

Journal of Electrochemistry

Volume 22
Issue 5 *Special Issue on Energy*
Electrochemical Materials(Editor: Professor
CHEN Jun)

2016-10-28

Micro/Nano-Structured Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries

Shuang YUAN

Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), College of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; yuanshuang@ciac.ac.cn

Yun-hai ZHU

Sai WANG

Tao SUN

Xin-bo ZHANG

Qiang WANG

Recommended Citation

Shuang YUAN, Yun-hai ZHU, Sai WANG, Tao SUN, Xin-bo ZHANG, Qiang WANG. Micro/Nano-Structured Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(5): 464-476.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160542

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss5/4>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160542

Artical ID:1006-3471(2016)05-0464-13

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(5): 464-476

Http://electrochem.xmu.edu.cn

钠离子电池微/纳结构电极材料研究

袁双^{1,2*}, 朱云海², 王赛², 孙涛², 张新波², 王强¹

(1. 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

摘要: 钠离子电池电极材料资源丰富, 价格低廉. 然而, 现阶段钠离子电池电极材料的性能还不理想, 开发合适的电极材料是实现高容量、长循环寿命钠离子电池的关键. 本文将以作者近期的研究工作为主, 着重讨论几种微/纳米材料作为钠离子电池电极的性能及作用机理, 并展望其今后的发展趋势.

关键词: 钠离子电池; 微/纳米结构; 正极材料; 负极材料

中图分类号: TM911; O646

文献标识码: A

随着太阳能、风能等可再生能源的快速发展, 采用新的能源存储技术将非连续的电能存储到大规模电网存储系统显得越来越迫切^[1]. 在这些潜在的能源存储技术中, 电化学蓄电池技术由于其灵活性好, 能量转换效率高和维护简便等优点, 使得电化学蓄电池成为大规模电能存储最有效的方法. 截止到目前, 锂离子电池是开发最成功的电能存储技术, 已被广泛应用在便携式电子和电动汽车等移动设备和装置上^[2]. 然而锂资源的匮乏限制了锂离子电池在未来的进一步应用^[3]. 钠有着与锂极其相似的物理和化学性质, 而且资源丰富, 价格低廉. 因此, 钠离子电池再次引起了全社会的广泛关注, 特别是大型固定能量存储装置和设备的应用^[4]. 然而, 现阶段钠离子电池可选的正负极电极材料较少, 对材料电化学反应机理的认识还不成熟, 所以, 目前钠离子电池所用材料的性能还无法与锂电池相媲美. 因此, 寻找并开发高容量、长循环寿命的钠离子电池电极材料是实现高性能钠离子电池的关键.

相比块体材料, 微米材料具有较小的尺寸, 较大的比表面积, 常见于锂离子及钠离子电池正极. 这类正极材料通常是经过高温煅烧后获得, 易于制备, 因此其形貌多以几微米到十几微米的颗粒为主; 当然, 也有一部分微米结构电极材料是由纳米量级的颗粒等组装而成的, 大多体现出了小尺

寸材料的优势. 然而, 相比于微米材料而言, 纳米材料具有更小的尺寸和更大的比表面积, 具有更高的活性, 更大的表面张力及表面能. 因此, 微/纳米结构材料在化学电源领域得到了极大的关注和广泛的研究^[5]. 虽然用之于储钠方面显示了较大的优势, 但部分微/纳米材料又存在着稳定性差的缺陷. 因此如何构筑结构稳定的电极材料, 是当前微/纳米储钠电极材料研究的关键问题^[6]. 下面以作者近期的研究工作为主, 分别就几种电极材料在钠离子电池中的作用效果作简要介绍.

1 正极材料

钠离子电池正极材料按反应机理大致可分为插层反应和转换反应两大类. 其中插层反应材料包括层状过渡金属材料、聚阴离子材料和尖晶石型材料; 转换反应材料包括金属氧化物、金属硫化物以及金属氟化物等. 金属氧化物储钠正极的研究最为广泛, 主要集中在 Na_xMO_2 体系. 层状在 Na_xMO_2 随 x 值不同存在两种主要的晶体结构: P2 相层状结构和 P3 相三维隧道结构. 差别在于, P3 相隧道结构稳定, 但可供钠离子的嵌入位点较少 ($x < 0.5$), 比容量低; P2 相层状结构具有较多的嵌钠位点, 但在充放电过程中产生较大的结构变化, 循环性能不稳定. NASICON 结构体系的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等正极材料, 由于其结构稳定、工作电压高、热稳定性好等优点而倍受青睐, 可视为最具应用前景

的钠离子电池正极材料.此外,具有孔洞或隧道结构的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 和普鲁士蓝化合物由于其高电压和高容量也备受关注.

1.1 过渡金属类

近几年,钠离子电池正极的材料研究较多,覆盖范围较广^[6-8].虽然插层类材料具有较高的充放电电位,但是绝大部分材料在制备的过程中需要经过高温煅烧处理,最终的形貌多为块体材料或微米结构材料,进而限制了正极材料循环稳定性以及倍率性能.2012年,Yabuuchi等报道了P2相层状结构的 $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 在钠离子电池中具有较高的电位平台和较好的结构稳定性^[9],其初始容量高达 $190 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.Su等报道了层状结构的 V_2O_5 在钠离子电池中表现出了超高的容量和较好的循环稳定性^[10].鉴于层状材料在钠离子电池中的优势,作者运用简易高效的水热法成功的制备了层状的单晶 $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ 纳米带(NVONBs)^[11].如图 1A 和 1B 所示,作者通过 X 射线衍射(XRD)对晶体的结构进

行了计算,确定 $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ 为层状结构,钠在层状结构的中间位置,钒和氧组成四面体和不规则的八面体结构.通过扫描电子显微镜(SEM)及高分辨透射电子显微镜(HRTEM)可以很明显的看出 $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ (NVO)为单晶的纳米带状形貌.

钠离子电池正极性能表明,这种一维纳米带结构的 $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ 无论是在容量上还是在循环稳定性上都明显好于块体粉末状的 $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ (NVOP).如图 2A 所示,电流密度为 $25 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,出 $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ 纳米带的容量高达 $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,比普通粉末状出 $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ 的容量高出近 $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.此外,在循环稳定性上,纳米带在近 200 次的循环后依然有很好的容量保持率(图 2B).以上结果充分体现了纳米材料和层状结构作为钠离子电池正极的优势^[12-14].经过 XRD 及 XPS 验证,该电极在电化学反应中存在插层和转换两种反应机制,其中伴随着钒的价态从高到低的变化,大部分钒在 +5 价和 +3 价之间转换,电化学反应中同时也有少量

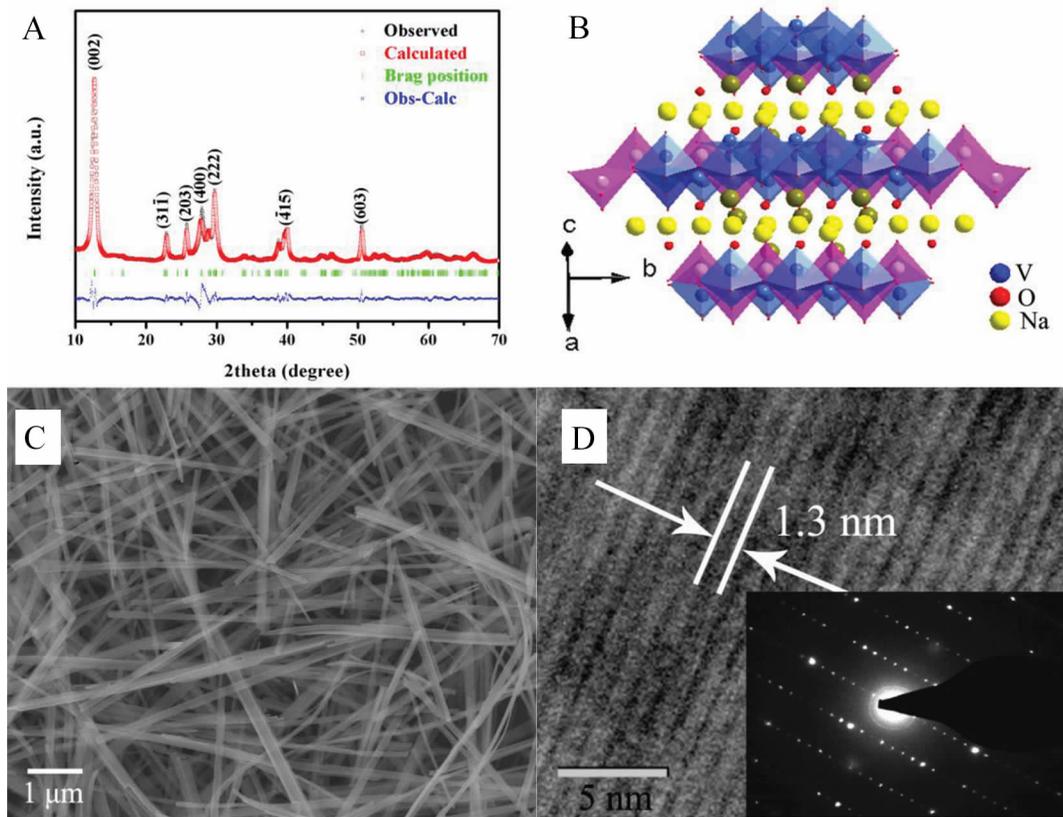


图 1 (A) 实验得到的 NVONBs 的 XRD 图及标准 NVO 的 XRD 衍射线;(B) NVO 的晶体结构图;(C) 和(D) 为 NVO 的 SEM 和 TEM 图,插图为选区电子衍射(SAED)图^[11]

Fig. 1 (A) Rieveltd refinement results of the powder XRD pattern for NVONBs; (B) Schematic representation of the crystal structure of NVO; (C) FESEM and (D) TEM images of NVONBs. The inset in (D) is SAED of NVONBs^[11]

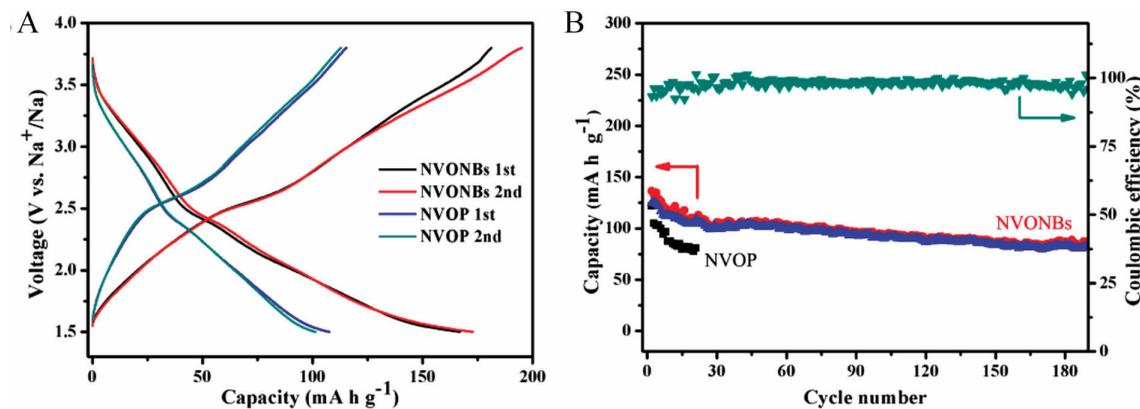


图 2 (A) 25 mA·g⁻¹ 电流密度下 NVONBs 和 NVOP 的充放电曲线;(B) 50 mA·g⁻¹ 电流密度下 NVONBs 和 NVOP 的循环和库伦效率图^[11]

Fig. 2 (A) Electrochemical performance of NVONBs and NVOP electrodes at a current density of 25 mA·g⁻¹; (B) Cycling performance and Coulombic efficiency curves of NVOP/NVONBs at 50 mA·g⁻¹^[11]

Na₃VO₄ 和 NaVO₂ 的生成。

金属氟化物大多具有较高的电位, Maier 等发现金属氟化物在电化学反应后产生的金属单质呈现出纳米甚至原子尺度, 可提高电极材料的导电性, 从而很大程度上提高了反应物质的反应活性^[15]. FeF₃ 具有较高的理论容量(712 mAh·g⁻¹), Li 等曾报道过孔洞结构的 FeF₃ 有利于锂离子及钠离子的迁移和存储^[16]. 但 FeF₃ 自身导电性差, 很难大幅度提高 FeF₃ 的倍率性能和循环稳定性. 作者曾将 FeF₃ 制备成了三维大孔的结构, 在锂离子电池中实现了优异的倍率性能和循环稳定性能^[17]. 但是在钠离子电池中该种结构的 FeF₃ 循环性较差, 而且倍率性能过低. 为此, 作者将 FeF₃ 和石墨烯(RGO)的复

合物作为初始材料, 在电化学反应发生的同时将 Fe 纳米颗粒直接负载到 FeF₃-RGO 复合物中反应生成 FeF₂-RGO 复合物, 石墨烯与金属 Fe 纳米颗粒的协同作用极大地提高了 FeF₃ 在钠离子电池中的性能^[18]. 图 3A 和 3B 为 FeF₂ 和 RGO 的复合物的 TEM 照片, 图 3B HRTEM 中 0.27 nm 对应 FeF₂ 的 (101) 面。

作者通过控制电化学反应的下限电压的方式, 使 FeF₂ 在电化学反应中生成金属 Fe 纳米颗粒及 NaF, 在随后的充放电过程中改变运行电压范围, 使 FeF₃ 成为电化学反应的主导材料, 同时, 原位生成的 Fe 纳米颗粒协同高导电性的石墨烯不仅可以提高 FeF₃ 的倍率性能到 10 A·g⁻¹ (如图 4

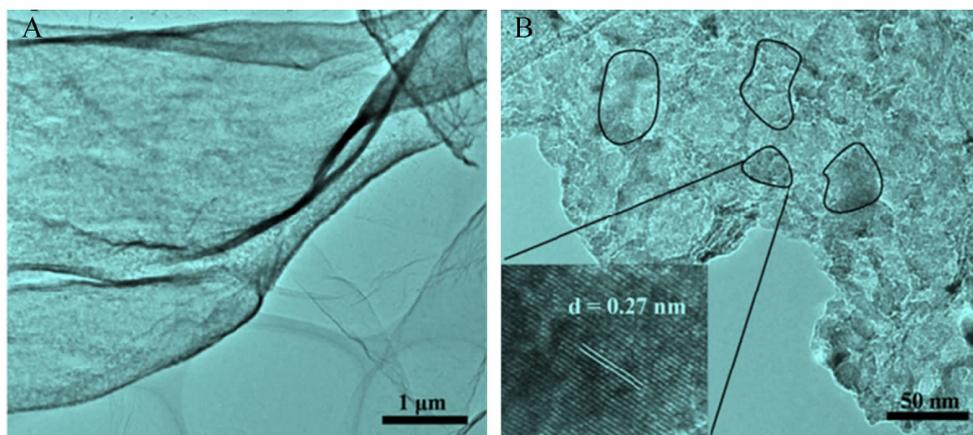


图 3 (A)和(B)为 FeF₂-RGO 复合物的 TEM 照片,(B)中的插图为 FeF₂ 的高分辨 TEM 照片^[18]

Fig. 3 (A, B) TEM images of the FeF₂-RGO composite. The inset in (B) shows the high-resolution TEM image for the selected area^[18]

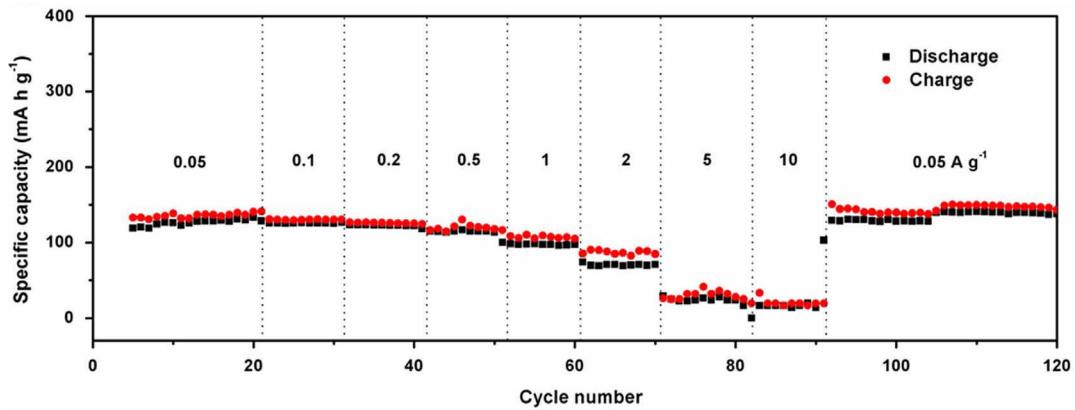


图 4 由 FeF_2 -RGO 复合物原位生成的 FeF_3 -RGO 复合物的倍率性能图^[18]

Fig. 4 Rate performance of FeF_3 -RGO composite *in situ* generated from FeF_2 -RGO composite^[18]

所示), 而且还很好的提升了 FeF_3 的循环稳定性. 经过 1000 次的长循环之后, 仍然保持有大于 $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量. 而且其倍率性能也得到了极大的改善.

通过以上结果结合其它实验结果分析, 作者得出以下结论: 1) 石墨烯的引入不仅可以提高电极整体的导电性, 而且还可以有效的抑制电化学反应中材料的体积膨胀导致的结构破坏或坍塌, 进而提高电池的循环稳定性^[19]; 2) 电化学反应过程中生成的金属 Fe 单质纳米颗粒可以均匀的分布在电极材料内部, 形成了额外的导电矩阵, 有效地增强了电池的倍率性能^[20]; 3) 此外, 纳米材料的大比表面积的作用仍然是不可忽视的重要因素之一^[21].

1.2 有机化合物

羰基类有机化合物由于资源丰富、轻质、氧化还原性质稳定、可多电子反应等特点被应用到电池领域, 并得到了广泛的研究^[22]. 南开大学陈军教授课题组报道了 $\text{Li}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$ 作为锂离子电池正负极材料, 得到非常出色的电化学性能^[23]. 最近, $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$ 作为对称极材料被报道应用到钠离子电池中^[24]. 作为正极时电压窗口范围为 $1.6 \sim 2.8 \text{ V}$, 作为负极时电压窗口范围为 $0 \sim 1.8 \text{ V}$, 电池容量可达 $180 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而且循环稳定性非常优异. 这种全有机电池放电电压平台为 1.8 V , 能量密度可达 $65 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$.

作者也对多种微/纳米结构的二酞基聚酰亚胺 (PIs) 作为钠离子电池正极的性能进行了测试和分析^[25]. 结果表明, 这些以烷基链状结构为电化

学中心的二酞基聚酰亚胺大多具有很好的电化学性能. 经过红外及 CV 等方法, 证明了该种材料的反应主要以钠离子与羰基为主, 特别是含有 C2 结构的茚四甲酸二酞 (PI2), 比能量可达 $285 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. 图 5A 和 5B 为 PI2 作为钠离子电池正极的充放电曲线和循环稳定性. 其初始容量可达 $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 无论是在 0.1 C 还是在 0.8 C 的条件下, 这种茚四甲酸二酞都具有很好的循环稳定性. 在 0.8 C 时, 即使经过 5000 次的充放电循环后, 它依然能保持较高的容量 ($110.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). 但是这种材料的导电性偏低, 还有待在今后的研究中进一步提高.

2 负极材料

与锂离子电池正极材料类似, 钠离子电池负极材料的研究也较为广泛. 按反应机理大致可分为转换反应材料、合金反应材料和插层反应材料三大类. 其中转换反应材料包括金属氧化物, 金属硫化物等; 合金反应材料包括锡、锑、锆、磷等; 插层反应材料包括石墨碳材料, 二氧化钛及类钛酸锂等. 转换反应体系的金属氧化物及硫化物大多具有较高的容量, 但是它们的导电性差, 结构不稳定, 充放电电位偏高, 因此, 如何优化该体系材料是其在钠离子电池中应用的关键. 合金类材料最大的缺点在于其体积膨胀过大, 因此, 如何抑制其体积膨胀导致的结构不稳定是其应用的关键. 碳材料虽然容量偏低, 但是其导电性好, 结构稳定, 易于制备, 价格低廉, 因此, 目前碳材料仍然是钠离子电池负极材料研究的重点.

2.1 碳材料

碳材料在钠离子电池中的研究屡见不鲜. 从

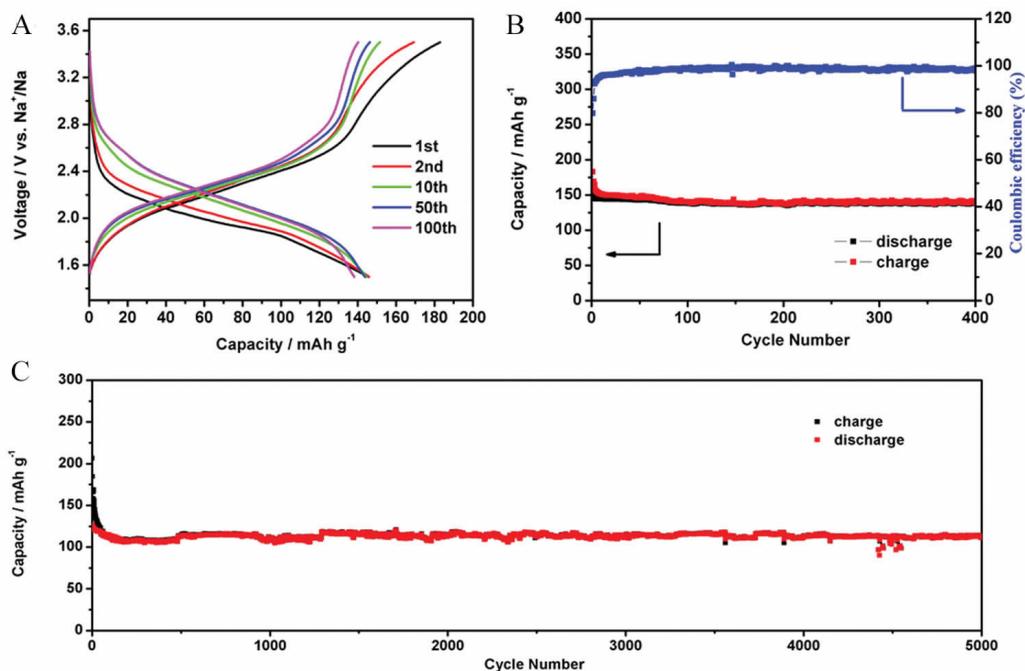


图 5 (A) PI2 在 0.1 C 时的充放电曲线;(B) PI2 在 0.1 C 时的循环性能;(C) PI2 在 0.8 C 时 5000 次的循环图^[25]

Fig. 5 (A) Charge-discharge and (B) cycle performance curves of the PI2 electrodes at a current density of 0.1 C (B) and 0.8 C^[25]

形貌上来说,碳球、碳纳米片、碳纳米纤维、石墨烯等形式的碳材料在钠离子电池中都有过研究^[26-29]。碳资源丰富,价格低廉,用在钠离子电池中性能也各有不同。碳又有软碳和硬碳之分。硬碳具有更大的比表面积和多孔结构,此外,硬碳还有如下优点:1)具有倾斜而不是像石墨类材料那样平坦的充放电曲线,这样就可以根据充放电曲线的电压推算电池的容量从而便于电池的管理,这对动力电池尤为有利;2)硬碳材料结构稳定,循环性很好;3)硬碳材料与 PC 基电解液相容性较好,因而可以在较低温度下工作;4)原材料廉价易得,成本较低。因此,硬碳在钠离子电池中的报道也最多^[30]。Luo 等通过改变硬碳的比表面积提高了硬碳在钠离子电池负极中的库伦效率,使其首次效率由原来的 74% 提高到了 83%^[31];Bommier 等通过对硬碳多孔及比表面积的研究进一步确定了容量和多孔性的关系^[32]。南京大学胡征教授课题组通过碱式碳酸镁分解法制备出了多级孔结构的碳纳米笼^[33],作为钠离子电池负极经过 100 次循环后,其容量仍高于 150 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而且其倍率性可测到 10 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 。武汉大学曹余良教授等制备出了中空碳纳米管^[34],该种碳材料在钠离子电池中放电容量可超出 250 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而且在 2 C 的倍率充放电条件下其容量仍高达

149 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,充分的体现了纳米结构碳材料的优势。

作者通过氢氧化钾活化聚吡咯功能化的石墨烯纳米片的方法,得到了二维多孔结构的氮掺杂碳纳米片(ANPGs)^[35]。该碳纳米片在钠离子电池中表现出了出色的循环稳定性。图 6A 和 6B 为得到的碳纳米片的 TEM 及 HRTEM 照片。很明显,得到的碳为薄纳米片结构,片层之间的间距约为 0.37 nm。

氮的掺杂可以增加碳材料结构缺陷,提高碳的导电性和电化学活性^[36]。此外,多孔及纳米结构可以提供更大的比表面积和更多的储钠位点,增加电解液的吸附量,从而提高电池的容量和循环稳定性^[37]。图 7A 和 7B 为氮掺杂的多孔碳纳米片的钠电负极性能。可以明显的看出,在 50 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,其初始可逆容量约为 380 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。经过对比可以发现,ANPGs 相比于未活化的氮掺杂碳(NPGs)和活化的碳片(AGs)容量上有明显的改善,而且掺杂后碳片的倍率性能在 20 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时仍然保持近 50 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.2 氧化物及硫化物

很多氧化物和硫化物在钠离子电池中被报道过。胡勇胜等研究人员对锂离子电池中的负极材

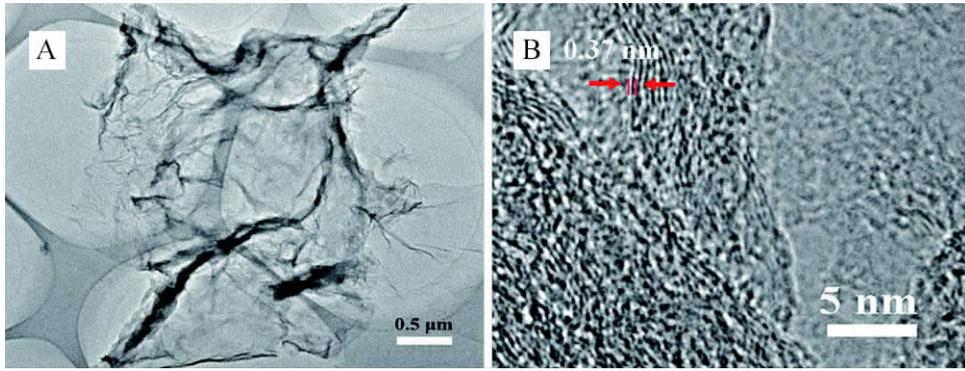


图 6 ANPGs 的 TEM 图(A)和 HRTEM 照片(B) [35]

Fig. 6 (A) TEM and (B) HRTEM images of ANPGs[35]

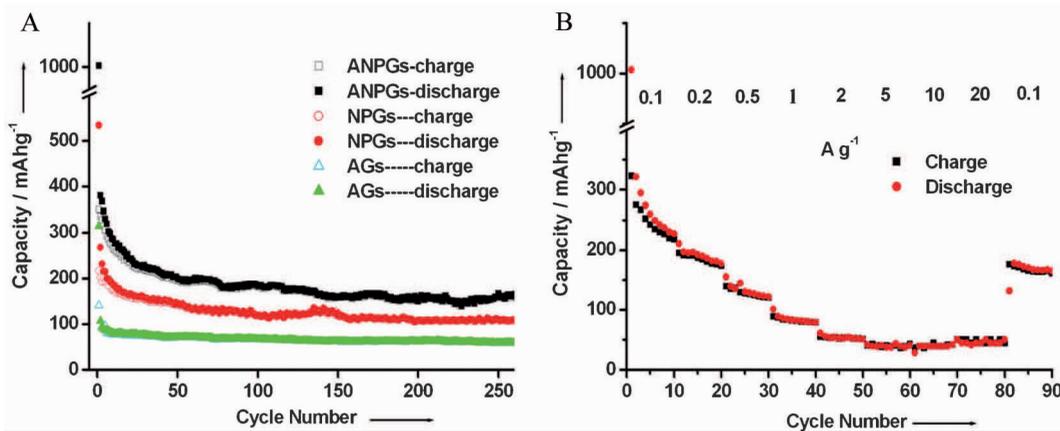


图 7 (A) ANPGs, NPGs 和 AGs 几种电极材料在 50 mA·g⁻¹ 电流密度下的循环性能对比; (B) ANPGs 在不同电流密度下的倍率性能图 [35]

Fig. 7 (A) Cycle performance curves of different electrodes at a current density of 50 mA·g⁻¹; (B) Rate performance of ANPGs electrode at different current densities [35]

料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在钠离子电池中的充放电行为进行了深入的研究 [38]。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被看做是很有前景的锂离子电池负极材料, 它的电位平台长, 容量可观, 而且在锂离子嵌入和脱出的过程中体积几乎不变, 因此也被称为零应变材料。 在钠离子电池中, 它的充放电平台约为 0.91 V, 容量为 150 mAh·g⁻¹ 左右。 其它氧化物如 CoO, NiO 等在锂离子电池中被多次报道 [39-40], 这类材料主要是以转换反应为主, 其产物一般为金属单质和氧化锂。 它们虽然具有较高的理论容量, 但是在钠离子电池中无法实现高容量、长寿命等特点。 作者曾将 CoO 与石墨烯复合制备了无粘结剂的一体化锂离子电池负极 [39]。 图 8A 为 CoO/石墨烯复合物沉积到铜箔上的电极图片, 从图中可以看出该电极还具有一定的柔性。 图 8B 为沉积的复合物的 TEM 照片。 在 0.1 A·g⁻¹ 的

电流密度下, 这种结构的 CoO 电极在锂离子电池中无论是放电容量, 还是循环稳定性都能保持很高的水平, 而且即使在 1.0 A·g⁻¹ 的电流密度下经过 5000 次的连续充放电之后, 其容量仍然保持在 600 mAh·g⁻¹ 以上。 但是在钠离子电池中这种结构完全失效, 几乎没有容量。

当然, 并不是所有的金属氧化物的钠离子电池性能都很差。 经过特殊结构处理的 CuO (理论容量 674 mAh·g⁻¹) 作为钠离子电池负极可以得到很好的电化学性能 [41]。 作者采用原位生长的方式将 CuO 多孔化, 并以纳米棒阵列的形式生长到铜箔基底上, 得到多孔的 CuO 纳米棒阵列 (CNAs), 在不添加导电剂和粘结剂的条件下可直接作为钠离子电池负极。 图 9A 和 9B 为得到的 CuO 阵列的 SEM 及 TEM 照片, 从图中可以明显的看出 CuO

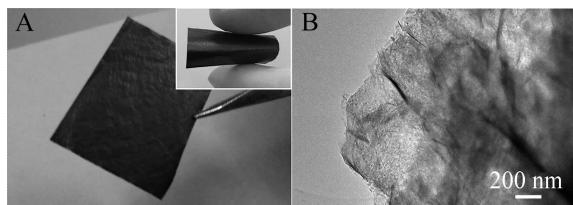


图 8 (A) CoO/石墨烯负载在铜箔上的照片, 插图为电极的弯曲性展示图; (B) CoO/石墨烯的 TEM 照片^[39]

Fig. 8 (A) Photograph of CoO/graphene on Cu foil. Inset shows the bending deformation of binder-free electrode; (B) TEM image of CoO/graphene hybrid^[39]

为均匀的阵列结构. 通过高分辨透射电子显微镜及孔径分析可知, 其表面为多孔结构, 孔径分布从几纳米到几十纳米不等, 这种结构的电极非常有利于电解液的浸润和离子的传输.

钠离子电池性能表明, 这种阵列结构的 CuO 多孔纳米棒的容量在小电流密度下接近其理论容量 ($50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 明显高于非阵列结构的 CuO (从铜箔上刮落的 CuO, scrape) 和纳米片结构的 CuO (nanosheet), 如图 10A 所示. 此外, 在倍率性能方面阵列结构的 CuO 也明显高于其它结构的 CuO, 其中包括添加粘结剂和导电剂的电极, 如图 10B. 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下阵列结构的 CuO 多孔纳米棒经过 60 次的充放电容量仍然保持在 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右. 此外, 作者还测试了 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下阵列结构的 CuO 多孔纳米棒的循环性能. 从图 10C 可以看出, 这种结构的 CuO 的循环性能非常优异, 即使经过 450 次的循环后, 仍然能保持近 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量. 在此基础上, 作者还分析了电解液添加剂对电池性能的影响.

结合其它测试结果分析, 可将获得如此之高的电化学性能的原因归结如下: 1) 纳米结构材料具有大的比表面积和更好的韧性, 可以为钠离子的存储和反应提供更多的活性位点, 同时也可以有

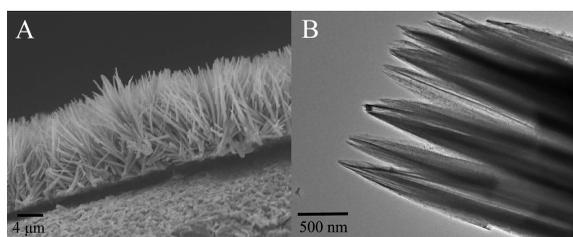


图 9 CuO 阵列的 SEM(A)和 TEM(B)图^[41]

Fig. 9 SEM (A) and TEM (B) images of CuO arrays^[41]

效的保证电极材料的结构稳定^[4]; 2) 阵列结构可以使电极材料与集流体充分的接触, 保证了电子的快速传输, 提高电池的倍率性能^[37]; 3) 孔隙的存在极大的增加了材料的比表面积, 有利于电解液的浸润和离子的快速传输, 有助于电极材料容量和倍率性能的提升^[35-37]; 4) 氟代碳酸乙烯酯(FEC)的添加有助于增强固态电解质膜(SEI)的稳定性, 有助于保护电极的结构不被破坏, 从而提高电池的循环稳定性^[42].

硫化物作为锂离子电池电极材料曾被多次报道. 层状硫化物如 TiS_2 以及 MoS_2 等材料在钠离子电池正极中也有过报道^[43-44], 但是它们的钠离子嵌入电压都在 $1.8 \sim 2.0 \text{ V}$ 左右, 导致电池的能量密度偏低. FeS_2 , Ni_3S_2 等也在钠离子电池中有过研究, 容量分别为 447 和 $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 由于硫化物导电性差等原因, 导致它们的循环性能较差^[45-46].

Sb_2S_3 具有较高的理论容量 ($946 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 但是其自身导电性较差. Sb_2S_3 在钠离子电池中存在转换反应和合金化反应, 其产物一般为 Na-Sb 合金及硫化钠等, 其容量衰减严重. 为了充分发挥 Sb_2S_3 的高容量, 作者采用两步湿化学法将 Sb_2S_3 与碳纳米管及导电高分子复合^[47]. 如图 11 所示, 以多壁碳纳米管(MWNTs)为轴, 先将 Sb_2S_3 颗粒包覆在碳纳米管的表面, 然后再将聚吡咯(PPy)沉积到碳纳米管和 Sb_2S_3 的表面, 最终形成共轴的微/纳米电缆型 Sb_2S_3 复合物, 提高了 Sb_2S_3 的导电性, 从而增强了 Sb_2S_3 在钠离子电池中的循环稳定性.

研究表明, 在碳纳米管和聚吡咯的协同作用下, Sb_2S_3 的可逆放电容量近 $700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 如图 12A 所示, 而且 Sb_2S_3 的倍率性能也得到了很大的提升, $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下其容量可达 $280 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 当电流变换为小电流时, 仍然有很高的容量和很好的循环稳定性. 表明 MWNTs@ Sb_2S_3 @PPy 在电化学反应过程中具有稳定的结构和很好的电学可逆性.

对于上述结果, 作者将原因归结为以下几点: 1) 导电的多壁碳纳米管在 Sb_2S_3 内部形成三维的导电网络, 有助于电解液的扩散和电子在 Sb_2S_3 内部的快速传输^[48]; 2) 纳米尺寸的 Sb_2S_3 可以在电化学反应中提供更多的活性位点, 有利于 Sb_2S_3 容量的发挥^[4]; 3) 外层的聚吡咯不仅可以提高电极的导电性, 而且还可以有效的阻止电化学反应时材料的体积膨胀, 并且进一步阻止硫化物在电解液

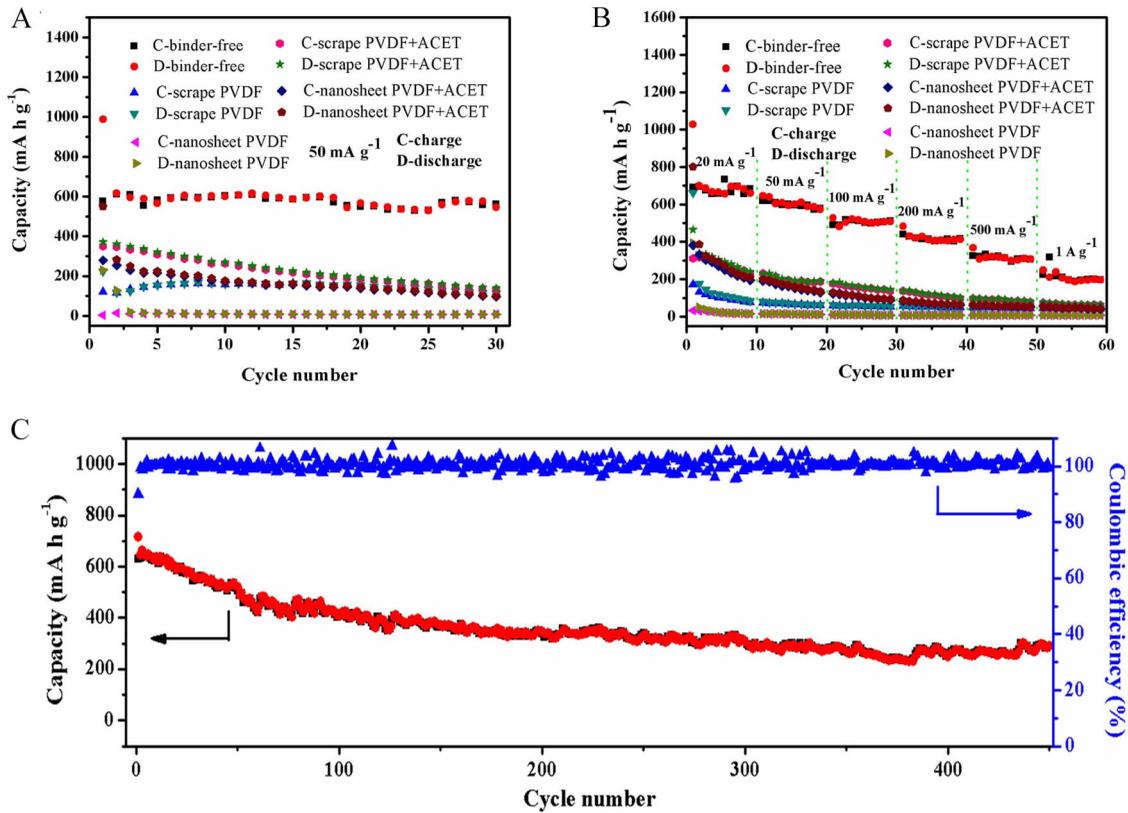


图 10 (A) 几种不同形式的 CuO 电极在 50 mA·g⁻¹ 电流密度下的循环性能对比;(B) 几种不同形式的 CuO 电极的倍率性能对比;(C) 多孔 CNAs 电极在 200 mA·g⁻¹ 电流密度下的循环性能^[41]
 Fig. 10 (A) Cycling performance at 50 mA·g⁻¹ and (B) rate capability at various current rates from 0.02 to 1 A·g⁻¹ for different CuO electrodes (vs. Na electrode); (C) Cycling performance of binder-free porous CNAs electrode at 200 mA·g⁻¹^[41]

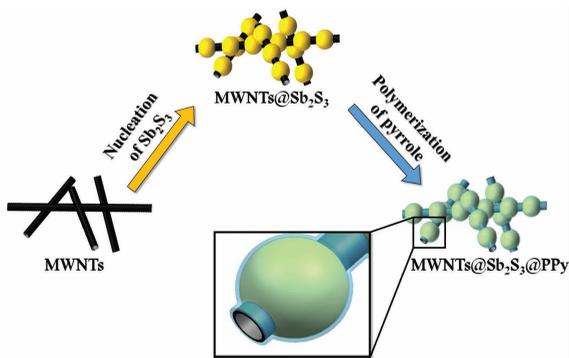


图 11 两步湿化学法制备 MWNTs@Sb₂S₃@PPy 的示意图^[47]
 Fig. 11 Schematic illustration of the two-step wet-chemical synthesis method of MWNTs@Sb₂S₃@PPy^[47]

中的溶解,从而提高电池的容量、倍率及循环稳定性^[49].

与此类似,作者将多元硫化物 Cu₂NiSnS₄ (CNTS)制备成了纳米花状结构,通过与石墨烯纳米

片(RGNs)的复合,提高了 CNTS 的电化学性能^[50]. CNTS 具有特殊的层状和孔道结构,非常适合作为钠离子电池电极. CNTS 在钠离子电池中同样存在着转换和合金化两种反应机制,碍于硫化物的导电性和反应中可能存在的多硫化物的溶解等原因,导致 CNTS 的电化学性能较低.为此,作者使用溶剂热法,通过调节反应时间,反应物浓度,以及反应温度等条件确定了生长纯相纳米花状结构的 Cu₂NiSnS₄(CNTSNs),这种花状结构的片层较薄,而且比表面积大,非常有利于电化学反应的发生,有助于提高电池的容量.如图 13 所示为 CNTS 的 XRD 谱图及 SEM 照片,可以看出,得到的 CNTS 是由厚度为 30 nm 的纳米片组成的花状结构,而且尺寸较为均匀.

为了说明纳米花状结构与颗粒状结构在钠离子电池性能上的区别,以及添加导电石墨烯与不添加导电石墨烯对电池性能的影响,作者做了几组对比试验.如图 14 所示,图 14A 为有无石墨烯

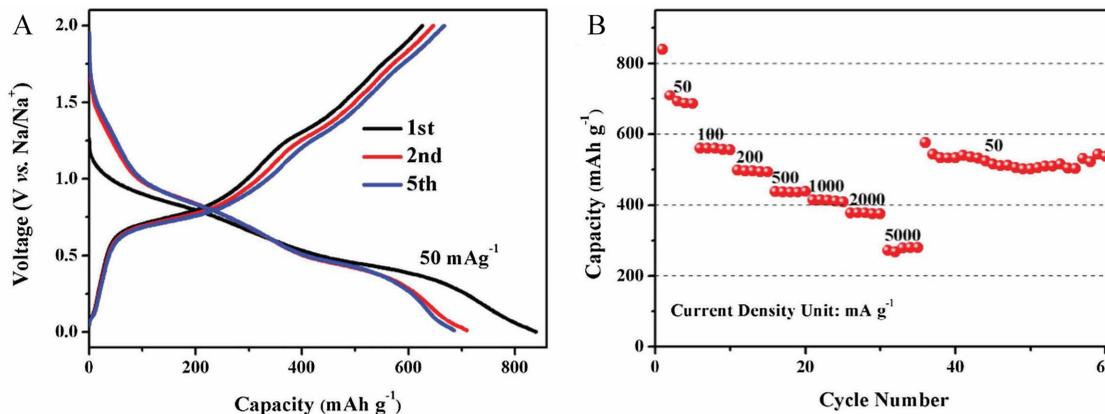


图 12 (A) MWNTs@Sb₂S₃@PPy 在 50 mA·g⁻¹ 电流密度下的充放电曲线;(B) MWNTs@Sb₂S₃@PPy 在不同电流密度下的倍率性能^[47]

Fig. 12 (A) Discharge-charge curves of MWNTs@Sb₂S₃@PPy at 50 mA·g⁻¹; (B) Rate performance of MWNTs@Sb₂S₃@PPy^[47]

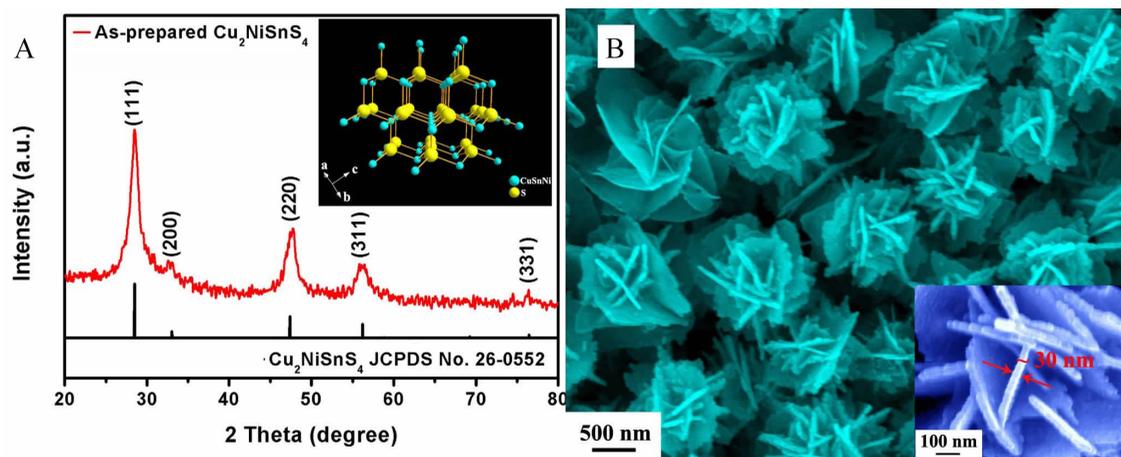


图 13 (A) 制备的 CNTS 及标准 CNTS 的 XRD 图,插图为 CNTS 的晶体结构图;(B) 制备的 CNTS 的 SEM 图,右下角为放大倍数的 SEM 图^[50]

Fig. 13 (A) XRD pattern of as-prepared CNTS and standard lines of CNTS. The inset in (A) shows the crystal structure of CNTS; (B) SEM image and high-resolution SEM image (Inset) of as-prepared CNTSNs^[50]

时 CNTSNs 的充放电曲线. 很明显, 添加石墨烯后 CNTSNs 的容量和稳定性有了明显的提高, 而且可逆容量高达 840 mAh·g⁻¹. 图 14B 为有无石墨烯时 Cu₂NiSnS₄ 颗粒(CNTSP)的充放电曲线. 同样, 添加石墨烯后电池的容量有了明显的提高. 对比 14A 和 14B 可以发现, CNTSNs/RGNs 复合物与 CNTSP/RGNs 复合物虽然首次放电容量接近, 但是 CNTSP/RGNs 复合物的容量衰退明显, 进一步表明了纳米结构电极的优势. 图 14C 为上述两种复合物的循环稳定性对比. 很显然, CNTSNs/RGNs 复合物无论是容量还是循环稳定性都高于 CNTSP/RGNs 复合物.

以上结果表明, 石墨烯纳米片的添加不仅可以增强电极的导电性, 同时还可以稳定电极结构, 抑制某些硫化物的溶解, 从而提高电池的性能^[39,47]. 此外, 纳米结构的电极材料具有较大的比表面积, 可以与电解液充分接触, 提高材料的利用率, 从而有利于电极的容量发挥^[45,51].

2.3 有机化合物

与无机化合物相比, 有机化合物在电池中报道较少, 尤其是钠离子电池. 中科院物理所胡勇胜研究员报道了 Na₂C₈H₄O₄ 作为钠离子电池负极的研究工作^[52]. 为了增强该材料的离子导电性, 研究人员使用原子层沉积法, 将 Al₂O₃ 沉积到 Na₂C₈H₄O₄

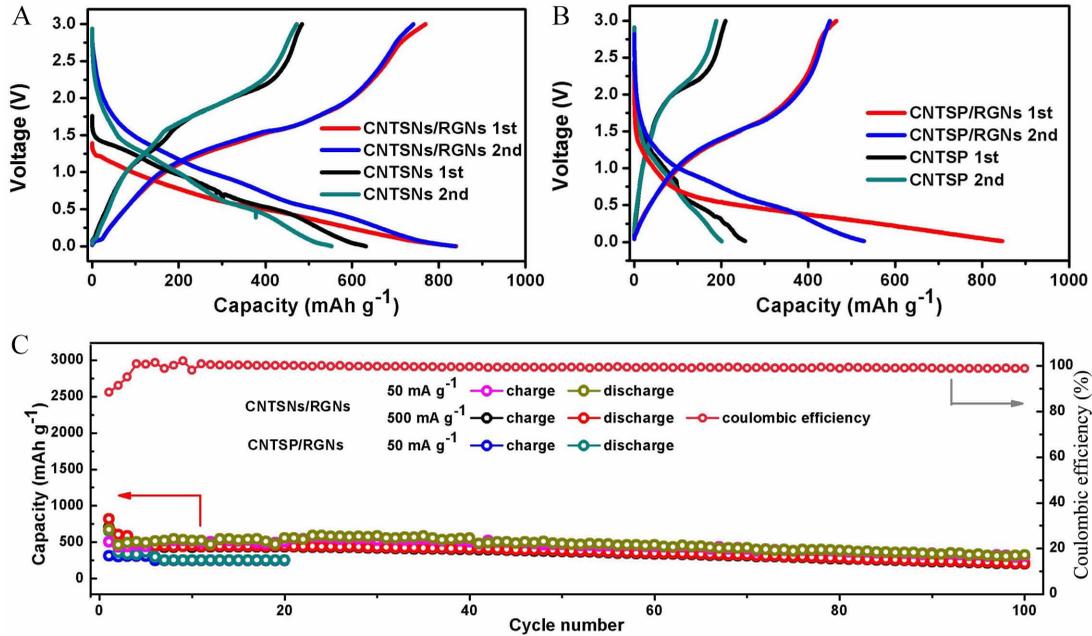


图 14 (A) CNTSNs 和 CNTSNs/RGNs 在 25 mA·g⁻¹ 电流密度下的充放电曲线;(B) CNTSP 和 CNTSP/RGNs 在 25 mA·g⁻¹ 电流密度下的充放电曲线;(C) CNTSNs/RGNs, CNTSP/RGNs 的循环稳定性及库伦效率^[50]
 Fig. 14 (A) Charge-discharge profiles of CNTSNs and CNTSNs/RGNs electrodes at a current density of 25 mA·g⁻¹; (B) Charge-discharge profiles of CNTSP and CNTSP/RGNs electrodes at a current density of 25 mA·g⁻¹; (C) Cycling performance of CNTSNs/RGNs and CNTSP/RGNs at 50 mA·g⁻¹, as well as cycling performance and Coulombic efficiency of CNTSNs/RGNs at 50 mA·g⁻¹^[50]

的表面, 使该材料的可逆容量达到了 250 mA·g⁻¹, 而且电位平台仅为 0.43 V, 此外, 该材料的循环稳定性也得到了改善。

鉴于有机化合物的诸多特点, 作者研究了多环芳香族化合物茚四甲酸二酐(PTCDA)和其衍生物茚四甲酸二酐四钠(NaPTCDA)作为钠离子电池负极的差别^[53]. 详细比较了多环芳香族化合物有无羧酸盐基团对电池性能的影响, 并确定了平面 C6 环结构与羧酸盐基团的关系. 图 15A 和 15B 为 PTCDA 在 25 mA·g⁻¹ 电流密度下的充放电曲线和循环图. 对比图 15C 和 15D (NaPTCDA 在 25 mA·g⁻¹ 电流密度下的充放电曲线和循环图)可发现: PTCDA 与 NaPTCDA 都具有很好的循环稳定性, 但是它们的电化学反应机理相差较大, PTCDA 的容量明显高于 NaPTCDA. 结果表明, Na⁺ 与非饱和的碳之间不存在加成反应, 同时也说明了某些有机物的容量和电位平台具有可调性. 鉴于有机物的上述优点, 如何有效解决有机材料的溶解性和导电性等问题将成为其实用化的关键。

3 结束语

用钠离子电池在某些领域取代锂离子电池正被越来越多的研究者接受. 随着钠离子电池受到

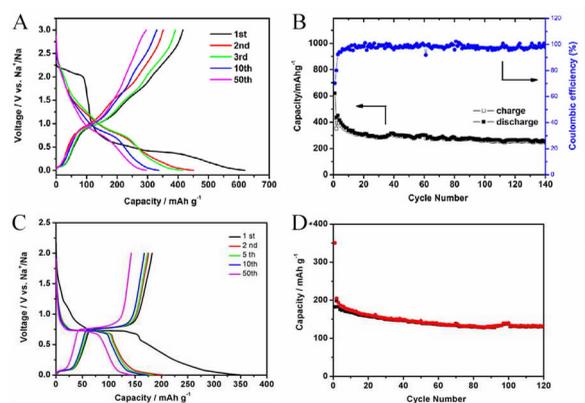


图 15 (A, B) PTCDA 在 25 mA·g⁻¹ 下的充放电曲线和循环稳定性;(C, D) NaPTCDA 在 25 mA·g⁻¹ 下的充放电曲线和循环稳定性^[53]
 Fig. 15 (A) Charge-discharge curves and (B) cycle performance of PTCDA at a current density of 25 mA·g⁻¹; (C) Charge-discharge curves and (D) cycle performance of NaPTCDA at a current density of 25 mA·g⁻¹^[53]

越来越多的重视,已经有很多材料被提出作为钠离子电池电极材料.电极材料的形貌、晶体结构是决定其电化学性质和应用价值的重要因素.因此,探索、开发并改进新材料、新形貌或新结构的电极材料,分析它们的电化学反应机理对我们认识和改善电池的性能具有重要意义.电极材料的微/纳米化是实现高性能钠离子电池的有效途径之一,但是材料小尺寸化后带来的不可逆表面反应使其循环性能和安全性能受到额外的挑战.因此,如何开发并建立有利于电化学反应的材料和电极结构,或者添加有利于电化学反应发生的电解液添加剂,是一项需要深入研究的课题,也是发展高性能钠离子电池的一项重要的基础性工作.此外,安全问题一直制约着锂离子电池发展,而钠离子电池同样面临安全问题.因此,大力开发稳定的电解液体系以及更为安全的固态及凝胶态电解质也是钠离子电池研究的重要方向.

参考文献 (References):

- [1] Pan H L, Hu Y S, Chen L Q. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2338-2360.
- [2] Lou X W, Deng D, Lee J L, et al. Self-supported formation of needlelike Co_3O_4 nanotubes and their application as lithium ion battery electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(2): 258-262.
- [3] 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.
- [4] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(16): 2930-2946.
- [5] Guo Y G, Hu J S, Wan L J. Nanostructure materials for electrochemical energy conversion and storage devices[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(15): 2878-2887.
- [6] Samin N K, Rusdi R, Kamarudin N, et al. Synthesis and battery studies of sodium cobalt oxides, NaCoO_2 cathodes [J]. *Advancement of Materials and Nanotechnology*, 2012, 545: 185-189.
- [7] Liu Y, Qiao Y, Zhang W, et al. Sodium storage in Na-rich $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ nanocubes[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 386-393.
- [8] Jian Z L, Han W Z, Lu X, et al. Superior electrochemical performance and storage mechanism of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode for room-temperature sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(2): 156-160.
- [9] Yabuuchi N, Kajiyama M, Iwatate J, et al. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries[J]. *Nature Materials*, 2012, 11: 512-517.
- [10] Su D W, Wang G X. Single-crystalline bilayered V_2O_5 nanobelts for high-capacity sodium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11218-11226.
- [11] Yuan S, Liu Y B, Xu D, et al. Pure single-crystalline $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ nanobelts as superior cathode materials for rechargeable sodium-ion batteries; *Advanced Science*, 2014, 2(3): 1400018.
- [12] Liu H K, Wand G X, Guo Z P, et al. Nanomaterials for lithium-ion rechargeable batteries[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, 6(1): 1-15.
- [13] Kim D, Lee E, Slater M, et al. Layered $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathodes for Na-ion battery application[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 18: 66-69.
- [14] Tepavcevic S, Xiong H, Stamenkovic V R, et al. Nanostructured bilayered vanadium oxide electrodes for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(1): 530-538.
- [15] Li H, Richter G, Maier J. Reversible formation and decomposition of LiF clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(9): 736-739.
- [16] Li C, Yin C, Gu L, et al. An $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ polytype: A microporous framework compound with intersecting tunnels for Li and Na batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(31): 11425-11428.
- [17] Ma D L, Cao Z Y, Wang H G, et al. Three-dimensionally ordered macroporous FeF_3 and its *in situ* homogenous polymerization coating for high energy and power density lithium ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(9): 8538-8542.
- [18] Ma D L, Wang H G, Li Y, et al. In situ generated FeF_3 in homogeneous iron matrix toward high-performance cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2014, 10: 295-304.
- [19] Yu D Y W, Prjkhodchenko P V, Mason C W, et al. High-capacity antimony sulphide nanoparticle-decorated graphene composite as anode for sodium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2922.
- [20] Yuan S, Ma D L, Wang S, et al. Hierarchical porous $\text{SnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ core/shell microspheres as advanced anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Materials Letters*,

- 2015, 145, 104-107.
- [21] Wang H G, Yuan S, Ma D L, et al. Electrospun materials for rechargeable batteries: From structure evolution to electrochemical performance[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(6): 1660-1681.
- [22] Liang Y L, Zhang P, Yang S Q, et al. Fused heteroaromatic organic compounds for high-power electrodes of rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(5): 600-605.
- [23] Wang S W, Wang L J, Zhang K, et al. Organic $\text{Li}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$ nanosheets for lithium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(9): 4404-4409.
- [24] Wang S W, Wang L J, Zhu Z Q, et al. All organic sodium-ion batteries with $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 126(23): 6002-6006.
- [25] Wang H G, Yuan S, Ma D L, et al. Tailored aromatic carbonyl derivative polyimides for high power and long-cycle sodium-organic batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(7): 201301651.
- [26] Tang K, Fu L J, White R J, et al. Hollow carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7): 873-877.
- [27] Ding J, Wang H L, Li Z, et al. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11004-11015.
- [28] Fu L J, Tang K, Song K P, et al. Nitrogen doped porous carbon fibres as anode materials for sodium ion batteries with excellent rate performance[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1384-1389.
- [29] Zhou X S, Zhu X S, Liu X, et al. Ultralong cycle life sodium-ion battery anodes using a graphene-templated carbon hybrid[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(39): 22426-22431.
- [30] Irisarri E, Ponrouch A, Palacin M R. Review—hard carbon negative electrode materials for sodium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(14): A2476-2482.
- [31] Luo W, Bommier C, Jian Z. Low-surface-area hard carbon anode for Na-ion batteries via graphene oxide as a dehydration agent[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4): 2626-2631.
- [32] Bommier C, Luo W, Gao W Y. Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements[J]. *Carbon*, 2014, 76: 165-174.
- [33] Lyu Z Y, Yang L J, Xu D, et al. Hierarchical carbon nanocages as high-rate anodes for Li- and Na-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2015, 8(11): 3535-3543.
- [34] Cao Y L, Xiao L F, Sushko M L, et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3783-3787.
- [35] Wang H G, Wu Z, Meng F L, et al. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets as low-cost, high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(1): 56-60.
- [36] Yang F H, Zhang Z A, Du K, et al. Dopamine derived nitrogen-doped carbon sheets as anode materials for high-performance sodium ion batteries[J]. *Carbon*, 2015, 91: 88-95.
- [37] Li Y G, Tan B, Wu Y Y. Mesoporous Co_3O_4 nanowire arrays for lithium ion batteries with high capacity and rate capability[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(1): 265-270.
- [38] Wang Y S, Yu X Q, Xu S Y, et al. A zero-strain layered metal oxide as the negative electrode for long-life sodium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2365.
- [39] Huang X L, Wang R Z, Xu D, et al. Homogeneous CoO on graphene for binder-free and ultralong-life lithium ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(35): 4345-4353.
- [40] Huang Y, Huang X L, Lian J S, et al. Self-assembly of ultrathin porous NiO nanosheets/graphene hierarchical structure for high-capacity and high-rate lithium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(7): 2844-2847.
- [41] Yuan S, Huang X L, Ma D L, et al. Engraving copper foil to give large-scale binder-free porous CuO arrays for a high-performance sodium-ion battery anode[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(14): 2273-2279.
- [42] Qian J F, Wu X Y, Cao Y L, et al. High capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(17): 4633-4636.
- [43] Rao B M L. Na-TiS₂ battery-analysis[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1978, 125: C471-C471.
- [44] Sahu T S, Mitra S. Exfoliated MoS₂ sheets and reduced graphene oxide-an excellent and fast anode for sodium-ion battery[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12571.
- [45] Kim T B, Jung W H, Ryu H S, et al. Electrochemical characteristics of Na/FeS₂ battery by mechanical alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 449: 304-307.
- [46] Kim J S, Ahn H J, Ryu H S, et al. The discharge properties of Na/Ni₃S₂ cell at ambient temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178: 852-856.
- [47] Wang S, Yuan S, Yin Y B, et al. Green and facile fabrication of MWNTs@Sb₂S₃@PPy coaxial nanocables for high-performance Na-ion batteries[J]. *Particle & Particle*

- Systems Characterization, 2016, DOI: 10.1002/ppsc.201500227.
- [48] Liu Y L, Xu Y H, Han X G, et al. Porous amorphous Fe-PO₄ nanoparticles connected by single-wall carbon nano tubes for sodium ion battery cathodes[J]. Nano Letters, 2012, 12(11): 5664-5668.
- [49] Liu Y, Zhang B H, Yang Y Q, et al. Polypyrrole-coated α -MoO₃ nanobelts with good electrochemical performance as anode materials for aqueous supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(43): 13582-13587.
- [50] Yuan S, Wang S, Li L, et al. Integrating 3D flower-like hierarchical Cu₂NiSnS₄ with reduced graphene oxide as advanced anode materials for Na-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(14): 9178-9184.
- [51] Liu H K, Wang G X, Guo Z P, et al. Nanomaterials for lithium-ion rechargeable batteries[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006, 6: 1-15.
- [52] Zhao L, Zhao J, Hu Y S, et al. Disodium terephthalate (Na₂C₈H₄O₄) as high performance anode material for low-cost room-temperature sodium-ion battery[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(8): 962-965.
- [53] Wang H G, Yuan S, Si Z J, et al. Multi-ring aromatic carbonyl compounds enabling high capacity and stable performance of sodium-organic batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(11): 3160-3165.

Micro/Nano-Structured Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries

YUAN Shuang^{1,2*}, ZHU Yun-hai², WANG Sai², SUN Tao²,
ZHANG Xin-bo², WANG Qiang¹

(1. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), College of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Sodium has similar physics and chemical properties to lithium, alternatively, sodium (Na)-ion batteries have again aroused a great deal of interest recently, particularly for large-scale stationary energy storage applications due to the practically infinite sodium resources and low cost. However, the technics and materials for Na-ion batteries are immature. Therefore, development of advanced anode and cathode materials for Na-ion batteries is urgently desired but remains a great challenge. This paper briefly reviews some recent progresses in this field, addressing the morphology effects, as well as functions of carbon composite materials toward Na-ion batteries. Several electrode materials with micro/nano-structures based on the work of the authors are highlighted for illustration.

Key words: sodium-ion batteries; micro/nano-materials; cathode materials; anode materials