引用格式：夏先明，谢双喜，彭钦，等. 钠金属负极性能提升策略研究进展[J]. 材料工程，2026，54(7)：101-116.
XIA Xianming, XIE Shuangxi, PENG Qin, et al. Research progress in strategies toward high-performance Na metal anodes [J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(7): 101-116.

钠金属负极性能提升策略研究进展

夏先明[1]，谢双喜[1]，彭　钦[1]，汤佳辉[1]，尹佳鑫[1]，李盛凯[2]，蒋建宏[1]，何洪波[1*]
（1 湘南学院 化学与环境科学学院，湖南 郴州 423000；
2 赣南科技学院 智能制造与材料工程学院，江西 赣州 341000）

摘要：钠金属因其具有较高的比容量（1166 mAh·g^{-1}）、较低的还原电位（与标准氢电极相比为－2.71 V）以及较低的成本，被认为是最具潜力的负极材料之一。然而，不稳定的固态电解质界面（SEI）、不可避免的体积膨胀以及不可控的枝晶生长阻碍了钠金属负极（SMAs）的实际应用。目前，已经开发出电解液优化、集流体设计和人工 SEI 构建等策略以实现稳定的SMAs。在此，本文系统地总结了在电解液、集流体设计以及人工SEI方面所采用的最新策略。首先，回顾了电解液优化策略，包括溶剂与盐的优化以及添加剂实现调控溶剂化结构形成高性能的SEI。然后，讨论了集流体改性策略调控钠沉积行为，实现均匀的钠沉积以期缓解体积变化及避免枝晶的形成。其次，系统地回顾了人工SEI层改善SMAs性能的最新进展。最后，提出了高性能钠金属电池的未来研究方向和前景。

关键词：钠金属负极；电解液优化；人工SEI；集流体
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000489　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000489
中图分类号：O646　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)07-0101-16

Research progress in strategies toward high-performance Na metal anodes

XIA Xianming[1], XIE Shuangxi[1], PENG Qin[1], TANG Jiahui[1], YIN Jiaxin[1], LI Shengkai[2], JIANG Jianhong[1], HE Hongbo[1*]
(1 College of Chemistry and Environmental Science, Xiangnan University, Chenzhou 423000, Hunan, China;
2 School of Intelligent Manufacturing and Materials Engineering, Gannan University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Sodium metal is regarded as one of the most promising anode materials for sodium metal batteries due to its high specific capacity (1166 mAh·g^{-1}), low reduction potential (－2.71 V *vs*. the standard hydrogen electrode), and low cost. However, unstable solid electrolyte interphase (SEI), inevitable volume expansion, and uncontrollable dendrite growth have hindered the practical application of sodium metal anodes (SMAs). Currently, strategies such as electrolyte optimization, current collector design, and artificial SEI construction have been developed to achieve stable SMAs. In this review, the latest strategies adopted in the design of electrolytes, current collectors, and artificial SEI have been systematically summarized. Firstly, the optimization strategies of electrolytes are reviewed, including the optimization of solvents and salts, and additives to regulate the solvation structures to achieve high-performance SEI. Then, the modification strategies of current collectors to regulate sodium deposition behavior are discussed, aiming to achieve uniform sodium deposition, alleviate volume changes, and avoid the formation of dendrites. Moreover, the latest progress in improving the performance of SMAs by artificial SEI layers is systematically reviewed. Finally, the future researches and prospects for high-performance sodium metal batteries are also proposed.

Key words: sodium metal anode; electrolyte optimization; artificial SEI; current collector

鉴于人们对能源供应的关注日益增加，可充电电池已成为现代社会不可或缺的一部分。而随着对电子设备长续航的追求，传统的离子电池已难以满足我们对更高能量密度和更高功率密度的储能设备的需求。因此，研究开发新一代高效、安全的新型储能体系迫在眉睫。最近，不少研究显示直接使用活性金属（例如Li、Na、K或Zn等）作为负极在设计高能量密度电池方面展现出巨大的潜力[1-4]。其中，Na金属作为负极展现出独特的优势，由于其具有高的比容量（1166 mAh·g^{-1}）、低的氧化还原电位（−2.71 V，相对于标准氢电极）以及资源丰富且成本低廉等特点[5-6]。此外，Na金属负极（SMAs）还能够与不含Na的S、O_2、SO_2和CO_2等正极材料相匹配组装成高能量密度的全电池（Na-S电池为1273 Wh·kg^{-1}，Na-O_2电池为1108 Wh·kg^{-1}，Na-SO_2电池为863 Wh·kg^{-1}，Na-CO_2电池为1876 Wh·kg^{-1}，远高于传统Li离子电池的200～300 Wh·kg^{-1}）[7]。由此可见，SMAs作为Na金属电池（SMBs）的负极展现出巨大的潜力。

目前，对于SMAs的研究还处于初始阶段，用于实际应用还有一些挑战亟须解决。例如Na金属固有的高反应活性与电解液接触时会发生副反应形成固体电解质界面（SEI），而这种衍生的SEI具有疏松易脆的性质，难以阻止Na与电解液的进一步接触，这不可避免地会不断消耗电解液和Na，导致低的库仑效率（CE）[8-9]。同时，在充放电过程中的Na电镀/剥离引起的体积变化所产生的应力会导致本就疏松的SEI破裂甚至脱落，失去原有的保护功能。此外，Na^+在疏松及有裂纹的SEI中的扩散速度不同，导致大量的Na^+在局部聚集并快速还原沉积形成Na枝晶[10-11]。这些问题势必会对SMAs的性能造成影响，而近年来也有不少研究针对这些问题采取相应的策略以提升SMAs的性能，因此有必要总结概括近期获得稳定SMAs的解决策略，以期加速SMBs的实际应用进程。

在此，本文综述了用于提升SMAs性能的策略进展（图1），以期实现高性能的SMBs。首先，讨论了SMAs面临的一些挑战，包括高反应活性Na金属与电解液的副反应、无宿主特征的Na金属在电镀/剥离过程的体积变化以及Na枝晶问题。随后详细讨论了有效解决这些问题的策略进展，如电解液优化、集流体改性和人工SEI工程。最后，着重阐述了对于剩余挑战的见解以及未来研究的方向，旨在推动高性能且无枝晶的SMAs在实际应用中的发展。

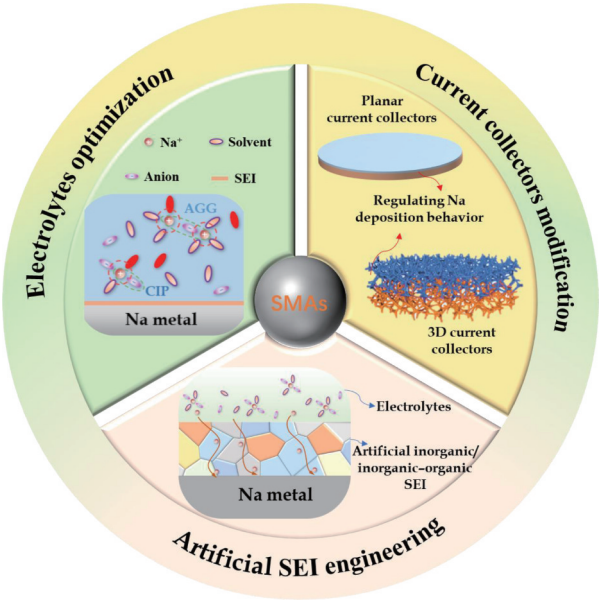


图1 SMAs改善策略总结图

Fig.1 Summary of strategies for SMAs

1 SMAs面临的挑战

近年来，SMAs由于其高的能量密度和低成本等优势受到广泛的关注。但SMAs的研究仍然处于初始阶段，将其用于SMBs的实际运用仍存在诸多挑战，例如：Na金属固有的高反应活性带来的众多副反应、大的体积变化以及Na枝晶的形成等。此外，这些问题甚至会相互协同影响，引起更加严重的问题，从而极大地降低电池的相关性能。

1.1 固有的高反应活性及副反应

Na位于元素周期表中的ⅠA族，容易失去最外层的一个电子，这赋予了其高的反应活性和热力学不稳定性，导致Na金属与电解液接触时自发发生副反应，形成一层电子绝缘而离子传导的SEI层。事实上，Na金属的高反应活性也被不少研究者通过实验证实。Hong等将Na金属片放入碳酸酯类电解液中进行观察，发现浸泡两天后Na金属片表面出现坑坑洼洼的形状，说明Na金属与电解液发生了一系列的副反应，证明Na金属具有高的反应活性[12]。Dsoke团队也进行了类似的实验，他们将Na金属浸入到电解液（1 mol/L $NaClO_4$ EC/DMC）中，三天后发现澄清透明的电解液变成浑浊溶液，这结果证实电解液与Na金属之间发生了一系列的副反应，产生了大量的副产物，这些现象进一步验证了Na金属的高反应活性[13]。Zhang团队将Na金属放入1 mol/L $NaClO_4$的PC电解液中观测到大量的气泡产生，说明Na金属与电解液发生了副反

应，侧面证实 Na 的高反应活性[14]。不少研究人员还通过一系列实验证实 Na 金属与不同电解液接触时产生气体，其主要成分包括 CO、CO_2、CH_4、C_2H_4 和 H_2 等[15-16]。这些气体源自于电解液与 Na 金属的副反应，进一步证实了 Na 金属具有高的反应活性。而高反应活性的 Na 金属与电解液发生副反应形成的副产物会引起 SMBs 的高界面阻抗和缓慢的离子转移动力学，从而影响 SMBs 的相关性能[17]。

1.2　体积波动及枝晶生长

相比传统的 Na^+ 负极材料，SMAs 有着不一样的工作机制，在充放电过程中进行着 Na^+ 与 Na 金属之间的转换，即 Na 的电镀和剥离过程。在具有均匀 Na 沉积的理想充电过程中，在集流体上电镀 1 mAh·cm^{-2} 的 Na 时，SMAs 的厚度理论上增加 8.86 μm[9]。当电镀更高面积容量的 Na 时，其厚度变化将会更大，并且“无宿主”特征的 SMAs 在电镀/剥离过程中经历无限的体积变化，对 SMAs 的电化学性能造成影响。而这种问题在实际工况下比上述理想条件更复杂。由于 Na 的高反应活性，在与电解液接触时其表面会形成疏松不均匀的 SEI 层，以阻碍 Na 金属与电解液的进一步反应。而该 SEI 层缺乏柔韧性，在 Na 电镀/剥离过程中体积变化所产生的应力使 SEI 容易形成裂纹，使 Na 金属重新暴露，将继续与液体电解质反应并产生新的 SEI 层；SEI 层的反复破坏和重新形成会消耗大量新鲜 Na 和电解质，导致 CE 低、容量衰减快速和差的循环寿命[11]。此外，在 SEI 的裂纹区域促使 Na^+ 扩散能垒变低，导致大量的 Na^+ 在此处聚集，进行快速的局部 Na 沉积，从而快速形成枝晶[18]。而随着枝晶的不断生长，将刺破隔膜，导致电池短路甚至起火爆炸，带来安全隐患。在随后的剥离过程中，由于 Na 枝晶的根部优先接受电子，导致靠近 Na 枝晶根部的 Na 优先溶解[10]。因此，Na 枝晶从 SMAs 剥离并被厚的 SEI 包裹，在重复的 Na 电镀/剥离过程中会不断产生电隔离的“死 Na”，导致多孔 SMAs 的形成和电化学性能的持续恶化。

2　SMAs 改善策略

随着表征技术及理论模拟发展的不断深入，研究者们对 SMAs 有了更深层次的理解。而为实现高稳定性和高安全 SMBs 的实际运用，不少科研工作者提出并设计了多种策略对 SMAs 进行优化和改进，以期提升其相关的电化学性能。本文着重强调提升 SMAs 性能的几种策略，包括电解液优化、集流体改性和人工 SEI 工程。

2.1　电解液优化

电解液作为电池系统中不可或缺的一部分，不仅起着离子转移和平衡电荷的重要作用，还决定着电池系统的能量密度和电化学窗口，以及控制着电极/电解质界面的性能[19-20]。根据之前的讨论，当电解液与 Na 金属接触时会在其表面自发生成 SEI 层。而该 SEI 层对界面特性、电化学稳定性、电池循环效率及抑制 Na 枝晶生长等起着重要作用。但这些性质与 SEI 层的组成有着紧密关联，即电解液的特性决定了 SEI 层的性能。因此，通过调控电解液的相关组分对提升 SMAs 的性能有着重要作用。

2.1.1　溶剂与盐的优化

常规的电解液主要由溶剂与 Na 盐构成，因此通过优化溶剂与盐的组成有望提升 SMAs 的相关电化学性能。根据 Cui 团队的研究报道，含有不同溶剂（碳酸乙烯酯（EC）/碳酸二乙酯（DEC）（体积比为 1∶1，下同）、EC/碳酸二甲酯（DMC）、二乙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚）的 1 mol/L $NaPF_6$ 电解液体系展现出不一样的电化学性能[21]。其中，在 1 mol/L $NaPF_6$ 的二乙二醇二甲醚体系中表现出最好的 CE，即使经过 300 次的电镀/剥离循环后其 CE 仍高达 99.9%（图 2(a)）。他们还探究了不同 Na 盐（1 mol/L $NaPF_6$、$NaN(SO_2CF_3)_2$（简写为 NaTFSI）、$NaN(SO_2F)_2$（简写为 NaFSI）、$NaSO_3CF_3$（简写为 NaOTf）、$NaClO_4$）的二乙二醇二甲醚电解液体系的电化学性能（图 2(b)）。实验结果表明，相比其他电解液体系，1 mol/L $NaClO_4$ 的二乙二醇二甲醚电解液体系表现出最差的电化学性能。而类似的结果也在 Phung 等的研究中体现，他们通过探究不同的 Na 盐（NaTFSI、NaFSI、$NaBF_4$、NaOTf、$NaClO_4$ 和 $NaPF_6$）与四乙二醇二甲醚（TEGDME）构成的电解液体系的相关性能发现 1 mol/L $NaClO_4$ 和 NaFSI 的电解液体系表现出较差的循环稳定性以及低的 CE，而 1 mol/L $NaBF_4$ 体系展现出好的电化学性能，不仅能够稳定的电镀/剥离循环超过 1000 圈，还能保持着高的 CE（图 2(c)）[22]。这些研究结果表明溶剂和盐的选择及优化对电池的电化学性能有着重要影响。而这些现象可以用 Goodenough 等提出的分子轨道理论得到合理的解释[23]。即通过合理选择 Na 盐和溶剂形成特定的电解液体系，让 Na 盐优先分解形成高性能的 SEI 层，实现稳定的 SMAs。而随着对 SMAs 研究的深入，研究者们发现由电解液分解形成 SEI 的组分与性能跟电解液溶剂化结构（是指在电解液中，离子与溶剂分子、阴离子之间通过静电作用、氢键、范德华力等相互作用形成的特定结构）有着密切关联[24]。例如，在高浓度电解液体系中，溶

剂分子及阴离子的优先吸附顺序会随着溶剂化环境的改变而改变，从而决定着SEI的初始组分形成，因此对有机/无机组分排列、结构演化以及整体的离子传输能力有所影响。同时，由于高浓度电解液中阴离子充分参与溶剂化内层，使溶剂的分解受到抑制，促使阴离子优先在电极表面分解形成SEI[25]。而Forsyth等用分子动力学（MD）模拟具象化地展现出电解液（NaFSI与N-丙基-N-甲基吡咯烷鎓二（三氟甲基磺酰基）亚胺组成的电解液体系）中不同浓度下的配位环境[26]。其模拟结果显示在高浓度下Na^+与FSI^-之间形成明显的聚集，并且每个溶剂阴离子能够与多个Na^+配位形成一种独特的溶剂化结构。该模拟结果说明提高电解液中盐的浓度能够减少游离溶剂分子的数量，从而形成独特的溶剂化结构，进而能够减轻金属Na与有机溶剂之间的副反应。Lee等报道了一种超高浓度的电解液（5 mol/L NaFSI的DME溶液）用于SMBs的研究[27]。他们通过电化学性能测试发现相比低浓度的电解液体系，超高浓度（5 mol/L NaFSI）的电解液体系具有更出众的CE。该结果可能得益于高浓度电解液中独特的溶剂化结构分解后形成稳定的SEI，从而有效缓解电解液与Na金属之间的副反应。而这一结果在电解液对Na金属腐蚀实验中也得到了进一步的验证。

虽然高浓度电解液能够形成独特的溶剂化结构从而形成性能良好的SEI以缓解Na金属与电解液的反应，并减缓Na枝晶带来的影响，但这种高浓度的电解液一般具有高的黏度、差的润湿性、低的离子传导能力以及高成本等缺陷，这些挑战阻碍了其广泛使用[28]。因此需要研究开发新体系的电解液用于高性能的SMBs。基于调节溶剂化结构能够有效提升SMAs的电化学性能的概念，最近不少研究者提出通过共溶剂或共盐的电解液工程策略以期达到提升SMAs性能的效果[29-30]。例如，Zhang等提出将二乙二醇二甲醚（G2）和四乙二醇二甲醚（G4）作为共溶剂形成1 mol/L $NaPF_6$的电解液体系[31]。他们通过密度泛函理论（DFT）及MD模拟发现当G4溶剂加入到1 mol/L $NaPF_6$的G2电解液体系时有两种新的溶剂化结构出现，分别为Na-（G2）-（G4）和Na-（G4）-（PF_6）。此外，理论模拟结果显示，当G4在G2/G4共溶剂体系中的体积分数从0%升至20%时，在整个溶剂结构中Na-G2-$(PF_6)_2$和Na-（G2）-（G4）的摩尔分数持续增加。而径向分布函数模拟及拉曼和核磁共振波谱表征结果表明当G4引入1 mol/L $NaPF_6$的G2电解液体系时，Na^+与PF_6^-和G2之间的结合力减弱。这些结果进一步说明G4与G2形成共溶剂时，原电解液体系的溶剂化结构有所改变。因此，在G2和G4以体积比例为9∶1时的最优电解液中经过循环后在集流体上检测到了富含无机物的SEI，这有效地调控了Na金属的沉积形态并对其表面进行了钝化，从而有效提高SMAs的相关电化学性能。此外，Vaidyula等在1 mol/L $NaPF_6$的G2电解液体系中加入2-甲基四氢呋喃（MTHF）形成共溶剂电解液体系[32]，通过理论模拟及一系列表征分析发现引入MTHF与G2形成以体积比为1∶1的共溶剂时更易形成接触离子对的溶剂化结构。进而通过飞行时间二次离子质谱（图2（d））及X射线光电子能谱证实通过调控后的共溶剂电解液形成一层均匀的SEI层，其外层为有机层，内层为无机层，表明其在Na的电镀/剥离过程中能够稳定SMAs，确保Na^+的均匀沉积，纯Na对称电池在该共溶剂电解液中能够稳定的电镀/剥离循环超过7000 h。

除了溶剂化学外，盐的固有性质也会影响电解质的性质，从而影响电池的性能。与共溶剂电解液体系类似，不同种类的盐混合可能会影响溶剂化能力，起到调控溶剂化结构的作用，进而调整界面化学性质[33]。最近，Hu团队探究了0.9 mol/L $NaPF_6$和0.1 mol/L $NaBF_4$的G2电解液体系的相关性能[34]，并通过MD模拟分析了$NaBF_4$加入后溶剂化结构的变化。模拟结果显示PF_6^-和BF_4^-都能进入Na^+的第一溶剂化层，并且从B—O键的径向分布函数得知Na^+更倾向优先与BF_4^-配位。由此可见，通过调控盐的组分亦能起到调控电解液溶剂化结构的作用。类似的结果也在Zhu等的研究中证实，他们通过红外及拉曼光谱探究$NaPF_6$-G2和NaOTF-$NaBF_4$-G2电解液体系的溶剂化结构，发现在$NaPF_6$-G2体系中Na^+与G2之间有着强的相互作用，而在NaOTF-$NaBF_4$-G2体系中Na^+与G2溶剂的溶剂化作用较弱[35]。此外，他们还通过理论模拟探究了双盐电解液体系中溶剂化结构的改变，模拟结果显示将NaOTF加入到基于$NaBF_4$的电解液中时Na与O（G2）的配位数从5.85降低至5.38。同时，得益于OTF^-和BF_6^-的电子供体比PF_6^-更强，NaOTF和$NaBF_4$中的Na^+相较于$NaPF_6$中的Na^+具有更低的静电势电荷（图2（e）），这些因素削弱了Na^+与G2分子之间的相互作用，导致Na^+与O（G2）之间的键长更长，因此双盐电解质表现出较弱的溶剂化效应。此外，$NaBF_4$有着更高最低未占据分子轨道能级（图2（f）），能在NaOTF之前分解，从而在SEI中形成富含B的无机物质。得益于这些优势，NaOTF-$NaBF_4$-G2体系的电化学性能远优于其他几种电解液体系的性能。

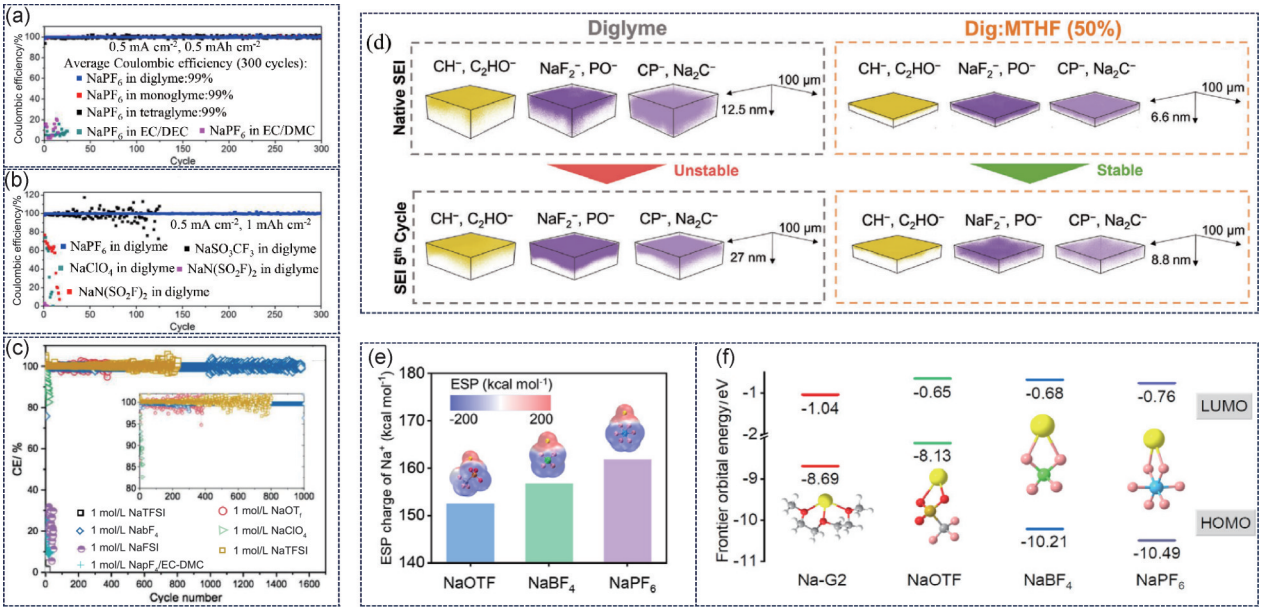


图 2　溶剂与盐的优化策略

(a)$NaPF_6$在不同溶剂体系中的CE[21]；(b)不同Na盐在diglyme溶剂中的CE[21]；(c)不同Na盐在EC/DMC溶剂中的CE[22]；(d)在diglyme和diglyme∶MTHF(50%)电解液中循环前后SEI的飞行时间二次离子质谱3D图像[32]；(e)Na^+-OTF^-、Na^+-BF_4^-及Na^+-PF_6^-的静电势电荷图[35]；(f)Na^+-阴离子/溶剂的最低未占据分子轨道能[35]

Fig.2　Optimizing strategies of solvent and sodium salt

(a)CE of $NaPF_6$ in varies solvent system[21]; (b)CE of varies sodium salt in diglyme solvent system[21]; (c)CE of varies sodium salt in EC/DMC[22]; (d)ToF-SIMS 3-D rendering of SEI before and after cycling in diglyme and diglyme∶MTHF (50%) electrolytes[32]; (e)ESP mapping of Na^+-OTF^-, Na^+-BF_4^- and Na^+-PF_4^- complexes[35]; (f)LUMO energy levels of Na^+-solvent/anion complexes[35]

2.1.2　添加剂

在常规的电解液体系中通过加入添加剂能有效调控电解液的溶剂化结构，从而形成高性能的SEI层保护Na金属电极，最终有效改善电池的性能[36]。因此，添加剂成为电解液工程中最具吸引力的策略之一。经过研究者们的不断努力，已经研究开发出多种类型的添加剂用于改善SMAs的性能，其中氟乙烯碳酸酯(FEC)因其在电化学循环中会优先电化学还原脱氟形成以NaF为主要组分的优良SEI膜，并能抑制其他电解液组分的还原分解，从而成为最常用的添加剂之一[9,37]。Chen团队系统地研究了FEC添加剂对SMAs性能提升所起的作用[38]。他们通过原位原子力显微镜(AFM)对Na的沉积、Na枝晶的形成和生长过程进行了详细研究，其研究结果表明在没有FEC添加剂的电解液体系中Na在沉积过程表现出不均匀的棒状和絮状形貌；而显然不同的是在有FEC添加剂的电解液体系中的Na在沉积过程展现出较为光滑的沉积形貌，并且没有检测到Na枝晶的存在。此外，他们还发现有FEC添加剂的电解液体系所形成的SEI有着更加均匀且致密的形态，并拥有较高的杨氏模量，从而能够有效地抑制Na枝晶的生长。同时，通过XPS分析发现添加FEC能够形成富含NaF的SEI层。这种改善的SEI能够促进均匀的Na^+传导，实现Na均匀沉积以及抑制Na枝晶，从而提高了Na金属电极的性能。而Liu等探究了在磷酸三甲基(TMP)基电解质中通过加入1,1,2,2-四氟乙基2,2,3,3-四氟丙基醚(HFE)和FEC添加剂改善SMAs的性能[39]。他们通过拉曼光谱分析及从头算分子动力学模拟揭示了当FEC添加剂加入电解液体系中时Na^+主要与TMP和FEC进行配位构成独特的溶剂化结构，而HFE不与Na^+配位。但进一步的探究发现添加的HFE能够提高整体电解液体系的浸润性和离子传导能力，并能降低电解液的黏度。此外，由FEC优先分解产生的富含氟的SEI能够进一步抑制磷酸盐的分解，从而避免SMAs与电解质的持续反应。因此，在该电解液体系中表现出高的Na电镀/剥离循环的CE，并且对称的Na电池在1.0 mA·cm^{-2}及1.0 mAh·cm^{-2}的条件下能够稳定循环超过800 h。

除了液体溶剂作为添加剂用于调控电解液的溶剂化结构从而形成高性能的SEI外，还可以通过添加合适的盐来实现改性Na电极界面提升相关电化学性能的作用[40-41]。如图3(a)所示，Zheng等在碳酸盐电解质中加入少量$SnCl_2$添加剂，使$SnCl_2$与Na金属之间的自发反应能够原位形成Na-Sn合金层和致密的

富含NaCl的SEI。得益于这种设计，实现了快速的界面离子转移，并避免了Na金属直接暴露于电解质中，并实现了Na/Na对称电池中超过500 h的非枝晶沉积形态和显著降低的电压滞后[42]。最近，Yang等通过添加合适的Na盐同样发现能够调控电解液的溶剂化结构，从而提升SMAs的电化学性能，如图3(b)，(c)所示[43]。他们系统研究了二氟草酸硼酸钠(NaDFOB)添加到包含质量分数为5%的FEC的1 mol/L $NaPF_6$ PC/EMC(体积比为1∶4)电解液中的溶剂化结构，MD模拟结果显示$DFOB^-$参与了Na^+的溶剂化结构组成，并且加强了Na^+-PF_6^-之间的配位能力，同时降低了Na^+与EMC和PC溶剂之间的溶剂化，形成以接触离子对和阳离子-阴离子聚集体为主的溶剂化结构。XPS测试结果表明该电解液体系形成了富含NaF和硼化物的SEI，而该SEI层具有出色的电子绝缘性能和高机械强度，从而显著抑制了电解质的无序分解以及Na枝晶的生长。因此，Na对称电池在该电解液系统中在1 mA·cm^{-2}及1 mAh·cm^{-2}条件下能够稳定的电镀/剥离循环800 h。

上述电解液策略主要是通过分解溶剂、盐或添加剂的形式形成SEI层缓解Na金属与电解液的持续消耗以及抑制枝晶生成，从而有效提升SMAs的电化学性能。最近研究者们提出一种不同于上述报道的策略，即利用静电屏蔽作用调控Na^+的沉积行为，从而实现均匀无枝晶的SMAs[44]。大多数碱金属离子(如Li^+(相对于标准氢电极的电位为−3.04 V)和K^+(−2.93 V))的有效还原电位均低于Na^+(−2.71 V)，而当Na^+达到电还原电位时Li^+、K^+等未能还原，因此吸附在Na电极表面使其带正电，当接下来Na^+靠近时就产生排斥，形成静电屏蔽，促使Na^+在其他位置还原沉积，从而实现均匀的Na沉积[45]。Chen团队在1 mol/L $NaPF_6$的乙二醇二甲醚电解液中加入$LiPF_6$添加剂时能够显著提升相关的电化学性能[46]。他们通过原位光学显微镜研究发现，在$LiPF_6$添加剂存在的条件下，Na在电镀过程中形成了有序的立方状形态，而没有$LiPF_6$添加剂沉积的Na则呈现出蓬松且易碎的状态。这种显著差异的Na沉积形态证实了静电屏蔽机制对调控Na^+沉积行为的有效性。此外，Wang团队的研究进一步验证静电屏蔽控制Na的沉积行为有效避免Na枝晶的形成，如图3(d)所示[47]。他们系统探究了NaTFSI、KOTf和KTFSI三种添加剂对Na沉积及SEI形成的影响，研究结果显示即使有NaTFSI添加剂存在的电解液体系中也观测到Na枝晶的形成，而在电解液中加入KTFSI时不仅形成富含N的SEI层，还展现出紧密的Na沉积。这一截然不同的结果来源于添加剂中$TFSI^-$部分能够分解形成富含高离子传导能力的Na_3N和NaN_xO_y理想SEI层，而K^+由于其低的还原电位，在Na^+的电镀过程不会被电还原沉积，并且在电极表面形成静电屏蔽层，促使Na均匀沉积而不会形成枝晶。得益于这些优势，由KTFSI添加剂组成的电解液体系的Na对称电池在1 mA·cm^{-2}及1 mAh·cm^{-2}条件下能够稳定的循环2700 h。

2.2 集流体改性

集流体作为SMAs的重要组成部分，不仅起着Na金属沉积的载体作用，还决定Na金属沉积行为、影响枝晶生长等，进而关乎电池安全性和循环寿命。因此通过设计具有高亲钠性、良好机械强度及三维结构等特点的先进集流体用于调控Na的沉积行为，是实现无枝晶SMAs的最重要策略之一。

2.2.1 平面集流体

Na沉积形貌与Na^+的初始成核有着紧密关系，当Na^+在传统的二维平面集流体表面沉积时，由于其表面凹凸不平造成电荷分布不均匀，导致Na^+不均匀沉积形成Na枝晶[45]。最近，不少研究者通过引入一层“亲钠”层用于集流体调控Na^+的沉积行为，实现均匀无枝晶的SMAs[48-49]。如图4(a)所示，Tang等通过磁控溅射的方法在Cu箔表面溅射一层薄而均匀的Au层(Cu@Au)用于SMAs的集流体使用[50]。他们通过实验测试发现Cu@Au在首次电镀后出现Au_2Na的物相，说明Au与Na发生了合金化反应。此外，他们实验测试发现在电镀过程中Na^+在Cu@Au上展现出低的成核过电势，这有利于实现Na的均匀沉积。同时，通过理论计算发现Cu与Na的结合能较低，即Na在Cu上的成核势垒较高，使得Na的沉积不均匀；相反，Au-Na合金层与Na具有较高的结合能，使得Na沉积的成核位点数量大大增加，最终形成均匀致密的Na层。因此，Na能以非常高的效率被电镀和剥离。从循环后的光学照片及SEM图像进一步说明Cu@Au能够有效地调控Na的沉积，实现均匀致密及无枝晶的SMAs。但在电镀/剥离过程中会不断经历合金化和去合金化过程，这无疑会给“亲钠”层造成破坏，从而失去其原有的对Na^+调控的功效，限制了SMAs的循环寿命[51-52]。最近Mao团队采用磁控溅射方法在Cu箔表面溅射一层亲钠材料(Sn、Sb等)并结合控制截止电位的方法，避免去合金化过程，有效保留高亲钠性的*M*-Na合金(*M*=Sn、Sb等)层的完整性，从而显著提高了电镀/剥离过程的稳定性。

针对合金化-去合金化过程中体积变化导致材料失去原有功效的问题，在离子电池中常用的策略是通过碳包覆活性材料[53-54]。这种理念也被用于保护亲钠

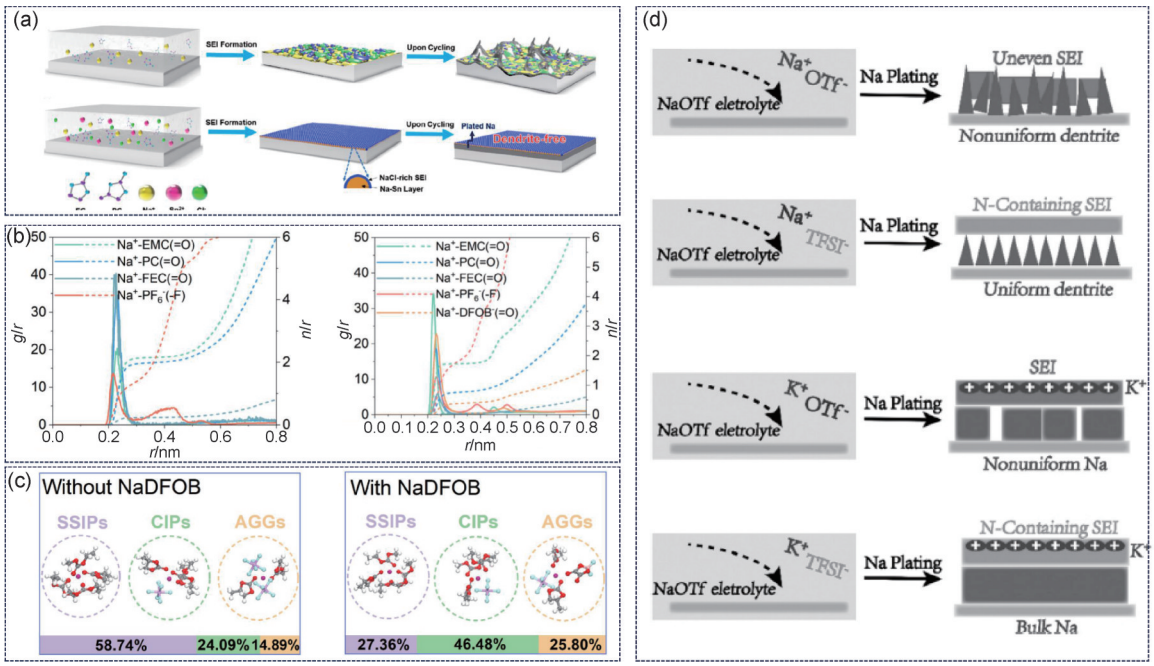


图 3　添加剂提升 SMAs 策略

(a)Na-Sn 层形成示意图[42]；(b)电解液的径向分布函数及配位数[43]；(c)不同溶剂化结构的百分比[43]；(d)NaOTf、NaTFSI、KOTf 及 KTFSI 对 SMAs 的保护示意图[47]

Fig.3　Strategies of additives toward high performance SMAs

(a)schematics showing formed Na-Sn alloy layer[42]; (b)radial distribution functions and coordination numbers of electrolytes[43]; (c)percentages of varies solvation structures[43]; (d)schematics showing stabilization effects of SMAs with NaOTf, NaTFSI, KOTf, and KTFSI additives[47]

材料的相关性能，Wang 等提出了一种简单且可扩展的方法来合成均匀嵌入碳网络中的锡(Sn)纳米颗粒(NPs)(Sn@C)涂敷于 Cu 箔上作为 SMAs 的集流体使用，如图 4(b)所示[55]。他们通过研究发现 Sn NPs 可以作为 Na^+ 优先成核位点，引导其成核，从而降低 Na 沉积过电位；而碳网络可以作为缓冲层，有效地减少体积变化，减轻 Sn NPs 在重复电镀/剥离循环中的剥落。得益于这些独特的优势，该集流体能够显著提高 Na 的电镀/剥离循环效率。非原位 SEM 图像表明循环后的 Sn@C 集流体表面展现出平坦及无枝晶的形貌，说明 Sn@C 能够很好地调控 Na 的电镀/剥离过程。

尽管上述研究在一定程度上起到调控 Na^+ 的均匀成核，实现无枝晶的 SMAs，但其对 Na 沉积的容量比较受限，难以达到高容量的 SMBs，因此亟须开发研究更具特色的集流体用于 SMAs。

2.2.2　三维集流体

相比于平面二维集流体，三维结构能有效增大电极比表面积，从而降低局部电流密度，并促进 Na^+ 的均匀分布，为初始成核提供更多的活性位点，也能在一定程度上延缓了 Na 枝晶的形成时间[11,56]。因此，构建三维集流体更有利于提升 SMAs 的电化学性能。

碳基材料因其优异的化学稳定性、易制备等特点，在储能领域得到广泛应用[57-58]。最近许多研究证实，构建三维碳支架对于调节 Na^+ 均匀沉积具有可行性[59]。比如，Zhang 团队提出了碳纤维纸(CFP)作为 SMAs 集流体，其高的亲钠性以及独特的三维结构促进了 Na^+ 在三维空间上均匀沉积，有效避免枝晶的形成[60]。此外，Na 在 CFP 集流体中反复的沉积/剥离过程中表现出了低的滞后电压和优异的电化学稳定性。但这种纯碳三维集流体的亲钠性存在不足，有着较高的 Na^+ 成核势垒。因此，Liu 等通过采用杂原子掺杂碳骨架的方式以期提升亲钠性，实现均匀的 Na 沉积[61]。他们采用静电纺丝技术构建 N 掺杂多孔碳纤维骨架作为 SMAs 的三维集流体。基于 DFT 计算表明 Na^+ 与 N 掺杂碳的结合能(−0.83 eV)远强于纯碳的结合能(−0.48 eV)，说明 N 掺杂能够增强对 Na^+ 的吸附，有利于后续 Na 致密均匀的沉积。此外，电镀后的 N 掺杂碳纤维(Na/NCF)电极组装的对称电池能够在 2 $mA\cdot cm^{-2}$ 及 4 $mA\cdot cm^{-2}$ 的条件下分别稳定循环 3500 h 和 950 h。这突出的电化学性能得益于其丰富的孔隙结构，能够缓解在沉积/剥离过程中发生的体积变化，使电池在循环过程保持良好性能。

碳基集流体的制备与优化方案为 SMAs 集流体提供了众多研究思路，但碳基材料存在导电性差，结构

不稳定以及韧性差等缺点限制其广泛使用。相比金属基集流体有着高导电性、高机械强度和易于制造等优势，成为研究者们广泛研究的对象[62]。例如，Wang等通过原位表面处理的方法在三维多孔泡沫铜上制备铜纳米线作为集流体(CuNW-Cu)，如图4(c)所示[63]。在形成铜纳米线后，CuNW-Cu的比表面积显著增加，这不仅提供了均匀的Na^+/电子扩散路径和充足的成核位点，还降低了局部电流密度。更重要的是，作为高强度的三维载体，CuNW-Cu能够将沉积的Na限制在其纳米线增强区域内，从而有效抑制Na枝晶的生长。得益于其独特的结构，CuNW-Cu集流体在1.0 mA·cm^{-2}和2.0 mAh·cm^{-2}的条件下表现出超过1400 h的高可逆Na沉积/剥离性能。与三维单金属集流体相比，三维合金集流体展现出更高的灵活性和结构稳定性。作为支架，金属框架能够保持三维主体的稳定性和完整性，而另一种组分则通过优化界面特性来增强三维集流体框架的亲钠性[64-65]。这两种组分协同调控了在电化学过程中Na^+的成核、沉积和生长，使其朝着稳定的SMAs方向发展。例如，Yang等报道了一种具有分层ZnO纳米棒阵列的三维铜泡沫骨架(CF@ZnO)[66]。与单纯的三维铜泡沫集流体相比，这种独特的三维CF@ZnO集流体不仅具有高亲钠性的ZnO纳米棒创造了大量的Na^+成核位点，有效降低Na^+的成核过电位，并降低局部有效电流密度；并且垂直生长的分层ZnO纳米棒阵列能够调节电场分布，从而促使Na^+均匀地沉积在三维CF@ZnO集流体上；此外，通过化学沉淀法在铜泡沫上原位形成具有高比表面积的ZnO纳米棒在反复的Na电镀/剥离循环过程中具有优异的结构稳定性。借助这些有利的优势，三维CF@ZnO集流体实现了突出的电化学性能。

传统三维集流体虽能提供较大的比表面积和离子传输通道，在一定程度上缓解Na在电镀/剥离过程中引起的体积变化以及缓解Na枝晶的形成，但在实际应用中仍面临诸多挑战。例如，传统三维集流体难以诱导Na^+在特定区域优先沉积，往往只能在三维集流体表面进行沉积，难以实现高面容量的SMAs。在此背景下，通过构建亲钠梯度三维集流体调控Na^+“自底向上”均匀沉积，是实现无枝晶及高面容量的SMAs三维集流体的有效策略[67-68]。例如Yue等提出一种梯度亲钠性碳骨架(CMFS)，通过调控碳材料的无序度和缺陷浓度差异构建亲钠梯度，实现对Na沉积行为的调控和均匀电镀，从而避免枝晶的形成[60]。得益于该独特结构，在10 mA·cm^{-2}下Na^+的成核过电位仅为11.1 mV，表明该CMFS展现出优异的亲钠性，能够有效调控Na^+的沉积行为。同时，非原位SEM证实，金属Na优先沉积在更无序的碳球上，然后扩散到碳纤维上，最终逐渐扩展到整个电极，实现无枝晶的Na沉积。因此，由镀Na后的CMFS电极组装的对称电池在2 mA·cm^{-2}和2 mAh·cm^{-2}条件下可稳定循环1000 h。而MXene作为一种新颖的材料，拥有丰富的官能团，能够有效诱导调控Na^+的沉积行为；此外，其三维多孔结构有着足够的空间用于储存Na，因此得到广泛的关注[69-70]。He等基于梯度亲钠性诱导Na^+沉积的理论基础，构建了羟基化MXene(h-Ti_3C_2)含量由上至下递增的阶梯式亲钠梯度结构的三维集流体(h-M-SSG)，如图4(d)所示[71]。高亲钠性的h-Ti_3C_2能诱导Na^+优先沉积在h-M-SSG的底部。这种亲钠梯度结构显著提高了集流体对高电流密度和容量的承受能力。因此，由h-M-SSG/Na电极组装的对称电池在40 mA·cm^{-2}和40 mAh·cm^{-2}苛刻条件下仍然能平稳地循环超过180 h，并且表现出较低的极化电压。

2.3 人工SEI工程

SEI层在SMAs中起着至关重要的作用，不仅能够隔绝Na金属与电解液的接触，还能调控Na^+沉积行为以及抑制Na枝晶的生长，因此稳定的SEI层对于实现SMAs的长循环寿命至关重要[72]。而理想的SEI往往具备良好的电绝缘性、高离子导电性、高机械强度、光滑的表面以及均匀的电场分布等特点[44]。然而，Na金属与电解液接触自然形成的SEI通常是松散且不连续的，导致离子扩散不均匀，进而引发Na枝晶形成等问题[45,72]。为解决这些问题，通过预处理方法来构建坚固的人工SEI界面层是一种可行的策略[73]。根据成分可分为无机以及无机/有机混合界面层。

2.3.1 人工无机SEI

无机材料因其高的离子传导率、高杨氏模量、耐腐蚀、结构稳定等优点，被广泛应用于人工SEI设计中[74-75]。其中，无机成分氟化钠(NaF)通常被认为是一种能形成高度稳定的SEI的有效成分，而且已有大量研究证实了其对Na枝晶的形成具有抑制作用[15,76-77]。近年来，大量的研究致力于通过化学预处理的方法构建富含NaF的人工界面层用于SMAs[73]。例如，Cheng等通过金属Na和三乙胺三氟化氢/四氢呋喃自发反应在Na金属表面制备了富含NaF的人工界面层(图5(a))[78]。他们研究发现富含NaF的人工层具有出色的延展性，这一特性能够有效缓解电镀/剥离过程中产生的应力，因此该界面层能够保持结构完整，而这一结果在循环后的SEM照片中得到进一步验证。基于这种人工界面层的优点，由人工NaF层改性的SMAs展现出超过1000 h的优异循环稳定性。受

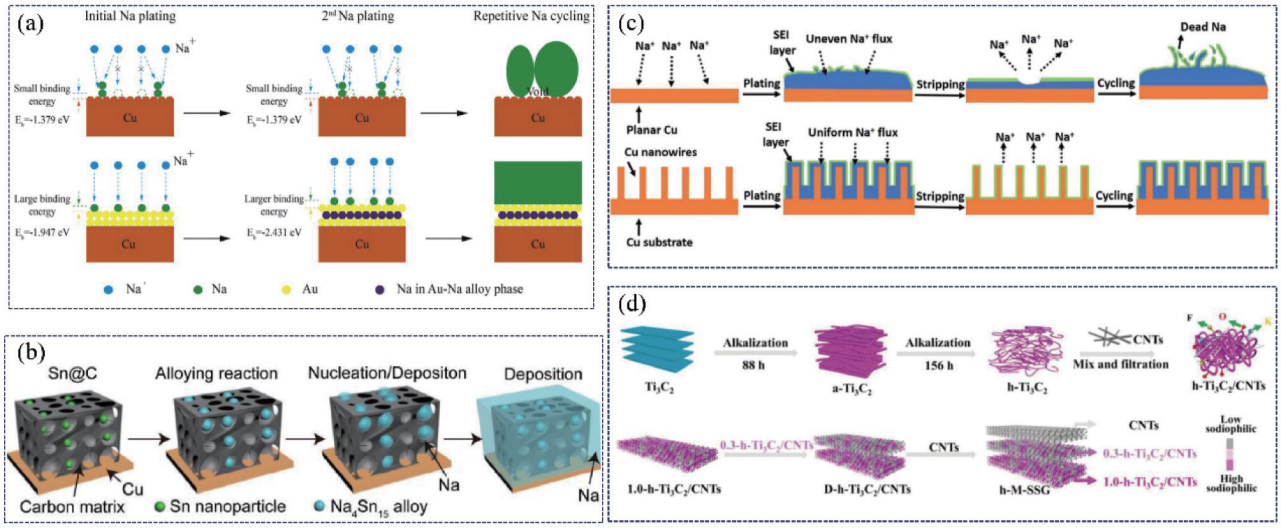


图4　集流体改性工程

(a)Na在Cu和Au-Na基底上沉积示意图[50]；(b)Na在Sn@C中沉积示意图[55]；(c)Na在不同基底上电镀/剥离过程示意图[63]；(d)h-M-SSG制备示意图[71]

Fig.4　Current collectors modification engineering

(a)schematic of Na plating on Cu and Au-Na substrates[50]; (b)schematic illustration for Na deposition on Sn@C[55]; (c)schematics showing the Na plating/stripping process on substrates[63]; (d)schematic of the synthesis of h-M-SSG[71]

NaF人工界面层的启发，Tian等通过Na与1-碘丙烷溶液反应合成了富含NaI的人工界面层，并且由NaI人工界面层修饰的对称电池亦表现出良好的循环性能[79]。此外，Archer团队采用理论方法计算了Na^+在各种NaX(X=F、Cl、Br、I)相间中的扩散能垒[80]。理论计算结果表明NaBr具有最低的Na^+扩散能垒，这能极大地促进Na^+的快速扩散和均匀沉积。基于该理论计算结果，他们用溴丙烷溶液处理金属Na，从而获得了一种具有NaBr保护层的SMAs。而通过SEM图像及原位光学图像证实人工NaBr层不仅能够缓解枝晶的形成，而且还能有效防止Na电极与电解液之间的副反应，致使对称电池的循环寿命得到提升。

尽管在Na电极表面构建人工SEI是提升SMAs性能行之有效的策略，但SEI的断裂韧性往往被忽视。而普遍认为结构不稳定及脆性的SEI缺少减缓体积变化和抑制枝晶生长的能力。因此，合理设计并构建具有高离子电导率和良好断裂韧性的人工SEI对SMAs至关重要。最近，Yu团队通过借助高反应活性的Na金属与红磷(P)原位反应，在Na表面构建一层Na_3P人工SEI层(图5(b))[81]，该人工无机层不仅展现出高达0.12 mS·cm^{-1}的离子电导率，还具有8.6 GPa的杨氏模量。此外，他们通过DFT计算和实验结果进一步证明制备的人工Na_3P无机SEI具有相对较低的Na^+扩散能。这些特性能够促进Na^+在SEI中快速地扩散传输，从而实现均匀的Na沉积，其高的杨氏模量还能有效防止枝晶生长，因此由Na_3P人工SEI层改性的Na电极组装的对称电池能够在1 mA·cm^{-2}和1 mAh·cm^{-2}条件下稳定循环超过780 h。Yang等通过AIMD计算Na^+在Na_2O、Na_2S、Na_2Se、Na_2Te物相中的迁移发现Na_2Te有着低的Na^+迁移能垒，以及高的扩散系数(2.4×10^{-3} cm^2·s^{-1})，说明Na_2Te有利于Na^+快速穿过[82]。同时，DFT计算结果表明Na_2Te对Na^+有高的吸附能，有利于Na^+在其表面快速地吸附，并借助Na_2Te高离子导体迁移，实现均匀的Na沉积。此外，他们通过实验测试发现Na_2Te人工层有着高达8.7 GPa的杨氏模量，这为抑制枝晶的生长从而延长电极电镀/剥离性能提供了有利条件。基于这些优良的特征，由Na_2Te人工SEI层保护的Na电极组装的对称电池在1 mA·cm^{-2}和1 mAh·cm^{-2}条件下能够稳定的循环700 h，并表现出突出的倍率性能。

不少研究通过构建单一成分的人工SEI能有效地抑制Na枝晶的生长，并延长了电池的使用寿命。然而，单一成分的人工SEI层无法实现理想SEI所必要的需求。因此，研究人员努力构建由多种无机成分组成的人工SEI，旨在协同结合这些不同成分的优点，以实现理想SEI的目标[83-85]。基于此，Geng团队在充满Ar气的手套箱中通过简单滚压的方法将SnSe粉末附于Na片表面让其自发反应生成$Na_{15}Sn_4$/Na_2Se杂化人工SEI层，如图5(c)所示[86]。理论及实验测试结果表明得到的高亲钠性的$Na_{15}Sn_4$成分展现出强大的组合效果和枝晶抑制能力，能够解决体积变化过程中的断裂和分层问题。同时，超离子态的Na_2Se成分有助于

优化Na^+传导效率和低的初始成核过电位，从而实现电场的均匀分布，并最终消除Na枝晶。因此，经过重新配置的多功能Na@SnSe人工界面层在对称电池中表现出极低的电压滞后，其使用寿命超过2400 h。而这种制备方法虽然简单有效，但所制备的人工SEI层的厚度及致密性难以实现精准的调控，存在不足。最近，Ji团队在手套箱中通过将厚度为100 μm的Na片浸入含有PBr_3的DME溶剂中，然后通过滚压压合工艺进一步压实，成功在Na金属表面构建了Na_3P-NaBr人工混合SEI层。有趣的是该方法可以通过调控DME溶剂中PBr_3的含量来控制人工混合SEI层的厚度，从而达到所需的理想厚度[87]。理论计算及实验结果证实含有大量离子传导通道的Na_3P相极大地消除了Na^+穿过层间扩散的能垒，而具有低表面扩散能垒和大带隙的NaBr相则确保了Na^+沿着SEI/电解质界面快速扩散，从而促进了离子均匀分布和界面稳定性。此外，得益于这种复合层的高界面机械强度和良好的电化学稳定性，在反复电镀/剥离过程中，Na枝晶和电解质分解现象得到了显著抑制。凭借Na_3P-NaBr人工混合SEI层的这些优势，被改性的Na电极实现了超过700 h的长寿命，同时只有较小的电压极化波动。

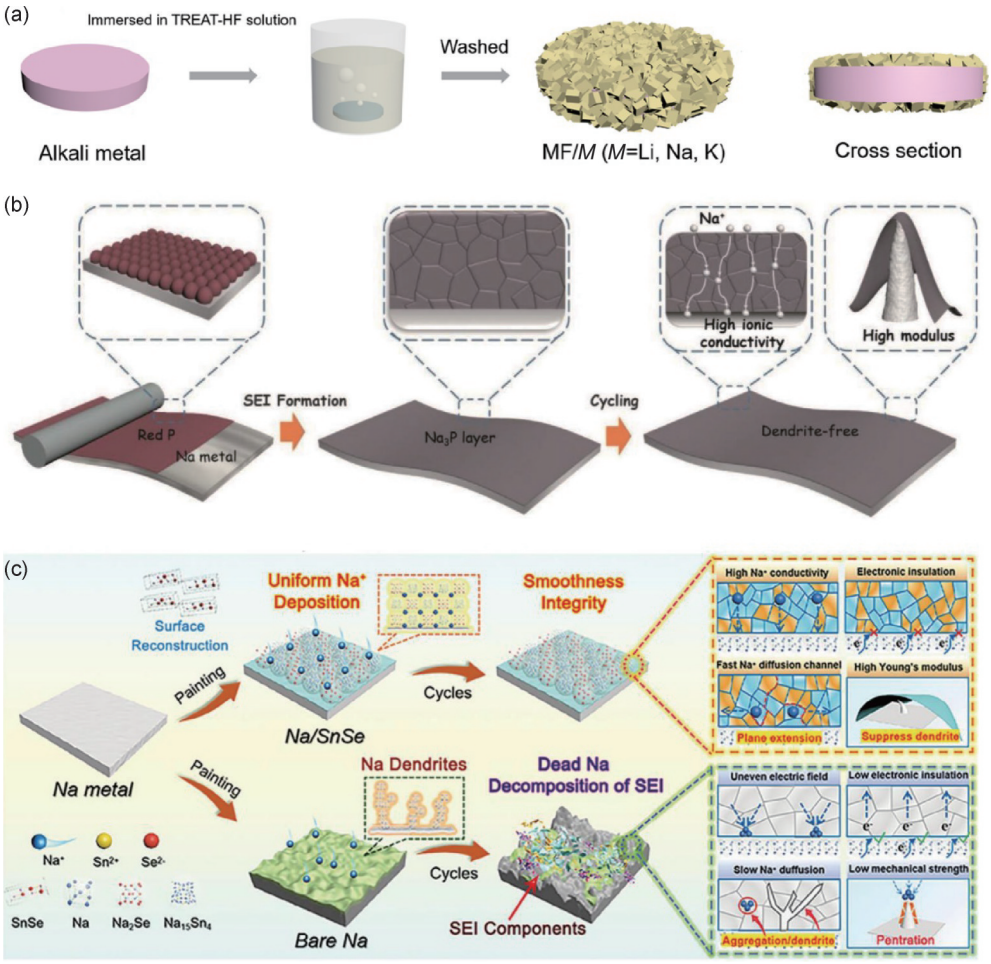


图5 人工无机SEI工程

(a)NaF制备示意图[78]；(b)Na在Sn@C中沉积示意图[81]；(c)不同类型SEI层对SMAs的演化机理[86]

Fig.5 Engineering of artificial inorganic SEI

(a)schematic illustration of fabricated process of NaF[78]; (b)schematic illustration for Na_3P layer constructed way[81]; (c)illustration of evolutionary mechanism of SMAs with varies SEI layer[86]

2.3.2 人工无机-有机混合SEI

无机材料的耐腐蚀性和结构稳定性能够减少Na与电解质之间的副反应，从而确保中间层的长期稳定。而有机材料的高断裂韧性不仅能减轻电镀/剥离过程中因体积变化而产生的应力，还能抑制不良Na枝晶的形成。因此，利用这些材料的结构优势，研究人员创新性地提出了一种新的策略，即将无机物与有机材料相结合，作为SMAs的人工SEI层[88-89]。原子层沉积/分子层沉积(ALD/MLD)技术是一种制备条件温和并能精确控制厚度的制备方法，因此它在制备人

工无机-有机混合SEI中具有独特优势[90]。Zhao等采用MLD技术以三甲基铝和乙二醇为前体在Na表面合成了铝无机-有机人工层(图6(a))[91]。理论计算说明Na—O键和Na—Al键能够显著增强Al与Na之间的界面相互作用,从而促进Na的均匀沉积。此外,他们还通过采用逐层沉积技术,研究了不同类型的无机/有机复合人工界面,例如单层Al_2O_3与单层alucone、两层Al_2O_3与两层alucone以及五层Al_2O_3与五层alucone。实验结果表明,Na@25 alucone改性的SMAs的循环寿命最长,为270 h,并且电压波动极小。此外,Pirayesh等通过ALD/MLD沉积工艺精确控制了混合界面的结构、厚度和成分,通过调整混合界面的组成,实现了从纳米合金结构到纳米层状结构的转变[92]。结果表明,纳米合金界面(1 Al_2O_3-1 alucone或2 Al_2O_3-2 alucone)对于SMA具有最稳定的电化学性能。此外,他们还采用结合区模型以及实验研究了不同界面的力学稳定性对电化学性能的影响。实验结果显示优化后的人工混合界面改良电极的电化学性能得到了显著提升,在1 mA·cm^{-2}和1 mAh·cm^{-2}的情况下可持续工作超过2000 h。由此可见通过ALD/MLD技术制备人工无机-有机SEI层用于提高SMAs的电化学性能是一种有效的策略。

而尽管ALD/MLD技术能够从原子/分子层面对人工SEI进行调控,但其使用场景有限,难以广泛使用。类似于无机人工SEI的制备方法,通过利用Na的高反应活性在其表面构建人工无机-有机SEI层是一种方便快捷的策略。如图6(b)所示,Yu团队通过将聚偏氟乙烯(PVDF)粉末与Na进行原位反应,制备出了富含无机NaF组分以及具有丰富C—C和C—F键的有机功能材料[93]。实验测试表明由无机/有机相组成的复合SEI层(IOHL)具有高达10.6 GPa的杨氏模量,说明该无机/有机相组成的复合SEI层能够提升保护层的断裂韧性,在Na沉积过程中引起体积膨胀时能增强界面的结构稳定性,从而有效抑制Na枝晶生长。同时,理论模拟计算显示IOHL对Na^+有着强的吸附作用,以及能够调控Na^+在其表面的分布,实现Na的均匀沉积。因此,经过IOHL改性的对称电池在1 mA·cm^{-2}和1 mAh·cm^{-2}的条件下能够稳定工作超过770 h。Zhu等最近报道了一种用于稳定SMAs的多相人工SEI层的设计[88]。在他们的方法中,通过在干燥的四氢呋喃环境中S_8、对二氯苯和金属Na原位反应形成了人工SEI,并在对称电池的初始循环之后成功合成了由PhS_2Na_2、Na_2S和NaCl组成的多相人工SEI。通过DFT计算得知PhS_2Na_2有机物对Na^+的结合能较弱,促进了Na^+的迁移。并且,Na_2S和NaCl无机成分与PhS_2Na_2之间表现出协同作用,共同促进了Na^+的扩散。因此,由多相人工SEI保护的对称电池在1 mA·cm^{-2}的电流下能够实现稳定的电镀/剥离循环,持续时间超过800 h。类似地,Jiao团队使用由$SnCl_2$和4-氯-2,6-二甲基苯酚组成的混合溶液与Na直接反应制备了一种厚度为6 μm的固体、柔韧且均匀的无机/有机人工SEI界面层(图6(c))[94]。相关实验表征分析证实该无机/有机界面层由聚苯醚氧化物、NaCl和纳米Sn组成。无机纳米Sn和NaCl均匀分布在有机组分中确保了足够的力学性能,并为Na^+的快速扩散提供了通道。而自聚合有机成分有效分散无

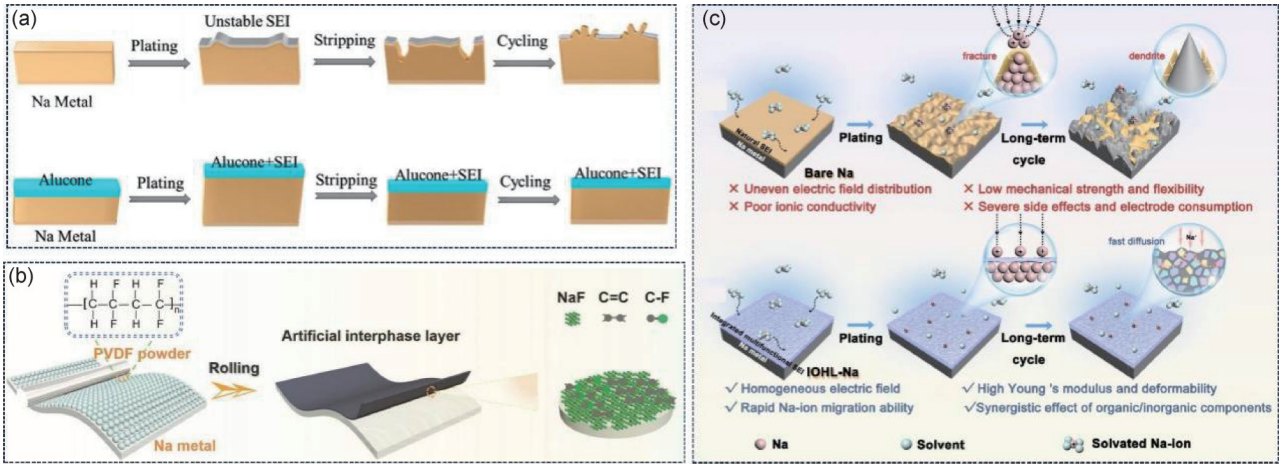


图6　人工无机-有机混合SEI工程

(a)有或没有MLD alucone涂层的Na电镀/剥离示意图[91];(b)IOHL的制备示意图[93];(c)不同类型SEI层的示意图[94]

Fig.6　Engineering of artificial inorganic-organic SEI

(a)illustration of Na stripping/plating on Na foil with/without MLD alucone coating[91];(b)schematic illustration for preparation of IOHL[93];(c)illustration of different types of SEIs[94]

机材料，防止聚集和超大晶体颗粒，从而使电场分布更加均匀。同时，有机组分的聚苯醚氧化物有助于形成致密且有弹性的膜结构，从而能够缓冲电极在充放电过程中因体积膨胀而产生的影响。因此，在进行了合理的结构设计之后，改良的Na对称电池在4 mA·cm^{-2}高电流密度下仍能保持超过2000 h的长循环寿命。

针对以上关于人工SEI工程的相关报道，我们对其适用条件及其策略的优缺点进行了总结对比，相关内容展现于表1[78-79,81-82,86-88,91-94]中。如上所述，人工SEI工程是一种有效的策略，不仅能够引入特定的功能组分对Na沉积行为进行调控，并且其原位形成的人工SEI有着好的力学性能，能有效避免Na枝晶的形成及生长，从而显著提高Na电极的电镀/剥离循环寿命。

表1 人工SEI工程的相关对称电池电化学性能对比及其优缺点

Table 1 Comparison of electrochemical performance and advantages and disadvantages of symmetrical cells related to artificial SEI engineering

Strategy	Work condition/(mA·cm^{-2}, mAh·cm^{-2})	Life time/h	Advantages	Disadvantages	Ref.
Artificial inorganic SEI	2, 2	1000	High Young's modulus;	Fragility;	[78]
	0.25, 0.75	500	High corrosion resistance;	Complex preparation process;	[79]
	1, 1	780	Structure stabilization;	The compatibility issue with sodium metal results in a high interface resistance, which adversely affects the performance of the battery	[81]
	1, 1	700	High ionic conductivity		[82]
	0.5, 1	2400			[86]
	1, 1	900			
	1, 1	700			[87]
	2, 2	240			
Artificial inorganic-organic SEI	1, 1	800	Combining the advantages of inorganic and organic materials;	Complex preparation process;	[88]
	3, 1	130		High costs and difficulty in achieving large-scale production;	[91]
	1, 1	2000	Excellent ionic transport capacity and uniform deposition properties;	Poor interface compatibility	[92]
	3, 1	1500			
	5, 1	300	High interface stability and durability;		
	1, 1	780	High versatility and strong environmental adaptability		[93]
	3, 1	516			
	2, 2	2000			[94]
	4, 4	2000			

3 结束语

Na金属具有高的比容量、低的氧化还原电位以及丰富的资源被视为是SMBs的终极负极材料，但其实际运用仍存在众多挑战。本文从SMAs的挑战出发，对其所面临的问题进行了分析讨论，如副反应、体积变化及枝晶生长等。随后针对这些问题总结概述了相应的策略：对于Na金属与电解液的副反应，通过调控电解液的组成形成高质量的SEI，有效缓解电解液与Na源的消耗，提高SMAs的CE以及循环性能；对于Na金属无宿主特征引起的体积变化及枝晶生长问题，采用三维集流体及人工SEI等策略提高其循环稳定性及安全性。通过以上总结概括最近SMAs的改性策略，以我们的理解角度来看电解液添加剂策略是最有望实现实用化的策略，该策略不仅简单有效，还能实现大规模的应用。而集流体设计和人工SEI工程策略的制备条件要求高，并难以实现大规模的广泛使用。

目前，对于SMAs的研究虽然取得了系列进展，但仍存在一些问题亟待解决：

(1)发展多模态、原位与工况下的动态界面表征技术，并借助机器学习构建构效关系：当前对SEI的研究仍主要依赖非原位的表征手段，难以捕捉其真实、动态的结构与化学演化过程。为解决此瓶颈，未来研究应聚焦开发与标准化适用于SMAs的原位表征平台，包括原位电化学-核磁共振和原位电化学-表面增强拉曼光谱等；同时，推动原位冷冻透射电镜样品制备标准化，建立从电池拆卸、样品转移至冷冻透射电镜观测的全流程惰性气氛保护方案，确保观测到的是接近真实的SEI结构，而非干燥脱锂后的假象。此外，集成多种原位同步辐射技术(如X射线断层扫描用于三维形貌)，在电池循环过程中同时对同一区域进行

表征，将SEI的化学组成与微观结构演变直接关联，揭示其失效机理（如裂缝产生、组分分解）。并且引入机器学习辅助解析与设计，将上述多维、动态的表征数据（如飞行时间二次离子质谱的深度剖面、Cryo-TEM图像）作为训练集，利用机器学习建立SEI层组分、厚度、均匀性与电池性能（如库仑效率、循环寿命）之间的定量构效关系，并反向指导高性能人工SEI的设计原则。

（2）优化的三维集流体对Na^+的沉积行为有着良好的调控作用，以及能够有效缓解电镀/剥离过程中的体积变化，但其大的可接触表面积会导致在三维集流体中Na^+反复沉积和剥离过程中产生大量的Na和电解质的消耗。并且Na金属在被封闭在基质内的同时仍与电解质接触。为有效提高SMAs的稳定性，将SEI改性和三维集流体结合可为具有更高稳定性的高性能SMBs开辟一条新途径。而3D集流体-人工SEI一体化设计工艺还需不断完善，可以通过针对3D结构内部难以均匀修饰的挑战，开发基于ALD/MLD等技术，精确控制人工SEI在复杂孔道内的渗透与反应，实现纳米级厚度、无死角覆盖。同时，探索超临界流体沉积等新工艺，利用其高渗透性和零表面张力的特性，将SEI组分（如NaF纳米颗粒）均匀嵌入3D集流体深处。

（3）实验室级SMBs扣式电池的结果无法反映实用电池的环境与需求，亟须在更接近实际的条件下进行验证。可以通过将优化的SMAs与$Na_3V_2(PO_4)_3$、S等正极组装软包电池在＞ 2 Ah的条件下进行测试循环性能，并通过针刺、过充等测试电池的安全性。同时对循环后的软包电池进行拆解分析，锁定失效主因。基于此，开发加速老化测试协议（如通过提高温度、增大截止电压窗口等方式），大幅缩短长循环测试时间，为材料体系和工艺参数的快速迭代提供指导。

参考文献

[1] LUO Z, CAO Y, XU G, et al. Recent advances in robust and ultra-thin Li metal anode[J]. Carbon Neutralization, 2024, 3(4): 647-672.

[2] 齐新, 王晨, 南文争, 等. 人造固态电解质界面在锂金属负极保护中的应用研究[J]. 材料工程, 2020, 48(6): 50-61.
QI X, WANG C, NAN W Z, et al. Research and application of artificial solid electrolyte interphases for lithium metal anodes protection[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(6): 50-61.

[3] CHEN X, ZHANG M, JIA L, et al. Alloy-boosted potassiophilic membrane interphase for ultrastable K metal anodes[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(16): 2421110.

[4] WANG L, YU H, CHEN D, et al. Steric hindrance and orientation polarization by a zwitterionic additive to stabilize zinc metal anodes[J]. Carbon Neutralization, 2024, 3(6): 996-1008.

[5] CHEN J, DAI Z, CHEN H, et al. Sodium-ion pump enhanced composite sodium anode toward fast-charging and practical N/P ratio solid-state sodium metal batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(29): 2501061.

[6] XIA L, LIN L, LI J, et al. Lithium-containing hybrid SEI layer enabling high mass loading and anode-less sodium metal batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(21): e202423090.

[7] WANG Y, WANG Y, WANG Y X, et al. Developments and perspectives on emerging high-energy-density sodium-metal batteries[J]. Chem, 2019, 5(10): 2547-2570.

[8] FANG H, GAO S, ZHU Z, et al. Recent progress and perspectives of sodium metal anodes for rechargeable batteries[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2021, 37(2): 189-199.

[9] LIU T, YANG X, NAI J, et al. Recent development of Na metal anodes: interphase engineering chemistries determine the electrochemical performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 127943.

[10] SUN B, XIONG P, MAITRA U, et al. Design strategies to enable the efficient use of sodium metal anodes in high-energy batteries[J]. Advanced Materials, 2020, 32(18): 1903891.

[11] LI Z, ZHU K, LIU P, et al. 3D confinement strategy for dendrite-free sodium metal batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(4): 2100359.

[12] HONG Y S, LI N, CHEN H, et al. In operando observation of chemical and mechanical stability of Li and Na dendrites under quasi-zero electrochemical field[J]. Energy Storage Materials, 2018, 11: 118-126.

[13] PFEIFER K, ARNOLD S, BECHERER J, et al. Can metallic sodium electrodes affect the electrochemistry of sodium-ion batteries reactivity issues and perspectives[J]. ChemSusChem, 2019, 12(14): 3312-3319.

[14] CHEN X, SHEN X, LI B, et al. Ion-solvent complexes promote gas evolution from electrolytes on a sodium metal anode[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(3): 734-737.

[15] DUGAS R, PONROUCH A, GACHOT G, et al. Na reactivity toward carbonate-based electrolytes: the effect of FEC as additive [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(10): A2333-A2339.

[16] GOKTAS M, BOLLI C, BUCHHEIM J, et al. Stable and unstable diglyme-based electrolytes for batteries with sodium or graphite as electrode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(36): 32844-32855.

[17] IERMAKOVA D I, DUGAS R, PALACÍN M R, et al. On the comparative stability of Li and Na metal anode interfaces in conventional alkyl carbonate electrolytes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(13): A7060-A7066.

[18] MEDENBACH L, BENDER C L, HAAS R, et al. Origins of dendrite formation in sodium-oxygen batteries and possible countermeasures[J]. Energy Technology, 2017, 5(12): 2265-2274.

[19] CHE H, CHEN S, XIE Y, et al. Electrolyte design strategies

and research progress for room-temperature sodium-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(5): 1075-1101.

[20] ZHU L, LI Y, ZHAO J, et al. Recent advanced development of stabilizing sodium metal anodes [J]. Green Energy & Environment, 2023, 8(5): 1279-1307.

[21] SEH Z W, SUN J, SUN Y, et al. A highly reversible room-temperature sodium metal anode [J]. ACS Central Science, 2015, 1(8): 449-455.

[22] LE P M L, VO T D, PAN H, et al. Excellent cycling stability of sodium anode enabled by a stable solid electrolyte interphase formed in ether-based electrolytes [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(25): 2001151.

[23] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 587-603.

[24] FENG Q, JIANG J, LI S, et al. Weakly solvating ether-based electrolyte constructing anion-derived solid electrolyte interface in graphite anode toward high-stable potassium-ion batteries [J]. Small, 2025, 21(9): 2570065.

[25] 周钰祥, 沈海林, 陈小卉. 钠离子电池电解液溶剂化结构对SEI的影响[J]. 常州工学院学报, 2024, 37(1): 34-39.
ZHOU Y X, SHEN H L, CHEN X H. Effects of solvation structure of sodium ion battery electrolytes on SEI [J]. Journal of Changzhou Institute of Technology, 2024, 37(1): 34-39.

[26] FORSYTH M, YOON H, CHEN F, et al. Novel Na^+ ion diffusion mechanism in mixed organic-inorganic ionic liquid electrolyte leading to high Na^+ transference number and stable, high rate electrochemical cycling of sodium cells [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(8): 4276-4286.

[27] LEE J, LEE Y, LEE J, et al. Ultraconcentrated sodium bis(fluorosulfonyl)imide-based electrolytes for high-performance sodium metal batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(4): 3723-3732.

[28] HE J, BHARGAV A, SHIN W, et al. Stable dendrite-free sodium-sulfur batteries enabled by a localized high-concentration electrolyte [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(48): 20241-20248.

[29] YANG Z, SHI R, SHEN Z, et al. Recent advances of structural/interfacial engineering for Na metal anode protection in liquid/solid-state electrolytes [J]. Nanoscale, 2023, 15(27): 11313-11345.

[30] LI H, WU F, WANG J, et al. Anode-free sodium metal batteries: optimisation of electrolytes and interphases [J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18: 3887-3916.

[31] ZHANG Y Y, ZHANG C H, GUO Y J, et al. Refined electrolyte and interfacial chemistry toward realization of high-energy anode-free rechargeable sodium batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(47): 25643-25652.

[32] VAIDYULA R R, NGUYEN M H, WEEKS J A, et al. Binary solvent induced stable interphase layer for ultra-long life sodium metal batteries [J]. Advanced Materials, 2024, 36(24): 2312508.

[33] WU D, ZHU C, WU M, et al. Highly oxidation-resistant electrolyte for 4.7 V sodium metal batteries enabled by anion/cation solvation engineering [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(52): e202214198.

[34] LI Y, ZHOU Q, WENG S, et al. Interfacial engineering to achieve an energy density of over 200 Wh kg^{-1} in sodium batteries [J]. Nature Energy, 2022, 7(6): 511-519.

[35] ZHU Q, YU D, CHEN J, et al. A 110 Wh kg^{-1} Ah-level anode-free sodium battery at −40 ℃ [J]. Joule, 2024, 8(2): 482-495.

[36] SHI H, ZHANG Y, LIU Y, et al. Metallic sodium anodes for advanced sodium metal batteries: progress, challenges and perspective [J]. The Chemical Record, 2022, 22(10): e202200112.

[37] LEE Y, LEE J, LEE J, et al. Fluoroethylene carbonate-based electrolyte with 1 M sodium bis(fluorosulfonyl) imide enables high-performance sodium metal electrodes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(17): 15270-15280.

[38] HAN M, ZHU C, MA T, et al. *In situ* atomic force microscopy study of nano-micro sodium deposition in ester-based electrolytes [J]. Chemical Communications, 2018, 54(19): 2381-2384.

[39] LIU X, ZHENG X, DAI Y, et al. Fluoride-rich solid-electrolyte-interface enabling stable sodium metal batteries in high-safe electrolytes [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(30): 2103522.

[40] WANG H, WANG C, MATIOS E, et al. Facile stabilization of the sodium metal anode with additives: unexpected key role of sodium polysulfide and adverse effect of sodium nitrate [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(26): 7734-7737.

[41] LI P, JIANG Z, HUANG X, et al. Nitrofullerene as an electrolyte-compatible additive for high-performance sodium metal batteries [J]. Nano Energy, 2021, 89: 106396.

[42] ZHENG X, FU H, HU C, et al. Toward a stable sodium metal anode in carbonate electrolyte: a compact, inorganic alloy interface [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(4): 707-714.

[43] YANG Z, PAN J, WU H, et al. Construction of high-throughput interface phase using boron containing anions to regulate solvation structure and achieve high-performance sodium metal batteries [J]. Nano Energy, 2025, 141: 111083.

[44] DU W, XIA X, YANG S, et al. Advanced solid electrolyte interphase engineering for stable sodium metal anodes [J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(37): e01498.

[45] XIA X, DU C F, ZHONG S, et al. Homogeneous Na deposition enabling high-energy Na-metal batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(10): 2110280.

[46] ZHANG Q, LU Y, MIAO L, et al. An alternative to lithium metal anodes: non-dendritic and highly reversible sodium metal anodes for Li-Na hybrid batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(45): 14796-14800.

[47] SHI Q, ZHONG Y, WU M, et al. High-performance sodium metal anodes enabled by a bifunctional potassium salt [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(29): 9069-9072.

[48] ZHENG X, LI P, CAO Z, et al. Boosting the reversibility of sodium metal anode *via* heteroatom-doped hollow carbon fibers [J]. Small, 2019, 15(41): 1902688.

[49] REN F, PENG Z, WANG M, et al. Over-potential induced Li/Na filtrated depositions using stacked graphene coating on copper scaffold[J]. Energy Storage Materials, 2019, 16: 364-373.
[50] TANG S, QIU Z, WANG X Y, et al. A room-temperature sodium metal anode enabled by a sodiophilic layer[J]. Nano Energy, 2018, 48: 101-106.
[51] LU X, LUO J, MATIOS E, et al. Enabling high-performance sodium metal anodes *via* a sodiophilic structure constructed by hierarchical Sb_2MoO_6 microspheres[J]. Nano Energy, 2020, 69: 104446.
[52] WANG G, ZHANG Y, GUO B, et al. Core-shell C@Sb nanoparticles as a nucleation layer for high-performance sodium metal anodes[J]. Nano Letters, 2020, 20(6): 4464-4471.
[53] LAO M, ZHANG Y, LUO W, et al. Alloy-based anode materials toward advanced sodium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2017, 29(48): 1700622.
[54] SONG K, LIU C, MI L, et al. Recent progress on the alloy-based anode for sodium-ion batteries and potassium-ion batteries [J]. Small, 2021, 17(9): 1903194.
[55] WANG H, MATIOS E, WANG C, et al. Tin nanoparticles embedded in a carbon buffer layer as preferential nucleation sites for stable sodium metal anodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(41): 23747-23755.
[56] LEE J, KIM J, KIM S, et al. A review on recent approaches for designing the SEI layer on sodium metal anodes[J]. Materials Advances, 2020, 1(9): 3143-3166.
[57] MA S, YAN W, DONG Y, et al. Recent advances in carbon-based anodes for high-performance sodium-ion batteries: mechanism, modification and characterizations[J]. Materials Today, 2024, 75: 334-358.
[58] LI Y, GUO Y F, LI Z X, et al. Carbon-based nanomaterials for stabilizing zinc metal anodes towards high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024, 67: 103300.
[59] WANG Y, ZHU M, LIU H X, et al. Carbon-based current collector materials for sodium metal anodes[J]. New Carbon Materials, 2022, 37(1): 93-108.
[60] YUE L, QI Y, NIU Y, et al. Low-barrier, dendrite-free, and stable Na plating/stripping enabled by gradient sodiophilic carbon skeleton [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11 (48): 2102497.
[61] LIU B, LEI D, WANG J, et al. 3D uniform nitrogen-doped carbon skeleton for ultra-stable sodium metal anode[J]. Nano Research, 2020, 13(8): 2136-2142.
[62] YU Y, YANG Y, TANG F, et al. Modified metallic current collectors for sodium metal anodes[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2023, 27(6): 1345-1362.
[63] WANG T S, LIU Y, LU Y X, et al. Dendrite-free Na metal plating/stripping onto 3D porous Cu hosts[J]. Energy Storage Materials, 2018, 15: 274-281.
[64] SUN J, ZHANG M, JU P, et al. Long-life sodium metal anodes achieved by cuprous oxide-modified Ni foam host[J]. Energy Technology, 2020, 8(3): 1901250.
[65] XU Y, MENON A S, HARKS P P R M L, et al. Honeycomb-like porous 3D nickel electrodeposition for stable Li and Na metal anodes[J]. Energy Storage Materials, 2018, 12: 69-78.
[66] YANG W, YANG W, DONG L, et al. Hierarchical ZnO nanorod arrays grown on copper foam as an advanced three-dimensional skeleton for dendrite-free sodium metal anodes[J]. Nano Energy, 2021, 80: 105563.
[67] WU J, ZOU P, IHSAN-UL-HAQ M, et al. Sodiophilically graded gold coating on carbon skeletons for highly stable sodium metal anodes[J]. Small, 2020, 16(40): 2003815.
[68] GAO W, LU Y, TAN X, et al. Sodiophilic design for sodium-metal batteries: progress and prospects[J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18(4): 1630-1657.
[69] HE X, JIN S, MIAO L, et al. A 3D hydroxylated MXene/carbon nanotubes composite as a scaffold for dendrite-free sodium-metal electrodes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(38): 16705-16711.
[70] SHI H, YUE M, ZHANG C J, et al. 3D flexible, conductive, and recyclable $Ti_3C_2T_x$ MXene-melamine foam for high-areal-capacity and long-lifetime alkali-metal anode[J]. ACS Nano, 2020, 14(7): 8678-8688.
[71] HE X, NI Y, LI Y, et al. An MXene-based metal anode with stepped sodiophilic gradient structure enables a large current density for rechargeable Na-O_2 batteries[J]. Advanced Materials, 2022, 34(15): 2106565.
[72] BAO C, WANG B, LIU P, et al. Solid electrolyte interphases on sodium metal anodes[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(52): 2004891.
[73] GAO Y, YAO Y, SHI P, et al. Advanced interphases layers for dendrite-free sodium metal anodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(12): 17881-17894.
[74] LI D, SUN Y, LI M, et al. Rational design of an artificial SEI: alloy/solid electrolyte hybrid layer for a highly reversible Na and K metal anode[J]. ACS Nano, 2022, 16(10): 16966-16975.
[75] YU H, JIANG D, CHENG X, et al. Ultrastable sodium/potassium metal anode enabled by a multifunctional interphase layer with enhanced ion transport kinetics[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(52): 2307628.
[76] WANG T, HUA Y, XU Z, et al. Recent advanced development of artificial interphase engineering for stable sodium metal anodes [J]. Small, 2022, 18(5): 2102250.
[77] ZHU C, WU D, WANG Z, et al. Optimizing NaF-rich solid electrolyte interphase for stabilizing sodium metal batteries by electrolyte additive[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34 (5): 2214195.
[78] CHENG Y, YANG X, LI M, et al. Enabling ultrastable alkali metal anodes by artificial solid electrolyte interphase fluorination [J]. Nano Letters, 2022, 22(11): 4347-4353.
[79] TIAN H, SHAO H, CHEN Y, et al. Ultra-stable sodium metal-iodine batteries enabled by an *in situ* solid electrolyte interphase [J]. Nano Energy, 2019, 57: 692-702.
[80] CHOUDHURY S, WEI S, OZHABES Y, et al. Designing solid-liquid interphases for sodium batteries[J]. Nature Communi-

cations, 2017, 8: 898.
[81] SHI P, ZHANG S, LU G, et al. Red phosphorous-derived protective layers with high ionic conductivity and mechanical strength on dendrite-free sodium and potassium metal anodes [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(5): 2003381.
[82] YANG H, HE F, LI M, et al. Design principles of sodium/potassium protection layer for high-power high-energy sodium/potassium-metal batteries in carbonate electrolytes: a case study of Na2Te/K2Te [J]. Advanced Materials, 2021, 33(48): 2106353.
[83] ZHENG X, GU Z, FU J, et al. Knocking down the kinetic barriers towards fast-charging and low-temperature sodium metal batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(9): 4936-4947.
[84] XIA X, XU S, TANG F, et al. A multifunctional interphase layer enabling superior sodium-metal batteries under ambient temperature and −40 ℃[J]. Advanced Materials, 2023, 35(11): 2209511.
[85] XIA X, YANG Y, CHEN K, et al. Enhancing interfacial strength and wettability for wide-temperature sodium metal batteries[J]. Small, 2023, 19(33): 2300907.
[86] CAO L, GUO J, FENG Y, et al. A rooted multifunctional heterogeneous interphase layer enabled by surface-reconstruction for highly durable sodium metal anodes[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(18): 2313962.
[87] LUO Z, TAO S, TIAN Y, et al. Robust artificial interlayer for columnar sodium metal anode [J]. Nano Energy, 2022, 97: 107203.
[88] ZHU M, WANG G, LIU X, et al. Dendrite-free sodium metal anodes enabled by a sodium benzenedithiolate-rich protection layer [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(16): 6596-6600.
[89] KIM Y J, LEE H, NOH H, et al. Enhancing the cycling stability of sodium metal electrodes by building an inorganic-organic composite protective layer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(7): 6000-6006.
[90] ZHAO Y, SUN X. Molecular layer deposition for energy conversion and storage[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(4): 899-914.
[91] ZHAO Y, GONCHAROVA L V, ZHANG Q, et al. Inorganic-organic coating *via* molecular layer deposition enables long life sodium metal anode[J]. Nano Letters, 2017, 17(9): 5653-5659.
[92] PIRAYESH P, TANTRATIAN K, AMIRMALEKI M, et al. From nanoalloy to nano-laminated interfaces for highly stable alkali-metal anodes [J]. Advanced Materials, 2023, 35(29): 2301414.
[93] LV X, TANG F, XU S, et al. Construction of inorganic/organic hybrid layer for stable Na metal anode operated under wide temperatures[J]. Small, 2023, 19(30): 2300215.
[94] LIU P, MIAO L, SUN Z, et al. Inorganic-organic hybrid multifunctional solid electrolyte interphase layers for dendrite-free sodium metal anodes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(47): e202312413.

基金项目:湖南省自然科学基金项目(2024JJ6413);湖南省教育厅科学研究项目(24A0610);大学生创新训练项目(S202410545002);湘南学院青年项目(2023XJ02)
收稿日期:2025-09-01;**录用日期**:2025-10-10
通讯作者:何洪波(1992—),男,副教授,博士,研究方向为能源环境功能材料,联系地址:湖南省郴州市郴州大道889号湘南学院化学与环境科学学院(423000),E-mail:hehb5@mail2.sysu.edu.cn

(本文责编:解　宏)