钠离子电池合金化负极材料研究及应用进展

王刘彬, 赵东东, 李俊礼, 王红强, 张宁*

河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002

*通讯作者, E-mail: ningzhang@hbu.edu.cn

收稿日期: 2021-05-26; 接受日期: 2021-07-13; 网络版发表日期: 2021-09-08

国家自然科学基金(编号: 22075067)、河北省自然科学基金(编号: B202001001, B2019201160)和河北大学高层次人才科研启动经费(编号: 521000981408)资助项目

摘要 钠离子电池凭借钠资源丰富、分布广泛、价格低廉的优势在大规模储能领域具有重要的应用前景, 可与锂离子电池形成优势互补。负极材料是电池化学的关键组成, 其能量密度、使用寿命等直接影响着电池性能。合金化材料具有理论比容量高、工作电压适宜等优势, 被认为是一类有应用潜力的储钠负极。然而, 这类材料发生合金化反应时体积膨胀严重, 电极材料易粉化脱落, 造成电化学稳定性欠佳。目前, 主要通过材料微纳结构设计、界面化学调控、碳材料复合、表面包覆、电解液优化等方法来改善其电化学性能。本文综述了合金化负极材料的最新研究进展, 探讨了其发展面临的瓶颈以及解决方案, 介绍了基于合金化负极的钠离子全电池构筑策略和应用实例, 为高性能钠离子电池的发展提供一定参考依据。

关键词 钠离子电池, 负极材料, 合金化材料, 全电池, 能量存储

1 引言

可再生能源(如风能、太阳能等)的高效转化与存储离不开化学电源。为满足大规模储能需求, 理想的二次电池除具备良好的电化学性能外, 还需兼具资源丰富、清洁环保、价格低廉等优势。锂离子电池作为高能量密度储能电池体系的代表, 在便携式电子设备和电动汽车等领域已被广泛应用^[1]。然而, 锂在地壳中的储量低(0.0017 wt%)、资源分布不均(主要集中在南美), 且锂盐与锂相关材料价格逐年攀升, 在一定程度上制约了锂离子电池的大规模应用。钠离子电池因钠资源储量丰富(地壳中含量约2.64 wt%)、分布广泛、价格低廉等优点, 适宜于大规模储能领域, 可与锂离子

电池形成优势互补^[2-4]。此外, 由于钠与铝不发生合金化反应, 钠离子电池正负极集流体均可使用价格低、质量轻的铝箔。因此, 推动钠离子电池的发展和实现高比能钠离子电池的应用成为学术界和工业界重点关注的研究方向。

钠离子电池的工作原理与锂离子电池相似, 是基于 Na^+ 在正负极之间来回穿梭的“摇椅式”可逆充放电电池(图1)^[5,6]。根据电池能量密度计算公式: $E=Q \times V$ (其中, E 为能量密度, Q 为比容量, V 为工作电压), 全电池电压越高, 比容量越大, 电池的能量密度越大。因此, 构筑高比能钠离子电池理论上正负极材料均需追求高容量, 正极要求高电位, 而负极则需追求低电位^[7-9]。目前, 钠离子电池正极材料的研究种类众多, 已取得了诸

引用格式: Wang L, Zhao D, Li J, Wang H, Zhang N. Research and application of alloying-type anode materials for sodium-ion batteries. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1124-1136, doi: 10.1360/SSC-2021-0127

多研究进展. 例如, 过渡金属层状氧化物正极 Na_xMO_2 ($M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ 等)、聚阴离子型正极 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、普鲁士蓝类正极 $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 等, 部分也已进行了商业化生产^[9~11]. 在负极材料中, Ti基(如 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)等框架类氧化物材料比容量较低($<200 \text{ mAh g}^{-1}$), 具有稍高容量的硬碳负极(300 mAh g^{-1})生产成本高且难满足更高能量密度的要求, 而高容量转化反应类负极材料因高的工作电位和严重的电压滞后现象限制了其在钠离子全电池中的应用^[12]. 相比之下, 合金化反应材料(主要集中在元素周期表的IVA族(如Ge、Sn、Pb)和VA族(如P、Sb、Bi))具有理论比容量高、导电性好、工作电位适宜、原料廉价丰富等优点, 被认为是一类有应用前景的高比能钠离子电池负极材料.

本文对合金化负极材料的最新研究进展进行了详细综述, 总结了其电化学储钠反应机理, 重点探讨了这类材料发展中存在的关键科学问题及有效解决方案, 介绍了基于合金化负极的钠离子全电池构筑策略和应用实例, 并对其发展趋势进行了展望, 为钠离子电池的基础研究和实际应用提供一些参考.

2 合金化负极

合金化负极因其多电子转移的合金化/脱合金化反应, 具有较高的理论比容量($>400 \text{ mAh g}^{-1}$)和适宜的工作电位(0.2~0.6 V), 并且合金化负极材料具有较大的密度, 有利于构建高体积能量密度的钠离子电池体系^[13~19].

基于Na与合金负极电化学反应的过程和储存钠离子的数量, 主要可以分4类(图1).

(1) 储存1个钠离子, 如Si和Ge, 可形成NaSi和NaGe合金相;

(2) 储存3个钠离子, 如P、As、Sb、Bi, 可形成 Na_3P 、 Na_3As 、 Na_3Sb 、 Na_3Bi 合金相;

(3) 储存15/4个钠离子, 如Sn和Pb, 可形成 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 和 $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ 合金相;

(4) 合金化合物, 主要包括均是活性金属组成化合物, 如 Sn_4P_3 和 SnSb 等, 以及含非活性金属的化合物, 如 Cu_2Sb 和 CoP 等.

图2总结了几类典型合金化负极材料的储钠电位、理论比容量、储钠后体积变化率及能量密度(相对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极)等. 相比传统的碳基负极材料, 这几类合金化负极均具有高的质量比容量, 并且合金化负极密度大, 有利于提升电池的体积能量密度. 当匹配 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极时, Sn和P基负极材料可发挥出大于 300 Wh kg^{-1} 的能量密度, 具有良好的商业化应用前景. 尽管Bi、Ge、Pb、Sb等与硬碳负极的能量密度相当或稍高, 但考虑到这类材料具有略高的嵌钠电位, 可为全电池提供更加安全的工作电压.

然而, 由于多电子转移的合金化/脱合金化反应机理, 合金化负极材料在充放电过程中体积变化严重, 这会诱导材料结构发生不可逆相变, 引起活性材料的粉化脱落或失去电接触, 造成材料失活, 且粉化过程会暴露更多界面诱导持续副反应, 进而降低循环性能^[13,14]. 从图2可以看出, 合金化负极材料的体积膨胀

图1 钠离子电池结构示意图和典型合金化负极电化学储钠机理示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustration of a sodium-ion battery and the electrochemical reaction mechanism with typical alloying-type anodes (color online).

图2 典型储钠合金化负极材料的电压区间、理论容量、储钠后体积变化率及能量密度(网络版彩图)

Figure 2 Voltage window, capacity, volume change and energy density of typical alloying-type anodes in sodium-ion batteries (color online).

率显著大于碳负极材料, 并且 Na^+ 的尺寸比较大($1.02 \text{ \AA}$), 原子质量较重(22.99 g mol^{-1}), 这会加剧合金化负极材料在充放电过程中的体积效应。

目前, 解决上述问题的办法主要分为以下5类: (1) 设计微纳结构: 微纳结构能够减小嵌钠后材料的机械应力/应变, 抑制材料粉化, 并有利于缩短钠离子扩散路径; (2) 与碳材料复合: 碳材料密度小比表面积大, 可有效缓冲合金负极的体积变化, 同时防止纳米合金负极颗粒的团聚; (3) 表面包覆: 无机/有机功能材料包覆在合金负极表面, 抑制体积膨胀; (4) 引入缓冲介质: 与缓冲介质形成合金化合物减弱体积效应, 提高导电性; (5) 电解液优化: 通过电解液组成、浓度、添加剂等调控, 可在合金负极表面形成稳定的固体电解质界面膜(SEI), 提升材料界面稳定性, 有利于维持电极整体结构完整性。相比于设计纳米结构或制备复合材料而言, 通过电解液调控可以赋予微米级材料优异的稳定性, 可简化电极材料制备工艺, 被认为是一种简便、有效的性能提升策略。此外, 在开发高容量、高稳定性合金化负极材料的同时, 匹配合适的正极材料, 进而构筑高比能、长寿命、低成本的钠离子全电池, 是推动钠离子电池商业化进程的关键。

2.1 硅(Si)和锗(Ge)负极

Si作为锂离子电池负极时可形成 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 合金相, 具有 4200 mAh g^{-1} 的极高理论比容量, 并且针对Si/C复合负极材料已进行了商业化探索。然而, Si作为储钠负极材料时却不理想, 理论上Si可结合一个 Na^+ 形成 NaSi 合

金相(954 mAh g^{-1}), 但实验研究显示只有非晶态Si在小电流密度下表现出似电容行为的容量^[20]。Zhang等^[21]制备了纳米晶Si, 并研究了其储钠机理, 发现纳米晶硅在第一个循环后转变为非晶硅, 并在此后的循环中与钠离子发生可逆脱嵌反应, 但首圈可逆比容量仅为 170.8 mAh g^{-1} 。最近, Huang等^[22]利用物理气相沉积和应力释放卷曲技术制备了卷型纳米非晶和结晶硅膜, 发现非晶硅膜在 100 mA g^{-1} 的电流密度下首圈放电/充电比容量分别为 661.1 和 283.4 mAh g^{-1} , 而结晶硅膜只发挥出较低的容量。

计算研究表明, Ge与 Na^+ 能够通过电化学反应生成 NaGe 相(369 mAh g^{-1}), 对应的体积膨胀率为 225% ^[23]。可以看出, 由于 Na^+ 较大的离子半径, Ge在储钠后体积效应仍然较明显。此外, Ge的物化性质与Si相似, 虽然导电性要稍优于后者, 但仍是制约其电化学性能的关键因素之一。通过纳米结构设计、与碳材料复合或引入导电缓冲元素可以有效缓解上述问题。例如, Shang等^[24]通过原位还原 GuGeO_3 纳米线制备得到的氮掺杂碳包覆的豆荚状 $\text{Cu}_3\text{Ge}/\text{Ge}(\text{Cu}_3\text{Ge}/\text{Ge}@\text{N-C})$ 异质结构, 可缩短 Na^+ 扩散路径, 提高电子传导, 有效缓解充放电过程中的体积变化, 在 4 A g^{-1} 的电流密度下循环4000次仍展现出 178 mAh g^{-1} 的容量。此外, Wang等^[25]利用静电纺丝和原子层沉积的方法制备了多级结构的 $\text{Ge}@\text{graphene}@\text{TiO}_2$ 纳米管复合负极材料, 也可有效地提高Ge的电化学性能。Lu等^[26]采用实时原位透射电子显微镜(TEM)技术研究了无定型Ge纳米线的脱嵌钠过程, 发现其首次嵌钠后产生了 300% 的体积膨胀, 约相当于生成 $\text{Na}_{1.6}\text{Ge}$ 相(590 mAh g^{-1}), 脱钠后形成很多纳米孔, 而这些纳米孔在嵌钠后又重新消失, 表明可逆合金/脱合金化反应的进行。目前来看, Si和Ge作为钠离子电池负极材料的电化学性能欠佳, 而且其电化学储钠机制存在争议, 需要进一步研究。

2.2 锡(Sn)负极

金属Sn可与Na形成 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 合金, 理论比容量高达 847 mAh g^{-1} , 此外, 锡还具有资源丰富、环境友好、价格低廉、导电性高的优点, 是一类极具应用潜力的钠离子电池负极材料^[27,28]。Sn与Na的合金化反应过程中涉及多个相转变过程。如图3a中的充放电曲线所示, Sn的储钠过程存在四个电压平台, 依次对应着 $\text{Sn} \leftrightarrow \text{NaSn}_3 \leftrightarrow \text{NaSn} \leftrightarrow \text{Na}_9\text{Sn}_4 \leftrightarrow \text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 的合金化过程,

图 3 (a) Sn 负极电化学储钠过程的充放电曲线和每个平台对应充/放电产物的 XRD 谱图^[29]; (b) 三维多孔结构的一体化 Sn/Cu 电极制备示意图^[29]; (c) 管状 $\text{TiO}_2\text{-Sn@CNFs}$ 复合材料的制备示意图^[33]; (d, e) 块体 Sn 在酯类和醚类电解液下的 SEI 膜组成及性质示意图^[35] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Charge/discharge curves and XRD patterns of Sn anode at different states during the first cycle^[29]; (b) schematic illustrations of 3D porous Sn/Cu electrode^[29]; (c) pipe-wire $\text{TiO}_2\text{-Sn@carbon nanofibers}$ ^[33]; (d, e) SEIs derived from ester- and ether-based electrolyte^[35] (color online).

但其完全嵌钠以后体积膨胀可达到 420%，会导致电极材料严重粉化，且每个相变过程存在一定的电压骤变，影响材料的循环稳定性^[29,30]。

目前，提升 Sn 基负极电化学性能的策略主要包括碳材料复合、微纳结构设计、引入缓冲元素、电解液优化等。与碳材料复合不仅可以缓解体积效应，而且可以有效抑制纳米 Sn 的团聚。例如，Liu 等^[31]采用静电纺丝技术和热处理工艺制备了多孔 N 掺杂碳纳米纤维包覆的 Sn 纳米点 (1~2 nm) 自支撑负极材料，该材料展现了优异的倍率性能和长的循环稳定性，在 200 mA g^{-1} 的电流密度下可提供 633 mAh g^{-1} 的可逆比容量；

2000 mA g^{-1} 的电流密度下循环 1300 次，可逆比容量仍高达 483 mAh g^{-1} 。同时，这种一体化自支撑电极无需添加黏结剂，可以减少由此带来的副反应，确保了 Sn 高容量的完全发挥。Palaniselvam 等^[32]将 N 掺杂的石墨纳米片与 Sn 进行复合，结果表明复合材料在嵌钠过程中的体积膨胀缩小到 14%，在 1 A g^{-1} 的电流密度下循环 1000 次后，可逆比容量保持在 290 mAh g^{-1} ，证明碳基体可以有效缓冲 Sn 在循环过程中的体积膨胀。然而，Sn 本身具有良好的导电性，额外添加大量的碳对其导电性的提升不大，反而会显著降低电极的整体能量密度。此外，复合比表面积大的碳材料，会增加首圈不可

逆容量,降低首次库仑效率.因此,构筑具有特殊微纳结构的Sn负极来抑制其体积变化也成为热点研究方向.本课题组^[29]通过Cu与Sn²⁺之间的快速置换反应,成功制备了三维多孔结构的一体化Sn/Cu电极(图3b).三维多孔的网络结构有利于电解液的浸润,高导电性的Sn网络结构有利于电子的快速传导,确保快速反应动力学,从而保证了Na⁺的高速扩散,可有效缓解充放电过程中因多步合金化过程造成的剧烈体积效应.该电极在0.2和6.5 A g⁻¹的电流密度下可实现823.0和667.6 mAh g⁻¹的高比容量,并且在2.5 A g⁻¹大电流密度下循环400次仍能发挥出659.7 mAh g⁻¹的高比容量,容量保持率达到94.6%,展现出优异的电化学稳定性和应用前景.此外,原位生长的Sn/Cu电极展示出良好的柔韧性,所组装的柔性软包电池可缠绕在人体手腕上稳定工作,在柔性电子器件应用方面具有一定潜力.

通过在金属Sn的表面包覆无机物也可以起到缓解Sn体积膨胀的作用.例如,Mao等^[33]利用原子层沉积的方法在锡碳复合材料的表面包覆了一层TiO₂进而得到管状TiO₂-Sn@CNFs复合材料,如图3c所示.包覆的管状TiO₂作为Sn/C的保护壳可有效缓解充放电过程中的应力,阻止锡的团聚,确保长循环的稳定性,100 mA g⁻¹的电流密度下稳定循环400圈仍可发挥出413 mAh g⁻¹的高比容量.在锡基金属表面包覆无机或有机导电材料不仅可有效抑制充放电过程中的剧烈体积变化而且可改善电子传导,提升电化学性能.

此外,通过优化电解液构筑稳定SEI膜,被认为是提升Sn基负极稳定性的有效方法,而无需利用纳米结构设计或碳材料复合^[34-36].Tarascon课题组^[34]发现微米级Sn颗粒在醚类电解液中展现出稳定的储钠电化学行为,这得益于其循环后形成的稳定SEI膜和优异的电解液浸润性.Huang等^[35]利用低温透射电子显微镜并结合X射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)等技术对块体金属Sn在酯类电解液和醚类电解液中的表面SEI膜的结构、化学组成以及力学特性进行了研究,发现其在醚类电解液中可以形成含有无定型Na₂CO₃/NaF颗粒的聚合物性质SEI膜,其厚度薄、弹性好、离子扩散率高且刚度好(图3d, e).稳定的SEI膜可缓解充放电过程中剧烈的体积变化,抑制电解液的持续分解,保障了优异的电化学性能.

金属Sn具有极高的理论容量和良好的导电性,作为钠离子电池负极材料已展示出重要应用前景.纳米

化和碳材料复合策略可以有效缓冲体积效应,提升Sn负极稳定性,但制备工艺相对复杂.通过优化电解液组成、浓度、添加剂等,可在微米级Sn电极表面构筑稳定的SEI膜,提升电极-电解液界面稳定性.该方法不仅可简化电极制备工艺,而且能降低活性材料的比表面积,减少表界面副反应,有望成为推动其商业化的有效途径.

2.3 磷(P)负极

磷作为钠离子电池负极材料时,能与Na⁺发生电化学合金化反应生成Na₃P合金相,拥有最高的理论比容量2596 mAh g⁻¹,其工作电位约为0.45 V (vs. Na/Na⁺)^[37].P在自然界中主要有白磷、红磷和黑磷三种同素异形体.其中,白磷在环境条件下具有极高的毒性和可燃性,红磷一般是无毒和无定形的,而黑磷具有更好的热力学稳定性,因此红磷和黑磷作为负极材料得到了广泛的研究.黑磷是带隙为0.34 eV的半导体,导电性比较差($\sim 10^{-14}$ S cm⁻¹),而红磷则为绝缘体.因此,P用作钠离子电池负极时除了存在严重的体积膨胀外(>300%),如何改善P的导电性、提升电极反应动力学,也是研究的重点方向.将P与导电碳材料复合是一个有效策略^[38-42].例如,Sun等^[38]制备了黑磷烯-石墨烯夹心杂化材料,显著提高了黑磷的电导率,在50 mA g⁻¹电流密度下比容量达2440 mAh g⁻¹,100个循环后的容量保持率为83%.他们提出了Na⁺沿磷烯层x轴插层和形成Na₃P合金的双重储钠机制,通过原位TEM和非原位X射线衍射(XRD)证实最终形成了Na₃P相.Liu等^[39]利用静电纺丝技术(图4a)将红磷封装到多孔氮掺杂碳纳米线中(P@C),使其发挥出1308 mAh g⁻¹的高比容量,并且在2000 mA g⁻¹的电流密度下循环1000次容量保持率为81%.Liu等^[40]通过化学浸渍法合成了红磷/碳纤维复合材料(P_{red}@CNF),红磷纳米颗粒均匀地嵌入到碳纤维内部,而碳纤维可以作为良好的电子导体,为提高嵌/脱钠的动力学提供保障.P_{red}@CNF电极在0.1 A g⁻¹的电流密度下循环500圈仍具有超过1850 mAh g⁻¹的比容量,并在1 A g⁻¹的大电流下循环5000圈依旧保有超过1000 mAh g⁻¹的比容量.原位TEM和模拟计算表明(图4b),红磷在充放电过程中会出现类似“液化”现象,具有良好的延展性,可有效抵抗粉碎性,缓解体积效应.此外,将P与其他金属复合制备得到金属间化合物也是改善其电化学性能的有效

图 4 (a) 静电纺丝技术制备磷@碳纳米线的流程示意图^[39]; (b) $P_{\text{red}}@CNF$ 的嵌钠原位TEM图^[40] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic illustration of the preparation process for red $P@C$ nanofibers^[39]; (b) *in situ* TEM images of $P_{\text{red}}@CNF$ electrode during a sodiation process^[40] (color online).

手段^[43~45]。

除了从结构设计和引入导电材料改善P负极的电化学性能外, 电解液的优化匹配也是影响其性能的关键因素之一。Shen等^[46]总结了钠盐、电解质溶剂和添加剂对P基负极储钠性能的影响, 提出使用高介电常数的电解质溶剂有利于提升红磷负极的反应动力学。研究表明, 含有氟代碳酸乙烯酯(FEC)添加剂的 $NaPF_6$ /碳酸丙烯酯(PC)电解液更适合于黑磷负极。目前, P负极的研究虽然已经取得了一定进展, 但关于P基负极在电化学反应过程中的界面稳定性、SEI形成机制和组成以及微结构演变规律有待深入研究。此外, 发展更为简单、有效的方法来协同解决P负极体积变化和导电性差的问题, 是其面向钠离子电池实际应用的关键。

2.4 金属(Sb)负极

金属Sb与P的储钠过程类似, 可形成 Na_3Sb 合金相, 其质量比容量和体积比容量分别为 660 mAh g^{-1} 和 4422 mAh cm^{-3} 。Darwiche等^[47]研究发现, Sb与 Na^+ 在首圈合金化后可以生成稳定的六方晶体结构 Na_3Sb , 然而在脱钠完全后生成的是无定型Sb, 此后的循环中经历了从无定形Sb到无定形 Na_xSb 中间相, 最后到 Na_3Sb 的多步合金化过程, 完全嵌钠后的体积变化率为390%。通过设计Sb的微纳结构、与碳材料复合或引入其他金属元素, 可以有效提高其电化学性能^[48~50]。Liu等^[48]采用模板法从 SnO_2 微球到核壳结构 $Sn@C$ 球再经置换反应制备得到核壳结构的 $Sb@C$ 纳米球。这种独特的微纳结构可以缓解充放电过程中的体积变化, 维持电极结构的完整, 展现出良好的倍率性能和循环稳定性。Jing等^[50]利用静电纺丝技术和原位置换原理, 将Sb纳米颗粒封装到氮掺杂的碳材料中形成Sb纳米链, 缩短钠离子扩散路径, 提高反应活性, 缓解充放电过程中的应力 and 形变, 使其在 1 A g^{-1} 的电流密度下循环6000圈仍可发挥出 401 mAh g^{-1} 的容量。Zhang等^[51]通过原位还原 Sb^{3+} 和氧化石墨烯的方法制备了柔性纸状的Sb/rGO电极。通过匹配柔性的NVP/rGO正极而成功构建的柔性钠离子全电池, 展现出良好的可弯折特性, 并且可稳定循环100圈。此外, 引入缓冲元素如Ni、Cu等形成NiSb、 Cu_2Sb 等合金不仅可有效缓解体积变化, 而且可以提高导电性, 确保了高倍率性能^[19,52]。但通过缩小粒径和复合比表面积大的碳材料会产生较多的不可逆副反应, 进而降低首次库仑效率。利用化学方法对Sb电极材料进行预钠化处理是提升首次库仑效率的有效手段之一。例如, Liu等^[53]通过利用二苯胺钠对Sb进行预钠化处理得到 Na_xSb , 首次库仑效率接近100%, 在后续的循环中展现出稳定的电化学性能。

此外, 调控电解液组成可提升Sb电极-电解液间界面的化学稳定性^[47,53,54]。本课题组^[54]通过向传统碳酸酯类电解液中加入10%FEC添加剂, 可在微米级Sb负极表面构筑一层富含NaF的有机-无机杂化SEI膜, 可有效抑制Sb的体积膨胀效应, 维持电极结构的稳定性(图5a, b)。研究发现, 相比于无FEC添加剂体系(图5c), 微米级的Sb在含FEC的电解液中逐渐演变成多孔的一体化网络结构(图5d), 在 200 mA g^{-1} 的电流密度下循环150圈容量保持率达95.4%。此外, Bodenes等^[55]研究发

图5 微米级Sb负极在含FEC添加剂(a)和无添加剂(b)电解液中的结构演变示意图; Sb在无FEC添加剂(c)和含FEC添加剂(d)电解液中循环后的TEM图^[54] (网络版彩图)

Figure 5 (a, b) Schematic illustration of the morphological evolution of micro-sized Sb electrodes in/without FEC additives in electrolyte after cycling; TEM images of discharged products in (c) FEC-free and (d) FEC-containing electrolytes ^[54] (color online).

现黏结剂对于Sb的循环性能也有一定影响, 当使用羧甲基纤维素(CMC-Na)黏结剂时, 更容易形成薄且稳定的SEI膜, 表现出更好的电化学性能. 导电添加剂对Sb电化学性能的影响也较大, 通过对比碳纳米角、洋葱状碳、炭黑和石墨等作为Sb电极导电添加剂的影响, Pfeifer等^[56]发现洋葱状碳可以与Sb均匀地接触, 在一定程度上阻止充放电过程中的体积膨胀.

金属Sb负极理论容量高, 展示出了良好的应用前景, 通过简便的电解液优化策略即可赋予微米Sb负极优异的稳定性. 需要说明的是, Sb负极电化学反应电位(0.5–1.0 V vs. Na^+/Na)相对较高, 会在一定程度上降低电池整体的能量密度, 因此需要开发高电压正极材料与Sb相匹配, 构筑高比能全电池.

2.5 金属(Bi)负极

金属铋(Bi)是一类具有应用前景的钠离子电池金属负极材料, 理论比容量为 385 mAh g^{-1} , 完全嵌钠形成 Na_3Bi 合金后体积膨胀率为250%^[57,58]. 设计和制备特殊微纳结构的金属Bi可以有效缓解其充放电过程中的体积效应^[59,60]. 本课题组^[59]利用原位置换反应原理,

调节反应条件在泡沫镍基底上原位生长Bi纳米片(图6a, b), 可得到Bi/Ni一体化电极, 简化了电极制备过程, 可避免导电剂、黏结剂的加入, 显著改善金属Bi的储钠电化学性能. 构建Bi/C纳米复合材料也常被用于缓解其严重的体积效应^[61~64]. Yang等^[61]制备的核壳结构Bi@Void@C展现出优异的长循环稳定性, 在 20 A g^{-1} 电流密度下循环10000圈后, 其比容量保持有 198 mAh g^{-1} . 通过燃烧法原位还原 Bi^{3+} 的方法可大规模制备三维网络结构的Bi/N-C复合材料, 提升Bi负极的电化学活性^[62]. 如图6c所示, 独特的三维多孔网络结构有利于电解液的浸润, 可保障高速的钠离子扩散, 碳网络骨架可保证快速的电子传导, 多孔网络结构可有效缓冲充放电过程中体积变化引起的机械应力, 阻止Bi纳米粒子的聚集, 提升材料的倍率和循环性能.

电解液的合理选择对于稳定电极结构和形成稳固SEI膜至关重要. 最近, Li课题组^[16,65]研究发现商业化块状金属铋在醚类电解液中具有优异的电化学性能(图6d). 这是由于商业化块体Bi在醚类电解液中逐渐形成三维多孔网络结构, 同时金属Bi表面形成薄且稳定的SEI膜(主要成分为 NaF 、 Na_2CO_3 、 RC-O-Na 和聚醚有机物等), 可阻止副反应的进一步发生, 保证结构的稳定性. 这种独特的网络结构有利于电子和钠离子在整个电极中快速传输, 确保了2000圈长循环后仍具有94.4%的容量保持率. 相比于高比表面积的纳米Bi基负极材料, 微米级Bi负极可有效减少界面副反应, 提升库仑效率, 而且有利于提升电极材料的体积能量密度. 通过电解液优化, 构筑稳定的电极-电解液界面, 为块体Bi材料的实际应用提供了有效策略. 但是, Bi属于重金属元素, 原子质量较大, 相比于Sn、Sb、P基负极, 其理论容量较低(385 mAh g^{-1}), 设计Bi基复合材料(如Bi-Sn、Bi-Sb等)与电解液协同优化, 可提升反应容量和稳定性, 将是未来的一个发展方向.

2.6 其他合金化单质负极

金属铅(Pb)作为铅酸电池的主要活性成分目前仍是储能电池市场的主导者, 将Pb用于钠离子电池负极时, 其储钠过程与Sn相似, 具有 485 mAh g^{-1} 和 5480 mAh cm^{-3} 的理论比容量, 展示出一定的应用前景. 然而, Pb完全储钠后($\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$)体积膨胀率大(可达375%), 是制约其电化学性能的主要因素^[66]. 通过与碳材料复合或电解液优化等手段可改善其循环稳定性^[67,68]. 砷

图 6 Bi/Ni一体化电极的制备流程图(a)和SEM图像(b)^[59]; (c) 三维网络结构的Bi/N-C储钠示意图^[62]; (d) 块体金属Bi在醚类电解液中的电化学性能图和结构演变示意图^[16] (网络版彩图)

Figure 6 Schematic diagram (a) and SEM image (b) of Bi/Ni electrode ^[59]; (c) schematic diagram of Bi/N-C electrode during sodiation/desodiation process ^[62]; (d) cycling performance and morphological-evolution diagram of bulk Bi in glyme-based electrolyte for SIBs ^[16] (color online).

也可以与 Na^+ 发生电化学合金化反应生成 Na_3As 合金相, 拥有 1073 mAh g^{-1} 的理论比容量. 然而, As是一种有毒的稀有元素, 作为商业化钠离子电池的负极材料不太实用, 目前仅有一些机理性探索^[69,70].

此外, In和Ga也可以作为钠离子电池负极材料, 其中Ga的熔点低(29.8°C), 常温下为液态, 非常有利于离子的传导, 理论上拥有比其他合金负极更佳的倍率性能^[71~73]. Guo等^[73]利用Ga-In的低熔点性质, 构建了液态碱金属电池, 嵌钠后会形成合金而脱钠后重新回到液态, 具有自我修复的功能. 液态金属负极的流动性使其在便携式和柔性设备上具有一定的应用前景, 寻找与之匹配的电解质和正极体系对于其实际应用至关重要.

2.7 合金化合物负极

除以上金属单质负极以外, 合金化合物负极材料近年来也受到了研究者的关注. 合金化合物一般主要由两种或两种以上元素组成, 大致分为两种类型, 即

电化学活性-非活性合金和电化学活性-活性合金, 其中电化学活性元素有Si、Ge、Sn、P、Sb、Bi等, 电化学非活性元素有Cu、Co、Ni、Fe、Mo、Zn等^[74~80]. 非活性元素可以缓冲合金化和脱合金化过程中活性元素的体积变化, 有利于材料的长循环稳定性. 例如, 本课题组^[19]通过简单的置换反应制备了一种可弯折的、无黏结剂的 $\text{Cu}_2\text{Sb}/\text{Cu}$ 一体化负极, 展现出良好的柔性(图7a). 该多孔结构电极在 80 mA g^{-1} 电流密度下发挥出 318.4 mAh g^{-1} 的高比容量, 在 200 mA g^{-1} 电流密度下循环50圈后, 其比容量保持率为98.5%, 库仑效率达到100% (图7b). SEM表征发现 Cu_2Sb 纳米颗粒原位形成多孔结构, 有效地缓冲了充放电过程中剧烈的体积变化, 并且有利于电解液渗透到电极中(图7c).

具有两种(或两种以上)电化学活性元素的金属间合金化合物, 如Sn-Sb和Sn-P二元合金化合物等, 因具有高的理论比容量而受到了广泛关注^[14,18,76~78]. 此外, Li等^[77]采用喷雾热解法合成了碳包覆的SnSb/C合金复

图7 $\text{Cu}_2\text{Sb}/\text{Cu}$ 的电极光学照片(a), SEM图片和充放电曲线(b), 储钠过程电极演变示意图(c)^[19] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Photograph, (b) SEM image and discharge/charge profiles, (c) schematic sodiation/desodiation of the $\text{Cu}_2\text{Sb}/\text{Cu}$ electrode^[19] (color online).

合材料, 该结构可以有效提高活性物质的利用率, 促进电子、离子的传导, 并且抑制纳米粒子在长循环过程中的粉化和团聚。Qian等^[18]采用高能机械铣削法制备了 $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{C}$ 纳米复合材料, 发现 Sn_4P_3 负极存在协同储钠效应, 先合金化生成的钠锡合金可以作为导电剂提升非导电的 Na_3P 活性, 而分散良好的 Na_3P 基体又可以阻止 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4/\text{Sn}$ 纳米颗粒的聚集。 $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{C}$ 负极在 50 mA g^{-1} 电流密度下具有 850 mAh g^{-1} 的高可逆比容量, 循环稳定性好。Palaniselvam等^[78]探究了电解液对 Sn_4P_3 复合物的影响, 发现醚类电解液体系比传统酯类电解液要表现出更优异的电化学性能, 得益于在醚类电解液下稳固的SEI膜和复合材料小的体积变化率(12%~14%)。需要说明的是, 将非活性元素(如Cu、Ni等)引入到合金化材料中, 虽然可以缓解体积效应, 但因其不与 Na^+ 发生合金化反应, 会降低电极整体的能量密度。相比而言, 设计均具反应活性的金属间合金化合物(如Sn-Sb和Sn-P等)更具应用前景。

3 合金化负极基钠离子全电池

由于钠资源储量丰富、分布广泛等优点, 钠离子电池有望在大规模储能和低速电动车等领域应用, 与锂离子电池形成优势互补(图8a)。高容量、高安全的合金化负极材料将会是构建高能量密度钠离子全电池的主要选择之一。近年来, 基于合金化负极的钠离子全

电池的研究发展迅速。传统的正极材料如层状氧化物、聚阴离子型化合物、普鲁士蓝类衍生物等均可以和合金化负极匹配, 构筑钠离子全电池。其中, 由于聚阴离子型正极材料结构稳定、电压平台明显成为研究较多的一类体系。图8b对比了已报道的几类合金化基钠离子全电池的容量、电压和能量密度^[19,29,36,39,49,54,62,68,75,79~86]。最近, 本课题组^[54]以微米Sb为负极, 设计了 $\text{Sb}/\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ 全电池体系, 其在2.8和3.2 V处展现了两个放电平台, 发挥出 109 mAh g^{-1} 的比容量和 277 Wh kg^{-1} 的能量密度(基于正极质量)。此外, 利用商业化微米级Sn负极在醚类电解液下稳定循环的特点, 设计组装的 $\text{Sn}/\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 钠离子全电池展现了3.2 V的高电压平台, 发挥出 253.4 Wh kg^{-1} 的能量密度(基于正负极活性物质质量), 循环180圈容量保持率达96.1%^[36]。利用3D多孔网络结构Sn/Cu一体化电极匹配 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ 正极具有高达 311.7 Wh kg^{-1} 的能量密度(基于正负极活性物质质量), 并展现出良好的电化学稳定性^[29]。高容量合金化负极材料在柔性电池器件领域也得到了关注, 目前相关研究还处于起步阶段。例如, 柔性纸状的Sb/rGO电极, 通过与柔性NVP/rGO正极匹配, 可构建柔性钠离子全电池器件, 展现出良好的可弯折特性^[51]。

钠离子全电池需要整个电池系统(正极、负极、电解液)的优化配置, 任何部分出现短板都将导致全电池性能衰减^[87,88]。我们对合金化负极基钠离子全电池的理性构筑和性能评估进行了总结和分析, 有如下4个问题需要重点考虑: (1) 正负极合理配比。合金化负极材料一般理论比容量较高, 导致在匹配过程中, 正极活性材料的质量要大于负极活性材料质量, 然而合金负极的体积变化却远大于正极, 因此电极载量的均匀性和电极厚度一致性对电池整体性能的发挥尤为重要; 另一方面, 基于安全考虑, 合金化负极的匹配容量要略高于正极, 负极的面积略大于正极, 以降低析钠产生枝晶造成的安全隐患。(2) 电解液的匹配。一般来说, 合金化负极导电性好(如Sn、Sb), 界面反应活性高, 但这易造成有机溶剂严重的还原性分解反应, 降低合金负极的首次库仑效率。电解液组成、浓度、配比等直接影响着电极的界面化学稳定性、电池库仑效率、离子扩散动力学和使用寿命。根据不同的合金化负极, 要优化合适的电解液体系, 全面评估电解液对电极和全电池性能的影响。(3) 电极预钠活化过程: 由于正负极

图 8 (a) 合金化负极材料的科学问题和解决策略以及钠离子全电池在规模化储能领域的应用示意图; (b) 典型的合金化负极基钠离子全电池的电压、容量和能量密度对比图(网络版彩图)

Figure 8 (a) Challenges and resolution strategies of alloying-type anode materials and the potential applications of alloying-type anode-based full SIBs in large-scale energy storage; (b) voltage, capacity and energy density of several typical alloying-type anode based full SIBs (color online).

材料的首圈库仑效率难以实现100%, 会造成全电池首圈钠损失, 特别是嵌钠容量较高的合金化负极材料, 更易产生较大的不可逆容量. 预钠活化过程有利于提高合金化负极材料的库仑效率, 进而提高全电池的能量密度. 目前常见的预钠活化技术主要包括电化学预钠化、正极添加剂(如 NaN_3 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$)预钠化、合金化负极表面预钠化等. (4) 钠补偿技术: 全电池充放电过程会有钠的不可逆损失, 可通过在正负极中添加“补钠

添加剂”进行钠补偿, 以确保全电池整体平衡, 循环性能的稳定. 开发正负极相容性高且简单、高效的钠补偿方法来提升全电池的能量密度具有重要的科学意义和产业化应用价值. 此外, 建立钠离子全电池综合性能评价标准是助推其商业化的关键步骤. 除了常规电化学性能评估外(如循环寿命、倍率性能、能量密度、工作电压等), 自放电、高低温耐受性、安全性、工况条件服役性能和失效机制等也需要进行合理评估. 考虑到锂离子电池和钠离子电池的工作原理相似性, 可以参考锂离子电池的评价体系, 建立适合钠离子电池的评测标准和规范.

4 总结与展望

钠离子电池凭借资源丰富、价格低廉等优势在大规模储能领域具有应用前景, 成为新型储能技术体系的一大研究热点. 合金化负极材料比容量高、嵌钠电位适宜成为构筑高比能钠离子电池的重要选择之一. 然而, 这类材料在充放电过程中存在较大的体积膨胀, 易导致材料粉化脱落, 造成循环寿命较短, 阻碍其商业化应用进程. 与碳材料复合、制备电化学活性/非活性复合材料、包覆无机/有机导电材料、合成特殊结构纳米材料、电解液协同优化等方法, 可以缓解合金化负极材料的体积膨胀, 提高电导率, 确保电极结构稳定性, 进而提高合金化负极材料的使用寿命和倍率性能(图8a). 此外, 其他电池组成(如隔膜、集流体、黏结剂等)对合金化负极电化学性能和反应动力学的影响也需要进一步研究.

尽管以上方法可在一定程度上解决合金化负极面临的问题, 但是这类负极材料在商业化实际应用过程中仍面临挑战. 例如, 如何在提升性能的同时, 减少对材料体积能量密度的损失; 如何进一步控制体积膨胀效应, 降低电池组因体积变化发生形变和电解液泄露的风险; 如何提升合金化负极材料首次库仑效率, 构筑稳定电极-电解液界面, 抑制电解液的持续分解, 提高钠离子循环利用率等. 相比而言, 电解液协同优化策略为合金负极材料整体性能的提升提供了可行途径, 其不仅可以避免复合或纳米材料制备的繁琐过程, 降低耗能, 而且通过构筑稳定SEI膜可减少电极表面副反应, 提高电极-电解液界面相容性. 此外, 通过理论计算模拟和先进表征技术相结合, 加深对合金化负

极材料的界面化学、反应动力学、微结构演变以及反应机理的理解, 将有助于指导设计高性能的电极材料。

目前, 合金化基钠离子全电池仍处于实验室阶段, 进行必要的中试放大实验, 将助推其商业化进程。此外, 正负极材料的有效匹配、电解液选择、预钠活化过程、钠补偿技术等有待进一步研究。实际应用时, 还需要对活性物质负载量、面容量、电解液用量、正

负极比例等进行优化调控。在全电池评价方面, 除电化学性能测试外, 同样需要对其价格、安全性、失效机制理解和预防、高低温耐受性、工况条件下服役性能等方面进行整体评估。相信经过学术界和工业界的不断探索, 通过更好的材料设计和电极-电解质系统优化匹配, 可以实现高比能、长寿命、高安全钠离子电池的构建, 推动其在规模化储能等领域的广泛应用。

参考文献

- Zhang N, Chen X, Yu M, Niu Z, Cheng F, Chen J. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 4203–4219
- Pan H, Hu YS, Chen L. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2338–2360
- Cao Y. *Energ Stor Sci Technol*, 2020, 9: 757–761 (in Chinese) [曹余良. 储能科学与技术, 2020, 9: 757–761]
- Usiskin R, Lu Y, Popovic J, Law M, Balaya P, Hu YS, Maier J. *Nat Rev Mater*, 2021, <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00324-w>
- Yang C, Xin S, Mai L, You Y. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2000974
- Fang Y, Xiao L, Chen Z, Ai X, Cao Y, Yang H. *Electrochem Energy Rev*, 2018, 1: 294–323
- Zhou Y, Yang Y, Jiao M, Zhou Z. *Sci Bull*, 2018, 63: 146–148
- Zhao C, Wang Q, Yao Z, Wang J, Sánchez-Lengeling B, Ding F, Qi X, Lu Y, Bai X, Li B, Li H, Aspuru-Guzik A, Huang X, Delmas C, Wagemaker M, Chen L, Hu YS. *Science*, 2020, 370: 708–711
- Guo S, Li Q, Liu P, Chen M, Zhou H. *Nat Commun*, 2017, 8: 1–9
- Jin T, Li H, Zhu K, Wang PF, Liu P, Jiao L. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 2342–2377
- Xiang X, Zhang K, Chen J. *Adv Mater*, 2015, 27: 5343–5364
- Zhang N, Liu Y, Chen C, Tao Z, Chen J. *Chin J Inorg Chem*, 2015, 31: 1739–1750 (in Chinese) [张宁, 刘永畅, 陈程成, 陶占良, 陈军. 无机化学学报, 2015, 31: 1739–1750]
- Tan H, Chen D, Rui X, Yu Y. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1808745
- Zheng SM, Tian YR, Liu YX, Wang S, Hu CQ, Wang B, Wang KM. *Rare Met*, 2021, 40: 272–289
- Chou CY, Lee M, Hwang GS. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 14843–14850
- Wang C, Wang L, Li F, Cheng F, Chen J. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702212
- Zhang N, Liu Y, Lu Y, Han X, Cheng F, Chen J. *Nano Res*, 2015, 8: 3384–3393
- Qian J, Xiong Y, Cao Y, Ai X, Yang H. *Nano Lett*, 2014, 14: 1865–1869
- Wang L, Wang C, Zhang N, Li F, Cheng F, Chen J. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 256–262
- Xu Y, Swaans E, Basak S, Zandbergen HW, Borsa DM, Mulder FM. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501436
- Zhang L, Hu X, Chen C, Guo H, Liu X, Xu G, Zhong H, Cheng S, Wu P, Meng J, Huang Y, Dou S, Liu H. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604708
- Huang S, Liu L, Zheng Y, Wang Y, Kong D, Zhang Y, Shi Y, Zhang L, Schmidt OG, Yang HY. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706637
- Chevrier VL, Ceder G. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A1011
- Shang C, Hu L, Luo D, Kempa K, Zhang Y, Zhou G, Wang X, Chen Z. *Adv Sci*, 2020, 7: 2002358
- Wang X, Fan L, Gong D, Zhu J, Zhang Q, Lu B. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1104–1111
- Lu X, Adkins ER, He Y, Zhong L, Luo L, Mao SX, Wang CM, Korgel BA. *Chem Mater*, 2016, 28: 1236–1242
- Liang JM, Zhang LJ, XiLi DG, Kang J. *Rare Met*, 2020, 39: 1005–1018
- Hu C, Hou X, Bai Z, Yun L, Zhang X, Wang N, Yang J. *Chin J Chem*, 2021, <https://doi.org/10.1002/cjoc.202100321>
- Wang L, Ni Y, Lei K, Dong H, Tian S, Li F. *ChemSusChem*, 2018, 11: 3376–3381
- Wang JW, Liu XH, Mao SX, Huang JY. *Nano Lett*, 2012, 12: 5897–5902
- Liu Y, Zhang N, Jiao L, Chen J. *Adv Mater*, 2015, 27: 6702–6707
- Palaniselvam T, Goktas M, Anothumakkool B, Sun Y, Schmuck R, Zhao L, Han B, Winter M, Adelhelm P. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1900790
- Mao M, Yan F, Cui C, Ma J, Zhang M, Wang T, Wang C. *Nano Lett*, 2017, 17: 3830–3836

- 34 Zhang B, Rousse G, Foix D, Dugas R, Corte DAD, Tarascon JM. *Adv Mater*, 2016, 28: 9824–9830
- 35 Huang J, Guo X, Du X, Lin X, Huang JQ, Tan H, Zhu Y, Zhang B. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 1550–1557
- 36 Song M, Wang C, Du D, Li F, Chen J. *Sci China Chem*, 2019, 62: 616–621
- 37 Ni J, Li L, Lu J. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 1137–1144
- 38 Sun J, Lee HW, Pasta M, Yuan H, Zheng G, Sun Y, Li Y, Cui Y. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 980–985
- 39 Liu Y, Zhang N, Liu X, Chen C, Fan LZ, Jiao L. *Energy Storage Mater*, 2017, 9: 170–178
- 40 Liu Y, Liu Q, Jian C, Cui D, Chen M, Li Z, Li T, Nilges T, He K, Jia Z, Zhou C. *Nat Commun*, 2020, 11: 1–8
- 41 Shuai H, Ge P, Hong W, Li S, Hu J, Hou H, Zou G, Ji X. *Small Methods*, 2019, 3: 1800328
- 42 Liu W, Du L, Ju S, Cheng X, Wu Q, Hu Z, Yu X. *ACS Nano*, 2021, 15: 5679–5688
- 43 Shi S, Li Z, Shen L, Yin X, Liu Y, Chang G, Wang J, Xu S, Zhang J, Zhao Y. *Energy Storage Mater*, 2020, 29: 78–83
- 44 Kong M, Song H, Zhou J. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801489
- 45 Liu W, Yuan X, Yu X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 12016–12024
- 46 Shen L, Shi S, Roy S, Yin X, Liu W, Zhao Y. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2006066
- 47 Darwiche A, Marino C, Sougrati MT, Fraise B, Stievano L, Monconduit L. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20805–20811
- 48 Liu J, Yu L, Wu C, Wen Y, Yin K, Chiang FK, Hu R, Liu J, Sun L, Gu L, Maier J, Yu Y, Zhu M. *Nano Lett*, 2017, 17: 2034–2042
- 49 Xu X, Dou Z, Gu E, Si L, Zhou X, Bao J. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 13411–13420
- 50 Jing WT, Zhang Y, Gu Y, Zhu YF, Yang CC, Jiang Q. *Matter*, 2019, 1: 720–733
- 51 Zhang W, Liu Y, Chen C, Li Z, Huang Y, Hu X. *Small*, 2015, 11: 3822–3829
- 52 Zheng XM, You JH, Fan JJ, Tu GP, Rong WQ, Li WJ, Wang YX, Tao S, Zhang PY, Zhang SY, Shen SY, Li JT, Huang L, Sun SG. *Nano Energy*, 2020, 77: 105123
- 53 Liu M, Yang Z, Shen Y, Guo S, Zhang J, Ai X, Yang H, Qian J. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 5639–5647
- 54 Bian X, Dong Y, Zhao D, Ma X, Qiu M, Xu J, Jiao L, Cheng F, Zhang N. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 3554–3562
- 55 Bodenes L, Darwiche A, Monconduit L, Martinez H. *J Power Sources*, 2015, 273: 14–24
- 56 Pfeifer K, Arnold S, Budak Ö, Luo X, Presser V, Ehrenberg H, Dsoke S. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 6092–6104
- 57 Mohan R. *Nat Chem*, 2010, 2: 336
- 58 Su D, Dou S, Wang G. *Nano Energy*, 2015, 12: 88–95
- 59 Wang L, Wang C, Li F, Cheng F, Chen J. *Chem Commun*, 2018, 54: 38–41
- 60 Cheng X, Shao R, Li D, Yang H, Wu Y, Wang B, Sun C, Jiang Y, Zhang Q, Yu Y. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2011264
- 61 Yang H, Chen LW, He F, Zhang J, Feng Y, Zhao L, Wang B, He L, Zhang Q, Yu Y. *Nano Lett*, 2020, 20: 758–767
- 62 Wang L, Voskanyan AA, Chan KY, Qin B, Li F. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 565–572
- 63 Yang H, Xu R, Yao Y, Ye S, Zhou X, Yu Y. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1809195
- 64 Zhang Y, Su Q, Xu W, Cao G, Wang Y, Pan A, Liang S. *Adv Sci*, 2019, 6: 1900162
- 65 Yuan Y, Wang C, Lei K, Li H, Li F, Chen J. *ACS Cent Sci*, 2018, 4: 1261–1265
- 66 Ellis LD, Wilkes BN, Hatchard TD, Obrovac MN. *J Electrochem Soc*, 2014, 161: A416–A421
- 67 Li Q, Xu C, Yang L, Pei K, Zhao Y, Liu X, Che R. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 7416–7426
- 68 Darwiche A, Dugas R, Fraise B, Monconduit L. *J Power Sources*, 2016, 304: 1–8
- 69 Lim YR, Shojaei F, Park K, Jung CS, Park J, Cho WI, Kang HS. *Nanoscale*, 2018, 10: 7047–7057
- 70 Guo S, Hu X, Zhou W, Liu X, Gao Y, Zhang S, Zhang K, Zhu Z, Zeng H. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 29559–29566
- 71 Webb SA, Baggetto L, Bridges CA, Veith GM. *J Power Sources*, 2014, 248: 1105–1117
- 72 Yang W, Zhang X, Tan H, Yang D, Feng Y, Rui X, Yu Y. *J Energy Chem*, 2021, 55: 557–571
- 73 Guo X, Ding Y, Xue L, Zhang L, Zhang C, Goodenough JB, Yu G. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1804649
- 74 Song K, Liu C, Mi L, Chou S, Chen W, Shen C. *Small*, 2021, 17: 1903194
- 75 Guo Q, Shao H, Zhang K, Chen G, Kong W, Feng X, Gao Y, Liu Y, Wang N, Dong C, Jiang F. *ChemElectroChem*, 2021, 8: 1–7
- 76 Guo S, Li H, Lu Y, Liu Z, Hu X. *Energy Storage Mater*, 2020, 27: 270–278
- 77 Li H, Wang J, Jiao L, Tao J, Liang J. *Acta Phys-Chim Sin*, 2019, 36: 1904017 (in Chinese) [李海霞, 王纪伟, 焦丽芳, 陶占良, 梁静. 物理化学学报, 2019, 36: 1904017]

- 78 Palaniselvam T, Mukundan C, Hasa I, Santhosha AL, Goktas M, Moon H, Rutttert M, Schmuck R, Pollok K, Langenhorst F, Winter M, Passerini S, Adelhelm P. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2004798
- 79 Niu YB, Yin YX, Guo YG. *Small*, 2019, 15: 1900233
- 80 Song H, Eom KS. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2003086
- 81 Ma W, Yin K, Gao H, Niu J, Peng Z, Zhang Z. *Nano Energy*, 2018, 54: 349–359
- 82 Fan M, Chen Y, Xie Y, Yang T, Shen X, Xu N, Yu H, Yan C. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 5019–5027
- 83 Ran L, Luo B, Gentle IR, Lin T, Sun Q, Li M, Rana MM, Wang L, Knibbe R. *ACS Nano*, 2020, 14: 8826–8837
- 84 Yang Q, Wang PF, Guo JZ, Chen ZM, Pang WL, Huang KC, Guo YG, Wu XL, Zhang JP. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 34272–34282
- 85 Li W, Ke L, Wei Y, Guo S, Gan L, Li H, Zhai T, Zhou H. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 4413–4420
- 86 Jena S, Mitra A, Das S, Das D, Agrawal S, Das K, Majumder SB, Das S. *J Alloys Compd*, 2021, 854: 157238
- 87 Liu X, Tan Y, Liu T, Wang W, Li C, Lu J, Sun Y. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1903795
- 88 Niu YB, Guo YJ, Yin YX, Zhang SY, Wang T, Wang P, Xin S, Guo YG. *Adv Mater*, 2020, 32: 2001419

Research and application of alloying-type anode materials for sodium-ion batteries

Liubin Wang, Dongdong Zhao, Junli Li, Hongqiang Wang, Ning Zhang^{*}

College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China

^{*}Corresponding author (email: ningzhang@hbu.edu.cn)

Abstract: Sodium-ion batteries (SIBs) have been regarded as a promising candidate for large-scale energy storage applications due to the material abundance, low cost, and wide distribution of sodium resources. Anode materials as a key component determine the life span and energy density of battery chemistry. Among them, alloying-type anodes with high theoretical capacity and appropriate working voltage have attracted great attention. However, the drastic volume expansion during the alloying reaction process will lead to the pulverization of active materials and their loss of electrical contact with the current collector, resulting in a rapid capacity decay. Many strategies have been proposed to prolong the lifespan of alloying anodes, including designing micro-nano structures, regulating interface chemistry, fabricating carbon-based composites, surface coating, and formulating electrolyte. In this review, we mainly summarize the recent advancements of alloying-type anode materials, discuss their remaining challenges and possible resolution strategies, and introduce typical examples of full SIBs based on alloying anodes. We hope this review will make important contributions to the development of high-performance SIBs.

Keywords: sodium-ion batteries, anode materials, alloying anode, full batteries, energy storage

doi: [10.1360/SSC-2021-0127](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0127)