

一维 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的制备及其电化学性能研究

符军瑞, 黄小琴, 陈飞*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽合肥 230009)

摘要:在水-乙醇溶液体系中通过温和的共沉淀反应成功制备了一维 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{C}_2\text{O}_4$ 微米棒前驱体, 通过混入碳酸氢钠及后期高温烧结得到 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒钠离子电池正极材料。通过 XRD、FESEM、TEM 及电化学测试等手段对材料的结构、形貌、组成以及电化学性能进行了分析表征。结果表明, $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒正极材料表现出优异的循环性能和倍率性能, 在 0.1 C 倍率下, 经过 115 次充放电循环后的容量保持率为 70.0%; 而在纯水体系中通过共沉淀法制备的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米颗粒正极材料的容量保持率仅为 39.4%; 同时在高倍率下微米棒的放电比容量也有较大优势。

关键词: 钠离子电池; 共沉淀; 正极材料; 电化学

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)12-0173-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.036

Synthesis of one-dimensional $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ composite cathode material and study on its electrochemical performance

FU Jun-ruì, HUANG Xiao-qin, CHEN Fei*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: A mild co-precipitation route in a water-ethanol solution system is successfully adopted to synthesize one-dimensional $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{C}_2\text{O}_4$ micro-rod precursor, which is further mixed with NaHCO_3 afterwards. After sintered in air under high temperature, one-dimensional $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ micro-rod cathode material for sodium ion battery is successfully synthesized. The structure, morphology, composition and electrochemical properties of the as-prepared materials are characterized by XRD, FESEM, TEM and electrochemical tests. The results show that $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ micro-rod cathode material exhibits more stable cycle performance and discharge capacity at high rate, the capacity retention of $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ micro-rod is 70.0% after 115 cycles at 0.1 C while that of $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ microparticle is only 39.4%.

Key words: sodium ion battery; co-precipitation; cathode material; electrochemistry

锂离子电池因具有较高的能量密度、较长的循环寿命、环境友好等优点而成为目前较为成熟的能量存储体系^[1]。然而锂离子电池中锂元素储锂较低且开采成本较高,大大限制了锂离子电池未来的发展。钠元素储量丰富、开采成本低且与锂元素理化性质接近,因而将钠离子电池作为新一代的能量存储体系发展具有较好的发展前景^[2-4]。然而钠离子电池因钠原子质量较大使其能量密度偏低;钠离子半径比锂离子大很多,在充放电循环过程中钠离子脱嵌/嵌入会面临更大的扩散阻力,从而影响材料的倍率性能;在钠离子脱嵌后材料的结构不稳定,影响材料的循环寿命^[5-9]。

研究表明,钠离子电池的电化学性能主要受正极材料的影响,而正极材料的性能主要是由其组成、形貌、微结构等方面决定的^[10-14]。因此通过设计特定形貌结构的钠离子电池正极材料来提升其电化学

性能是钠离子电池正极材料改性的有效手段。如 Srinivasan 等^[11]制备了 $\text{Na}_x\text{MnO}_{2+z}$ 空心球和微米片 2 种形貌的钠离子正极材料,结果表明, $\text{Na}_x\text{MnO}_{2+z}$ 空心球具有更好的循环稳定性。因为多孔结构材料在电化学反应过程中可以有效抑制充放电过程中的体积应变,减少材料结构的坍塌,从而提升材料的循环性能;此外多孔结构材料可以缩短离子传输路径,具有较大的比表面积,可以提供更多的电化学反应活性位点,有利于电子传输和钠离子的扩散,综合以上结果可以看出,多孔结构的电极材料具有较好的发展前景。

笔者通过合理设计并调控反应的溶液体系,采用共沉淀法成功制备了具有一维多孔结构的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒正极材料。电化学性能测试结果表明, $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒正极材料比微米颗粒正极材料具有更加优异的循环性能

收稿日期:2020-02-08;修回日期:2020-10-14

作者简介:符军瑞(1994-),女,硕士研究生,主要从事钠离子电池材料的研究, fjr2017110455@126.com;陈飞(1989-),男,博士,研究方向为锂离子电池正极材料,通讯联系人, chenfei110653@126.com。

和倍率性能。

1 实验部分

1.1 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒和微米颗粒的制备

称取 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (化学计量比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:1$)，溶解于 40 mL H_2O 中，配制总浓度为 0.5 mol/L 的混合盐溶液。向上述混合盐溶液中加入 10 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 混合均匀，获得溶液 A；同样，配置 40 mL 浓度为 0.55 mol/L 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液，再与 10 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 混合均匀，获得溶液 B。室温下，将溶液 B 边搅拌边加入到溶液 A 中，加入后继续搅拌反应 6 h，将获得的反应沉淀物过滤洗涤、烘干后得到 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{C}_2\text{O}_4$ 微米棒前驱体。将该前驱体与碳酸氢钠按照 1:0.70 的摩尔比 (碳酸氢钠按化学计量数配比过量 5%) 充分混合后，在空气气氛中 450℃ 预烧 6 h，然后升温至 800℃ 后继续煅烧 20 h，即得到目标产物 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒正极材料。

$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米颗粒的制备过程中所用溶剂均为纯的去离子水，其他合成流程与 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒一致。

1.2 正极片的制作与电池组装

将制备的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒和微米颗粒 2 种正极材料分别与乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按 $m(\text{正极材料}):m(\text{乙炔黑}):m(\text{聚偏氟乙烯})=7:2:1$ 的质量比进行研磨混合，并加入适量 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 调成浆料。然后用固定尺寸的刮刀涂覆于集流体铝箔上，在真空干燥烘箱中 80℃ 烘干 12 h，干燥后用切片机切成直径 12 μm 电极片。以金属钠片为负极，电解液为 1 mol/L NaPF_6 的二甲醚 (DME) 溶液，以 whatman G/F 型玻璃纤维为隔膜，在氩气气氛的手套箱内装配成 CR2032 型扣式电池。

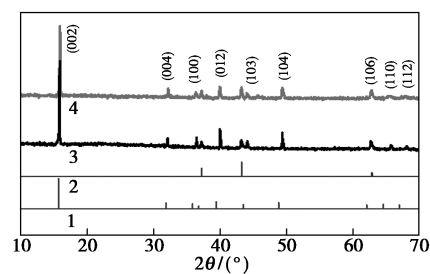
1.3 样品表征与电池性能测试

利用荷兰帕纳科公司生产的 X 射线衍射仪 (XRD) 分析材料的物相结构， $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ，操作电压为 40 kV，操作电流为 80 mA，扫描 2θ 范围为 $10 \sim 70^\circ$ 。利用日本日立有限公司生产的 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM，加速电压为 3 kV) 对样品的形貌进行表征测试；利用深圳新威电子有限公司生产的 BTS-5V/10 mA 型充放电测试仪进行恒电流循环性能曲线及不同倍率性能测

试，电压窗口为 1.5~4.3 V，测试温度为 25℃。电池充放电倍率定义为 $1 \text{ C} = 200 \text{ mA/g}$ 。利用电化学工作站 (CHI660D 型，上海辰华仪器有限公司生产) 对样品进行循环伏安 (CV) 和交流阻抗谱 (EIS) 测试，CV 的扫描速率为 0.1 mV/s，EIS 频率范围为 100 kHz~0.01 Hz。

2 结果与讨论

$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒与微米颗粒 2 种材料的 XRD 图如图 1 所示。

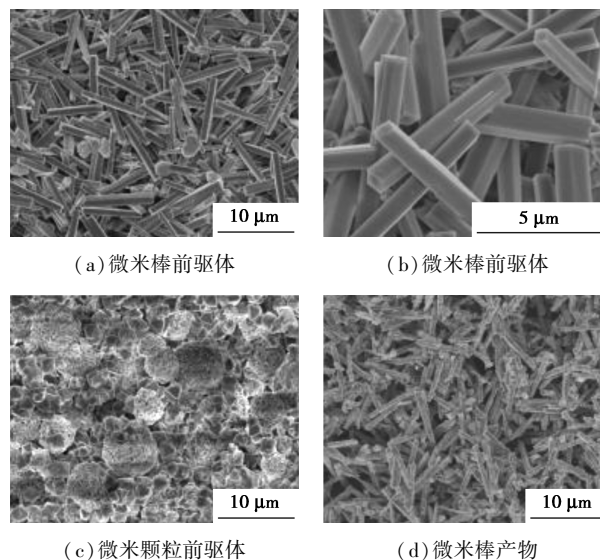


1—PDF#00-54-59-0894; 2—PDF#44-1159;
3—微米颗粒; 4—微米棒

图 1 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒与微米颗粒的 XRD 图

由图 1 中谱线 3 和谱线 4 可以看出，2 种形貌的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的 XRD 图无明显差异，具有良好的 P2 型层状结构，与参考文献 [14] 的结果一致；2 个样品的峰比较尖锐，表明结晶性较好，此外，2 个材料的 XRD 峰中均伴有少量 NiO 杂相，这是由于 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料中 Ni 的质量分数较高造成的 [14]。

$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒和微米颗粒的形貌及组成分布表征结果如图 2 所示。



(a) 微米棒前驱体

(b) 微米棒前驱体

(c) 微米颗粒前驱体

(d) 微米棒产物

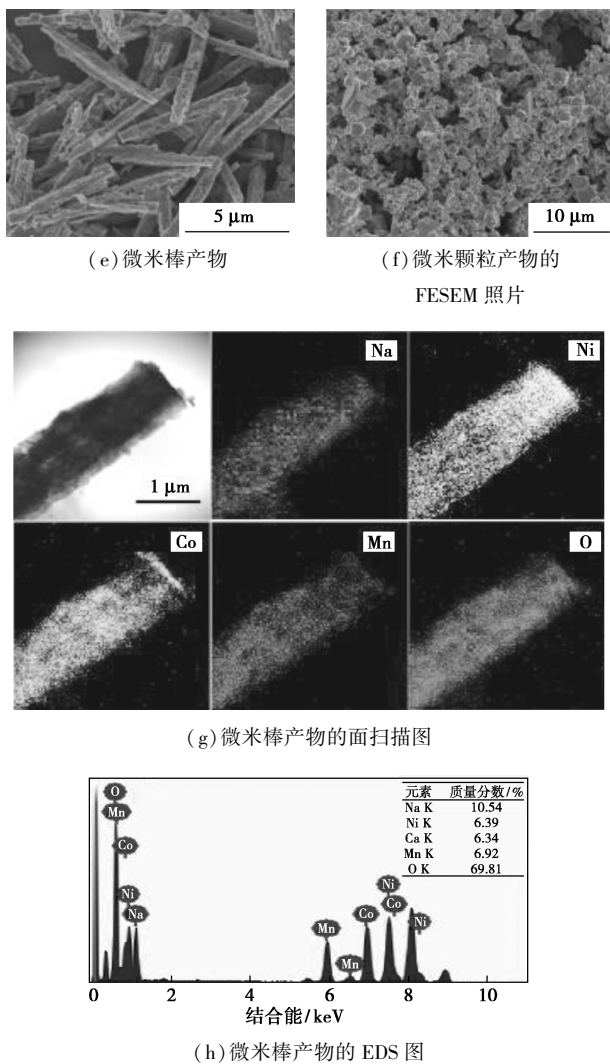
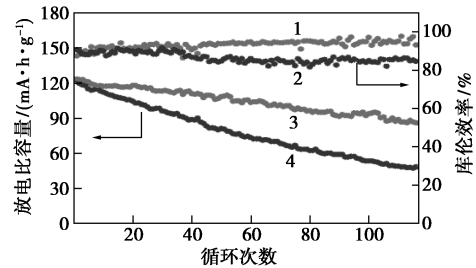


图2 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒和微米颗粒的形貌及组成分布

由图2(a)和图2(b)中可以看出,前驱体是由均一的直径约 $2\ \mu\text{m}$ 的一维棒状结构组成。由图2(c)中可以看出,纯水中合成的草酸盐微米颗粒前驱体无特定形貌。由图2(d)、图2(e)和图2(f)中可以看出,经过高温煅烧后 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒直径约 $2\ \mu\text{m}$ 且形貌保存完好,而 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米颗粒产物由没有特定形貌的微米颗粒组成。由图2(g)中可以看出,一维微米棒为疏松多孔结构,且 Na、Ni、Co、Mn 和 O 5 种元素在一维结构微米棒中均匀分布。由图2(h)中可以看出,微米棒中 Na、Ni、Co 和 Mn 4 种元素的比例为 10.54:6.39:6.34:6.92,与微米棒中 4 种元素的理论比例相接近(Na:Ni:Co:Mn 的理论比例为 2:1:1:1)。

将 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒和微米颗粒 2 种材料组装成半电池,并对其电化学性能测试。

测试条件:电压窗口为 1.5~4.3 V,温度为 25°C 。 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒和微米颗粒在 0.1 C 放电倍率下的循环性能如图 3 所示。

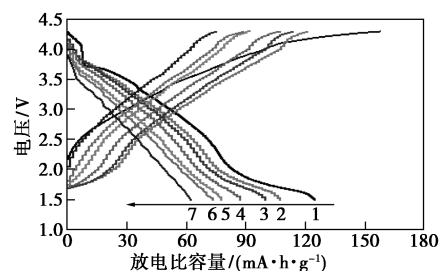


1—微米棒;2—微米颗粒;3—微米棒;4—微米颗粒

图3 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒和微米颗粒循环性能

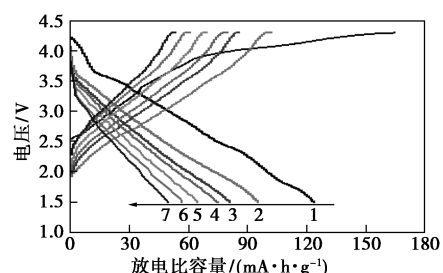
由图3中可以看出,微米棒和微米颗粒的首次放电容量分别为 $123.4\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 $122.6\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,经过 115 次充放电循环后分别衰减至 $86.0\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 $48.3\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,容量保持率分别为 70.0% 和 39.4%。2 种材料初始放电比容量大小接近,但微米棒的循环保持率明显较好,这主要是由于 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒的一维结构有利于电子传输和钠离子的扩散,烧结过程中所产生的疏松多孔结构可缓冲充放电过程中体积应变,使材料更加稳定,所以表现出优异的循环稳定性^[15-16]。

$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 微米棒和微米颗粒在不同倍率下的充放电曲线及交流阻抗图如图 4 所示。



1—0.1 C;2—0.2 C;3—0.5 C;4—1 C;5—2 C;6—5 C;7—10 C

(a) 微米棒充放电曲线



1—0.1 C;2—0.2 C;3—0.5 C;4—1 C;5—2 C;6—5 C;7—10 C

(b) 微米颗粒充放电曲线

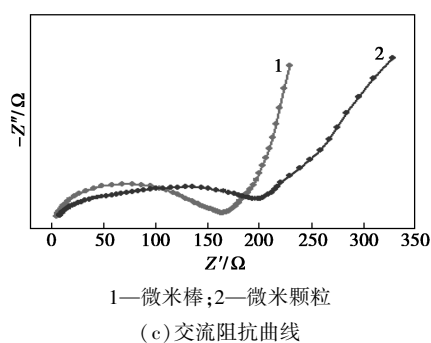


图 4 微米棒、微米颗粒在不同倍率下充放电曲线及交流阻抗曲线

由图 4(a)中可以看出,微米棒的首次库伦效率为 79.2%,首次不可逆容量损失约为 33 mA·h/g;而微米颗粒的首次库伦效率为 75.1%,首次容量损失约为 41 mA·h/g。在 0.1、0.2、0.5、1、2、5 C 和 10 C 电流密度下放电时,微米棒放电比容量分别为 124.8、107.5、99.7、87.2、77.9、73.2 mA·h/g 和 62.3 mA·h/g,而微米颗粒的放电比容量分别为 123.7、95.2、80.8、75、64.4、56.7 mA·h/g 和 49.7 mA·h/g。微米棒样品表现出更好的倍率性能,在不同倍率下,微米棒样品的放电比容量更高,尤其是在高倍率条件下。这是因为一维棒状结构缩短了离子传输路径,减小了离子传输的阻力^[17]。由图 4(c)中可以看出,微米棒和微米颗粒样品的 R_{ct} 分别为 166 Ω 和 200 Ω,表明微米棒材料比微米颗粒材料表界面的传输阻力小,有利于电荷传输,从而具有更好的倍率性能^[16]。

微米棒和微米颗粒在 1.5~4.3 V 电压范围内前 3 圈的循环伏安曲线如图 5 所示。

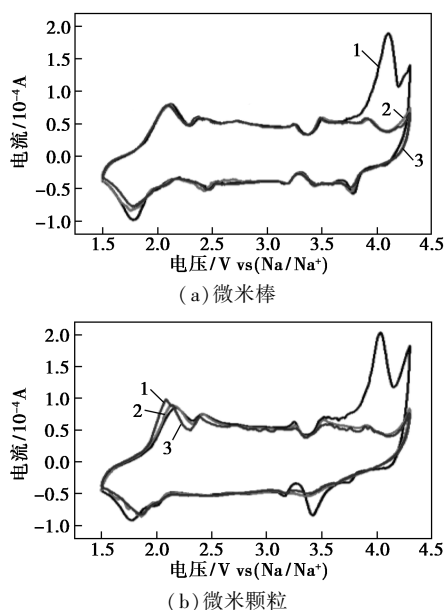


图 5 微米棒、微米颗粒的循环伏安曲线

由图 5 中可以看出,2 种材料 CV 测试曲线在 1.5~2.1 V 电压区间的氧化还原峰对应于 Mn^{3+}/Mn^{4+} 氧化还原电对,2.1~4.3 V 电压区间所出现的氧化还原峰主要对应 Ni^{2+}/Ni^{4+} 氧化还原电对^[17-19]。由 2 种材料前 3 圈 CV 曲线可见,微米棒的氧化峰及还原峰位置基本一致,稳定性较好,表明在充放电过程中结构比较稳定,而微米颗粒的氧化峰及还原峰位置发生明显偏移,表明在充放电过程中微米颗粒的结构不稳定。

3 结论

通过对反应体系的溶剂进行调控,在水-乙醇溶液体系中,通过温和的共沉淀法成功制备了 $(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})C_2O_4$ 微米棒前驱体,经过后期混钠及高温煅烧成功制备了 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 微米棒正极材料。结果表明, $Na_{2/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 微米棒正极材料表现出更加优异的循环稳定性,在 0.1 C 下经过 115 次充放电循环容量保持率为 70.0%,而 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 微米颗粒正极材料保持率仅为 39.4%。同时在不同倍率尤其高倍率条件下,微米棒的放电比容量也有较大的优势。通过合理设计制备特定形貌结构的钠离子电池正极材料可以有效提高材料的电化学性能,为钠离子电池的设计与制备提供了思路。

参考文献

- [1] Goodenough J, Park K. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [2] Nayak P, Yang L, Brehm W, et al. From lithium-ion to sodium-ion batteries: Advantages, challenges and surprises [J]. *Angewandete Chemie International Edition*, 2018, 57: 102-120.
- [3] Pu X, Wang H, Zhao D, et al. Recent progress in rechargeable sodium-ion batteries: Toward high-power applications [J]. *Small*, 2019, 15(32): 1805427-1708460.
- [4] Hwang J, Myung S, Sun Y. Sodium-ion batteries: Present and future [J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2017, 46: 3529-3614.
- [5] Xu G, Amine R, Abouimrane A, et al. Challenges in developing electrodes, electrolytes, and diagnostics tools to understand and advance sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8: 1702403-1702466.
- [6] Xiang X, Zhang K, Chen J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2015, 46(44): 5343-5364.

(下转第 180 页)

从表 4 和表 5 中可以看出,随着 R 值增加,弹性膜的接触角和拉伸强度保持率逐渐增大,吸水率逐渐减小。这是因为 R 值增加,—NCO 基团与水反应生成更多的脲键,硬段质量分数增加,氢键化程度增大,氢键作用增强,因此分子链间作用力增强,抑制水分子向膜内渗透,限制亲水基团与水接触,所以弹性膜的接触角和拉伸强度保持率增大,吸水率降低,防水性能变好。

3 结论

(1) 随着 R 值增加,WPU 乳液的黏度降低,由半透泛蓝光逐渐变为乳白色,WPU 弹性膜的拉伸强度、撕裂强度和模量逐渐增大,断裂伸长率和永久变形逐渐减小,接触角和拉伸强度保持率逐渐增大,吸水率逐渐减小。

(2) 当 R 值为 1.15 时,WPU 弹性膜具有低模量以及较高的力学性能和防水性能,可以满足膜制品基体材料的要求。

参考文献

- [1] 李绍雄,刘益军.聚氨酯胶黏剂[M].北京:化学工业出版社,1998.
- [2] Lee Y R, Raghu A V, Jeong H M, *et al.* Properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites prepared by an in situ method[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2009, 210(15): 1247–1254.
- [3] Akbarian M, Olya M E, Ataefard M, *et al.* The influence of nanosilver on thermal and antibacterial properties of a 2 K waterborne polyurethane coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 75(4): 344–348.
- [4] Wang X, Ren J, Qiang T. Effect on hydrophilic chain extenders to film properties of hyperbranched waterborne polyurethane leather finishing agents[J]. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials*, 2015, 46(13): 13130–13138.
- [5] He F Q, FU H Q, Zhou W. Waterborne polyurethane adhesive modified by epoxy oil soybean and 3-aminopropyltriethoxysilane[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(11): 4599–4606.
- [6] Zhang J L, Wu D M, Yang D Y, *et al.* Environmentally friendly polyurethane composites: Preparation, characterization and mechanical properties[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, 18(2): 128–134.
- [7] Luo N, Wang D N, Ying S K. Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly(urethane urea) copolymer[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(15): 4405–4409. ■
- [7] Sun Y, Guo S, Zhou H. Exploration of advanced electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 9(23): 1800212–1800230.
- [8] Han M, Gonzalo E, Singh G, *et al.* A comprehensive review of sodium layered oxides: Powerful cathodes for Na-ion batteries[J]. *Energy and Environmental Science*, 2015, 8: 81–103.
- [9] Liu Q, Hu Z, Chen M, *et al.* Recent progress of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2019, 15(32): 1805381–1805406.
- [10] Ma G, Li S, Zhang W, *et al.* A general and mild approach to controllable preparation of manganese-based micro- and nanostructured bars for high performance lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 3667–3671.
- [11] Bucher N, Hartung S, Nagasubramanian A, *et al.* Layered $\text{Na}_x\text{MnO}_{2+z}$ in sodium ion batteries—Influence of morphology on cycle performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8059–8065.
- [12] Fang Y, Yu X, Lou X. Practical high-energy cathode for sodium-ion batteries based on uniform P2- $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ microspheres[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21): 801–805.
- [13] Yu T, Hwang J, Aurbach D, *et al.* Microsphere $\text{Na}_{0.65}[\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ cathode material for high-performance sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(51): 44534–44541.
- [14] Bao S, Luo S, Wang Z, *et al.* Novel P2-type concentration-gradient $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ modified by Mn-rich surface as cathode material for sodium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396: 404–411.
- [15] Zheng Z, Guo X, Chou S, *et al.* Uniform Ni-rich $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ porous microspheres: Facile designed synthesis and their improved electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 401–410.
- [16] Zhu Z, Qi L, Zhang D, *et al.* Preparation of spherical hierarchical $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with high electrochemical performances by a novel composite co-precipitation method for 5 V lithium ion secondary batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 115: 290–296.
- [17] Li Z, Gao R, Sun L, *et al.* Designing an advanced P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ layered cathode material for Na-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 16272–16278.
- [18] Zhang Z, Meng Y, Wang Y, *et al.* Obtaining P2- $\text{Na}_{0.56}[\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$ cathode materials with high performances by a Co-precipitation method for sodium ion batteries[J]. *Chem Electro Chem*, 2018, 7: 883–892.
- [19] Konarov A, Jo J, Choi J, *et al.* Exceptionally highly stable cycling performance and facile oxygen-redox of manganese-based cathode materials for rechargeable sodium batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 197–206. ■

(上接第 176 页)