

钠离子电池层状正极材料相变机制及改性策略

白娟^{1,2}, 牛磊^{1,2*}, 蔡星鹏^{1,2}, 赵冬妮^{1,2,3}, 张宁霜^{1,2,3}

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050;

2. 甘肃省低碳能源化工重点实验室, 甘肃 兰州 730050;

3. 新能源产业废弃物资源化与固废材料工程研究中心, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 系统分析了 Na^+ 不可逆脱嵌、氧流失及 Na^+/H^+ 交换等导致相变的关键机理, 并综述了离子掺杂、复合结构设计、高熵调控及微观结构优化等提升材料稳定性的改性策略, 旨在为开发高性能层状钠电正极材料提供理论参考与实践指导。

关键词: 钠离子电池; 层状氧化物; 正极材料; 相变机制; 结构稳定性; 改性策略

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)10-0074-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.014

Phase transformation mechanism and modification strategies of layered cathode materials for sodium-ion batteries

BAI Juan^{1,2}, NIU Lei^{1,2*}, CAI Xing-peng^{1,2}, ZHAO Dong-ni^{1,2,3}, ZHANG Ning-shuang^{1,2,3}

(1. School of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Key Laboratory of Low Carbon Energy and Chemical Engineering of Gansu Province, Lanzhou 730050, China;

3. Gansu Province Engineering Research Center for Waste Resource Utilization and Waste Materials in New Energy Industry, Lanzhou 730050, China)

Abstract: This review systematically analyzes the key mechanisms behind these phase transitions, including irreversible Na^+ extraction/insertion, oxygen loss, and Na^+/H^+ exchange. Furthermore, it summarizes modification strategies for enhancing material stability, such as ion doping, composite structure design, high-entropy regulation, and microstructure optimization. The aim is to provide theoretical insights and practical guidance for the development of high-performance layered cathode materials for sodium-ion batteries.

Key words: sodium-ion battery; layered oxide; cathode material; phase transformation mechanism; structural stability; modification strategy

随着清洁能源需求增长, 锂离子电池面临锂资源稀缺与成本攀升的制约, 难以满足大规模储能需求。钠资源储量丰富、分布广泛且成本低廉, 钠离子电池因与锂电相似的工作原理, 成为极具潜力的替代储能体系, 近年来受到广泛关注^[1-2]。

作为钠离子电池规模化应用的关键, 正极材料研究备受关注。其中, 层状过渡金属氧化物 Na_xTMO_2 ($0 < x < 1$, TM = Co、Ni、Mn、Fe 等) 凭借原料易得、理论容量高 (150~220 mAh/g) 及工作电压高 (3.0~4.2 V vs Na^+/Na) 等优势, 被视为最具商业化潜力的体系^[3]。然而, 该材料仍面临空气稳定性差、充放电过程中不可逆相变以及 Mn^{3+} 引发的 Jahn-Teller 畸变等问题。其中, 不可逆相变危害尤

为突出, 不仅限制了可逆 Na^+ 含量、降低能量密度, 还会诱发材料结构破裂与副反应, 严重损害循环性能。

因此, 深入理解其相变机理对提升材料性能至关重要。本文将系统阐述结构演变与电化学性能的关联, 综述抑制相变的关键改性策略, 以推动该材料的研发与应用。

1 层状结构的类型

Na_xTMO_2 由 TMO_6 八面体层与层间 Na^+ 交替堆叠构成, 其结构按 Na^+ 配位环境 (O: 八面体, P: 棱柱形) 与氧堆垛周期分类^[4], 常见类型包括 O3、P2、O2 及 P3, 其中 O3 与 P2 型研究最为广泛 (图 1)。

收稿日期: 2025-12-22; 修回日期: 2026-07-28

基金项目: 甘肃省教育厅青年博士支持项目 (2025QB-030、2024QB-27)

作者简介: 白娟 (2000-), 女, 硕士, 研究方向为电化学储能技术, BaiJ1031@163.com; 牛磊 (1979-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为高功率密度储能材料, 通讯联系人, niulei@lut.edu.cn。

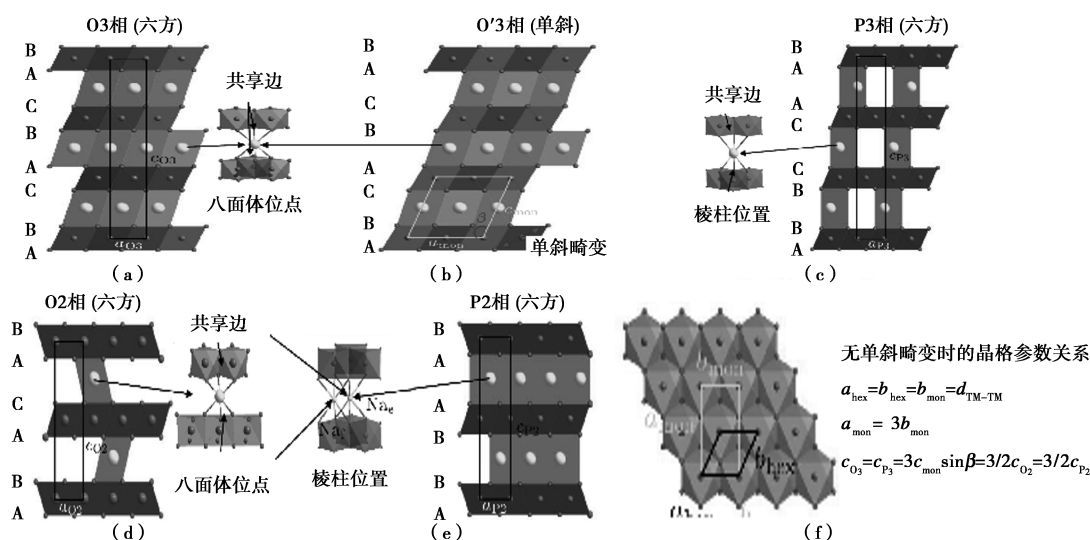


图 1 常见钠离子层状材料的晶体结构示意图

1.1 O3 型结构

O3 型属六方晶系(R3m), 氧离子为 ABCABC... 密堆(ccp), Na^+ 占据八面体位[图 1(a)]^[5]。初始 Na 含量高($x \approx 0.8 \sim 1.0$), 有利于提升能量密度, 但 Na^+ 扩散需经过“八面体四面体八面体”路径, 动力学较差。充放电中 TM 氧化态变化易诱发多步相变, 降低结构稳定性。除 O3 型外, Na_xTMO_2 部分材料会因 TM 的 Jahn-Teller 效应产生晶格畸变形成 O'3 (单斜, C2/m) [图 1(b)], P3 (六方, P63) [图 1(c)], O2 (六方, R3m) [图 1(d)] 等少见结构。

1.2 P2 型结构

P2 型属六方晶系(P63/mmc), 氧离子为 ABBA... 密堆(hcp), Na^+ 占据棱柱位(Naf 与 Nae 位有序排列)[图 1(e)]。层间距较大, Na^+ 扩散能垒低, 倍率性能好, 但初始 Na 含量较低($x \approx 0.6 \sim 0.7$)。高电压下易发生 P→O 相变, 引起层间滑移与结构收缩, 影响循环稳定性^[6]。

2 相变与结构劣化的核心机理

Na_xTMO_2 正极材料具有高比容量、高工作电压等优点, 但充放电过程中的结构相变始终是影响该材料长循环稳定性、制约规模化应用的关键因素。研究人员从不同角度对造成材料相变的原因进行了深入研究, 影响相变的多种核心机理如下。

2.1 Na^+ 不可逆脱出/嵌入机理

Na^+ 的不可逆脱出/嵌入是诱发 Na_xTMO_2 相变的核心机制。其本质在于材料结构对 Na^+ 脱嵌存在

一定的“适应性阈值”, 一旦超过该阈值, 即会出现位点稳定性下降和离子通道连通性破坏, 且这一过程随 Na^+ 脱出量和结构演变呈现不同特征。

以 O3 型结构为例(图 2), 充电电压高于约 3.8 V 时, 大量 Na^+ 脱出会导致 TM 氧化并发生半径收缩, 引起 TMO_6 八面体畸变。在此情况下, 部分 Na^+ 被迫进入高能的四面体间隙位点, 这些 Na^+ 后续极易提前脱出或难以回嵌, 从而触发不可逆相变^[7]。

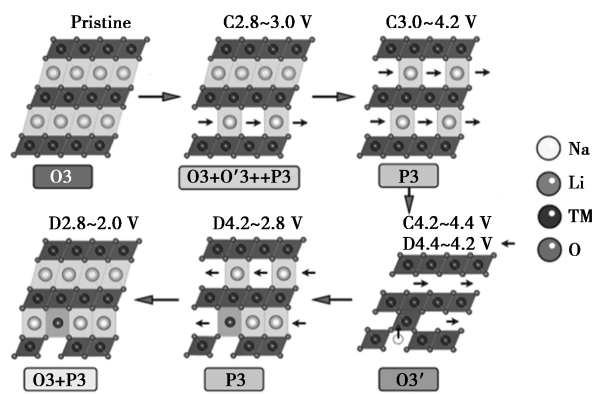


图 2 O3 型结构相变示意图

P2 型结构亦面临类似问题: 当 Na^+ 脱出量超过 50%, 层间静电支撑作用减弱, 引发 TMO_6 层发生滑移, 原有的棱柱形扩散通道发生变形。造成残留 Na^+ 在变形位点中难以脱出, 而脱出的 Na^+ 在重新嵌入时因晶格参数失配而产生局部应力的结果, 进一步造成 Na^+ 的不可逆损失和结构相变^[8]。

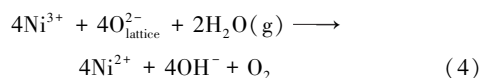
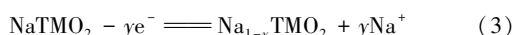
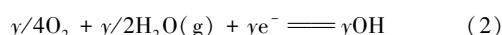
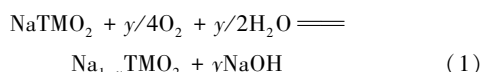
2.2 “氧不可逆流失”机理

晶格氧失配机理主要发生在 Na_xTMO_2 处于高电压或高活性氧环境中。其本质源于氧参与氧化还

原反应时,材料的结构稳定性被破坏,具体表现为“氧释放-配位失衡-结构相变”的逐步劣化过程。当 Na^+ 脱出量 > 60% 时, TM 为维持电荷平衡持续氧化至价态极限,此时晶格氧被迫氧化为 O_2 逸出,触发氧失配的第一步^[9];氧释放直接导致 TMO_6 层中 O^{2-} 配位数从 6 配位减至 4 配位, TM 失去稳定配位支撑,发生长程迁移,进入配位环境失配阶段;最终, TM 迁移打破原有的层状结构,逐步形成岩盐相,而岩盐相无连续的 Na^+ 扩散通道,其嵌入后易被缺陷束缚,造成不可逆损失,且该过程具有“不可逆累积性”—循环次数越多,氧失配程度越大,相变越彻底^[10]。

2.3 Na^+ 与 H^+ 交换机理

Na_xTMO_2 材料暴露在空气中时,表面易与 H_2O 、 CO_2 发生反应,生成绝缘产物并破坏晶体结构。相关离子交换机理如式(1)~(4)^[11]。



一方面,水分子可进入 TMO_6 层间,引发 Na^+ 与 H^+ 的交换反应,生成羟基化合物,导致层间距异常扩张,结构有序性下降;另一方面, CO_2 与材料表面的活性钠反应生成 Na_2CO_3 , 该产物不仅绝缘,还会在充放电过程中分解产生 CO_2 , 进一步加剧晶格氧流失。Zhang 等^[12]发现 $\text{O3-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 在空气中暴露 7 d 后,表面 Na_2CO_3 含量达 8%, 100 次循环后容量保持率从 78% 降至 52%。

2.4 其他影响机理

在 Na^+ 持续脱嵌过程中,层间静电斥力失衡会引起 TMO_6 八面体畸变,导致 O^{2-} 配位环境松动,减弱 TM 的配位束缚,从而促使 TM 发生迁移并伴随价态变化以实现电荷补偿。Liu 等^[13]研究表明, TM 的迁移会形成杂相或局部富集区,进一步阻塞 Na^+ 通道,加剧 Na^+ 的不可逆损失;同时, TM 迁出后会产生更多氧空位,促进晶格氧释放,形成“TM 迁移氧空位增多氧释放加剧相变加速”的连锁循环。在高倍率或低温条件下, Na^+ 脱嵌速率与 TM 价态变化不匹配,可能出现如 $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3.5+}$ 的“价态震荡”现象,加剧晶格无序并促进相变。

此外,实际使用的层状正极多为二次颗粒,不同颗粒的相变速率差异会导致晶界应力积累。当材料中应力超过断裂韧性时会诱发微裂纹,电解液渗入裂纹后与新鲜表面反应,生成副产物并破坏 Na^+ 传输路径,形成“应力裂纹副反应相变”的恶性循环。

综上, Na_xTMO_2 的相变是材料体相和表面发生了一系列氧化还原反应造成了不可逆的氧化、金属离子的变价、 Na^+ 的不可逆脱嵌等现象,从而导致材料结构退化,循环性能下降。因此,通过合适的改性策略抑制 Na_xTMO_2 的相变,是提高结构稳定性的关键。

3 改性策略

3.1 离子掺杂

离子掺杂是调控 Na_xTMO_2 正极材料晶格结构、抑制不可逆相变和增强结构稳定性的关键策略。根据掺杂类型可分为阳离子掺杂、阴离子掺杂及阴阳离子共掺杂,如图 3 所示。

TM 位掺杂主要通过引入高键能阳离子,增强 TM—O 键合,从而抑制 TMO_6 八面体畸变与 TM 迁移。如 Shen 等^[14]在 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ca}_{0.05}[\text{Ni}_{0.23}\square_{0.08}\text{Mn}_{0.69}]\text{O}_2$ 中引入 Ca^{2+} 与 TM 空位($\square$),形成强配位键,抑制二聚体形成与晶格氧流失;同时缓解晶格应力,使材料在 0.1 C 下循环 50 次后容量保持率达 87.1%。Na 位掺杂通过引入 Li^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 等“支撑离子”,扩大层间距以降低 Na^+ 扩散能垒,并抑制层间滑移。阴离子掺杂主要包括 F^- 、 Cl^- 等对 O 位的取代,或引入 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等聚阴离子,从“阻断氧流失”和“提供刚性骨架”2 方面抑制相变。Song 等^[15]在 $\text{NaNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 中进行 F^- 掺杂后,氧释放温度从 320℃ 提高至 380℃,循环 50 次后岩盐相含量从 30% 降至 8%。Wang 等^[16]在 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 中掺杂 PO_4^{3-} ,其刚性骨架使层间堆叠有序度提升 50%,即使 Na^+ 脱出量超过 60% 也未出现明显层间滑移,有效抑制了 $\text{P} \rightarrow \text{O}$ 相变引起的容量衰减。离子共掺杂能协同发挥不同离子的改性作用。Chen 等^[17]采用 Fe^{3+} 和 Cl^- 进行共掺杂,其中 Fe^{3+} 抑制 TMO_6 八面体畸变, Cl^- 阻断晶格氧释放,二者协同控制氧空位浓度,使材料在 100 次循环后相变产物仅占 5%,容量保持率提升 30%,且 Na^+ 扩散通道保持连续,未出现因相变导致的通道阻塞。

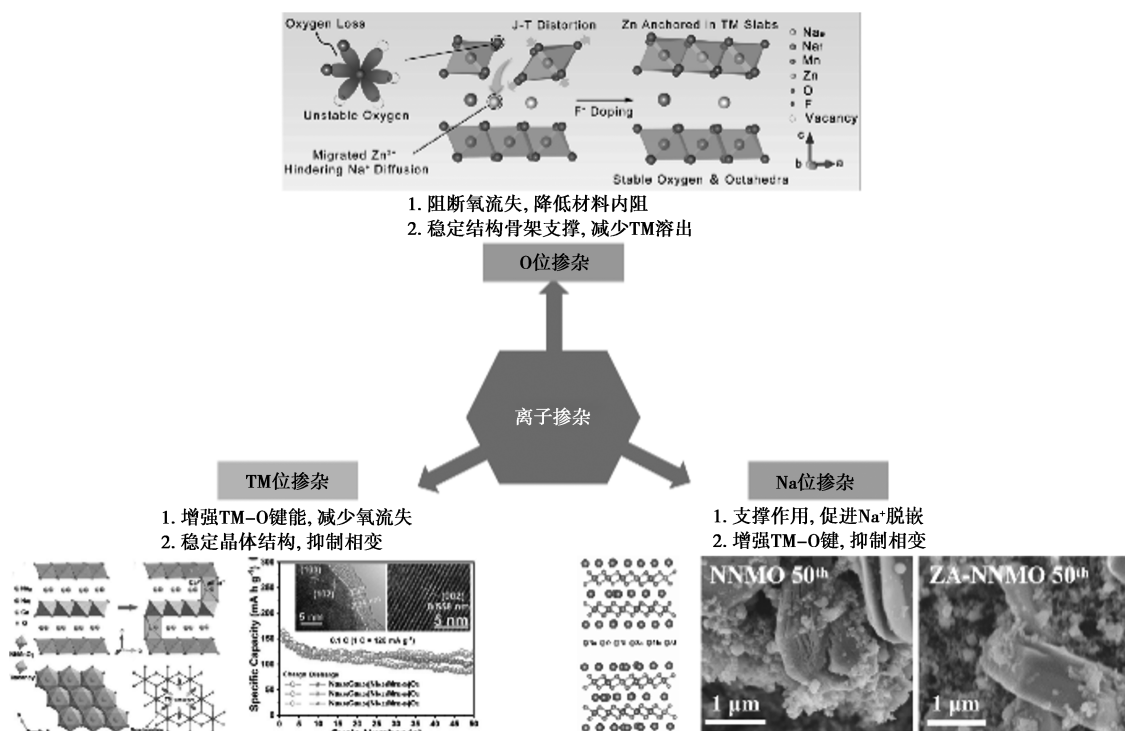


图3 不同元素种类的掺杂改性作用效果及机理

3.2 复合结构设计

复合结构设计通过构建多相协同的异质结构, 整合不同相的优势, 抑制单一相的相变与结构劣化, 主要包括 P/O 相复合、核壳结构及异质界面设计。

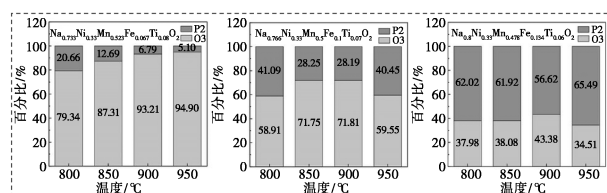
3.2.1 P/O 相复合结构

P/O 相复合是通过结合 P 型结构的高稳定性与 O 型结构的高容量特性, 实现性能互补的有效策略。例如, Cheng 等^[18]采用双相调控合成了 $\text{P2/O3-Na}_{0.766}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ (Com-NaNMFT) 复合材料, 其中 O3 相提供高初始容量, P2 相则有效抑制了层间滑移。如图 4(a) 所示, 材料的相比比例随煅烧温度可调; 原位 XRD 结果进一步证实了其高度可逆的相变过程[图 4(b)], 验证了该复合策略的可行性。Zhang 等^[19]则设计了 $\text{P3/O3-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{O}_2$ 复合结构, Ti^{4+} 的引入促进了 P3 与 O3 相的交错生长, 形成了连续的 Na^+ 扩散通道。该材料在 5 C 倍率下循环 2 000 次后, 容量保持率仍可达 68.7%。

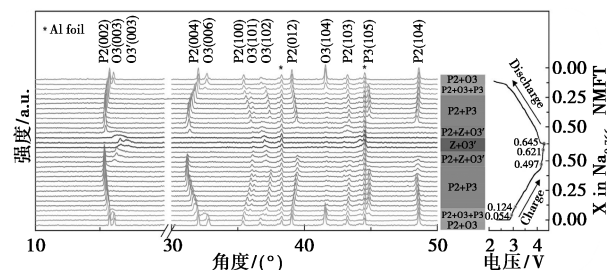
3.2.2 核壳结构

核壳结构通过将高容量材料作为核相、高稳定性材料作为壳层, 利用壳层阻挡电解液侵蚀并抑制氧流失, 从而保护内部核相的结构完整性。例如, Liang 等^[20]以 $\text{O3-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 为核、 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ 为壳, 通过温和湿化学法制备了核壳结构材料[图 4(c)]。P2 壳层提供了稳定的 Na^+ 扩散

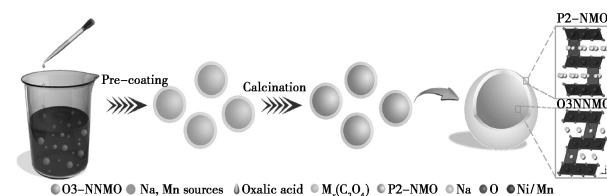
通道, 有效抑制了核相由 O3 向 P3 的转变。该材料与硬碳负极组装的全电池在 3 C 倍率下循环 200 次, 平均每圈容量衰减率仅为 0.07% [图 4(d)]。Lai 等^[21]则在 $\text{O3-NaLi}_{1/9}\text{Ni}_{2/9}\text{Fe}_{2/9}\text{Mn}_{4/9}\text{O}_2$ 表面包



(a) 材料中不同相比比例随煅烧温度的变化



(b) Com-NaNMFT 首次充放电过程中的原位 XRD 图



(c) 核壳结构材料合成示意图

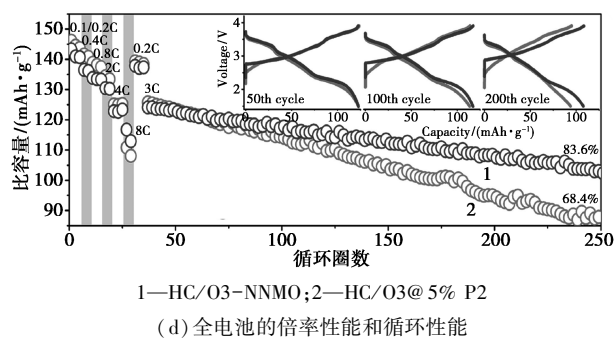


图 4 复合结构设计改性机理

覆 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ 层, 包覆层与基体形成了共格界面, 显著抑制了晶格氧流失与过渡金属溶解。该材料在循环 200 次后, 容量保持率达到 82.8%。

3.3 高熵调控

高熵调控通过引入 5 种以上过渡金属元素, 利用熵增效应稳定晶格结构, 有效抑制相变与离子迁移。高熵材料中高度无序的原子排列可缓冲晶格应力, 降低相变驱动力。如 Zhao 等^[22] 设计了 O3 型高熵材料 $\text{NaNi}_{0.12}\text{Cu}_{0.12}\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_2$, 多种金属离子的协同作用抑制了 TMO_6 八面体畸变, 材料在 0.1 C 下循环 500 次后容量保持率达 83%, 在 5 C 倍率下仍保持 80% 的容量。Ding 等^[23] 开发了 $\text{NaNi}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ 高熵材料, 其多组分设计扩大了 TMO_2 层间距[图 5(a)],

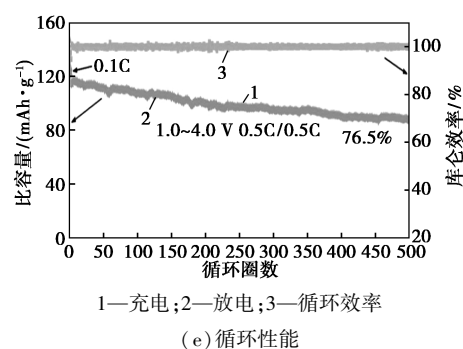
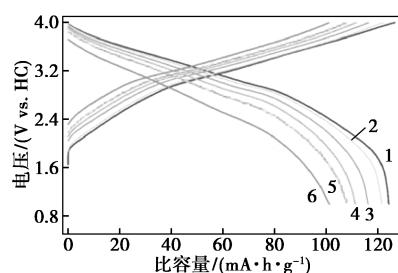
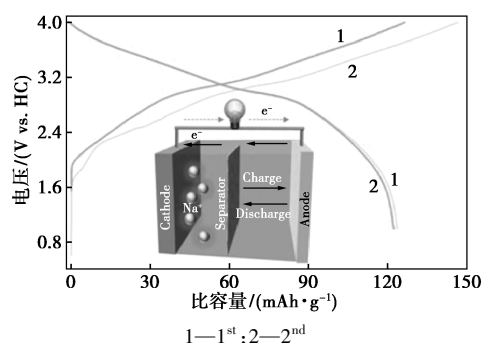
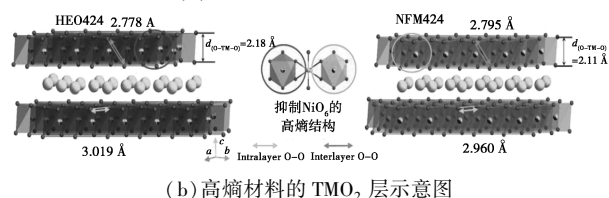
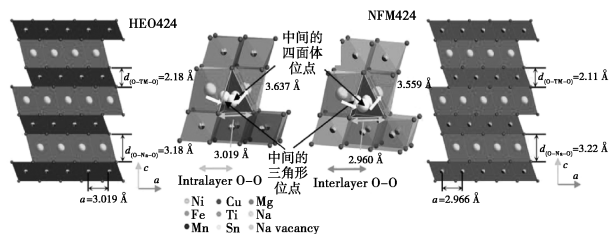


图 5 高熵调控改性机理及电化学性能

有利于 Na^+ 的传输; 同时减轻了 Ni^{3+} 的 Jahn-Teller 畸变[图 5(b)], 增强了结构对称性与骨架稳定性。该材料与硬碳负极匹配的全电池表现出优异的电化学性能[图 5(c)~(e)], 展现出良好的应用前景。

3.4 微观结构设计

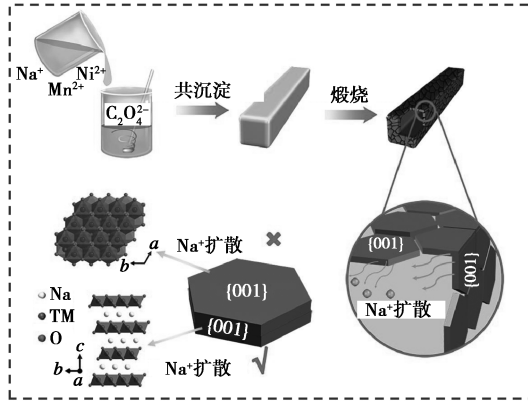
3.4.1 单晶化

单晶结构通过消除晶界, 有效缓解了循环过程中的应力集中, 从而显著提升了 Na_xTMO_2 材料的循环稳定性。相较于由纳米颗粒团聚而成的多晶材料, 单晶可从根本上抑制因晶界处裂纹产生与扩展导致的结构破碎。如 Hu 等^[24] 采用熔盐法合成了单晶 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 正极材料, 该结构不仅减少了晶界数量、抑制了高电压相变, 还表现出更低的电荷转移阻抗、更快的离子扩散速率及更高的反应可逆性。材料在 10 C 高倍率下容量仍达 72.3 mAh/g, 且恢复至 0.1 C 后容量可完全恢复; 与硬碳组装的全电池在 200 次循环后容量保持率达 89.7%。该方法为提升 Na_xTMO_2 在高电压下的结构稳定性提供了新思路。

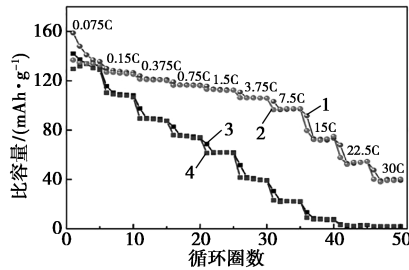
3.4.2 晶面调控

通过暴露高活性、高离子传导性的晶面, 可有效提升 Na_xTMO_2 的 Na^+ 扩散动力学并抑制相变。其中, $\{010\}$ 晶面是 Na^+ 脱嵌的主要通道, 增加其暴露

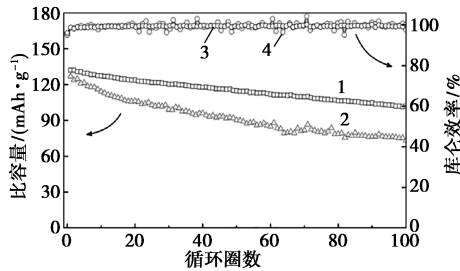
比例能够显著降低扩散能垒。Mao 等^[25]采用乙醇辅助共沉淀法,合成了一种 $\{010\}$ 晶面充分暴露且元素均匀分布的 $\text{O}3\text{-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 空心微棒[图 6(a)]。



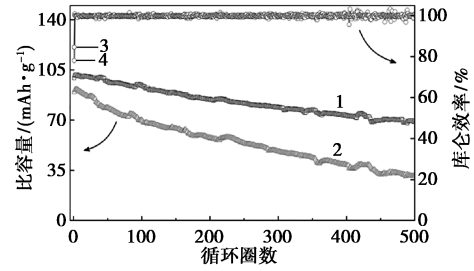
(a) $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的合成示意图



1—b-NNM 充电;2—b-NNM 放电;3—i-NNM 充电;
4—i-NNM 放电
(b) 倍率性能



1—b-NNM 放电容量;2—i-NNM 放电容量;
3—b-NNM 效率;4—i-NNM 效率
(c) 0.15 C 下的循环性能



1—b-NNM 放电容量;2—i-NNM 放电容量;
3—b-NNM 效率;4—i-NNM 效率
(d) 3.75 C 下的循环性能

图 6 晶面调控改性机理及电化学性能

该结构不仅缓解了 Na^+ 脱嵌过程中的体积应变,且开放的 $\{010\}$ 晶面促进了 Na^+ 快速传输,使材料表现出 133 mAh/g 的高可逆容量、优异的倍率性能[图 6(b)]、长循环稳定性[图 6(c)],并且在 3.75 C 下循环 500 次后容量保持率达 70.0% [图 6(d)]。此外,该设计有效抑制了不可逆相变,使中值电压在循环中保持稳定,与对照组相比衰退显著减小。

3.4.3 缺陷工程

研究表明,通过引入氧空位、 Na^+ 空位等点缺陷可有效提升 Na_xTMO_2 的综合性能。Ren 等^[26]通过调节热处理气氛 (O_2 、空气或 N_2),成功调控了 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ 异质结构层状氧化物中各相的组成比例,获得的异质结构由 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ (质量分数 55%)、 $\text{P}2\text{-Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ (40%) 和 $\text{O}3\text{-NaMnO}_2$ (5%) 三相组成,展现出优异的阴离子氧化还原活性,比容量高达 245 mAh/g,能量密度达 596 Wh/kg。异质界面提供了丰富的 Na^+ 脱嵌位点,而少量 $\text{O}3\text{-NaMnO}_2$ 的存在有效缓解了低电压下的 Jahn-Teller 畸变,增强了结构稳定性。该三相共存结构在比容量和循环性能方面均优于单一相材料。综上,几种改性方法效果对比如表 1 所示。

表 1 不同改性策略后的 Na_xTMO_2 性能对比

改性策略	材料	实际容量/(mAh·g ⁻¹)	容量保持率/%
离子掺杂 ^[15]	$\text{NaNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	185(25 mA/g, 1.8~4.3 V)	87.2(500 cycles)
离子掺杂 ^[16]	$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$	120(1 C, 2~4.0 V)	90(500 cycles)
复合结构设计 ^[19]	$\text{P}3/\text{O}3\text{-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{O}_2$	89(1 C, 2.5~4.15 V)	68.7(2000 cycles)
复合结构设计 ^[20]	$\text{O}3\text{-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2/\text{P}2\text{-Na}_{2/3}\text{MnO}_2$	141.4(0.1 C, 1.5~3.9 V)	85.3(150 cycles)
高熵调控 ^[22]	$\text{O}3\text{-NNCMFCMTSSO}$	110.3(0.1 C, 2.0~3.9 V)	83(500 cycles)
高熵调控 ^[23]	NNCMFMTSO	130.8(0.1 C, 2.0~4.0 V)	76.5(500 cycles)
微观结构设计 ^[24]	$\text{P}2\text{-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$	108.9(0.1 C, 2.0~4.3 V)	89.7(200 cycles)
微观结构设计 ^[26]	$\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7/\text{P}2\text{-Na}_{0.67}\text{MnO}_2/\text{O}3\text{-NaMnO}_2$	254(10 mA/g, 1.6~4.5 V)	80.5(100 cycles)

4 结论与展望

Na_xTMO_2 是极具前景的钠离子电池正极材料,但其相变与结构失稳问题制约了实际应用。本文中系统剖析了 Na^+ 不可逆脱嵌、氧流失、 Na^+/H^+ 交换及 TM 迁移等关键劣化机制,并综述了离子掺杂、复合结构设计、高熵调控与微观结构调制等改性策略,有效提升了材料的结构稳定性与电化学性能。

然而,现有研究仍面临挑战:部分改性策略的规模化制备成本较高,且长期循环下的失效机理有待深入阐明。为推进 Na_xTMO_2 的实际应用,未来工作可聚焦于:发展低成本、易规模化的改性工艺,如原位掺杂与连续包覆技术;结合原位表征与多尺度模拟,深入揭示多机理协同作用;构建正极电解液负极协同优化的全电池体系,如开发适配的高稳定性电解液与预钠化负极。通过上述努力,有望推动 Na_xTMO_2 正极材料在大规模储能领域的产业化进程。

参考文献

- [1] Tan X, Zeng J, Sun L, *et al.* Current issues and corresponding optimizing strategies of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries [J]. *InfoMat*, 2025, 7(6): e12636.
- [2] 陈言, 沈培智, 白志钟, 等. Mg-Li 共掺杂优化钠离子电池正极材料 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的电化学性能 [J]. *现代化工*, 2025, 45(10): 240-246.
- [3] Gao H, Zeng J, Sun Z, *et al.* Advances in layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries [J]. *Materials Today Energy*, 2024, 42: 101551.
- [4] Delmas C, Fouassier C, Hagenmuller P. Structural classification and properties of the layered oxides [J]. *Physica B+C*, 1980, 99(1/2/3/4): 81-85.
- [5] 张振环, 马航, 万邦隆, 等. 钠离子电池正极材料合成工艺的研究进展与展望 [J]. *现代化工*, 2025, 45(3): 77-82.
- [6] Liang X, Song X, Sun H H, *et al.* High-energy and long-life O3-type layered cathode material for sodium-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 3505.
- [7] Yu Y, Mao Q, Wong D, *et al.* Ribbon-ordered superlattice enables reversible anion redox and stable high-voltage Na-ion battery cathodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(32): 22220-22235.
- [8] Tang Y, Zhang Q, Zuo W, *et al.* Sustainable layered cathode with suppressed phase transition for long-life sodium-ion batteries [J]. *Nature Sustainability*, 2024, 7(3): 348-359.
- [9] Deng Y, Jin T, Li C, *et al.* Lattice strengthening enables reversible anionic redox chemistry in sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 74: 103935.
- [10] Dai J, Li J, Yao Y, *et al.* Strengthening transition metal-oxygen interaction in layered oxide cathodes for stable sodium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2025, 19(11): 11197-11209.
- [11] Yang Y, Wang Z, Du C, *et al.* Decoupling the air sensitivity of Na-layered oxides [J]. *Science*, 2024, 385(6710): 744-752.
- [12] Zhang K, Xu Z, Li G, *et al.* Regulating phase transition and oxygen redox to achieve stable high-voltage O3-type cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(45): 2302793.
- [13] Liu J, Huang W, Liu R, *et al.* Entropy tuning stabilizing P2-type layered cathodes for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(24): 2315437.
- [14] Shen Q, Liu Y, Zhao X, *et al.* Transition-metal vacancy manufacturing and sodium-site doping enable a high-performance layered oxide cathode through cationic and anionic redox chemistry [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(51): 2106923.
- [15] Song X, Liu R, Jin J, *et al.* Unraveling the functioning mechanism of fluorine-doping in Mn-based layered oxide cathodes toward enhanced sodium-ion storage performance [J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 69: 103377.
- [16] Wang Y, Zhao X, Jin J, *et al.* Boosting the reversibility and kinetics of anionic redox chemistry in sodium-ion oxide cathodes via reductive coupling mechanism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(41): 22708-22719.
- [17] Chen X, Lin G, Liu P, *et al.* Synergetic enhancement of structural stability and kinetics of P2-type layered cathode for sodium-ion batteries via cation-anion co-doping [J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 67: 103303.
- [18] Cheng Z, Fan X Y, Yu L, *et al.* A rational biphasic tailoring strategy enabling high-performance layered cathodes for sodium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 134(19): e202117728.
- [19] Zhang S Y, Guo Y J, Zhou Y N, *et al.* P3/O3 integrated layered oxide as high-power and long-life cathode toward Na-ion batteries [J]. *Small*, 2021, 17(10): 2007236.
- [20] Liang X, Yu T Y, Ryu H H, *et al.* Hierarchical O3/P2 heterostructured cathode materials for advanced sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 47: 515-525.
- [21] Lai Q, Liu C, Yang D, *et al.* Positive phase transformation realizing 99.8% initial coulombic efficiency within modified P2-typed Layer-structured oxide [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 36(13): e16173.
- [22] Zhao C, Ding F, Lu Y, *et al.* High-entropy layered oxide cathodes for sodium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(1): 264-269.
- [23] Ding F, Zhao C, Xiao D, *et al.* Using high-entropy configuration strategy to design Na-ion layered oxide cathodes with superior electrochemical performance and thermal stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(18): 8286-8295.
- [24] Hu J, Dou Q, Gabriel E, *et al.* Single crystalline $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ positive electrode material via molten salt synthesis for sodium ion batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2025, 8(8): 4941-4947.
- [25] Mao Q, Gao R, Li Q, *et al.* O3-type $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ hollow micro-bars with exposed {010} facets as high performance cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122978.
- [26] Ren T, Zhao L K, Mei Z, *et al.* Constructing oxygen vacancy to stable anionic redox reaction for high energy sodium battery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(29): 2501007. ■