常见的结构有 O3, P3, O'3 和 P2 相, 如图 1 所示. 其中过渡金属位置可以由各种金属离子(如 Li, Na, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Ir, Ru 等)占据, 这些金属离子的核外电子排布、氧化态、TM—O 键能差异很大, 并随着 Na^+ 含量的变化构成了不同结构的层状氧化物正极材料. 一般情况过渡金属位的离子与 6 个氧形成 TMO_6 的八面体构型, 共棱连接组成二维过渡金属层, Na^+ 则占据过渡金属层之间的多面体, 构成 TMO_6 层与 NaO_6 层交替分布的层状结构. 20 世纪 80 年代, Delmas 等^[12] 提出了这些晶体结构的命名分类方法, 其中, O 和 P 分别代表着钠离子八面体配位(octahedral)结构和三棱柱(prismatic)配位结构. 数字代表着氧离子堆垛的 TMO_6 八面体层(TMO_6 八面体层通常由上下两种不同的氧层组成, 例如: A 和 B)最少重复层数, 例如 O3 为 ABCABC..., P3 为 ABBCCA..., P2 为 ABBA... 和 O2 为 ABAC... (通常在电极材料电化学脱钠过程中出现). 此外, 一般在字母后面用符号“'”区别材料在原结构基础上晶体对称性降低后的结构(如 O'3), 这通常是因为部分过渡金属离子具有姜-泰勒效应而引起的晶格扭曲. 虽然对称性降低后的结构所属的空间群发生了变化, 但仍可以用此命名区分特征结构. 当符号“'”放置在数字后面时, 一般用来区分与原始材料空间群相同, 但是晶胞参数有较大差别结构(如 O3').

O3 型层状氧化物(图 1(a)) 中的晶格氧以面心立方密堆积(FCC)的形式排列, 过渡金属离子和 Na^+ 交替分层占据其中的八面体位, 并通过共边连接. Na^+ 只有一种晶体学位置 3b(0, 0, 1/2), 如表 1 所示. 以 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 为代表, 属于六方晶系(Hexagonal), 空间群为 $R\bar{3}m$. 如图 2 所示, 除了 Fe

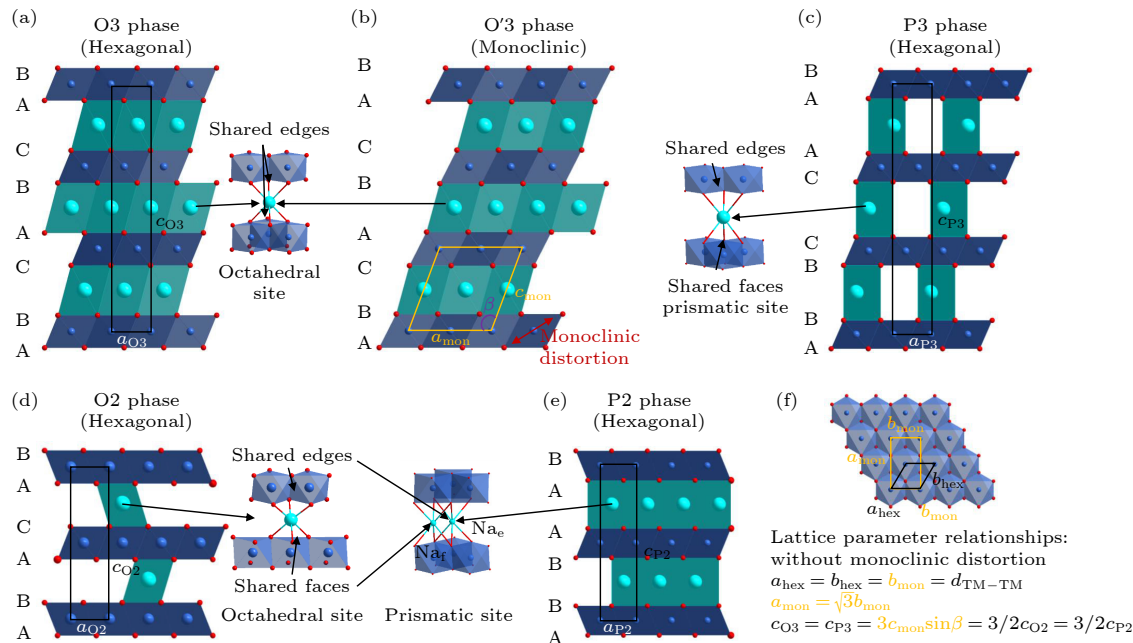


图 1 (a)–(e) 常见钠离子层状材料的晶体结构示意图, 插图为层状结构中过渡金属和钠离子多面体的连接机理示意图; (f) 从垂直于过渡金属层的方向观察六方和单斜结构和晶胞参数的区别和联系

Fig. 1. (a)–(e) Illustrations of crystal structures relevant to the Na⁺ layered oxide cathode materials, insets are the face-sharing schemes of TMO₆ and NaO₆ in the layered structures; (f) the view perpendicular to the layer direction highlighting the relationship between the hexagonal and monoclinic unit cells.

表 1 常见的结构对应的空间群和原子坐标

Table 1. The space groups and corresponding atomic positions of reported structures.

结构	空间群(代号)	原子占位				
		Na _e	Na _f	Na	M	O
O3	<i>R</i> 3̄ <i>m</i> (167)	—	—	3b(0, 0, 1/2)	3a(0, 0, 0)	6c(0, 0, ~0.27)
O'3	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (12)	—	—	2d(0, 1/2, 1/2)	2a(0, 0, 0)	4i(~0.28, 0, ~0.8)
P3	<i>R</i> 3 <i>m</i> (160)	—	—	3a(0, 0, ~0.17)	3a(0, 0, 0)	3a(0, 0, ~0.4)
P2	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> (194)	2d(2/3, 1/3, 1/4)	2b(0, 0, 1/4)	—	2a(0, 0, 0)	4f(1/3, 2/3, ~0.09)
O2	<i>P</i> 6 ₃ <i>mc</i> (186)	—	—	2b(1/3, 2/3, ~0.24)	2b(2/3, 1/3, 0)	2b(2/3, 1/3, ~0.39)

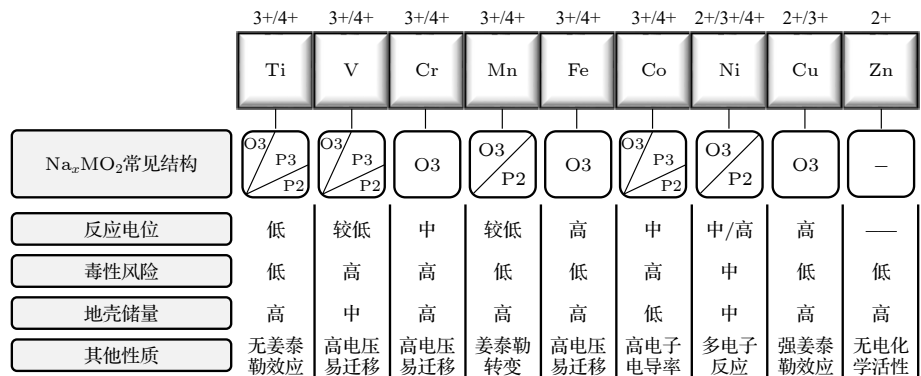


图 2 各种 3d 过渡金属离子在钠离子电池层状氧化物中的特点 [13]

Fig. 2. Comparison of the characteristics of 3d TM used in NIB layered cathode materials [13].

元素以外, 3d 过渡金属中的 Ti, V, Cr 和 Co 也能和 Na 形成一元的 O3 相氧化物. 而一元的 NaMnO₂ 和 NaNiO₂ 的结构则是 O'3 相 (图 1(b)), 空间群为 C2/m, 属于单斜晶系 (Monoclinic). 这主要是

因为 $\text{Ni}^{3+}(3d^7)$ 和 $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ 具有较强的姜泰勒效应, 过渡金属八面体构型发生畸变 (沿着八面体对称的顶点拉伸或者压缩), 最终导致材料从六方晶系转变为单斜晶系. 在 O3 相材料脱钠过程中, 随着过渡金属离子的价态变化而变成有姜泰勒效应的离子, 如 $\text{Ni}^{2+/3+}$, 也会形成 O'3 相^[14]. 当 O3 相中的过渡金属位置由两种或多于两种的离子占据并形成蜂巢有序占位时, 如 $\text{Na}[\text{Na}_{1/3}\text{Ru}_{2/3}]\text{O}_2(\text{Na}_2\text{RuO}_3)$ ^[15,16] 和 $\text{Na}[\text{Na}_{1/3}\text{Ir}_{2/3}]\text{O}_2(\text{Na}_2\text{IrO}_3)$ ^[17], 也会引起晶体的对称性降低, 空间群从 $R\bar{3}m$ 变为 $C2/m$.

P2 相层状氧化物 (图 1(e)) 的 Na^+ 含量一般在 2/3 mol 左右, 钠层中的 Na^+ 以三棱柱的配位方式存在, 过渡金属离子仍以八面体的配位形式并与钠层交替分布. P2 材料也归属于六方晶系, 空间群为 $P6_3/mmc$. 结构中形成两种钠离子位置, 一种与过渡金属八面体共边连接 (Na_e , e 取自 edge 的首字母), 晶体学位点为 2d 位 (2/3, 1/3, 1/4), 另一种与过渡金属八面体共面连接 (Na_f , f 取自 face 的首字母), 晶体学位点为 2b 位 (0, 0, 1/4), 如图 1(e) 所示. 其中 Na_f 位的 Na^+ 因与过渡金属离子面面相接而具有较高静电排斥力, 导致 Na^+ 在该位置的占位率明显低于 Na_e 位置 (约为 Na_e 位占位率的一半). O2 相 (图 1(d)) 通常由 P2 相脱钠后转变形成, 钠离子八面体与过渡金属八面体分别共面和共边连接, 空间群为 $P6_3mc$. P3 相 (图 1(c)) 同样属于六方晶系, 空间群为 $R\bar{3}m$, 过渡金属八面体的排列取向与 P2 相相比多了一种排布方式, 因此钠三棱柱分别与过渡金属八面体共面和共边连接, Na^+ 位置为 $3a(0, 0, \sim 0.17)$.

2.2 钠离子层状氧化物结构预测

钠离子层状氧化物结构丰富, 组成繁多, 为基础科学研究和大规模产业化应用提供了巨大的探索空间和应用潜力, 同时也带来许多不确定性和困难. 因此, 如果有一种可以精确而又简单的方法预测电极材料结构, 将会加速新型层状氧化物的研发. 笔者课题组基于近年来对层状氧化物晶体结构和组成的认识和探索, 提出用“阳离子势”这一参数指导设计合成或优化层状氧化物正极材料. “阳离子势”定义如下^[18]:

$$\Phi_{\text{cation}} = \frac{\overline{\Phi_{\text{TM}}}\overline{\Phi_{\text{Na}}}}{\overline{\Phi_{\text{anion}}}}, \quad (1)$$

其中, $\overline{\Phi_{\text{TM}}}$ 为过渡金属位离子的加权离子势 (离子势为离子所带电荷和半径的比值, 用来衡量离子的表面电荷分布), $\overline{\Phi_{\text{TM}}} = \sum \frac{w_i n_i}{R_i}$, w_i , n_i 和 R_i 分别为 TM_i 离子的化学价态、摩尔含量和离子半径, $\overline{\Phi_{\text{Na}}}$ 为钠离子位离子的加权离子势, 当钠位仅有 Na^+ 时 $\overline{\Phi_{\text{Na}}} = \frac{x_{\text{Na}}}{R_{\text{Na}}}$.

图 3 总结了已经报道的 P2 和 O3 相层状氧化物的阳离子势分布. 仔细观察发现阳离子势可以很好地区分两种结构. 这主要是因为较大的阳离子势表明过渡金属层有一个较大的电子云分布, 使相邻过渡金属层之间的氧氧静电排斥力增加, 形成一个较大的 Na^+ 层间距, 形成 P2 相结构. 当增加钠层中 Na^+ 含量时, 将会增加 Na^+ 和氧负离子间的静电吸引力, 降低过渡金属层间的排斥力, 更容易形成 O3 相结构. 因此, 根据典型的 P2 和 O3 相组成的例子, 可以得到区分两相结构的分界线, 使得研究人员能够提前预测设计组成的层状堆叠结构.

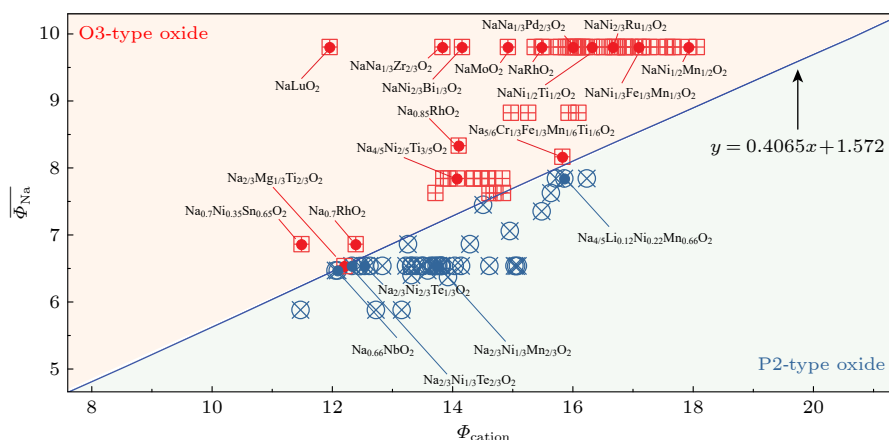


图 3 已报道的 P2 相和 O3 相中层状氧化物的阳离子势^[18]

Fig. 3. Cationic potential of representative P2- and O3-type Na-ion layered oxides^[18].

3 钠离子层状氧化物常见结构演变

早在 20 世纪 80 年代, 对层状氧化物 ATMO₂ (A 代表 Li 和 Na) 插层化学的发现, 大大加速了锂离子电池的商业化. 自此, 研究者投入大量精力研究理解碱金属离子如何可逆地脱出/嵌入 ATMO₂ 材料, 因为这直接影响到能否利用其最大理论比容量 (LiCoO₂ 约 275 mAh/g, NaCoO₂ 约 235 mAh/g). 目前常见的结论是, 在碱金属脱出量较小时, A_xTMO₂ (0.4 < x < 1.0) 的碱金属层层间距逐渐增加, 这主要是因为碱金属离子脱出后, 对氧氧之间的屏蔽效应减弱, 导致相邻 TMO₂ 层的氧离子之间的库仑排斥力增强. 但是, 当碱金属离子半径较大时, A-A 排斥力的作用要明显强于 O-O 排斥力, 从而形成 O 到 P 相的转变. 理想情况下具有相同离子半径的阴阳离子时, 三棱柱配位和八面体配位的 O-O 间距如图 4 所示, 由于三棱柱配位的氧负离子是面接, O-O 间距相比八面体配位明显变小. 因此实际情况下 P 相碱金属层的层间距将显著增大, 引起更大的晶胞体积形变.

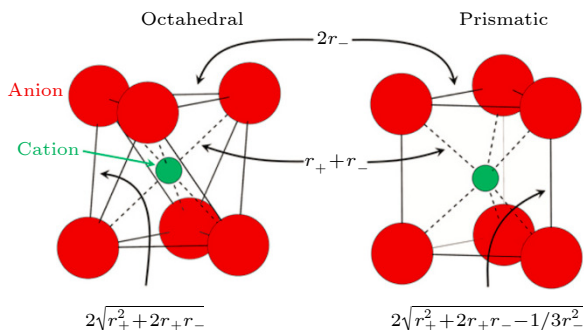


图 4 当碱金属阳离子和阴离子离子半径分别相同时 O 和 P 型配位环境中的阴离子距离对比^[19]

Fig. 4. Comparison of anion-anion distances in O- and P-type coordinations assuming the same cation and anion radii^[19].

在 A⁺深度脱出时 (0.0 < x < 0.4), 价态升高的 TM 离子使得 TM-O 键的共价性增加, 因此氧离子上的负电荷会减少. 该情况下, O-O 范德瓦耳斯力不足, 导致碱金属层层间距急剧减小或坍塌, 并且在充电结束时引起较大的体积形变, 甚至造成晶格扭曲、过渡金属迁移或堆叠层错, 长循环过程中一般会进一步引发裂纹和相分离/相剥落. 下文将以典型的模型材料, 介绍 O3 相和 P2 相层状材料在电化学过程中常见的结构转变行为.

3.1 O3 相转变

在 O3 相材料中, NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 材料具有代表性, 该材料相变过程复杂几乎涵盖了 O3 相的所有结构转变, 适合于分析 O3 相发生的相转变类型. 图 5(a) 给出了 O3-NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 在不同充电截止电压范围内的充放电曲线. 在 2.2—3.8 V 内循环时, 可以获得 125 mAh/g 的可逆比容量, 当充电截止电压为 4.5 V 时, 有 185 mAh/g 的可逆比容量, 表明有更多 Na⁺可逆地脱出/嵌入该材料的晶体结构. Komaba 等^[20] 首先通过非原位 XRD 表征了 O3-NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 在脱钠时的结构转变, 如图 5(b) 所示. 首先发现在初始脱钠过程中位于 17°(2θ) 的 O3 相 (003) 衍射峰劈裂成两个峰, 说明有新的结构生成. 通过对 XRD 特征峰辨别发现新相为单斜的 O'3 相, 最明显的特征是 O3 相 (104) 衍射峰劈裂形成 O'3 相的 (20 $\bar{2}$) 和 (111) 衍射峰, 该演变主要是由晶格扭曲导致的晶体对称性下降. 当脱出约 0.3 mol 的 Na⁺时, 发现 O'3 相的衍射峰逐渐减弱, P3 相形成, P3 相和 O3 相最大的不同是 (104) 衍射峰显著下降而 (105) 衍射峰增强. 当 Na⁺脱出 0.5 mol 时, P3 相发生晶格扭曲转变为单斜的 P'3 相 (类似 O3 相向 O'3 相的转变), P3 的 (105) 衍射峰劈裂为 P'3 的 (201) 和 (11 $\bar{2}$) 衍射峰. 在深度脱钠 (Na⁺脱出 0.6—1.0 mol) 时, XRD 图谱在 2θ 为 12.7, 25.3 和 37.2°时出现新的衍射峰. 虽然作者认为该脱钠相为 P3''相, 但是此处可能为脱钠态材料的吸水相, 主要是由非原位测试过程中极片暴露在环境中导致的. 后续 Sathiya 等^[21] 的原位 XRD 测试发现不一样的结果, 如图 5(c) 所示, 电极材料在 4.2 V 左右的充电平台发生了 P 相再到 O 相的演变 (图中区域 2). 新生成的 O 相的 (003) 衍射峰位于较高角度 (约 20.3°), 说明钠层层间距急剧减小, 不利于材料的结构稳定性和循环性能.

图 6 展示了 O3 相的晶体结构转变示意图, 理想情况下 O3 相和 O'3 相的晶胞参数满足图 6(b) 中的矩阵关系, 实际上 O'3 相晶胞参数 a 与 $\sqrt{3}$ 的比值约为 2.89 Å (1 Å=0.1 nm), 比 b 值小 1.5%, 表明过渡金属层层间出现明显的晶格扭曲. 电极材料从 O 型到 P 型的相变一般在室温恒电流脱钠的条件下. 因此, 在晶胞中完成相变的唯一可能的方法是依据最小作用原理的层间滑动, 而不是层的旋转或 TM-O 共价键断裂. 因为在层间旋转过程中,

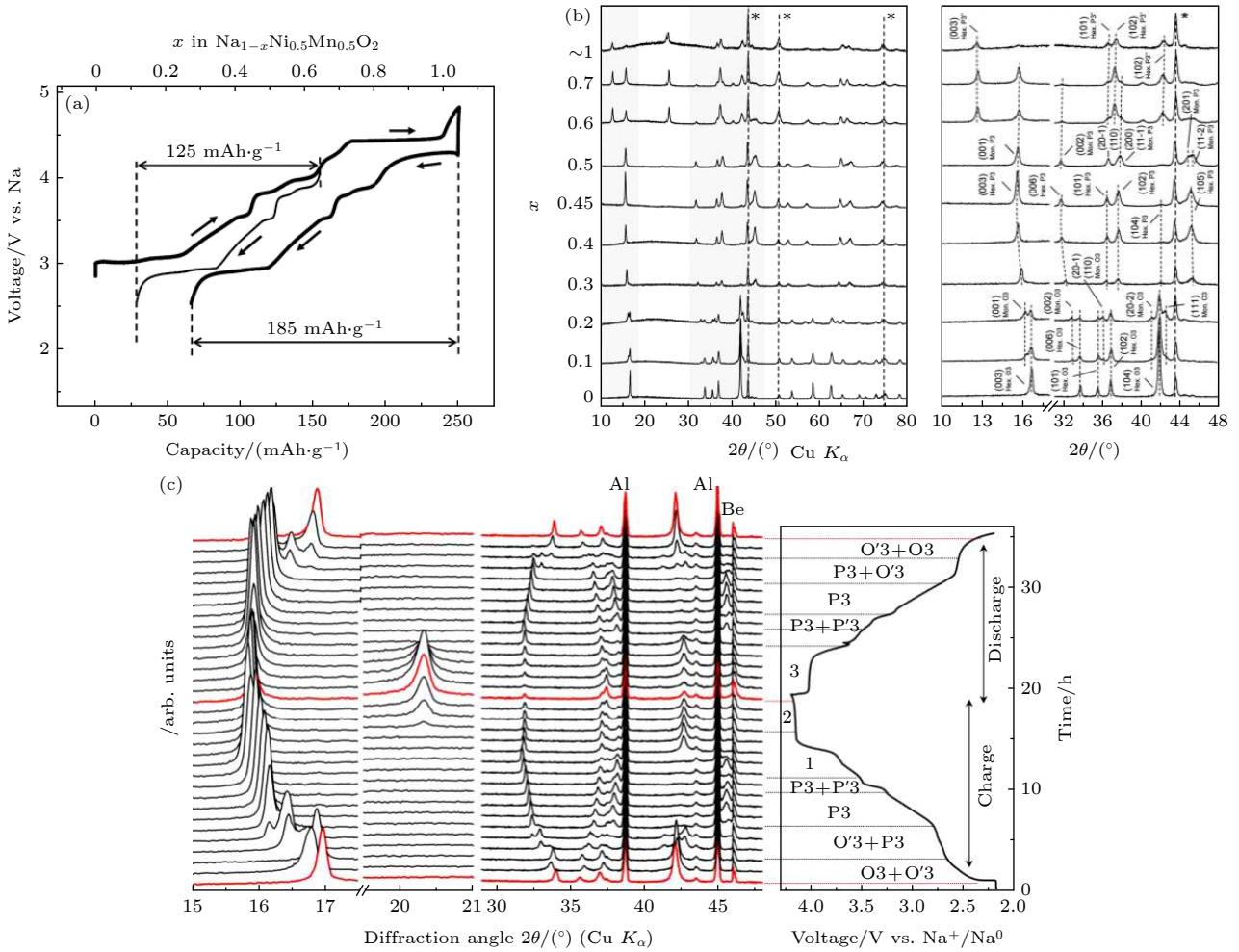


图 5 (a) $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料在 2.2—3.8 和 2.2—4.5 V 电压范围内的首周充放电曲线^[20]; (b) $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 电极的非原位 XRD 图谱^[20], 星号代表集流体镍网的衍射峰; (c) $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料首圈在 C/20C 倍率下充放电过程中的原位 XRD 图谱^[21]

Fig. 5. (a) Initial charge-discharge curves of the $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cell at a rate of 1/50C (4.8 mA/g) in the voltage ranges of 2.2–3.8 and 2.2–4.5 V versus sodium metal; (b) ex situ XRD patterns of the $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ^[20], asterisks show a nickel mesh used as a current collector; (c) in situ XRD patterns of the $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ material at C/20 rate^[21].

远离旋转中心的原子需要移动很长的距离, 并伴随着化学键的断裂, 而化学键断裂通常在较高的温度下. 因此, O3 向 P3 的转变主要通过过渡金属层滑移, 具体地 CA 氧层配位的过渡金属层滑移方向为 $1/3\mathbf{a}+2/3\mathbf{b}$ (其中 \mathbf{a} , \mathbf{b} 分别代表着六方晶系空间点阵的基向量), BC 氧层配位的过渡金属层滑移方向为 $2/3\mathbf{a}+1/3\mathbf{b}$, 最终形成钠层三棱柱型的配位形式, 晶格氧排布为 ABBCA.... 同时, 晶格扭曲在新的配位形式下得到缓解. 但随着脱钠的进行, 姜泰勒效应引起的晶格扭曲再次显现出来 (形成 P'3 相). P3 相和 P'3 相的晶胞参数对称性满足图 6(c) 中的矩阵关系. P'3 相晶胞参数 $a/\sqrt{3}$ 与 b 值只差约为 0.5%, 说明晶格扭曲程度与 O'3 相比明显较弱.

充电到 4.2 V 的电压平台时, 层间钠离子不

足 0.4 mol, 为了避免氧离子面面相接, 过渡金属层再次滑移形成 O 相结构. 然而对 P3 相有两个滑移方向可以选择, 如图 7(a) 所示, 分别为 $\{\alpha\}=\{2/3\mathbf{a}+1/3\mathbf{b}, -1/3\mathbf{a}+1/3\mathbf{b}, -1/3\mathbf{a}-2/3\mathbf{b}\}$ 和 $\{\beta\}=\{1/3\mathbf{a}+2/3\mathbf{b}, 1/3\mathbf{a}-1/3\mathbf{b}, -2/3\mathbf{a}-1/3\mathbf{b}\}$. 滑移方向 α 倾向于让过渡金属离子与上层毗邻的过渡金属离子 ($z+1/3$) 面面接触, 而滑移方向 β 倾向于让过渡金属离子与下层毗邻的过渡金属离子 ($z-1/3$) 面面接触. 点阵中由于没有垂直于 c 轴的镜像平面, 因此上下不同的滑移方向影响很大. 例如在 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 体系中高电压区域就出现明显不同的相转变, 分别为 P3-O1 和 P3-O3', 另外在 $\text{NaFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 材料中却发现 P3-OP2 的相转变. 下文详细介绍较低钠含量时 P3 相向 O 相转变的各种转化类型.

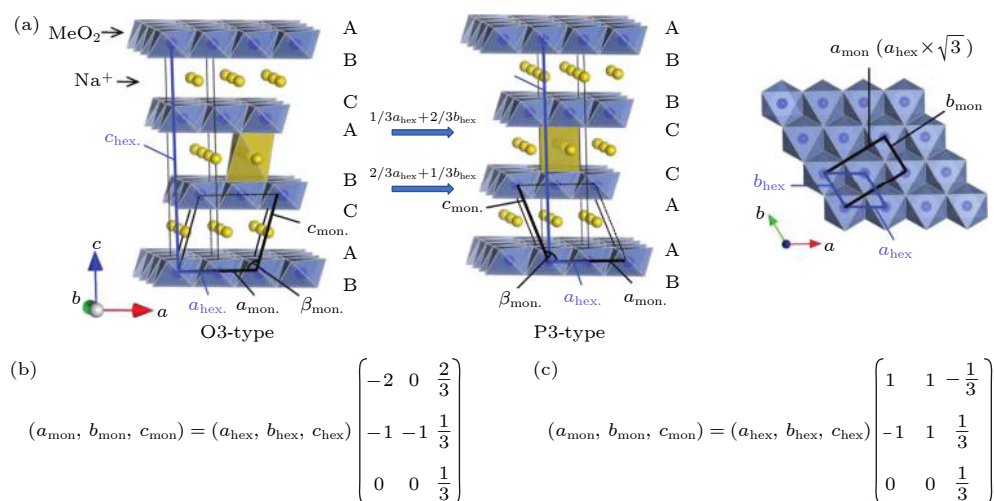


图 6 (a) $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 电极的晶体结构转化示意图; (b) O3 和 O'3 相之间的转化关系; (c) P3 和 P'3 相之间的转化关系^[20]

Fig. 6. (a) Schematic illustrations of the crystal structure of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$; (b) the transforming relationship between O3 and O'3; (c) the transforming relationship between between P3 and P'3^[20].

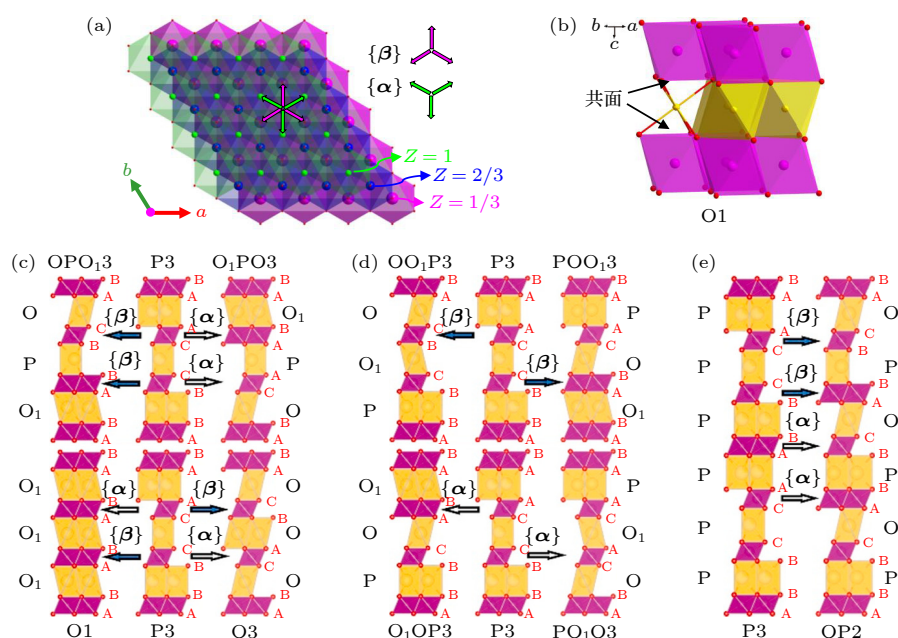


图 7 (a) P3 相过渡金属层可能的滑移方向 α 和 β ; (b) O1 相的晶体结构示意图; (c) 通过 α 和 β 滑移 P3 相向 O3, O1, OPO_3 和 O_1PO_3 相的转变示意图; (d) 通过 α 和 β 滑移 P3 相向 OO_3 , O_1OP_3 , POO_3 和 PO_1O_3 相的转变示意图; (e) 通过 α 和 β 滑移 P3 相向 OP_2 相的转变示意图. 晶体结构观察方向为 $[100]$, 钠位为黄色多面体, 过渡金属位于紫色八面体, 结构示意图中没有考虑晶胞参数的变化^[19]

Fig. 7. (a) P3 phase TM layer displacement vectors α and β ; (b) schematic illustrations of the crystal structure of O1 phase; (c) phase transitions from P3 to O3, O1, OPO_3 and O_1PO_3 via shifting α and β ; (d) phase transitions from P3 to OO_1P_3 , O_1OP_3 , O_1OP_3 and POO_1P_3 via shifting α or β ; (e) phase transition from P3 to OP2 via shifting α and β . All structures viewed along [100] direction, all cell parameters changes have been ignored and TM octahedra are shown in purple and all Na sites in yellow^[19].

假设 P3 相中有两层过渡金属层可以滑移, 总共有 4 种组合 $\{\beta\}\{\beta\}$, $\{\alpha\}\{\alpha\}$, $\{\alpha\}\{\beta\}$ 和 $\{\beta\}\{\alpha\}$ 分别形成 OPO_1P_3 , O_1PO_3 , O_3 和 O_1 结构, 如图 7(c) 所示. O_1 , P 和 O 分别代表 O_1 , P3 和 O_3 结构的原子层排布, 其中 O_1 相晶格氧排列方式为 ABAB...,

钠八面体与毗邻的过渡金属八面体共面连接, 钠层层间距减小, 如图 7(b) 所示. 假设 P 相中仅有一层过渡金属层可以滑移, 同样有 4 种组合 $\{\alpha\}_{1/3}$, $\{\alpha\}_{2/3}$, $\{\beta\}_{1/3}$ 和 $\{\beta\}_{2/3}$ (角标 1/3 和 2/3 代表滑移层的 z 位置) 形成 PO_1O_3 , O_1OP_3 , POO_1O_3 和 OO_1P_3

结构, 如图 7(d) 所示. 由于在六方晶系中 OPO_3 , PO_3 和 O_1PO_3 以及 O_1PO_3 , POO_3 和 OO_3 是等效的, 因此根据最小作用原理仅通过一次的 $\{\alpha\}$ 或 $\{\beta\}$ 滑移就可以实现 P3 向 OPO_3 或 O_1PO_3 的转变. 另外, 假如在 P3 相两个沿 c 轴方向的单胞中同时发生 4 次滑移, 则可以实现 P3 到 OP2 相的转变, 如图 7(e) 所示.

上述相变中最大的不同点在于 O1 和 O3 相结构的比例, 而 O3 和 O1 相主要由金属离子和配位离子之间键的离子性/共价性决定的. 例如在 Li_xTiS_2 中过渡金属-阴离子 (TM-X) 更强的共价键性, 使其在不同 Li^+ 含量中都以 O1 结构稳定存在. 在 Li_xNiO_2 体系中, $x < 0.3$ 时 Ni-O 键较强的共价性使空间效应的作用超过 O-O 间静电排斥力的作用, 完全脱锂态的 NiO_2 以 O1 型结构存在 [22]. 因此可以推断在较低钠含量的充电态下, 随着过渡金属-氧键的共价性的增强, 稳定的电极材料结构倾向性排序为 $\text{OP2} < \text{O3}' < \text{OPO}_3 = \text{O}_1\text{PO}_3 < \text{O1}$, 也就表明钠层层间距缩聚会越来越严重. 因此可以通过调整过渡金属与氧的共价性, 使最终的结构尽量避免向 O1 相转变.

O3 型的 Na_2RuO_3 材料跟一般的 O3 相材料

相比, 则展现出不同的相变过程 [15,23]. 该材料跟富锂锰基材料 Li_2MnO_3 相似, 过渡金属层的 Na^+ 伴随着氧离子的氧化还原可以可逆地脱出/嵌入, 因此显现出不同的结构转变. 从图 8(a) 中的原位 XRD 图谱可以看出充放电过程中该正极主要经历了 $\text{O3-Na}_2\text{RuO}_3$, $\text{O1-Na}_1\text{RuO}_3$ 和 $\text{O1}'\text{-Na}_{1/2}\text{RuO}_3$ 之间的两个两相转变. 在第一个充电平台 (2.7 V) 发生的是 $\text{O3-Na}_2\text{RuO}_3$ 和 $\text{O1-Na}_1\text{RuO}_3$ 之间的两相转变. $\text{O1-Na}_1\text{RuO}_3$ 的晶格氧以 ABAB... 的形式排布, 蜂巢有序分布的 $[\text{Ru}_{2/3}\square_{1/3}]\text{O}_2$ 和 $[\text{Na}_{2/3}\square_{1/3}]\text{O}_2$ (\square 为空位) 层交替排布. 在 O1 相中钠层的 NaO_6 八面体和过渡金属层共面相接. 此时, 钠层的钠离子与过渡金属层中的 Ru^{5+} 和 \square 之间分别存在较强的库仑斥力和库仑吸引力, 会导致过渡金属层的滑移更倾向于让钠层的 NaO_6 八面体与过渡金属层的空位八面体相接 (图 8(c)). 最终导致初始 O3 相自由的堆叠方式 (有堆叠层错) 向有序排布转变. 但是局域稳定的 $\text{Na}^+\text{-}\square\text{-Na}^+$ 构型, 导致 O1 相中仍有层错存在. 在第 2 个充电平台时, 新相 $\text{O1}'\text{-Na}_{1/2}\text{RuO}_3$ 是由 $\text{O1-Na}_1\text{RuO}_3$ 转变形成的, 钠层层间距从 5.21 Å 减小到 4.91 Å. 此时 O1' 相的过渡金属层和钠层占位情况为蜂巢有序的 $[\text{Ru}_{2/3}\square_{1/3}]\text{O}_2$

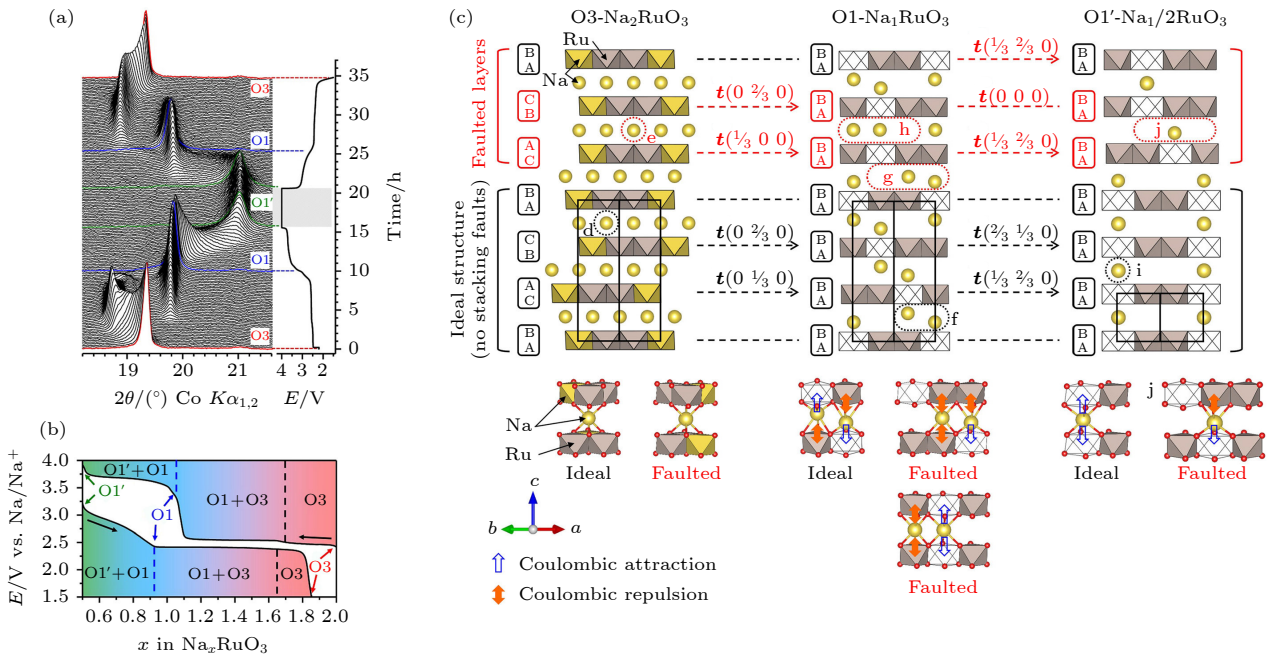


图 8 (a) Na_2RuO_3 的原位 XRD 图谱和充放电曲线; (b) 根据原位实验确定的随钠含量变化的相图; (c) 库仑力对 $\text{Na}_{2-x}\text{RuO}_3$ 材料自有序过程的机理演示 [23]

Fig. 8. (a) XRD patterns tested in situ during the first cycle of Na_2RuO_3 with the corresponding cycling curve; (b) phase diagram as determined from the in situ experiment as a function of the sodium content; (c) coulombic forces and resultant self-ordering in $\text{Na}_{2-x}\text{RuO}_3$ [23].

和 $[\text{Na}_{1/3}\square_{2/3}]\text{O}_2$, $\square-\text{Na}^+-\square-\text{Na}^+$ 构型进一步平衡静电作用. 因此过渡金属层排布更加有序, 堆叠层错消失. 放电过程则为完全相反的过程. 相似的结构转变也在 Na_2IrO_3 ^[17] 中存在.

除了过渡金属层的整体滑移之外, 金属离子在充电过程中也有可能迁移到相邻的碱金属层中. 因此层状材料在充电态下的结构稳定性有时与金属离子的迁移密切相关, 并有可能影响到电化学性能. 特别是, 脱出/嵌入 Na^+ 时不可逆的过渡金属离子迁移可能导致材料的热稳定性下降, 进一步导致容量和电压迅速衰减. 在锂离子层状材料中, 由于 Li^+ 和金属离子的离子半径接近, 阳离子迁移行为十分普遍. 钠离子的离子半径较大, 因此充电时金属离子的迁移主要发生在 O3 型层状氧化物中, 例如 O3- NaTiO_2 ^[24], O3- NaVO_2 ^[25], O3- NaCrO_2 ^[26] 和 O3- NaFeO_2 ^[27].

图 9(a) 和 9(b) 给出了 NaFeO_2 和 NaCrO_2 电极在不同电压范围内的充放电曲线. 可以发现随着充电截止电压的提升, 材料的放电比容量却在下降. 当充电截止电压设置到 4.5 V 时, 两个材料的放电比容量几乎接近于 0, 表示结构可逆性遭到严重的破坏. Komaba 等^[26] 进一步结合原位 XRD 表征研究发现 NaCrO_2 电极在充电初始过程中主要经历 O3-O'3-P'3 的相变, 当充电到 3.8 V 的平台时 (将近脱出 0.7 mol 的钠离子), 出现 P 相向 O 相的相变, 但形成的 O 相结构中铬离子不是完全占据过渡金属八面体的位置. 这表示铬离子发生了一定的迁移, 初步推测铬离子可能占据了钠层的四面体位或八面体位. 图 9(c) 给出了铬离子占据不同位置的 XRD 模拟图谱, 发现充电末态的 XRD 图谱与铬离子同时占据钠层的八面体位置和四面体的拟合 XRD 图谱相一致. 结合 DFT 计算结果, 研究人员提出当 Na^+ 脱出超过 0.5 mol 时, P 相结构开始变得不稳定并通过过渡金属层滑移形成 O3'型结构. 进一步铬离子会从过渡金属八面体位通过钠层的四面体位迁移到钠层中的八面体位, 如图 9(e) 所示. 由于该过程不可逆, 导致可逆容量的损失. 在 NaFeO_2 体系中, 研究人员^[28] 发现当 Na^+ 大概脱出 0.5 mol 时铁离子开始迁移, 如果迁移量较少 (例如充电到 3.6 V), Na^+ 可以回嵌并促使铁离子迁移回初始位置. 但是当铁离子迁移较多超过一定的门槛 (如充电到 4.0 V), 材料结构更倾向于形成“X”相 (未定义的相结构), 钠离子脱嵌可逆性

降低且极化增加, 大部分铁离子也不能回到初始位置, 从而造成容量的急速衰减.

图 10 总结了 O3 型钠离子层状正极材料在脱嵌钠过程中常见的充放电曲线, 以及对应的结构转变行为. 其中, 4.0 V 以下电压内出现的六方晶系向单斜晶系的转变可以通过过渡金属替代或掺杂消除. 当充电到 4.0 V 以上时, P 相向 O1 相的转变和过渡金属离子迁移也可以通过过渡金属替代得到一定的缓解, 形成晶胞参数变化较小的 OPn 和 O3''相. 但是该区域的结构转变对材料电化学性能的影响远高于低电压下结构转变对材料综合性能的影响, 并决定着该类型材料较高的能量密度是否能得到高效利用, 因此需要深入的研究.

3.2 P2 相转变

钠离子 P2 相层状电极材料, 在充放电过程中经历的相变过程主要有: 1) P2 相范围内的 Na^+ /空位有序无序转变; 2) 深度脱钠后 P2 相向 O2, OP4 或者“Z”相的转变; 3) 额外嵌钠时 P2 相向 P'2 相的转变. 下面我们主要以 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 为例, 介绍相变的详细过程.

图 11(a) 展示了 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 电极材料在 2.0—4.5 V 电压区间内的充放电曲线. 其放电比容量约 160 mAh/g, 接近理论比容量 173 mAh/g, 证明结构中的 Na^+ 几乎可以实现全部的可逆脱出/嵌入. 与 O3 相相比, P2 相材料明显具有更高的工作电压, 这主要是因为缺钠和晶格氧不同的构型造成的. 笔者课题组在 $\text{P2-Na}_{0.68}\text{Cu}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 中首次发现了 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 氧化还原电对在钠离子氧化物中具有电化学活性^[31], 为后续的材料设计和组成优化提供了更多可能. Lu 等^[32] 首先通过原位 XRD 测试研究了 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 在脱钠过程中的结构转变, 如图 11(b) 所示. 从 XRD 图谱的改变, 可以发现在初始脱钠过程 (充电到 3.9 V) 中 P2 相的 (00 l) 和 (10 l) 衍射峰先向低角度偏移, 而 (110) 和 (112) 衍射峰向高角度偏移, 表明随着 Na^+ 的脱出晶胞参数 c 增大 a 减小, 结构仍保持 P2 相. 虽然 XRD 图谱没有发现新的结构出现, 但是充放电曲线两个明显的平台表明可能存在两相转变. 后续深入的研究也确实发现在 Na^+ 含量为 2/3, 1/2 和 1/3 时存在不同的 Na^+ 和空位有序排布的结构, 后面会详细介绍. 当 Na^+ 脱出约 1/3 时, 电压曲线到达 4.2 V 左右的平台, 位于

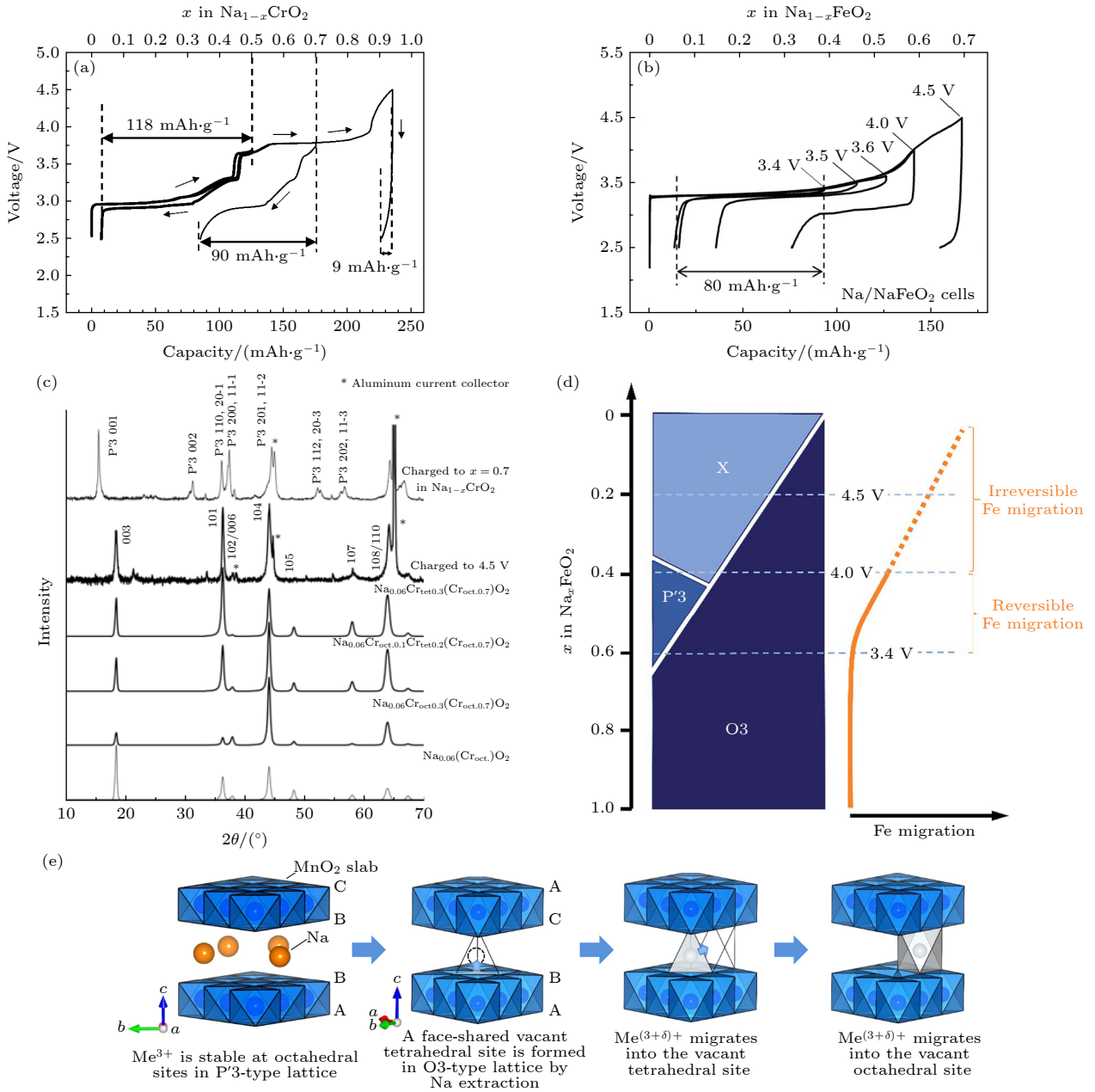


图 9 (a) $\text{O}3\text{-NaFeO}_2$ 和 (b) $\text{O}3\text{-NaCrO}_2$ 电极在不同充电截止电压的充放电曲线^[26,27]; (c) 充电至高电压时 $\text{Na}_{1-x}\text{CrO}_2$ 材料模拟和测试的 XRD 图谱; (d) Na_xFeO_2 材料在钠离子脱出过程的相图和铁迁移示意图^[28]; (e) 脱钠过程中过渡金属离子迁移机理示意图^[29]

Fig. 9. Charge-discharge curves of (a) NaFeO_2 and (b) NaCrO_2 cathode^[26,27]; (c) simulated and observed XRD patterns of $\text{Na}_{1-x}\text{CrO}_2$ cathode charged to high voltage; (d) scheme of phase evolution and iron migration upon sodium extraction in Na_xFeO_2 ^[28]; (e) a proposed mechanism of Me^{n+} (Metal ion) migration process on the desodiated process^[29].

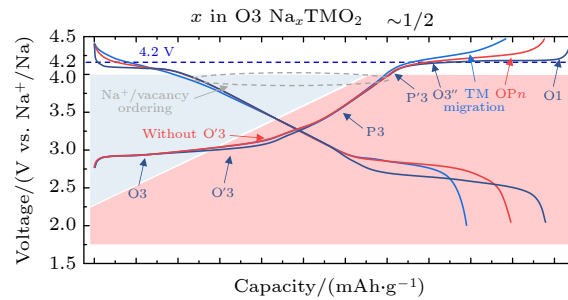


图 10 充放电过程中 $\text{O}3$ 型材料的结构演变汇总^[30]

Fig. 10. Summary of structure evolution for $\text{O}3$ -type materials during the charge-discharge process^[30].

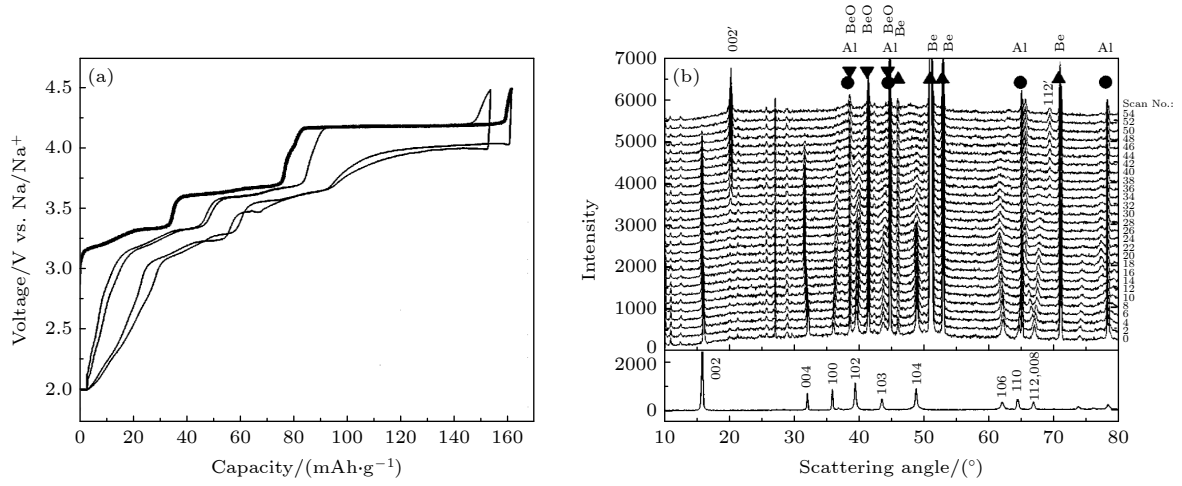


图 11 (a) P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的充放电曲线; (b) P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 首周充电过程中的原位 XRD 图谱^[32]
 Fig. 11. (a) Charge-discharge curve of P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$; (b) XRD patterns measured during the first charge of the P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ cathode in situ cell^[32].

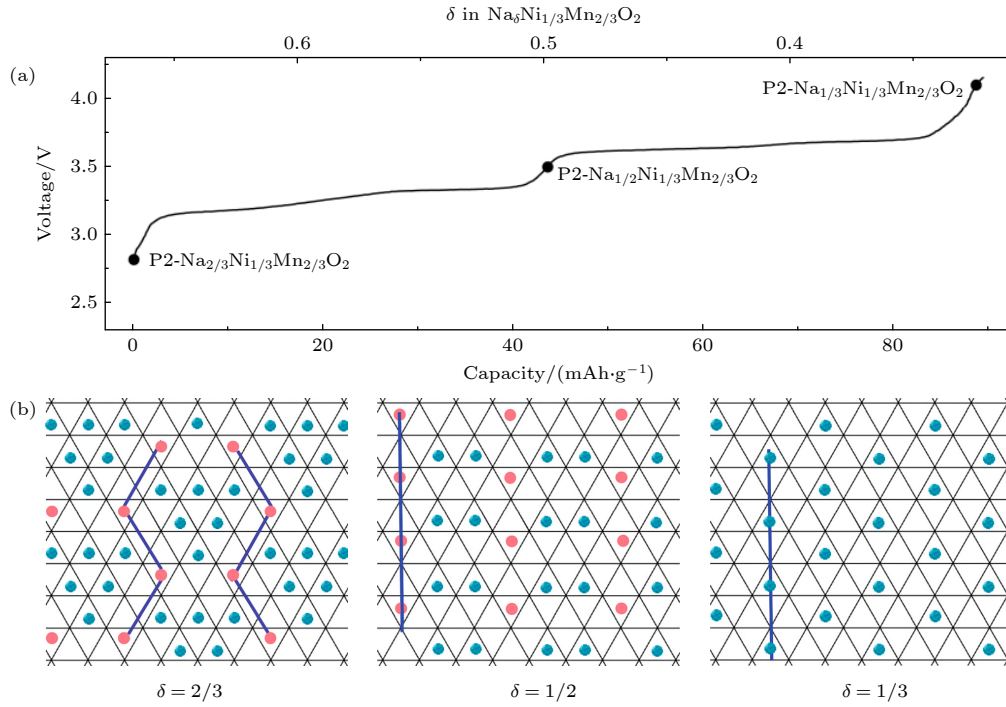


图 12 (a) P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的典型充电曲线; (b) P2- $\text{Na}_\delta\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 层内三棱柱位置钠离子/空位有序排布示意图 (蓝色球代表占据 Na_e 位钠离子, 粉色球代表占据 Na_f 位钠离子)^[33]
 Fig. 12. (a) Typical charge profiles of P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$; (b) in-plane Na^+ /vacancy orderings of P2- $\text{Na}_\delta\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ in the triangular lattice (blue balls: Na-ions on Na_e sites, pink balls: Na-ions on Na_f sites) ^[33].

21°和 70°左右的新的衍射峰 (002') 和 (112') 出现, 说明有新的相形成. 同 O3 相高电压区域的结构转变类似, P2 相在高电压态也发生了 P 相向 O 相的转变, 并伴随着巨大的体积收缩 (约 23%), 不同的是新相的结构为 O2 结构. 较大的体积变化降低电极材料的电子电导和结构稳定性, 导致材料的循环性能严重下降.

针对 3.4 V 和 3.6 V 两个电压平台产生的原因, Meng 等^[33] 研究发现在 Na^+ 含量为 2/3, 1/2 和 1/3 时, 钠层存在钠离子/空位有序, 从而形成特定钠含量下稳定存在的相. 这主要是层内 Na^+ - Na^+ 的排斥力和层间 Na^+ - TM^{n+} 的排斥力 (主要来自 Na_f 位) 相互作用的结果, 如图 12 所示. 在初始态即钠含量为 2/3 时, Na_f 位的 Na^+ (约占据总 Na^+

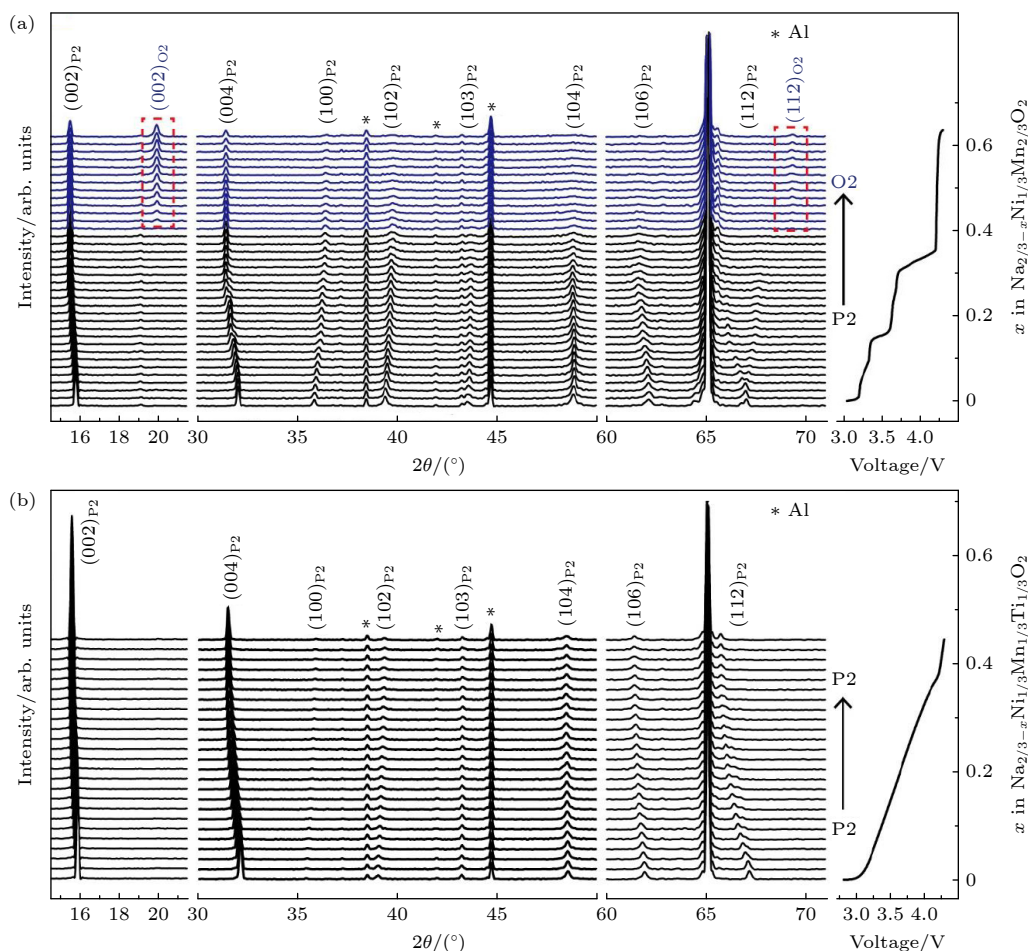


图 13 (a) P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 和 (b) P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{O}_2$ 电极在 2.5—4.3 V 电压范围内首周充电过程中的原位 XRD 图谱^[34]

Fig. 13. In situ XRD patterns of (a) P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ and (b) P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{O}_2$ electrodes during the first charge between 2.5 and 4.3 V^[34].

含量的 1/3) 间距为 $2a_{\text{hex}}$ 并以“large zigzag”形式分布. Na^+ 含量为 1/2 时, Na_f 和 Na_e 位的 Na^+ 以 1:2 的比例呈队列状排布. Na^+ 含量为 1/3 时, 两种占位的 Na^+ 以 1:1 的比例呈队列状分层交替排布.

Wang 等^[34] 通过对 P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 材料进行 Ti^{4+} 替代, 合成组成为 P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{O}_2$ 的材料, 研究发现: Ti^{4+} 替代一方面可以有效抑制 Na^+ /空位有序, 使替代后的材料在较宽的电压区间内仅发生 P2 单相固溶反应 (见图 13); 另一方面降低材料中两种不同占位的 Na^+ 的占位能, 使 Na^+ 具有更好的扩散性能. 替代后的材料因此展现出平滑的充放电曲线, 并具有出色的循环性能和倍率性能.

由于 P2 相材料本身处于缺钠状态, 在首周放电过程中如果继续放电到较低电压下, 如 1.5 V 时, 会有额外的 Na^+ (一般来自钠金属负极) 嵌入到晶体结构内. 图 14 显示在 1.5—4.0 V 电压范围内

P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 可以实现 151 mAh/g 的放电比容量, 1.75 V 左右的电压平台贡献了将近 70 mAh/g 的放电比容量, 主要是由 Mn^{4+} 还原为 Mn^{3+} 提供电荷补偿^[35]. 大量具有姜泰勒效应的 Mn^{3+} 离子, 导致过渡金属八面体畸变, 形成晶格扭曲的 P'2 相结构 (空间群为 $Cmcm$). 同样的现象也会出

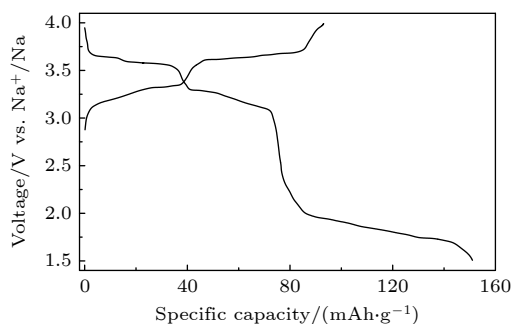


图 14 P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 电极在 1.5—4.0 V 电压范围内的首周充放电曲线^[35]

Fig. 14. Initial charge-discharge curves of P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ in the voltage of 1.5–4.0 V^[35].

现在 P2- $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ ^[36] 材料中, $\text{Mn}^{4+/3+}$ 氧化还原中心往往具有较低的工作电压, 会显著降低体系的能量密度, 而且姜泰勒效应会破坏层状结构的稳定性并降低循环性能, 因此该氧化还原电对的应用仍然需要进一步合理设计与优化.

图 15 展示了 P2 相在高电压区域向 O 相转变的结构示意图. 在 P2 相中临近的过渡金属层之间面面相接, 所以 P2 相过渡金属层仅有一个可滑移的等效滑移方向, 如图 15(a) 所示, 为 $\{\gamma\} = \{2/3a + 1/3b, -1/3a + 1/3b, -1/3a - 2/3b, 1/3a + 2/3b, 1/3a - 1/3b, -2/3a - 1/3b\}$. P2 相单胞中仅有两层过渡金属层, 仅需一个过渡金属层滑移, 就可以实现向 O2 相的转变, 如图 15(b) 所示. 但是, 当沿 c 轴方向的两个单胞中相邻的过渡金属层同时协同发生滑移时, 则会形成 OP4 结构 (P2 相和 O2 相交替排布), 如图 15(c) 所示. 当更多的过渡金属层协同参与滑移时, 还会产生更加复杂的 P2 和 O2 共生相, 一般称作“Z”相. 研究表明最终形成 Z 相或者 OP4 相的材料, 体相的 Na^+ 含量相对较大, 充电比容量较小, 结构可逆性相对较好. 说明体相 Na^+ 的含量对结构的稳定性至关重要, 因此一方面可以通过提高初始材料的 Na^+ 含量 (即设计高钠含量的 P2 相), 使其体相 Na^+ 含量在充电末态保持相同的情况下提供更多稳定的放电比容量; 另一方面通过优化组成设计, 使其在高脱钠情况下的结构稳定性能够得到有效保持. 例如, 笔者课题组设计了一种 P2- $\text{Na}_{0.72}\text{Li}_{0.24}\text{Mn}_{0.76}\text{O}_2$ 材料, 通过原位和非原位 XRD 表征技术发现该材料在 4.5 V 的充电态仍保持 P2 结构, 透射电子显微镜表征显示仅在材料颗粒的边缘处发现少量 O2 相结构^[37]. 这主要是因为充电过程中 O^{2-} 被氧化成 O^\cdot 等, 能够降低过渡金属层之间的静电排斥, 使充电态结构维持在 P2 相. 但是一些其他氧离子参与电荷补偿的材料, 如 $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ^[38], $\text{Na}_{2/3}\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ^[39] 等, 还是有一定程度的 P2 向 OP4, Z 或者 O2 相的转变.

近日, 笔者课题组^[40] 结合球差电镜及第一性原理计算等方法, 通过比较两种带状有序 (Li^+ 和过渡金属离子有序排布) 的层状氧化物正极 P2-和 P3- $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ (NLMO), 确定了拓扑保护对提高晶格氧化还原可逆性的关键作用. 在此项研究中, 首先结合球差电镜及第一性原理计算确定了 NLMO 带状过渡金属层的堆积序列, 即一维拓

扑结构 (ODT), 原始的 P2-和 P3-NLMO 中分别为 $-\alpha-\beta$ -堆积和 $-\alpha-\gamma$ -堆积. 电化学和结构分析证实, 在 P3-NLMO 中, $-\alpha-\gamma$ -堆积在钠离子脱嵌过程中保持不变, 其稳定的拓扑特征为可逆氧离子的氧化还原提供了拓扑保护, 而 P2-NLMO 中 $-\alpha-\beta$ -堆积的拓扑特征则不能稳定保持, 在循环过程中逐渐从 $-\alpha-\beta$ -堆积演变为 $-\alpha-\gamma$ -堆积, 而 $-\alpha-\gamma$ -模型容纳更少的钠离子, 导致容量衰减 (见图 16). 我们提出利用一维拓扑序来重新定义 P3-NLMO 结构, 对应的拓扑序为 $[1\ 3\ 5 \cdots 2q+1]$, 而 P2-NLMO 为 $[1\ 2\ 3 \cdots q]$. 区别于传统相 (O 型或 P 型) 定义, 拓扑序作为层状正极的一个新序参量, 可以用来描述不均匀过渡金属层之间的相互作用. 在本工作中, P3-NLMO 所具有的奇数型拓扑序更有利于维持结构的稳定性, 从而提升氧离子的氧化还原的可逆性. P3-NLMO 正极在钠半电池中, 在电压范围为 2.0—4.8 V 和电流密度 10 mA/g 的条件下, 在第 2 个循环中提

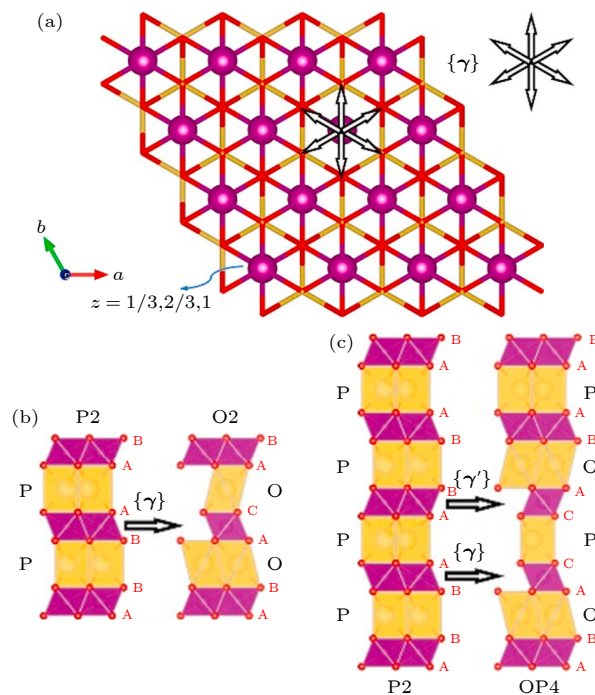


图 15 (a) P2 相过渡金属层可能滑移的方向 γ ; (b) 通过 γ 滑移 P2 相向 O2 相的转变示意图; (c) 通过 γ 滑移 P2 相向 OP4 相的转变示意图. 晶体结构观察方向为 $[100]$, 钠位为黄色多面体, 过渡金属位于紫色八面体, 结构示意图中没有考虑晶胞参数的变化^[19]

Fig. 15. (a) P2 phase TM layer displacement vectors γ ; (b) phase transitions from P2 to O2 via shifting γ ; (c) phase transitions from P2 to OP4 via shifting γ . All structures viewed along $[100]$ direction, all cell parameters changes have been ignored and TM octahedra are shown in purple and all Na sites in yellow^[19].

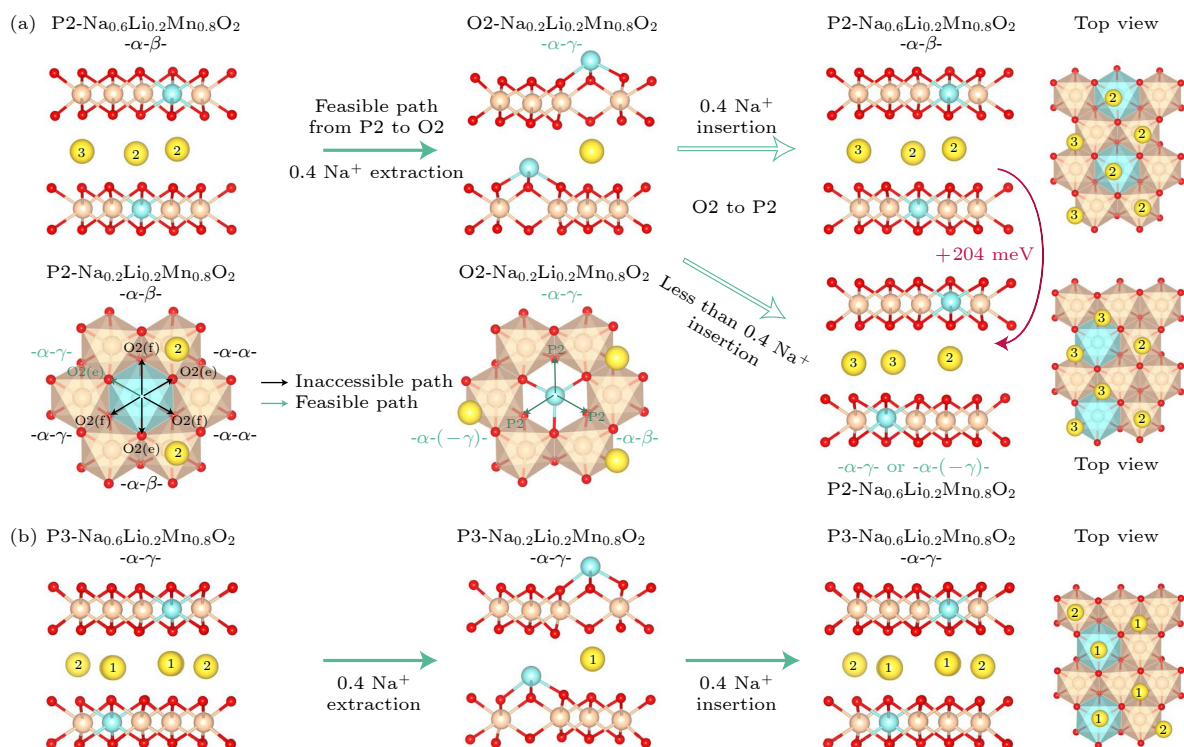

 图 16 (a) (b) P2-和 P3- $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ 正极材料钠离子脱嵌过程中的拓扑保护机制^[40]

 Fig. 16. (a) (b) Topological protection mechanism during Na-ion deintercalation of P2-and P3- $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ ^[40].

供了约 240 mAh/g 的放电容量, 在 30 个循环后显示出 98% 的容量保持率; 而 P2-NLMO 容量为 183 mAh/g, 30 圈后容量保持率仅为 60%. 这项工作作为开发高能量、低成本、环境可持续和安全的正极材料提供了强有力的指导.

图 17 总结了 P2 型钠离子层状正极在脱嵌 Na^+ 过程中常见的充放电曲线, 以及对应的结构转变行为. 与 O3 相不同的是, 在 4.0 V 以下电压范围没有 O 相和 P 相之间的转变, 但有可能会出现 Na^+ /空位有序的结构转变和额外 Na^+ 嵌入时 P2 相向 P'2 相的转变. 当充电到 4.0 V 以上时, P2 相向

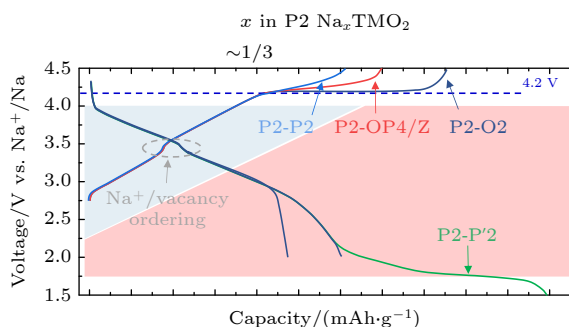

 图 17 充放电过程中 P2 型材料的结构演变汇总^[30]

 Fig. 17. Summary of structure evolution for P2-type materials during the charge-discharge process^[30].

O2 或者 OP4 相的转变同样对材料的结构稳定性和电化学性能带来不利的影响.

P2 型钛基钠离子层状材料 ($\text{Na}_x\text{TM}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_2$) 因其中的 $\text{Ti}^{4+}/^{3+}$ 具有合适的氧化还原电位 (约 0.7 V vs. Na^+/Na) 和结构中富含的 Na^+ 空位, 适用于钠离子电池负极材料^[41]. 该体系材料的结构演变行为与 P2 型锰基正极材料表现截然不同, 十分值得探究. 为了获得更多的比容量, 该类材料的钠含量通常在 2/3 mol 左右, 可以实现大约 1/3 mol 钠离子的可逆嵌入/脱出, 对应的理论比容量在 100—120 mAh/g 范围内. 通常结构中钛离子以正四价的形式存在, 在空气中具有较好的稳定性, 因此 TM 位需要低价态阳离子掺杂维持电荷平衡. 目前已经报道的组成有 $\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.28}\text{Ti}_{0.72}\text{O}_2$ ^[41], $\text{Na}_{0.6}\text{Cr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ ^[42], $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ ^[43], $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ ^[44], $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ ^[45], $\text{Na}_{2/3}\text{Mg}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ ^[46] 和 $\text{Na}_{0.65}\text{Li}_{0.13}\text{Mg}_{0.13}\text{Ti}_{0.74}\text{O}_2$ ^[47]. 这些材料在用作负极时均表现出较好的循环稳定性, 研究证实该类型材料在充放电过程中 (Na^+ 含量在 0.60—1.0 之间) 发生的都是固溶反应, 没有相变. 如图 18 所示, $\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.28}\text{Ti}_{0.72}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.6}\text{Cr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 的充放电曲线为光滑的斜线, 没有平台区域出现,

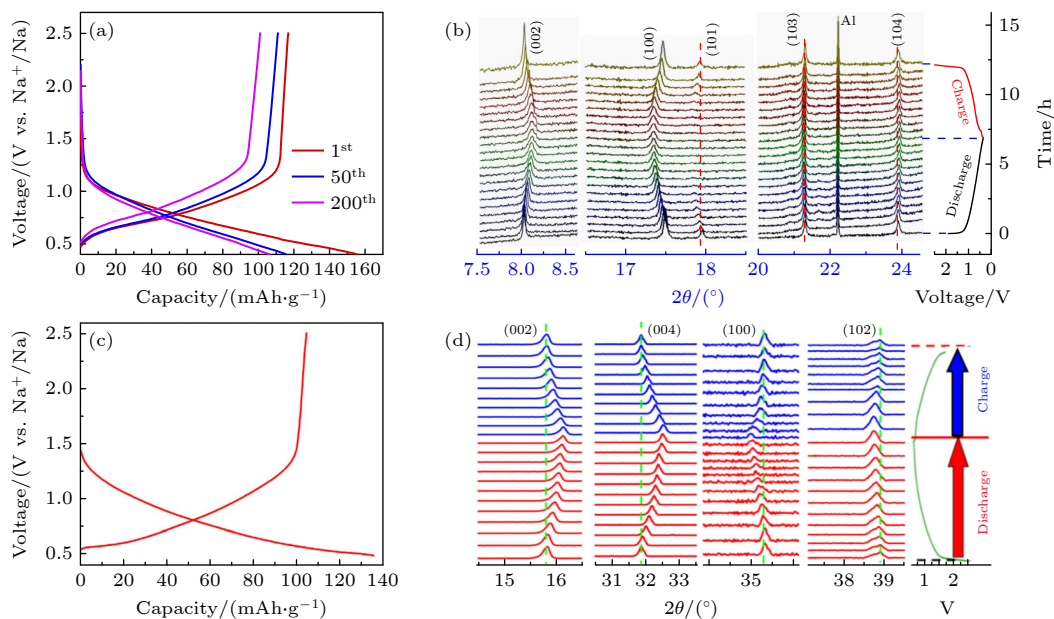


图 18 (a) $\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$ 电极在 0.1 C 倍率下 0.4—2.5 V 电压范围内的充放电曲线; (b) $\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$ 电极在 C/7 倍率下首周充放电过程中的原位 XRD 图谱^[41]; (c) $\text{Na}_{0.6}\text{Cr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 电极在 0.1 C 倍率下 0.5—2.5 V 电压范围内的首周充放电曲线^[42]; (d) $\text{Na}_{0.6}\text{Cr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 电极在 C/5 倍率下首周充放电过程中的原位 XRD 图谱^[42]

Fig. 18. (a) The discharge-charge curves of $\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$ at a current rate of 0.1 C (10.6 mA/g) in the voltage range of 0.4–2.5 V; (b) in situ XRD patterns collected during the first discharge-charge of the $\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$ electrode under a current rate of C/7^[41]; (c) the first discharge-charge curve of $\text{Na}_{0.6}\text{Cr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ in the voltage range of 0.5–2.5 V; (d) in situ XRD patterns collected during the first discharge-charge of the $\text{Na}_{0.6}\text{Cr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ electrode under a current rate of C/5^[42].

原位 XRD 图谱没有新的衍射峰出现, 仅观察到衍射峰的偏移 (由 Na^+ 含量和过渡金属离子半径变化导致). 相比于在富 Na^+ 含量时明显向 P2' 相转变的 P2 型锰基正极材料, P2 型钛基材料富钠状态下大量的 $\text{Ti}^{3+}(3d^1)$ 的电子构型没有明显的姜泰勒效应, 不会造成过渡金属八面体配位的扭曲, 稳定了结构, 避免了相转变的发生.

4 钠离子层状氧化物常见组成的结构性能分析

上文介绍了钠离子层状材料的结构类型和相转变, 下文将针对不同元素组成 (包括掺杂改性、元素替代等)、不同合成方法、不同结构类型和包覆改性策略对层状材料电化学性能的影响.

4.1 元素组成对相变以及电化学性能的影响

一元钠离子层状正极材料如 O3- NaCrO_2 ^[48], O'3- NaMnO_2 ^[49,50], P2- $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ ^[36], O3- NaFeO_2 ^[51], O3- NaCoO_2 ^[52], P2- $\text{Na}_{0.67}\text{CoO}_2$, O'3- NaNiO_2 ^[48,53,54] 等, 普遍存在相变复杂, 结构不稳定或者过渡金属离子迁移的问题, 很难提供可靠的电化学性能. 但

是在这些材料的基础上通过其他元素的替代或者掺杂可以显著提高材料的结构稳定性以减少相变, 甚至抑制过渡金属离子迁移.

Komaba 等^[20] 通过用 0.5 个 Ni^{2+} 和 0.5 个 Mn^{4+} 替代 O'3- NaNiO_2 中的 Ni^{3+} 设计合成了六方晶系的 O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, 不仅提高了放电比容量, 还在一定程度上减少了相变的发生. Kim 等^[55] 通过更加便宜的铁离子替代合成了 O3- $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 与硬碳匹配组装的全电池获得了较好的循环性能. 笔者团队基于 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 氧化还原电对的电化学活性, 优化设计合成了 O3- $\text{NaCu}_{1/9}\text{Ni}_{2/9}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料, 表现出更加优异的电化学性能^[56]. 随后马紫峰课题组^[57] 对 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料进行了更加详细的研究, 发现该材料在 4.0 V 以内循环时仅发生可逆的 O3-P3 相转变, 如图 19 所示. 当充电到 4.3 V 时, 一个新的单斜 O 相形成了 (文中定义为 O3' 相), 在放电过程则经历了不可逆的 O3'-P3'-O3 相的转变. 尽管如此, 该材料仍展现出了在较宽电压范围内工作的可行性. 111 组成的镍铁锰体系同锂电镍钴锰三元组分类似, 但是铁离子在钠电层状氧化物的作用还不清楚. Yuan 等^[58] 合成了一系列组成的 O3- $\text{NaFe}_x(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$

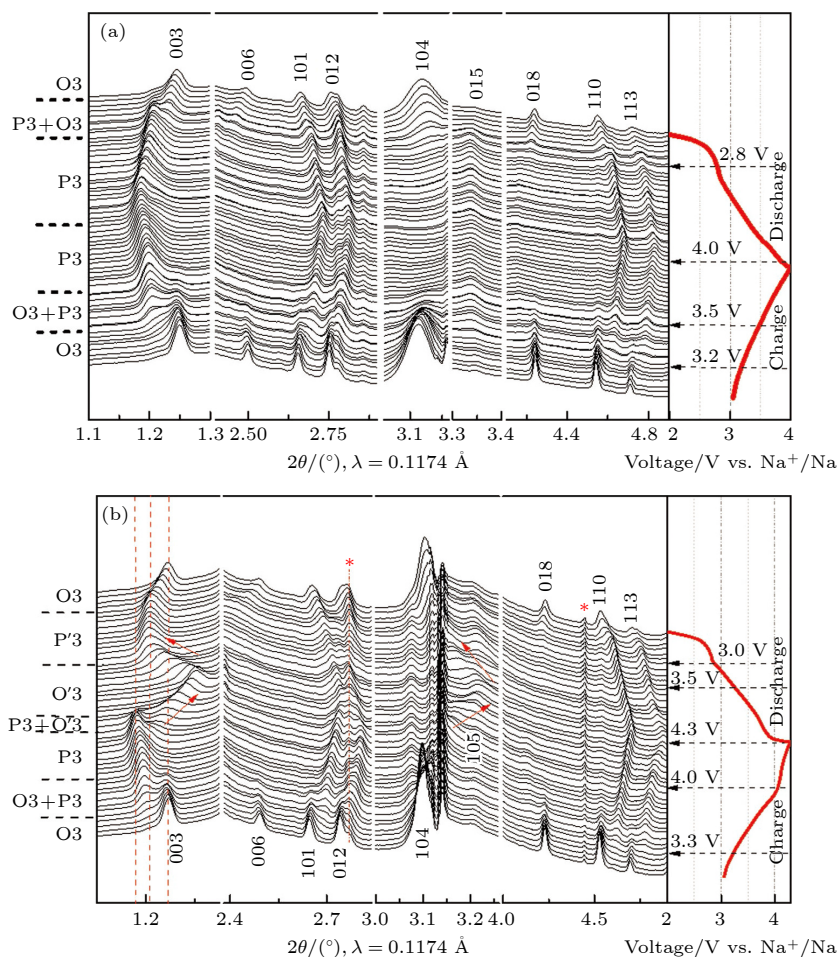


图 19 $\text{O3-Na}_x[\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2$ 在 (a) 2.0—4.0 V 和 (b) 2.0—4.3 V 之间同步辐射原位 XRD 测试结果以及充放电曲线^[57]

Fig. 19. In situ XRD patterns tested during cycling of $\text{Na}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrode in the voltage range of (a) 2.0—4.0 V and (b) 2.0—4.3 V^[57].

($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 和 1) 的材料, 研究发现铁离子可以有效减弱钠离子/空位有序, 尤其是铁含量为 0.2 的材料在 4.0 V 的截止电压下可以实现 131 mAh/g 的放电比容量, 循环 30 周后仍有 95% 的容量保持率, 10C 倍率下能够保持首周低倍率下 64% 的可逆比容量. 非原位 XRD 测试结果表明当充电到 4.3 V 时, 优化后的材料可以形成更加稳定的 OP2 相, 一定程度上缓解了高电压材料的结构坍塌^[59].

Ti^{4+} 也具有资源丰富和价格便宜的优点, 当对 $\text{O3-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 替代时也展现出平滑充放电曲线的作用, 证明发生的是可逆的 O3-P3 相转变^[60,61]. $\text{O3-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_2$ 在 4.0 V 的截止电压下可以实现 135 mAh/g 的放电比容量, 1C 下循环 200 周后仍有 85% 的容量保持率^[61]. 采用非过渡金属 Sn^{4+} 替代也具有诸多优势, 比如: 1) Sn^{4+} 比 Mn^{4+} 具有更大的离子半径, 可能对稳定 O3 结构产生不

错的效果; 2) $\text{Sn}^{4+}4d$ 轨道与氧的相互作用减少了轨道重叠, 使电子局域更加稳定地存在过渡金属层, 有利于其他金属离子与氧形成更强的离子键, 提高体系的氧化还原电位. Tarascon 等^[21] 合成了一系列的 Sn 替代的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-y}\text{Sn}_y\text{O}_2$ ($y = 0-0.5$) 材料, 随着 Sn 替代量的增加, 通过固相法合成的材料中 NiO 杂相逐渐减少, 说明 Sn^{4+} (离子半径更接近 Ni^{2+}) 更倾向于与 Ni^{2+} 形成固溶的 O3 相. 结构和电化学测试发现 Sn^{4+} 替代增加了材料的平均充放电电压, 抑制结构转变. 文中还考虑了其他 d 轨道电子全部占满或者全空的金属离子 (如 $\text{Ge}^{4+}(3d^{10})$, $\text{Ti}^{4+}(3d^0)$ 和 $\text{Zr}^{4+}(4d^{10})$) 对氧的电荷局域化和电荷密度的影响 (即对材料氧化还原电压的影响). 通过计算发现 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料中 Ni-O 键的离子性提升最低, 具体平均电压高低排序为: $\text{NaNi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2 > \text{NaNi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_2 \approx \text{NaNi}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_2 > \text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2 > \text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. 值得

注意的是, 替代元素的选取不仅要考虑对氧化还原电压的影响, 还要考虑对结构稳定性的影响, 因此还需要进一步优化探索.

Cu^{2+} 和 Ti^{4+} 同时对 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中的 Ni^{2+} 和 Mn^{4+} 替代取得了更加优异的综合性能. Yao 等^[62]通过 Cu/Ti 共替代合成 $\text{NaNi}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料, 空气稳定性测试结果表明与 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料相比有近 20 倍的增长, 即使浸泡在水中仍能保留其初始结构, 而 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料的结构遭到完全破坏. 另外, 由于抑制了循环过程中的电荷有序化和复杂的相变, 替代后样品的电化学性能也得到了明显的改善. Wang 等^[63]则更多地关注了 Cu/Ti 共替代合成的 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 和仅有 Ti^{4+} 替代的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 正极在高电压下相变的不同. 原位 XRD 表征结果如图 20 所示, $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 正极在充到高电

压时六方晶系 16° 左右的衍射峰逐渐消失并在 20° 左右形成新的衍射峰, 说明 Na^+ 层间距大幅度减小, 新形成的结构类似 O1 结构. 而 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 正极在充到高电压态时仅在 17° 左右产生新的衍射峰, 根据前面的描述可以定义为 OP2 相. 两者高电压相的晶胞沿 c 轴方向的缩聚分别为 17% 和 3%, 因此在较宽电压区间内循环时, Cu/Ti 共掺的样品拥有较高比容量, 同时也获得了更加优异的循环性能.

随后该课题组^[64]研究了 Zn^{2+} 替代 Cu^{2+} 对材料高电压结构的影响. 原位 XRD 图谱显示当充电到 4.5 V 以后继续恒压充电时, $\text{NaNi}_{0.4}\text{Zn}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料仍保持 OP2 相, 因此锌掺杂的样品也获得了较好的电化学性能. 这表明通过合适的元素替代减少相转变, 尤其是高电压区域的相变, 可以使钠离子层状材料发挥出较高的容量. Kubota

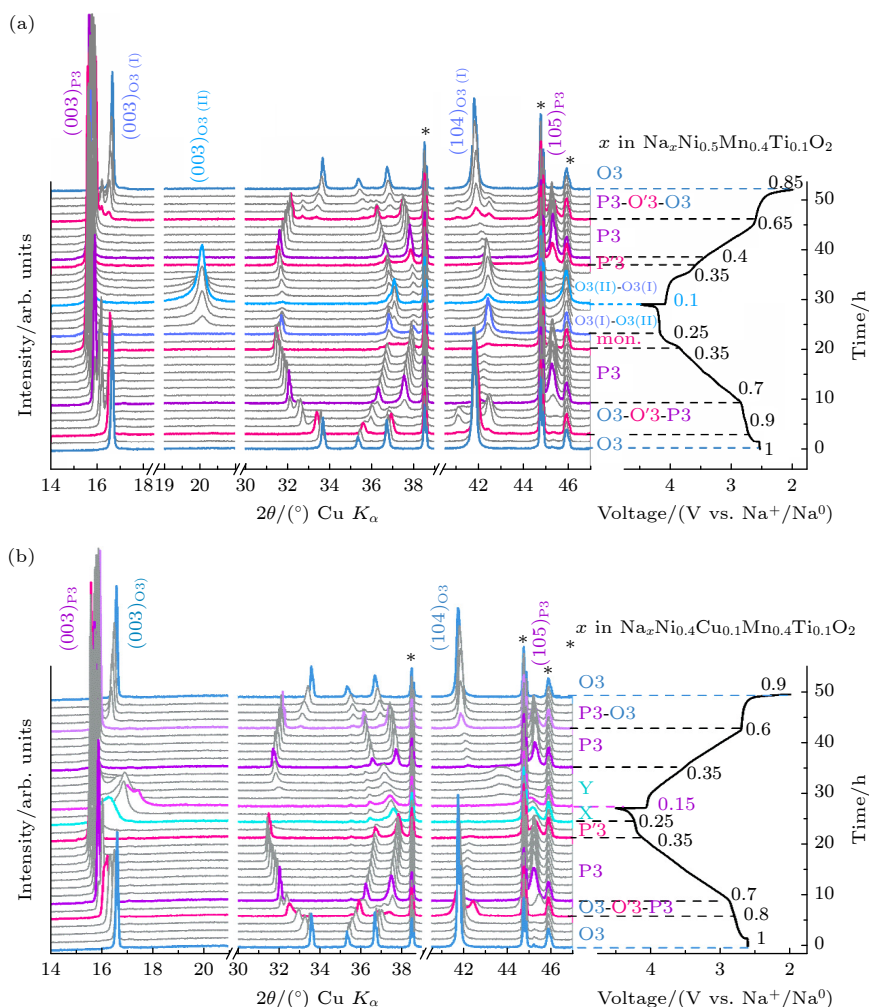


图 20 (a) $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 和 (b) $\text{NaNi}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 电极在 2.0—4.5 V 电压范围内的原位 XRD 图谱^[63]

Fig. 20. In situ XRD patterns of (a) $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ and (b) $\text{NaNi}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ electrode in the voltage range of 2.0–4.5 V^[63].

等^[65]通过Mg和Ti共掺杂制备了 $\text{NaNi}_{4/9}\text{Mg}_{1/18}\text{Mn}_{1/3}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ 正极材料,该材料在高电压区间转变为类OP2相的缓冲相,明显抑制了材料晶胞参数的严重衰减,从而提高其结构和长循环稳定性。

高熵氧化物 (HEO) 作为一种新型化合物,因其具有独特的特性 (通常是一些仅具有一种或几种主要元素的常规材料而无法实现的) 而广受科学界关注^[66,67]. HEO代表可以结晶为单相的多元素金属氧化物系统,其中不同的系统可以处于不同的晶体结构中,包括岩盐、尖晶石和钙钛矿结构. 一般晶体结构中,具有5个或更多主要元素在HEO中共享相同的原子位点,可以形成稳定的固溶体状态. 由于这些材料的组成极其复杂,它们通常表现出优异的性能,例如高断裂韧性,高强度,良好的高温/低温性能,良好的储能性能等。

作者课题组通过高温固相反应法,成功合成了高熵构型单相O3型的 $\text{NaNi}_{0.12}\text{Cu}_{0.12}\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_2$ 钠离子电池正极材料. 通过原位XRD测试解析其充放电过程中的结构信息发现: 充电过程前期空间群 $R\bar{3}m$ 的O3相先转变为相同空间群晶胞参数略微不同的O3'相,脱出0.32 mol Na^+ 后转变为空间群为 $R\bar{3}m$ 的P3相 (充电截止电压为3.9 V), 放电过程P3相可逆地转变为O3'相,并没有回到初始态的O3相. 第2周的原位XRD测试结果表明充放电过程为可逆的O3' \rightleftharpoons P3转变. 值得注意的是,通过对比放电过程中P和O相结构内对应的放电比容量发现: O3'相下拥有60%的放电比容量,远高于目前文献中报道的其他O3型层状正极材料. 文中提出高熵材料中多重组分的过渡金属离子可以调节钠离子嵌入/脱出过程中的局部结构,从而使相转变得以延迟并高度可逆 (如图21(a)所示). 因此该材料具有优异的倍率和循环性能,5C倍率下仍拥有0.1C倍率测试条件下80%的放电比容量,3C倍率下循环500周容量保持率83%. 该工作提出的高熵构型的概念,为进一步提高钠离子电池能量密度提供了新的思路。

为了开发具有更高容量和更长循环寿命的钠离子电池正极材料,设计高镍的O3- NaTMO_2 材料有希望成为具有前景的路径. 这一策略与高镍锂电正极材料相似,目前NCM(镍钴锰)材料体系中的镍的摩尔量已经达到80%以上,开发不含钴离子的高镍正极也是锂离子电池的研发目标,但是在

减小钴离子的物质的量时遭遇了技术瓶颈 (如增加的锂镍互占位、降低的热稳定性等^[70]), 导致材料成本很难下降. 然而,在钠离子电池层状过渡金属氧化物中,情况有所不同: 1) Ni^{2+} 和 Na^+ 具有较大差异的离子半径,在层状氧化物中不会存在Ni和Na互占位情况,在层状结构中不存在 Ni^{2+} 和 Na^+ 无序排布的问题,这为合成性能优异的无钴高镍钠电正极材料提供了可能; 2) 在锂电体系中不能变价提供电荷补偿的过渡金属在钠电体系表现出了电化学活性 (如Fe, Cu等), 这为钠电正极材料的开发提供了更多选择。

笔者课题组^[69]采用低成本的 Fe^{3+} 替代 Co^{3+} 合成了一系列O3相的高镍材料 $\text{NaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{NaNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{NaNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$. 通过初步电化学评估证实组成为 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.60}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.15}]\text{O}_2$ 的材料具有较好的综合电化学性能,在2.0—4.2 V的电压范围内表现出190 mA·h/g的可逆比容量. 结合原位XRD和非原位XAS测试分析研究了该材料的储钠机理,结果表明在钠离子脱出/嵌入过程中镍和铁离子参与电荷补偿,同时发生O3-O'3-P3-O3'的可逆相转变过程,如图21所示. 值得一提的是,进一步的非原位XRD, GITT和TEM测试证实高电压下的O3'相表现出较差的 Na^+ 扩散动力学特性和结构热力学稳定性,导致该材料在较高截止电压下具有较差的倍率和循环性能. 因此还需要进一步通过表面包覆、痕量掺杂和电解液优化进一步提升其循环稳定性。

4.2 合成条件对材料结构及电化学性能的影响

钠离子层状过渡金属氧化物通常是通过简单高温固相法合成的,合成温度、烧结时间、煅烧气氛和降温速度等都对材料的理化性质起到至关重要的影响. 因此在设计元素组成的过程中,对合成条件的优化也十分重要。

通常,层状氧化物中的起始钠含量处于较高水平时 (通常大于0.8), 该材料为O3相,起始钠含量处于较少水平时 (通常位于0.6—0.8之间), 材料为P2相. 图22所示为 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 组成在不同合成条件下制备的纯P2和O3相的结构、形貌和电化学测试. P2相是以 Na_2CO_3 , Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 为原料,经过球磨混合均匀后,最后在氧气气氛1000 °C下烧结12 h合成. 而O3相是以 NaNO_3 ,

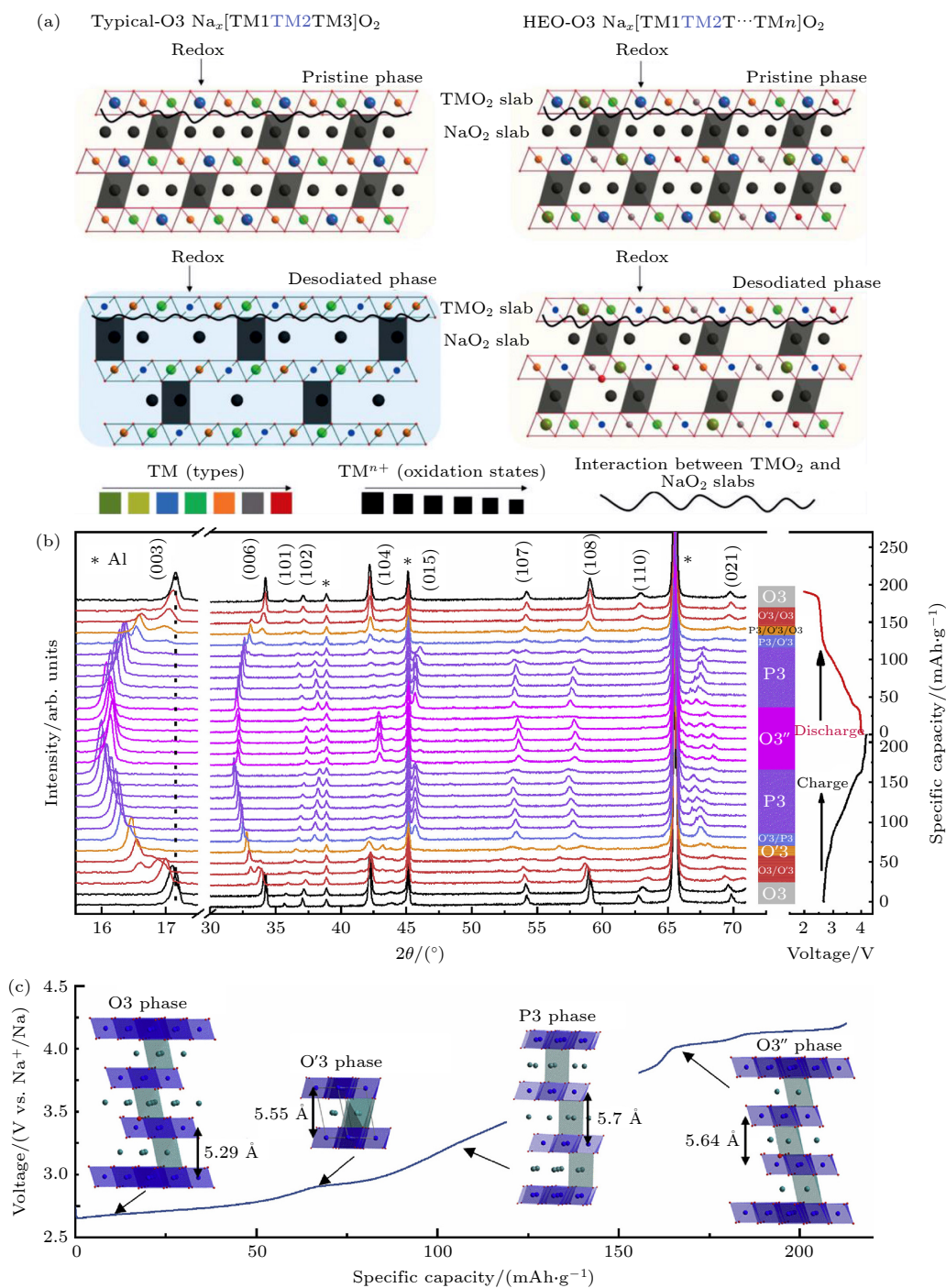


图 21 (a) 高熵构型稳定 O3 结构的机理阐释^[68]; (b) $\text{NaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 材料在 2.0—4.2 V 电压范围内的原位 XRD 图谱和 (c) 结构演变示意图^[69]

Fig. 21. (a) Possible mechanism of high-entropy composition in facilitating layered O3-type structure^[68]; in situ XRD patterns of (b) $\text{NaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ electrode in the voltage range of 2.0–4.2 V and (c) schematic of structural evolution^[69].

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 为原料, 经过球磨混合均匀后, 最后分别在氧气气氛 700 °C 和 900 °C 下煅烧 1 h 后合成. 从图 22(a) 和 (c) 中的 XRD 图谱可以发现两样品分别为纯 P2 和 O3 结构, SEM 插图也展现出不同的形貌, 其中 P2 相具有明显的六边形片状形貌跟传统的 P2 相形貌相一致. 结果证明同

一个组成可以存在两个或两个以上的稳定结构, 即有多种晶型存在 (例如 C 单质, 可以以石墨、金刚石、 C_{60} 等晶型存在.) 因此, 在层状氧化物材料的合成过程中, 仍需对原料、煅烧温度和煅烧时间进行适当控制. 电化学测试表明 P2 相首周充电比容量 114.7 mAh/g, 可逆比容量 151.09 mAh/g; O3

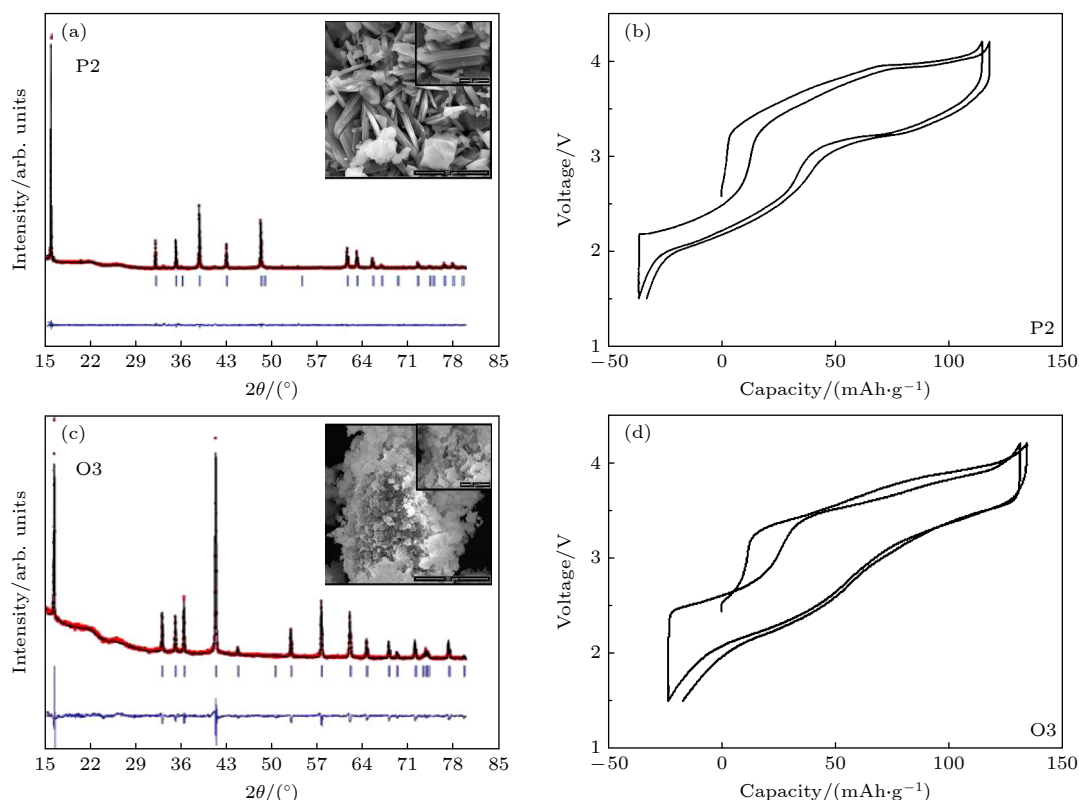


图 22 (a)P2-和 (c)O3- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 样品的 XRD 谱和 SEM 图片;(b) P2-和 (d)O3- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 样品前两周在 1.5—4.2 V 电压范围内的充放电曲线对比^[71]

Fig. 22. XRD patterns and SEM images of (a) P2- and (c) O3- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ samples; comparison of charge-discharge capacity of (b) P2- and (d) O3- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ within the 1 st and 2 nd cycles in the voltage range of 1.5–4.2 V^[71].

相首周充电比容量 134.01 mAh/g, 可逆比容量 157.47 mAh/g. 由于两种材料前几周的可逆比容量和循环相差不大, 研究人员认为 P2 和 O3 相结构对材料的性能影响较少, 但是长循环性能和倍率性能文中并没有仔细研究对比.

合成时降温速度对材料结构也有一定程度的影响. 在锰基层状氧化物中, 这一影响更加明显. Parant 等^[72] 提出在降温过程中 $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ 会继续与 O_2 反应, 锰离子氧化并在结构中形成锰空位, 具体反应化学式为 $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2 + y/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_{0.67}\text{MnO}_{2+y}(\text{Na}_{0.67/(1+y/2)}\text{Mn}_{1/(1+y/2)}\square_{(y/2)/(1+y/2)}\text{O}_2$, \square 为锰空位). Paulsen 等^[73] 通过热重测试证明该材料的质量会随着升温 and 降温过程可逆地减小和增大, 这主要跟氧气的释放和吸收有关. 研究结果表明锰空位和价态调整都是在缓慢降温过程中发生的. Komaba 课题组^[36] 通过对 P2- $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ 材料高温淬火制备了纯相的正交晶系的 P2'- $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ 材料, 材料中锰离子平均价态降低, 没有锰空位. 正因为结构中存在更多具有姜泰勒效应的 Mn^{3+} , 晶体结构发生扭曲并从六方晶系转变为正

交晶系. 后续电化学性能和原位表征测试发现 P2'- $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ 材料拥有更加可逆的相转变和提高的电化学性能. 最近, 杨勇课题组^[74] 提出了通过液氮处理制备无 Mn 空位的 Mn 基层状氧化物正极材料, 如图 23 所示. 该方法表明液氮淬火能够很好地稳定 Mn 基层状氧化物材料的结构并提高其比容量. 此外, 进一步通过引入廉价的 Al 和 Fe 离子共掺杂调整 Mn 离子的价态, 并抑制 Na^+ 脱出/嵌入过程中的结构转变, 最终获得了良好的循环性能.

笔者课题组分别通过淬火和自然冷却的方法合成相同初始组分的 O3- $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 正极材料^[75], 经实验发现淬火得到的材料具有更高的体相钠含量 (约 0.9) 和较少的表面碳酸钠. 通过原位变温 XRD 表征分析了该设计组成在缓慢降温过程中的实时结构演化, 发现缓慢降温时材料体相的钠离子会和环境中的二氧化碳以及氧气反应, 在样品表面形成无定形的 Na_2CO_3 , 同步地晶格内的 Mn^{3+} 发生氧化. 相反地, 淬火处理不仅能稳定晶格氧框架的长程有序, 而且能够降低体相钠离子的脱出和 Mn^{3+} 的氧化. 因此, 淬火样

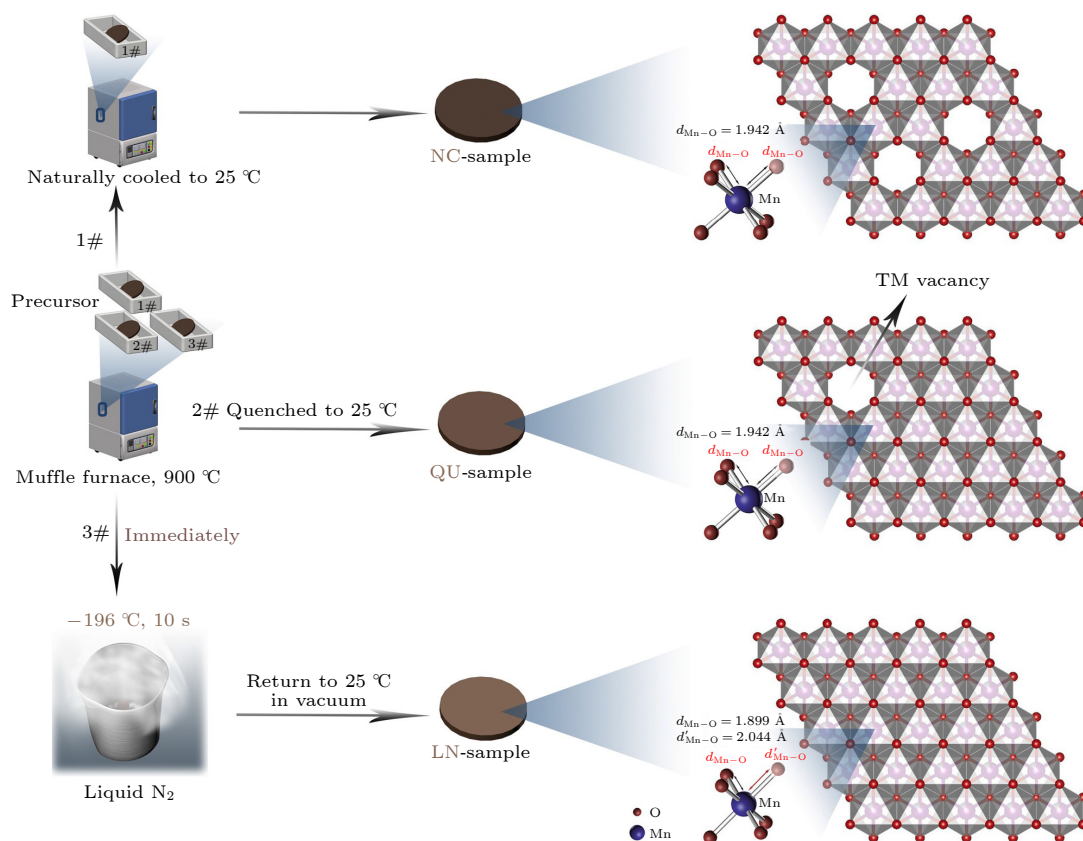


图 23 不同冷却方式对材料晶体结构中空位的影响示意图 [74]

Fig. 23. Schematic illustration of the effects of different cooling methods on the vacancies of the crystal structures [74].

品因具有额外的 Mn^{3+} 电化学氧化, 表现出较高的首周充电比容量. 再通过控制放电截止电压 (2.5 V) 避免 Mn^{4+} 的还原, 可以利用该非对称的氧化还原电对实现对全电池首周充电时不可逆钠离子损失的补偿. 同时由于抑制了表面 Na_2CO_3 的形成, 该材料在半电池和全电池中表现出优异的电化学性能. 该策略为设计功能型钠离子电池正极材料提供新的思路, 为充分发挥过渡金属离子的作用找到一种新的方案.

4.3 初始钠含量对电化学性能的影响

O3 和 P2 相氧化物材料是目前报道的最广泛的两类钠离子层状正极材料. O3 相材料一般存在空气稳定性差和 Na^+ 扩散动力学较差 (Na^+ 在钠层的八面体位之间移动时需要经过中间的四面体空位) 的劣势, 但是初始相中钠含量高, 首周充电可逆比容量高, 与不含钠的负极 (如硬碳 [76,77]) 匹配全电池时具有较高的适配性. P2 相初始材料中钠离子占据三棱柱位置, 扩散动力学条件比 O3 相好, 但是初始相中钠含量较低, 当和不含钠的负极匹配

时需要额外的钠源补充. 因此研究高钠离子含量的 P2 相正极材料具有十分重要的意义. 在 P2 相材料中, 高的钠含量不仅能增强框架结构的稳定性, 而且能促进活性离子在较低电压下发生氧化还原反应提供电荷补偿. 笔者课题组设计了组成为 $\text{P2-Na}_{45/54}\text{Li}_{4/54}\text{Ni}_{16/54}\text{Mn}_{34/54}\text{O}_2$ 的化合物 [78]. 结果表明, 该组成为纯 P2 相结构, 高的起始钠含量能够影响结构中 O(2p) 和 TM(3d-eg*) 轨道之间的杂化状态, 促使材料在 2.0—4.0 V 的电压范围内完成 Ni^{2+} 到 Ni^{4+} 的两电子氧化还原反应, 提供 100 mAh/g 的可逆比容量. 同时, 高的起始钠含量能够调节结构中过渡金属离子的局域环境以及 NaO_2 和 TMO_2 层之间的相互作用, 缓解结构由 P2 相向 O2 相的转变, 从而实现较长的循环性能 (3000 周). 对比于以往的低钠含量的 P2 相材料, 高钠 P2 相材料为研发新的电极材料提供了材料电子结构和化学结构上的新见解.

近日, Sun 等 [79] 提出构建体相 $\text{O3-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 和表面 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ 的异质结构正极材料, 希望能够兼顾 O3 相的高容量和 P2 相优异的动力

学特性. 研究者通过湿化学合成法成功将 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ 包覆到 $\text{O3-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料表面. 其中, O3 相核心提供了足够的初始 Na^+ 储量, 而 P2 型结构充当了坚固的保护层, 均匀的保护层紧密地锚定在主体 O3 材料的表面, 通过平滑相结构演化和降低晶格应力来增强所得正极的结构完整性和稳定性. 同时, 电化学动力学分析表明 P2-层提供快速 Na^+ 扩散通道, 促进电荷转移并提高倍率能力. 因此, 异质结构的正极材料表现出显著提高的电化学性能. 然而目前 O3 和 P2 相两种结构在高电压下的相转变仍决定着结构的稳定性, 为了使材料长循环性能满足实际需要仍需要从本质上解决相转变不稳定的问题.

5 总结与展望

经过近些年来的发展, 钠离子电池综合性能和示范应用均取得了显著的成效. 钠离子电池作为锂离子电池的有益补充将在大规模储能和微型电动车领域取得长足发展. 高比能量的电极材料仍将是人们孜孜以求的目标, 然而钠离子层状氧化物正极材料在实现更多钠离子可逆脱出/嵌入时, 体系面临复杂的结构演变, 严重影响其长循环过程中的容量保持率. 例如: 1) 复杂的相转变, P2 或 O3 正极材料在体相钠离子含量不足 $1/3$ 时, 将发生 P 型结构向 O 型结构的演变并引起较大的体积变化, 进一步会诱导晶间裂纹的产生和过渡金属离子溶解; 2) 不可逆的过渡金属离子迁移, 尤其是富含 Fe 和 Cr 的材料, 在体系中的钠离子含量较少时晶格能发生显著变化, 致使过渡金属离子迁移到钠层的四面体位或者八面体位; 3) 电解液副产物的共嵌入, 高度缺钠态的 O 型结构化学稳定性显著降低, 会引发电解液分解的小分子产物进入层状晶格, 导致活性储钠位点的损失.

尽管对过渡金属位掺杂或替代可以显著抑制相转变、抑制过渡金属离子的迁移和提高脱钠态材料的化学和电化学稳定性, 但会不可避免地降低体系氧化还原电对的含量进而影响体系能量密度, 且掺杂离子含量太少将不足以稳定层状氧化物材料的结构. 另外, 可能通过对钠离子位进行掺杂 K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 或 Zn^{2+} , 起到支柱作用, 从而有效缓解钠层 O-O 之间的静电排斥作用, 抑制相转变的发生, 但是掺杂量不易过大, 以免牺牲体系的能量密

度. 包覆改性在锂离子层状氧化物正极材料的应用较多且效果显著, 但是在钠电层状氧化物中的研究还较少. 主要是因为钠离子层状氧化物的空气和水稳定性较差, 这使得在锂电中常用的水溶液包覆方法在钠电中不再适用, 而且复杂的操作流程会显著提高电极材料的制备成本. 因此发展简单有效且可以提高钠电层状氧化物材料在较高比容量下的循环性能的包覆方法势在必行.

本文详细介绍了钠离子层状氧化物材料的结构及其演变规律, 尤其是高电压下的结构演化过程. 通过深入理解组成和结构演变之间的关系以及对电化学性能的影响, 为合理设计下一代正极材料提供新的见解.

参考文献

- [1] Lu Y X, Zhao C L, Chen L Q, Hu Y S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 120601 (in Chinese) [陆雅翔, 赵成龙, 容晓晖, 陈立泉, 胡勇胜 2018 物理学报 **67** 120601]
- [2] Sun Y, Guo S, Zhou H 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 825
- [3] Kubota K, Kumakura S, Yoda Y, Kuroki K, Komaba S 2018 *Advan. Energy Mater.* **8** 1703415
- [4] Liu Q, Hu Z, Chen M, Zou C, Jin H, Wang S, Chou S L, Dou S X 2019 *Small* **0** 1805381
- [5] Kim S W, Seo D H, Ma X, Ceder G, Kang K 2012 *Advan. Energy Mater.* **2** 710
- [6] Kim H, Park I, Lee S, Kim H, Park K Y, Park Y U, Kim H, Kim J, Lim H D, Yoon W S, Kang K 2013 *Chem. Mater.* **25** 3614
- [7] Bauer A, Song J, Vail S, Pan W, Barker J, Lu Y 2018 *Advan. Energy Mater.* **8** 1702869
- [8] Wang L, Lu Y, Liu J, Xu M, Cheng J, Zhang D, Goodenough J B 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 1964
- [9] Wang S, Wang L, Zhu Z, Hu Z, Zhao Q, Chen J 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 5892
- [10] Wang Q, Zhao C, Lu Y, Li Y, Zheng Y, Qi Y, Rong X, Jiang L, Qi X, Shao Y, Pan D, Li B, Hu Y S, Chen L 2017 *Small* **13** 1701835
- [11] Wu F, Zhao C, Chen S, Lu Y, Hou Y, Hu Y S, Maier J, Yu Y 2018 *Mater. Today* **21** 960
- [12] Delmas C, Fouassier C, Hagemmuller P 1980 *Physica B+C* **99** 81
- [13] Hu Y S, Lu Y X, Chen L Q 2020 *Na-ion batteries: science and technology* (Beijing: Science Press) p20 (in Chinese) [胡勇胜, 陆雅翔, 陈立泉 2020 钠离子电池科学与技术 (北京: 科学出版社) 第20页]
- [14] Mortemard de Boisse B, Cheng J H, Carlier D, Guignard M, Pan C J, Bordère S, Filimonov D, Drathen C, Suard E, Hwang B-J, Wattiaux A, Delmas C 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 10976
- [15] Mortemard de Boisse B, Liu G, Ma J, Nishimura S I, Chung S C, Kiuchi H, Harada Y, Kikkawa J, Kobayashi Y, Okubo M, Yamada A 2016 *Nat. Commun.* **7** 11397
- [16] Nanba Y, Iwao T, Boisse B M d, Zhao W, Hosono E, Asakura D, Niwa H, Kiuchi H, Miyawaki J, Harada Y, Okubo M, Yamada A 2016 *Chem. Mater.* **28** 1058

- [17] Perez A J, Batuk D, Saubanière M, Rousse G, Foix D, McCalla E, Berg E J, Dugas R, H. W. van den Bos K, Doublet M L, Gonbeau D, Abakumov A, Tendeloo G, Tarascon J-M 2016 *Chem. Mater.* **28** 8278
- [18] Zhao C, Wang Q, Yao Z, Wang J, Sanchez-Lengeling B, Ding F, Qi X, Lu Y, Bai X, Li B, Li H, Aspuru-Guzik A, Huang X, Delmas C, Wagemaker M, Chen L, Hu Y S 2020 *Science* **370** 708
- [19] Liu J, Kan W H, Ling C D 2021 *J. Power Sources* **481** 229139
- [20] Komaba S, Yabuuchi N, Nakayama T, Ogata A, Ishikawa T, Nakai I 2012 *Inorg. Chem.* **51** 6211
- [21] Sathiya M, Jacquet Q, Doublet M-L, Karakulina O M, Hadermann J, Tarascon J M 2018 *Advan. Energy Mater.* **8** 1702599
- [22] Croguennec L, Poullier C, Mansour A N, Delmas C 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 131
- [23] Mortemard de Boisse B, Reynaud M, Ma J, Kikkawa J, Nishimura S I, Casas-Cabanas M, Delmas C, Okubo M, Yamada A 2019 *Nat. Commun.* **10** 2185
- [24] Maazaz A, Delmas C, Hagenmuller P 1983 *J. Incl. Phenom.* **1** 45
- [25] Didier C, Guignard M, Denage C, Szajwaj O, Ito S, Saadoune I, Darriet J, Delmas C 2011 *Electrochem. Solid-State Lett.* **14** A75
- [26] Kobota K, Ikeuchi I, Nakayama T, Takei C, Yabuuchi N, Shiiba H, Nakayama M, Komaba S 2014 *J. Phys. Chem. C* **119** 166
- [27] Yabuuchi N, Komaba S 2014 *Sci. Techn. Advan. Mater.* **15** 043501
- [28] Silván B, Gonzalo E, Djuandhi L, Sharma N, Fauth F, Saurel D 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 15132
- [29] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S 2014 *Chem. Rev.* **114** 11636
- [30] Zhao C L 2020 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [赵成龙 2020 博士学位论文 (北京: 中国科学院大学)]
- [31] Xu S Y, Wu X Y, Li Y M, Hu Y S, Chen L Q 2014 *Chin. Phys. B* **23**
- [32] Lu Z, Dahn J R 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** A1225
- [33] Lee D H, Xu J, Meng Y S 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 3304
- [34] Wang P F, Yao H R, Liu X Y, Yin Y X, Zhang J N, Wen Y, Yu X, Gu L, Guo Y G 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar6018
- [35] Liu Q, Hu Z, Chen M, Zou C, Jin H, Wang S, Gu Q, Chou S 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 9215
- [36] Kumakura S, Tahara Y, Kubota K, Chihara K, Komaba S 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 12760
- [37] Rong X, Hu E, Lu Y, Meng F, Zhao C, Wang X, Zhang Q, Yu X, Gu L, Hu Y S, Li H, Huang X, Yang X, Delmas C, Chen L 2019 *Joule* **3** 503
- [38] Bai X, Sathiya M, Mendoza-Sánchez B, Iadecola A, Vergnet J, Dedryvère R, Saubanière M, Abakumov A M, Rozier P, Tarascon J-M 2018 *Advan. Energy Mater.* **8** 1802379
- [39] Yabuuchi N, Hara R, Kubota K, Paulsen J, Kumakura S, Komaba S 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 16851
- [40] Gao A, Zhang Q, Li X, Shang T, Tang Z, Lu X, Luo Y, Ding J, Kan W H, Chen H, Yin W, Wang X, Xiao D, Su D, Li H, Rong X, Yu X, Yu Q, Meng F, Nan C, Delmas C, Chen L, Hu Y, Gu L, 2021 *Nat. Sustain.* **5** 214
- [41] Wang Y, Yu X, Xu S, Bai J, Xiao R, Hu Y S, Li H, Yang X Q, Chen L, Huang X 2013 *Nat. Commun.* **4** 2365
- [42] Wang Y, Xiao R, Hu Y S, Avdeev M, Chen L 2015 *Nat. Commun.* **6** 6954
- [43] Shanmugam R, Lai W 2014 *ECS Electrochem. Lett.* **3** A23
- [44] Yu H, Ren Y, Xiao D, Guo S, Zhu Y, Qian Y, Gu L, Zhou H 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 8963
- [45] Guo S, Liu P, Sun Y, Zhu K, Yi J, Chen M, Ishida M, Zhou H 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 11701
- [46] Wang P F, Yao H R, Zuo T T, Yin Y X, Guo Y G 2017 *Chem. Commun.* **53** 1957
- [47] Ding F X, Gao F, Rong X H, Yang K, Lu Y X, Hu Y S 2019 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **36** 1904022 (in Chinese) [丁飞翔, 高飞, 容晓晖, 杨凯, 陆雅翔, 胡勇胜 2019 物理化学学报 **36** 1904022]
- [48] BRACONNIER J J, DELMAS C, HAGENMULLER 1982 *Mat. Res. Bull.* **17** 993
- [49] Parant J-P, Olazcuaga R, Devalette M, Fouassier C, Hagenmuller P 1971 *J. Solid State Chem* **3** 1
- [50] Ma X, Chen H, Ceder G 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A1307
- [51] Takeda Y, Nakahara K, Nishijima M, Imanishi N, Yamamoto O 1994 *Mater. Res. Bull.* **29** 659
- [52] Braconnier J J, Delmas C, Fouassier C, Hagenmuller P 1980 *Mat. Res. Bull.* **15** 1797
- [53] Han M H, Gonzalo E, Casas-Cabanas M, Rojo T 2014 *J. Power Sources* **258** 266
- [54] Wang L, Wang J, Zhang X, Ren Y, Zuo P, Yin G, Wang J 2017 *Nano Energy* **34** 215
- [55] Kim D, Lee E, Slater M, Lu W, Rood S, Johnson C S 2012 *Electrochem. Commun.* **18** 66
- [56] Lingqin M, Xinguo Q, Yongsheng H, Hong L, Liquan C, Xuejie H J E S S 2016 *Energy Storage Sci. Technol.* **5** 324
- [57] Xie Y, Wang H, Xu G, Wang J, Sheng H, Chen Z, Ren Y, Sun C J, Wen J, Wang J, Miller D, Amine K, Ma Z 2016 *Advan. Energy Mater.* **6** 1601306
- [58] Yuan D D, Wang Y X, Cao Y L, Ai X P, Yang H X 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 8585
- [59] Yuan D D, Wang Y X, Cao Y L, Ai X P, Yang H X 2015 *Appl. Mater. Interfaces* **7** 8585
- [60] Maletti S, Sarapulova A, Schokel A, Mikhailova D 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 33923
- [61] Wang P F, Yao H R, Liu X Y, Zhang J N, Gu L, Yu X Q, Yin Y X, Guo Y G 2017 *Advan. Mater.* **29** 1700210
- [62] Yao H R, Wang P F, Gong Y, Zhang J, Yu X, Gu L, OuYang C, Yin Y X, Hu E, Yang X-Q, Stavitski E, Guo Y, Wan L 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 8440
- [63] Wang Q, Mariyappan S, Vergnet J, Abakumov A M, Rousse G, Rabuel F, Chakir M, Tarascon J M 2019 *Advan. Energy Mater.* **9** 1901785
- [64] Mariyappan S, Marchandier T, Rabuel F, Iadecola A, Rousse G, Morozov A V, Abakumov A M, Tarascon J-M 2020 *Chem. Mater.* **32** 1657
- [65] Kubota K, Fujitani N, Yoda Y, Kuroki K, Tokita Y, Komaba S 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 12830
- [66] Ma Y, Ma Y, Wang Q, Schweidler S, Botros M, Fu T, Hahn H, Brezesinski T, Breitung B 2021 *Energy Envir. Sci.* **14** 2883
- [67] Sarkar A, Velasco L, Wang D, Wang Q, Talasila G, Biasi L, Kubel C, Brezesinski T, Bhattacharya S, Hahn H, Breitung B 2018 *Nat. Commun.* **9** 3400
- [68] Zhao C, Ding F, Lu Y, Chen L, Hu Y S 2020 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **59** 264
- [69] Ding F, Zhao C, Zhou D, Meng Q, Xiao D, Zhang Q, Niu Y, Li Y, Rong X, Lu Y, Chen L, Hu Y S 2020 *Energy Storage Mater.* **30** 420
- [70] Zhou Q, Li Y Q, Tang F, Li K X, Rong X H, Lu Y X, Chen L Q, Hu Y S 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 076501
- [71] Gonzalo E, Han M H, López del Amo J M, Acebedo B, Casas-Cabanas M, Rojo T 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 18523

- [72] Parant J P, Olazcuaga R, Devalette M, Fouassier C, Hagenmuller P 1971 *J. Solid State Chem.* **3** 1
- [73] Paulsen J M, Dahn J R 1999 *Solid State Ionics* **126** 3
- [74] Liu X, Zhong G, Xiao Z, Zheng B, Zuo W, Zhou K, Liu H, Liang Z, Xiang Y, Chen Z, Ortiz G, Fu R, Yang Y 2020 *Nano Energy* **76** 104997
- [75] Ding F, Meng Q, Yu P, Wang H, Niu Y, Li Y, Yang Y, Rong X, Liu X, Lu Y, Chen L, Hu Y S 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2001120
- [76] Guo K S, Lu Y X, Wang H L, Ma X B, Li Z Y, Hu Y S, Dongfeng Chen 2019 *Chin. Phys. B* **28** 68203
- [77] Fei Xie Y L, Liqian Chen, Hu Y S 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 118401
- [78] Zhao C, Yao Z, Wang Q, Li H, Wang J, Liu M, Ganapathy S, Lu Y, Cabana J, Li B, Bai X, Aspuru-Guzik A, Wagemaker M, Chen L, Hu Y S 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 5742
- [79] Liang X, Yu T Y, Ryu H H, Sun Y-K 2022 *Energy Storage Mater.* **47** 515

INVITED REVIEW

Phase transitions of Na-ion layered oxide materials and their influence on properties*

Ding Fei-Xiang¹⁾³⁾ Rong Xiao-Hui^{1)3)†} Wang Hai-Bo¹⁾ Yang Yang¹⁾²⁾
Hu Zi-Lin¹⁾²⁾ Dang Rong-Bin¹⁾ Lu Ya-Xiang¹⁾³⁾ Hu Yong-Sheng^{1)2)3)‡}

1) (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (College of Materials Science and Optoelectronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Huairou Division, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China)

(Received 18 February 2022; revised manuscript received 28 March 2022)

Abstract

Na-ion batteries possess great potential applications in the large-scale energy storage. The Na-ion layered oxide cathode (Na_xTMO_2) has received increasing attention in scientific and industrial research due to its high capacity, easy manufacture, adjustable voltage, and low cost. However, the larger the Na^+ radius and the stronger the $\text{Na}^+\text{-Na}^+$ electrostatic repulsion is, which will lead to various structural configurations and complex structural transitions, resulting in multiple structure-property connections. In this paper, the structural types of Na-ion layered transition metal oxide cathode materials are introduced, and their structural evolutions during Na^+ de/intercalation are summarized for revealing the mechanism for structural transformation of Na-ion layered transition-metal oxide cathode material and its effect on electrochemical performance; the existing challenges are discussed; the improvement strategies are proposed finally.

Keywords: Na-ion battery, layered oxide, cathode material, phase transformation mechanism

PACS: 88.80.ff, 65.40.gk, 05.70.-a, 05.70.Fh

DOI: 10.7498/aps.71.20220291

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51725206, 52122214, 52072403), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDA21070500), Youth Innovation Promotion Association of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. 2020006), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2021M703460), and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2212022).

† Corresponding author. E-mail: rong@iphy.ac.cn

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