

钠离子电池正极材料 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ 的制备及 电化学性能研究

阮艳莉^{1,2*}, 郑斌¹, 刘萍¹

(1. 天津工业大学 环境与化学工程学院, 天津 300387;
2. 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

摘要:采用溶胶-凝胶法合成钠离子电池正极材料 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})\text{O}_2$, 并对其进行 Mg 元素掺杂合成 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ 材料, 分别对 2 种材料的表面形貌、结构以及电化学性能进行了研究。结果表明: 掺杂合成的样品 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ 同样具有 O3 型层状结构, 虽然首次放电比容量降低至 125.6 mAh/g, 但是其循环性能和倍率性能却明显优于原始样品。在循环 50 次之后, 其放电比容量仍可达 114.7 mAh/g, 对应的容量保持率为 91.3%。在 1 C 倍率下, 仍能释放出 90.1 mAh/g 的可逆容量。此外, 交流阻抗结果表明, 该材料具有更小的电荷转移阻抗。

关键词: 钠离子电池; 正极材料; 层状金属氧化物; 溶胶-凝胶法; 电化学性能

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)07-0095-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.07.024

Synthesis and electrochemical performance of $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ as cathode materials for sodium ion batteries

RUAN Yan-li^{1,2*}, ZHENG Bin¹, LIU Ping¹

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University,
Tianjin 300387, China)

Abstract: $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})\text{O}_2$ and $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ are synthesized by a sol-gel method and used as cathode materials for sodium ion batteries. The morphology, structure and electrochemical performances of the samples are investigated by scanning electron microscope, X-ray diffraction and charge-discharge test. The results manifeste that the O3-type structure remains unchanged after substitution. The magnesium-substituted sample, $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$, exhibits improved capacity retention and rate performance at the price of the initial reversible capacity. The initial discharge capacity is 125.6 mAh/g and the capacity retention is 91.3% after 50 cycles at the current density of 10 mA/g. Even at a high discharge rate of 1 C, it still delivers a discharge capacity of 90.1 mAh/g. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements demonstrate that the charge transfer resistance of $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ is smaller than the pristine sample.

Key words: sodium-ion batteries; cathode materials; layered metal oxide; sol-gel method; electrochemical performance

钠在地壳中拥有丰富的储量且价格低廉, 并且钠与锂为同一主族元素, 具有相似的电化学性质^[1], 因此, 在锂资源日益紧缺的现状下, 钠离子电池被认为是发展新能源、实现规模化储能极具潜力的二次电池, 逐渐引起了人们的重视^[2-5]。虽然在便携式移动设备上, 钠离子电池和锂离子电池相比并没有较大的竞争力, 但在对能量密度要求相对较低的大规模储能应用上, 日臻成熟的钠离子电池必将成为未来能源存储转换系统的研究热点。

关于钠离子电池正极材料的研究主要集中于聚

阴离子以及层状过渡金属氧化物材料 2 大类。层状过渡金属氧化物因其导电性好、易于合成并且结构较为简单而成为人们研究的热点^[6-9]。其中, 最为常见的层状结构为 P2 相结构和 O3 相结构。相比较而言, P2 相结构较为稳定, 且在以金属钠为对电极的半电池中体现出了更高的放电比容量和更好的循环性能。但是因为其缺钠型的初始构成, 所以在以碳材料等不含钠元素的材料为负极的全电池中, 其较高的放电比容量无法得以体现。对于 O3 相结构的层状氧化物来说, 虽然在充放电过程中存在着

过渡金属层的滑移而致使其结构不稳定^[10],从而导致其循环性能不及 P2 相结构的材料,但是其全钠型的初始构成为其在全电池中具有理想的放电比容量提供了保证。在 P2 相的材料在全电池中应用受限的情况下, O3 相材料日益受到人们的关注^[11-13],而改善其循环性能更是成为研究的重点^[14-15]。

笔者通过溶胶-凝胶法制备出了 O3 相材料 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})\text{O}_2$, 并用 Mg 元素对其进行掺杂, 合成了 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ 材料, 试图通过掺杂不具备电化学活性的 Mg 元素来改善原始材料的电化学性能。通过扫描电镜、X 射线衍射、充放电测试等方法对掺杂 Mg 元素给原始样品的表面形貌、结构以及电化学性能所带来的影响进行了研究。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

实验试剂: 硝酸钠、硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、乙酸镁 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司生产; 柠檬酸、硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乙酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 金属钠、氨水 (25%), 分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂生产; 高氯酸钠, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所生产; GF/A 型玻璃纤维隔膜, 英国 Whatman 公司生产; 碳酸丙烯酯 (PC), 分析纯, 美国

阿拉丁公司生产。

实验仪器: S-4800 型场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司生产; Dmax-2500 型 X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司生产; 蓝电 (LAND) 电池测试系统, 武汉蓝电电子有限公司生产; LABstar 型手套箱, 德国 MBRAUN 公司生产; PHS-3BW 型 pH 计, 上海雷磁公司生产; CHI660e 型电化学工作站, 上海辰华公司生产。

1.2 正极材料的制备

按化学计量比称取一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaNO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 溶于去离子水中形成透明溶液, 再称取一定量的柠檬酸溶于去离子水中, 在不断搅拌下逐滴加入到上述溶液中, 加入一定量的氨水, 使溶液的 pH 控制在 7 左右, 常温下搅拌 12 h 后, 置于恒温水浴锅中 80℃ 下进行搅拌直至形成溶胶, 将形成的溶胶置于 120℃ 的鼓风干燥箱中干燥, 得到去除水分后的凝胶置于刚玉坩锅中, 于马弗炉中以 5℃/min 的升温速率升温至 450℃, 烧结 6 h, 自然冷却后得到前驱体。对其进行研磨并压结成块, 再次置于马弗炉中以 3℃/min 的升温速率升温至 900℃ 烧结 15 h, 自然冷却后在研钵中磨成粉末, 制得的正极材料样品 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})\text{O}_2$ 和 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$, 分别标记为 Pristine 和 Mg-doped, 置于手套箱中待用。

(上接第 94 页)

参考文献

- [1] 孔祥军, 地力拜, 马力克, 等. 曼尼希碱型酸化缓蚀剂的研究[J]. 炼油与化工, 2012, 1(23): 9-11.
- [2] 赵顺强, 孙永涛, 马增华, 等. 曼尼希碱季铵盐酸酸化缓蚀剂的合成及性能[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(10): 1021-1026.
- [3] 邱海燕, 李建波. 酸化缓蚀剂的发展现状及展望[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(4): 255-258.
- [4] 孙铭勤, 张贵才, 葛际江, 等. 盐酸酸化缓蚀剂 DS-1 的合成及性能评价[J]. 钻采工艺, 2005, 28(6): 90-93.
- [5] 涂胜, 汤琪, 李传强. 溴化-N-十六烷基-2-(4-羟基丁-2-基)吡啶的合成及缓蚀性能[J]. 精细化工, 2015, 32(4): 452-455.
- [6] 李谦定, 李恒娟, 卢永斌. 一种盐酸酸化缓蚀剂的合成及性能评价[J]. 油田化学, 2011, 28(2): 206-209.
- [7] 王宝峰, 胡恩安. 低伤害高温酸化缓蚀剂 AI-811 的开发及管理[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 5(5): 294-296.
- [8] Albert J Saukaitis, Wayne, George S Gardner. Derivatives of rosin amines; US, 2758970 [P]. 1956-08-14.
- [9] Luo H. Corrosion inhibition of mild steel by aniline and alkylamines in acidic solutions[J]. Corrosion, 1998, 54(9): 721-724.

- [10] 陈光旭, 徐秀娟, 刘利军. 芳香胺参加的 Mannich 反应(II)-用芳胺盐酸盐合成 β -芳胺基酮[J]. 高等学校化学学报, 1982, 3: 83-90.
- [11] 苑权, 李克华, 李立峰, 等. 醛酮胺缩合物的合成及缓蚀性能研究[J]. 化工科技, 2004, (6): 28-31.
- [12] 俞凌种. 有机化学中的人名反应[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 436-438.
- [13] 万道正. 曼尼希反应和曼尼希碱化学[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 2.
- [14] 刘志辉, 王霞, 吴艺琛. 曼尼希碱型酸化缓蚀剂研究进展[J]. 应用化工, 2014, 1(43): 149-155.
- [15] 中国石油天然气总公司. SY/T 5405-1996 酸化用缓蚀剂性能实验方法及评价指标[S]. 北京: 石油工业出版社, 1997: 1-19.
- [16] Nor Azah Yusof, Nor Dyana Zakaria, Nor Amirah Mohd Maamor, et al. Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymer membrane for the removal of 2,4-dinitrophenol[J]. Int J Mol Sci, 2013, 14: 3993-4004.
- [17] 陶志华, 张胜涛, 李伟华, 等. 酸介质中三氮唑苯胺化合物在 Q235 钢表面的吸附及其缓蚀作用[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2010, 33(11): 89-95. ■

1.3 扣式模拟电池的组装

将质量比为 80:10:10 的正极材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 分散在无水 *N*-甲基吡咯烷酮溶剂中制成浆料,均匀地涂在铝箔集流体上,其厚度约为 30 μm ,置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h,用冲片机将其冲成直径为 10 mm 的圆片,以其作为模拟电池的正极,金属钠片为负极,玻璃纤维纸为隔膜,1 mol/L NaClO_4/PC 为电解液,在 H_2O 和 O_2 质量浓度均小于 1 mg/m^3 的氩气氛手套箱里组装成 CR2032 型扣式模拟电池。

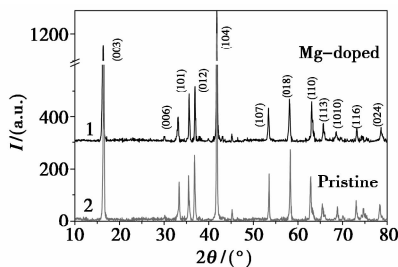
1.4 材料表征及电池性能测试

利用场发射扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对正极样品的表面形貌和物相结构进行分析。组装成的模拟电池在 LAND 电池性能测试系统上进行恒电流充放电测试,电压范围为 1.5~4.2 V,其 1 C 电流密度定义为 240 mAh/g 。利用电化学工作站对电池进行交流阻抗测试,频率范围为 100 kHz~100 mHz,振幅为 5 mV。所有的电化学测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构

原始样品 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})\text{O}_2$ 和掺杂 Mg 之后制备的样品 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ 的 X 射线衍射图如图 1 所示。



1— $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})\text{O}_2$; 2— $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$

图 1 原始样品和 Mg 掺杂样品的 XRD 图

由图 1 可以发现,掺 Mg 样品的 XRD 谱图与原始材料的谱图基本一致,所有的衍射峰均可以归为 O3 相的层状结构,空间群为 $R\bar{3}m$ (No. 167),并且掺杂过后并没有出现明显的杂质峰,表明所有掺杂的 Mg^{2+} 元素均进入到了过渡金属层中去。这说明用少量的 Mg^{2+} 取代层状结构中的少量 Ni^{2+} 并未对原始材料的晶型构成影响。

通过对 XRD 数据精修得来的原始样品和 Mg 掺杂样品的晶胞参数如表 1 所示。在层状结构中,

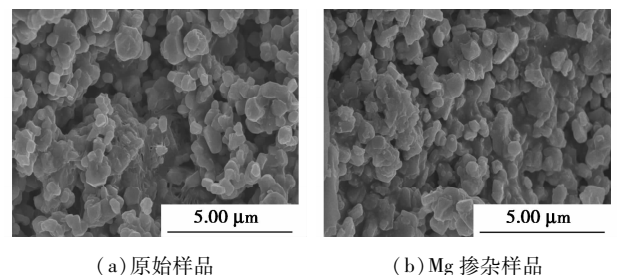
表 1 原始样品和 Mg 掺杂样品的晶胞参数

样品	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm
原始样品	0.2956	1.6085
Mg 掺杂样品	0.2946	1.6190

晶胞参数 *a* 的变化情况反映在同一过渡金属层内金属离子之间的距离变化情况,而晶格参数 *c* 的变化情况则可以反映出相邻过渡金属层之间距离的变化情况。原始样品和 Mg 掺杂样品的参数 *a* 分别为 0.295 6 nm 和 0.294 6 nm,参数 *c* 分别为 1.608 5 nm 和 1.619 0 nm。因为在过渡金属层中,金属锰、铁、镍分别以 Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 的状态存在,所以掺杂的 Mg^{2+} 优先对过渡金属层中同等价态的 Ni^{2+} 进行取代。在掺杂过后,参数 *a* 比原来变得更小,这与 Mg^{2+} (0.065 nm) 比 Ni^{2+} (0.072 nm) 更小的离子半径相一致。而变大的参数 *c* 则可以归结于掺杂了 Mg^{2+} 之后, Mg^{2+} 与氧原子之间的引力弱于 Ni^{2+} 与氧原子之间的引力,使得相邻过渡金属层之间的引力变弱的缘故。

2.2 材料的形貌

原始样品和 Mg 掺杂的 SEM 照片如图 2 所示。



(a) 原始样品

(b) Mg 掺杂样品

图 2 原始样品和 Mg 掺杂样品的 SEM 照片

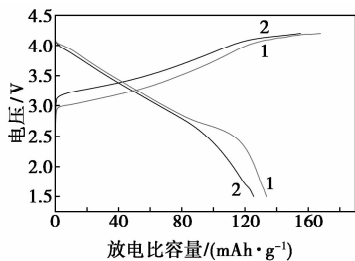
从图 2 中可以看出,2 种样品的二次颗粒粒径基本一致,均在 0.5~1 μm 的范围内。但是二者形貌略有差异,其中原始样品颗粒呈多面体形状,而样品 Mg 掺杂样品颗粒基本呈球形,并且原始样品形貌更为规整,轮廓更为清晰,说明其结晶性能更好,这与其 X 射线衍射谱中更为锐利的衍射峰相一致。但是,原始样品局部颗粒之间存在明显的团聚现象,这种团聚现象会导致材料比表面积降低,影响材料电化学性能的发挥。相比较而言,Mg 掺杂样品的颗粒则较为分散,具有较高的比表面积,能够有效缩短 Na^+ 脱出嵌入的距离。

2.3 材料电化学性能分析

2.3.1 首次充放电性能

原始样品和 Mg 掺杂样品首次充放电曲线如图

3 所示。从图 3 中可以看出,二者都在 1.5~4.2 V 的电压范围内,以 10 mA/g 的电流密度进行充放电。原始样品展现出的充放电曲线与之前报道中的充放电曲线相类似^[16],在 2.7 V 附近存在一放电平台,而样品 Mg 掺杂样品的首次放电曲线则更为平缓,并未出现此平台。此外,在掺入了不具备电化学活性的金属 Mg 之后,放电比容量有所减小,原始样品和 Mg 掺杂样品首次放电比容量分别为 133.7 mAh/g 和 125.6 mAh/g。

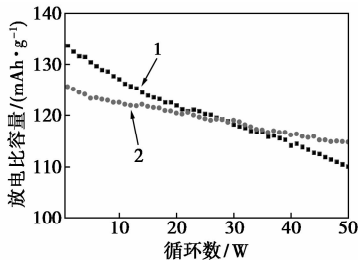


1—原始样品;2—Mg 掺杂样品

图 3 原始样品和 Mg 掺杂样品的首次充放电曲线

2.3.2 循环性能

原始样品和 Mg 掺杂样品在 1.5~4.2 V 电压范围内,以 10 mA/g 的电流密度进行 50 次充放电得到的循环性能图如图 4 所示。



1—原始样品;2—Mg 掺杂样品

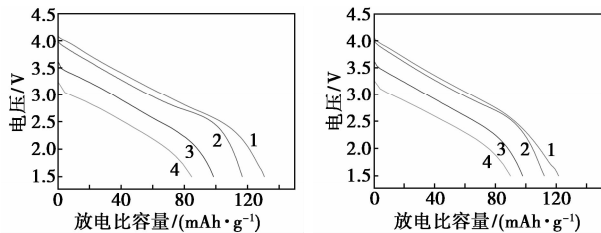
图 4 原始样品和 Mg 掺杂样品的循环性能图

由图 4 可知,随着循环的进行,2 种材料都呈现出容量下降的趋势,但是原始样品容量衰减较快,经过 50 次循环后其放电比容量为 110.1 mAh/g,仅为初始容量的 82.3%。而 Mg 掺杂样品的循环性能则相对稳定,虽然首次放电比容量略低,但是第 30 次循环后,其放电比容量一直优于原始样品,在循环 50 次后放电比容量为 114.7 mAh/g,容量保持率可达 91.3%,明显高于 Mg 掺杂样品。这表明在其过渡金属层中掺入适量的 Mg 元素,能够使原始材料层状结构更为稳定,使其循环性能得以改善。

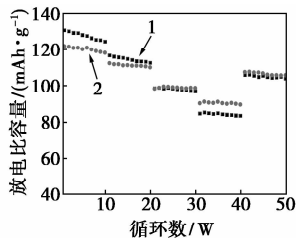
2.3.3 倍率性能

倍率性能是评估电极材料非常重要的参数。在

1.5~4.2 V 的电压范围内,2 种样品分别在 0.05、0.1、0.5、1 C 倍率下的倍率性能如图 5 所示,每个电流密度下均进行 10 次循环。



1—0.05 C;2—0.1 C;
3—0.5 C;4—1 C
(a)原始样品的倍率放电曲线
(b)Mg 掺杂样品的倍率放电曲线



1—原始样品;2—Mg 掺杂样品

(c)原始样品和 Mg 掺杂样品的倍率性能比较

图 5 原始样品和 Mg 掺杂样品的倍率性能

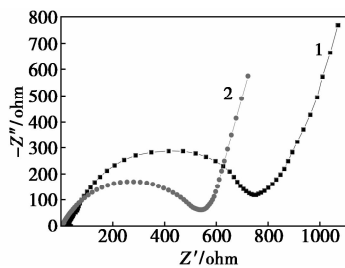
从图 5(a)和图 5(b)可以看出,在不同的电流密度下,2 种样品的放电曲线基本相同。图 5(c)中,对 2 种样品的倍率性能进行了比较,Mg 掺杂样品在 0.05、0.1、0.5 C 的倍率下放电比容量分别可达到 121.8、112.3、98.2 mAh/g,即使在 1 C 的倍率下,仍能释放 90.1 mAh/g 的可逆容量,为初始容量的 74%,而当电流密度回到 0.05 C 时,容量恢复至 107.4 mAh/g。原始样品虽然在 0.05 C 和 0.1 C 倍率下拥有更高的放电比容量,但是从图 5(c)中可以看出,其容量衰减过快,循环稳定性较差,并且在大倍率下放电能力较差,在 1 C 倍率时其释放的可逆容量仅为 84.7 mAh/g,为其初始容量的 65%。

结合 XRD 分析结果,对于 Mg 掺杂样品而言,由于其相邻过渡金属层之间的距离更大,确保了在较大的电流密度下仍然能有大量的 Na⁺ 在其相邻过渡金属层间同时完成嵌入或脱出,所以具有更为优异的倍率性能。此外,Mg 掺杂样品的颗粒则较为分散,具有更高的比表面积,能够有效缩短 Na⁺ 脱出嵌入的距离,有助于提高 Na⁺ 脱嵌速率,也促成了其较好的倍率性能。

2.3.4 电化学交流阻抗

原始样品和 Mg 掺杂样品在循环 30 次之后的

交流阻抗测试图如图6所示。



1—原始样品;2—Mg 掺杂样品

图6 原始样品和 Mg 掺杂样品的交流阻抗图

从图6可知,2种样品的 Nyquist 曲线主要由高频区的半圆和低频区的直线构成。高频区的半圆表示电极表面和电解液界面的双电层电容和电荷转移电阻,低频区的直线是 Na^+ 在活性物质固体颗粒体相内扩散引起的 Warburg 阻抗。与样品 Pristine 相比,Mg 掺杂样品的半圆的半径明显变小,说明掺杂 Mg 之后电荷转移阻抗变小,能够使 Na^+ 在样品的体相中实现更快的迁移,有利于倍率性能和循环稳定性的提高。

3 结论

利用溶胶-凝胶法制备出钠离子电池层状氧化物正极材料 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})\text{O}_2$ 及其掺杂产物 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ 。研究发现,掺杂并未改变原始样品的 O3 相层状结构。虽然样品 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})\text{O}_2$ 的首次放电比容量达到 133.7 mAh/g,但是其循环性能和倍率性能一般。在掺杂少量的 Mg 元素之后,虽然其首次放电比容量减少至 125.6 mAh/g,但是其循环性能和倍率性能却得到明显改善,在循环 50 次之后,其放电比容量仍可达 114.7 mAh/g,容量保持率为 91.3%,在 1 C 倍率下,仍能释放出 90.1 mAh/g 的可逆容量。而进一步的研究表明,Mg 元素掺杂可以降低充放电过程中电池内部的电荷传递电阻,有助于 Na^+ 更快地迁移。综上所述,经过 Mg 元素掺杂后形成的 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ 材料具有更为优异的电化学性能,是一种具有竞争力的钠离子电池正极材料。

参考文献

[1] 张宁,刘永畅,陈程成,等. 钠离子电池电极材料研究进展[J]. 无机化学学报,2015,31(9):1739-1750.
[2] 侯旭,钟贵明,林晓琛,等. 钠离子电池正极材料 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 的 ^{23}Na MAS NMR 谱研究[J]. 电化学,2014,20(3):201-205.

[3] Man Huon Han, Elena Gonzalo, Gurpreet Singha, *et al.* A comprehensive review of sodium layered oxides: Powerful cathodes for Na-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(1): 81-102.
[4] 杨绍斌,董伟,沈丁,等. 钠离子电池正极材料的研究进展[J]. 功能材料,2015,46(13):13001-13006.
[5] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, *et al.* Research development on sodium-ion batteries [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11636-11682.
[6] Han M H, Gonzalo E, Singh G, *et al.* A comprehensive review of sodium layered oxides: powerful cathodes for Na-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(1):81-102.
[7] 王春忠,李玛琳,杜菲,等. 层状钠离子电池正极材料的研究进展[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版),2015,(1):1-10.
[8] Liu L, Li X, Bo S H, *et al.* High-performance P2-type $\text{Na}_{2/3}(\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4})\text{O}_2$ cathode material with superior rate capability for Na-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(22):1500944.
[9] Kang Wenpei, Zhang Zhenyu, Lee Pui-Kit, *et al.* Copper substituted P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$: A stable high-power sodium-ion battery cathode[J]. Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability, 2015, 3(45):22846-22852.
[10] Vassilaras P, Ma X, Li X, *et al.* Electrochemical properties of monoclinic NaNiO_2 [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(2):A207-A211.
[11] Sathiyaraj M, Hemalatha K, Ramesha K, *et al.* Synthesis, structure, and electrochemical properties of the layered sodium insertion cathode material: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. Chemistry of Materials, 2012, 24:1846-1853.
[12] Yue J L, Yin W W, Cao M H, *et al.* A quinary layer transition metal oxide of $\text{NaNi}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/8}\text{Ti}_{1/8}\text{O}_2$ as a high-rate-capability and long-cycle-life cathode material for rechargeable sodium ion batteries[J]. Chemical Communications, 2015, 51(86):15712-15715.
[13] Yue J L, Zhou Y N, Yu X, *et al.* O3-type layered transition metal oxide $\text{Na}(\text{NiCoFeTi})_{1/4}\text{O}_2$ as a high rate and long cycle life cathode material for sodium ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability, 2015, 3(46): 23261-23267.
[14] Sun X, Jin Y, Zhang C Y, *et al.* $\text{Na}[\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ti}_x]\text{O}_2$: A cathode of high capacity and superior cyclability for Na-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability, 2014, 2(41):17268-17271.
[15] Seung-Min Oh, Seung-Taek Myung, Jang-Yeon Hwang, *et al.* High capacity O3-type $\text{Na}[\text{Li}_{0.05}(\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.5})_{0.95}]\text{O}_2$ cathode for sodium ion batteries [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26: 6165-6171.
[16] Yuan D D, Wang Y X, Cao Y L, *et al.* Improved electrochemical performance of Fe-substituted $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(16):8585-8591. ■