



## 钠离子电池P2相镍锰基层状氧化物正极材料的研究进展

姜娜 孙珞然 王慧丽 伍忠汉 焦培鑫 张凯

### Recent advances in P2-type Ni–Mn-based layered oxide cathodes for sodium-ion batteries

JIANG Na, SUN Luo-ran, WANG Hui-li, WU Zhong-han, JIAO Pei-xin, ZHANG Kai

引用本文:

姜娜, 孙珞然, 王慧丽, 伍忠汉, 焦培鑫, 张凯. 钠离子电池P2相镍锰基层状氧化物正极材料的研究进展[J]. 工程科学学报, 2023, 45(7): 1071–1085. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2022.08.22.003

JIANG Na, SUN Luo-ran, WANG Hui-li, WU Zhong-han, JIAO Pei-xin, ZHANG Kai. Recent advances in P2-type Ni – Mn-based layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2023, 45(7): 1071–1085. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2022.08.22.003

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.08.22.003>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 高能量密度锂离子电池层状锰基正极材料研究进展

Comparison on the solid-state desilication kinetics of silicon manganese powder by microwave heating and conventional heating  
工程科学学报. 2017, 39(2): 167 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.02.001>

#### 3D打印锂离子电池正极的制备及性能

Preparation and performance of 3D-printed positive electrode for lithium-ion battery  
工程科学学报. 2020, 42(3): 358 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.10.09.006>

#### 硼掺杂镍酸锂的改性研究

Enhanced electrochemical performance of LiNiO<sub>2</sub> by B doping  
工程科学学报. 2021, 43(8): 1012 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.30.004>

#### 基于金属有机框架材料设计合成锂离子电池电极材料的研究进展

Research progress of MOFs-derived materials as the electrode for lithiumion batteries — a short review  
工程科学学报. 2020, 42(5): 527 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.12.29.001>

#### 高性能锂离子电池负极材料—氧化锰/石墨烯复合材料的合成

Synthesis of MnO/reduced graphene oxide composites as high performance anode materials for Li-ion batteries  
工程科学学报. 2017, 39(3): 407 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.03.013>

#### 锂离子电池安全性研究进展

Research progress on safety of lithium-ion batteries  
工程科学学报. 2018, 40(8): 901 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.08.002>

# 钠离子电池 P2 相镍锰基层状氧化物正极材料的研究进展

姜娜<sup>1,2)</sup>, 孙珞然<sup>1,2)</sup>, 王慧丽<sup>1,2)</sup>, 伍忠汉<sup>1,2)</sup>, 焦培鑫<sup>1,2)</sup>, 张凯<sup>1,2)</sup>✉

1) 南开大学化学学院先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071 2) 物质绿色创造与制造海河实验室, 天津 300192

✉通信作者, E-mail: [zhangkai\\_nk@nankai.edu.cn](mailto:zhangkai_nk@nankai.edu.cn)

**摘要** P2 型  $\text{Na}_{0.67}[\text{Ni}, \text{Mn}]\text{O}_2$  材料由于较高的比容量、工作电压以及较好的空气稳定性成为最具前景的钠离子电池正极材料之一。然而, 高压相变、 $\text{Na}^+$ /空位有序排布以及由  $\text{Mn}^{3+}$  引起的 Jahn–Teller 扭曲导致该类材料充放电过程中面临结构失稳以及性能衰减的挑战。本综述从 P2 型  $\text{Na}_{0.67}[\text{Ni}, \text{Mn}]\text{O}_2$  材料的失效机制出发, 系统阐述了该类材料的最新进展。最后, 对其未来的发展方向进行了展望。本文为 P2-type  $\text{Na}_{0.67}[\text{Ni}, \text{Mn}]\text{O}_2$  材料的研发与商业化提供借鉴。

**关键词** 钠离子电池; 正极材料; 镍锰基层状氧化物; 性能衰退机制; 离子掺杂; 表面修饰; P2/O3 双相结构

**分类号** TG142.71

## Recent advances in P2-type Ni–Mn-based layered oxide cathodes for sodium-ion batteries

JIANG Na<sup>1,2)</sup>, SUN Luo-ran<sup>1,2)</sup>, WANG Hui-li<sup>1,2)</sup>, WU Zhong-han<sup>1,2)</sup>, JIAO Pei-xin<sup>1,2)</sup>, ZHANG Kai<sup>1,2)</sup>✉

1) Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

2) Haihe Laboratory of Sustainable Chemical Transformations, Tianjin 300192, China

✉ Corresponding author, E-mail: [zhangkai\\_nk@nankai.edu.cn](mailto:zhangkai_nk@nankai.edu.cn)

**ABSTRACT** As concerns over environmental contamination and rapid consumption of fossil fuels continue to grow, it is important for energy storage technology to reduce the intermittency of clean and renewable energy sources. So far, lithium-ion batteries (LIBs), commercialized by SONY corporation in 1991, have been the most widely used rechargeable batteries for various energy storage devices. Due to the ever-increasing demand for lithium employment in mobile electronic devices and electric vehicles (EVs), the price of Li resources is rising year by year. It is well known that worthwhile lithium resources are only found in a few countries (mainly in South America). Recently, sodium-ion batteries (SIBs) have been regarded as promising alternatives to LIBs for future large-scale energy storage systems (ESSs) owing to their low cost, abundant reservoirs of Na resources and similar characteristics to LIBs. Developing high-performance cathode materials is crucial to realize the commercialization of the SIB technology. Sodium transition metal oxides ( $\text{Na}_x\text{TMO}_2$ ), especially for Ni–Mn-based compounds, have received significant attention thanks to their high specific capacity and operating voltage. Normally, layered  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$  materials have two types of crystal structures: P2 and O3, according to the surrounding Na environment and the number of unique oxygen layers occupied within the lattice. Compared with the O3 phase, the P2-type structure has open diffusion channels for the transport of  $\text{Na}^+$  and relatively rare phase transitions, which make P2-type  $\text{Na}_{0.67}[\text{Ni}, \text{Mn}]\text{O}_2$  (NNMO) one of the most promising cathodes for SIBs. However, NNMO materials generally suffer from irreversible P2–O2 phase transformations,  $\text{Na}^+$ /vacancy ordering transitions and Jahn–Teller distortion of  $\text{Mn}^{(III)}\text{O}_6$  octahedra, leading to structural deterioration

收稿日期: 2022–08–22

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(22005155, 52072186); 中国科协青年人才托举工程资助项目(2019QNRC001); 南开大学中央高校基本科研业务费资助专项(63223015); 天津市物质绿色创造与制造海河实验室资助项目(ZYTS202104)

and performance degradation during the charge and discharge processes. In detail, the P2–O2 phase transition inevitably causes significant lattice volume change (~20%) and even the formation of cracks, resulting in the stripping of active substances from the collector and serious capacity decay during cycling. The Na<sup>+</sup>/vacancy ordering in NNMO causes the multi-step two-phase reactions, which may increase the activation energy barrier for Na<sup>+</sup> hops between adjacent prismatic sites, consequently hindering Na<sup>+</sup> diffusion. Additionally, the lattice distortion and P2–P'2 phase transition induced by the Jahn–Teller effect also impede Na<sup>+</sup> migration, leading to the sluggish kinetics of Na<sup>+</sup> (de)intercalation. In this review, the recent progress on NNMO cathodes is summarized, including ion-doping, surface modification and composite structure. The comprehensive and integrated explanation of the structure–function–performance relationship of these optimized cathodes is further presented. Moreover, the existing challenges of NNMO and possible remedies are also discussed. It is expected that this review can provide new insights into the commercialization of NNMO for SIBs.

**KEY WORDS** sodium-ion batteries; cathode materials; Ni–Mn based layered oxides; performance degradation mechanism; ion-doping; surface modification; P2/O3 mixture

近年来, 钠离子电池凭借其资源和成本优势在电化学储能及中低速电动交通领域展示出巨大的应用潜力<sup>[1–5]</sup>. 其工作原理和制造工艺与锂离子电池相似, 可在原有锂离子电池的技术路线上发展钠离子电池. 目前, 钠离子电池正极材料是其核心和短板, 成为决定电池性能与成本的关键因素. 正极材料主要分为层状氧化物类、普鲁士蓝类、聚阴离子类以及有机类<sup>[6]</sup>. 其中, P2 相的 Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> 材料拥有较高的理论比容量 (173 mA·h·g<sup>-1</sup>) 和工作电压 (3.6 V) 以及较高的空气稳定性, 成为最受关注的钠离子电池正极材料之一<sup>[7–8]</sup>.

本文从 P2-Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> 材料的结构与反应机制出发, 针对其高压相变、Na<sup>+</sup>/空位有序排布以及 Jahn–Teller 扭曲等问题, 系统阐述了该类材料的最新研究进展及其改性机制, 最后展望了 P2-Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> 材料的未来研究方向.

## 1 材料概述

### 1.1 晶体结构与电化学行为

根据晶格堆垛方式分类, 层状 Ni–Mn 基氧化物一般分为 P2 相和 O3 相. 其中 P 和 O 分别代表钠离子配位环境是三棱柱和八面体, 数字 2 和 3 为氧层最少重复单元的堆垛层数. 钠含量是形成不同晶体结构的主要影响因素, 一般而言, Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> 中  $x$  为 0.6 ~ 0.7 时, P2 相为热力学稳定相, 当 0.8 <  $x$  < 1 时, O3 相为热力学稳定相. 但也有特例, 如 Na<sub>5/6</sub>[Li<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/4</sub>]O<sub>2</sub> 通过钠位点的劈裂形成了特殊的 P2 结构. P2 相 Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> 材料的晶体结构如图 1(a) 所示, 钠离子占据六棱柱位点, 堆垛方式为“AB–BA–AB...”, 对应的空间群是 P6<sub>3</sub>/mmc, 属于六方晶系. 与 O3 相相比, P2 相拥有开放的钠离子扩散路径, 倍率性能较好. 如图 1(b) 所示为 O3 相

的晶体结构示意图, 其晶格堆垛方式为“AB–CA–BC...”, 钠离子在 O3 相中占据八面体位点. 钠离子在相邻两个八面体之间的迁移要经过四面体间隙, 使得 O3 相中钠离子迁移势垒较高, 导致倍率性能欠佳. 且与 P2 相相比, O3 相的相变更为复杂, 结构稳定性一般也不如 P2 相.

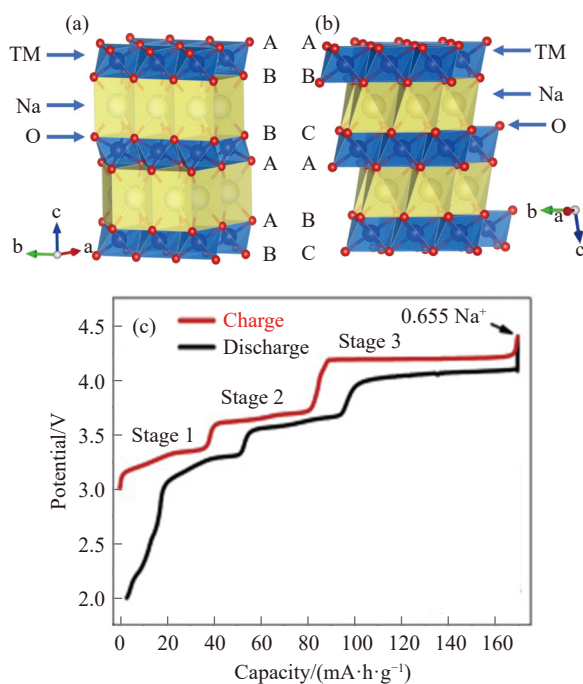


图 1 (a) P2 相晶体结构示意图; (b) O3 相晶体结构示意图 (c) P2-Na<sub>2/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 材料首周充放电曲线<sup>[9]</sup>

**Fig.1** (a) Schematic of P2 phase crystal structure; (b) schematic of O3 phase crystal structure; (c) initial charge/discharge curve of P2-Na<sub>2/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub><sup>[9]</sup>

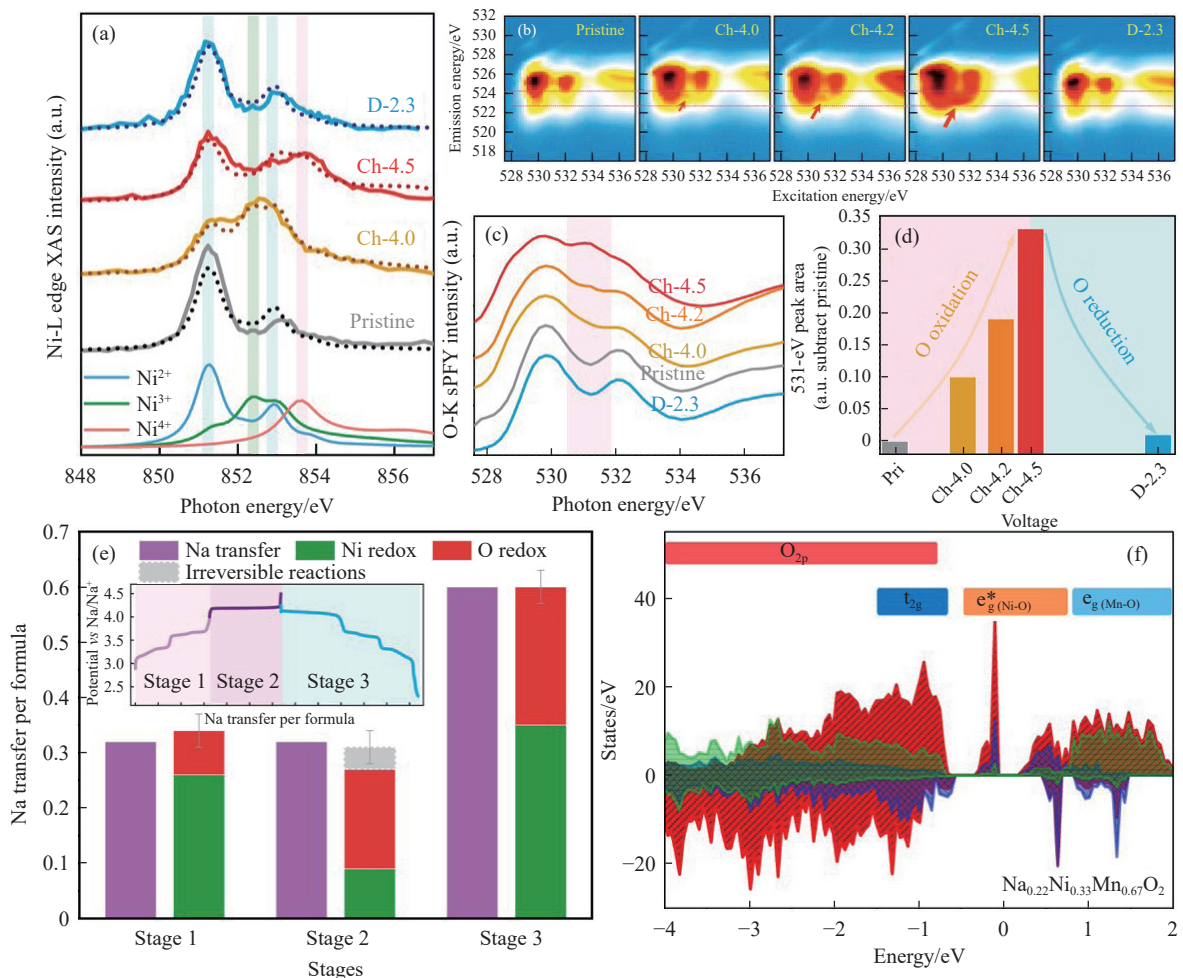
2000 年, Paulsen 和 Dahn 首次提出了 P2 相 Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> 的最经典组分 Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub>, 其在 2 ~ 4.4 V 的电压区间内首周充放电比容量分别为 170 和 167 mA·h·g<sup>-1</sup> (图 1(c)), 接近其理论比容量 173 mA·h·g<sup>-1</sup>,

且首周库仑效率高达 98.2%<sup>[9-11]</sup>。该材料在 2~4.4 V 的充放电曲线上有三个电压平台, 每个平台起点对应的 Na 含量分别为 2/3、1/2 和 1/3(平台对应的反应将在后文描述), 若将电压区间扩大到 1.5 V, 放电曲线在 1.5~2.0 V 存在另一个平台, 对应  $\text{Mn}^{4+}$  的还原, 使得额外的  $\text{Na}^+$  嵌入晶格。由于  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  氧化还原电压较高, 使得该材料平均工作电压高达 3.6 V, 超过了目前报道的多数层状正极材料。

## 1.2 电荷补偿机制

早期的研究认为  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  电极在首周充电过程中仅由  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  提供电荷补偿, 因为 Ni 离子的两电子转移正好补偿分子式中 0.67 mol  $\text{Na}^+$  全部脱出<sup>[12]</sup>。但这种观点与实验中观察到的该电

极在循环过程中 Ni 氧化态偏低这一现象相悖<sup>[13]</sup>。美国劳伦斯伯克利实验室杨万里团队采用非弹性散射共振光谱 (mRIXS) 首次揭示了  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  电极在高压区存在阴离子氧化还原反应 (ARR)。通过 Ni-L 边总荧光产额 (TFY) 谱 (图 2(a)) 结合 O-K mRIXS 中的超特定荧光产率 (sPFY) 定量分析了充放电过程中各阶段 Ni 离子以及 O 离子参与氧化还原转移电子数 (图 2(b)~(d))。图 2(e) 为 1 mol P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  电极在各阶段 Ni、O 氧化还原以及不可逆反应对应的  $\text{Na}^+$  脱出量。第一个阶段为从原始样品充电到 4.0 V, Ni 氧化还原对应 0.264 mol 电荷转移, O 氧化还原对应 0.08 mol 电荷转移, 此阶段有 0.32 mol  $\text{Na}^+$  脱出。从 4.0 V 继续充电到 4.5 V



**图 2** (a) 总荧光产额 (TFY) 模式下 Ni-L3 边以及拟合曲线<sup>[17]</sup>; (b) P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  材料的非弹性散射共振光谱 (mRIXS) 图像 (关键的氧的氧化还原特征由红色箭头指出)<sup>[17]</sup>; (c) 通过对 (b) 中的两条虚线之间的区域进行积分提取出的非弹性散射共振光谱-超特定荧光产率 (mRIXS-sPFY) 光谱<sup>[17]</sup>; (d) mRIXS-sPFY 光谱 531 eV 处峰面积<sup>[17]</sup>; (e) 通过对 Ni、O 氧化还原以及不可逆反应独立量化来解析总电化学容量<sup>[17]</sup>; (f) P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  电极的 PDOS 图<sup>[9]</sup>

**Fig.2** (a) Ni-L3 edge TFY (solid) and fitted curves<sup>[17]</sup>; (b) corresponding mRIXS images of  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  electrode, the key oxygen redox features are indicated by the red arrows<sup>[17]</sup>; (c) mRIXS-sPEY spectra extracted from mRIXS by integrating the characteristic 523.7 eV emission energy range, as indicated by the two horizontal dashed lines in Fig.2 (b)<sup>[17]</sup>; (d) mRIXS-sPFY 531 eV peak areas<sup>[17]</sup>; (e) decipher the total electrochemical capacity by independent quantifications of Ni, Mn and O redox<sup>[17]</sup>; (f) PDOS of  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  electrode<sup>[9]</sup>

时为第二阶段, Ni 氧化还原仅对应 0.09 mol 电荷转移, 而 O 氧化还原对应 0.18 mol 电荷转移, 不可逆反应对应的 0.05 mol 电荷转移, 此阶段有 0.32 mol  $\text{Na}^+$  脱出. 第三阶段为放电过程, 此阶段 Ni 离子氧化还原对应的电荷转移数为 0.35 mol, O 为 0.25 mol, 总的  $\text{Na}^+$  嵌入量为 0.6 mol. 由此可知充放电过程中都仅有一半左右的电荷转移由 Ni 离子氧化还原提供. 同时, 该工作证明了 ARR 反应并不是在体系中的阳离子充分氧化还原后才发生, 而是与 Ni 离子的氧化还原反应同时进行, 也不依赖富碱金属离子环境. 与之前报道过的具有 ARR 的富锂氧化物<sup>[14]</sup>、 $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}\text{O}_2$ <sup>[15]</sup> 以及  $\text{Na}_{0.67}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ <sup>[16]</sup> 不同,  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  电极的电压迟滞仅为 0.1 V, 首周库仑效率也很高, 这代表该电极的阴离子氧化还原反应具有较高的可逆性<sup>[17]</sup>. 随后, 如图 2(f) 所示, 厦门大学杨勇团队采用密度泛函理论 (DFT) 证明了  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  电极的阴离子氧化还原过程中引入的电子空穴位于 Ni—O 反键态能级 ( $e_g^*$ ), 而不是像富锂氧化物一样位于 O 2p 非成键态轨道, 使得氧的氧化还原反应可逆性较高<sup>[19]</sup>.

### 1.3 结构演变规律

#### 1.3.1 高电压区相变

以  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  为例, 当钠含量小于 1/3 时 (充电到 4.2 V 左右), 由于失去了钠离子的屏蔽效应, 氧层间静电斥力增加使得相邻过渡金属层发生滑移, 同时钠离子从原来的三棱柱位点变到八面体位点, 堆垛方式依然为 “AB—BA—AB...”, 改变后的相结构称为 O2 相. 如图 3(a) 所示, 过渡金属层可以按照 (1/3, 2/3, 0) 或 (2/3, 1/3, 0) 方向滑移且这两种选择是随机发生的, 所以 P2—O2 相变往往伴随着显著的堆垛层错<sup>[18]</sup>. 如图 3(b) 原位 XRD 结果所示,  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  材料当充电到 4.1 V ( $\text{Na}^+$  质量分数低于 0.33 后) 会发生 P2—O2 相变, 原位 XRD 图谱表现为 (101) 峰显著宽化, 并在 20° 左右出现一组新的衍射峰, 当充电到 4.4 V 时, 原有的衍射峰消失, P2 相完全转变为 O2 相<sup>[19]</sup>. 相变过程中伴随的体积变化高达 23%, 两相界面处会产生应力, 从而导致材料产生裂纹. 如图 3(c) 所示, 原始  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  材料表面无裂纹, 在不同的电压区间内循环 50 周后出现裂纹, 随截止电压的升高, 裂纹也逐渐增加<sup>[20]</sup>.

#### 1.3.2 $\text{Na}^+$ /空位有序排布

P2 相 AM 层 (碱金属层) 中有两种三棱柱位点, 分别为与两个相近的  $\text{MO}_6$  八面体共面的  $\text{Na}_f$

位点和与六个  $\text{MO}_6$  八面体共边的  $\text{Na}_e$  位点. 由于  $\text{Na}^+$  离子半径较大并且两种三棱柱位点位置接近, 同时占据临近的  $\text{Na}_f$  和  $\text{Na}_e$  位点是不可能的. 因此, P2 相结构通常在组分上表现为缺钠. 由于 AM 层中强烈的  $\text{Na}^+$ — $\text{Na}^+$  排斥力以及过渡金属层中电荷有序排布,  $\text{Na}^+$ /空位有序排布在钠离子电池层状氧化物正极材料中较为常见. 其本质上是形成超晶格相, 在充放电曲线上表现为台阶状电压降. 理论计算和实验证明了  $\text{Na}_x\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  材料在钠含量为 2/3、1/2 和 1/3 时, AM 层存在  $\text{Na}^+$ /空位有序. 如图 4(a) 所示, 当  $x=2/3$  时, 两个  $\text{Na}_f$  离子之间的距离为  $2a_{\text{hex}}$  ( $a_{\text{hex}}$  为六方晶系中晶胞参数  $a$ ), 且  $\text{Na}_f$  离子之间的连接呈 “大锯齿状”, 对应图 1(c) 中的平台 1; 当  $x=1/2$  时, 图 4(b) 中 “大锯齿状” 的有序排布变为一排  $\text{Na}_f$  与两排  $\text{Na}_e$  交替排列, 对应图 1(c) 中的平台 2; 当  $x=1/3$  时, 变为  $\text{Na}^+$  在  $\text{Na}_e$  或  $\text{Na}_f$  位点上呈单列排列 (图 4(c)), 对应图 1(c) 中 4.0 V 左右的平台<sup>[21]</sup>. 而当钠含量小于 1/3 时, AM 层中的有序排布消失. 研究表明, 这种 AM 层中  $\text{Na}^+$ /空位有序排布起源于  $\text{Na}_e$  与  $\text{Na}_f$  之间的能量差, 导致钠含量为 2/3 ~ 1/3 时中间相的形成.  $\text{Na}_x\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  材料恒电流间歇滴定技术 (GITT) 结果表明, 当  $x=1/2$  时, 钠离子扩散系数突然下跌, 这与 AM 层中的有序排布阻碍钠离子扩散有关<sup>[22]</sup>.

#### 1.3.3 $\text{Mn}^{3+}$ 的 Jahn—Teller 扭曲

P2- $\text{Na}_{0.67}[\text{Ni}, \text{Mn}]\text{O}_2$  材料由于  $\text{Mn}^{3+}$  的存在也会经历 Jahn—Teller 效应. 如图 5(a) 所示,  $\text{Mn}^{3+}$  具有六配位, 配合物的构型为八面体. 八面体六个顶点的氧离子配体通过配位键与  $\text{Mn}^{3+}$  相连. 根据配位场理论, 当离子为正八面体构型配合物时, d 轨道会分裂成  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$ ) 和  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) 二组轨道,  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道的能量分别是相同的. 如图 5(b) 所示,  $\text{Mn}^{3+}$  的最外层电子为  $3d^4$ , 在八面体场中的排布为  $t_{2g}^3 e_g^1$  结构<sup>[23]</sup>. 这说明在  $e_g$  轨道中, 无论电子填充模式是  $(d_{x^2-y^2})^0 (d_{z^2})^1$  还是  $(d_{x^2-y^2})^1 (d_{z^2})^0$ , 能量都相同, 即此时存在两个简并态. d 电子云分布不对称的非线性分子在基态时存在多个简并态是不稳定的, 几何构型将通过畸变的方式 (压缩或拉长) 来消除简并度, 通过对称性变化降低一个轨道的能量破坏简并态, 使分子达到稳定状态, 这就是 Jahn—Teller 效应. 例如,  $\text{Na}_{0.62}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2$  材料由于  $\text{Mn}^{3+}$  的存在会经历 Jahn—Teller 扭曲<sup>[24]</sup>. 如图 5(c) 所示, 其原位 X 射线衍射图谱表现为当放电到 2 V 左右时, (002) 衍射峰右侧分裂出一个新峰, 称为

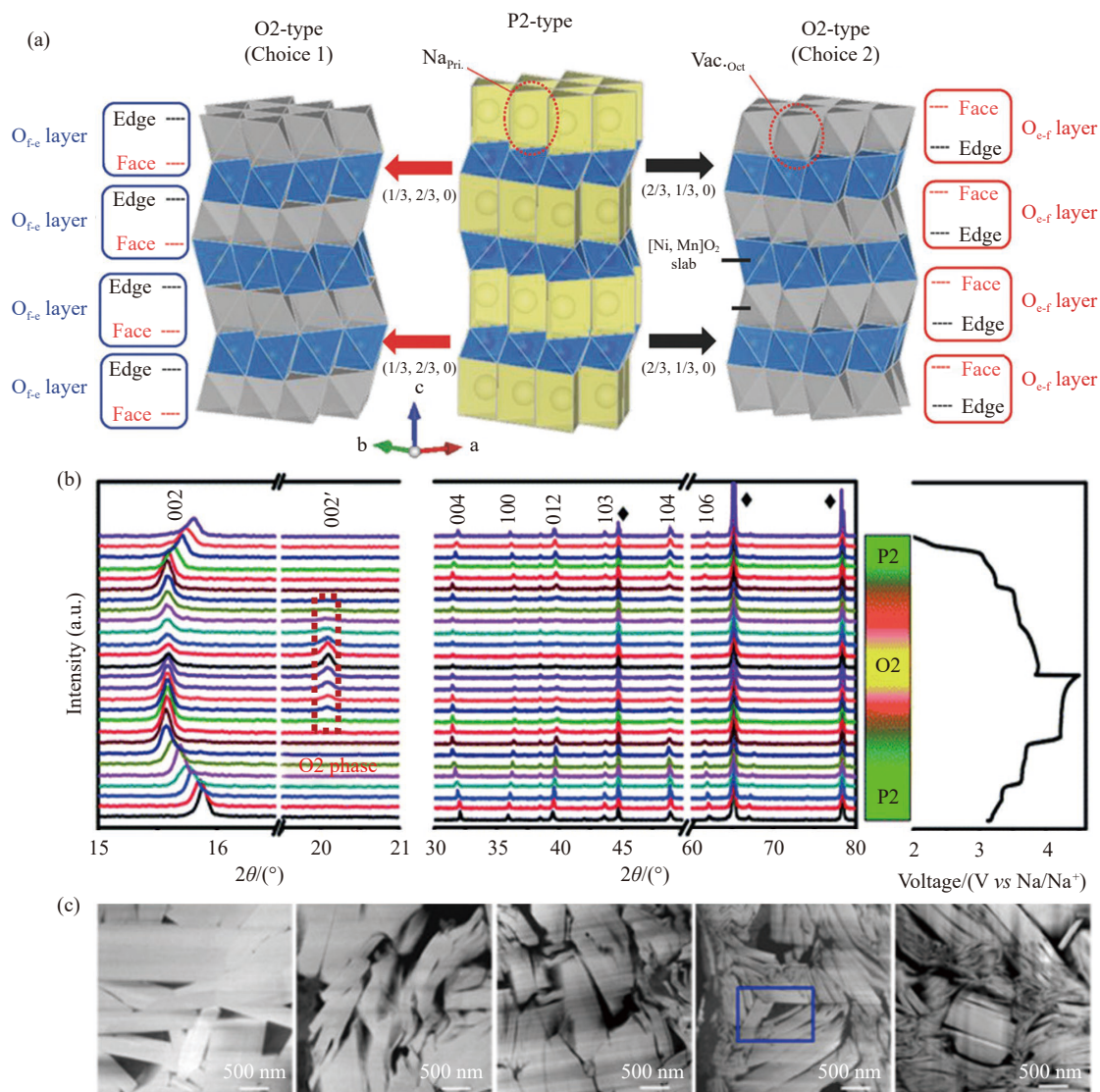


图 3 (a) P2 相高压相变示意图<sup>[18]</sup>; (b)  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  材料首圈充放电过程中的晶体结构演变<sup>[19]</sup>; (c)  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  材料不同电压区间内循环 50 周后 SEM 图(从左至右依次为原始样品、2 ~ 3.8 V、2.0 ~ 4.1 V、2.0 ~ 4.25 V、2.0 ~ 4.5 V)<sup>[20]</sup>

Fig.3 (a) Schematic of P2 phase in the high voltage region;<sup>[18]</sup> (b)  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  phase transition in the initial charge/discharge process<sup>[19]</sup>; (c) SEM images of  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  electrode after 50 cycles in different voltage ranges (From the left to right: pristine sample, 2.0–3.8 V, 2.0–4.1 V, 2.0–4.25 V, 2.0–4.5 V)<sup>[20]</sup>

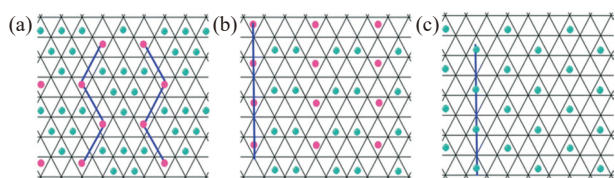


图 4  $\text{Na}_x[\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$  材料的内面  $\text{Na}^+$  有序排布示意图。(a)  $x=2/3$ ; (b)  $x=1/2$ ; (c)  $x=1/3$  (绿色球为  $\text{Na}_c$  位点; 粉色球为  $\text{Na}_f$  位点)<sup>[21]</sup>

Fig.4 In-plane  $\text{Na}^+$  ions orderings of  $\text{Na}_x[\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$ : (a)  $x=2/3$ ; (b)  $x=1/2$ ; (c)  $x=1/3$  (green balls:  $\text{Na}_c$  sites; pink balls:  $\text{Na}_f$  sites)<sup>[21]</sup>

P2-P'2 相变, 导致在循环过程中钠离子扩散受阻, 进一步引发内部应力, 结构缺陷及材料的无定型化<sup>[25-26]</sup>.

## 2 P2- $\text{Na}_{0.67}[\text{Ni}, \text{Mn}]\text{O}_2$ 材料掺杂改性

### 2.1 单元素掺杂

#### 2.1.1 非活性元素掺杂

元素掺杂是提高正极材料电化学性能的有效方法。中科院化学所郭玉国课题组合成了一系列  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.02, 0.05, 0.1$  和  $0.15$ ) 材料, 首次提出  $\text{Mg}^{2+}$  掺杂可以抑制 P2-O2 相变。随着  $\text{Mg}^{2+}$  含量的增加, 与 P2-O2 相变有关的平台逐渐消失。非原位 XRD 结果表明  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05$ ) 在整个充放电过程可以保持 P2 相结构。与  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  相比,  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05$ ) 循环稳定性从 50% 提升到 85%<sup>[27]</sup>。此外,  $\text{Mg}^{2+}$

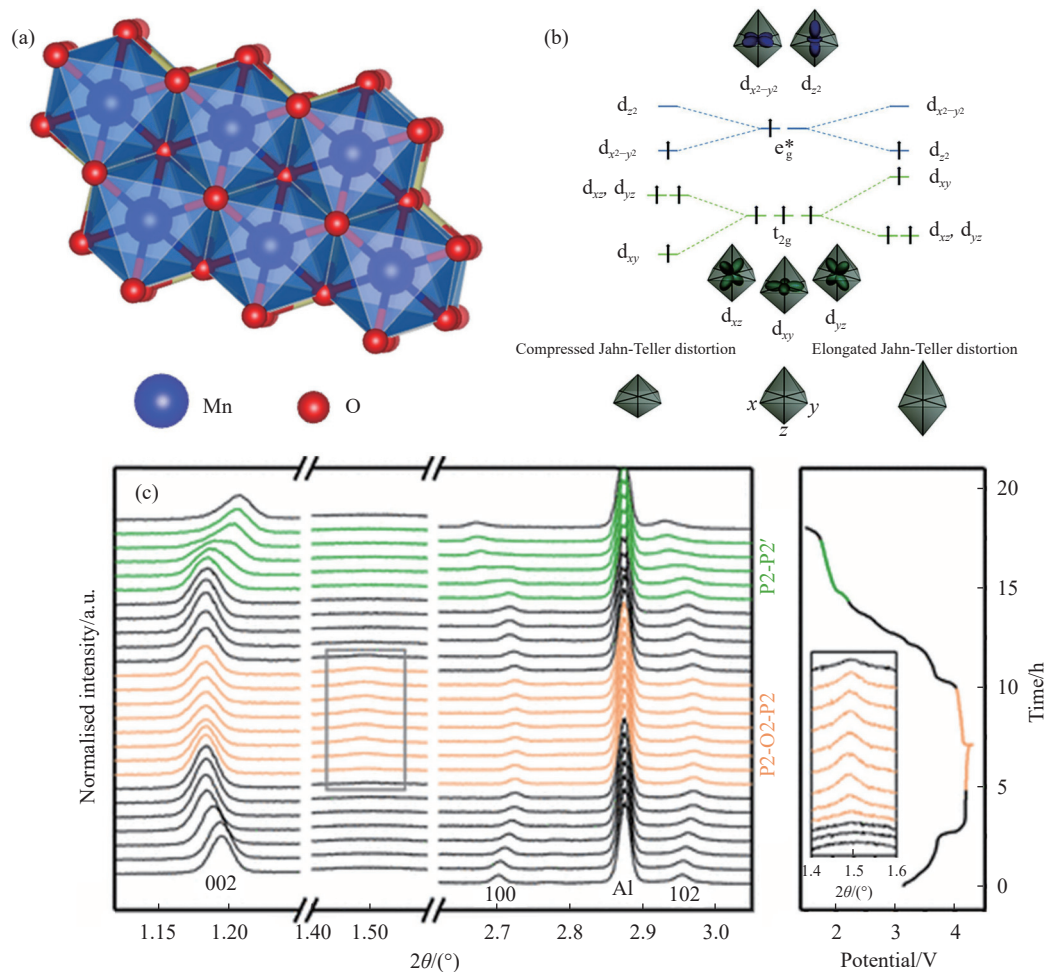


图5 (a)  $\text{Mn}^{3+}$ 的八面体构型示意图; (b)  $\text{Mn}^{3+}$ 的 Jahn-Teller 扭曲示意图<sup>[23]</sup>; (c)  $\text{Na}_{0.62}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2$  材料在 1.5–4.5 V 电压区间内的原位 XRD 图谱<sup>[24]</sup>  
**Fig.5** (a) Schematic of  $\text{Mn}^{3+}$  octahedral configuration; (b) schematic of Jahn-Teller distortion for  $\text{Mn}^{3+}$ <sup>[23]</sup>; (c) *in-situ* XRD patterns of  $\text{Na}_{0.62}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2$  electrode during the charge/discharge processes in the voltage range of 1.5–4.5 V<sup>[24]</sup>

掺杂趋向于在 AM 层聚集, 这种  $\text{Mg}^{2+}$  富集的沉淀可以起到一个三维支柱作用, 提高结构稳定性抑制裂纹的产生, 所制备的  $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.28}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$  材料循环 100 周后容量保持率为 81.7%, 并且与未掺杂样品相比,  $\text{Mg}^{2+}$  掺杂后的电极循环 50 周后裂纹数量明显减少<sup>[28]</sup>。随后, 复旦大学周永宁团队发现在  $\text{Na}_{0.70}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}\text{O}_2$  材料的基础上掺杂 20% 的  $\text{Mg}^{2+}$ , XRD 精修结果表明有 5%  $\text{Mg}^{2+}$  位于 AM 层, 15% 的  $\text{Mg}^{2+}$  位于过渡金属层。当钠离子脱出较多时, AM 层中的  $\text{Mg}^{2+}$  可以作为支柱代替  $\text{Na}^+$  起到静电屏蔽的作用 (图 6(a)), 从而稳定 P2 相结构<sup>[29]</sup>。章根强团队合成了分层一维纳米结构的  $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ , 该材料半电池在 5C 电流密度下循环 1000 周后, 容量保持率高达 90.9%; 与硬碳组成全电池, 平均工作电压高达 3.56 V, 能量密度为  $249.9 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[30]</sup>。

Komaba 课题组首次报道了  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 2/3$ ), 研究结果表明 Ti 取代 Mn 可以

抑制  $\text{Na}^+$ /空位有序排布, 降低充放电过程中材料的体积变化。性能最优的  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$  材料可释放出  $127 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量, 循环 20 周后容量保持为 88%, 循环一周后的体积变化由 23% 降低到 12%~13%。P2 相  $\text{Na}_{0.67}[\text{Ni}, \text{Mn}]\text{O}_2$  材料中的  $\text{Na}^+$ /空位有序排布会导致  $\text{Na}^+$  扩散受阻<sup>[31]</sup>。郭玉国团队在  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  体系中引入与  $\text{Mn}^{4+}$  离子半径相似但费米能级有很大不同的  $\text{Ti}^{4+}$ , DFT 计算结果表明 Ni/Mn/Ti 的共存降低了  $\text{Na}_e$  与  $\text{Na}_f$  位点的能量差, 从而抑制了体系中存在的  $\text{Na}^+$ /空位有序排布现象, 使得钠离子扩散系数增加了两个数量级 (图 6(b))。电化学结果表明掺杂后的样品充放电曲线平滑, 在 2.5~4.15 V 的电压区间内为固溶反应。未掺杂样品在 20C 的电流密度下可释放的比容量接近 0, 而掺杂  $\text{Ti}^{4+}$  后, 同电流密度下比容量高达  $75 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[22]</sup>。

此外, 在过渡金属层 (TM) 中引入  $\text{Li}^+$  可以平滑充放电曲线, 抑制相变, 提升电化学性能。  $\text{Na}_{0.80}\text{Li}_{0.12}$

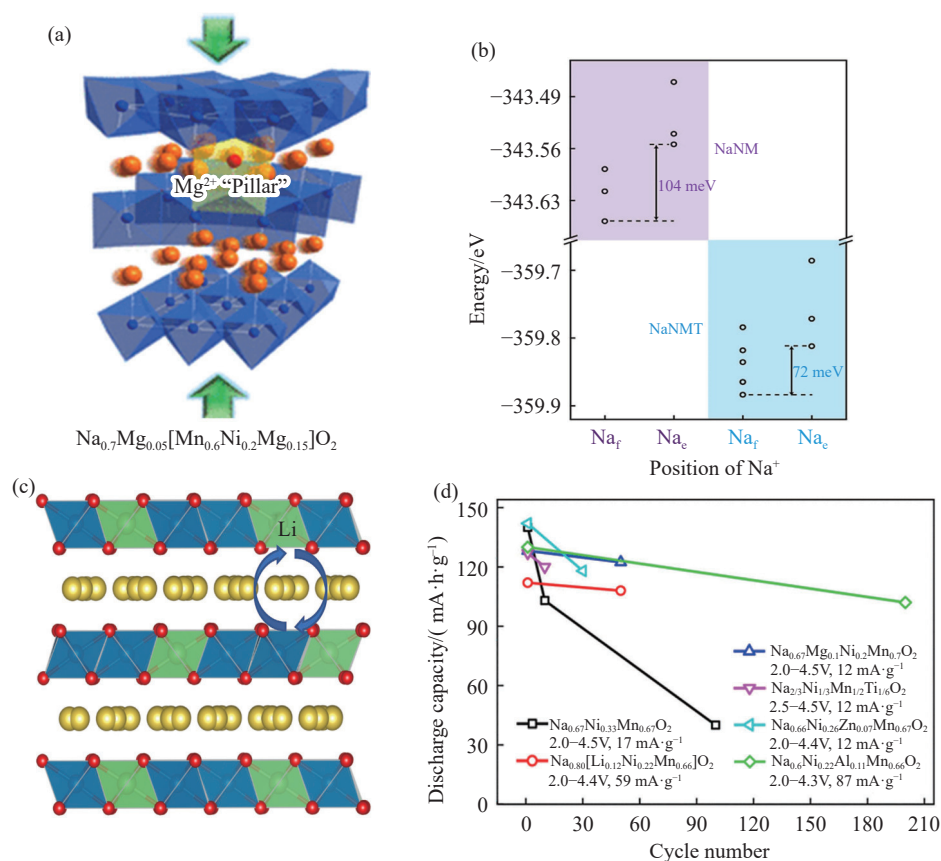


图6 (a)  $\text{Mg}^{2+}$  进入  $\text{Na}_{0.70}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}\text{O}_2$  材料 AM 层起到支柱作用示意图<sup>[29]</sup>; (b) P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  和 P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{O}_2$  材料中  $\text{Na}_e$  和  $\text{Na}_f$  的能量差计算结果<sup>[22]</sup>; (c) P2 相结构中  $\text{Li}^+$  可以在 TM 层与 AM 层之间可逆迁移示意图; (d)  $\text{Na}_{0.66}\text{I}_y\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.60 \leq x \leq 0.80$ ,  $0 \leq y \leq 0.17$ ,  $0.20 \leq z \leq 0.33$ ) 材料的比容量与循环稳定性性能对比<sup>[32]</sup>

Fig.6 (a) Schematic diagram of the pillar effect of  $\text{Mg}^{2+}$  for  $\text{Na}_{0.70}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}\text{O}_2$  electrode<sup>[29]</sup>; (b) calculated energy difference between the  $\text{Na}_e$  and  $\text{Na}_f$  sites for P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  and P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{O}_2$  electrodes<sup>[22]</sup>; (c) reversible migration of  $\text{Li}^+$  between the TM and AM layers in P2 phase; (d) comparison of capacity and cycle stability of  $\text{Na}_{0.66}\text{I}_y\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.60 \leq x \leq 0.80$ ,  $0 \leq y \leq 0.17$ ,  $0.20 \leq z \leq 0.33$ ) substituted with different inert cations<sup>[32]</sup>

$\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$  材料在 0.1C 的电流密度以及 2.0 ~ 4.0 V 的电压区间内呈现出平滑的充放电曲线, 代表充放电过程中两相反应变为固溶反应, 原位 XRD 结果进一步证实了  $\text{Na}_{0.80}\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$  材料在充放电过程中可以保持 P2 相结构. 在 TM 层中引入 Li 元素可以使充放电过程中更多的  $\text{Na}^+$  留在 AM 层, 非原位固态核磁结果表明 Li 在充放电过程中可以从 TM 层迁移到 AM 层, 在 AM 层代替  $\text{Na}^+$  起到屏蔽作用, 并且这种迁移是高度可逆的, 起到延迟高压相变的作用<sup>[33]</sup>. P. Adelhalm 等研究了 P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{O}_2$  样品中 Li 离子对结构的稳定机制. 固态核磁结果表明样品中 54% 的 Li 分布在过渡金属层, 其余 46% 分布在 AM 层. 由于 TM 层中含有 10% 的空位, DFT 结果表明充电过程中分子中  $\text{Na}^+$  质量分数为 0.67 ~ 0.33 时,  $\text{Li}^+$  从 AM 层迁移到 TM 层, 是此阶段  $c$  轴增加的原因之一; 当  $\text{Na}^+$  含量为 0.33 ~ 0.17 时, TM 层中的 Li 又迁回

AM 层, 起到静电屏蔽的作用, 同时导致  $c$  轴减少, 使整个充放电过程为固溶反应, 避免了两相反应, 提高了结构的稳定性 (如图 6(c) 为 Li 可逆迁移示意图)<sup>[34]</sup>. 此外, 杨勇团队发现在  $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  体系中掺杂 Zn 可以显著改善充放电过程中 Ni-O 八面体的扭曲, 提高 P2 相结构在充放电过程中的可逆性, 提升循环过程中的容量和电压保持率<sup>[13]</sup>.

除上述元素外, 采用  $\text{Al}^{3+}$  替代  $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  中的  $\text{Ni}^{2+}$  会增加 P2-O2 相变的可逆性, 提高材料的循环稳定性和倍率性能<sup>[35]</sup>. 并且如图 6(d) 所示, 在单个非活性元素改性的 P2 相  $\text{Na}_{0.67}[\text{Ni}, \text{Mn}]\text{O}_2$  材料中, Al 掺杂对  $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  体系的性能提升在非活性元素中处于领先水平<sup>[32]</sup>.

### 2.1.2 活性元素掺杂

将上述提及的非活性元素掺杂可以提高材料的循环稳定性, 但由于取代了可贡献容量的  $\text{Ni}^{2+}$ , 不可避免会造成容量的损失. 掺杂活性元素既可



以改善材料的循环稳定性, 同时又尽可能避免了容量的损失, 是一种具有优势的掺杂策略。

有研究表明在  $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  材料中引入  $\text{Cu}^{2+}$  可以抑制  $\text{Na}^+$ /空位有序排布,  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$  表现出平滑的充放电曲线<sup>[36]</sup>。非原位 XPS 结果表明  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  氧化还原对可以贡献额外的容量。如图 7(a) 所示, 当掺杂量小于 20% 时, 体积变化较大的 P2-O2 相变转变为 P2-OP4 相变。OP4 相变可以理解为 P 相-O 相的不完全转变, 即 P-O-P-O 交替排布, 可以减少 P-O 转变过程中较大的层间距变化, 因此, 体积变化较小。当 Cu 掺杂量达到 20% 时,  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$  在 2.0 ~ 4.5 V 电压区间内充放电过程中可以保持 P2 相结构。其在  $17 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  以及 2.0 ~ 4.5 V 的电压区间内可释放  $115 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量, 50 圈后容量保持率为 90%。除此之外,  $\text{Cu}^{2+}$  的引入增加了 AM 层间距, 使得倍率性能得到提升<sup>[37]</sup>。除此之外,  $\text{Cu}^{2+}$  的引入不会改变  $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  较好的空气稳定性。例如,  $\text{Na}_{2/3}\text{Cu}_x\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1/4$ ) 暴露在潮湿的空气中晶体结构并没有改变, 甚至 5 d 的长时间暴露也没有损害其初始充放电性能<sup>[38]</sup>。

在  $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  体系中引入  $\text{Co}^{3+}$  也被广泛报道。刘向峰团队制备了  $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  和  $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$  正极材料, 并

揭示了 Co 掺杂的改性机制<sup>[39]</sup>。研究结果表明,  $\text{Co}^{3+}$  改善了样品的倍率性能,  $\text{Co}^{3+}$  替代  $\text{Ni}^{2+}$  可以增大 AM 层空间 (图 7(b)), 促进钠离子扩散。由于  $\text{Co}^{3+}$  离子半径小于  $\text{Ni}^{2+}$ , Co 掺杂缩短了 TM-O 键和 O-O 键的长度, 提高了结构稳定性, 改善了循环稳定性。如图 7(c) 所示, Co 离子的存在可以改善  $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  材料中钠离子的分布状态, 由于每个  $\text{Ni}^{2+}$  周围有 2 个  $\text{Na}^+$  配位来保持电荷守恒, 而  $\text{Co}^{3+}$  周围有 1 个  $\text{Na}^+$  配位, 因此, 与  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_2$  相比,  $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$  材料中  $\text{Na}^+$  的分布更加集中。在体系中  $\text{Na}^+$  数量相同的情况下, 均匀分布的  $\text{Na}^+$  空位聚集的情况较少, 结构较稳定。Na-Mn-Ni-Co-O 三元正极材料可以结合 Mn-Ni 基层状氧化物高工作电压以及 Mn-Co 基层状氧化物高稳定性的优势, 具有较好的电化学性能<sup>[40]</sup>。

## 2.2 双元素掺杂

双元素掺杂由于元素间的协同作用可以达到更好的改性效果。例如, 郭玉国团队  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  共同替代  $\text{Ni}^{2+}$  合成了多层定向堆积的  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{Cu}_{1/9}\text{Mg}_{1/18}\text{O}_2$  纳米片<sup>[41]</sup>。Mg-Cu 共掺杂将准固溶反应转变为绝对固溶反应, 提高了结构稳定性, 该正极在 5C 的电流密度下循环 500 周后容量保持率为 81.4%(图 8(a))。章根强团队合成了  $[\text{Na}_{0.67}\text{Zn}_{0.05}]\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  正极, 其中,  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂在过渡金属层

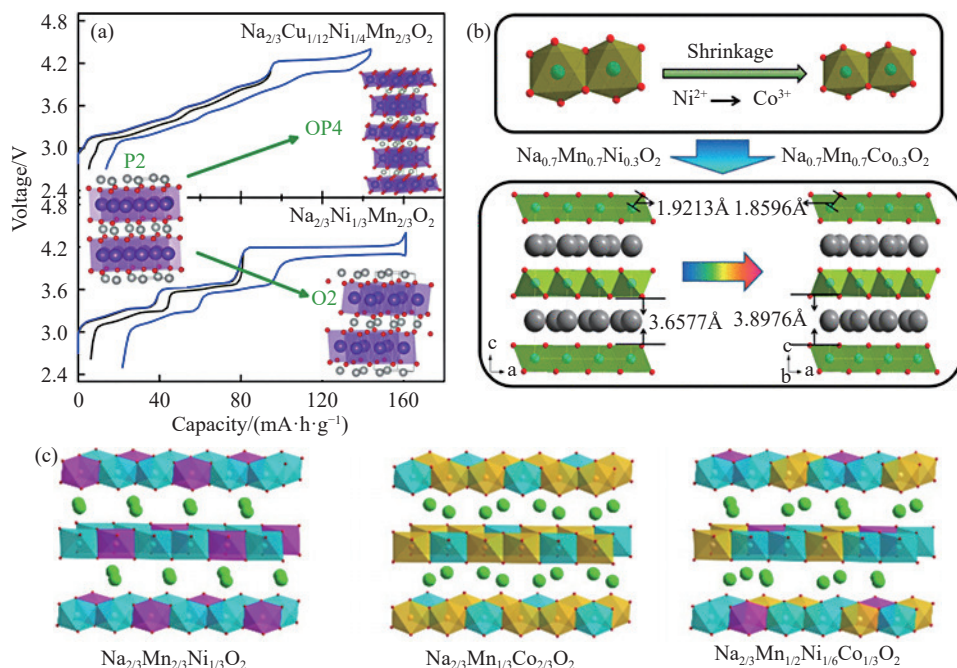
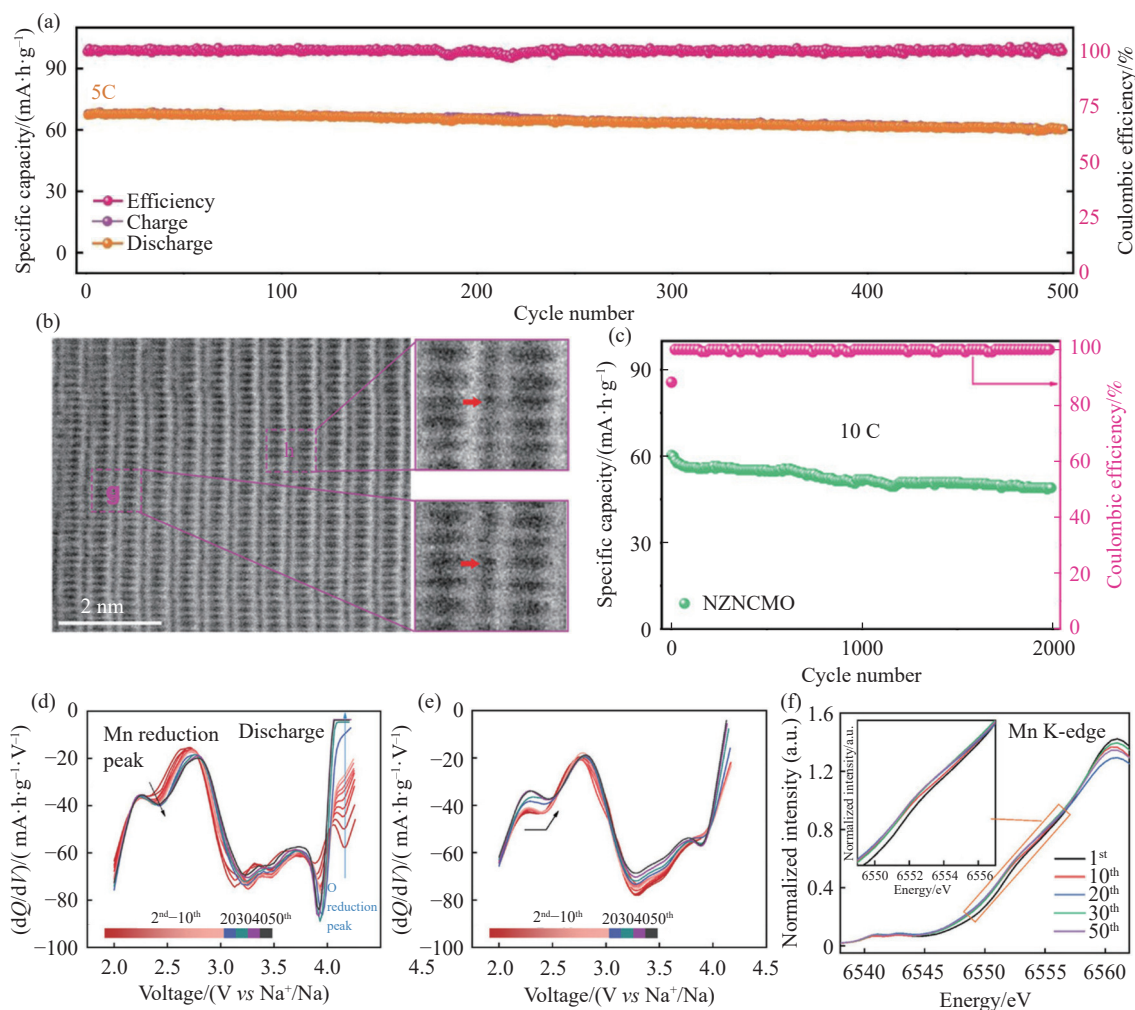


图 7 (a)  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂作用机制<sup>[37]</sup>; (b)  $\text{Co}^{3+}$  离子掺杂作用机制<sup>[39]</sup>; (c)  $\text{Na}^+$  在  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_2$  以及  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  材料内的分布状态<sup>[40]</sup>

Fig.7 (a) Mechanisms of Cu-doping<sup>[37]</sup>; (b) mechanisms of Co-doping<sup>[39]</sup>; (c) distribution of  $\text{Na}^+$  in  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_2$ , and  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  electrodes<sup>[40]</sup>



**图 8** (a)  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{Cu}_{1/9}\text{Mg}_{1/18}\text{O}_2$  在 5C 电流密度下的长循环稳定性<sup>[41]</sup>; (b)  $[\text{Na}_{0.67}\text{Zn}_{0.05}]\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  材料的在  $[-220]$  方向的 ABF-STEM 图; (c)  $[\text{Na}_{0.67}\text{Zn}_{0.05}]\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  材料在 10C 的电流密度下的长循环稳定性<sup>[42]</sup>; (d)  $\text{P2-Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.04}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2$  材料在 2.0 ~ 4.3 V 的电压区间内不同循环圈数的放电  $dQ/dV$  曲线; (e)  $\text{P2-Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.04}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2$  材料在 2.0 ~ 4.0 V 的电压区间内不同循环圈数的放电  $dQ/dV$  曲线; (f)  $\text{P2-Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.04}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2$  材料在 2.0 ~ 4.3 V 的电压区间内循环 1 周、10 周、20 周、30 周以及 50 周后 Mn 的 K 边吸收光谱<sup>[43]</sup>

**Fig.8** (a) Long-term cycling stability of  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{Cu}_{1/9}\text{Mg}_{1/18}\text{O}_2$  electrode at 5C<sup>[41]</sup>; (b) ABF-STEM image of  $[\text{Na}_{0.67}\text{Zn}_{0.05}]\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  electrode viewed from  $[-220]$  axis; (c) long-term cycling stability of  $[\text{Na}_{0.67}\text{Zn}_{0.05}]\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  electrode at 10C<sup>[42]</sup>; (d) discharge  $dQ/dV$  curves within 2.0–4.3 V for  $\text{P2-Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.04}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2$  electrode; (e) discharge  $dQ/dV$  curves within 2.0–4.0 V for  $\text{P2-Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.04}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2$  electrode; (f) Mn K-edge XAS results collected at the 2 V discharged state after the 1st, 10th, 20th, 30th, and 50th cycles within 2.0–4.3 V for  $\text{P2-Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.04}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2$  electrode<sup>[43]</sup>

的 2a 位点,起到稳定过渡金属层的作用,而  $\text{Zn}^{2+}$  进入 Na 层,起到支柱作用,稳定高电压下 P2 相结构,抑制相变和裂纹产生。图 8(b) 的 ABF-STEM 图中清楚地展示了 Na 层中存在  $\text{Zn}^{2+}$  离子<sup>[42]</sup>。如图 8(c) 所示,该材料在 10C 的电流密度下循环 2000 周后容量保持率为 80.6%。更为重要的是,由该正极和商业化的硬碳负极组装的钠离子全电池器件可以实现  $225.1 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$  的能量密度,同时保持了较长的循环寿命,体现了较好的实际应用潜力。陈军团团队合成了  $\text{Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.04}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2$  正极,  $\text{Li}^+$  位于过渡金属层,  $\text{Ca}^{2+}$  位于 Na 层<sup>[43]</sup>。原位 XRD 测试结果表明该正极在充放电过程中表现为无相变特

征,在 10C 的电流密度下循环 500 周后容量保持率为 87.7%。如图 8(d) 所示,随着循环圈数的增加,4.2 V 处 O 的氧化还原峰强度逐渐减弱,而 2.4 V 处 Mn 的氧化还原峰强度逐渐增加,这表明随着循环圈数增加, O 的氧化还原贡献的容量减少而 Mn 的氧化还原贡献的容量增加。当电压区间缩短到 2.0 ~ 4.0 V 时,不同循环圈数 Mn 的氧化还原峰强度无明显变化(图 8(e)),表明 Mn 的氧化还原所贡献容量与 4.0V 以上的氧的氧化还原密切相关。2.0 ~ 4.3 V 的电压区间内 Mn 在循环 1 周、10 周以及 20 周后的近边 X 射线吸收谱显示, Mn 的谱峰随循环圈数增加逐渐向低能量方向偏移,进一步证明了

在前 20 周内随着循环圈数的增加, 更多的  $Mn^{4+}$  被还原成  $Mn^{3+}$ (图 8(f)). 因此, 该团队提出了  $O^{2-}/O^{n-}$  造成的晶格氧溢出并不一定是有害的这一新观点. 在  $Na_{0.75}Ca_{0.04}[Li_{0.1}Ni_{0.2}Mn_{0.67}]O_2$  正极中, 适量的氧溢出可以激发 Mn 和 O 之间的互补氧化还原, 有助于稳定 Mn-Ni 基层状氧化物的循环性能. 具体而言, 部分氧溢出会降低 Mn 的平均价态, 促使后续循环中  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  电对逐渐活化, 从而有效弥补了氧损失带来的容量衰减, 使电池获得优异的循环稳定性.

### 2.3 其他掺杂改性

近年来, 多组分掺杂改性的 P2 相  $Na_{0.67}[Ni, Mn]O_2$  材料也取得了不错的进展. 美国阿贡国家实验室 Gui-Liang Xu, Khalil Amine 教授以及厦门大学孙世刚院士团队合成了  $Na_{0.62}Mn_{0.67}Ni_{0.23}Cu_{0.05}Mg_{0.09-2y}Ti_yO_2$  ( $y=0.01, 0.02, 0.03$ ) 三种材料, 分别简称为 CuMgTi-533、CuMgTi-552、CuMgTi-571, 三者的 (010) 晶面的面积分别为 40.4%、40.9%、41.2%, 高于  $Na_{0.66}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$  材料的 24.0%, 这有助于提升 Na 离子的迁移性能(图 9(a))<sup>[44]</sup>. 三者组分的熵分别为 1.26R、1.27R、1.28R, 高于  $Na_{0.66}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$  材料的 0.93R. 得益于多组分带来的较高熵值, 使其结构稳定性提高且获得了高暴露的 (010) 晶面, CuMgTi-571 在 10C 的电流密度下循环 2000 周后仍可释放  $59.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量(图 9(b)), 并且在 10C 的电流密度下比容量为  $82.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 循环和倍率性能优异. 此外, 郭玉国团队合成的 P2- $Na_{0.7}Li_{0.03}Mg_{0.03}Ni_{0.27}Mn_{0.6}Ti_{0.07}O_2$  正极由于多个元素的协同作用将 P2-O2 相转变为较缓和的 P2-Z 的相变<sup>[45]</sup>. 该电极表现出优异的综合电化学性能, 可逆比容量为  $134 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 工

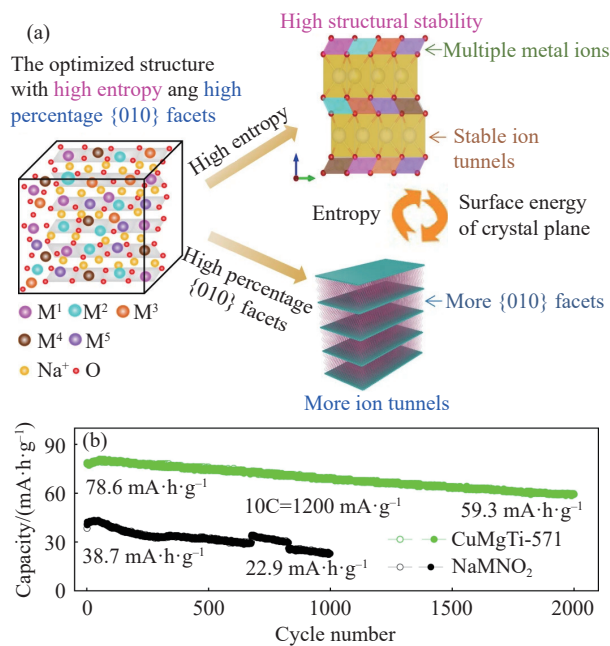


图 9 (a) 多组分掺杂电极作用机制;(b)CuMgTi-571 在 10C 的电流密度下的长循环稳定性<sup>[44]</sup>

Fig.9 (a) Functional mechanism of multicomponent-doped electrode; (b) long-term cycling stability of CuMgTi-571 at 10C<sup>[44]</sup>

作电压为 3.57 V, 循环 200 周后容量保持率为 82%.

此外, 利用元素掺杂和缺陷的协同作用也是一种可行的改性手段. 研究表明 P2- $Na_{0.76}Ca_{0.05}[Ni_{0.23}\square_{0.08}Mn_{0.69}]O_2$  ( $\square$ 表示空位) 材料中过渡金属层中的空位缺陷可激发体系中的阴离子氧化还原反应, AM 层中的  $Ca^{2+}$  可以稳定结构(晶体结构示意图如图 10(a)所示). 该材料在 0.1C 的电流密度下比容量高达  $153.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 在 5C 的电流密度下循环 200 周容量保持率为 75.3%(图 10(b))<sup>[46]</sup>. 不同元素掺杂对于 P2- $Na_{0.67}[Ni, Mn]O_2$  材料性能提升总结在表 1 中. 可

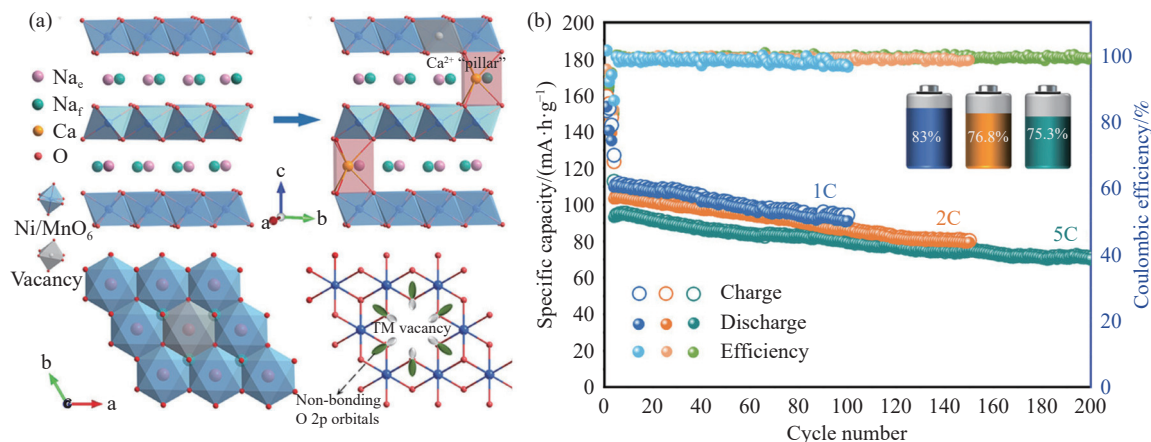


图 10 (a)  $Ca^{2+}$  和空位掺杂的  $Na_{0.66}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$  电极晶体结构示意图; (b) P2- $Na_{0.76}Ca_{0.05}[Ni_{0.23}\square_{0.08}Mn_{0.69}]O_2$  正极在不同电流密度下的循环稳定性<sup>[46]</sup>

Fig.10 (a) Schematic of the crystal structure of  $Ca^{2+}$  and vacancy co-doped  $Na_{0.66}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$  electrode; (b) cycling stability of P2- $Na_{0.76}Ca_{0.05}[Ni_{0.23}\square_{0.08}Mn_{0.69}]O_2$  cathode at different current densities<sup>[46]</sup>

表 1 不同元素掺杂对 P2-Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> 材料性能提升对比Table 1 Comparison of performance of P2-Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> materials improved by doping different elements

Materials	Initial capacity/(mA·h·g <sup>-1</sup> )	Rate performance/(mA·h·g <sup>-1</sup> )	Cycle performance/(mA·h·g <sup>-1</sup> )	References
Na <sub>2/3</sub> Ni <sub>1/3</sub> Mn <sub>2/3</sub> O <sub>2</sub>	167 (12 mA·g <sup>-1</sup> ) (2.0–4.4 V)	30 (2C)	167 (12 mA·g <sup>-1</sup> ) 30% (100 cycles)	[7]
Na <sub>0.62</sub> Ni <sub>1/4</sub> Mn <sub>3/4</sub> O <sub>2</sub>	185 (15 mA·g <sup>-1</sup> ) (1.5–4.3 V)	120(500 mA·g <sup>-1</sup> )	185 (15 mA·g <sup>-1</sup> ) 84% (50 cycles)	[24]
Na <sub>0.67</sub> Mn <sub>0.67</sub> Ni <sub>0.28</sub> Mg <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	123 (0.1C) (2.5–4.35 V)	—	123 (0.1C) 85% (50 cycles)	[27]
Na <sub>0.67</sub> Mg <sub>0.05</sub> [Mn <sub>0.60</sub> Ni <sub>0.20</sub> Mg <sub>0.15</sub> ]O <sub>2</sub>	130 (0.2C) (1.5–4.2 V)78 (1C) (2.5–4.2 V)	57 (25C)	78 (1C) 79% (1000 cycles)130 (0.2C) 73% (180 cycles)	[29]
Na <sub>0.67</sub> Ni <sub>0.23</sub> Mn <sub>0.67</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	117 (0.1C) (2.5–4.4 V)	60 (5C)	117 (0.1C) 95.3%(50 cycles)70 (5C) 90.9% (1000 cycles)	[30]
Na <sub>2/3</sub> Ni <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/2</sub> Ti <sub>1/6</sub> O <sub>2</sub>	127 (12.1 mA·g <sup>-1</sup> ) (2.5–4.5 V)	90 (2C)	127 (12.1 mA·g <sup>-1</sup> ) 90.5% (20 cycles)	[31]
Na <sub>2/3</sub> Ni <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> Ti <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	90 (0.1C) (2.5–4.15 V)	70 (20C)	87 (1 C) 83.9% (500 cycles)	[22]
Na <sub>0.80</sub> Li <sub>0.12</sub> Ni <sub>0.22</sub> Mn <sub>0.66</sub> O <sub>2</sub>	118 (0.1C) (2.0–4.4 V)	70.8 (5C)	118 (0.1C) 91% (50 cycles)	[33]
Na <sub>0.67</sub> Mn <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.2</sub> Li <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	100 (0.1C) (2.0–4.6 V)	70 (2C)	110 (0.1C) 102% (100 cycles)	[34]
Na <sub>0.66</sub> Ni <sub>0.26</sub> Mn <sub>0.67</sub> Zn <sub>0.07</sub> O <sub>2</sub>	127 (12 mA·g <sup>-1</sup> ) (2.2–4.3 V)	—	127 (12 mA·g <sup>-1</sup> ) 93.1% (10 cycles)	[13]
Na <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.22</sub> Al <sub>0.11</sub> Mn <sub>0.66</sub> O <sub>2</sub>	252 (20 mA·g <sup>-1</sup> )(1.5–4.6 V)	140 (5 C)	252 (20 mA·g <sup>-1</sup> ) 80% (50 cycles)	[32]
Na <sub>0.67</sub> Ni <sub>0.1</sub> Cu <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.7</sub> O <sub>2</sub>	120 (0.1C) (2.0–4.5 V)	55 (20C)	120 (0.1C) 67% (100 cycles)	[37]
Na <sub>0.7</sub> Mn <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.2</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	160 (50 mA·g <sup>-1</sup> ) (1.5–4.0 V)	75 (500 mA·g <sup>-1</sup> )	100 (1 A·g <sup>-1</sup> ) 87% (300 cycles)	[39]
Na <sub>2/3</sub> Ni <sub>1/6</sub> Mn <sub>2/3</sub> Cu <sub>1/9</sub> Mg <sub>1/18</sub> O <sub>2</sub>	87.9 (0.5C) (2.5–4.15 V)	60 (30C)	80 (5C) 81.4% (500 cycles)	[41]
[Na <sub>0.67</sub> Zn <sub>0.05</sub> ]Ni <sub>0.18</sub> Cu <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.67</sub> O <sub>2</sub>	100 (0.1C) (2.5–4.4 V)	60 (10C)	60 (10C) 80.6% (2000 cycles)	[42]
Na <sub>0.75</sub> Ca <sub>0.04</sub> [Li <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.67</sub> ]O <sub>2</sub>	130 (0.1 V) (2.0–4.3 V)	68.8 (20C)	80 (10C) 87.7% (500 cycles)	[43]
Na <sub>0.62</sub> Mn <sub>0.67</sub> Ni <sub>0.23</sub> Cu <sub>0.05</sub> Mg <sub>0.03</sub> Ti <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub>	148.2 (0.1C) (2.0–4.3 V)	80 (10C)	120 (1C) 87% (500 cycles)78.6 (10C) 75% (2000 cycles)	[44]
Na <sub>0.7</sub> Li <sub>0.03</sub> Mg <sub>0.03</sub> Ni <sub>0.27</sub> Mn <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.07</sub> O <sub>2</sub>	135 (0.1C) (2.2–4.4 V)	110 (4C)	116.8 (2C) 82% (200 cycles)	[45]
Na <sub>0.76</sub> Ca <sub>0.05</sub> [Ni <sub>0.23</sub> □ <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.69</sub> ]O <sub>2</sub>	153.9 (0.1C) (2.0–4.3 V)	74.6 (20C)	95 (5C) 75.3% (200 cycles)	[46]

以看出, 双位点掺杂的 [Na<sub>0.67</sub>Zn<sub>0.05</sub>]Ni<sub>0.18</sub>Cu<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> 材料循环性能表现突出, 2000 周后容量保持率依旧高达 75%。多层定向堆积的 Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/6</sub>Mn<sub>2/3</sub>Cu<sub>1/9</sub>Mg<sub>1/18</sub>O<sub>2</sub> 纳米片倍率性能突出, 在 30C 的高倍率下仍可释放 60 mA·h·g<sup>-1</sup> 的比容量。

### 3 其他改性策略

#### 3.1 P2-Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> 材料表面包覆改性

构筑表面包覆层也是一种稳定 P2-Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> 材料结构的有效手段<sup>[47–52]</sup>。如图 11(a) 所示, 韩国世宗大学的 Seung-Taek Myung 和汉阳大学 Yang-Kook Sun 团队采用熔体–浸渍技术在 Na<sub>0.66</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> 电极表面构筑了厚度大概为 10 nm 的 NaPO<sub>3</sub> 包覆层<sup>[49]</sup>。研究结果表明, 未进行表面修饰的 Na<sub>0.66</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> 电极循环后有活性物质脱落现象, 而表面修饰后的电极材料由于电解液中较低的 HF 含量使其保持了结构的稳定性。NaPO<sub>3</sub>–Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub> 与硬碳组装成全电池, 循环 300 周后容量保持率高达 80%。有研究表明, 在 Na<sub>0.66</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> 基础上掺杂 Zn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>没有全部进入晶格,

一部分 Zn<sup>2+</sup>在材料表面富集形成 ZnO 包覆层<sup>[52]</sup>。XPS 测试结果显示, ZnO 包覆层有效抑制了电解液的分解, 减小了 CEI 膜的厚度, 促进了 Na<sup>+</sup>的扩散(如图 11(b) 所示)。图 11(c) 显示, Na<sub>0.66</sub>Ni<sub>0.26</sub>Zn<sub>0.07</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub>@0.06ZnO 电极在 100 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 循环 100 正极后容量保持率为 83.7%。

#### 3.2 P2/O3 双相 Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> 材料

近年来, 研究者在离子掺杂的基础上构筑 P2/O3 双相 Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> 材料取得了一些重要进展, 双相结构可以将 P2 相优异的倍率性能以及 O3 相比较高的比容量结合起来, 进一步提升材料的电化学性能。郭玉国团队以 P2-Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>0.57</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 和 O3-NaNi<sub>1/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 为初始模型, 通过调整两种材料比例以及煅烧温度, 制备了 77 个样本<sup>[53]</sup>。其中, P2/O3-Na<sub>0.754</sub>Ni<sub>0.326</sub>Mn<sub>0.501</sub>Fe<sub>0.098</sub>Ti<sub>0.07</sub>O<sub>2</sub> 材料 (P2 相质量占比 58.91%) 表现出最佳的电化学性能, 在 0.2 C 的电流密度下初始比容量为 144 mA·h·g<sup>-1</sup>, 能量密度高达 514 W·h·kg<sup>-1</sup>, 在 10C 的电流密度下仍可释放 92 mA·h·g<sup>-1</sup> 的比容量。原位 XRD 结果表明, P2/O3-Na<sub>0.754</sub>Ni<sub>0.326</sub>Mn<sub>0.501</sub>Fe<sub>0.098</sub>Ti<sub>0.07</sub>O<sub>2</sub> 材料

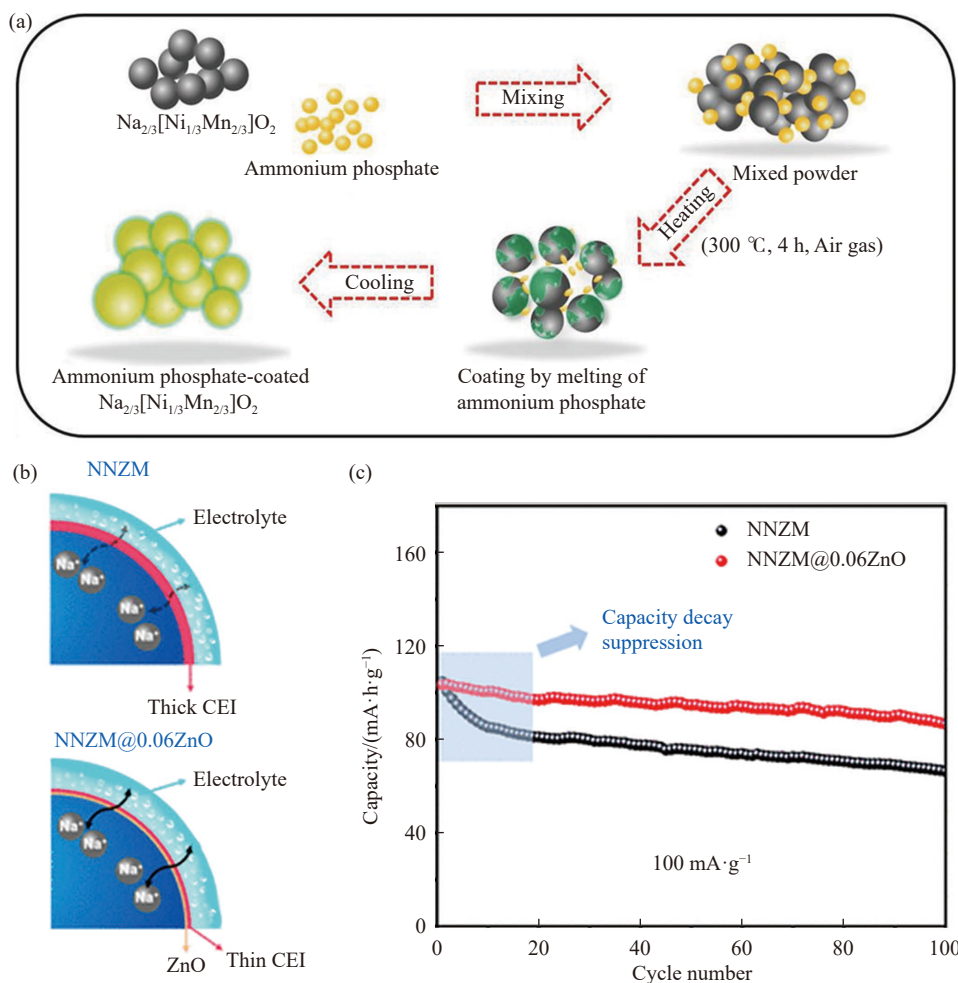


图 11 (a) 采用熔体-浸渍工艺在  $\text{Na}_2/3[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  材料表面构筑  $\text{NaPO}_3$  包覆层示意图<sup>[49]</sup>; (b)  $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.26}\text{Zn}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (NNZM) 和  $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.26}\text{Zn}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2/0.06\text{ZnO}$  (NNZM/0.06ZnO) 电极表面 CEI 膜对比示意图; (c) NNZM 和 NNZM/0.06ZnO 在  $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下的循环性能<sup>[52]</sup>

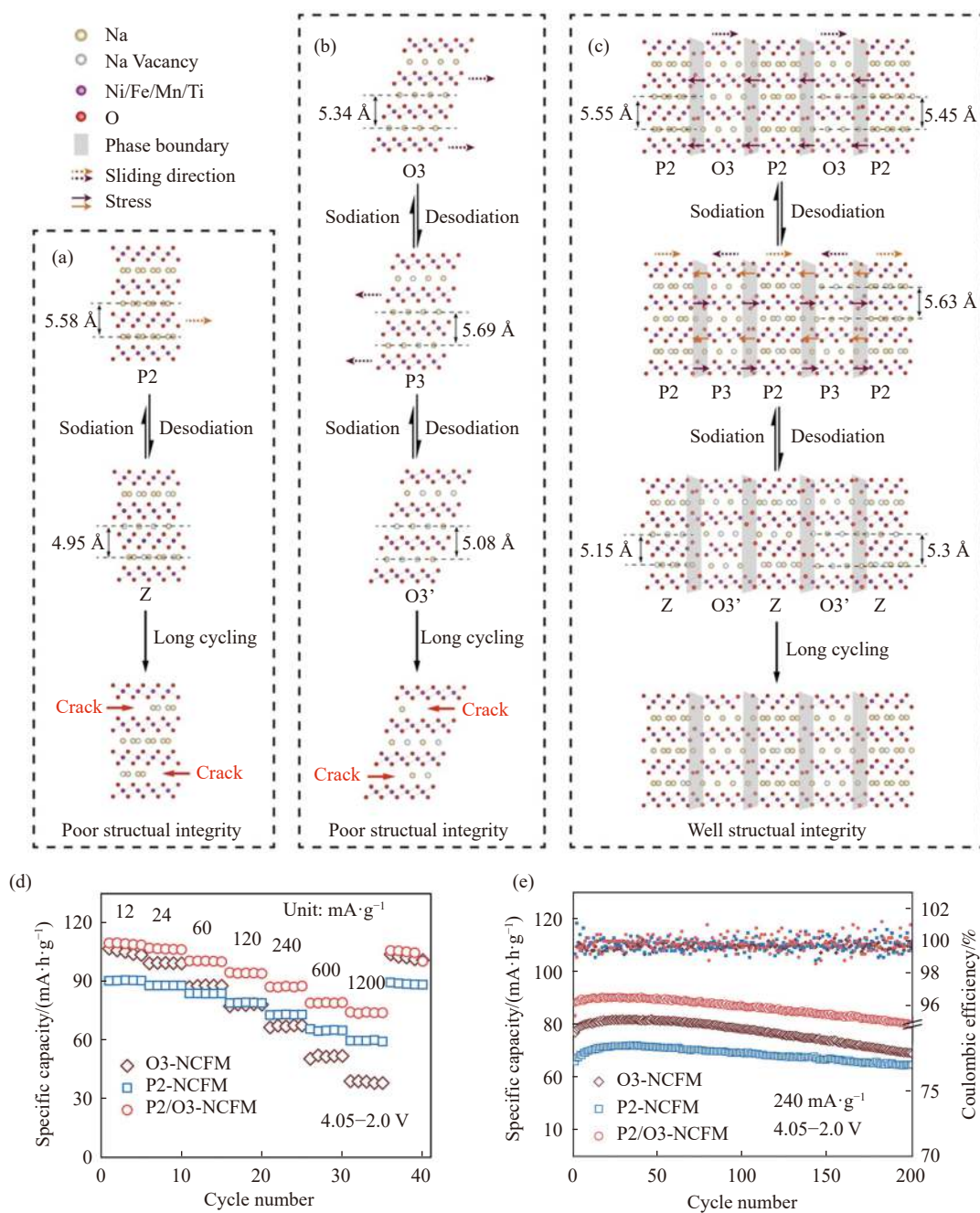
Fig.11 (a) Schematic of melt-impregnation of  $\text{NaPO}_3$  coating on  $\text{Na}_2/3[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ <sup>[49]</sup>; (b) schematic of the CEI films formed on the  $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.26}\text{Zn}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (NNZM) and  $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.26}\text{Zn}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2/0.06\text{ZnO}$  (NNZM/0.06ZnO) particles; (c) cycling performance of NNZM and NNZM/0.06ZnO at  $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[52]</sup>

仍然存在单相材料中存在的 P2-Z 相以及 O3-P3 相变 (图 12(a) ~ (b)). 因此, 该团队提出双相结构对于性能的提升得益于一种“互锁效应”, 如图 12(c) 所示, P2/O3 双相的过渡金属层并排排列形成相边界. 这种共生生长的结构通常具有纳米级厚度的拓扑结构层. 在  $\text{Na}^+$  脱嵌过程中, 相邻的相会互相影响. 即当 O3-P3 相变发生时, P2 相不发生相变, 当 P2-Z 相相变发生时, O3 相保持稳定, 这种“互锁效应”使得双相材料相对于单相材料结构更加稳定. 中南大学纪效波团队结合“阳离子势”概念和固相反应热/动力学原理系统的揭示了 P2/O3 共生双相层状氧化物的形成机制, 进而提出了具有普适性的双相材料设计与合成规则<sup>[54]</sup>. 如图 12(d) 和 (e) 所示, 所制备的 P2/O3- $\text{Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$  电极在  $2.4\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下仍可释放  $62\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量, 在  $240\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密

度下循环 200 周后容量保持率高达 91%.

#### 4 总结与展望

P2- $\text{Na}_{0.67}[\text{Ni}, \text{Mn}]\text{O}_2$  材料因较高的工作电压、理论比容量以及较好的空气稳定性具有广阔的应用前景. 但这类材料存在高压相变、 $\text{Na}^+$ /空位排序以及 Jahn-Teller 扭曲问题, 使得钠离子扩散受阻, 甚至在循环过程中产生裂纹, 造成容量的急剧衰减. 目前主要通过以下机制改善这类材料电化学性能: (1) 引入非活性元素使得充电过程中更多的钠离子留在层间, 减少层间静电斥力, 将相变延缓到更高电压; (2) 通过掺杂离子打破电荷有序排布, 使得  $\text{Na}^+$ /空位无序排布, 从而平滑充放电曲线, 促进  $\text{Na}^+$  扩散; (3) 通过替代  $\text{Ni}^{2+}$ , 缩短 TM-O 键长度并收缩过渡金属层, 扩大 AM 层间距, 为  $\text{Na}^+$  传输提供更多空间, 从而改善  $\text{Na}^+$  传输动力学;



**图 12** (a)  $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{0.57}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 、(b)  $\text{O3-NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  以及 (c)  $\text{P2/O3-Na}_{0.754}\text{Ni}_{0.326}\text{Mn}_{0.501}\text{Fe}_{0.098}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$  材料在钠离子脱嵌过程中的晶体结构变化示意图<sup>[53]</sup>; (d)  $\text{P2-Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{O3-Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$  以及  $\text{P2/O3-Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$  电极在 2.0 ~ 4.05 V 电压区间内的倍率性能; (e)  $\text{P2-Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{O3-Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$  以及  $\text{P2/O3-Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$  电极在 2.0 ~ 4.05 V 电压区间内及 240  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下的循环稳定性<sup>[54]</sup>

**Fig.12** Schematic of structural changes of (a)  $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{0.57}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ , (b)  $\text{O3-NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and (c)  $\text{P2/O3-Na}_{0.754}\text{Ni}_{0.326}\text{Mn}_{0.501}\text{Fe}_{0.098}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$  during Na (de)sodiation<sup>[53]</sup>; (d) rate capabilities of  $\text{P2-Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{O3-Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$  and  $\text{P2/O3-Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$  electrode tested within 2.0–4.05 V, (e) cycling performances of  $\text{P2-Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{O3-Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$  and  $\text{P2/O3-Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$  electrode tested at a rate of 240  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  within 2.0–4.05 V<sup>[54]</sup>

(4) 通过减少  $\text{Mn}^{3+}$  数量或提高 Mn 离子平均价态抑制 Jahn–Teller 扭曲, 提高结构稳定性; (5) 使掺杂离子进入 Na 层, 从而在深度脱 Na 时掺杂离子可以起到支柱作用稳定结构; (6) 对材料进行包覆, 减少正极与电解液的副反应, 提升高压下结构的稳定性; (7) 构筑 P2/O3 双相材料, 使得电极兼具 P2

相与 O3 相的优势, 综合提升材料的电化学性能。

单个元素掺杂对性能的提升是有限的, 利用多个元素以及不同位点掺杂之间的协同作用综合利用上述多个性能提升机制对电化学性能的提升更为显著。目前,  $\text{P2-Na}_{0.67}[\text{Ni}, \text{Mn}]\text{O}_2$  材料的性能改善取得了很重要进展, 一些多元素掺杂的材

料循环寿命可达两千周以上. 但现阶段 P2-Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> 材料实现商业化应用依旧面临以下几个亟待解决的难题: (1) 电化学性能尤其是长循环稳定性仍然需要进一步提升; (2) P2 相虽然具有开放的 Na<sup>+</sup>扩散通道, 但其本身为缺钠相, 在全电池中容量占劣势, 因此, 未来还需发展高效且成本低的补钠技术弥补 P2 相材料的缺陷; (3) AM 层掺杂虽然是近几年的研究热点, 但这种掺杂方式在制备工艺上可控性仍需提高; (4) P2-Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> 材料的机制研究方面, 阴离子氧化还原反应对材料结构可逆性的影响需要进一步探索. 尽管 P2-Na<sub>0.67</sub>[Ni, Mn]O<sub>2</sub> 材料还存在一些问题, 但是我们相信作为一类能量密度较高且空气稳定性较好的正极材料, 其未来必将在钠离子电池规模应用中发挥重要作用.

#### 参 考 文 献

- [1] Liu Y K, Li J, Shen Q Y, et al. Advanced characterizations and measurements for sodium-ion batteries with NASICON-type cathode materials. *eScience*, 2022, 2(1): 10
- [2] Hou Y N, Li X F, Liu W, et al. ALD derived Fe<sup>3+</sup>- doping toward high performance P2-Na<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> cathode material for sodium ion batteries. *Mater Today Energy*, 2019, 14: 100353
- [3] Liu Z J, Zheng F F, Xiong W W, et al. Strategies to improve electrochemical performances of pristine metal-organic frameworks-based electrodes for lithium/sodium-ion batteries. *SmartMat*, 2021, 2(4): 488
- [4] Niu Y B, Yin Y X, Wang W P, et al. *In situ* copolymerized gel polymer electrolyte with cross-linked network for sodium-ion batteries. *CCS Chem*, 2020, 2(1): 589
- [5] Xu L, Li H, Du T, et al. An all Prussian blue analog-based aprotic sodium-ion battery. *Battery Energy*, 2022, 1(2): 20210003
- [6] Chu S Y, Guo S H, Zhou H S. Advanced cobalt-free cathode materials for sodium-ion batteries. *Chem Soc Rev*, 2021, 50(23): 13189
- [7] Zuo W H, Qiu J M, Liu X S, et al. The stability of P2-layered sodium transition metal oxides in ambient atmospheres. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 3544
- [8] Wang W H, Zhang J L, Li C L, et al. P2-Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>2/3</sub>Te<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode for Na-ion batteries with high voltage and excellent stability. *Energy & Environ Materials*, <https://doi.org/10.1002/eem2.12314>
- [9] Zuo W H, Ren F C, Li Q H, et al. Insights of the anionic redox in P2-Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub>. *Nano Energy*, 2020, 78: 105285
- [10] Paulsen J M, Dahn J R. O<sub>2</sub>-type Li<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>: A new layered cathode material for rechargeable lithium batteries II. *structure, composition, and properties*. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(7): 2478
- [11] Paulsen J M, Thomas C L, Dahn J R. O<sub>2</sub> Structure Li<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>: A new layered cathode material for rechargeable lithium batteries. I. *Electrochemical properties*. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(3): 861
- [12] Liu Q N, Hu Z, Chen M Z, et al. P2-type Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub> as a cathode material with high-rate and long-life for sodium ion storage. *J Mater Chem A*, 2019, 7(15): 9215
- [13] Wu X H, Xu G L, Zhong G M, et al. Insights into the effects of zinc doping on structural phase transition of P2-type sodium nickel manganese oxide cathodes for high-energy sodium ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(34): 22227
- [14] Armstrong A R, Holzapfel M, Novák P, et al. Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode Li[Ni<sub>0.2</sub>Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>]O<sub>2</sub>. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(26): 8694
- [15] Maitra U, House R A, Somerville J W, et al. Oxygen redox chemistry without excess alkali-metal ions in Na<sub>2/3</sub>[Mg<sub>0.28</sub>Mn<sub>0.72</sub>]O<sub>2</sub>. *Nat Chem*, 2018, 10(3): 288
- [16] Zuo W H, Qiu J M, Liu X S, et al. Highly-stable P2-Na<sub>0.67</sub>MnO<sub>2</sub> electrode enabled by lattice tailoring and surface engineering. *Energy Storage Mater*, 2020, 26: 503
- [17] Dai K H, Mao J, Zhuo Z Q, et al. Negligible voltage hysteresis with strong anionic redox in conventional battery electrode. *Nano Energy*, 2020, 74: 104831
- [18] Kubota K, Kumakura S, Yoda Y, et al. Electrochemistry and solid-state chemistry of NaMeO<sub>2</sub> (Me=3d transition metals). *Adv Energy Mater*, 2018, 8(17): 1703415
- [19] Lu Z H, Dahn J R. *In situ* X-Ray diffraction study of P2-Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(11): A1225
- [20] Wang K, Yan P F, Sui M L. Phase transition induced cracking plaguing layered cathode for sodium-ion battery. *Nano Energy*, 2018, 54: 148
- [21] Lee D H, Xu J, Meng Y S. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(9): 3304
- [22] Wang P F, Yao H R, Liu X Y, et al. Na<sup>+</sup>/vacancy disordering promises high-rate Na-ion batteries. *Sci Adv*, 2018, 4(3): eaar6018
- [23] Ortiz-Vitoriano N, Drewett N E, Gonzalo E, et al. High performance manganese-based layered oxide cathodes: Overcoming the challenges of sodium ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(5): 1051
- [24] Gutierrez A, Dose W M, Borkiewicz O, et al. On disrupting the Na<sup>+</sup>-ion/vacancy ordering in P2-type sodium-manganese-nickel oxide cathodes for Na<sup>+</sup>-ion batteries. *J Phys Chem C*, 2018, 122(41): 23251
- [25] Wang C C, Liu L J, Zhao S, et al. Tuning local chemistry of P2 layered-oxide cathode for high energy and long cycles of sodium-ion battery. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 2256
- [26] Liu X S, Zuo W H, Zheng B Z, et al. P2-Na<sub>0.67</sub>Al<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>: Cost-effective, stable and high-rate sodium electrodes by suppressing phase transitions and enhancing sodium cation mobility. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(50): 18086

- [27] Wang P F, You Y, Yin Y X, et al. Suppressing the P2–O2 phase transition of  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$  by magnesium substitution for improved sodium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(26): 7445
- [28] Wang K, Wan H, Yan P F, et al. Dopant segregation boosting high-voltage cyclability of layered cathode for sodium ion batteries. *Adv Mater*, 2019, 31(46): e1904816
- [29] Wang Q C, Meng J K, Yue X Y, et al. Tuning P2-structured cathode material by Na-site Mg substitution for Na-ion batteries. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(2): 840
- [30] Peng B, Sun Z H, Zhao L P, et al. Dual-manipulation on P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  layered cathode toward sodium-ion full cell with record operating voltage beyond 3.5 V. *Energy Storage Mater*, 2021, 35: 620
- [31] Yoshida H, Yabuuchi N, Kubota K, et al. P2-type  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  as a new positive electrode for higher energy Na-ion batteries. *Chem Commun*, 2014, 50(28): 3677
- [32] Zhang J L, Wang W H, Wang W, et al. Comprehensive review of P2-type  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ , a potential cathode for practical application of Na-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(25): 22051
- [33] Xu J, Lee D H, Clément R J, et al. Identifying the critical role of Li substitution in P2- $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$  ( $0 < x, y, z < 1$ ) intercalation cathode materials for high-energy Na-ion batteries. *Chem Mater*, 2014, 26(2): 1260
- [34] Yang L T, Kuo L Y, López del Amo J M, et al. Structural aspects of P2-type  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{O}_2$  (MNL) stabilization by lithium defects as a cathode material for sodium-ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(38): 2102939
- [35] Hasa I, Passerini S, Hassoun J. Toward high energy density cathode materials for sodium-ion batteries: Investigating the beneficial effect of aluminum doping on the P2-type structure. *J Mater Chem A*, 2017, 5(9): 4467
- [36] Yang L, Luo S H, Wang Y F, et al. Cu-doped layered P2-type  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  cathode electrode material with enhanced electrochemical performance for sodium-ion batteries. *Chem Eng J*, 2021, 404: 126578
- [37] Zheng L T, Li J R, Obrovac M N. Crystal structures and electrochemical performance of air-stable  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  in sodium cells. *Chem Mater*, 2017, 29(4): 1623
- [38] Wang L, Sun Y G, Hu L L, et al. Copper-substituted  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$  cathode materials for sodium-ion batteries with suppressed P2–O2 phase transition. *J Mater Chem A*, 2017, 5(18): 8752
- [39] Li Z Y, Zhang J C, Gao R, et al. Unveiling the role of Co in improving the high-rate capability and cycling performance of layered  $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  cathode materials for sodium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(24): 15439
- [40] Liu Z B, Shen J D, Feng S H, et al. Ultralow volume change of P2-type layered oxide cathode for Na-ion batteries with controlled phase transition by regulating distribution of Na. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(38): 20960
- [41] Xiao Y, Zhu Y F, Yao H R, et al. A stable layered oxide cathode material for high-performance sodium-ion battery. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(19): 1803978
- [42] Peng B, Chen Y X, Wang F, et al. Unusual site-selective doping in layered cathode strengthens electrostatic cohesion of alkali-metal layer for practicable sodium-ion full cell. *Adv Mater*, 2022, 34(6): e2103210
- [43] Jin J T, Liu Y C, Shen Q Y, et al. Unveiling the complementary manganese and oxygen redox chemistry for stabilizing the sodium-ion storage behaviors of layered oxide cathodes. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(29): 2203424
- [44] Fu F, Liu X, Fu X G, et al. Entropy and crystal-facet modulation of P2-type layered cathodes for long-lasting sodium-based batteries. *Nat Commun*, 2022, 13: 2826
- [45] Cheng Z W, Zhao B, Guo Y J, et al. Mitigating the large-volume phase transition of P2-type cathodes by synergetic effect of multiple ions for improved sodium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(14): 2103461
- [46] Shen Q Y, Liu Y C, Zhao X D, et al. Transition-metal vacancy manufacturing and sodium-site doping enable a high-performance layered oxide cathode through cationic and anionic redox chemistry. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(51): 2106923
- [47] Mu L Q, Rahman M M, Zhang Y, et al. Surface transformation by a “cocktail” solvent enables stable cathode materials for sodium ion batteries. *J Mater Chem A*, 2018, 6(6): 2758
- [48] Dang R B, Li Q, Chen M M, et al. CuO-Coated and  $\text{Cu}^{2+}$ -doped Co-modified P2-type  $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  for sodium-ion batteries. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21(1): 314
- [49] Jo J H, Choi J U, Konarov A, et al. Sodium-ion batteries: Building effective layered cathode materials with long-term cycling by modifying the surface via sodium phosphate. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(14): 1705968
- [50] Xu K, Yan M M, Chang Y X, et al. Surface optimized P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  cathode material via conductive Al-doped ZnO for boosting sodium storage. *Electrochimica Acta*, 2022, 419: 140394
- [51] Xue L, Bao S, Yan L, et al. MgO-coated layered cathode oxide with enhanced stability for sodium-ion batteries. *Front Energy Res*, 2022, 10: 847818
- [52] Zhang F P, Liao J H, Xu L, et al. Stabilizing P2-type Ni–Mn oxides as high-voltage cathodes by a doping-integrated coating strategy based on zinc for sodium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(34): 40695
- [53] Cheng Z W, Fan X Y, Yu L Z, et al. A rational biphasic tailoring strategy enabling high-performance layered cathodes for sodium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(19): e202117728
- [54] Gao X, Liu H Q, Chen H Y, et al. Cationic-potential tuned biphasic layered cathodes for stable desodiation/sodiation. *Sci Bull*, 2022, 67(15): 1589