



钠离子电池关键材料研究及工程化探索进展

党荣彬, 陆雅翔*, 容晓晖, 丁飞翔, 郭秋卜, 许伟良, 陈立泉, 胡勇胜*

中国科学院物理研究所, 北京 100190

* 联系人, E-mail: yxlu@iphy.ac.cn; yshu@iphy.ac.cn

2022-03-04 收稿, 2022-05-28 修回, 2022-06-01 接受, 2022-06-02 网络版发表

国家自然科学基金(51725206, 52122214, 52072403)、中国科学院战略性先导科技专项(XDA21070500)、中国科学院青年创新促进会(2020006)、国家自然科学基金国际(中英)合作研究项目(51861165201)和北京市自然科学基金(2212022)资助

摘要 “双碳”背景下, 钠离子电池因成本低廉、安全环保和性能优异等优点受到社会各界的重点关注. 低成本的钠离子电池是锂离子电池的有益补充, 并将在储能领域展现自己的独特优势, 现阶段钠离子电池正处于由实验室探索到产业化推进的关键节点. 本文简要介绍了钠离子电池的研究背景, 重点介绍了中国科学院物理研究所在钠离子电池关键材料(正极、负极和电解质)、基础理论和工程化探索方面取得的重要进展, 对钠离子电池的未来发展方向进行了展望, 以期推动钠离子电池的持续发展, 加速钠离子电池的商业化应用.

关键词 钠离子电池, 正极, 负极, 电解质, 机理研究, 工程化

近年来, 随着石油、煤炭等化石能源的不断消耗, 资源与环境问题已经成为人类社会可持续发展的主要挑战之一. 在此背景下, 大力发展如风能、太阳能等新型清洁能源是实现可持续发展的必经之路. 2020年9和12月, 习近平总书记两次向世界宣示中国推进“碳达峰、碳中和”的愿景目标; 2021年3月, 在中央财经委员会第九次会议上, 中共中央首次提出了构建以新能源为主体的新型电力系统. 一场意义重大且影响深远的能源变革正在祖国大地上悄然发生. 使用可再生能源(风能和太阳能)取代传统的化石能源发电可以有效减少碳排放, 因此大力发展可再生能源发电是实现“双碳”目标的重要路径之一. 中国科学院物理研究所陈立泉曾在2017年就提出了“电动中国”的基本构想(图1) (<https://tv.cctv.com/2020/02/29/VIDEUhAY4Pd9-xs5PBx5HdgNh200229.shtml>), 它的主要内涵有交通电动化、能源低碳化和设备智能化. 交通电动化是指以电能为动力来源的电动交通工具, 比如: 使用锂离子电

池和钠离子电池为电动汽车和电动轮船等电动交通工具提供动力来源; 设备智能化包括智慧城市、智慧乡村和智慧矿山, 它们也均需要电能得以实现; 能源低碳化包括使用风能、太阳能等新能源发电, 并以此作为“电动中国”的重要能量来源. 新能源发电虽然可以大幅减少二氧化碳的排放, 但是这些新能源具有随机性、间歇性和波动性等特点, 所以发展大规模储能对新能源的高效利用具有重要意义. 在众多储能技术中(如抽水蓄能、飞轮储能、压缩空气储能和电化学储能), 电化学储能技术中的二次电池具有易模块化、能量转换效率高、灵活便携和环境友好等优点, 被认为是最有前景的储能技术之一, 也是实现“电动中国”的重要保障.

当前锂离子电池由于较高的能量密度已经在电动汽车、便携式电子器件得到广泛应用. 但是, 锂资源在地壳中的储量较低, 全球超过一半的锂资源都分布在南美洲; 根据2021年10月22日自然资源部中国地质调

引用格式: 党荣彬, 陆雅翔, 容晓晖, 等. 钠离子电池关键材料研究及工程化探索进展. 科学通报, 2022, 67: 3546–3564

Dang R B, Lu Y X, Rong X H, et al. Research progress of key materials and engineering exploration for Na-ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 3546–3564, doi: [10.1360/TB-2022-0245](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0245)



图1 中国科学院物理研究所陈立泉提出的“电动中国”的构想(<https://tv.cctv.com/2020/02/29/VIDEUhAY4Pd9xs5PBx5HdgNh200229.shtml>)

Figure 1 The concept of Electric China proposed by Liqun Chen, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences (<https://tv.cctv.com/2020/02/29/VIDEUhAY4Pd9xs5PBx5HdgNh200229.shtml>)

查局公布的相关数据,我国锂资源储量只占全球总储量的6%左右,80%的锂资源要依赖进口;而且,碳酸锂的价格在逐年上涨,已经从2015年约5万元每吨增长到现在(2022年初)约50万元每吨(相关数据来源于Wind数据库和川财证券研究所).因此,锂离子电池受到资源储量的限制难以同时支撑电动汽车和大规模储能的发展,并且将来还存在被“卡脖子”的风险.近年来,与锂离子电池具有相似工作原理的钠离子电池,因钠资源丰富、分布广泛、成本低廉、综合性能优异和兼容锂离子电池现有生产设备等优势而得到科研和产业界的重点关注.不仅如此,如图S1所示,研究发现,钠离子电池还具有较好的功率特性、宽温度范围适应性、高安全性和无过放电问题等优势,使得钠离子电池具有低成本、长寿命、宽温区和高安全的优势,可以作为锂离子电池的有益补充^[1].同时,可逐步取代铅酸电池,有望在大规模储能、微型电动车、混合动力、农业机械、电动船、通信基站、家庭/工业储能和智能电网等多个领域快速发展,提升我国在储能技术领域的影响力并推动我国实现“碳达峰、碳中和”战略的进程.

早在20世纪70年代,钠离子电池和锂离子电池几乎被同时开展研究,后来由于锂离子电池的成功商业化推广,钠离子电池的研究有所停滞.直到2010年后,随着对可再生能源利用的大量需求以及对大规模储能技术的迫切需要,钠离子电池再次迎来了它的发展黄

金期.虽然两种电池具有相似的工作原理和电池构件,但是由于钠比锂具有更大的离子半径(1.02 vs. 0.76 Å)以及较高的电极电势(-2.71 vs. -3.04 V)等物理化学性质上的差异,我们可以借鉴但却无法完全移植锂离子电池的研究经验.钠离子电池技术的发展离不开先进电池材料的开发.组成钠离子电池的关键材料主要包括正极材料、负极材料和电解质,其中正极材料主要包括氧化物类、聚阴离子类、普鲁士蓝类和有机类正极材料;负极材料主要包括碳基、钛基、有机类和合金类等负极材料;电解质主要包括液体电解质和固体电解质体系.

中国科学院物理研究所自2011年以来致力于低成本、高安全和高性能的钠离子电池技术研发,已在核心材料方面获得专利授权40余项,部分专利获得美国、日本和欧洲联盟(简称欧盟)授权,在国际上首次提出了具有自主知识产权的Cu基层状氧化物正极材料和低成本无烟煤基负极材料.2017年,中国科学院物理研究所依托钠离子电池核心专利技术,成立了国内首家专注钠离子电池开发与制造的高新技术企业——中科海钠科技有限责任公司.随后,首次推出了钠离子电池驱动的电动自行车和微型电动车,以及全球首套100 kW h和1 MW h钠离子电池储能系统的示范应用,有序推进钠离子电池产业化进程.当前,钠离子电池的研究正逐步由实验室探索向产业化有序推进.为此,本

文回顾总结了中国科学院物理研究所过去十余年在钠离子电池研究中所做的突破性工作和经验,最后展望了钠离子电池未来可能的发展方向及研究重点,希望为钠离子电池的进一步优化发展提供有利的指引。

1 钠离子电池关键材料探索

1.1 正极材料

目前报道的钠离子电池主要包括氧化物类、聚阴离子类、普鲁士蓝类和有机类等,其中,层状氧化物正极材料具有制备方法简单、比容量和电压高等优点,是钠离子电池的主要正极材料。然而,目前层状氧化物正极材料仍然存在结构相变复杂和循环寿命短等问题,提升层状正极材料的综合性能仍是目前钠离子电池的重要研究方向。钠离子电池层状氧化物正极材料有很多种不同类型,结构通式为 Na_xMO_2 (M主要是过渡金属元素)。Delmas等人^[2]根据 MO_6 多面体中 Na^+ 的配位构型和 O^{2-} 的堆垛方式,将层状氧化物分为O3、O2、P3和P2等不同结构,O和P分别代表 Na^+ 的配位构型为八面体配位和三棱柱配位;2和3代表 O^{2-} 最少重复单元的堆垛层数。在钠离子电池层状氧化物中最常见的是P2和O3型结构,在特殊的合成条件下可以合成P3型结构的材料。聚阴离子化合物具有开放的骨架结构和优异的倍率性能,但这类材料的电子电导较差,往往需要对其进行碳包覆改性;普鲁士蓝类材料因为具有稳定的三维骨架结构而具有较好的结构稳定性和倍率性能,然而结晶水难以去除以及过渡金属的溶解问题是其实际应用的主要障碍。

1.1.1 高性价比的层状正极材料

目前发现,在钠离子层状氧化物中具有活性的元素种类很多,其中Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni和Cu等元素均可以提供电荷补偿^[3]。然而,并非所有具备电化学活性的元素都可以应用,例如,Co元素已在锂离子电池中大量使用,但其储量有限、价格昂贵,不符合低成本钠离子电池的发展要求;Ti的氧化还原电位太低,不适合作为正极材料的电荷补偿元素;V的价格高且有毒;Cr在空气中烧结制备时会出现有毒的六价化合物。因此,Mn、Fe、Ni和Cu成为可供选择的能够提供电荷补偿的主要元素。然而,由于Cu在锂离子层状氧化物中没有电化学活性,科研工作者起初没有关注该元素在钠离子层状氧化物中的应用。2014年,我们首次发现了 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 在层状氧化物 $\text{P2-Na}_{0.68}\text{Cu}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 中

的可逆氧化还原活性,且其具有较高的平均工作电压(3.7 V)^[4]。该发现表明,钠离子电池正极材料可以使用Cu元素来实现更好的性能以及更低的成本。随后,基于 $\text{Cu}^{3+/2+}$ 氧化还原反应较高的平均工作电压,进一步在 $\text{P2-Na}_{0.68}\text{Cu}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 基础上引入同样价格低廉的Fe元素,设计合成了更高比容量且空气稳定的 $\text{P2-Na}_{0.79}\text{Cu}_{0.29}\text{Fe}_{0.19}\text{Mn}_{0.23}\text{O}_2$ ^[5],其P2相晶体结构示意图如图2(a)所示,在2.5~4.2 V电压范围内可以释放约90 mA h/g的可逆比容量(图2(b))。为了进一步提高此类材料的可逆比容量,初始Na含量更高的O3型正极材料是重要的选择,通过精细调控Cu、Fe和Mn的比例以及Na含量,设计并合成了兼顾低成本、长寿命和环境友好的Cu基O3- $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ 等系列正极材料(图2(c))^[6],该材料进一步提高了Cu基正极材料的比容量,在2.5~4.05 V电压范围内表现出100 mA h/g的可逆比容量(图2(d)),且表现出较好的对空气/水稳定性和较低的体积应变。这种低成本、高性价比的Cu-Fe-Mn基正极材料是一种极具应用前景的钠离子电池正极材料,相关发明专利已在中国、美国、日本、欧盟获得授权。

为了进一步提升钠离子电池层状氧化物正极材料的能量密度,在过渡金属层中引入2个电子转移的 $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ 氧化还原电对是一种行之有效的策略;且不同于锂离子电池高镍材料中存在Li/Ni混排的问题,Na和Ni较大的离子半径差使得钠离子层状氧化物中不存在Na和Ni的互占位问题,开发高性能的含镍无钴的层状氧化物正极材料成为可能。因此,在O3- $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ 正极材料的基础上,引入 Ni^{2+} 替代材料中的 Mn^{3+} ,设计了一种新型正极材料O3- $\text{NaCu}_{1/9}\text{Ni}_{2/9}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ^[7]。该材料在2.0~4.0 V电压范围内可以提供127 mA h/g的可逆比容量和3.1 V的平均放电电压,与硬碳负极组装的钠离子全电池可以释放248 W h/kg的能量密度、93%的能量转换效率和优异的长循环稳定性。随后,受锂离子电池高比能三元正极材料($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$)的启发,我们用价格低廉的Fe元素替代有毒且昂贵的Co元素,设计并合成了一系列高镍O3- $\text{NaNi}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x=0.6/0.7/0.8$)三元正极材料^[8]。研究发现, $\text{NaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 具有最好的综合性能,在2.0~4.2 V电压范围内表现出190 mA h/g的高可逆比容量。将该材料与课题组开发的硬碳负极组装钠离子全电池,可以提供345 W h/kg的高比能量(基于正极活性物质质量计算),这种高镍材料表现出较高的储钠容量,使其同样具有较高的性价比和较好的应用前景。

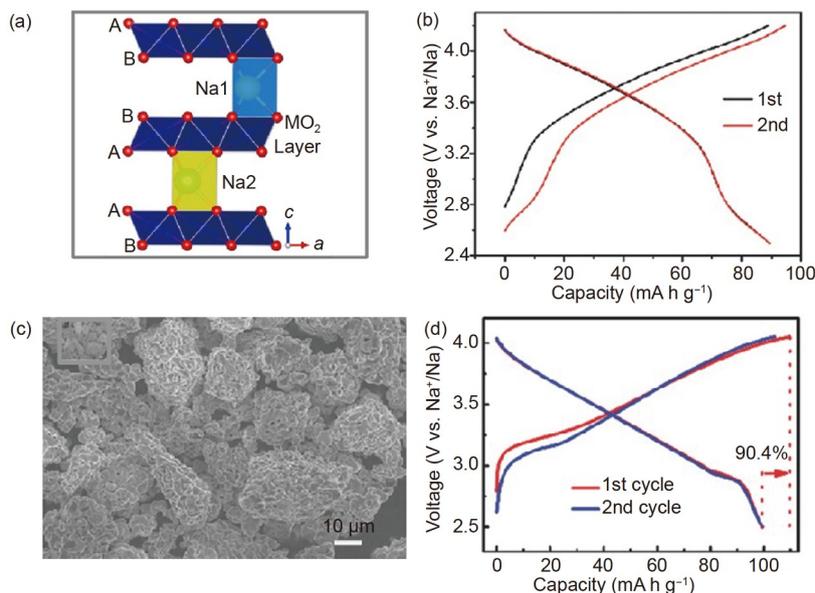


图 2 (网络版彩色)Cu-Fe-Mn基正极材料的结构、形貌和充放电曲线. P2- $\text{Na}_{0.79}\text{Cu}_{2.9}\text{Fe}_{1.9}\text{Mn}_{2.3}\text{O}_2$ 晶体结构示意图(a)和在0.1 C电流密度下充放电曲线(b)^[5], Copyright © 2015, John Wiley and Sons. O3- $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ 扫描电子显微镜图像(c)和在2.5~4.0 V电压范围充放电曲线(d)^[6], Copyright © 2015, John Wiley and Sons

Figure 2 (Color online) The structure, morphology and charge/discharge curves for Cu-Fe-Mn based cathode materials. The schematic diagram of the crystal structure (a) and charge/discharge curves at 0.1 C rate of P2- $\text{Na}_{0.79}\text{Cu}_{2.9}\text{Fe}_{1.9}\text{Mn}_{2.3}\text{O}_2$ (b)^[5], Copyright © 2015, John Wiley and Sons. The scanning electron microscope (SEM) image (c) and charge/discharge curves between 2.5 and 4.0 V (d) for O3- $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ ^[6], Copyright © 2015, John Wiley and Sons

1.1.2 晶格氧变价的层状正极材料

相比于上述传统的过渡金属变价的正极材料,在过渡金属层状氧化物中引入晶格氧的氧化还原(简称氧变价)已经被证明可以大幅提升材料的可逆比容量,近年来越来越受到科研人员的广泛关注.然而目前对晶格氧的氧化还原的活性及可逆性的理解还有待加深.在层状氧化物结构中,形成能量更高的弱键合O-2p轨道电子是诱发晶格氧变价的关键因素.受启发于锂离子电池正极材料 Li_2MnO_3 结构中局域Li-O-Li的结构配位,O的一个2p轨道和Li 2s轨道键合较弱,形成弱键合O-2p轨道电子而激发晶格氧的变价,从而表现出超过过渡金属变价提供的高比容量^[9].2016年,Goodenough研究团队^[10]首先报道了具有Na-O-Li局域结构配位的P3- $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ 正极材料,可以实现晶格氧的可逆变价而提供较高的比容量,但并没有直接证据证明晶格氧的变价过程.为了更深层次地理解该材料的电荷补偿机制,我们以该P3- $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ 为模型,首次利用中子散射技术研究了充放电过程中的氧变价行为^[11].如图3(a)所示,通过X射线和中子对分布函数(pair distribution function, PDF)发现了充电态样品层间O-O键的缩短(~2.5 Å),直接证明了晶格氧参与了电荷补偿.

另外,应用其他多种先进表征技术(X射线吸收谱、同步辐射X射线成像)研究了该材料的反应过程和机理,证实了由氧可逆变价导致材料可逆体相结构变化,并提出结构是影响氧变价可逆性的重要因素.基于对上述氧变价材料的理解,通过调整Li和Mn的比例以及Na含量,合成了具有超高可逆比容量的P2- $\text{Na}_{0.72}\text{Li}_{0.24}\text{Mn}_{0.76}\text{O}_2$ ^[12].该材料在1.5~4.5 V的电压范围内放电比容量可高达270 mA h/g(图3(b)),能量密度可达700 W h/kg,是目前已知具有最高放电比容量的钠离子电池层状氧化物正极材料.通过中子散射、同步辐射技术等先进表征手段详细研究了该材料的电荷补偿机制和结构演化过程,指出了由于氧变价机制可以在 Na^+ 脱出的过程中同时减少晶格氧上的电子数,进而可以减小层间的相互排斥和体积应变,并抑制P2-O2相变,从而实现大部分钠离子可逆地脱出和嵌入,最终达到“一石三鸟”的效果.

在对上述材料的研究中发现,通过控制不同的合成条件,可以得到组分相同但结构不同的P3和P2型 $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$.互为同分异构体的P2/P3- $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ 正极材料虽然具有相同的元素组成和元素比例,但它们却具有不同的电化学性能^[13].在金属钠半电

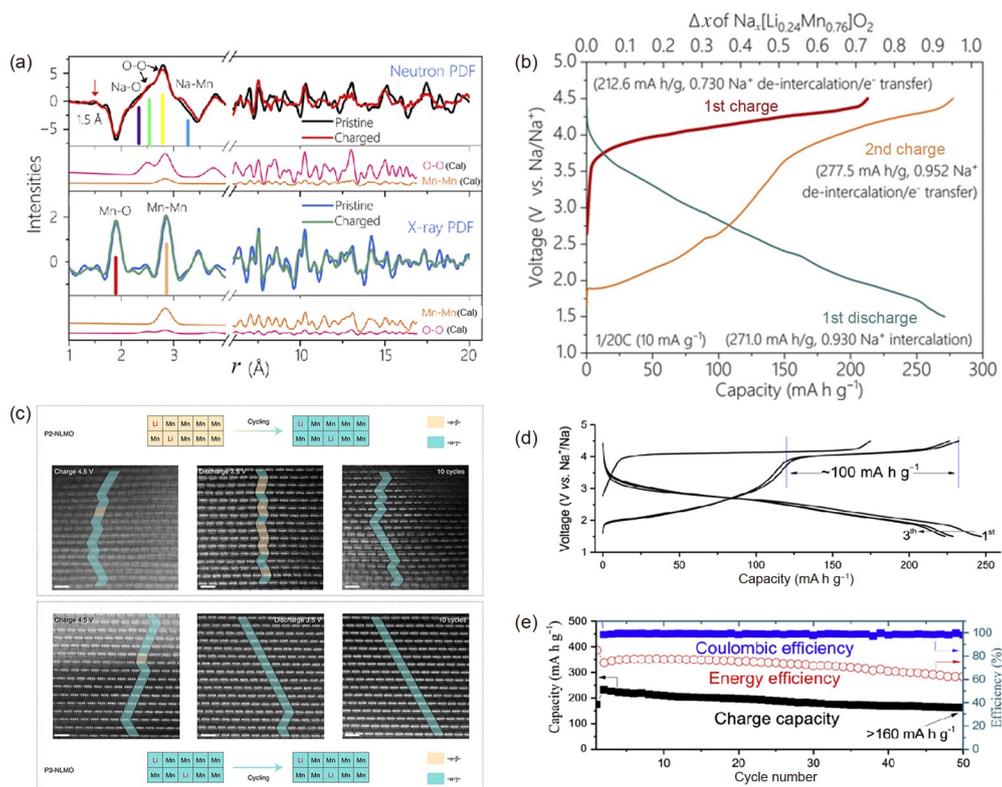


图 3 (网络版彩色)氧变价材料的分析。(a) P3-Na_{0.6}Li_{0.2}Mn_{0.8}O₂在原始和充电状态(4.5 V)下的X-射线和中子PDF对比图^[11], Copyright © 2018, Elsevier。(b) P2-Na_{0.72}Li_{0.24}Mn_{0.76}O₂在1.5~4.5 V电压范围内的充放电曲线^[12], Copyright © 2019, Elsevier。(c) P2和P3-NaLiMnO₂正极在循环过程中一维拓扑结构的演变^[13], Copyright © 2021, Springer Nature。Na_{2/3}Mg_{1/3}Ti_{1/6}Mn_{1/2}O₂正极材料在1.5~4.5 V电压范围内的充放电曲线(d)和循环性能(e)^[17], Copyright © 2019, Elsevier

Figure 3 (Color online) The analysis for oxygen-redox materials. (a) Comparison of X-ray and neutron PDF of P3-Na_{0.6}Li_{0.2}Mn_{0.8}O₂ collected at pristine and charged states (4.5 V)^[11], Copyright © 2018, Elsevier. (b) The charge/discharge curves for P2-Na_{0.72}Li_{0.24}Mn_{0.76}O₂ between 1.5 and 4.5 V voltage range^[12], Copyright © 2019, Elsevier. (c) Evolution of the one-dimensional topological structure in P2 and P3-NaLiMnO₂ cathodes on cycling^[13], Copyright © 2021, Springer Nature. The charge/discharge curves (d) and cycling performance (e) of Na_{2/3}Mg_{1/3}Ti_{1/6}Mn_{1/2}O₂ cathodes between 1.5 and 4.5 V voltage range^[17], Copyright © 2019, Elsevier

池中, 3.5~4.5 V工作电压范围内, 这两个材料虽然具有相似的可逆晶格氧的氧化还原电压平台, 但是P3-Na_{0.6}-Li_{0.2}Mn_{0.8}O₂的循环容量保持率显著高于P2-Na_{0.6}Li_{0.2}-Mn_{0.8}O₂。为了厘清影响这种性能差异的内在原因, 借助球差矫正的扫描透射电子显微镜深入研究了结构对电化学性能的影响, 首次发现了沿c轴方向拓扑序是影响材料性能的关键, P2/P3-Na_{0.6}Li_{0.2}Mn_{0.8}O₂中的过渡金属带状超晶格的排列堆积方式分别为- α - β -堆积和- α - γ -堆积。如图3(c)所示, 在P3-Na_{0.6}Li_{0.2}Mn_{0.8}O₂中, - α - γ -堆积方式在钠离子脱嵌过程中保持不变, 这种稳定的拓扑序为可逆的氧变价提供了拓扑保护; 而P2-Na_{0.6}Li_{0.2}-Mn_{0.8}O₂则不能稳定保持- α - β -堆积的拓扑特征, 在循环过程中逐渐从- α - β -堆积不可逆地转变为- α - γ -堆积, 最终导致容量衰减。该拓扑序及转变不存在于传统相及

相变定义中, 该概念为理解和设计其他高性能材料提供了启示和指引。

理解氧变价材料结构和性能之间的关系对设计高性能的氧变价材料具有重要的指导作用。高电压氧变价平台的衰减是氧变价材料性能衰减的主要原因, 所以抑制氧变价平台的衰减对提高晶格氧变价的可逆性具有重要意义。除了上述Na-O-Li结构配位可以激活氧变价以外, 研究发现, 局域Na-O-Mg的结构配位同样可以激活晶格氧的电化学活性^[14]; 并且相比于Na-O-Li结构配位, Na-O-Mg的结构配位因为没有离子迁移而抑制了氧气的产生^[15]。例如, Bruce研究团队^[16]报道了局域Na-O-Mg结构配位的Na_{2/3}[Mg_{0.28}Mn_{0.72}]O₂正极材料, 其可以实现晶格氧的可逆变价且不会出现失氧的情况, 但是该材料却表现严重的电压滞后问题, 需要进一步

的研究改性。我们通过引入具有较弱Ti-O杂化的Ti⁴⁺，设计合成了P2-Na_{2/3}Mg_{1/3}Ti_{1/6}Mn_{1/2}O₂正极材料^[17]。如图3(d), (e)所示，该材料表现出较高的初始充放电容量和较小的电压滞后现象，首周充电曲线有一个4.1 V左右的电压平台，且在后续的循环中，这个电压平台仍然保留了大约100 mA h/g的容量。研究表明，Ti取代使得电子更倾向于分布在O²⁻附近，降低了原始结构中Mg和Mn在过渡金属层的有序排布，稳定了在~4.1 V的氧变价平台，进一步提高了钠离子在脱出和嵌入过程中的结构稳定性。

1.1.3 稳定相转变的层状正极材料

层状氧化物正极材料在充放电过程中通常会经历一些复杂的相变过程，在一定程度上导致电池能量密度和循环寿命的衰减。这是由于在充电过程(脱钠)中，Na⁺对过渡金属层的屏蔽作用逐渐减弱，层间O²⁻之间的排斥力逐渐增大，导致过渡金属层发生滑移而发生相转变，进而降低了材料的循环稳定性。

“高熵氧化物”作为一种新型化合物，因具有独特的性能特点(通常是一些仅具有一种或几种主要元素的常规材料而无法实现的)而广受科学界关注^[18,19]。我们首次将“高熵”概念引入钠离子电池层状氧化物，如图S2(a)所示，成功合成了O3-NaNi_{0.12}Cu_{0.12}Mg_{0.12}Fe_{0.15}Co_{0.15}Mn_{0.1}Ti_{0.1}Sn_{0.1}Sb_{0.04}O₂作为新型钠离子电池正极材料^[20]。研究发现，该高熵正极中多重组分的过渡金属离子可以调节钠离子嵌入/脱出过程中的局部结构，在充放电过程中表现为高度可逆的O3'⇌P3转变，且这种转变与已报道的O3型层状正极材料相比大大延迟，O3'相下拥有60%的可逆比容量(图S2(b), (c))，并表现出优异的倍率和循环性能，5 C电流密度下仍有80%的容量保持，循环500圈后容量保持率为83%。这种“高熵”层状氧化物的设计为其他高性能钠离子电池电极材料的设计提供了新见解。

P2型层状氧化物因为开放的三棱柱扩散通道而具有更好的Na⁺扩散动力学。然而，通常情况下P2型层状氧化物的初始钠含量较低(x=0.67)，较低的初始钠含量不但使得首周充电容量较低，还会随着Na⁺脱出导致过渡金属层的滑移而发生P2-O2的相变，降低材料的循环稳定性。相反，如果在充放电过程中保持层间钠含量充足，则P2结构会保持相对稳定。基于此，设计制备了高钠含量P2-Na_{45/54}Li_{4/54}Ni_{16/54}Mn_{34/54}O₂正极材料^[21]，并系统研究了钠含量对材料结构和性能的影响。研究表明，在P2相结构中引入高含量的Na⁺，会降低结构中过渡金

属离子的平均价态，促使结构中低氧化态的活性过渡金属向其高价态转变，实现更高的比容量。该材料在2.0~4.0 V的电压范围内，实现了Ni²⁺到Ni⁴⁺的电子转移，展示出~100 mA h/g的可逆容量。此外，在脱钠过程中，P2相结构中大量的钠离子能够在很大程度上保持结构的稳定性，该材料在充电过程中并没有出现P相到O相的转变(图S2(c))。高钠含量P2型正极材料为其他高性能正极材料的设计提供了新思路。

1.1.4 聚阴离子类和普鲁士蓝类正极材料

除了层状氧化物之外，磷酸盐类化合物因具有较好的稳定性和较高的工作电压，是目前研究最多的一类聚阴离子化合物，表现出良好的应用前景。其中，NASICON(Na super ionic conductor)型Na₃M₂(PO₄)₃因具有较高的离子电导，被用于电解质材料。如果过渡金属可以在充放电过程中提供电荷补偿，也可以作为电极材料。其中Na₃V₂(PO₄)₃因可以实现可逆V⁴⁺/V³⁺氧化还原反应而成为钠离子电池正极材料之一。然而，电子电导率较低是影响该材料电化学性能的主要原因，在材料表面包覆导电碳材料是提高其电子电导的主要方式。我们发展了简单的一步固相法，制备出均匀碳包覆的Na₃V₂(PO₄)₃-4%C^[22]，大幅提高了材料的库仑效率(首周库仑效率(initial Coulombic efficiency, ICE)高达98.7%，后续每周在99.5%以上)和循环稳定性(80周后容量保持率为93%)。随后，用非毒性且资源丰富的过渡金属离子替代部分或全部的钒离子，设计合成了一系列NASICON型结构的磷酸盐正极材料。2016年，Goodenough研究团队^[23]合成并研究了Na₃MnTi(PO₄)₃的电化学性能，Na₃MnTi(PO₄)₃在2.5~4.2 V电压范围内首周可逆容量为80 mA h/g。氟化聚阴离子化合物由于F⁻更强的诱导效应而比相应的磷酸盐材料表现出更高的工作电压，我们利用一种无溶剂机械化学方案，原位合成制造钒氟磷酸钠^[24]。受益于合成过程中获得的纳米结晶特征和额外的钠储存位点，所制备的碳包覆Na₃(VOPO₄)₂F纳米复合材料在0.1 C时的容量为142 mA h/g。此外，使用2 kg的产品进行了规模化合成，并在26650圆柱电池证明电化学性能。最近，Wu研究团队^[25]设计了高熵氟化磷酸盐Na₃V_{1.9}(Ca,Mg,Al,Cr,Mn)_{0.1}(PO₄)₂F₃(HE-NVPF)正极材料，其可以表现出3.81 V的平均工作电压和445.5 W h/kg的能量密度等优异的电化学性能。除了磷酸盐材料电子电导低影响其电化学性能以外，其压实密度较低而造成该材料的体积能量密度偏低也是该材料实际应用的主要障碍之一。

铁氰化物结构的 $A_xM[Fe(CN)_6]_{1-y}\cdot nH_2O$ (MFe-PBA)由于结构稳定和易合成等优点,是主要被研究的一类普鲁士蓝正极材料.这类材料具有较高的工作电势(2.7~3.8 V vs. Na^+/Na ,取决于不同的 M^{n+} 对 $Fe^{3+/2+}$ 的诱导能力)和三维稳定的框架结构,最多可以实现2个 Na^+ 的可逆脱嵌,提供大于150 mA h/g的比容量.但是,由于 $Fe(CN)_6$ 空位和晶格水分子的原因,此类材料存在效率低、倍率差和循环不稳定等缺点.2012年,Goodenough研究团队^[26]通过快速沉淀反应制备了 $NaFe[Fe(CN)_6]$ 正极材料,首周可逆容量约120 mA h/g,但库仑效率仅为67%;且由于晶格水分子的氧化分解,长循环不稳定.如果M为Mn元素,就可以得到同样具有应用前景且成本低廉的 $A_xMn[Fe(CN)_6]$ ^[27],且其电化学性能同样受到晶格水的影响.如图S3所示,在2.0~4.0 V电压范围内,含水相有两个电压平台,首周可逆容量约为135 mA h/g;相比之下,除水相表现出一个电压平台,更高的可逆容量(150 mA h/g)和更低的极化电压(100 vs. 300 mV).由此可见,晶格水对普鲁士蓝材料的电化学性能有着重要影响.

1.2 负极材料

负极材料的研究对钠离子电池的成功应用也具有十分重要的意义.例如,石墨负极的成功开发推动了锂离子电池的商业化进程.然而,石墨负极在碳酸酯电解液中几乎不具备储钠能力,因此对负极材料的研发面临着巨大的挑战.理想的钠离子电池负极材料应当尽量满足工作电压低、比容量高、结构稳定(体积形变小)、首周库仑效率高、压实密度高、电子和离子电导率高、空气稳定、成本低廉和安全无毒等特点.目前已经报道的钠离子电池负极材料主要包括碳基、钛基、有机类和合金类负极材料等^[28].

1.2.1 无定形碳负极材料

无定形碳负极材料(包括硬碳和软碳)因资源丰富、结构多样、综合性能优异,被认为是最有应用前景的钠离子电池负极材料.中国科学院物理研究所一直致力于开发低成本和高性能的无定形碳基负极材料,开展了大量的原创性工作,并取得一系列研究成果.

考虑到生物质前驱体具有来源广泛和结构多样等优点,我们首先利用蔗糖^[29]和棉花^[30]为碳源,制备获得了形状规则的硬碳微球和硬碳微管两种碳材料,并首次系统研究了碳化温度对硬碳微结构以及储钠性能的影响.结果发现,随温度升高,斜坡区容量下降,平台区

容量增加.利用恒电流间歇滴定技术(galvanostatic intermittent titration technique, GITT),我们进一步说明了电化学曲线平台部分较低的钠离子扩散系数是限制硬碳倍率性能的主要原因.随后,以夏威夷果壳为前驱体制备的碳负极材料为模型^[31],我们发现,硬碳负极接近0 V的平台容量很容易因极化而被低估,提出利用过放电后在0 V以下出现的“v”形尖峰判断碳负极的真实比容量.此外,还选取具备管状结构的杨木^[32]作为前驱体制备硬碳负极材料,发现将碳负极极片面密度提高到工业级后,全电池依然可以在2 C倍率下稳定循环.虽然利用生物质碳源所制备的硬碳负极材料具有较高的储钠容量(>300 mA h/g),但因前驱体成本高、产碳率低而降低了碳负极的性价比.基于此,我们首次提出采用成本低廉和产碳率高(~90%)的无烟煤作为前驱体,通过简单粉碎和一步碳化的方法得到了一种储钠性能优异的软碳负极材料^[33].如图4(a)所示,通过控制裂解条件进而调控其微观结构,得到软碳负极的储钠容量达到220 mA h/g,其首周库仑效率为83%,并表现出优异的循环稳定性.值得注意的是,此类无定形碳负极材料具有最高的性价比,且制备工艺非常简单,已具备了实用化条件.虽然无烟煤基碳负极材料具有最高的性价比,但其储钠容量仍低于目前报道的生物质基碳负极的储钠容量.通过对各种碳源前驱体进行调研发现,成本低廉和产碳率较高的沥青也是一种理想的碳源前驱体,但其在高温碳化过程中容易石墨化,形成高度有序的碳层结构,不利于钠离子的存储,储钠容量仅有94 mA h/g.为了解决这一问题,我们提出了将低成本的沥青软碳前驱体和高性能的木质素硬碳前驱体有机结合起来的策略^[34],通过这种复合的方式,将储钠容量提升到254 mA h/g,首周库仑效率高达82%,倍率性能良好.之后,在不引入硬碳前驱体的情况下,提出新型预氧化策略,在沥青中引入氧原子产生交联结构以抑制沥青在高温碳化过程中的熔化^[35],阻碍碳原子的有序重排,同时高温过程中释放出的气体小分子如CO、CO₂等会进一步改变碳材料的微结构,起到双重调控的作用,将储钠容量提升到300 mA h/g(图4(b)).根据此工作,进一步发现,沥青有序化的本质是高温碳化过程中发生熔融,提出一种原位 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 固化策略^[36],将沥青的熔融态碳化过程转变为固态碳化过程,同样实现了抑制沥青石墨化和提升储钠容量的目的(图4(c)).

上述高能量密度碳负极的储钠曲线一般由高电位

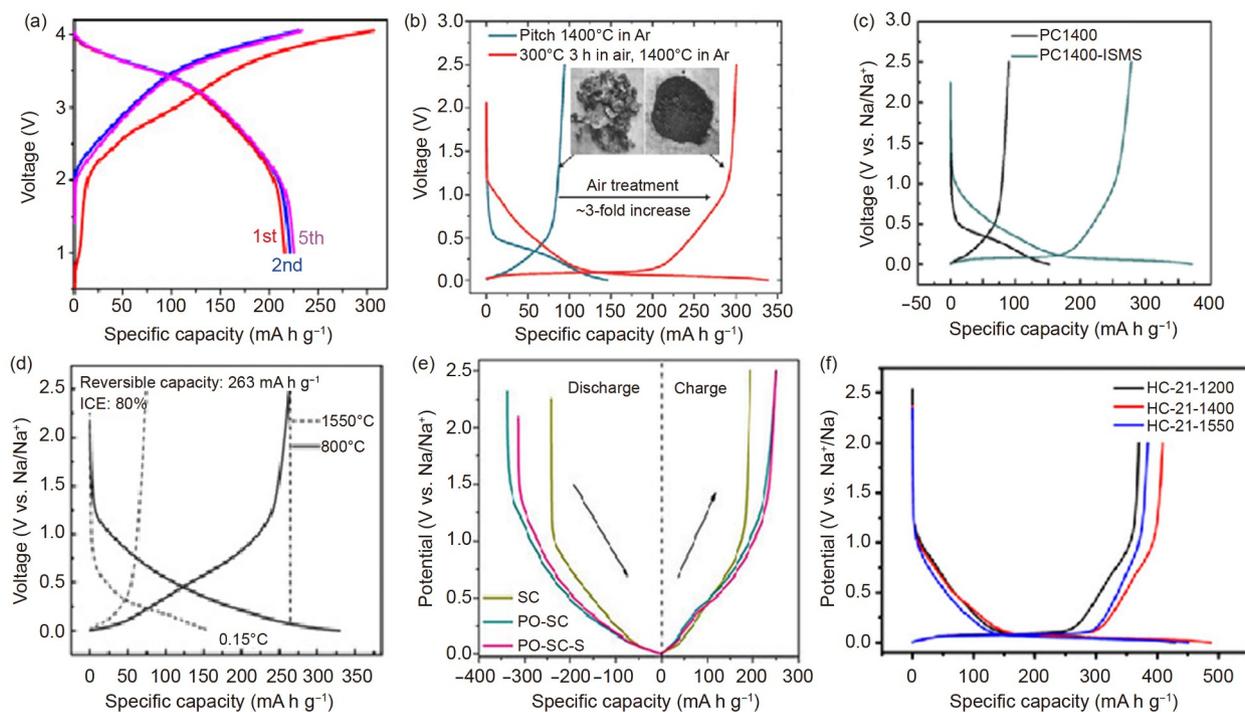


图 4 (网络版彩色)硬碳负极材料的电化学性能。(a) 热解无烟煤负极匹配 $\text{Na}_{0.9}[\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}]\text{O}_2$ 正极全电池的充放电曲线^[33], Copyright © 2016, Elsevier. (b) 直接碳化和预氧化策略调控沥青基碳材料负极的首周充放电曲线^[35], Copyright © 2018, John Wiley and Sons. (c) 沥青1400°C碳化(PC1400)和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性沥青碳化(PC1400-ISMS)的首周充放电曲线对比^[36], Copyright © 2020, Elsevier. (d) 高温1550°C碳化沥青和低温800°C碳化沥青的充放电曲线^[37], Copyright © 2019, John Wiley and Sons. (e) “斜坡型”碳负极材料的首周充放电曲线^[38], Copyright © 2022, John Wiley and Sons. (f) 酚醛树脂为前驱体的碳负极材料的充放电曲线^[40], Copyright © 2019, American Chemical Society

Figure 4 (Color online) The electrochemical performance for hard carbon anode materials. (a) The charge/discharge curves of Na-ion full cells using pyrolyzed anthracite anode and $\text{Na}_{0.9}[\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}]\text{O}_2$ cathode^[33], Copyright © 2016, Elsevier. (b) The initial discharge/charge curves for carbonized pristine pitch and carbonized pre-oxidation pitch anodes^[35], Copyright © 2018, John Wiley and Sons. (c) The initial discharge/charge curves for carbonized pitch at 1400°C and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ modified carbonized pitch anodes (PC1400-ISMS)^[36], Copyright © 2020, Elsevier. (d) The discharge/charge curves for carbonized pitch at 1550 and 800°C anodes^[37], Copyright © 2019, John Wiley and Sons. (e) Initial galvanostatic discharge/charge profiles of “slope-dominated” carbon anodes^[38], Copyright © 2022, John Wiley and Sons. (f) The discharge/charge profiles of carbon anodes made from phenol-formaldehyde resin^[40], Copyright © 2019, American Chemical Society

的“斜坡”和低电位的“平台”组成,然而平台区钠离子扩散的动力学缓慢,不利于碳负极材料功率密度的提升,且由此引发的析钠现象存在一定安全隐患.因此,开发高“斜坡”储钠容量的碳负极材料对钠离子电池功率密度和安全性能的提升具有重要意义.针对通常使用的高温碳化法,反其道而行之,将沥青直接在低温(800°C)下碳化,产生更多随机分布的短小碳层和提升杂原子浓度,增加了沥青基碳材料的缺陷度,进而提高了碳负极材料斜坡区的储钠容量(图4(d)),与 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 匹配的钠离子全电池表现出较高的倍率性能(6 C倍率下的可逆容量为0.15 C下的75%)^[37].在此基础上,通过P/O杂原子共掺杂调节碳层间距、增加表面缺陷而促进 Na^+ 吸附和表面赝电容以提高“斜坡”容量,并通过二次碳化策略去除C-O和 PO_3^- 不可逆官能团,同

时保留C=O、 $\text{PO}_2^{3-}/\text{PO}_4^{3-}$ 可逆构型,获得了兼具高斜坡容量(~250 mA h/g)、高首效(~80%)(图4(e))和优异倍率性能的碳负极材料,为高功率和高安全钠离子电池的发展提供了指导^[38].

上述沥青基碳负极的储钠容量虽然有了大幅提升,但仍然低于石墨的储锂容量(~372 mA h/g),进一步提升碳负极的储钠容量对钠离子电池能量密度的提升具有重要作用.我们首先选取产碳率较高的木炭为前驱体,通过酸洗与高温碳化(1900°C)合成了蜂窝状结构的碳负极材料^[39].该碳材料显示出混合的无定形和石墨化结构,且石墨层相互交联产生了具有蜂窝结构的闭合孔隙,将碳负极材料的储钠容量提升至400 mA h/g.其中,平台区贡献了大约85%(>330 mA h/g)的可逆容量,与层状 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ 氧化物正极匹配的

全电池表现出~240 W h/kg的能量密度。在此工作启发下,我们提出一种基于绿色化学调控的方法,利用酚醛树脂作为前驱体,乙醇为造孔剂^[40],通过控制两者相对含量对酚醛树脂基体中的孔隙含量进行精确的化学调控,并在高温过程中逐步将开孔闭合,将储钠容量提升至410 mA h/g(图4(f)).该负极与O3-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}正极材料组装钠离子全电池,表现出83%的高首周库仑效率和300 W h/kg的能量密度,为高比能钠离子电池的研发打下了坚实的基础。

表1总结了上述所提及的碳材料的电化学性能(首周可逆容量及库仑效率和循环性能)。首周库仑效率(ICE)是钠离子电池非常重要的指标,它决定着电池后续循环的比容量。要想有效提高碳负极材料的ICE,首先需要理解导致ICE低的原因,主要包含以下3个方面:(1)首周充放电过程中,电解液的分解以及固体电解质界面膜(solid electrolyte interface, SEI)的生成;(2)Na⁺和缺陷位点、官能团的副反应;(3)石墨片层内的一些不可逆的Na⁺陷阱,阻碍了Na⁺的可逆脱嵌。深入理解上述造成ICE低的原因,对指导与正确优化负极和电解液是非常重要的。关于如何提高碳负极材料的ICE,可以从以下几个方面考虑:(1)材料结构设计,如减小材料的比表面积和缺陷位点可以减小SEI的生成,可以通过提高碳化温度、材料表面包覆或封锁开孔,以及在材料表面人工生长SEI等方式来实现。(2)除了与SEI的生成有关而造成的低ICE之外,一些官能团也会与Na⁺发生不可逆的副反应而降低ICE,例如C=O表现出较高的可逆容量,而C-O和COOH则会和Na⁺发生不可逆的副反

应,因此选择合适的官能团对有效提高ICE也具有重要意义。

1.2.2 钛基负极材料

除了碳基负极材料,由于Ti⁴⁺/Ti³⁺较低的氧化还原电势,钛基负极材料也是一类有前景的钠离子电池负极材料。在锂离子电池中,具有尖晶石结构的Li₄Ti₅O₁₂是一种具有两相反应且零应变的合适负极材料,这种较低的两相体积变化(~0.2%)保证了其具有循环数千周的长循环稳定性^[41]。然而对于钠离子电池,还很少有具有零应变特性的氧化物负极材料的报道。在过渡金属层中引入低价态的元素可以提升Ti的价态,考虑到Li⁺和Ti⁴⁺具有相似的离子半径,我们设计并探究了P2-Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O₂钛基负极材料的储钠性能^[42]。理论计算和实验结果均表明,该材料具有较高的钠离子扩散速率(~10⁻¹⁰ cm²/s)和较小的体积形变(ΔV=0.77%);电化学性能测试表明,该材料表现出116 mA h/g的可逆比容量和0.75 V的储钠电位,与碳基材料相比,这种较高的储钠电位有效避免了钠枝晶的生成而提高了电池的安全性。并且,不同于其他P2相材料容易发生P2-O2相转变,该材料表现出一个准单相的电化学储钠行为。这些特性使其表现出优异的长循环稳定性,1200周后容量保持率为75%,平均每周的容量衰减仅为0.02%。这种钠离子扩散速率快且结构稳定(零应变)的负极材料适用于高功率要求的钠离子电池应用场景。

1.2.3 有机负极材料

与无机负极材料相比,有机负极材料的特点是成本低廉且结构多样,主要分为羰基化合物、席夫碱化

表1 文中所涉及的碳基负极材料的首周可逆容量、首周库仑效率和循环性能对比

Table 1 Comparison of initial reversible capacity, ICE and cycling performance of carbon-based anode materials involved in this paper

碳负极材料(不同碳源)	首周可逆容量(mA h/g)	首周库仑效率(%)	循环性能	参考文献
蔗糖	314	83.2	0.1 C循环100周后容量保持率93%	[29]
棉花	315	83	0.1 C循环100周后容量保持率97%	[30]
夏威夷果壳	314	91.4	1 C循环1300圈容量保持率70%(全电池)	[31]
杨木	330	88.3	0.1 C循环100周容量保持率97%	[32]
无烟煤	222	81	0.2 C循环600周容量保持率89%	[33]
沥青+木质素(1:1)	254	82	0.1 C循环150周容量保持率89%	[34]
沥青(预氧化)	300.6	88.6	0.1 C循环200周容量保持率93.1%	[35]
沥青(Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O改性)	277.8	80.2	0.1 C循环200周容量保持率98%	[36]
沥青(低温合成)	263	80	1.5 C循环500周容量保持率70%	[37]
木炭	400	80	0.1 C循环50周容量保持率91.5%	[38]
酚醛树脂	410	84	0.1 C循环40周容量保持率93%	[39]

合物、有机自由基化合物和有机硫化物四类。

羰基化合物中的共轭羰基化合物来源丰富、结构多样和比容量高。其中,对苯二甲酸钠($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$)是钠离子电池有机负极材料。我们报道了 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 作为钠离子电池负极材料^[43],其在0.1 C倍率和0.1~2 V的电压范围内表现出250 mA h/g的可逆比容量和0.25 V储钠电位。我们对其做了 Al_2O_3 的原子层沉积包覆改性,大幅提高了材料的首周库仑效率、倍率性能和循环性能。对醌类化合物也是一种具有电化学活性的有机羰基化合物,我们利用 NaOH 与 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ 在室温下直接反应制备出钠离子电池有机负极材料 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ ^[44],该材料在0.1 C电流密度下的首周可逆比容量为265 mA h/g,首周库仑效率为91.9%,平均储钠电位高于1 V,有效避免了低电位下SEI膜的生成。然而,这种材料由于电子电导率较低和易溶于有机电解液中,致使循环稳定性较差,尚需优化改进。

1.2.4 合金类和转化型负极材料

合金类材料,由于其储钠比容量较高、反应电极电势相对低的特点受到了广泛的关注,是未来发展高容量负极的重要选择。然而,此类材料也存在一些严重的问题,即反应动力学较差,且脱嵌钠前后体积变化巨大,导致材料分化和集流体失去点接触,比容量快速衰减,所以目前此类材料实际应用存在较大困难。因此,解决合金类负极材料较大的体积变化是其面临的关键问题。可以与金属钠形成合金的负极材料有In、Si、Sn、Pb、P、As、Sb和Bi,但考虑到钠化动力学、反应电位、钠化产物、环境污染、材料毒性和原子质量等因素,实际上研究较多的合金类负极材料主要有Sn、Sb和P。

Sn合金材料由于储钠理论比容量较高、合适的嵌钠电位和成本低廉等优势,是研究较为广泛的一类合金材料。但是Na-Sn合金化的过程较为复杂,很多中间相难以直接表征,且其动力学性能受到材料形貌结构的影响较大,所以关于其反应机理目前尚无定论。总的来说,由于循环前后较大的体积变化(420%)而造成循环稳定性较差是Sn合金负极的主要障碍^[45]。另外,每个Sb原子可以与3个Na结合形成立方或六方合金 Na_3Sb ,理论比容量可以达到660 mA h/g,钠化电位在0.52 V^[46];Sb作为钠离子电池合金负极材料也具有很高的研究价值。白磷和黑磷由于具有剧毒和反应活性低不适合储钠,最稳定且已有商品化的红磷最适合作为储钠负极,其可与Na形成 Na_3P 化合物,理论比容量高达

2594 mA h/g,钠化电位在0.4 V左右^[47]。然而,红磷的导电性极差以及循环前后巨大的体积变化严重限制了其在钠离子电池中的实际应用。合金类负极材料较大的体积膨胀会带来一系列问题,如颗粒粉化、SEI的不稳定、持续消耗 Na^+ 和电解液,造成快速的容量衰减。因此,通过各种直接或间接的方法来缓解其体积膨胀,进一步提高其储钠特性,是其被实际应用的前提条件。

1.3 电解质材料

电解质作为二次电池的重要组成部分,是连接正极和负极的桥梁,在正负极之间起到传输离子的作用,对电池的 electrochemical 性能及安全性起到至关重要的作用。钠离子电池电解质分为液体电解质和固体电解质两类。

1.3.1 液体电解质

液体电解质又称电解液,主要由溶剂、溶质和添加剂构成,并共同决定电解液的性质。一般来说,钠离子电池电解液需要满足以下特征:离子电导率高、液程(液态温度范围)宽、化学/电化学稳定性好、热稳定性好、成本低廉和环境友好等特点。

电解液是提供离子传输的介质,对电池性能起到决定性作用。2013年,我们首次提出了“solvent-in-salt”高盐浓度电解液^[48],通过提高电解质的浓度抑制锂电池中多硫离子的溶解,这种双功能性金属锂基高盐浓度电解质同时解决了多硫离子溶解和锂负极稳定性问题。受启发于这种有机高盐浓度电解液的成功探索,我们在 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_{0.66}[\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}]\text{O}_2$ 构成的水系钠离子电池中开展“water-in-salt(WiS)”高盐浓度电解液研究^[49],首次证明可以在“WiS”高盐浓度电解液中形成导 Na^+ 的SEI,将全电池的 electrochemical 窗口扩展到2.5 V。之后,我们报道了一类新的惰性阳离子辅助(IC-WiS)电解质,其中包含四乙基铵(TEA^+)惰性阳离子^[50]。超高浓度(31 mol/kg)的IC-WiS电解质表现出3.3 V的宽 electrochemical 窗口,还抑制了正极材料中过渡金属的溶解问题。利用 NaTiOPO_4 负极、普鲁士蓝 $\text{Na}_{1.88}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.97} \cdot 1.35 \text{H}_2\text{O}$ 正极和该电解液构建水系钠离子全电池,可以提供1.74 V的平均电压和71 W h/kg的能量密度。

提升电解液浓度已被证明是提升 electrochemical 性能的有效策略。由于 Na^+ 相比于 Li^+ 具有较小的Stokes半径和去溶剂化能,因此理论上采用低盐浓度的电解液也可以得到足够的动力学性能。基于此,我们反其道而行之,通过降低钠盐浓度,即提高溶剂和钠盐的比例,提出了0.3 mol/L $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{PC}$ (体积比1:1)超低浓度电解

液^[51]. 这种超低浓度电解液使溶剂分子充分占据 Na^+ 溶剂化鞘层, 得益于电解液的低黏度和在正极侧与负极侧获得有机物含量更高的正极电解质界面层(cathode electrolyte interface, CEI)和SEI, 电池工作温度窗口得到明显拓宽. 此外, 由于 PF_6^- 的浓度降低, 电极表面副反应的分解产物HF也明显减小, 使得该类超低浓度电解液表现出更优异的循环稳定性和首周库仑效率. 由于盐的成本是溶剂的10倍以上, 这种低盐浓度的电解液可以进一步降低钠离子电池的成本, 为低成本、高性能钠离子电池的开发提供新思路.

1.3.2 固体电解质

钠离子电池有机电解液中易挥发、易燃烧的有机溶剂在电池使用过程中存在安全隐患, 而固体电解质没有以上缺点, 因此用固体电解质替换传统的有机电解液可以进一步提高电池的安全性. 针对固态钠离子电池所存在的问题, 未来的研究重点分为两部分: 一是继续优化现有固体电解质并开发新型固体电解质, 进一步提升固体电解质的离子电导率和稳定性; 二是对固态电池中遇到的界面问题提出行之有效的解决方案.

NASICON型 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$)快离子导体具有可供 Na^+ 传输的三维通道; 对于未掺杂其他元素的NASICON, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 的离子电导率为 6.7×10^{-4} S/cm. 为了进一步提升NASICON固体电解质的钠离子电导率, 对其进行元素掺杂改性是有效的方式之一. 基于此, 我们对NASICON进行La元素掺杂改性研究^[52], 结合变温电化学阻抗谱和扫描透射电子显微镜分析, 结果表明, La的引入改善了晶界的离子传输, 将改性材料的室温离子电导率提高到 3.4×10^{-3} S/cm. 除了La掺杂之外, 最近的研究表明, Mg的掺杂也可以将NASICON的离子室温电导率大幅提高到 3.54×10^{-3} S/cm^[53]. 随后, 为了进一步提高NASICON固体电解质的电导率, 将NaF添加到前驱体中以原位形成玻璃陶瓷复合电解质, 进而提高NASICON型材料的离子电导率^[54], X-射线光电子能谱和固体核磁共振进一步定性与定量证实了Na-Si-P-O-F玻璃相的形成. $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{12}-0.5\text{NaF}$ 在室温下表现出较高的电导率(3.6×10^{-3} S/cm)和较低的活化能(0.25 eV). 以上结果表明, 通过对NASICON引入其他元素, 进而改变晶体局域结构和晶界处离子传导可以明显提升离子电导率.

聚合物电解质由于柔韧性好、易加工、界面可控和耐受性好等优点, 也是一类有前景的固体电解质选择. 然而, 其离子电导率比无机固体电解质低. 在众多

聚合物电解质中, 聚环氧乙烷(PEO)基固体电解质由于密度小、黏弹性好和易成膜等特点而受到广泛的研究关注. 针对传统溶液浇铸法制备的聚合物固体电解质在充电过程中存在由于残留溶剂而产生严重副反应的问题, 我们提出了通过化学反应原位去除固体聚合物电解质中残余自由溶剂分子的方法^[55], 将残留的游离溶剂转化为电化学惰性化合物, 从而避免界面副反应的发生. 引入 Al_2O_3 纳米颗粒可以吸收水解产物HF并形成电化学中间体 $\text{AlF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 将其与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极、金属Na负极组装成固态钠电池, 可逆容量为110 mA h/g, 首周库仑效率高达93.8%, 在1 C倍率下循环2000周容量保持率为92.8%(图5(a)); 金属钠的对称电池在 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下可稳定循环800 h(图5(b)). 此外, 水作为溶剂实现了PEO固体电解质绿色、无污染的制备.

除了对固体电解质本身高性能的追求之外, 固态电池中的界面问题也对其电化学性能有着至关重要的影响. 固态电池中, 电解质与电极之间为固-固接触, 使得界面阻抗变高, 进而离子传输变差. 这种问题对刚性的无机氧化物固体电解质尤为突出, 同时固态电池中还存在界面的化学以及电化学相容性等问题. 在正极

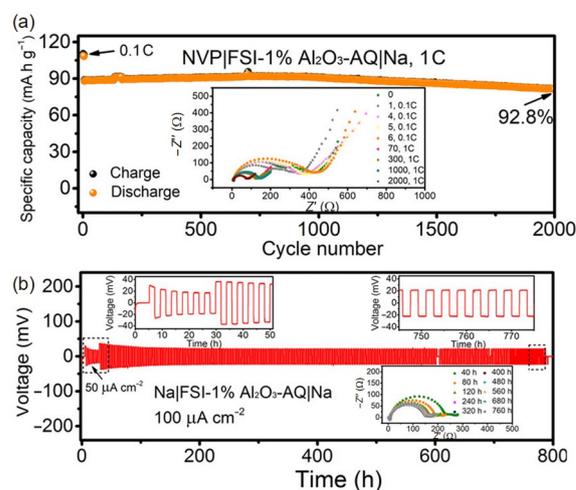


图5 (网络版彩色)改性PEO固体电解质的性能^[55]. (a) Na | PEO | $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 固态电池在1 C倍率下的循环性能及循环过程中的交流阻抗谱(内插图); (b) Na | Na对称电池在电流密度为 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下的循环性能及循环过程中的交流阻抗谱(内插图). Copyright © 2019, American Chemical Society

Figure 5 (Color online) The performance of modified PEO solid-state electrolyte^[55]. (a) Cycling performance of Na | PEO | $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ solid-state sodium batteries at the rate of 1 C and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) during the cycling process (inset); (b) cycling performance of the Na | Na symmetric cell at a current density of $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and EIS during the cycling process (inset). Copyright © 2019, American Chemical Society

与固体电解质界面处添加界面润湿剂是改善界面问题行之有效的方式。为此,我们提出将活性材料 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 、Super P与离子液体 PY_{14}FSI 三者混合^[56],制成牙膏状的电极涂敷于 $\text{Na-beta-Al}_2\text{O}_3$ 上,它可以黏附在固体电解质颗粒上,并在电池工作过程中保持界面湿润。引入的混合导电网络扩大了固体颗粒之间的接触面积,大大提高了电池性能;在6 C高倍率下实现了10000周超长循环,容量保持率为90%。固态电池的界面问题是影响固态电池性能的关键因素。除了添加界面润湿剂以外,电解质的原位固态化也是改善正极与固体电解质界面的有效方式,原位固化形成的电解质可以实现电极与电解质的充分接触,极大降低界面阻抗;同时,与现有的电池制造技术兼容,易于工业化规模放大。

2 电极材料机理研究

2.1 层状正极材料成相规律

上文已经提到,钠离子电池过渡金属层状氧化物根据 Na^+ 的配位构型,可分为O和P等不同结构。我们通过对已有材料进行分析总结,发现P2和O3两种结构材料的钠层间距($d_{(\text{O}-\text{Na}-\text{O})}$)和过渡金属层间距($d_{(\text{O}-\text{M}-\text{O})}$)的比值存在临界值1.62,若比值高于1.62,材料形成P2相;相反,材料通常形成O3相。利用这一规律,作者团队设计了低钠含量的 $\text{O3-Na}_{0.66}\text{Mg}_{0.34}\text{Ti}_{0.66}\text{O}_2$ 作为钠离子电池负极材料^[57]。该研究工作为理解P2和O3结构的本质区别提供了新的见解。然而,只能通过物理表征(如X射线衍射)来确定材料的结构类型,并不能预测层状材料的堆垛结构。探寻层状氧化物结构构型的影响因素以及成相规律,进而指导材料的设计合成一直是众多科学家努力的方向。

基于上述工作思想以及对P2和O3结构构型的认识,我们进一步引入“阳离子势(Φ_{cation})”这一参数^[58],通过将 Na_xMO_2 中过渡金属和钠的加权阳离子势对氧阴离子势归一化,用于描述过渡金属层(O-M-O)和钠层(O-Na-O)相互作用。阳离子势(Φ_{cation})的计算公式为

$$\Phi_{\text{cation}} = \frac{\overline{\Phi}_{\text{TM}}\overline{\Phi}_{\text{Na}}}{\overline{\Phi}_{\text{O}}}, \quad (1)$$

其中, $\overline{\Phi}_{\text{TM}}$ 代表过渡金属元素的加权平均离子势, $\overline{\Phi}_{\text{Na}}$ 代表钠离子的加权平均离子势。通过将已知P2和O3材料的离子势画在以 Φ_{cation} 为横轴、 $\overline{\Phi}_{\text{Na}}$ 为纵轴的二维坐标系中,可以发现,有一条清晰的“分界线”将P2和O3划

分为两个区域,从而得到了两种结构的“相图”。有了这一理论指导,我们可以通过给定的化学分子式直接推算层状材料的堆叠结构。为了检验这一理论的精准度与可靠性,我们分别合成了阳离子势在分界线附近的 $\text{O3-NaLi}_{1/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 和 $\text{P2-Na}_{5/6}\text{Li}_{5/18}\text{Mn}_{12/18}\text{O}_2$ 两种材料。结果表明,理想的O3和P2相层状氧化物正极材料均可以合成,并显示出优异的电化学性能。最后,我们还发现,这种阳离子势预测层状堆垛结构的方法同样可以在锂和钾的层状氧化物中适用。该工作为高性能层状氧化物的设计提供了新的理论依据,为低成本、高性能钠离子电池的开发奠定了坚实的科学基础。

2.2 层状氧化物的有序/无序排布

在层状氧化物中主要存在3种有序性,分别为过渡金属离子位置有序、电荷有序和 Na^+ /空位有序。大多数的P2层状氧化物因为碱金属层中较强 Na^+-Na^+ 相互作用和过渡金属层的电荷有序而表现出 Na^+ /空位有序排布的超晶格结构,从而在充放电曲线上表现出电压平台并影响 Na^+ 扩散动力学和电化学性能。为了厘清这3种有序性之间的相互关系,我们在系统分析归纳和总结22种P2层状氧化物的有序性及其关系的基础上,发现过渡金属离子位置的有序主要由过渡金属离子半径差决定,当过渡金属离子M1/M2之间的半径之差小于15%且取代量大于1/6时,容易形成过渡金属离子位置无序;过渡金属离子电荷有序主要与过渡金属离子的氧化还原电势之差有关,当过渡金属离子之间具有较大的氧化还原电势之差时,易形成过渡金属离子电荷无序排布; Na^+ /空位有序性与过渡金属离子位置有序性没有必然联系,而与过渡金属离子电荷有序有关。根据这一规律,设计了阳离子和 Na^+ /空位均无序的层状氧化物 $\text{P2-Na}_{0.6}\text{Cr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ ^[59], Cr^{3+} 和 Ti^{4+} 具有相似的离子半径和差别较大的氧化还原电势差。该材料既可以作为钠离子电池负极材料(平均电位0.8 V),又可以作为正极材料(平均电位3.5 V),用该材料组装的钠离子全电池也表现出平滑的电化学曲线、优异的倍率性能和长循环稳定性。

2.3 钛基氧化物储钠机理

钛基负极材料由于较好的空气稳定性和合适的氧化还原电势而受到了广泛关注,且钛基氧化物材料相比于碳材料具有较高的体积能量密度。尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是一种既可以储锂又可以储钠的负极材料,

然而其储钠机制尚不清晰. 我们首次探究了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的储钠机制^[60], 发现其可逆容量为155 mA h/g, 平均储钠电位为0.91 V. 同时发现, 放电过程中, 嵌入的 Na^+ 会占据 Li^+ 的16c晶格位置, 并把8a位置的Li排斥到16c位置, 因为 Na^+ 和 Li^+ 离子半径不同, 会形成含 Na^+ 和含 Li^+ 的两相. 具体的嵌入反应方程式可以写成:



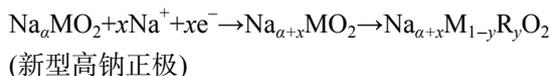
可以通过球差校正透射电子显微镜(图S4(a)~(c))清晰地看到三相共存区域, 基于此提出了一种新型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 嵌钠三相反应机制.

2.4 隧道型新材料的设计方法

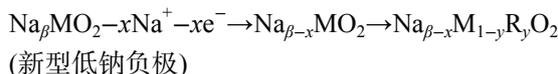
隧道结构氧化物 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 具有独特的S形和六边形隧道, 具有良好的结构稳定性、空气稳定性和循环稳定性. 然而, 这种材料钠含量较低, 首周充电仅有0.22个 Na^+ 可以脱出, 导致其首周充电容量较低. 为了深入研究这种隧道材料的结构特点, 我们合成了一系列Ti取代的 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, 并对 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_2$ ($x=0.56$)做了详细的结构解析^[61]. 通过球差校正透射电子显微镜在原子水平观察到了取代原子的位置, 结果表明, Mn(5)位完全被Mn占据, 而其他位点被Mn和Ti共同占据, Mn(1)、Mn(3)和Mn(4)位点主要被Ti占据, 而Mn(2)位点主要被Mn占据. 该工作首次从原子尺度理解了Ti的取代机理, 确定了Ti的取代位置; Ti对Mn的取代打破了 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 电荷有序, 改变了电荷转移机制, 降低了部分 $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 的电位; 同时也打破了只将该材料作为正极的思维, 将其成功用作水系钠离子电池负极材料, 且其表现出不错的电化学性能.

虽然隧道结构氧化物作为正极材料由于初始钠含量较低, 其首周充电容量较低, 但是 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.61}\text{Ti}_{0.39}\text{O}_2$ 作为负极材料首周放电还可以嵌入0.17个 Na^+ , 对应 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的还原, 放电电压为1.8 V, 形成 $\text{Na}_{0.61}\text{Mn}_{0.61}\text{Ti}_{0.39}\text{O}_2$, 并在接下来的充电过程有0.37个 Na^+ 脱出(图S5(a))^[62]. 换一种角度, 这种放电产物可以视为一种高容量的正极材料, 但是这种放电产物在空气中不稳定存在, 不能通过普通方法烧结而成. 我们通过将氧化还原电势更高的 Fe^{3+} ($\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$)替换氧化还原电势低的 Mn^{3+} ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$), 得到了空气稳定的高钠含量隧道型氧化物 $\text{Na}_{0.61}\text{Mn}_{0.27}\text{Fe}_{0.34}\text{Ti}_{0.39}\text{O}_2$ ^[62], 其作为新的正极材料首周充电比容量为119 mA h/g, 首周放电也有98 mA h/g的比容量(图S5(b)), 并表现出较低的电压滞后(0.18 V). 因此, 我们可以将新材料的设计思路总结为

负极:



正极:



其中, R为具有合适氧化还原电势的过渡金属元素, 用来替代原材料中的M.

2.5 无定形碳材料的储钠机理

目前对无定形碳负极材料的储钠机制还尚无定论, 无定形碳这种复杂的非晶结构存在由碳层包围成的孔结构, 缺乏对孔结构储钠的基本理解也导致对无定形碳储钠机制的争议. 为了进一步厘清无定形碳材料的储钠机理, 我们研究了从棉纤维合成具有均匀微管形态硬碳材料的储钠行为^[30]. 非原位的透射电子显微镜图像表征发现, 放电前后石墨微晶中碳层间距没有发生变化, 表明放电过程中钠离子没有嵌入到石墨层中; 而缺陷位置、碳层边缘及纳米空隙等位置储钠后变得模糊, 证明了钠离子在这些位置的储存, 非原位的X-射线光电子能谱表明, 钠离子在平台部分的储存具有更高的结合能, 而在缺陷位置的结合能较低, 由此推断, 充放电曲线的斜坡区对应于钠在缺陷位点、边缘和纳米石墨层表面的吸附, 而平台区域则对应 Na^+ 在纳米孔隙填充(图6(a)). 该工作进一步明确了硬碳储钠机理.

虽然低电位下的平台区对应 Na^+ 在纳米孔隙的填充, 但是对 Na^+ 填充机理的认识仍有待加深. 我们对废弃软木塞衍生的分级多孔碳的孔结构进行调控^[63], 引入氦气作为探针, 通过探测骨架密度来反推闭孔的体积, 指出提高热解温度增加闭孔数量并减少开孔数量是实现高首效高容量硬碳负极的有效策略. 如图6(b)所示, 随着热处理温度的增加, 闭孔数量、孔径和体积增大, 材料真密度降低, 使得材料的储钠容量可达360 mA h/g. 除了高温封孔外, 我们还发现, 可以用造孔剂对前驱体进行造孔^[40], 得到具有合适微孔结构的硬碳负极材料, 通过对无序碳材料孔结构的设计来改善材料的储钠容量, 也进一步证实了无序碳材料的“吸附-填充”的储钠机理.

2.6 有机负极材料的储钠机理

关于共轭羰基化合物的储钠机理, 传统的观点认为是羰基的烯醇化反应及其逆反应, 这是从化学角度

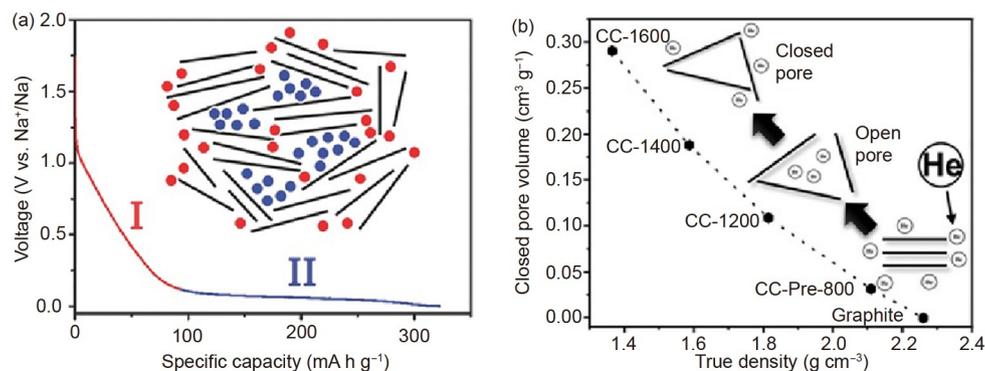


图6 (网络版彩色)硬碳的储钠机理。(a)硬碳微管“吸附-填孔”机理模型^[30], Copyright © 2016, John Wiley and Sons. (b)分级多孔碳真密度与闭孔体积的关系^[63], Copyright © 2020, American Chemical Society

Figure 6 (Color online) Sodium storage mechanism of hard carbon. (a) “Adsorption-filling” sodium storage mechanism of hard carbon microtubes^[30], Copyright © 2016, John Wiley and Sons. (b) The relationship of true density and the corresponding closed pore volume of cork-derived hard carbon^[63], Copyright © 2020, American Chemical Society

分子水平对电化学反应机理的认识。为了进一步更深层次地理解这种有机负极材料的储钠机理,我们从更微观的晶体结构及电子结构角度对有机共轭碳基化合物的储钠机理进行研究^[64]。以 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ 为例,首先解析了其晶体结构为三斜晶系,类似无机层状氧化物,由互相平行的有机苯环层和无机Na-O层(NaO_6 八面体)沿 c 轴方向堆叠而成(图S6(a))。当 Na^+ 嵌入后,如图S6(b), (c)所示,嵌钠态的 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Na}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ 也保持与初始态 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ 一致的三斜晶系,随着 Na^+ 的嵌入,很明显,插入的钠原子存储在Na-O多面体的无机层中,这也为 Na^+ 沿 ab 平面扩散提供了传输途径,钠原子和羰基的配位环境发生了巨大变化。在 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ 中,所有钠原子与5个相邻的氧原子配位,羰基与3个不同的钠原子配位。而对于完全放电的化合物 $\text{Na}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$,两个不对称的钠原子各与5个氧原子以四角锥几何结构配位形成无机层,钠原子对羰基的配位数增加到5个。同时理论计算结果表明,电子在有机苯环层内传递和存储。这种有机负极材料储钠机理为寻找其他钠离子电池有机材料提供了新思路。

3 钠离子电池产业化探索

由于钠离子电池在储能领域成本低廉、安全环保和性能优异等优势,2020年,美国能源部、欧盟储能计划“电池2030”和欧盟“地平线2020研究和创新计划”都明确将钠离子电池列为重点发展项目。国内外已有包括中国、美国、英国、日本和韩国等国家的十几家公司正在进行钠离子电池产业化开发,已经布局了钠离子电池产业化。由此可见,钠离子电池已经成为各国竞

相发展的目标。

中国科学院物理研究所钠离子电池研究团队经过近10余年对钠离子电池关键材料集中研发,已在钠离子电池正极、负极和电解液等关键材料取得40余项完全自主知识产权,部分专利还得到美国、日本和欧盟的授权。依靠在钠离子电池上的核心技术,研究团队逐步将钠离子电池从实验室基础研究推广到实用化应用阶段。钠离子电池产业化探索及示范应用的历程大致如下。

2015年,推出了国内首个钠离子软包电池和10 kg级电极材料试制。2016年,推出了国内首个钠离子圆柱电池并提出裂解无烟煤作为钠离子电池低成本负极材料。2017年,依托中国科学院物理研究所在钠离子电池研发的核心专利技术,国内首家专注钠离子电池公司——中科海钠成立,标志着钠离子电池从实验室探索到工程化放大的开端,并于同年推出了钠离子电池(48 V, 10 A h)驱动的电动自行车。2018年,建成了百吨级正/负极材料中试线和百万安时钠离子电芯线,研发出容量超过石墨的钠离子电池碳负极材料;并推出了全球首辆钠离子电池(72 V, 80 A h)驱动的微型电动汽车。该车亮相2018年6月9日中国科学院物理研究所90周年所庆,陈立泉院士亲自为该电动汽车揭幕并试驾了该车,吸引了国内外专家、学者及政府工作人员的广泛关注。2019年,推出全球首套钠离子电池(30 kW/100 kW h)储能电站,该储能电站可实现“谷电峰用”的用电模式,不仅可以降低用电成本,还可以缓解电网供给侧的不平衡,减小并网带来的冲击。2021年,在中国科学院A类战略性先导科技专项“大规模储能关键技术

与应用示范项目”的支持下,推出全球首套1 MW h钠离子电池储能系统并在山西太原投运(图7).该系统以钠离子电池为储能主体,结合市电、光伏和充电设施形成一个微网系统,可根据需求与公共电网智能互动.

4 展望与总结

经过30余年的快速发展,锂离子电池已经在生活中得到越来越广泛的应用.由于锂资源的限制,与锂离子电池相似的钠离子电池最具有实现产业化的潜力.钠资源丰富且广泛分布,以及钠离子电池宽温区、快速充放电和高安全性的特点,使其在大规模储能系统的应用具有天然的先发优势.然而,目前钠离子电池的技术水平还有待提升,高性能的正负极材料有待开发,电极材料储钠机理(无定形碳材料)尚未明确.在钠离子电池由实验室探索到产业化应用的关键节点,针对钠离子电池未来的发展,我们给出以下总结和展望.

关于正极侧,主要有3种技术路线,包括过渡金属层状氧化物、聚阴离子化合物和普鲁士蓝类似物.对于过渡金属层状氧化物,高钠含量的O3型正极材料可以提供较大的可逆比容量,有利于提高钠离子电池的能量密度;而具有良好扩散通道的P2型材料具有较高的离子扩散系数,可以实现高功率密度.这两种不同配置的设计可以通过“阳离子势”预测直接实现,有助于降低实验成本.与含锂层状金属氧化物相比,钠基层状过渡金属氧化物具有更多电化学活性的过渡金属,如成本更低的 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 氧化还原电对,这在正极材料的设计上有了更多选择.尽管目前的研究工作主要集中在通过掺杂策略抑制相变,但也必须注意解决空气稳定性问题,这可能探索一种“神奇”包覆层材料.在

层状氧化物中引入晶格氧的氧化还原可以明显提高材料的比容量,然而氧变价材料容量衰减、电压滞后、失氧和严重副反应等一系列问题限制了其实际应用,可能需要对材料进行先进的结构和界面的设计来解决上述问题.由于难以释放氧气,聚阴离子化合物比层状氧化物具有更高的安全性,由于三维开放 Na^+ 扩散通道,它们还可以支持快速充电,循环寿命超过10000次^[66].然而,它们中的大多数含有有毒且昂贵的元素V,因此需要用更便宜的过渡金属代替V.另外,如何实现聚阴离子化合物稳定可逆的3电子转移以实现更高的能量密度也是重点考虑的问题.普鲁士蓝类似物具有类似于聚阴离子化合物的快速充电特性,但如何完全去除间隙水仍然具有挑战性.尽管如此,高的比容量和工作电压以及易于大规模制备都是以上三类正极共同追求的目标.

关于负极材料,具有低嵌入应变、合适的比容量和低电压滞后的无定形碳是最有前景的负极候选材料.然而,目前对无定形碳的储钠机制尚有争议,仍然缺乏对合适微观结构(例如,孔形状、孔径、孔数等)的设计来指导高性能碳负极材料的合成.负极材料的首周和平均库仑效率也是重点关注的参数,它与颗粒的形貌和电解质选择有关.钛基负极材料由于结构稳定、循环性能好,在对功率密度和循环寿命要求高的领域更有前景.

对于电解质材料,还应建立准确的SEI或溶剂化模型,以指导在正极和负极形成功能性保护层;活性材料、导电添加剂和黏合剂之间相互作用对SEI的形成和影响应进一步研究.此外,要综合考虑成本、高电压应用与碳负极的相容性等问题,合理调整电解液浓度



图7 (网络版彩色)全球首套1 MW h钠离子电池储能系统^[65], Copyright © 2021, American Chemical Society

Figure 7 (Color online) The world's first 1 MW h Na-ion battery system for energy storage^[65], Copyright © 2021, American Chemical Society

和配方。另外, 鉴于水系电解质和固体电解质的固有安全特性, 固态和水系钠离子电池也引起了广泛的研究兴趣, 但在实际应用之前需要解决相应的问题。

我国钠离子电池无论在基础研发还是产业化推进上都已具备先发优势, 钠离子电池产业的发展离不开钠离子电池标准的制定。2020年, 我们提出了钠离子电池标准制定的必要性^[67], 希望尽早制定钠离子电池在制造、检测等方面相关标准, 为指导规范我国钠离子电池的发展提供有利条件。

总体而言, 钠离子电池将以其低成本、宽温区、长寿命、易制造、高安全和高倍率等特点改变储能领域的格局。即便如此, 提升钠离子电池的能量密度依然是钠离子电池的重点研究方向。根据能量密度与正负

极比容量和工作电压的关系(图S7), 要实现钠离子电池 180 W h/kg甚至更高的能量密度, 需要正极和负极材料储钠容量以及工作电压的全面提升^[65]。钠离子电池的相关技术也需要创新, 仍需要投入更多的基础研究, 注重对基础科学问题的理解, 以科学理论指导实验研究, 以实验结论完善科学理论, 产业发展上重点关注材料或系统层面的稳定性和一致性。钠离子电池的性能评估应从多角度进行, 成功的产业化也需要政府的政策支持, 例如推动钠离子电池国际标准的建立。钠离子电池的产业化需要一步一个脚印地稳步推进, 只有经过我们的不懈努力, 解决好存在的每一个问题, 钠离子电池才能解锁更多的应用场景, 并在储能领域占据更重要的位置。

参考文献

- Hu Y S, Lu Y X, Chen L Q. Na-ion Batteries: Science and Technology (in Chinese). Beijing: Science Press, 2020. 2–4 [胡勇胜, 陆雅翔, 陈立泉. 钠离子电池科学与技术. 北京: 科学出版社, 2020. 2–4]
- Delmas C, Fouassier C, Hagenmuller P. Structural classification and properties of the layered oxides. *Physica B C*, 1980, 99: 81–85
- Sun Y, Guo S, Zhou H. Adverse effects of interlayer-gliding in layered transition-metal oxides on electrochemical sodium-ion storage. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 825–840
- Xu S Y, Wu X Y, Li Y M, et al. Novel copper redox-based cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries. *Chin Phys B*, 2014, 23: 118202
- Li Y, Yang Z, Xu S, et al. Air-stable copper-based P2-Na_{7/9}Cu_{2/9}Fe_{1/9}Mn_{2/3}O₂ as a new positive electrode material for sodium-ion batteries. *Adv Sci*, 2015, 2: 1500031
- Mu L, Xu S, Li Y, et al. Prototype sodium-ion batteries using an air-stable and Co/Ni-free O3-layered metal oxide cathode. *Adv Mater*, 2015, 27: 6928–6933
- Mu L Q, Qi X G, Hu Y S, et al. Electrochemical properties of novel O3-NaCu_{1/9}Ni_{2/9}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ as cathode material for sodium-ion batteries (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2016, 5: 324–328 [穆林沁, 戚兴国, 胡勇胜, 等. 新型O3-NaCu_{1/9}Ni_{2/9}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂钠离子电池正极材料研究. 储能科学与技术, 2016, 5: 324–328]
- Ding F, Zhao C, Zhou D, et al. A novel Ni-rich O3-Na[Ni_{0.60}Fe_{0.25}Mn_{0.15}]O₂ cathode for Na-ion batteries. *Energy Storage Mater*, 2020, 30: 420–430
- Saubanère M, McCalla E, Tarascon J M, et al. The intriguing question of anionic redox in high-energy density cathodes for Li-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 984–991
- Du K, Zhu J, Hu G, et al. Exploring reversible oxidation of oxygen in a manganese oxide. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2575–2577
- Rong X, Liu J, Hu E, et al. Structure-induced reversible anionic redox activity in Na layered oxide cathode. *Joule*, 2018, 2: 125–140
- Rong X, Hu E, Lu Y, et al. Anionic redox reaction-induced high-capacity and low-strain cathode with suppressed phase transition. *Joule*, 2019, 3: 503–517
- Gao A, Zhang Q, Li X, et al. Topologically protected oxygen redox in a layered manganese oxide cathode for sustainable batteries. *Nat Sustain*, 2022, 5: 214–224
- Dai K, Wu J, Zhuo Z, et al. High reversibility of lattice oxygen redox quantified by direct bulk probes of both anionic and cationic redox reactions. *Joule*, 2019, 3: 518–541
- House R A, Maitra U, Jin L, et al. What triggers oxygen loss in oxygen redox cathode materials? *Chem Mater*, 2019, 31: 3293–3300
- Maitra U, House R A, Somerville J W, et al. Oxygen redox chemistry without excess alkali-metal ions in Na_{2/3}[Mg_{0.28}Mn_{0.72}]O₂. *Nat Chem*, 2018, 10: 288–295
- Zhao C, Yao Z, Wang J, et al. Ti substitution facilitating oxygen oxidation in Na_{2/3}Mg_{1/3}Ti_{1/6}Mn_{1/2}O₂ cathode. *Chem*, 2019, 5: 2913–2925
- Bérardan D, Franger S, Meena A K, et al. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 9536–9541
- Rost C M, Sacht E, Borman T, et al. Entropy-stabilized oxides. *Nat Commun*, 2015, 6: 8485

- 20 Zhao C, Ding F, Lu Y, et al. High-entropy layered oxide cathodes for sodium-ion batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2020, 59: 264–269
- 21 Zhao C, Yao Z, Wang Q, et al. Revealing high Na-content P2-type layered oxides as advanced sodium-ion cathodes. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5742–5750
- 22 Jian Z, Zhao L, Pan H, et al. Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries. *Electrochem Commun*, 2012, 14: 86–89
- 23 Gao H, Li Y, Park K, et al. Sodium extraction from NASICON-structured $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ through Mn(III)/Mn(II) and Mn(IV)/Mn(III) redox couples. *Chem Mater*, 2016, 28: 6553–6559
- 24 Shen X, Zhou Q, Han M, et al. Rapid mechanochemical synthesis of polyanionic cathode with improved electrochemical performance for Na-ion batteries. *Nat Commun*, 2021, 12: 2848
- 25 Gu Z Y, Guo J Z, Cao J M, et al. An advanced high-entropy fluorophosphate cathode for sodium-ion batteries with increased working voltage and energy density. *Adv Mater*, 2022, 34: 2110108
- 26 Lu Y, Wang L, Cheng J, et al. Prussian blue: A new framework of electrode materials for sodium batteries. *Chem Commun*, 2012, 48: 6544–6546
- 27 Song J, Wang L, Lu Y, et al. Removal of interstitial H_2O in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2658–2664
- 28 Li Y, Lu Y, Zhao C, et al. Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage. *Energy Storage Mater*, 2017, 7: 130–151
- 29 Li Y, Xu S, Wu X, et al. Amorphous monodispersed hard carbon micro-spherules derived from biomass as a high performance negative electrode material for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 71–77
- 30 Li Y, Hu Y S, Titirici M M, et al. Hard carbon microtubes made from renewable cotton as high-performance anode material for sodium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600659
- 31 Zheng Y, Wang Y, Lu Y, et al. A high-performance sodium-ion battery enhanced by macadamia shell derived hard carbon anode. *Nano Energy*, 2017, 39: 489–498
- 32 Zheng Y, Lu Y, Qi X, et al. Superior electrochemical performance of sodium-ion full-cell using poplar wood derived hard carbon anode. *Energy Storage Mater*, 2019, 18: 269–279
- 33 Li Y, Hu Y S, Qi X, et al. Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: Towards practical applications. *Energy Storage Mater*, 2016, 5: 191–197
- 34 Li Y, Hu Y S, Li H, et al. A superior low-cost amorphous carbon anode made from pitch and lignin for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 96–104
- 35 Lu Y, Zhao C, Qi X, et al. Pre-oxidation-tuned microstructures of carbon anodes derived from pitch for enhancing Na storage performance. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1800108
- 36 Qi Y, Lu Y, Liu L, et al. Retarding graphitization of soft carbon precursor: From fusion-state to solid-state carbonization. *Energy Storage Mater*, 2020, 26: 577–584
- 37 Qi Y, Lu Y, Ding F, et al. Slope-dominated carbon anode with high specific capacity and superior rate capability for high safety Na-ion batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2019, 58: 4361–4365
- 38 Xie F, Niu Y, Zhang Q, et al. Screening heteroatom configurations for reversible sloping capacity promises high-power Na-ion batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2022, 61: e202116394
- 39 Zhao C, Wang Q, Lu Y, et al. High-temperature treatment induced carbon anode with ultrahigh Na storage capacity at low-voltage plateau. *Sci Bull*, 2018, 63: 1125–1129
- 40 Meng Q, Lu Y, Ding F, et al. Tuning the closed pore structure of hard carbons with the highest Na storage capacity. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 2608–2612
- 41 Zhao L, Hu Y S, Li H, et al. Porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coated with N-doped carbon from ionic liquids for Li-ion batteries. *Adv Mater*, 2011, 23: 1385–1388
- 42 Wang Y, Yu X, Xu S, et al. A zero-strain layered metal oxide as the negative electrode for long-life sodium-ion batteries. *Nat Commun*, 2013, 4: 2365
- 43 Zhao L, Zhao J, Hu Y S, et al. Disodium terephthalate ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) as high performance anode material for low-cost room-temperature sodium-ion battery. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 962–965
- 44 Wu X, Ma J, Ma Q, et al. A spray drying approach for the synthesis of a $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ nanocomposite anode for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 13193–13197
- 45 Wang J W, Liu X H, Mao S X, et al. Microstructural evolution of tin nanoparticles during *in situ* sodium insertion and extraction. *Nano Lett*, 2012, 12: 5897–5902
- 46 Darwiche A, Marino C, Sougrati M T, et al. Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: An unexpected electrochemical mechanism. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20805–20811

- 47 Kim Y, Park Y, Choi A, et al. An amorphous red phosphorus/carbon composite as a promising anode material for sodium ion batteries. *Adv Mater*, 2013, 25: 3045–3049
- 48 Suo L, Hu Y S, Li H, et al. A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nat Commun*, 2013, 4: 1481
- 49 Suo L, Borodin O, Wang Y, et al. “Water-in-salt” electrolyte makes aqueous sodium-ion battery safe, green, and long-lasting. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1701189
- 50 Jiang L, Liu L, Yue J, et al. High-voltage aqueous Na-ion battery enabled by inert-cation-assisted water-in-salt electrolyte. *Adv Mater*, 2020, 32: e1904427
- 51 Li Y, Yang Y, Lu Y, et al. Ultralow-concentration electrolyte for Na-ion batteries. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 1156–1158
- 52 Zhang Z, Zhang Q, Shi J, et al. A self-forming composite electrolyte for solid-state sodium battery with ultralong cycle life. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1601196
- 53 Zhang Q, Zhou Q, Lu Y, et al. Modification of nasicon electrolyte and its application in real Na-ion cells. *Engineering*, 2022, 8: 170–180
- 54 Shao Y, Zhong G, Lu Y, et al. A novel NASICON-based glass-ceramic composite electrolyte with enhanced Na-ion conductivity. *Energy Storage Mater*, 2019, 23: 514–521
- 55 Liu L, Qi X, Yin S, et al. *In situ* formation of a stable interface in solid-state batteries. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 1650–1657
- 56 Liu L, Qi X, Ma Q, et al. Toothpaste-like electrode: A novel approach to optimize the interface for solid-state sodium-ion batteries with ultralong cycle life. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 32631–32636
- 57 Zhao C, Avdeev M, Chen L, et al. An O3-type oxide with low sodium content as the phase-transition-free anode for sodium-ion batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2018, 57: 7056–7060
- 58 Zhao C, Wang Q, Yao Z, et al. Rational design of layered oxide materials for sodium-ion batteries. *Science*, 2020, 370: 708–711
- 59 Wang Y, Xiao R, Hu Y S, et al. P2-Na_{0.6}[Cr_{0.6}Ti_{0.4}]O₂ cation-disordered electrode for high-rate symmetric rechargeable sodium-ion batteries. *Nat Commun*, 2015, 6: 6954
- 60 Sun Y, Zhao L, Pan H, et al. Direct atomic-scale confirmation of three-phase storage mechanism in Li₄Ti₅O₁₂ anodes for room-temperature sodium-ion batteries. *Nat Commun*, 2013, 4: 1870
- 61 Wang Y, Liu J, Lee B, et al. Ti-substituted tunnel-type Na_{0.44}MnO₂ oxide as a negative electrode for aqueous sodium-ion batteries. *Nat Commun*, 2015, 6: 6401
- 62 Xu S, Wang Y, Ben L, et al. Fe-based tunnel-type Na_{0.61}[Mn_{0.27}Fe_{0.34}Ti_{0.39}]O₂ designed by a new strategy as a cathode material for sodium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1501156
- 63 Li Y, Lu Y, Meng Q, et al. Regulating pore structure of hierarchical porous waste cork-derived hard carbon anode for enhanced Na storage performance. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1902852
- 64 Wu X, Jin S, Zhang Z, et al. Unraveling the storage mechanism in organic carbonyl electrodes for sodium-ion batteries. *Sci Adv*, 2015, 1: e1500330
- 65 Hu Y S, Li Y. Unlocking sustainable Na-ion batteries into industry. *ACS Energy Lett*, 2021, 6: 4115–4117
- 66 Gu Z Y, Guo J Z, Sun Z H, et al. Air/water/temperature-stable cathode for all-climate sodium-ion batteries. *Cell Rep Phys Sci*, 2021, 2: 100665
- 67 Zhou Q, Qi X G, Lu Y X, et al. The necessity of establishing Na-ion battery standards (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2020, 9: 1225–1233 [周权, 戚兴国, 陆雅翔, 等. 钠离子电池标准制定的必要性. *储能科学与技术*, 2020, 9: 1225–1233]

补充材料

图S1 钠离子电池的特性

图S2 稳定相结构正极材料的分析

图S3 结晶水对Na_{1.89}Mn[Fe(CN)₆]_{0.97}的影响

图S4 Li₄Ti₅O₁₂的储钠机理

图S5 隧道相结构氧化物的充放电曲线

图S6 Na₂C₆H₂O₄的结构及储钠机理

图S7 钠离子电池实际能量密度和正极、负极比容量以及工作电压的关系

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “钠离子电池关键材料研究及工程化探索进展”

Research progress of key materials and engineering exploration for Na-ion batteries

Rongbin Dang, Yaxiang Lu^{*}, Xiaohui Rong, Feixiang Ding, Qiubo Guo, Weiliang Xu, Liquan Chen & Yong-Sheng Hu^{*}

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: yxlu@iphy.ac.cn; yshu@iphy.ac.cn

Under the background of “Carbon Peaking and Carbon Neutrality”, Na-ion batteries (NIBs) have attracted much attention due to their advantages such as low cost, high safety, and excellent performance. Low-cost NIBs are beneficial supplements to Li-ion batteries and will show their special advantages in the field of energy storage. Nowadays, NIBs are at a critical point from laboratory exploration to industrialization promotion. Since 2011, the NIBs research group of the Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences has been committed to the research and development of low-cost, high-safety and high-performance NIBs technologies. It has obtained more than 40 patents of core materials, and some patents have been authorized from the United States, Japan and the European Union. It is the first time in the world to propose Cu-based oxide cathode materials and low-cost anthracite-based anode materials with independent intellectual properties. In 2017, relying on the core patented technology, the first high-tech enterprise focusing on the development and manufacture of NIBs—HaiNa Battery Technology Co. Ltd. was established. Then, the world’s first example application of 100 kW h and 1 MW h NIBs energy storage systems was put forward.

This paper firstly focuses on the series of progress in the layered oxide cathode materials made by the research group for NIBs, mainly including: (1) Cost-effective Cu-Fe-Mn layered cathode materials, (2) high-capacity lattice oxygen redox layered oxide cathodes, and (3) stable phase transition layered cathode materials (high entropy and high sodium content P2-type cathodes), and poly-anion compound phosphate cathode materials. In terms of anodes, a series of hard carbon anodes using different biomass materials with excellent sodium storage performance were synthesized, as well as the high-performance soft carbon anode materials based on anthracite and pitch. A long-cycle stable titanium-based oxide anode material was designed. In terms of electrolytes, high-salt-concentration aqueous electrolytes and low-salt-concentration inaqueous electrolytes were designed. In addition, NASICON (Na super ionic conductor) type solid electrolytes and polymer solid electrolytes were modified on purpose.

For the mechanism investigation of electrode materials, this paper explores in detail the phase formation mechanism of layered cathode materials, the ordered/disordered arrangement of layered oxides, the sodium storage mechanism of titanium-based oxides, the design methods of new tunnel-type materials, the sodium storage mechanism of amorphous carbon materials, and the sodium storage mechanism of organic anode materials.

Finally, in terms of the industrialization exploration of NIBs, the process in the industrialization exploration and example application of NIBs for our group was introduced. The future development directions of NIBs were put forward in order to promote the sustainable development and accelerate the commercial application of NIBs.

Na-ion batteries, cathode, anode, electrolyte, mechanism investigation, engineering

doi: [10.1360/TB-2022-0245](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0245)