

DOI: 10.13208/j.electrochem.160548

Artical ID:1006-3471(2016)05-0437-16

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(5): 437-452

Http://electrochem.xmu.edu.cn

钠离子电池关键材料研究及应用进展

刘永畅, 陈程成, 张 宁, 王刘彬, 向兴德, 陈 军*

(南开大学化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 钠离子资源丰富, 分布广泛, 价格低廉, 因而钠离子电池被认为是下一代大规模储能技术的理想选择之一。然而, 钠离子较大的半径和质量不利于它与电极材料的可逆反应。开发能够快速、稳定储钠的基质材料是提升钠离子电池性能的关键之一。此外, 如何合理地优化电解质, 匹配正负极材料, 以实现高性能、高安全、低成本钠离子全电池的构建, 切实将其推向市场, 也是亟待解决的问题。本文综述了国内外钠离子电池关键材料(包括正极材料、负极材料和电解质)的研究进展, 介绍了一些具有代表性的钠离子全电池实例。对钠离子电池的基础研究和实际应用具有一定参考价值和借鉴意义。

关键词: 钠离子电池; 正极材料; 负极材料; 电解质; 全电池

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

钠离子电池在 20 世纪 80 年代与锂离子电池同时受到关注, 随着 Sony 公司于 1991 年成功将锂离子电池推向市场, 钠离子电池的研发变得相对缓慢。近年来, 随着电动汽车、智能电网的迅速发展, 以及人类对间歇性可再生能源(如太阳能、风能、潮汐能、地热能)的日益青睐, 开发大规模储能设备势在必行。为了满足大规模储能的需求, 理想的二次电池除具备优异的电化学性能外, 还必须兼顾资源丰富、价格低廉、清洁环保等社会效益指标。然而, 如表 1 所示, 锂资源在地壳中的丰度较低(仅 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 且分布不均匀(主要集中在南美), 价格较高, 这严重制约了锂离子电池向大规模储能应用的发展。相比之下, 钠与锂属于同一主族, 物理化学性质类似, 而且钠储量非常丰富(地壳中含量为 $23.6 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 分布均匀, 价格低廉。因此, 钠离子电池被认为是下一代大规模储能技术的一个理想选择, 近年来迎来一个研究热潮^[1-3]。

钠离子电池的工作原理与锂离子电池类似, 如图 1 所示, 通过 Na^+ 在正负极材料之间的来回穿梭实现可逆充放电, 也是一种“摇椅式”电池。但是, 钠离子相比锂离子大(半径 1.02 \AA vs. 0.59 \AA)且重(质量 $22.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ vs. $6.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 导致其

迁移动力学缓慢, 制约了快速充放电能力。此外, 储钠过程容易造成电极材料较大的体积变化, 甚至诱导不可逆结构相变, 影响电池的循环稳定性。再者, 钠的电位相比锂更高(-2.71 V vs. -3.04 V 相对于标准氢电极), 会降低电池的工作电压和能量密度。以上共同构成了钠离子电池的技术难点, 给电极材料的选取带来了一定困难^[4-5]。因此, 开发能够高效、快速、稳定储钠的关键电极材料成为当下研究热点。图 2A 和 2B 分别给出了目前已知的钠离子电池正、负极材料的理论容量和电压关系图。其中正极材料主要包括层状金属氧化物, 聚阴离子化合物磷酸盐或氟磷酸盐, 以及六氰金属化合物等; 负极材料主要包括硬碳, 金属/合金, 红磷, 以及金属氧化物/硫化物等^[6]。

在研制关键电极材料的基础上, 进一步通过优化电解质, 匹配正负极材料, 以构建高性能、高安全、低成本的钠离子全电池, 实现应用技术的突破, 是钠离子电池未来发展的重点方向, 也是其商业化进程中的必经之路。因此, 本文将主要从正极材料和负极材料两方面分析钠离子电池关键材料的研究进展, 同时也简要总结了一些电解质的研究成果。最后, 重点介绍了一些钠离子全电池成品实例, 为钠离子电池的基础研究和实际应用提供

表 1 金属钠和金属锂的物理化学性质对比^[2]
Tab. 1 Physicochemical properties of metallic Sodium and lithium^[2]

Category	Sodium(Na)	Lithium(Li)
Relative atomic mass (g·mol ⁻¹)	22.99	6.94
Ionic radius (Å)	1.02	0.59
E° vs. SHE (V)	-2.71	-3.04
First ionization energy (kJ·mol ⁻¹)	495.8	520.2
Melting point (°C)	97.7	180.5
Abundance in the earth crust (mg·kg ⁻¹)	23.6 × 10 ³	20
Distribution	everywhere	70% in South America
Cost of carbonate (RMB·kg ⁻¹)	≈2	≈40
Theoretical capacity (ACoO ₂ , mAh·g ⁻¹)	235	274



图 1 钠离子电池的工作原理及潜在用途
Fig. 1 Working mechanism and potential applications of sodium-ion batteries

一些参考.

1 钠离子电池正极材料

正极材料是钠离子电池的重要功能部分,负责提供活性钠离子和高电位氧化还原电对,直接影响着电池的可逆容量和工作电压.当前可用的正极储钠材料主要包括过渡金属氧化物、聚阴离子化合物、六氰金属化合物、以及有机类材料等^[7].

1.1 过渡金属氧化物

1.1.1 层状 Na_xMO₂

钠基层状过渡金属氧化物 Na_xMO₂ (M = Co, Mn, Fe, Cr, Ni 等) 是钠离子电池正极材料领域的研究热点.早在 1981 年,Delmas 等依据 Na⁺ 在过

渡金属层间的排列方式,将层状 Na_xMO₂ 主要分为 O3 型和 P2 型两类^[8].其中,On 型是指:钠离子与氧离子为八面体配位 (octahedral coordination),n 代表过渡金属离子占据不同位置的数目,由氧离子的堆积方式决定,O3 型呈 ABCABC 方式排列 (如图 3A).同样的道理,Pn 型中的 P 指的是钠离子和氧离子为三棱柱配位 (tri-prismatic coordination),P2 型呈 ABBAABBA 方式排列 (如图 3B).

层状 LiCoO₂ 在锂离子电池中的成功使结构类似的 Na_xCoO₂ 也被认为是一类非常有前景的钠离子电池正极材料^[9].Delmas 等通过改变 x 的值合成了 O3,O'3,P'3 和 P2 相的 Na_xCoO₂,并探索了它们的电化学储钠行为.研究表明四种相的材料均能实现钠离子的可逆脱嵌,但前三种材料在充放电过程中会发生 O3↔O'3↔P'3 的三相转变,不利于稳定地循环^[8].P2 相 Na_xCoO₂ 具有相对较好的循环性能,近期,该课题组利用原位 XRD 技术对 P2-Na_xCoO₂ 的晶体结构作了详细分析^[10].结果表明,材料在 2.0~3.8 V 电压窗口内发生多个单相与两相间的可逆转变,并展示了多步电压平台.Na_xMnO₂ 由于价格低廉,理论比容量较高 (243 mA h·g⁻¹),相比 Na_xCoO₂ 更具优势^[11].除了 O3 和 P2 相外,O2 和水钠锰矿相的 Na_xMnO₂ 也能展现出电化学储钠活性.一般来说,层状 Na_xMnO₂ 能释放较高的实际容量,但充放电过程中产生的形变应力会造成结构坍塌和无定型化,导致循环性能不佳^[12].由于 Fe 资源丰富且 Fe^{4+/3+} 电对活性较高,NaFeO₂ 也是一种潜在的正极储钠材料^[13].NaFeO₂ 的性能严重依赖于充电截止电位的选择,实验表明,当充电到 3.4 V

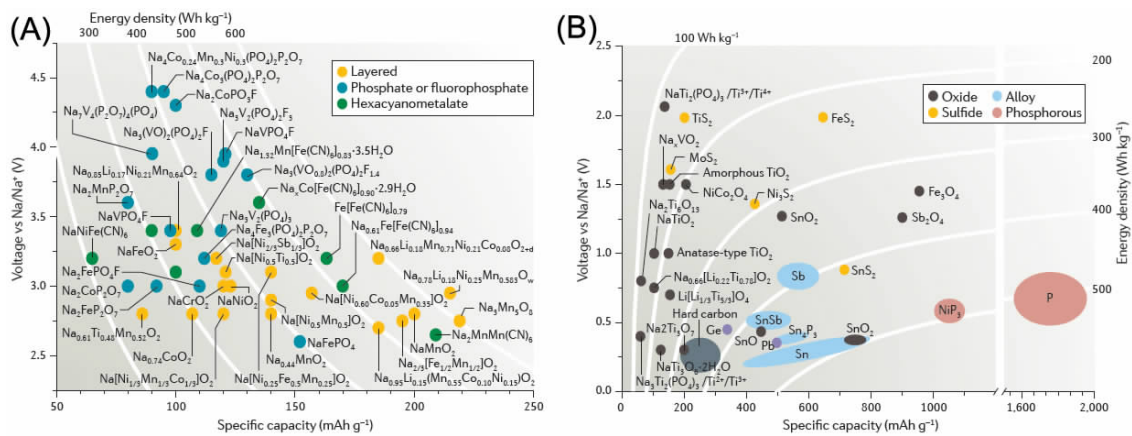


图 2 钠离子电池 (A) 正极材料和 (B) 负极材料的理论容量与电压关系图^[6]

Fig. 2 Relationship between capacity and voltage for present (A) cathode and (B) anode materials in Na-ion batteries^[6]

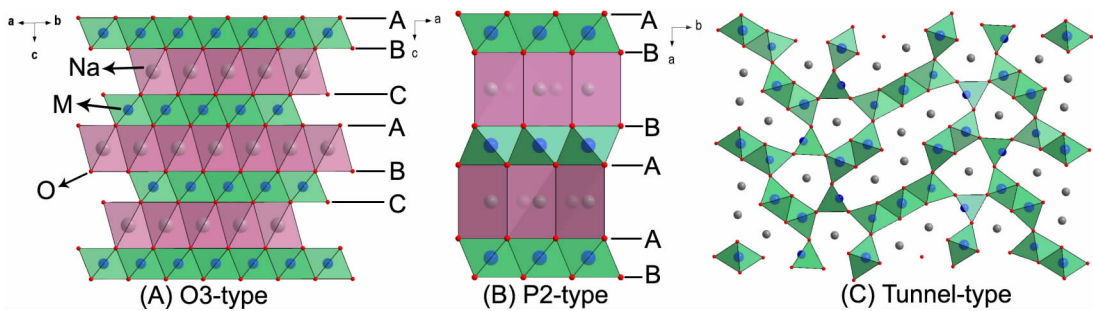


图 3 (A)O3 型、(B)P2 型和 (C)隧道状氧化物的结构示意图

Fig. 3 Structural illustrations of (A) O3-type, (B) P2-type, and (C) tunnel-type oxides

时,NaFeO₂ 可释放80~100 mAh·g⁻¹ 的容量;但当充电到3.5 V 时,材料发生不可逆结构变化,阻塞Na⁺ 传输通道,循环性能急剧下降^[14]. 除此之外,NaCrO₂^[15],NaNiO₂^[16],NaV_xO_y^[17]等层状金属氧化物也得到了人们的关注.

总的来说,Na_xCoO₂ 具有高的离子电导率,Na_xMnO₂ 具有高的理论容量,NaFeO₂ 具有高的氧化还原电位,但它们都存在循环寿命不足的问题.为了提高层状正极材料的结构稳定性,并综合各类材料的优点,研究人员常采用阳离子取代的方法来制备多金属氧化物.例如,O3 型 Na[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O₂ 同时含有活性的 Ni²⁺ 离子和 Mn⁴⁺ 离子,在2.2~3.8 V 电压区间内可展示125 mA·h·g⁻¹ 的容量,且50 周循环后容量保持率为75%^[18]. 进一步将适量的 Fe 元素掺到层间可以加强结构稳定性,Na[Ni_{0.4}Mn_{0.4}Fe_{0.2}]O₂ 循环30 周后容量保持率为95%^[19],而 Na[Ni_{0.25}Mn_{0.25}Fe_{0.5}]O₂ 循环50 周后容量保持率可达90.4%^[20]. 此外,Co 元素取代产物 Na[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]

O₂ 同样展示了出色的循环稳定性,50 周循环后几乎无容量衰减^[21]. 另外一种备受关注的 P2 型 Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ 可逆容量能够达到190 mAh·g⁻¹,30 周循环后容量可保持80%^[22].

近年来,含 Li 的多金属氧化物由于可以有效抑制充放电过程中结构的不可逆相变,吸引了研究者的浓厚兴趣.比如,P2-Na_{0.80}[Li_{0.12}Ni_{0.22}Mn_{0.66}]O₂ 与 O3-Na_{0.95}[Li_{0.15}Mn_{0.55}Co_{0.10}Ni_{0.15}]O₂ 均展现了较高的容量和循环稳定性^[23-24]. 在此基础上,Zhou 课题组制备了集合 P2 相和 O3 相的层状混合物 Na_{0.66}Li_{0.18}Mn_{0.71}Ni_{0.21}Co_{0.08}O_{2+δ},比容量高达200 mAh·g⁻¹,且50 周循环后容量保持率为84%^[25].

1.1.2 隧道结构 Na_xMO₂

隧道状 Na_xMO₂ 呈斜方结构(如图3C),其中全部的 M⁴⁺ 和一半的 M³⁺ 占据八面体位置(MO₆),另一半 M³⁺ 占据四方锥多面体位置(MO₅). 共享边的 MO₅ 单元相互连接,形成大的 S 形通道(半满填)和一些小通道(满填),最终得到的隧道状结构

可供钠离子自由迁移^[26]. 隧道结构的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 早在 1971 年就被提出^[27], 近年来得到了广泛研究, 其理论容量为 $121 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Sauvage 等采用固相法合成了 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 颗粒, 但可逆容量较低($80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)且循环寿命不足 (50 次循环后容量保持 50%)^[26]. 形貌和结构的优化有助于提高其电化学性能, Xu 等人利用溶胶-凝胶法制得了 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 亚微米片, 可逆容量达到 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 并能稳定地循环 100 周^[28]; Liu 课题组通过热解聚合物的方法制备了单晶 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 纳米线, 初始容量达 $128 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 1000 次后容量保持率仍有 77%^[29]. 此外, 另外一种隧道结构氧化物 $\text{Na}_{0.61}\text{Ti}_{0.48}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ 近年来也被证实具有电化学储钠活性^[30].

1.2 聚阴离子化合物

聚阴离子型钠盐凭借结构多样性和稳定性, 以及强的阴离子诱导效应, 被认为是一类非常有前景的钠离子电池正极材料. 它们往往展示出高的工作电压和好的循环稳定性, 主要包括橄榄石结构的 NaFePO_4 , NASICON 结构的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 氟磷酸盐($\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$, $\text{Na}_3(\text{VO}_x)_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$), 焦磷酸盐($\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$), 和硫酸盐($\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). 下面就几类最有应用潜力的材料进行重点介绍:

1.2.1 磷酸盐 NaFePO_4 与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

橄榄石结构的 NaFePO_4 (图 4A)基于 $\text{Fe}^{3+/2+}$ 电对的单电子反应, 理论容量为 $154 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 工作电压为 2.9 V(vs. Na^+/Na). 但与 LiFePO_4 在锂离子电池中的情况不同, 橄榄石型 NaFePO_4 与 FePO_4 晶胞的匹配度不佳, 而且导电性较差, 缺乏一维离子传输通道, 因此橄榄石型 NaFePO_4 的实际容量要远低于理论容量, 它的电化学性能也严重依赖于碳包覆或纳米化等技术^[31]. 此外, 值得一提的是 NaFePO_4 的热力学稳定相并不是橄榄石结构而是磷铁钠矿结构, 因此, 传统的高温固相法并不适合制备橄榄石型 NaFePO_4 . Wang 课题组先将碳包覆的橄榄石型 LiFePO_4 化学脱锂, 再嵌钠制得了碳包覆的橄榄石型 NaFePO_4 , 循环 100 周后容量保持率可达 90%^[32]. 磷铁钠矿相 NaFePO_4 也具有电化学储钠活性, 最近, Kang 课题组发现尺寸约 50 nm 的磷铁钠矿 NaFePO_4 颗粒充电容量能够达到 $142 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 200 周循环后容量保持率仍有 95%^[33]. 此外, Li 等人采用简单的硬模板法制备了无定形的空心 NaFePO_4 纳米球, 首周容量可达 $152 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$

(0.1 C), 300 周循环后依然保持在 $144.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而且在 10 C 的大倍率下仍能释放 $67.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量^[34].

NASICON(钠快离子导体)结构的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在 3.4 V 稳定地发生 $\text{V}^{4+/3+}$ 电对的可逆氧化还原反应, 而且具有良好的离子传输通道, 在众多正极储钠材料中被寄予厚望. 如图 4B 所示, 在 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中, PO_4 四面体和 VO_6 八面体共享角连接在一起, 形成开放的三维骨架结构, 可供钠离子快速迁移. 其中 2 个 Na^+ 能够可逆脱嵌, 对应的理论比容量为 $117 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[35]. Plashnitsa 等人首先研究了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电化学性能, 但效果不佳^[36]. 通过碳复合、纳米化、制造多孔结构等手段可以显著提升 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的性能. Duan 等人采用水热辅助溶胶凝胶法制备了碳包覆的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 纳米颗粒(尺寸约 40 nm), 在 0.5 C 和 5 C 倍率下首周容量分别为 104.3 和 $94.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 700 周后容量保持率为 96.1%^[37]. Saravanan 等利用溶液法合成了多孔的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合物, 进一步加快了钠离子扩散, 在 40 C 倍率下放电容量能够达到 $61.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[38]. 阳离子取代也是一种可行的策略, 比如 Fe 取代的 $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 以及 Mg 取代的 $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 均展现了提升的倍率性能和循环稳定性, 这源于离子、电子电导率和结构稳定性的优化^[39-40]. 此外, 由于 $\text{V}^{3+/2+}$ 氧化还原电对的存在, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 亦可作为钠离子电池负极材料, 并在 1.6 V 和 0.3 V 体现两个放电平台. 近年来, 结构类似的 NASICON 型 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 正极材料也体现出一定竞争力, Mai 课题组利用微乳液法制备了石墨烯包覆的 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 纳米颗粒, 展现了非常优异的倍率性能(100 C 下容量达 $64.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和循环稳定性(10 C 下循环 100 周后容量保持率为 76 %)^[41].

1.2.2 氟磷酸盐

在寻找新型钠离子电池正极材料进程中, 氟磷酸盐如 $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$), NaVPO_4F , $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_3(\text{VO}_x)_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) 得到了研究者的广泛关注. 正交结构的 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (图 4C)最早被 Nazar 课题组提出, 可实现 1 个 Na^+ 脱嵌, 平台电位在 3.0 V, 理论比容量为 $135 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[42]. 碳包覆的 $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 可逆容量达 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 且工作电位为 4.3 V, 对应的能量密度达 $400 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 这在 $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 家族中是最高的^[43].

2003 年, Barker 等首次发现 NaVPO_4F 与硬碳

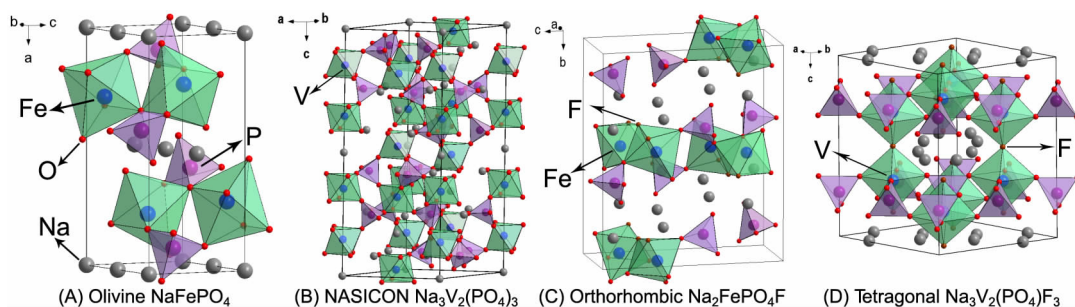


图 4 (A)橄榄石型 NaFePO_4 , (B)NASICON 型 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; (C)正交 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 和 (D)四方 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的结构示意图

Fig. 4 Structural illustrations of (A) olivine NaFePO_4 ; (B) NASICON $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; (C) orthorhombic $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, and (D) tetragonal $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$

配合组成的钠离子电池工作电压为 3.7 V, 充电容量为 $82 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 30 次循环后容量保持 50%^[44]. Ruan 等人报道了石墨烯修饰的 NaVPO_4F , 性能大有提升, 可逆容量能够达到 $120.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 且 50 周循环后容量保持率为 97.7%^[45]. 四方结构的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 由 $[\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_3]$ 八面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体构成, 二者共享氧离子形成 Na^+ 扩散通道(图 4D). 充电过程中, 两个平台分别出现在 3.7 V 和 4.2 V, 对应于 $\text{V}^{4+/3+}$ 电对的两步电化学反应, 2 个 Na^+ 能够脱出形成稳定的 $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 相, 理论容量为 $128 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[46]. 此外, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 中的 F 元素可以被 O 元素取代, 生成 $\text{Na}_3(\text{VO}_x)_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) 系列材料, 随着氧含量的增加, 材料的晶胞体积逐渐减小, 这是由于较小的 V^{4+} 取代了较大的 V^{3+} , 而且 F 元素的减少会减弱离子诱导效应, 充放电平台随之降低. 积极的一面是, 氧元素的存在可以激发钒的多电子氧化还原反应, Kang 课题组发现 $\text{Na}_3(\text{VO}_{0.8})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{1.4}$ 中的 $\text{V}^{4+/3+}/\text{V}^{5+/4+}$ 混合氧化还原电对能够发生 1.2 电子转移, 理论比能量密度高达 $600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[47]. 此外, 聚阴离子型 $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ 也被证实能够稳定地储钠, Goodenough 团队发现 $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ 在 0.1 C 下循环 100 周, 容量可保持在 $80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 且库伦效率接近 100%^[48].

1.3 其他正极材料

六氰金属化合物 $\text{A}_x\text{MM}'(\text{CN})_6$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$; M 和 $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 是一类基于普鲁士蓝 ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 发展而来的新型正极材料, 具有合成条件温和、钠离子扩散快等特点, 主要包括 $\text{KM}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_3\text{M}[\text{M}(\text{CN})_6]$, $\text{NaM}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 $\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[49]. 金属氟化物是近些年发展起来的储钠正极材料, Gocheva 等首次证明

NaMF_3 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$) 具有电化学活性, 其中 NaFeF_3 的可逆容量为 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 NaMnF_3 与 NaNiF_3 性能不佳, 有待进一步改善^[50]. 随后, Okada 等发现 FeF_3 , TiF_3 , VF_3 , MnF_3 , CoF_3 都具有一定的可逆储钠容量^[51].

有机正极材料具有原料丰富, 价格低廉, 绿色环保, 可回收, 设计性强等优点, 近年来备受关注. 然而, 有机电极材料导电性差且易于溶解在有机电解液中, 导致电化学性能不佳. 将电极材料与导电碳复合, 聚合成大分子, 成盐, 纳米化, 以及优化电解液体系等是常用的提升材料导电性, 抑制溶解的有效策略. 例如, Wang 等人设计并合成了有机四钠盐 $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$, 可以同时用作钠离子电池的正极 (1.6 ~ 2.8 V) 和负极 (0.1 ~ 1.8 V), 且均能展示出约 $180 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量和良好的循环稳定性. 将二者配对组装全电池的工作电压为 1.8 V, 能量密度为 $65 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 体现了一定应用潜力^[52].

2 钠离子电池负极材料

负极材料是钠离子电池另一重要功能组成部分, 负责提供低电位氧化还原电对. 当前可用的负极主要包括碳质材料, 发生合金化反应的材料 (如 Sn , Sb , P , Ge , SnSb), 发生转化反应的金属氧化物/硫化物 (如 Fe_2O_3 , CuO , Co_3O_4 , MoS_2 , SnS_2), 以及钛基化合物 (如 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, TiO_2), 有机类材料等. 下面就几类最有应用前景的材料进行重点介绍.

2.1 碳质材料

碳类材料凭借其在自然界中的广泛存在性和可再生性, 是目前被研究最多的钠离子电池负极材料. 石墨是商业化锂离子电池的负极材料, 但其储钠能力较差, 这是因为钠离子的半径比锂离子的大, 导致钠离子在石墨层间脱嵌困难. Adelhelm

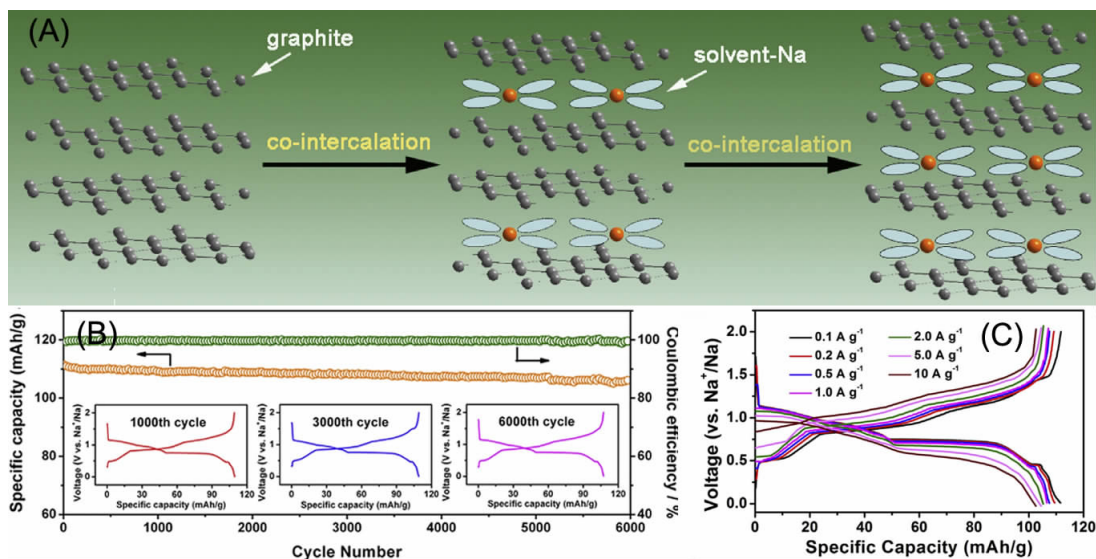


图 5 石墨在链状醚类电解液中的储钠行为: (A) 溶剂化钠离子共嵌入石墨层间的机制; (B) 循环性能; (C) 不同倍率下的充放电曲线^[54]

Fig. 5 Na-storage behavior of graphite in linear ether-based electrolyte: (A) the mechanism of solvent-Na co-intercalation into graphite layers; (B) the cycling performance; (C) the charge/discharge profiles at different rates^[54]

课题组于 2014 年首次报道石墨在醚类电解液中具有储钠活性, 研究表明放电产物为嵌入溶剂化钠离子的石墨^[53]. 利用这种溶剂化钠离子的共嵌效应 (如图 5A), Zhu 等人进一步探索了天然石墨在醚类电解液中的嵌钠行为, 发现其循环性能非常优异 (6000 周后容量保持率高达 95%, 图 5B), 而且在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电流密度下, 容量仍超过 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 5C), 良好的倍率性能源于充放电过程中的部分赝电容行为^[54]. 最近, Wang 课题组成功合成了层间距扩大的石墨 ($d = 4.3 \text{ \AA}$), 实现了石墨在传统酯类电解液中的可逆脱嵌, 容量能够达到 $284 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[55].

作为碳家族中的一员, 硬碳 (非石墨化碳) 往往具有较大的晶格间距和许多无序结构 (如缺陷、空位), 有利于钠的存储. Dahn 课题组于 2000 年首次报道了硬碳在室温下的嵌钠行为, 他们通过热解葡萄糖获得硬碳, 展现了约 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量^[56], 从此拉开了人们研究硬碳作为负极储钠材料的序幕. 随后, 该团队利用原位 XRD 技术对硬碳的储钠机理作了分析, Gotoh 等也利用 Na-23 核磁谱图揭示了同样的结果^[57], 发现钠存储于无序的碳层间和纳米孔中. Komaba 等探究了不同电解液对硬碳贮钠能力的影响, 发现氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 添加剂能使硬碳表面生成稳定的钝化膜, 有助于加强其结构稳定性^[58]. 早期研究的硬碳材料虽然可逆容

量能达到 $100 \sim 300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但都是在很小的电流密度下得到的, 且循环寿命还有待进一步提升. 通过结构、形貌的合理优化 (如设计微纳结构, 空心结构和多孔结构) 可以有效提高它们的储钠能力. 比如, Liu 课题组通过热解空心聚苯胺纳米线得到了空心碳纳米线^[59], Yu 团队采用静电纺丝技术制备了多孔碳纳米纤维^[60], Zhang 等通过模板法合成了多孔碳纳米片 (图 6A)^[61], Maier 课题组通过水热添加乳胶模板的葡萄糖合成了空心碳纳米球 (图 6B)^[62], 均取得了优异的倍率性能和循环稳定性. 石墨烯也具有出色的储钠性能, Dou 课题组在氨气中煅烧冷冻干燥后的氧化石墨得到了氮掺杂的三维石墨烯 (图 6C), 在 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下容量高达 $852.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且循环 150 周后仍保持在 $594 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[63]. Guo 和 Wan 等人设计了一种三明治结构的多孔碳 / 石墨烯复合材料, 不仅具有大的晶格间距 (0.42 nm), 而且多级多孔结构可加速离子、电子的传导^[64].

2.2 合金化反应材料

合金化反应材料理论比容量较高, 而且大都导电性良好, 被认为是一类很有前景的钠离子电池负极材料. 主要包括: Sn ($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$, $847 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), Sb (Na_3Sb , $660 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), P (Na_3P , $2596 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), Ge (NaGe , $369 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), Bi (Na_3Bi , $385 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). 需要特别指出的是, Si ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$, $4140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 作为锂

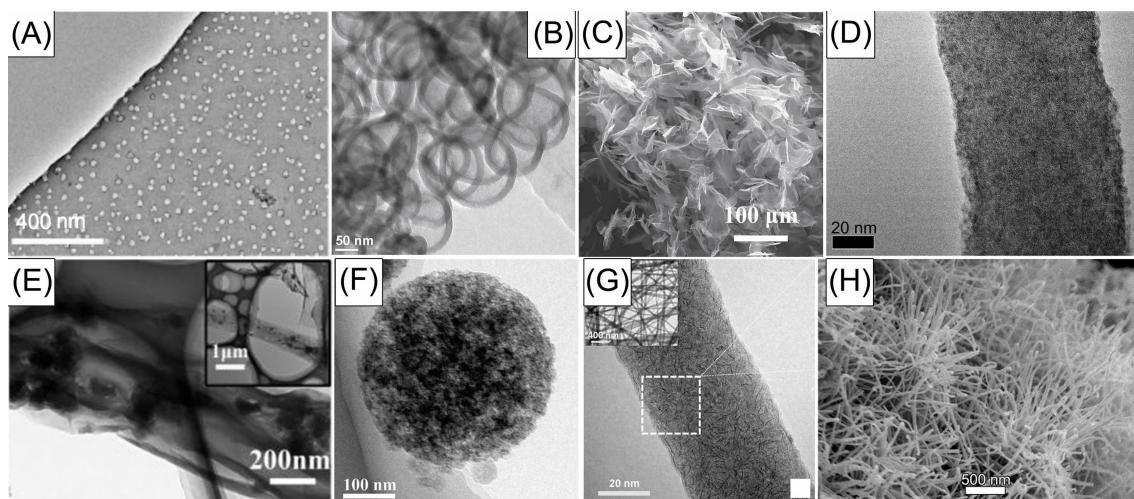


图 6 SEM 或 TEM 照片:(A)多孔碳纳米片^[61];(B)空心碳纳米球^[62];(C)氮掺杂的三维石墨烯^[63];(D)Sn@C 多孔纳米纤维^[70];(E)红磷-石墨烯卷复合物^[81];(F) γ - Fe_2O_3 @C 纳米复合材料^[84];(G)单层 MoS_2 -碳纳米纤维复合物^[86];(H) WS_2 纳米线^[87]

Fig. 6 SEM or TEM images: (A) porous carbon nanosheets^[61]; (B) hollow carbon nanospheres^[62]; (C) N-doped 3D graphene^[63]; (D) Sn@C porous nanofibers^[70]; (E) phosphorus nanoparticles-graphene scrolls^[81]; (F) γ - Fe_2O_3 @C nanocomposite^[84]; (G) single-layered MoS_2 -carbon nanofibers^[86]; (H) WS_2 nanowires^[87]

离子电池负极材料性能优异,但从目前的报道来看,硅基材料的储钠活性非常低,有待进一步挖掘。合金类材料与钠发生反应时往往伴随着很大的体积膨胀,导致活性物质粉化、团聚,从集流体脱落,进而影响电化学性能。为了缓冲体积变化,常用的方法主要有纳米化、碳包覆、合金化等。

Ceder 课题组利用密度泛函理论(DFT)计算得知 Sn 与 Na 反应历经四个步骤,先后生成 NaSn_5 , NaSn , Na_9Sn_4 和 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ ^[65]。随后,Obrovac 等采用原位 XRD 技术证实了这一理论^[66],Huang 等人也通过原位 TEM 观察发现,Sn 先发生两相反应生成无定型的 Na_xSn ($x \approx 0.5$),再发生单相反应形成晶态 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$,体积变化高达 420%^[67]。将 Sn 制成纳米级可以承受更高的形变应力,Nam 等人利用电沉积制得 Sn 纳米纤维,在 0.1 C ($1 \text{ C} = 847 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)倍率下可逆容量达 $808 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (接近理论容量),循环 100 周以后仍有 95.09% 的容量保持率^[68]。将纳米锡与碳材料复合可以进一步缓解它在充放电过程中的体积波动和团聚,Wang 团队在 Ni 包覆的烟草花叶病毒(TMV)上沉积 Sn 纳米层,再进行碳包覆合成三维纳米复合物 C/Sn/Ni/TMV,也得到了改善的性能^[69]。此外,制造多孔结构有利于电解液的充分浸润,加快离子传输,Liu 等利用静电纺丝技术将 $1 \sim 2 \text{ nm}$ 的超小 Sn 纳米点均匀嵌入多孔氮掺杂碳纳米纤维(图 6D),分别在 100 和 10000

$\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下可逆容量达 633 和 $450 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而且在 $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 1300 周后容量保持率为 90%^[70]。

Darwiche 等人利用原位 XRD 技术探索了 Sb 的储钠机制,表明 Sb 首先与 Na 反应生成无定型的中间相 Na_xSb ,最后形成六方相 Na_3Sb ,伴随 293% 的体积膨胀^[71]。Kovalenko 团队合成了单分散的 Sb 纳米晶($10 \sim 20 \text{ nm}$),展示了优异的倍率性能(20 C 倍率下容量约为 $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $1 \text{ C} = 660 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)和循环稳定性(100 周后容量几乎无衰退)^[72]。Zhang 等采用气溶胶喷雾热解法将 10 nm 左右的 Sb 均匀镶嵌在多孔碳球中,500 周循环后容量保持率仍有 88.5%^[73]。除了 Sn、Sb 外,Ge、Bi、In、Pb 也可与钠离子发生合金化反应。引人注目的是,最近 Mulder 课题组利用气相沉积法制备了尺寸约 20 nm 的无定型 Si 颗粒,成功实现了 Na^+ 在 Si 单质中的可逆脱嵌,但其容量在 $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下仅有 $279 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[74]。此外,一些微纳合金材料如多孔 Ni_3Sn_2 微米笼^[75], $\text{Sn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ 纳米颗粒^[76], SnSb/C 纳米复合物^[77], Sn-Sb-Ge ^[78]等,也能够有效地缓冲体积膨胀,并展示良好的储钠性能。

单质磷可与钠生成 Na_3P ,反应电位约 0.4 V (vs. Na^+/Na),是目前理论容量最高($2596 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)的钠离子电池负极材料。然而,P 的导电性很差($1 \times 10^{-14} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),同时在嵌钠过程中遭受较大的

体积膨胀(约 400%),这会制约材料的倍率性能和循环寿命. 制备磷和碳的复合材料能够提高导电性并缓冲体积膨胀,有效改善其电化学性能. Yang 课题组和 Lee 课题组均采用球磨的方法制得了无定型红磷与导电碳的复合物,可逆容量能够达到 $1800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右^[79-80]. Pei 等人将 100 nm 左右的红磷颗粒嵌入石墨烯卷(图 6E),可逆容量高达 $2355 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 P 质量算),且 150 次循环后容量保持 92.3%^[81]. 随后, Wang 课题组采用蒸发-冷凝的方法制备了红 P 与单壁碳纳米管的复合材料,循环 2000 周以后容量保持率仍有 80%^[82]. 此外, Sn-P 合金也被人们所广泛尝试,这是因为 Sn 可以作为电子通道提高 P 的活性,同时 P 可作为一种基质缓冲 Sn 的体积膨胀^[83]. 值得注意的是,大部分合金类材料用于储钠时,往往会在电解液中添加一定量的 FEC(一般为 5%体积分数),这有利于控制电解液的分解,加强电极表面 SEI 膜的稳定性,抑制电极与电解液之间的副反应,进而有助于提升循环性能.

2.3 其他负极材料

金属氧化物(MO_x)价格低廉,凭借多电子转化反应理论容量较高,也得到广泛研究. 其储钠机理可分为两类:1)当 M 为电化学非活性元素(如 Fe, Co, Ni, Cu)时,与钠离子发生转化反应生成金属单质和氧化钠;2)当 M 为电化学活性元素(如 Sn, Sb)时,先经历转化反应,生成的金属单质再进行合金化反应. 然而,金属氧化物一方面由于本身导电能力不佳,再者充放电过程也存在较大体积膨胀会造成不可逆容量,导致其倍率性能和循环稳定性较差. 可以通过设计一些碳复合的、多孔的微纳结构来改善这一问题. 例如, Zhang 等人利用喷雾热解法制备了三维多孔球状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@C$ 纳米复合材料(图 6F),在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 200 周可逆容量为 $740 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $8000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下容量达到 $317 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[84]. 最近, Liu 等人还发现复合金属氧化物 MnFe_2O_4 中存在一种氧化锰和氧化铁之间的“自缓冲”作用,有助于提高循环稳定性^[85].

金属硫化物用作钠离子电池负极材料也激发了研究者的浓厚兴趣,其中包括层状二硫化物和非层状的硫化物. 层状二硫化物(MS_2 , M = Mo, W, Sn, Ti 等)往往在高电位下先经历脱嵌反应,然后在低电位下发生转化反应, SnS_2 还需要进行一个

合金化反应. 转化反应伴随有较大的体积膨胀,会破坏层状结构,不利于稳定的循环. 通过碳包覆,提高放电截止电位来抑制转化反应的发生,是常用的改善这一问题的方法. Maier 和 Yu 团队利用静电纺丝成功将大小约 4 nm 的单层 MoS_2 分散在碳纤维中(图 6G), MoS_2 的含量为 62 % (by mass),在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下容量高达 $854 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 1.0 和 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 100 周容量分别为 484 和 $253 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[86]. Liu 等人通过溶剂热法制备了直径约为 25 nm 的均匀 WS_2 纳米线(图 6H),采用提高放电截止电位的方法来保护层状结构,使得循环寿命达到 1400 周^[87]. 此外,一些非层状金属硫化物比如 FeS_2 , Sb_2S_3 , Ni_3S_2 , Co_9S_8 等,也被证实具有储钠活性. 而且研究表明采用 NaSO_3CF_3 电解质溶在醚类溶剂中作为电解液对提升硫化物的循环性能有帮助^[88].

Ti 基化合物(如 TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$)凭借价格低、无毒害、应变小、循环性好等优点得到了人们的关注,但一般来说它们的储钠容量较低(普遍低于 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)^[2]. 有机类负极材料资源丰富,并且可以与钠离子发生多电子反应,近几年也开始崭露头角.

3 电解质材料

电解质是钠离子电池的重要组成部分,负责在正负极材料之间传输钠离子,其粘度、离子电导率、热稳定性、电化学窗口等性质直接影响着整个电池的电化学性能和安全性. 有机电解液中常见的溶质为 NaClO_4 、 NaPF_6 和 NaSO_3CF_3 等,溶剂主要包含酯类和醚类两种,酯类有碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)等,醚类有二乙二醇二甲醚(DEGDME)以及四甘醇二甲醚(TEGDME)等. 水系电解液的溶质一般为 Na_2SO_4 ,溶剂为 H_2O .

固态电解质与有机电解液相比,机械强度和热稳定性更好,而且其技术进步也是发展全固态钠离子电池的关键. 聚合物电解质如 $\text{PEO-NaCF}_3\text{SO}_3$ 和 PMMA-SiO_2 等均体现了良好的钠离子迁移能力. 无机 NASICON 型材料 $\text{AnM}_2(\text{XO}_4)_3$ (A = 碱金属, M = 过渡金属, X = Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} 等)具有三维钠离子快速通道,如 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x/4}\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 2$) 在室温下电导率达到 $6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 最近, Na_3PS_4 系列固态电解质凭借高的离子传导能力得到广泛研究^[89],在此基础上开发出的 $\text{Na}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 以及 Na_3PSe_4 电解

质,在室温下的电导率分别可达 $0.4 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.16 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ [90-91]。目前,关于钠离子固体电解质和全固态电池的研究较少,但鉴于它的高安全性,依然是未来钠离子电池发展的一个重要方向。

4 钠离子全电池

随着钠离子电池关键材料(正、负极材料和电解质)的研究进步,开发具有实用价值的全电池已势在必行。近年来,各式各样的钠离子全电池如雨后春笋般涌现,展现了一定应用潜力,为其商品化提供了基础。根据电解质体系的不同可以将钠离子全电池分为有机体系、水体系和固态三种。

4.1 有机体系全电池

有机体系钠离子电池得到的研究最多,其负极材料一般为硬碳,正极材料则主要集中在金属氧化物和聚阴离子化合物上。Komaba 等人构建了 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ /硬碳全电池,如图 7A 所示,可逆容量在 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上(以负极质量算),工作电位约 3 V,能量密度能够达到 LiCoO_2 /石墨电池的 60% [58]。Johnson 团队装配了 $\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ /C 钠离子电池,可以稳定地循环 150 周 [92]。Hu 课题组开发出一种新型 O3-层状 $\text{Na}_{0.9}[\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}]\text{O}_2$ 氧化物,与硬碳组成的全电池可逆容量达 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (以负极质量算),工作电压为 3.2 V,循环 100 周无明显容量衰减,而且以正负极总体质量计算,能量密度为 $210 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ [93]。Tang 等测试了橄榄

石型 NaFePO_4 /硬碳全电池的电化学性能,同样得到了良好的循环稳定性(60 周后容量保持率为 84%) [94]。Zhu 等人以 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$ 复合材料为正极,天然石墨为负极,使用醚类电解液,组装的全电池可逆容量约 $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (以石墨质量算),输出电压在 2.2 V,而且倍率和循环性能非常优异(400 周后容量保持 80%) [54]。Mai 团队将纳米 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 同时用作正负极材料组装了对称式钠离子全电池,通过比较不同碳源发现采用乙炔碳的效果最好,在 1 C 下循环 200 周后容量保持率为 80%,而且能够承受 10 C 的大倍率 [95]。Palacin 课题组将 $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 正极与硬碳负极配对(图 7B),经过电解液的优化($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ in $\text{EC}_{0.45}\text{PC}_{0.45}\text{DMC}_{0.1}$),全电池工作电压高达 3.65 V,可逆容量约 $97 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 质量算),而且能够稳定地循环 120 周,即使在 5 C 的高倍率下容量仍有 $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ [96]。令人兴奋的是,在实验基础上,上海交大马紫峰教授团队近期通过化工技术放大,制备出公斤级 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料,并与硬碳匹配构建了 1 Ah 的软包电池,能量密度达到 $100 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,而且在满电状态下进行两次穿钉实验,不爆炸不起火。接着将 40 块软包钠离子电池组装成 10 并 4 串的电池包(图 7C),在 6.0 ~ 15.4 V 电压窗口内,充电容量为 10 Ah(电流 5 A),放电容量为 9.2 Ah(电流 10 A,图 7D);他们还进一步将 10 个电池包

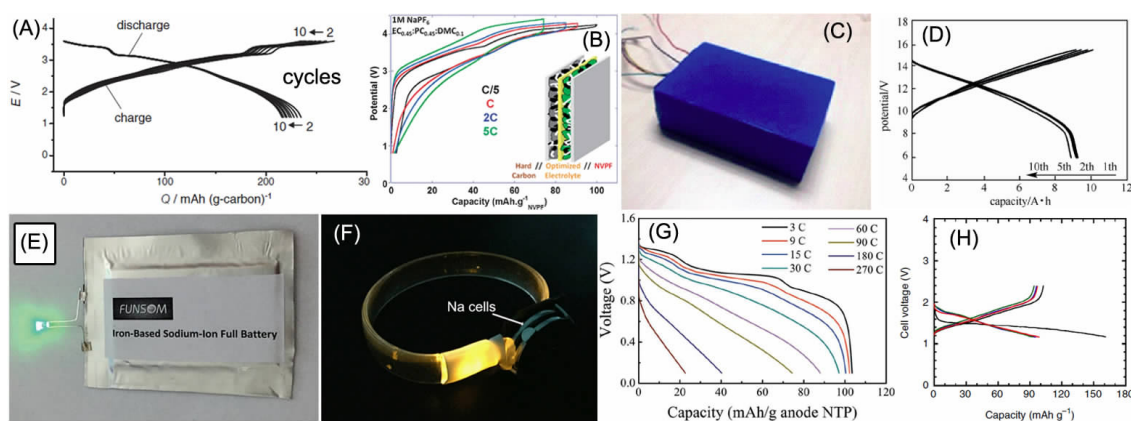


图 7 全电池的充放电曲线或实物图:(A) $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ /硬碳体系 [58]; (B) $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ /硬碳体系 [96]; (C) $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /硬碳电池包及其 (D) 充放电曲线 [97]; (E) 铁基 $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6/\text{FeO}_x$ -碳纳米管体系 [103]; (F) $\text{Na}_{23}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ - $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 柔性可穿戴电池 [104]; (G) $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -C 水系电池 [106]; (H) $\text{TiS}_2/\text{Na-Sn}$ 全固态钠离子电池 [89]

Fig. 7 Charge/discharge profiles or digital photos of Na-ion full batteries: (A) $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ /hard carbon system [58]; (B) $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ /hard carbon system [96]; (C) $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /hard carbon Na-ion battery pack and its (D) voltage profiles [97]; (E) iron-based $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6/\text{FeO}_x$ -CNT system [103]; (F) $\text{Na}_{23}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ - $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ flexible and wearable Na cell [104]; (G) $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -C aqueous system [106]; (H) $\text{TiS}_2/\text{Na-Sn}$ all-solid-state Na-ion battery [89]

组合,设计了 1 kW h 的移动式储能系统,有望在民用、军用电源,以及电动车上实现应用^[97]。

此外,其他一些正负极材料也体现出一定应用潜力,比如 $\text{NaVPO}_4\text{F-C/Sn@C}$ ^[70]、 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.26}\text{Zn}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2/\text{P-C}$ ^[98]、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3\text{-C/MnFe}_2\text{O}_4\text{@C}$ ^[85]、 $\text{Na}_{0.80}\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2/\text{SnS}_2\text{-石墨烯}$ ^[99]、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[100]、 $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8/\text{TiO}_2$ ^[101]、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3\text{-C/Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ^[102]等全电池体系均展示了良好的电化学性能。Li 团队还组装了铁基的 $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6/\text{FeO}_x$ 碳纳米管软包电池(图 7E),能够稳定地循环 400 周^[103]。值得一提的是,设计具有柔韧性的电极材料可以制造可穿戴钠离子电池(图 7F),这也是目前研究的一个重要方向^[104]。

4.2 水系和固态全电池

水系钠离子电池具有高安全、无污染、低成本、长寿命、易操作等优点,能够满足大规模储能的要求,近年来其基础研究和产业化发展越来越受到人们的关注。然而,水系电解液存在负极析氢和正极析氧的副反应,水的热力学电化学窗口为 1.23 V,为了避免水电解反应的发生,水系钠离子电池的电压一般不超过 1.5 V。此外,电极材料必须选择难溶于水且与水不发生反应的材料,而且正极材料与钠反应的电位要低于水的析氧过电位,负极材料与钠反应的电位要高于水的析氢过电位^[105]。 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 被认为是最适宜的水系钠离子电池负极材料,它具有典型的 NASICON 结构,可供 Na^+ 快速迁移,而且其嵌钠电位略高于水的析氢电位,可以排除充放电过程中副反应的干扰。但 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 导电性不佳,一般要与碳复合来提高导电率,并增加活性物质的利用率。正极材料主要选用过渡金属氧化物和聚阴离子化合物,例如, Li 等人构筑了 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-C}$ 水系钠离子电池,如图 7G 所示,倍率性能非常优异(3 C ~ 270 C),而且可以稳定循环 1500 周以上,以整个电池质量计算,能量密度达到 $65 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[106]。Zhang 等设计了全 NASICON 的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 水系全电池,展示了相对较高的工作电压(1.2 V),对应的能量密度为 $29 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,功率密度高达 $5145 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[107]。日前,美国 Aquion Energy 公司和我国恩利能源科技公司已经开始批量生产水系钠离子电池,其主要原料为锰氧化物、磷酸钛钠、硫酸钠,具有安全性好,成本低,寿命长,环保无污染等优点。

全固态电池被认为是最安全的电池体系,

不存在漏液、挥发、燃烧等问题。Seznec 等采用 NASICON 型的电解质($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_{12}$)和正负极材料($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)组装了全固态钠离子电池,在 200 °C 工作温度下,电解质和电极材料的电导率分别为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,展示出较高的工作电压(1.8 V)和能量密度^[108]。Hayashi 团队开发出一种超离子导体 Na_3PS_4 固态电解质,在室温下电导率可达 $2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。他们以 TiS_2 为正极材料,Na-Sn 合金为负极材料,首次实现了全固态钠离子电池在室温下的正常工作:如图 7H 所示,工作电压约 1.6 V,可逆容量能达到 $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上(以 TiS_2 质量算)^[89]。表 2 总结了几种典型的钠离子全电池实例,主要介绍了其构造和电化学性能,对加速钠离子电池的实用化进程具有一定参考价值。

5 总结与展望

钠离子电池工作原理与锂离子电池类似,但成本相对低廉,近年来备受关注且发展迅速。本文总结了钠离子电池关键材料的研究进展,同时介绍了具有应用潜力的钠离子全电池实例。在正极材料中,层状过渡金属氧化物一直是研究热点,其理论容量和离子电导率较高,但循环性能不佳,通过阳离子取代可以加强层状金属氧化物的结构稳定性。聚阴离子型钠盐具有良好的热稳定性和结构稳定性,电压平台高,是一类很有前景的钠离子电池正极材料。但这类材料一般理论容量和导电性较低,采用碳包覆、纳米化、制造多孔结构等策略能够有效提升其电化学性能。

负极材料中,硬碳和合金类材料有望实现应用。虽然碳材料比容量相对较低,其丰富的资源、便宜的价格、突出的循环稳定性使其极具商用潜力。通过设计微纳、空心或者多孔结构,可以进一步挖掘碳材料的储钠能力。发生合金化反应的材料理论比容量高、导电性好,但充放电过程往往伴随有较大的体积膨胀,导致循环寿命不足。将材料纳米化、碳包覆、合金化等是有效的缓冲体积膨胀的方法。此外,磷酸钛钠在水中稳定性高,不会引发水解副反应,而且具有快速离子传输通道,被认为是适宜的水系钠离子电池负极材料。

钠离子电池电极材料的研究发展迅速,性能也得到大幅改善,但有关其充放电机理、失效机制、电极与电解质表界面相互作用的研究需要进一步深入、全面。此外,目前所取得的成果大都基于实验数据,规模化生产高效能的电极材料仍然

表 2 典型的钠离子全电池实例
Tab. 2 Typical sodium-ion full batteries

Cathode	Anode	Electrolyte	Operating potential	Electrochemical performance	Ref.
$\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	Hard carbon	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ in PC	$\sim 3.0\text{ V}$	Over $200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $25\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (anode), 60% energy density of $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$	58
$\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$	Hard carbon	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4$ in PC	$\sim 2.75\text{ V}$	$100\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ for 150 cycles at $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $94\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $150\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (cathode)	92
$\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}(\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48})\text{O}_2$	Hard carbon	$0.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaPF}_6$ in EC/DMC (1:1 vol)	3.2 V	$300\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ for 100 cycles at $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (anode), $210\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (cathode and anode)	93
Olivine NaFePO_4	Hard carbon	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4$ in PC/EC (1:1 vol) + 5 vol % FEC	$\sim 1.8\text{ V}$	$140\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1 C, 84% capacity retention after 60 cycles at 1 C (cathode)	94
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	Graphite	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ in TGM	$\sim 2.2\text{ V}$	$90\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 80% capacity retention after 400 cycles at $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (anode)	54
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{acetylene carbon}$	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{acetylene carbon}$	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4$ in EC/DMC (1:2 w/w)	1.75 V	$100.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.5 C, $42.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 10 C, 80% capacity retention after 200 cycles at 1 C (cathode)	95
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	Hard carbon	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4$ in EC/PC/DMC (9:9:2 vol)	3.65 V	$97\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 120 cycles at 0.2 C, $70\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 5 C (cathode), $78\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (cathode and anode)	96
$\text{NaVPO}_4\text{F/C}$	Sn nan-odots@porous N-doped C	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4$ in PC + 5 vol % FEC	$\sim 2.0\text{ V}$	$540\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, $460\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (anode)	70
$\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.26}\text{Zn}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$	Black P/C	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaPF}_6$ in PC + 2 vol % FEC	$\sim 2.5\text{ V}$	$100\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles at $12\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $80\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles at $60\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (cathode)	98
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$	$\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{C}$	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4$ in PC + 5 vol % FEC	$\sim 2.3\text{ V}$	$406\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 96.5% capacity retention after 100 cycles (anode), $77.8\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (whole battery)	85
$\text{Na}_{0.86}\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$	$\text{SnS}_2\text{-RGO}$	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaPF}_6$ in EC/DEC, (1:1 vol)	$\sim 2.5\text{ V}$	$423\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ and 74% capacity retention after 50 cycles (anode)	99
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4$ in EC/DMC (1:1 vol) + 5 vol % FEC	$\sim 1.2\text{ V}$	$80\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 50 C, 96.9% capacity retention after 300 cycles at 5 C (cathode)	100
$\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_6$	TiO_2 Nanotube	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4$ in PC	$\sim 1.8\text{ V}$	$80\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $11\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $56\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $0.56\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (anode)	101
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3\text{C}$	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4$ in EC/PC (1:1 vol)	$\sim 2.5\text{ V}$	$42\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.2 C (anode)	102
$\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$	CNT/ FeO_x	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4$ in EC/DEC (1:1 vol) + 8 vol % FEC	$\sim 2.0\text{ V}$	$125\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $0.25\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ $70\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (cathode), $136\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (cathode and anode)	103
$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ aqueous solution	$\sim 1.0\text{ V}$	50% capacity retention at $11.2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ after 1600 cycles, $65\text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ (cathode and anode)	106
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ aqueous solution	1.2 V	$58\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 50% capacity retention at $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ for 50 cycles (anode), $29\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (cathode and anode)	107
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (solid electrolyte)	1.8 V	$1.87\times 10^{-3}\text{ Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $1.04\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 0.1 C at $200\text{ }^\circ\text{C}$ (cathode and anode)	108
TiS_2	Na-Sn alloy	Na_3PS_4 (solid electrolyte)	1.6 V	$90\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ for 10 cycles at $13\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (cathode)	89

面临困难. 如何通过优化制备工艺和电解质体系, 匹配正负极材料, 实现大容量、长寿命、高功率、低成本、高安全钠离子成品电池的构筑, 使其切实在大规模储能中发挥作用, 是未来发展的一个重要方向.

参考文献 (References):

- [1] Kundu D, Talaie E, Duffort V, et al. The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54 (11): 3431-3448.
- [2] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114 (23): 11636-11682.
- [3] Zhang N (张宁), Liu Y-C (刘永畅), Chen C-C (陈程成), et al. Research on electrode materials for sodium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2015, 31(9): 1739-1750.
- [4] Ong S P, Chevrier V L, Hautier G, et al. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3680-3688.
- [5] Palomares V, Serras P, Villaluenga I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3): 5884-5901.
- [6] Choi J W, Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 16013.
- [7] Xiang X D, Zhang K, Chen J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(36): 5343-5364.
- [8] Delmas C, Braconnier J-J, Fouassier C, et al. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes [J]. *Solid State Ionics*, 1981, 3-4: 165-169.
- [9] Lei Y, Li X, Liu L, et al. Synthesis and stoichiometry of different layered sodium cobalt oxides[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(18): 5288-5296.
- [10] Berthelot R, Carlier D, Delmas C. Electrochemical investigation of the P2- Na_xCoO_2 phase diagram[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 74-80.
- [11] Billand J, Clement R J, Armstrong A R, et al. $\beta\text{-NaMnO}_2$: A high-performance cathode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136 (49): 17243-17248.
- [12] Su D, Wang C, Ahn H-J, et al. Single crystalline $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ nanoplates as cathode materials for sodium-ion batteries with enhanced performance[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(33): 10884-10889.
- [13] Zhao J, Zhao L, Dimov N, et al. Electrochemical and thermal properties of $\alpha\text{-NaFeO}_2$ cathode for Na-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160 (5): A3077-A3081.
- [14] Yabuuchi N, Yoshida H, Komaba S. Crystal structures and electrode performance of $\alpha\text{-NaFeO}_2$ for rechargeable sodium batteries[J]. *Electrochemistry*, 2012, 80(10): 716-719.
- [15] Komaba S, Takei C, Nakayama T, et al. Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO_2 vs. LiCrO_2 [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(3): 355-358.
- [16] Vassilaras P, Ma X, Li X, et al. Electrochemical properties of monoclinic NaNiO_2 [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(2): A207-A211.
- [17] Dong Y, Li S, Zhao K, et al. Hierarchical zigzag $\text{Na}_{1.25}\text{V}_3\text{O}_8$ nanowires with topotactically encoded superior performance for sodium-ion battery cathodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(4): 1267-1275.
- [18] Komaba S, Yabuuchi N, Nakayama T, et al. Study on the reversible electrode reaction of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for a rechargeable sodium-ion battery[J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(11): 6211-6220.
- [19] Yuan D D, Wang Y X, Cao Y L, et al. Improved electrochemical performance of Fe-substituted $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(16): 8585-8591.
- [20] Oh S M, Myung S T, Yoon C S, et al. Advanced $\text{Na}[\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}]\text{O}_2/\text{C-Fe}_3\text{O}_4$ sodium-ion batteries using EMS electrolyte for energy storage[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1620-1626.
- [21] Su J, Pei Y, Yang Z, et al. First-principles investigation on crystal, electronic structures and diffusion barriers of $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced rechargeable Na-ion batteries[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 98: 304-310.
- [22] Yabuuchi N, Kajiyama M, Iwatate J, et al. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries[J]. *Nature Materials*, 2012, 11 (6): 512-517.
- [23] Xu J, Lee D H, Clement R J, et al. Identifying the critical role of Li substitution in P2- $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$) intercalation cathode materials for high-energy Na-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(2): 1260-1269.
- [24] Kataoka R, Mukai T, Yoshizawa A, et al. Development of high capacity cathode material for sodium ion batteries

- $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.15}(\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(6): A933-A939.
- [25] Guo S, Liu P, Yu H, et al. A layered P2- and O3-type composite as a high-energy cathode for rechargeable sodium-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(20): 5894-5899.
- [26] Sauvage F, Laffont L, Tarascon J-M, et al. Study of the insertion/deinsertion mechanism of sodium into $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ [J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(8): 3289-3294.
- [27] Parant J-P, Olazcuaga R, Devalette M, et al. Sur quelques nouvelles phases de formule Na_xMnO_2 ($x \leq 1$)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1971, 3(1): 1-11.
- [28] Xu M, Niu Y, Chen C, et al. Synthesis and application of ultra-long $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ submicron slabs as a cathode material for Na-ion batteries[J]. RSC Advances, 2014, 4(72): 38140-38143.
- [29] Cao Y L, Xiao L F, Wang W, et al. Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowires with long cycle life[J]. Advanced Materials, 2011, 23(28): 3155-3160.
- [30] Guo S, Yu H, Liu D, et al. A novel tunnel $\text{Na}_{0.61}\text{Ti}_{0.48}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ cathode material for sodium-ion batteries[J]. Chemical Communications, 2014, 50(59): 7998-8001.
- [31] Oh S-M, Myung S-T, Hassoun J, et al. Reversible NaFePO₄ electrode for sodium secondary batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2012, 22: 149-152.
- [32] Zhu Y, Xu Y, Liu Y, et al. Comparison of electrochemical performances of olivine NaFePO₄ in sodium-ion batteries and olivine LiFePO₄ in lithium-ion batteries [J]. Nanoscale, 2013, 5(2): 780-787.
- [33] Kim J, Seo D-H, Kim H, et al. Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO₄ as a high-performance electrode for Na-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(2): 540-545.
- [34] Li C, Miao X, Chu W, et al. Hollow amorphous NaFePO₄ nanospheres as a high-capacity and high-rate cathode for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(16): 8265-8271.
- [35] Jian Z, Yuan C, Han W, et al. Atomic structure and kinetics of NASICON $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode for sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(27): 4265-4272.
- [36] Plashnitsa L S, Kobayashi E, Noguchi Y, et al. Performance of NASICON symmetric cell with ionic liquid electrolyte[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(4): A536-A543.
- [37] Duan W, Zhu Z, Li H, et al. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @C core-shell nanocomposites for rechargeable sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(23): 8668-8675.
- [38] Saravanan K, Mason C W, Rudola A, et al. The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(4): 444-450.
- [39] Aragon M J, Lavela P, Ortiz G F, et al. Effect of iron substitution in the electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode for Na-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(2): A3077-A3083.
- [40] Li H, Yu X, Bai Y, et al. Effects of Mg doping on the remarkably enhanced electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for sodium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(18): 9578-9586.
- [41] Sheng J, Zang H, Tang C, et al. Graphene wrapped NASICON-type $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nanoparticles as a ultra-high rate cathode for sodium ion batteries[J]. Nano Energy, 2016, 24: 130-138.
- [42] Ellis B L, Makahnouk W R M, Makimura Y, et al. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries[J]. Nature Materials, 2007, 6: 749-753.
- [43] Kubota K, Yokoh K, Yabuuchi N, et al. $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ as a high-voltage electrode material for Na-ion batteries [J]. Electrochemistry, 2014, 82(10): 909-911.
- [44] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L, et al. A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound NaVPO_4F [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003, 6 (1): A1-A4.
- [45] Ruan Y-L, Wang K, Song S-D, et al. Graphene modified sodium vanadium fluorophosphate as a high voltage cathode material for sodium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2015, 160: 330-336.
- [46] Shakoor R A, Seo D-H, Kim H, et al. A combined first principles and experimental study on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ for rechargeable Na batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(38): 20535-20541.
- [47] Park Y-U, Seo D-H, Kwon H-S, et al. A new high-energy cathode for a Na-ion battery with ultrahigh stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(37): 13870-13878.
- [48] Singh P, Shiva K, Celio H, et al. Eldfellite, $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$: an intercalation cathode host for low-cost Na-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8 (10): 3000-3005.
- [49] Qian J-F(钱江峰), Zhou M(周敏), Cao Y-L(曹余良), et al. $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ (M = Fe, Co, Ni): A new class of cathode materials for sodium ion batteries[J]. Journal of Elec-

- trochemistry(电化学), 2012, 18(2): 108-112.
- [50] Gocheva I D, Nishijima M, Doi T, et al. Mechanochemical synthesis of NaMF_3 ($M = \text{Fe, Mn, Ni}$) and their electrochemical properties as positive electrode materials for sodium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 187(1): 247-252.
- [51] Nishijima M, Gocheva I D, Okada S, et al. Cathode properties of metal trifluorides in Li and Na secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 190(2): 558-562.
- [52] Wang S, Wang L, Zhu Z, et al. All organic sodium-ion batteries with $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(23): 5892-5896.
- [53] Jache B, Adelhelm P. Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-intercalation phenomena [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(38): 10169-10173.
- [54] Zhu Z Q, Cheng F Y, Hu Z, et al. Highly stable and ultrafast electrode reaction of graphite for sodium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 293: 626-634.
- [55] Wen Y, He K, Zhu Y J, et al. Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries[J]. Nature Communications, 2014, 5: 4033.
- [56] Stevens D A, Dahn J R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(4): 1271-1273.
- [57] Gotoh K, Ishikawa T, Shimadzu S, et al. NMR study for electrochemically inserted Na in hard carbon electrode of sodium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2013, 225: 137-140.
- [58] Komaba S, Murata W, Ishikawa T, et al. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(20): 3859-3867.
- [59] Cao Y L, Xiao L F, Sushko M L, et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications [J]. Nano Letters, 2012, 12(7): 3783-3787.
- [60] Li W H, Zeng L C, Yang Z Z, et al. Free-standing and binder-free sodium-ion electrodes with ultralong cycle life and high rate performance based on porous carbon nanofibers[J]. Nanoscale, 2014, 6(2): 693-698.
- [61] Zhang J-F(张京飞), Lu J(陆静), Yang X-Y(杨晓宇), et al. Synthesis of porous carbon nanosheets for application in sodium-ion battery[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2015, 21(6): 548-553.
- [62] Tang K, Fu L J, White R J, et al. Hollow carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(7): 873-877.
- [63] Xu J T, Wang M, Wickramaratne N P, et al. High-performance sodium ion batteries based on a 3D anode from nitrogen-doped graphene foams[J]. Advanced Materials, 2015, 27(12): 2042-2048.
- [64] Yan Y, Yin Y-X, Guo Y-G, et al. A sandwich-like hierarchically porous carbon/graphene composite as a high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(8): 1301584.
- [65] Chevrier V L, Ceder G. Challenges for Na-ion negative electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(9): A1011-A1014.
- [66] Ellis L D, Hachard T D, Obrovac M N. Reversible insertion of sodium in tin[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(11): A1801-A1805.
- [67] Wang J W, Liu X H, Mao S X, et al. Microstructural evolution of tin nanoparticles during *in situ* sodium insertion and extraction[J]. Nano Letters, 2012, 12(11): 5897-5902.
- [68] Nam D-H, Kim T-H, Hong K-S, et al. Template-free electrochemical synthesis of Sn nanofibers as high-performance anode materials for Na-ion batteries[J]. ACS Nano, 2014, 8(11): 11824-11835.
- [69] Liu Y H, Xu Y H, Zhu Y J, et al. Tin-coated viral nanoforests as sodium-ion battery anodes[J]. ACS Nano, 2013, 7(4): 3627-3634.
- [70] Liu Y C, Zhang N, Jiao L, et al. Tin nanodots encapsulated in porous nitrogen-doped carbon nanofibers as a free-standing anode for advanced sodium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2015, 27(42): 6702-6707.
- [71] 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]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(51): 20805-20811.
- [72] He M, Kravchyk K, Walter M, et al. Monodisperse antimony nanocrystals for high-rate Li-ion and Na-ion battery anodes: nano versus bulk[J]. Nano Letters, 2014, 14(3): 1255-1262.
- [73] Zhang N, Liu Y C, Lu Y Y, et al. Spherical nano-Sb@C composite as a high-rate and ultra-stable anode material for sodium-ion batteries[J]. Nano Research, 2015, 8(10): 3384-3393.
- [74] Xu Y, Swaans E, Basak S, et al. Reversible Na-ion uptake in Si nanoparticles[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(2): 1501436.
- [75] Liu J, Wen Y R, van Aken P A, et al. Facile synthesis of highly porous Ni-Sn intermetallic microcages with excellent electrochemical performance for lithium and sodium storage[J]. Nano Letters, 2014, 14(11): 6387-6392.

- [76] Lin Y-M, Abel P R, Gupta A, et al. Sn-Cu nanocomposite anodes for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(17): 8273-8277.
- [77] Ji L W, Gu M, Shao Y Y, et al. Controlling SEI formation on SnSb-porous carbon nanofibers for improved Na ion storage[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2901-2908.
- [78] Farbod B, Cui K, Kalisvaart W P, et al. Anodes for sodium ion batteries based on tin-germanium-antimony alloys [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4415-4429.
- [79] Qian J F, Wu X Y, Cao Y L, et al. High capacity and rate apability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(17): 4633-4636.
- [80] Kim Y, Park Y, Choi A, et al. An amorphous red phosphorus/carbon composite as a promising anode material for sodium ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25 (22): 3045-3049.
- [81] Pei L, Zhao Q, Chen C, et al. Phosphorus nanoparticles encapsulated in graphene scrolls as a high-performance anode for sodium-ion batteries [J]. *ChemElectroChem*, 2015, 2(11): 1652-1655.
- [82] Zhu Y, Wen Y, Fan X, et al. Red phosphorus-single-walled carbon nanotube composite as a superior anode for sodium ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 3254-3264.
- [83] Qian J F, Xiong Y, Cao Y L, et al. Synergistic Na-storage reactions in Sn_4P_3 as a high-capacity, cycle-stable anode of Na-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(4): 1865-1869.
- [84] Zhang N, Han X P, Liu Y C, et al. 3D porous $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/C}$ nanocomposite as high-performance anode material of Na-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5 (5): 1401123.
- [85] Liu Y C, Zhang N, Yu C, et al. $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{/C}$ nanofibers as high-performance anode for sodium-ion batteries [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(5): 3321-3328.
- [86] Zhu C, Mu X, van Aken P A, et al. Single-layered ultra-small nanoplates of MoS_2 embedded in carbon nanofibers with excellent electrochemical performance for lithium and sodium storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(8): 2152-2156.
- [87] Liu Y C, Zhang N, Kang H T, et al. WS_2 nanowires as a high-performance anode for sodium-ion batteries [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(33): 11878-11884.
- [88] Hu Z, Zhu Z Q, Cheng F Y, et al. Pyrite FeS_2 for high-rate and long-life rechargeable sodium batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(4): 1309-1316.
- [89] Hayashi A, Noi K, Sakuda A, et al. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 856.
- [90] Richards W D, Tsujimura T, Miara L J, et al. Design and synthesis of the superionic conductor $\text{Na}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11009.
- [91] Zhang L, Yang K, Mi J, et al. Na_3PSe_4 : A novel chalcogenide solid electrolyte with high ionic conductivity [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(24): 1501294.
- [92] Kim D, Lee E, Slater M, et al. Layered $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathodes for Na-ion battery application[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 18: 66-69.
- [93] Mu L, Xu S, Li Y, et al. Prototype sodium-ion batteries using an air-stable and Co/Ni-free O_3 -layered metal oxide cathode[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(43): 6928-6933.
- [94] Tang W, Song X, Du Y, et al. High-performance NaFePO_4 formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(13): 4882-4892.
- [95] Li S, Dong Y, Xu L, et al. Effect of carbon matrix dimensions on the electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanograins for high-performance symmetric sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(21): 3545-3553.
- [96] Ponrouch A, Dedryvere R, Monti D, et al. Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2361-2369.
- [97] Wang H(王红), Liao X(廖小珍), Xie Y(谢莹莹), et al. Design and investigation on portable energy storage device based on sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology(储能科学与技术)*, 2016, 5(1): 65-68.
- [98] Xu G-L, Chen Z, Zhong G-M, et al. Nanostructured black phosphorus/ketjenblack-multiwalled carbon nanotubes composite as high performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6): 3955-3965.
- [99] Qu B H, Ma C Z, Ji G, et al. Layered SnS_2 -reduced graphene oxide composite-a high-capacity, high-rate, and long-cycle life sodium-ion battery anode material[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(23): 3854-3859.
- [100] Ren W, Zheng Z, Xu C, et al. Self-sacrificed synthesis of three-dimensional $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanofiber network for high-rate sodium-ion full batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 25: 145-153.
- [101] Xiong H, Slater M D, Balasubramanian M, et al. Amorphous TiO_2 nanotube anode for rechargeable sodium ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(20): 2560-2565.
- [102] Rudola A, Saravanan K, Devaraj S, et al. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$: A

- potential anode for grid-storage sodium-ion batteries[J]. Chemical Communications, 2013, 49(67): 7451-7453.
- [103] Ye H, Wang Y, Zhao F, et al. Iron-based sodium-ion full batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(5): 1754-1761.
- [104] Fu S, Ni J, Xu Y, et al. Hydrogenation driven conductive $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanoarrays as robust binder-free anodes for sodium-ion batteries[J]. Nano Letters, 2016, 16(7): 4544-4551.
- [105] Cao Y(曹翊), Wang Y(王永刚), Wang Q(王青), et al. Development of aqueous sodium ion battery[J]. Energy Storage Science and Technology (储能科学与技术), 2016, 5(3): 317-323.
- [106] Li Z, Young D, Xiang K, et al. Towards high power high energy aqueous sodium-ion batteries: the $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ system[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(3): 290-294.
- [107] Zhang Q, Liao C, Zhai T, et al. A high rate 1.2 V aqueous sodium-ion battery based on all NASICON structured $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. Electrochimica Acta, 2016, 196: 470-478.
- [108] Lalere F, Leriche J B, Courty M, et al. An all-solid state NASICON sodium battery operating at 200 °C[J]. Journal of Power Sources, 2014, 247: 975-980.

Research and Application of Key Materials for Sodium-Ion Batteries

LIU Yong-chang, CHEN Cheng-cheng, ZHANG Ning, WANG Liu-bin,
Xiang Xing-de, CHEN Jun*

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education),
College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Sodium-ion batteries (SIBs) have been considered as a potential large-scale energy storage technology owing to the abundance, wide distribution, and low price of sodium resources. However, the larger and heavier sodium ion as compared to lithium ion makes it difficult to identify appropriate electrode materials with the capability for fast and stable sodium-ion insertion/extraction. Furthermore, the optimization of electrolyte, the matching of cathode and anode materials, and the construction of sodium-ion full batteries with high-performance, high-safety, and low-cost are urgently needed in order to make SIBs commercially available. This review summarizes the up-to-date research progresses in key materials (including cathode, anode, and electrolyte) of SIBs. Typical examples of sodium-ion full batteries are illustrated. The insights into the development of key materials should shed light on the fundamental research and practical application of SIBs.

Key words: sodium-ion batteries; cathode material; anode material; electrolyte; full battery