



层状氧化物及普鲁士蓝类似物在钠离子电池中的研究进展

闫佳昕, 左朋建*

哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150000

*通讯作者, E-mail: zuopj@hit.edu.cn

收稿日期: 2022-03-12; 接受日期: 2022-05-09; 网络版发表日期: 2022-09-28

摘要 随着煤、石油等不可再生资源的消耗, 资源短缺和环境污染问题愈加严重. 在新型的二次电池中, 钠离子电池因其原材料丰富、成本低廉成为最具发展前景的储能电池之一. 在钠离子电池的潜在正极材料中, 层状过渡金属氧化物和普鲁士蓝类似物因成分具有多样性、易于合成及理论容量较高而被广泛研究. 但是这两类材料在研究过程中均存在一些难题亟待解决, 实用性受到限制. 结合本课题组的研究工作, 本文重点概述了近年来提高层状过渡金属氧化物材料的容量和循环稳定性方面的进展以及材料的发展前景, 并对普鲁士蓝类似物的研究现状进行分析, 为钠离子电池高性能正极材料的基础与应用研究提供参考.

关键词 钠离子电池, 层状过渡金属氧化物, 普鲁士蓝类似物, 改性措施

1 引言

锂离子电池(LIB)已经广泛用于便携式电子产品和电网存储等领域. 现阶段, 用于储能的电池系统越来越多样化, 锂离子电池目前仍是可充电电池领域主要的电源体系, 其高能量密度、长循环寿命以及低自放电的优势使它们对便携式消费电子产品有着极大的吸引力^[1-4]. 但是锂在地壳中分布不均匀, 且在自然界中的储量有限, 随着对电动汽车需求的日趋增多, 对锂的需求越来越大, 锂资源像如今化石燃料一样将面临资源短缺和价格上涨等问题^[5,6]. 因此, 基于丰富的资源, 探索低成本、高安全性和循环稳定性的可充电电池是当务之急. 钠和锂在元素周期表中属于同一主族, 具有相似的物理化学性质. 更重要的是, 钠离

子电池(SIB)与锂离子电池具有相似的工作原理(图1)^[7], 且地球上丰富的钠储量决定了其具有较好的发展前景, 可以作为锂离子电池良好的替代品^[8-12]. 但是, 相对于 Li^+ 而言, Na^+ 的尺寸更大, 在脱嵌钠的过程中, 容易引发电极材料, 尤其是正极材料的不可逆的结构变化^[13].

正极材料作为电池的重要组成部分, 对电池的性能有着重要影响. 在钠离子电池的发展历史里, 多种正极材料已经被提出, 如层状过渡金属氧化物(Na_xTMO_2)、聚阴离子型材料、普鲁士蓝类似物(PBAs)和有机材料等^[14,15]. 层状过渡金属氧化物质量能量密度较高、合成工艺简单且环境友好, 普鲁士蓝类似物也因成本低、结构稳定、制备简单等优点广泛用于钠离子电池.

引用格式: Jiaxin Y, Pengjian Z. Research progress of layered oxides and Prussian blue analogs in sodium ion batteries. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1747–1758, doi: 10.1360/SSC-2022-0043

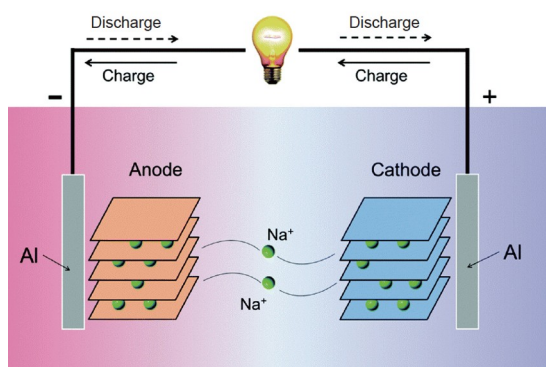


图1 钠离子电池系统的工作原理^[7] (网络版彩图)

Figure 1 Working principle of sodium ion battery system^[7] (color online).

2 层状 Na_xTMO_2 和PBA概述

锂离子电池正极材料中, Goodenough等^[16]引入的 LiCoO_2 (LCO)是第一种也是商业上最成功的层状过渡金属氧化物阴极, 最初由SONY商业化. 随着层状含锂氧化物作为商业锂离子电池正极的成功, 对应的层状钠氧化物正极材料也逐渐发展起来, 其化学式可以概括为 Na_xTMO_2 (其中TM是过渡金属元素, 如Mn、Ni、Fe、Co、Cr、Sn、Ti等, 可以是一种过渡金属元素或几种的组合, 且 $0.5 \leq x \leq 1$)^[17]. 最常见的层状结构由 TMO_2 层形成, 该层由共面的 TMO_6 八面体和位于 TMO_2 层之间交替的钠层组成. Delmas等^[18]将层状氧化物分为P2、O3、P3、O2等多种相. P代表钠和氧离子的三棱柱配位, 而O代表钠和氧离子的八面体配位. 数字2代表氧离子作为ABBA的堆积方式, 数字3代表氧离子在ABCABC中的积累, 图2a为不同相材料的结构示意图. 近年来, P2型或O3型正极材料已被广泛报道^[5].

普鲁士蓝类似物通常表示为 $\text{A}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_{(1-y)} \cdot \square_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (图2b); 其中, A为碱金属, M, M'为配位过渡金属离子, $\square$ 表示配位水占据的空位; $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 1$ ^[19]. 过渡金属离子分别与氰根中的C和N形成六配位, 碱金属离子处于三维通道结构和配位孔隙中. 基于Mn和Fe原料廉价的原因, 锰基和铁基普鲁士蓝是目前研究更为广泛的^[20]. Goodenough等^[21]研究了六氰基铁锰钠(NMHFCs)作为SIB的正极, 其具有高可逆容量和出色的倍率性能, 但由于 Mn^{3+} 引起的Jahn-Teller效

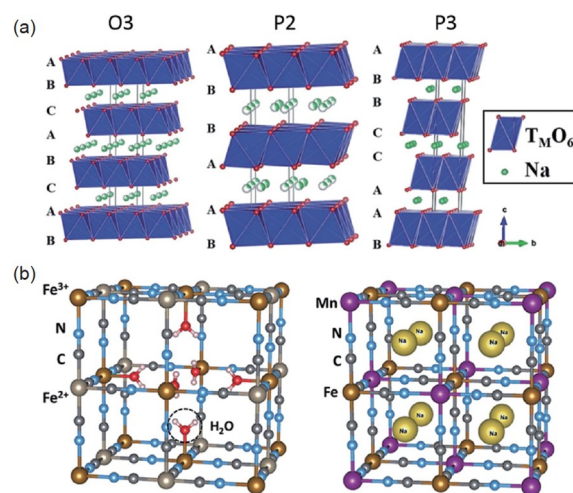


图2 (a) 层状氧化物晶体结构示意图; (b) PB ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和典型的PBA ($\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$)^[19] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Schematic diagram of crystal structure of layered oxide; (b) PB ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) and typical PBA ($\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$)^[19] (color online).

应导致长循环性能未能达到要求. 随后, 普鲁士蓝类似物在钠离子电池中的研究逐渐丰富起来, 不同基体的材料以及相应的改性措施也使得普鲁士蓝类似物成为了一种极具前景的正极材料.

上述两类材料作为SIB正极都极具潜力, 但若广泛应用, 存在的诸多问题仍需得到进一步解决. 针对层状过渡金属氧化物而言, 在充放电过程中会发生复杂的相变, 破坏材料的晶体结构, 导致容量衰减更快^[22]; 具有较高Na含量的O3相材料很容易与水分子甚至与大气中的二氧化碳发生反应^[23]; 由于 Na^+ 的体积较大, 在层间中的嵌入/脱嵌行为导致晶体结构出现一定的晶格畸变, 引起较大的体积变化^[22]. 普鲁士蓝类似物主要是通过共沉淀法制备的, 因此晶格中存在空位和配位水, 导致材料具有较低的电导率和结构缺陷, 通常具有较差的循环稳定性和低倍率性能, 由电极和电解质之间的界面引起的副反应也会导致充放电过程中的容量损失^[24].

为了提高电池的整体性能, 加速钠离子电池的商业化发展, 众多学者进行了大量的研究工作. 本文对近几年来层状正极材料和PBAs在稳定晶格结构和提高电池综合性能方面的研究进展进行了分析和总结, 为未来钠离子电池层状过渡金属氧化物及普鲁士蓝类似物的结构设计和性能提高提供参考.

3 层状 Na_xTMO_2 的改性

3.1 多相结构复合提高稳定性

单相结构材料在特定的电化学应用中具有一定的优势,但由于其固定的结构,在其他方面也存在固有的缺陷.例如,虽然O3相钠含量高,但容易发生相变,导致动力学低^[10,25].在P2结构中, Na^+ 占据三棱柱位点,扩散动力学快,通常具有更好的倍率性能和更高的容量,但存在稳定性差,容量衰减过快的问题^[9,26].也有研究者指出,P3相材料具有更快的 Na^+ 扩散速率和更高的放电容量^[27,28].

为整合不同相的优点,克服每个单相的固有缺陷,构建多相结构被认为是生产高性能SIB阴极材料的有效解决方案.通过调整钠源的量以及温度等合成条件,可以在同一材料中引入不同的相,促进 Na^+ 扩散并改善电化学性能^[29].此外还发现,当将不同的相结合在一起时,会产生一些协同效应,如在钠离子嵌脱过程中更好的结构稳定性或循环过程中体积变化的抑制^[13].

在O3相的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料中掺入Li,与P2形成共生,防止层间移位,使 Na^+ 在层间顺利扩散,可以增强材料的电化学性能.例如,Guo等^[30]将O3相引入锂取代的P2主相中,形成P2/O3层状氧化物复合材料 $\text{Na}_{0.66}\text{-Li}_{0.18}\text{Mn}_{0.71}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2+\delta}$,表现出优异的性能.Hu等^[31]也报道了一种P2/O3共生含锂的 $\text{Na}_{0.8}\text{Li}_{0.27}\text{Mn}_{0.68}\text{-Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料,通过Ti取代Mn制得,这种电极表现出高初始充放电容量和优异的循环性能.Chen等^[32]制备了具有独特的P2/O3双相结构的 $\text{Na}_{0.7}\text{Li}_{0.11}\text{Fe}_{0.36}\text{-Mn}_{0.36}\text{Ti}_{0.17}\text{O}_2$,其中P2相的边缘被O3相的TM层固定,从而减少了充电时层间的相对滑移,在高电位下从P2相到OP4相的相变被抑制,大大提高了充放电循环稳定性.

Kübel等^[33]采用固相法合成了四元P2/O3双相 $\text{Na}_{0.8}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 材料,与单纯的P2相或O3相材料相比,双相材料表现出极好的电化学性能.如图3a所示,虽然纯P2相材料比纯O3相材料具有更高的初始容量,但较差的循环稳定性导致其容量保持较差.图3b所示充放电曲线中,P2/O3双相材料显示出比纯相材料更好的性能,提供了约 153 mA g^{-1} 的最高初始放电容量和101%的理想初始库仑效率.

除了P2相材料外,P3相材料也被视作常用的材料之一.Zhao等^[34]用 Ti^{4+} 取代 Mn^{4+} 制备了P3/O3共生层状氧化物 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{O}_2$,该双相正极提供了意想不到的倍率性能和循环稳定性,优于单相材料.

过渡金属与氧的结合强度与温度密切相关,温度的变化会导致过渡金属层滑移,通过调节高温烧结工艺可形成p型双相正极材料.P2/P3阴极材料具有开放的扩散路径.Chagas等^[35]在烧结温度为 750°C 下合成了具有P2和P3相的 $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 双相材料,第1次循环的放电容量为 146.8 mAh g^{-1} ,第1次至第200次循环的容量保持率为56.7%.Ji等^[36]所制备的P2/P3双相正极材料继承了P3相材料容量大、钠离子迁移速度快的优点,相较于P3相材料,它大大提高了材料的稳定性.电化学测试结果表明,在 $1.5\sim 4.1\text{ V}$ 电压窗口内,该材料显示出 200 mAh g^{-1} 的可逆容量和更好的倍率性能.

混合相材料中研究较多的是双相共生材料,也有很多研究证明了多相材料的可行性,甚至表现出了更好的性能.在Passerini等^[37]的研究中,混合了P2、P3和O3三种相的 $\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ 材料与单独的同种O3相和P2相材料相比,多相混合物表现出良好的循环稳定性,P型相的同时存在稳定了高电压下的O3相

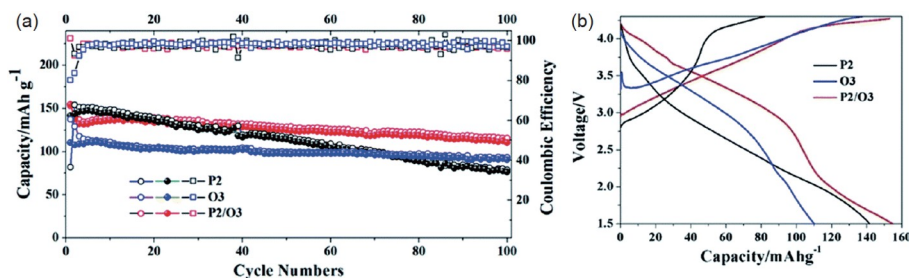


图3 P2、O3和混合相材料的电化学性能. (a) 三种材料的循环容量; (b) 三种材料的首次充放电曲线^[33] (网络版彩图)

Figure 3 Electrochemical properties of P2, O3 and phase-mixed materials. (a) Cyclic capacity of the three materials; (b) initial charge-discharge curves of the three materials ^[33] (color online).

结构. Xu等^[38]在材料中通过煅烧温度原位形成P2、O3、O1的共生区域(如图4中选区电子衍射图(SAED)和高倍率透射电子显微镜图像(HRTEM)), 而并非物理混合. 与此同时, 双相P2/O3材料和纯P2相材料也被合成来探究多相材料的性能. 结果表明, 双相材料的性能也优于纯P2相, 但三相材料甚至表现出更好的电化学性能和更好的热稳定性, 共生P2/O1/O3正极可以抑制不可逆的P2-O2相变, 同时提高循环过程中O3和O1相的结构稳定性. Keller^[39]也报道了分别由单一的P2相、O3相以及P3/P2/O3混合相组成的 $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_{0.1-\text{Mg}_{0.1}}\text{O}_2$ 材料. 混合相显示出比P2更高的容量, 比O3更好的循环性, 并且在不同的放电倍率下始终可提供最高的比容量.

众多学者对于多相材料的研究体现出了多相材料的协同性能, 使优异的电化学性能得以实现. 这项改进手段对层状氧化物正极材料的研究指出了很好的发展前景, 但是后续对多相材料的机理研究仍需进一步探索, 且多相材料中不同相的分布情况可能也会成为影响材料性能的因素.

3.2 表面工程抑制结构改变

表面工程是指经过表面涂覆、表面改性或多种表面技术复合处理, 改变固体金属表面或非金属表面的形态、化学成分、组织结构和应力状况, 以获得表面所需性能.

大多数的层状氧化物正极材料都容易失效, 原因主要有两点: (1) 充放电过程中材料不可逆相变引起的体失效^[40]; (2) 阴极-电解质界面膜(CEI膜)的腐蚀以及过渡金属溶解引起的表面失效^[41]. 其中CEI膜的失效是材料性能衰减的主要原因. 除了在循环过程中与电解质发生表面反应外, 这种材料在空气和湿气中的稳定性也很差, 这使得加工、储存和运输具有挑战性且成本高昂, 限制了材料的实际应用^[42]. 在正极材料表面形成一个保护层, 既允许钠离子扩散通过该层, 同时又能减少电解质分解, 是改善阴极-电解质界面的一种可能方法.

Lamb等^[22]通过对前体材料施加磷酸盐涂层, 探究了如何提高O3相 $\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 稳定性, 并对比了两种施加磷酸盐涂层的方法. 第一种是将前体与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 研磨制成磷酸盐涂层(称为ADP方法); 另一种磷酸包覆法是在惰性气氛下, 将前体、乙醇、磷酸

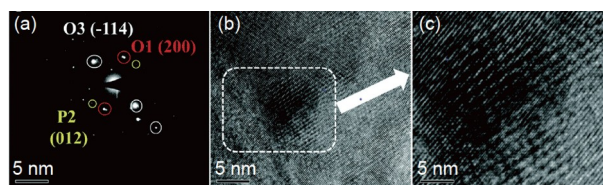


图4 样品的SAED图案(a)和HRTEM (b, c)图像^[38] (网络版彩图)

Figure 4 SAED pattern (a) and HRTEM (b, c) images of the sample^[38] (color online).

溶液以及柠檬酸混合搅拌形成(称为PA方法), 合成方式图解见图5a. 图5b比较了无涂层材料与两种不同涂层方法的材料在0.2 C倍率下的循环性能, 发现ADP方法相对于无涂层材料没有初始容量损失, 并且表现出更好的容量保持率. 在进一步的空气稳定性的测试中, 涂层后的材料显然具有更好的稳定性, 且ADP方法比PA方法更好.

Yu等^[43]用 ZrO_2 涂层对材料进行改性, 改性样品的稳定性明显提高, 极化度降低. ZrO_2 涂层增强材料的循环稳定性主要体现在两个方面: (1) ZrO_2 层有效地减缓了电解液对材料的腐蚀, 保证了材料结构的完整性; (2) 抑制表面 Na_2CO_3 等杂质的形成, 减少了 CO_2 气体的产生, 延长了电池寿命. 随着 ZrO_2 涂层含量的增加, 其电化学性能逐渐增强, 但当 ZrO_2 涂层含量过大时会因为电化学惰性而使电化学性能下降.

导电性较差的材料直接包覆在颗粒表面会使电阻率增大, 影响电化学性能, 因此许多绝缘涂层材料在电极上直接沉积的效果要优于在粉末上沉积的效果. 原子层沉积(ALD)是一种常用的涂层技术, 使用ALD技术有几个优点: (1) 可以在各种不规则材料表面进行涂覆; (2) 可控制涂层厚度低至埃级或单层; (3) 适用于广泛的涂层材料(Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 等^[44]). 基于上述优势, ALD已被广泛用于锂离子电池电极的涂层, 并被证明可以提高循环性能^[45].

在ALD技术应用于钠离子电池研究方面, Alvarado等^[44]采用原子层沉积的方式, 将绝缘的 Al_2O_3 涂覆在活性材料为 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的电极材料表面. 与无涂层电极相比, ALD涂层显著提高了初始和整体库仑效率和阴极电阻率. 未涂覆的电极含有更多的有机物质, 如碳酸盐、酯和烷氧基官能团, 保留了更多的残留盐, 并形成了少量的NaF, 而涂层电极上产生的CEI增强了从材料主体通过电极膜的Na离子动力学. 之后, Ji等^[36]

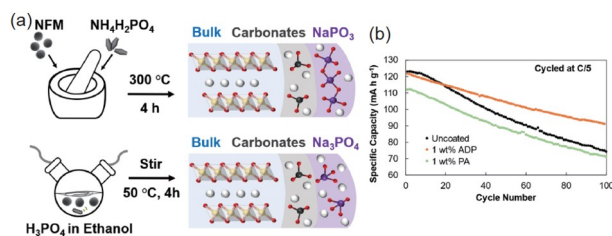


图 5 (a) 两种磷酸盐涂层方法图解; (b) 无涂层和涂层材料在 C/5 倍率下的循环性能^[22](网络版彩图)

Figure 5 (a) Illustration of two phosphate coating methods; (b) cycling properties of uncoated and coated materials at C/5 ratios [22] (color online).

也利用 ALD 技术对电极进行修饰, 将四种金属氧化物 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 和 WO_3 分别沉积在正极材料的表面, 探究不同金属氧化物涂层对材料性能的影响. 经过研究发现, 形成的涂层能够有效地阻止电解液对阴极材料的腐蚀, 并能够将多镀金属离子锚定在材料表面, 抑制了界面腐蚀导致的失效, 从而有效地提高循环稳定性. 如图 6a 所示, 在 P3/P2 材料的第一个充放电循环中, 几种金属氧化物涂层对其电化学行为没有影响, 这说明 ALD 在电极上沉积的纳米级镀层并没有阻碍 Na^+ 在电极表面的插入和提取, 也没有直接影响材料的结构、过渡金属的氧化还原性能和原子重排过程. 但随着循环次数的增加, 金属氧化物 ALD 涂层的保护作用逐渐显现(图 6b), 无论在电极表面沉积哪种金属氧化物, 电极的容量、循环稳定性和倍率性能均得到了显著提高.

3.3 阴离子氧化还原提高容量

在层状氧化物阴极中触发阴离子氧化还原反应已成为有效提高钠离子电池正极材料比容量的典型方

法, 因为阴离子氧化还原可以提供额外的电荷补偿^[46]. Rouxel^[47]研究了在锂离子电池系统的硫化物、硒化物和碲化物中存在的过渡金属阳离子和阴离子的氧化还原作用, 提出了阴离子氧化还原作用的概念. 之后, 在高度脱锂的 Li_xCoO_2 和 $\text{LiAl}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 中^[48,49], 提出了氧阴离子发生氧化还原反应而在嵌入过程中发挥作用.

在层状氧化物正极中, 阴离子氧化还原活性来自两类: 一类是将 NaTMO_2 化合物中的部分过渡金属替换为 Li ^[50-52]、 Mg ^[52,53] 或更负电性和电化学惰性元素以实现 O(2p) 非键轨道的形成; 另一类是引入 TM 空位以产生非键合 O(2p) 轨道^[54]. Chen 等^[32]通过 Li/Ti 共取代策略设计并合成了 P2/O3 双相化合物 $\text{Na}_{0.7}\text{Li}_{0.11}\text{Fe}_{0.36}\text{Mn}_{0.36}\text{Ti}_{0.17}\text{O}_2$. 过渡金属层中高比例的锂取代诱导形成独特的氧键环境, 类似于富锂的锰基层状氧化物, 从而触发可逆的阴离子氧化还原活性. 因此, 在所有曾经报道过的用于钠离子电池的 Fe 和 Mn 基层状氧化物中都实现了超高容量(约为 235 mAh g^{-1}).

Zhao 等^[55]设计了一种缺 Na 材料层状氧化物材料, 采用“减少过渡金属元素”的方法来形成 TM 缺乏, 使材料中出现空位, 来激发氧阴离子中的氧化还原反应, 结果发现在超过 4.2 V 的高电压平台之上能够观察到额外的容量. 同样, Zhou 等^[56]制备的层状 P3 型 $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 也是缺钠材料. 不同的是, 其触发阴离子氧化还原反应依靠的是 Mg 的引入, X 射线光电子能谱(XPS)和同步辐射吸收光谱(XAS)结果分别在材料的表面和体相内部证实了氧化物中氧阴离子的反应活性(图 7). 这项工作阐明了氧的相关阴离子氧化还原过程, 将为设计用于高能量密度钠电池的新型高容量正极材料提供更深入的见解和新思路, 其中配体氧化还原起着至关重要的作用.

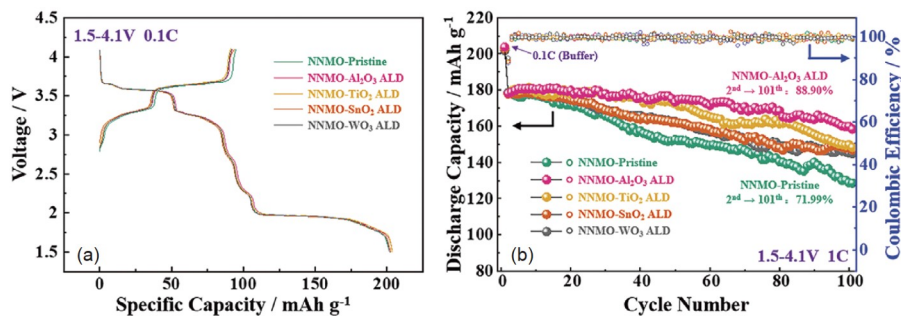


图 6 五种材料的电化学性能. (a) 0.1 C 倍率下的首次充电/放电曲线; (b) 1 C 下的循环稳定性^[36](网络版彩图)

Figure 6 Electrochemical properties of the five materials. (a) First charge/discharge curve at 0.1 C; (b) cyclic stability at 1 C [36] (color online).

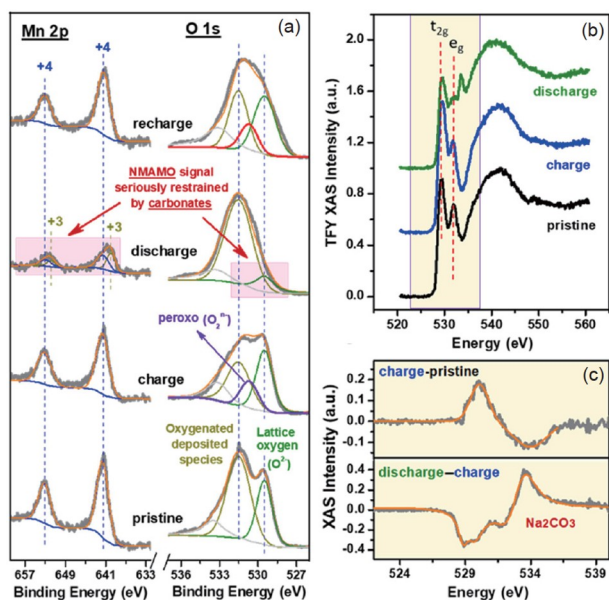


图 7 (a) 材料各种状态(原始状态、第一次充电状态、第一次放电状态和第二系充电状态)下的Mn 2p和O 1s XPS光谱; (b) TFY模式的O K边XAS光谱; (c) 第一带电态与原始态、第一次放电态与原始态的O K边XAS的光谱差^[56] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Mn 2p and O 1s XPS spectra of materials in various states (original state, first charge state, first discharge state and second series of charge state); (b) O-K edge XAS spectra in TFY mode; (c) spectral difference of O-K edge XAS between the first electric state and the original state, and between the first discharge state and the original state ^[56] (color online).

Goodenough等^[57]制备了 $\text{Na}_{0.6}(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})\text{O}_2$ 材料, XPS表征结果证明, 在 Na^+ 从层间脱出后, 空穴被引入到O-2p带中, 同时保留了P3结构. 充放电循环后, 在电解液和电极表面发现了一些 Li^+ , 碱金属离子的损失将通过过氧化物阴离子 O_2^{2-} 的形成来补偿. 近期, Chen等^[58]也通过简单的固相反应合成了P2型 $\text{Na}_{0.72}[\text{Li}_{0.24}\text{Mn}_{0.76}]\text{O}_2$ 材料, 在1.5~4.5 V的电压范围内, 其能够提供高达 270 mAh g^{-1} 的比容量(目前报道的最高容量). 另外, 在充电钠离子脱出的同时, 阳离子化合价降低, 抑制了层间距的增大, 提高了材料的稳定性.

富钠层状氧化物材料的提出较少, 基于锂离子电池中氧化物正极材料如 Li_2MnO_3 等的启发, 阴离子氧化还原路径被Qiao等^[59]提出. 他们最初设计了一种富钠层状氧化物, Na_3RuO_4 或 $\text{Na}[\text{Na}_{1/2}\text{Ru}_{1/2}]\text{O}_2$ (含 Ru^{5+}), 并将这种材料作为钠离子电池正极, 该材料仅通过氧阴离子的参与来提供部分可逆容量. 受益于 Na_3RuO_4 中的高Na/Ru比, 通过多种氧基阴离子氧化还原过程

的贡献, 其初始充电容量可以提高到 321 mAh g^{-1} . 这项工作不仅提出了一种新型的高容量的钠离子电池正极材料的设计思路, 也促进了相关正极材料的探索.

也有许多其他的工作在探讨阴离子氧化还原反应. Yu等^[43]揭示了O3型 $\text{NaMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ (MFN)正极材料中的阴离子氧化还原化学, 并提出了一种结合 ZrO_2 涂层和 Zr^{4+} 掺杂的综合策略来调节阴离子氧化还原化学和晶体结构, 以提高 O^{2-} 的活性、可逆性和稳定性. Zr^{4+} 掺杂优化了晶格结构, 扩大了Na层间距, 降低了 Na^+ 的扩散阻力, 提高了结构稳定性; 而 ZrO_2 涂层会使得有更多的氧参与氧化还原反应, 提供更突出的容量.

然而, 阴离子氧化还原反应通常是不可逆的, 虽然初始容量较高, 但随着循环次数增加, 氧损失增加, 循环寿命也随之下降. 许多研究针对如何稳定氧阴离子氧化还原反应做出了探讨, Cao等^[34]用Co取代P2相中的Ni来提高高压区域, 将截止电压调整至4.3 V并激活氧氧化还原以削弱不可逆的氧损失, 而Cu取代Mn可以通过Cu的3d和O的2p轨道之间的相互作用抑制氧损失, 这样的改进也使得材料具有长循环寿命(500次循环后容量保持率达82.07%).

另外, 有研究证实阴离子取代可能是促进层状氧化物可逆氧化还原的有效解决方案. Zhao等^[60]设计了一种新型的F取代层状正极, 证明了F取代抑制了氧的不可逆损失和姜-泰勒效应. 此外, 作者利用密度泛函理论计算了原始材料和F取代材料的不同氧空位(OV)的形成能, 具体数据显示在图8. 结果表明F取代结构的氧空位形成能更高, 阴离子氧化还原后结构稳定性增强. 该材料表现出极好的容量保持率和倍率容量, 证实了F⁻取代可提高材料中氧氧化还原过程的可逆性和结构稳定性, 从而使材料获得出色的循环性能和倍率性能.

阴离子氧化还原对层状氧化物材料容量的提高是很明显的, 但随之而来的循环稳定性差及材料相变的问题制约了其实际应用, 总而言之还是晶格中氧的不可逆损失. 因此, 在后续的研究中, 稳定材料中的氧是需要重点考虑的问题.

3.4 其他方法

除了上述提到的几种改性方法, 掺杂外来离子是抑制相变和减轻电压衰减的常用策略. 例如, 单价金

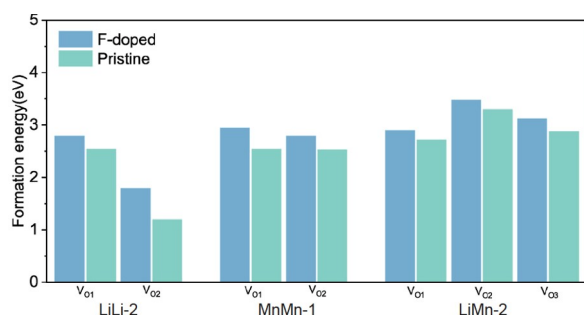


图 8 计算可能的氧空位位点的形成能^[60] (网络版彩图)

Figure 8 Calculation of the formation energy of possible oxygen vacancy sites ^[60] (color online).

属离子通常具有较大的原子半径, 因此仅少量的单价金属离子就足以增加层状氧化物的层间距并加速 Na^+ 在循环过程中的传输^[61]. 多价阳离子由于其较大的原子半径可以阻断 TM 迁移路径, 或者通过与氧形成更强的键来增强结构稳定性^[62]. Qi 等^[40]采用不同杂原子的 Li/Cu 共取代策略, 证实锂和铜的同时引入提高了平均氧化还原电位并稳定了晶格结构, 实现了约 3.5 V 的高平均电压、高耐湿性和出色的循环稳定性. Wu 等^[63]用 Ni 和 Co 取代 Mn 制备了三种 P2 型层状钠锰氧化物 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_x\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ ($x=0, 1/6, 1/3$), 研究了去除钠离子后的结构演变, 发现 Co 取代有利于稳定 P2 型层状结构, 而 Ni 取代无法防止钠提取后的结构收缩、不可逆相变、位错或裂纹产生.

这些研究表明, 在层状过渡金属氧化物材料中掺杂合适的金属元素会使材料的电化学性能得到提高.

除了活性材料的掺杂和表面工程外, 电极和电解质组合物的纳米结构设计也有助于提高电池的整体性能^[64]. 纳米材料具有较短的钠离子扩散距离、循环过程中相对较小的体积膨胀以及由于其高比表面积而具有更好的电解质接触, 所有这些都是提高 SIB 电化学性能的原因^[65]. Liu 等^[66]采用分层纳米工程来解决材料结构失效的问题, 通过静电纺丝和随后的退火工艺, 开发了一种独特的多孔纳米纤维结构, 由 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 纳米颗粒 (20–90 nm) 构成. 这种分级纳米纤维可以促进离子/电子传输, 并在多次嵌钠/脱钠过程中保证结构完整性. 同样, Kalluri 等^[65]通过静电纺丝技术制备了结构稳定的 P2 型 $\text{Na}_{2/3}(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 分级纳米纤维. 这些纳米纤维在钠离子电池中表现出较强的电化学性能, 电池的循环性能也得到了改善. 因此, 通过纳米技

术制备的层状氧化物材料很可能成为钠离子电池的潜在阴极候选材料之一.

4 普鲁士蓝类似物的改性措施

4.1 晶体结构优化

PBAs 的成核和晶粒生长在前体溶液混合时同时发生, 这通常会导致结构框架中含有大量的空位和结晶水, 导致晶格结构畸变, 致使材料在充放电过程中结构不稳定^[67]. 因此优化晶格、制备低空位结构的材料是实现高性能普鲁士蓝类似物的主要策略.

一种较为简单的方式就是通过加热去除结晶水. Goodenough 等^[68]采用简单的加热方法在高真空烘箱中去除间隙和配位水. Wang 等^[69]在 Ar 氛围下升温进行热处理以从铁基 PBA 中去除水, 尽管热处理后的样品在空气中很容易再水化, 但仍表现出超过 2000 次的稳定循环性能.

此外, 快速沉淀可能导致材料中出现大量空位和大量间隙水, 导致电池电化学性能变差. 可以通过减缓共沉淀过程来改善结晶. 为了进一步降低沉淀速度, 螯合剂 (如柠檬酸盐) 的使用得到了深入的探索, 这被证明是提高晶体质量的有效途径. 柠檬酸盐可与铁等过渡金属离子螯合, 从而减缓结晶. 例如, Chen 等^[70]研究了柠檬酸钠从与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 竞争到减缓 Ni^{2+} 和 Mn^{2+} 与氰化亚铁离子的配位速率中的作用, 理论分析也证实了实验的可行性, 晶体生长过程见图 9 所示. 受益于稳定的晶体结构和间隙水的去除, 所制备的 $\text{Na}_2\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ 样品表现出 150 mAh g^{-1} 的高可逆容量. Zhou 等^[71]也以高浓度柠檬酸盐溶液为沉淀介质, 通过控制形核和晶粒长大, 获得了结晶水和缺陷少、微观结构均匀的高质量 KMHCF, 其表现出优异的循环和倍率性能. 本课题组^[72]通过柠檬酸盐辅助控制结晶过程制备了具有较少 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 空位和配位水的高结晶度铁基普鲁士蓝材料. 此外, 还提出了一种使用 AlCl_3 作为电解质添加剂进行原位捕获配位水的新策略, 减少了配位水对电极材料的不利影响. 在此实验的基础上, 为得到具有更高容量的材料, 满足对钠离子电池的实际应用需求, 通过改进工艺得到了富钠的菱方相结构, 并设计了一种高离子电导率的半固态电解质, 避免了液态碳酸盐电解质带来的界面副反应和钠枝晶生长问题, 使材料在 1 和 2 C 下具有 3000 和 4000 次循环的超长寿命^[73].

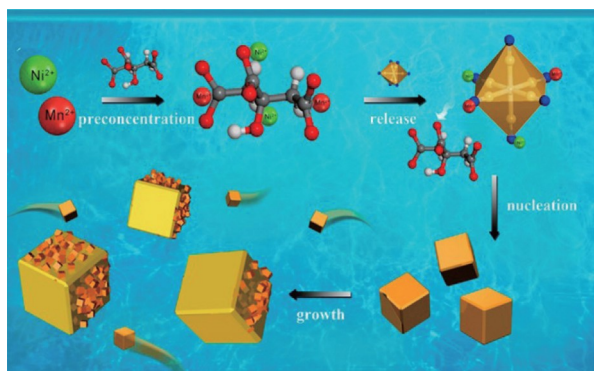


图9 缓慢成核和纳米立方体生长过程的示意图^[70] (网络版彩图)

Figure 9 Schematic of slow nucleation and nanocube growth ^[70] (color online).

其他种类的螯合剂在普鲁士蓝类似物的研究领域也得到了应用。在材料制备过程中抗坏血酸^[74]以及聚乙烯吡咯烷酮^[75]的使用都使反应得到了有效的控制, 获得了高性能的材料。

上述措施均表明, 低含水量或无水的PBAs将在未来的钠离子电池商业化中发挥重要作用。

4.2 杂原子掺杂

根据过渡金属元素的不同, 普鲁士蓝类似物也具有多种不同的材料, 而不同基体的普鲁士蓝类材料往往也体现出不同的优势。例如, Co-PB、Mn-PB和Fe-PB具有较高的比容量, 而Ni-PB具有优越的循环性能。因此, 与大多数材料的改性方法一样, 将多种元素引入到PBAs材料中, 通过多种元素的协同作用来提高容量或循环性能是制备改性材料的手段之一。

Chen等^[76]通过共沉淀法成功地直接制备了Cu掺杂的Fe-PB正极材料。Cu掺杂后, 单斜晶结构和准立方形态得以保留, 电化学性能显著提高。除了少量的Fe(CN)₆空位和低结晶水外, 材料性能的提高还与低自旋Fe的电化学活性增强和Cu对晶体结构的稳定作用有关。此外, Cu掺杂也在一定程度上抑制了副反应, 在100 mA g⁻¹下, 初始放电容量从107.9 mAh g⁻¹提高到127.4 mAh g⁻¹。

多种元素掺杂通常比单元掺杂更为普遍, 且综合性能更强。本课题组在铁基普鲁士蓝材料内掺杂Ni、Co、Mn制备了三元PB材料, 三种元素对调节晶格膨胀、平衡内应力分布以及稳定晶格框架的提升作用赋予材料优异的循环稳定性, 在500次循环后仍显示出

81.1%的容量保持率^[72]。Zhu等^[77]也通过简单的室温共沉淀法成功合成了一系列Cu、Co和Ni掺杂的PBA产品。以该PBA为正极组装的钠半电池具有123 mAh g⁻¹的高放电容量和稳定的循环保持率。

Zhang等^[78]通过在Ni位双掺杂Co和Fe成功合成了三元Ni-PB, 并通过理论计算和电化学测试系统研究了Co和Fe掺杂对Ni-PB电化学性能的影响。第一性原理计算证实, Co和Fe双掺杂可以显著降低Ni-PB的能垒和带隙。X射线衍射和成分分析结果表明, 三元Ni-CoFe-PB复合材料不仅具有良好的结晶度和较高的Na含量, 而且具有较低的缺陷和结晶水。此外, 双掺杂可以降低Na⁺通过固体电解质界面膜的扩散阻力, 加速离子扩散过程和法拉第反应的动力学, 增加活性位点。在Co和Fe的协同作用下, 该三元材料表现出优异的电化学性能, 显示出三元NiCoFe-PB在大规模储能领域的巨大应用潜力。

除常规过渡金属位掺杂外, 直接在Na位点掺杂会出现不同的效果。Wei等^[79]在Na位进行K掺杂来调节Ni-PB的结构, 诱导晶格从立方转变为单斜晶系并提供更多的钠储存位点。此外, K⁺可以起到稳定结构的支柱作用, 提高钠离子和电子的传输能力。这项工作显示出了Na位点掺杂的复合材料在钠离子电池领域的潜在应用前景。

4.3 表面改性

在充放电过程中, 电极和电解质之间的界面引起的副反应也会导致容量损失^[24], 对材料进行表面改性可以对界面副反应有很好的抑制效果。

在材料表面加入涂层是常见的表面改性手段。Qiao等^[80]通过低温煅烧法成功合成了具有均匀ZnO涂层的PB@ZnO复合材料, 这项工作不仅为其在SIB中的应用提供了一种有前途的正极候选材料, 而且为在PB材料上涂覆无机层开辟了一条新途径。在这项工作中, ZnO一方面可用作保护层, 以防止PB晶格在充电和放电过程中分解; 另一方面, 还可以去除PB结构中的部分间隙水可以稳定PB结构, 减少缺陷位点, 从而提高钠的储存性能。

除氧化物涂层外, 可在PBA上涂覆导电聚合物, 使其既充当保护层以保护电极材料在循环过程中不溶解, 又充当电子导体以增强PBA的电子导电性。例如, Wang等^[81]报道了一种还原氧化石墨烯(RGO)锚定的

六氰合铁酸锰复合材料, 其不仅显著抑制了间隙水含量, 而且促进了电子传导. Zhang等^[82]在制备的普鲁士蓝表面涂覆了均匀的导电聚苯胺层, 在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的帮助下形成了核壳结构. 事实证明, 在普鲁士蓝上包覆聚苯胺可有效提高电导率和 Na^+ 传输动力学. 此外, 其他导电聚合物, 如聚吡咯(Ppy)^[15]、聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)^[83]在PBAs上的应用也取得了相应的成效.

Talham等^[84]报道了一种核壳结构的CuFe-PBA@NiFe-PBA材料, 其中高容量CuFe-PBA用作核, 低容量但高度稳定的NiFe-PBA用作壳, 该材料显示出高容量和长循环稳定性的良好组合. 之后, 核壳异质结构的研究逐渐丰富. Yin等^[85]采用原位自组装法制备了一种高度结晶的核壳型钴/镍六氰基铁酸盐(CoNi-HCF@Ni-HCF) PBA涂层, 如图10所示. 结果表明, 将非活性金属引入核心抑制了过度的晶格畸变, 而Ni-HCF涂层抑制了高压下与电解质的副反应, 从而提高倍率性能和延长循环寿命.

异质结构的设计方法使材料的性能得到了极大的提高, 且可以扩展到其他普鲁士蓝材料甚至是钠离子电池其他正极材料领域.

5 总结与展望

本文回顾了近年来钠离子电池正极材料相关的研究进展, 主要围绕提高电池的比容量和循环稳定性的研究成果进行了综述. 层状过渡金属氧化物的正极材料存在的主要问题在于相变复杂、空气稳定性差、电化学性能不甚理想等. 为解决上述问题, 已有诸多策略

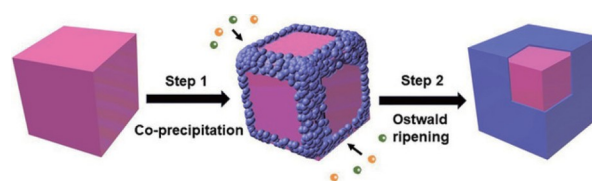


图10 核壳材料的合成示意图^[83] (网络版彩图)

Figure 10 Schematic diagram of core-shell material synthesis ^[83] (color online).

涌现, 主要包括在过渡金属层间引入空位或 Li^+ 、 Mg^+ 等来激发层间氧的阴离子氧化还原反应, 以为材料提供额外的容量并获得长循环寿命; 结合不同相之间的优势来合成综合性能良好的多相材料; 以及通过表面工程在材料上覆盖涂层保护层抑制材料的不可逆结构变化等方式. 针对PBAs材料存在的问题, 研究者已提出了掺杂、包覆以及除去晶格水等多种手段, 这些改进措施都能够为提高钠离子电池的电化学性能提供帮助, 有希望促进钠离子电池的商业化应用. 但是, 当具体涉及商业应用时, 需要考虑的因素很多. 应尽可能提高能量密度、初始充放电库仑效率, 确保正极材料的电化学性能在全电池中得到充分利用. 本课题组已经在普鲁士蓝正极材料方面做出了一些成果, 为普鲁士蓝类似物的发展提供了帮助, 也为钠离子电池其他正极材料的发展提供了一定的参考. 同时, 开发无毒、环保的正极材料也是未来钠离子电池电极材料开发的重点之一. 另外, 结合不同改进方法的优势, 开发新型的、更具应用潜力的材料, 将促进钠离子电池正极材料的未来发展. 尽管未来仍有许多挑战需要克服, 相信层状过渡金属氧化物正极材料将在低成本SIB中得到规模化应用.

参考文献

- Rodrigues MTF, Babu G, Gullapalli H, Kalaga K, Sayed FN, Kato K, Joyner J, Ajayan PM. *Nat Energy*, 2017, 2: 17108
- Blomgren GE. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A5019–A5025
- Vikström H, Davidsson S, Höök M. *Appl Energy*, 2013, 110: 252–266
- Manthiram A. *Nat Commun*, 2020, 11: 1550
- Tarascon JM. *Nat Chem*, 2010, 2: 510
- Slater MD, Kim D, Lee E, Johnson CS. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 947–958
- Guo S, Yi J, Sun Y, Zhou H. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2978–3006
- Xu J, Lee DH, Meng YS. *Funct Mater Lett*, 2013, 06: 1330001
- Caballero A, Hernán L, Morales J, Sánchez L, Santos Peña J, Aranda MAG. *J Mater Chem*, 2002, 12: 1142–1147
- Guo S, Sun Y, Liu P, Yi J, He P, Zhang X, Zhu Y, Senga R, Suenaga K, Chen M, Zhou H. *Sci Bull*, 2018, 63: 376–384

- 11 Ong SP, Chevrier VL, Hautier G, Jain A, Moore C, Kim S, Ma X, Ceder G. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3680
- 12 James Abraham J, Arro CRA, Tariq HA, Kahraman R, Al-Qaradawi S, Al tahtamouni TM, Shakoor RA. *J Power Sources*, 2021, 506: 230098
- 13 Wang Q, Chu S, Guo S. *Chin Chem Lett*, 2020, 31: 2167–2176
- 14 Xiang X, Zhang K, Chen J. *Adv Mater*, 2015, 27: 5343–5364
- 15 Li WJ, Chou SL, Wang JZ, Wang JL, Gu QF, Liu HK, Dou SX. *Nano Energy*, 2015, 13: 200–207
- 16 Mizushima K, Jones PC, Wiseman PJ, Goodenough JB. *Mater Res Bull*, 1980, 15: 783–789
- 17 Wei F, Zhang Q, Zhang P, Tian W, Dai K, Zhang L, Mao J, Shao G. *J Electrochem Soc*, 2021, 168: 050524
- 18 Delmas C, Braconnier J, Fouassier C, Hagenmuller P. *Solid State Ion*, 1981, 3–4: 165–169
- 19 Liu Q, Hu Z, Chen M, Zou C, Jin H, Wang S, Chou S, Liu Y, Dou S. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1909530
- 20 Itaya K, Uchida I, Neff VD. *Acc Chem Res*, 1986, 19: 162–168
- 21 Wang L, Lu Y, Liu J, Xu M, Cheng J, Zhang D, Goodenough JB. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1964–1967
- 22 Lamb J, Manthiram A. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4: 11735–11742
- 23 Wang PF, You Y, Yin YX, Guo YG. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1701912
- 24 Wu J, Song J, Dai K, Zhuo Z, Wray LA, Liu G, Shen ZX, Zeng R, Lu Y, Yang W. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 18358–18364
- 25 Wang PF, Yao HR, Liu XY, Zhang JN, Gu L, Yu XQ, Yin YX, Guo YG. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700210
- 26 Lee DH, Xu J, Meng YS. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 3304
- 27 Zhang L, Wang J, Schuck G, Xi F, Du L, Winter M, Schumacher G, Li J. *Small Methods*, 2020, 4: 2000422
- 28 Li Q, Qiao Y, Guo S, Jiang K, Li Q, Wu J, Zhou H. *Joule*, 2018, 2: 1134–1145
- 29 Sabi N, Sarapulova A, Indris S, Dsoke S, Trouillet V, Mereacre L, Ehrenberg H, Saadouni I. *J Power Sources*, 2021, 481: 229120
- 30 Guo S, Liu P, Yu H, Zhu Y, Chen M, Ishida M, Zhou H. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 5894–5899
- 31 Hu B, Geng F, Zhao C, Doumert B, Trébosc J, Lafon O, Li C, Shen M, Hu B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 41485–41494
- 32 Chen C, Huang W, Li Y, Zhang M, Nie K, Wang J, Zhao W, Qi R, Zuo C, Li Z, Yi H, Pan F. *Nano Energy*, 2021, 90: 106504
- 33 Wang K, Wu ZG, Melinte G, Yang ZG, Sarkar A, Hua W, Mu X, Yin ZW, Li JT, Guo XD, Zhong BH, Kübel C. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 13151–13160
- 34 Zhao Q, Butt FK, Yang M, Guo Z, Yao X, Zapata MJM, Zhu Y, Ma X, Cao C. *Energy Storage Mater*, 2021, 41: 581–587
- 35 Chagas LG, Buchholz D, Vaalma C, Wu L, Passerini S. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 20263–20270
- 36 Ji H, Zhai J, Chen G, Qiu X, Fang H, Zhang T, Huang Z, Zhao W, Wang Z, Chu M, Wang R, Wang C, Li R, Zeng W, Wang X, Xiao Y. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2109319
- 37 Keller M, Eisenmann T, Meira D, Aquilanti G, Buchholz D, Bresser D, Passerini S. *Small Methods*, 2019, 3: 1900239
- 38 Xu GL, Amine R, Xu YF, Liu J, Gim J, Ma T, Ren Y, Sun CJ, Liu Y, Zhang X, Heald SM, Solhy A, Saadouni I, Mattis WL, Sun SG, Chen Z, Amine K. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1677–1693
- 39 Keller M, Buchholz D, Passerini S. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501555
- 40 Qi R, Chu M, Zhao W, Chen Z, Liao L, Zheng S, Chen X, Xie L, Liu T, Ren Y, Jin L, Amine K, Pan F, Xiao Y. *Nano Energy*, 2021, 88: 106206
- 41 Mu L, Feng X, Kou R, Zhang Y, Guo H, Tian C, Sun C-, Du X-, Nordlund D, Xin HL, Lin F. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801975
- 42 You Y, Song B, Jarvis K, Huq A, Manthiram A. *ACS Mater Lett*, 2019, 1: 89–95
- 43 Yu Y, Ning D, Li Q, Franz A, Zheng L, Zhang N, Ren G, Schumacher G, Liu X. *Energy Storage Mater*, 2021, 38: 130–140
- 44 Alvarado J, Ma C, Wang S, Nguyen K, Kodur M, Meng YS. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 26518–26530
- 45 George SM. *Chem Rev*, 2010, 110: 111–131
- 46 Assat G, Tarascon JM. *Nat Energy*, 2018, 3: 373–386
- 47 Rouxel J. *Chem Eur J*, 1996, 2: 1053–1059
- 48 Tarascon JM, Vaughan G, Chabre Y, Seguin L, Anne M, Strobel P, Amatucci G. *J Solid State Chem*, 1999, 147: 410–420
- 49 Ceder G, Chiang YM, Sadoway DR, Aydinol MK, Jang YI, Huang B. *Nature*, 1998, 392: 694–696
- 50 de la Llave E, Talaie E, Levi E, Nayak PK, Dixit M, Rao PT, Hartmann P, Chesneau F, Major DT, Greenstein M, Aurbach D, Nazar LF. *Chem Mater*, 2016, 28: 9064–9076
- 51 House RA, Maitra U, Pérez-Osorio MA, Lozano JG, Jin L, Somerville JW, Duda LC, Nag A, Walters A, Zhou KJ, Roberts MR, Bruce PG. *Nature*, 2020, 577: 502–508

- 52 Cao X, Li X, Qiao Y, Jia M, Qiu F, He Y, He P, Zhou H. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 2409–2417
- 53 Song B, Hu E, Liu J, Zhang Y, Yang XQ, Nanda J, Huq A, Page K. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 1491–1498
- 54 Yang L, Liu Z, Liu S, Han M, Zhang Q, Gu L, Li Q, Hu Z, Wang X, Lin HJ, Chen CT, Chen JM, Haw SC, Wang Z, Chen L. *Nano Energy*, 2020, 78: 105172
- 55 Zhao C, Wang Q, Lu Y, Jiang L, Liu L, Yu X, Chen L, Li B, Hu YS. *Energy Storage Mater*, 2019, 20: 395–400
- 56 Jia M, Li H, Qiao Y, Wang L, Cao X, Cabana J, Zhou H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 38249–38255
- 57 Du K, Zhu J, Hu G, Gao H, Li Y, Goodenough JB. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2575–2577
- 58 Rong X, Hu E, Lu Y, Meng F, Zhao C, Wang X, Zhang Q, Yu X, Gu L, Hu YS, Li H, Huang X, Yang XQ, Delmas C, Chen L. *Joule*, 2019, 3: 503–517
- 59 Qiao Y, Guo S, Zhu K, Liu P, Li X, Jiang K, Sun CJ, Chen M, Zhou H. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 299–305
- 60 Zhao C, Yang Q, Geng F, Li C, Zhang N, Ma J, Tong W, Hu B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 360–369
- 61 Sun Z, Xu L, Dong C, Zhang H, Zhang M, Liu Y, Zhou Y, Han Y, Chen Y. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 3375–3383
- 62 Nayak PK, Grinblat J, Levi M, Levi E, Kim S, Choi JW, Aurbach D. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502398
- 63 Wu D, Yang X, Feng S, Zhu Y, Gu M. *Nano Lett*, 2021, 21: 9619–9624
- 64 Zhou S, Wang D. *ACS Nano*, 2010, 4: 7014–7020
- 65 Kalluri S, Seng KH, Pang WK, Guo Z, Chen Z, Liu HK, Dou SX. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 8953–8958
- 66 Liu Y, Shen Q, Zhao X, Zhang J, Liu X, Wang T, Zhang N, Jiao L, Chen J, Fan L. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1907837
- 67 Li WJ, Chou SL, Wang JZ, Kang YM, Wang JL, Liu Y, Gu QF, Liu HK, Dou SX. *Chem Mater*, 2015, 27: 1997–2003
- 68 Song J, Wang L, Lu Y, Liu J, Guo B, Xiao P, Lee JJ, Yang XQ, Henkelman G, Goodenough JB. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2658–2664
- 69 Wang W, Gang Y, Peng J, Hu Z, Yan Z, Lai W, Zhu Y, Appadoo D, Ye M, Cao Y, Gu Q, Liu H, Dou S, Chou S. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2111727
- 70 Chen R, Huang Y, Xie M, Wang Z, Ye Y, Li L, Wu F. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 31669–31676
- 71 Zhou A, Xu Z, Gao H, Xue L, Li J, Goodenough JB. *Small*, 2019, 15: 1902420
- 72 Xie B, Zuo P, Wang L, Wang J, Huo H, He M, Shu J, Li H, Lou S, Yin G. *Nano Energy*, 2019, 61: 201–210
- 73 Xie B, Wang L, Li H, Huo H, Cui C, Sun B, Ma Y, Wang J, Yin G, Zuo P. *Energy Storage Mater*, 2021, 36: 99–107
- 74 Lim CQX, Wang T, Ong EWY, Tan Z. *Adv Mater Interfaces*, 2020, 7: 2000853
- 75 Cao T, Zhang F, Chen M, Shao T, Li Z, Xu Q, Cheng D, Liu H, Xia Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 26924–26935
- 76 Chen ZY, Fu XY, Zhang LL, Yan B, Yang XL. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 5506–5513
- 77 Zhu Y, Zhang Z, Bao J, Zeng S, Nie W, Chen P, Zhou Y, Xu Y. *Int J Energy Res*, 2020, 44: 9205–9212
- 78 Zhang L, Wei C, Fu X, Chen Z, Yan B, Sun P, Chang K, Yang X. *Carbon Energy*, 2021, 3: 827–839
- 79 Wei C, Fu XY, Zhang LL, Liu J, Sun PP, Gao L, Chang KJ, Yang XL. *Chem Eng J*, 2021, 421: 127760
- 80 Qiao Y, Wei G, Cui J, Zhang M, Cheng X, He D, Li S, Liu Y. *Chem Commun*, 2019, 55: 549–552
- 81 Wang H, Xu E, Yu S, Li D, Quan J, Xu L, Wang L, Jiang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 34222–34229
- 82 Zhang Q, Fu L, Luan J, Huang X, Tang Y, Xie H, Wang H. *J Power Sources*, 2018, 395: 305–313
- 83 Wang X, Wang B, Tang Y, Xu BB, Liang C, Yan M, Jiang Y. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 3222–3227
- 84 Okubo M, Li CH, Talham DR. *Chem Commun*, 2014, 50: 1353–1355
- 85 Yin J, Shen Y, Li C, Fan C, Sun S, Liu Y, Peng J, Qing L, Han J. *ChemSusChem*, 2019, 12: 4786–4790

Research progress in layered oxides and Prussian blue analogs for sodium ion batteries

Jiixin Yan, Pengjian Zuo^{*}

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China

**Corresponding author (email: zuopj@hit.edu.cn)*

Abstract: Due to the consumption of non-renewable resources such as coal and oil, resource shortage and environmental pollution become more and more serious. Among the new secondary batteries, sodium ion battery becomes one of the most promising ones because of its abundant raw materials and low cost. Among the potential cathode materials for sodium-ion batteries, layered transition metal oxides and Prussian blue analogues have been widely studied owing to their diversity of composition, ease of synthesis and high theoretical capacity. However, there are some problems to be solved in the research process of these two kinds of materials, which limits the practicality of the materials. This review summarized the recent progress in improving the capacity of layered transition metal oxide materials and cycle stability for the sodium ion batteries, analyzed the prospects of the material and the research status of Prussian blue analogues, and provided the reference to the research of high-performance anode materials for sodium ion battery and their applications.

Keywords: sodium ion battery, layered transition metal oxides, Prussian blue analogue, modification measures

doi: [10.1360/SSC-2022-0043](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0043)