

· 双清论坛:变革性储能技术的化学工程科学问题 ·

钠离子电池关键材料与器件^{*}

余彦^{1**} 李奇飞² 芮先宏² 姚雨¹

1. 中国科学技术大学 材料科学与工程系,合肥 230026

2. 广东工业大学 材料与能源学院,广州 510006

[摘要] 钠离子电池因资源丰富、价格低廉、安全性高等优点,在大规模电化学储能领域展现出极大的发展潜力,是我国实现能源与环境可持续发展的重要途径。相比于其它电化学储能技术,钠离子电池在经济和技术层面都呈现出优异的可行性。基于此,面向储能领域高质量发展的国家重大战略需求,聚焦钠离子电池电极材料、电解液、隔膜等关键部件,以及它们之间的相互联系、相互作用机制,总结归纳出钠离子电池关键科学问题,并提出相应研究方向和解决策略,进而构建具有超长循环寿命、超高能量密度的钠离子电池器件。着眼未来,深耕钠离子电池基础和应用基础研究,保持我国在钠离子电池领域的国际领先地位。

[关键词] 电化学储能;钠离子电池;电极材料;电解液;全电池器件

1 研究背景

能源与环境的可持续发展是新时代必须解决的关键问题。在目前的能源消费市场中,化石能源占据着能源消费的主导位置(2021年,我国化石能源消费在能源总消费中占比高达83.4%,其中煤炭占56.0%、石油占18.5%、天然气占8.9%)。然而,经过数百年的不间断开采消耗,以及化石能源不可再生、污染严重等缺点,全球不可避免地将要面临资源短缺、生态环境恶化等现实问题。在这样迫切的形势之下,发展太阳能、风能、水能等绿色、可再生清洁能源成为弥补化石能源短板的重要途径。然而,这些新能源却受到天气、季节、海拔、纬度等条件的影响,存在地域性、间歇性、不稳定等问题。特别地,我国清洁能源主要分布在中西部及海拔较高的地区,而能源高消费区域又集中在东部沿海地区,使清洁能源的利用难度大大增加。因此,为了实现新能源的高效利用,我们必须大力发展先进储能技术^[1]。

为实现“双碳”目标,满足我国对储能技术的迫切需求,国家频繁出台政策,旨在突出新型储能技术



余彦 中国科学技术大学教授,国家杰出青年科学基金获得者,入选英国皇家化学会会士。兼任 *Journal of Power Sources* 期刊副主编。主要研究方向为高性能锂离子电池、钠离子电池、锂硫电池等关键电极材料的设计、合成及储能机制。目前在 *Science*、*Nature Energy*、*Advanced Materials* 等国际著名期刊上发表论文200余篇。入选“科睿唯安”以及“爱思唯尔”材料类高被引学者榜单。获德国洪堡基金会“索菲亚奖”、德国 Wiley 出版社“Outstanding Young Researcher”、中国硅酸盐学会青年科技奖、德国 Wiley 出版社“Small Young Innovators”奖、Elsevier 出版社“Materials Today Rising Star”奖、*Nano Research* “Young Innovators Award” in *Nano Energy*、中国化工学会侯德榜科技青年奖、中国青年科技奖、中国青年女科学家奖、安徽省自然科学一等奖(第一完成人)等奖项。

能够作为国家基础设施,大力促进新型电力系统的构建,不断推进能源绿色低碳转型。2022年2月1日,国家发展和改革委员会、国家能源局联合印发了《“十四五”新型储能发展实施方案》(以下简称“《实施方案》”),明确了“十四五”期间关于新型储能技术的重点任务;以系统谋划储能技术创新为重点,加强示范引领带动产业发展,以规模化发展支撑新型电

收稿日期:2023-04-03;修回日期:2023-04-16

* 本文根据第311期“双清论坛”讨论的内容整理。

** 通信作者,Email:yanyumse@ustc.edu.cn

本文受到国家自然科学基金项目(51925207, U1910210, 52161145101, 52222210)的资助。

力系统建设,强调以体制机制促进市场化发展,着力健全新型储能管理体系,推进国际合作提升竞争优势。《实施方案》还指出到 2025 年新型储能由商业化初期步入规模化发展阶段,技术创新能力显著提高,产业体系日趋完善;到 2030 年,新型储能全面市场化发展。此外,2022 年 10 月 16 日,习近平总书记在中国共产党第二十次全国代表大会上的报告中再次强调了“双碳”目标,指出“实现碳达峰碳中和是一场广泛而深刻的经济社会系统性变革,立足我国能源资源禀赋,坚持先立后破,有计划分步骤实施碳达峰行动”。“双碳”战略意义重大,我们要充分发挥储能技术对于“双碳”目标的支撑作用,大力推进先进储能技术在新能源产业中的发展。

储能技术是通过装置或物理/化学介质将能量储存起来,便于日后需要时再利用的技术,其可以分为机械储能、化学储能、电磁储能、电化学储能和冷/热储能^[2]。目前,机械储能中的抽水储能占据着储能市场的主导地位(抽水蓄能在储能市场总装机量中占比超过 85%),其主要特点是储存能量非常大,储存能量的释放时间跨度大,可以提高系统中发电站的运行效率。然而,抽水蓄能受地理条件的约束十分明显,初始投资成本高、开发建设时间长,无法满足可再生清洁能源的使用要求^[3]。于是,具有低碳、高转化效率、应用灵活等优点的电化学储能备受青睐^[4]。另外,电化学储能在不同的应用场景可表现出多样化的特点:在电源侧,电化学储能可以根据电力需求、市场价格等因素调节清洁能源电厂电力输出,减少可再生能源浪费的现象,同时还能消除清洁能源的波动性,改善电能质量;在电网侧,电化学储能可以实现削峰填谷、平衡供需的作用,促进清洁能源和电网的协调优化;在用户侧,电化学储能有助于降低用户用电电费,提高分布式清洁能源发电就地使用的比例,同时改善供电稳定性^[5]。从我国储

能方式来看,电化学储能装机总量在储能市场中的占比约 10%并逐年提高,其规模位居全球第一,说明我国对于电化学储能的重视,也说明我国电化学储能市场潜力巨大。

在电化学储能领域中,锂离子电池(Lithium-Ion Batteries, LIBs)占据了主导地位,我国的装机容量占比高达 91%^[6]。LIBs 自 20 世纪 70 年代被发明以来便受到了极大的重视,发展十分迅速,在 90 年代实现了商业化,后逐步开发出了高能量、高功率密度的 LIBs;并随着大规模储能技术及电动汽车的高速发展实现了大规模应用。但是,随着 LIBs 市场规模的不断扩大,锂资源短缺的矛盾逐渐显现。在电化学储能系统中,储能电池成本占比超过 50%,而全球锂资源储量少且分布不均,导致上游原材料碳酸锂的价格持续走高,去年碳酸锂价格更是达到了 50~60 万元/吨^[7]。为此,亟需开发新型低成本二次电池技术。最近,钠离子电池(Sodium-Ion Batteries, SIBs)因资源丰富、价格低廉、安全性高等优点而备受瞩目,是 LIBs 的重要补充和战略储备,可保障国家能源安全。

2 钠离子电池可行性分析

2.1 经济可行性

在地壳中,钠元素的含量高达 23 000 ppm,比锂资源(17 ppm)高 400 多倍(图 1A)。因而 SIBs 上游原材料相对便宜(如碳酸钠原料的价格始终维持在 ~0.3 万元/吨),它可以有效补充 LIBs 技术。电芯层面上,SIBs 正极材料的组成元素主要为 Na、Cu、Fe 和 Mn,其价格均较为低廉且来源广泛,相较于 LIBs 正极材料的构成元素 Li、Ni、Co 等成本优势明显^[8];负极材料多为碳基材料,通常以无烟煤生物质、酚醛树脂等作为前驱体经过高温碳化得到,其原材料来源广泛、价格低廉,且碳化工艺(~1 200 °C)

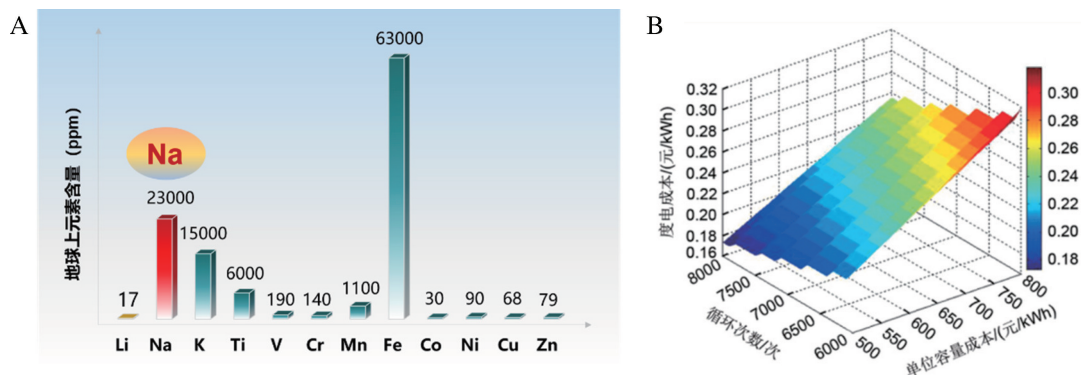


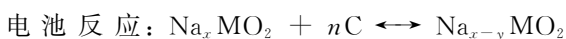
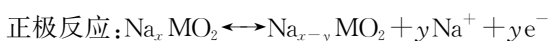
图 1 A. 地壳中金属元素含量, B. 单位容量成本和循环次数对储能度电成本的影响^[8]

相比于石墨负极的石墨化工艺($\sim 2800^\circ\text{C}$)较为简单^[9];集流体方面可以使用价格更为低廉的铝箔来代替铜箔,进一步降低了SIBs的成本。总的来看,SIBs材料成本大致可低至370元/千瓦·时,初始容量投资成本约500~700元/千瓦·时^[10]。影响电化学储能系统度电成本的因素主要有:投资阶段的单位容量成本及电池的循环次数(图1B)。当电池循环寿命为6000次时,大规模SIBs储能系统的度电成本可以降低至0.217~0.285元/千瓦·时。SIBs储能系统的低廉价格已经能够满足大规模储能应用的要求^[8],而且随着SIBs技术的进一步发展,其材料成本还存在下降的空间,电池循环寿命有望突破8000次。

SIBs除了在原材料方面存在巨大的优势外,其在使用过程中的放电深度可达100%,也就是其可用容量接近标称容量;SIBs工作温度窗口较宽,在使用过程中的辅助消耗较低,进一步降低SIBs储能系统的度电成本。

2.2 技术可行性

SIBs的组成及储能原理与LIBs基本相同,在充电过程中, Na^+ 从正极材料中脱出,经过电解液,穿过隔膜,并嵌入负极材料;在放电过程中, Na^+ 则从负极材料中脱出,再次经过电解液和隔膜回到正极材料。同时,在充放电过程中,外电路中会传递相同数量的电子,维持电池系统的电荷平衡^[11]。以 $\text{Na}_x\text{MO}_2 \parallel$ 硬碳为例(M为过渡金属),SIBs电极和电池的反应式可分别表示为:



正是由于SIBs工作原理与LIBs相似,很多技术和工艺是可以借鉴的,结合SIBs本身的特性,其技术可行性可以从以下几方面考虑^[12]:

(1) LIBs的生产设备经过简单的改进便可用于SIBs生产,设备和工艺投入少,为LIBs向SIBs的转型提供了硬件支撑。

(2) 相较于锂离子,钠离子的溶剂化能低,界面离子扩散能力较强;Stokes(斯托克斯)半径小,电解液的离子电导率更高。由此,SIBs的倍率性能较好,可实现高功率输入和输出。

(3) SIBs具有更加良好的高低温性能,可在宽温($-40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$)条件下安全工作。

(4) SIBs在安全项目测试中呈现较好的安全性能。

总的来看,SIBs与LIBs相比,具有高功率、高安全特性;与液流电池比,具有宽工作温区;与铅酸电池比,可实现逐步替代。因此,SIBs具有很强的技术可行性(图2)^[13]。

3 国内外发展水平

纵观SIBs发展历程可以发现,其研究及商业化过程主要可以分为两个阶段(图3):

第一个阶段是20世纪70年代至2010年。关于SIBs与LIBs的研究同时起步于20世纪70年代,且在研究初期,两者的研究进程基本保持同步。首先,Whittingham^[14]于1976年发现了 TiS_2 可与 Li^+ 发生可逆的电化学嵌入/脱出反应,而且发现 TiS_2 与 Na^+ 也发生了同样的电化学反应,由此发明了SIBs。随后,为了解决 TiS_2 电极材料电压低的缺

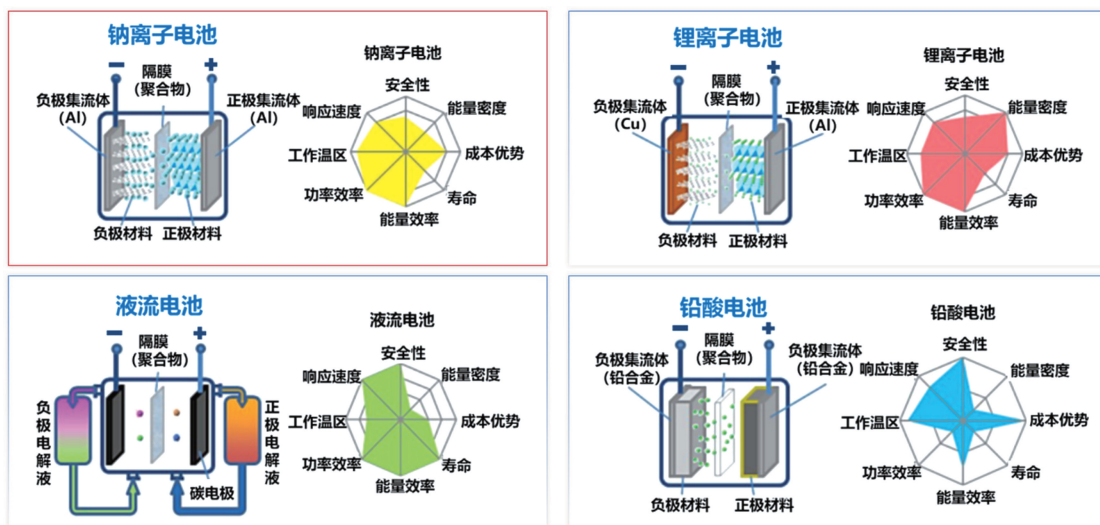


图2 钠离子电池与锂离子电池、液流电池、铅酸电池性能比较^[13]

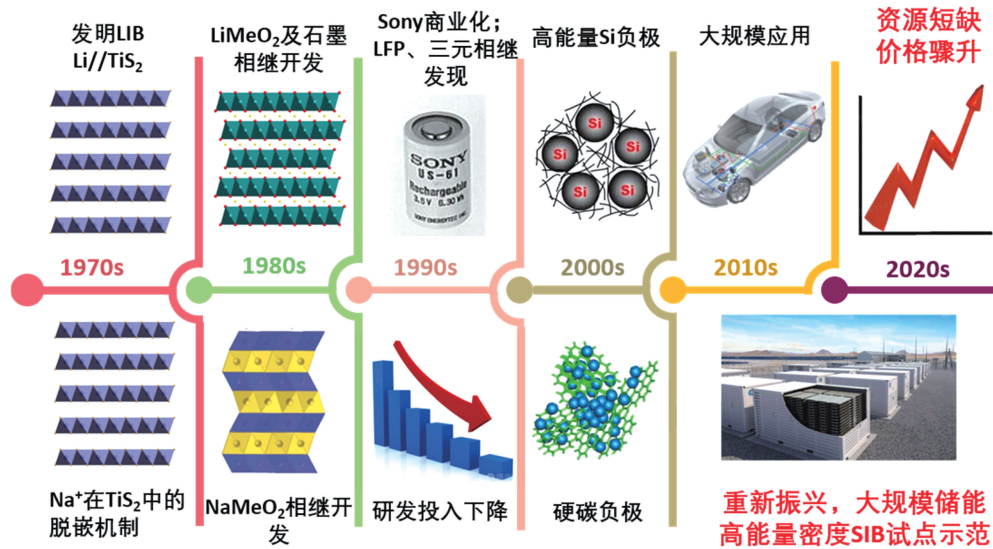


图 3 锂离子电池与钠离子电池发展历程图

点, Goodenough 等人^[15]在 20 世纪 80 年代提出了使用层状金属氧化物作为 SIBs 正极材料, 大大提升电池的工作电压, 使 SIBs 商业化初具潜力。然而, 由于当时负极材料采用的是金属钠, 其可与电解质反应且发生枝晶生长现象, 导致电池的循环性能及安全性无法保障。同时, 适用于 LIBs 的石墨负极又无法储存钠离子, 使 SIBs 商业化进程受阻。此外, 在 1990 至 2010 年期间, 随着 LIBs 的逐步商业化, 研究者对于 SIBs 的关注度急剧下降。

第二个阶段是 2010 年至今。Stevens 等人^[16]发现 Na^+ 在硬碳材料中具有良好的脱嵌性能, 且电压平台和理论容量均接近 LIBs 石墨, 是一种理想的 SIBs 负极材料, 这再次引起了人们对于 SIBs 的兴趣。然而, 由于当时储能市场规模较小, 并未出现对于储能器件的需求动力。2010 年后, 随着锂资源的急速消耗及价格上涨, 关于 SIBs 的研究开始进入高速发展期。在基础研究方面, 仅在 2010 至 2013 年三年期间报道的关于 SIBs 的研究就相当于之前研究的总数, 且研究数量仍处于高速增长阶段。在商业化方面, Faradion 公司于 2011 年成立, 成为最早将 SIBs 商业化的公司之一, 该公司主要生产以层状金属氧化物为正极、以商用硬碳为负极的软包电池。随后, 法国又在 2015 年开发了第一批 18650 型圆柱 SIBs, 由此 SIBs 商业化进程不断加快, 接连出现了 Faradion Limited、Natron Energy、Tiamat、中科海钠等多家 SIBs 公司。

随着钠离子电池产业的高速发展, 国内其它相关企业也积极布局。在上游原材料方面, 我国相关矿产资源丰富, 各种原材料的产量完全能够满足国

内 SIBs 产业的发展, 实现自给自足; 对于电池中的关键材料, 经过 LIBs 多年发展积累, 已经形成以容百科技、中科海纳、贝特瑞、宁德时代、多氟多等企业为代表的产业链, 又由于 SIBs 和 LIBs 有许多相通之处, 使众多企业可以在原有的生产设备上直接生产 SIBs 相关材料, 仅需更换原材料即可, 从而实现快速转型^[17]。在此基础上, 国内许多电池制造商, 均已初步实现了 SIBs 的商业化生产, 如宁德时代在 2021 年发布的第一代 SIBs, 能量密度达到了 160 Wh/kg , 处于世界领先水平^[18]。由此可以看出, 我国在 SIBs 产业布局较完善, 并已初步形成 SIBs 产业链。

4 核心科学问题及主要研究方向

4.1 钠离子电池技术挑战

为保持我国在 SIBs 领域的领先优势, 我们还需要克服各种各样的挑战, 主要包含以下几个方面: 循环寿命需进一步提升, 当前已商业化的钠离子电池循环圈数大多低于 1 000 次, 远低于预期水平 (6 000 次以上); 电极材料实际容量与理论容量仍存在一定差距, 尤其负极材料的首圈库伦效率及容量, 这导致实际能量密度与理论能量密度也存在较大差距; 进一步发挥 Na^+ 低溶剂化能和较小 Stokes 半径的优势, 实现数分钟级别 (6 C 以上) 快充快放; 构建 SIBs 老化、失效及热失控模型, 进一步提升 SIBs 安全性能; 优化 SIBs 各组件生产及组装工艺, 充分发挥 SIBs 原料低成本优势, 进而实现规模化应用。

4.2 核心科学问题

从电极材料、电解液、隔膜、电芯等出发,钠离子电池的核心科学问题可归纳为以下几方面(图4):

4.2.1 电极材料

(1) 氧化物类材料结构不稳定,表面副反应较多。相比于 LIBs, SIBs 由于钠的碱度增加、亲水性和可溶性提高,其电极材料在空气中的稳定性更差。当过渡金属氧化物 Na_xMO_2 材料直接和空气接触时,材料表面的碱度会增加,当其被加工成电极时,浆料会逐渐呈现凝胶的状态,无法实现均匀涂布。此外,空气中水分子会以不同的形式在 Na_xMO_2 表面或者体相内发生变化。例如,当 O3 型 Na_xMO_2 与水分子接触时,会发生 Na^+/H^+ 交换,在材料表面生成 NaOH 等碱性物质;当 P2 型 Na_xMO_2 与水分子接触时,水分子更倾向于插入到层中。空气中的 CO_2 会被强碱性的电极材料吸收,在表面发生副反应,形成碳酸盐和其它副产物,使电极表面恶化。空气中的 O_2 会将含低价金属离子(如 Fe^{2+} 、 Ti^{3+})的 Na_xMO_2 材料表面氧化^[19]。

(2) 普鲁士蓝类材料结构缺陷多,晶格水含量高。在普鲁士蓝材料的制备过程中,大都采用简便的化学沉淀法,这会导致普鲁士蓝材料晶格水化,晶体框架中存在大量 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 空位和配位水分子,这会对普鲁士蓝材料的电化学性能产生各种不利影响。首先, $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 空位的增加会导致晶体框架中引入更多的水分子来与悬浮的金属(M)离子配合,减少了储存 Na^+ 的空位,从而导致储钠能力降低甚

至丧失。其次,晶体水分子的大量存在还会阻碍 Na^+ 向晶格内部扩散,降低了普鲁士蓝的容量利用率。晶格中水分子还可能会在充放电的过程中进入电解质,引起电解质变质,存在安全隐患。此外,随机分布的 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 空位会使 Fe-CN-M 框架不连续,最终形成的结构不稳定,易在 Na^+ 脱嵌过程发生晶体结构坍塌^[20]。

(3) 聚阴离子类材料本征电子电导率偏低。这是其独特的晶体结构引起的,主要是由反应过程中 XO_4 阴离子中的电子相互作用导致。以 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 为例,其晶体结构是通过 VO_6 八面体与 PO_4 四面体共享氧原子相互连接而形成的三维框架结构,这使得电子传输沿 V-O-P-O-V 路径,而不是更快的 V-O-V 模式,这导致电子在其内部的迁移动力学较差,即本征电子电导率较低^[21]。

(4) 碳基材料库伦效率低、电化学机制不明确。碳基材料作为目前 SIBs 应用最为广泛的负极材料,其电化学性能已经得到了长足的进步。但是,碳基负极材料在充放电过程中,由于副反应或者不可逆嵌入反应的发生,导致其库伦效率较低,尤其是首圈库伦效率,距离商业化标准还有一定距离。此外,不同于锂离子电池石墨负极的插层反应机理,SIBs 碳基负极材料的储钠机理受限于表征手段,仍存在争议,可能是插层、表面吸附等多种储钠机理,还需利用更加准确的表征手段来对其进一步分析^[22]。

(5) 合金材料体积膨胀大,颗粒粉化脱落。合金型电极材料因理论容量高(如 Sn: 847 mAh/g, P: 2596 mAh/g)而备受关注。然而,该类材料仍未得到广泛使用,其最主要阻碍是循环过程中体积膨胀,导致容量衰减。合金型电极材料在循环过程中会与离子半径较大的 Na^+ 发生合金化反应,该过程是一个多电子反应过程。随着合金化反应的进行,电极材料的体积会急剧膨胀,一方面会引起纳米尺度活性物质的聚集,使离子扩散距离变大,离子扩散动力学变差;另一方面会造成活性物质内部产生应力而粉碎,导致电接触损失,电荷转移动力学变差。此外,在循环过程中,固体电解质界面相(Solid Electrolyte Interphase, SEI)会随着活性材料新暴露的表面不断形成,由此产生较厚 SEI 膜会显著阻碍电荷转移,导致容量快速衰减^[23]。

4.2.2 电解液、隔膜、电芯

(1) 电解液核心问题主要集中在离子电导率、工作温度范围、电压窗口、电化学稳定性、电解质各



图4 钠离子电池关键材料与器件核心科学问题

组分的作用机制与相容特性^[24, 25]。目前,钠离子电解液多以有机溶剂为载体,其中添加一定浓度的钠盐。钠盐在有机溶剂中的溶剂化能力、溶解性、稳定性直接决定了电解液的离子传输动力学,也就决定了 SIBs 的快充性能上限。此外,在宽工作温区条件下,有机溶剂的易挥发性、不稳定性、凝固性等对 SIBs 的安全运行造成了严重困扰。基于此,需要探究电解液中溶剂或钠盐各组分之间作用机制与相容特性,并能够根据具体工况针对性的选择不同电解液体系。

(2) 隔膜核心问题主要是其离子输运能力、机械强度、热收缩等^[26, 27]。隔膜主要的作用是隔离正负极,使两者之间电子隔绝,避免内部短路而造成电池失效。隔膜离子输运能力会直接影响正负极之间离子交换效率,由于隔膜传导离子的本质是通过隔膜多孔结构所吸收的电解液来输运离子。因此,需要探究隔膜中孔分布与电解液浸润之间的关系;而隔膜中多孔结构的分布会直接对其机械强度产生影响,进而影响隔膜对正负极的隔离作用,对 SIBs 的安全性产生影响。此外,极端条件下隔膜的性质,如高温下的收缩性、低温下的脆性等,都是影响 SIBs 应用范围的重要因素。

(3) SIBs 器件核心问题是电芯老化、失效机理。相比技术成熟的 LIBs,商业化 SIBs 仍处于起步阶段,关于其电芯老化、失效机理仍不明确,尤其是在大规模 SIBs 储能电站中的老化、失效行为。对于该问题的深入研究,可以有效提升 SIBs 器件的使用安全性,且可以通过采取相应抗老化策略提升其使用寿命。

4.3 主要研究方向

围绕上述核心科学问题,SIBs 关键材料与器件研究可以从以下几方面展开(图 5):

4.3.1 电极材料

通过理论计算,快速筛选高性能电极材料;提升

电极材料结构稳定性,使电极材料能够在宽温区、富氧条件下稳定存在,进而降低电极的储存及组装成本;提升充放电速度,使电池能够在高功率条件下稳定运行,提升 SIBs 储能系统的快速响应性;改善循环稳定性,使电极材料能够在 Na^+ 嵌入/脱出的过程中保持结构稳定性及完整性,延长 SIBs 储能系统的使用寿命;优化制备工艺,以低成本、高效率、无污染为目标,提升制备的电极材料质量。

(1) 通过理论计算筛选高性能材料。利用第一性原理从原子尺度探究不同电极材料的稳定结构、脱/嵌钠电位、 Na^+ 迁移过程及相变特性,理论指导材料的开发与设计。例如,层状金属氧化物 Na_xMO_2 材料在充放电过程中通常都伴有晶体结构的畸变或转变,比 Li_xMO_2 更复杂。借助密度泛函理论对不同钠含量的 Na_xMO_2 结构及相变过程进行计算,获得不同过渡金属氧化物电极材料的工作电压曲线及循环稳定性,优化出可在高电压下仍保持稳定的正极材料,开发兼具高能量密度及稳定循环性能的 SIBs。另外,利用分子动力学模拟方法可以计算得到 Na^+ 在电极材料中的扩散路径及机理,明晰 Na^+ 的扩散能垒及离子电导率,从而筛选出具备高倍率特性的潜在电极材料^[28]。

(2) 通过调控电极材料组成、晶相、缺陷、离子通道尺寸等参数改善电极材料结构稳定性。Peng 等人采用简单溶胶-凝胶法合成了一种在过渡金属位点和钠位点分别掺杂 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的 $[\text{Na}_{0.67}\text{Zn}_{0.05}]\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (NZNCMO) 正极材料,在晶体结构中引入缺陷(图 6A)。经过原位 XRD 和第一性原理计算发现,稳定的 $\text{O}^{2-}-\text{Zn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ “棱柱”作用能够有效抑制该正极材料本征的 P2-O2 相结构转变,提升了电极材料的结构稳定性。由此,该正极材料在 10 C 电流密度下循环 2 000 圈之后仍然有 80.6% 的容量保持率,展现出了良好的结构稳定性^[29]。

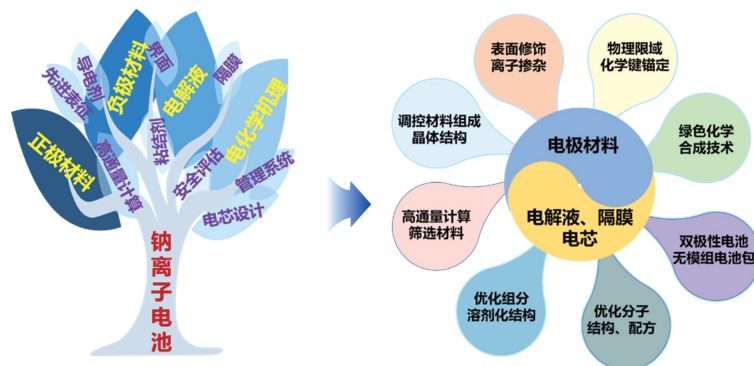


图 5 钠离子电池主要研究方向

(3) 表面修饰工程、离子掺杂、微纳复合结构设计等策略提高电极材料电子电导率和离子扩散速率。Rui 等人^[30]通过溶胶—凝胶法合成了嵌在三维多孔碳基底上的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 纳米颗粒(图 6B)。在该类电极材料中,不同尺寸的孔状结构能够促进电解液的渗透,从而提升界面处电荷转移效率;纳米晶体颗粒可以大大缩短 Na^+ 扩散时间和距离,加速离子扩散动力学;具有良好导电性的碳基体有利于电子传遍整个电极区域,提升电荷转移速率。从而,基于 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极和 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 负极的钠离子全电池在低温($-20\text{ }^\circ\text{C}$)条件下展现出良好的储钠性能(57 mAh/g)和倍率性能(20 C)。

(4) 通过物理限域、静电屏蔽、化学键锚定等方法,缓解材料吸水性和体积膨胀,提升电极材料循环稳定性。Dong 等人^[31]采用原位静电吸附和硒化工艺,设计了一种 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Se}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料,其中双金属硒化物纳米颗粒,均匀地锚定在三维褶皱的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上。三维褶皱结构的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 可以起到物理限域的作用,有效缓解 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Se}_2$ 纳米颗粒在循环过程中的体积膨胀,防止其聚集和粉碎,提升电荷转移特性和氧化还原动力学。Zheng 等人^[32]利用有限元模拟揭示了钠离子合金型负极在充放电过程中结构破碎的深层原因,并向电池电解液中添加少量的简单阳离子(K^+),巧妙的引入静电屏蔽效应,有效缓解了 Sn 负极局部钠化所引起的局部应力过大等问题(图 6C),大幅提升了电池结构的稳定性。在 2 A/g 的电流密度下,稳定循环 $3\text{ }000$ 圈后仍能保持 565 mAh/g 的比容量。

4.3.2 电解液

针对上述电解液相关科学问题,其研究思路主要是优化电解液组分与溶剂化结构,稳定电极/电解液界面,提高库伦效率和安全性能。一般来说,溶剂的极性可以对固体材料(如钠盐、SEI 层)的溶剂化能力产生直接影响。当溶剂极性越高,可以溶解更多的钠盐,从而使电解液具有较高离子电导率。但是,电解液的极性超过一定值后,也会溶解负极表面形成的 SEI 层,对于 SIBs 稳定性是不利的。由此,调控电解液体系,寻找最优的电解液组分配比,以此来提升 SIBs 中电荷的传输效率和电极/电解液界面稳定性,开发出高性能 SIBs。Jin 等人^[33]开发了一种以碳酸二甲酯(DMC)与三(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯(摩尔比为 $1.5:2$)混合溶剂,以 NaFSI(浓度为 1.5 M)作为钠盐的低溶剂化电解液体系。通过研究发现,该电解液体系具有较少的自由溶剂量,而且形成的 SEI 层主要来源是钠盐分解,且在循环过程中不会重新溶解于电解液。该电解液体系与高压氧化物正极具有很好的兼容性,会在正极表面形成超薄正极—电解质界面层,能够确保正极相变的高可逆性并有效抑制过渡金属溶解。同时,该电解液体系可将 SEI 溶解降至最低并抑制容量损失,使硬碳 $\parallel \text{NaNi}_{0.68}\text{Mn}_{0.22}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 全电池在 4.2 V 的高压下稳定循环(300 次循环后容量保持 90%)。

4.3.3 电池组装技术

对于 SIBs 器件来说,其研究的主要方向在于如何提升其能量密度。为此,需提升电池整体的电压或者降低电池的质量,其主要策略是双极性电池技术及无模组电池包技术。在传统的高电压电芯制备

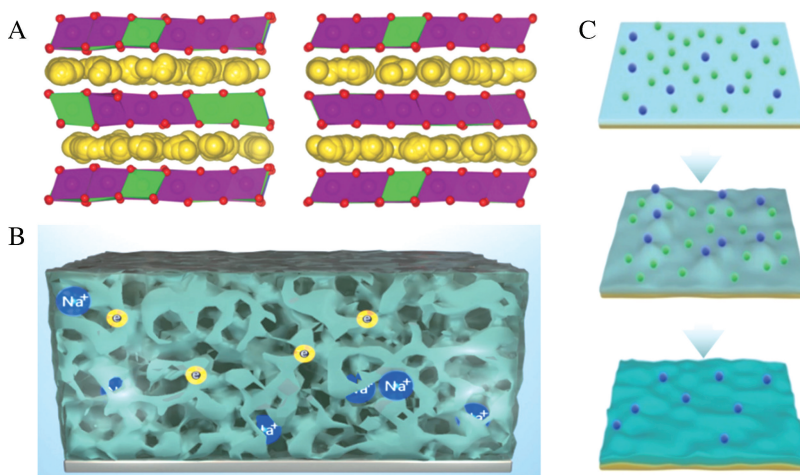


图 6 A. NZCMO 晶体结构示意图^[29], B. 三维多孔结构 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$) 示意图, C. 静电屏蔽效应下合金型负极的结构变化示意图^[32]

工艺中,主要是通过串联多个单体电池得到,这会导致电池的整体体积和质量偏大。通过双极性电池技术,也就是将正极和负极材料涂在铝集流体的两侧,并引入固态电解质,进行堆叠实现高电压电池技术,同时可以减少多层集流体、外包装的使用,体积和质量都减少,能量密度提升。此外,通过无模组电池包技术,即电池—电池包形式进行组装,不仅可以简化结构和组装工艺,还大大提升了电池空间利用率^[12]。

5 关于设立“重大科技计划”的建议

综上所述,积极开发大规模 SIBs 储能系统符合国家储能战略需求,对于“双碳”目标的实现也存在十分重要的积极意义。为此,建议设立 SIBs 重大科技计划项目,重点发展超长循环寿命(超万圈)SIBs 关键技术,主要包括:电极材料晶体结构调控、微观结构设计、制备方法优化,由此获得结构稳定、均匀性良好且制备工艺简单、绿色环保的高性能电极材料;相容性良好、无副反应的低浓度、多元电解液,构建稳定的电解液/电极材料体系。另一个重点发展方向是进一步提升 SIBs 的能量密度($> 200 \text{ Wh/kg}$),旨在发展高电压正极材料(氧化物、氟磷酸盐)和磷基负极或无负极技术,实现高电压正极与低电压、高容量负极材料之间的适配;固态 SIBs,取代传统电解液和隔膜,减小 SIBs 质量的基础上,争取使用含金属钠复合负极,构建高工作电压的 SIBs;双极性电池、无模组电池包技术,有效减小 SIBs 储能系统的总质量,提升电池组的总能量密度。

通过该科技计划的实施,期望未来三年开发出基于高电压正极和高容量负极的第二代 SIBs,其能量密度突破 200 Wh/kg ;未来五年开发出基于金属钠负极或无负极技术的固态/准固态的第三代 SIBs,能量密度达到 300 Wh/kg 以上;远景目标是发展高性能室温 Na-S、Na-O₂ 新体系,使其能量密度超 400 Wh/kg 。

参 考 文 献

[1] 张海龙. 中国新能源发展研究. 长春: 吉林大学, 2014.
 [2] 张文亮, 丘明, 来小康. 储能技术在电力系统中的应用. 电网技术, 2008, 32(7): 1—9.
 [3] 韩冬, 赵增海, 严秉忠, 等. 2021 年中国抽水蓄能发展现状与展望. 水力发电, 2022, 48(5): 1—4+104.

[4] 余兴华, 钱艳婷. 我国电化学储能行业发展及对策. 中国高新技术, 2022(4): 147—148.
 [5] 许守平, 李相俊, 惠东. 大规模电化学储能系统发展现状及示范应用综述. 电力建设, 2013, 34(7): 73—80.
 [6] 邓啟熙. 锂离子电池储能系统安全技术发展现状. 中外能源, 2022, 27(11): 93—99.
 [7] 江海. 碳酸锂价格为何居高不下. 中国石油和化工产业观察, 2022(11): 58.
 [8] 张平, 康利斌, 王明菊, 等. 钠离子电池储能技术及经济性分析. 储能科学与技术, 2022, 11(6): 1892—1901.
 [9] 胡勇胜. 基于无烟煤软碳负极材料的低成本钠离子电池开发成功. 物理, 2017, 46(2): 123.
 [10] 方铮, 曹余良, 胡勇胜, 等. 室温钠离子电池技术经济性分析. 储能科学与技术, 2016, 5(2): 149—158.
 [11] Hwang JY, Myung ST, Sun YK. Sodium-ion batteries: present and future. Chemical Society Reviews, 2017, 46(12): 3529—3614.
 [12] 容晓晖, 陆雅翔, 戚兴国, 等. 钠离子电池: 从基础研究到工程化探索. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 515—522.
 [13] 庞均文, 石岩. 新能源前沿技术深度研究(一): 钠离子电池专题报告: 吐故“钠”新, 分庭抗“锂”. (2022-06-22)/[2023-04-03]. http://stock.finance.sina.com.cn/stock/go.php/vReport_Show/kind/industry/rptid/709193289547/index.phtml.
 [14] Whittingham MS. Electrical energy storage and intercalation chemistry. Science, 1976, 192(4244): 1126—1127.
 [15] James ACWP, Goodenough JB. Structure and bonding in Li₂MoO₃ and Li_{2-x}MoO₃ (0 ≤ x ≤ 1.7). Journal of Solid State Chemistry, 1988, 76(1): 87—96.
 [16] Stevens D, Dahn J. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(4): 1271—1273.
 [17] 马琳, 刘晨曦, 王敏, 等. 推动我国钠离子电池产业化路径探析. 信息记录材料, 2022, 23(3): 224—226.
 [18] 高驰. 宁德时代发布第一代钠离子电池, 未来可期. 汽车与配件, 2021(15): 55.
 [19] Zhao YS, Liu Q, Zhao XH, et al. Structure evolution of layered transition metal oxide cathode materials for Na-ion batteries: issues, mechanism and strategies. Materials Today, 2023, 62: 271—295.
 [20] Qian JF, Wu C, Cao YL, et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries. Advanced Energy Materials, 2018, 8(17): 1702619.
 [21] Jin T, Li HX, Zhu KJ, et al. Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries. Chemical Society Reviews, 2020, 49(8): 2342—2377.

- [22] Zhang LP, Wang W, Lu SF, et al. Carbon anode materials: a detailed comparison between Na-ion and K-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(11): 2003640.
- [23] Lao MM, Zhang Y, Luo WB, et al. Alloy-based anode materials toward advanced sodium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2017, 29(48): 1700622.
- [24] Tian ZN, Zou YG, Liu G, et al. Electrolyte solvation structure design for sodium ion batteries. *Advanced Science*, 2022, 9(22): 2201207.
- [25] Åvall G, Mindemark J, Brandell D, et al. Sodium-ion battery electrolytes: modeling and simulations. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1703036.
- [26] 王磊, 高子伟, 栗智. 高分子材料钠离子电池隔膜的应用及发展趋势. *塑料科技*, 2022, 50(12): 122—125.
- [27] 王润玉, 林秀仪, 章伟伟, 等. 羧甲基纤维素钠/聚丙烯酸气凝胶钠离子电池隔膜制备及性能表征. *华南农业大学学报*, 2022, 43(1): 44—52.
- [28] Bai Q, Yang LF, Chen HL, et al. Computational studies of electrode materials in sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1702998.
- [29] Peng B, Chen YX, Wang F, et al. Unusual site-selective doping in layered cathode strengthens electrostatic cohesion of alkali-metal layer for practicable sodium-ion full cell. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2022, 34(6): e2103210.
- [30] Rui XH, Zhang XH, Xu ST, et al. A low-temperature sodium-ion full battery: superb kinetics and cycling stability. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(11): 2009458.
- [31] Dong XS, Zhao RZ, Sun B, et al. Confining homogeneous $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Se}_2$ nanoparticles in $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene architectures for enhanced sodium storage performance. *Applied Surface Science*, 2022, 605: 154847.
- [32] Zheng C, Ji DL, Yao Q, et al. Electrostatic shielding boosts electrochemical performance of alloy-type anode materials of sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(14): e202214258.
- [33] Jin Y, Le PML, Gao PY, et al. Low-solvation electrolytes for high-voltage sodium-ion batteries. *Nature Energy*, 2022, 7(8): 718—725.

Sodium-ion Batteries: Key Materials and Devices

Yan Yu^{1*} Qifei Li² Xianhong Rui² Yu Yao¹

1. *Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*

2. *School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006*

Abstract Owing to the advantages of abundant resources, low price and high safety, sodium-ion batteries (SIBs) show great potential in the field of large-scale electrochemical energy storage, which are important to realize sustainable development of energy and environment in our country. Compared with other electrochemical energy storage technologies, SIBs exhibit great feasibility in both economic and technical aspects. On this basis, in order to meet the national strategic needs of high-quality energy storage, it is necessary to focus on the mechanisms of key components such as electrode materials, electrolytes and membranes in SIBs. Therefore, key scientific problems in SIBs are summarized, and corresponding research directions and approaches are proposed. Furthermore, the SIB devices with ultra-long cycle life and ultra-high energy density are suggested to construct. The basic and applied basic researches in SIBs can maintain our international leadership in such field.

Keywords electrochemical energy storage; sodium-ion batteries; electrode materials; electrolyte; full-cell devices

(责任编辑 崔国增 张强)

* Corresponding author, Email: yanyumse@ustc.edu.cn