物 理 化 学 学 报

Acta Phys. -Chim. Sin. **2020,** *36* (5), 1905017 (1 of 12)

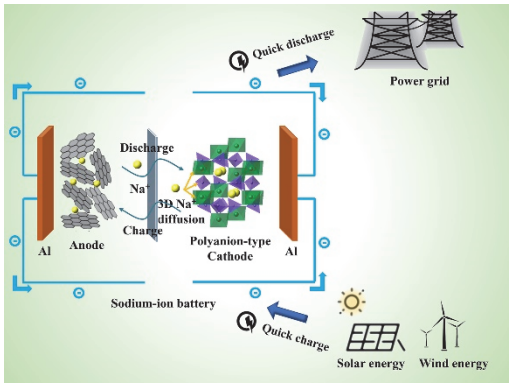
[Review] doi: 10.3866/PKU.WHXB201905017 www.whxb.pku.edu.cn

Research Advances in Polyanion-Type Cathodes for Sodium-Ion Batteries

Wenli Pan †, Wenhao Guan †, Yinzhu Jiang *

State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China.

Abstract: Because of their high energy density and long cycle life, lithium-ion batteries (LIBs) have dominated the portable electronics market for over 20 years. However, with the increasing demand for large-scale energy storage systems for grid applications, the price of Li resources has increased owing to the low abundance of Li in Earth's crust and non-uniform distribution on the planet. Because Na has similar physical and chemical properties as Li and is an abundant natural resource, room-temperature sodium-ion batteries (SIBs) are expected to be among the most promising next-generation large grid energy storage devices. It is known that the cathode, anode, separator and electrolyte materials are the main components of batteries. Among these, Na-containing cathode materials are of critical importance. As a cathode material for SIBs, polyanion-type compounds have become a hot research topic owing to their versatile structural frameworks, high thermal stabilities, high ambient stabilities even in the charging state, small volume changes, tunable operating voltage by tuning the chemical environment of the polyanions, and high operating voltages owing to the inductive effects of the polyanionic groups (PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, SiO_4^{4-}, etc.). In particular, for Earth's abundant resources and inherent stability, polyanion-based compounds are suitable for large-scale stationary energy storage. Taking grid balancing into account, batteries with fast charge rates are in demand, which requires cathodes having high rate capability. However, despite the presence of ion diffusion channels in polyanion compounds, the electronic transport channels are blocked owing to the separation of the metal polyhedral and the strong electronegativity of the anions, leading to poor electron conductivity, which largely limits the rate capability of polyanion compounds. Therefore, it is crucial to understand the inherent limitation of the kinetics in terms of the structural aspects and to determine strategies for improving the rate capability. This review discusses the intrinsic reasons for the factors impacting ion diffusion based on the different structures of polyanion-type cathodes. From the perspectives of surface modification and morphology, strategies for enhancing the transport of sodium ions and electrons at the surface and interface are summarized and discussed. Then, from the standpoint of the hierarchical structures of materials to the design of a structural framework, which have been rarely reported, this review proposes schemes that intrinsically enhance the rate capability of polyanion compounds and provides a perspective on developments that can further improve the rate capability of cathode materials. This review provides suggestions for designing and optimizing high-rate polyanion-type and other kinds of cathodes from both academic and practical viewpoints.



Key Words: Sodium-ion battery; Polyanion-type cathode; High rate capability; Ion diffusion; Electron transport

Received: May 2, 2019; Revised: June 5, 2019; Accepted: June 18, 2019; Published online: June 24, 2019.

*Corresponding author. Email: yzjiang@zju.edu.cn; Tel.: +86-571-87953978.

†These authors contributed equally to this work.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51722105), the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation, China (LR18B030001), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (2018XZZX002-08).

国家自然科学基金(51722105)、浙江省自然科学基金(LR18B030001)和中央高校基本科研业务费(2018XZZX002-08)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

聚阴离子型钠离子电池正极材料的研究进展

潘雯丽†，关文浩†，姜银珠*

浙江大学材料科学与工程学院，硅材料国家重点实验室，杭州 310027

摘要：作为钠离子电池正极材料的体系之一，聚阴离子型化合物具有成本低廉和安全性高的优点，适合于大规模固定式储能系统。实时平衡电网电力供需水平对正极材料的倍率性能提出了更高的要求，而聚阴离子材料虽然存在离子扩散通道，但缺乏电子传输路径，导致其动力学性能不佳。为了挖掘影响聚阴离子型正极动力学性能的因素，本文以结构为基础，对影响聚阴离子正极离子扩散行为的本征原因作了阐述，再从表面修饰和形态设计入手，对目前研究较多的改善电极表面及界面处离子和电子扩散的策略作了总结与点评，然后从材料的分级结构回归到鲜见报导的元素掺杂和取代，从本质上提出优化动力学性能的方案，并展望了进一步提高正极材料倍率性能的方向。本文可为高倍率的聚阴离子型正极材料及其他材料的开发提供基本理论和实践依据。

关键词：钠离子电池；聚阴离子型正极；高倍率性能；离子扩散；电子传输

中图分类号：O646

1 引言

近年来，风能、太阳能等清洁能源发展迅猛，发电量不断上升，但这些间歇式能源在并入电网时易引发频率不稳定的问题。为了确保电网的平稳运行，需要实时保持发电量与负荷之间的平衡，而电池储能为电网的高效调峰调频提供了可能[1]。综合考虑电池的成本与储量两大因素，室温钠离子电池成为发展大规模固定式储能系统最具竞争力的电池之一[2,3]。与锂离子电池类似，钠离子电池主要由正极、负极、隔膜、电解液和集流体组成，其充放电过程一方面依靠钠离子在正负极之间嵌入脱出从而在内部形成通路，另一方面通过电子在电极上得失并传输得以在外电路产生电流。在这个过程中，正极材料往往提供电池工作时需要的钠离子，且在很大程度上决定着电池所能提供的输出电压，是电池的重要组成部分，也是钠离子电池的研究重点。

典型的钠离子电池正极材料分为过渡金属氧化物，聚阴离子化合物和普鲁士蓝类似物三类[4–8]。其中，聚阴离子化合物由聚阴离子基团和过渡金属元素组成，由于聚阴离子对材料的氧化还原电对具有可调的诱导效应，使得人们容易实现对这类材料电位的提升从而获得高电位的正极材料。另外，聚阴离子化合物的结构较为稳定，有利于实现长期循环，热稳定性普遍较好，具有较高的安全性，这些优点使其在大规模固定式储能系统方面有较为广阔的前景[5]。



姜银珠，浙江大学教授，1983年出生。1998–2007年在中国科学技术大学本硕博学习，2007–2010年分别在亚申科技研发中心、英国Heriot-Watt大学、德国Bielefeld大学从事研究工作，2010年起加入浙江大学。主要从事电化学储能材料与器件研究。

从材料应用角度来说，作为平衡电网电力供应和需求水平的储能器件，钠离子电池需要快速存储和输出能量，即要求电极材料可以快速传导离子和电子。聚阴离子型正极材料通常可提供含有丰富离子扩散通道的储钠框架，离子在体相内的扩散取决于通道的维度和对载荷离子的作用。然而，在聚阴离子化合物结构框架中，过渡金属离子往往被不传导电子的聚阴离子基团分隔，其价电子的电子云因孤立而阻碍了电子交换，致使材料的本征电子电导率极低，限制了聚阴离子正极的实际应用[9,10]。因此，提高电子电导率就成为改善聚阴离子正极材料倍率性能的关键。此外，在材料的科学研究领域，对电极材料本征的充、放电机理的深入研究是评估及改进材料性能的关键，若电极材料的动力学性能不足以支撑电极反应正常发生，则会掩盖材料的充、放电性能，给材料的反应机理探索带来巨大困难。因此，足够好的动力学性能也是电极材料反应机制研究的基础。

本文主要从材料结构和材料修饰两个方面，对决定聚阴离子正极材料电荷传输能力的本征影响因素和提高整体电极材料倍率性能的策略进行阐述和总结，为发展高倍率的聚阴离子型正极材料提供基本理论和实践依据，也可作为其它高倍率钠电正极材料开发的参考。

2 钠离子电池的工作原理与电荷传输

钠离子电池具有与锂离子电池相似的工作原理和储能机制，电池结构与工作原理示意图如图1所示[11]。在充、放电过程中，钠离子电池依靠钠离子在正、负极之间可逆的穿梭实现电荷的输运，进而引起电势的变化，实现电能的储存和释放，是一种典型的“摇椅式”电池。充电时，钠离子受到一定的驱动力，从正极材料的结构中脱出并迁移到对电极。这一过程的驱动力由浓度梯度和电场梯度共同提供，二者合称电化学势。电化学势决定着离子迁移的方向，但是仅凭电化学势分析离子在正极材料内的传输过程是远远不够的。从微观上看，一定温度下，离子在平衡位置随机跳跃，而在一定的驱动力作用下将偏离平衡位置，形成宏观上的净扩散现象。在正极材料中，钠离子通常占据间隙位，并通过空位进行传输。间隙位的大小和间隙位周围的化学环境都会对扩散的速率和路径产生影响，更准确地分析通常需要借助第一性原理进行计算，例如通过对橄榄石结构的$LiFePO_4$进行计算，发现其(010)方向是锂离子扩散势垒最低的方向[12]。离子从晶格中脱出时，由于电中性的要求，过渡金属离子的价态将升高，这一氧化反应的涉及到电子转移，需要电极材料具有一定的电子电导率。因此，对于正极材料，若要实现高倍率充、放电，既须要结构框架内的钠离子能够在通道中顺畅地扩散并在电极界面实现嵌入和脱出，也要求电子能快速地通过电极材料内部和界面传输到外电路中。而只要离子或电子中的一种在正极活性材料中传导不顺利，就会限制整体电极材料的倍率性能发挥，乃至影响钠离子电池整体的功率输出。

电池的电极反应在电极/电解质界面上发生，钠离子需要从主体材料中扩散到界面参与电极反应或者经界面迁移至主体材料中，这一过程发生

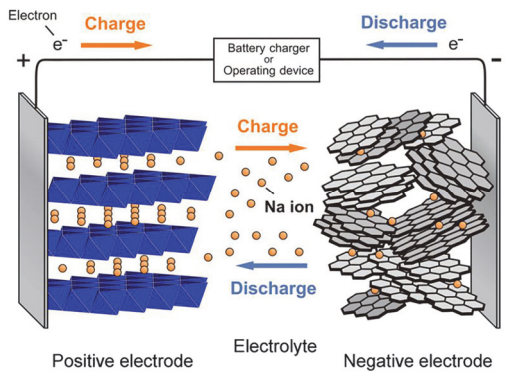


图 1 钠离子电池的工作原理示意图 [11]

Fig. 1 The working principle of SIBs [11].

的难易程度钠离子在材料内的扩散系数以及扩散距离有关，其扩散的特征时间可由公式表示为：

$$\tau = L_{ion}^2/D_{Na} \quad (1)$$

其中L_{ion}是钠离子的扩散距离，与活性材料的颗粒尺寸有关，D_{Na}为钠离子在主体材料中的扩散系数，由材料的结构决定，为本征特性[13]。对于聚阴离子化合物，过渡金属与氧原子组成的多面体往往被阴离子与氧原子组成的多面体分隔，金属的电子云处于不连续的状态，参与电化学反应的电子很难在电极材料里快速传输，因而电子传输往往成为聚阴离子型材料参与电化学反应时的约束步骤，大大限制了其倍率性能发挥。综合电极反应发生涉及到的两种载流子的传输特点，可以看出，本征特性决定了正极材料倍率性能的下限，而对整体电极材料形态的设计和改进可以提高其倍率性能的上限。因此，在设计和开发高倍率电极材料时，不仅须要密切关注电极材料整体动力学性能的改进策略，更应深刻了解活性材料本征的离子扩散系数和电子传导率及其影响因素。

3 常见聚阴离子型正极材料的结构和钠离子扩散系数

“结构决定性能”是材料科学中一条颠扑不破的真理，欲了解电极材料的本征性质和反应机理，进而设计高倍率正极材料，对于材料结构本身的把握是最基础的。在钠离子电池正极材料中，大量的工作对材料的结构进行了设计和探究从而调控钠离子在其中的扩散。钠离子的扩散系数与主体材料的结构有关：多维离子通道有利于钠离子向多个方向迁移；而离子通道尺寸越大、路径越平直，结构框架对钠离子扩散的阻碍越小，钠离子就更容易在通道中进行直接扩散。下面对不同聚阴离子型的钠离子电池正极材料进行介绍，来说明不同结构对钠离子扩散系数的影响。

3.1 正磷酸盐

对于锂电中的磷酸盐材料，以磷酸铁锂($LiFePO_4$)为例，其具有适中的电位(~3.6 V *vs* Li/Li^+)，低廉的成本和长循环寿命，目前已经得到了广泛的应用[14–16]。磷酸铁锂的成功使得人们在研究钠离子电池时，自然把目光投向了同为正磷酸盐的磷酸铁钠($NaFePO_4$)。$NaFePO_4$有两种结构，一种为olivine相，一种为maricite相，两者的晶体结构如图2所示[17–19]。二者都为正交晶系，空间群为*Pnma*，但原子在其中的排列方式不同。Olivine相和maricite相中磷原子均与四个氧原子形成PO_4四面体，铁原子与六个氧原子形成FeO_6八面体。不同

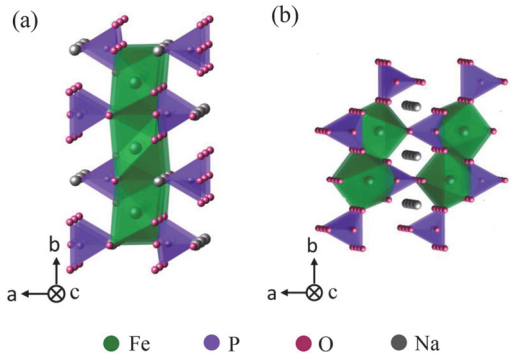


图 2 $NaFePO_4$的结构示意图

Fig. 2 The crystal structures of $NaFePO_4$.

(a) Maricite, (b) Olivine.

的是，前者的FeO_6八面体以共点形式连接，平行于*bc*面形成层状结构，层与层之间由PO_4四面体连接起来，构成沿*c*轴的一维钠离子通道，因而具有电化学活性，但是因其为热力学非稳定相，不能直接合成，只能通过电化学在$FePO_4$嵌钠的方法得到；而后者结构中FeO_6以共边形式连接，沿*b*轴形成一维链状，再由PO_4四面体连接形成三维的框架结构，这种结构中并没有钠离子的传输通道，因而通常认为maricite不具有电化学活性，但Kim等[20]于2015年发现通过降低颗粒尺寸以及非晶化转变，不仅缩短了离子扩散距离，还在结构中制造了随机的离子扩散路径，使得maricite中所有的钠离子都能够在结构中可逆地嵌入脱出，提供145 $mAh·g^{-1}$的容量和2 V左右的平均电位，说明结构中是否有离子扩散路径决定了材料能否发挥出电化学性能。

3.2 焦磷酸盐

由于磷的电负性不够强，导致磷酸根仅能带来较弱的诱导效应，maricite相和olivine相的$NaFePO_4$的平均电位均低于2.5 V，Barpanda等[21,22]开发了阴离子基团具有更高电负性的焦磷酸根铁基电极材料—$Na_2FeP_2O_7$。$Na_2FeP_2O_7$由FeO_6八面体和PO_4四面体组成，其中FeO_6共点连接形成Fe_2O_{11}的二聚物，再通过P_2O_7以共点形式连接构成三维框架，在[100]、[$\bar{1}$10]和[01$\bar{1}$]三个方向都具有钠离子传输的通道。$Na_2FeP_2O_7$通过Fe^{2+}/Fe^{3+}提供3 V的平均电位，在没有任何优化时即可在*C*/20倍率下提供82 $mAh·g^{-1}$的容量，10*C*倍率下仍具有接近50 $mAh·g^{-1}$的容量，表明材料具有良好的离子传输特性和适中的电子电导率。这项研究为高倍率正极材料的开发提供了一个方向—多维通道结构材料。此外，同为焦磷酸盐的$Na_2CoP_2O_7$也受到了关注。Kim等[23]通过调控缺陷，获得了不同结构的$Na_2CoP_2O_7$，进而改变了钠离子在其中的扩散路径。$Na_2FeP_2O_7$和$Na_2CoP_2O_7$的结构如图3所示。

3.3 钠快离子导体(NASICON)

另一类被广泛研究的磷酸盐是以$Na_3V_2(PO_4)_3$为代表的NASICON结构材料[24,25]。$Na_3V_2(PO_4)_3$基于V^{3+}/V^{4+}氧化还原对，可以提供120 $mAh·g^{-1}$的比容量以及3.4 V的电位平台，且具有优异的离子传输特性，成为最具优势的钠电正极材料之一。而它突出的离子传输特性与其独特的NASICON结构是分不开的。如图4a所示，$Na_3V_2(PO_4)_3$由独特的“灯笼式”骨架单元组成，每个单元包含两个VO_6八面体和三个PO_4四面体，并共点连接，形成$[V_2(PO_4)_3]$结构基元，“灯笼式”结构之间通过PO_4四面体连接。$Na_3V_2(PO_4)_3$提供容纳钠离子的两类离子占据位，其中，2个钠离子有序占据18e位置，可从主体材料中脱嵌，形成$NaV(PO_4)_3$[26]。NASICON这种高度开放的框架结构为钠离子提供了三维扩散通道和很大的迁移间隙，因此，钠离子在这类材料中的扩散系数十分引人关注，可达10^{-10} $cm^2\ s^{-1}$ [27]。由于具有NASICON结构的材料在倍率性能方面有着十分突出的优势，人们在$Na_3V_2(PO_4)_3$的基础上大量研究了具有相似结构的电极材料，例如其他金属部分取代钒，改变电极电位，开发出

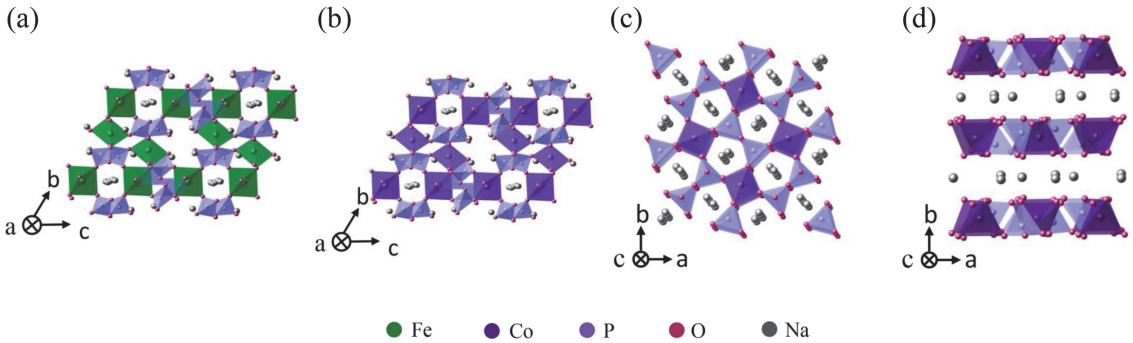


图 3 焦磷酸盐钠电正极材料的结构

Fig. 3 The structures of pyrophosphate cathodes for SIBs.

(a) $Na_2FeP_2O_7$; different space groups of $Na_2CoP_2O_7$: (b) *P*1, (c) *P*21*cn*, (d) *P*42/*mnm*.

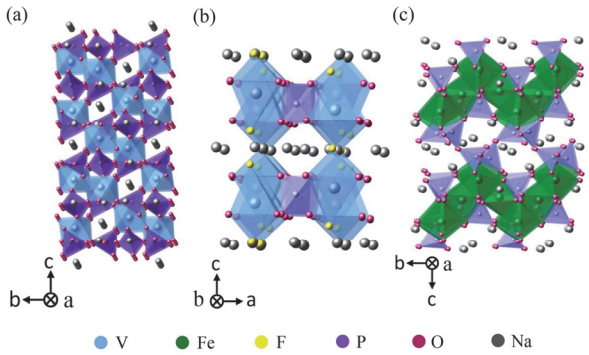


图 4 NASICON 型磷酸盐钠电正极材料的结构

Fig. 4 The structures of NASICON-type phosphate cathodes for SIBs.

(a) $Na_3V_2(PO_4)_3$, (b) $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, (c) $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$.

$Na_3VMn(PO_4)_3$、$Na_3VFe(PO_4)_3$、$Na_3VNi(PO_4)_3$、$Na_3VZr(PO_4)_3$ [28,29]；引入氟增强阴离子基团的电负性，获得具有更高电位的$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ [30]，利用钒氧易结合的特点得到基于V^{4+}/V^{5+}的$Na_3(VO)_2(PO_4)_2F_3$ [31]，最近，郑州大学的陈卫华副教授和伍伦贡大学的俞书雷研究员开发出低成本的NASICON正极材料$Na_4Fe_3(PO_2)(P_2O_7)$，具有优良的储钠性能，在20*C*倍率下具有69.1%的容量保持率[32]。这些材料并未改变NASICON结构框架，因此均表现出了优异的倍率性能。可见，对于具有高离子扩散系数的结构，在改善其他电化学性能时，为了不牺牲倍率性能，应以不破坏材料结构框架作为先决条件。

3.4 其他材料

其它阴离子基团的材料，如硅酸盐有Na_2FeSiO_4 [33–35]，Na_2MnSiO_4 [36–38]，Na_2CoSiO_4 [39,40]，硫酸盐有$Na_2Fe(SO_4)_2\cdot 2H_2O$ [41–44]，$Na_2Fe(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ [45]，$NaFeSO_4$ [46–48]和$Na_{2+2x}Fe_{2-x}(SO_4)_3$ ($x = 0$–0.4) [49–52]等等，结构如图5和图6所示，这些材料具有不同的结构和钠离子传输的特性。常见的聚阴离子化合物的结构和对应的钠离子扩散系数表1所示。值得一提的是，本文作者所在课题组对硅酸铁钠结构进行了研究，发现硅酸铁钠结构中虽没有扩散通道，但仍具有可观的离子扩散系数。原因在于硅酸铁钠中铁与氧为少见的四配位关系，FeO_4四面体和SiO_4四面体交替连接形成稳固的框架，而钠则为六配位，单独

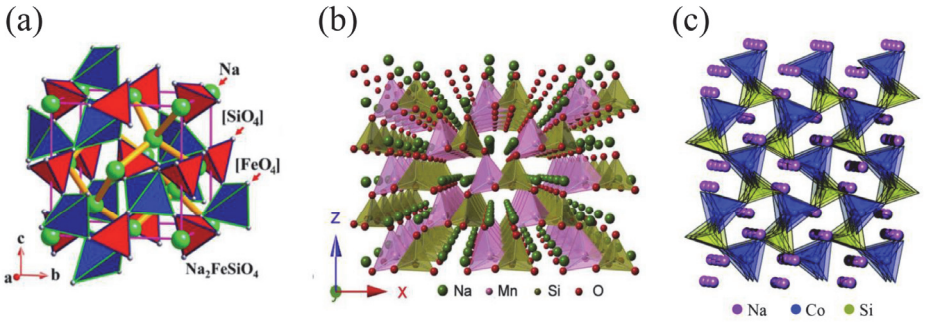


图 5 硅酸盐钠电正极材料的结构

Fig. 5 The structures of orthosilicate cathodes for SIBs.

(a) Na_2FeSiO_4 [34], (b) Na_2MnSiO_4 [38], (c) Na_2CoSiO_4 [39].

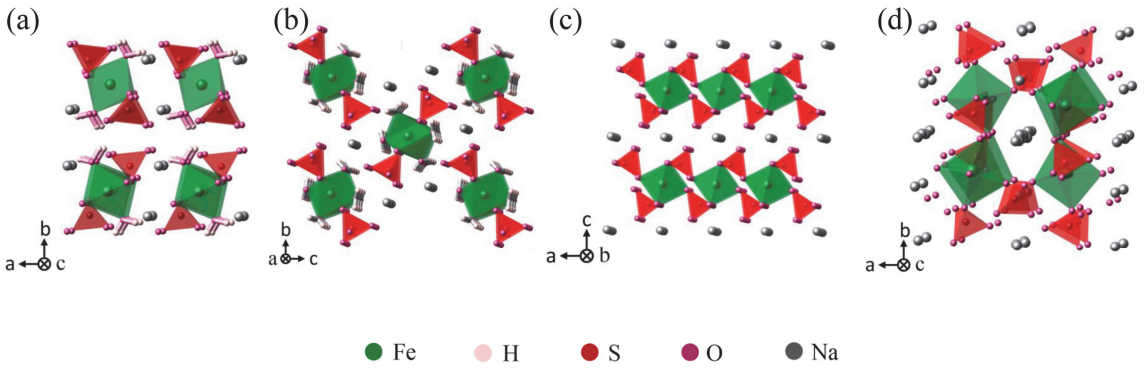


图 6 硫酸盐钠电正极材料的结构

Fig. 6 The structures of sulfate cathodes for SIBs.

(a) $Na_2Fe(SO_4)_2\cdot 2H_2O$, (b) $Na_2Fe(SO_4)_2\cdot 4H_2O$, (c) $NaFe(SO_4)_2$, (d) $Na_3Fe_2(SO_4)_3$.

表 1 不同聚阴离子钠电正极材料的结构及离子扩散系数

Table 1 Structures and sodium ion diffusion coefficients of polyanion cathodes for sodium ion batteries.

	Chemical formula	Space group	Dimensions of ion channels	Sodium diffusion coefficient/($cm^2 \cdot s^{-1}$)	Ref.
Phosphates	Maricite-$NaFePO_4$	*Pnma*	none	4.79×10^{-11} (nano amorphous particles)	20
	Olivine-$NaFePO_4$	*Pnma*	one	8.63×10^{-17}	18
	$Na_2FeP_2O_7$	$P\bar{1}$	three	$(2.79–8.45) \times 10^{-13}$	57
	$Na_2CoP_2O_7$	$P\bar{1}$	three	/	23
		*P*21*cn*	two	/	23
		*P*42/*mnm*	three	/	23
	$Na_3V_2(PO_4)_3$	$R\bar{3}cH$	three	$4.59 \times 10^{-13}–2.45 \times 10^{-10}$	58
	$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$	*P*42/*mnm*	three	2.68×10^{-12}	59
	$Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$	*P*42/*mnm*	three	$(1–3) \times 10^{-10}$	60
Sulfates	$Na_2Fe(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	*P*21/*c*	two	10^{-14}	44
	$Na_2Fe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	*P*21/*c*	one	/	45
	$NaFe(SO_4)_2$	*C*12/*m*1	two	9.01×10^{-10} (1273 K)	47
	$Na_{2+2x}Fe_{2-x}(SO_4)_3$	*P*21/*c*	three	1×10^{-7}	61
Orthosilicate	Na_2FeSiO_4	$P\bar{1}$	three	$(1.92–2.53) \times 10^{-13}$	35
	Na_2MnSiO_4	*Pn*	one	$2.37 \times 10^{-15}–8.62 \times 10^{-14}$	38
	Na_2CoSiO_4	*Pn*2*a*	Three	$1.29 \times 10^{-13}–1.06 \times 10^{-12}$	40

形成亚晶格，由于结构框架中离子间隙大，钠离子运动自由度大，钠离子在结构中处于相对无序的状态，可实现自由扩散。因此，在探索和设计高倍率正极材料时，对于材料结构应辨证看待，以多维离子扩散通道为纲，但不应把扩散通道作为唯一标准，也因综合分析特定材料的特点。

上文提到的钠离子的扩散系数可以通过实验进行测定，常用的方法有循环伏安法(CV)、电化学阻抗谱(EIS)和恒电位间歇滴定(PITT)等[53–56]。需要注意的是，这几种测量方法测定的是表观的扩散系数，可能受电极材料的表面状态影响较大，仅能在一定程度上反映钠离子在材料中扩散的难易程度。

4 提高倍率性能的策略

除了钠离子扩散系数等材料固有的性质，影响倍率性能的因素还有钠离子的扩散距离以及电极材料的电子电导，二者均涉及整体电极材料的界、表面问题和较为宏观的材料形态设计问题，也是目前研究最多、最全面的方面。针对这两个问题，提高电极材料倍率性能的方法有表面修饰，调控形貌，以及纳米化等。采用上述方法的一种或多种，材料的倍率性能通常能够得到有效提高。常见聚阴离子钠电正极材料的倍率性能如表2所示。

4.1 表面修饰

活性材料颗粒表面是电极反应发生的场所，反应发生的难易程度与电极材料表面形态和稳定性直接相关，因此，修饰表面是改善电极材料动力学性能最直接、有效的策略，也是材料工程应用领域颇为关注的课题。参考锂电正极材料磷酸铁锂改性方法，在钠电聚阴离子型正极材料的表面工程中，碳修饰同样是最常见的提高倍率性能的手段。碳材料容易获取，导电性良好，包覆在聚阴离子化合物颗粒的外层不仅可以构成优良的导电网络，还可以分散活性材料颗粒并限制其长大，有效地增大活性材料的比表面积，缩短钠离子扩散距离，促进离子传输。同时，碳材料较耐电解液腐蚀，可减少电解液与活性材料的副反应，并可以作为颗粒间的缓冲层减小充放电过程中材料的体积膨胀带来的影响，提高材料的循环寿命。基于以上优点，多种形态的碳材料被用于与聚阴离子化合物材料复合，最常见的是将有机物与材料前驱体混合并通过热分解在产物颗粒表面原位包覆碳层，作者所在课题组也采用这种方法对几乎电子绝缘的硅酸铁钠和硫酸铁钠材料进行了表面修饰[35,71]。我们利用廉价的蔗糖或抗坏血酸作为碳源，碳源在350 °C下热分解，残留的碳包覆在电极材料颗粒表面。电化学性能测试证明，硅酸铁钠与硫酸铁钠正极只有在包覆碳后才能表现出较为全面的性能特点，且与纯材料相比，碳包覆材料的倍率性能也得到了大幅提升。这种方法简便，成本低廉，但由于残留碳多为无定形状态，石墨化困难，因此电子导电性还有很大的提升空间，而且受制备条件影响大，容易包覆不均匀。针对这些问题，很多工作采用了直接将导电性更好的碳，如纳米球(零维)，碳纳米管(一维)，石墨烯或其他纳米碳层(二维)等，

表 2 不同聚阴离子钠电正极材料的倍率性能

Table 2 Rate performance of polyanion cathodes for sodium ion batteries.

Chemical formula	Theoretical Capacity/ ($mAh·g^{-1}$)	Materials and ways to improve rate performance	Electrochemical data	Ref.
Maricite-$NaFePO_4$	150	Nano-$NaFePO_4$ (50 nm)/C	142 $mAh·g^{-1}$ at *C*/20 and 60 $mAh·g^{-1}$ at 2*C*	20
		Nano-$NaFePO_4$ (40–140 nm)/C/graphene	142 $mAh·g^{-1}$ at *C*/20 and 51 $mAh·g^{-1}$ at 5*C*	62
		Nano-$NaFePO_4$ (1.6 nm) @ porous N-doped carbon nanofibers	145 $mAh·g^{-1}$ at 0.2*C* and 61 $mAh·g^{-1}$ at 50*C*	53
Oviline-$NaFePO_4$	150	Bare $NaFePO_4$	125 $mAh·g^{-1}$ at 7.5 $mA·g^{-1}$	17
		Polythiophene-Wrapped $NaFePO_4$	141 $mAh·g^{-1}$ at 10 $mA·g^{-1}$ and 42 $mAh·g^{-1}$ at 300 $mA·g^{-1}$	64
$Na_2FeP_2O_7$	97	$Na_2FeP_2O_7$ (300-500 nm)/C	82 $mAh·g^{-1}$ at *C*/20 and 50 $mAh·g^{-1}$ at 10*C*	65
		$Na_2FeP_2O_7$/MWCNT	86 $mAh·g^{-1}$ at 1*C* and 68 $mAh·g^{-1}$ at 10*C*	57
$Na_3V_2(PO_4)_3$	118	$Na_3V_2(PO_4)_3$/C	93 $mAh·g^{-1}$ at *C*/20 and 29 $mAh·g^{-1}$ at 1*C*	66
		$Na_3V_2(PO_4)_3$ (20-40 nm) @ Porous Carbon Matrix	102 $mAh·g^{-1}$ at 20*C* and 44 $mAh·g^{-1}$ at 200*C*	28
		$Na_3V_2(PO_4)_3$ (50-200 nm) @C@rGO	115 $mAh·g^{-1}$ at 20*C* and 86 $mAh·g^{-1}$ at 100*C*	67
$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$	128	Core/double-shell structured $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$@C	120 $mAh·g^{-1}$ at 1*C* and 63 $mAh·g^{-1}$ at 100*C*	68
$Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$	130	$Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$ /C	102 $mAh·g^{-1}$ at 20*C* and 68 $mAh·g^{-1}$ at 1*C*	69
		Graphene quantum dots-shielded $Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$ @C nanocuboids	102 $mAh·g^{-1}$ at 20*C* and 70 $mAh·g^{-1}$ at 45*C*	60
$Na_2Fe(SO_4)_2·2H_2O$	82	Bare- $Na_2Fe(SO_4)_2·2H_2O$	70 $mAh·g^{-1}$ at *C*/20	42
		$Na_2Fe(SO_4)_2·2H_2O$@ zero-, one and two-dimensional carbon matrix (activated carbon, single wall carbon nanotubes and graphene)	60 $mAh·g^{-1}$ at 5*C*	44
$Na_{2+2x}Fe_{2-x}(SO_4)_3$ (x = 0–0.4)	120	Bare $Na_{2+2x}Fe_{2-x}(SO_4)_3$	102 $mAh·g^{-1}$ at *C*/20 and 58 $mAh·g^{-1}$ at 20*C*	49
		$Na_{2+2x}Fe_{2-x}(SO_4)_3$/SWNT	60 $mAh·g^{-1}$ at 40*C*	51
Na_2FeSiO_4	276	Na_2FeSiO_4 (30–50 nm)/C	106 $mAh·g^{-1}$ at 10 $mA·g^{-1}$ and 40 $mAh·g^{-1}$ at 200 $mA·g^{-1}$	34
		Na_2FeSiO_4 (20–50 nm)/C	106 $mAh·g^{-1}$ at 27.6 mA g^{-1} (0.1*C*) and 100 $mAh·g^{-1}$ at 276 $mA·g^{-1}$ (1*C*)	35
		mesoporous Na_2FeSiO_4 nanospheres @ carbon nanotubes	173 $mAh·g^{-1}$ at 0.1*C* and 109 $mAh·g^{-1}$ at 20*C*	70
Na_2MnSiO_4	280	Na_2MnSiO_4 with 5% (volume percent) VC	210 $mAh·g^{-1}$ at 0.1*C* and 100 $mAh·g^{-1}$ at 5*C*	37
		three-dimensionally ordered macroporous Na_2MnSiO_4/C	207 $mAh·g^{-1}$ at 0.1*C* and 76 $mAh·g^{-1}$ at 5*C*	38

分散到前驱体中进行高温烧结的方法，同样也获得了一定成效[72]。Longoni等[57]将$Na_2FeP_2O_7$与多壁碳纳米管复合，在1*C*和10*C*倍率下比容量分别为86和68 $mAh·g^{-1}$，实现了优异的倍率性能。Jung等[73]结合溶胶凝胶法与固相法将$Na_3V_2(PO_4)_3$与氧化石墨烯(GO)简单复合，在0.2*C*倍率下即可展现出90.6 $mAh·g^{-1}$的容量。尽管与未加入GO的$Na_3V_2(PO_4)_3$相似，复合后的$Na_3V_2(PO_4)_3$颗粒依然团聚明显，但在30*C*下依然可以提供43.2 $mAh·g^{-1}$的容量，而未复合的$Na_3V_2(PO_4)_3$在10*C*倍率下几乎无法提供容量。可见在电极材料中引入碳构筑完整导电网络促进电子的传导，是提升材料的倍率性能非常简单且行之有效的方法。但这种非原位复合的碳无法对电极材料颗粒的生长进行限制，容易造成碳和活性材料颗粒各自局部富集团聚，非活性的碳材料通常用量大，碳颗粒也无法对活性材料进行保护，对电极材料的能量密度和循环性能有损害。值得注意的是，由于复合的碳材料本身不具有电化学活性，碳的引入会增加电池里非活性材料的质量，一味地通过提高碳包覆地比例来提升活性材料的电化学性能可能反而使得电极材料整体输出的能量减少，因此碳材料应尽可能薄而均匀地包覆在活性材料周围，以实现电池能量密度的最大化。作者认为，将上述原位碳包覆与非原位碳复合两种手段结合起来，即将碳包覆颗粒与少量导电碳进行复合，或可达到既构筑完整导电网络提高电极动力学性能，又可保护电极改善循环性能的目的。

除了碳材料的表面修饰，钠离子电池正极材料表面还可以用导电高分子进行包覆，如聚吡咯(PPy)、聚噻吩(PTh)以及聚噻吩的衍生物PEDOT等等。前人报道有用PTh包覆olivine $NaFePO_4$以及PEDOT包覆$Na_3V_2(PO_4)_3$，都取得了明显的成效[64,74]。导电高分子的包覆条件比较温和，通常在水溶液进行，不用后期的热处理，但电导率通常不及碳材料，因此多用于热稳定性相对较差的电极材料的改性。

4.2 纳米工程

研究电极材料的纳米结构是钠离子电池领域又一重要课题，如上文提及，它涉及材料的形态对电极界、表面、活性位点以及钠离子传输距离的影响，同时也涉及材料电子导电网络的构建问题，这些使得电极材料的形貌调控成为另一种常用的改善动力学性能的策略。从公式(1)可以看出，由于幂次的不同，减小离子的扩散距离比提高扩散系数更为有效，这一方法也更具有普适性，从这一点看，活性材料的颗粒应尽量小以最小化离子扩散距离。正极材料的纳米化可简单理解为，通过构筑多孔、片状形貌或者不同维度的纳米结构，如纳米线、纳米棒等来增大材料的比表面积，进一步促进电子和离子在界面的传输速率。由于纳米颗粒比表面积大，表面能提高，容易出现团聚现象。目前，材料纳米结构的调控通常依靠活性材料外层的碳材料来实现，但与上文表面修饰部分不同的是，纳米化是将颗粒至少在一个维度上限制在纳米尺度，而不仅仅是简单的复合。Li等[75]采用溶液辅助固相法将尺寸约5 nm的$Na_3V_2(PO_4)_3$颗粒分散分别分散在乙炔炭黑(AC)、碳纳米管和石墨烯上，其中$Na_3V_2(PO_4)_3$与乙炔炭黑复合的形貌如图7a，b所示，在5*C*下能获得100.6 mAh·g^{-1}的比容量，并且循环200圈后的容量保持率为96.4%。随后，他们还将$Na_3V_2(PO_4)_3$与还原氧化石墨烯(rGO)复合，成功制备了层层交叠的结构[76]。rGO层不仅促进了电子的传输，还限制了$Na_3V_2(PO_4)_3$只能在rGO层间以纳米片状形式长大，形貌如图7c，d所示。这种复合结构在5*C*倍率下的比容量可以达到111 mAh·g^{-1}，500次循环后仍具有102 mAh·g^{-1}的比容量。Shen等[60]报道了石墨烯量子点复合的$Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$纳米棒，表面形貌如图7e，f所示。$Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$纳米棒沿[001]方向择优生长，极大的缩短了钠离子在*ab*晶面的传输距离，石墨烯量子点在表面形成一层电子传输网络，并且减少了$Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$纳米棒的团聚现象。$Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$@GO纳米棒的构筑极大地提高了离子和电子的传输速率，在45*C*倍率下仍具有70 mAh·g^{-1}的比容量，2000次循环后容量保持率超过80%。

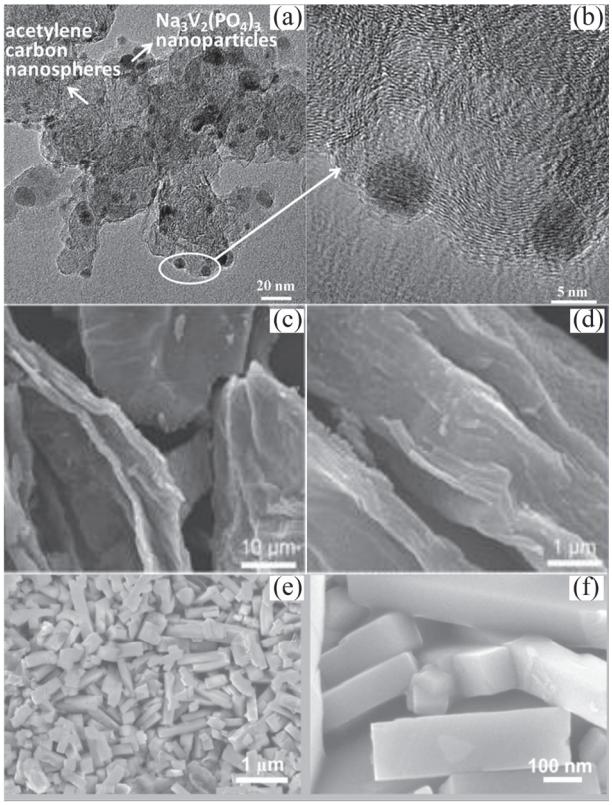


图 7 $Na_3V_2(PO_4)_3$/AC 的(a)透射及(b)高分辨透射图像 [75]；(c，d) $Na_3V_2(PO_4)_3$@rGO 的扫描图像 [76]；(e，f) $Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$ 与石墨烯复合量子点的扫描图像 [60]

Fig. 7 (a) TEM and (b) HRTEM images of $Na_3V_2(PO_4)_3$/AC [75]; (c, d) SEM images of $Na_3V_2(PO_4)_3$@rGO [76]; (e, f) SEM images of $Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$@Graphene quantum dots [60].

由以上叙述可见，正极材料的纳米化从形态学角度对钠离子在材料中的扩散予以解释，可对材料的动力学性能提升提供最直观的理解和帮助。但材料的纳米结构越多样化，虽然可能对倍率性能有很直接有效的帮助，但也意味着对电极材料的体积评估难度越大，甚至会牺牲材料应用层面非常关注的体积能量密度，因此，我们在设计正极材料的纳米结构时，应综合评估材料纳米化对能量密度、动力学性能和稳定性，避免矫枉过正。

4.3 分级结构

上文所述的纳米颗粒可以缩短离子迁移的距离，进而提升反应的动力学，但由于比表面积大，表面能高，难以在导电剂和粘结剂中分散，导致较高的接触阻抗，并且在充放电过程中，由于离子的迁移、扩散，纳米颗粒可能会发生电化学团聚现

象，致使纳米化的效果降低。为了既保持纳米颗粒的高倍率性能，同时解决纳米化后带来的一系列问题，电极材料的分级结构设计成为了一个有效的手段。

微-纳分级结构，即微米尺度的二次颗粒由纳米尺度的一次颗粒组成，可以协同纳米及微米结构的优势。An等[77]设计了一种由$Na_3V_2(PO_4)_3$/C纳米片自组装形成微米花的分级结构，如图8a，b所示，直径为1–2 μm的微米花由20–40 nm厚的纳米片组成。这种微-纳结构既增大了材料与电解液接触的面积，缩短了离子传输路径，又成功抑制了纳米片的电化学团聚，在1 $A·g^{-1}$ (9.1*C*)的电流密度下具有86 $mAh·g^{-1}$的比容量，5000次循环后容量保持率为83.6%。Fang等[78]从碳框架的角度对电极材料进行了分级结构设计，利用CVD在$Na_3V_2(PO_4)_3$颗粒外层包覆一层碳，在颗粒间形成碳纳米纤维构成导电网络，结构如图8c,d所示。这种分级碳框架的复合材料既促进了电子在单个材料颗粒的传输，又提高了颗粒间的电子传输速率，在500*C*的超大倍率下仍具有38 $mAh·g^{-1}$的比容量，在30*C*倍率下循环20000次后容量保持率为54%。

分级结构的设计有利于材料在循环过程中保持纳米结构，进而保持高倍率的性能。值得注意的是，制备分级结构的材料需要对工艺参数有较好的把握，对于不同的活性材料，可能需要改变碳源才能达到最佳的效果。

4.4 元素掺杂和取代

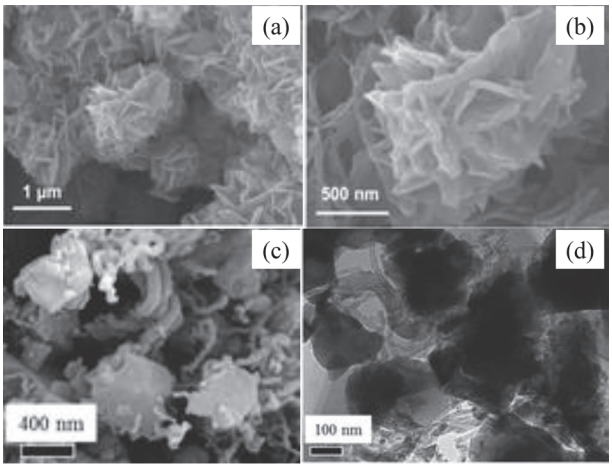


图 8 (a，b)分级结构的 $Na_3V_2(PO_4)_3$/C 微米花的扫描图像 [77]；分级结构的碳框架与 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 复合的(c)扫描图像及(d)透射图像 [78]

Fig. 8 (a, b) TEM images of hierarchical $Na_3V_2(PO_4)_3$/C microflowers [77]; (c) SEM and (d)TEM images of hierarchical carbon framework wrapped $Na_3V_2(PO_4)_3$ [78].

在上文中，我们提到，聚阴离子化合物的结构决定了其极低的电子电导率，属于材料本征性质的范畴。因此，为了提升电子电导率促进材料结构层面的电荷传输，我们将关注点转向更深层次的材料结构上。

可作为钠离子电池正极材料的聚阴离子化合物的结构由三个要素组成：碱金属离子、过渡金属离子和聚阴离子基团。由于钠离子主要在扩散通道中传输，而这部分只涉及结构框架中的电荷交换，因此不对碱金属离子进行讨论。正极材料在充放电过程中，电荷交换总是伴随着结构中过渡金属离子的氧化还原，因此电子的传导路径依赖于过渡金属-氧多面体之间的相互连接。但聚阴离子化合物中存在电子绝缘的聚阴离子基团，它们往往与过渡金属-氧多面体键接，阻隔了电子传输路径。因此，欲提升材料的本征电子电导率，必须在结构框架中创造额外的电荷转移途径。主要有两种方法，其一是通过额外金属离子的引入，其中同价金属离子创造金属多面体键接点；异价离子则通过电荷补偿机制提升电子电导率，但这方面的工作目前并没有系统报导。另外一个方案是进行非金属位的异价取代，这种方法可以让阴离子-氧键断裂，异价取代机制也在阴离子基团中引入电荷交换途径，聚阴离子基团也能传导电子，从而提高材料的本征电导率，但目前这方面的研究工作较少。作者所在课题组利用阴离子位的异价取代的方法，成功加速了硅酸铁钠正极材料结构中的电荷交换，改性后的硅酸铁钠材料在552 $mA·g^{-1}$的大电流密度下仍可以保持大于200 $mAh·g^{-1}$的比容量，而且循环稳定，目前这项工作的研究还在继续。

5 总结与展望

高倍率、低成本的钠离子电池在储能领域有着广阔的应用前景，而作为电池中钠离子的供给来源，正极材料的动力学性能将直接影响电池的倍率性能。本文选择了稳定性和安全性出色的聚阴离子型正极材料作为讨论对象，首先探讨了决定材料动力学性能的本征因素—材料的结构，在选择与设计材料结构时，应以多维扩散通道为目标，但低维或不存在扩散通道的材料也可通过不同的方法创造扩散路径以提高动力学性能。而后本文综述了目前聚阴离子型正极材料动力学性能的改进策略，如通过表面修饰、纳米工程和分级结构的设计从电极材料整体形态的角度提高倍率性能，或通过元素掺杂或取代的方法提高材料本征的电导率。目前对于本征性质的分析还不够，在未

来的工作中，我们应更多从材料本身的角度出发，为钠离子的扩散机理或添加剂的作用机制提供更本质、更科学的解释。由于钠离子电池与锂离子电池具有相似的工作原理，一些用于提升锂离子电池电极性能的手段相对更加成熟，也值得借鉴[79–83]。另外，在选择优化策略时，应具体材料具体分析，针对材料的特点进行特异性优化，避免盲目选择改进方案。

References

(1) Evans, A.; Strezov, V.; Evans, T. J. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012,** *16*, 4141. doi: 10.1016/j.rser.2012.03.048

(2) Liu, J.; Zhang, J. G.; Yang, Z.; Lemmon, J. P.; Imhoff, C.; Graff, G. L.; Li, L.; Hu, J.; Wang, C.; Xiao, J. *Adv. Funct. Mater.* **2013,** *23*, 929. doi: 10.1002/adfm.201200690

(3) Ellis, B. L.; Nazar, L. F. *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **2012,** *16*, 168. doi: 10.1016/j.cossms.2012.04.002

(4) Xiang, X.; Zhang, K.; Chen, J. *Adv. Mater.* **2015,** *27*, 5343. doi: 10.1002/adma.201501527

(5) Guo, S. P.; Li, J. C.; Xu, Q. T.; Ma, Z.; Xue, H. G. *J. Power Sources* **2017,** *361*, 285. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.002

(6) Wang, P. F.; You, Y.; Yin, Y. X.; Guo, Y. G. *Adv. Energy Mater.* **2018,** *8*. doi: 10.1002/aenm.201701912

(7) Jiang, Y.; Yu, S.; Wang, B.; Li, Y.; Sun, W.; Lu, Y.; Yan, M.; Song, B.; Dou, S. *Adv. Funct. Mater.* **2016,** *26*, 5315. doi: 10.1002/adfm.201600747

(8) Wang, B.; Han, Y.; Wang, X.; Bahlawane, N.; Pan, H.; Yan, M.; Jiang, Y. *iScience* **2018,** *3*, 110. doi: 10.1016/j.isci.2018.04.008

(9) Barpanda, P.; Lander, L.; Nishimura, S. I.; Yamada, A. *Adv. Energy Mater.* **2018,** *8*, 1703055. doi: 10.1002/aenm.201703055

(10) Masquelier, C.; Croguennec, L. *Chem. Rev.* **2013,** *113*, 6552. doi: 10.1021/cr3001862

(11) Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. *Chem. Rev.* **2014,** *114*, 11636. doi: 10.1021/cr500192f

(12) Ouyang, X.; Lei, M.; Shi, S.; Luo, C.; Liu, D.; Jiang, D.; Ye, Z.; Lei, M. *J. Alloy. Compd.* **2009,** *476*, 462. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.09.028

(13) Balke, N.; Jesse, S.; Morozovska, A.; Eliseev, E.; Chung, D.; Kim, Y.; Adamczyk, L.; Garcia, R.; Dudney, N.; Kalinin, S. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5*, 749. doi: 10.1038/nnano.2010.174

(14) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997,** *144*, 1188. doi: 10.1149/1.1837571

(15) Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K. *J. Electrochem. Soc.* **2001,** *148*, A224. doi: 10.1149/1.1348257

(16) Huang, H.; Yin, S. C.; Nazar, L. S. *Electrochem. Solid State Lett.* **2001,** *4*, A170. doi: 10.1149/1.1396695

(17) Oh, S. M.; Myung, S. T.; Hassoun, J.; Scrosati, B.; Sun, Y. K. *Electrochem. Commun.* **2012,** *22*, 149. doi: 10.1016/j.elecom.2012.06.014

(18) Zhu, Y.; Xu, Y.; Liu, Y.; Luo, C.; Wang, C. *Nanoscale* **2013,** *5*, 780. doi: 10.1039/C2NR32758A

(19) Casas-Cabanas, M.; Roddatis, V. V.; Saurel, D.; Kubiak, P.; Carretero-González, J.; Palomares, V.; Serras, P.; Rojo, T. *J. Mater. Chem.* **2012,** *22*, 17421. doi: 10.1039/C2JM33639A

(20) Kim, J.; Seo, D. H.; Kim, H.; Park, I.; Yoo, J. K.; Jung, S. K.; Park, Y. U.; Goddard III, W. A.; Kang, K. *Energy Environ. Sci.* **2015,** *8*, 540. doi: 10.1039/C4EE03215B

(21) Barpanda, P.; Ye, T.; Lu, J.; Yamada, Y.; Chung, S. C.; Nishimura, S.; Okubo, M.; Zhou, H.; Yamada, A. *ECS Trans.* **2013,** *50*, 71. doi: 10.1149/05024.0071ecst

(22) Barpanda, P.; Liu, G.; Ling, C. D.; Tamaru, M.; Avdeev, M.; Chung, S. C.; Yamada, Y.; Yamada, A. *Chem. Mat.* **2013,** *25*, 3480. doi: 10.1021/cm401657c

(23) Kim, H.; Park, C. S.; Choi, J. W.; Jung, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2016,** *55*, 6662. doi: 10.1002/anie.201601022

(24) Gopalakrishnan, J.; Rangan, K. K. *Chem. Mat.* **1992,** *4*, 745. doi: 10.1021/cm00022a001

(25) Lim, S. Y.; Kim, H.; Shakoor, R.; Jung, Y.; Choi, J. W. *J. Electrochem. Soc.* **2012,** *159*, A1393. doi: 10.1149/2.015209jes

(26) Jian, Z.; Yuan, C.; Han, W.; Lu, X.; Gu, L.; Xi, X.; Hu, Y. S.; Li, H.; Chen, W.; Chen, D. *Adv. Funct. Mater.* **2014,** *24*, 4265. doi: 10.1002/adfm.201400173

(27) Zhu, C.; Song, K.; van Aken, P. A.; Maier, J.; Yu, Y. *Nano Lett.* **2014,** *14*, 2175. doi: 10.1021/nl500548a

(28) Zhou, W.; Xue, L.; Lü, X.; Gao, H.; Li, Y.; Xin, S.; Fu, G.; Cui, Z.; Zhu, Y.; Goodenough, J. B. *Nano Lett.* **2016,** *16*, 7836. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04044

(29) Gao, H.; Seymour, I. D.; Xin, S.; Xue, L.; Henkelman, G.; Goodenough, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2018,** *140*, 18192. doi: 10.1021/jacs.8b11388

(30) Gover, R.; Bryan, A.; Burns, P.; Barker, J. *Solid State Ion.* **2006,** *177*, 1495. doi: 10.1016/j.ssi.2006.07.028

(31) Serras, P.; Palomares, V.; Goñi, A.; de Muro, I. G.; Kubiak, P.; Lezama, L.; Rojo, T. *J. Mater. Chem.* **2012,** *22*, 22301. doi: 10.1039/c2jm35293a

(32) Chen, M.; Hua, W.; Xiao, J.; Cortie, D.; Chen, W.; Wang, E.; Hu, Z.; Gu, Q.; Wang, X.; Indris, S. *Nat. Commun.* **2019,** *10*, 1480. doi: 10.1038/s41467-019-09170-5

(33) Kee, Y.; Dimov, N.; Staykov, A.; Okada, S. *Mater. Chem. Phys.* **2016,** *171*, 45. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.033

(34) Li, S.; Guo, J.; Ye, Z.; Zhao, X.; Wu, S.; Mi, J. X.; Wang, C. Z.; Gong, Z.; McDonald, M. J.; Zhu, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces*

2016, *8*, 17233. doi: 10.1021/acsami.6b03969

(35) Guan, W.; Pan, B.; Zhou, P.; Mi, J.; Zhang, D.; Xu, J.; Jiang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017,** *9*, 22369. doi: 10.1021/acsami.7b02385

(36) Chen, C. Y.; Matsumoto, K.; Nohira, T.; Hagiwara, R. *Electrochem. Commun.* **2014,** *45*, 63. doi: 10.1016/j.elecom.2014.05.017

(37) Law, M.; Ramar, V.; Balaya, P. *J. Power Sources* **2017,** *359*, 277. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.069

(38) Zhang, D.; Ding, Z.; Yang, Y.; Zhao, S.; Huang, Q.; Chen, C.; Chen, L.; Wei, W. *Electrochim. Acta* **2018,** *269*, 694. doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.045

(39) Treacher, J. C.; Wood, S. M.; Islam, M. S.; Kendrick, E. *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2016,** *18*, 32744. doi: 10.1039/c6cp06777h

(40) Rangasamy, V. S.; Thayumanasundaram, S.; Locquet, J. P. *Electrochim. Acta* **2018,** *276*, 102. doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.166

(41) Reynaud, M.; Ati, M.; Boulineau, S.; Sougrati, M. T.; Melot, B. C.; Rousse, G.; Chotard, J. N.; Tarascon, J. M. *ECS Trans.* **2013,** *50*, 11. doi: 10.1149/05024.0011ecst

(42) Barpanda, P.; Oyama, G.; Ling, C. D.; Yamada, A. *Chem. Mat.* **2014,** *26*, 1297. doi: 10.1021/cm4033226

(43) Meng, Y.; Zhang, S.; Deng, C. *J. Mater. Chem. A* **2015,** *3*, 4484. doi: 10.1039/c4ta06711h

(44) Meng, Y.; Li, Q.; Yu, T.; Zhang, S.; Deng, C. *CrystEngComm* **2016,** *18*, 1645. doi: 10.1039/c5ce02046h

(45) Reynaud, M.; Rousse, G.; Abakumov, A. M.; Sougrati, M. T.; Van Tendeloo, G.; Chotard, J. N.; Tarascon, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2014,** *2*, 2671. doi: 10.1039/c3ta13648e

(46) Singh, P.; Shiva, K.; Celio, H.; Goodenough, J. B. *Energy Environ. Sci.* **2015,** *8*, 3000. doi: 10.1039/c5ee02274f

(47) Yu, C. J.; Choe, S. H.; Ri, G. C.; Kim, S. C.; Ryo, H. S.; Kim, Y. J. *Phys. Rev. Appl.* **2017,** *8*, 024029. doi: 10.1103/PhysRevApplied.8.024029

(48) Chong, X. Y.; Jiang, Y.; Feng, J. *J. Micromech. Mol. Phys.* **2017,** *2*, 1750002. doi: 10.1142/S2424913017500023

(49) Barpanda, P.; Oyama, G.; Nishimura, S. I.; Chung, S. C.; Yamada, A. *Nat. Commun.* **2014,** *5*, 4358. doi: 10.1038/ncomms5358

(50) Oyama, G.; Nishimura, S. I.; Suzuki, Y.; Okubo, M.; Yamada, A. *ChemElectroChem* **2015,** *2*, 1019. doi: 10.1002/celc.201500036

(51) Meng, Y.; Yu, T.; Zhang, S.; Deng, C. *J. Mater. Chem. A* **2016,** *4*, 1624. doi: 10.1039/c5ta07696j

(52) Dwibedi, D.; Ling, C. D.; Araujo, R. B.; Chakraborty, S.; Duraisamy, S.; Munichandraiah, N.; Ahuja, R.; Barpanda, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016,** *8*, 6982. doi: 10.1021/acsami.5b11302

(53) Prosini, P. P.; Lisi, M.; Zane, D.; Pasquali, M. *Solid State Ion*. **2002,** *148*, 45. doi:10.1016/S0167-2738(02)00134-0

(54) Deiss, E. *Electrochim. Acta* **2005,** *50*, 2927. doi: 10.1016/j.electacta.2004.11.042

(55) Yang, Z.; Feng, Y.; Li, Z.; Sang, S.; Zhou, Y.; Zeng, L. J. *Electroanal. Chem*. **2005,** *580*, 340. doi: 10.1016/j.jelechem.2005.04.004

(56) Das, S.; Majumder, S.; Katiyar, R. *J. Power Sources* **2005,** *139*, 261. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.06.056

(57) Longoni, G.; Wang, J. E.; Jung, Y. H.; Kim, D. K.; Mari, C. M.; Ruffo, R. *J. Power Sources* **2016,** *302*, 61. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.033

(58) Li, G.; Jiang, D.; Wang, H.; Lan, X.; Zhong, H.; Jiang, Y. *J. Power Sources* **2014,** *265*, 325. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.054

(59) Song, W.; Ji, X.; Wu, Z.; Yang, Y.; Zhou, Z.; Li, F.; Chen, Q.; Banks, C. E. *J. Power Sources* **2014,** *256*, 258. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.025

(60) Deng, G.; Chao, D.; Guo, Y.; Chen, Z.; Wang, H.; Savilov, S. V.; Lin, J.; Shen, Z. X. *Energy Storage Mater.* **2016,** *5*, 198. doi: 10.1016/j.ensm.2016.07.007

(61) Lu, J.; Yamada, A. *ChemElectroChem* **2016,** *3*, 902. doi: 10.1002/celc.201500535

(62) Rahman, M. M.; Sultana, I.; Mateti, S.; Liu, J.; Sharma, N.; Chen, Y. *J. Mater. Chem. A* **2017,** *5*, 16616. doi: 10.1039/C7TA04946C

(63) Liu, Y.; Zhang, N.; Wang, F.; Liu, X.; Jiao, L.; Fan, L. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2018,** *28*, 1801917. doi: 10.1002/adfm.201801917

(64) Ali, G.; Lee, J. H.; Susanto, D.; Choi, S. W.; Cho, B. W.; Nam, K. W.; Chung, K. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016,** *8*, 15422. doi: 10.1016/j.elecom.2012.06.014

(65) Barpanda, P.; Ye, T.; Nishimura, S. I.; Chung, S. C.; Yamada, Y.; Okubo, M.; Zhou, H.; Yamada, A. *Electrochem. Commun.* **2012,** *24*, 116. doi: 10.1021/acsami.6b04014

(66) Jian, Z.; Zhao, L.; Pan, H.; Hu, Y. S.; Li, H.; Chen, W.; Chen, L. *Electrochem. Commun.* **2012,** *14*, 86. doi: 10.1016/j.elecom.2011.11.009

(67) Rui, X.; Sun, W.; Wu, C.; Yu, Y.; Yan, Q. *Adv. Mater.* **2015,** *27*, 6670. doi: 10.1002/adma.201502864

(68) Liu, Q.; Meng, X.; Wei, Z.; Wang, D.; Gao, Y.; Wei, Y.; Du, F.; Chen, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016,** *8*, 31709. doi: 10.1021/acsami.6b11372

(69) Serras, P.; Palomares, V.; Kubiak, P.; Lezama, L.; Rojo, T. *Electrochem. Commun.* **2013,** *34*, 344. doi: 10.1016/j.elecom.2013.07.010

(70) Ali, B.; Ghafoor, F.; Shahzad, M. I.; Shah, S. K.; Abbas, S. M. *J. Power Sources* **2018,** *396*, 467. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.049

(71) Pan, W.; Guan, W.; Liu, S.; Xu, B. B.; Liang, C.; Pan, H.; Yan, M.; Jiang, Y. *J. Mater. Chem. A* **2019,** *7*, 13197. doi: 10.1039/C9TA02188D

(72) Zhang, Y.; Xia, X.; Liu, B.; Deng, S.; Xie, D.; Liu, Q.; Wang, Y.;

Wu, J.; Wang, X.; Tu, J. *Adv. Energy Mater.* **2019,** *9*, 1803342. doi: 10.1002/aenm.201803342

(73) Jung, Y. H.; Lim, C. H.; Kim, D. K. *J. Mater. Chem. A* **2013,** *1*, 11350. doi: 10.1039/c3ta12116j

(74) Zhang, J.; Yuan, T.; Wan, H.; Qian, J.; Ai, X.; Yang, H.; Cao, Y. *Sci. China Chem.* **2017,** *60*, 1546. doi: 10.1007/s11426-017-9125-y

(75) Li, S.; Dong, Y.; Xu, L.; Xu, X.; He, L.; Mai, L. *Adv. Mater.* **2014,** *26*, 3545. doi: 10.1002/adma.201305522

(76) Xu, Y.; Wei, Q.; Xu, C.; Li, Q.; An, Q.; Zhang, P.; Sheng, J.; Zhou, L.; Mai, L. *Adv. Energy Mater.* **2016,** *6*, 1600389. doi: 10.1002/aenm.201600389

(77) An, Q.; Xiong, F.; Wei, Q.; Sheng, J.; He, L.; Ma, D.; Yao, Y.; Mai, L. *Adv. Energy Mater.* **2015,** *5*, 1401963. doi: 10.1002/aenm.201401963

(78) Fang, Y.; Xiao, L.; Ai, X.; Cao, Y.; Yang, H. *Adv. Mater.* **2015,** *27*, 5895. doi: 10.1002/adma.201502018

(79) Jiang, T.; Wei, Y.; Pan, W.; Li, Z.; Ming, X.; Chen, G.; Wang, C. *J. Alloy. Compd.* **2009,** *488*, L26. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.08.134

(80) Ni, J.; Zhang, L.; Fu, S.; Savilov, S.; Aldoshin, S.; Lu, L. *Carbon* **2015,** *92*, 15. doi: 10.1016/j.carbon.2015.02.047

(81) Li, Y. D.; Deng, Y. F.; Pan, Z. Y.; Wei, Y. P.; Zhao, S. X.; Gan, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2017,** *33*, 2293. [李亚东, 邓玉峰, 潘智毅, 魏印平, 赵世玺, 干林. 物理化学学报, **2017,** *33*, 2293.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201705294

(82) Zhang, S.; Gu, H.; Pan, H.; Yang, S.; Du, W.; Li, X.; Gao, M.; Liu, Y.; Zhu, M.; Ouyang, L. *Adv. Energy Mater.* **2017,** *7*, 1601066. doi: 10.1002/aenm.201601066

(83) Zhang, S.; Chen, J.; Tang, T.; Jiang, Y.; Chen, G.; Shao, Q.; Yan, C.; Zhu, T.; Gao, M.; Liu, Y. *J. Mater. Chem. A* **2018,** *6*, 3610. doi: 10.1039/C7TA10887G