

钠电层状氧化物正极材料的制备及改性研究

王诗敏 李春雷 艾 灵 王圣贤 李世友*

(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃省锂离子电池正极材料工程实验室, 兰州 730050)

摘 要 钠离子层状氧化物因成本低廉、资源分布广泛、工作电压高、比容量较高且安全性好等优点, 逐渐成为研究的热点。综述了钠离子层状氧化物正极材料的主要制备方法、容量衰减的原因以及改性方法; 分析了常用制备方法的优缺点及容量衰减的可能原因; 展望了层状氧化物正极材料未来的应用及发展方向。

关键词 钠离子电池, 层状氧化物, 制备, 容量衰减, 改性

中图分类号 TM912

文献标识码 A

文章编号: 1006-3536(2020)09-0251-05

DOI: 10.19817/j.cnki.issn.1006-3536.2020.09.055

Preparation and modification of Na-ionic layered oxide material for Na-ionic battery

Wang Shimin Li Chunlei Ai Ling Wang Shengxian Li Shiyou

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Gansu Engineering Laboratory of Cathode Material for Lithium-ion Battery, Lanzhou 730050)

Abstract The Na-ionic layered oxide material has become a research hotspot in recent years due to its low cost, wide resource distribution, high working voltage, high specific capacity and good safety. The main preparation methods of Na-ionic layered oxide cathode materials, the reasons for capacity decay and the modification methods were reviewed. The advantages and disadvantages of common preparation methods and possible causes of capacity decay were analyzed. And the future application and development direction of the cathode materials were prospected as well.

Key words Na-ionic battery, layered oxide, preparation, capacity attenuation, modification

随着经济的增长、社会的进步以及科学技术的不断创新, 传统化石能源^[1]面临着日益严重的枯竭困境, 因此寻找开发新型可再生能源迫在眉睫。其中风能、太阳能、水能、潮汐能作为清洁可再生新型能源, 因储量丰富、开发便利备受人们的青睐。但是同时也存在着能源的间接性、不利于循环利用等缺点。针对上述能源的连续性差、循环利用性差等缺点, 人们开发出了相应的储能设备——电池。传统的电池包括铅酸电池、镉镍电池、锂离子电池等二次电池。相较于其他电池, 其中锂离子电池^[2]具有较高的理论比容量以及较高的工作电压等优点, 得到广泛研究, 且被广泛应用于便携式电子设备。随着技术的革新, 锂离子电池的一些弊端逐渐凸显, 例如锂资源逐渐匮乏且分布不均, 因此在一定程度上将会导致锂离子电池的成本加剧, 不利于锂离子电池

的大规模推广应用。钠资源相比于锂资源, 因其具备储量丰富、分布广泛、成本较低、开发便利等优点备受关注^[3-4]。钠离子电池的开发逐渐迎来研究热潮。

钠离子电池主要包括正极材料、负极材料和电解液。钠离子电池正极材料有层状氧化物、隧道型氧化物、聚阴离子类、普鲁士蓝类、有机化合物和非晶化合物^[5]。钠离子电池正极材料中层状氧化物具有较高的容量和充放电电压, 但是充电过程中存在许多相变; 隧道型氧化物在空气中具有稳定的储存性能, 但其循环性能较差; 聚阴离子化合物晶体结构稳定、电化学稳定性好且热稳定性较好, 但是容量较低; 普鲁士蓝类材料在循环过程中晶体结构稳定, 但材料的振实密度低, 结晶水难除去, 有较大的安全隐患; 有机化合物正极材料来源广泛, 能耗和成本低, 但其热稳定性和动力学性能差并且易溶于电解液;

基金项目: 甘肃省科技重大专项(17ZD2GC011); 知识产权计划-高价值专利转化实施专项(18ZC1LA014)

作者简介: 王诗敏(1994-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为电化学储能技术。

通讯作者: 李世友(1980-), 男, 教授, 主要研究方向为电化学储能技术, E-mail: lishiyoulw@163.com。

非晶正极材料具有稳定的电化学性能,但目前可用的非晶体系较少。前期的研究表明钠离子正极材料研究趋向于层状正极材料和聚阴离子类,但层状氧化物正极材料具有更高的比容量和电压优势^[5-8]。因此,笔者对钠离子层状氧化物的制备方法、容量衰减原因以及改性方法进行阐述;对常用制备方法的优缺点及容量衰减可能原因做出分析。

1 制备方法

Delmas 等^[9]将钠离子层状过渡金属氧化物分为 O3、O2、P3 和 P2 类型(字母代表钠离子所处的配位环境,O 表示八面体结构,P 表示三棱柱结构;数字表示最小氧原子的密堆积重复周期)。材料类型的形成与钠含量、合成温度及过渡金属加权半径相关^[10]。钠离子电池层状氧化物正极材料采取的制备方法主要包括固相法、共沉淀法和溶胶-凝胶法等。

1.1 固相法

Cao 等^[11]采用固相法制备 O3-Na_{0.83}Cr_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/6}Ti_{1/6}O₂。按照化学计量比称取 Na₂O₂、Cr₂O₃、Fe₂O₃、MnO₂ 和 TiO₂ 后,混合均匀,压片,置于马弗炉在氩气氛围下 900℃ 烧结 12h 得到目标产物。在电流密度为 16mA/g 时,首次充、放电比容量分别为 168.5mAh/g 和 161.4mAh/g,100 次循环后放电容量为 56.0mAh/g。Bianchini 等^[12]采用固相法制备了 P2/O3 混合相 Na_{2/3}Li_{0.18}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O₂,按照化学计量比称取 Na₂CO₃、Li₂CO₃(过量 5%)、Fe₂O₃ 和 Mn₂O₃ 后,球磨混合均匀压片,再以 3℃/min 的升温速率,空气氛围下 1000℃ 烧结 6h。该材料在 1.5~4.2V 的电压范围内分别以 0.1C 和 1C 的倍率进行充放电测试,得到首次充放电比容量分别为 125mAh/g 和 105mAh/g,100 个循环后容量保持率为 99.0%~99.5%。

固相法制备工艺流程简单操作容易,便于实现工业化生产,但制备过程中材料的颗粒粒径、形貌和相态难于控制,由于球磨过程中颗粒之间的撞击会使团聚问题严重,所以材料的均一性较低。

1.2 共沉淀法

Li 等^[13]在 55℃、氩气氛围条件下将氢氧化钠水溶液逐滴加入到按 8:1:1(摩尔比)配成的 MnSO₄、NiSO₄ 和 CoSO₄ 水溶液中,用氨水调节 pH。待反应完成后过滤,用去离子水洗涤若干次,烘干。将 Mn_{0.8}Ni_{0.1}Co_{0.1}(OH)₂ 与 NaOH(过量

5%) 和 Mg(CH₃COO)₂ 充分混合均匀 500℃ 下预烧 5h 后,在 900℃ 下煅烧 12h 得到 Na_{0.7}Mg_{0.05}Mn_{0.8}Ni_{0.1}Co_{0.1}O₂。在 1.5~4.2V 范围内,1C 倍率下进行充放电测试,首次充电比容量为 200mAh/g。在 0.2C 倍率下 70 个循环后容量保持率为 80%。Sun 等^[14]按照化学计量比称取 NiSO₄·6H₂O、CoSO₄·7H₂O 和 MnSO₄·H₂O 配制成金属盐溶液 1,按镍盐和锰盐的摩尔比 96:0.04 称取对应的硫酸盐配制成溶液 2。用 NH₄OH 和 NaOH 的水溶液调节溶液 2 的 pH 为 11 左右时将溶液 1 逐渐加入并再次调节 pH。在温度为 50℃、转速为 1000 r/min 的条件下制备得到具有核壳结构的富镍材料 Na(Ni_{0.65}Co_{0.08}Mn_{0.27})O₂。在 1.5~4V 电压范围内以 0.5C 的倍率进行充放电测试,首次放电比容量为 168mAh/g,50 个循环之后容量保持率为 77%。

共沉淀法可以通过控制反应条件,得到表面光滑、粒径分布均一、振实密度较高的正极材料,是适合工业生产的一种方法。

1.3 溶胶-凝胶法

Chu 等^[15]采用溶胶-凝胶法制备了 P2-Na_{2/3}Mn_{1/2}Fe_{1/4}Co_{1/4}O₂(NMFC) 和 P2-Na_{2/3}Mn_{1/2}Fe_{1/2}O₂(NMF)。按化学计量比称取 Mn(CH₃COO)₂、Fe(NO₃)₃·9H₂O、NaNO₃(过量 5%) 和 Co(NO₃)₂·6H₂O 配制成金属盐溶液;称取一定量乙二醇四乙酸和柠檬酸溶解配成络合剂溶液。90℃ 磁力搅拌直至为湿凝胶,250℃ 干燥 5h 后研磨,NMF 前驱和 NMFC 前驱于氧气氛围中 900℃ 煅烧 12h 得到产物。在 1.5~4.2V 范围内,NMFC 在电流密度为 26mA/g 和 16mA/g 时,放电比容量分别为 163mAh/g 和 157mAh/g;NMF 的首次放电比容量为 150mAh/g,第一次循环之后容量下降到 42mAh/g。Chen 等^[16]采用溶胶-凝胶法合成了 P2 型 Na_{0.44}Mn_{0.6}Ni_{0.4-x}Cu_xO₂(x=0,0.1,0.2,0.3)。按化学计量比称取四水醋酸锰、四水合醋酸镍、一水合醋酸铜和无水碳酸钠加入适量的去离子水配制成金属盐溶液。将质量分数为 70% 的柠檬酸溶液逐滴加到金属盐溶液中,控制温度为 80℃,搅拌直至形成绿色的凝胶。湿凝胶在 100℃ 下干燥 24h 后研磨,于马弗炉中 400℃ 预烧 10h,待冷却至室温后研磨、压片,900℃ 烧结 10h 获得目标产物。电化学测试表明,当 x 取值为 0.1 时,P2-Na_{0.44}Mn_{0.6}Ni_{0.3}Cu_{0.1}O₂ 的可逆比容量为 149mAh/g,50 个循环之后容量保持率为 80%。

溶胶-凝胶法可使材料达到原子级别的均匀分散,并且产物的粒径分布比较集中。但其工艺较为繁冗,制备的周期长且需要消耗大量的有机原料,不适合工业生产。

综上所述,固相法得到的材料粒径较大,结晶性较好。溶胶-凝胶制备得到的材料粒径分布较为集中,具有较高的可逆比容量及倍率性能。对于同种正极材料而言,固相法制备出的正极材料倍率性能较低,但溶胶-凝胶法制备的材料其循环性能高。

2 层状正极材料容量衰减的原因

钠离子的传输主要和以下几个方面有关:晶体结构中钠层的厚度、晶体颗粒的尺寸和形貌、Na—O键的离子性和M—O键共价性。这些因素的改变皆会导致材料容量的变化。循环过程中过渡金属层的滑移引起的一级相变会使正极材料的晶体内部产生裂纹导致容量衰减。充放电过程中钠空位的变化引起的二级相变会改变钠层厚度,使晶体体积发生变化,从而影响材料的电化学性能。另外,钠离子脱嵌过程中发生的相变、充放电过程中过渡金属层的畸变、材料的耐受性和材料界面的副反应等都会引起层状正极材料容量的衰减。

2.1 相变的发生

钠离子空位有序性的变化是影响电池容量和材料在循环过程中发生相变的一个主要因素。Roger等^[17-18]以 Na_xCoO_2 为例提出多空位簇模型说明了层状氧化物晶体结构钠空位的有序性。根据钠含量范围的不同将钠空位有序性分成三类:①当 x 取值范围在0.5~0.6之间,钠离子成列分布;②当 x 取值范围在0.67~0.71之间,钠离子呈之字形分布;③当 x 取值范围在0.76~0.84之间,每3个Na1形成一个核(注: Na_xCoO_2 为P2相,有两种Na位点。一种是钠和氧原子配位形成的三棱柱与过渡金属和氧原子形成的八面体共面的Na1位点,另一种是钠和氧原子配位形成的三棱柱与过渡金属和氧原子形成的八面体共边的Na2位点)。

充放电过程中发生的复杂相变是容量衰减的主要原因,表现为电压突降和众多的充放电平台。相变分为一级相变和二级相变。一级相变多发生在低电压下,相变会导致晶体体积发生变化以及晶格参数 c 发生变化(层状氧化物正极材料中晶格参数 a 轴代表过渡金属离子间的距离, c 轴表示过渡金属层间的距离)。Wang等^[19]认为一级相变会引起材

料的晶体内部产生稠密的裂纹破坏晶体结构从而导致容量衰减,裂纹产生的根本原因是原子的损失。二级相变容易通过元素取代而抑制。Xu等^[20]认为 $\text{Na}_{0.7}(\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 在 Na^+ 离子的脱嵌过程中,由于过渡金属层中 Fe^{3+} 迁移到邻近的四面体位点上引发的相变导致了电压的衰退,最终表现为充放电曲线上电压的突降。

2.2 过渡金属层的畸变

大多数研究者认为钠离子的脱嵌会导致过渡金属离子发生反应进行电荷补偿,例如锰基层状正极材料中 Mn^{3+} 的歧化反应生成 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 来补偿电荷^[21]。Jahn-Teller效应会加速 Mn^{3+} 的溶解使材料的过渡金属层发生畸变、晶体结构发生坍塌,使 Na^+ 的传输受阻,导致材料容量降低。Choi等^[22]认为层状正极材料 $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ 容量衰减的主要原因是 Mn^{3+} 腐蚀溶解产生的Jahn-teller效应。除此之外, Ni^{3+} 也具有Jahn-Teller效应,例如单斜晶系的 NaNiO_2 属于C2/m空间群为O3相的层状正极材料, Ni^{3+} 的Jahn-Teller效应也会使材料晶体结构发生坍塌,容量发生衰减。

2.3 材料的耐受性

正极材料的储存稳定性对电池的安全性能和寿命至关重要。层状正极材料相较于隧道型氧化物正极材料对水分更加敏感,许多研究人员认为材料表面与空气中的水分及其他物质反应生成碳酸类化合物会影响材料的电化学性能,但材料在空气中容量衰减的根本机制仍有待研究。

You等^[23]对 $\text{NaNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 和空气的反应机理以及材料性能衰减的过程进行了深入的研究。通过二次飞行离子质谱检测发现,当材料和空气接触后,容量衰减的原因其一是钠离子会从晶格中脱出与空气中的物质发生反应生成 NaOH 、 NaCO_3 和 $\text{NaCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等杂质,进而使Na脱入嵌的数量减少。其二是Ni逐渐溶解形成不导电 NiO 沉积在颗粒表面,阻碍了钠离子的传输通道。其三是涂样过程中暴露在空气中的粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)会与残留的碱金属钠发生反应生成氟化物(如: NaF)滞留在颗粒表面。

2.4 材料界面的副反应

Jo等^[24]认为P2相层状材料在2~4.3V范围内材料是具有活性的,但是当电压高于4V后,电解液容易发生分解生成HF和水分子杂质。HF会逐渐腐蚀活性物质造成正极失效而无法传送离子。

除上述容量衰减原因之外,容量衰减还与材料的形貌等因素相关。要想得到电化学性能较好的层状正极材料需要对材料进行改性。下面针对上述材料衰减的原因进行改性以达到抑制材料容量衰减的目的。

3 抑制材料容量衰减的方法

一般情况下,抑制材料容量衰减的方法有体相掺杂、表面包覆和合成过程条件的控制等。

3.1 体相掺杂

掺杂是将其他过渡金属离子掺入到材料晶体结构中,同时不能使材料结构有明显变化的一种改性技术。一般是掺入与材料中引起电化学性能降低的金属离子半径相接近的离子,目的是通过提高材料晶格能的方式来稳定材料的结构,从而使材料的容量、循环性能和热稳定性得到显著提升。

在抑制相变方面,苑丁丁^[25]采用掺杂法抑制相变。用 Sn 元素取代 Mn 元素,发现 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Sn}_x)\text{O}_2$ 的循环性明显改善,但可逆容量有所降低。Sn 取代抑制了二级相变。通过 Fe 取代 Ni、Mn 元素得到 $\text{NaFe}_x(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$, 测试发现 Fe 掺杂也可以有效地抑制二级相变。Li 等^[13]对层状正极材料采用共沉淀法掺杂 Mg 元素得到 $\text{Na}_{0.7}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 材料。Mg 元素的掺杂有效地抑制了材料的相变,并且过渡金属层间的间距增大,因而钠离子的传输速率加快,同时材料的倍率性能及循环稳定性都有所改善。Zhang 等^[26]对受到 Jahn-Teller 效应的锰基层状材料利用 Zn 掺杂法来改善材料的电化学性能。采用溶胶-凝胶法在 $\text{Na}_{0.833}(\text{Li}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{O}_2$ 的基础上掺杂 Zn 元素。结果发现 Zn 元素的掺杂不仅可以降低 Jahn-Teller 效应带来的危害,而且能够抑制材料的相变。Chu 等^[27]用 Co、Ni 掺杂来改性 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ 。Co 的取代使 Na^+ 传输的可逆性明显增强,Ni 的替换有效地抑制了 Jahn-Teller 效应。Co、Ni 的同时掺杂提高了材料的循环稳定性、可逆比容量和能量密度。

3.2 表面包覆

包覆是指用物理或化学的方法在材料颗粒的表面附着上一层稳定的材料以隔绝材料与电解液直接接触或与空气物质反应的改性技术。表面包覆的目的是维持材料表面结构的稳定,避免材料与电解液的直接接触以及抑制高电位下过渡金属层元素的

溶出。

Dang 等^[28]在 $\text{P2-Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ 材料的表面包覆了一层 CuO, 包覆后的材料有效地抑制了过渡金属离子的溶出,在加强晶体结构稳定性的同时降低了材料在高电位下的分解程度。电化学测试表明,未包覆的 $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ 在 0.1C 和 5C 倍率下放电比容量分别为 101mAh/g 和 45mAh/g, 包覆之后在相同倍率下的放电比容量分别为 107mAh/g 和 69mAh/g。Sun 等^[14]在纳米管状的富镍材料 $\text{O3-Na}(\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.27})\text{O}_2$ 材料的表面包覆了 AlF_3 。包覆后的材料有效地抑制了电解液的腐蚀,稳定了其内部结构。在 1.5~4V 范围和 0.5C 倍率下,材料的放电比容量为 168mAh/g, 50 个循环后容量保持率为 90%。

3.3 合成过程条件的控制

材料的合成方法和实验参数的设置都会影响材料的粒径和形貌,而材料的晶体形貌及颗粒的大小又与材料性能的瑕瑜相关。因此,找寻合适的方法和实验参数的设置尤为关键。

为了将 O3、P2 两相材料的优点相结合,戚兴国^[29]通过调节正极材料 $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.38}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_2$ 钠含量($x > 0.8$, 为 O3 相; $x < 0.8$, 为 P2 相; x 在 0.8 左右, O3/P2 混合相)、过渡金属的加权半径(加权半径越大越容易形成 O3 相,加权半径 $> 0.61\text{\AA}$ 为 O3 相、加权半径 $< 0.61\text{\AA}$ 为 P2 相)及烧结温度制备出了混合相的正极材料 $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.38}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_2$ 。P2 相的引入能够缓减 O3 相在循环过程中发生相变引起的结构变化。进而增强材料的稳定性。

综上,钠空位的变化引起的相变可以通过元素的掺杂来抑制, Mn 基层状正极材料可通过掺杂 Cu、Fe、Sn 等元素来抑制 Jahn-Teller 效应带来的危害,采用稳定性较好的物质对正极材料包覆可以有效地提高材料的稳定性。

4 结语及展望

锂资源的日渐稀缺使得钠离子正极材料备受关注。与其他结构的正极材料相比,层状氧化物正极材料因其能量密度高和价格低廉等优点而成为研究热点。然而,钠离子脱嵌过程中易发生相变、Jahn-Teller 效应和电解液的分解以及储存过程中易与空气发生副反应等因素是造成层状氧化物正极材料容量衰减的主要原因。通过包覆、掺杂以及合成条件的控制等方法来抑制钠离子层状氧化物容量的衰

减,依然是其未来研究的重点和发展方向。

参考文献

- [1] 邓旭,姚亚明. 能源成因分类及非常规能源发展研究[J]. 创新科技, 2017, 212(10): 28-32.
- [2] Chen M Z, Liu Q N, Wang S W, et al. High-abundance and low-cost metal-based cathode materials for sodium-ion batteries: problems, progress, and key technologies[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 36(9): 1-41.
- [3] Wang P F, You Y, Yin Y X, et al. Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: phase transition, air stability, and performance[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 8(8): 1-23.
- [4] 栾政明, 余延双. 国际锂矿资源勘探开发的机会与投资策略[J]. 国土资源情报, 2018(4): 41-45.
- [5] 曹余良, 方永进, 陈重学, 等. 钠离子电池正极材料研究进展[J]. 物理化学学报, 2017, 33(1): 211-241.
- [6] Hwang J Y, Myung S T, Sun Y. Sodium-ion batteries: present and future[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(12): 3485-3856.
- [7] 史文静, 燕永旺, 徐守冬, 等. 钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(9): 3343-3352.
- [8] 潘都, 戚兴国, 刘丽露, 等. 钠离子电池正负极材料研究新进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(4): 479-498.
- [9] Delmas C, Fouassier C, Hagenmuller P. Structural classification and properties of the layered oxides[J]. *Physica B&C*, 1980, 99(14): 81-85.
- [10] Qi X, Liu L, Song N, et al. Design and comparative study of O3/P2 hybrid structures for room temperature sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 40215-40223.
- [11] Cao M H, Shadike Z, Zhou Y N, et al. Sodium-deficient O3-type $\text{Na}_{0.83}\text{Cr}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/6}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ as a new cathode material for Na-ion batteries[J]. *Electrochimical Acta*, 2018, 326(18): 7-19.
- [12] Bianchini M, Gonzalo E, Drewett N E, et al. Layered P2-O3 sodium-ion cathodes derived from earth abundant elements[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(8): 3552-3559.
- [13] Li Z Y, Wang H B, Chen D F, et al. Improving the performance of layered oxide cathode materials with football-like hierarchical structure for Na-ion batteries by incorporating Mg^{2+} into vacancies in Na-ion layers[J]. *Chemosuschem*, 2018, 11(7): 1223-1231.
- [14] Sun H H, Wang J Y H, Yoon C S, et al. Capacity degradation mechanism and cycling stability enhancement of AlF_3 coated nano-rod gradient $\text{Na}(\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.27})\text{O}_2$ cathode for sodium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2018, 8(26): 1-27.
- [15] Chu S, Wei S, Chen Y, et al. Optimal synthesis and new understanding of P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{O}_2$ as an advanced cathode material in sodium-ion batteries with improved cycle stability[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(5): 5184-5192.
- [16] Chen T, Liu W, Gao H, et al. A P2-type $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material with high energy density for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(26): 12582-12588.
- [17] Roger M, Morris D J P, Tennant D A, et al. Patterning of sodium ions and the control of electrons in sodium cobaltate[J]. *Nature*, 2007, 445(8): 631-634.
- [18] Ying S M, Yoyo H, Gerbrand C. An investigation of the sodium patterning in Na_xCoO_2 ($0.5 \leq x \leq 1$) by density functional theory methods[J]. *Chemical Physics*, 2008, 128(10): 104708-104715.
- [19] Wang K, Yan P F, Sui M L. Phase transition induced cracking plaguing layered cathode for sodium-ion battery[J]. *Nano Energy*, 2018, 307(18): 8-15.
- [20] Xu S, Wu J, Hu E, et al. Suppressing the voltage decay of low-cost P2-type iron based cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(42): 20795-20803.
- [21] Deng J, Luo W, Lu X, et al. High energy density sodium-ion battery with industrially feasible and air-stable O3-type layered oxide cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(5): 1601-1609.
- [22] Choi J U, Park Y J, Jo J H, et al. Unraveling the role of earth-abundant Fe in the suppression of Jahn-Teller distortion of P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$: experimental and theoretical studies[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(48): 40978-40984.
- [23] You Y, Dolocan A, Li W, et al. Understanding the air-exposure degradation chemistry at a nanoscale of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2018, 19(1): 182-188.
- [24] Jo C, Jo J, Yashiro H, et al. Bioinspired surface layer for the cathode material of high-energy-density sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(13): 42-54.
- [25] 苑丁丁. 层状过渡金属氧化物的储钠反应性质研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2015.
- [26] Zhang K, Kim D, Hu Z, et al. Manganese based layered oxides with modulated electronic and thermodynamic properties for sodium ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3-15.
- [27] Chu S, Chen Y, Wang J, et al. A cobalt and nickel co-modified layered P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ with excellent cycle stability for high-energy density sodium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775(15): 383-392.
- [28] Dang R, Li Q, Chen M, et al. CuO -coated and Cu^{2+} -doped Co-modified P2-type $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ for sodium-ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(1): 314-321.
- [29] 戚兴国. 钠离子电池层状氧化物材料研究及其产业化探索[D]. 北京: 中国科学院大学物理化学研究所, 2018.

收稿日期: 2019-06-04

修回日期: 2020-06-02