

文章编号:1674-9669(2019)05-0061-06 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2019.05.010

引文格式:周苗苗,李婷婷,黄吉丽,等.P2型锰基钠离子正极材料的制备与改性研究[J].有色金属科学与工程, 2019,10(5):61-66.

P2型锰基钠离子正极材料的制备与改性

周苗苗^{a,b}, 李婷婷^{a,b}, 黄吉丽^{a,b}, 郭乾坤^{a,b}, 钟盛文^{a,b}

(江西理工大学,a.材料冶金化学学部;b.江西省动力电池及材料重点实验室,江西 赣州 341000)

摘要:实验以碳酸钠为钠源,采用溶胶-凝胶法分别合成钠离子正极材料 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 和含有部分铁离子的正极材料 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$. 两者均在相同的条件和相同煅烧温度下合成. 分别讨论这两种材料结构上的差异和性能上的变化. 利用 X 射线衍射仪观察两种材料的晶体结构、扫描电子显微镜观察两种材料的组织形貌. 将合成的材料做成电池,分别进行电化学的测试. 结果表明:不添加 Fe 元素的材料,即 S1: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 具有层状结构,呈现 P2 结构、形貌呈现为片束形状,粒径大小均匀,且电池的电化学性能更佳. 而添加了铁元素的材料即 S2: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$, 无论从结构、形貌和电化学性能来比较,都次于 P2 型结构的 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$.

关键词:钠离子电池;溶胶-凝胶法; $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$; $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$; 电化学性能

中图分类号:TF111.52;TM911.14 **文献标志码:**A

Study on preparation and modification of P2-type manganic sodium ion anode battery

ZHOU Miaomiao^{ab}, LI Tingting^{ab}, HUANG Jili^{ab}, GUO Qiankun^{ab}, ZHONG Shengwen^{ab}

(a. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry; b. Jiangxi Key Laboratory of Power Battery and Materials, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The cathode materials, $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ and $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ doped with certain number of iron ions, were synthesized by the sol-gel method under the same conditions and at the same calcination temperature, with sodium carbonate as the sodium source. The differences in the structure and properties of these two materials were further discussed. And their crystal structure and microstructure were observed by X-ray diffraction and scanning electron microscope. Electrochemical tests were carried out of the batteries made from these composite materials. The results showed that the material without Fe element, namely S1: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$, was presented in P2-type structure and sheet-shaped with uniform particle size. Its structure, morphology and electrochemical performance were better than that of S2: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$.

Keywords: sodium-ion batteries; sol-gel method; $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$; $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$; electrochemical performance

收稿日期:2019-05-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51372104)

通信作者:钟盛文(1963-),男,教授,博导,主要从事锂离子电池及其材料方面的研究,E-mail:zhongshw@126.com.

近几年来,锂离子电池被贴上了能量密度高,循环寿命较长,性能稳定的标签^[1]。可是锂的资源含量在地球上相对稀少^[2],同时它的价格较为昂贵,对于目前离子电动汽车^[3]行业来说这是其成本稳高而不降的主要原因,大大限制了人们购买电动汽车的欲望,限制了 LIBS 大规模的应用^[4]。相对比锂源,钠源在地球上资源丰富。尤其在最近的几年中,钠离子电池的使用和发展得到突飞猛进^[5]。它被贴上了具有较高的能量密度,长循环寿命和性能稳定的标签^[6]。在众多的电池产品中得到了应用。尤其在电动车的领域有着广阔的应用前景。大多数研究者采用碳酸盐共沉淀法合成的 $(\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})\text{CO}_3$ 前驱体为 Mn 源、Ni 源,以 Li_2CO_3 为锂源,通过高温固相法合成的 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, 该材料具有较高的放电比容量^[9]。

钠元素与锂元素在主族位置相同,周期又相邻^[7]。在工作原理上,钠离子电池(SIB)与锂离子电池相似,其安全性较锂高^[7]。在地球上,钠相对于锂的资源来说,钠的资源相对丰富,钠属于地球上的四大元素,这一点大大的降低了电动汽车的投入成本^[8]。所以用钠作为 LIBS 的替代品,完全可以让人信服^[9]。由于钠离子有极大的优势和潜力,其发展较为迅速。钠离子电池通过钠离子在正负极电极材料中不断进行着嵌入,脱出,完成能量的存储和释放,ARMAND 团队^[10]在1980年首次提出这一原理,并将其形象地描述为“摇椅式电池”^[11]。锂离子半径(0.059 nm),钠离子半径(0.099 nm),钠离子半径较锂离子半径大,在电极材料中的钠离子嵌入和脱嵌过程相对困难,动力学性能欠佳。钠离子正极材料有许多结构。层状氧化物 NaMO_2 是一种十分典型的钠离子正极材料。M 为一些常见的过渡金属,例如:Fe、Mn、Co、Ti 和 Cr 等^[12]。根据堆积方式的不同也可以分为 O3 型和 P2 型。即由氧原子的六方紧密堆积在 O3 结构中,共边的 MO_6 结构和 NaO_6 结构分别形成了 MO_2 和 NaO_2 层,而后由 NaO_6 堆积形成了 3 层不同的 MO_2 层结构,即 AB、CA 和 BC,钠离子就位于这些 MO_2 层形成的八面体空隙中^[13]。钠离子占据八面体位置。P2 型层状金属氧化物以 P2 型 $\text{Na}_{23}\text{MnO}_{12}$ 为例,首圈的可逆容量约 190 mAh/g,远远高于相同化学组成其他结构的钠离子电池正极材料^[14]。

ORCRETTE^[15]团队制备出一类新的 Na-Mn-O 三元正极材料 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, 该类材料具有较大的 S 形孔道结构,因此又被称为‘Tunnel’型材料^[9]。开始使该材料的比容量约 130 mAh/g,在 0.50 C 下循环 100 次后容量保持在 70%左右。

傅正文团队^[16]通过固相合成法合成了四元过渡金属层状氧化物 $\text{Na}(\text{NiCoFeTi})_{1/4}\text{O}_2$, 该材料具有十分优异的循环性能和较好的倍率性能。

CHEN 团队^[17]制备了一类缺钠 O_3 型结构层状氧化物 $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.4-x}\text{Co}_{2x}\text{Ti}_{0.6-x}\text{O}_2$, 该类材料的容量较小,但是其循环稳定性十分出色,在 0.1 C 倍率下循环 90 圈后容量保持率为 95%^[16]。

YANG 团队^[18]合成了一类具有超高比容量 $\text{Na}(\text{FeCrMn})_{1/3}\text{O}_2$ 材料,可逆容量为 187.19 mAh/g;掺杂 Mn 和 Fe 等元素则有利于提高材料的导电性能;掺杂 Al、Mg 等元素有利于稳定 P2 型结构,且具有十分理想的容量性能,在 1.50~4.40 V 电压区间内以 0.10 C 循环时具有 210 mAh/g 的可逆容量,循环 50 圈后仍保持 80%左右。

本实验利用的是溶胶凝胶法^[19]制备正极材料 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$, 同时进行 Fe 的掺杂,控制相同的合成条件,制备 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 。根据对两种正极材料结构的测试、表面形貌图的对比、系列电化学测试对比得出结论,即不掺杂铁元素的正极材料 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的结构属于 P2 型结构,表面形貌较好,电化学循环及 CV 的测试结构都较优于 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 正极材料。

1 实验

1.1 试剂与仪器

本实验所用的试剂如下:乙酸镍 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 乙酸锰 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 以及无水碳酸钠 (Na_2CO_3), 草酸铁 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 烧杯、量筒、瓷舟、真空干燥箱等。

1.2 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 正极材料的制备

本实验采用的溶胶凝胶法合成正极材料,按照一定的化学计量比称取定量 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、乙酸锰 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 以及无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 三者去离子水中溶解,搅拌约 15 min,加速并剧烈搅拌将一定量的一水合柠檬酸水溶液滴在已经配好的溶液中,时间约 2 h。在滴加过程中添加氨水并控制 pH 稳定在 8~9,待其形成溶胶。

水浴将烧杯中的溶液蒸干后将烧杯和样品放入 80 ℃ 的真空干燥箱,约 24 h,待其完全干燥后,对样品进行研磨,过筛,装进小瓷舟内放入管式炉。预烧 400 ℃,保温 5 h,然后升温至 900 ℃。保温处理 14 h。待其冷却至室温后对其进行研磨过 300 目 (0.055 mm) 的筛,所得样品即为 S1: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 。

1.3 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 正极材料的制备

依旧采用的是溶胶凝胶法合成该正极材料,在上述配制溶液的基础上按照一定的化学计量比称取相应的草酸铁 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,将四者溶解在去离子水中.干燥后重复上述步骤进行煅烧,得到的样品 S2 即: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$.

1.4 材料表征

采用日本理学产 MiniFlex600 型 X 射线衍射仪对收集到的样品 S1 和 S2 的结构进行分析,样品 S1 和 S2 的形貌则使用德国 ZEISS 产 EVO/MA10 型扫描电镜进行观察表征.

1.5 电池的组装与其电化学测试

本实验中电极材料的制备,按照 90:5:5 分别称取样品 S1 或 S2、SP、和 PVDF.放入烧杯中.加入一定量的 NMP 作溶剂进行溶解.放入玛瑙管中,行星磨球磨 10 h 后浆料充分混合均匀后,涂布在铝箔上,干燥后利用裁片机裁成正极片.在手套箱中进行电池的组装.电池制备完成后搁置 24 h 后,室温下进行循环伏安测试(CV)及首次充放电测试,后进行循环测试.

2 结果与讨论

2.1 S1、S2 样品的结构测试

使用日本理学 D/Max2500 的 X 射线衍射仪,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,X 射线源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$.合成的材料 S1 即: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 与添加了草酸铁的 S2 即: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 进行结构的分析.XRD 如图 1 所示.将 2 个样品进行 XRD 分析,可以看出.样品 S1 即: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$

的 XRD 图谱的衍射角分别为 15.7° 、 31.7° 、 35.9° 、 39.4° 、 43.4° 和 48.6° ,分别对应于 [002]、[004]、[100]、[012]、[103]和[104]的晶格面.

S1 样品的结构与层状 P2 型的结构 (PDF#54-0894- $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{MnO}$) 完全符合对应,其空间群为 P63/MMC(JCPDS PDF No.194).而且衍射峰很尖锐,说明通过溶胶凝胶法制备的样品具有 P2 型层状材料的结晶性较好,同时在保温时增加保温的时间,可使材料的晶体更好的生长,钠离子占据在棱柱位置,充放电的时候钠离子会从三棱柱的中心开始扩散,这会使两层的原子层的间距产生变化.

样品 S2: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 其衍射峰不仅有偏移,同时出现了许多的杂峰,这可能的原因是材料的面间距发生了变化,而导致衍射峰的产生.也有可能是存在铁离子使负电荷的静电斥力发生变化.该样品材料并不属于 P2 型结构.样品 S1 与 S2 的峰强对比数据如表 1 所列.

表 1 S1、S2 样品的第一强峰(002)的峰强对比

Table 1 Peak intensity comparison of the first strong peak (002) of samples S1 and S2

参数名称	S1	S2
$2\theta / (^\circ)$	15.791	15.791
峰高	7 603	4 742

2.2 S1、S2 样品的形貌分析

扫描电镜的工作原理是电子束轰击样品的表面,在材料的表面产生二次电子,通过对材料产生的二次电子的收集和分析从而得到 SEM 图片.SEM 可以将物质表面微观形貌反应出来.文中所制备的样品 S1、S2 的形貌如图 2 所示.图 2(a)~图 2(d)分别是样品 S1、S2 在不同放大倍数下获得的 SEM 图.图 2(a)、图 2(c)为样品 S1: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$;图 2(b)、图 2(d)为样品 S2: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$,可以看出,在正极材料的制备过程中,当同一煅烧温度为 900°C ,保温时间为 14 h,合成物质中没有草酸铁的样品 S1 比合成物质添加草酸铁的样品 S2 的形貌更好.在大倍率的形貌图中合成物质加有草酸铁的材料 S2 团聚较 S1 明显,S2 材料的片状较厚,聚集在一起也形成了一些微孔、介孔.

材料 S1 即: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 微观形貌较为完整,样品颗粒较均匀.颗粒比较清楚,这在制作电池过程中,有利于电解液完全进入材料当中,使电池的性能更优化.

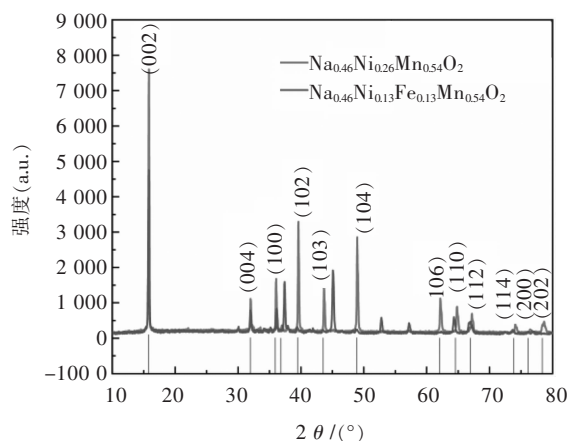


图 1 相同合成条件下 样品 S1、S2 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples S1 and S2 under the same synthesis conditions

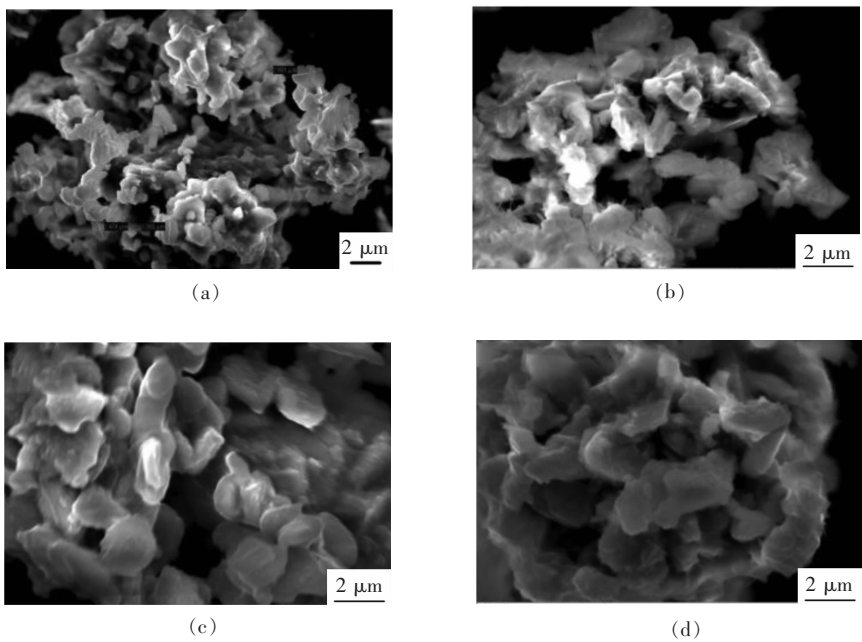


图 2 正极材料样品 S1、S2 的 SEM 像
Fig. 2 SEM of sample S1 and S2 of anode material

2.3 样品 S1、S2 的电化学性能分析

图 3 所示分别为样品 S1 与样品 S2 的 CV 曲线, 测试的室温为 25℃. 图 3(a)是具有 P2 结构的样品 S1 的 CV 曲线,从图 3(a)中可以看出,第 1、第 2 次的曲线重合较好,总体来说这两次的循环曲线重合较好,这是由于 S1 材料的循环性能较好,主要原因也是因为该材料具有 P2 型结构即 S1: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 具有较好的循环性能, 结构稳定性较优. 在电压为 2.25~2.5 V 时,CV 曲线正在扫的时候 Mn^{3+} 氧化成 Mn^{4+} , 负扫时又将 Mn^{4+} 还原成 Mn^{3+} ; 图 3(b)为样品 S2: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$, 第 1 次和第 2 次的循环曲线不重合,说明首次存在了不可逆容量,存

在了 SEI 膜,在 3.0~4.0 V 区间峰的面积较图 3(a)材料 S1,CV 的面积有所减小, 说明可能是添加了铁元素的 S2 材料并没有改善材料的稳定性. 相反是使材料的电化学性能受到了影响.

样品 S1、S2 以 25 mA/g 的电流密度在 2.0~4.5 V 的电压区间循环的交流阻抗图谱如图 4 所示,从图 4 中可以看出, 电池的阻抗由高频部分和低频部分组成. 高频部分对应的是半圆,低频部分则是由直线部分组成. 随着循环进行,电池的电荷转移更多,从而使阻抗增加. S1 的阻抗为 300 Ω 左右,而 S2 的阻抗约为 700 Ω ,所以,相比较,添加了草酸铁的材料阻抗较大,阻抗过大,电池的电化学性能不好.

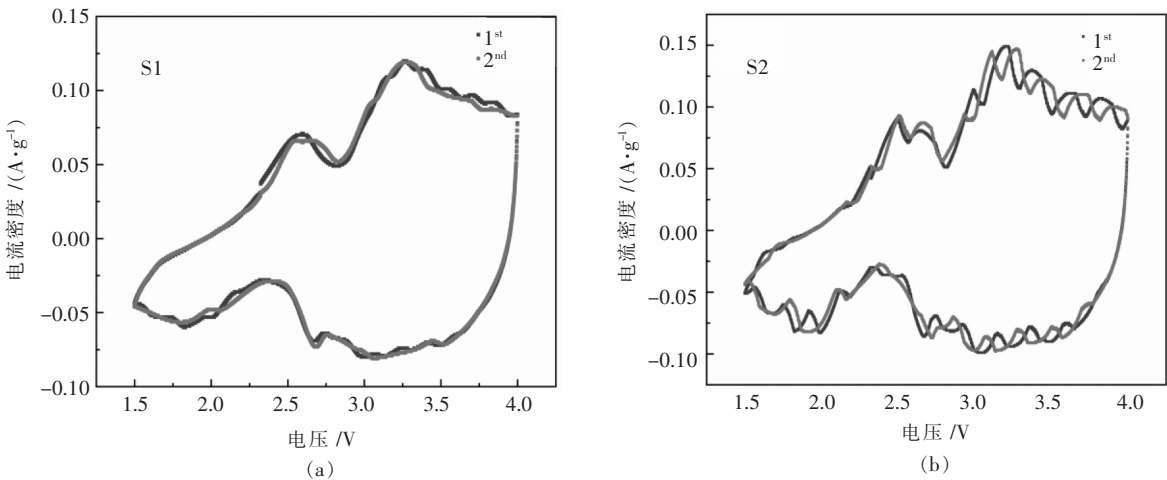


图 3 样品 S1 与样品 S2 的 CV 曲线
Fig. 3 CV curves of sample S1 and sample S2

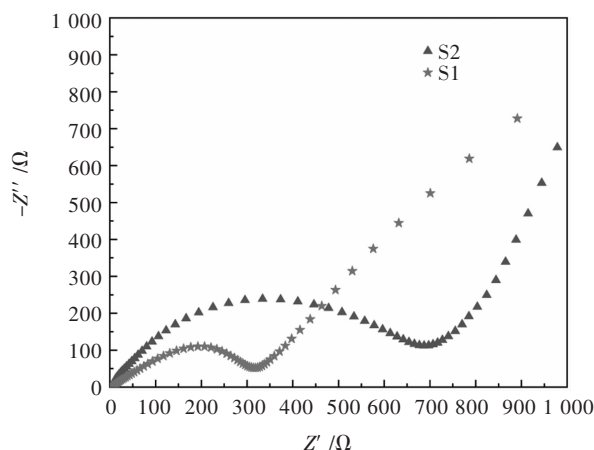


图 4 样品 S1 与样品 S2 的阻抗曲线

Fig. 4 Impedance curves of sample S1 and sample S2

图 5 所示为样品 S1、S2 的首次充放电实验测试。测量温度为室温 25 ℃、电压的测试范围在 1.5~4.2 V、电流为 0.1 C (1 C=180 mA/g), 样品 S1 所做扣电的首次充电电压为 162.88 mAh/g, 样品 S2 所做的扣式电池的首次放电比为 124.6 mAh/g; 可以看出, 在前驱体的制备过程中, 添加了 Fe 离子, 不仅材料的结构发生了变化, 不再是 P2 型层状结构、同时颗粒表面形貌也发生了变化。结构和形貌的改变均会使该材料制备电池的电化学的性能受到很大的影响。

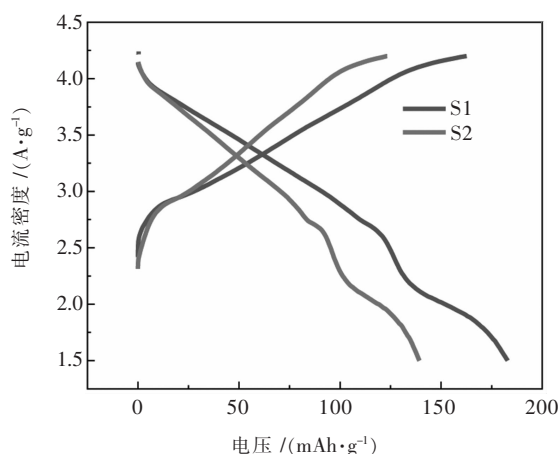


图 5 样品 S1、S2 的首次充放电性能

Fig. 5 First charge and discharge performance of sample S1 and S2

图 6 所示为样品 S1 与 S2 在 0.1 C 下的 50 次的循环测试图。从图 6 中可以看出样品 S1 的可逆容量较高, 首次可逆比容量达到 200 mAh/g 左右, 充放电效率为 92%。随着循环次数的增加, 该材料的放电比容量有微微的上升后开始下降。在循环 50 次后还有约 180 mAh/g。充放电效率为 85%。具有 P2 型结构的材料, $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 具有较好的循环性能, 首

次放电容量最大, 容量下降趋势很快, 循环稳定性还有待提高。在大电流的充放电下其性能有待提升。而样品 S2 即: $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的首次可逆容量较低, 只有约 100 mAh/g, 充放电效率为 93%。在循环 50 次后还有约 87 mAh/g, 充放电效率为 92.45%。初步来看其循环效率保持的比较好, 但是该材料放电容量太低, 今后需要进行研究, 使其性能得到提升。

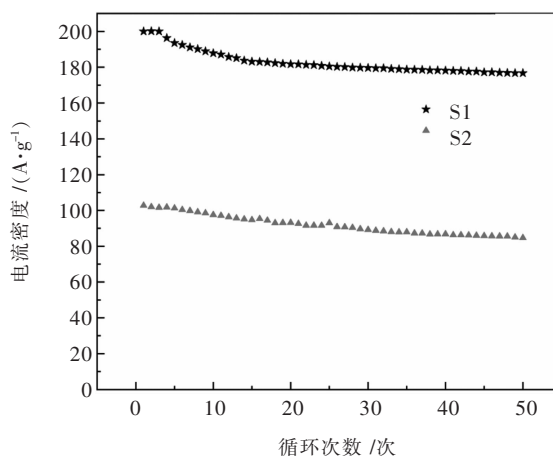


图 6 0.1C 下 S1、S2 的 50 次的循环测试图

Fig. 6 Test diagram of S1 and S2 for 50 cycles under 0.1 C

3 结 论

1) 溶胶凝胶法合成材料 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的合成温度为 900 ℃, 保温时间为 14 h, 所得材料具有六方层状 P2 型结构。

2) 通过溶胶凝胶法合成材料 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 和材料 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 。添加草酸铁的 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的结构不属于六方层状 P2 型结构。

3) 制备 $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 材料的结构是六方层状 P2 型结构, SEM 观察该材料, 这种材料的颗粒为片状层状结构。该材料的表面还相对光滑, 在制作电池的过程中, 有利于电解液的进入。

4) $\text{Na}_{0.46}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 材料的首次可逆比容量达到 200 mAh/g。循环 50 次后, 其循环效率为 85%。放电曲线光滑, 阻抗较小, 放电比容量很高。

参考文献:

- [1] 胡杨, 李艳, 钟盛文, 等 18650 型锂离子电池的安全性能研究[J]. 电池, 2006, 36(3):192-194.

- [2] KANG S H , AMINE K. Synthesis and electrochemical properties of layer-structured $0.5\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2-0.5\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ solid mixture[J]. Journal of Power Sources, 2003, 124(2):533-537.
- [3] 邱世涛, 钟盛文, 李婷婷, 等. Cu 掺杂 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的电化学性能[J]. 有色金属科学与工程, 2018,9(5):21-25.
- [4] SLLATER M D , KIM D , LEE E , et al. Sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(8):947-958.
- [5] ELLIS B L , NAZAR L F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries[J]. Cheminform, 2014, 44(46): 168-177.
- [6] KIM S, SEO D, MA X, et al. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(7):710-721.
- [7] YAMADA, CHUNG S C, HINOKUMA K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes[J]. Cheminform, 2010, 32(29):17-17.
- [8] LEE D H, XU J, MENG Y S. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability [J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2013, 15(9):3304-3312.
- [9] ZHANG W J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1):13-24.
- [10] GONG Z L, LIU H S, GUO X J, et al. Effects of preparation methods of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials on their morphology and electrochemical performance[J]. Journal of Power Sources, 2004, 136(1):139-144.
- [11] CAOM H, WANG Y, SHADIKE Z, et al. Suppressing the chromium disproportionation reaction in O_3 -type layered cathode materials for high capacity sodium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(11):5442-5448.
- [12] AUGUSTINE S M, CHERIAN A V, SYAMALADEVI D P, et al. Erianthus arundinaceus HSP70 (EaHSP70) acts as a key regulator in the formation of anisotropic interdigitation in sugarcane (*Saccharum spp. hybrid*) in response to drought stress [J]. Plant & Cell Physiology, 2015, 56(12):2368-2380.
- [13] ZHONG S W, ZHAO Y J, LIAN F, et al. Characteristics and electrochemical performance of ethode material Co-coated LiNiO_2 for Li-ion batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(1):137-141.
- [14] SANG H P, PARK K S, CHO M H, et al. The effects of oxygen flow rate and anion doping on the performance of the LiNiO_2 electrode for lithium secondary batteries[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2002, 19(5):791-796.
- [15] KUNDU D, TALAIE E, DUFFORT V, et al. The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(11):3431-3448.
- [16] RUDOLA A, SARAVANAN K, MASON C W, et al. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: An intercalation based anode for sodium-ion battery applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(7):2653-2662.
- [17] FISHER C A J, PRIETO V M H, ISLAM M S. Lithium battery materials LiMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, and Ni): Insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(18):5907-5915.
- [18] 吴振军, 陈宗璋, 汤宏伟, 等. 钠离子电池研究进展[J]. 电池, 2002, 32(1):45-47.
- [19] 丁燕怀, 苏光耀, 高德淑. 溶胶-凝胶法合成正极材料 LiFePO_4 [J]. 电池, 2006, 36(1):52-53.