

钠离子电池层状氧化物正极材料的掺杂改性策略研究进展

曹文栋, 周 丹

(北京科技大学, 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

摘 要: 钠离子电池(SIBs)因其原材料资源丰富、价格低廉等特点, 逐渐成为电化学储能领域的研究热点。为支持高性能钠离子电池的应用和发展, 先进电极材料的开发和研究至关重要。本文基于被广泛认为极具发展潜力的层状氧化物正极材料体系, 对其近年来在掺杂改性方面的研究工作进行综述。详细介绍了层状氧化物正极材料进行掺杂改性的设计思路、各类元素的掺杂特点, 以及掺杂对层状氧化物正极材料的结构演化与作用机制等, 以期通过掺杂改性策略获得高性能钠离子电池层状氧化物正极材料提供相应的参考和思路。

关键词: 钠离子电池; 正极材料; 层状氧化物; 掺杂改性

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3798-35

网络出版时间: 2025-10-16



目前, 人类社会的能源需求仍然广泛依赖于不可再生的化石燃料, 但化石燃料储量有限且会造成严重的环境污染。有鉴于此, 中国提出了“碳达峰、碳中和”的国家战略。受益于此战略, 清洁能源的开发和利用受到了前所未有的重视。风能、水能、太阳能等可再生清洁能源由于环境友好、分布广泛、价格低廉等优点而具有广阔的发展前景。然而, 上述清洁能源在应用中往往受到地域性、季节性与天气变化等多重因素的限制, 无法满足长期、稳定和大规模的使用要求^[1]。因此, 寻找一种简单、高效、资源丰富、环境友好的新型能源系统显得尤为重要。特别地, 新兴的电化学储能技术以其优异的适应性优势而成为研究的热点。

基于高的能量密度、大的电压窗口和长的循环寿命, 锂离子电池获得了广泛的商业化应用, 并主导了当前便携式电子和电动汽车等能源市场^[2-4]。然而, 随着锂离子电池(LIBs)研究的日益成熟和大规模的商业化应用, 锂资源短缺的问题逐渐显现, 限制了其在未来储能领域中的应用, 同主族的钠元素因资源更为丰富、成本更加低廉, 且具有与锂相似的物化性质, 使得钠离子电池(SIBs)被广泛认为是

锂离子电池的替代者^[5-6]。钠离子电池具有和锂离子电池相同的储能机制(图 1), 其较高的半电池电势(0.3~0.4 V)可使其分解电势更低的电解质溶剂及电解质盐, 使电解液的选择范围更宽; 钠离子电池相对稳定的电化学性能, 使其使用更加安全。因此,

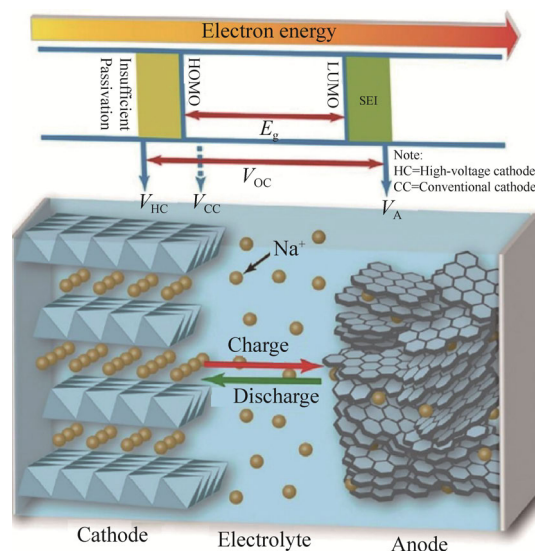


图 1 钠离子电池的工作原理^[1]

Fig. 1 Working principle of sodium-ion batteries^[1]

收稿日期: 2025-02-08。 修订日期: 2025-02-26。

基金项目: 国家自然科学基金(22008007)。

第一作者: 曹文栋(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 周 丹(1987—), 男, 副教授。

Received date: 2025-02-08. Revised date: 2025-02-26.

First author: CAO Wendong (2000—), female, Master candidate.

E-mail: caowendongc wd@163.com

Correspondent author: ZHOU Dan (1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhoudan@ustb.edu.cn

钠离子电池被认为是一种非常有希望的高性能、安全、经济的新型大规模储能技术。

然而, 钠离子电池的发展和应用仍存在着诸多亟待解决的问题, 比如由较大 Na^+ 半径和复杂嵌入/脱嵌过程引起的较低的可逆容量及较差的倍率性能等^[7]。研究表明, 正极材料是否具有较多活性钠离子和较高电位直接影响到钠离子电池的能量密度和循环性能等关键参数。因此, 如何设计和制备正极材料, 并有效提升其电化学性能, 是解决问题的关键之一^[8-9]。

1 钠离子正极材料

根据国内外的研究现状, 目前已报道的钠离子电池正极材料主要有过渡金属层状氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝化合物等。在上述几种正极材料中, Na 基层状过渡金属氧化物(Na_xTMO_2 , TM 代表 Co、Fe、Mn、Cr、Ti 等)由于制备简单、晶体结构紧凑、理论容量高与现已成功商业化的锂电池层氧正极材料相似且可直接运用锂离子电池成熟生产线等优点, 被广泛认为是最具发展前景的正极材料。但不幸的是, 层状过渡金属氧化物普遍存在亟待解决的瓶颈问题, 如严重的不可逆相变、缓慢的扩散动力学、接触界面恶化及空气稳定性不理想等, 这些问题都会对实现高性能正极的目标构成重大威胁。为解决 Na_xTMO_2 面临的问题(相变、缓慢动力学和界面稳定性), 近年来, 针对层状氧化物的改性策略主要分为元素掺杂、形态操纵、界面工程及其综合组合策略。其中, 元素掺杂策略被认为是一种有效缓解或消除复杂不可逆的相变和调控 Na^+ /空位有序结构, 改善电化学性能(如循环稳定性和倍率性能)的有效改性方

式。因此, 本文探讨了钠离子电池层状氧化物正极元素掺杂改性策略, 对各元素掺杂机理及改性效果等进行了细化总结, 同时展望了元素掺杂策略在钠离子电池正极材料中的发展前景和发展方向。

2 层状过渡金属氧化物的介绍

由于正极材料对能量密度、成本和循环寿命的影响, 人们一直在努力寻找具有理想电化学性能的合适的正极候选材料。在各种候选材料中, 过渡金属层状氧化物具有可观的发展前途。根据 Na^+ 的配位类型和 TMO_2 层的堆积方式的不同, 可以将层状过渡金属氧化物分为 O3、P3、O2 和 P2 4 种基本结构(图 2)。其中 P 和 O 分别表示 Na^+ 占据八面体或棱柱体位置(O: 八面体; P: 三棱柱), 数字 2 和 3 反映了单元胞中过渡金属层的数量。过渡金属层状氧化物用作钠离子电池的正极材料时, 它们面临着几个挑战。首先, 它们有显著的相变, 在电化学过程中, P2 和 O3 相经常会遇到一系列相变, 涉及不同的氧层堆叠顺序, 当部分 Na^+ 逸出时, 由于过渡金属层(TMO_2)的滑动, P2 相结构一般会转变为 O2 相结构, 导致较大的结构收缩, 使层间间距缩短; 在 O3 相结构中, Na^+ 最初位于八面体位置, 当一些 Na^+ 离开八面体位置时, 会转移到棱柱体位置且能量稳定, 此过程伴随着空位的产生, 随后过渡金属层在不破坏 TM—O 键的情况下会产生滑动而形成 P3 相, 进而脱嵌导致 $\text{O3} \rightarrow \text{O}'3 \rightarrow \text{P3} \rightarrow \text{P}'3 \rightarrow \text{P3}''$ 相变, 使得相变过程越来越复杂, 这些复杂的相变通常会导致结构退化并伴有高应力的产生, 从而降低电化学性能。其次, 较大的 Na^+ 半径会导致扩散动力学变差, 这也降低了电化学性能。

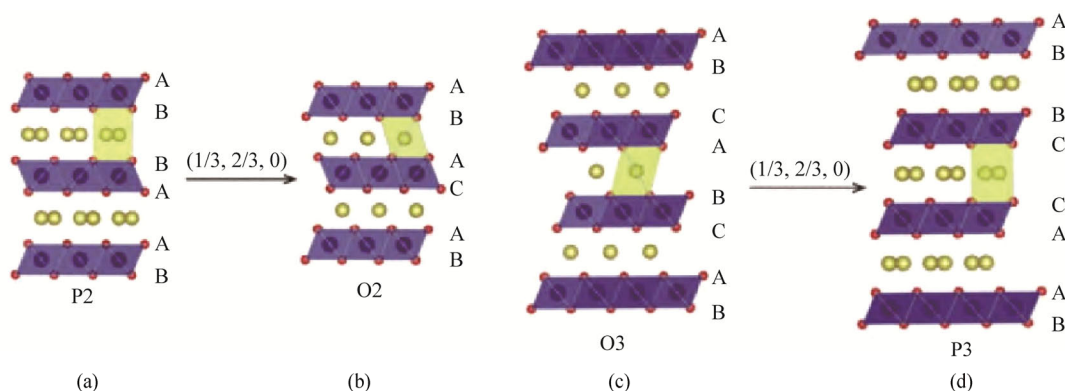


图 2 Na_xTMO_2 晶体结构(a) P2 型; (b) O2 型; (c) O3 型; (d) P3 型^[9]

Fig. 2 Crystal structures of Na_xTMO_2 : (a) P2-type; (b) O2-type; (c) O3-type; (d) P3-type^[9]

通常, 对于 O3 结构的层状氧化物, 由于其具有更多的嵌 Na 位点, 因此, 具有较高的容量。但

Na^+ 从一个八面体位置转移到另一个八面体位置需要经过四面体位置, 这增加了扩散屏障, 最终导致

离子扩散速率较低;而 P2 相结构具有较大的层间距, Na^+ 可以从 1 个三棱柱空位迁移到邻近的 1 个三棱柱空位,使得 Na^+ 扩散较为容易,表现出较高的离子电导率,但在现实中 P2 相结构普遍存在 Na^+ /空位和电荷有序结构,这降低了其扩散速率。最后,Na 基层状氧化物正极材料的界面退化也不容忽视,尤其当层状氧化物充电到高电压状态时,会发生显著的副反应,导致正极界面在结构上发生重构。此外,由于电解液衍生副产物的分解,电荷转移电阻也会增加,使得界面稳定性对于正极整体的综合性能也显得至关重要。

因此,如何提高 Na_xTMO_2 正极的电化学性能对实际应用具有重要意义。本文将对正极材料改性策略中效果较为显著的元素掺杂策略进行详细总结,系统阐述 Na_xTMO_2 面临的问题(相变、缓慢动力学和界面稳定性)及其对应的元素掺杂改性机制,为高性能钠离子电池层状氧化物正极材料的开发和研究提供相应参考和思路。

3 元素掺杂策略

对于钠离子电池层状氧化物正极材料,在充放电过程中随着 Na^+ 的嵌入/脱嵌,正极材料的结构会发生复杂的相变,导致电化学性能下降;且在此过程中, $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ 和 $\text{Na}^+ - \text{TM}^{n+}$ 之间的静电相互作用也会导致电荷和 Na^+ /空位有序结构的形成,改变 Na^+ 在平面中的扩散机制,提高 Na^+ 扩散能垒,导致正极材料性能欠佳。由于相变大多数都发生在高电压范围内,因此,限制高截止电压会有效抑制相变,但这种情况会牺牲正极材料的容量,使得整体性能降低。另一种有效的方法便是元素掺杂,通过元素掺杂来调节正极材料中复杂的相变和消除 Na^+ /空位有序结构,改善电化学性能,如循环稳定性和倍率性能等。

钠离子层状正极掺杂改性策略的探究最初阶段为尝试使用单一的金属元素对钠电层状氧化物进行掺杂改性,在此阶段 Li、Mg、Al、Ti、Zn、Fe、Cu 等金属元素的掺杂被广泛研究,同时,非金属元素如 F、B 的掺杂也得到了关注。这些元素的掺杂部分或完全取代 Na_xTMO_2 中的某些金属位点、钠位点或氧位点,改变键的连接及键的强度,从而调控过渡金属层的层间距,抑制充放电过程中的 Na^+ /空位有序性,增强结构稳定性,从而改善材料的循环稳定性,甚至有部分元素掺杂可以抑制表面离子与电解液的副反应,从而进一

步延长电池寿命。

为了进一步提高材料的性能,多元素掺杂逐渐成为研究的热点,研究发现,多元素的共掺杂策略可以提供额外的协同作用,进一步改善材料的结构稳定性、离子扩散动力学和电化学活性的综合性能。近年来,高熵概念又被引入钠电层状氧化物正极材料的掺杂改性中,通过设计和制备高熵层状氧化物,实现了对材料的结构和性能的同时调控,研究发现高熵层状氧化物可同时具有理想的结构稳定性、快速的离子扩散速率及优异的电化学性能,为钠离子电池掺杂改性策略的发展提供了新的可能性。综上所述,钠离子电池层状氧化物正极材料掺杂改性的发展历程是一个不断探索和创新的过程,从早期的单一元素掺杂到多元素掺杂,再到高熵掺杂策略的兴起,人们对钠离子电池层状氧化物正极材料的结构和性能的认识不断深入,为设计和制备高性能的钠离子电池正极材料提供了重要的理论及实践基础。

在此需要额外强调的是,要明确钠离子电池层状氧化物正极材料中掺杂改性策略与固溶体合成策略的区别,了解二者的作用机制及其对正极材料性能的影响。掺杂改性策略主要通过引入外来原子等掺杂剂来改变材料的电子结构和化学键合性质,从而改善材料的电化学性能;而固溶体合成策略则是通过形成均匀的晶体结构来提高材料的结构稳定性和物理性能。在实际应用中,可以根据具体的需求和材料体系,选择合适的改性方法来优化钠电层状氧化物正极材料的性能,本文则仅针对元素掺杂策略进行讨论。

3.1 金属单元素掺杂

金属元素掺杂根据其掺杂元素电化学活性可分为电化学活性元素与非电化学活性元素。元素掺杂是将少量的具有非电化学/电化学活性的过渡金属引入 $\text{TM}-\text{O}$ 层中,部分或完全取代 Na_xTMO_2 中的某些金属位点或钠位点,从而使正极材料的结构稳定性、倍率性能,以及其循环稳定性能够有所提高。掺杂的金属离子可以与其他过渡金属离子共享氧,这在一定程度上可以加强 $\text{TM}-\text{O}$ 键的连接,特别是在锰基氧化物中还可有效抑制 Mn^{3+} 引起的 Jahn-Teller 效应。另外,金属元素掺杂也可延缓或抑制不可逆的相变以及 Na^+ /空位的有序性变化以改善正极材料的综合电化学性能。目前 Li、Al 等金属元素的相关掺杂是较为受欢迎的,迄今已有大量的相关文献报道^[10]。此外, Mg、Ti、Co 和 Ca 等作为

掺杂元素也被广泛研究, 以下将逐一总结。

3.1.1 Li 元素掺杂 由于锂离子与钠离子具有相近的离子半径, 尤其具有极相似的物化性质, 因此, Li 在钠离子电池正极中经常作为被掺杂元素进行性能改善。Wu 等^[11]报道了在 P2 型 $\text{Na}_{0.7}\text{Mg}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$ (NMMO) 正极材料中进行 Li 双位点取代(图 3), 即 Li^+ 占据过渡金属(TM)和碱金属(AM)2 个位点, 形成 $\text{Na}_{0.7}\text{Li}_{0.03}[\text{Mg}_{0.15}\text{Li}_{0.07}\text{Mn}_{0.75}]\text{O}_2$ (NMLMO) 正极材料。理论计算和实验表征的结合表明, TM 层中的 Li^+ 构建了 Na—O—Li 键型, 这与锂离子电池中富锂正极的典型 Li—O—Li 结构相似, 该构型促使氧阴离子进行氧化还原反应, 额外提高了正极容量。同时, AM 层中的 Li^+ 起到 LiO_6 柱状结构的作用, 抑制了相变并减轻了晶格应变。因此, NMLMO 在充放电过程中具有较高的比容量($266 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)并在 1.5~4.6 V 的宽电压范围内表现出接近零应变的特性, 其研究结果强调了双位点取代法是打破先进可充电电池正极材料容量-稳定性权衡的有效方法, 同时满足了高能量密度和高电化学稳定性的综合需求。

Yang 等^[15]设计并成功合成了一种新型层状氧化物正极材料 $\text{P2-Na}_{0.66}\text{Li}_{0.18}\text{Fe}_{0.12}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 。多种测试表明 Li^+ 在循环过程中进行可逆迁移传输, 从而在 1.5~4.5 V 相当宽的电压窗口内完全消除了 P2-O2 的相变, 使得新型正极材料具有优异的稳定性, 且容量高达 $190 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 80 次循环后的容量保持率依旧高达 87%。上述结果也表明, 将锂元素掺杂到锰的位点是一种很有前途的策略, 因为高价阳离子(Mn^{4+})和低价阳离子 Li^+ 的共存可以有效地固定住邻近的氧层, 使 P2-O2 相变难以实现以减缓相变从而提高了稳定性。

Su 等^[14]设计了一种新型 Li 掺杂正极材料 $\text{P2-Na}_{0.8}\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$, 并与未掺杂的 $\text{P2-Na}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 正极材料进行了系统的电化学性能研究。研究发现, Li 在高工作电压下促进 P2 层状过渡金属氧化物的阴离子氧化还原, 稳定了晶体结构, 有助于提高结构的稳定性; 促进了 Na^+ 和电子在嵌钠/脱钠过程中的扩散, 改善 Na^+ 和电子的扩散动力学。因此, 掺锂的 P2-NLCMO 正极材料比 P2-NCMO 正极材料具有更优异的电化学性能。

由上述可知, Li 通常掺杂进 P2 相正极, 因此, Li 等^[16]系统地研究了 Li 掺杂对 P2 型层状氧化物正极电化学性能的影响, 其表明 Li 的引入不仅

可以诱导氧阴离子参与高工作电压下的电荷补偿, 还可以抑制不利的 P2-O2 跃迁, 促进 Na^+ 和电子在嵌钠/脱嵌钠过程中的扩散。因此, 掺锂的层状氧化物正极具有更高的可逆容量、更好的倍率性能和更强的循环稳定性。

但 Li 掺杂并非局限于 P2 相, Yuan 等^[13]在 $\text{O3-Na}_{1.0}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ 正极材料中添加 Li, 获得了容量增加的 $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_x\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ ($x=0.025, 0.050, 0.075$) 正极材料。Li 掺杂可以调节相邻的 Fe 和 Mn 元素的氧化还原活性, 增强了 $\text{Fe}^{3+/4+}$ 的氧化还原活性, 同时, Li 掺杂降低了 Mn^{3+} 的含量, 提高了锰的平均价态, 抑制了 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 的氧化还原活性, 降低了 Jahn-Teller 效应, 提高了电化学反应过程中的结构稳定性, 从而避免了充放电过程中的结构崩塌。综上所述, Li 掺杂不仅可以提高正极的容量, 还可以提高其稳定性。

同时, Eric 等^[12]也研究了 Li 掺杂对于层状氧化物正极材料 $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (NFM- Li_y) 的性能改善效果, 揭示了 NFM- Li_y 中 Li 含量的系统变化及产生的相应影响, 以确定 Li 对共生结构和电化学性能的影响。当 Li 含量大于 0.15 时, 便会形成层状/层状的 Na-O3/Li-O'3 共生结构, 而这种机械连接的 Na-O3/Li-O'3 结构具有更为优异的稳定性, 因此, 能够抑制充电过程中 P3 到 OP2 相的相变, 故较高的 Li 含量与初始循环中容量保持率的提高有关。然而 Li 含量并非越高越好, 高 Li 含量与降低长期循环稳定性的副反应率增加有关, 副反应会使得正极-电解质界面变得更为不稳定, 会影响正极材料表面的稳定性, 但此消极影响可通过涂层保护法进行部分减弱, 从而显著提高容量保持率和库仑效率。总之, 其发现层状/层状 Na-O3/Li-O'3 共生结构能够提供结构稳定性并抑制消极相变, 但如果没有表面涂层的保护, 会更易发生副反应, 因此, 掺杂 Li 的确是有效手段, 但需要调控好掺杂比例, 以免掺杂过多反而产生负效应。

综上, 对于层状氧化物正极, 在能量密度方面, 通过用 Li^+ 取代过渡金属(TM)阳离子, 在 Na^+ 的嵌入和脱嵌过程中一价 Li^+ 的取代降低了正极材料中电荷中性的低价电化学活性 TMs (如 Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} 和 Fe^{3+}) 的含量, 而增加了高价非活性 TMs (通常是 Mn^{4+}) 含量, 使得氧阴离子氧化还原(OAR)反应增加^[17], 可以实现 Na_xTMO_2 正极的高能量密度和高截止电压, 且由于 Li^+ 具有较高的金属性, 掺杂替换后由原本的 Na—O 或 TM—O 键形

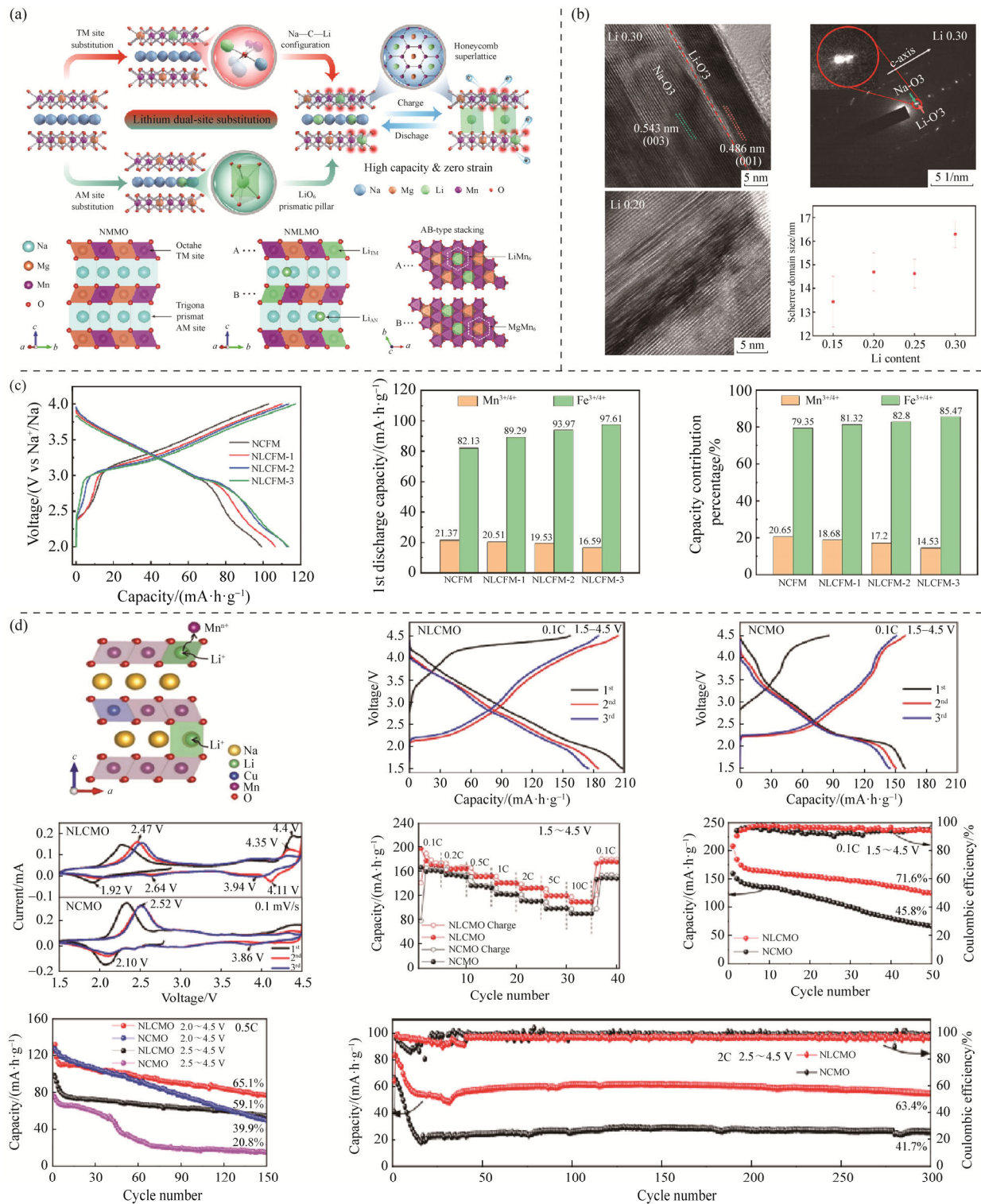


图 3 (a) LiTM 和 LiAM 实现 NMLMO 高容量和零应变特性的机理示意图^[11]; (b) 包覆后的 Li_{0.30} 与 Li_{0.20} 形貌表征^[12]; (c) NCFM、NLCFM-1、NLCFM-2 和 NLCFM-3 的电化学性能及 Mn 和 Fe 的产能贡献^[13]; (d) P2-NLCMO 和 P2-NCMO 的 XRD 谱的 Rietveld 精修; Li 进入 Na 或 TM 层的示意图及 P2-NLCMO 和 P2-NCMO 的结构示意图及电化学性能^[14]

Fig. 3 (a) Schematic illustration of the mechanism by which LiTM and LiAM confer high capacity and zero-strain properties to NMLMO^[11]; (b) Morphological characterization of Li_{0.30} and Li_{0.20} materials following encapsulation^[12]; (c) Electrochemical performance of NCFM, NLCFM-1, NLCFM-2, and NLCFM-3, detailing the capacity contributions of Mn and Fe^[13]; (d) Rietveld refinement of XRD patterns for P2-NLCMO and P2-NCMO, along with schematic diagrams illustrating the insertion of Li into Na or transition metal (TM) layers, and the structural diagrams and electrochemical performance of P2-NLCMO and P2-NCMO^[14]

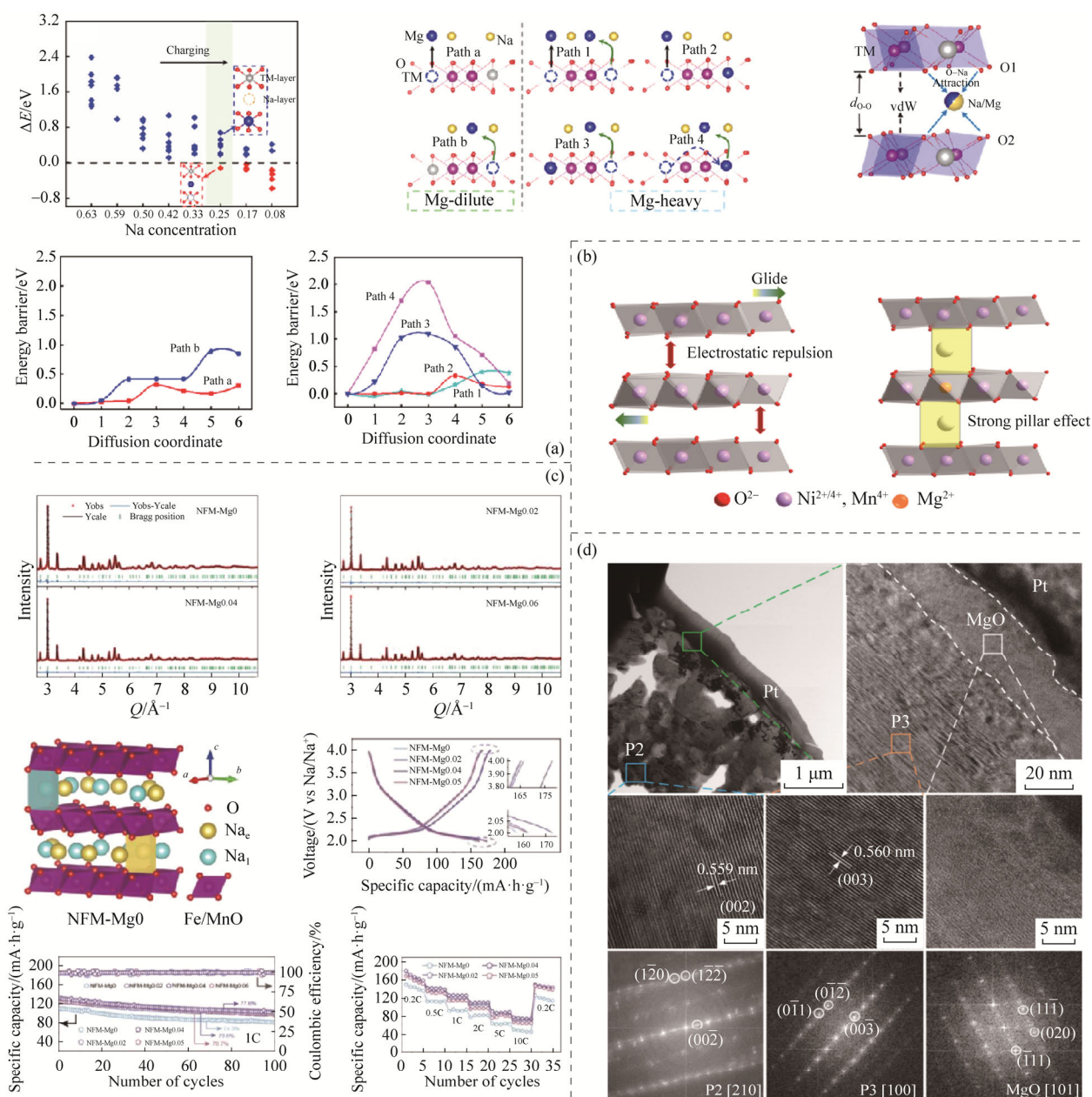


图 4 (a) 充电过程中层状正极材料中镁的扩散行为示意图及扩散势垒计算^[18]; (b) 其他位置取代结构模拟^[20]; (c) NFM-Mg_x 相应的晶体结构及电化学性能^[19]; (d) P2/P3@MgO 的形貌表征^[21]

Fig. 4 (a) Schematic illustration of the diffusion behavior of magnesium in layered cathode materials during the charging process, along with calculations of the diffusion barriers^[18]; (b) Simulation of substitution structures at various sites^[20]; (c) Corresponding crystal structures and electrochemical performance of NFM-Mg_x^[19]; (d) Morphological characterization of P2/P3@MgO composite materials^[21]

成更为稳定 Li—O 键, 延迟了相变或减少了不可逆相变, 显著提升了结构稳定性, 从而改善了循环性能, 实现了高容量和低应变特性。

3.1.2 Mg 元素掺杂 Mg 对结构稳定性的积极影响以及带来的电化学性能的改善, 使得 Mg 元素已成为一种受欢迎的掺杂剂。研究认为, Mg 的掺入有利于提高 Na_xTMO₂ 的初始容量, 并可以通过改变其微观结构和降低电荷转移电阻来改善循环性

能, 但如果正极本身即为锰基层状氧化物, 则其结构中存在的 Mn³⁺会产生 Jahn-Teller 效应, 会影响正极材料的稳定性, 此时, 可通过 Mg²⁺或其他元素掺杂将 Mn³⁺转变为 Mn⁴⁺, 以减少 Jahn-Teller 效应带来的负面影响。

Wan 等^[18]系统地研究了掺杂 Mg²⁺的 P2-Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂ 正极材料中缓蚀行为及其原子尺度上的机理, 发现在充电过程中, 当 Na 含量

降低到一定水平时,会产生相应的空泵效应,该空泵效应使得部分 Mg^{2+} 从 TM 层被泵入 Na 层,此时若 TM 层中 Mg 含量较高,则极可能出现多个 Mg^{2+} 集体扩散,最终聚集形成除 Ni 空位外的富 Mg 区(即 Mg 偏析),这种 Mg 偏析能有效抑制 P2-O2 相变,防止裂纹扩展。为印证 Mg 在 Na 位点掺杂带来的确切效应,应尽可能避免空泵效应中离子扩散产生的影响,因此,可以参考 Dong 等^[19]所做的研究,直接将电化学惰性的 Mg^{2+} 优先掺入 Na 层中,制备了一系列 P2-NFM- Mg_x ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 正极材料。全面揭示了 Na 位 Mg^{2+} 的 2 个关键作用:首先, XPS 和 XAS 结果表明占据 Na 位点的 Mg^{2+} 降低了 Mn 元素的价态,从而有效地增加了正极的比容量;其次,原位 XRD 测试和 SEM 测试表明位于 Na 层的 Mg^{2+} 在循环过程中起着至关重要的“支柱”作用,增强了结构的稳定性,具体表现为在 5C 的高倍率下经过 500 次循环后仍然保持 67.4% 的容量保持率。

Mg^{2+} 除了可在钠位点进行掺杂,还可以在过渡金属位点进行掺杂取代,例如, Feng 等^[20]通过固相反应法合成了 Mg 掺杂的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 新型的无钴层状 P2 型正极材料,并通过计算阳离子电位预测材料类型。虽然电化学惰性的 Mg^{2+} 取代了可通过氧化还原反应提供容量的 Ni^{2+} , 但 Mg^{2+} 能进入 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的晶格结构形成固溶体,使得材料在充放电过程中的 P2-O2 相变被有效抑制,从而提高了循环稳定性。因此, Mg^{2+} 作为电化学惰性元素可以有效地减少层间滑移,抑制相变,稳定层状结构,保证了良好的容量保持率,并提高了循环稳定性。

Mg 元素还可以取代 Mn 元素,以此避免 Mn^{3+} 带来的 Jahn-Teller 效应。Ding 等^[22]报道了一种 O3 型 Mg^{2+} 掺杂的无 Mn^{3+} 正极材料 NCMFM ($\text{Na}_{0.90}\text{Mg}_{0.08}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$)。XRD 和 ICP 结果表明: Mg^{2+} 可以很好替代 Mn^{3+} , 有利于提高材料的可逆比容量。原位 XRD 数据表明,在 2.4~4.0 V 电压范围内,初始充放电过程中伴随着 $\text{O3} \rightarrow \text{P3} \rightarrow \text{OP2} \rightarrow \text{P3} \rightarrow \text{O3}$ 可逆转变。结合 GITT 分析, Mg^{2+} 的掺杂有助于提高 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 的电化学活性。新型正极在 1C 下循环 80 次后比能量密度仍能保持 262 $\text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, 容量保持率为 96%, 具有较高的比容量和良好的循环稳定性。

与上述 Li 元素掺杂所提到的掺杂改性需要调控好掺杂比例一样, Mg 元素掺杂也是如此。采用

较高浓度的 Mg 元素掺杂, Mg 可以顺利在正极材料表面形成保护层,但为避免过多含量的 Mg 掺杂带来不利的改性效果, Luo 等^[21]主张了一种梯度掺杂的方式来掺杂 Mg^{2+} , 进一步抑制在高电压下的有害 P2-O2 相变,通过退火工艺引导 Mg^{2+} 进行大面积扩散,且诱导正极材料表面残留的 Mg^{2+} 形成 MgO 涂层,成功制得 P2/P3@MgO 结构。原位 XRD 测试表明 Mg^{2+} 的掺杂有效抑制了 P2-O2 的相变,提高了正极材料在高电压下的稳定性。而包覆 MgO 不仅可以最大限度地减少电极-电解质界面的不利副反应,还可以抑制过渡金属离子的溶解。因此,利用梯度掺杂不仅可以抑制高电压 P2-O2 相变,还可以做到界面保护,从而在不降低截止电压的情况下有效提高可逆容量及循环稳定性。

除去上述优点, Mg 掺杂还是一种较为经济且有效果的改性手段。Mishra 等^[23]采用一种经济、简便的固相反应途径合成了无钴正极材料 P2- $\text{Na}_{0.7}[\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.1}]\text{O}_2$ (NFM) 及一系列 Mg 掺杂 ($\text{Mg}=0.05, 0.10, 0.15$) 正极材料。在合成的原始正极材料和掺杂正极材料中, NFM/Mg1.0 表现出最高的容量、最优的倍率性能和最高的容量保持率,这是由于在 NFM 晶格中掺杂的 Mg 在拓宽层间距、提高倍率性能的同时也作为支柱有效稳定了结构。

Mg 元素作为电化学惰性元素掺杂进入层状氧化物正极材料体相后可以作为支柱有效地减少层间滑移,抑制相变并减小应变程度。然而, Mg 掺杂具有较高的灵活性,可在 Na 位点进行取代,也可以在 TM 进行掺杂取代,且若在一定低浓度 Na^+ 的 P2 相正极中进行掺杂时,则会产生空泵效应,而引起 Mg 偏析,同样可以抑制相变提高结构稳定性;掺杂 Mg^{2+} 还可以降低 Mn 元素的价态,减小 Mn^{3+} 带来的 Jahn-Teller 效应;同时 Mg 的掺杂促进 Na^+ 的无序分布,从而更有利于钠离子的扩散,提高正极的倍率性能;另外若采取梯度掺杂手段,则可在正极表面形成氧化膜,对正极本身起到保护作用。

3.1.3 Al 元素掺杂 作为地球上最丰富的金属元素, Al 本身便有优异的成本竞争力; Al 与 O 之间具有很强的键能,形成的 Al—O 键能够很好地固定过渡金属层与氧层,减小正极因相变带来的结构应变,提高结构及循环稳定性;掺杂适量 Al 元素可有效改善正极材料的相变可逆性,尤其是锰基层状氧化物正极,同样可以降低 Mn^{3+} 的含量,抑制 Jahn-Teller 效应来改善电化学性能; Al^{3+} 的掺入可

以增大晶格间距, 有效提高 Na^+ 的扩散系数; 且有部分研究表明, Al 掺杂可提高改性正极的宽温域热稳定性。因此, Al 也被认为是提高层状氧化物电化学性能的有效掺杂元素。

Liu 等^[24]构建了低成本的 Al^{3+} 掺杂正极材料 $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$, 并研究了 Al^{3+} 掺杂对层状氧化物电化学性能的影响。结果表明: Al^{3+} 的掺杂降低了 Mn^{3+} 的含量, 抑制了 Jahn-Teller 效应, 增加了 Na 层间距, 提高 Na^+ 扩散动力学的同时抑制复杂的相变使得掺杂样品表现出更好的循环性能和倍率性能。类似地, Liu 等^[27]采用球磨喷雾干燥技术在 O3- $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ (NMF) 正极材料中掺杂非电化学活性 Al, 制备空心球形正极材料 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{(1/3-x)}\text{Fe}_{1/3}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.005$, NMFA0.005)。分析结果同样表明, 适量的 Al 掺杂可以有效地缓解 Mn^{3+} 引起的 Jahn-Teller 效应, 减少氧损失, 提高层状结构的稳定性。Al 掺杂后, 钠层间距变宽, Na^+ 扩散能力提高, 也减轻了在充放电过程中由 Na^+ 的嵌入和脱嵌导致的晶格应变或不可逆相变, 从而在高电压下具有稳定的循环性能。此外, Al—O 键的高结

合能可以减少氧空位的产生, 有助于增强电化学和动力学性能。

Yang 等^[25]采用简单的固相法成功合成了一系列无 Co、无 Ni、掺 Al 的 O3 型正极材料 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.18}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.52-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.03, 0.05, 0.08$)。Al 元素掺杂有效地提高了 Na^+ 的扩散系数, 增大了晶格间距, 减小了 Mn^{3+} 引起 Jahn-Teller 效应, 同时减缓了 O3 相向 P3 相的转变。在 Cu/Fe/Mn 基层状氧化物正极中引入 Al 非电化学活性元素可以稳定晶体结构, 延长循环寿命, 提高电化学性能。

类似地, Zhang 等^[26]在 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中引入 Al^{3+} , 制备了 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料, 证实了 Al^{3+} 掺杂具有抑制 Jahn-Teller 效应、抑制 P2-P2' 相变和增加 Na 层间距的功能。最后, 掺杂正极表现出增强的循环性能, 在 1C 下循环 200 次后容量保持率为 92.80%。上述通过理论计算和实验表征验证了 Al^{3+} 掺杂可以提高钠离子电池层状氧化物正极材料中钠离子扩散速率和结构稳定性。特别是, Al 掺杂可以改善 Na^+ 扩散动力学和相变, 这可以指导层状氧化物正极的修饰设计。

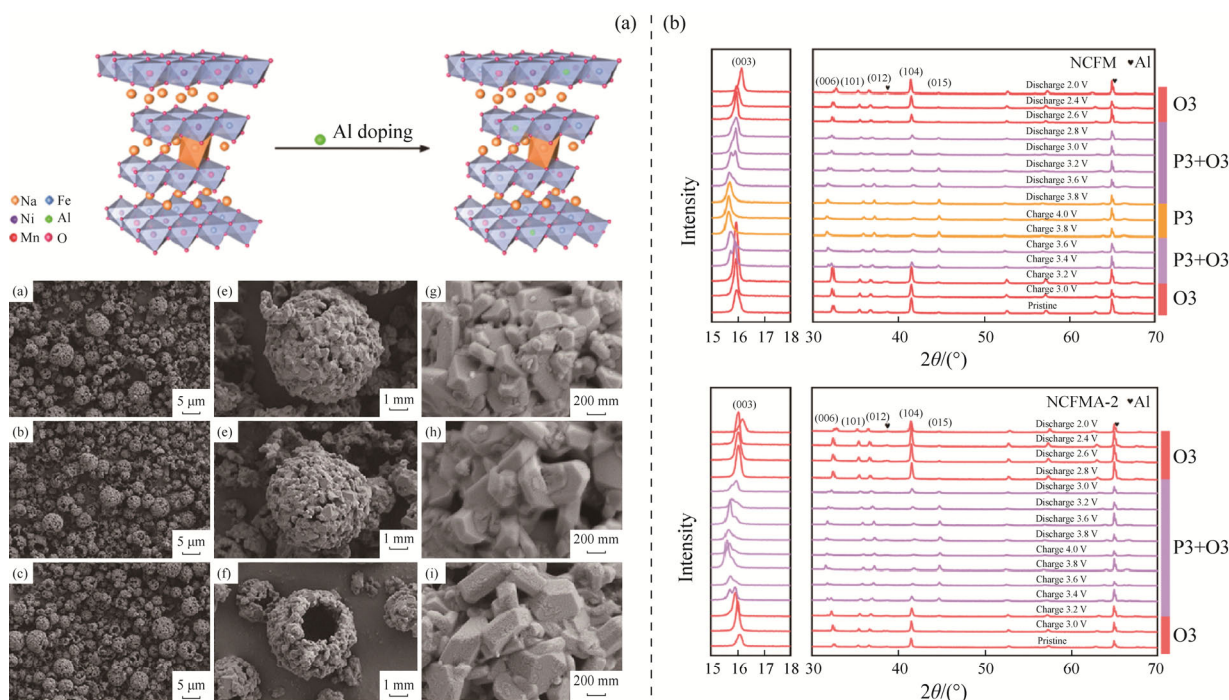


图 5 (a) Al 掺杂前后 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ 的结构图及形貌表征^[27]; (b) NCFM 及 NCFMA-2 在 2.0~4.0 V 电压范围内以 0.1C 倍率进行首次充放电过程的非原位 XRD 谱^[25]

Fig. 5 (a) Structural diagrams and morphological characterization of $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ before and after Al doping^[27]; (b) Ex situ XRD patterns of NCFM and NCFMA-2 during the first charge-discharge process within the voltage range of 2.0~4.0 V at a rate of 0.1C^[25]

3.1.4 Ti 元素掺杂 Ti 元素取代同样可以扩大 Na 的层间距, 增强过渡金属层的稳定性, 提高 Na^+

的扩散速率并限制典型的 Na^+ /空位有序现象, 从而提高结构的稳定性; 还可以通过降低 Mn^{3+} 含量来

抑制 Jahn-Teller 效应, 延缓相变或减轻相变带来的影响; 部分情况下 Ti 元素取代有利于提高颗粒强度, 表现出较高的抗机械冲击性能, 并且拓宽钠离子电池的工作温度范围, 实现了宽温度工作范围的电极材料。

Yoshida 等^[28]研究了 Ti^{4+} 掺杂对一系列正极材料 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 2/3$) 的影响。结果表明: Ti^{4+} 的掺杂可以有效限制典型的 Na^+ /空位有序, 减小了 P2-O2 相变而引起的显著体积变化。测试结果显示改性后的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ 正极材料循环稳定性提高, 循环 20 次后容量保持率仍可达到 88%, 可逆容量达到 $127 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Wei 等^[29]在无 Co 无 Ni 的 P2 相正极材料 $\text{Na}_{0.70}\text{Fe}_{0.20}\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}_{0.60}\text{O}_2$ 中引入了非活性元素 Ti, 以减轻有害的相变, 并促进阴离子氧化还原反应, 提高电化学性能。此外, NFCMT-0.05 在整个钠嵌入/脱嵌过程中保持 P2 相结构, 表现出优异的结构稳定性。密度泛函理论(DFT)计算证实, Ti^{4+} 的取代促进了 Fe 和 Mn 的价态变化, 有效减小了体积变化; 同时强 Ti—O 键抑制了 TMO_6 层的相对滑移, 提高了正极材料的高结构稳定性。因此, Ti 掺杂有助于提高 NFCMT 的循环稳定性。

Xu 等^[30]研究了 Ti 掺杂后的 O3 型正极材料 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$), 结果表明: Ti 的掺杂减小了过渡金属层间距, 扩大了 Na 层间距, 增强了过渡金属层的稳定性, 提高了 Na^+ 的扩散速率; Ti 掺杂降低了 Mn^{3+} 含量, 抑制了 Jahn-Teller 效应, 抑制了 Na^+ /空位有序, 使充放电曲线平滑, 降低了电极在高电压下的不可逆容量损失; Ti 取代显著抑制了高电压下 O3-P3 相变, 减小了 Na^+ 嵌入/脱嵌过程中正极的体积变化, 减少高电压下 P3 相的形成, 从而有效抑制充放电过程中的容量衰减, 降低不可逆容量。特别是结构稳定的 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料, 具有增强的倍率容量 ($93 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 2.0~4.0 V, 10C 及 $115 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 2.0~4.2 V, 10C) 和优异的循环稳定性。

Azambou 等^[31]对掺杂 Ti 元素的 O3 型正极材料 $\text{NaNi}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 进行了 DFT 计算, 研究了 Ti 分别在 0.02、0.04、0.06、0.08 和 0.10 掺杂比例下材料的结构、力学、热力学和电子性质。结果表明: Ti 的加入大大提高了正极材料的各项性能, 0.06 和 0.08 Ti 掺杂材料具有较高的结构稳定性, 具有较大的钠层间距, 可以促进 Na^+ 的迁移。掺杂后的正极材料的电导率也有所提高, 其中, NNFM-

$\text{Ti}_{0.02}$ 材料的电导率略高于其他正极材料。此外, Ti 掺杂材料表现出较高的抗机械冲击性能, 并且在钠离子电池的工作温度范围(-20 至 60 °C)内保持更稳定。

Shi 等^[32]采用固相法制备了多种掺杂 Ti 元素的 O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 正极。额外的 Ti 掺杂处理有效地稳定了金属过渡层, 扩大了 Na 层间距, 抑制了 Na^+ /空位的有序性, 极大地改善了 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的电化学性能。特别是得到的 O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.46}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$ (NNMOTi-4) 在 0.1C 下的初始可逆容量为 $108.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 1C 下循环 100 次后的容量保持率高达 65.20%, 而 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 仅为 45.50%。此外, O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.46}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$ 正极材料暴露在空气中也变得更为稳定。因此, Ti 掺杂是构建高性能钠离子电池正极材料的有效方法。

Xiao 等^[34]也证实 Ti 的掺杂能有效地改善未改性正极材料的晶体结构, 且在钠镍锰三元正极材料中可以提高 Mn—O 键的强度, 有利于提高正极材料的循环稳定性和倍率性能。同时, Ti 掺杂可以显著抑制 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应, 减少电解液内 Mn^{2+} 的损耗, 提高电池在运行过程中的可逆比容量。Ren 等^[33]在 O3- $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料中引入 Ti 元素, 结果表明: Ti 的掺杂可以增大正极材料 Na 层间距, 减小 TM 间距。因此, 改性正极材料具有更小的 Na^+ 扩散势垒及更稳定的结构。

总之, Ti 元素的掺杂有效地增大了 Na 层间距, 减小了 TM 层间距, 提高了整体骨架的稳定性和 Na^+ 的传输速率。钠镍锰三元正极材料中引入 Ti 可以提高 Mn—O 键的强度, 有利于提高材料的循环稳定性和倍率性能。同时, Ti 掺杂样品具有较低的 Mn^{3+} 含量, 在一定程度上减轻了 Jahn-Teller 效应引起的结构降解, 结构稳定性明显增强。

3.1.5 Zn 元素掺杂 在过渡金属层中掺杂惰性 Zn 元素也被认为是改善电化学性能及结构稳定性的有效措施, 由于 Zn 元素为非电化学活性元素, 因此, 其本身的掺杂会大大增强改性正极的循环性能和倍率性能, 但会导致改性后正极的容量降低; Zn^{2+} 作为阳离子依旧可以增加过渡金属离子 Mn^{3+} 的价态, 减轻 Jahn-Teller 效应, 同时 Zn 元素的引入显著增加了正极材料 c 轴的长度, 提高了 Na^+ 扩散速率和增强了扩散动力学, 同时使得结构更为稳定以承受更多的应变。

Zhang 等^[35]提出了采用 Zn^{2+} 掺杂和球形形貌修饰策略对 P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 正极材料进行改善,

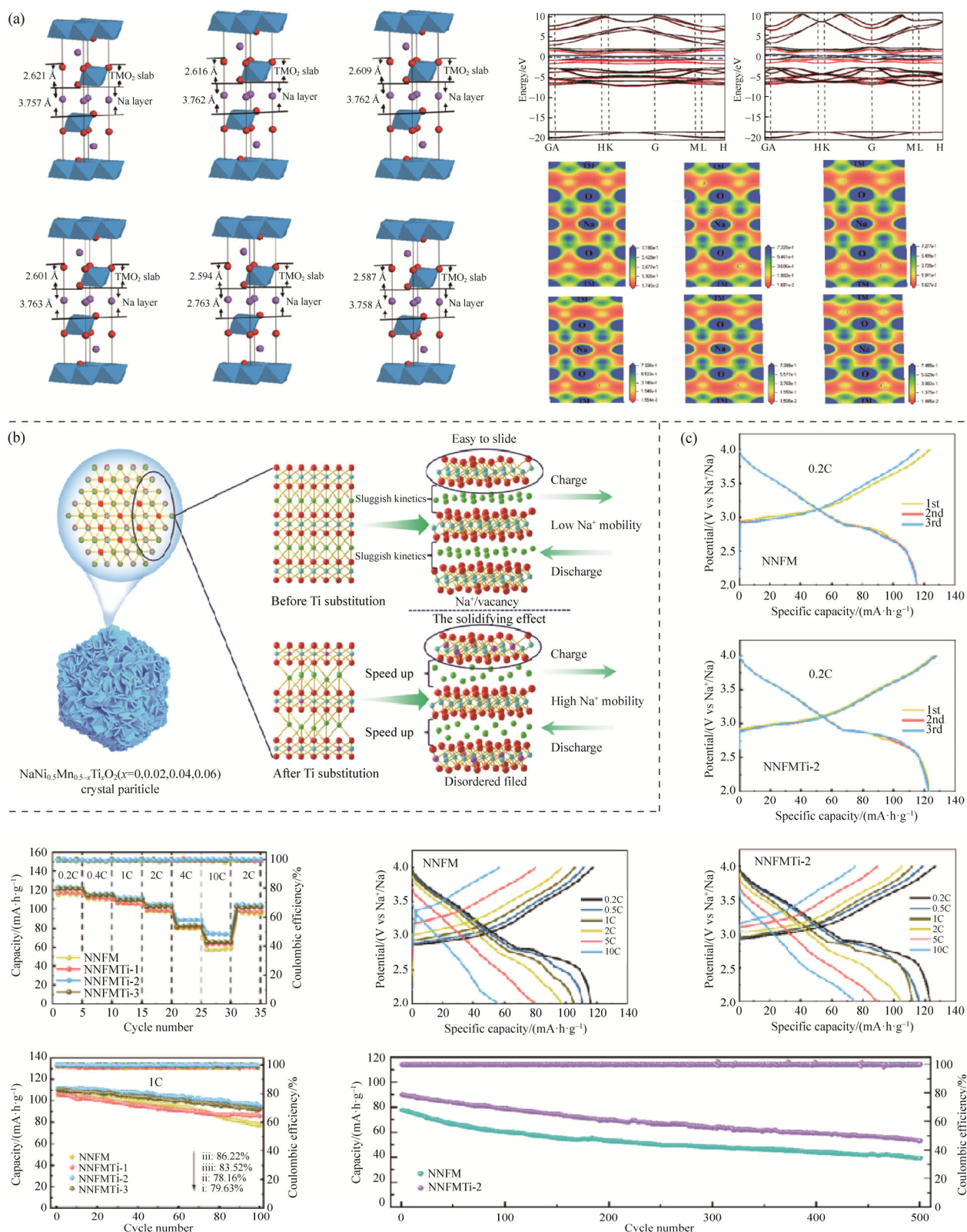


图 6 (a) NNFM、NNFM-Ti0.02、NNFM-Ti0.04、NNFM-Ti0.06、NNFM-Ti0.08 的晶体结构图及 NNFM 和 NNFM-Ti0.02 材料的能带结构图^[31]; (b) Ti 掺杂促进 O3 型 NaNi_{0.5}Mn_{0.5-x}Ti_xO₂ (x=0,0.02,0.04,0.06) 正极材料钠储存的机制^[32]; (c) NNFM、NNFM-Ti-2 的电化学性能^[33]

Fig. 6 (a) Crystal structure diagrams of NNFM, NNFM-Ti0.02, NNFM-Ti0.04, NNFM-Ti0.06, and NNFM-Ti0.08, along with the band structure diagrams of NNFM and NNFM-Ti0.02 materials^[31]; (b) Mechanism by which Ti doping enhances sodium storage in O3-type NaNi_{0.5}Mn_{0.5-x}Ti_xO₂ (x=0,0.02,0.04,0.06) cathode materials^[32]; (c) Electrochemical performance of NNFM and NNFM-Ti-2^[33]

与未修饰的正极材料相比, 掺 Zn 材料的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比最低, Jahn-Teller 效应被有效抑制, 抑制了高电压下的相变, 进一步提高了循环稳定性; Zn^{2+} 的半径比 Ni^{2+} 大, 使得过渡金属层和碱金属层的层间距增大, 从而显著提高了 Na^+ 的扩散动力学和倍率性能, 且球形结构也可以减轻 Na^+ 嵌入/脱嵌过程中的体积变化。

Yuan 等^[36]将 Zn 作为掺杂元素对 P2 相正极进行改性, 当掺杂量为 $x=0.10$ 即正极材料为 $\text{Na}_{0.70}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.65}\text{Zn}_{0.10}\text{O}_2$ 时, 原位 XRD 表明在 2.5~4.2 V 宽电压范围内, 高充电电压下经历了可逆的 P2-OP4-P2 可逆相变, 表现出增强的循环稳定性。Liu 等^[35]在 P3 相 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 正极材料晶格中, 用 Zn 部分取代 Ni 可以显著提高电化学性能。结构表征表明, Zn^{2+} 进入晶格而不是形成 ZnO 包覆层, 导致晶格参数和晶粒尺寸增加, 并使 Zn 取代的 P3- $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的晶格应变减小, 有利于循环前后结构的稳定性。此外, 循环后的电荷转移阻抗(R_{ct})和正极电解质界面阻抗(R_{CEI})较未掺杂 Zn 的正极材料明显降低, 这也是掺杂 Zn 电极电化学性能提高的部分原因。

Fang 等^[37]将高电负性的 Zn 元素引入 P2 型层状氧化物正极材料中调节得到超晶格结构。制备所得的 $\text{P2-Na}_{0.80}\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$ 具有良好的循环性能和倍率表现。Zn 有效地抑制了 Li 的迁移和 Mn 的溶解, 保证了长周期循环过程中 Li/Mn 超晶格结

构的完整性, 从而实现了钠离子电池的超长循环寿命。Zn 的引入显著增加了正极材料 c 轴的长度, 提高了 Na^+ 扩散速率和增强了扩散动力学, 同时更大的原始体积可以承受更多的应变。此外, 拉曼测试结果表明 Zn 可以抑制 Na^+ /空位有序转变, 提高结构稳定性。XRD 和选区电子衍射 SAED 测试表明, 在长周期循环过程中 Li/Mn 超晶格结构仍保持完整。因此, 当适量的 Zn 占据 Mn 位点时, 可以起到“支柱”的作用, 将 Li/Mn 超晶格结构钉在过渡金属层上, 大大提高了循环稳定性, 达到了调节超晶格结构的目的。

Liu 等^[38]采用溶胶-凝胶法合成过渡金属离子 Zn^{2+} 掺杂的 O3 型 $\text{Na}[\text{Zn}_{0.05}(\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}]\text{O}_2$ ($\text{Zn}_{0.05}\text{NNFMO}$) 正极材料, 测试表明 Zn^{2+} 取代显著拓宽了晶格间距, 增强了 Na^+ 扩散动力学, 降低了电荷转移阻力。此外, 过渡金属(TM)层中的非活性 Zn^{2+} 增加了过渡金属离子的价态, 从而减轻了 Jahn-Teller 效应, 并防止了不可逆相变和晶格畸变, 有助于提高结构的稳定性并延长结构的寿命。此外, 通过反应机理表征, Fe^{3+} 从 TM 层向 Na 层迁移引起的不可逆相变被明显抑制, 且可逆相变的发生电压范围被缩小, 提高了循环稳定性。改性后的 $\text{Zn}_{0.05}\text{NNFMO}$ 正极具有优异的容量保持率(在 1C 下循环 100 次后达到 69.90%)。优越的倍率性能、理想的循环寿命及结构稳定性。

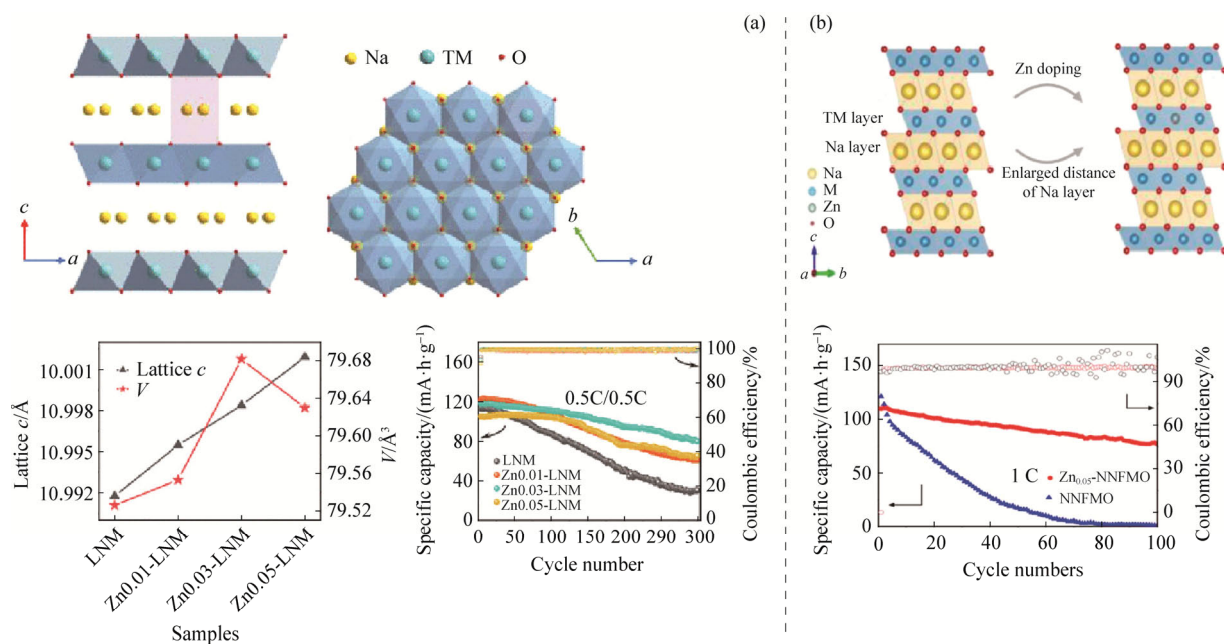


图 7 (a) Zn 掺杂后的相结构图^[37]; (b) Zn 掺杂引起的晶体结构变化示意图及 NNFMO 和 $\text{Zn}_{0.05}\text{-NNFMO}$ 在 1C 下的循环性能^[38]
Fig. 7 (a) Phase structure diagram after Zn doping^[37]; (b) Schematic illustration of crystal structure changes induced by Zn doping, along with the cycling performance of NNFMO and $\text{Zn}_{0.05}\text{-NNFMO}$ at a rate of 1C^[38]

Liu 等^[39]也证实了 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.09}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 中的 Zn 取代增大了晶格参数和晶粒尺寸, 降低了晶格应变, 这对循环前后的结构稳定性均具有积极作用。此外, 与未掺杂 Zn 的电极相比, Zn 的掺杂显著降低了正极循环后的 R_{ct} 和 R_{CEI} , 改善了电极电化学性能。

因此, 在层状氧化物正极材料的过渡金属层中掺杂 Zn^{2+} 可以有效抑制相变, 从而在循环稳定性和倍率性能方面得到提升。

3.1.6 Fe 元素掺杂 对于电化学活性的 Fe 元素, 其本身即可以参与氧化还原反应, 可以提供改性后层状氧化物正极额外的容量; 同时 Fe^{3+} 作为阳离子, 其引入有利于降低表面和内部 Mn^{3+} 的含量, 从而缓解 Jahn-Teller 效应, 而且 Fe 元素掺杂同时会影响晶格氧的活性, 保证了高电压下正极材料的结构稳定性, 因此, 适量的 Fe 元素掺杂可以实现容量和可循环性之间的较佳平衡。

Fe^{3+} 作为电化学活性阳元素进行掺杂改性不会显著降低比容量, 相反可以增强循环稳定性, 但这与惰性金属元素掺杂降低比容量却增加结构稳定性的机理有所不同。Xiong 等^[40]系统地研究了 Fe 元素掺杂对 $\text{O3-NaNi}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料氧化还原化学和电化学反应的影响。DFT 计算结果表明, Fe 的加入使晶格氧(O^{n-})在 4.45 V 时表现出增强的活性; 原位 XRD 表明, Fe 的掺杂有效地抑制了高电压下的相转变; 恒流间歇滴定技术(GITT)数据表明, Fe 掺杂显著提高了 Na^+ 在高电压下的迁移率。因此, Fe 的取代可以将截止电压提高到 4.45 V, 从而促进 $\text{O}^{2-}/\text{O}^{n-}(n < 2)$ 的氧化还原反应, 有助于提高总容量。该工作不仅证明了 Fe 取代对提高 O3 型层状氧化物中 O^{2-} 的氧化还原活性和可逆性的有益影响, 同时也保证了正极材料在高电压(>4.2 V)下的结构完整性, 为研究 O3 型层状氧化物中的阴离子氧化还原反应, 设计先进的正极材料提供了新的途径。

对于 P2 相, Kim 等^[41]针对 P2 型正极材料 $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$ (TM: Ni、Cu、Co、Fe)探究在 TM 层中存在的 Fe 的溶解和沉积造成的影响, 其中 Fe 氧化还原反应同时影响晶格氧的氧化, 有助于脱钠过程中的整体电荷补偿。Cai 等^[42]设计了具有 Fe^{3+} 掺杂的 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (NMMF-1) 正极材料。NMMF-1 中 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的分布不均匀, Fe^{3+} 的引入有利于降低表面和内部 Mn^{3+} 的含量, 从而缓解 Jahn-Teller 效应。适度的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 氧化还原

可以实现容量和可循环性之间的最佳权衡。原位 XRD 表明在充放电过程中存在完整的固溶反应, 体积变化较小, 仅为 1.7%, 并伴有电荷补偿。甚至 Feng 等^[43]设计并成功合成了一系列 $\text{P2/O3-Na}_{0.80}\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.67-x}\text{O}_2$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$) 双相正极材料, 该新型正极材料不仅满足两相协同作用且表现出优异的电化学性能。其中, O3-P3 可逆相变和 Fe 的氧化还原主要提供了钠离子脱嵌的容量, 同时在两相中表面残留的钠盐含量大大减少, 减少了副反应的发生, 提高了效率, 这种新型的复合相策略有助于设计具有高容量和长寿命的钠离子电池和其他碱金属电池正极。

3.1.7 Cu 元素掺杂 Cu 元素等活性金属元素掺杂也可以通过加强 TM—O 键、同时形成 Cu—O 键, 减少 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应等来增强循环稳定性, 延缓相变、提高高截止电压; 同时跟 Fe 掺杂一样, Cu 掺杂由于其本身的氧化还原反应也可提供额外的容量, 提高高截止电压, 使掺杂改性手段不会显著降低原正极材料的比容量。

Zhang 等^[44]以 Fe/Mn 基普鲁士蓝类似物为前驱体, 通过高温煅烧成功合成了 Cu 掺杂的 O3 双相 $\text{Na}[\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}]_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}_2$ (NFMCu-x) 层状氧化物。经测试在 $\text{P2-NaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ 中取代不同化学计量的 Cu^{2+} 可以导致 P2 相转变为 O3 单相或 O3 双相。当 $x=0.10$ 和 0.15 时, NFMCu-x 样品呈现 O3 单相, 而在 $x=0.20, 0.25$ 和 0.30 时双相共存。得益于 Cu 掺杂和双相结构的协同作用, 优化后的 O3 双相 $\text{NaMn}_{0.48}\text{Fe}_{0.32}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料具有较高的 Na^+ 扩散系数、优异的储钠性能及空气稳定性。

Jin 等^[45]从一个全新的角度阐述了将 Cu 元素引入有序/无序的 $\text{O3-Na}_x(\text{Ni}_y\text{Sb}_{1-y})\text{O}_2$ 正极材料中带来的不同掺杂影响。在电化学过程中, 通过实验和理论计算验证了 Cu 在蜂窝状有序相中从 TM 位点向 Na 层发生不可逆迁移, 这会破坏电化学稳定性的迁移, 但此过程只发生在蜂窝状有序化合物中; 相对于无序化合物, 理论计算表明, TM 的无序分布促进了 Cu 和 O 之间反键轨道的形成, 从而增加了 Cu 迁移的屏障, 维持了良好的 Na^+ 扩散动力学。Zhang 等^[46]揭示了 Cu 掺杂显著提高无 Co/Ni 的正极材料 $\text{Na}_{0.75}\text{Li}_{0.25-2/3x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.75-1/3x}\text{O}_2$ 循环稳定性和倍率性能的机理。Cu 的掺杂减少了循环过程中触发 Jahn-Teller 效应的 Mn^{3+} 的数量。此外, Cu 掺杂可以导致周围氧的电子富集, 从而缓解氧的不可逆氧化, 抑制 O—O 之间静电斥力的快速减弱所产生

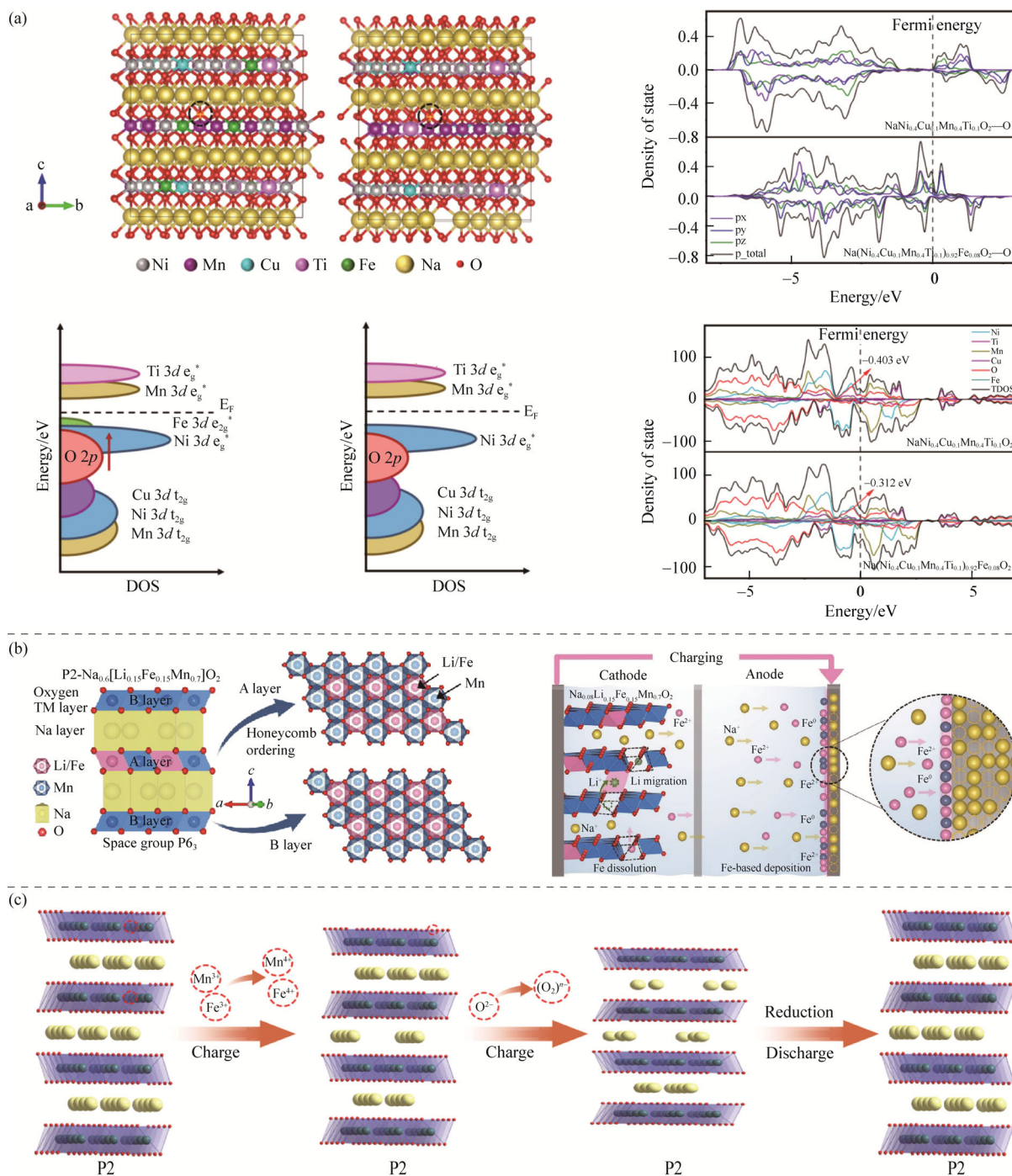


图8 (a)计算NCMT和NCMT-Fe0.08样品的氧态分密度及能带结构示意图^[40]; (b)晶体结构示意图及Fe在P2-Na_{0.6}[Li_{0.15}Fe_{0.15}Mn_{0.7}]O₂中溶解反应示意图^[41]; (c)NMMF的钠储存过程示意图^[42]

Fig. 8 (a) Schematic illustration of the oxygen state partial density and band structure for NCMT and NCMT-Fe0.08 samples^[40]; (b) Schematic diagram of the crystal structure and the dissolution reaction of Fe in P2-Na_{0.6}[Li_{0.15}Fe_{0.15}Mn_{0.7}]O₂^[41]; (c) Schematic representation of the sodium storage process in NMMF^[42]

的相变。同时原位 XRD 结果验证了 Na_{0.75}Li_{0.19}Cu_{0.09}Mn_{0.72}O₂ 在充放电过程中始终保持 P2 相结构, 应变接近于零。Peng 等^[47]在这项工作中实施了 Cu 掺杂策略(Na_{0.67}Ni_{0.23}Cu_{0.10}Mn_{0.67}O₂)来稳定过渡金属层的结构。稳定策略包括加强过渡金属—氧(TM—O)键, 特别是 Mn—O 键, 以及在深度脱嵌

过程中抑制层间滑动。因此, 引发不可逆相变的电压延缓, 截止电压顺利从 4.2 V 增加到 4.4 V。非原位 XRD 也表明, Cu²⁺的掺杂增强了层结构的稳定性, 提高了阈值电压。Chen 等^[48]也在过渡金属层中引入 Cu²⁺, 制备一系列 Na_yLi_{0.1}Cu_xMn_{0.9-x}O₂ 正极材料。理论计算表明, 随着 Cu 含量的增加, O 原

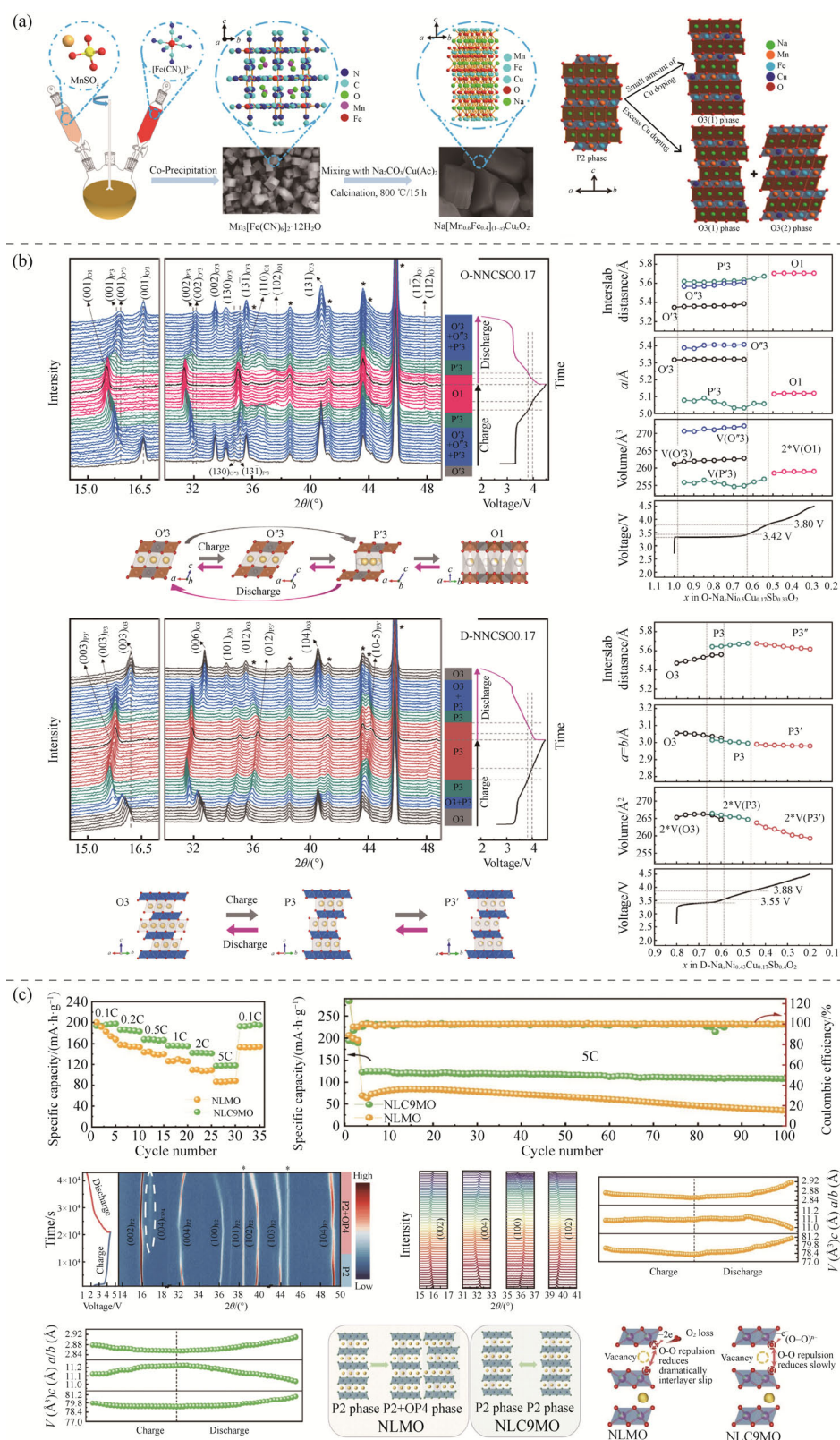


图 9 (a) NFMCu- x ($x=0,0.10,0.15,0.20,0.25,0.30$) 详细制备过程示意图及双相结构示意图^[44]; (b) O-NNCSO0.17 与 D-NNCSO0.17 的原位 XRD 测试、充放电过程中的结构演化示意图及充电期间层间距离、参数、晶体体积和电压的变化^[45]; (c) NLMO 和 NLC9MO 材料的结构变化及部分电化学性能^[46]

Fig. 9 (a) Schematic illustration of the detailed preparation process and biphasic structure for NFMCu- x ($x=0,0.10,0.15,0.20,0.25,0.30$)^[44]; (b) *In-situ* XRD testing of O-NNCSO0.17 and D-NNCSO0.17, schematic representation of structural evolution during charge-discharge processes, and changes in interlayer spacing, parameters, crystal volume, and voltage during charging^[45]; (c) Structural changes and partial electrochemical performance of NLMO and NLC9MO materials^[46]

子周围的电子聚集性增强, 导致 Cu 和 O 之间形成强的共价键, 使得结构更加稳定。此外, Cu 的掺杂在充放电过程中引入了一个完整的固溶反应, 其应变很小, 从而大大改善了 NLCMO 体系的循环性能。

3.1.8 其他金属单元素掺杂 除上述元素掺杂比较多以外, 其实还有许多其他金属元素都可作为可掺杂元素进行正极材料的优化改性, 以下选取少数金属元素做补充: 首先 Co 元素作为活性金属元素, 被掺杂时也可以达到增强循环稳定性的同时不显著降低比容量。Li 等^[49]通过制作 Co^{3+} 掺杂的 $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 正极材料, 系统地研究了 Co 元素取代在钠离子电池正极材料中的作用。由于 Co^{3+} (0.545 Å) 半径较小, TM—O 和 O—O 的键长明显缩短, 提高结构稳定性的同时还扩大了 Na 层间距, 循环稳定性得到了较理想的提升, 具体表现为在 $x=0.1$ 和 0.3 时, Co^{3+} 掺杂的 $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的容量保持率分别从 72% 提高到 92% 和 95%; 此外, Co^{3+} 的掺杂也增加了电子传导速率, 提高了倍率性能, 所以, 在高倍率测试条件下 $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.3$) 正极材料在循环 100 次后仍能保持 94 和 111 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 容量保持率分别为 74% 和 85%。然而, Co 元素的高成本和资源的缺乏导致人们采用 Co 作为活性元素进行掺杂有一定的局限性, 因此选取 Co 元素作为掺杂元素的研究较少, 也不利于进一步的商业化发展。

金属性强的 K 元素作为掺杂元素进行正极改性可以大大提高正极材料的结构稳定性, 改善其循环性能, 但由于 K 原子半径较大, 在作为掺杂元素时遇到一定的限制。最近, Wang 等^[50]报道了一种稳定 P2 正极的策略, 即在 Na 位点上掺杂大尺寸 K^+ 。原位 XRD 结果显示, K^+ 掺杂后的 P2-O2/OP4 相变得到了很好的抑制, 表现出更为良好的循环稳定性; DFT 计算表明, K^+ 的掺杂促使 MnO_6 八面体的形成, 降低了 Na—O 的键强度, 提高了 Na^+ 快速扩散动力, 改善了正极结构的稳定性。

Ca^{2+} (≈ 1.00 Å) 和 Na^+ (≈ 1.02 Å) 的离子半径相当, 因此, 当 Ca 元素作为掺杂元素时, Ca^{2+} 更有可能在各种层状氧化物系统中占据碱金属位点而不是过渡金属位点, 但其在碱金属位点的掺杂也会使得层状氧化物的结构稳定性得到提高。Matsui 等^[51]发现, 在 $\text{Na}_{2/3}\text{Ca}_x\text{CoO}_2$ 中掺杂 Ca^{2+} 可以有效抑制

Na^+ /空位的有序排列, 从而平滑充放电曲线, 增强循环稳定性。Zheng 等^[52]制备了 Ca^{2+} 掺杂的 $[\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x]\text{CrO}_2$ 正极材料, 研究表明当充电至 4.0 V 时, Ca^{2+} 掺杂可以大大提高可逆比容量; 同时 Ca^{2+} 与 Cr^{3+} 之间的静电斥力增强, 阻止了 Cr^{3+} 向四面体位置迁移, 从而增强了结构的稳定性, 使电化学性能得到了良好的改善。Yu 等^[53]通过实验和理论计算研究了 Ca^{2+} 掺杂对 O3 型 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 正极材料的影响, 发现 Ca^{2+} 掺杂后, 正极材料的循环稳定性得到显著增强, 倍率性能也得到一定程度的改善, 其中, $\text{Na}_{0.98}\text{Ca}_{0.01}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 正极材料表现出最佳的电化学性能, 初始容量高达 198 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 100 次后容量保持率高达 75%。通过理论计算探讨了 Ca^{2+} 掺杂效应的内在机制, Ca^{2+} 掺杂后的样品由于 $\text{O}^{2-}-\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 键合增强, 电荷末端的体积变化减小, 从而具有优异的电化学性能以提高改性正极的竞争力。

除常见金属阳离子外, 近年来, 铌(Nb)和锑(Sb)元素也被用作掺杂剂来改善层状氧化物的电化学性能。Shi 等^[54]制备了 Nb 元素掺杂 P2 型 $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.67}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 正极材料, 测试发现 Nb 离子主要掺杂在颗粒表面, 可以作为一层涂层保护正极材料, 防止正极表面与电解质反应或被其侵蚀; 同时研究表明, Nb 元素掺杂可以扩大 Na 层间距, 提高电子传导率, 降低 Na^+ 扩散能垒, 从而改善 Na^+ 扩散动力学; Nb 元素掺杂正极表现出优异的低温性能, 在 -40 °C 低温下仍表现出优异的电化学性能。Yuan 等^[55]同样发现, 在 O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 Mn 位掺杂 Sb 离子, 既扩大了中间层又降低了 Na^+ 扩散能垒, 抑制了不可逆的 P'3-O3' 相变, 从而获得了更好的倍率性能和循环稳定性。

3.2 非金属单元素掺杂

除了金属元素掺杂外, 部分非金属离子的掺杂也能起到积极的作用, 例如, 氟元素(F)和硼元素(B)的掺杂得到了广泛的研究, 并显示出对电化学性能的积极影响。相对金属元素掺杂, 非金属元素的质量较轻, 因此, 掺入的非金属离子可以作为功能基元进入体相从而对被掺杂正极进行性能改善, 且整个过程尽可能地不降低理论容量。例如, Song 等^[56]选取非金属离子 F 掺杂进行正极改性, 揭示了电负性较强的 F^- 的引入一方面打破了 MnO_6 八面体的电子对称性, 有效地缓解了 Jahn-Teller 效应; 另一方面, 通过强 Zn—F 键抑制了 Zn 离子迁移, 稳定了氧化还原化学, 促进了 Na^+ 的扩散。测试表征结

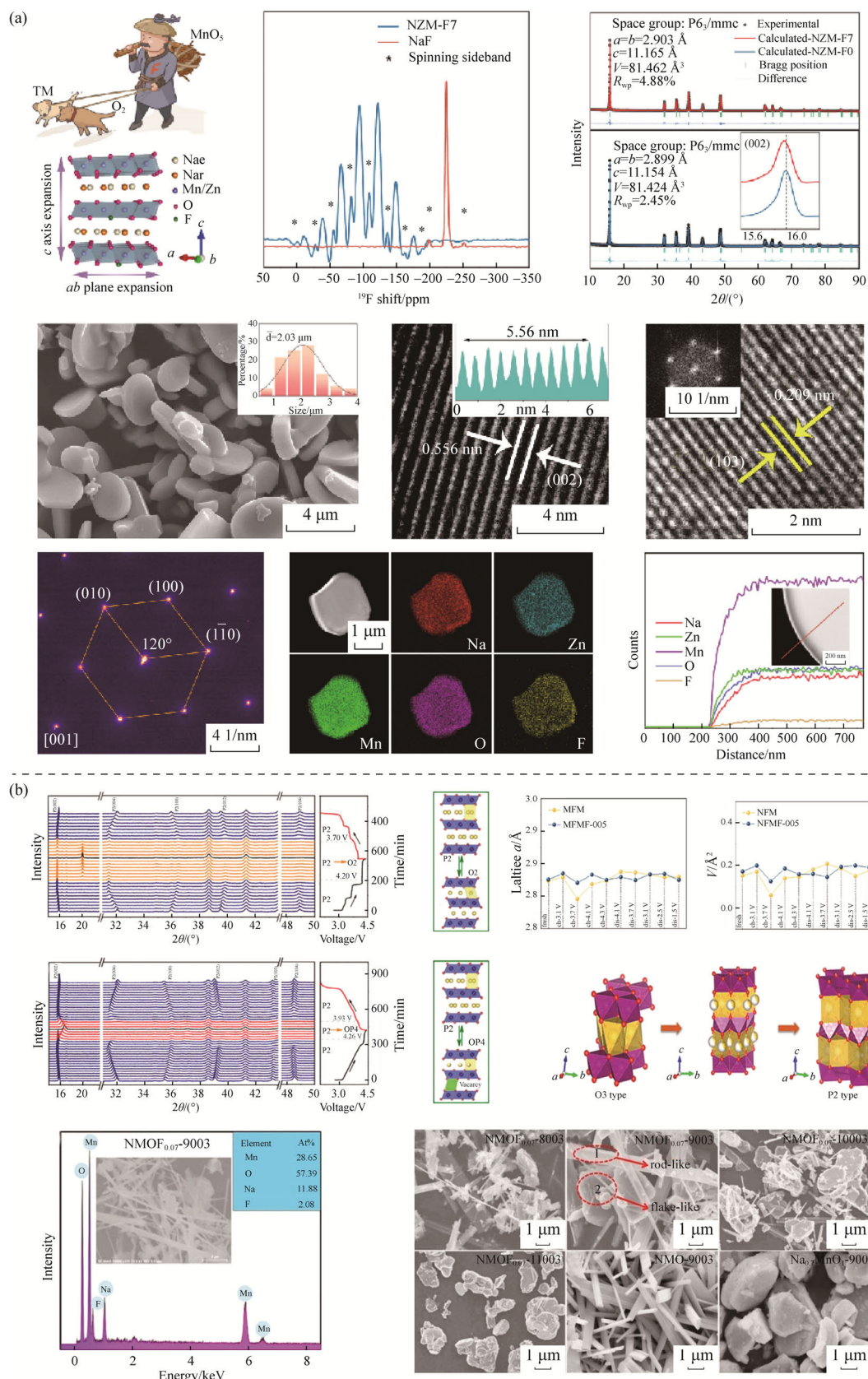


图 10 (a) F 掺杂作用机制示意图及 NZM-F7 与 NZM-F0 的部分形貌表征^[56]; (b) $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (NNMO) 和 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.37}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ (NNMTi_{0.3}OF) 的原位 XRD 与结构示意图、形貌表征^[57]

Fig. 10 (a) Schematic representation of the F-doping mechanism and partial morphological characterization of NZM-F7 and NZM-F0^[56]; (b) *In-situ* XRD patterns and structural illustrations, along with morphological characterizations of $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (NNMO) and $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.37}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ (NNMTi_{0.3}OF)^[57]

果表明: 掺杂后的 $\text{P2-Na}_{0.75}\text{Zn}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}\text{O}_{1.93}\text{F}_{0.07}$ 正极材料的倍率性能显著提高(0.1C 时为 $178.6\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 10C 时为 $64.4\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), 循环稳定性提高(3C 下 400 次循环容量保持率为 83.1%)。Huo 等^[57]也提出 F 掺杂可加快离子传导速率, 稳定正极材料的结构, 延长电池寿命。同选择掺杂 F 的 Liu 等^[58]则制备了一系列 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($x=0, 0.03, 0.05, 0.07$) 正极材料, 结果表明, 掺杂 F 后的改性正极材料中 Mn 元素的价态部分还原为 Mn^{3+} , 增加了活性组分, 从而提高了可逆比容量。同时原位 XRD 测量结果表明: F^- 的掺杂在低电压下可以抑制改性正极材料的相变反应, 使得优化后的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 正极材料具有良好的循环稳定性, 实现 2000 次循环后容量保持率仍为 75.6% 的优异性能。另外, Zhou 等^[59]证实, 掺杂 F^- 可以扩大层间距, 增强结构稳定性, 从而提高循环性能和倍率性能。

除 F 元素外, 非金属 B 元素也是较为理想的可掺杂元素, 因为 B^{3+} 与 O^{2-} 具有高键能, 理论上进入晶格后可以增强层状氧化物的结构稳定性, 从而获得更好的电化学性能。例如, Guo 等^[60]在不取代过渡金属离子的情况下, 通过形成 BO_4 四面体将 B^{3+} 引入 $\text{O3-NaLi}_{1/9}\text{Ni}_{2/9}\text{Fe}_{2/9}\text{Mn}_{4/9}\text{O}_2$ 正极材料的过渡金属层, 发现 B 元素掺杂可以在氧周围提供更多的负电荷, 这是由于 B—O 的强共价键减轻了不可逆的氧化还原, 因此, B 元素掺杂后的正极具有较高的初始可逆比容量($160.5\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和良好的循环稳定性, 在 200 次循环中容量保持率依然可以达到 82.8%, 实验和离散傅立叶变换计算表明, B^{3+} 可以起到支柱作用, 提高结构的稳定性, 且存在于平面内的 B^{3+} 会引起 B^{3+} 和 Na^+ 之间的静电斥力, 加速了 Na^+ 的扩散速率。因此, 掺杂 B 元素的正极材料表现出更长的循环寿命和更好的倍率性能^[61]。

因此, 非金属元素掺杂可以通过取代 O 与金属离子形成强键而固定金属离子, 从而抑制金属离子的移动, 阻止正极材料的不可逆相变以提高结构的稳定性, 同时促进了 Na^+ 的扩散, 改善正极材料的倍率性能; 对于 B 元素, 由于其本身与氧具有高键能, 因此, B 的掺杂会优先于与 O 结合, 从而减少不可逆氧的氧化还原, 获得优异的循环稳定性。

由上述可知, 不同元素的选择对于掺杂后的正极性能影响极大, 因此, 钠电层状氧化物正极材料掺杂离子的选择是优化其性能的关键因素, 首先在选择掺杂离子时, 需要考虑其离子半径与主体晶格离子的匹配程度, 避免产生较大的晶格畸变。此

外, 明确改性的方向及所需性能, 部分掺杂元素可以提供电荷补偿, 提高材料的容量和电化学活性。例如, Ti^{4+} 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 等离子的掺杂可以激活氧的氧化还原反应, 增加材料的容量; 部分掺杂元素可以通过稳定晶体结构、抑制相变来提高材料的循环稳定性, 例如, Al^{3+} 、 Zr^{4+} 等离子的掺杂可以增强晶格的稳定性, 减少相变的发生, 从而延长材料的循环寿命。

在以上基础上, 尽可能选择地球上丰富的元素作为掺杂元素, 进一步降低正极材料的成本, 提高材料的可行性。例如, Mg、Al、Si 等元素在自然界中含量丰富, 价格低廉, 是常用的掺杂元素。因此, 需要通过结合系统的实验和理论研究, 筛选出最合适的掺杂元素, 以实现钠离子电池层状氧化物正极材料的高性能化。

3.3 多元素掺杂

以上简单阐述了单元素掺杂的相关效应, 发现大多数单元素掺杂有一定的局限性, 非电化学活性金属元素掺杂进入体相后, 尤其是金属性强的阳离子大多都可通过与 O 形成 TM—O 键来稳定过渡金属层及氧层, 避免充放电过程中层间应变较大导致结构崩塌, 但此过程一般会抑制氧或其他阴离子氧化还原反应, 导致部分容量的损失; 而掺杂电化学活性的阳离子时, 因其自身便可进行氧化还原反应, 因此, 不仅不会损失容量, 还可以提供额外的容量, 但其过程又对结构稳定性提出了一定的挑战; 非金属元素掺杂, 大多可以在不牺牲容量的情况下提高结构稳定性, 但其掺杂量有一定限制, 不同正极最佳掺杂量也各不相同, 需要进行一系列对比实验来确定。因此, 单元素掺杂的确可以对层氧正极起到一定的改善作用, 但单一元素掺杂大多都有局限性, 只能偏向于提高比容量或提高循环稳定性, 少有元素能够理想化提升综合性能。由此可见, 如要更理想的正极性能, 多元素掺杂是必不可少的发展方向, 其改性手段多为活性元素与非活性元素共掺以达到更好的综合性能, 以下将简单阐述多元素掺杂的相关效应。

在多元素掺杂中, 大部分策略都为阳离子、阴离子共掺杂, 以保证综合性能得到提升。例如, Cui 等^[62]在 P2 型 NFM 正极上进行了 F 元素非原位取代和 Mg 元素原位取代的双掺杂手段以改善正极材料的电化学性能。结构分析和 GITT 测试表明, 非原位 F 掺杂不仅抑制了 Jahn-Teller 效应引起的结构畸变, 而且促进了充放电过程中 Na^+ 的嵌入/脱嵌, 有

效提高了结构稳定性和倍率性能。然而, F 掺杂对电化学性能的提高是有限的, 特别是它不能完全抑制充放电过程中的相变。因此, 在进行 F 掺杂后, 采用电化学方法进行原位 Mg 元素掺杂, 得到的双元素共掺杂的 P2 型正极材料具有优异的电化学性能, 循环 50 次后容量保持率仍为 87.7%, 在 10C 下放电比容量为 $100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 这种优异的性能是由于 Mg 元素和 TM 元素在碱金属层中形成键, 发挥支柱效应, 既能增加层间距, 又能提高正极材料结构的稳定性。综上所述, F 元素和 Mg 元素的共掺杂发挥了协同作用, 使得钠离子电池的性能具有有效的提升。Zhou 等^[63]选择 $\text{Ti}^{4+}/\text{F}^-$ 2 种离子共掺杂以解决 Na^+ /空位有序问题及改善 P2-O2 相变的限制, $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.37}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ 正极材料在 2.0~4.4 V 的高电压范围内表现出较强的钠存储性能, 在 2C 倍率下循环 300 次容量保持率为 77.2%, 在 6C 的高倍率下容量为 $87.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。原位 XRD 分析表明, $\text{Ti}^{4+}/\text{F}^-$ 共掺杂成功抑制了 P2-O2 相变和 Na^+ /空位有序, 实现了 Na^+ 的快速扩散和循环过程中的相结构稳定。此外, Liu 等^[64]通过简便的 Li/F 共掺杂, 将 O3 型正极材料 $\text{NaNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ (O3-NMTCO) 转变为 P2 型正极材料 $\text{NaNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2\text{-LiF}$ (P2-LNMTCOF)。与 $\text{P2-Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ (P2-NMTCO) 对照组的正极材料相比, P2-LNMTCOF 具有更高的 Na 含量, 且 Li^+ 的掺杂使高电压范围内的相变反应转化为固溶反应, 提高了结构稳定性; F 元素的掺杂使得循环过程中形成了更强的 TM—F 键, 稳定了 TM—O (F) 八面体, 成功地抑制了电压降低的问题。结果显示: P2-LNMTCOF 与其他材料相比在高电压窗口循环时表现出更高的初始容量 ($160 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) 和优异的稳定性 (循环 200 次后容量保持率为 61%), 因此, 可以证实 Li/F 共掺杂的调相方法可以提高循环性能并抑制工作电压降低。

Zhang 等^[65]通过制备 Fe—Mn 基材料 FM、FMC 和 FMCF, 探讨了 Cu/F 双元素取代对 Fe—Mn 基材料性能的改善及其机理。同样地, 表面 Cu 元素的掺杂可以提高 Mn 元素的平均化学价, 减轻 Mn^{3+} 带来的 John-Teller 效应, 从而提高了材料的电化学性能。改性后 Cu 元素掺杂的 FCM 正极材料最终表现为在 1.5~4.0 V 电压范围内初始放电容量为 $141.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 200 次循环后的容量保持率达到 75.7%。进一步掺杂 F 元素后正极材料晶格参数 c 增大, 颗粒尺寸更加均匀, 因此, Cu/F 双元素取

代正极材料 FMCF 表现出优异的电化学性能, 特别是在高电流密度 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下 1.5~4.0 V 循环 200 次后, FMCF 的容量保持率为 87.8%, 优于 FM(33.5%) 和 FMC(52.0%); 甚至在 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 仍能保持 $106.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高放电容量, 而 FM 和 FMC 的放电容量均低于 $15 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此, F/Cu 共掺杂影响了材料的结构和形貌, 从而改善了材料的充放电特性, 明显提高了 Fe—Mn 基氧化物的放电容量和循环稳定性。

除简单的双元素掺杂外, 还可以选取更多元素进行组合掺杂, 如 Fan 等^[66]使用 Zn/Ti/F 协同掺杂, 得到 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 作为正极材料, 其利用 Zn/Ti/F 掺杂的协同作用扩大了层间距, 提高了循环稳定性; 更重要的是, Zn/Ti/F 共取代可以有效地抑制 P2-O2 相变, 并在充电过程中为 Na 层提供更多的 Na^+ 。 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.28}\text{Zn}_{0.05}\text{Mn}_{0.62}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ (NNZMTOF) 正极材料甚至在 10C 下表现出较高的倍率性能 ($79.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) 和优异的循环稳定性 (10C 下 1000 次循环后容量保持率为 86%), 也有效证实了共掺杂策略的可实现性。

多元素掺杂中除阴阳离子共掺之外, 还可选取 2 种或多种阳离子进行掺杂。如 Dong 等^[67]提出了 Cu 与 Zn 共掺杂来提高 $\text{Na}_{0.67}[\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.58}\text{Cu}_{0.09}\text{Zn}_{0.03}]\text{O}_2$ 的循环稳定性和倍率性能。Cu/Zn 的掺入可以稳定 P2 相结构, 防止 P2-O2 相变, 避免了结构坍塌, 表征结果表明在充放电过程中 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ 氧化还原反应参与了电荷补偿, 提供了额外容量, Cu/Zn 元素的共同作用进一步提高了正极的电化学综合性能。在 3.3 V 的平均电压下表现出 $93 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始放电容量; 此外还观察到优越的倍率性能, 在 20C 下放电容量为 $64 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明其在高倍率应用中具有很高的潜力。

另外, Yan 等^[68]通过独特而有效的 Cu/Ti 共掺杂获得 P2 型 $\text{Na}_{0.7}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ (CT) 正极。共掺杂不仅保持了 Fe、Mn 基层状氧化物正极的低成本优势, 有效减轻 P2-Z 相变并完全抑制 P2-P'2 相变, 减少 Mn 歧化反应引起的活性物质损失, 还增强了该正极的空气和电化学稳定性。具体表现为在 2.0~4.2 V 范围内, 0.1C 条件下具有 $130 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始容量, 在 5C 的高倍率下具有 $61.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆放电容量, 300 次循环后容量保持率超过 71.1%。尤其当该正极在空气中暴露 1 个月, 甚至在水中浸泡 3d 后, 共掺杂晶体结构仍保持良好。因此, 共掺杂改性手段大大改善了正极材料的电化学

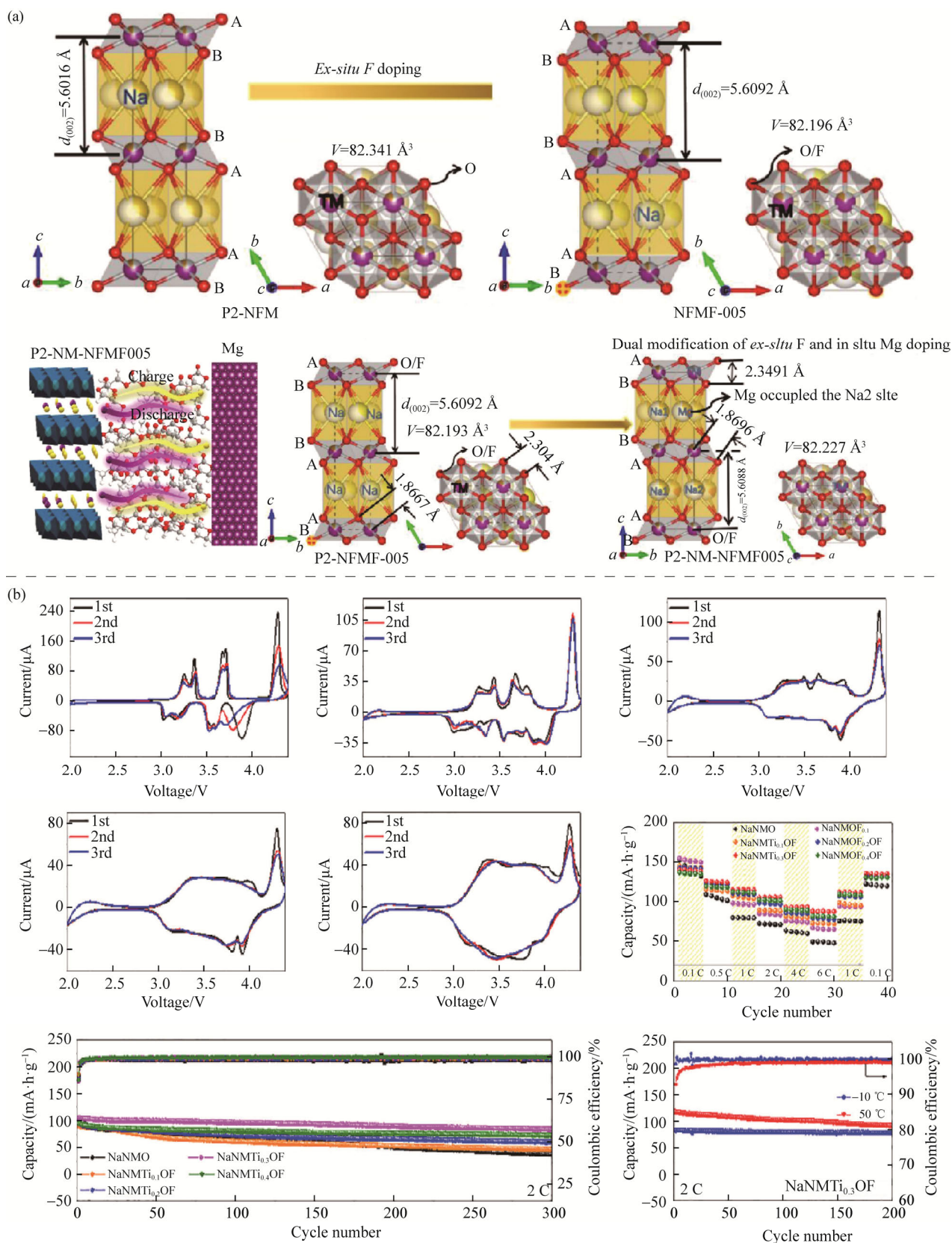


图 11 多元素掺杂(a) F 掺杂晶体结构演化图、原位镁掺杂工艺及晶体结构演变示意图^[62]; (b) NaNMO、NaNMTi_{0.1}OF、NaNMTi_{0.2}OF、NaNMTi_{0.3}OF 和 NaNMTi_{0.4}OF 的部分电化学性能^[63]

Fig. 11 (a) Evolution diagram of F-doped crystal structures, schematic illustration of the in-situ magnesium doping process, and diagram of crystal structure evolution^[62]; (b) Partial electrochemical properties of NaNMO, NaNMTi_{0.1}OF, NaNMTi_{0.2}OF, NaNMTi_{0.3}OF, and NaNMTi_{0.4}OF^[63]

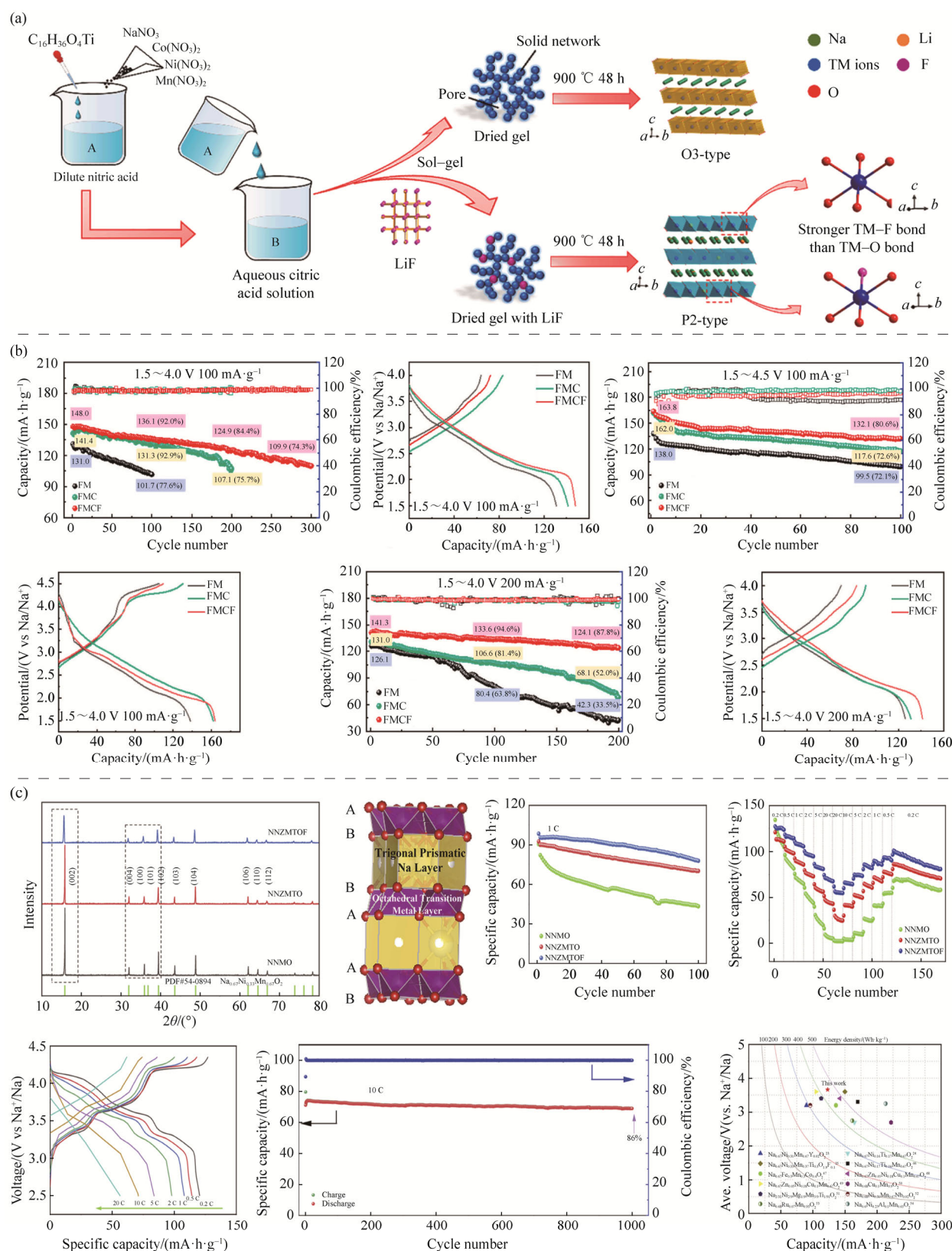
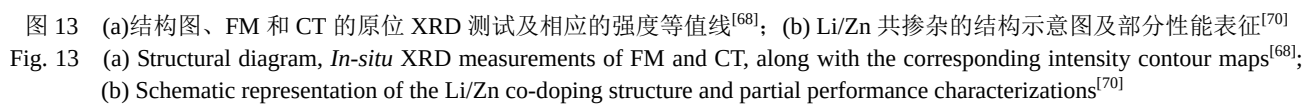


图 12 (a)调控层状 O3 和 P2 型氧化物正极详细制备流程图^[64]; (b) FM、FMC 和 FMCf 的长循环测试及首次充放电曲线^[65]; (c) NNMO、NNZMTO 和 NNZMTOF 的结构表征、晶体结构示意图及 NNZMTOF 半电池的电化学性能^[66]

Fig. 12 (a) Detailed preparation flowchart for the regulation of layered O3 and P2-type oxide cathodes^[64]. (b) Long-term cycle testing and initial charge-discharge curves for FM, FMC, and FMCf^[65]; (c) structural characterization, schematic illustrations of crystal structures for NNMO, NNZMTO, and NNZMTOF, as well as the electrochemical performance of the NNZMTOF half-cell^[66]



性能, 其性能优于未掺杂和单掺杂的同类材料。Anilkumar 等^[69]研究了 Li—Cu 共掺杂对 P2 型 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的影响。TM 层中 Li 的存在和 Cu—O 键的强结合使得不可逆的 P2-O2 相变转变为固溶反应, 原位 XRD 也印证了在整个充放电循环过程中没有出现 P2-O2/OP4 相。同时 Li 和 Cu 的掺杂起到结构支撑的作用, 稳定正极结构。与 NMO 相比, 双掺杂 NLCMO-2 在 0.2C 的倍率下提供了约 $110 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 在 200 次循环后容量保持率约为 85%。此研究通过在 TM 位点上掺杂双元素, 实现了容量的提高和 P2-O2 相变的抑制。Dong 等^[70]则选取了 Li 和 Zn 共掺杂的协同作用来激活 $\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 正极, 并提高其可逆性。双元素掺杂减小了相变, 抑制了 Na^+ /空位排列, 从而提高了倍率容量和循环稳定性。 $\text{Na}_{0.75}\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Zn}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 在 2.0~4.5 V 之间的放电容量为 $134 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 200 次循环后没有明显的容量损失。更重要的是, DFT 计算证明与单元素掺杂相比, 共掺杂策略触发了更多的阴离子氧化还原反应(ARRs), 从而提高了容量。

除常用的 Cu 及其他元素共掺杂之外, Al 常作为组合元素之一进行共掺杂。例如, Feng 等^[71]采用喷雾干燥法制备对 $\text{O3-NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料进行 Al 和 Cu 双取代共掺杂。结果表明: 制备的 $\text{NaNi}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Al}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ (A2C2-NFM) 正极材料呈现出 Na^+ 扩散通道扩大、颗粒形态改变和结构稳定性增强的特点。Al 元素有助于稳定 TM—O 层结构, 有效抑制 John-Teller 变形、O'3 和 OP2 的不良相变以及晶内疲劳裂纹的产生及扩展; Cu 元素有助于增加正极材料容量并增强其空气稳定性。Al 和 Cu 的协同作用增强了 A2C2-NFM 的 Na^+ 传输动力学和结构稳定性, 从而获得了出色的循环稳定性(200 次循环后容量保持 81%)和倍率性能(5C 时 $113 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)。而 Ni 等^[72]则制备了 Al 掺杂和 W/Al 共掺杂 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 作为钠离子电池的正极, 并对其电化学性能进行了比较研究。当 Al 单独掺杂到 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 中时, 观察到微弱的隧道到层状的转变效应, 并改善了循环稳定性, 但单独的掺杂对电极容量的提高相对不理想, 而且表面过量的 Al 掺杂不利于循环性能和倍率性能的提高。但当 W/Al 共掺杂(W 含量为 0.01%)时, 正极材料呈现出结晶度良好的层状结构, Al 和 W 同时进入晶体结构。此外, Al 的增加导致共掺杂样品的层间距变宽。与单独掺杂 W 或 Al 相比, W/Al 共掺杂可以使材料的充放电

曲线变得平滑, 这表明该改性手段可以有效抑制材料充放电过程中部分有害的相变, 特别是 Na^+ /空位的有序性得到了抑制, 共掺杂策略完美地平衡了比容量、倍率性能和循环稳定性。 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.94}\text{W}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NMO-1W5Al) 电极在 1 C 下循环 200 次后容量保持率为 74.6%。此外, NMO1W5Al 在高、低压区域的相变程度较小, 表明其结构稳定性有所提高, 因此, W/Al 共掺杂不仅可以提高 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 的容量, 还可以改善其电化学性能。

除常用元素作为固定元素之一, 也会有不同的掺杂组合搭配以改善性能, 例如, Fu 等^[73]将 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 分别掺杂到 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的过渡金属层(TM 层)和碱金属层(AM 层)中。 Mg 和 Ca 的掺杂都可以减少高电压区域的 O 型堆积, 从而提高循环耐力, 但单独的掺杂则会使得容量降低。 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 共掺杂既限制了 Ni—O 键合在高电压反应下的不利影响, 进一步增强了结构稳定性, 又很好地达到了容量和平均电压的良好保持。最终所得 P2 型 $\text{Na}_{0.62}\text{Ca}_{0.025}\text{Ni}_{0.28}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 正极材料在 2.20~4.35 V 电压范围、 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 100 次后初始能量密度为 $468.2 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 容量保持率为 83%。Cai 等^[74]采用常规固相法成功合成了 Li/Ni/Ti 共掺杂的 $\text{Na}_{0.72}\text{Li}_{0.16}\text{Ni}_{0.12}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_2$ (P2-NLNTMO) 正极材料。在 TM 层中共掺杂 Li/Ni 可以构建无键的氧态实现氧离子氧化还原反应, 同时降低 Mn^{3+} 浓度, 有效缓解 John-Teller 效应。其中 Ti^{4+} 的引入使 Ti—O 和 Mn—O 结合键得到增强, 提高了 P2 型层状氧化物正极的循环稳定性, 抑制了不可逆相变, 实现了完整的固溶体反应。因此, P2-NLNTMO 正极具有稳定的循环性能(在 1 C 下循环 200 次后容量保持率高达 80%)和优异的倍率容量(在 20C 下为 $56.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 0.2 C 下为 $140.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)。当电压范围扩大到 1.5~4.5 V 时, 该材料在 0.2 C 时可提供 $198.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 比容量, 在 1 C 下 100 次循环后容量保持 85%。同时, XPS、XRD 和空气稳定性测试表明, NLNTMO 具有良好的空气稳定性, 表明该掺杂改性策略能够获得较为优异的综合性能。

多元素掺杂虽然比大部分的单元素掺杂能更好地改善正极材料的综合性能, 但单调的搭配组合所产生的掺杂改性效果往往有限, 且受元素掺杂比例影响较大, 因此, 在上述单元素或多元素掺杂基础上, 高熵层状氧化物应运而生。基于低、中熵层状氧化物原本结构进一步掺杂得到高熵层状氧化物正极材料, 也可直接合成高熵层状氧化物正极材料,

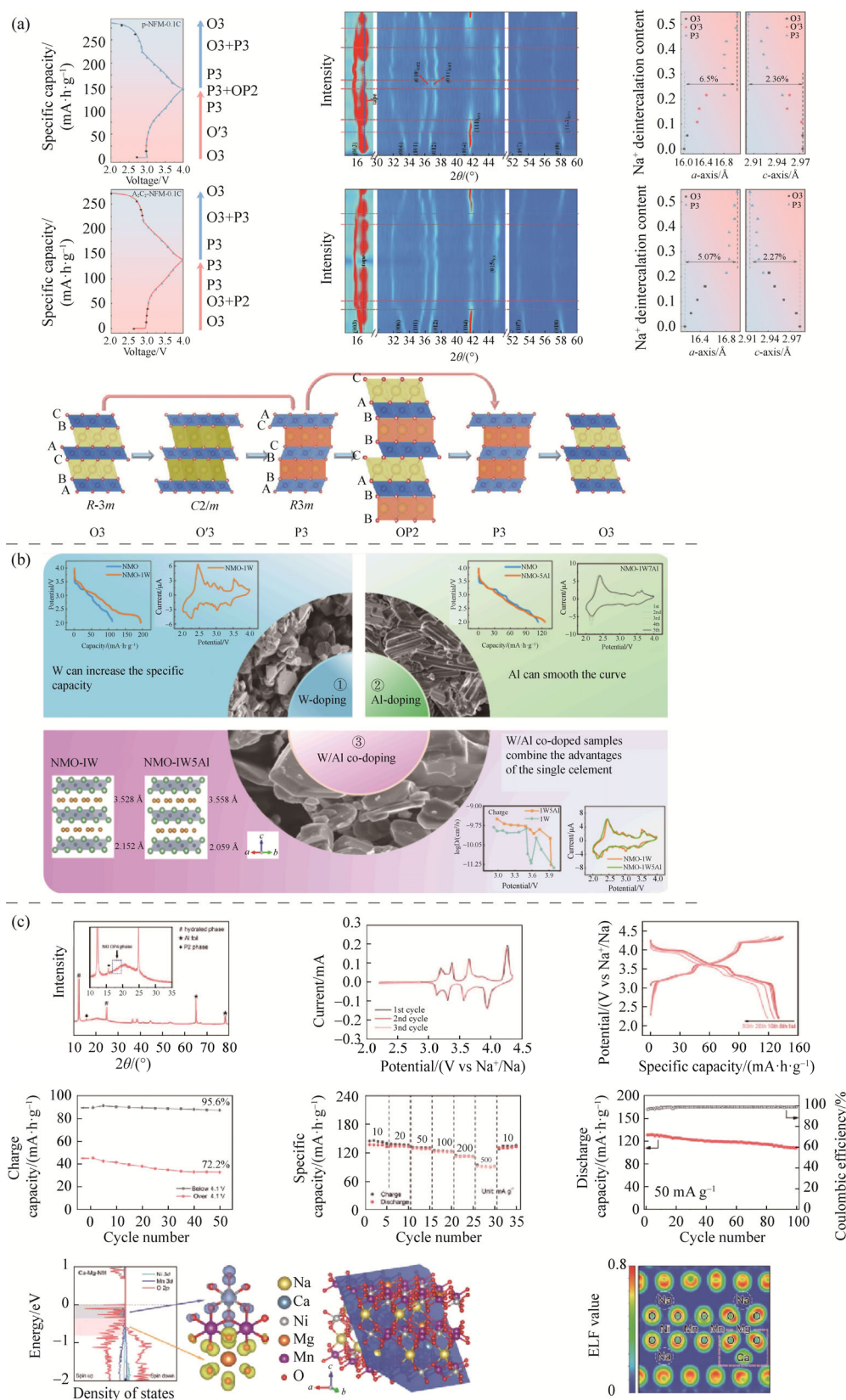


图 14 (a) p-NFM 和 A2C2-NFM 的原位 XRD 测试及相变过程中晶体结构演变示意图^[71]; (b) Al-W 共掺杂的部分性能表征及结构示意图^[72]; (c) 共掺杂样品的电化学性能、态密度以及相应的空间电荷密度与沿蓝色晶格平面的 ELF 图^[73]

Fig. 14 (a) *In-situ* XRD testing of p-NFM and A2C2-NFM during the phase transition process, along with a schematic illustration of the crystal structure evolution^[71]; (b) Partial performance characterization and structural schematic of Al-W co-doped sample^[72]; (c) Electrochemical properties, density of states, and the corresponding spatial charge density maps along with the ELF (Electron Localization Function) maps for the blue lattice planes of the co-doped samples^[73]

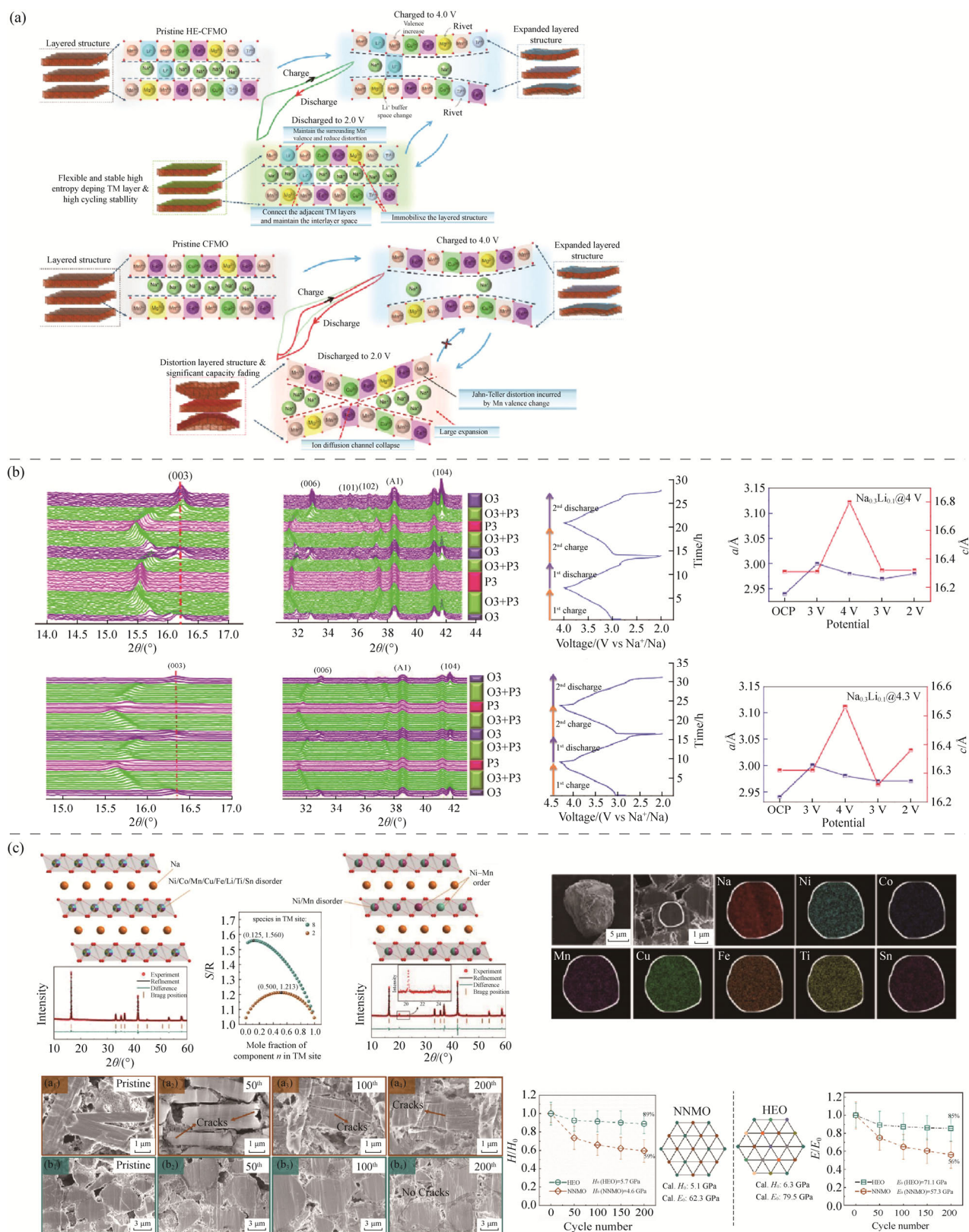


图 15 (a) HE-CFMO 和 CFMO 充/放电过程中的电荷补偿和结构变化机制示意图^[80]; (b) Na_{0.9}Li_{0.1} 的原位 XRD 测试及不同充电/放电状态下的晶格参数^[81]; (c) 2 种氧化物的结构示意图、HEO 的 SEM 照片及其切片后的 EDS 图、颗粒裂纹和力学性能的演变^[82]

Fig. 15 (a) Schematic representation of the charge compensation and structural transformation mechanisms during the charging/discharging processes of HE-CFMO and CFMO^[80]; (b) *In-situ* XRD measurements of Na_{0.9}Li_{0.1} and the lattice parameters under various charging/discharging states^[81]; (c) Schematic diagrams of the structures of the two oxides, SEM imagery of HEO, EDS mappings after cross-sectional analysis, and the evolution of particle cracks and mechanical properties^[82]

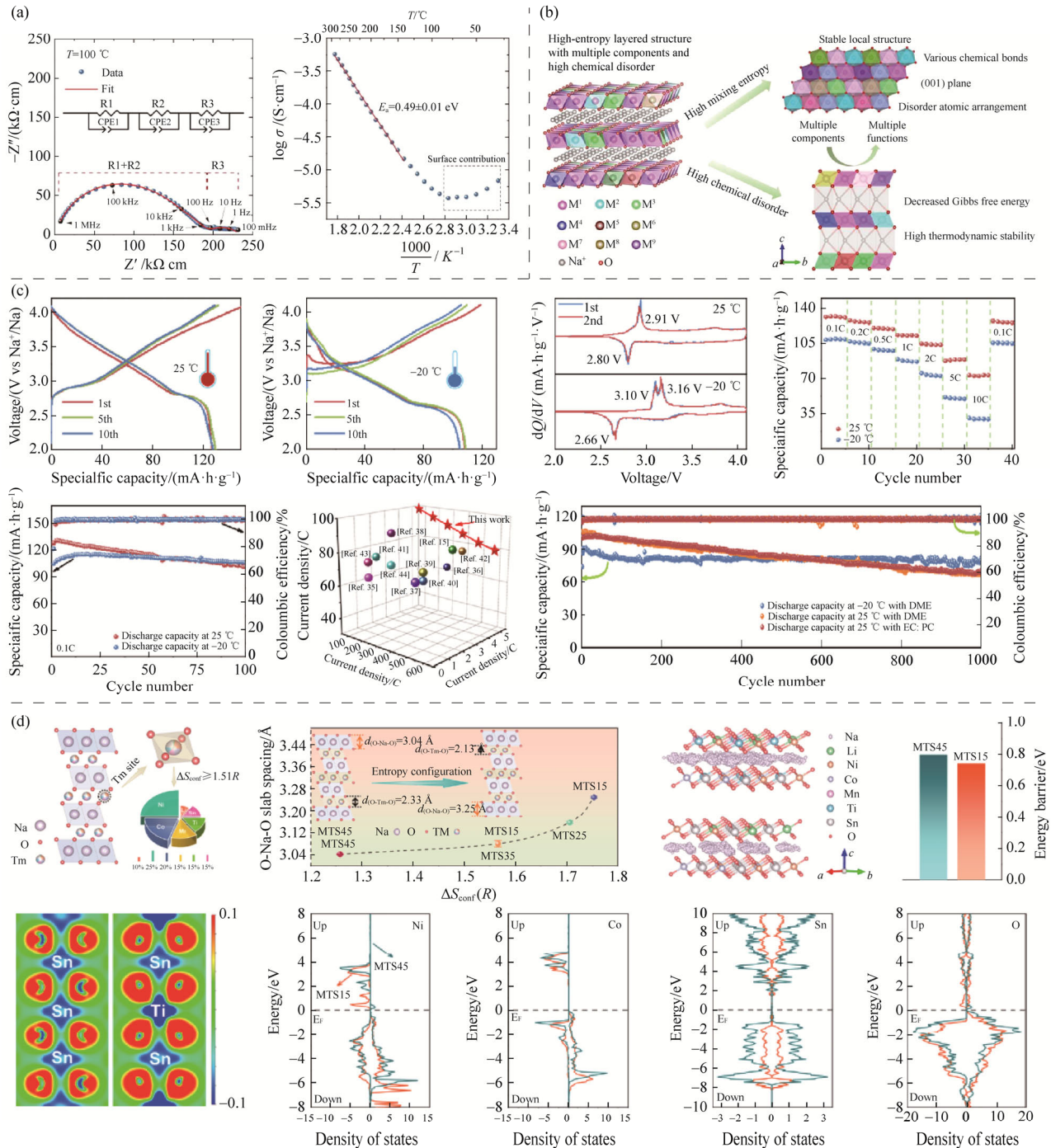


图 16 (a) 100 °C 测量的样品阻抗^[83]; (b) 具有稳定骨架结构、稳定局域结构、多功能的高熵层状正极的设计策略示意图^[84]; (c) FCNTMZ_{1/12} 正极在 25 °C 和 -20 °C 条件下的钠存储性能^[85]; (d) DFT 计算熵效应、晶体结构示意图层间距的变化趋势、Na⁺ 扩散途径及能垒与 MTS15 和 MTS45 计算出的电子态密度(DOS)^[86]

Fig. 16 (a) Impedance measurement of the sample at 100 °C^[83]; (b) Schematic illustration of the design strategy for a high-entropy layered cathode with a stable framework structure, stable local structure, and multifunctionality^[84]; (c) Sodium storage performance of the FCNTMZ_{1/12} cathode at 25 °C and -20 °C^[85]; (d) DFT calculations of the entropy effect, schematic of the trend in interlayer spacing changes, Na⁺ diffusion pathways, and energy barriers, along with the calculated density of states (DOS) for MTS15 and MTS45^[86]

但其目的都为结合高熵效应及掺杂改性效应得到更为优异的综合性能。高熵效应是指在材料中引入多种元素,使得体系的构型熵大幅增加,从而改变材料的结构与性能。通过相关公式计算材料体系的构

型熵,当其大于或等于 $1.5R$ (R 为气体常数)时,被认为是高熵材料^[75–79]。在高熵层状氧化物中,多种元素的引入使得材料晶格内的原子排列无序度增加,吉布斯自由能降低,从而抑制相变,提升其结

构稳定性。此外,高熵效应还能促进离子在正极材料中的扩散,降低离子迁移能垒,提高离子电导率,改善电池的充放电倍率性能及长期循环性能。

3.4 高熵层状氧化物

高熵层状氧化物的设计有 2 个主要方面:元素选择和成分化学计量。基于结构和功能标准,高熵层状氧化物对元素选择有严格的要求:

1) 结构标准,主要是考虑离子半径、价态、化学和氧化还原相容性。在同一晶体位置的多种掺杂元素需要在保持整体电中性的条件下具有相似的离子半径,同时应避免共存元素之间的电荷转移,如在同一晶位的 Mn^{3+} 和 V^{3+} 之间会发生电荷转移形成还原的 Mn^{2+} 和氧化的 V^{5+} ,无法得到想要的价态元素。

2) 功能标准,是指不同的元素基团在电化学过程中会产生不同的效果。电化学活性离子如 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Cr^{3+} 应作为氧化还原中心加入,以增加电极容量;而非电化学活性离子如 Mn^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 Zr^{4+} 应在 Na^+ 嵌入/脱嵌过程中稳定层状结构,按照所预期的效果进行功能性元素的搭配。因此,在高熵层状氧化物设计中应考虑到这些方面之间的全面平衡。

部分研究人员在原有正极材料基础上选取多种元素进行掺杂改性获得高熵材料,进而得到性能优异的高熵正极材料,例如, Huang 等^[80] 设计了高性能钠离子电池的高熵掺杂 Cu、Fe 和 Mn 基正极材料 $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{0.22}\text{Mn}_{0.35}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_2$ (HE-CFMO)。HE-CFMO 正极材料具有均匀应力分布的高熵过渡金属(TM)层,拥有适度的层间距,以保持结构稳定并增强 Na^+ 扩散。此外, TM 层中的 Mg 和 Ti 掺杂起到“支柱”的作用,固定结构防止结构扭曲; Li 掺杂增加了 Mn 价态,避免了 John-Teller 效应,稳定了层状结构,但由于 Li 在 Na 层中部分取代了 Na,因此,加强了相邻 TM 层之间的连接,稳定了 Na 扩散通道,令改性后正极材料具有高的 Na^+ 电导率和低的活化能。结果表明: HE-CFMO 正极具有优异的循环性能,300 次循环后容量保持率达到 95%。这项工作不仅为提高钠离子电池正极材料的结构稳定性和反应动力学提供了一种有希望的策略,而且使用无毒和低成本的原材料,有利于未来的商业化,降低了环境污染的风险。Joshi 等^[81] 则采用高熵方法解决了 O3 层状结构的所有问题,即相变复杂、动力学缓慢、空气稳定性差和容量不理想。以 Ni、Fe 和 Mn 作为氧化还原活性元素,合成了

无 Co 正极材料 $\text{O3-Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x-y}^{2+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{Mn}_{0.4}^{2+}\text{Ti}_{0.04}^{4+}\text{Mn}_{0.04}^{4+}\text{Mg}_{0.02}^{2+}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ ($x=1,0.9,0.8$; $y=0,0.1,0.2$)。在结构中加入 Li 来引入 Na 空位,这使得正极具有更好的动力学和容量(在 2~4 V 范围内容量可达 $109\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), Na 空位的形成扩大了层间距,使得钠离子在嵌入/脱嵌过程中易于扩散,从而保持了正极的结构稳定性,抑制了 O3-P3 相变过程中 O3'相的形成,形成的空位还通过降低过渡金属的电荷密度来增强正极材料的抗氧化能力。而 Du 等^[82] 通过在 $\text{O3-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的晶体结构中引入高熵组分合成了 $\text{NaNi}_{0.1}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Li}_{0.1}\text{Ti}_{0.15}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ 高熵层状氧化物正极材料。在过渡金属层中引入了共享同一位置的 8 种金属,实现了平面内的高熵配置,抑制了 Na^+ 嵌入/脱嵌时的相变,从而表现出延迟的相位演变、增强的空气稳定性,以及缓和演变的层间距离。此外,在这种多组分替代正极中也获得了更强的微观尺度颗粒力学性能,即使经过长时间的循环也能保持颗粒的完整性。

除上述由掺杂改性措施形成高熵材料之外,也可以直接设计并获得高熵正极材料,例如, Cai 等^[87] 设计了一种用于固态钠离子电池的新型 $\text{O3-Na}_{0.95}\text{Li}_{0.06}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ ($\text{Na}_{0.95}\text{LNCFM}$) 高熵层状正极材料,该正极材料的高熵结构和 Li—TM 相互作用的设计减轻了晶格应力,增强了离子电导率,在低压区使 O3-P3 相变变得快速且可逆,从而获得了优异的倍率和循环性能,具体表现为高可逆容量(在 0.2C 时为 $141\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$),出色的倍率容量(在 8C 时为 $111\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,在 20C 时可达 $85\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$),以及优异的长期稳定性(1000 次循环后超过 85% 的容量保持率)。同时由于 TM—O 骨架和 Na—O 结合能的增强, $\text{Na}_{0.95}\text{LNCFM}$ 具有显著的空气稳定性和热稳定性。该正极材料放置于空气中 7 d 后结构依旧保持不变,升温至 279℃ 时依然具有较为理想的热稳定性,表明正极材料的空气稳定性及热稳定性得到了很好的改善。值得注意的是,由该正极组装的聚合物固态钠离子电池在 5C 时提供 $92\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量,并且在 400 次循环后保持 96% 的容量保持率。该研究利用高熵与 Li—TM 相互作用概念的结合策略激发了更合理的设计,可以实现调控相变、改善空气稳定性和热稳定性的有效策略,并可应用于一系列 O3 正极,以提高固态钠离子电池的性能。

同时 Walczak 等^[83] 提出了一种高熵层状氧化物

$\text{NaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料, 研究表明这种材料的结构和电化学性能之间存在很强的相关性。O3-P3 相变的快速转变导致 $\text{Na}|\text{Na}^+|\text{Na}_x\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 电池具有良好的离子导电性和动力学(即在 10C 电流下具有 $180\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比放电容量和较高的 Na^+ 扩散系数)。同时发现在电池运行过程中只有 Ti 是非电化学活性元素, 而 Mn、Fe、Co、Ni 均发生了还原和氧化过程, 提供了额外容量, 因此电池的容量极其可观。Zeng 等^[85]则确定了设计和制造 HEO-O3 型正极的 2 个至关重要的指导方针: 提高的存储容量和稳定的正极材料结构。为了达到这些基准, 需要精确的方法来调整过渡金属的能级, 并将离子半径差保持在 15% 以内。因此其合成并表征了各种 HEO-O3 型正极复合材料, 其中, O3-FCNTMZ_{1/12} 即 O3- $\text{Na}[\text{FeCoNiTi}]_{1/6}\text{Mn}_{1/4}\text{Zn}_{1/12}\text{O}_2$ 正极材料显示出 $127.3\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 优异的可逆容量, 且具有出色的长周期稳定性和出色的倍率性能。O3-FCNTMZ_{1/12} 正极在低温下也同样表现出优异的 Na 存储性能。在 -20°C 时 0.1 C 和 1 C 下分别保持 $109.6\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $91.1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量, 在 1 C 下 1000 次循环后具有 88% 的容量保持率, 且原位 XRD 分析显示从 O3 到 P3 的相变仅伴随 3% 的体积膨胀, 以上测试数据表明其成功设计并制得了所需要的高熵正极材料。Ding 等^[88]设计的正极材料 O3- $\text{NaNi}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ 中高熵态的 TMO_2 层提高了 TM—O 键能, 抑制了氧的释放和热失控, 同时还可以促进形貌和结构的改善, 从而实现 Na^+ 存储空间的扩大并延缓相变过程, 获得理想的倍率和循环性能。由于强化的 TMO_2 骨架和调控的高熵正极颗粒抑制了正极材料中严重的 TM 溶解与结构崩塌的产生, 因此显著改善了 Na^+ 传输动力学, 抑制了晶内疲劳裂纹的产生和 TM 离子的溶解, 从而大大提高了性能。

Wang 等^[84]采用水热法制备了一种无 Ni/Co 的 P2 相高熵层状氧化物正极材料 $\text{Na}_{0.65}\text{Mn}_{0.65}\text{Cu}_{0.2}\text{Li}_{0.06}\text{Mg}_{0.015}\text{Ti}_{0.015}\text{Al}_{0.015}\text{Zr}_{0.015}\text{Y}_{0.015}\text{La}_{0.015}\text{O}_2$ (Mn—Cu—HEO), 并对其作为钠离子电池的新型正极材料进行了研究。发现高构型熵和强 M—O 构型(M=Ti、Al、Zr、Y 和 La)极大地稳定了层状框架结构和 MnO_6 八面体局部结构, 抑制了高电压循环过程中的有害相变和较大的体积变化, 从而实现了高可逆的阳/阴离子氧化还原。同时, 过渡金属层中无序的原子排列有效地减轻了 Na^+ 嵌入/脱嵌过程中 Na^+ /空位的有序性, 增强了 Na^+ 的扩散动力学。得益于上述的

高熵稳定效应、复杂的原子排列和多元素组成, Mn—Cu—HEO 具有出色的循环稳定性(500 次循环后容量保持率为 87.2%, 100 次循环后材料体积变化仅 0.53%)及优异的倍率性能(10C 时 $55.5\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)。Liu 等^[89]也利用高熵策略提高高电压容量及循环稳定性, 设计的正极材料 P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.08}\text{Ni}_{0.09}\text{Fe}_{0.18}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 实现了 Na 深度脱嵌并促进了 Na^+ 的内在迁移, 从而提高了电极容量和初始库仑效率。合成的高熵正极由于阳离子和阴离子氧化还原反应的协同作用, 初始库仑效率从 57.7% 增加到 98.2%。此外, 该改性策略有效稳定了晶体结构, 使得充放电过程中晶格参数仅有微小变化, 这项研究对钠离子电池的低成本、高能量密度正极材料的快速开发具有重要意义。Wang 等^[86]提出了一种通过控制非活性阳离子的化学计量比来调整构型熵的方案。在制备的 O3 型正极材料 $\text{Na}_{0.83}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ (MTS15) 中, 理论计算和电化学测量表明: 引入 MnO_6 和 TiO_6 八面体后, TMO_6 八面体中氧周围的电子被重新排列, O—Na—O 层间距被扩大, 从而增强了 Na^+ 扩散动力学和结构稳定性。同时, 非原位同步加速器 X 射线吸收光谱和原位 XRD 表明, 高熵效应有助于提高 Co 氧化还原的可逆性及 O3 与 P3 之间的相变可逆行为。制备的高熵 MTS15 正极具有令人印象深刻的倍率性能(10C 下容量保持率为 76.7%)、循环稳定性(200 次循环后容量保持率为 87.2%)、可逆容量为 $109.4\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 、良好的全电池性能(100 次循环后容量保持率为 84.3%)以及出色的空气稳定性。

除去单纯制备高熵材料, 还可将其他效应或手段(例如晶格改造、双相设计、元素含量的调控或偏析等)与高熵效应相结合, 以获得拥有更为理想性能的正极材料。Yao 等^[91]便提出了一种将高熵设计与超晶格稳定相结合的方法来延长层状正极的循环寿命, 提高层状正极的倍率性能。结果表明: 制备的高熵 $\text{Na}_{2/3}\text{Li}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极按照预期获得了 Li/TM 有序的超晶格结构, 同时也具有优异的电化学性能, 可以在低压区域实现快速可逆的 O3-P3 相变, 并抑制高电压区域的相变和可逆氧的氧化还原。因此, 即使在高充电截止电压和高循环倍率下, 也能提供高可逆容量(在 0.1 C 时为 $171.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)、高能量密度($531\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)和优越的稳定性(在 1 C 下 90 次循环容量保持 89.3%, 在 5 C 下 300 次循环后容量保持 63.7%), 以及出色的倍率性能(10 C 下 $78\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)。

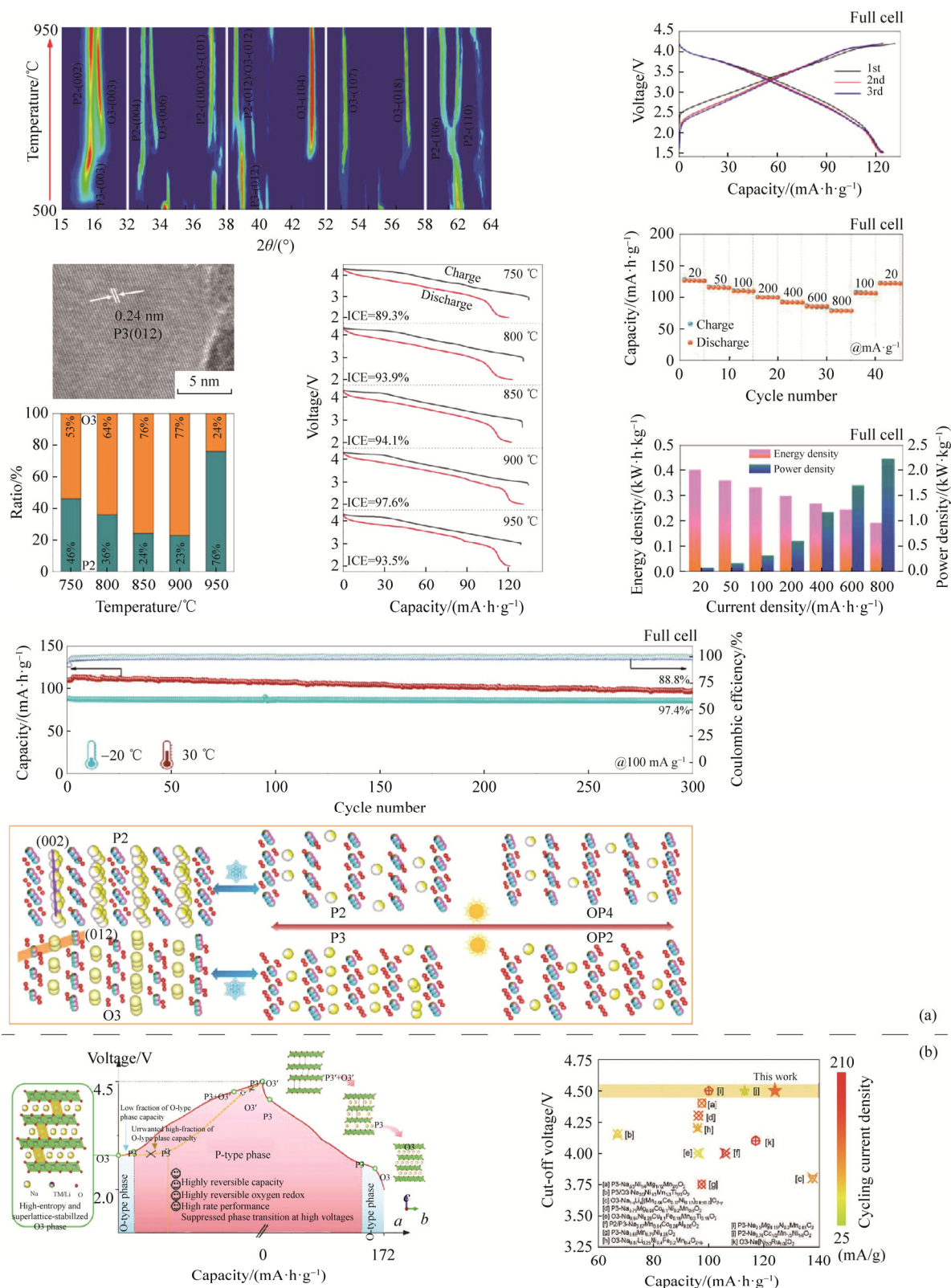


图 17 (a) P2/O3-NaMnNiCuFeTiOF 在烧结过程中的原位 XRD 谱、550 °C 烧结的 HRTEM 照片、P2/O3 的比率及在不同温度下烧结的 P2/O3-NaMnNiCuFeTiOF 的半电池及全电池的电化学性能^[90]; (b) 高熵和超晶格稳定 O3 型阴极的充电/放电行为示意图^[91]

Fig. 17 (a) *In-situ* XRD patterns of P2/O3-NaMnNiCuFeTiOF during the sintering process, HRTEM image of the material sintered at 550 °C, the ratio of P2/O3 phases, and the electrochemical performance of half-cells and full-cells of P2/O3-NaMnNiCuFeTiOF sintered at different temperatures^[90]; (b) Schematic illustration of the charge/discharge behavior of high-entropy and superlattice-stabilized O3-type cathodes^[91]

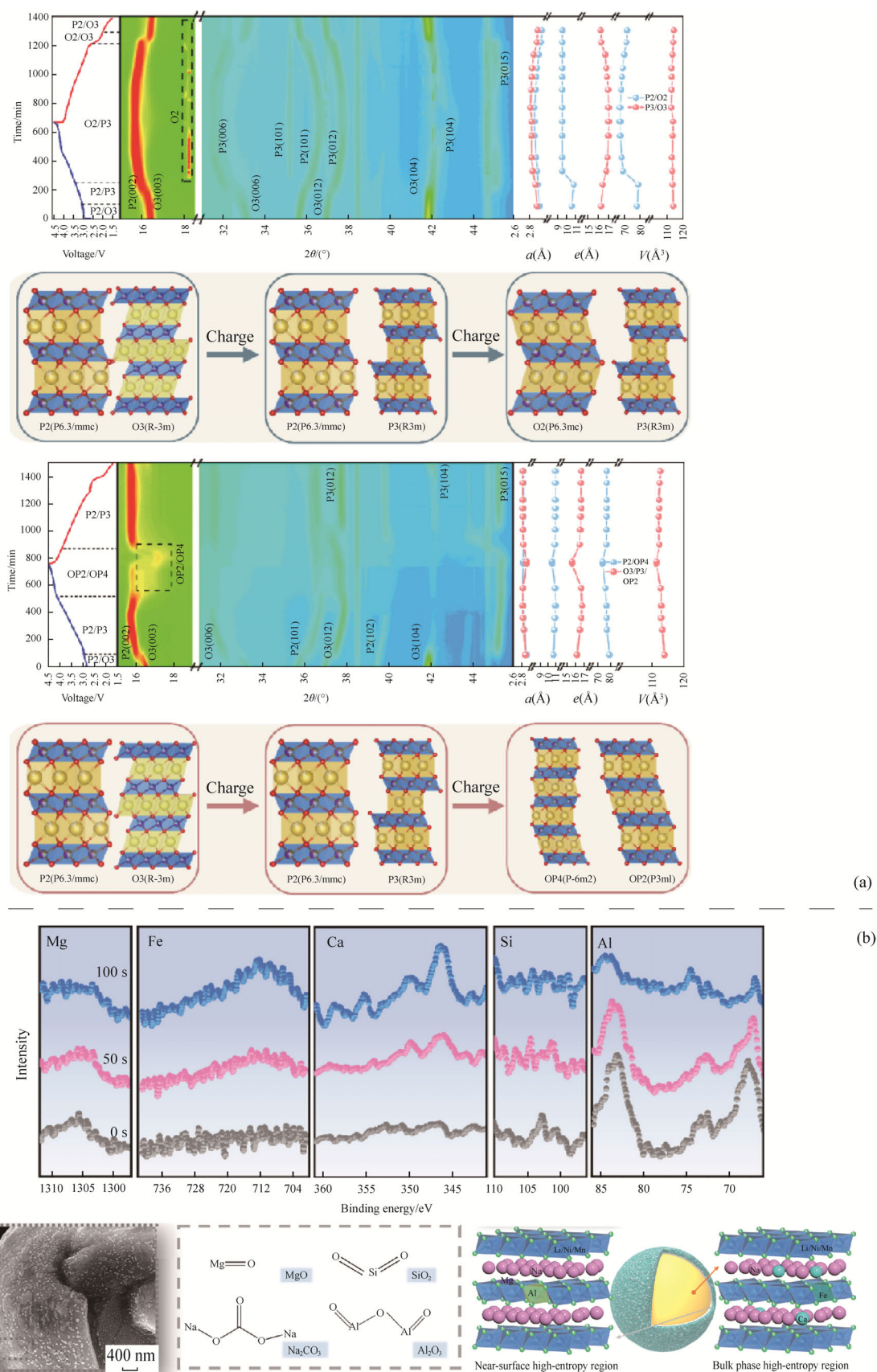


图 18 (a) NFM LNFMT 原位 XRD 谱及结构演变示意图^[92]; (b) HECM 从表面到体相的元素分布、形貌表征及结构示意图^[93]
 Fig. 18 (a) *In-situ* XRD patterns of NFM and LNFMT, along with a schematic illustration of the structural evolution^[92]; (b) Elemental distribution from surface to bulk, morphological characterization, and a schematic representation of the structure of HECM^[93]

除超晶格结构与高熵效应的结合, 还可以在高熵材料中设计双相正极, 进一步提高性能。例如 Zhou 等^[90]报道了一种双相高熵正极材料 $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.1}$, 该材料具有良好的初始库仑效率、倍率和循环性能。原位结构分析表明, 通过改变烧结温度可以调节 P2/O3 比率以调控双相比比例。合成的高熵氧化物的 P2/O3 比为 23%:77% (质量分数) 时可达 97.6% 的高初始库仑效率, 在电流密度为 $800\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时具有 $86.7\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的优异的放电容量, 并且在 -40°C 至 50°C 的宽温度范围内具有可观的容量保持能力。此外, $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.1}$ 正极材料与硬碳组成的全电池表现出 $268.3\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的能量密度。实验和计算相结合的研究表明, 由于独特的 P2/O3 双相结构及高熵效应, $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.1}$ 正极材料具有可逆的结构演化、快速的 Na^{+} 扩散动力学和较低的扩散能垒, 获得了性能优异的高熵正极材料。同时, Hao 等^[92]也根据构型熵调整策略, 设计了具有良好可逆容量和高倍率性能的创新型高熵 P2/O3- $\text{Na}_{0.85}\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ (LNFMT) 双相氧化物正极材料, 其独特结构不仅增强了阴离子活性、减缓了过渡金属在高电压下的迁移, 而且有效抑制了充放电过程中不可逆氧的形成。高熵效应有利于 Li^{+} 向 Na 层迁移, 形成阻碍 Fe^{3+} 移动的伪四面体结构; 且由于 Ti 元素的存在可形成 Ti—O 键, 确保了过渡金属层的内部凝聚力, 增强了脱嵌/嵌入过程中的结构稳定性。结果表明: LNFMT 在 $1.5\sim 4.5\text{ V}$ 时有效抑制了不良的 P2-O2 相变, 在 0.2 C 下循环 100 次后容量保持率超过 70%, 在 $2.0\sim 4.2\text{ V}$ 下循环 150 次后容量保持率高达 94.23%, 在 10 C 下放电容量高达 $116\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 展示出了优越的倍率性能。

除上述改性手段, 还可选择在高熵材料基础上结合元素的偏析以获得高性能正极材料, 例如 Feng 等^[93]基于元素从表面到体相的自偏析, 用钢渣掺杂多种有效元素 (Mg、Al、Si、Fe、Ca) 制备了多元素梯度掺杂的高熵正极。高温煅烧过程中 Fe、Si、Ca、Mg 的自偏析现象, 使得高熵正极具有从表面到体相的多元素梯度掺杂的特点。近表面高熵区的 Na—O—Mg 构型持续激发阴离子氧化还原活性, 减少 TM 的溶解和表面裂纹的产生。原位电化学质谱显示高强度的 Al—O 键合有效地提高了晶格氧的可逆性, 抑制了高电压下氧的释放, 且 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 提供了大量电荷补偿, 因此, 正极半电池在

$4.0\sim 4.5\text{ V}$ 范围内显示出 $24\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的稳定容量。体相高熵区 Ca^{2+} 作为“支柱”, 有效缓解了脱钠过程中 O—O 静电斥力, 破坏了 Na^{+} /空位有序跃迁, 提高了动力学性能 (在 $1000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下容量表现为 $90\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)。此外, DFT 计算证明, 基于协同效应的熵稳定性在循环过程中建立了更稳定的结构框架, 这项工作不仅加深了人们对多元素梯度掺杂制备高熵氧化物的认识, 而且为废弃物钢渣的循环利用提供了一条新的途径。

然而, 目前钠离子电池高熵正极材料的研究还缺乏全面深入的探讨, 尤其是对于高熵效应缺乏理论基础, 因此, 迫切需要广泛的研究和探索, 为提高高熵钠离子电池正极的性能和扩大其应用提供实质性的支撑。

4 结论与展望

本文着重介绍了钠离子电池层状氧化物正极材料的巨大潜力, 针对掺杂改性手段进行了一定的概述, 总结和梳理了多种掺杂元素对钠离子电池层状氧化物正极材料结构和电化学性能的影响, 并对掺杂后的晶体与电子结构的演变进行了详细的说明。

经过全面的统计分析, 发现每种元素的掺杂都会针对性地影响钠离子电池层状氧化物正极材料以下几个性能指标: 容量、倍率性能、长期循环性及结构稳定性等。非电化学活性金属元素的掺杂虽然会稳定正极结构, 但其元素的掺杂会占据晶格位点, 导致活性位点减少, 从而引起容量的降低 (如 Mg 掺杂使层状氧化物层间距增大, 活性位点减少); 而电化学活性元素的掺杂虽然在充放电过程中可同步发生氧化还原反应, 从而提高正极材料容量, 但其元素的掺入会改变原正极材料的电子云分布, 导致电子结构无序, 影响电子的局域化和离域化程度, 同时会改变晶格参数, 产生额外的晶格应力 (如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等掺杂离子半径与主体晶格离子不同, 导致晶格畸变)。晶体结构的变化与电子云分布的改变都将导致材料在循环中出现裂纹和粉化的问题, 影响了结构的稳定性。

掺杂策略可能导致材料出现复杂的相结构演变 (如不同相之间的共存和相互转化), 这增加了正极材料的结构表征及性能解析的难度。例如, 在一些高熵掺杂体系中, 多种元素的协同作用可能引发复杂的相变过程, 如 O3-P3 相变的延迟和可逆性变化, 这对材料的循环稳定性和容量保持率产生影响。同时, 掺杂元素的引入可能会导致材料微观结构的不

均匀性, 如元素的偏析和聚集, 影响离子的扩散和电荷转移过程, 从而影响正极材料的整体性能。长期循环过程中, 部分掺杂元素会在循环过程中发生迁移或聚集, 导致材料的结构被破坏, 从而使得性能衰减。尽管目前对掺杂改性的研究取得了一定的进展, 但在多元素掺杂体系中, 元素之间的协同效应是提高材料性能的关键, 但协同效应的具体机制仍有所欠缺, 需要进一步研究, 揭示元素之间的相互作用和协同机制, 以更好地指导材料的设计和开发。因此, 在进行掺杂改性策略时, 优化掺杂元素组合的选择极其重要, 根据材料的需求选择合适的元素, 避免使用对结构和性能影响大的元素; 同时, 合理设计掺杂参数, 控制掺杂元素的浓度及分布, 减少晶格畸变和电子结构无序化的影响, 可以采用梯度掺杂、共掺杂等策略调控掺杂元素的分布。

此外, 掺杂改性手段的制备工艺并不固定, 例如, 共沉淀法、溶胶-凝胶法、固相法、熔盐法、燃烧法等, 多种可供选择的制备方法也给掺杂改性策略带来了一定的灵活性。因此, 优化不同掺杂元素的掺杂工艺将会最大限度地减少相应掺杂元素对钠离子电池性能的不利影响, 从而在相似掺杂水平下获得更有利的性能。

对于正极材料改性, 最为重要的便是在改善循环稳定性的同时能降低对特定性能的影响。由于不可逆的相变和 Na^+ /空位排序, 离子掺杂在改善层状氧化物正极材料的循环稳定性方面显示出很大的潜力, 但是大多数元素掺杂策略都是在牺牲特定性能的情况下实现更好的循环稳定性, 往往降低了正极材料的能量密度。因此, 需要将更多的研究工作集中于全方位改善正极材料性能, 高熵设计便是一种很有希望的改性策略, 因此, 也是未来发展的一大方向。但高熵正极材料的制备复杂度较高且其合成过程依赖高温($>800\text{ }^\circ\text{C}$)与长时间退火, 量产可行性面临挑战, 其合成通常需要精确控制多种元素的比例和反应条件, 这无疑增加了制备难度及成本。此外, 掺杂元素本身的成本也会对材料的商业化应用产生影响, 例如, 稀有元素的掺杂会导致成本增加, 限制了高熵材料的大规模生产和应用。因此, 在未来的研究中, 还需要进一步探索高效、低能耗、低成本的合成技术, 优选使用低成本元素(如 Fe、Mn 替代 Co), 另外, 还可以结合计算学优化元素组合, 减少试错成本, 以满足规模化制备的需求。

掺杂改性策略在给正极材料性能带来改进的同时仍不可忽略现实性问题, 如进一步设计低成本的

氧化物正极。首先, 钠离子电池正极材料的能量密度本身便低于锂离子电池正极材料, 因此, 需要更注重钠离子电池正极材料的成本问题以提高商业竞争力; 其次, 对于掺杂改性策略需要更为注重综合策略协同作用的探索, 结合不同优势的改性策略组合搭配成综合策略, 可以在很大程度上增强正极材料的综合电化学性能, 如掺杂改性策略结合包覆改性手段可以进一步改善综合性能。为了更好地指导高性能层状氧化物正极材料的未来发展, 迫切需要进一步调研清楚协同效应的潜在机制。

总之, 针对钠离子正极材料必不可少的任务是继续开发先进的改性技术, 以解决正极材料所面临的问题。首先, 支持并鼓励更多的基础性研究以提供更深入的见解; 其次, 研究应更注重综合策略研发, 该策略可同时解决高能量密度、高稳定性及长循环性能的挑战。本文期望能为从事掺杂改性材料和层状氧化正极材料的研究人员提供有价值的参考, 也期待能有更多研究人员从事掺杂改性方面的进一步研究, 加快钠离子电池正极的商业化进程。

参考文献:

- [1] 张凯, 徐友龙. 钠离子电池锰酸钠正极材料研究进展与发展趋势[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(1): 86–110.
ZHANG Kai, XU Youlong. Energy Storage Sci Technol, 2023, 12(1): 86–110.
- [2] ZHANG Q M, WANG Y Z, DENG Q, et al. *In situ* and real-time monitoring the chemical and thermal evolution of lithium-ion batteries with single-crystalline Ni-rich layered oxide cathode[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(18): e202401716.
- [3] ZHANG Q M, CHU Y Q, WU J X, et al. Mitigating planar gliding in single-crystal nickel-rich cathodes through multifunctional composite surface engineering[J]. Adv Energy Mater, 2024, 14(12): 2303764.
- [4] ZHANG Q M, DENG Q, ZHONG W T, et al. Tungsten boride stabilized single-crystal $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode for high energy density lithium-ion batteries: Performance and mechanisms[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(27): 2301336.
- [5] 陈飞江. 钠离子电池层状正极材料研究进展[J]. 山东化工, 2024, 53(2): 115–117.
CHEN Feijiang. Shandong Chem Ind, 2024, 53(2): 115–117.
- [6] 李易涵, 罗露芳, 徐秋莹, 等. 钠电池层状过渡金属氧化物正极材料[J]. 化学通报, 2024, 87(11): 1261–1272.
LI Yihan, LUO Lufang, XU Qiuying, et al. Chemistry, 2024, 87(11): 1261–1272.
- [7] 钟卓奎, 史世和, 陈旭. 钠离子电池过渡金属氧化物的研究进展[J]. 企业科技与发展, 2022(9): 36–40.
ZHONG Zhuokui, SHI Shihe, CHEN Xu. Sci Tech Dev Enterp, 2022(9): 36–40.
- [8] 高士元, 张树祥, 薛胜凡, 等. 钠离子电池过渡金属氧化物正极材料研究进展[J]. 电源技术, 2024, 48(5): 792–805.
GAO Shiyuan, ZHANG Shuxiang, XUE Shengfan, et al. Chin J Power Sources, 2024, 48(5): 792–805.

- [9] HE M Y, LIU S M, WU J T, et al. Review of cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Prog Solid State Chem*, 2024, 74: 100452.
- [10] KO G, JEONG S, PARK S, et al. Doping strategies for enhancing the performance of lithium nickel manganese cobalt oxide cathode materials in lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 60: 102840.
- [11] WU Z H, NI Y X, TAN S, et al. Realizing high capacity and zero strain in layered oxide cathodes via lithium dual-site substitution for sodium-ion batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(17): 9596–9606.
- [12] GABRIEL E, WANG P B, GRAFF K, et al. The role of Li doping in layered/layered $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ intergrowth electrodes for sodium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2025, 134: 110556.
- [13] YUAN Y L, WANG X, JIANG J C, et al. Li-doped layered $\text{Na}_{1.0}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ cathode with enhanced electrochemical performance for sodium-ion batteries[J]. *J Electron Mater*, 2023, 52(6): 3509–3516.
- [14] SU G Q, LI L J, SHI Z, et al. Boosting anionic redox through lithium doping in P2-layered cathode for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 608: 155097.
- [15] YANG L F, LI X, LIU J, et al. Lithium-doping stabilized high-performance P2- $\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.18}\text{Fe}_{0.12}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ cathode for sodium ion batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(16): 6680–6689.
- [16] LI L J, SU G Q, LU C, et al. Effect of lithium doping in P2-Type layered oxide cathodes on the electrochemical performances of Sodium-Ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2022, 446: 136923.
- [17] DING F X, WANG H B, ZHANG Q H, et al. Tailoring electronic structure to achieve maximum utilization of transition metal redox for high-entropy Na layered oxide cathodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(25): 13592–13602.
- [18] WAN H, LI S, ZHANG X L, et al. Magnesium mitigation behavior in P2-layered sodium-ion battery cathode[J]. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14(47): 10537–10544.
- [19] DONG M J, YANG M L, CHEN Z W, et al. Realizing high-capacity and low-strain manganese-based sodium cathode by regulating the doping sites of Mg with a post-doping approach[J]. *J Power Sources*, 2024, 623: 235391.
- [20] FENG J, LUO S H, WANG J C, et al. Stable electrochemical properties of magnesium-doped co-free layered P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ cathode material for sodium ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, 10(15): 4994–5004.
- [21] LUO X, HUANG Q, FENG Y M, et al. Constructing a composite structure by a gradient Mg^{2+} doping strategy for high-performance sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(46): 51846–51854.
- [22] DING Y J, DING F X, RONG X H, et al. Mg-doped layered oxide cathode for Na-ion batteries[J]. *Chin Phys B*, 2022, 31(6): 068201.
- [23] MISHRA R, PATEL A, TIWARI A, et al. Enhanced electrochemical performance of Mg-doped P2- $\text{Na}_{0.7}[\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.1}]\text{O}_2$ cobalt-free cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2024, 7(15): 6736–6745.
- [24] LIU X S, ZUO W H, ZHENG B Z, et al. P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$: Cost-effective, stable and high-rate sodium electrodes by suppressing phase transitions and enhancing sodium cation mobility[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(50): 18086–18095.
- [25] YANG Y, DENG H H, LIU L Y, et al. Suppressed O3–P3 phase transition of Cu/Fe/Mn-based layered oxides as cathode materials for high performance sodium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2024, 616: 235082.
- [26] ZHANG G H, LI J Y, FAN Y X, et al. Suppressed P2–P2' phase transition of Fe/Mn-based layered oxide cathode for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 51: 559–567.
- [27] LIU J F, QIN W C, YANG Z H, et al. Enhanced structural and cycling stability of O_3^- type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ cathode by Al replacement of Mn studied in half cell/full sodium-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 933: 167714.
- [28] 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[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(28): 3677–3680.
- [29] WEI T T, LI Y, CHEN Y H, et al. Synergistic activation of anionic redox through substitution strategy to design low-cost Co/Ni-free layered oxide cathode materials for high-performance Na-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2023, 474: 145844.
- [30] XU S W, CHEN H X, LI C, et al. Effect of Ti doping on the structural and electrochemical performance of O_3^- type $\text{Na}(\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 962: 171199.
- [31] AZAMBOU C I, TSOBNANG P K, OBIUKWU O O, et al. First-principles study of the titanium-doping effects on the properties of O_3^- type $\text{NaNi}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material for sodium-ion batteries[J]. *J Solid State Chem*, 2024, 335: 124705.
- [32] SHI S H, YANG B, BAI S W, et al. Ti-doped O_3^- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as high-performance cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Solid State Ion*, 2024, 411: 116554.
- [33] REN Q H, LI Y, LEI L L, et al. The critical role of titanium cation for the enhanced Na-ion layer spacing of O_3 layered oxide cathode materials[J]. *Mater Today Commun*, 2024, 39: 109284.
- [34] XIAO Q M, MAHMOODI S, GUO Z T, et al. Cathode material stability enhancement for layered manganese-based sodium-ion batteries by doping titanium[J]. *New J Chem*, 2023, 47(19): 9288–9296.
- [35] ZHANG X Y, CHEN H X, XU S W, et al. Zinc-substituted P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.23}\text{Zn}_{0.1}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ cathode with improved rate capability and cyclic stability for sodium-ion storage at high voltage[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 968: 172190.
- [36] YUAN L X, YANG X P, HUANG Q H, et al. Zinc doped P2-type layered cathode for high-voltage and long-life sodium ion batteries: Impacts of calcination temperature and cooling methods[J]. *J Solid State Electrochem*, 2024, 28(2): 535–544.
- [37] FANG D, FENG J M, LI J, et al. Using highly electronegative Zn to regulate the superlattice structure for the Na-ion layered oxide cathode with superior electrochemical performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(48): 55633–55643.
- [38] LIU P, ZHAN T T, CHEN X C, et al. Regulating phase stability of O_3^- Type-layered oxide cathode via Zn^{2+} substitution[J]. *J Phys Chem C*, 2023, 127(42): 20632–20639.
- [39] LIU Y, LIAO J H, TANG Z H, et al. Improved sodium storage performance of Zn-substituted P3- $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *J Electron Mater*, 2023, 52(2): 864–876.
- [40] XIONG W, LIU Z H, CHENG W J, et al. Facilitating the oxygen redox chemistry in O_3^- type layered oxide cathode material for sodium-ion batteries by Fe substitution[J]. *J Energy Chem*, 2025, 103: 59–67.
- [41] KIM H J, VORONINA N, YU J H, et al. Trade-off effect of Fe in earth-abundant P2-type sodium cathode materials: Transition metal

- dissolution and oxygen redox mechanism[J]. *Energy Storage Mater*, 2025, 74: 103924.
- [42] CAI C C, LI X Y, FAN H, et al. Moderate active Fe^{3+} doping enables improved cationic and anionic redox reactions for wide-voltage-range sodium storage[J]. *Carbon Neutrality*, 2024, 3(1): 4.
- [43] FENG J M, FANG D, YANG Z, et al. A novel P2/O3 composite cathode toward synergistic electrochemical optimization for sodium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2023, 553: 232292.
- [44] ZHANG Z S, LIU Y Q, LIU Z X, et al. Dual-strategy of Cu-doping and O_3 biphasic structure enables Fe/Mn-based layered oxide for high-performance sodium-ion batteries cathode[J]. *J Power Sources*, 2023, 567: 232930.
- [45] JIN Y, PENG Y H, LI Y B, et al. Cu doping in TM ordered and disordered layered oxides for Sodium-Ion Batteries: Electrochemical Properties, structure evolution and Cu-ion migration[J]. *Chem Eng J*, 2024, 495: 152788.
- [46] ZHANG H X, WU L R, WANG H R, et al. Stabilizing oxygen redox reaction in phase-transition-free P2-type Co/Ni-free cathode via Cu doping for sodium-ion batteries[J]. *Sci China Mater*, 2024, 67(11): 3629–3636.
- [47] PENG X, ZHANG H Y, YANG C S, et al. Promoting threshold voltage of $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ with Cu^{2+} cation doping toward high-stability cathode for sodium-ion battery[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2024, 659: 422–431.
- [48] CHEN Z R, JIAO R X, LIU H, et al. Coupling the electronic distribution and oxygen redox potential via Cu substitution of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2024, 12(2): 816–825.
- [49] 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[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(24): 15439–15448.
- [50] 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[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 2256.
- [51] MATSUI M, MIZUKOSHI F, IMANISHI N. Improved cycling performance of P2-type layered sodium cobalt oxide by calcium substitution[J]. *J Power Sources*, 2015, 280: 205–209.
- [52] ZHENG L T, BENNETT J C, OBROVAC M N. Stabilizing NaCrO_2 by sodium site doping with calcium[J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(10): A2058–A2064.
- [53] YU T Y, KIM J, HWANG J Y, et al. High-energy $\text{O}_3\text{-Na}_{1-2x}\text{Ca}_x[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ cathodes for long-life sodium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(27): 13776–13786.
- [54] SHI Q H, QI R J, FENG X C, et al. Niobium-doped layered cathode material for high-power and low-temperature sodium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 3205.
- [55] YUAN T, LI S Q, SUN Y Y, et al. A high-rate, durable cathode for sodium-ion batteries: Sb-doped O_3 -Type Ni/Mn-based layered oxides[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 18058–18070.
- [56] SONG X B, LIU R N, JIN J T, et al. Unraveling the functioning mechanism of fluorine-doping in Mn-based layered oxide cathodes toward enhanced sodium-ion storage performance[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 69: 103377.
- [57] WANG H, ZHOU L F, CHENG Z Y, et al. Recent advances on F-doped layered transition metal oxides for sodium ion batteries[J]. *Molecules*, 2023, 28(24): 8065.
- [58] LIU K, TAN S S, MOON J, et al. Insights into the enhanced cycle and rate performances of the F-substituted P2-type oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(19): 2000135.
- [59] ZHOU C J, YANG L C, ZHOU C G, et al. Fluorine-substituted $\text{O}_3\text{-NaNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.3}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ cathode with improved rate capability and cyclic stability for sodium-ion storage at high voltage[J]. *J Energy Chem*, 2021, 60: 341–350.
- [60] GUO Y J, WANG P F, NIU Y B, et al. Boron-doped sodium layered oxide for reversible oxygen redox reaction in Na-ion battery cathodes[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 5267.
- [61] WANG X, DONG X P, FENG X C, et al. In-plane BO_3 configuration in P2 layered oxide enables outstanding long cycle performance for sodium ion batteries[J]. *Small Methods*, 2023, 7(1): e2201201.
- [62] CUI X L, WANG S M, YE X S, et al. Insights into the improved cycle and rate performance by ex-situ F and in situ Mg dual doping of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 1153–1164.
- [63] ZHOU P F, ZHANG J, CHE Z N, et al. Insights into the enhanced structure stability and electrochemical performance of $\text{Ti}^{4+}/\text{F}^-$ Co-doped $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ cathodes for sodium ion batteries at high voltage[J]. *J Energy Chem*, 2022, 67: 655–662.
- [64] LIU Z B, ZHOU C J, LIU J, et al. Phase tuning of $\text{P2/O}_3\text{-type}$ layered oxide cathode for sodium ion batteries via a simple Li/F co-doping route[J]. *Chem Eng J*, 2022, 431: 134273.
- [65] ZHANG Y X, LIU G Q, SU C, et al. Study on the influence of Cu/F dual-doping on the Fe–Mn based compound as cathode material for sodium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2022, 536: 231511.
- [66] FAN Y, YE X C, YANG X F, et al. Zn/Ti/F synergetic-doped $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ for sodium-ion batteries with high energy density[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(7): 3608–3615.
- [67] DONG X P, WANG X, LU Z X, et al. Construction of Cu–Zn Co-doped layered materials for sodium-ion batteries with high cycle stability[J]. *Chin Chem Lett*, 2024, 35(5): 108605.
- [68] YAN M M, XU K, CHANG Y X, et al. Cu/Ti co-doping boosting P2-type Fe/Mn-based layered oxide cathodes for high-performance sodium storage[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 651: 696–704.
- [69] ANILKUMAR A, NAIR N, NAIR S V, et al. Tailoring high Na content in P2-type layered oxide cathodes via CuLi dual doping for sodium-ion batteries[J]. *J Energy Storage*, 2023, 72: 108291.
- [70] DONG T C, TANG X L, HASSAN M M, et al. Achieving stable cycling performance in a P2-type layered oxide cathode through a synergic Li/Zn doping for sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(36): 47378–47386.
- [71] FENG S, ZHENG C J, SONG Z Y, et al. Boosting fast ionic transport and stability of $\text{O}_3\text{-NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode via Al/Cu synergistically modulating microstructure for high-rate sodium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2023, 475: 146090.
- [72] NI W H, DING Q, ZHENG W H, et al. A W/Al Co-doped $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ cathode material for enhanced sodium-ion storage[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(47): 64725–64735.
- [73] FU H W, WANG Y P, FAN G Z, et al. Synergetic stability enhancement with magnesium and calcium ion substitution for Ni/Mn-based P2-type sodium-ion battery cathodes[J]. *Chem Sci*, 2022, 13(3): 726–736.
- [74] CAI Z F, WANG S, TAO M Q, et al. Construction of environmental-stable and high-rate layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *J Energy Storage*, 2023, 74: 109391.

- [75] WANG X Z, ZUO Y T, QIN Y B, et al. Fast Na⁺ kinetics and suppressed voltage hysteresis enabled by a high-entropy strategy for sodium oxide cathodes[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(24): e2312300.
- [76] SUN Z, WANG Y, YANG T, et al. Constructing low-strain cation storage via high-entropy doping to stabilize layered oxide cathodes for advanced sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2025: 2502861.
- [77] ZHAO C L, DING F X, LU D Y, et al. High-entropy layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(1): 264–269.
- [78] YE H J W., CHEN S K., LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299–303.
- [79] GAO H, LI J Y, ZHANG F, et al. Revealing the potential and challenges of high-entropy layered cathodes for sodium-based energy storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(20): 2304529.
- [80] HUANG Z F, WANG S J, GUO X, et al. High-entropy layered oxide cathode materials with moderated interlayer spacing and enhanced kinetics for sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(50): e2410857.
- [81] JOSHI A, CHAKRABARTY S, AKELLA S H, et al. High-entropy co-free O₃-type layered oxyfluoride: A promising air-stable cathode for sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(51): e2304440.
- [82] DU X Y, MENG Y, YUAN H Y, et al. High-entropy substitution: A strategy for advanced sodium-ion cathodes with high structural stability and superior mechanical properties[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 56: 132–140.
- [83] WALCZAK K, PLEWA A, GHICA C, et al. NaMn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Ti_{0.2}O₂ high-entropy layered oxide—experimental and theoretical evidence of high electrochemical performance in sodium batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 47: 500–514.
- [84] WANG Z Q, FANG L, FU X G, et al. A Ni/Co-free high-entropy layered cathode with suppressed phase transition and near-zero strain for high-voltage sodium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2024, 480: 148130.
- [85] ZENG Z Y, ABULIKEMU A, ZHANG J K, et al. High-entropy O₃-type cathode enabling low-temperature performance for sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 128: 109813.
- [86] WANG H J, GAO X, ZHANG S, et al. High-entropy Na-deficient layered oxides for sodium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(13): 12530–12543.
- [87] CAI T X, CAI M Z, MU J X, et al. High-entropy layered oxide cathode enabling high-rate for solid-state sodium-ion batteries[J]. *Nano Micro Lett*, 2023, 16(1): 10.
- [88] DING F X, ZHAO C L, XIAO D D, et al. Using high-entropy configuration strategy to design Na-ion layered oxide cathodes with superior electrochemical performance and thermal stability[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(18): 8286–8295.
- [89] LIU Z G, LIU R X, XU S, et al. Achieving a deeply desodiated stabilized cathode material by the high entropy strategy for sodium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(29): e202405620.
- [90] ZHOU P F, CHE Z N, LIU J, et al. High-entropy P2/O3 biphasic cathode materials for wide-temperature rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 57: 618–627.
- [91] YAO L B, ZOU P C, WANG C Y, et al. High-entropy and superstructure-stabilized layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(41): 2201989.
- [92] HAO D B, ZHANG G Y, NING D, et al. Design of high-entropy P2/O3 hybrid layered oxide cathode material for high-capacity and high-rate sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 125: 109562.
- [93] FENG J M, LIU Y, FANG D, et al. Reusing the steel slag to design a gradient-doped high-entropy oxide for high-performance sodium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2023, 118: 109030.

Research Progress on Doping Modification Strategy of Layered Oxide Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries

CAO Wendong, ZHOU Dan

(Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Extended Abstract

Sodium-ion batteries (SIBs) have emerged as a research hotspot in electrochemical energy storage due to their abundant raw material resources and low cost. As a critical battery component, cathode materials directly govern the energy density and dictate the cycling stability and safety of batteries. Consequently, in-depth research and development of high-performance cathode materials are pivotal to advancing SIBs and enhancing their electrochemical properties. The existing research efforts predominantly focus on several categories of SIBs cathode materials, *i.e.*, layered oxides, polyanionic compounds, and Prussian blue analogues (PBAs). Among these, layered oxide cathodes exhibit structural similarities to their lithium-ion battery counterparts, demonstrating significant advantages in energy density. Their high theoretical specific capacity enables the realization of high-energy-density batteries. Moreover, these materials (*i.e.*, Na_xTMO₂, where TM denotes transition metal) combine low-cost synthesis with facile manufacturability, aligning with future development trends. Thus, layered oxides represent the existing core cathode system for SIBs and a primary focus on future research endeavors.

Layered oxides in sodium-ion batteries undergo complex phase transitions during charge/discharge cycles due to Na⁺ intercalation/deintercalation, resulting in electrochemical performance degradation. Furthermore, electrostatic interactions between Na⁺—Na⁺ and Na⁺—TMⁿ⁺ ions trigger the formation of Na⁺/vacancy ordering, which alters in-plane Na⁺ diffusion mechanisms and imposes elevated diffusion energy barriers. These phenomena ultimately diminish the energy density of cathode materials. It should

be noted that such phase transitions predominantly occur at high voltage ranges. This approach sacrifices specific capacity and consequently compromises overall battery performance, while restricting the cutoff voltage can suppress phase transitions. Elemental doping thus emerges as an effective strategy for mitigating high-voltage phase transitions. Doping significantly enhances key electrochemical metrics including cycling stability and rate capability *via* regulating complex phase evolution, eliminating Na^+ /vacancy ordering, and optimizing Na^+ transport kinetics. Despite substantial recent advancements in doping modification research for layered oxide cathodes, a systematic review of this domain remains notably absent.

This review categorizes ion doping into metallic and non-metallic elements based on dopant types. Introducing trace dopant ions (*i.e.*, Cu^{2+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , F^- , *etc.*) into the layered oxide cathode matrix enables partial or complete substitution at transition metal sites, sodium sites, or oxygen sites within Na_xTMO_2 . This modification alters chemical bonding configurations and bond strength, thereby modulating interlayer distances in transition metal slabs. Consequently, it optimizes the crystalline and electronic structures of the material, suppresses Na^+ /vacancy ordering and structural phase transitions during charge/discharge cycles, and ultimately enhances cycling stability.

Nevertheless, studies reveal that most single-element doping strategies exhibit inherent limitations, typically enhancing either specific capacity or cycling stability individually, with few elements capable of holistically optimizing overall performance. Consequently, multi-element doping emerges as an essential approach for superior cathode enhancement, predominantly employing co-doping of electrochemically active and inactive elements to achieve synergistic performance gains. Although this strategy outperforms conventional single-element doping in comprehensive property enhancement, the modification efficacy of simplistic elemental combinations remains constrained and highly sensitive to doping ratios. Thus, high-entropy layered oxides are synthesized either by doping low/medium-entropy oxide frameworks or *via* direct synthesis to harness combined high-entropy effect and doping modification effect for the breakthrough performance.

Studies confirm that the incorporation of multiple elements in high-entropy layered oxides substantially increases a lattice disorder and reduces the Gibbs free energy, thereby enhancing structural stability and suppressing phase transitions. Furthermore, the high-entropy effect facilitates ion diffusion through lowered migration energy barriers, elevates ionic conductivity, and ultimately improves rate capability and long-term cycling stability. This design strategy achieves a synergistic enhancement across multiple performance metrics.

Summary and Prospects Systematic statistical analysis reveals that distinct doping elements exert element-specific regulatory effects on the key performance metrics of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries (*i.e.*, capacity, rate capability, long-cycle stability, and structural integrity). Electrochemically inactive dopants enhance structural stability at the expense of reducing the number of redox-active sites due to lattice occupation, leading to capacity decay. Conversely, electrochemically active dopants improve capacity through redox reactions yet modify electron cloud distribution (*i.e.*, exacerbating electronic disorder and altering localization/delocalization behavior), concurrently inducing lattice distortion and additional stress that compromise structural stability. Consequently, synergistic modification strategies integrating high-entropy design with doping effects emerge as a pivotal approach to transcend comprehensive performance limitations. However, this strategy confronts triple challenges, *i.e.*, 1) synthesis requiring prolonged high-temperature annealing with precise multicomponent stoichiometric control, significantly amplifying manufacturing complexity and cost; 2) cost escalation from precious/rare-earth dopants restricting industrial scalability; and 3) insufficient mechanistic understanding of the synergistic interactions between dopant elements. A future research must prioritize developing low-cost facile synthesis techniques, advancing computational materials science-guided elemental combination optimization, and elucidating multiscale synergistic mechanisms, thereby establishing definitive composition–structure–property relationships to direct targeted fabrication of high-performance materials.

Keywords sodium-ion batteries; cathode materials; layered oxides; doping modification