钠电池失效研究进展

冯利利^{1*}, 于天水¹, 程东浩^{2*}, 孙春文^{3*}

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

2. 中国民航科学技术研究院, 北京市民航安全分析及预防工程技术研究中心, 北京 100028

3. 中国科学院北京纳米能源与系统研究所, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: sharpfl@buaa.edu.cn; donghao-cheng@163.com; sunchunwen@binn.cas.cn

收稿日期: 2020-05-07; 接受日期: 2020-07-21; 网络版发表日期: 2020-08-11

民航安全工程技术研究中心、北京市民航安全分析及预防工程技术研究中心开放课题(编号: 20200116)资助项目

摘要 钠电池因原料钠储量丰富、成本低廉、电极材料来源多样等优点, 持续受到人们的关注. 但是, 在没有外部因素的影响下, 钠电池正常运行时会发生一定概率的失效, 以电化学性能变化与电池零部件发生破坏的失效模式表现出来, 产生电池热失控、短路、起火等失效后果. 本文依据失效模式与影响分析(FMEA)技术的理论失效链模型, 分别对不同种类钠电池的正极、负极、电解质、隔膜、集流体和外壳等构件进行失效原因分析, 基于钠电池构件概述了钠电池失效研究的进展, 并提出了钠电池失效分析流程, 最后对钠电池失效分析体系的构建进行了展望, 旨在为钠电池的失效研究、安全使用与设计制造提供参考.

关键词 钠电池, 失效模式, 电池构件, 失效原因, 失效分析流程

1 引言

随着传统化石能源的日益紧缺, 新能源的开发与利用愈发引起人们的重视, 但利用新能源发电存在一定的局限性, 其不稳定、不连续的电力输出需要更加高效稳定的储能技术来平衡. 其中电化学储能电池是研究储能技术的重要发展方向之一. 锂离子电池以其高能量密度、低自放电等优势广泛应用于便携式电子设备和电动汽车等领域, 但锂资源相对短缺, 在地壳中的含量约为0.007%^[1], 且提取锂的工艺较为复杂. 而与锂同族的钠元素, 物理化学性质与锂相似, 储量丰富, 易于开采(图1)^[2]. 以钠或钠组分作为电极的钠电池(sodium based batteries)主要包括钠硫电池、钠盐电池、

钠空气电池和钠离子电池, 其在储能领域已有较多应用, 且在交通运输等领域具有巨大的应用潜力^[3].

近几年, 钠电池商业化模式日渐成熟, 但不可忽视的是, 钠电池在生产、组装、运输及使用过程中会出现一定概率的失效. 失效不仅降低了钠电池的电化学性能与安全性, 严重时还可能导致安全事故的发生. 例如, 2011年, 位于日本三菱材料筑波制作所的高温钠硫电池储能电站, 由于某一电池单元的破损导致高温液态熔融物的流出, 造成电池内部短路, 导致电池热失控, 从而引发火灾, 历时两周才成功灭火^[4]. 与其他二次电池不同, 钠电池的负极活性材料钠在着火时不能用水只能采用沙子掩盖等方式灭火, 大大降低了灭火速度. 同时, 高达300℃以上的运行温度, 使得电

引用格式: Feng L, Yu T, Cheng D, Sun C. Progress of sodium battery failure research. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1801–1815, doi: 10.1360/SSC-2020-0067

图1 钠、锂电池材料主要性质对比(网络版彩图)

Figure 1 Property comparisons of sodium and lithium as battery materials (color online).

极材料在工作状态下呈熔融态,当电池发生破损时,更容易向其他电池单元蔓延,使火势难以控制.通过对钠电池进行有效的失效分析与判定,不仅能在一定程度上预防钠电池的失效,减少安全事故发生的风险,提高钠电池的安全性,还可以为电池在设计开发阶段提供宝贵的基础数据,为电池的生产制造和使用过程提供重要的技术保障,缩短新技术的研发周期,提高钠电池的性能,具有良好的经济效益与社会效益.

目前,已报道的钠电池的研究进展主要集中于综述不同种类钠电池的特性及研发现状^[3,5,6];或综述某一类型钠电池的研究进展,如钠离子电池^[7]、钠空气电池^[8]、钠硫电池^[9];或更具体地综述某一类型钠电

池的构件的研究进展,如钠离子电池正极材料^[10-12]、负极材料^[13-16]、电极材料^[17]、电解质^[2]的研究进展,钠空气电池^[18]和钠硫电池^[19,20]正负极材料的研究进展等;而关于钠电池失效分析的报道较少,最近, Li等^[21]基于实验研究取得的新进展,总结了钠离子电池的失效机理与安全问题,着重论述了如何通过电极与电解质的选择构建安全性更高的钠离子电池及出于安全风险考虑的钠离子电池的热行为,以加深人们对钠离子电池热稳定性的理解.本文在总结不同种类钠电池(钠硫、钠盐、钠空气和钠离子电池)特点的基础上,依据失效模式与影响分析(failure mode and effect analysis, FMEA)技术的理论失效链模型,分别对钠电池的正极、负极、电解质、隔膜、集流体和外壳等构件进行失效原因分析,基于上述钠电池构件综述钠电池失效研究的进展,提出了钠电池失效分析的流程,并对钠电池失效分析体系的构建进行了展望,旨在为钠电池的失效研究、安全使用与设计制造提供参考.

2 钠电池的种类及特点

钠电池根据负极材料的不同分为钠金属电池和钠离子电池两大类,其中,钠金属电池又分为钠硫电池、钠盐电池和钠空气电池^[3].钠电池的发展历程如图2所示,1968年美国福特公司发明了高温钠硫电池^[22],1978年钠盐电池问世^[23],20世纪80年代人们开始研究

图2 钠电池的发展历程(网络版彩图)

Figure 2 Development process of sodium batteries (color online).

钠离子电池^[24], 2011年Peled等^[25]开发出钠空气电池。

表1对几种钠电池的特点进行了归纳。高温钠硫电池的典型设计是大容量的管式结构, 固态的 β'' - Al_2O_3 陶瓷管充当电池的隔膜与电解质, 将熔融的液态金属钠负极封装在陶瓷管内, 而陶瓷管外部则被熔融硫正极包围。传统高温钠硫电池的工作温度在300~350℃之间, 开路电压为2.075 V, 理论比能量高达760 Wh/kg, 其实际比能量约为150 Wh/kg, 是铅酸电池的3~4倍^[5,6], 具有100%的库仑效率, 使得电池能量转化效率很高且无自放电现象^[26]。目前, 高温钠硫电池已广泛应用于大型工厂和变电站等地作储能电站, 技术相对成熟。但由于电池工作温度较高, 不仅大大增加了电池成本, 还带来了较高的安全风险, 易引发火灾和爆炸, 因此开发出可在室温下稳定运行的高性能钠硫电池已成为当下的研究热点。

钠盐电池的负极是金属钠, 正极选用的是过渡金属的氯化物。氯化镍电池是最为常见的钠盐电池, 其正极由Ni、Fe、Al、 NiCl_2 、 FeCl_2 和NaCl的混合物在放电状态下制成^[5,26,27], 与高温钠硫电池一样采用了 β'' - Al_2O_3 陶瓷作电解质。不同的是, 它还采用了 NaAlCl_4 作辅助电解质以提高 Na^+ 的迁移速率, 防止过充放电。它的工作温度高达175~400℃, 开路电压为2.59 V, 理论比能量达到790 Wh/kg, 实际比能量约为200 Wh/kg^[3,5,26], 同样适用于大规模储能, 技术基本成熟, 目前主要应

用于电动汽车^[5]和潜艇动力系统^[28], 其安全性已成为能否大规模应用于高安全要求场合的关键。

钠空气电池的负极也为金属钠, 正极是空气电极, 通常采用多孔碳或多孔金属材料为氧气提供传输通道以及为反应产物提供生成位点, 其电解质包括碳酸酯类、醚类电解质^[29]及固液混合电解质(含钠超离子导体固体电解质NASICON、有机电解质和水系电解质)^[30]。它的理论开路电压为1.94 V, 理论比能量高达1677 Wh/kg^[31], 工作温度在105~110℃之间, 不过现已开发出室温的钠空气电池^[6]。目前, 钠空气电池的研究还处于实验室阶段, 对其电解质与电极材料的选择、反应机理的研究还不够充分, 但其具有理论比能量高、电极材料储量丰富、成本低、废弃后易处理等优势, 仍然受到研究人员的广泛关注。

钠离子电池本质上是一种浓差电池, 依靠 Na^+ 在正负极之间的嵌入和脱出来存储和释放电能。充电时, 电池内部的 Na^+ 从正极脱出经过电解质与隔膜到达负极并嵌入, 使电池负极处于富钠态, 正极处于贫钠态, 此时外电源提供的补偿电荷从正极流向负极。由于正负极之间形成电势差, 从而将电能转化为化学能存储在钠离子电池中, 放电时则与之相反^[12]。钠离子电池的正极往往选用层状Na过渡金属氧化物(NaMO_2)、聚阴离子化合物、普鲁士蓝类似物和有机化合物材料, 负极选用的是碳基材料、合金类材料(Na-Me , $\text{Me}=\text{Sn}$ 、

表 1 几种钠电池的特点

Table 1 Characteristics of various sodium batteries

特点	钠金属电池			钠离子电池
	钠硫电池	钠盐电池	钠空气电池	
正极材料	单质硫	过渡金属氯化物	多孔碳或多孔金属材料	层状Na过渡金属氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝类似物和有机化合物材料
负极材料	金属钠	金属钠	金属钠	碳基材料、合金类材料、转化类材料和有机类材料
电解质材料	β'' - Al_2O_3 陶瓷	β'' - Al_2O_3 陶瓷	碳酸酯类或醚类电解质、固液混合电解质	有机溶剂/水溶液/离子液体/固体聚合物/无机固态电解质
工作温度(℃)	300~350或室温	175~400	105~110或室温	低于100
开路电压(V)	2.075	2.59	2.27~2.33	3.2(铜基氧化物/煤基碳体系钠离子电池平均工作电压)
实际比能量(Wh/kg)	150	200	1677(理论)	100~150
是否适用于大规模储能	适合	适合	不适合	适合
技术成熟性	成熟	基本成熟	不成熟	基本成熟
应用阶段	已实现大规模应用	应用初期	未应用	应用初期

Sb、P等)、转化类材料(过渡金属氧化物/硫化物)和有机类材料^[16]。电解质主要分为液态和固态两大类, 细分包括有机溶剂、水溶液、离子液体、固体聚合物和无机固态电解质^[2,32]。钠离子电池的工作温度低于100℃, 铜基氧化物/煤基碳体系钠离子电池的平均工作电压为3.2 V, 实际比能量约为100~150 Wh/kg^[33]。钠离子电池的成本低、原材料储量丰富、分布广泛且钠的化学性质与锂相似, 是锂离子电池的理想替代者, 适于大规模储能^[34]。但Na⁺的Shannon离子半径(102 pm)大于Li⁺(76 pm)^[16], 在电池循环充放电过程中, 其在电极材料间的嵌入和脱出更为困难, 对电极材料产生较大的应力变化, 使固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)膜不断破碎与生成, 造成电池的能量密度降低和循环稳定性变差等问题^[35]。目前的研究大多集中在合成高效稳定的正负极材料、优化电解质的组成、加入电解质添加剂等以提高电池的电化学性能^[16]。钠离子电池可应用于低速电动车、电动船及家庭储能等对能量密度要求较低的领域。目前我国已实现百千瓦时钠离子电池储能电站的示范运行, 正在进行1兆瓦时钠离子储能电站示范的技术攻关。通过对材料体系和电解液的优化, 可有效解决电池高温循环的问题, 拓宽电池的使用温度区间, 提高电池的使用寿命^[36]。

3 钠电池的失效分析

钠电池的失效分析主要借鉴失效模式与影响分析技术, 构建理论失效链模型, 包括失效模式、失效后果以及失效原因分析^[37]。如图3所示, 钠电池的失效模式

主要表现在电池的电化学性能变化与电池的零部件损坏, 电化学性能的变化主要有循环容量的降低、循环寿命的缩减、电池内阻的增加、能量密度与库仑效率的降低等; 电池的零部件主要包含正极、负极、电解质、隔膜、集流体和外壳, 其损坏形式包括正负极结构的破坏、陶瓷管发生破裂、隔膜被刺穿、集流体断裂以及外壳发生变形与破损等。失效后果是失效模式产生的影响, 包括电池热失控、短路、鼓胀、漏液、冒烟、起火爆炸等。失效原因是失效模式发生的起因, 在没有受到外部因素影响的前提下, 钠电池正常运行时的失效主要来自零部件材料的失效, 图4概括了钠电池失效的主要原因, 本节基于钠电池构件综述钠电池失效研究的进展。

3.1 正极失效

3.1.1 钠金属电池的正极材料失效

(1) 活性物质的溶解

在室温钠硫电池中, 正极活性物质高阶多硫化物(Na_2S_x , $4 \leq x \leq 8$)为液态可溶, 当其溶于有机电解液并穿过隔膜扩散到负极与钠反应生成不溶性的低阶多硫化物($\text{Na}_2\text{S}_2/\text{Na}_2\text{S}$)时, 即发生了穿梭效应, 造成钠负极与硫正极的不可逆损失, 破坏负极的SEI膜, 电池的可逆容量下降, 循环寿命降低^[38]。对此, 室温钠硫电池主要选择将硫嵌入不同的碳材料^[39,40]或聚合物^[41]中以抑制高阶多硫化物的溶解, 或直接使用硫当量正极材料^[42]; 其次是选用不同种类的电解质^[20], 其中, 不可燃的固体电解质既安全又可形成固-固界面以消除穿梭效应^[43]。除此之外, 还可以对隔膜的表面进行改性^[44], 以制造功能化隔膜抑制穿梭效应。对于钠盐电池来说, 其

图3 钠电池的理论失效链模型(网络版彩图)

Figure 3 Theoretical failure chain model for sodium batteries (color online).

图 4 基于钠电池构件的失效原因分析(网络版彩图)

Figure 4 Failure cause analysis based on sodium battery parts (color online).

正极活性物质为过渡金属氯化物,它在 NaAlCl_4 中的溶解度与其组成极为相关,尤其是在等摩尔的组成下,溶解度特别小,例如氯化镍在 250°C 下对 NaAlCl_4 的溶解度为 $7.41 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ ^[45],所以钠盐电池没有活性物质溶解这一失效风险.同样,钠空气电池的反应产物钠氧化物不溶于电解液^[46],但正极的活性物质 O_2 在获得电子后会变为高活性的 O_2^- 进一步攻击电解液,造成电解液分解产生 CO_2 和 H_2O ,将原本的反应产物钠氧化物转变为碳酸钠甚至氢氧化钠.因此,选择合适的电解液类型,探索钠氧化物稳定存在的反应条件,是目前钠空气电池研究的重点之一.

(2) 体积与应力变化

在钠硫电池充放电的过程中,由于不溶性固态短链多硫化物($\text{Na}_2\text{S}_2/\text{Na}_2\text{S}$)的形成及液态可溶性长链多硫化物(Na_2S_x , $4 \leq x \leq 8$)溶于电解质,导致硫正极的体积急剧变化,产生巨大应力.尤其是在大型电池组中,这种体积效应会被放大,带来显著的电池容量衰减、活性物质利用率降低以及其他电池性能的变化.据计算,在钠硫电池完全放电时,硫正极的体积膨胀约为260%,而在锂硫电池中,仅约为80%,这主要源于 Na^+ 的半径与密度都比 Li^+ 大,所以体积变化更明显^[38].而在氯化镍电池中,由于正极活性物质Ni与NaCl颗

粒的析出与生长^[47],对电极材料也会产生一定的应力变化.钠空气电池中的空气电极虽本身具有一定的孔隙率和较大的空隙体积,但随着不溶性反应产物在空隙内的不断沉积^[31],对电极材料也会产生一定的应力变化.

(3) 正极的化学危险性

钠电池正极的化学危险性主要包括活泼性、腐蚀性、可燃性与毒性.对于高温钠硫电池来说,电极材料在工作时均处于熔融状态,大大提高了相对活泼的硫正极的反应性与腐蚀性,其正极反应产物 Na_2S_x 的腐蚀性也随 x 值的降低而增大^[26],而且单质硫遇到明火易引发火灾,一旦电池发生破损,存在极大的安全隐患.与钠硫电池相比,钠盐电池则采用腐蚀性更小的正极材料,其正极反应产物也比 Na_2S_x 对金属部件的侵蚀性小,并且电池的组成材料都是高沸点物质,在工作温度范围内呈现低蒸气压状态,保证了电池在正常工作过程中不会析出任何气体,安全性能更高^[27].钠空气电池的正极活性物质是氧气,无毒无害,但支持燃烧,电极材料主要选用各类碳材料,如碳纳米管、石墨烯等,以及金属、金属化合物和金属合金,化学危险性相对较小^[46].

(4) 镍与氯化钠颗粒的生长

在氯化镍电池的电循环过程中,正极活性物质Ni与NaCl颗粒会发生Ostwald熟化^[47],即由于较大的粒子比较小的粒子在能量上更加稳定,所以镍原子会从较小的镍颗粒中溶解出来并沉积到较大的镍颗粒上,甚至会沉积出连贯的镍层,在50个电循环的过程中,镍颗粒的平均尺寸可以从1~2 μm 增加到40 μm 以上^[48].同时当过饱和的NaCl在放电过程中从熔体沉淀出来时,也倾向于在较大的颗粒表面生长,而且在充电时,镍颗粒的表面还形成了不导电的氯化镍层,以上因素导致了电化学反应的活性表面积变小,造成电池循环容量衰减,电池性能下降^[49].较高的电流密度、较低的Ni/NaCl比以及较高的循环容量使得Ni与NaCl颗粒生长得更快^[47].通过使用正极添加剂,如 FeS ^[50],可部分去除氯化镍层,有效控制镍颗粒的生长.将镍颗粒与导电材料结合的微结构设计还可以增强循环过程中的电子传输^[51].

(5) 钠空气电池的正极堵塞

钠空气电池的正极多孔材料不仅为氧气提供了传输通道以发生还原反应,还为反应产物的生成提供了

场地, 所以材料的孔隙率、孔分布与孔体积在很大程度上影响电池的放电容量与循环寿命^[52]。在放电过程中, 正极形成的不溶性产物会逐渐堵塞多孔电极材料的孔道, 覆盖催化活性位点, 阻碍反应的持续进行, 致使电池的能量及续航能力大幅降低, 最终导致电池失效^[31]。

3.1.2 钠离子电池的正极材料失效

钠离子电池的正极材料主要包括层状Na过渡金属氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝类似物和有机化合物材料^[16]。由于层状Na过渡金属氧化物可与空气中的H₂O和CO₂反应, 电极应被保护在惰性气体内, 但这无疑增加了电池成本。因此, 可以选择在电极材料中掺入其他过渡金属(如Fe、Co、Ni、Cu、Mn等), 使其在空气中保持稳定并可提高电池的循环容量与能量密度^[53]。本课题组^[54]采用溶胶凝胶法制备了P2型钠离子电池正极材料Na_{0.67}Ni_{0.23}Mg_{0.1}Mn_{0.67}O₂, Mg²⁺掺杂改善了倍率和循环性能, 该电极材料经历100次循环后, 在48 mA/g电流密度下, 仍可保持84.9 mAh/g的可逆容量(初始可逆容量的81%)。聚阴离子化合物材料主要包括磷酸盐、焦磷酸盐、氟磷酸盐和硫酸盐等。由于聚阴离子多面体中氧原子之间存在着强共价键, 使得聚阴离子化合物具有较好的结构稳定性与热稳定性^[35]。但较大的聚阴离子基团使得其理论容量一般比较低, 所以, 可以对材料进行氟化处理, 通过引入电负性更强的氟离子, 以便在结构中部分取代氧, 形成更加稳定的金属氟键, 减弱电循环过程中材料的应力变化, 提高材料的氧化还原对电压, 增大材料的电导率, 提高电池的能量密度^[10]。普鲁士蓝类似物是过渡金属离子与CN⁻配位形成的配合物, 具有开放的框架和3D大孔道结构, 有利于钠离子的传输与储存, 但正因为材料结构中含有较多空位, 容易在钠离子脱嵌过程中引起材料结构的塌陷, 导致材料的循环稳定性变差且库仑效率降低^[10]。而且, 由于该材料是在水溶液中合成的, 其空位的存在易填充水分子, 缺陷处也会吸引大量的水分子配位, 而水合钠离子的半径大于普鲁士蓝的离子通道尺寸, 造成钠离子的脱嵌困难、材料骨架结构的断裂以及电池循环性能的降低^[11,16]。对此, 可以利用真空干燥箱干燥以去除水分子^[55], 或者采用离子掺杂^[56]、聚合物包裹^[57]等方式合理调控晶体结构以提高钠离子电池的电化学性能。有机化合物材料具有高

理论容量、结构多样性、环境友好性和较好的柔韧性等特点^[35], 但其能够溶于有机液体电解质会造成活性材料的不可逆损失, 且其热稳定性差, 电导率低^[16]。对此, 可以选择添加导电剂或者与碳纳米材料进行复合, 提高材料的电导率与稳定性^[58]。

对于钠离子电池来说, 由于Na⁺的半径与密度相对较大, 使得在充放电的过程中Na⁺的脱嵌更为困难, 电极材料因此膨胀或收缩, 产生较大的应力变化, 可能导致晶体结构遭到破坏, 电极碎裂、循环稳定性降低^[17]。与负极材料相比, 正极材料的体积膨胀较小, 但电导率低仍会制约正极材料的性能提高, 将纳米复合材料作为钠离子电池的正极, 可以提高电池的循环稳定性与高倍率, 因为纳米复合材料的颗粒尺寸较小, 能够缩短钠离子的扩散距离, 减小循环过程中材料的绝对应力, 而且复合材料的封装也有助于正极材料的稳定^[35]。

3.2 负极失效

3.2.1 SEI膜的破裂与钠枝晶的形成

对于钠金属电池来说, 负极金属Na会与液体电解质中的大多数有机溶剂发生反应, 在直接接触时形成一层覆盖于电极表面的钝化膜, 即固体电解质界面(SEI)膜^[59]。该膜是电子的绝缘体, 却是Na⁺的优良导体, 一个均匀而致密的SEI膜可有效阻止钠枝晶的形成, 但通常, 自发形成的SEI膜是不均匀且易碎的。在放电的过程中, 金属钠的溶解会导致SEI膜开裂, 并在电循环的过程中, 在开裂部位不断溶解和沉积金属钠, 形成枝晶结构以及新的SEI膜, 而用于形成钠枝晶的钠被认为是非活性钠^[60], 容易从负极主体中剥离, 导致负极主体体积收缩, SEI膜产生更多裂纹, 进而更易形成钠枝晶, 造成电池容量损失, 最终耗尽金属钠和电解质^[8,61]。SEI膜的过度增长会增加电池阻抗, 且钠枝晶的形成, 不仅降低了电池的库仑效率和循环寿命, 还可能刺穿隔膜, 造成电池内部短路, 导致电池冒烟甚至起火^[62]。

通过加入电解质添加剂、调节电解质浓度和组成、在金属Na上构建SEI膜等均可以提高钠金属电池SEI膜的稳定性。NaF被认为是一种具有高钠离子电导率和稳定性的SEI膜成分, 许多有关电解质添加剂的研究都是围绕如何制备含NaF的SEI膜展开, 如可以稳定Na金属电极的六氟磷酸钠(NaPF₆)^[62]、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺钾(KTFSI)^[63]电解质添加剂。Lee等^[64]使用

高浓度(5 mol/L)电解质双氟磺酰亚胺钠(NaFSI)有助于形成含有NaF和Na₂S的稳定SEI膜,抑制钠枝晶的形成,从而提高金属钠负极的循环稳定性^[61]. 本课题组^[65]设计了一种不易燃的电解质NaPF₆-FRE用于钠金属电池,该电解质由体积比2:1:2的乙二醇二甲醚(DME)溶解NaPF₆、氟代碳酸乙烯酯(FEC)和六氟异丙基甲基醚(HFPM)组成,有助于形成稳定的SEI膜,减小界面电阻,提高电池的库仑效率和循环稳定性;此外,研究还发现钠离子电池中的醚基电解质不仅可以在金属钠上,而且还可以在不同种类的碳材料上构造有效的SEI膜,进而大大改善首次库仑效率(ICE)和稳定性^[66]. 原位合成功能性凝胶聚合物电解质(GPE)可稳定Na与GPE的界面不形成钠枝晶^[67],固体电解质可从根本上抑制钠枝晶的形成. 在金属钠表面构建的人工SEI膜具有高离子导电率和一定的柔韧性、弹性以及紧密的结构^[61]. Zhu等^[60]在金属钠表面构建了富含对苯二硫酸钠(PhS₂Na₂)的保护层,PhS₂Na₂能有效抑制钠枝晶的形成;还可以利用原子层沉积技术沉积纳米级厚度的Al₂O₃^[59],使用分子层沉积技术沉积有机无机复合薄膜(alucone)^[68,69],利用离子液体单体的电聚合等方法直接在金属Na上形成SEI膜^[70];或者利用Na与MoS₂的转化反应生成Na₂S均匀分散在负极表面^[71],利用Na与溴丙烷反应生成NaBr涂层覆于钠表面^[72]以及在钠表面直接涂覆具有可调厚度的石墨烯薄膜^[73],同样可以有效提高负极钠的循环稳定性. 此外,负极若使用液态熔融钠,同样可以避免钠枝晶的形成^[20].

钠离子电池的大多数电解质由NaClO₄、NaPF₆和NaTFSI的钠盐溶解在碳酸盐基有机溶剂中形成^[74]. 在初始充放电循环的过程中,电解液中的有机溶剂分子被还原,进而分解成化学活性自由基,这些无机和有机分解产物会在电极与电解质的界面形成一层薄膜,即SEI膜,它不仅存在于负极表面,正极表面同样覆盖有SEI膜,是决定电池寿命的关键因素^[75]. 理想的SEI膜是电子绝缘的,可以防止溶剂分子继续被还原与分解,但同时又是离子导电的,可以保证钠离子的稳定传输,而且还需要足够的强韧,能够承受钠离子在脱嵌过程中的应力变化,以及具有一定的化学稳定性,延长电池的使用寿命^[75,76]. 但SEI膜的形成会消耗一部分的钠离子,造成不可逆的容量损失,减少电池的循环寿命.

对于钠离子电池负极选用的硬碳材料,虽具有较高

的比容量(300~400 mAh/g),但其电压较低(~0.1 V)^[77],接近金属钠的沉积电位,易形成钠枝晶,特别是在电流较大的充电情况下更易形成钠枝晶,带来严重的安全问题^[78]. 所以,在选择钠离子电池的负极材料时,电压需控制在0.5~1.0 V左右,因为电压过大,也会降低电池的输出电压,进而降低电池的能量密度^[13]. 本课题组^[79]通过高温中子粉末衍射实验可视化研究了水热法合成的Na₃[Ti₂P₂O₁₀F],该材料由TiO₅F八面体和PO₄四面体共角形成框架结构,在 ab 平面中形成了钠离子的扩散路径,研究表明该材料作为钠离子电池的负极材料,具有高的可逆容量、良好的循环稳定性和倍率性能,在较低的嵌入电压下其可逆容量为100 mAh/g. 此外,还可以通过优化电解质的组成来提高SEI膜的稳定性与循环寿命, Ponrouch等^[80]研究发现,电解质中碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)以及碳酸二甲酯(DMC)的比例为0.45:0.45:0.1时,所组装的钠离子电池的电化学性能最优. Li等^[81]研究发现,钠离子电池在超低浓度(0.3 mol/L)的电解质中仍能很好的工作,稀释电解质浓度不仅可以降低成本和腐蚀风险,还可以拓宽电池工作温度(-30至55℃),形成的以有机物为主的稳定SEI/CEI能使钠离子电池在极端温度下稳定运行. 除此之外,还可以选择合适的电解质添加剂,如碳酸氟代亚乙酯(FEC)^[82]、碳酸亚乙烯酯(VC)^[83],通过改性电极表面的钝化层抑制电解质中的副反应,最终形成化学与机械性能稳定的、薄的、结构紧凑的SEI膜.

3.2.2 负极的活泼性与体积变化

金属钠具有很强的活泼性、熔点低(97.8℃)、易燃易爆、遇水或潮气剧烈反应释放出大量的热与可燃易爆的氢气,且钠金属电池工作温度较高,一旦失控,危险性更大. 同时在电循环过程中,金属钠负极在充电过程中会发生体积膨胀,在放电时体积收缩^[61],剧烈的体积变化会导致SEI膜的反复破裂与生成,促使钠枝晶的生长,最终导致电池失效. 对此,可以设计具有缓冲空间的三维支撑体来保持钠的体积不发生变化. 例如,使用含垂直孔道的木材衍生碳材料封装金属钠,限制循环过程中钠体积的变化,其高比表面积能够有效降低局部电流密度,从而在电化学过程中得到更均匀的金属钠^[84,85],或者利用钠与还原石墨烯氧化物复合得到硬度、强度更高且耐腐蚀的负极^[86];又或以含氮掺杂碳纳米管(NCNTs)的碳纸(CP)作为三维骨架,

电化学循环后该骨架结构仍完好无损、体积变化最小, 且没有钠枝晶的形成^[87]。

在钠离子电池电循环过程中, 钠离子的脱出与嵌入也会带来负极材料体积的剧烈变化, 破坏电极材料结构的稳定性, 电极表面脆弱的SEI膜会不断地破碎与生成, 造成电池的库仑效率降低, 循环稳定性变差^[16]。如石墨用于钠离子电池负极时, 由于钠离子的半径较大, 难以嵌入到石墨的层状结构中, 少量嵌入到石墨层状结构中的钠离子与石墨形成 NaC_{70} 插层化合物, 破坏了石墨原有的层状结构^[88]; 以Sn与Na反应生成的 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 合金作为负极材料时, 材料体积膨胀420%^[88], 造成材料的粉末化与聚集; 过渡金属氧化物/硫化物负极材料在钠化和去钠化的过程中, 体积会发生较大膨胀, 造成材料结构的崩塌^[14,16]。对此, 可以选择将负极活性材料与碳纳米材料(如碳纳米纤维、碳纳米管、石墨烯等)复合制备纳米复合负极^[35]。其中, 碳材料的高机械强度可以保持电极材料在充放电过程中的结构稳定性并提高材料的电导率。纳米材料由于尺寸较小, 能够有效缩短钠离子的扩散路径并增大活性材料与电解质的接触面积, 多孔结构的纳米材料为负极材料的体积变化提供了更多的适应空间^[89], 从而有效提高电池的循环寿命与循环容量^[16]。除了可以与碳材料进行复合, 某些金属、金属氧化物、导电聚合物等都可以与电极活性材料进行复合以提高电极的循环稳定性^[35]。

3.3 电解质失效

3.3.1 钠硫电池和钠盐电池的电解质失效

由于含Na的 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在300℃以上时才具有良好的导电性^[3], 所以用 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管作电解质的高温钠硫电池和钠盐电池, 工作温度较高, 致使熔点低的电极活性材料在工作时处于高温熔融状态, 流动性强, 一旦电池发生破损, 容易大范围迅速蔓延, 且电池高温运行更易引发火灾, 留有安全隐患。

$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管的失效原因主要包括钠离子的传输通道被堵塞^[90], 不均匀电流对电解质的冲击^[91], 陶瓷与陶瓷、陶瓷与金属之间的密封失效以及多硫化钠对陶瓷管的腐蚀作用, 最终导致电池的电化学性能降低, 陶瓷管出现裂纹, 甚至破裂, 正负极活性物质的直接接触与流出, 造成电池内短路, 引发电池热失控。钠硫电池的正极产物多硫化钠会腐蚀不锈钢集流体, 腐

蚀产物逐渐沉积在陶瓷管的外表面, 堵塞钠离子的传输通道, 增加钠硫电池的扩散阻抗。当金属钠没有对整个陶瓷管进行润湿时, 会导致反应接触面积变小, 降低电池容量, 使电流在电解质的表面分布不均匀。对此, 可以采用毛细结构的钠芯电极解决问题, 此种结构的钠电极可以限制钠的供应量, 在陶瓷管发生破裂时, 有效阻止正负极活性材料的大面积接触, 提高电池的安全性^[91]。此外, 陶瓷管的制造工艺对电解质的导电性能、电阻大小、使用寿命以及结构稳定性都有很大的影响^[92]。

室温钠硫电池常用的固体电解质具有界面电阻大、润湿性差和电导率低等问题, 醚类电解液易导致多硫化物的穿梭, 碳酸酯类电解液易造成电池循环容量的降低, 而使用离子液体电解质的室温钠硫电池在放电容量与倍率性能方面不如使用有机电解质的室温钠硫电池好^[20]。 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷作为高温钠硫电池的固体电解质, 其较高的界面电阻可能与钠润湿性差和表面杂质有关, 阻碍了其用作室温钠硫电池的固体电解质, 可以通过表面处理消除上述影响, 如Bay等^[93]通过在氩气氛中对精细抛光的 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷表面进行热处理去除了表面羟基和碳污染, $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 电池室温下的界面电阻从数百 $\Omega\text{ cm}^2$ 降至8 $\Omega\text{ cm}^2$, 电流密度由0.3 mA cm^{-2} 提高到12 mA cm^{-2} , 满足室温钠固态电池快速充电的要求。

3.3.2 钠空气电池的电解质失效

目前, 钠空气电池常用的电解液主要包括碳酸酯类与醚类电解液以及混合电解质。其中, 碳酸酯类与醚类电解液属于有机液态电解质, 具有一定的挥发性和可燃性。同时正极活性物质 O_2 在获得电子后变成高活性的氧自由基 O^{2-} 会攻击电解液, 迫使其分解产生 CO_2 和 H_2O , 改变反应产物, 造成电解液的不可逆损失, 循环稳定性变差^[46]。对此, 可以选择加入电解质添加剂, 如二茂铁^[94], 提高电池的循环性能, 增加电池的使用寿命。或者直接使用混合电解质^[30], 即利用具有较高的钠离子电导率的NASICON型固体电解质($\text{Na}_{1+x}\text{-Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $x=2$)将金属钠负极与NaOH或柠檬酸等水性电解质中的空气电极隔开, 在放电过程中, Na^+ 穿过固体电解质进入水性电解质中, 在空气电极处发生氧还原反应(ORR), 产物为NaOH或对应酸的共轭碱。混合电解质的使用可避免空气中的 H_2O 和 CO_2 以及不

溶性反应产物对反应的影响, 电池组的能量密度也是混合式锂空气电池组的2.5倍多, 但在电化学反应过程中, 电池的循环稳定性较差, 会产生较大的过电位, 对此, 可以采用各类催化剂, 如MOF衍生的碳纳米材料^[95]来促进ORR或OER(析氧反应)进程, 提高钠空气电池的电化学性能。

3.3.3 钠离子电池的电解质失效

钠离子电池的电解质主要包含液态电解质和固态电解质两大类。液态电解质又细分为有机溶剂、水溶液和离子液体电解质。固态电解质包括固体聚合物电解质和无机固态电解质^[2]。有机溶剂电解质虽具有较高的离子电导率, 但同时也具有较低的沸点和闪点, 易挥发、易燃、易泄露, 而且在初始充放电循环过程中, 会在电极与电解质的界面处生成不均匀的SEI膜, 产生较大的界面阻抗, 致使电池的循环容量和库仑效率降低, 并且电解质可能会分解产生大量气体, 导致电池膨胀, 甚至爆炸^[8]。对此, 可以选择优化电解质的组成或者在电解质中加入促进均匀成膜的添加剂, 如碳酸亚乙烯酯(VC)^[83]以及阻燃剂, 如乙氧基(五氟)环三磷腈(EFPN)^[96]。水溶液电解质具有成本低、不可燃、电导率高和环境友好等特点, 但其易发生负极析氢、正极析氧的水分解副反应^[17], 部分电极材料还易与水发生反应, 在水中溶解度较大, 同时其易泄露, 工作电压与能量密度都不高^[2]。相对来讲, 离子液体电解质电化学窗口宽、不可燃、不易挥发、热稳定性强, 具有较高的安全性, 但其成本高昂, 离子电导率和黏度都比较低^[16]。固态电解质排除了漏液的风险, 热稳定性较强, 为钠枝晶的生长提供了物理屏障, 循环寿命长、成本低, 固体聚合物电解质还具有良好的柔韧性^[97]、不易断裂。但相对来讲, 在固态电解质中离子的迁移较为困难, 导致离子电导率偏低, 且在电循环过程中电极与电解质之间固固接触, 润湿性不够, 产生较大的界面电阻^[16], 对此, 可以选择滴加界面润湿剂以提高电解质的利用率和电池的循环稳定性^[2]。本课题组设计构建了一种基于高性能 Ca^{2+} 掺杂 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 固体电解质的一体化全固态钠电池^[98]。通过掺杂 Ca^{2+} , 有效地调控了钠离子迁移通道, 使得该固体电解质在室温下离子电导率 $>10^{-3} \text{ S/cm}$ 。此外, 基于此电解质材料, 构建了由固体电解质致密层和具有亲钠表面的三维多孔支撑层构成的一体化结构, 然后将金属钠

熔融浸渍到固体电解质多孔层中, 形成了三维电子-离子传导网络, 实现了电解质与金属钠的紧密接触, 扩展了二者接触面积, 同时为金属钠沉积预留了空间, 使得全固态电池界面电阻大大降低并展现出优异的电化学性能。电池在1 C电流密度下稳定循环500圈后, 容量保持在 94.9 mAh g^{-1} 。

3.4 隔膜失效

隔膜是用来隔绝电池的正负极, 避免其直接接触造成电池短路, 并储存一定量的电解液保证离子能够自由传输^[99]。隔膜失效的原因主要包括树突状的钠枝晶不断生长可能会刺穿隔膜, 温度过高引起隔膜热收缩导致电池短路, 以及隔膜与电解液发生反应或者部分溶于电解液, 造成电解液的污染与不可逆损失。同时隔膜的孔径偏大, 会造成正负极粉体材料与反应副产物的穿梭, 导致隔膜堵塞, 以及隔膜的孔隙率偏低, 不利于电解液的流动与吸附, 导致电解液对隔膜的润湿不够, 电池的离子电导率偏低^[16,99]。因此, 隔膜应具有一定的化学、机械和热稳定性, 良好的润湿性以及合适的孔径大小与孔隙率, 并可对现有的隔膜材料从以上几个方面进行优化。

钠金属电池常用的隔膜材料为聚烯烃与玻璃纤维^[20,100], 因此室温钠硫电池不可避免地会发生多硫化物的穿梭效应, 但高温钠硫电池与钠盐电池以其电解质 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管同时作为电池的隔膜, 能够杜绝多硫化物的穿梭效应。通过表面改性制备功能化薄膜可以改善室温钠硫电池隔膜的性能, 如在隔膜表面涂覆 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nafion}$ 薄膜, 通过 Al_2O_3 对多硫化物阴离子(S_n^{2-})的有效吸附以及Nafion对钠离子选择通过而排斥 S_n^{2-} 来达到抑制多硫化物的穿梭^[44]。对钠空气电池来说, 通过在隔膜材料上引入钠离子选择性膜(Nafion膜), 可有效阻止氧气的扩散并防止钠枝晶穿透到空气电极中, 进而提高电池的循环稳定性^[100]。

钠离子电池常用的隔膜种类主要包括玻璃纤维、有机聚合物无纺布和聚烯烃复合隔膜^[99]。其中, 玻璃纤维对电解质具有良好的润湿性、离子电导率高, 被广泛应用于实验室中, 但不适合商业化应用, 主要是因为其孔径较大, 易导致电池内部短路及厚度较大, 降低电池的容量与能量密度^[101]。对此, 可选择合适的替代品, 如多孔陶瓷膜^[102]。而聚烯烃隔膜化学与机械稳定性较强, 但热稳定性与润湿性能较差。对此, 可以

采用表面改性的方式提高隔膜性能, 例如, 在聚乙烯隔膜表面涂覆 ZrO_2 陶瓷纳米颗粒^[101]或者使用化学气相沉积法均匀涂覆 SiO_2 ^[103], 都能够有效提高隔膜的润湿性, 促进钠离子的迁移, 基本抑制隔膜的热收缩, 从而提高电池的库仑效率和循环稳定性. 除此之外, 还可以采用静电纺丝工艺制备隔膜^[104], 这种隔膜具有较高的孔隙率、相互连接的开孔网状结构、表面积大, 有利于电解质的吸收, 增强电池的离子电导率.

3.5 集流体失效

在钠金属电池中, 不稳定SEI膜的破裂以及钠枝晶的形成对金属钠负极的影响极大, 而二维结构的集流体表面电荷分布不均匀^[105], 形成的SEI膜较为脆弱, 在电循环过程中更易对其造成破坏, 生成钠枝晶, 导致电池失效. 对此, 可以引入三维的具有纳米多孔结构的集流体, 如3D多孔铜^[106]、3D铜纳米线^[105]、多孔铝箔^[107]、3D多孔镍^[108]等, 纳米多孔结构可增大集流体的表面积, 降低局部电流密度, 实现电荷的均匀分布, 在集流体表面形成光滑的钠层, 稳定SEI膜并抑制钠枝晶的生长^[105]. 同时多孔结构还可容纳更多沉积的金属钠并减轻循环过程中钠体积的变化, 提升电池的能量密度与电极的稳定性^[106].

相比于锂离子电池, 钠离子不与铝形成合金, 所以可以选用铝箔替代铜作为集流体, 降低成本的同时也更加轻便. 但在电循环过程中, 铝集流体可能会发生氧化溶解, 即受到腐蚀, 或称点蚀. 铝集流体受到的点蚀与电解质的种类、浓度、充放电倍率的大小以及操作温度的高低有关^[109]. 电解质的浓度越低, 充放电倍率越小, 温度越高, 铝集流体受到的点蚀就越严重, 导致电极结构受到破坏, 电阻增加, 电池的循环容量降低. 而相比于传统的有机碳酸盐电解质, 铝集流体在含有NaFSI的离子液体电解质中, 表面可形成钝化层, 能够有效防止其受到点蚀. 除此之外, 还可以在铝集流体表面涂覆耐腐蚀性材料, 如碳化铬^[110], 或是直接使用耐腐蚀的不锈钢集流体.

3.6 外壳失效

电池外壳相对来讲较为坚固, 它的失效原因除了源于外部的滥用破坏, 还有可能是在长时间的电循环过程中, 内部腐蚀性材料对外壳的侵蚀^[20], 造成外壳破损以及由于 β "- Al_2O_3 陶瓷管的破裂或电池温度升高,

导致电极材料的蒸气压迅速上升, 造成电池内外压差的不平衡, 最终导致电池破裂. 为此, 可以选择安装排气阀, 防止过热和过充情况下电池内部压力的增加^[111].

4 钠电池失效分析建议

目前, 国内外已有锂离子电池的失效分析检测机构及电性能和安全性能测试标准^[112], 但钠电池失效检测和相关标准仍然缺乏, 建议基于钠电池失效案例和上述钠电池失效研究工作建立钠电池失效原因数据库, 并实时向数据库补充钠电池失效研究的新进展, 当面对钠电池的实际失效时, 建议依据图5所示的流程进行钠电池失效分析. 首先对电池进行失效模式分析, 失效诊断主要包括外观检查、内部检测和电化学性能测试. 通过对失效电池的外观检查, 明确电池是否发生变形、破损、漏液等外部变化; 内部检测主要包括使用X射线计算机断层扫描(CT)技术检测电池内部结构的变化, 以及通过对失效电池进行拆解, 利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)等技术对电池构件进行检测; 最后开展一系列电化学性能测试; 最终确定电池的失效模式^[112]. 之后, 开展失效原因分析, 首先需要策划与准备, 确定分析目标, 明确该电池的厂家、电压、容量等基本信息, 搜集以往的相关失效信息, 组建分析团队等; 基于已确定的失效模式和已建立的失效原因数据库寻找可能的失效原因; 然后, 从严重度(severity)、发生度(occurrence)、探测度(detection)三方面对电池的失效原因进行打分, 计算得到风险顺序数(risk priority number, RPN), 对可能的失效原因进行风险评估^[113], 根据所评估的风险大小确定失效原因. 但评定准则与评定结果具有较强的主观性, 评价语言模糊性强, 对此, 可利用决策实验室分析(DEMATEL)与分析网络过程(ANP)法^[114], 将主观性评定模糊化以及使用三角模糊数将不确定的语言变量转化为确定的数值^[115], 都是改进FMEA方法的优异策略. 通过对电池的失效模式分析与失效原因数据库的联合使用, 便于精准找出失效原因, 进而有针对性地提出解决措施, 实施解决措施后, 对电池进一步开展综合检测, 若性能指标合格, 表明所提出的措施能够有效解决失效, 则提供分析报告; 若检测不合格, 则需再次返回失效原因分析步骤.

图 5 钠电池失效分析流程(网络版彩图)

Figure 5 Failure analysis process of sodium batteries (color online).

5 总结

本文总结了各类钠电池的特点, 基于FMEA技术分析了钠电池构件的失效原因, 综述了钠电池失效研究的相关进展。概括来说, 钠硫电池的正极活性材料易发生溶解且腐蚀性较强, 钠氯化镍电池中的Ni与NaCl颗粒会过分生长, 钠空气电池的正极易被堵塞, 钠离子电池的正极材料层状Na过渡金属氧化物会与空气中的H₂O和CO₂反应, 普鲁士蓝类似物容易在钠离子脱嵌过程中引起材料结构的塌陷, 有机化合物材料易溶于有机液体电解质等。无论是钠电池的正极还是负极, 在电循环过程中, 都要承受由材料的体积变化带来的巨大应力。且对于负极来说, SEI膜的破裂与钠枝晶的形成是电池发生失效的主要原因。β"-Al₂O₃陶瓷管作为高温钠硫电池与钠盐电池的电解质与隔膜, 钠离子的传输通道易被堵塞, 不均匀的电流会对陶瓷管造成冲击, 密封不当也容易失效以及多硫化钠会对陶瓷管有腐蚀作用。而其他种类的有机液态电解质易分解、挥发、泄露、可燃, 固态电解质易断裂、离子迁移率低、润湿性不强。隔膜则可能被钠枝晶穿透, 热收缩造成电池短路, 与电解液发生反应等, 化学、

机械和热稳定性、润湿性、孔径大小与孔隙率对隔膜的性能影响至关重要。由于钠离子不与铝形成合金, 所以铝集流体的使用较为普遍, 但也易发生腐蚀, 且三维纳米多孔结构的集流体能够有效降低局部电流密度, 增大表面积, 抑制钠枝晶的生长。外壳相对来讲, 较为坚固, 但也有可能受到内部材料的腐蚀, 以及内外压差的不平衡导致外壳破裂。针对以上失效情况, 目前的主要解决措施是选择更为合适的材料或对已有材料进行表面改性, 在电解质中加入促进均匀形成SEI膜的添加剂与阻燃剂等。当面对某一具体的失效情况时, 建议按照本文提出的钠电池失效分析流程, 对电池进行失效模式分析, 然后查找失效原因数据库, 确定失效原因, 提出解决措施, 开展实验验证, 检测合格后形成分析报告。

目前, 有关钠电池的失效分析研究还比较少, 对于形成一套完整的钠电池失效分析体系还有较长的距离。未来, 需要不断完善的工作包括: 优化失效分析流程, 使其更加普适、高效与准确, 建立失效分析模型, 通过仿真模拟分析钠电池在正常运行或面对滥用条件时, 电池内部的反应失效历程, 便于找出失效原因, 得到反应结果, 而避免实际操作过程中带来的危险。

同时, 还需制定与完善钠电池的失效分析测试标准, 建立专业的分析机构, 规范测试方法与数据分析, 提升测试技术与表征手段, 攻克测试难点, 最后完成钠

电池失效分析数据库和钠电池管理系统等软件的开发与应用, 从而有效提高钠电池的安全性与综合性应用水平.

参考文献

- 1 Li H, Eksteen J, Kuang G. *Hydrometallurgy*, 2019, 189: 105129
- 2 Zhang DK, Liu Y, Xi YK, Jin SL, Zhang R, Jin ML. *J Technol*, 2018, 18: 324–331 (in Chinese) [张登科, 刘艳, 席玉坤, 金双玲, 张睿, 金鸣林. 应用技术学报, 2018, 18: 324–331]
- 3 Li WF, Ma SH, Shen XD, Wei XL, Yang H. *Chin J Power Sources*, 2015, 39: 213–216 (in Chinese) [李伟峰, 马素花, 沈晓冬, 魏晓玲, 杨晖. 电源技术, 2015, 39: 213–216]
- 4 Mei J, Zhang J, Liu SY, Qiu LC. *Zhejiang Elec Power*, 2020, 39: 75–81 (in Chinese) [梅简, 张杰, 刘双宇, 裘吕超. 浙江电力, 2020, 39: 75–81]
- 5 Hu YY, Wen ZY, Rui K, Wu XW. *Energy Storage Sci Technol*, 2013, 2: 81–90 (in Chinese) [胡英璞, 温兆银, 芮琨, 吴相伟. 储能科学与技术, 2013, 2: 81–90]
- 6 Chen QF, Fang C, Zhang Y, He J, Gong MG, Bao JM. *East China Elec Power*, 2014, 42: 1579–1585 (in Chinese) [陈启昉, 方陈, 张宇, 贺健, 龚明光, 鲍剑明. 华东电力, 2014, 42: 1579–1585]
- 7 Sun Y, Shi P, Chen J, Wu Q, Liang X, Rui X, Xiang H, Yu Y. *EnergyChem*, 2020, 2: 100031
- 8 Yadegari H, Sun X. *Trends Chem*, 2020, 2: 241–253
- 9 Zhang J, Zhang G, Chen Z, Dai H, Hu Q, Liao S, Sun S. *Energy Storage Mater*, 2020, 26: 513–533
- 10 Wang Y, Liu W, Guo R, Luo Y, Xie JY. *Chem Ind Eng Prog*, 2018, 37: 3056–3066 (in Chinese) [王勇, 刘雯, 郭瑞, 罗英, 解晶莹. 化工进展, 2018, 37: 3056–3066]
- 11 Wu C, Qian J, Yang H. *Sci Sin-Chim*, 2017, 47: 603–613 [吴晨, 钱江锋, 杨汉西. 中国科学: 化学, 2017, 47: 603–613]
- 12 Cao XX, Zhou J, Pan AQ, Liang SQ. *Acta Phys-Chim Sin*, 2019, 35: 1–9 (in Chinese) [曹鑫鑫, 周江, 潘安强, 梁叔全. 物理化学学报, 2019, 35: 1–9]
- 13 Liu YC, Wang CC, Li HX, Li FJ. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1351–1360 (in Chinese) [刘彦辰, 王晨晨, 李海霞, 李福军. 中国科学: 化学, 2019, 49: 1351–1360]
- 14 Xie YS, Sun DW, Lin WJ, He GQ. *Chin J Power Sources*, 2019, 43: 351–353 (in Chinese) [谢银斯, 孙丁武, 林维捐, 何国强. 电源技术, 2019, 43: 351–353]
- 15 Zhang W, Zhang F, Ming F, Alshareef HN. *EnergyChem*, 2019, 1: 100012
- 16 Perveen T, Siddiq M, Shahzad N, Ihsan R, Ahmad A, Shahzad MI. *Renew Sustain Energy Rev*, 2020, 119: 109549
- 17 Liu S, Shao LY, Zhang XJ, Tao ZL, Chen J. *Acta Phys-Chim Sin*, 2018, 34: 581–597 (in Chinese) [刘双, 邵涟漪, 张雪静, 陶占良, 陈军. 物理化学学报, 2018, 34: 581–597]
- 18 Liu S, Liu S, Luo J. *New Carbon Mater*, 2016, 31: 264–270
- 19 Kumar D, Kanchan DK, Kumar S, Mishra K. *Mater Sci Energy Technol*, 2019, 2: 117–129
- 20 Li T, Xu J, Wang C, Wu W, Su D, Wang G. *J Alloys Compd*, 2019, 792: 797–817
- 21 Li Y, Lu Y, Chen L, Hu YS. *Chin Phys B*, 2020, 29: 048201
- 22 Kummer JT, Weber N. Battery having a molten alkali metal anode and a molten sulfur cathode. US Patent, 3413150, 1968-11-26
- 23 Coetzer J. *J Power Sources*, 1986, 18: 377–380
- 24 Delmas C, Braconnier J, Fouassier C, Hagemuller P. *Solid State Ion*, 1981, 3-4: 165–169
- 25 Peled E, Golodnitsky D, Mazor H, Goor M, Avshalomov S. *J Power Sources*, 2011, 196: 6835–6840
- 26 Linden D, Reddy TB. *Linden's Handbook of Batteries*. 4th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2013
- 27 Guo ZY, Xu H, Wu XX. *Chin J Power Sources*, 2014, 38: 1259–1261 (in Chinese) [郭朝有, 徐海, 吴雄学. 电源技术, 2014, 38: 1259–1261]
- 28 Wu XX, Guo ZY, Xu H. *Ship Eng*, 2013, 35: 6–8+18 (in Chinese) [吴雄学, 郭朝有, 徐海. 船舶工程, 2013, 35: 6–8+18]
- 29 Zhao C, Lu Y, Chen L, Hu Y. *InfoMat*, 2020, 2: 126–138
- 30 Hwang SM, Go W, Yu H, Kim Y. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 11592–11600

- 31 Shi TF, Li ZY, Dong SS, Wang SS. *Dual Use Technol Prod*, 2018, 5: 64–67 (in Chinese) [史腾飞, 李仲铀, 董姗姗, 王珊珊. 军民两用技术与产品, 2018, 5: 64–67]
- 32 Lin Z, Xia Q, Wang W, Li W, Chou S. *InfoMat*, 2019, 1: 376–389
- 33 Rong XH, Lu YX, Qi XG, Zhou Q, Kong WH, Tang K, Chen LQ, Hu YS. *Energy Storage Sci Technol*, 2020, 9: 515–522 (in Chinese) [容晓晖, 陆雅翔, 戚兴国, 周权, 孔维和, 唐堃, 陈立泉, 胡勇胜. 储能科学与技术, 2020, 9: 515–522]
- 34 Chen GH, Bai Y, Gao YS, Wu F, Wu C. *Acta Phys-Chim Sin*, 2020, 36: 1905009 (in Chinese) [陈光海, 白莹, 高永晟, 吴锋, 吴川. 物理化学学报, 2020, 36: 1905009]
- 35 Liang Y, Lai WH, Miao Z, Chou SL. *Small*, 2018, 14: 1702514
- 36 <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1662110286862221338&wfr=spider&for=pc> (accessed Apr 5, 2020)
- 37 Automotive Industry Action Group. *Failure Mode and Effects Analysis Handbook*. 5th ed. Detroit: Automotive Industry Action Group Press, 2019
- 38 Manthiram A, Yu X. *Small*, 2015, 11: 2108–2114
- 39 Wang YX, Yang J, Lai W, Chou SL, Gu QF, Liu HK, Zhao D, Dou SX. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 16576–16579
- 40 Ghosh A, Shukla S, Monisha M, Kumar A, Lochab B, Mitra S. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 2478–2485
- 41 Zhu TC, Dong XL, Liu Y, Wang YG, Wang CX, Xia YY. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 5263–5271
- 42 Ye H, Ma L, Zhou Y, Wang L, Han N, Zhao F, Deng J, Wu T, Li Y, Lu J. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 13091–13096
- 43 Yue J, Han F, Fan X, Zhu X, Ma Z, Yang J, Wang C. *ACS Nano*, 2017, 11: 4885–4891
- 44 Ceylan CE, Erdol Z, Sakar B, Aslan A, Ata A, Ozturk O, Demir-Cakan R. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 15120–15126
- 45 Macmillan MG, Cleaver B. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1993, 89: 3817–3819
- 46 Zhang SP, Wen ZY, Jin J, Wu XW, Hu YY, Wu MF. *J Electrochem*, 2015, 21: 425–432 (in Chinese) [张三佩, 温兆银, 靳俊, 吴相伟, 胡英瑛, 吴梅芬. 电化学, 2015, 21: 425–432]
- 47 Li G, Lu X, Kim JY, Lemmon JP, Sprenkle VL. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 14935–14942
- 48 Sudworth J. *J Power Sources*, 2001, 100: 149–163
- 49 Li Y, Wu X, Wang J, Gao X, Hu Y, Wen Z. *Chem Eng J*, 2020, 387: 124059
- 50 Li G, Lu X, Kim JY, Engelhard MH, Lemmon JP, Sprenkle VL. *J Power Sources*, 2014, 272: 398–403
- 51 Ahn CW, Kim M, Hahn BD, Hong I, Kim W, Moon G, Lee H, Jung K, Park YC, Choi JH. *J Power Sources*, 2016, 329: 50–56
- 52 Landa-Medrano I, Li C, Ortiz-Vitoriano N, Ruiz de Larramendi I, Carrasco J, Rojo T. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 1161–1166
- 53 Mu L, Xu S, Li Y, Hu YS, Li H, Chen L, Huang X. *Adv Mater*, 2015, 27: 6928–6933
- 54 Hou H, Gan B, Gong Y, Chen N, Sun C. *Inorg Chem*, 2016, 55: 9033–9037
- 55 Wu X, Deng W, Qian J, Cao Y, Ai X, Yang H. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 10130–10134
- 56 Yang D, Xu J, Liao XZ, He YS, Liu H, Ma ZF. *Chem Commun*, 2014, 50: 13377–13380
- 57 Li WJ, Chou SL, Wang JZ, Wang JL, Gu QF, Liu HK, Dou SX. *Nano Energy*, 2015, 13: 200–207
- 58 Huang Y, Li K, Liu J, Zhong X, Duan X, Shakir I, Xu Y. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 2710–2716
- 59 Zhao Y, Goncharova LV, Lushington A, Sun Q, Yadegari H, Wang B, Xiao W, Li R, Sun X. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606663
- 60 Zhu M, Wang G, Liu X, Guo B, Xu G, Huang Z, Wu M, Liu H, Dou S, Wu C. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 6596–6600
- 61 Sun B, Xiong P, Maitra U, Langsdorf D, Yan K, Wang C, Janek J, Schröder D, Wang G. *Adv Mater*, 2020, 32: 1903891
- 62 Seh ZW, Sun J, Sun Y, Cui Y. *ACS Cent Sci*, 2015, 1: 449–455
- 63 Shi Q, Zhong Y, Wu M, Wang H, Wang H. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 9069–9072
- 64 Lee J, Lee Y, Lee J, Lee SM, Choi JH, Kim H, Kwon MS, Kang K, Lee KT, Choi NS. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 3723–3732
- 65 Yi Q, Lu Y, Sun X, Zhang H, Yu H, Sun C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 46965–46972
- 66 Zhang J, Wang DW, Lv W, Qin L, Niu S, Zhang S, Cao T, Kang F, Yang QH. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801361
- 67 Zhou D, Chen Y, Li B, Fan H, Cheng F, Shanmukaraj D, Rojo T, Armand M, Wang G. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 10168–10172
- 68 Zhao Y, Sun X. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 899–914
- 69 Zhao Y, Goncharova LV, Zhang Q, Kaghazchi P, Sun Q, Lushington A, Wang B, Li R, Sun X. *Nano Lett*, 2017, 17: 5653–5659
- 70 Wei S, Choudhury S, Xu J, Nath P, Tu Z, Archer LA. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605512
- 71 Zhang D, Li B, Wang S, Yang S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 40265–40272

- 72 Choudhury S, Wei SY, Ozhabes Y, Gunceler D, Zachman MJ, Tu ZY, Shin JH, Nath P, Agrawal A, Kourkoutis LF, Arias TA, Archer LA. *Nat Commun*, 2017, 8: 898
- 73 Wang H, Wang C, Matios E, Li W. *Nano Lett*, 2017, 17: 6808–6815
- 74 Bommier C, Ji X. *Small*, 2018, 14: 1703576
- 75 Kumar H, Detsi E, Abraham DP, Shenoy VB. *Chem Mater*, 2016, 28: 8930–8941
- 76 Zhang Q, Pan J, Lu P, Liu Z, Verbrugge MW, Sheldon BW, Cheng YT, Qi Y, Xiao X. *Nano Lett*, 2016, 16: 2011–2016
- 77 Bai P, He Y, Zou X, Zhao X, Xiong P, Xu Y. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703217
- 78 Chen J, Fan X, Ji X, Gao T, Hou S, Zhou X, Wang L, Wang F, Yang C, Chen L, Wang C. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1218–1225
- 79 Ma ZH, Wang YS, Sun CW, Alonso JA, Fernandez-Diaz MT, Chen LQ. *Sci Rep*, 2015, 4: 7231
- 80 Ponrouch A, Dedryvère R, Monti D, Demet AE, Ateba Mba JM, Croguennec L, Masquelier C, Johansson P, Palacín MR. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2361–2369
- 81 Li Y, Yang Y, Lu Y, Zhou Q, Qi X, Meng Q, Rong X, Chen L, Hu YS. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 1156–1158
- 82 Komaba S, Ishikawa T, Yabuuchi N, Murata W, Ito A, Ohsawa Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 4165–4168
- 83 Law M, Ramar V, Balaya P. *J Power Sources*, 2017, 359: 277–284
- 84 Luo W, Zhang Y, Xu S, Dai J, Hitz E, Li Y, Yang C, Chen C, Liu B, Hu L. *Nano Lett*, 2017, 17: 3792–3797
- 85 Zhang R, Cheng XB, Zhao CZ, Peng HJ, Shi JL, Huang JQ, Wang J, Wei F, Zhang Q. *Adv Mater*, 2016, 28: 2155–2162
- 86 Wang A, Hu X, Tang H, Zhang C, Liu S, Yang YW, Yang QH, Luo J. *Angew Chem*, 2017, 129: 12083–12088
- 87 Zhao Y, Yang X, Kuo LY, Kaghazchi P, Sun Q, Liang J, Wang B, Lushington A, Li R, Zhang H, Sun X. *Small*, 2018, 14: 1703717
- 88 Doeff MM, Ma Y, Visco SJ, De Jonghe LC. *J Electrochem Soc*, 1993, 140: L169
- 89 Duran EC, Kizil H. *ECSS Trans*, 2017, 77: 353–363
- 90 Bao JM, Xu ZC, Gong MG, Liu Y, Fang C. *Chin J Power Sources*, 2018, 42: 1193–1196 (in Chinese) [鲍剑明, 徐中超, 龚明光, 刘宇, 方陈. 电源技术, 2018, 42: 1193–1196]
- 91 Song SF, Yin WS, Lu W. *Dongfang Elec Rev*, 2011, 25: 28–33 (in Chinese) [宋树丰, 阴宛珊, 卢苇. 东方电气评论, 2011, 25: 28–33]
- 92 Wu YG. Preparation and Properties Study of β'' - Al_2O_3 for Sodium Sulphur Battery. *Dissertation for Master's Degree*. Yinchuan: Ningxia University, 2018. 1–51 (in Chinese) [吴彦国. 钠硫电池用 β'' - Al_2O_3 的制备与性能研究. 硕士学位论文. 银川: 宁夏大学, 2018. 1–51]
- 93 Bay M, Wang M, Grissa R, Heinz MVF, Sakamoto J, Battaglia C. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1902899
- 94 Yin WW, Yue JL, Cao MH, Liu W, Ding JJ, Ding F, Sang L, Fu ZW. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 19027–19032
- 95 Wu Y, Qiu X, Liang F, Zhang Q, Koo A, Dai Y, Lei Y, Sun X. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 241: 407–414
- 96 Feng J, An Y, Ci L, Xiong S. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 14539–14544
- 97 Yang J, Zhang H, Zhou Q, Qu H, Dong T, Zhang M, Tang B, Zhang J, Cui G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 17109–17127
- 98 Lu Y, Alonso JA, Yi Q, Lu L, Wang ZL, Sun C. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1901205
- 99 Zhang LP. Study on the Preparation and Performance of a New Type of Sodium-Ion Battery Separator. *Dissertation for Master's Degree*. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019. 1–60 (in Chinese) [张路鹏. 新型钠离子电池隔膜制备及性能研究. 硕士学位论文. 郑州: 郑州大学, 2019. 1–60]
- 100 Bi X, Ren X, Huang Z, Yu M, Kreidler E, Wu Y. *Chem Commun*, 2015, 51: 7665–7668
- 101 Suharto Y, Lee Y, Yu JS, Choi W, Kim KJ. *J Power Sources*, 2018, 376: 184–190
- 102 R A, Vijaya Kumar Saroja AP, Sundara R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 3889–3896
- 103 Kim JI, Heo J, Park JH. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A1965–A1969
- 104 Janakiraman S, Surendran A, Ghosh S, Anandhan S, Venimadhav A. *Solid State Ion*, 2016, 292: 130–135
- 105 Wang TS, Liu Y, Lu YX, Hu YS, Fan LZ. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 274–281
- 106 Sun J, Guo C, Cai Y, Li J, Sun X, Shi W, Ai S, Chen C, Jiang F. *Electrochim Acta*, 2019, 309: 18–24
- 107 Liu S, Tang S, Zhang X, Wang A, Yang QH, Luo J. *Nano Lett*, 2017, 17: 5862–5868
- 108 Xu Y, Menon AS, Harks PPRML, Hermes DC, Haverkate LA, Unnikrishnan S, Mulder FM. *Energy Storage Mater*, 2018, 12: 69–78
- 109 Otaegui L, Goikolea E, Aguesse F, Armand M, Rojo T, Singh G. *J Power Sources*, 2015, 297: 168–173
- 110 Wen Z, Hu Y, Wu X, Han J, Gu Z. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 1005–1018
- 111 Trickett D. Current Status of Health and Safety Issues of Sodium/Metal Chloride (Zebra) Batteries. National Renewable Energy Laboratory,

1998

- 112 Wang QY, Wang S, Zhou G, Zhang JN, Zheng JY, Yu XQ, Li H. *Acta Phys Sin*, 2018, 67: 279–290 (in Chinese) [王其钰, 王朔, 周格, 张杰男, 郑杰允, 禹习谦, 李泓. 物理学报, 2018, 67: 279–290]
- 113 Benato R, Cosciani N, Crugnola G, Dambone Sessa S, Lodi G, Parmeggiani C, Todeschini M. *J Power Sources*, 2015, 293: 127–136
- 114 Nazeri A, Naderikia R. *Int J Adv Manuf Technol*, 2017, 92: 3749–3783
- 115 Hao G, Jin T, Yu LF. *J Jiangsu Univ (Nat Sci Ed)*, 2019, 40: 629–635 (in Chinese) [郝刚, 金涛, 于利峰. 江苏大学学报(自然科学版), 2019, 40: 629–635]

Progress of sodium battery failure research

Lili Feng^{1*}, Tianshui Yu¹, Donghao Cheng^{2*}, Chunwen Sun^{3*}

¹ School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

² China Academy of Civil Aviation Science and Technology, Engineering and Technical Research Center of Civil Aviation Safety Analysis and Prevention of Beijing, Beijing 100028, China

³ Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China

*Corresponding authors (email: sharpfl@buaa.edu.cn; donghao-cheng@163.com; sunchunwen@binn.cas.cn)

Abstract: Sodium batteries have attracted much attention owing to their abundant reserves and low cost of Na raw materials and diverse sources of electrode materials. However, even if no external factors are applied, sodium batteries might fail in a certain probability during the normal operation, which exhibits the failure modes of electrochemical performance decay and the component destruction of the batteries, resulting in these failure consequences such as battery thermal runaway, short circuit, fire etc. In this paper, various failure causes are analyzed for the components of sodium batteries like cathodes, anodes, electrolytes, separators, current collectors and the case of the sodium battery, according to the theoretical failure chain model of failure mode and effect analysis (FMEA) technology. Progress of sodium battery failure research is summarized based on above sodium battery components. Moreover, the failure analysis process of sodium batteries is also proposed. The sodium battery failure analysis system is finally proposed. It will provide the informations for the failure research, safe use, design and manufacture of sodium batteries.

Keywords: sodium battery, failure mode, battery components, failure cause, failure analysis process

doi: [10.1360/SSC-2020-0067](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0067)