

钠金属电池负极集流体改性的研究进展

唐 芳¹, 刘聪聪¹, 黄弘扬¹, 姚 雨², 刘 琳¹, 芮先宏¹, 余 彦²

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广州 510080; 2. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘 要: 钠金属负极由于其理论比容量高($1\,165\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)、氧化还原电势低(-2.71 V vs. 标准氢电极)和成本低, 被认为是超越锂离子电池技术的理想候选材料。然而钠金属负极在实际应用中表现出钠枝晶生长和体积膨胀, 导致其 Coulomb 效率低、循环寿命短等问题, 这限制了其进一步发展。针对这些问题, 研究者进行了大量工作, 发现降低钠金属负极局部电流密度、增加钠成核位点、适当构建集流体孔隙缓解体积膨胀等手段, 可以有效提高钠金属负极的循环稳定性。为此, 本综述讨论了钠金属负极的主要问题; 总结归纳了电沉积钠金属负极集流体的改性策略, 包括三维集流体设计, 掺杂、缺陷工程, 晶种引入, 缓冲层修饰; 最后对高安全、高比能钠金属电池的未来发展提出展望。

关键词: 钠金属电池; 钠金属负极; 集流体

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2306-16

网络出版时间: 2023-06-06



Research Progress on Modification of Anodic Current Collectors for Sodium Metal Batteries

TANG Fang¹, LIU Congcong¹, HUANG Hongyang¹, YAO Yu², LIU Lin¹, RUI Xianhong¹, YU Yan²

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510080, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The sodium metal anode as an ideal candidate material beyond lithium-ion battery technology has a high theoretical specific capacity (*i.e.*, $1\,165\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), a low redox potential (*i.e.*, -2.71 V vs. standard hydrogen electrode), and low cost. However, the practical application of sodium metal anode involves sodium dendrite growth and infinite volume expansion, leading to a low Coulombic efficiency and a short cycle life, and affecting its development. Recent work have dedicated much effort to solving these problems. This review represented some effective strategies in enhancing the cycling stability of sodium metal anodes, *i.e.*, reducing the local current density of sodium metal electrodes, increasing sodium nucleation sites, and creating appropriate pores in current collectors to alleviate volume expansion. This review also discussed the main problems of sodium metal anodes and summarized the modification strategies of current collectors of electrodeposited sodium metal anodes, *i.e.*, three-dimensional current collector design, doping or defect engineering, introduction of crystal seeds, and buffer layer modification. In addition, the future development aspects of high-safety and high-energy-density sodium metal batteries were also prospected.

Keywords: sodium metal battery; sodium metal anode; current collector

化石燃料的持续消耗会导致能源短缺、环境污染等问题, 严重阻碍了人类社会的可持续发展, 开发清洁可再生绿色能源如风能、太阳能、潮汐能、地热能等势在必行^[1-5]。然而, 在自然条件下, 它们

受气候、季节和纬度的影响, 提供的能量具有一定间歇性和地域性^[6-8]。因此, 其高效利用需要配置储能系统, 这对构建绿色低碳智能社会, 助力实现“2030 年碳达峰和 2060 年碳中和”目标具有重要

收稿日期: 2023-03-18。 修订日期: 2023-05-07。

基金项目: 国家自然科学基金(52222210, 51925207, U1910210, 52161145101)。

第一作者: 唐 芳(1994—), 女, 博士研究生。

通信作者: 芮先宏(1985—), 男, 博士, 教授;

余 彦(1979—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-18. Revised date: 2023-05-07.

First author: TANG Fang (1994—), female, Ph.D. candidate.

E-mail: 468331269@qq.com

Correspondent author: RUI Xianhong (1985—), male, Ph.D., Professor; YU Yan (1979—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: xhrui@gdut.edu.cn; yanyumse@ustc.edu.cn

作用^[9-11]。储能技术影响着人类日常生活, 其中, 可充电锂离子电池(LIBs)因其质量轻、能量/功率密度高、自放电小、循环寿命长、无记忆效应等优点成为目前最有前景的储能系统之一, 占据了便携式电子和电动汽车主要市场^[12-14]。然而, 从长远角度出发, 锂资源匮乏且分布不均阻碍着锂离子电池大规模储能应用。发展新型高效储能系统迫在眉睫^[15]。

钠元素与锂元素位于同一主族, 有着诸多相似的物理和化学性质^[16], 且钠在地壳中储量比锂丰富数千倍, 使得低成本钠电池成为储能领域的研究热点^[17]。然而, 钠离子半径(0.102 nm)比锂离子(0.076 nm)大很多, 使得传统石墨碳负极材料在钠离子电池中表现出低容量和差的循环稳定性^[18-19]; 非石墨碳的大量微孔^[20-22], 能可逆的存储 Na^+ , 但循环效率低, 作为钠离子电池负极材料存在一定的局限性^[23]。为了寻找合适的负极材料, 研究者探究了合金类材料和过渡金属氧/硫化物材料。合金类负极(如 Sn、Sb、Pb、Bi、Ge、P 等)与 Na 形成合金相, 具有较高理论比容量和较低工作电压^[24-25]。然而, 在合金化反应过程中, 大量钠离子嵌入和脱出会引起剧烈体积变化, 导致电极材料粉碎和结构崩塌, 电化活性迅速下降^[26-27]。过渡金属氧/硫化物材料^[27-28], 与钠反应, 虽有多个电子发生转移, 比容量较高^[29], 但电子电导率低, 体积膨胀大, 严重影响材料的循环稳定性^[30-31]。上述负极材料的实际容量都不太理想, 急需开发新型负极材料。钠金属负极的理论比容量比传统石墨负极高好几倍, 具有高能量密度^[32], 成为近年来的研究热点。

然而, 实际应用中钠金属负极存在钠枝晶生长问题^[33]。当具有高反应活性金属钠与有机电解液接触时, 电负性较低的钠更容易给电解液提供电子, 导致有机溶剂产生自发电化学还原, 并在钠金属表面形成固体电解质界面(SEI)膜^[34]。松散多孔 SEI 膜的化学成分和物理结构不稳定, 当钠沉积时, SEI 膜很容易破裂并产生裂纹, 导致界面产生不均匀的钠离子流和不可控的钠枝晶生长^[35]。同时, 钠金属负极还存在较大体积膨胀, 进一步使电池性能恶化。为此, 研究者采用多种策略来实现高能量密度、电化学性能稳定和安全的钠金属电池, 如采用固态电解质、构建人工界面膜、改性钠金属负极集流体等。其中, 固态电解质能有效避免钠金属负极腐蚀, 抑制钠枝晶生长, 然而受到电极/电解质界面接触电阻大的限制。构建具有良好机械强度, 优异离子导电

性的人工界面膜, 能调节表面钠离子流, 诱导钠离子均匀沉积; 然而, 人工 SEI 膜的厚度、密度等很难调控; 同时还存在钠金属利用率低的问题^[36-37]。与之相比, 改性钠金属负极集流体, 可以降低钠成核的局部电流密度、诱导钠均匀沉积, 抑制体积膨胀, 尤其是采用电沉积法将钠金属预存储在集流体上, 能有效调控钠金属负极的化学计量, 避免过渡使用钠金属, 提高利用率, 同时有效防范实际应用中潜在的安全风险^[38-39]。

本文详细综述了电沉积钠金属负极集流体改性研究进展, 首先对钠金属负极存在的主要问题进行讨论, 其次分类总结钠金属负极集流体的改性策略, 最后对钠金属负极未来的发展方向进行展望。

1 集流体改性策略

钠离子电沉积容易受钠随机成核和生长的影响, 导致高成核过电势、局部电流密度增强和钠枝晶生长^[40-41]。集流体表面电流密度大小和化学性质是调节钠成核行为的重要因素, 本节重点关注调节无枝晶钠金属负极成核行为的研究进展, 归纳电沉积钠金属负极集流体表面电流密度和化学因素对钠成核的调控策略(如图 1 所示), 包括三维集流体设计, 掺杂、缺陷工程, 晶种引入和缓冲层修饰。

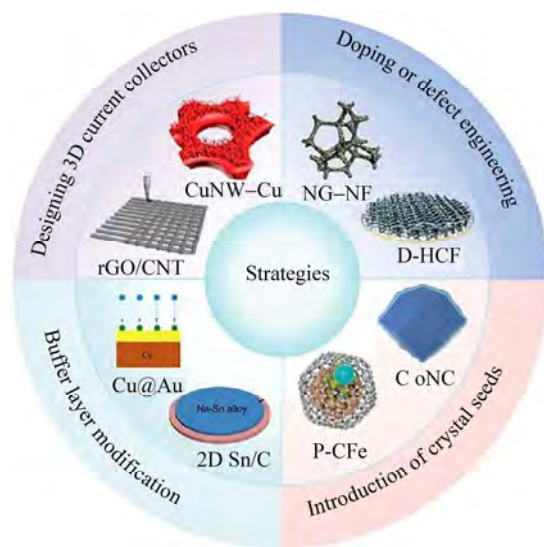


图 1 钠金属负极集流体改性策略

Fig. 1 Modification strategies for the current collectors of sodium metal anodes

1.1 三维集流体设计

与传统二维集流体相比, 三维集流体的主要优点包括: 1) 比表面积更大, 有利于钠离子流均匀分布, 降低局部电流密度; 2) 孔体积更大, 钠金属沉

积在孔隙内,可以有效抑制体积膨胀^[42]。通过三维集流体设计有效改变集流体表面电流密度的大小和分布,从而影响钠成核行为^[43–44]。根据集流体性质,将集流体分成 2 类:三维金属集流体(如 Cu、Al、Ni)和三维碳基集流体骨架。

1.1.1 三维金属集流体 铜箔具有良好的导电性和较宽的温度使用范围,且不与钠形成合金,是钠金属电池理想的集流体材料之一。然而,在反复的循环过程中,其表面易出现钠枝晶生长。针对此,研究者提出用高比表面积的 3D 铜取代传统铜箔作为集流体^[45],提高钠金属电池的循环寿命。Lu 等采用一步水热法制备出由直径小(小于 40 nm)、长度高(大于 300 nm)薄纳米线组装而成的 3D 铜集流体,实现高可逆的钠存储^[46]。铜纳米线的高比表面积,能为钠沉积提供许多电荷中心,增加钠离子通量的均匀性,促进钠均匀沉积。3D 铜纳米线集流体使用 1 M NaPF₆-乙二醇二甲醚电解液,在 3 mA·h·cm⁻²的高面容量下,能稳定沉积/剥离 100 次;当与 Na₃V₂(PO₄)₃@C 构建无负极全电池时,在 0.5 C 的电流密度下,表现出约 314.5 W·h·kg⁻²的高能量密度。类似地,Wang 等采用简单的电化学刻蚀技术设计了一种 Cu 纳米线增强的三维多孔泡沫铜(CuNW-Cu)集流体(图 2a)。由于多孔结构的约束效应,使钠被成功束缚于纳米线增强区域内,能显著抑制钠枝晶生长,实现可控和无枝晶的钠沉积/剥离^[47]。CuNW-Cu 使用 1 M NaPF₆-乙二醇二甲醚电解液在 1 mA·cm⁻²电流密度和 2 mA·h·cm⁻²面容量下,表现出稳定的 Na 沉积/剥离行为(大于 1 400 h, 350 次循环)、微小的厚度变化(2%)和稳定的电压迟滞(25 mV),其优异的电化学性能得益于独特的多孔结构。此外,Sun 等采用简单的化学去合金化方法,制备了三维多孔铜(3D Cu)集流体(图 2b)^[48]。3D Cu 骨架具有大量互联孔隙结构以及良好的电解液润湿性,钠离子电解液可以浸润三维多孔结构深处,为金属钠的成核提供丰富的空间。3D Cu 电极使用 1 mol/L NaPF₆-乙二醇二甲醚电解液,能稳定循环 400 次(1 mA·cm⁻²/1 mA·h·cm⁻²),平均 Coulomb 效率高达 99.4%;相比之下,使用 2D Cu 电极循环 270 次后出现短路;在对称电池中,3D Cu@Na 比 2D Cu@Na 具有更低的滞后电压(20 mV)和更长的循环寿命(1 000 h),这表明 3D 集流体设计能显著提升 Na 金属电池的循环稳定性。

Ni 具有高电导率,良好机械强度和优异耐腐蚀性能,也是一种良好的钠金属电池集流体材料。Xu

等采用简单快速的氢气泡动态模板(HBDT)电沉积法,在铜基底上生长了 1 种蜂窝状的三维多孔镍(3D Ni@Cu)集流体(图 2c)。电沉积镍纳米颗粒在铜基底上建造微室,促进钠均匀沉积,并且适应钠沉积的体积变化^[49]。3D Ni@Cu 电极使用 NaPF₆-乙二醇二甲醚电解液,在 1 mA·cm⁻²/0.5 mA·h·cm⁻²条件下表现出超过 220 次的稳定循环。

铜基和镍基集流体虽都具有良好的导电性,但成本高。与之相比,铝基集流体在成本和重量方面都具有优势,且不与钠形成合金,具有广阔的商业应用前景。Liu 等报道了多孔铝集流体(图 2d),其多孔结构能增加钠成核面积^[50]。多孔 Al 集流体使用 1 M NaPF₆-乙二醇二甲醚电解液,在 0.5 mA·cm⁻²和 0.25 mA·h·cm⁻²条件下,以低极化电压(14 mV)和高 Coulomb 效率(99.9%)稳定循环 1 000 h 以上;以预钠化 TiS₂ 为正极、多孔铝箔为负极组装的无负极全电池可以在 0.1 mA·cm⁻²电流密度下稳定循环 200 次,相比平面 Al 箔的电化学性能得到显著改善。此外,Tang 等采用简单的刻蚀方法将碱性氢氧化钠饱和和乙醇溶液刻蚀商业铝箔表面制备了三维铝纳米片阵列(Al NSARs),以实现快速和可逆的 Na 沉积/剥离^[51]。Al NSARs 的形貌如图 2e 所示,具有大几何比表面积和丰富空腔纳米阵列,能适应 Na 体积变化,有助于无枝晶形态的钠均匀沉积。Al NSARs 使用 1 M NaPF₆-乙二醇二甲醚电解液,在 2 mA·cm⁻²和 2 mA·h·cm⁻²条件下稳定循环 650 次,平均 Coulomb 效率为 100.0%;制备的 Al NSARs@Na|Na₃V₂(PO₄)₃ 全电池可以在 20 C 的高倍率下稳定运行 1 800 次,且容量基本保持不变。

1.1.2 三维碳基集流体骨架 与金属集流体相比,碳基材料具有超轻的质量、较大的比表面积和良好的化学稳定性^[52]。同时,碳基骨架的形态、结构、表面化学和空间分布可以灵活定制。因其易功能化和可控的结构特性,可以按不同尺寸呈现或制造成不同形式的碳基材料,如石墨烯、碳纳米管、碳纤维等,作为钠金属负极基底已被广泛研究,并表现出优异的电化学性能。Yan 等通过真空过滤结合硬模板法合成多孔还原氧化石墨烯(PRGO)薄膜(图 2f)^[53]。其亲钠性和柔性的石墨基底,在促进钠均匀成核的同时有效缓解电沉积 Na 的体积变化,形成了致密、无枝晶的 Na 沉积层。PRGO 基电极具有良好的循环性能,在 1 mA·cm⁻²和 1 mA·h·cm⁻²条件下,使用 1 mol/L NaPF₆-乙二醇二甲醚电解液,Coulomb 效率高达 99.5%左右,循环次数超过 800 次;在 1 mA·cm⁻²和

$1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下, $\text{Na}@\text{PRGO}$ 对称电池能稳定循环 1 000 h。此外, Yu 等通过 3D 打印技术制备具有特定排列孔隙的分层结构石墨烯晶格(GL)^[54]。电流密度模拟表明,弹性石墨烯晶格的孔边缘区域电流密度高度集中。因此, Na 倾向于沉积到孔隙结构内

部,抑制 Na 枝晶形成,在电流密度为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的情况下,使用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液, GL 电极在 500 次稳定循环(约 1 000 h)中表现出 99.84% 的高 Coulombic 效率。这为石墨烯基材料的多尺度结构设计提供了新思路。

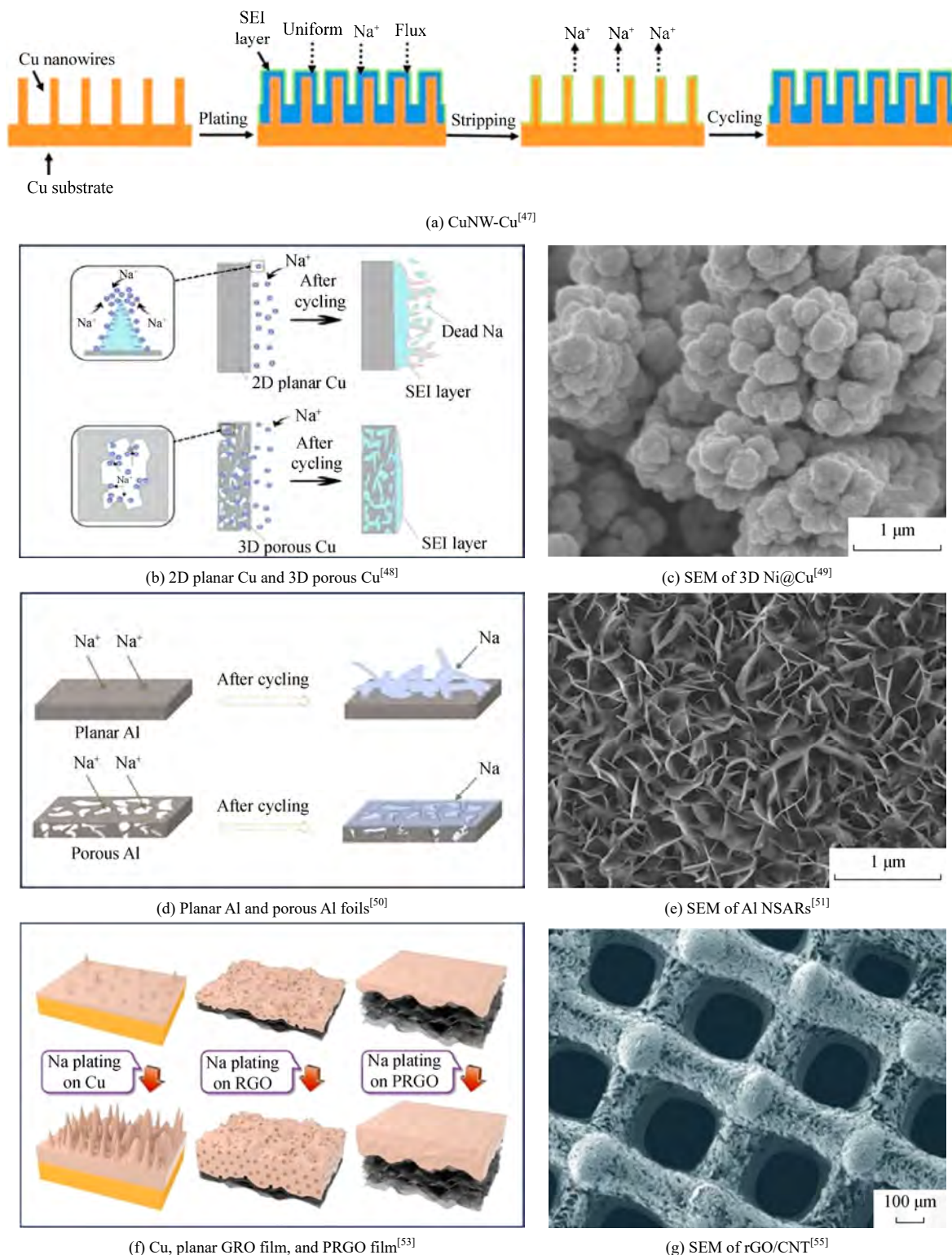


图 2 钠在不同三维结构集流体表面的沉积示意图

Fig. 2 Schematic diagram of sodium deposition in different three-dimensional current collectors

具有交错导电网络、大比表面积的碳纳米管,具有良好的力学性能。碳纳米管与石墨烯的复合可有效地抑制石墨烯的堆叠。Yan 等采用 3D 打印技术构建了人工还原氧化石墨烯/碳纳米管(rGO/CNT)微晶格气凝胶^[55],该气凝胶由有序的微通道、大比表面积和可调的微米多孔组成(图 2g),能改善电解液对纳米结构的渗透,促进电解液与基底的接触,提高了离子的输运速率,使 Na@rGO/CNT 电极具有较好的电化学性能。3D Na@rGO/CNT 与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @C-rGO 组装全电池,采用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液,在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,循环 100 圈后比容量为 $67.6\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

此外,碳纤维、碳纸或碳布也被开发为钠金属负极集流体。Sun 等通过静电纺丝设计一种梯度石墨化的三维碳纤维(CF)骨架(grad-CF)^[56]。梯度石墨化结构是由高石墨化 CF 的底层和低石墨化 CF 的顶层组成,Na 优先沉积在 grad-CF 底部,它可以引导 Na“自下而上”均匀沉积,从而降低枝晶刺穿隔膜,诱发短路的可能性。当 Na@grad-CF 负极与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)正极组装成全电池,使 1.0 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液,循环 500 次后,表现出 $73\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆容量和 0.13% 的低容量衰减速率。Zhang 等通过水热法合成了碳纤维纸(CFP)三维导电骨架^[57]。CFP 的高电导率和三维互连骨架结构为沉积 Na 提供了合适的空间,表现出高循环稳定性。CFP 电极使用 1 mol/L $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ -二乙二醇二甲醚电解液,在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下循环 100 次后,平均 Coulomb 效率高达 99.5%。Go 等通过简单的热处理工艺使碳布表面产生大量的纳米孔,极大的提高了金属钠与碳布的润湿性^[58]。Na/C 电极在电流密度 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下,能稳定循环 200 h,比纯钠电极表现出更优的循环稳定性。

1.2 掺杂/缺陷工程

三维集流体虽具有比表面积大、结构空间大等优势,但其与钠的亲和能力通常较差,容易形成钠团聚,导致不均匀的钠沉积和高成核过电势。为了提高集流体的亲钠性和润湿性,可以采用掺杂或引入缺陷的方法,来缓解基底亲钠能力差的问题。

1.2.1 掺杂 异质元素掺杂(如 O、N、S 等)是提高集流体亲钠性的常见手段。Bao 等构建了一种 N 掺杂石墨烯改性 3D 泡沫镍集流体(NG-NF)^[59],泡沫镍支架上的 N 掺杂石墨烯具有良好的导电性,可以调节电场均匀分布;N 掺杂位点具有良好的润湿性,且具有强的 Na^+ 结合能力,使 NG-NF 电极与电

解液之间具有高兼容性;三维微孔结构和大比表面积可以缓解钠的体积变化。NG-NF 电极协同利用这些优势,表现出无 Na 枝晶的沉积形态、低迟滞电压和良好的循环稳定性。使用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液,在 $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,NG-NF 电极稳定循环 800 次,Coulomb 效率高达 99.0%;在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下,也能稳定循环 200 次。如图 3a 所示,对称电池在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下表现出超低的极化电压(约为 11 mV)和长循环寿命(1 000 h);NG-NF@Na 复合电极与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 组装成全电池在 2 C 的电流密度下,能稳定循环 250 次。

此外,掺杂也能明显提升碳纳米管和碳纤维的亲钠性。Wang 等采用模板辅助法合成了一维(1D)N 掺杂空心碳纳米管(NCTs)材料^[60]。设计的 N 掺杂调整了碳纳米管表面的亲钠性,增强了电子/离子转移速度,能显著提升电化学性能。NCTs 电极使用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液,在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下能稳定循环 800 h,Coulomb 效率高达 98.5%,NCTs@Na 与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 组装成的全电池在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 100 次后,容量高达 $81.4\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Chu 等通过酸化处理获得氧掺杂碳纳米管框架(a-CNTs)钠沉积基底^[61],表现出优异的电化学性能。A-CNTs 使用 1 mol/L NaSO_3CF_3 -二乙二醇二甲醚电解液,在 $3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下能够实现钠稳定的沉积/剥离 1 000 次并且表现出 99.8% 的高 Coulomb 效率;对称电池在 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/8\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下,能稳定运行 300 h,高电流密度下表现出优异的循环稳定性。此外,Liu 等通过静电纺丝法成功合成了三维氮掺杂碳纤维(NCF)网络。密度泛函理论(DFT)计算表明,钠与 NCF 的结合能为(-0.83 eV),比单碳(-0.48 eV)大很多^[62],表明氮掺杂可以显著降低钠成核能垒。NCF 使用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液,在 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下能稳定循环 3 500 h,平均 Coulomb 效率为 99.9%。

生物质碳材料因其结构多样、环境友好和经济价值可观而受到研究者的广泛关注。采用电负性强的原子掺杂生物质碳,能增加其表面极性,促进钠吸附。Cui 等以水溶性淀粉为原料通过模板法制备了一种比表面积高、多孔结构的 3D 氧掺杂碳泡沫材料(OCF)^[63]。OCF 材料具有大比表面积($1\,088.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、丰富网状微孔和介孔结构,为金属钠沉积提供了充足空间。电负性较强的 O 原子增加了 OCF 材料的

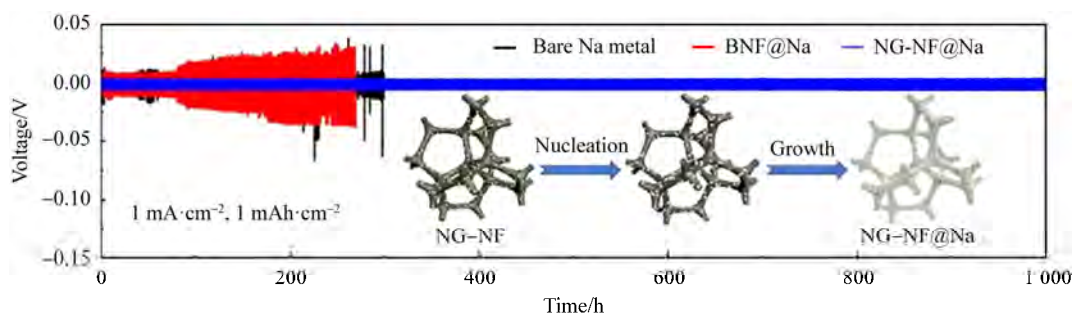
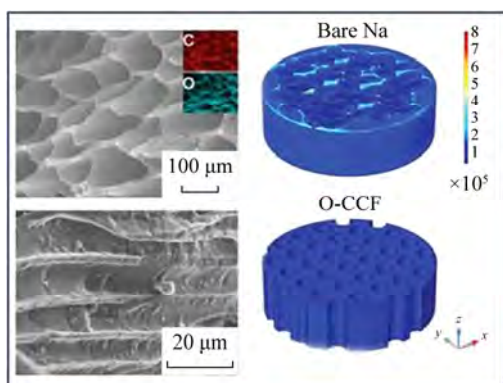
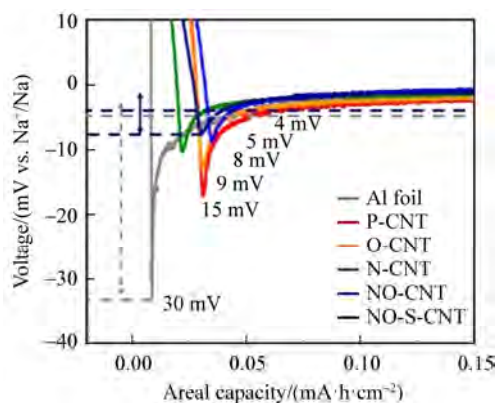
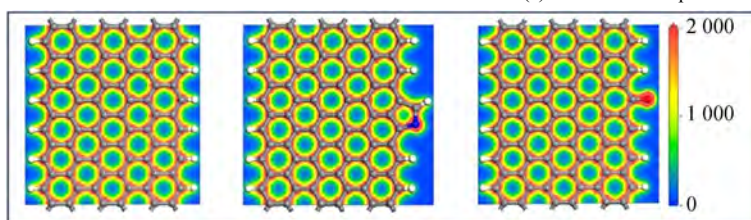
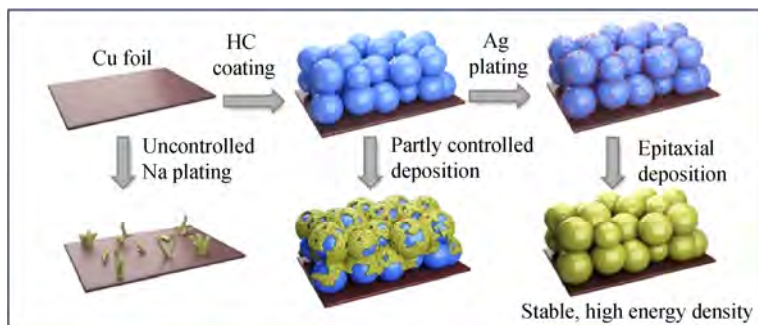
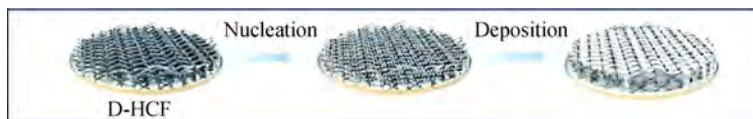
(a) Symmetric cell of NG-NF@Na^[59](b) SEM and electric field distribution of O-CCF^[64](c) Nucleation overpotential^[65](d) Charge density: graphene, pyrrolic N and DGCf^[66](e) Cu foil, HC and HC-Ag^[73](f) D-HCF and planar Cu^[74]

图 3 (a) NG-NF@Na 对称电池, (b) O-CCF 的 SEM 和电场分布, (c) 成核过电势, (d) 电荷密度, Na 成核示意图, (e) Cu 箔、HC 和 HC-Ag, (f) D-HCF

Fig. 3 (a) Symmetric cell of NG-NF@Na, (b) SEM and electric field distribution of O-CCF, (c) Nucleation overpotential, (d) Charge density, schematic illustration of the Na deposition on, (e) Cu foil, HC and HC-Ag skeletons, (f) D-HCF

极性, 使其表现出更好的亲钠性, 有利于金属钠均匀致密沉积。当电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 面容量为

$1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, OCF 电极采用 $0.01 \text{ mol/L NaTFSI} + 1.0 \text{ M CF}_3\text{NaO}_3\text{S}$ 二乙二醇二甲醚电解液, 能稳定循环

2 500 次, Coulomb 效率高达 99.8%; $\text{Na}@\text{OCF}||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 全电池在 1 C 倍率下循环 150 次, 表现出高容量保持率(97.5%)。Li 等以生物质废椰子衣为原料制备了一种三维管状结构的含氧碳化椰子框架(O-CCF)^[64]。O-CCF 独特的三维结构和亲钠的氧官能团促使 Na^+ 在电极表面均匀扩散, 诱导钠均匀沉积(图 3b), O-CCF 电极在高电流密度下具有超长的循环稳定性, 使用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液, 在 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $10 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下可稳定循环 1 000 次, Coulomb 效率为 99.6%。

此外, 研究者发现在碳纳米管/碳纤维引入杂原子共掺杂, 可以协同提高其储钠性能。Park 等比较了纯碳纳米管(P-CNTs), 氧、氮和氮/氧共掺杂功能化碳纳米管(O-CNTs、N-CNTs 和 NO-CNTs), 以及氮/氧共掺杂固体碳纳米管(NO-S-CNTs)对金属钠成核/生长的影响^[65]。氧或氮官能团会影响金属钠成核过电位, 如图 3c 所示, P-CNTs 的成核过电位值从约 18 mV 分别降低到约 9 mV (O-CNTs)和 8 mV (N-CNTs)。氮和氧双杂原子的作用较强, NO-CNTs 和 NO-S-CNTs 的成核过电位为 5 mV 和 4 mV 左右, 表明氮和氧官能团对金属钠成核有协同作用。此外, 氮氧双杂原子功能化碳纳米管表现出高金属钠存储性能, $\text{Na}/\text{NO-S-CNT}/\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 全电池, 使用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液呈现 $214.7 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高能量密度和 $4\,219.2 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 功率密度。Zheng 等提出了一种氮氧共掺杂石墨化碳纤维(DGCF)基体^[66]。第一性原理计算表明, 氮和氧的掺杂可以增强 DGCF 的表面电负性, 促进 Na 金属在石墨化碳纤维主体上均匀分布, 诱导钠金属均匀成核(图 3d)。DGCF 电极使用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液可以在电流密度 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和高面容量 $12.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下循环, Coulomb 效率高达 99.8%; DGCF@Na 对称电池在 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下能稳定循环 1 200 h。另外, 掺杂碳纤维与良好亲钠材料复合, 也能协同提升电池性能。Zhang 等采用静电纺丝法制备 N 掺杂碳纤维和 MoS_2 组成的 3D 框架^[67]。具有强亲钠性的 2H- MoS_2 和 N 掺杂可以降低钠沉积过电位, 1T- MoS_2 能促进 Na^+ 反应动力学和 Na^+ 扩散行为, 使高负载的 Na 可以均匀沉积在 MoS_2/NCF 骨架表面。采用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液, 在电流密度 $8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和面容量 $4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, MoS_2/NCF 能实现稳定钠沉积/剥离达 3 000 次, Coulomb 效率为 99.6%; 对称电池在 $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下能稳定

循环 3 000 次, 并表现出 30 mV 的低极化电压。

受单原子掺杂的启发, 引入官能团也能提升亲钠性, 碳纳米管或碳纤维与携带亲钠官能团的材料复合能诱导钠均匀沉积。He 等报道了一种纤维羟基化 MXene/碳纳米管($\text{h-Ti}_3\text{C}_2/\text{CNTs}$)复合材料^[68]。 $\text{h-Ti}_3\text{C}_2$ 含有丰富的 $-\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$ 亲钠官能团, 在诱导 Na 均质成核中起着重要作用; CNTs 提供了较高的抗拉强度和成膜性。 $\text{h-Ti}_3\text{C}_2/\text{CNTs}$ 电极表现出快速的离子/电子传递动力学、良好的导热性和优异的力学性能。使用 1 mol/L NaCF_3SO_3 -二乙二醇二甲醚电解液, 在 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下, 循环 1 000 次后表现出 99.2% 平均 Coulomb 效率; $\text{h-Ti}_3\text{C}_2/\text{CNTs}/\text{Na}$ 对称电池在 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下的循环寿命超过 4 000 h, 这表明亲钠官能团可以有效调节金属钠成核, 抑制钠枝晶生长。类似地, Wang 等采用 3D 打印技术制备了人工三维(3D)分层多孔 $\text{V}_2\text{CT}_x/\text{rGO-CNT}$ 微导电网格气凝胶^[69]。 V_2CT_x 具有丰富 $-\text{O}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$ 亲钠官能团和较好的离子电导率; 3D 打印多孔结构能促进电解液渗透, 确保电解液与活性物质的紧密接触, 提高了离子传输速率。合成的 $\text{V}_2\text{CT}_x/\text{rGO-CNT}$ 微导电网格气凝胶电极使用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液, 可以在 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $10 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下稳定循环 3 000 h 以上, 平均 Coulomb 效率 99.5%; 即使在 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $50 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高电流密度和高面容量下该电极也能达到超过 900 h 的长循环寿命; 由 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C-rGO}(\text{NVP}@\text{C-rGO})$ 正极和 $\text{Na}@\text{V}_2\text{CT}_x/\text{rGO-CNT}$ 负极组装的全电池在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 可表现出 $86.27 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆容量。

1.2.2 缺陷工程 碳材料的拓扑缺陷、边缘缺陷和杂原子可以作为钠沉积的活性位点, 其缺陷与加工温度关联度大。较高的温度会形成良好的石墨结构, sp^2 结构域更大, 并具有密集的碳结构; 而较低加热温度会导致碳结构非晶化, 由不完美的六角形碳环组成, 没有长程有序, 局部电子和表面结构被调整, 其不饱和键能促进与 Na 原子的强相互作用, 从而作为 Na 沉积的活性位点^[70]。Yoon 等采用微衍生纤维素在 800 °C 或 2 400 °C 加热制备了具有不同缺陷密度的大孔催化碳纳米模板(MC-CNT-800 和 MC-CNT-2400)^[71]。MC-CNT-800 在恒流充放电测试中表现出约为 7 mV 的低过电位。然而, MC-CNT-2400 和铝箔的过电位分别达到 9 mV 和 25 mV 左右, 这归因于 MC-CNT-800 样品具有大量

拓扑缺陷、边缘缺陷和杂原子为钠沉积提供丰富的活性位点。此外, Xu 等以木质素为原料, 通过静电纺丝法和一步低温退火(700 °C)制备了具有缺陷丰富、孔隙可忽略的 3D 碳骨架(L700)^[72]。碳结构缺陷可以促进与 Na⁺的相互作用, 增强碳骨架的亲钠性。采用 NaCF₃SO₃-二乙二醇二甲醚电解液可以调节离子电导率, 增加电解液体系的最低未占据分子轨道(LUMO)能级, 这都有助于抑制循环过程中枝晶形成。在电流密度 1 mA·cm⁻²和面容量 2 mA·h·cm⁻²的条件下, L700 电极表现出稳定的钠沉积/剥离现象, 稳定循环 1 200 h 后的 Coulomb 效率为 99.9%左右。

结合杂原子和缺陷的优势, Qiu 等通过电沉积法, 制备了 Ag 纳米颗粒电镀/嵌入硬碳(Ag-HC)的亲钠骨架(图 3e)^[73]。HC 固有的杂原子和缺陷具有亲钠性, 有利于 Na 成核。在 HC 上涂覆与钠金属兼容性良好的银纳米颗粒, 调节 Na 金属的均匀外延沉积。通过低温透射电子显微镜发现, 在 HC-Ag 表面存在沿(110)晶面定向附着的多晶钠金属生长。与大块钠相比, 多晶钠金属膜能显著改善钠沉积/剥离的可逆性和动力学, 无钠枝晶形成, 并表现出良好的循环稳定性。Zheng 等报道了杂原子(N、S)掺杂富含丰富缺陷的中空碳纤维(D-HCF)集流体(图 3f)^[74]。D-HCF 上丰富的亲钠 N、S 官能团和微/介孔提供了充足的活性位点, 有助于降低成核过电位。D-HCF 高比表面积(约 1052 m²·g⁻¹)和丰富的缺陷, 协同降低局部电流密度, 控制电解液/电极界面的离子通量, 诱导钠均匀沉积。D-HCF 电极在 1.0 mA·cm⁻²下实现了高可逆的钠沉积/剥离, 在 600 次循环中表现出 99.52%的平均 Coulomb 效率; Na@D-HCF 负极与 Na₃V₂(PO₄)₃ 正极组装成全电池, 表现出优异的倍率性能(5 C 下放电容量达 102 mA·h·g⁻¹), 进一步证实了杂原子和缺陷的优势。此外, Mubarak 等采用同轴静电纺丝法制备具有丰富缺陷和氮官能团的空心、介孔碳纳米纤维(HpCNFs)材料^[75]。HpCNF 结构中富含缺陷和氮杂原子, 能诱导碳基底表面从疏钠性转变为亲钠性, 实现 Na 均匀沉积。同时, 空心、介孔碳纳米纤维具有大的表面积, 使局部电场得到有效扩散, 从而抑制钠枝晶的形成。Na@HpCNF 对称电池使用 1 M NaCF₃SO₃-二乙二醇二甲醚电解液, 在 5 mA·cm⁻²和 5 mA·h·cm⁻²条件下保持超过 1 000 h 的稳定循环; 与 Na₃V₂(PO₄)₂F₃ 正极配对的全电池, 在 1 C 条件下循环 500 圈和 4 C 条件下循环 200 圈后, 分别表现出 115 和 93 mA·h·g⁻¹的高可逆比容量。

1.3 晶种引入

掺杂或缺陷可以增加基底的亲钠性和润湿性。然而, 也可能破坏材料的石墨化度和电导率, 导致高的界面阻抗和极化^[76]。在基底材料引入亲钠晶种(如纳米粒子、单原子等), 可以在不破坏基底原有特性的情况下, 让基底具有更高的亲钠性、润湿性, 从而使钠在特定的位置成核, 形成可控的形态^[77]。Au 具有良好的导电率和亲钠性, 采用化学气相沉积技术, 利用气态或蒸汽态物质在气固界面上发生反应生成固态沉积物, 是在基底引入晶种的一种有效方式。Yang 等采用化学气相沉积法溅射金纳米颗粒(Au-NPs)在互连的碳纳米管改性碳布(CNT/CC)上形成 Au-CNT/CC 集流体^[78]。碳纳米管比表面积大, 可以提高碳布的电导率, 增加 Na 金属的成核面积。Au-NPs 与 Na 具有很强的亲和力, 有助于 Na 金属均匀成核和沉积。COMSOL 多物理有限元模拟表明, Au NPs 改性 Au-CNT/CC 的表面电流密度比 Cu 和 CNT/CC 明显降低且分布均匀(图 4a)。Au-CNT/CC 电极使用 1 mol/L NaPF₆-二乙二醇二甲醚电解液, 具有较低的成核过电位(2.2 mV), 在 1 mA·cm⁻²/2 mA·h·cm⁻²下能稳定循环 1 600 h; 且在 5 mA·cm⁻²高电流密度和 2 mA·h·cm⁻²面容量下, 表现出 800 h 的超高循环稳定性; 制备的 Na@Au-CNT/CC||NVP@C 柔性电池具有良好的柔韧性和电化学性能。磁控溅射技术相比于化学气相沉积具有沉积速度快, 基材升温低的特点。Wu 等采用磁控溅射制备了梯度厚度的金纳米颗粒三维碳泡沫(3D Au/CF)^[79]。DFT 计算了钠与石墨烯、Au 以及 Na-Au 合金的亲钠度, 结果表明 Au 和 Au-Na 合金比石墨烯更有利于吸附 Na, 因而多孔 3D Au/CF 基底具有亲钠性(图 4b)。钠优先沉积在富金底面, 在“自底向上生长”模式下, 钠沉积在远离隔膜的底部, 有利于提高循环寿命。3D Au/CF 电极使用 1 mol/L NaCF₃SO₃-二乙二醇二甲醚电解液, 在 1 mA·cm⁻²/1 mA·h·cm⁻²的条件下稳定循环 300 次, 表现出 99.9%的高 Coulomb 效率; Na@Au/CF 对称电池在 2 mA·cm⁻²/1 mA·h·cm⁻²的条件下, 具有 20 mV 的低过电位, 并稳定工作 1 000 h; Na@Au/CF 负极与 NVPF 正极组装成的全电池在 2 C 电流密度下, 稳定循环 500 次后的比容量为 102.1 mA·h·g⁻¹, 容量保持率为 91%。相比于化学气相沉积和磁控溅射技术, 3D 打印技术的生产效率更高, 成本更低。Wang 等采用 3D 打印技术制备了三维分级多孔结构 Au/rGO 微网格气凝胶^[80]。第一性原理分子动力学(AIMD)计算表

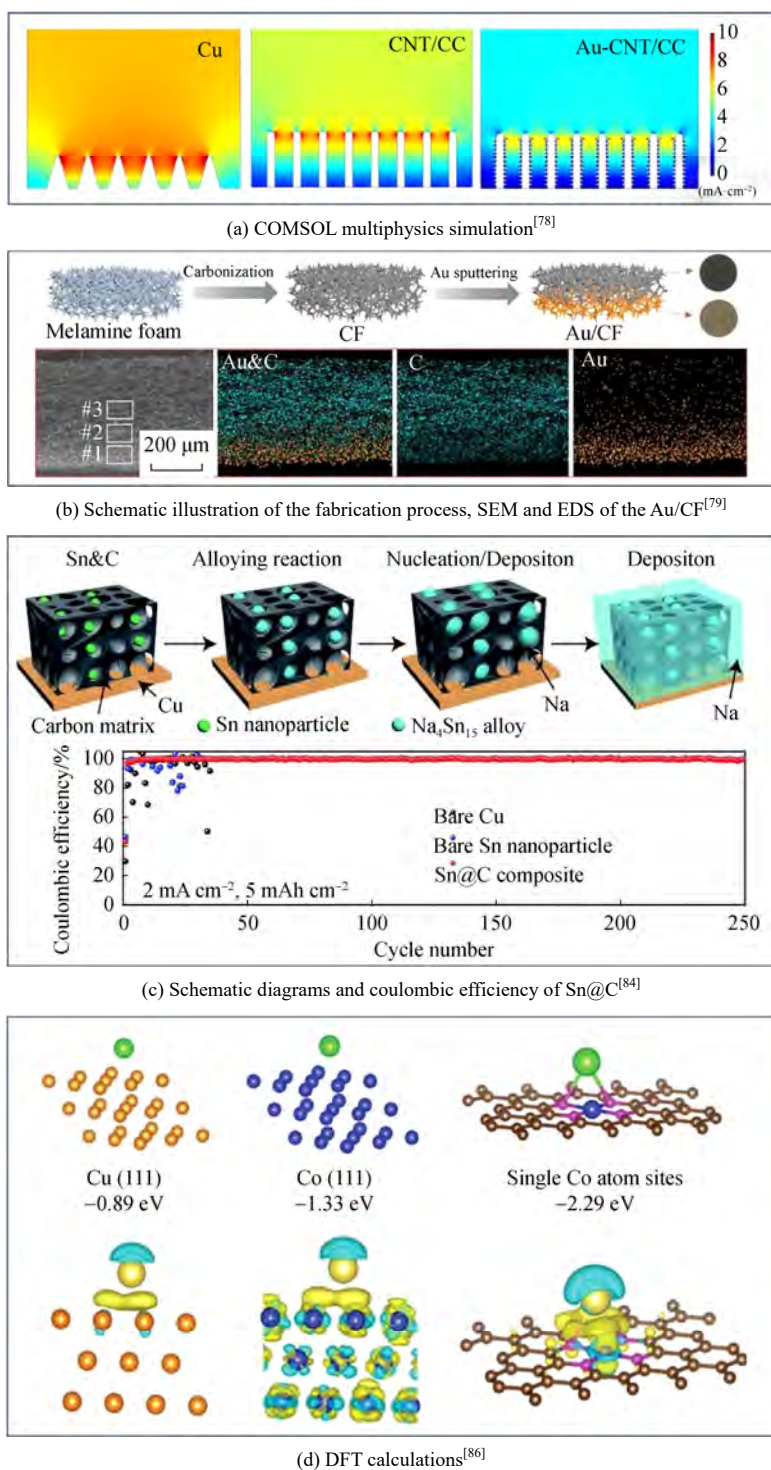


图 4 (a) Cu、CNT/CC 和 Au-CNT/CC 表面的电荷密度分布, (b) Au/CF 的制备示意图, SEM 照片和 EDS 能谱, (c) Sn@C 的钠成核示意图和 Coulomb 效率, (d) Cu(111), Co(111)和 Co 单原子的 DFT 计算

Fig. 4 (a) The current density distribution of the Cu, CNT/CC and Au-CNT/CC, (b) schematic illustration of the fabrication process, SEM and EDS of the Au/CF, (c) schematic illustration of Na deposition and coulombic efficiency on the Sn@C, (d) DFT calculations of Cu(111), Co(111) and single Co atom

明 Na 在 Au 上有很高的扩散特性, 在 10 ps 后即能和 Au 形成 Na_2Au 合金, 可以有效引导钠金属均匀沉积。Na@Au/rGO 负极使用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液, 能够在 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$

条件下稳定循环 1200 小时; 在 $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大容量下, 也能稳定循环 200 h。

同样, 贵金属 Ag 化学性质稳定, 也能诱导钠均匀沉积。Wang 等以纳米纤维素和银纳米线为原料

设计了一种亲钠、轻薄(2 μm)、柔性相互渗透的银纳米纸(AgNP)^[81]。柔性纳米纤维素支撑银纳米线, 保持柔性 AgNP 电极结构的完整性。高导电($0.6 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, $8200 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和亲钠的银纳米线, 使钠均匀致密沉积在 AgNP 电极表面, 此外, 柔性的银纳米纸可以减轻钠在反复沉积/剥离过程中的结构应变。AgNP 电极使用 $1.5 \text{ mol/L NaSO}_3\text{CF}_3$ -二乙二醇二甲醚电解液, 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下, 能实现钠稳定沉积/剥离 800 h, 并无明显的钠枝晶形成。Tian 等结合等离子体增强化学气相沉积(PECVD)和磁控溅射法, 溅射银纳米颗粒到垂直石墨烯修饰的碳布基底(Ag/VG-CC)^[82]。Ag/VG-CC 电极使用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液, 在 $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下能稳定循环 2000 次, 并保持 99.86% 的高 Coulomb 效率。

除了 Ag、Au 等贵金属具有亲钠性外, Fe、Sn、Co、Zn 与钠金属也具有强的结合力。将亲钠纳米粒子嵌入碳基材料中, 能很好的提高基底与钠的结合能。Lee 等通过在具有开放通道结构的碳化嵌段共聚物颗粒上原位形成碳壳包覆的 Fe 纳米粒子, 制备了三维分层多孔纳米结构的碳壳涂层铁纳米颗粒(PC-CFe)^[83]。DFT 计算结果表明, 均匀分布的 PC-CFe 通过增强与 Na 结合能(-2.54 eV), 诱导 Na 金属均匀沉积。PC-CFe 电极使用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}/10 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下能够稳定循环 1000 h, Coulomb 效率高达 99.6%, 表明 PC-CFe 电极在大电流密度下具有优异的循环稳定性。Wang 等成功合成了一种 Sn 纳米颗粒均匀嵌入导电多孔碳网络的复合材料(Sn@C)^[84]。如图 4c 所示, Sn NPs 与 Na 之间的合金反应为 Na 沉积提供了优先成核位点, 降低了 Na 成核能垒。Sn@C 复合电极使用 1 mol/L NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液, 在 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}/5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下, 具有 99.3% 的高 Coulomb 效率和超过 1250 h 的超长钠沉积/剥离寿命。此外, Xie 等以钴基金属有机框架(Co-MOFs)作为前驱体, 设计了一种嵌入 Co 纳米颗粒的多孔氮掺杂碳菱形十二面体(CoNC)^[85]。Co 与周围 N 的配位可以有效调节局部电子分布, DFT 计算证明 Co 原子和 N 原子之间的协同作用增加了亲钠性, 高度分散的 CoN 位点使钠离子在碳菱形十二面体的封闭空间中优先均匀吸附成核, 没有形成枝晶。CoNC@Na 电极使用 1 mol/L NaClO_4 聚碳酸酯+5%氟代碳酸乙烯酯电解液, 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}/1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下, 表现出低于 20 mV 的极化电

压, 并稳定循环超 1200 h。

此外, 有研究表明, Co 单原子比 Co 纳米粒子具有更强的亲钠性。Li 等制备了 Co 单原子均匀修饰的多孔氮掺杂碳多面体(CoSA@NC)基底^[86]。DFT 计算结果(图 4d)表明, Co 单原子的钠离子吸附能(-2.29 eV)比 Co 纳米粒子(-1.33 eV)更小, 更容易诱导钠均匀沉积。CoSA@NC 电极使用 $0.01 \text{ M NaTFSI} + 1 \text{ mol/L NaOTf}$ -二乙二醇二甲醚电解液, 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}/1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下能稳定循环 850 次, 且具有 99.95% 的高 Coulomb 效率, 这归因于单个原子可以最大限度地提高原子的利用效率, 并提供丰富的活性位点。受此启发, Li 等设计了一种内壁富含 Zn 单原子的空心碳纳米管(Zn_{SA}-HCNT)。通过原位透射电子显微镜发现, 钠优先沉积在空腔内, 然后进入内部交联网络, 在钠沉积和剥离后, 碳纳米管保持其原有的形态^[87]。这表明内壁富集的 Zn 单原子提供了丰富的亲钠位点; 管壁充足的孔隙允许钠离子通过、扩散和填充, 有助于缓解管壁结构应力。Zn_{SA}-HCNT 电极使用 1 M NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高电流密度和 $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面容量下能稳定循环 600 次, 并且 Coulomb 效率保持在 99.87% 以上。Na@Zn_{SA}-HCNT 对称电池可以在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下循环超 600 h。此外, 金属 Mg 和氧化物 Fe₂O₃^[88] 也表现出亲钠性。

1.4 缓冲层修饰

三维集流体高比表面积可以有效减少局部电流密度, 提高钠金属循环稳定性。然而, 在钠反复的沉积/剥离过程中, 高的表面积会导致钠和电解液的过度消耗和 Coulomb 效率降低。为此, 对集流体表面进行缓冲层修饰很有必要, 通过非金属元素与钠的转化反应以及金属元素与钠的合金化反应形成缓冲层, 不仅可以提高钠离子电导率, 而且可以增加钠沉积的活性面积, 提高循环寿命^[89]。Zhu 等采用原位转换的方式在铜集流体表面将 CuP₂ 原位转化为 Cu 和 Na₃P 混合离子/电子传导界面(MIECI)缓冲层^[90]。MIECI 缓冲层中的 Na₃P 相有利于 Na⁺ 传导, 使 Na⁺ 通量均匀化。CuP₂ 电极使用 1 M NaPF_6 -二乙二醇二甲醚电解液, 在 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下, 循环 420 次, 其 Coulomb 效率高达 99.71%; CuP₂@Na 对称电池在 $2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 稳定循环 1200 h (300 次循环), 放电深度为 33.33%。此外, 金属元素(如 Bi、Sb、Sn、Au 等)也能与钠发生合金化反应, 降低钠沉积的成核能垒。Zhang 等制备了铋纳米颗

粒(Bi NPs)(Bi/CNs)嵌入二维碳纳米片复合材料作为钠成核缓冲层,调节钠的成核行为^[91]。嵌入的 Bi NPs 可以原位形成“亲钠” Na_3Bi 合金(图 5a),这可以有效降低钠金属沉积的成核能垒,使钠金属电池具有高的 Coulomb 效率和长稳定循环寿命。Bi/CNs@Cu 电极使用 1.0 mol/L NaPF_6 碳酸乙烯酯/聚碳酸酯+5%氟代碳酸乙烯酯电解液,在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度和 $3\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高面积容量下可以连续循环 7 700 h (1287 圈),平均 Coulomb 效率为 99.92%; Na@Bi/CNs 对称电池在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和

$1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下能稳定沉积/剥离钠 4 000 h。Wang 等制备了一种核壳结构的 C@Sb 纳米颗粒(NPs)组成的成核缓冲层(图 5b)^[92]。 C@Sb@Cu 电极在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $4\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下实现稳定钠沉积/剥离达 6 000 h,平均 Coulombic 效率为 99.7%。

此外,具有良好亲钠性和经济效应的 Sn,在参与构建缓冲层方面被研究者广泛报道。Wang 等构筑了由高度分散 Sn 纳米颗粒嵌入的多层石墨碳片组成的 2D 框架(Sn/C)作为成核缓冲层(图 5c)^[93]。嵌入的 Sn 纳米颗粒能够通过原位形成的“亲钠”Na-Sn

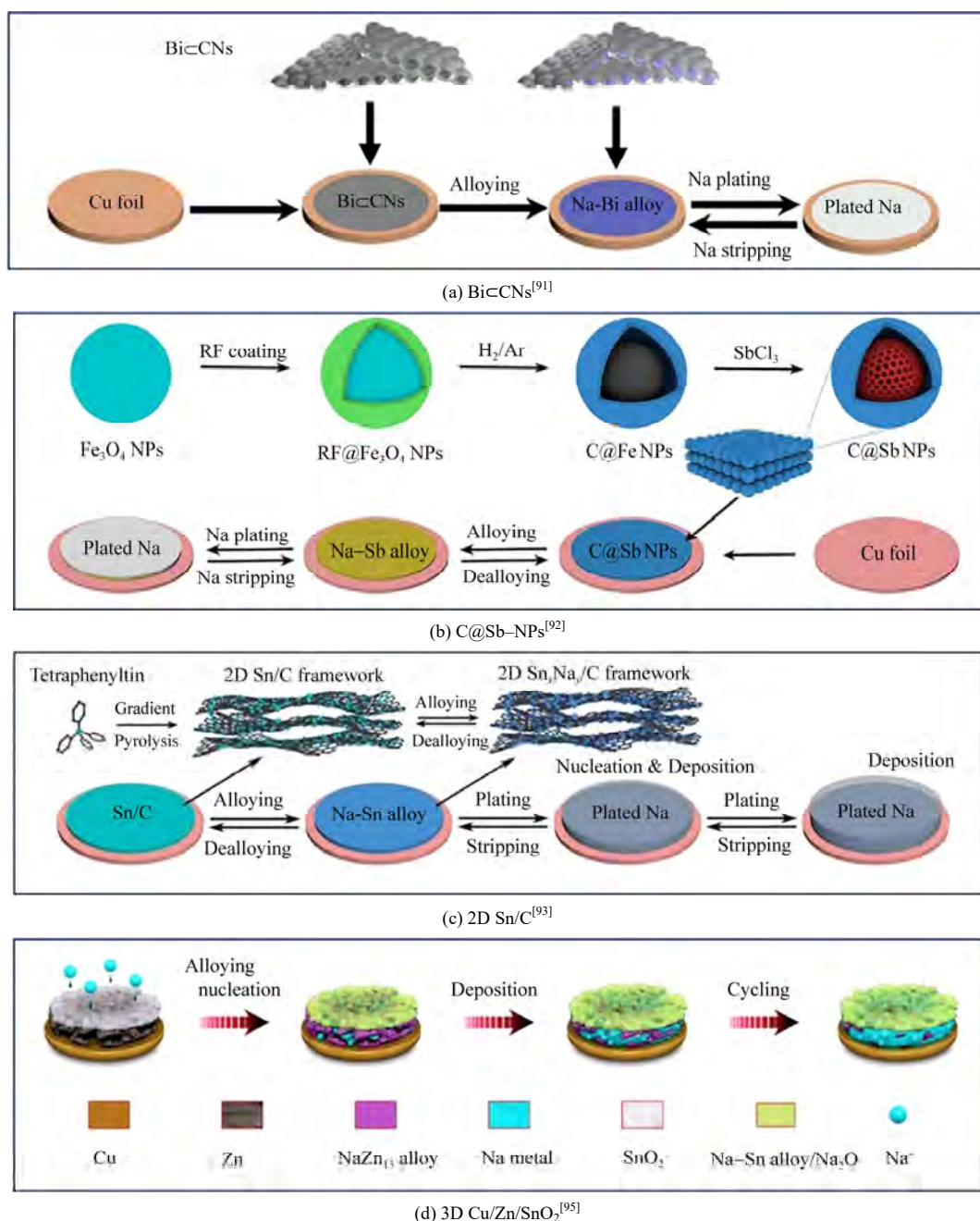


图 5 钠在不同集流体上沉积/剥离示意图

Fig. 5 Schematic diagram of sodium plating/stripping on different current collectors

合金降低成核能垒。2D 碳网络框架可以缓解 Na-Sn 合金引起的体积膨胀。这 2 种优势协同作用赋予了电池优异的循环性能。Sn/C@Cu 电极使用 1.0 mol/L NaSO₃CF₃-二乙二醇二甲醚电解液, 在电流密度 1 mA·cm⁻² 和 1 mA·h·cm⁻² 条件下能稳定循环 3 077 h, Coulomb 效率高达 99.75%。对称电池在 1 mA·cm⁻² 和 1 mA·h·cm⁻² 条件下可以实现 4 080 h 稳定循环, 这表明成核缓冲层能有效控制钠的成核和沉积。Chen 等通过简单的化学镀锡方法在商用铜箔上构建了 Cu₆Sn₅ 合金层, Sn 负责降低 Na 的成核势垒, 非活性 Cu 作为缓冲介质, 防止 Cu₆Sn₅ 合金层剥落^[94]。Cu₆Sn₅@Cu 电极使用 1 mol/L NaPF₆-二乙二醇二甲醚电解液, 在电流密度 5 mA·cm⁻², 面容量 1 mA·h·cm⁻² 的条件下能稳定循环 2 000 圈, Coulomb 效率为 99.84%; 与 FeS₂ 组装成全电池, 可以稳定运行 1 500 次循环, 容量保持率为 95%。

Chen 等采用磁控溅射的方式在铜基底上引入 SnO₂ 表面层修饰的多孔亲钠 Zn 金属集流体(图 5d)^[95]。通过 Zn 与 Na⁺ 的合金反应以及 SnO₂ 与 Na⁺ 的转化反应, 原位引入具有高 Na⁺ 扩散速率、稳定的氧化钠表面层修饰的钠锌合金。DFT 计算解释了金属钠在基底的沉积行为。电化学性能结果表明, Cu/Zn/SnO₂@Na 使用 1 mol/L NaPF₆-二乙二醇二甲醚电解液, 其对称电池具有极低的成核过电位 (0 mV) 和超过 1 000 h 的稳定循环性能, 即使在 5 mA·cm⁻² 的高电流密度和 5 mA·h·cm⁻² 的面容量下也可以稳定循环 700 h。此外, 由有机-无机复合缓冲层也能有效提高钠的均匀成核和扩散。Chen 等采用简单的涂覆技术将聚偏氟乙烯(PVDF)和 Sn 纳米颗粒组成的人工缓冲层构建在铜集流体上 (PSN@Cu)^[96]。柔性 PVDF 基质可以适应界面波动, 并具有抵抗潜在枝晶生长的高机械模量, 而亲钠 Sn 纳米颗粒可以提供足够的离子电导率。PSN@Cu 电极使用 1.0 mol/L NaPF₆-二乙二醇二甲醚电解液, 在

1 mA·cm⁻²/1 mA·h·cm⁻² 条件下, 对称电池稳定循环 2 300 h, 比铜集流体(约 220 h)高 10 倍以上。

另外, Hu 等比较了不同金属纳米颗粒在聚合物电解质(PE)中的钠沉积/剥离性能^[97]。通过热蒸发和电化学溅射法将 Al、Sn、In、Au 纳米颗粒沉积在 Cu 箔上合成 M-np@Cu(M-np, M=Al, Sn, In 和 Au)。其中, Au-np@Cu 基底为钠的沉积提供了丰富的成核/生长位点。Au-np@Cu 在前 10 次循环中表现出 99.8% 的 Coulomb 效率, 远高于 Al-np@Cu(40.2%)、Sn-np@Cu(60.1%)、In-np@Cu(76.3%) 和 纯铜 (50.1%), 表明 Au 纳米颗粒有助于稳定钠沉积/剥离。基于此, Tang 等采用磁控溅射的方式在 Cu 基底上溅射一层亲钠超薄金层(Cu@Au)^[98], 在钠沉积/剥离过程中引入与钠结合能力强的 Au-Na 合金缓冲层, 大大增加了 Na 沉积的成核位点, 最终导致 Na 均匀致密沉积。Cu@Au 电极在电流密度 2.0 mA·cm⁻²/1.0 mA·h·cm⁻² 时可以稳定循环 300 次, 平均 Coulombic 效率为 99.8%。Cu@Au 负极与预钠化的 FeS₂ 组成全电池, 表现出极佳的循环稳定性。

2 总结与展望

钠金属资源丰富、成本低、理论比容量高和还原电势低, 被认为是钠电池最有潜力的负极材料之一。然而, 高度活跃的钠金属负极在反复的充放电过程中易发生无限的体积膨胀和不可控的枝晶生长, 导致 Coulombic 效率低、循环稳定性差等问题, 严重阻碍其实际应用。金属钠负极集流体改性研究策略可以显著改善钠沉积行为、抑制钠枝晶生长, 推动钠金属电池实际化应用。本文讨论了钠金属负极目前存在的主要问题, 总结了近年来针对电沉积钠金属负极集流体改性的策略, 包括三维集流体设计, 掺杂、缺陷工程, 晶种引入和缓冲层修饰(图 6)。这些功能性集流体的设计, 显著提升了钠金属电池的电化学性能。然而, 在实际应用中, 制

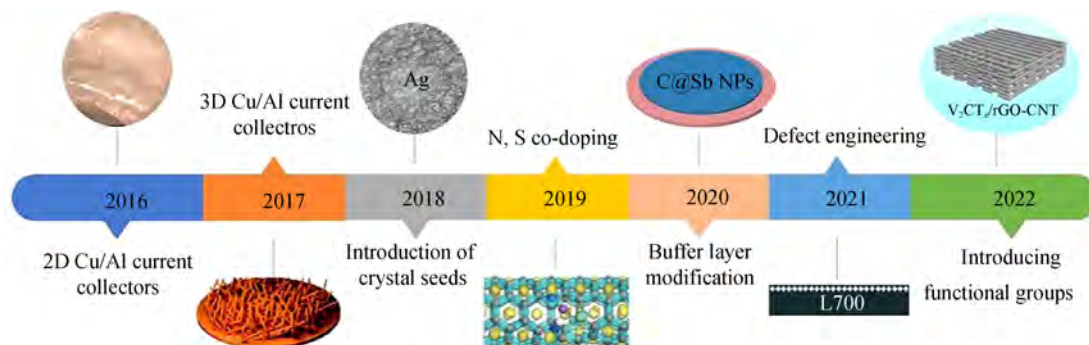


图 6 钠金属集流体改性进展

Fig. 6 Progress in modification of current collectors for sodium metal batteries

备循环寿命长、安全且性能稳定的钠金属负极仍具有挑战。在此，我们对钠金属负极未来发展提出以下展望。

1) 探索钠枝晶形成和生长机制。目前，多种集流体骨架改性策略对抑制钠枝晶生长发挥积极作用。然而，钠枝晶形成和生长机理仍未得到充分阐释，未来需加强相关理论研究，结合原位/非原位表征技术进一步深入分析，揭示钠金属电池负极/电解液/正极的界面与钠枝晶形成和生长机理的潜在联系，以便探索更适合的集流体材料应用于钠金属电池中。

2) 开发集流体简易改性方法。尽管已报道的多种集流体改性方法有利于引导钠成核，但大部分的制备方法比较复杂，仍需要开发简单、适合大规模制备的集流体改性方法，从而实现实际应用。

3) 探索高电压电解液。目前，钠金属电池使用的电解液大多为醚类电解液，高电压稳定性不理想，容易挥发，不能很好的匹配高电压正极材料。因此，未来开发匹配高电压钠金属电池的电解液很有必要，如酯类电解液或固态电解质。

4) 失效分析和保护。钠金属电池使用过程中的存在一定安全隐患，如钠枝晶刺穿隔膜导致短路，甚至起火爆炸，要深入分析电池的失效机理。同时，合理设计钠金属电池安全保护方案。目前对钠金属负极失效和保护的研究较少，有待进一步深入研究。

参考文献:

- [1] CAO W Z, LI Q, YU X Q, et al. Controlling Li deposition below the interface[J]. eScience, 2022, 2(1): 47–78.
- [2] CHEN A L, SHANG N, OUYANG Y, et al. Electroactive polymeric nanofibrous composite to drive *in situ* construction of lithiophilic SEI for stable lithium metal anodes[J]. eScience, 2022, 2(2): 192–200.
- [3] LEE B, PAEK E, MITLIN D, et al. Sodium metal anodes: emerging solutions to dendrite growth[J]. Chem Rev, 2019, 119(8): 5416–5460.
- [4] 方自力, 李蓉, 刘志宽, 等. 锂离子电池硅氧负极预锂化研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(1): 248–259.
FANG Zili, LI Rong, LIU Zhikuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(1): 248–259.
- [5] 于文华, 赵刘洋, 王艳艳, 等. 锂离子电池富锂锰基正极材料面临的挑战及解决方案[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(11): 3040–3060.
YU Wenhua, ZHAO Liuyang, WANG Yanyan, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(11): 3040–3060.
- [6] JIANG G X, LI F, WANG H P, et al. Perspective on high-concentration electrolytes for lithium metal batteries[J]. Small Struct, 2021, 2(5): 2000122.
- [7] LI P, KIM H, MING J, et al. Quasi-compensatory effect in emerging anode-free lithium batteries[J]. eScience, 2021, 1(1): 3–12.
- [8] LIU Y, ZHAI Y P, XIA Y Y, et al. Recent progress of porous materials in lithium-metal batteries[J]. Small Struct, 2021, 2(5): 2000118.
- [9] 张猛, 李进, 苏少鹏, 等. 高性能硅基复合锂离子电池负极制备及电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(10): 2591–2598.
ZHANG Meng, LI Jin, SU Shaopeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(10): 2591–2598.
- [10] 张强强, 苏醒, 陆雅翔, 等. 基于复合固体聚合物电解质的固态钠电池[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 939–946.
ZHANG Qiangqiang, SU Xing, LU Yaxiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 939–946.
- [11] 张香华, 骆微, 芮先宏, 等. 钾离子电池无机正极材料的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1025–1033.
ZHANG Xianghua, LUO Wei, RUI Xianhong, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1025–1033.
- [12] WANG J, MA Q, SUN S, et al. Highly aligned lithiophilic electrospun nanofiber membrane for the multiscale suppression of Li dendrite growth[J]. eScience, 2022, 2(6): 655–665.
- [13] YU X W, MANTHIRAM A. Recent advances in lithium-carbon dioxide batteries[J]. Small Struct, 2020, 1(2): 2000027.
- [14] 赵世玺, 郭双桃, 赵建伟, 等. 锂离子电池低温特性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(1): 19–28.
ZHAO Shixi, GUO Shuangtao, ZHAO Jianwei, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(1): 19–28.
- [15] ZHANG C Z, WANG F, HAN J, et al. Challenges and recent progress on silicon-based anode materials for next-generation lithium-ion batteries[J]. Small Struct, 2021, 2(6): 2100009.
- [16] ZHAO R, SUN N, XU B. Recent advances in heterostructured carbon materials as anodes for sodium-ion batteries[J]. Small Struct, 2021, 2(12): 2100132.
- [17] NI Q, YANG Y J, DU H S, et al. Anode-free rechargeable sodium-metal batteries[J]. Batteries, 2022, 8(12): 272.
- [18] COHN A P, MURALIDHARAN N, CARTER R, et al. Anode-free sodium battery through *in situ* plating of sodium metal[J]. Nano Lett, 2017, 17(2): 1296–1301.
- [19] FANG H Y, GAO S N, ZHU Z, et al. Recent progress and perspectives of sodium metal anodes for rechargeable batteries[J]. Chem Res Chin Univ, 2021, 37(2): 189–199.
- [20] XU X D, ZENG H L, HAN D Z, et al. Nitrogen and sulfur Co-doped graphene nanosheets to improve anode materials for sodium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(43): 37172–37180.
- [21] ZHU H, WANG C Y, LI C Y, et al. Engineering capacitive contribution in nitrogen-doped carbon nanofiber films enabling high performance sodium storage[J]. Carbon, 2018, 130: 145–152.
- [22] YUE L, XU W Y, LI K, et al. 3D nitrogen and sulfur equilibrium co-doping hollow carbon nanosheets as Na-ion battery anode with ultralong cycle life and superior rate capability[J]. Appl Surf Sci, 2021, 546: 149168.
- [23] BALOGUN M S, LUO Y, QIU W T, et al. A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes[J]. Carbon, 2016, 98: 162–178.
- [24] ZHANG T Y, RAN F. Design strategies of 3D carbon-based electrodes for charge/ion transport in lithium ion battery and sodium ion battery[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(17): 2010041.
- [25] SONG K M, LIU C T, MI L W, et al. Recent progress on the

- alloy-based anode for sodium-ion batteries and potassium-ion batteries[J]. *Small*, 2021, 17(9): 1903194.
- [26] ZHENG S M, TIAN Y R, LIU Y X, et al. Alloy anodes for sodium-ion batteries[J]. *Rare Met*, 2021, 40(2): 272–289.
- [27] LI M, LU J, JI X L, et al. Design strategies for nonaqueous multivalent-ion and monovalent-ion battery anodes[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5(4): 276–294.
- [28] LIU Q N, HU Z, LI W J, et al. Sodium transition metal oxides: the preferred cathode choice for future sodium-ion batteries?[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(1): 158–179.
- [29] SUN Y, GUO S H, ZHOU H S. Adverse effects of interlayer-gliding in layered transition-metal oxides on electrochemical sodium-ion storage[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(3): 825–840.
- [30] GENG P B, ZHENG S S, TANG H, et al. Transition metal sulfides based on graphene for electrochemical energy storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(15): 1703259.
- [31] MA M Z, YAO Y, WU Y, et al. Progress and prospects of transition metal sulfides for sodium storage[J]. *Adv Fiber Mater*, 2020, 2(6): 314–337.
- [32] WEI C L, TAN L W, ZHANG Y C, et al. Room-temperature liquid metal engineered iron current collector enables stable and dendrite-free sodium metal batteries in carbonate electrolytes[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 115: 156–165.
- [33] CHAZALVIEL J. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits[J]. *Phys Rev A*, 1990, 42(12): 7355–7367.
- [34] ELY D R, GARCÍA R E. Heterogeneous nucleation and growth of lithium electrodeposits on negative electrodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(4): A662–A668.
- [35] KUSHIMA A, SO K P, SU C, et al. Liquid cell transmission electron microscopy observation of lithium metal growth and dissolution: root growth, dead lithium and lithium flotsams[J]. *Nano Energy*, 2017, 32: 271–279.
- [36] HU Z, LIU Q N, CHOU S L, et al. Advances and challenges in metal sulfides/selenides for next-generation rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(48): 1700606.
- [37] 程新兵, 张强. 金属锂枝晶生长机制及抑制方法[J]. *化学进展*, 2018, 30(1): 51–72.
CHENG Xinbing, ZHANG Qiang. *Prog Chem(in Chinese)*, 2018, 30(1): 51–72.
- [38] ZHENG X Y, BOMMIER C, LUO W, et al. Sodium metal anodes for room-temperature sodium-ion batteries: applications, challenges and solutions[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 16: 6–23.
- [39] ZHAO Y, ADAIR K R, SUN X L. Recent developments and insights into the understanding of Na metal anodes for Na-metal batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(10): 2673–2695.
- [40] WANG H, MATIOS E, LUO J M, et al. Combining theories and experiments to understand the sodium nucleation behavior towards safe sodium metal batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(12): 3783–3805.
- [41] CUI J Y, WANG A X, LI G J, et al. Composite sodium metal anodes for practical applications[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(31): 15399–15416.
- [42] SHI L, ZHAO T S. Recent advances in inorganic 2D materials and their applications in lithium and sodium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(8): 3735–3758.
- [43] CHU C X, LI R, CAI F P, et al. Recent advanced skeletons in sodium metal anodes[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(8): 4318–4340.
- [44] AN Y L, TIAN Y, WEI C L, et al. Dealloying: an effective method for scalable fabrication of 0D, 1D, 2D, 3D materials and its application in energy storage[J]. *Nano Today*, 2021, 37: 101094.
- [45] CAO R G, MISHRA K, LI X L, et al. Enabling room temperature sodium metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 825–830.
- [46] LU Y Y, ZHANG Q, HAN M, et al. Stable Na plating/stripping electrochemistry realized by a 3D Cu current collector with thin nanowires[J]. *Chem Commun*, 2017, 53(96): 12910–12913.
- [47] WANG T S, LIU Y C, LU Y X, et al. Dendrite-free Na metal plating/stripping onto 3D porous Cu hosts[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 274–281.
- [48] SUN J C, GUO C P, CAI Y J, et al. Dendrite-free and long-life Na metal anode achieved by 3D porous Cu[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 309: 18–24.
- [49] XU Y L, 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 Mater*, 2018, 12: 69–78.
- [50] LIU S, TANG S, ZHANG X Y, et al. Porous Al current collector for dendrite-free Na metal anodes[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(9): 5862–5868.
- [51] TANG F, XIA R Q, CHEN D, et al. Rapid and reversible Na deposition onto Al nanosheet arrays[J]. *J Energy Chem*, 2022, 74: 1–7.
- [52] YANG S N, CHENG Y, XIAO X, et al. Development and application of carbon fiber in batteries[J]. *Chem Eng J*, 2020, 384: 123294.
- [53] YAN K, ZHAO S Q, ZHANG J Q, et al. Dendrite-free sodium metal batteries enabled by the release of contact strain on flexible and sodiophilic matrix[J]. *Nano Lett*, 2020, 20(8): 6112–6119.
- [54] YU Y K, WANG Z Y, HOU Z, et al. 3D printing of hierarchical graphene lattice for advanced Na metal anodes[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(5): 3869–3877.
- [55] YAN J, ZHI G, KONG D Z, et al. 3D printed rGO/CNT microlattice aerogel for a dendrite-free sodium metal anode[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(38): 19843–19854.
- [56] SUN Z W, YE Y D, ZHU J W, et al. Regulating sodium deposition through gradiently-graphitized framework for dendrite-free Na metal anode[J]. *Small*, 2022, 18(18): 2107199.
- [57] ZHANG Q, LU Y Y, ZHOU M, et al. Achieving a stable Na metal anode with a 3D carbon fibre scaffold[J]. *Inorg Chem Front*, 2018, 5(4): 864–869.
- [58] GO W, KIM M H, PARK J, et al. Nanocrevasse-rich carbon fibers for stable lithium and sodium metal anodes[J]. *Nano Lett*, 2019, 19(3): 1504–1511.
- [59] BAO C Y, WANG B, XIE Y, et al. Sodiophilic decoration of a three-dimensional conductive scaffold toward a stable Na metal anode[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(14): 5452–5463.
- [60] WANG B Y, JIANG T T, HOU L J, et al. N-doped carbon tubes with sodiophilic sites for dendrite free sodium metal anode[J]. *Solid State Ion*, 2021, 368: 115711.
- [61] CHU C X, WANG N N, LI L L, et al. Uniform nucleation of sodium in 3D carbon nanotube framework via oxygen doping for long-life and efficient Na metal anodes[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 23:

- 137–143.
- [62] LIU B, LEI D N, WANG J, et al. 3D uniform nitrogen-doped carbon skeleton for ultra-stable sodium metal anode[J]. *Nano Res*, 2020, 13(8): 2136–2142.
- [63] CUI X Y, WANG Y J, WU H D, et al. A carbon foam with sodiophilic surface for highly reversible, ultra-long cycle sodium metal anode[J]. *Adv Sci*, 2021, 8(2): 2003178.
- [64] LI T J, SUN J C, GAO S Z, et al. Superior sodium metal anodes enabled by sodiophilic carbonized coconut framework with 3D tubular structure[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(7): 2003699.
- [65] PARK S, JIN H J, YUN Y S. Effects of carbon-based electrode materials for excess sodium metal anode engineered rechargeable sodium batteries[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(48): 17697–17706.
- [66] ZHENG Z J, ZENG X X, YE H, et al. Nitrogen and oxygen Co-doped graphitized carbon fibers with sodiophilic-rich sites guide uniform sodium nucleation for ultrahigh-capacity sodium-metal anodes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(36): 30417–30425.
- [67] ZHANG Z G, LI L, ZHU Z C, et al. Homogenous sdiophilic MoS₂/nitrogen-doped carbon nanofibers to stabilize sodium deposition for sodium metal batteries[J]. *Energy Stor Mater*, 2022, 53: 363–370.
- [68] HE X, JIN S, MIAO L C, et al. A 3D hydroxylated MXene/carbon nanotubes composite as a scaffold for dendrite-free sodium-metal electrodes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(38): 16705–16711.
- [69] WANG Z X, HUANG Z X, WANG H, et al. 3D-printed sodiophilic V₂CT_x/rGO-CNT MXene microgrid aerogel for stable Na metal anode with high areal capacity[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(6): 9105–9116.
- [70] XIA X M, DU C F, ZHONG S E, et al. Homogeneous Na deposition enabling high-energy Na-metal batteries[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(10): 2110280.
- [71] YOON H J, KIM N R, JIN H J, et al. Macroporous catalytic carbon nanotemplates for sodium metal anodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(6): 1701261.
- [72] XU Z, GUO Z Y, MADHU R, et al. Homogenous metallic deposition regulated by defect-rich skeletons for sodium metal batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(12): 6381–6393.
- [73] QIU R X, ZHAO S, JU Z J, et al. Sodiophilic skeleton based on the packing of hard carbon microspheres for stable sodium metal anode without dead sodium[J]. *J Energy Chem*, 2022, 73: 400–406.
- [74] ZHENG X Y, 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.
- [75] MUBARAK N, REHMAN F, WU J X, et al. Morphology, chemistry, performance trident: insights from hollow, mesoporous carbon nanofibers for dendrite-free sodium metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 86: 106132.
- [76] YANG S N, LI Y T, DU H X, et al. Copper nanoparticle-modified carbon nanofiber for seeded zinc deposition enables stable Zn metal anode[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, 10(38): 12630–12641.
- [77] BAO C Y, WANG B, LIU P, et al. Solid electrolyte interphases on sodium metal anodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(52): 2004891.
- [78] YANG H Y, ZHANG L M, WANG H, et al. Regulating Na deposition by constructing a Au sodiophilic interphase on CNT modified carbon cloth for flexible sodium metal anode[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 611: 317–326.
- [79] WU J X, ZOU P C, IHSAN-UL-HAQ M, et al. Sodium batteries: sodiophilically graded gold coating on carbon skeletons for highly stable sodium metal anodes (small 40/2020)[J]. *Small*, 2020, 16(40): 2070223.
- [80] WANG H, BAI W L, WANG H, et al. 3D printed Au/rGO microlattice host for dendrite-free sodium metal anode[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 55: 631–641.
- [81] WANG Z H, ZHANG X L, ZHOU S Y, et al. Lightweight, thin, and flexible silver nanopaper electrodes for high-capacity dendrite-free sodium metal anodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(48): 1804038.
- [82] TIAN B F, HUANG Z X, YANG H Y, et al. Sodiophilic silver nanoparticles anchoring on vertical graphene modified carbon cloth for longevous sodium metal anodes[J]. *Ionics*, 2022, 28(10): 4641–4651.
- [83] LEE K, LEE Y J, LEE M J, et al. A 3D hierarchical host with enhanced sodiophilicity enabling anode-free sodium-metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(14): 2109767.
- [84] WANG H, MATIOS E, WANG C L, et al. Tin nanoparticles embedded in a carbon buffer layer as preferential nucleation sites for stable sodium metal anodes[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(41): 23747–23755.
- [85] XIE Y Y, HU J X, HAN Z X, et al. Encapsulating sodium deposition into carbon rhombic dodecahedron guided by sodiophilic sites for dendrite-free Na metal batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 30: 1–8.
- [86] LI Y J, XU P, MOU J R, et al. Single cobalt atoms decorated N-doped carbon polyhedron enabled dendrite-free sodium metal anode[J]. *Small Methods*, 2021, 5(11): 2100833.
- [87] LI X, YE W B, XU P, et al. An encapsulation-based sodium storage via Zn-single-atom implanted carbon nanotubes[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(31): 2202898.
- [88] XIONG W S, JIANG Y, XIA Y, et al. A robust 3D host for sodium metal anodes with excellent machinability and cycling stability[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(68): 9406–9409.
- [89] LI Y T, YANG S N, DU H X, et al. A stable fluoride-based interphase for a long cycle Zn metal anode in an aqueous zinc ion battery[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(27): 14399–14410.
- [90] ZHU X L, WANG Y, WANG W Y, et al. Stable sodium metal anodes enabled by an *in situ* generated mixed-ion/electron-conducting interface[J]. *Chem Eng J*, 2022, 446: 136917.
- [91] ZHANG L, ZHU X L, WANG G Y, et al. Bi nanoparticles embedded in 2D carbon nanosheets as an interfacial layer for advanced sodium metal anodes[J]. *Small*, 2021, 17(12): 2007578.
- [92] WANG G Y, ZHANG Y, GUO B K, et al. Core-shell C@Sb nanoparticles as a nucleation layer for high-performance sodium metal anodes[J]. *Nano Lett*, 2020, 20(6): 4464–4471.
- [93] WANG G Y, YU F F, ZHANG Y, et al. 2D Sn/C freestanding frameworks as a robust nucleation layer for highly stable sodium metal anodes with a high utilization[J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105457.
- [94] CHEN Q W, ZHANG T X, HOU Z, et al. Large-scale sodiophilic/buffered alloy architecture enables deeply cyclable Na metal anodes[J]. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133270.

- [95] CHEN Q L, LIU B, ZHANG L, et al. Sodiophilic Zn/SnO₂ porous scaffold to stabilize sodium deposition for sodium metal batteries[J]. Chem Eng J, 2021, 404: 126469.
- [96] CHEN Q W, HOU Z, SUN Z Z, et al. Polymer-inorganic composite protective layer for stable Na metal anodes[J]. ACS Appl Energy Mater, 2020, 3(3): 2900–2906.
- [97] HU X F, MATIOS E, ZHANG Y W, et al. Enabling stable sodium metal cycling by sodiophilic interphase in a polymer electrolyte system[J]. J Energy Chem, 2021, 63: 305–311.
- [98] 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.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



唐芳, 广东工业大学材料与能源学院在读博士研究生, 主要从事钠金属电池研究, 包括钠金属负极集流体设计、电化学沉积机理及性能研究等。



芮先宏, 广东工业大学“百人计划”特聘教授, 博士生导师, 国家优秀青年科学基金获得者, 英国皇家化学会会士。长期从事新型二次电池电极材料(钒基材料)的理论研究和技术开发。在 Adv. Mater., J. Am. Chem. Soc, Angew. Chem. Int. Ed., Adv. Energy Mater. 等期刊上发表 SCI 论文 170 余篇, 论文已被引用 13 000 余次, h-index (引用指数): 65, 多次入选科睿唯安“全球高被引学者”和爱思唯尔“中国高被引学者”榜单。



余彦, 中国科学技术大学教授, 国家杰出青年基金获得者; 入选英国皇家化学会会士。兼任 Journal of Power Sources 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。在 Science, Nature Energy 等期刊上发表论文 200 余篇。SCI 他引 20 000 余次, H 因子 110。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 等多个奖项。