第 49 卷第 2 期
2021 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 2
February，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200753

综 合 评 述

高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展

黄洋洋[2]，方 淳[1]，黄云辉[1]

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院，武汉 430074；2. 同济大学材料科学与工程学院，上海 201804)

摘 要：随着锂离子电池的迅速发展和锂资源的短缺，钠离子电池(SIBs)由于其丰富的钠资源和与锂相似的物理化学性质，被认为是最有希望大规模应用的电化学储能装置之一。结合目前钠离子电池高性能低成本正负极材料方面的研究工作，介绍近年来一些典型的正极、负极材料的最新研究进展。

关键词：规模储能；低成本；钠离子电池；正极材料；负极材料
中图分类号：TM53　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)02–0256–16
网络出版时间：2021–01–06



Recent Development on Electrode Materials with High Performance and Low Cost for Sodium-Ion Batteries

HUANG Yangyang[2], *FANG Chun*[1], *HUANG Yunhui*[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Sodium-ion batteries (SIBs) are regarded as one of the most promising electrochemical devices for large-scale energy storage due to the abundant sodium resource and the physical and chemical properties similar to lithium. This short review mainly represented recent studies on the development of some typical cathode and anode materials for SIBs, and provided the related information on the key electrode materials for the commercialization and practical application of SIBs.

Keywords: large-scale energy storage; low cost; sodium-ion batteries; cathode materials; anode materials

随着全球对高效、清洁能源需求的日益增长，太阳能、风能等新能源的应用已越来越广泛，智能电网迅速发展，储能技术正面临着巨大的机遇与挑战。截至 2019 年底，全球已投运储能项目累计装机规模达到 184.6 GW，其中中国储能市场为 32.4 GW。在诸多的大规模储能技术中，基于二次电池技术的电化学储能近些年来逐渐显露出优势，成为一种新兴的储能技术，引起了学术界和产业界广泛的关注。

锂离子电池由于高的能量密度和长的循环寿命，已经占据了二次电池的主要市场。目前，先进的储能系统大多都采用锂离子电池技术。尽管如此，随着锂离子电池价格的波动特别是锂资源的消耗和未来面临的短缺，学术界和产业界都希望寻求一种新的可持续发展的替代产品或技术来满足全球日益增长的储能需求。近年来，室温钠离子电池重新受到了人们的关注，被认为是有希望替代锂离子电池用于规模储能的下一代二次电池体系。钠元素的自然界储量非常丰富，地壳里的丰度排在所有元素的第 6 位，在海洋和盐湖中有巨大的储量。同时，钠与锂是元素周期表里同一主族的元素，化学性质非常接近[1]。钠离子电池的工作原理与锂离子电池也基本一致，在充电过程中，Na^+离子从正极材料中脱出经过电解液进入负极材料，同时电子通过外电路从正极流向负极，放电过程则与此相反。

收稿日期：2020–10–05。　修订日期：2020–10–31。
基金项目：国家自然科学基金重点项目(51632001)。
第一作者：黄洋洋(1991—)，男，博士研究生。
通信作者：黄云辉(1966—)，男，教授，博士研究生导师。

Received date: 2020–10–05.　**Revised date:** 2020–10–31.
First author: HUANG Yangyang (1991–), male, Doctoral candidate.
E-mail: yyhuang@tongji.edu.cn
Correspondent authors: HUANG Yunhui (1966–), male, Professor.
E-mail: huangyh@hust.edu.cn

在成本方面，在以锰酸锂和石墨组成的全电池模型里，把负极集流体由 Cu 换成 Al，材料中的 Li 换成 Na，而其它电池成本不变时，整个单体电池的成本下降了 12.5%，所以钠离子电池相对于锂离子电池具有明显的成本优势。另外，尽管目前钠电成本比锂电高，但通过材料和生产工艺的优化，钠电池的成本在未来可以大大降低，要比锂电池低得多，总体而言，钠离子电池具有显著的成本优势[1]。在研究初期，研究者们经常借鉴锂离子电池发展的技术路线，把锂离子电池电极材料中的锂换成钠来研究钠离子电池的电极材料，但是其总体性能不及锂离子电池。究其原因，钠离子比锂离子重，电负性没有锂那么低，因此同类电极材料一般钠离子电池比相应的锂离子的电压低、比容量也低，使得电池的能量密度也低[2]。正是由于这本征性质的限制，注定了钠离子电池在诸如新能源汽车动力电池的应用方面无法与锂离子电池相媲美，但钠离子电池在资源、成本方面有其独特优势，安全性和寿命方面也颇有潜力。另一方面，由于钠离子半径(0.102 nm)比锂离子的半径(0.076 nm)要大 30%以上，因此导致钠离子在刚性结构中相对比较稳定，难以可逆脱嵌。即使可以发生脱嵌，钠离子嵌入脱出的动力学很慢，并且容易引起电极材料的结构产生不可逆的相变，降低了电池的循环性能。电池的循环寿命成了制约钠离子电池实用化的瓶颈。电极材料是电池的核心组成部分，它们的性能对于整个电池的性能来说起着至关重要的作用。因此，寻找合适的钠离子电池电极材料成为发展钠离子电池并实现产业化的关键。

基于此，本文主要介绍了近年来一些典型的钠离子电池正负极材料的最新研究进展，特别是本研究团队所开展的研究工作，希望能进一步促进我国在钠离子电池领域的基础研究工作，同时为其在储能领域的实际应用提供基础和技术支撑。

1　钠离子电池正极材料

钠离子电池正极材料影响着其能量密度、功率密度、循环寿命、安全性等关键性能指标。因此，发展高性能的正极材料至关重要。本文将从层状氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝、金属有机骨架化合物等材料的角度，介绍当前的研究进展和我们所取得的研究进展。在设计钠离子电池正极材料时，要尽可能使材料实现更高的能量密度。图 1 对比了不同结构的正极材料的比容量、电压和比能量。每种类型的材料具有各自的优势，比如层状氧化物正极具有高的比容量，但其平均电压较低；聚阴离子型正极材料平均电压较高，但比容量偏低[2]。所以，在设计正极材料时，可以根据不同的需求对材料进行选择。

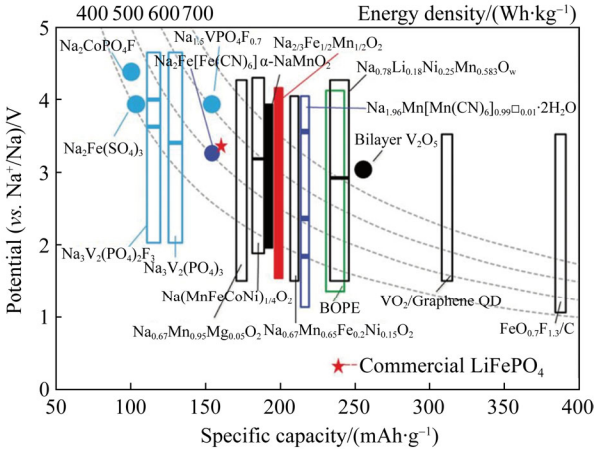


图 1　具有不同结构的正极材料的电化学性能，包括比容量和平均电压[2]

Fig. 1　Reported cathode materials for SIBs and their electrochemical performances, including energy density, operating voltage[2]

1.1　层状氧化物正极材料

钠离子在电极材料中的嵌入脱出反应动力学与材料的晶体结构紧密相关。根据 Ceder 等[3]的计算结果，钠离子在层状材料中迁移的扩散势垒比锂离子低。层状化合物作为储钠材料非常有优势，因为垂直于 c 轴的层间距往往在钠离子的嵌入脱出过程中是可以调节的。因此在研究钠离子电池正极材料时，层状过渡金属氧化物通常成为首选。另一方面，层状氧化物由于具有合成容易、能量/功率密度较高、环境友好等特点被广泛研究。其化学通式可以表达为 Na_xTMO_2 ($x\leqslant1$，TM 为 Ni、Mn、Fe、Co、Cu 等 3d 过渡金属的一种或几种)。如图 2 所示，过渡金属与氧形成八面体，每个八面体通过共棱相连形成过渡金属层，钠离子位于过渡金属层之间，形成碱金属层。Delmas 等[3]通过研究钠离子的配位环境和氧的堆积方式，可以把层状氧化物分为以下几类：O3、P3、P2、O2 等。其中 O 和 P 对应着钠离子在碱金属层的配位环境(O 代表八面体，P 代表三棱柱)，数字代表氧原子堆积形成的周期序列最小层数(2 对应着 ABBAABBA..，3 对应着 ABCABC..)。P2 和 O3 是两种比较常见的层状氧化物类型，在某些特定的合成条件下也可以构筑 P3 型结构。在充电

过程中，O3 型结构会变成 P3 型结构，而 P2 型结构则会变成 O2 型结构。这种结构相变会影响钠离子的扩散，增加极化；另一方面，相变也会引起晶格常数的变化，引发应力的产生，导致颗粒内部产生裂纹，材料碎化，最终影响电池的能量效率和循环性能。O3 型和 P2 型都有各自的优缺点。O3 型相对于 P2 型来说，具有更高的钠含量，因此可以表现出更高的初始容量，但是钠离子在 O3 型结构迁移时，要经历一个狭小的四面体中心位置，所以其扩散能垒较大。相比之下，P2 型结构中钠离子经历的是一个相对宽阔的平面四边形中心的位置，能垒较低，所以 P2 型可以表现出更高的倍率性能。目前的研究中，主要采用掺杂和包覆来改善它们的电化学性能。另外可以结合这两种结构的优点，设计一些混合型结构的层状正极材料。

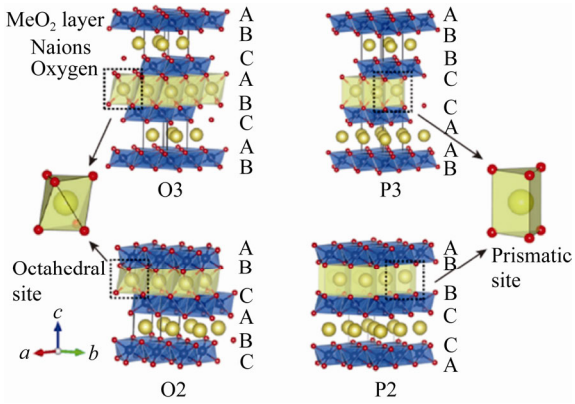


图 2 O3、P3、O2、P2 型层状氧化物正极的晶体结构示意图[4]

Fig. 2 Scheme of O3、P3、O2、P2-Na_xMnO_2 crystal structures[4]

P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 由于具有高的平均电位(~3.7 V)和高的比容量(~160 mAh/g)而受到广泛的关注[5]。但是这种材料在充电到 4.5 V 时会在 4.2 V 出现一个长的电压平台，对应于 P2-O2 的相转变，同时伴随着 20%的晶格膨胀，所以导致该材料容量快速衰减。另外，充电到高电压时会产生晶格氧，不仅会导致结构的坍塌，也会引起安全性问题。所以，针对该材料以上的 2 个问题，我们进行了针对性的研究。采用无活性的 Mg 和 Ti 协同取代的策略[6]。Ti 与 Mn 的离子半径类似，所以 Ti 能够取代 Mn 位。当取代量较低时，Mg 取代 Ni 位；当 Mg 含量增加到一定程度时，Mg 占据在 Na 位，可以当作“支柱”来稳定脱钠状态下的晶体结构，抑制高电压下的结构变化，提高材料高电压时的稳定性。

如图 3 所示，Mg、Ti 共取代后，材料在 1 C 的电流密度下的循环稳定性得到了极大提升，甚至在 2 C 的高电流密度下也可以维持稳定的循环。

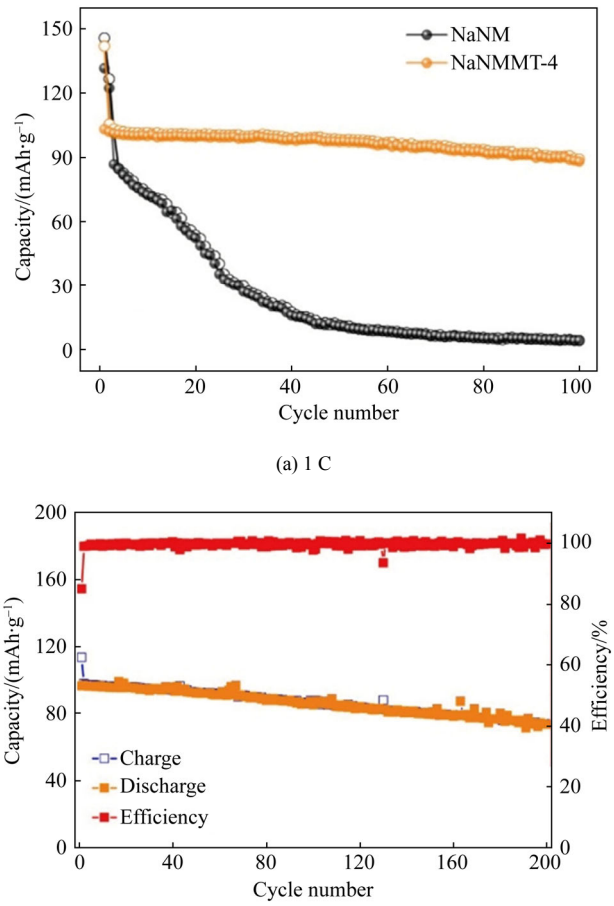


图 3 P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 和 Mg、Ti 共替代在 1C 电流密度下的循环性能(a)；Mg、Ti 共替代的材料在 2C 电流密度下的循环性能(b)[6]

Fig. 3 Cycling performance of P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ (a) and Mg\Ti co-doped sample at 1 C (b)[6]

目前几乎所有文献都认为 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 在 4.2 V 的电压平台与 Ni^{3+}/Ni^{4+}的氧化还原相关[7–8]，其在首圈充放电过程中所产生的不可逆容量损失问题也常常被忽视。我们利用原位电化学微分质谱表征及密度泛函理论(DFT)计算证明了 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 的 4.2 V 电压平台及首圈不可逆容量损失与氧阴离子的不可逆演化($O^{2-}/O^{n-}/O_2$)相关[6]。我们认为 O^{2-} 在 4.2 V 电压下会失去电子，最终形成 O_2 从晶格中析出，这一过程使得 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 表面晶格致密化，进而造成 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 产生不可逆容量损失。

为解决 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 的氧析出问题，利用

Fe^{3+}部分取代 Ni^{2+}和 Mn^{4+}来提升 TM—O 键的共价性，最终成功抑制了 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 在高电压下的氧析出[9]。改性后的材料首圈不可逆容量损失由原先的 25%减少至 4%，电化学性能得到提升，如图 4 所示。

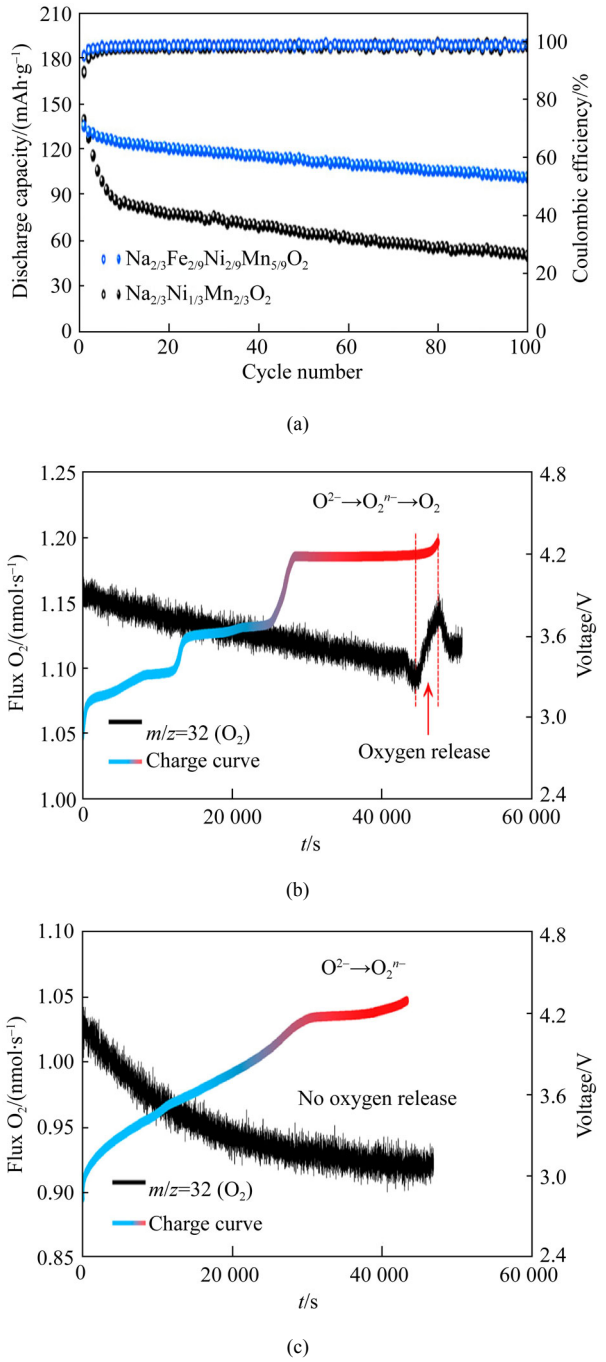


图 4　$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 和 $Na_{2/3}Ni_{2/9}Fe_{2/9}Mn_{5/9}O_2$ 的循环性能(a)；(b) 充电过程中 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 原位的 DEMS；(c) 充电过程中 $Na_{2/3}Ni_{2/9}Fe_{2/9}Mn_{5/9}O_2$ 原位的 DEMS[9]

Fig. 4　Rate performance of $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ and $Na_{2/3}Ni_{2/9}Fe_{2/9}Mn_{5/9}O_2$ (a) and cycling performance. (b) *In-situ* DEMS during the charging of $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ and (c) $Na_{2/3}Ni_{2/9}Fe_{2/9}Mn_{5/9}O_2$ [9]

O3 型 $NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ 表现出高的容量备受关注，但提高它的循环性能一直以来是个挑战。针对其循环性能较差的问题，我们通过固相法制备了不同 F 含量的 O3 型 $NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_{2-x}F_x$ (x=0, 0.005, 0.010, 0.020) 材料[10]，与未掺杂的 O3-$NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 材料相比，F 元素的掺杂提高了材料在大电流密度下的倍率性能和循环稳定性。当 F 元素的掺杂量为 0.01 时，材料表现出最优异的电化学性能，在 150 mA/g 的电流密度下，初始放电比容量为 122.1 mAh/g，循环 70 圈容量保持率为 89.6%。

虽然 Ni 基材料的性能得到了改善，但伴随着电池市场的不断扩大，过渡金属 Ni 的价格不断在攀升，所以从成本的角度来考虑，在钠离子电池的电极材料中应避免或减少使用 Ni 元素。钠离子电池的市场应用主要是大规模储能领域，部分替代铅酸电池或锂离子电池，所以寻找低成本、具有电化学活性的过渡金属元素来开发新型正极材料具有重大意义。基于此，Hu 等[11]利用 Cu^{2+}/Cu^{3+}电对的氧化还原反应，设计合成了 O3-$Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O_2$ 正极材料。该材料通过简单的固相法便可以得到，通过 XRD 分析，该材料属于 a-$NaFeO_2$ 结构，精修得到 c 方向的数值比文献中的 O3 型结构大，这可能是因为较大离子半径的 Cu 占据在过渡金属层，从而使得层间距增大。如图 5 所示，该材料在 0.1 C 的电流下释放 100 mAh/g 的比容量，首效高达 90.4%，平均放电电位为 3.2 V，循环 100 圈容量保持率高达 97%。将其与硬碳负极匹配成全电池，基于活性物质的质量能量密度可以达到 210 Wh/kg，同时表现出优异的循环和倍率性能。更重要的是，该材料空气稳定性好，可以为材料的生产和储存大大降低成本。如图 5c 和图 5d 所示，将材料在空气中储存一个月之后测试电化学性能，结果显示放置一个月后的电化学性能与刚制备的材料几乎一致。

针对材料的空气稳定性，我们利用溶胶凝胶法制备了 Zn 元素掺杂低成本 P2-P3 混合型钠离子电池正极材料 $Na_{0.78}Cu_{0.27}Zn_{0.06}Mn_{0.67}O_2$ (NCZM)[12]，Zn 掺杂在该正极材料表面生成了 P3 型氧化物包覆层。如图 6 所示，材料在 1 C 的倍率下循环 200 周后容量为 71.4 mAh/g，Coulombic 效率为 85%，均高于未掺杂的样品。Zn 掺杂还提高了材料在高温下的电化学性能，提高了材料在潮湿空气中的稳定性，而且进一步降低了成本。此外，通过原位 XRD 测试以及非原位 EELS 测试对材料在充放电过程中的电

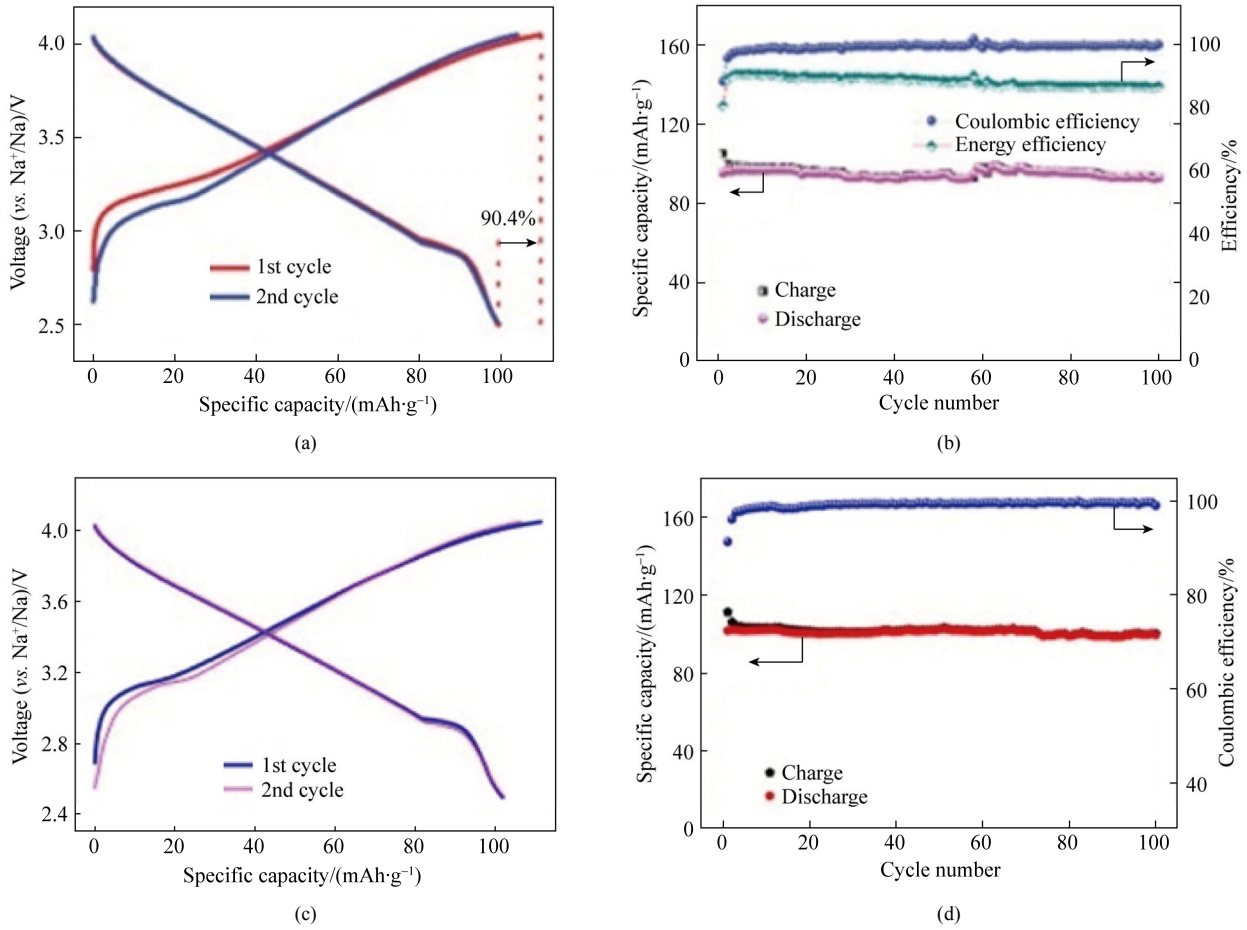


图 5 O3-$Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O_2$ 材料在 0.1 C 下前两个循环的充放电曲线(a)；对应的循环性能(b)及 O3-$Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O_2$ 材料在空气中放置一个月后的 0.1 C 下前两个循环的充放电曲线图(c)；对应的循环性能(d)[11]

Fig. 5 Initial charge/discharge profiles of O3-$Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O_2$ at 0.1 C (a); corresponding cycling performance, The initial charge/discharge profiles of the water-soaked O3-$Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O_2$ at 0.1 C (c) and corresponding cycling performance(d)[11]

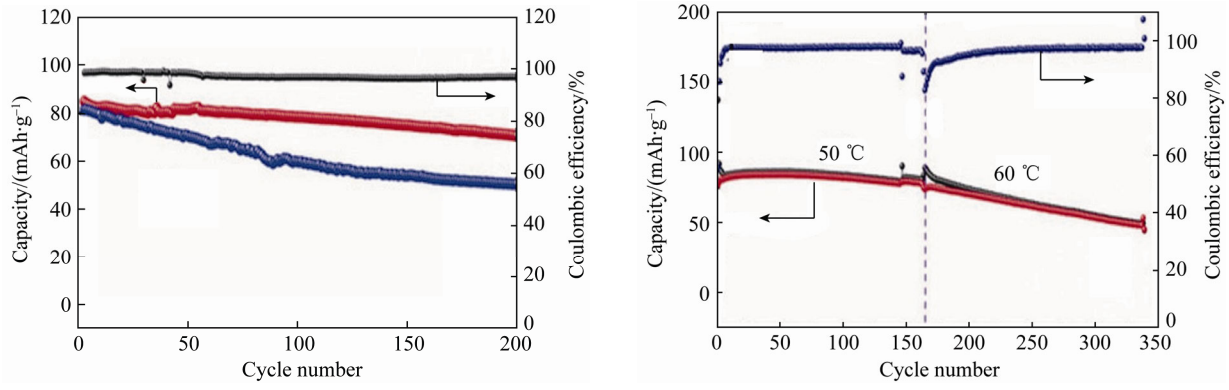


图 6 NCM 和 NCZM 在 1 C 电流下的循环性能(a)及 NCM 和 NCZM 在 50 和 60 ℃下的循环性能(b)[12]

Fig. 6 Cycling performance of NCM 和 NCZM at 1 C (a) and cycling performance of NCM 和 NCZM at 50 和 60 ℃(b)[12]

化学行为进行了分析。该工作为深入认识多相 Cu 基 P2-等单相或混合相层状钠离子正极材料的物理化学性质提供了参考。

1.2 聚阴离子正极材料

鉴于以 $LiFePO_4$ 为代表的磷酸盐材料在锂离子电池材料产业化中取得的巨大成功，磷酸盐、氟化

磷酸盐、焦磷酸盐等聚阴离子材料因为其结构及热力学上的稳定性，在钠离子电池正极材料领域也受到了广泛的关注和研究。

绝大部分的聚阴离子化合物电压较高，其通式可以表达为：$Na_xM_y[(XO_m)^{n-}]_z$，其中 M 为电活性过渡金属，X 为 P、S、Si 等非金属元素[13]。相比于层状氧化物正极，聚阴离子正极具有更好的热稳定性，从而具有更好的安全性，但是其最大的缺陷是电子导电率低，无法在大电流下充放电。所以，常通过包覆、掺杂提高其电导率，从而改善电化学性能。

具有 NASCON(Na Super ionic conductor)结构的磷酸钒钠[$Na_3V_2(PO_4)_3$]材料具有高的电压和比容量而备受关注。PO_4 四面体和 VO_6 八面体通过顶点相连组成三维结构骨架，该结构中有 3 种钠离子位点，但是充电过程中只可以脱出 2 个钠离子，理论比容量为 118 mAh/g。纯磷酸钒钠的电导率低，表现出较差的循环稳定性。Hu 等[14]通过固相反应在 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 表面包覆一层碳，显著提升了其循环性能和倍率性能。同时，他们利用原位 XRD 技术对储钠的机理进行研究，发现该材料的储钠机理为典型的两相反应，即从原始态的 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 到脱钠态的 $Na_1V_2(PO_4)_3$。我们通过高价 Mo 掺杂，在晶格中产生空位，并提高了材料的导电性，因此能够显著地改善 $Na_3V_2(PO_4)_3$/C 的电化学性能。如图 7 所示，当掺杂量 x=0.02 时表现优异的倍率性能和循环稳定性，在 5 C、10 C 下的放电比容量分别达到 98.0、91.5 mAh/g，在 10 C 下 500 周的长循环充放电测试后的容量保持率有 82.1%。为了进一步解决该材料的稳定性差和动力学迟缓的问题，我们制备了 Ti 取代的磷酸钒钠 $Na_{3-x}V_{2-x}Ti_x(PO_4)_3$/C (NVP-$Ti_x$/C，$0 \leqslant x \leqslant 0.2$)作为的高性能正极材料[15]。利用 Ti^{4+}取代可以极大地增强材料的结构稳定性，提高电池的倍率性能和循环性能，10 C 倍率下循环 2000 次后容量保持率为 60%；在 20 C 下，仍然能保持 63 mAh/g 的可逆容量。在 60 ℃的高温下可以持续 300 次循环。实验表明 NVP-Ti_x 具有与 NVP 相同的 NASICON

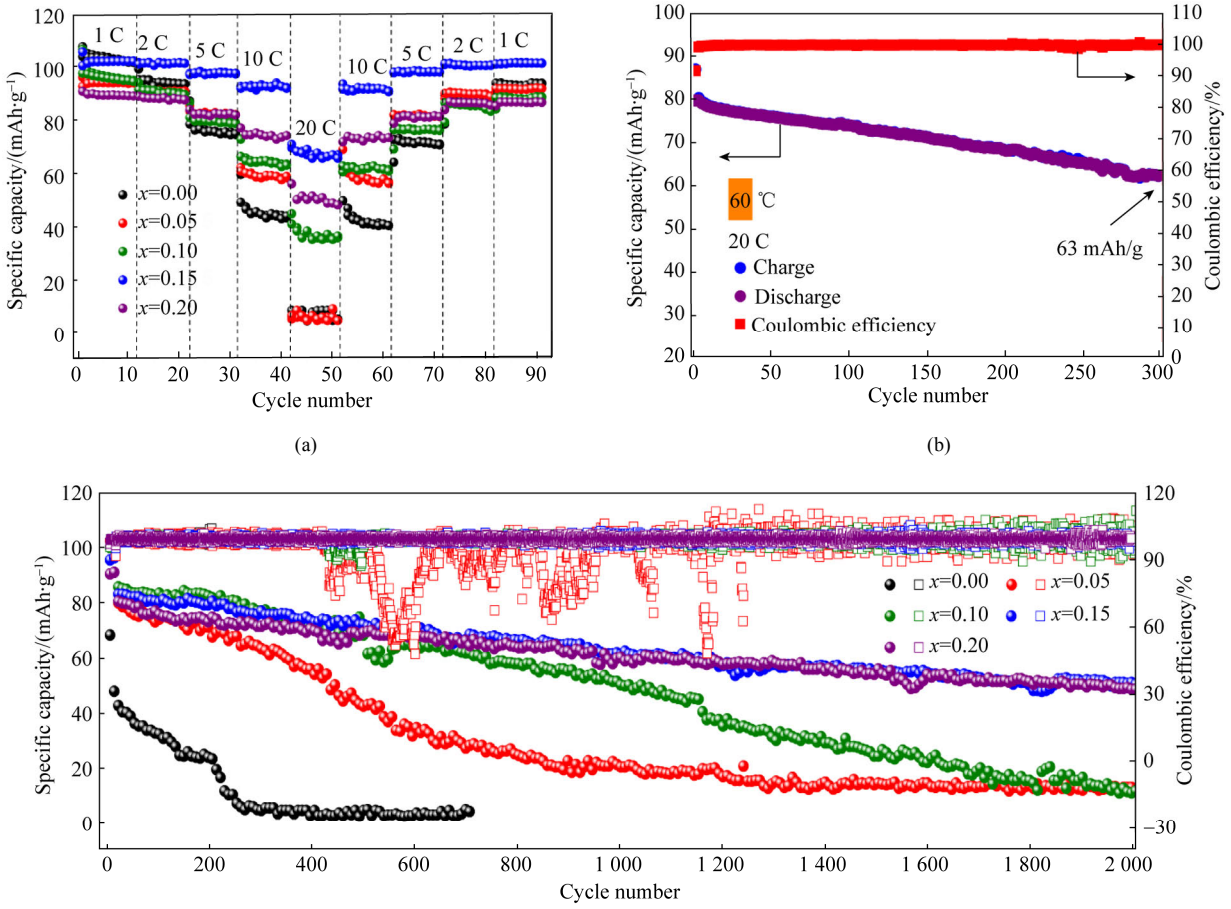


图 7　$Na_{3-x}V_{2-x}Ti_x(PO_4)_3$/C 倍率性能(a)；$Na_{2.85}V_{1.85}Ti_{0.15}(PO_4)_3$/C 在 60 ℃下的循环性能(b)；$Na_{2.85}V_{1.85}Ti_{0.15}(PO_4)_3$/C 室温时 10 C 倍率下的循环性能(c)[15]

Fig. 7　Rate performance of $Na_{3-x}V_{2-x}Ti_x(PO_4)_3$/C (a), cycling performance of $Na_{2.85}V_{1.85}Ti_{0.15}(PO_4)_3$/C at 60 ℃ (b) and room-temperature cycling performance of $Na_{2.85}V_{1.85}Ti_{0.15}(PO_4)_3$/C at 10 C (c)[15]

结构，但晶格参数有一定缩小。由于 V—O 键长的变化，NVP-Ti_x 发生了局部结构变形。密度泛函理论计算表明，这种优异的电化学性能是由于电子电导率的增加、低 Na^+扩散能垒和高结构稳定性共同作用的。

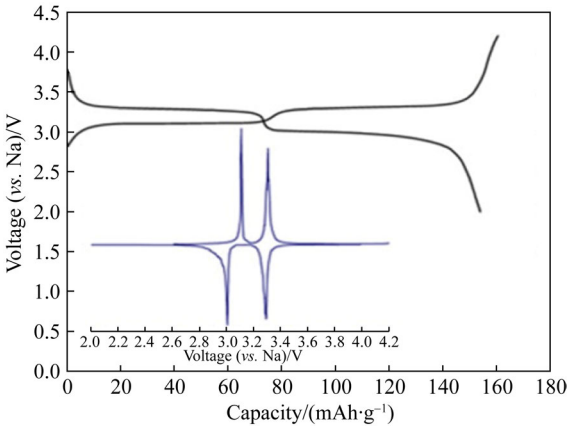
另外，通过将磷酸钒钠的颗粒纳米化，可以缩短钠离子扩散路径、增加电极/电解质的接触面积，从而提高其电化学性能[16–19]。

1.3 普鲁士蓝正极材料

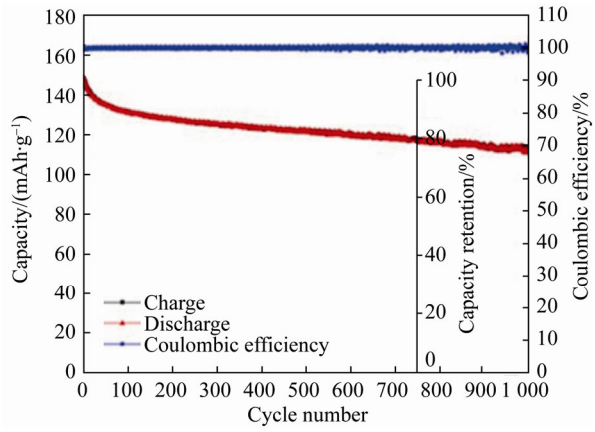
普鲁士蓝正极材料具有类钙钛矿结构，呈面心立方结构，分子式为 $A_xM[Fe(CN)_6]_y{\cdot}zH_2O$ ($0<x<2$，$0<y<1$；A 为碱金属元素，如 Li、Na、K；M 为过渡金属元素，如 Fe、Mn、Co、Ni、Cu)晶体结构，碱金属元素占据体心位置，Fe 与 C 成键，过渡金属 M 与 N 成键[20]。

Goodenough 等[21]系统研究了 $KMFe(CN)_6$ (M= Mn、Fe、Co、Ni 和 Zn)的储钠行为，其中 $KFeFe(CN)_6$ 表现出 60 mAh/g 的可逆容量，氧化还原电位约为 3.7 V。他们随后在室温合成了斜方六面体结构的 $Na_{1.72}MnFe(CN)_6$，在 2.0~4.2 V 电压范围之间约有 130 mAh/g 的可逆容量，显示较好的循环性[22]。因为普鲁士蓝通常是在水溶液中合成的，所以在最终样品中会存在微量的晶格水。这些晶格水在充放电过程中可能会脱出，与电解液中的钠盐反应产生 HF，从而腐蚀材料，影响材料的电化学性能。针对这个问题，Goodenough 等[23]制备出无晶体水的 $Na_2MnFe(CN)_6$，该材料具有 3.5 V 的平均电压、150 mAh/g 的可逆容量，循环 500 周后仍旧能达到 75%的容量保持率。因为 John-Teller 效应的存在，MnFe 普鲁士蓝体系在充放电过程中存在 Mn 的溶解问题，影响材料的循环寿命。为此他们合成出菱方相的 $Na_{1.92}Fe[Fe(CN)_6$[24] (见图 8)，该材料表现出很好的空气稳定性，具有 153 mAh/g 的可逆容量和良好的循环性能。

NiFe 体系的普鲁士蓝具有稳定的结构，我们通过原位方法调控镍基普鲁士蓝(NiHCF)的晶体生长来改善 NiHCF 的电化学性能[25–26]。通过使用络合剂对合成过程的动力学进行调控，并对调控机制进一步研究。采用原位红外技术对类普鲁士蓝(PBAs)特征的 CN 基团的变化进行跟踪，从而实时在线监测草酸根络合剂辅助的 NiHCF 的合成过程[26]。我们发现草酸根的主要作用是通过调节配位和解离平衡对过渡金属离子进行缓释，从而控制 NiHCF 晶体生长过程。这种方法合成的 NiHCF 具有极好的储钠性能，与硬碳组装的钠离子全电池循环 1 000 圈容量无衰减。因此，我们认为红外原位监测的方法可以用于 PBAs 合成中络合剂的选择和以及络合剂对合成过程的动力学调控机制研究。



(a)



(b)

图 8 $Na_{1.92}Fe[Fe(CN)_6$ 的充放电曲线(a)及 $Na_{1.92}Fe[Fe(CN)_6$ 的循环性能(b)[24]

Fig. 8 Charge/discharge profiles of $Na_{1.92}Fe[Fe(CN)_6$ (a) and cycling performance of $Na_{1.92}Fe[Fe(CN)_6$ (b)[24]

另外，我们采用共沉淀法一步合成了单斜相的铁氰化镍，作为正极材料(如图 9 所示)可以达到其理论比容量(85 mAh/g)，具有极好的倍率性能和循环稳定性能，50 C 下容量保持率大于 80%，稳定循环 1 200 周以上。通过原子对分布函数(PDF)、非原位 XRD 技术以及 DFT 计算对充放电过程中的结构演变和钠离子迁移势垒进行研究，我们发现高的钠含量是 NiHCF 由立方相向单斜相转变的主要因素。高钠含量的 NiHCF 具有更低的扩散势垒和快速的钠离子反应动力学。分波电子态密度(pDOS)表明，这种单斜晶格畸变降低了铁的反应势垒，提高铁的

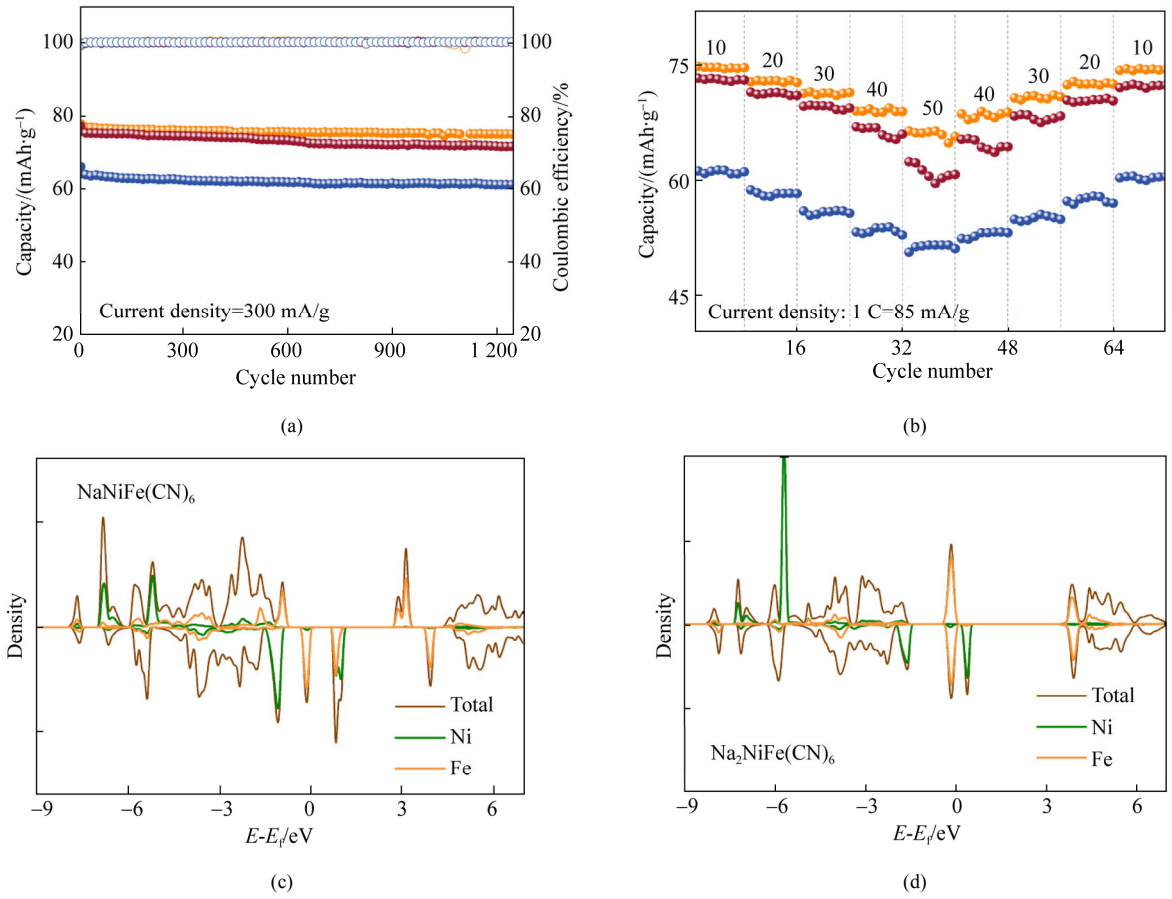


图 9　NiHCF 的循环性能(a)；立方相和单斜相 NiHCF 的循环性能(b)；倍率性能(c)；单斜相 NiHCF 的 DOS 计算图谱(d)[26–27]

Fig. 9　Cycling performance of c NiHCF (a); corresponding cycle performance (b); corresponding rate performance (c); DOS profiles of monoclinic NiHCF (d)[26–27]

电化学氧化还原活性，这是一种晶格畸变诱导的电化学性能优化机制[27]。这种高钠的单斜相 NiHCF 正极分别与硬碳负极和磷酸钛钠负极组装的钠离子全电池，均表现出稳定的电化学循环，具有良好的储能应用前景。

1.4　高比能金属有机骨架化合物正极材料

传统无机嵌入型材料由于储钠活性位点受限，无法突破比容量。针对钠离子电池无机电极材料容量和比能量较低的问题，探索新的高性能正极材料，开发新的储钠机制是钠离子电池发展的重要途径。

金属有机化合物(MOFs)是一种由金属离子配位结合富电子的有机配体组成的一种有机无机杂化的化合物。不同的金属离子与配体之间进行组合，会产生不同组成和结构的材料。我们利用 MOFs 的结构特点，制备了一种四氰基醌二甲烷亚铜盐(CuTCNQ)。CuTCNQ 作为钠离子电池正极材料具有非常高的可逆比容量(255 mAh/g)和较好的循环稳定性[28]。CuTCNQ 中的金属阳离子和有机配体阴离子均参与了电化学反应过程，可以发生接近 3 个电子转移的氧化还原反应，理论比容量可以高达 300 mAh/g。同时结构中的多个-CN 同时作用，具有显著的诱导效应，提高材料的平均电压到 3.0 V (*vs.* Na^+/Na)，理论比能量可以达到 900 Wh/kg，这是目前钠离子电池正极材料比能量的最高值。在这个基础上，我们提出一种阳离子和阴离子同时参与氧化还原过程的多电子转移反应的新型储钠机制，如图 10 所示。

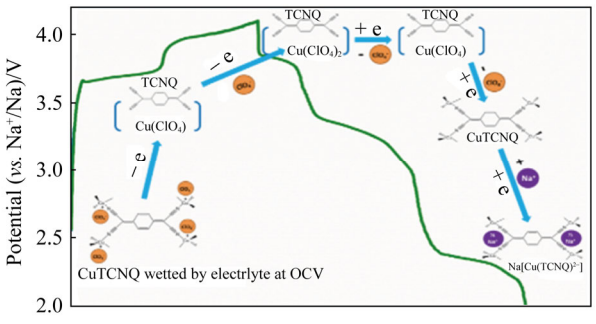


图 10　CuTCNQ 储钠机理[28]

Fig. 10　Sodium storage mechanism of CuTCNQ[28]

针对 CuTCNQ 导电性差、倍率及循环性能不佳的问题我们采用静电纺丝的方法制备了 CuTCNQ/纳米碳纤维(CuTCNQ/CNTs)复合材料，如图 11 所示。该复合材料具有分级纳米结构，CuTCNQ 纳米棒均匀地分散在纳米碳纤维的三维导电网络里。将其直接用作钠离子电池正极材料，可以得到 252 mAh/g 的储钠比容量、2 C 倍率下比容量达到 90 mAh/g，并在 1 C 倍率下稳定循环 300 周。对比 CuTCNQ 粉末，CuTCNQ/CNTs 纳米分级结构的复合材料既有利于

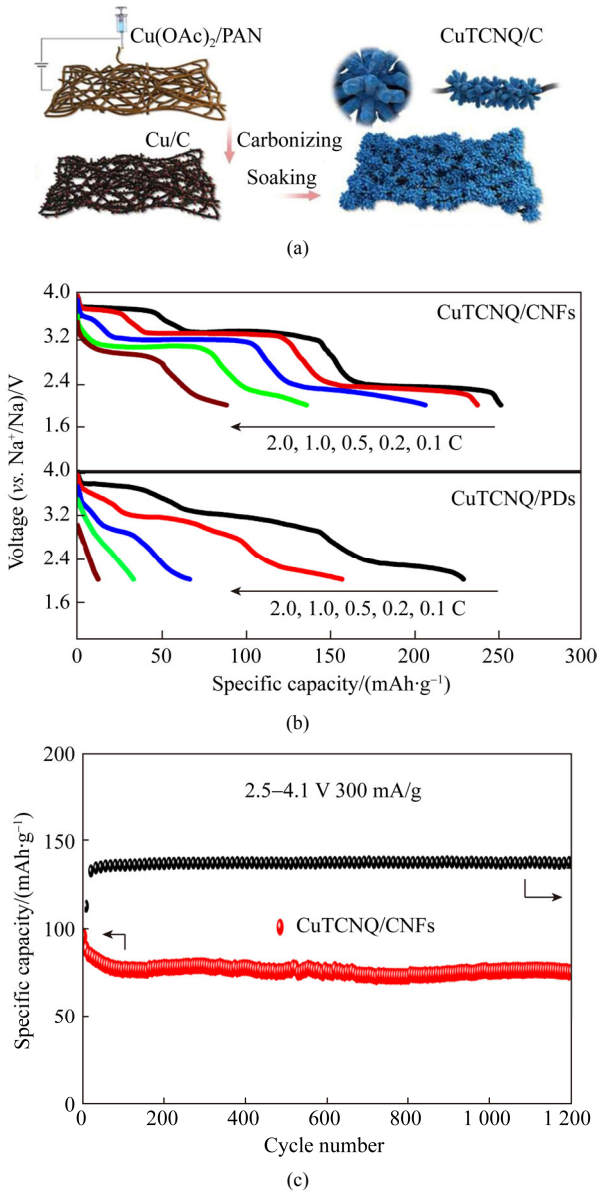


图 11 分级结构 CuTCNQ 纳米材料的制备示意图(a)；CuTCNQ 倍率性能(b)；CuTCNQ/CNTs 复合材料的循环性能(c)[29]

Fig. 11 Schematic diagram of the preparation of hierarchical structure CuTCNQ nanomaterials (a); rate performance of CuTCNQ (b) and cycling performance of CuTCNQ/CNTs (c)[29]

钠离子的扩散，又为电子的传输提供了三维的导电网络，也有利于保持循环过程中材料结构的稳定性，在倍率和循环性能上都有显著的提高[29]。

另外，为了解决有机电极材料在电解液中溶解的问题，我们将溶解性较强的四氰基醌二甲烷的钠盐(NaTCNQ)作为钠离子电池(SIB)的正极材料，并利用多孔碳膜作吸附层防止溶解的活性材料迁移到负极侧。我们发现采用 5%活性炭含量的碳膜吸附层，NaTCNQ 表现出更高的初始容量并和循环稳定性。这种采用多孔导电吸附层为高性能易溶解的有机 SIB 电极材料的开发提供可能性[30]。

2 钠离子电池负极材料

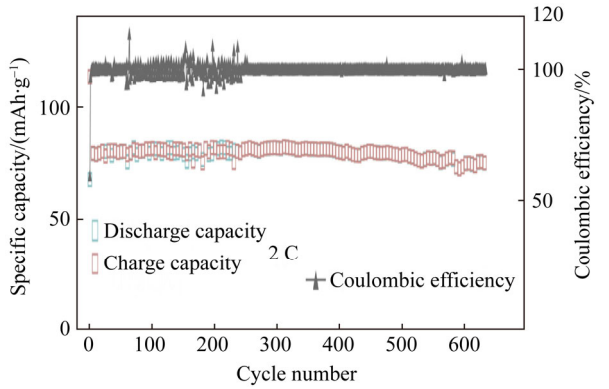
2.1 碳基负极材料

目前商业化锂离子电池负极材料广泛使用的是石墨或石墨混合材料[31]，但由于石墨层间距过小，较大半径的钠离子嵌入石墨层间需要更大的能量，无法在有效的电位窗口内进行可逆脱嵌，因此认为传统的石墨无法作为钠离子电池的负极[32]。但研究者们对石墨嵌 Na 的研究并没有停止。Kim 等[33]通过 X 射线图谱发现，溶剂化钠离子在天然石墨中的嵌入/脱嵌的过程伴随着物相的变化。他们研究了不同的溶剂和钠盐对天然石墨储钠的影响。研究发现，醚类电解液抗还原能力弱，在石墨表面会形成一层较薄的固体电解质界面膜(SEI)，溶剂化的钠离子可以嵌入到石墨的晶格中。而酯类电解液在石墨表面形成的 SEI 膜较厚，阻碍了溶剂化的钠离子嵌入。虽然在醚类的电解液中，溶剂化的钠离子可以嵌入到石墨中，但由于嵌入电位高，可逆容量低，导致电池的能量密度降低。因此人们把研究重点转移到无定形碳上，而无定形碳主要包括两类：硬碳和软碳。

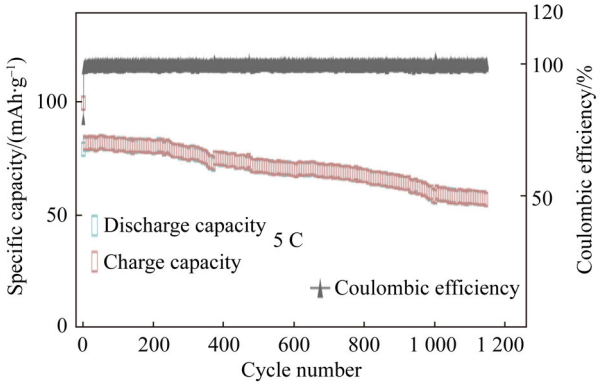
软碳是有序度较高，且在 2 800 ℃及以上可以石墨化的非晶碳材料。1993 年，Doeff 首次[34]通过石油焦热解制备出无序软碳，并测试其储钠性能，但可逆容量低。最近，Hu 等[35]利用无烟煤作为前驱体在不同的碳化温度下(1 000、1 200 ℃和 1 400 ℃)制备出软碳材料。因其在较低的温度下碳化，所以石墨化程度低，表现出较高的容量。其储钠可逆容量达到 220 mAh/g，较好的循环性能。与 $Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O_2$ 匹配制备出 2Ah 的软包电池，能量密度达到 100 Wh/kg，且倍率性能与循环性能优异。

与软碳相比，硬碳的有序度很低且不能石墨化，

目前普遍认为，硬碳由任意相互交错的短程有序碳层堆积而成，碳层间形成了较多的缺陷和微孔，同时还具有较大的碳层间距。其短程碳层、孔径大小与碳源和碳化温度有关。Dahn 在 2000 年首次将葡萄糖热解得到的硬碳材料作为负极，可逆容量高达 300 mAh/g，远超于软碳和石墨[36]。此后，引发了研究者们对硬碳的研究热潮，相继报道了不同前驱体，不同热解温度的硬碳材料[37–38]。基于此我们利用天然分级结构的木材制备得到了低成本的生物质硬碳负极材料。如图 12 所示，在半电池中该材料在 C/10 倍率下的容量达到 330 mAh/g，首次 Coulombic 效率达到 88.3%。以层状氧化物材料为正极，该硬碳材料为负极的全电池在 1 C 下容量可达到 212.9 mAh/g，在 5 C 的电流密度下循环 1 200 周，容量保持率为 71%。当正极载量高达 20.5 mg/cm^2 (工业级载量)时，以该硬碳材料为负极的全电池在 2 C 的倍率下循环 600 周，容量衰减仅为 6%，而且在 C/10 的倍率下循环 1 400 周，容量几乎无衰减[39–40]。该工作提出了一种制备新型低成本钠离子电池硬碳负极的策略，并与工业级载量的正极匹配得到了性能优异的全电池，为钠离子电池的商业化提供了实验参考。



(a)



(b)

图 12　正极载量为 20.5 mg/cm^2 下全电池的循环性能(a)；5 C 电流密度下的循环性能(b)[40]

Fig. 12　Cycling performance for the full cell with cathode mass loading of 20.5 mg/cm^2 (a) and corresponding cycle performance at 5 C (b)[40]

2.2　钛基氧化物负极材料

除了碳基材料，钛基氧化物也受到了研究者们的广泛关注。钛在氧化物中一般都以四价存在，是一种在空气中可以稳定存在的价态。所以，钛基氧化物能够长时间在空气中稳定存储。Ti^{4+}/Ti^{3+}的氧化还原反应在 0~2 V 之间，不同晶体结构的钛基氧化物表现出不同储钠电位。已经商业化的钛酸锂，作为锂电负极材料时表现出优异的倍率和循环性能。最近，Hu 等[41]把钛酸锂作为钠离子电池负极进行研究，发现该材料具有 0.91 V 的平均电位、155 mAh/g 的可逆容量以及良好的循环性能。理论计算预测该材料在放电过程中经历了三相分离机理，并通过原位同步辐射 XRD 验证了这个观点，且从原子级别观察到了 3 个相之间的界面结构。Zigzag 型链状结构的 $Na_2Ti_xO_{2x+1}$ 具有单斜层状结构，3 个 TiO_6 八面体形成一个单元，而这种单元通过共边或其它方式上下相连组成一个整体，在 *b* 轴方向上形成“*Z*”型链状结构，这种链状结构通过顶点相连在 *a* 轴方向上形成片状结构，Na 离子占据层间位置，在层间迁移[42]。Palacin 等[43]首次报道 Z 型单斜结构的 $Na_2Ti_3O_7$ 作为钠离子电池负极材料，该材料可以脱出 2 个钠离子，理论容量为 200 mAh/g，平均电位约为 0.3 V，该电位既可以使得全电池具有较高的工作电压，也可以减少金属钠的沉积，是一个较为合适的工作电位。但该材料的电子电导差，需要添加 30%的导电剂来提高电子电导，且性能依然不稳定。Yan 等[44]以葡萄糖为碳源，固相合成了碳包覆的 $Na_2Ti_3O_7$/C 材料，经过碳包覆后在 1C 的电流下循环 100 圈后仍有 111.8 mAh/g 的比容量，而在相同的条件下，未包覆的 $Na_2Ti_3O_7$ 的比容量仅有 48.6 mAh/g。所以，碳包覆明显的改善了该材料的循环性能和倍率性能。

Hu 等[45]设计了一种新型的 P2 相的层状钛基氧化物 $Na_{0.66}Li_{0.22}Ti_{0.78}O_2$ 负极材料，如图 13a 所示，该材料的平均电位为 0.75 V，远高于 Na 金属的沉积电位，小电流下可逆容量为 125 mAh/g。在 2 C 的高电流密度下循环 1 200 圈容量保持率为 75%，表现出优异的循环性能。通过原位 XRD 研究发现，该材料在充放电过程中始终保持着 P2 相，体积几乎不发生变化，没有晶格膨胀，所以表现出优异的电化学性能。

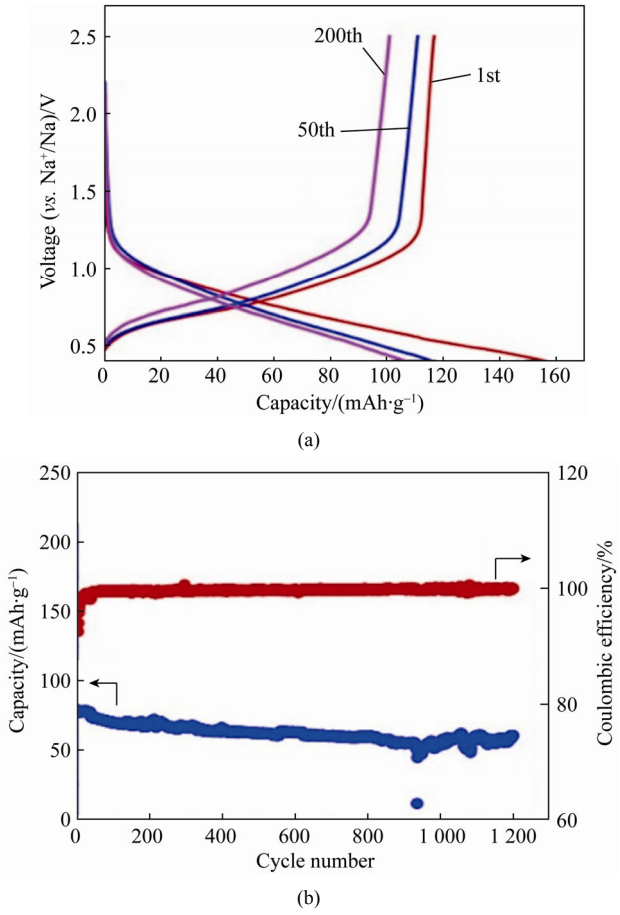


图 13 $Na_{0.66}Li_{0.22}Ti_{0.78}O_2$ 的倍率性能(a)及 $Na_{0.66}Li_{0.22}Ti_{0.78}O_2$ 在 2 C 下的循环性能(b)[45]

Fig. 3 Rate performance (a) and cycling performance at 2 C for $Na_{0.66}Li_{0.22}Ti_{0.78}O_2$ (b)[45]

我们采用简单、低成本的固相烧结和水相离子交换的工艺路线制备了富钠的层状材料 $Na_2Li_2Ti_5O_{12}$[46]。该材料作为钠离子电池负极材料具有高的比容量和优异的循环性能和倍率性能。如图 14 所示，在 0.1 A/g 电流密度下，可逆容量高达 168 mAh/g，平均电位 0.6 V。在 0.4 A/g 的电流密度下，循环 300 圈以上，可逆容量保持在 92%以上。在 1.0 A/g 的大电流密度下，仍然具有 120 mAh/g 的可逆容量。在超快充电时间为 34 s 时，其可逆容量仍然保持在 70 mAh/g 左右。另外，对材料进行理论计算，结果表明钠离子嵌入脱出的活化能是目前所有钛基材料中最低的。该方式操作简单，成本低廉，适合产业化的应用。

通过简单的高速球磨法制备了被无序非晶包围的结晶型 $TiNb_2O_7$ 纳米材料[47]。电化学性能方面如图 14 所示，经过球磨处理的 $TiNb_2O_7$ 在 15 mA/g 的电流密度下发挥了 175 mAh/g 的可逆容量，而没有经过球磨处理的 $TiNb_2O_7$ 没有储钠活性。球磨后的 $TiNb_2O_7$ 也表现出良好的循环性能和倍率性能。该制备方法简单有效，适合大规模生产。

2.3 合金类负极材料

合金类负极材料因其高的比容量而备受关注，这类研究主要集中在第Ⅳ主族和第Ⅴ主族元素中，比如 Sb 金属，它与 3 个 Na 发生反应提供 660 mAh/g 的比容量；Sn 金属可以与 3.75 个 Na 发生反应提供 847 mAh/g 的比容量，因此 Sn 表现出更高的容量优势。金属 Sn 负极首周库伦效率较低，循环性能不佳，这是限制其应用的主要因素。如图 16a 和图 16b 所示，我们通过微分电化学质谱(DEMS)分析，发现高开路电压造成的电解液分解是导致金属 Sn 负极首周库仑效率低、循环性差的主要原因。电解液分解产生的气泡使 SEI 膜破裂，导致 Sn 负极与电解液剥离，从而使循环性能降低。利用金属 Na 与 Sn 对辊复合可以有效解决 Sn 负极在充放电中的产气问题(图 16c)。与 Sn 负极相比，以 Sn/Na 复合负极与 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$(NVPF)正极匹配得到的全电池首圈库伦效率从 24.68%提升至 75%，在循环 100 周后容量保持率为 72% (图 16d)，同时，Sn/Na 复合负极的空气稳定性非常好，制备成本较低[48]。该工作发现一种金属 Sn 负极的失效机制，同时提出了一种方便有效的优化方案，可以为其他金属负极材料的性能优化提供参考。

2.4 金属有机骨架化合物负极材料

基于电化学活性的有机化合物材料不但可以作为钠离子电池正极材料，也可以作为钠离子电池负极材料。羰基化合物是 1969 年首次报道以来研究最为广泛的有机电极材料之一[49–51]。羰基由于具有高反应活性、快的离子传输动力学、高的比容量和结构多样性，是目前在有机电活性材料中普遍存在的官能团。一般认为，羰基的储钠机理是充电时 C=O 还原，结合 1 个钠离子，形成烯醇酸钠基团；放电时，烯醇酸钠基团中的钠离子脱出，氧化生成 C=O。因此，有机电极材料的容量与 C=O 的数量有关。Hu 等[52]首次报道了对苯二甲酸二钠 $Na_2C_8H_4O_4$ 作为钠离子电池负极材料，其可逆容量高达 250 mAh/g，对应着 2 个电子转移，平均电压为 0.45 V。随后，他们进一步报道了另外一种含羰基的有机负极材料[53]，2,5-羟基-1,4-苯醌二钠($Na_2C_6H_2O_4$)的电化学性能。为了提高材料的电子电导率，他们将该有机化合物与碳进行复合，复合材料在–2 V 有 260 mAh/g 的比容量，充放电曲线有两段平台，平均电压为

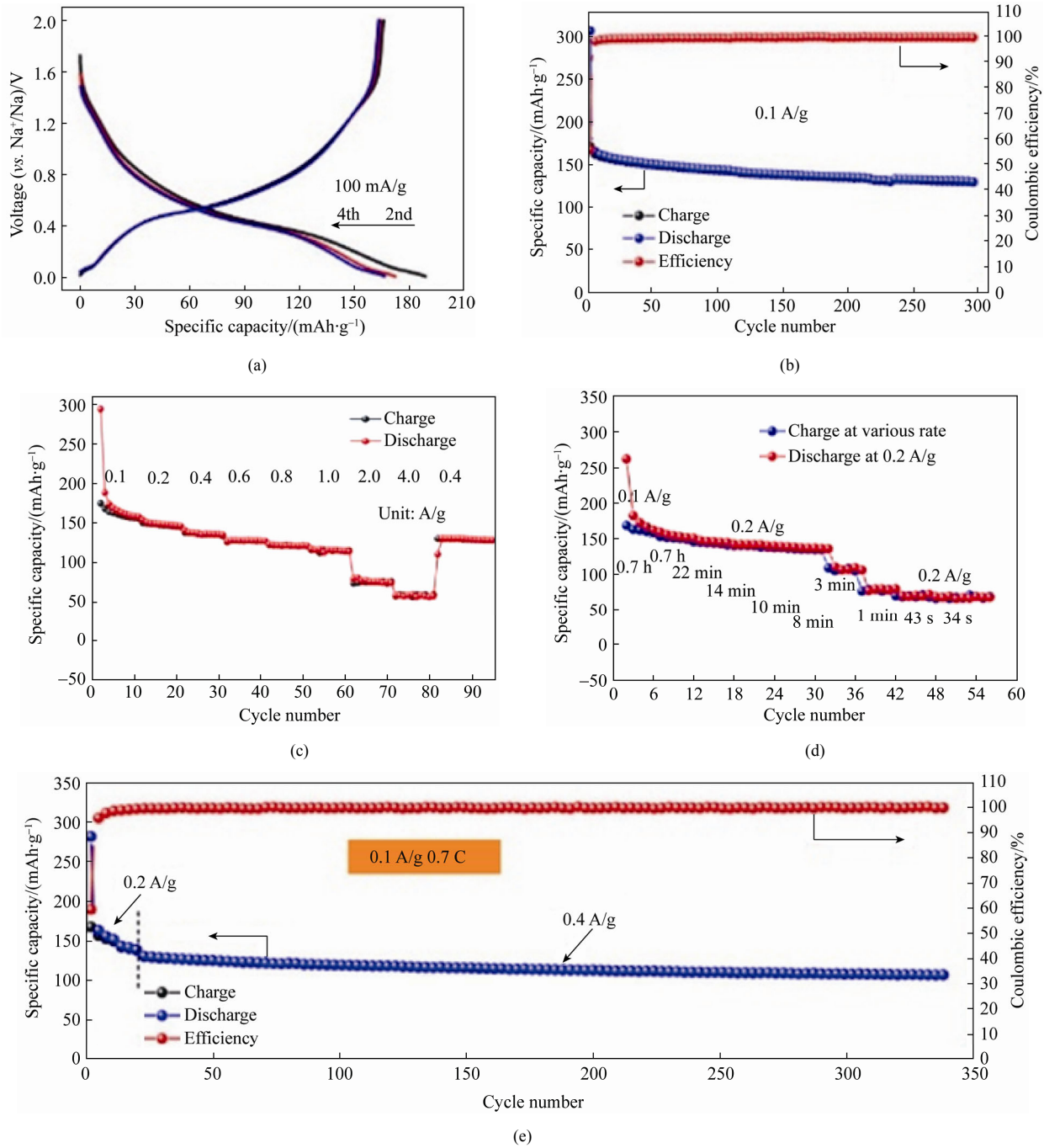


图 14　$Na_2Li_2Ti_5O_{12}$ 储钠性能：(a) 100 mA/g 电流密度下的充放电曲线；(b) 100 mA/g 电流密度下的循环性能；(c) 倍率性能；(d) 同一放电电流不同充电电流下的倍率性能；(e) 0.4 A/g 大电流下的循环性能[46]

Fig. 14　Sodium storage performance of $Na_2Li_2Ti_5O_{12}$: (a) Charge/discharge profiles at 100 mA/g; (b) Corresponding cycle performance; (c) Rate performance; (d) Rate performance with fixed discharge current density; (e) Cycling performance at a current density of 0.4 A/g[46]

1.43 V。该有机材料具有由平行的苯环层和 Na—O 形成的八面体层相互交错堆积的结构。在充放电过程中，层状结构保存不变，只是 Na—O 键的配位环境发生了变化。

我们课题组针对有机电极材料中的 sp^2 杂化的芳香环中的 C=C 不能作为储钠活性位点的问题，设计了具有三维开放离子通道框架结构的金属有机化合物苝四甲酸锌 Zn-PTCDA。如图所示，该材料作为钠离子电池负极材料具有较高的比容量(357 mAh/g)，相当于可逆储存 8 个钠离子，与相同配体的钠盐—苝四甲酸钠只能存储 2 个钠离子的电化学现象完全不同。对材料充放电过程中的结构演变进行分析，并结合理论计算和分子动力学模拟，充分证明了 Zn-PTCDA 结构中包含羧基

上的C=O和芳香环中的C=C这两种活性储钠位点。同时，我们提出了将芳香环的活性储钠位点激活的两个原则是具有稳定的三维框架结构和p-π共轭的电子稳定机制[54]。将这两种原则推广到其它金属有机化合物体系，可以为设计大容量电极材料提供有效的策略。大量有机芳香族化合物可以作为金属有机三维骨架材料用于大容量电极。这一概念可以扩展到其它 sp^2 杂化的三维碳基框架，也可以构筑出一系列的高比容量的储钠电极材料。

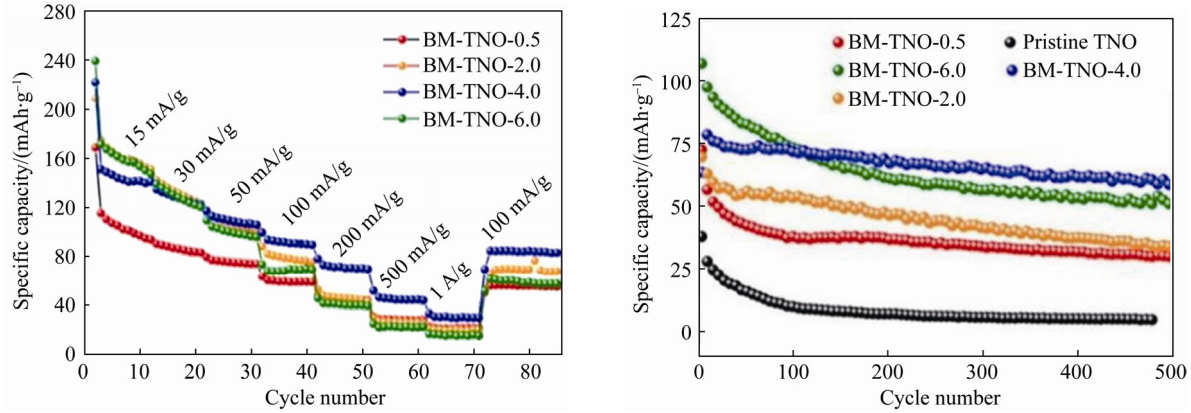


图 15 球磨不同时间的 $TiNb_2O_7$ 电极倍率性能(a)及 200 mA/g 电流密度下的循环性能(b)[47]

Fig. 15 Rate performance of $TiNb_2O_7$ ball-milled for different times (a) and cycling performance at a current density of 200 mA/g (b)[47]

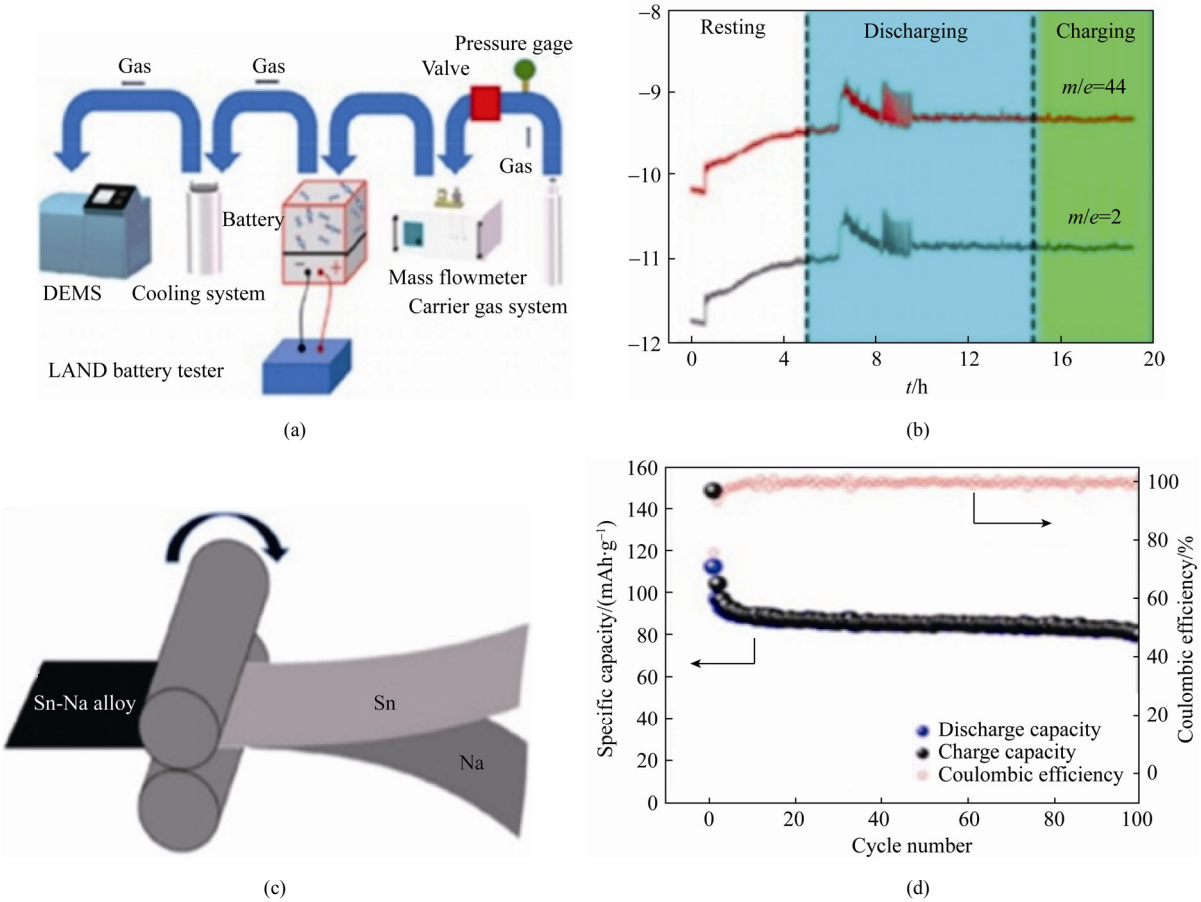
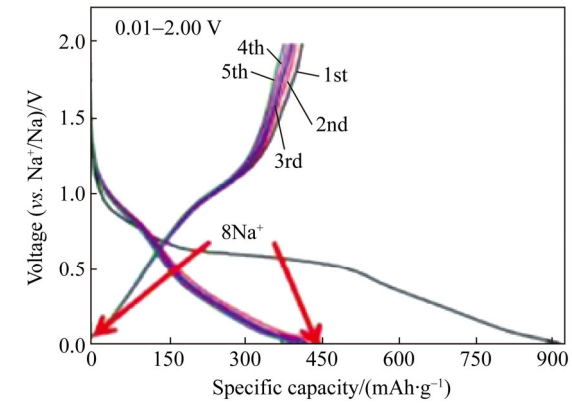
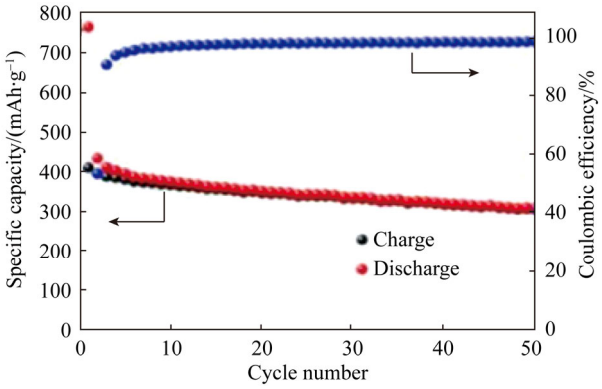


图 16 NVPF//Sn 全电池 DEMS 气相分析(a)；气相分析结果(b)；Na/Sn 合金制备示意图(c)；NVPF//NaSn alloy 全电池循环性能(d)[48]

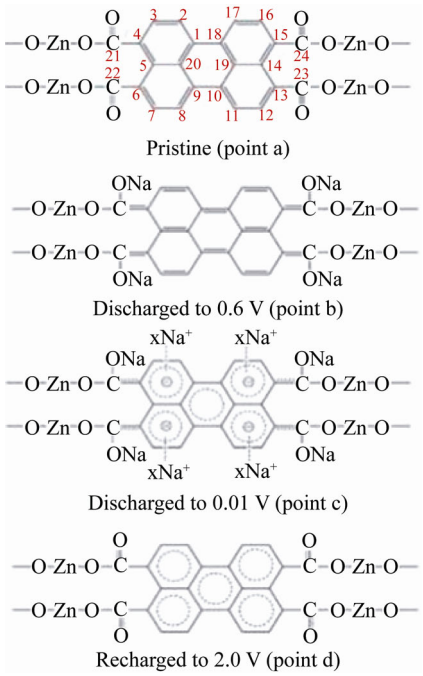
Fig. 16 Schematic diagram of DEMS gas phase analysis of NVPF//Sn full cell (a); corresponding in-situ DEMS results (b); schematic diagram of Na/Sn alloy preparation (c) and cycling performance of NVPF//NaSn alloy full cell (d)[48]



(a)



(b)



(c)

图 17　Zn-PTCDA 前 5 圈的充放电曲线(a)；Zn-PTCDA 的循环性能(b)；Zn-PTCDA 储钠机理(c)[54]

Fig. 17　Charge/discharge profiles during initial 5 cycles for Zn-PTCDA (a); cycling performance (b); sodium storage mechanism (c)[54]

总体来说，合金类负极材料表现出最高的比容量，但在充放电过程中巨大的体积变化会导致电极恶化，从而引起其循环性能快速衰减，因此在短期内很难得到应用。未来可以通过材料结构的设计来抑制合金类材料的体积膨胀。目前氧化物负极材料表现出较高的平均电压，从而限制全电池的能量密度，但是其倍率性能和循环性能较好，有望在对功率、循环性能要求较高的场所应用。有机类材料因其电子电导差、首效较低等问题，在短时间内得到应用也比较困难。碳基负极材料尤其是硬碳材料，具有合适的电位、较高的比容量和首次 Coumlombic 效率，使其成为最有商业化前景的负极材料。然而，硬碳材料的成本较高，不利于发挥钠离子电池低成本的优势，因此，开发低成本的硬碳材料是非常迫切的。

3　结语

钠离子电池具有钠资源丰富、成本低、功率密度高、循环寿命长、安全性高等特点，如能实现实际应用，将在一定程度上缓解因锂资源问题引起的锂离子电池发展受限的问题。因此，钠离子电池被认为是可以部分替代锂离子电池的下一代储能技术，同时也有望逐步部分替代铅酸电池。相信在未来，随着材料性能和电池制备技术的提升，钠离子电池将得到广泛的应用，尤其是在低速电动车、大规模储能电站等领域的应用。

在材料方面，发展高性能、低成本的材料是至关重要的。对于正极而言，无钴和无镍的层状金属氧化物是低成本的正极候选材料，但对于实际应用，仍需要改善其结构和湿气稳定性。在过渡金属层中引入 Al^{3+}、Cu^{2+}、Mg^{2+}、Mn^{4+}、Ti^{4+}等阳离子是一种有效的策略，可通过抑制不可逆的相变并增强空气稳定性来改善循环性能；聚阴离子化合物可以提供更高的电压，但是通常需要优化粒径和施加碳涂层以改善其相对较差的电子电导率；由于丰富的氧化还原活性位点和强大的结构稳定性，普鲁士蓝类正极材料也显示出良好的电化学性能。在所有普鲁士蓝类材料中，Mn 基和 Fe 基材料具有低成本、低环境影响和高电化学性能的优势，具有在商业化钠离子电池上应用的潜力。但是，普鲁士蓝的合成方法至关重要。

高能量密度钠离子电池负极材料中，无定形碳是目前最有希望商业化的材料，平台电压、可逆容量、循环寿命以及首次库仑效率均已接近应用要求，但主要挑战是成本依然比较高。目前开发出的无烟

煤基的无定形碳是性价比较高的负极材料。另一方面，钛基层状负极材料在循环过程中结构稳定，可以在大倍率下循环，比如本课题组开发的钛基层状材料，有望应用在对功率密度要求较高的领域。

通过使用原位或非原位的技术分析钠离子的嵌入/脱出的反应机理，系统地研究材料中储钠活性位点、缺陷及空位、体积效应、电极/电解液/界面及内部储钠行为，可以获得全面准确的材料构效关系，有利于我们进一步设计开发性能优异的钠离子电池关键电极材料，并构建高稳定、长寿命的钠离子电池，为钠离子电池在储能领域的规模应用提供研究基础和技术支撑。

参考文献:

[1] VAALMA C, BUCHHOLZ D, WEIL M, et al. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries[J]. Nat Rev Mater, 2018, 3(4): 18013.

[2] FANG C, HUANG Y, ZHANG W, et al. Routes to High Energy Cathodes of Sodium-Ion Batteries[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(5): 1501727.

[3] DELMAS C, FOUASSIER C, HAGENMULLER P. Structural classification and properties of the layered oxides[J]. Phys B-condensed Matter, 1980, 99(1–4): 81–85.

[4] 潘都, 戚兴国, 刘丽露, 等, 钠离子电池正负极材料研究新进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(4): 479–498.
PAN Du, QI Xingguo, LIU Lilu, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(4): 479–498.

[5] ZHANG J, WANG W, WANG W, et al. Comprehensive Review of P2-Type $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$, a Potential Cathode for Practical Application of Na-Ion Batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(25): 22051–22066.

[6] HUANG Y, YAN Z, LUO W, et al. Vitalization of P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ at high-voltage cyclability via combined structural modulation for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Mater 2020, 29: 182–189.

[7] ZHANG J, WANG W, WANG W, et al. Comprehensive Review of P2-Type $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$, a Potential Cathode for Practical Application of Na-Ion Batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(25): 22051–22066.

[8] LIU Q, HU Z, CHEN M, et al. P2-type $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ as a cathode material with high-rate and long-life for sodium ion storage[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(15): 9215–9221.

[9] ZHANG Y, WU M, MA J, et al. Revisiting the $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ Cathode: Oxygen Redox Chemistry and Oxygen Release Suppression[J]. ACS Central Sci, 2020, 6(2): 232–240.

[10] ZHANG Q, HUANG Y, LIU Y, et al. F-doped O3-$NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ as high-performance cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Sci China Mater, 2017, 60: 629–636.

[11] MU L, XU S, LI Y, et al. Prototype Sodium-Ion Batteries Using an Air-Stable and Co/Ni-Free O3-Layered Metal Oxide Cathode[J]. Adv Mater, 2015, 27(43): 6928–6933.

[12] YAN Z, TANG L, HUANG Y, et al. A Hydrostable Cathode Material Based on the Layered P2@P3 Composite that Shows Redox Behavior for Copper in High-Rate and Long-Cycling Sodium-Ion Batteries[J]. Angew Chem In Ed, 2019, 58(5): 1412–1416.

[13] JIAN Z, HU Y S, JI X, et al. NASICON-structured materials for energy storage[J]. Adv Mater, 2017, 29(20): 1601925.

[14] JIAN Z, ZHAO L, PAN H, et al. Carbon coated $Na_3V_2(PO_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries[J]. Electrochem Commun, 2012, 14(1): 86–89.

[15] HUANG Y, LI X, WANG J, et al. Superior Na-ion storage achieved by Ti substitution in $Na_3V_2(PO_4)_3$[J]. Energy Storage Mater, 2018, 15: 108–115.

[16] LI H, WU C, BAI Y, et al. Controllable synthesis of high-rate and long cycle-life $Na_3V_2(PO_4)_3$ for sodium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2016, 326: 14–22.

[17] FANG J, WANG S, LI Z, et al. Porous $Na_3V_2(PO_4)_3$@C nanoparticles enwrapped in three-dimensional graphene for high performance sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(4): 1180–1185.

[18] JIANG Y, YANG Z, LI W, et al. Nanoconfined carbon-coated $na_3v_2(po_4)_3$ particles in mesoporous carbon enabling ultralong cycle life for sodium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(10): 1402104.

[19] FANG Y, XIAO L, AI X, et al. Hierarchical carbon framework wrapped $na_3v_2(po_4)_3$ as a superior high-rate and extended lifespan cathode for sodium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2015, 27(39): 5895–5900.

[20] QIAN J, WU C, CAO Y, et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(17): 1702619.

[21] LU Y, WANG L, CHENG J, et al. Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries[J]. Chem Commun, 2012, 48(52): 6544–6546.

[22] WANGF L, LU Y, LIU J, et al. A superior low-cost cathode for a na-ion battery[J]. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 1964–1967.

[23] SONG J, WANG L, LU Y, et al. Removal of Interstitial H_2O in Hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-Ion Battery[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137: 2658–2664.

[24] WANG L, SONG J, QIAO R, et al. Rhombohedral prussian white as cathode for rechargeable sodium-ion batteries[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137: 2548–2554.

[25] PENG J, WANG J, YI H, et al. A dual-insertion type sodium-ion full cell based on high-quality ternary-metal prussian blue analogs[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(11): 1702856.

[26] XU Y, CHANG M, FANG C, et al. In situ ftir-assisted synthesis of nickel hexacyanoferrate cathodes for long-life sodium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(33): 29985–29992.

[27] XU Y, WAN J, HUANG L, et al. Structure distortion induced monoclinic nickel hexacyanoferrate as High-Performance Cathode for Na-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(4): 1803158.

[28] FANG C, HUANG Y, YUAN L, et al. A metal–organic compound as cathode material with superhigh capacity achieved by reversible cationic and anionic redox chemistry for high-energy sodium-ion batteries[J]. Angew Chem In Ed, 2017, 56(24): 6793–6797.

[29] HUANG Y, FANG C, ZENG R, et al. In situ-formed hierarchical metal-organic flexible cathode for high-energy sodium-ion batteries[J]. Chemsuschem, 2017, 10(23): 4704–4708.

[30] HUANG Y, FANG C, ZHANG W, et al. Sustainable cycling enabled by a high-concentration electrolyte for lithium-organic batteries[J]. Chem Commun, 2019, 55(5): 608–611.

[31] AURBACH D, LEVI M D, LEVI E, et al. Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal

oxides[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(9): 3024–3034.

[32] 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]. Angew Chem In Ed, 2014, 53(38): 10169–10173.

[33] KIM H, HONG J, YOON G, et al. Sodium intercalation chemistry in graphite[J]. Energy Environ Sci, 2015, 8(10): 2963–2969.

[34] DOEFF M M, MA Y, VISCO S J, et al. Electrochemical Insertion of Sodium into Carbon[J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(12): L169–L170.

[35] LI Y, HU Y, QI X, et al. Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: towards practical applications[J]. Energy Storage Mater, 2016, 5: 191–197.

[36] STEVENS D A, DAHN J R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(4): 1271–1273.

[37] HOU H, QIU X, WEI W, et al. Carbon Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(24): 1602898.

[38] LUO W, SHEN F, BOMMIER C, et al. Na-Ion Battery Anodes: Materials and Electrochemistry[J]. A Chem Res, 2016, 49(2): 231–2340.

[39] ZHENG Y, LU Y, QI X, et al. Superior electrochemical performance of sodium-ion full-cell using poplar wood derived hard carbon anode[J]. Energy Storage Mater, 2019, 18: 269–279.

[40] ZHENG Y, WANG Y, LU Y, et al. A high-performance sodium-ion battery enhanced by macadamia shell derived hard carbon anode[J]. Nano Energy, 2017, 39: 489–498.

[41] SUN Y, ZHAO L, PAN H, et al. Direct atomic-scale confirmation of three-phase storage mechanism in $Li_4Ti_5O_{12}$ anodes for room-temperature sodium-ion batteries[J]. Nat Commun, 2013, 4(1): 1870.

[42] RUDOLA A, SARAVANAN K, MASON C W, et al. $Na_2Ti_3O_7$: an intercalation based anode for sodium-ion battery applications[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(7): 2653–2662.

[43] SENGUTTUVAN P, ROUSSE G, SEZNEC V, et al. $Na_2Ti_3O_7$: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries[J]. Chem Mater, 2011, 23(18): 4109–4111.

[44] YAN Z, LIU L, SHU H, et al. A tightly integrated sodium titanate-carbon composite as an anode material for rechargeable sodium ion batteries[J]. J Power Sources, 2015, 274: 8–14.

[45] WANG Y, YU X, XU S, et al. A zero-strain layered metal oxide as the negative electrode for long-life sodium-ion batteries[J]. Nat Commun, 2013, 4: 2365.

[46] HUANG Y, WANG J, MIAO L, et al. A new layered titanate $Na_2Li_2Ti_5O_{12}$ as a high-performance intercalation anode for sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(42): 22208–22215.

[47] HUANG Y, LI X, LUO J, et al. Enhancing sodium-ion storage behaviors in $TiNb_2O_7$ by mechanical ball milling[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(10): 8696–8703.

[48] LIU W, CHEN X, ZHANG C, et al. Gassing in Sn-anode sodium-ion batteries and its remedy by metallurgically prealloying Na[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(26): 23207–23212.

[49] CHEN H, ARMAND M, COURTY M, et al. Lithium salt of tetrahydroxybenzoquinone: Toward the Development of a Sustainable Li-ion battery[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(25): 8984–8988.

[50] ARMAND M, GRUGEON S, VEZIN H, et al. Conjugated dicarboxylate anodes for Li-ion batteries[J]. Nat Mater, 2009, 8(2): 120–125.

[51] MACDIARMID A G, YANG L S, HUANG W S, et al. Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries[J]. Synthetic Metals, 1987, 18(1): 393–398.

[52] ZHAO L, ZHAO J, HU Y, et al. Disodium terephthalate ($Na_2C_8H_4O_4$) as High performance anode material for low-cost room-temperature sodium-ion battery[J]. Adv Energy Mater, 2012, 2(8): 962–965.

[53] WU X, MA J, MA Q, et al. A spray drying approach for the synthesis of a $Na_2C_6H_2O_4$/CNT nanocomposite anode for sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem, 2015, 3(25): 13193–13197.

[54] LIU Y, ZHAO X, FANG C, et al. Activating aromatic rings as na-ion storage sites to achieve high capacity[J]. Chemistry, 2018, 4(10): 2463–2478.