

钠离子电池层状氧化物正极材料有序结构研究进展

甘 露^{1,2}, 姚胡蓉^{1,3}

(1. 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福建师范大学物理与能源学院, 福州 350007;

2. 福建省先进高场超导材料与工程协同创新中心, 福州 350117;

3. 中国福建能源器件科学与技术创新实验室, 福建 宁德 352100)

摘 要: 钠基层状过渡金属氧化物正极材料具有比容量大, 离子电导率高等优势, 成为了电极材料研究热点之一。这类材料中存在的各类有序结构(钠层内的钠离子有序, 电荷有序, 过渡金属层内的离子有序)对材料的结构相变、电压平台、钠离子扩散系数等均会产生影响。详细介绍了层状氧化物中 3 种有序结构的特征, 讨论了离子间相互作用、Fermi 能级和离子半径对有序结构的影响, 同时总结了结构的无序化研究, 并展望了有序结构的发展方向, 旨在对高性能电极材料的结构设计提供指导。

关键词: 钠离子电池; 层状金属氧化物; 钠离子/空位有序; 电荷有序; 过渡金属有序

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0148-10

网络出版时间: 2021-12-27



Research Progress on Ordering Structure of Layered Oxide Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries

GAN Lu^{1,2}, YAO Hurong^{1,3}

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China; 2. Fujian Provincial Collaborative Innovation Center for Advanced High-Field Superconducting Materials and Engineering, Fuzhou 350117, China; 3. 21C Innovation Laboratory, Contemporary Ampere Technology Ltd. (CATL), Ningde 352100, Fujian, China)

Abstract: Sodium-based layered oxides are a research hotspot due to their high specific capacity and high ionic conductivity. Different ordering superstructures in these materials, including Na⁺/vacancy ordering in Na layer, charge ordering and transition metal ordering in transition metal layer, greatly affect the phase transition process, voltage profile and ion diffusion coefficient, etc.. The characteristics of three types of ordering superstructures were introduced, and the effects of ionic interaction, Fermi level and ionic radius on the ordering superstructures were also discussed. Meanwhile, this review summarized some work on the disordering structures and predicted the promising design directions to suppress the ordering structures, for providing a guidance for the structural design of high-performance electrode materials.

Keywords: sodium-ion batteries; layered oxides; sodium ion/vacancy ordering; charge ordering; transition metal ordering

如今, 风能、太阳能、地热能等自然能源形式因其巨大的能量和环境友好的优势成为新型能源模式的研究热点^[1]。为了对此类具有随机性、地域性、

间歇性的大规模自然能源进行整合, 从而实现能源的合理储存和输出, 发展相应的大规模储能设备是关键^[2-4]。在众多储能设备中, 锂离子二次电池因其

收稿日期: 2021-08-02。 修订日期: 2021-09-23。

基金项目: 国家自然科学基金(22179021, 21805038); 福建省自然科学基金(2019J01284); 中国福建能源器件科学与技术创新实验室开放基金(21C-OP-202011)。

第一作者: 甘 露(1996—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 姚胡蓉(1988—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2021-08-02. Revised date: 2021-09-23.

First author: GAN Lu (1996—), female, Master candidate.

E-mail: 993104130@qq.com

Correspondent author: YAO Hurong (1988—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: hryao126@126.com

安全性高、转换效率高、成本低、环境友好等优点在便携式电子产品市场中取得了巨大的成功^[5-6]。

然而锂资源在地壳中储量贫瘠且分布不均,严重阻碍了锂离子电池的大规模发展^[7-8],急需开发资源丰富、价格低廉且性能优异的替代储能体系^[9-10]。和锂同一主族的钠元素与锂的物化性质相近且地壳储量丰富(表 1),具有与锂离子电池类似的“摇椅式”工作原理。因此,钠离子电池被认为是最有希望替代锂离子电池的产品之一^[11]。钠离子电池在大规模储能和智能电网的应用上表现

出巨大的潜力,也成为二次储能技术发展的重要方向^[12-14]。

由于金属钠和锂具有相近的物化性质,锂基正极材料的设计经验有很多值得钠电电极材料借鉴之处^[15]。但是,相较于金属锂,钠的离子半径更大、原子质量更重、电极电势更高,使得充放电的过程中脱嵌更困难,动力学性能更差,脱嵌过程也伴随着更复杂的相变过程,稳定性更差,能量密度更低。所以,开发高性能的钠电正极材料成为了钠离子电池发展的关键^[16-19]。

表 1 钠与锂的特性对比^[16]

Table 1 Comparison of properties of sodium and lithium^[16]

Category	Cation radius/nm	Molar mass/(g·mol ⁻¹)	<i>E</i> (vs. Li/Li ⁺)/V	Cost, carbonate/(\$·ton ⁻¹)	Capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Coordination preference
Lithium	0.076	6.9	0	5 000	3 829	Octahedral and tetrahedral
Sodium	0.106	23.0	0.3	150	1 165	Octahedral and prismatic

在众多钠基正极材料中^[20],层状过渡金属氧化物 Na_xTMO_2 (TM 为过渡金属元素)由于比容量高、离子电导率高、制备过程简单、价格低廉等优势显现出巨大的商业化应用潜力。在之前的研究中,人们通过调制合理的过渡金属组分,构筑异质结构,包覆稳定表面相等改性方式对材料电化学性能实现了很大的提升^[21-24]。但是,层状结构中存在的阳离子有序排列对材料的结构稳定性、电压平台、钠离子扩散速率等特性产生影响,进而影响钠离子电池正极材料的电化学性能^[23,25-27]。 Na_xTMO_2 由共边的 TMO_2 八面体层和 Na^+ 层交替堆积而成。根据 Na^+ 在过渡金属层间的占位方式和氧化层堆积方式不同,这些钠基层状过渡金属氧化物可以分为 P2 和 O3 两大类, P 是 prismatic(棱柱)的首字母,表示钠离子在层间占据三棱柱的位点。O 是 octahedral(八面体)的首字母,表示钠离子在层间占据八面体的位点。数字 2 和 3 代表单位晶胞内不同氧层排列周期的过渡金属层的数目。P2 型 Na_xTMO_2 由 AB 和 BA 两种过渡金属层构成,所有的 Na^+ 都位于 TMO_2 层之间的“棱柱体”(P)位点,其中 Na^+ 可以占据 2 种不同类型的三角棱柱体位置: Na_f 与相邻过渡金属层中的 2 个 TMO_6 八面体以共面的方式相连,而 Na_e 与周围 6 个 TMO_6 八面体以共边的方式相连。O3 型 Na_xTMO_2 , Na^+ 和 TM^{n+} 占据的是 2 种不同的八面体位点,它们以立方密堆积的方式排列,共边的 NaO_6 和 TMO_6 八面体在垂直于[111]方向交替排列形成 NaO_2 和 TMO_2 层。O3 型结构由 AB、CA、BC 三种不同的 TMO_2 过渡金属层组成,氧层排列

方式为 ABCABC, Na^+ 被容纳在 TMO_2 层之间的“八面体”(O)位置上,形成典型的 O3 型层状结构^[28-29]。

钠离子电池层状正极氧化物材料中,阳离子间存在 Na-Na、Na-TM、TM-TM 的相互作用,材料在特定情况下形成了有序结构。这种有序的超晶格结构类型包括在钠层内的 Na^+ /空位有序、过渡金属层中同种元素的不同带电离子形成的电荷有序、过渡金属层不同离子形成的过渡金属有序^[30-33]。如图 1 所示,3 种有序结构对材料电化学性能产生影响,如 Na^+ /空位有序材料的充放电曲线具有明显的阶梯式电压平台、较低的钠离子扩散速率,导致循环过程中容量快速衰减,对电池循环性能造成影响。因此,研究有序结构对提高 Na^+ 扩散倍率、抑制不可逆相变、保持结构稳定、提高存储稳定性存在重要意义,是探索更理想的钠离子电池正极层状氧化物材料的方向。据我们所知,迄今为止几乎没有专门的综述论文关注钠离子电池层状氧化物的有序结构。因此,研究层状氧化物的有序结构成为寻找高性能钠离子电池电极材料的关键。

基于此,本文主要介绍钠离子层状正极氧化物材料有序结构的研究进展,对有序结构的种类、影响和有序化研究作系统性阐述,探究有序结构的发展方向,希望能进一步促进钠离子电池领域的基础研究工作。

1 Na^+ /空位有序

钠离子受到周围 Na-Na、Na-O 以及 Na-TM 的静电作用,在电池充放电过程中遵循能量最低的原则自发地在钠层排序。大多数层状正极材料存在各

种不同 Na^+ /空位有序的超晶格结构。由于材料在脱嵌钠离子过程中会因为不同 Na^+ /空位有序之间的重排而出现亚稳相, 钠离子需要克服额外的能垒进行脱嵌, 导致充放电曲线上表现出阶梯式电压平台。

针对 Na^+ /空位有序的无序化研究, 主要是使用不同种类的阳离子掺杂, 在钠层抑制有序或构建 Na^+ /空位无序, 消除阶梯式电压平台改善钠离子传输动力学, 提升材料电化学性能。

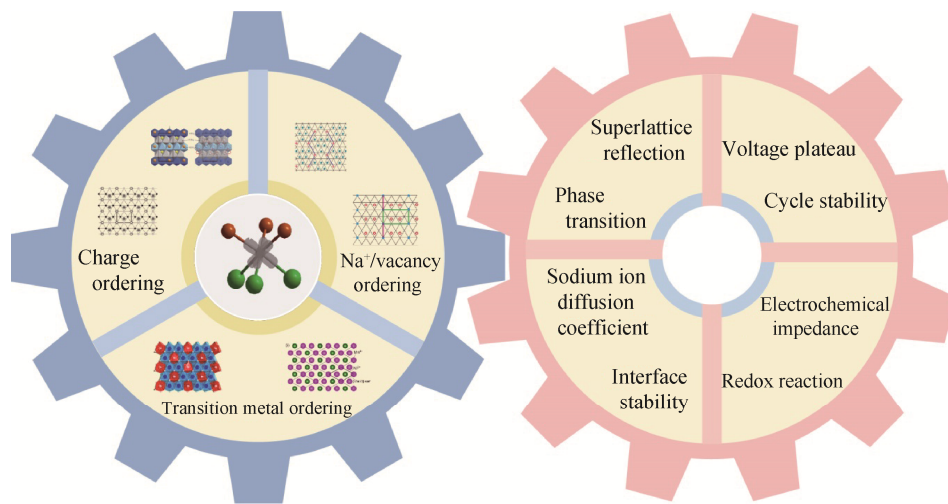


图1 有序结构和材料电化学性能间的关系

Fig. 1 Relationship between ordering superstructures and materials electrochemical properties

1.1 Na^+ /空位有序特征

一元层状氧化物 Na_xTMO_2 ($\text{TM}=\text{Co}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Ti}$ 等) 中随着电化学过程中 Na 含量的变化, 常出现多个 Na^+ /空位有序结构间的转变, 影响材料的结构和电化学性质。

如 $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ 内部的钠离子受到 Na^+-Na^+ 静电斥力和共面的 NaO_6 、 CoO_6 多面体之间的 $\text{Na}-\text{Co}$ 斥力, Na^+ 在脱嵌过程中遵循能量最低原则, 在层间自发地进行排序并形成不同的 Na^+ /空位排布, 材料随钠含量变化形成不同 Na^+ /空位有序结构。 $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ 的充放电曲线上共有 9 个因 Na^+ /空位有序重排产生的电压平台, 每个电压平台将固溶体曲线间隔为 2 段。虽然每段固溶体曲线有各自不同的单相或双相结构, 但每个电压平台前后对应的 (008) 衍射峰却是唯一的, 对应不同的 Na^+ /空位有序结构, 表明 Na^+ /空位有序结构在电压平台处进行了重排。 Na^+ /空位有序结构也可以通过 XRD 谱体现, 且不同的有序结构产生的超晶格峰位置不同, 如 $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ (六方晶系 $\sqrt{12}a \times \sqrt{12}a \times 3c$) 和 $\text{Na}_{1/2}\text{CoO}_2$ (正交晶系 $\sqrt{3}a \times \sqrt{2}a \times c$) 除了各自的主峰和杂质峰, 其余的衍射峰均为 Na^+ /空位有序的超晶格结构峰, 且由于 2 个材料的 Na^+ /空位有序结构不同, 各超晶格峰出现的角度也不一致^[34]。

与之类似的 $\text{P2-Na}_x\text{VO}_2$ 材料, 当 $x=1/2$ 时材料出现 Na^+ /空位有序结构, XRD 谱具有出特定的超晶

格特征峰。沿着晶胞 c 轴的 VO_2 平面投影, 钠离子层位于最上方, 其中一半的 Na^+ 占据 Na_e 位置; 另一半占据能量较高的 Na_f 位置。每个 Na^+ 周围分布着 4 个距离不同的 Na^+ (其中 2 个在距离 0.346 6 nm 的位置, 另外 2 个在距离 0.415 6 nm 的位置), 这种分布使得钠离子间距增加且结构更稳定。 Na^+ 沿 Na_f 和 Na_e 位点成列排序形成有序结构^[35]。

Na^+ /空位有序结构的超晶格峰在充放电过程中随着 Na^+ 的脱嵌产生变化。 $\text{O3-Na}_x\text{TiO}_2$ 材料充电过程中, $x=0.5\sim 0.7$ 的范围内有 3 段固溶体曲线段, 分别对应 3 个单相区域: I 区、II 区和 III 区。当钠含量 x 分别为 1/2、5/8、2/3 时, 对应电化学曲线上 3 个拐点。在原位 XRD 谱的 $12^\circ\sim 14^\circ$ 和 $17^\circ\sim 18^\circ$ 范围内出现额外的衍射峰, 这些都是 Na^+ 有序结构的超晶格峰。充电过程中 I 区对应的超晶格峰位角度保持不变, 直到电池充电到钠含量 x 为 2/3 时, 超晶格峰位开始向低角度移动且充电曲线产生拐点。当充电过程进入 II 区, 超晶格峰位继续向较低的角度移动, 随充电过程进行到钠含量为 5/8 时超晶格峰消失且充电曲线产生第 2 个拐点。当充电过程进入 III 区后超晶格峰消失不见, 此时材料呈现 Na^+ /空位无序排布。在充电过程中这些 Na^+ /空位有序结构的超晶格峰发生了位移, 它们在衍射角上的变化倍率比 O3 相的主要 hkl 峰位移大 1 个数量级, 这也是有序的超晶格结构的特征之一^[36]。

在二元层状正极氧化物材料中, 由于存在不同 Fermi 能级的过渡金属阳离子对钠离子的作用, Na^+ /空位有序受过渡金属阳离子的影响更大。如 $\text{P2-Na}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 材料, 当钠含量 $x=0.68$ 时, Na_e 位点的钠含量约为 0.43, Na_f 约为 0.25。钠平面的 Na_f 位点排列成“大之字形”, 即“LZZ”型 Na^+ /空位有序结构, 且 XRD 谱出现 Na^+ /空位有序的超晶格峰。虽然结构中的 Na_e 和 Na_f 同时被占据可以使平面内的 Na^+-Na^+ 静电斥力最小, 形成稳定的结构。但 $\text{Na}^+-\text{TM}^{n+}$ 之间的静电斥力影响着钠离子的位点占据, 由于 Na_e 位点上的 Na^+ 和 TM^{n+} 之间的静电斥力比 Na_f 位点时低, 且 Na_e 在钠平面内 Na^+-Na^+ 间的静电斥力更高, 所以 Na_e 位点的 Na^+ 比 Na_f 位点脱嵌更快, 故两位点的 Na^+ 占据率不相等。在 $x=1/2$ 时出现 1 排 Na_f 和 2 排 Na_e 交替排列, 当 $x=1/3$ 时, 在 Na_f 或 Na_e 平面成列排列, 两位点占据比例相等。虽然两个位点同时占据对平面内静电斥力最小化至关重要, 但 Na_f 或 Na_e 位点占据 0.17 个 Na^+ 后达到饱和, 开始占据另一个位点, 所以 Na^+ 在 2 个位点上各占一半。当含量小于 $1/3$ 时两个位点脱嵌概率达到一致 Na^+ /空位有序消失, 钠含量不同 Na^+ /空位形成不同排序^[37]。

1.2 Na^+ /空位有序的无序化

根据 Na 浓度的不同, 层状氧化物通常会表现出不同的 Na^+ /空位有序结构。这样的结构转变对材料在高倍率的 Na^+ 脱嵌动力学和结构稳定性造成影响, 导致其电化学曲线出现阶梯式电压平台, 对材料电化学性能产生影响。通过合理的结构调制, 在 Na 层内构建一个完全无序的 Na^+ /空位结构, 能有效地解决这一问题。

$\text{P2-Na}_{0.67}\text{CoO}_2$ 材料在高电压下由于不可逆的结构变化导致严重的极化造成容量损失。通过 Ti 掺杂可以抑制 Na^+ /空位有序、稳定结构, 进而提高电化学性能和循环稳定性。掺 Ti 后的 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Co}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($x < 0.2$) 材料电压曲线更加平滑, 在充电至 4.4 V 时表现出 166 mA·h/g 的高比容量。且相较于未掺杂 Ti 之前的有序材料, 循环稳定性更好^[38]。

$\text{P2-Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ 容量高达 175 mA·h/g, 但其中 Na^+ /空位有序导致其电化学曲线出现多个电压平台, 循环稳定性差。而使用 Mg 少量掺杂后的 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 材料, 可以平滑充放电曲线而不影响容量, 提升了原材料的循环稳定^[39]。使用其他碱金属对过渡金属层的掺杂也能获得良好的无序结构, 如使用 Li 掺杂 $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ 获得 Na^+ /

空位无序的 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_2$ 材料。掺杂后的材料 Na^+ 扩散速率更快, 迁移势垒仅为 0.53 eV, $\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_2$ 比容量为 192.2 mA·h/g, 表现出显著优化的循环稳定性, 在 100 圈循环后容量保持初始容量的 90.3%^[40]。

使用掺杂的方法也能改善二元层状氧化物 Na^+ /空位有序引起的问题。Ti 掺杂 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 后, 原有的 Na^+ /空位有序超晶格峰消失, 有序结构得到抑制。掺杂后的无序材料拥有平滑的充放电曲线和在 1 C 倍率循环 500 圈后容量保持率为 83.9%。过渡金属氧化物层间的 Na^+ /空位无序使 Na^+ 的扩散倍率相较有序材料提升了 1 个数量级, 且扩散势垒降低至 170 meV^[41]。

除了掺杂外, 还可以通过改变过渡金属比例抑制有序结构。比如将 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 中的过渡金属 Mn:Ni 比例从原来的 2:1 改变为 3:1, 在原来 Ni-Mn 层中只有 Mn^{4+} 、 Ni^{2+} 的情况下, 引入第 3 个金属中心 Mn^{3+} , 通过引入缺陷扰乱 Na 层的 Na^+ /空位有序, 进而合成 Na^+ /空位无序的 $\text{P2-Na}_{0.62}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 。原有的 LZZ 型 Na^+ /空位有序结构消失, 无序材料的电化学曲线更平滑^[42]。

2 电荷有序

不同带电阻离子在氧化物中特定的晶格位置的有序排列称为电荷有序。电荷有序是在混合价态的过渡金属氧化物中普遍存在的一种现象^[43-44]。电荷有序主要与过渡金属阳离子之间的 Fermi 能级有关, 如果 2 种离子 Fermi 能级差距越小, 电荷和 Na^+ /空位越倾向于有序的排列。而且电荷有序时常引起 Na^+ /空位有序, 所以构筑电荷无序也是另一种实现 Na^+ /空位无序的方法。

2.1 电荷有序的特征

由于 Co^{3+} 和 Co^{4+} 离子的 Fermi 能级相差较小, $\text{O3-Na}_x\text{CoO}_2$ 容易在过渡金属层间形成有序排列。在 $\text{Co}^{3+/4+}$ 电荷有序与 Na^+-Na^+ 间静电斥力的共同作用下, $\text{O3-Na}_x\text{CoO}_2$ 在充放电过程中形成了大量的 Na^+ /空位有序结构。当 $x=0.5$ 时, $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 样品具有 2 个结构特征: 1) 超晶格结构的衍射相比其他成分更强; 2) $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 两种电荷在晶格中占据不等价的 2 种位置, 且比例为 1:1。当 x 在 0 到 1 之间时, Co 的化合价在 +4 到 +3 之间, $x=0.5$ 时化合价正好处于中间值 +3.5。而 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的高度有序可能是 Co^{3+} 和 Co^{4+} 在过渡金属层内以 1:1 的比例呈电荷有序排列以及不同 Na 位点耦合的结果。

在 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的模拟计算中, Na^+ 只占据 Na_f 位点而不是能量更低的 Na_e 位。 Na^+ 排列受过渡金属离子的电荷影响更大, Na^+ 占据在 Co^{3+} 周围的 Na_f 位点, Co^{4+} 周围的 Na_f 位点则形成空位, 这表明了 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 与 Na^+ /空位排序相关^[30]。使用 GGA+U 模拟 $x=0.50$ 、 0.60 、 0.67 、 0.75 时 Na_xCoO_2 的阳离子排序, Co^{3+} 和 Co^{4+} 阳离子和 Na^+ /空位均显示不同的有序排列^[31]。如果使用 Na^+ /空位有序结构计算 Na_xCoO_2 的 Co 平面 Coulombic 势, 当 $x=0.5$ 、 0.8 时 Coulombic 势图案与中子衍射结果相符, 磁序和势阱均显示有序排列。由于 Co 层中产生的势阱深度大于单粒子跳跃动能, 空穴优先占据势阱的最低区域, 所以 Na^+ /空位有序及其相关的畸变场是由静电势控制的, Na^+ /空位有序结构的形成与电荷有序产生的 Coulomb 势相关^[45]。使用中子衍射数据对 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 结构进行模拟计算, 发现了 2 种不同类型的 Co 原子。Co1 与 O 有 1 个较短键、5 个较长键, 而 Co2 与 O 有 2 个较短键、4 个较长键, CoO_2 平面上存在着电荷有序。Co1 的氧化态低于 Co2, Na^+ 更倾向于氧化态更低的 Co1, 即 Na^+ 与 Co^{3+} 的配位占比更大^[46], 在电荷有序的同时出现了 Na^+ /空位有序结构。

$\text{O3-Na}_{5/8}\text{MnO}_2$ 的扫描透射电子显微镜电子能量损失谱显示, Mn 有 3 种列排序类型: 纯 Mn^{3+} 列、纯 Mn^{4+} 列和 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 交替列, Mn 平面内形成周期性的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 电荷有序排列, 不同电荷的 Mn 离子相互交织且影响 Na^+ /空位有序。Na 层由 1 条完整的 Na 带平行于 3 条半满 Na 带, Na^+ 和空位在这 3 条半满的 Na 带中交替分布^[47]。

2.2 电荷有序的无序化

电荷有序的无序化方法是通过引入另一种 Fermi 能级相差大的离子, 从而打破过渡金属层的电荷有序结构, 如通过使用 Mn 取代 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ 的 Co, 由于 Mn^{4+} 和 Co^{3+} 的 Fermi 能级差异较大不易形成有序结构, 电荷有序伴随的 Na^+ /空位有序得以解决。 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 充放电曲线上的电压平台比原材料更平滑^[48]。 $\text{P2-Na}_{0.79}\text{Co}_{0.79}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 也是使用 Mn 取代的材料之一, Mn 在 Co 位上的取代, 其形成的 Mn-Co 无序提升了材料的电化学性能。对比材料掺杂前后的电化学性能, 虽然掺杂前后容量均为 $60 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 但 $\text{Na}_{0.79}\text{Co}_{0.79}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电压平台比掺杂前的材料更平滑^[49]。过渡金属取代的方法使 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 材料的 $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原电位发生系统转移, 电荷有序被打破。

Mn/Co 取代后的材料 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, 充放电曲线平滑且无明显电压平台, 首圈比容量从 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ 的 $115 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 提升到 $123 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 30 圈后的容量保持率从 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ 的 58% 升高到 69%^[50]。

通过设计多个 Fermi 能级差距大的过渡金属离子组分也能抑制电荷有序和 Na^+ /空位有序。 $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$ 在 0.1 C 倍率首圈容量为 $120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 当倍率增加到 10 C 时, 首圈容量仍有 $63.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。且 $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$ 中形成平均价态 $\text{Mn}^{3.7+}$, 能有效抑制 Mn^{3+} 导致的 Jahn-Teller 畸变, 进一步稳定层状结构^[51]。

$\text{P2-Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.65}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ 的首圈容量为 $141 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 循环 50 圈后容量缓慢衰减至 $125 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 比掺杂前的 NaMnO_2 化合物表现出更优异的循环性能。为了进一步提高材料的结构和循环稳定性, 将过渡金属层中的 Co^{3+} 部分取代为 Al^{3+} , 合成 $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.65}\text{Co}_{0.16}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 材料表现出显著优化的循环稳定性, 循环 50 圈后容量保持率为 95.4%^[52]。

3 过渡金属有序

不同种类的过渡金属离子在层状氧化物中的有序排列称为过渡金属有序。过渡金属有序常出现在二元层状氧化物材料中, 主要与过渡金属层阳离子半径相关, 2 种离子半径相差越大, 阳离子越倾向于有序排列。当 2 种过渡金属离子的 Fermi 能级相差较小时常出现过渡金属和 Na^+ /空位均有有序的现象。

材料的过渡金属有序化对性能的影响有利有弊。一方面过渡金属有序容易出现 Na^+ /空位有序导致电化学性能不良; 另一方面过渡层的强耦合使材料在空气中的存储稳定性上升, 容量保持率更好。因此, 过渡金属的无序化研究旨在实现材料中的 Na^+ /空位无序化。

3.1 过渡金属有序的特征

$\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 是研究最为广泛的过渡金属有序材料之一。该材料具有 LZZ 型 Na^+ /空位有序的超晶格峰, 且电化学曲线表现出明显的电压平台^[32]。 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 形成的 Na^+ /空位有序结构受过渡金属有序结构的影响, 而材料形成过渡有序超晶格结构与过渡金属比例相关, 当 Ni:Mn 比例为 1:2, Ni^{2+} 和 Mn^{4+} 的离子半径相差超过 15%, 过渡金属层中 Ni^{2+} 和 Mn^{4+} 形成 $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ 超晶格的有序排列。过渡金属有序结构稳定, 不受碱金属种类和过渡金属层排列类型的影响。当维持过渡金属

有序的骨架不变只替换碱金属种类时,材料仍能保持有序的超晶格结构,如 $\text{Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 同样具有有序结构。在 $\text{P3-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 和 $\text{O3-Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 中也发现了过渡金属的有序排列。由 Ni^{2+} 和 Mn^{4+} 自发形成的有序结构使 Mn^{4+} 之间的 Coulombic 斥力最低,1:2 的 Ni:Mn 比例对有序结构的形成至关重要,当比例变化时材料不能形成过渡有序结构。例如 $\text{O3-Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 过渡金属比例为 1:1,过渡层中并没有产生超晶格排列的现象^[53]。

材料的过渡金属有序结构使相邻 TMO_2 层之间的耦合更强,钠层间距更小,进而阻止了空气中的水分子嵌入,使得材料表现出更好的空气稳定性。对 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 和 Co 取代 Ni 后的样品的空气稳定性进行测试,虽然 Co 取代 Ni 后过渡金属有序结构被抑制,但原有序材料的空气稳定性比 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 更好^[54]。

从 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 材料延伸到层状氧化物 $\text{A}_{2/3}\text{M}^{2+}_{1/3}\text{M}^{4+}_{2/3}\text{O}_2$ ($\text{A} = \text{Li, Na; M}' = \text{Ni, Mg; M} = \text{Mn}$)。在 $\text{M}' = \text{Ni/Mg}$ 和 $\text{M} = \text{Mn}$ 的情况下, $\text{M}^{2+}_{1/3}\text{M}^{4+}_{2/3}\text{O}_2$ 层中的过渡金属形成 $\sqrt{3}a$ 有序排列,在离子交换过程中也保持了 $\sqrt{3}a$ 的有序的超晶格结构。Ni-Mn 和 Mg-Mn 均能在这类材料中形成有序结构^[55]。

Mg-Mn 有序的材料 $\text{P2-Na}_{0.67}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ 拥有“1/3 1/3 0”的过渡金属有序的结构峰, Mg^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间形成了 $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ 型平面有序结构。虽然 Mg^{2+} 无电化学活性,该过渡金属有序材料却具有 220 mA·h/g 的首圈容量^[56]。

$\text{P2-Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$ 部分 TMO_2 层形成 $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ 型 Li/Mn 有序层。过渡有序结构的骨架很稳定,即使材料在充放电过程中存在 Na/Li 离子交换导致相变,并伴随着 $[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$ 层的滑移,但并没有破坏过渡层中的有序。材料在 2.0~4.5 V 高压表现出约 200 mA·h/g 的容量。在 XRD 谱中 22° 出现的小衍射峰是“1/3 1/3 1”,表明 $[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$ 层中形成了 Li-Mn 有序结构。 $\text{P2-Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$ 在过渡金属层的有序结构与 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 的堆叠方式一致^[57]。

以 O3-NaNiO_2 为原材料,通过 Sb 取代 1/3Ni,形成了蜂窝状过渡有序材料 $\text{NaNi}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_2$ 。在蜂窝状 $\text{NaNi}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_2$ 化合物中, Ni:Sb 原子以 2:1 的比例在 $a-b$ 平面上形成了一个 $\sqrt{3}a$ 的晶格结构, XRD 谱的 19.1° 、 19.9° 、 22.1° 、 25.3° 、 29.3° 和 38.6° 处是该蜂窝结构的超晶格峰^[58]。Ni-Sb 有序形成的六元环极大地提高了材料的空气稳定性、热稳定性和相稳定性。

蜂窝状过渡有序的材料常伴随着 Na^+ /空位有

序。如 $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ 在 Na^+ 脱出过程中,充放电曲线在 3.6 V 和 4.4 V 处表现出 2 个电压平台,这 2 个电压平台与不同的 Na^+ /空位有序结构重排相关^[59]。

$\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ 和 $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ 均属于 $\text{A}_2\text{M}_2\text{XO}_6$ 和 $\text{A}_3\text{M}_2\text{XO}_6$ 两大材料家族, ($\text{A} = \text{Li, Na; M} = \text{TM}^{2+}$; $\text{X} = \text{Sb, Bi, Nb, Ru}$ 等 +5 价过渡金属元素),蜂窝状的过渡有序材料通常表现出更高的平均电压和更好的倍率性能且相变可逆^[60]。

3.2 过渡金属有序的无序化

过渡金属有序结构的无序化有 2 方面: 1) 设计离子半径差距小(离子半径差小于 15%)的过渡金属阳离子组分,因为离子半径差距越小结构越倾向于随机无序化排布,使 Na^+ 在钠层间形成无序结构,整个材料形成过渡金属、电荷和 Na^+ /空位均无序的完全无序化排布; 2) 设计 Fermi 能级差距大的过渡金属阳离子组分,材料虽然仍保持过渡金属有序结构,但由于过渡阳离子 Fermi 能级差距大电荷结构更离域,进而实现电荷和 Na^+ /空位的无序。

通过选择半径差异小、Fermi 能级差距大的过渡金属离子 Cr^{3+} 和 Ti^{4+} ,设计了过渡金属、电荷、 Na^+ /空位均无序的 $\text{P2-Na}_{0.6}[\text{Cr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}]\text{O}_2$ 材料。材料表现出类似固溶体的电化学反应,具有平滑的充放电曲线和良好的循环稳定性^[61]。

$\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 在实际充放电过程中,高电压(4.5 V)循环稳定性不理想,电压衰减严重。考虑到 Ti^{4+} (60.5 pm) 与 Mn^{4+} (53.0 pm)、 Ni^{2+} (69.0 pm) 半径差距较小,而 Fermi 能级相差较大,通过 Ti 对 Mn 的掺杂有效地抑制了 Na^+ /空位有序和高压下的 P2-O2 相变。 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 材料表现出 10 C 倍率首圈容量为 51.9 mA·h/g 和 1 C 倍率循环 200 圈后容量保持率为 70.2% 的电化学性能^[62]。

Ti 对 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的掺杂也能获得良好的效果,掺杂后的 $\text{Na}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 具有高压循环稳定性和首圈容量显著优化的 230 mA·h/g 的电化学性能。Ti 掺杂抑制了原始结构中的 Na^+ /空位有序分布,进一步提高了结构的稳定性^[63]。在相同的循环次数下, Ti 掺杂的材料在高压下相比原样的循环能力提高了 2 倍。

当使用 Fermi 能级差距较大的离子掺杂时,扰乱电荷有序排列,材料表现 Na^+ /空位无序的电化学性能。如使用 Li^+ 进入过渡金属层 Ni-Mn 有序位置, $\text{Na}_{0.80}\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 的首圈表现出 Na^+ /空位无序的固溶式充放电曲线。但 Li^+ (76 pm) 与 Ni^{2+} (69 pm) 半径差距小、与 Mn^{4+} (53 pm) 差距大,过渡金属层仍

存在部分 Li–Mn 有序^[64]。

在 2 价过渡金属阳离子中, Zn^{2+} (74 pm)、 Mg^{2+} (72 pm) 和 Cu^{2+} (73 pm) 的半径相似, 但不具有电化学活性的 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 与 Ni^{2+} 、 Mn^{4+} 的 Fermi 能级差异大, 而 Cu^{2+} 与 Ni^{2+} 的 Fermi 能级相近, 差距较小。分别使用 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cu^{2+} 掺杂 P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 材料, 对比发现过渡金属离子 Fermi 能级差距大更倾向于产生 Na^+ /空位无序结构。

使用 Mg 掺杂 P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 后, 化合物中 Na^+ 的有序度降低^[65]。Mg 含量的增加有利于循环过程中的 Na^+ /空位无序, 钠离子迁移率增加^[66]。使用 Zn 掺杂合成的材料 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$, 解决了在 >4.0 V 的高电压的性能衰减问题, 并在循环过程中有效地提升稳定性, 材料首圈容量达到 132 mA·h/g, 30 圈后的容量保持率为 89%。此外, Zn 掺杂的样品在 3.0~4.0 V 之间的充放电曲线因 Na^+ /空位无序变得更平滑^[67]。

而 Cu^{2+} 掺杂后的材料, 其电化学性质仍表现出 Na^+ /空位有序的现象。如 $\text{Na}_x\text{Cu}_{0.15}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ ($x = 0.50$ 、 0.67 、 0.75), 在 $x=0.67$ 的样品中, 过渡金属离子 Fermi 能级差距小的 Cu^{2+} 与 Ni^{2+} 不利于 Na^+ /空位无序结构的形成, 材料的 XRD 谱出现 Na^+ /空位有序的超晶格峰且充放电过程呈现阶梯式曲线^[68]。

4 三种有序结构之间的联系

在电荷有序和过渡金属有序的材料中, 钠离子

受到其他电子和过渡金属离子实的静电作用, 在钠层内自发地形成各种 Na^+ /空位有序结构。其中电荷有序常引起 Na^+ /空位有序; 而过渡金属有序与 Na^+ /空位有序常出现 2 种情况: 如 P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 同时拥有过渡金属有序和 Na^+ /空位有序结构; 但 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$ 类型的 Mg–Mn、Li–Mn 过渡有序, 因 2 种过渡金属的 Fermi 能级差距大, 表现出 Na^+ /空位无序结构的电化学曲线, 甚至 Li–Mn 类过渡金属有序表现出完全固溶式的充放电曲线。

Na^+ /空位有序的材料常表现出阶梯式电压平台、更低的钠离子扩散系数和更差的循环性能, 所以抑制 Na^+ /空位有序对获得高性能电极材料十分必要。对于电荷有序和过渡金属有序引起的 Na^+ /空位有序, 最直接的方式是对材料的组分进行调制, 通过 Fermi 能级相差大的阳离子掺杂使电荷无序化, 从而抑制 Na^+ /空位有序或构筑无序结构。

虽然过渡金属有序而 Na^+ /空位无序的材料存在高电压易产生层间滑移和不可逆相变的问题, 但常表现出近似固溶体反应的电化学曲线、较快的 Na 离子扩散速率、低电压下 (<4.2 V) 优异的容量保持率和良好的空气稳定性。3 种有序结构拥有不同的形成原因和结构特征, 无序化策略的掺杂和组分设计侧重点也不完全相同, 但结构上又相互联系紧密, 如表 2 所示。

表 2 钠离子层状氧化物的三种有序结构的对比

Table 2 Comparison of three ordering superstructures of layered oxide of sodium-ion batteries

Ordering superstructure	Characteristic	Cause	Disordering strategy	Relation
Na^+ /vacancy ordering	Spontaneously arranged in the Na plane	Electrostatic interactions of ions	Transition metal doping	With charge ordering
Charge ordering	Different charged cations of the same species arranged in order	Small different Fermi level of ions	Transition metal doping and replace, or design transition metal ion components with large Fermi level differences	Often lead to Na^+ /vacancy ordering
Transition metal ordering	Different kinds of transition metal ions arranged in order	Large difference in ionic radii, or appropriate proportion of elements	Large difference of Fermi level transition metal doping, or design components with small differences in transition metal ratios and radii	May cause charge ordering and Na^+ /vacancy ordering

5 总结与展望

钠离子层状氧化物存在 3 种有序结构: Na^+ /空位有序, 电荷有序和过渡金属有序: 1) Na^+ /空位有序材料往往存在着多电压平台、低的 Na^+ 扩散速率、复杂的相变等问题, 通过调控过渡金属组分的无序化方法可提高其电化学性能;

2) 电荷有序是同种过渡金属阳离子不同带电荷的离子有序排列, 钠层的 Na^+ 排序受电荷静电势影响, 容易产生 Na^+ /空位有序结构, 对电荷有序的无序化可以抑制 Na^+ /空位有序结构;

3) 过渡金属有序即过渡金属层的阳离子形成周期性的排列, 过渡金属层间的强耦合使材料空气稳定性提高, 但也存在高压结构不稳定的问题。

目前,有序结构的研究方向有 3 个方面,1) Na^+ /空位有序需要无序化改良;2) 对电荷有序位置使用 Fermi 能级差异大的过渡金属阳离子掺杂,材料倾向形成电荷无序结构;3) 过渡金属有序是由过渡金属 TM1 和 TM2 离子半径差异和比例决定的,离子半径差异大易形成有序结构,差异小则倾向于形成无序。在半径相差较大的前提下, TM1 和 TM2 含量接近合理比例,更倾向形成过渡金属有序结构。

因此,为了获得性能更好的钠离子电池正极层状氧化物材料,有无序结构研究存在 2 个可能的方向:

1) 进一步提升 Na^+ /空位、电荷和过渡金属均无序材料的空气稳定性和电极容量,满足可产业化的需求。虽然原有的无序化策略已实现 Na^+ /空位、电荷和过渡金属均无序的层状材料,成功构建了 Na^+ /空位无序,消除了阶梯式电压平台、提升了结构稳定性和改善了钠离子传输动力学。但这类材料仍存在与潮湿空气接触时会产生裂纹、电绝缘物质和水化相,导致电极材料寿命较短和倍率性能较差的问题。所以进一步寻求优异的空气稳定性和更高容量的层状正极材料成为可能的研究方向;

2) 由于部分过渡有序材料表现出固溶体式的充放电曲线和更优异的空气稳定性,可以通过合成过渡有序但 Na^+ /空位无序结构的层状材料满足空气稳定性和电化学性能的需求。使用离子半径差距大、Fermi 能级差异大的过渡金属离子和调控恰当的比例,设计合成过渡有序但 Na^+ /空位无序的结构,再进一步提升电极容量和解决高压结构不稳定的问题,有望实现存储稳定且电化学性能优良的电极材料。

参考文献:

- [1] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J-M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(18): 6058.
- [2] SONG Z, ZHOU H. Towards Sustainable and versatile energy storage devices: An overview of organic electrode materials[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(8): 2280.
- [3] LIU J, ZHANG J-G, YANG Z, et al. Materials science and materials chemistry for large scale electrochemical energy storage: From transportation to electrical grid[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(8): 929–946.
- [4] LEE W, KIM J, YUN S, et al. Multiscale factors in designing alkali-ion (Li, Na, and K) transition metal inorganic compounds for next-generation rechargeable batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(12): 4406–4449.
- [5] NISHI Y. Lithium ion secondary batteries: Past 10 years and the future[J]. *J Power Sources*, 2001, 100(1): 101–106.
- [6] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(4): 1167–1176.
- [7] TARASCON J M. Is lithium the new gold?[J]. *Nat Chem*, 2010, 2(6): 510.
- [8] TARASCON J M. Key challenges in future Li-battery research[J]. *Philos Trans Royal Soc A*, 2010, 368(1923): 3227–3241.
- [9] 刘佳昊, 何平鸽, 范丽珍. 锂离子二次电池的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(7): 990–1002.
LIU Jiahao, HE Pingge, FAN Lizhen. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(7): 990–1002.
- [10] 王振, 韩坤, 徐丽, 等. 钾离子电池电极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(7): 1013–1024.
WANG Zhen, HAN Kun, XU Li, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(7): 1013–1024.
- [11] PALOMARES V, SERRAS P, VILLALUENGA I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(3): 5884–5901.
- [12] PAN H, HU Y-S, CHEN L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(8): 2338–2360.
- [13] NAYAK P K, YANG L, BREHM W, et al. From lithium-ion to sodium-ion batteries: Advantages, challenges, and surprises[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(1): 102–120.
- [14] YU L, WANG L P, LIAO H, et al. Understanding fundamentals and reaction mechanisms of electrode materials for Na-ion batteries[J]. *Small*, 2018, 14(16): 1703338.
- [15] KIM S-W, SEO D-H, MA X, et al. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries[J]. *Adv Eng Mater*, 2012, 2(7): 710–721.
- [16] SLATER M D, KIM D, LEE E, et al. Sodium-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(8): 947–958.
- [17] 黄洋洋, 方淳, 黄云辉. 高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(2): 256–271.
HUANG Yangyang, FANG Chun, HUANG Yunhui. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(2): 256–271.
- [18] GUO S, LI Q, LIU P, et al. Environmentally stable interface of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 135.
- [19] GUO S, YU H, LIU P, et al. High-performance symmetric sodium-ion batteries using a new, bipolar O3-type material, $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ [J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(4): 1237–1244.
- [20] XU J, LEE D H, MENG Y S. Recent advances in sodium intercalation positive electrode materials for sodium ion batteries[J]. *Funct Mater Lett*, 2013, 6(1): 1330001.
- [21] ZHAO C, DING F, LU Y, et al. High-entropy layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(1): 264–269.
- [22] LI Y, YANG Z, XU S, et al. Air-stable copper-based $\text{P2-Na}_{7/9}\text{Cu}_{2/9}\text{Fe}_{1/9}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ as a new positive electrode material for sodium-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2015, 2(6): 1500031.
- [23] WANG P-F, YOU Y, YIN Y-X, et al. Layered oxide cathodes for

- sodium-ion batteries: Phase transition, air stability, and performance[J]. *Adv Eng Mater*, 2018, 8(8): 1701912.
- [24] XIAO Y, ABBASI N M, ZHU Y F, et al. Layered oxide cathodes promoted by structure modulation technology for sodium-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(30): 2001334.
- [25] KUBOTA K, YABUUCHI N, YOSHIDA H, et al. Layered oxides as positive electrode materials for Na-ion batteries[J]. *MRS Bull*, 2014, 39(5): 416–422.
- [26] KUBOTA K, KOMABA S. Review—Practical issues and future perspective for Na-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(14): A2538–A2550.
- [27] BORDET-LE GUENNE L, DENIARD P, BIENSAN P, et al. Structural study of two layered phases in the $\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_2$ system. Electrochemical behavior of their lithium substituted derivatives[J]. *J Mater Chem*, 2000, 10(9): 2201–2206.
- [28] DELMAS C, FOUASSIER C, HAGENMULLER P. Structural classification and properties of the layered oxides[J]. *Physica B+C*, 1980, 99(1–4): 81–85.
- [29] HAN M H, GONZALO E, SINGH G, et al. A comprehensive review of sodium layered oxides: Powerful cathodes for Na-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(1): 81–102.
- [30] ZANDBERGEN H W, FOO M, XU Q, et al. Sodium ion ordering in Na_xCoO_2 : Electron diffraction study[J]. *Phys Rev B*, 2004, 70(2): 024101.
- [31] HINUMA Y, MENG Y S, CEDER G. Temperature-concentration phase diagram of $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ from first-principles calculations[J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(22): 224111.
- [32] LU Z, DAHN J R. *In situ* X-ray diffraction study of $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ [J]. *Electrochem Soc*, 2001 148(11): A1225.
- [33] ZHENG C, RADHAKRISHNAN B, CHU I-H, et al. Effects of transition-metal mixing on Na ordering and kinetics in layered P2 oxides[J]. *Phys Rev A*, 2017, 7(6): 064003.
- [34] BERTHELOT R, CARLIER D, DELMAS C. Electrochemical investigation of the $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ phase diagram[J]. *Nat Mater*, 2011, 10(1): 74–80.
- [35] GUIGNARD M, DIDIER C, DARRIET J, et al. $\text{P2-Na}_x\text{VO}_2$ system as electrodes for batteries and electron-correlated materials[J]. *Nat Mater*, 2013, 12(1): 74–80.
- [36] WU D, LI X, XU B, et al. NaTiO_2 : A layered anode material for sodium-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(1): 195–202.
- [37] LEE D H, XU J, MENG Y S. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(9): 3304–3312.
- [38] KANG S M, PARK J H, JIN A, et al. $\text{Na}^+/\text{vacancy}$ disordered $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Co}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$: High-energy and high-power cathode materials for sodium ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(4): 3562–3570.
- [39] BILLAUD J, SINGH G, ARMSTRONG A R, et al. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$): A high capacity cathode for sodium-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(4): 1387–1391.
- [40] LIU Y, WANG C, ZHAO S, et al. Mitigation of Jahn–Teller distortion and $\text{Na}^+/\text{vacancy}$ ordering in a distorted manganese oxide cathode material by Li substitution[J]. *Chem Sci*, 2021, 12(3): 1062–1067.
- [41] WANG P-F, YAO H-R, LIU X-Y. $\text{Na}^+/\text{vacancy}$ disordering promises high-rate Na-ion batteries[J]. *Sci Adv*, 2018, 4(3): eaar6018.
- [42] GUTIERREZ A, DOSE W M, BORKIEWICZ O, et al. On disrupting the $\text{Na}^+/\text{vacancy}$ ordering in P2-type sodium–manganese–nickel oxide cathodes for Na^+ -ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(41): 23251–23260.
- [43] GOODENOUGH J B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [$\text{La}_x\text{M(II)}\text{MnO}_3$][J]. *Phys Rev*, 1955, 100(2): 564–573.
- [44] MURAKAMI Y, KAWADA H, KAWATA H, et al. Direct observation of charge and orbital ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ [J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 80(9): 1932–1935.
- [45] ROGER M, MORRIS D J, TENNANT D A, et al. Patterning of sodium ions and the control of electrons in sodium cobaltate[J]. *Nature*, 2007, 445(7128): 631–634.
- [46] HUANG Q, FOO M L, LYNN J W, et al. Low temperature phase transitions and crystal structure of $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ [J]. *J Phys Condens Matter*, 2004, 16(32): 5803–5814.
- [47] LI X, MA X, SU D, et al. Direct visualization of the Jahn–Teller effect coupled to Na ordering in $\text{Na}_{5/8}\text{MnO}_2$ [J]. *Nat Mater*, 2014, 13(6): 586–592.
- [48] CARLIER D, CHENG J H, BERTHELOT R, et al. The $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ phase: Structure, physical properties and electrochemical behavior as positive electrode in sodium battery[J]. *Dalton Trans*, 2011, 40(36): 9306–9312.
- [49] BECK F R, CHENG Y Q, BI Z, et al. Neutron diffraction and electrochemical studies of $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$ and $\text{Na}_{0.79}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathodes for sodium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2014, 161(6): A961–A967.
- [50] WANG X, TAMARU M, OKUBO M, et al. Electrode Properties of $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_2\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(30): 15545–15551.
- [51] WANG Q C, HU E, PAN Y, et al. Utilizing $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redox couple in $\text{P2-layered Na}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$ cathode for sodium-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2017, 4(11): 1700219.
- [52] YUAN D, HE W, PEI F, et al. Synthesis and electrochemical behaviors of layered $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.65}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ microflakes as a stable cathode material for sodium-ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2013, 1(12): 3895–3899.
- [53] LU Z, DONABERGER R A, DAHN J R. Superlattice ordering of Mn, Ni, and Co in layered alkali transition metal oxides with P2 , P3 , and O3 Structures[J]. *Chem Mater*, 2000, 12(12): 3583–3590.
- [54] LU Z, DAHN J R. Intercalation of water in P2 , T2 and O2 structure $\text{A}_x[\text{Co}_x\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ [J]. *Chem Mater* 2001, 13(4): 1252–1257.
- [55] PAULSEN J M, DONABERGER R A, DAHN J R. Layered T2- , O6- , O2- , and $\text{P2-Type A}_{2/3}[\text{M}^{2+1/3}\text{M}^{4+2/3}]\text{O}_2$ bronzes, $\text{A}=\text{Li, Na}$; $\text{M}'=\text{Ni, Mg}$; $\text{M}=\text{Mn, Ti}$ [J]. *Chem Mater*, 1999, 12(8): 2257–2267.
- [56] YABUUCHI N, HARA R, KUBOTA K, et al. A new electrode material for rechargeable sodium batteries: $\text{P2-type Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ with anomalously high reversible capacity[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(40): 16851–16855.

- [57] YABUUCHI N, HARA R, KAJIYAMA M, et al. New O2/P2-type Li-excess layered manganese oxides as promising multi-functional electrode materials for rechargeable Li/Na batteries[J]. *Adv Eng Mater*, 2014, 4(13): 1301453.
- [58] WANG P F, WENG M, XIAO Y, et al. An ordered Ni₆-ring superstructure enables a highly stable sodium oxide cathode[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(43): e1903483.
- [59] GUPTA A, BUDDIE MULLINS C, GOODENOUGH J B. Na₂Ni₂TeO₆: Evaluation as a cathode for sodium battery[J]. *J Power Sources*, 2013, 243: 817–821.
- [60] YUAN D, LIANG X, WU L, et al. A honeycomb-layered Na₃Ni₂SbO₆: A high-rate and cycle-stable cathode for sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(36): 6301–6306.
- [61] WANG Y, XIAO R, HU Y S, et al. P2-Na_{0.6}[Cr_{0.6}Ti_{0.4}]O₂ cation-disordered electrode for high-rate symmetric rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 6954.
- [62] TANG K, HUANG Y, XIE X, et al. Electrochemical performance and structural stability of air-stable Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67-x}Ti_xO₂ cathode materials for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Chem, Eng J*, 2020, 399: 125725.
- [63] ZHAO C, YAO Z, WANG J, et al. Ti substitution facilitating oxygen oxidation in Na_{2/3}Mg_{1/3}Ti_{1/6}Mn_{1/2}O₂ cathode[J]. *Chem*, 2019, 5(11): 2913–2925.
- [64] XU J, LEE D H, CLÉMENT R J, et al. Identifying the critical role of Li substitution in P2-Na_x[Li_yNi_zMn_{1-y-z}]O₂ (0<x, y, z<1) intercalation cathode materials for high-energy Na-ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(2): 1260–1269.
- [65] ZHENG L, LI J, OBROVAC M N. Crystal structures and electrochemical performance of air-stable Na_{2/3}Ni_{1/3-x}Cu_xMn_{2/3}O₂ in sodium cells[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(4): 1623–1631.
- [66] SINGH G, TAPIA-RUIZ N, LOPEZ DEL AMO J M, et al. High voltage Mg-doped Na_{0.67}Ni_{0.3-x}Mg_xMn_{0.7}O₂ (x=0.05, 0.1) Na-ion cathodes with enhanced stability and rate capability[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(14): 5087–5094.
- [67] WU X, GUO J, WANG D, et al. P2-type Na_{0.66}Ni_{0.33-x}Zn_xMn_{0.67}O₂ as new high-voltage cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2015, 281: 18–26.
- [68] KANG W, YU D Y, LEE P K, et al. P2-type Na_xCu_{0.15}Ni_{0.20}Mn_{0.65}O₂ cathodes with high voltage for high-power and long-life sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(46): 31661–31668.