

室温钠硫电池电解液研究进展

王立锋¹, 张世奇¹, 吴 影²

(1. 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州, 221116; 2. 兰州大学材料与能源学院, 兰州 730000)

摘 要: 室温钠硫(RT Na-S)电池能量密度高、成本低, 是下一代大规模储能体系的有力候选者, 但多硫化物的穿梭效应、反应动力学缓慢、金属钠枝晶的生长和电解液不稳定等问题严重阻碍了其实际应用。针对以上问题, 研究人员提出了正极材料设计、负极界面改性和电解液优化等策略提升电池性能。近年来, 关于室温钠硫电池电解液改性的研究众多, 但不同改性策略的优化机理和电解液的设计原则有待系统总结。本文基于 RT Na-S 的工作原理和面临的挑战, 从电解液设计角度出发, 系统总结了不同电解液设计的研究成果和优化机理, 包括溶剂分子、钠盐、功能性添加剂的选择、高浓度/局部高浓度电解液和阻燃电解液的设计等, 最后从电解液调控的角度对 RT Na-S 的发展方向进行了展望。

关键词: 室温钠硫电池; 电解液; 添加剂; 穿梭效应; 反应动力学

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-2053-13

网络出版时间: 2025-05-26



锂离子电池具有能量密度高、稳定性好、寿命长和绿色环保等优点, 是目前应用最广泛的电化学储能技术^[1-4]。然而, 锂离子电池的能量密度几乎已达到极限^[1, 5-6], 有限的锂储量也进一步限制了其在大规模储能领域的应用, 开发新型高比能、低成本的电池体系势在必行。钠硫电池理论能量密度高, 且正极硫和负极钠储量丰富, 引起了研究人员的广泛关注^[5, 7-8]。

钠硫电池的研究最早可以追溯到 20 世纪 60 年代。1966 年, Yung-Fang 等^[9]首次制备了由 β -氧化铝固态电解质、熔融钠负极和硫正极组成的高温钠硫电池, 工作温度为 300~350 °C。在此温度下, 钠硫电池的最终放电产物为 Na_2S_3 , 理论能量密度为 $760 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。然而, 高温下熔融的钠和硫对电池组件具有强烈的腐蚀, 存在很大的安全隐患。1978 年, 美国国家航空航天局开始着手研究中温钠硫电池(120~300 °C), 其与高温钠硫电池在硫的氧化还原反应上表现出相似性^[10], 但是腐蚀问题依然存在。当工作温度降至室温时, 电池组件的腐蚀问题

不复存在, 且最终放电产物变为 Na_2S , 对应理论能量密度增加至 $1274 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, 这极大地激发了研究人员对室温钠硫(RT Na-S)电池的研究热情。自 2006 年以来, 研究人员首先报道了几种由固态聚合物电解质构成的 RT Na-S 电池, 但电池容量较低且循环寿命较短^[11-13]。2013 年, Xin 等^[14]将锂硫电池的设计经验引入 RT Na-S 电池的设计中, 通过微孔碳限域小硫分子(S_{2-4}), 从而将电池寿命延长至 200 圈。受此工作启发, RT Na-S 电池进入快速发展阶段。

与锂硫电池类似, RT Na-S 电池也面临着多硫化物的穿梭、反应动力学缓慢、体积膨胀巨大以及钠负极枝晶生长等问题^[15-18]。针对上述问题, 研究人员分别从电池的正极、负极、电解液和隔膜等方面着手进行优化, 以实现更高的能量密度和长循环稳定性^[19-24]。其中, 电解液在 RT Na-S 电池中扮演着非常重要的角色, 它不仅是硫正极和钠负极之间的钠离子传输载体, 还会在电极-界面处发生反应生成正极电解质界面膜(CEI)

收稿日期: 2024-12-11。 修订日期: 2024-12-27。

基金项目: 中国矿业大学人才引进资助项目。

第一作者: 王立锋(1997—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 王立锋(1997—), 男, 博士, 副教授;

吴 影(1989—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-12-11. Revised date: 2024-12-27.

First author: WANG Lifeng (1997—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wlifeng@cumt.edu.cn

Correspondent author: WANG Lifeng (1997—), male, Ph.D., Associate Professor.

WU Ying (1989—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wlifeng@cumt.edu.cn; wuying@lzu.edu.cn

和负极固体电解质界面膜(solid electrolyte interface, SEI), CEI 和 SEI 则直接影响硫正极和钠负极的循环稳定性^[25–26]。此外, 硫在不同的电解液体系中氧化还原反应机理不同。因此, 优化电解液是提升 RT Na-S 电池电化学性能最直接、最有效的策略之一。

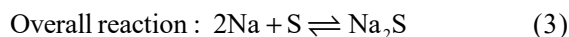
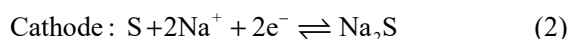
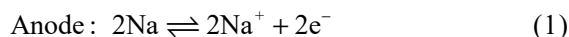
基于此, 本文系统总结了 RT Na-S 电池电解液设计方面的研究进展, 主要包括溶剂、钠盐和添加剂的选择、高浓度/局部高浓度电解液的设计以及阻燃电解液的设计等, 并结合当前 RT Na-S 电池的发展进程提出了未来的发展方向。

1 RT Na-S 电池的工作原理及面临的挑战

1.1 RT Na-S 电池的工作原理

如图 1 所示, RT Na-S 电池以硫基材料为正极、

金属钠为负极, 含有双(三氟甲基磺酰基)亚胺钠(NaTFSI)等钠盐的有机溶液为电解液。在放电过程中, 负极金属钠失去电子转化为钠离子(Na^+), 经由电解液和隔膜到达正极, 与硫结合生成多硫化钠(sodium polysulfides, NaPSs), 进一步还原得到最终放电产物 Na_2S 。充电过程则是放电过程的逆反应, 具体反应机理如下:



1.2 RT Na-S 电池面临的挑战

RT Na-S 电池在充放电过程中会发生反复的固-液、液-固和固-固转换反应, 反应的复杂性给 RT Na-S 电池的商业化应用带来了更多的挑战, 主要表现为以下几个方面(见图 1):

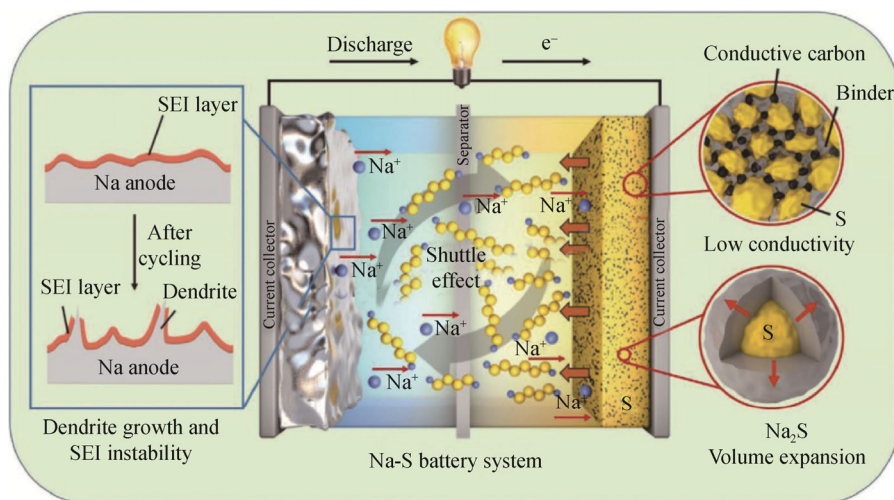


图 1 RT Na-S 电池示意图及面临的挑战^[27]

Fig. 1 Schematic representation of a RT Na-S battery, and illustrating challenges^[27]

1) NaPSs 的穿梭效应: RT Na-S 电池容量快速衰减和库仑效率低下的主要原因是在充放电过程中形成了长链多硫化钠(Na_2S_n , $4 \leq n \leq 8$), 其易溶于电解液进而穿梭至钠负极侧, 然后被还原为不溶的短链多硫化钠(Na_2S_n , $n \leq 2$), 沉积在 Na 负极侧。这导致了活性硫的损失, 并对钠负极造成一定的腐蚀, 进而造成电池极化增大, 氧化还原反应动力学减慢。这种现象被称为“穿梭效应”, 是 RT Na-S 电池面临的主要问题之一^[28–30]。

2) 单质硫和放电产物(Na_2S_2 、 Na_2S)的电子绝缘性: 硫的电子导电率仅为 $5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是电子绝缘体, 这将导致硫与 NaPSs 之间的转化反应动力学

缓慢, 反应无法完全进行。 Na_2S_2 和 Na_2S 电子导电率低则不利于从 Na_2S_4 到 Na_2S_2 和从 Na_2S_2 到 Na_2S 的液-固和固-固转化反应过程。另外, 放电产物 Na_2S_2 和 Na_2S 覆盖在正极材料的表面, 也对电池后续的循环产生不利影响^[31–32]。

3) 巨大的体积变化: 硫在充放电过程中会发生巨大的体积变化, 导致电池结构的破坏和 CEI 膜的反复破裂与生成, 活性硫和电解液持续被消耗直至电池失效^[33–34]。

4) 钠枝晶的生长: 钠金属负极化学活性高, 可以自发地与大多数电解液反应并形成 SEI 膜。但这种天然形成的 SEI 膜通常机械强度低且不稳定, 无

法适应金属钠巨大的体积膨胀而破裂, 在循环过程中持续消耗电解液和金属钠。此外, 钠离子在负极表面沉积不均匀而形成钠枝晶, 容易刺穿隔膜, 导致电池短路^[35-36]。

电解液作为钠离子传输载体, 对正负极的性能均有重要影响, 因此, 优化电解液是解决上述问题最直接、最有效的策略。

2 常见室温钠硫电池电解液

电解液是电池的重要组成部分, 对电池的界面反应和安全性有巨大影响。电解液通常由有机溶剂和钠盐组成, 常用的有机溶剂主要分为碳酸酯类和醚类溶剂; 常用的钠盐有六氟磷酸钠(NaPF_6)、高氯酸钠(NaClO_4)、 NaTFSI 和三氟甲磺酸钠(NaCF_3SO_3) 等^[37-38]。根据所使用溶剂种类的不同, 常见 RT Na-S 电池电解液可以分为碳酸酯类电解液和醚类电解液两大类。

2.1 碳酸酯类电解液

碳酸酯类电解液主要由 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaTFSI 或 NaCF_3SO_3 等钠盐和 2 种或 3 种碳酸酯溶剂组成。其中, 钠盐主要影响电解液的离子电导率, 其阴离子还会和碳酸酯溶剂一起参与 CEI 和 SEI 的形成, 从而影响电池的循环稳定性。据报道, 锂硫电池中长链多硫化物溶解于碳酸酯电解液中形成单相溶液时, 多硫化物会与碳酸酯溶剂中的碳发生亲核加成或取代反应, 进而造成活性硫的损失和电解液的持续消耗, 严重影响电池的库仑效率和循环寿命^[39]。因此, 在 RT Na-S 电池的电解液设计中, 确保碳酸酯溶剂与多硫化物之间的稳定性也是至关重要的。

常用的碳酸酯类溶剂可以分为链状碳酸酯(碳酸二乙酯 DEC, 碳酸甲乙酯 EMC)与环状碳酸酯(碳酸乙烯酯 EC、碳酸丙烯酯 PC、氟代碳酸乙烯酯 FEC) 两大类。就环状碳酸酯而言, 尽管 EC 和 PC 结构相似, 但它们的电化学行为却有所不同。通常情况下, PC 并不适合单独作为溶剂使用, 因为它在循环过程中会持续分解, 导致 CEI 和 SEI 的不断加厚, 电池极化显著增加, 进而导致电池容量的快速下降^[40]。此外, 由于 EC 具有较高的熔点($36.4\text{ }^\circ\text{C}$), 因此单一的 EC 溶剂也并不是一个优选方案^[41]。然而, 将 EC 与 PC 混合形成的二元碳酸酯溶剂却非常普遍, 这得益于它们能够协同生成具有保护作用且稳定的 CEI 和 SEI 膜^[42]。此外, EC 还具有抑制 PC 溶剂持续分解的能力。但值得注意的是, RT Na-S 电池在第一次放电过程中, S 转化成多硫化物与 EC 溶剂

接触时, 也会发生剧烈的副反应。如果多硫化物不与 EC 接触, 则副反应被抑制。基于此, Xin 等^[14]首次设计了平均直径为 0.5 nm 微孔的多孔碳材料, 通过理论计算揭示了该微孔尺寸可以容纳小硫分子(S_{2-4}), 从而将硫与溶剂分离, 避免了多硫化物与溶剂间的副反应, 由此制备的硫正极在二元碳酸酯电解液(PC/EC 体积比=1:1, 1 mol/L NaClO_4)中的充放电曲线没有明显的平台, 表现为 1.8 V 以下的斜坡, 但是表现出优异的循环稳定性, 在 0.1 C 电流密度下循环 20 圈后仍然有 $1000\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量(见图 2a)。

此外, FEC 也被广泛用作添加剂抑制 PC 溶剂的还原分解, 并在钠负极表面生成富含 NaF 的 SEI 膜, 抑制钠枝晶的生长^[43-45]。Guo 等^[46]在 1 mol/L NaClO_4 -PC-EC 电解液的基础上加入 2%(质量分数)的 FEC, 采用微孔碳负载的小硫分子做正极, 在 0.1 C 电流密度下循环 400 圈后可逆比容量依然有 $997\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。如图 2b 所示, Zhao 等^[47]系统地研究了在 1 mol/L NaClO_4 -PC-EC 电解液中加入不同含量的 FEC 对电池循环稳定性的影响, 结果表明分别加入 0%、2%、5%和 10%(质量分数)的 FEC 时, 0.1 C 电流密度下循环 100 圈后可逆比容量分别为 927、1079、1402 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 884 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当 FEC 的添加量为 5%(质量分数)时, 除了可逆比容量和循环稳定性得到明显提升外, 硫的平均利用率也从 49.0%提高至 76.1%。此后, 该电解液在 RT Na-S 电池中得到了广泛的应用^[48-50]。

链状碳酸酯 DEC 因其黏度和熔点均低于环状碳酸酯, 也常被用作共溶剂。Mou 等^[51]采用 DEC 替代了 PC 溶剂, 得到了 1 mol/L NaClO_4 -DEC-EC 电解液, 使用氮掺杂的分级多孔碳作为硫载体制备的碳硫复合正极在该电解液中表现出优异的循环稳定性。Zhang 等^[52]在上述电解液的基础上加入 5%(质量分数)的 FEC 添加剂, 并对比了沥青衍生的碳负载大分子硫 S_8 、 S_6 (PC@S)和氮掺杂沥青衍生的碳负载小分子硫 S_2 或单原子 S(N/TPC-S)在该电解液中不同的反应机理。可视化实验和紫外可见光谱实验证实了 PC@S 在放电过程中会生成 Na_2S_6 、 Na_2S_4 和 Na_2S_2 等多硫化物并溶解于电解液中; 而 N/TPC-S 在放电过程中未观察到多硫化物溶解于电解液中(见图 2c 和图 2d)。因此, N/TPC-S 在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 1000 圈后可逆比容量保留率高达 97.64%, 而 PC@S 由于活性硫的损失, 在前 10 圈表现出严重的可逆比容量衰减, 电池快速失效。为了使

大分子硫可以在 1 mol/L NaClO₄-DEC-EC-5%(质量分数) FEC 电解液体系下有效工作, Liu 等^[53]通过在多孔碳材料中引入 CoS₂ 和 ZnS 催化剂(ZCS), CoS₂ 可以有效锚定 NaPSs, 抑制其溶解和穿梭, 减少了活

性硫的损失; ZnS 则降低了充电过程中 Na₂S 向长链 NaPSs 转化的能垒。得益于催化剂的设计, ZCS@S 在 1 A·g⁻¹ 电流密度下循环 2000 圈后可逆比容量仍然保持在 250 mA·h·g⁻¹。

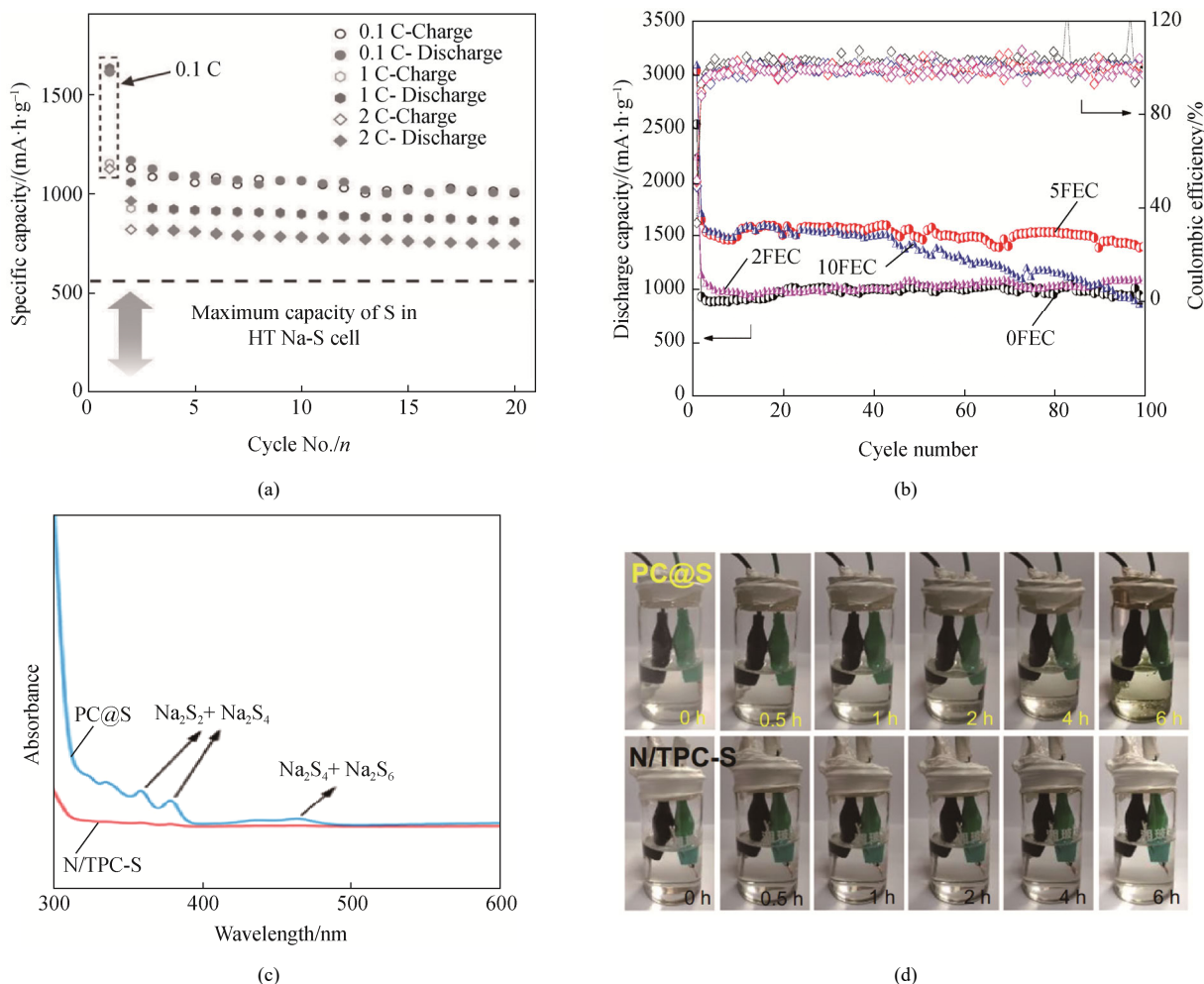


图 2 (a)以 S/(CNT@MPC)为正极的 RT Na-S 电池在不同恒电流放电-充电电流密度下循环性能^[14]; (b)YP50F/S 正极使用不同电解液时的循环稳定性^[47]; (c)使用 PC@S 和 N/TPC-S 正极制作的小瓶电池放电 6 h 后电解液的紫外可见吸收光谱; (d)使用 PC@S 和 N/TPC-S 正极制作的小瓶电池在初始态和放电 0.5、1.0、2.0、4.0 h 和 6.0 h 后的光学照片^[52]

Fig. 2 (a) Cycling performances of the S/(CNT@MPC) cathode and corresponding specific energies of the RT Na-S battery at different galvanostatic discharge-charge rates^[14]; (b) Cycling stability of YP50F/S cathode within different electrolytes^[47]; (c) UV-Vis spectra of vial cells with PC@S and N/TPC-S cathodes discharged for 6 h; (d) Photographs of vial cells with PC@S and N/TPC-S cathodes at initial state and discharged for 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 h, and 6.0 h^[52]

综上所述, 通过设计二元碳酸酯溶剂和引入添加剂, 可以利用不同溶剂的协同作用, 降低电解液与 NaPSs 之间的副反应, 提高 RT Na-S 电池的循环稳定性。但是, 由于 NaPSs 会与碳酸酯溶剂发生严重的亲核加成或取代反应, 这给碳酸酯电解液的应用带来了巨大挑战。因此, 需要对硫载体多孔碳的孔结构进行设计, 从而提高硫正极在碳酸酯电解液体系中的循环稳定性。尽管使用碳酸酯类电解液的 RT Na-S 电池表现出优异的电化学性能, 但是充放电曲线通常为斜坡

状, 且大部分可逆比容量是在低于 1.5 V 的电压下释放的, 这导致了 RT Na-S 电池的实际能量密度偏低。

2.2 醚类电解液

RT Na-S 电池醚类电解液中常用的溶剂包括二乙二醇二甲醚(DEGDME)和四乙二醇二甲醚(TEGDME)。与碳酸酯类溶剂相比, 醚类溶剂不与 NaPSs 的阴离子反应, 但它们可以彻底溶解长链 NaPSs(Na₂S_n, 4 ≤ n ≤ 8)。此外, 醚类电解液具有更好的还原稳定性, 与钠负极的相容性更好。但是,

高阶 NaPSs 在醚类电解液中高度溶解, 随着放电的进行, 溶解的 NaPSs 穿梭到负极侧并在钠负极表面还原, 导致了活性硫的损失和钠负极腐蚀^[54]。因此, 使用醚类电解液的 RT Na-S 电池会经历严重的穿梭效应和自放电, 电池容量低且衰减迅速。

在 2011 年, Ryu 等^[55]探究了使用 1M NaCF₃SO₃-TEGDME 电解液的 RT Na-S 电池的放电反应机理。充放电曲线显示硫在放电过程中呈现出 1 个斜坡区域和 1 个 1.66 V 的平台区域(见图 3a), 非原位 XRD 和差示扫描量热法则揭示了硫在放电过程中经历了从 Na₂S₅ 到 Na₂S₄, 最后生成 Na₂S₃ 和 Na₂S₂ 的过程, 然而在充电过程中, 多硫化钠无法完全可逆转化到硫, 依然存在部分不可逆转化的 Na₂S₃。放电产物并未检测到 Na₂S 和充电过程存在的部分不可逆可能是氧化还原反应动力学缓慢导致的。此外, 由于 NaPSs 在醚类电解液中溶解度较高, 使用该电解液的电池仅仅循环 10 圈后容量就衰减到 238 mA·h·g⁻¹。受 Li-S 电池研究中 LiNO₃ 可以抑制

多硫化锂穿梭的启发, Liu 等^[56]在 TEGDME 基电解液中加入 NaNO₃, 设计了 1 mol/L NaClO₄-TEGDME-0.2 mol/L NaNO₃ 电解液来抑制 NaPSs 的穿梭, 电化学测试结果证实 NaPSs 穿梭被有效抑制, 使用该电解液的电池在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下循环 200 圈后容量依然可以保持在 483 mA·h·g⁻¹(见图 3b)。

Qian 等^[57]在 DEGDME 基醚类电解液(1 mol/L NaCF₃SO₃-DEGDME)中加入一种双功能共溶剂三氟甲磺酰胺(TFMSA)来解决硫氧化还原反应动力学缓慢的问题。由于 TFMSA 与 NaPSs 之间存在强烈的 H—S 键相互作用, 使短链 Na₂S_x(1 ≤ x ≤ 2)可以溶解于电解液中, 改变了硫的转化过程, 由原来的固-液-固转化变为固-液转化, 从而有效提升了正极的转化反应动力学。同时, TFMSA 还可以在钠金属表面生成稳定的 SEI 膜以保护其免受可溶性 NaPSs 的腐蚀(见图 3c)。因此, 使用该电解液的钠硫电池在 0.2 C 电流密度下的首次放电可逆比容量为 896.6 mA·h·g⁻¹, 循环 150 圈后容量保留率高达 73%。

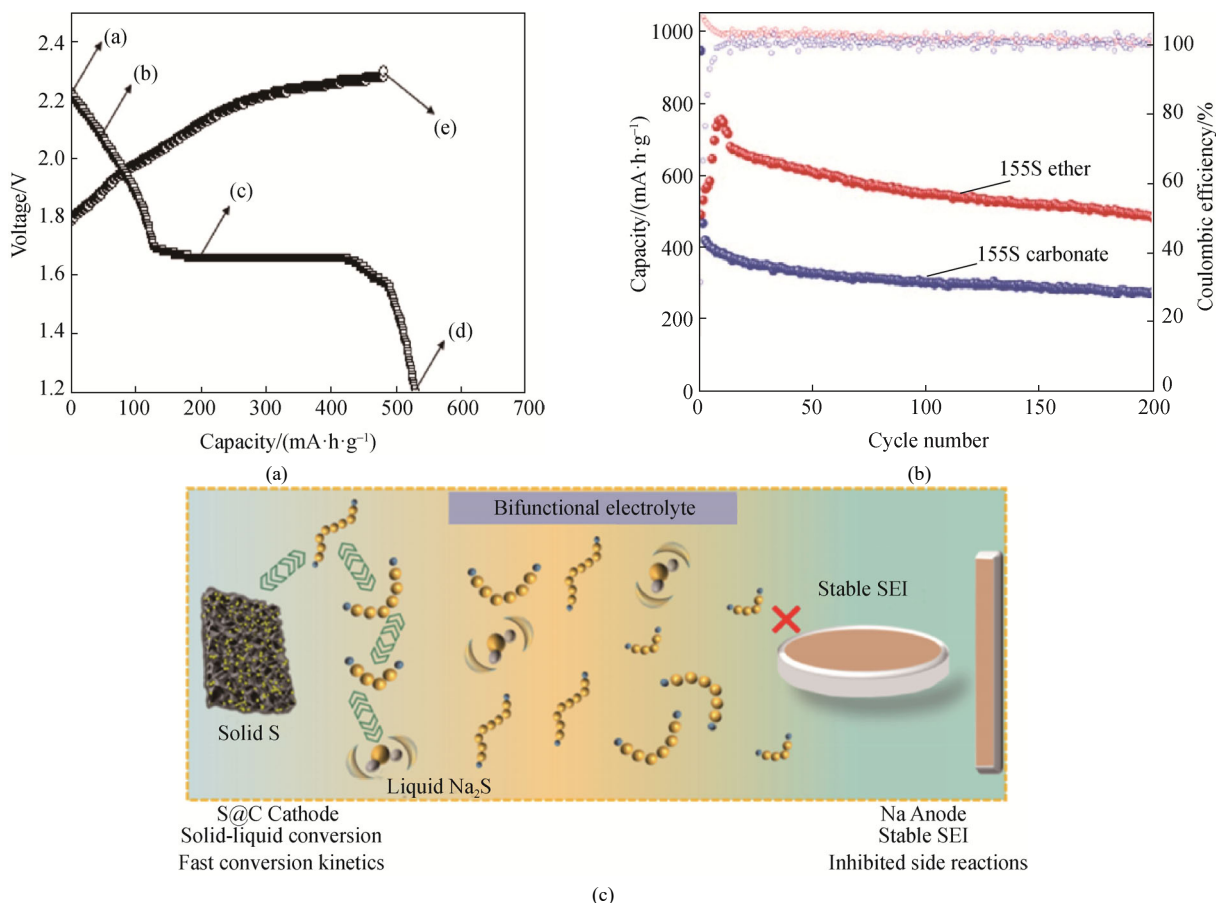


图 3 (a)使用液态电解液的 RT Na-S 电池首圈充放电曲线^[55]; (b)以 155S 为正极的钠硫电池在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下, 采用醚类和碳酸酯类电解液时的循环性能(基于硫的质量)^[56]; (c)使用双功能电解液的 RT Na-S 电池的工作示意图^[57]

Fig. 3 (a) First discharge-charge curves of RT Na-S battery with liquid electrolyte^[55]; (b) Cycling performances of the 155S cathode of RT Na-S at 0.1 A·g⁻¹ in ether and carbonate electrolyte based on the mass of sulfur^[56]; (c) Schematic diagram of RT Na-S batteries in bifunctional electrolyte (BE)^[57]

与碳酸酯类电解液相比, 使用醚类电解液可以避免 NaPSs 与溶剂之间的副反应, 但是 NaPSs 在醚类电解液中具有更高的溶解度, 严重的穿梭效应将导致电池容量的快速衰减。研究人员通过选择功能性的醚类溶剂或添加剂有效抑制了 NaPSs 在醚类电解液中的穿梭。此外, 硫在醚类电解液中经历了与碳酸酯类电解液中不同的氧化还原过程, 使用醚类电解液的 RT Na-S 电池平均放电电压平台更高, 这有利于提高 RT Na-S 电池的实际能量密度。

3 室温钠硫电池电解液改性策略

为了推进 RT Na-S 电池实用化的进程, 在过去的 10 年中, 研究人员通过添加剂设计、高浓度/局部高浓度电解液设计和阻燃电解液设计等策略提升了 RT Na-S 电池的循环稳定性和安全性能, 并探索了不同改性策略对 RT Na-S 电池电化学行为影响的

内在机制。

3.1 添加剂

通过改变溶剂的方法来优化 RT Na-S 电池电解液可以改变电解液主体的理化性质, 从而降低 NaPSs 在电解液中的溶解度, 改变硫氧化还原反应机制, 减少 NaPSs 与溶剂之间的副反应等。除了对电解液主体的优化外, 在电解液中添加少量的添加剂也是一种常见的改性策略, 可以调控 CEI/SEI 膜组分, 改善硫的氧化还原反应动力学, 稳定硫正极/钠负极, 抑制 NaPSs 穿梭, 提高硫的利用率, 从而提升电池的电化学性能^[58–60]。

FEC 作为多功能电解液添加剂, 在 RT Na-S 电池碳酸酯电解液中被广泛使用。Zhao 等^[47]研究发现 FEC 添加剂可以在碳/硫正极表面形成一层致密的 CEI 膜, 且首次充放电过程中 FEC 的还原可诱发硫更有效的还原, 提高了电池容量(见图 4a 和图 4b)。

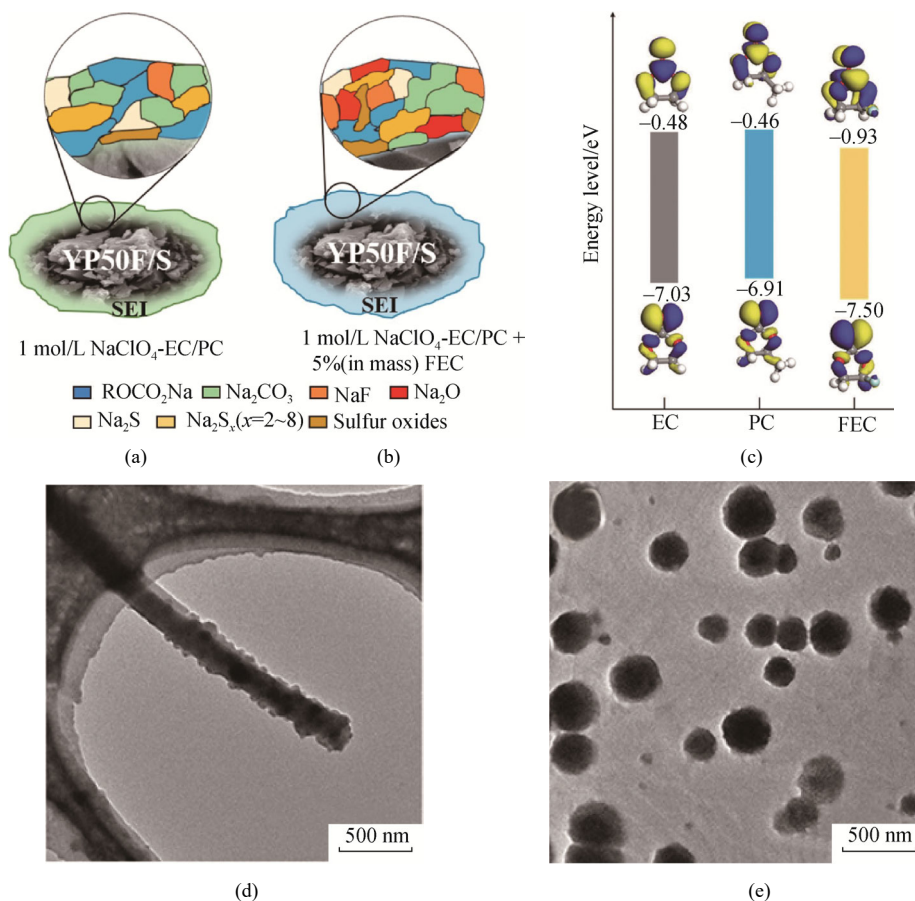


图 4 使用(a)1 mol/L NaClO₄-EC-PC 和(b)1 mol/L NaClO₄-EC-PC-5%(质量分数) FEC 的钠硫电池首次放电后 YP50F/S 电极表面的成分示意图^[47]; (c)不同分子的 HOMO 和 LUMO 能级^[61]; 使用含有(d)0 和(e)3% (体积分数) 1,2-DBB 的电解液体系中沉积 0.1 mA·h·cm⁻² 钠金属的 TEM 照片^[62]

Fig. 4 Schematic illustrations of surface components of the YP50F/S electrode surface after the first discharged with (a) 1 mol/L NaClO₄-EC-PC and (b) 1 mol/L NaClO₄-EC-PC-5% (in mass fraction) FEC^[47]; (c) Theoretical calculations of HOMO and LUMO levels of different molecules^[61]; TEM images of 0.1 mA·h·cm⁻² Na deposited in (d) pristine electrolyte and (e) electrolyte with 3% (in volume fraction) 1,2-DBB^[62]

近日, Weng 等^[63]通过多种原位和非原位表征手段对 FEC 在硫正极表面形成 CEI 的反应过程和 CEI 的组分进行了深入探究和解析。研究表明 FEC 在硫正极参与了快速的亲核反应和电化学分解反应, 原位形成了“巧克力-饼干”状的 CEI 膜, 包含无机 NaF、 Na_2CO_3 和有机 ROCO_2Na 等成分。这种 CEI 层可以消除 NaPSs 的穿梭效应并促进硫的固-固转化。因此, FEC 的引入可以有效减少副反应的发生, 从而提升硫的利用率和电池的可逆比容量以及库仑效率。FEC 添加剂不仅可以对硫正极起到保护作用, 还可以抑制钠负极枝晶的生长。由于 FEC 的最低未占据分子轨道(LUMO)能级低于 EC 和 PC 等酯类溶剂(见图 4c), FEC 可以优先在钠负极表面还原形成富含 NaF、 Na_2O 等高模量的稳定 SEI 膜, 从而促进钠的均匀沉积, 实现稳定的钠金属负极^[61,64]。尽管 FEC 在抑制钠枝晶方面具有一定的效果, 但是当电池充放电循环的电流密度较大时, 钠枝晶依然会生长, 这将对 RT Na-S 电池的循环稳定性造成较大影响。为此, 基于理论计算的指导, Wang 等^[62]在碳酸酯类电解液(1 mol/L NaClO_4 -EC-DEC-5% FEC)的基础上发展了一种新型电解液添加剂 1,2-二溴苯(1,2-DBB)。该添加剂诱导形成了富含 NaBr 的 SEI 层, 具有高钠离子扩散系数的 NaBr 可加快钠离子在 SEI 中的扩散, 使得钠沉积形貌由枝晶状转变为球形状(见图 4d 和图 4e), 从根本上避免了钠枝晶的生长, 提高了钠负极的稳定性和安全性。

Xu 等^[39]为了提升碳酸酯电解液(2 mol/L NaTFSI-PC-FEC)的性能, 发展了 InI_3 添加剂作为氧化还原媒介。 InI_3 添加剂不仅可以加速 Na_2S 的氧化过程, 还可以在钠负极形成富含 In 的 SEI 层以保护钠金属负极不受 NaPSs 的腐蚀。研究人员也开发了一些适用于醚类电解液的添加剂作为硫氧化还原反应的媒介。Kohl 等^[65]发展了一种适用于醚类电解液的 Na_2S - P_2S_5 共添加剂, 在充放电过程中, Na_2S 与 P_2S_5 形成富硫络合物, 可促进多硫化物的转化, 并抑制其穿梭效应, 使用含有该添加剂的电解液的电池实现了优异的循环性能。该添加剂的有效作用也得到了 Wang 等^[66]的验证。除了 Na_2S , NaI 也与 P_2S_5 在醚类电解液中也表现出类似的络合机制, 从而提升了钠硫电池的循环稳定性^[67]。此外, BiI_3 ^[68]、三氟甲基磺酸铋 $[\text{Bi}(\text{OTf})_3]$ -硫酸乙烯酯(DTD)^[69]等也被用作电解液添加剂来提升醚类电解液的电化学性能。

3.2 高浓度/局部高浓度电解液设计

与传统浓度在 1 mol/L 左右的电解液不同, 高

浓度电解液(HCE)中由于钠盐含量的增加, 溶剂分子、钠盐的阴离子与 Na^+ 之间的配位形式也会随之发生改变^[70-71]。研究证实, 高浓度电解液中会有更多的钠盐阴离子进入 Na^+ 的溶剂化鞘层, 形成接触离子对(CIPs)或者阳离子-阴离子聚集体(AGGs)^[72]。电解液浓度的增加将使本来由溶剂主导的 Na^+ 溶剂化结构转变为阴离子主导的溶剂化结构。这些参与溶剂化的阴离子将分解形成富含无机物的稳定的 SEI 层, 可以有效抑制钠枝晶的生长和 NaPSs 的溶解穿梭^[73-74]。Xu 等^[39]发展了一种钠盐为 NaTFSI 的高浓度电解液, 有效抑制了 NaPSs 的溶解。当电解液的浓度由 1 mol/L 增加到 2 mol/L 时, 电池在 0.1 C 电流密度下循环 100 圈后的可逆比容量从 $680 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到了 $907 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

尽管高浓度电解液可以有效提高 RT Na-S 电池的性能, 但高浓度钠盐的使用也会增加电池的制造成本。同时, 电解液浓度的增加会导致黏度增加, 从而降低电解液的离子电导率, 这将会影响电池的倍率性能。为了解决这个问题, 研究人员在高浓度电解液中引入极性非常小的溶剂作为稀释剂, 制备了局部高浓度电解液(LHCE)。He 等^[75]在高浓度 NaFSI-DME 电解液基础上引入 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE)惰性稀释剂, 降低了电解液的黏度, 提升了电导率, 增加了电解液的润湿性, 得到了 LHCE。如图 5a 所示, 他们通过分子动力学模拟发现, 在 1 mol/L NaFSI-DME 电解液中, Na^+ 被 DME 完全溶剂化, 部分 Na^+ 与 FSI 形成 CIPs; 而在 HCE 和 LHCE 中, CIPs 成为主要的溶剂化结构, 更多的 FSI 进入了 Na^+ 的溶剂化鞘层中, 有利于形成富含 NaF 的 SEI 层。此外, He 等^[75]还通过原位 XRD 研究了在局部高浓度电解液中硫的氧化还原过程。如图 5b 所示, 硫经历了 $\text{S}\rightarrow\text{Na}_2\text{S}_2(>1.3 \text{ V})\rightarrow\text{Na}_2\text{S}(<1.3 \text{ V})$ 的准固-固反应过程, 避免了多硫化物的溶解穿梭造成的硫损失。受此启发, Pai 等^[76]发展了一种新型的高成本效益、低密度的无氟稀释剂甲苯, 由此制得的局部高浓度电解液在 0.1 C 电流密度下循环 150 圈后仍然保持 $840 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量, 容量保留率高达 82%。

3.3 阻燃电解液设计

RT Na-S 电池的传统电解液具有易燃性, 造成的安全隐患不容忽视, 因此, 开发新型的阻燃电解液至关重要。Wu 等^[77]设计了以 NaTFSI 为钠盐、2,2,2-三氟-N,N-二甲基乙酰胺(FDMA)为溶剂、1,1,2,2-四氟乙基甲基醚(MTFE)为反溶剂和 FEC 为

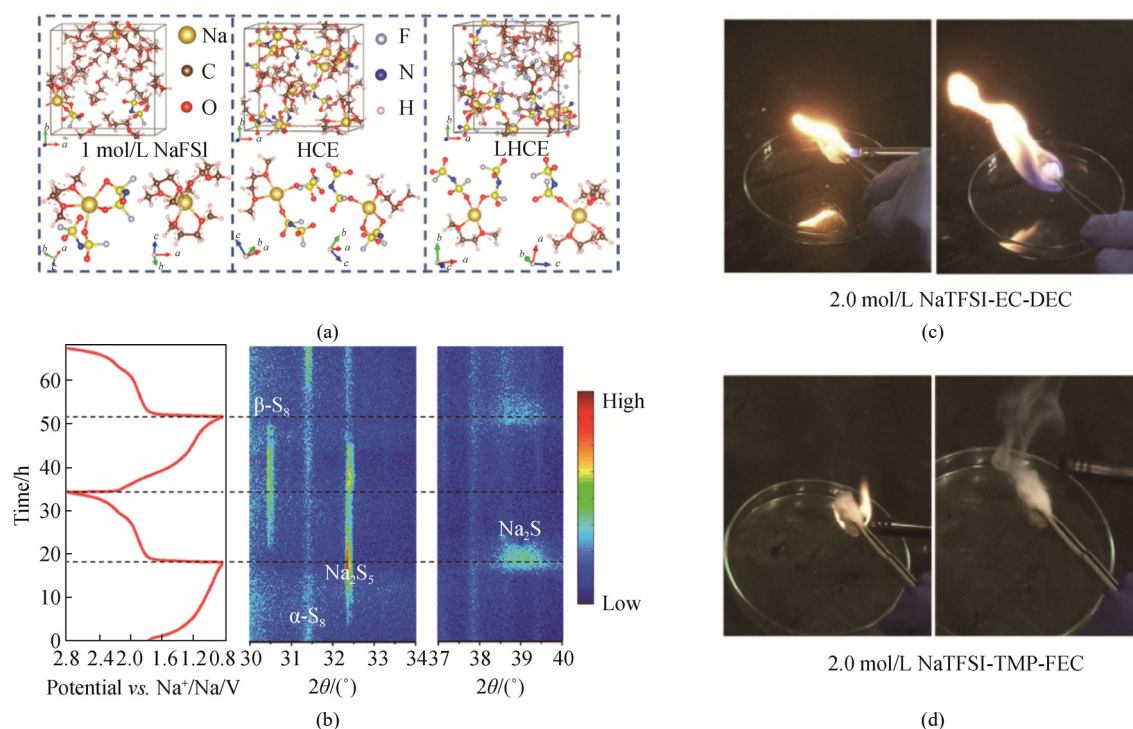


图5 (a) 1 mol/L NaFSI-DME、HCE 和 LHCE 电解液结构单元的快照以及对应的 Na^+ 第一溶剂化结构; (b) 使用 LHCE 电解液的钠硫电池原位 XRD 谱, 左图为前 2 圈的充放电循环曲线, 右图为 XRD 谱^[75]; (c, d) 不同电解液的燃烧测试^[78]
 Fig. 5 (a) Snapshots of the entire unit cell figures, with detailed first solvation structures of Na ions in 1 mol/L NaFSI in DME, HCE, and LHCE; (b) *In situ* XRD contour plot of the sulfur cells in LHCE, with the corresponding first two charge-discharge profiles on the left and the diffraction intensity chart on the right^[75]; (c, d) Combustion tests of different electrolytes^[78]

添加剂的全氟醚类电解液, 其中, FDMA 和 FEC 可与首圈放电产生的 NaPSs 反应, 生成富含 NaF 和 Na_3N 的 CEI 层, 实现准固相的硫转化反应, 从而消除 NaPSs 的穿梭效应。而 MTFE 反溶剂的引入可以调控 Na^+ 的溶剂化结构, 有助于生成稳定的 SEI 膜, 以进一步稳定钠金属负极。而氢原子被氟原子取代后, 可大大减少氢自由基的产生, 从而避免燃烧链式反应的发生。因此, 该全氟电解液具有阻燃特性。得益于多组分之间的协同作用, 使用该电解液的电池在 0.1 C 电流密度下循环 200 圈后仍能保持 $1114\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量。

此外, 含磷溶剂(如磷酸三甲酯 TMP、磷酸三乙酯 TEP 等)也被用来作为阻燃溶剂提高电解液的安全性。以 TMP 为例, 其阻燃机制为, TMP 受外热气化到达火焰 $\text{TMP}_{\text{liquid}} \rightarrow \text{TMP}_{\text{gas}}$; 气态 TMP 在火焰中分解产生含磷自由基 $\text{TMP}_{\text{gas}} \rightarrow [\text{P}]^\bullet$; 含磷自由基能够消除维持燃烧链式反应的氢自由基 $[\text{P}]^\bullet + \text{H}\cdot \rightarrow [\text{P}]\text{H}$, 燃烧链式反应由于缺乏氢自由基而难以维持, 从而有效降低电解液的燃烧或爆炸风险^[79]。Zhao 等^[80]和 Wu 等^[78]分别采用 TMP 作为添加剂和共溶剂发展了 1 mol/L NaClO_4 -EC-PC-15%(质量分数) TMP 和 2 mol/L NaTFSI-TMP-FEC 阻燃电解液, 均取得

了良好的效果。如图 5c 和图 5d 所示, 常规碳酸酯电解液极易被点燃且去除火源后, 电解液仍然持续燃烧, TMP 基电解液则不会被点燃, 表现出更高的安全性。尽管引入磷酸酯基溶剂可以提高电解液的阻燃特性, 但其与钠负极和硫正极的兼容性较差, 在提高电池安全性能的同时, 也造成了电化学性能下降。针对安全性和电化学性能不可兼得的问题, Wang 等^[81]基于 2 mol/L NaTFSI-TEP-FEC 发展了一种三氟甲磺酸锡 $[\text{Sn}(\text{OTf})_2]$ 多功能电解液添加剂。该添加剂可以调节电解液中的 Na^+ 的溶剂化结构以增强其稳定性, 还可以形成富含 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 的均匀 SEI, 促进了 Na^+ 的均匀沉积。此外, $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ 还参与形成富含 NaSn 合金的 CEI, 可以有效锚定 NaPSs, 抑制 NaPSs 的穿梭。以此为电解液的 RT Na-S 电池表现出优异的电化学性能和高安全性, 与基础电解液相比, 在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 100 圈后可逆比容量从 $322\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $906\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

离子液体(IL), 即低熔点盐, 在室温或更低温度下为液体, 具有低挥发性、高电化学稳定性和不易燃等特点^[82], 也被用来设计钠硫电池电解液以提高电池的安全性能。Liu 等^[83]采用 1-乙基-3-甲基咪唑双(氟磺酰)亚胺盐(1-ethyl-3-methylimidazolium

bisfluosulfonylimide, EMIFSI)离子液体设计了一种多功能的阻燃钠硫电池电解液, 即 1 mol/L NaTFSI-IL-10%(质量分数) FEC。EMIFSI 不仅提高了电解液的安全性和离子电导率, 而且降低了 NaPSs 在电解液中的溶解度, 有效抑制了 NaPSs 的穿梭效应。使用该电解液的 S@C||Na 电池在 0.2 A·g⁻¹ 电流密度下循环 500 圈后可逆比容量仍然保持在 565 mA·h·g⁻¹, 且库仑效率接近 100%。

4 总结与展望

综上所述, 电解液的合理设计和优化是提高 RT Na-S 电池性能的有效途径。本文综述了 RT Na-S 电池的工作原理和面临的主要挑战, 并系统阐述了 RT Na-S 电池碳酸酯类、醚类电解液和添加剂的研究进展。在 RT Na-S 电池中, 碳酸酯类和醚类电解液各有特点。NaPSs 在碳酸酯类电解液中溶解度较低, 但会与碳酸酯溶剂发生副反应, 导致活性硫的损失和电解液的消耗。因此, 碳酸酯电解液的设计更加侧重于避免碳酸酯溶剂与 NaPSs 的副反应, 如选择合适的溶剂或者添加剂来诱导形成稳定的 CEI 膜, 避免碳酸酯溶剂与 NaPSs 直接接触。相较之下, NaPSs 在醚类电解液中则更加稳定, 但是 NaPSs 在醚类电解液中的高溶解度导致了严重的穿梭效应和对钠金属的腐蚀。因此, 醚类电解液的设计则更加侧重于抑制 NaPSs 的穿梭和钠金属负极界面保护, 如选择特定的溶剂和添加剂与 NaPSs 之间发生键合作用, 抑制其穿梭; 同时, 在钠负极形成稳定的 SEI 膜来保护金属钠负极。高浓度或者局部高浓度电解液的策略也在碳酸酯和醚类电解液的设计中取得良好的效果。此外, 在电解液中引入阻燃溶剂可在一定程度上提高电池的安全性。

尽管 RT Na-S 电池电解液已经取得了很大研究进展, 但要实现商业化应用还面临着一系列的挑战。在未来的发展中还需对以下问题开展研究:

1) 借助理论计算揭示 NaPSs 在电解液中溶解和扩散机制, 总结溶剂分子、添加剂分子与 NaPSs 间相互作用的一般规律, 进而通过机器学习高效筛选合适的钠硫电池电解液溶剂以及添加剂。

2) 钠硫电池负极使用的钠金属是过量的, 增加了电池制造成本并降低了能量密度, 开发以钠化状态下的 Na₂S 为正极、以集流体为负极的钠硫电池(无负极钠硫电池)是未来的发展方向, 可以最大化钠硫电池的能量密度。但无负极钠硫电池中的钠全部来源于 Na₂S, 这就对电池电解液提出了更高的要

求, 需要开发具有高库仑效率的电解液以尽可能减少钠的损失, 提升全电池的循环稳定性。

3) 钠硫电池的工作温度已经由原来的高温(~350 °C)降低到现在的室温, 未来还需开发低熔点的溶剂或者离子液体等, 来设计低温电解液以应对更极端的使用环境, 对于推动钠硫电池的实用化具有重要意义。

4) 固态电解质可以有效抑制 NaPSs 的穿梭效应和钠枝晶的生长, 同时也可以避免电解液泄漏带来的风险。因此, 开发新型的固态电解质在未来安全高效的钠硫电池的工作研究中有着巨大的发展潜力。

参考文献:

- [1] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review[J]. Chem Rev, 2017, 117(15): 10403–10473.
- [2] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond[J]. Chem Rev, 2014, 114(23): 11503–11618.
- [3] LI M, LIU T C, BI X X, et al. Cationic and anionic redox in lithium-ion based batteries[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(6): 1688–1705.
- [4] YANG J L, ZHAO X X, MA M Y, et al. Progress and prospect on the recycling of spent lithium-ion batteries: Ending is beginning[J]. Carbon Neutralization, 2022, 1(3): 247–266.
- [5] WANG Y, HUANG X L, LIU H W, et al. Nanostructure engineering strategies of cathode materials for room-temperature Na-S batteries[J]. ACS Nano, 2022, 16(4): 5103–5130.
- [6] REN J C, ZHU H, FANG Y J, et al. Typical cathode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries: From structural design to performance optimization[J]. Carbon Neutralization, 2023, 2(3): 339–377.
- [7] ZHANG S P, YAO Y, YU Y. Frontiers for room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. ACS Energy Lett, 2021, 6(2): 529–536.
- [8] WANG L F, WANG H Y, ZHANG S P, et al. Manipulating the electronic structure of nickel via alloying with iron: Toward high-kinetics sulfur cathode for Na-S batteries[J]. ACS Nano, 2021, 15(9): 15218–15228.
- [9] YUNG-FANG YU YAO, KUMMER J T. Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina[J]. J Inorg Nucl Chem, 1967, 29(9): 2453–2475.
- [10] WANG Y Z, ZHOU D, PALOMARES V, et al. Revitalising sodium-sulfur batteries for non-high-temperature operation: A crucial review[J]. Energy Environ Sci, 2020, 13(11): 3848–3879.
- [11] PARK C W, AHN J H, RYU H S, et al. Room-temperature solid-state Sodium/Sulfur battery[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2006, 9(3): A123.
- [12] KUMAR D, SULEMAN M, HASHMI S A. Studies on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) based gel electrolyte nanocomposite for sodium-sulfur batteries[J]. Solid State Ion, 2011, 202(1): 45–53.
- [13] KIM J S, AHN H J, KIM I P, et al. The short-term cycling properties of Na/PVdF/S battery at ambient temperature[J]. J Solid State

- Electrochem, 2008, 12(7): 861–865.
- [14] XIN S, YIN Y X, GUO Y G, et al. A high-energy room-temperature sodium-sulfur battery[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(8): 1261–1265.
- [15] WANG Y X, ZHANG B W, LAI W H, et al. Room-temperature sodium-sulfur batteries: A comprehensive review on research progress and cell chemistry[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(24): 1602829.
- [16] XU J, QIU Y S, YANG J H, et al. Review of separator modification strategies: Targeting undesired anion transport in room temperature sodium-sulfur/selenium/iodine batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(2): 2306206.
- [17] WANG L J, SHI H D, XIE Y P, et al. Boosting solid-solid conversion kinetics of sulfurized polyacrylonitrile via MoS₂ doping for high-rate and long-life Li-S batteries[J]. *Carbon Neutralization*, 2023, 2(3): 262–270.
- [18] ZHAO L F, TAO Y, ZHANG Y Y, et al. A critical review on room-temperature sodium-sulfur batteries: From research advances to practical perspectives[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(25): e2402337.
- [19] BAI R L, LIN Q S, LI X Y, et al. Toward complete transformation of sodium polysulfides by regulating the second-shell coordinating environment of atomically dispersed Fe[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(26): e202218165.
- [20] JIANG Y, YU Z X, ZHOU X F, et al. Single-atom vanadium catalyst boosting reaction kinetics of polysulfides in Na-S batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(8): e2208873.
- [21] YE S F, WANG L F, LIU F F, et al. Integration of homogeneous and heterogeneous nucleation growth via 3D alloy framework for stable Na/K metal anode[J]. *eScience*, 2021, 1(1): 75–82.
- [22] ZHOU X F, LIU F F, WANG Y J, et al. Heterogeneous interfacial layers derived from the *in situ* reaction of CoF₂ nanoparticles with sodium metal for dendrite-free Na metal anodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(42): 2202323.
- [23] HUANG H J, WANG Y L, LI M H, et al. Optimizing the Fermi level of a 3D current collector with Ni₃S₂/Ni₃P heterostructure for dendrite-free sodium-metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(17): e2210826.
- [24] WANG T, LI W Q, FU Y J, et al. A Mott-Schottky heterojunction with strong chemisorption and fast conversion effects for room-temperature Na-S batteries[J]. *Small*, 2024, 20(24): e2311180.
- [25] WANG L, WANG T, PENG L L, et al. The promises, challenges and pathways to room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *Natl Sci Rev*, 2021, 9(3): nwab050.
- [26] CHEN P, WANG C Y, WANG T Y. Review and prospects for room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *Mater Res Lett*, 2022, 10(11): 691–719.
- [27] ENG A Y S, KUMAR V, ZHANG Y W, et al. Room-temperature sodium-sulfur batteries and beyond: Realizing practical high energy systems through anode, cathode, and electrolyte engineering[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(14): 2003493.
- [28] CARTER R, OAKES L, DOUGLAS A, et al. A sugar-derived room-temperature sodium sulfur battery with long term cycling stability[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(3): 1863–1869.
- [29] CHEN Y M, LIANG W F, LI S, et al. A nitrogen doped carbonized metal-organic framework for high stability room temperature sodium-sulfur batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(32): 12471–12478.
- [30] WANG Y X, YANG J P, LAI W H, et al. Achieving high-performance room-temperature sodium-sulfur batteries with S@Interconnected mesoporous carbon hollow nanospheres[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(51): 16576–16579.
- [31] BAO W Z, SHUCK C E, ZHANG W X, et al. Boosting performance of Na-S batteries using sulfur-doped Ti₃C₂T_x MXene nanosheets with a strong affinity to sodium polysulfides[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(10): 11500–11509.
- [32] ZHOU X F, YU Z X, YAO Y, et al. A high-efficiency Mo₂C electrocatalyst promoting the polysulfide redox kinetics for Na-S batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(14): 2200479.
- [33] LI D J, GONG B B, CHENG X L, et al. An efficient strategy toward multichambered carbon nanoboxes with multiple spatial confinement for advanced sodium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 20607–20618.
- [34] ZHAO D C, GE-ZHANG S J, ZHANG Z, et al. Three-dimensional honeycomb-like carbon as sulfur host for sodium-sulfur batteries without the shuttle effect[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(49): 54662–54669.
- [35] HE J R, BHARGAV A, SU L S, et al. Tuning the solvation structure with salts for stable sodium-metal batteries[J]. *Nat Energy*, 2024, 9: 446–456.
- [36] ZUO C J, DONG D J, WANG H W, et al. Bromide-based nonflammable electrolyte for safe and long-life sodium metal batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(2): 791–799.
- [37] LI J Y, HU H Y, WANG J Z, et al. Surface chemistry engineering of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Carbon Neutralization*, 2022, 1(2): 96–116.
- [38] DOU Y C, ZHAO L L, LIU Y, et al. High-abundance and low-cost anodes for sodium-ion batteries[J]. *Carbon Neutralization*, 2024, 3(6): 954–995.
- [39] XU X F, ZHOU D, QIN X Y, et al. A room-temperature sodium-sulfur battery with high capacity and stable cycling performance[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 3870.
- [40] PONROUCH A, MARCHANTE E, COURTY M, et al. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(9): 8572–8583.
- [41] DENG X H, ZHANG S, CHEN C, et al. Rational design of electrolytes operating at low temperatures: Does the co-solvent with a lower melting point correspond to better performance?[J]. *Electrochim Acta*, 2022, 415: 140268.
- [42] LIU H W, LAI W H, LEI Y J, et al. Electrolytes/interphases: Enabling distinguishable sulfur redox processes in room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(6): 2103304.
- [43] SUN B, XIONG P, MAITRA U, et al. Design strategies to enable the efficient use of sodium metal anodes in high-energy batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(18): e1903891.
- [44] LIN S S, YANG Z, CHEN J, et al. Functional electrolyte additives for sodium-ion and sodium-metal batteries: Progress and perspectives[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(34): 2400731.
- [45] LEE B, PAK E, MITLIN D, et al. Sodium metal anodes: Emerging solutions to dendrite growth[J]. *Chem Rev*, 2019, 119(8): 5416–5460.
- [46] GUO Q B, SUN S, KIM K I, et al. A novel one-step reaction sodium-sulfur battery with high areal sulfur loading on hierarchical

- porous carbon fiber[J]. *Carbon Energy*, 2021, 3(3): 440–448.
- [47] ZHAO X M, ZHU Q, XU S D, et al. Fluoroethylene carbonate as an additive in a carbonates-based electrolyte for enhancing the specific capacity of room-temperature sodium-sulfur cell[J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 832: 392–398.
- [48] LU Y, LI L, ZHANG Q, et al. Electrolyte and interface engineering for solid-state sodium batteries[J]. *Joule*, 2018, 2(9): 1747–1770.
- [49] YE C, JIN H Y, SHAN J Q, et al. A Mo_5N_6 electrocatalyst for efficient Na_2S electrodeposition in room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 7195.
- [50] ZHANG B W, SHENG T, LIU Y D, et al. Atomic cobalt as an efficient electrocatalyst in sulfur cathodes for superior room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 4082.
- [51] MOU J R, LIU T, LI Y J, et al. Hierarchical porous carbon sheets for high-performance room temperature sodium-sulfur batteries: Integration of nitrogen-self-doping and space confinement[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(46): 24590–24597.
- [52] ZHANG Y, GUO X Y, YANG Q, et al. Chemical and spatial dual-confinement engineering for stable Na-S batteries with approximately 100% capacity retention[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120(48): e2314408120.
- [53] LIU H W, PEI W, LAI W H, et al. Electrocatalyzing S cathodes via multisulfophilic sites for superior room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(6): 7259–7268.
- [54] YANG Z Z, XIAO R, ZHANG X Y, et al. Role of catalytic materials on conversion of sulfur species for room temperature sodium-sulfur battery[J]. *Energy Environ Mater*, 2022, 5(3): 693–710.
- [55] RYU H, KIM T, KIM K, et al. Discharge reaction mechanism of room-temperature sodium-sulfur battery with tetra ethylene glycol dimethyl ether liquid electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(11): 5186–5190.
- [56] LIU H W, LAI W H, YANG Q R, et al. Understanding sulfur redox mechanisms in different electrolytes for room-temperature Na-S batteries[J]. *Nanomicro Lett*, 2021, 13(1): 121.
- [57] QIAN C, WANG Z C, XU J J, et al. Promoting cathodic kinetics and anodic stability in practical room-temperature sodium-sulfur batteries with bifunctional electrolytes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(39): 52466–52475.
- [58] SU L W, XU Q H, SONG Y A, et al. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$: A dual-functional electrolyte additive for room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *Chem Eng J*, 2022, 450: 137978.
- [59] ZHU C L, WU D X, WANG Z S, et al. Optimizing NaF-rich solid electrolyte interphase for stabilizing sodium metal batteries by electrolyte additive[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(5): 2214195.
- [60] WANG H P, ZHU C L, LIU J D, et al. Formation of NaF-rich solid electrolyte interphase on Na anode through additive-induced anion-enriched structure of Na^+ solvation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(38): e202208506.
- [61] LIAO Y Q, YUAN L X, HAN Y, et al. Pentafluoro(phenoxy) cyclotriphosphazene stabilizes electrode/electrolyte interfaces for sodium-ion pouch cells of $145 \text{ wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ [J]. *Adv Mater*, 2024, 36(16): e2312287.
- [62] WANG L F, REN N Q, YAO Y, et al. Designing solid electrolyte interfaces towards homogeneous Na deposition: Theoretical guidelines for electrolyte additives and superior high-rate cycling stability[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(6): e202214372.
- [63] WENG S X, LIU Y, LU S W, et al. Unraveling the multifunctional mechanism of fluoroethylene carbonate in enhancing high-performance room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024: e202421602.
- [64] HAN M, ZHU C B, MA T, et al. *In situ* atomic force microscopy study of nano-micro sodium deposition in ester-based electrolytes[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(19): 2381–2384.
- [65] KOHL M, BORRMANN F, ALTHUES H, et al. Hard carbon anodes and novel electrolytes for long-cycle-life room temperature sodium-sulfur full cell batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(6): 1502185.
- [66] WANG C L, WANG H, HU X F, et al. Frogspawn-coral-like hollow sodium sulfide nanostructured cathode for high-rate performance sodium-sulfur batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(9): 1803843.
- [67] REN Y X, JIANG H R, ZHAO T S, et al. Remedies of capacity fading in room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, 396: 304–313.
- [68] SONI C B, BERA S, Sungjemmenla, et al. Altering Na-ion solvation to regulate dendrite growth for a reversible and stable room-temperature sodium-sulfur battery[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(33): 21853–21863.
- [69] REN Y X, LAI T X, MANTHIRAM A. Reversible sodium-sulfur batteries enabled by a synergistic dual-additive design[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(6): 2746–2752.
- [70] CHEN J E, ZHANG H, FANG M M, et al. Design of localized high-concentration electrolytes via donor number[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(4): 1723–1734.
- [71] WANG Y D, JIANG R, LIU Y C, et al. Enhanced sodium metal/electrolyte interface by a localized high-concentration electrolyte for sodium metal batteries: First-principles calculations and experimental studies[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(7): 7376–7384.
- [72] ZHENG J, CHEN S, ZHAO W, et al. Extremely stable sodium metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(2): 315–321.
- [73] GUO D, WANG J A, CUI Z H, et al. Low-temperature sodium-sulfur batteries enabled by ionic liquid in localized high concentration electrolytes[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(51): 2409494.
- [74] FANG W, JIANG H, ZHENG Y, et al. A bilayer interface formed in high concentration electrolyte with SbF_3 additive for long-cycle and high-rate sodium metal battery[J]. *J Power Sources*, 2020, 455: 227956.
- [75] HE J R, BHARGAV A, SHIN W, et al. Stable dendrite-free sodium-sulfur batteries enabled by a localized high-concentration electrolyte[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(48): 20241–20248.
- [76] PAI M H, LAI T X, MANTHIRAM A. Sodium-sulfur cells with a sulfurized polyacrylonitrile cathode and a localized high concentration electrolyte with toluene as a nonfluorinated diluent[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(44): 2407450.
- [77] WU J R, TIAN Y, GAO Y F, et al. Rational electrolyte design toward cyclability remedy for room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(30): e202205416.
- [78] WU J X, LIU J P, LU Z H, et al. Non-flammable electrolyte for

- dendrite-free sodium-sulfur battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 23: 8–16.
- [79] WANG X M, YASUKAWA E, KASUYA S. Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium-ion batteries: I. fundamental properties[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(10): A1058.
- [80] ZHAO X M, YAN Y W, REN X X, et al. Trimethyl phosphate for nonflammable carbonate-based electrolytes for safer room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(4): 1229–1234.
- [81] WANG L F, REN N Q, JIANG D W, et al. Tailoring Na⁺ solvation environment and electrode-electrolyte interphases with Sn(OTf)₂ additive in non-flammable phosphate electrolytes towards safe and efficient Na-S batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(12): e202320060.
- [82] FEDOROV M V, KORNYSHEV A A. Ionic liquids at electrified interfaces[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(5): 2978–3036.
- [83] LIU Y, LU S W, WENG S X, et al. Interphase-regulated room-temperature sodium-sulfur batteries enabled by a nonflammable dual-functional electrolyte[J]. *Adv Energy Mater*, 2024: 2404890.

Research Progress of Electrolyte for Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries

WANG Lifeng¹, ZHANG Shiqi¹, WU Ying²

(1. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;

2. School of Materials and Energy, and LONGi Institute of Future Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Extended Abstract

Room-temperature sodium-sulfur (RT Na-S) batteries are a potential candidate for next generation of large-scale energy storage systems due to their high energy density and low cost. Nevertheless, their practical application is seriously hindered by the "shuttle effect" of sodium polysulfides, sluggish conversion kinetics, sodium dendrite growth, and electrolyte instability. In view of the problems above, extensive strategies are proposed to enhance the battery performance, such as cathode material engineering, anode interface modification, and electrolyte optimization. The modification of the RT Na-S batteries electrolyte has attracted recent attention. However, there is a lack of summary regarding the optimization mechanisms and design principles of different electrolytes. This review represented the research progress and optimization mechanism of electrolyte designs (*i.e.*, the selection of solvent molecules, sodium salts, and functional additives) as well as the development of high-concentration/locally high-concentration electrolytes and flame-retardant electrolytes based on the working principle and challenges of RT Na-S batteries. In addition, some future research directions for electrolyte regulation toward practical RT Na-S batteries were also summarized.

Summary and prospects In summary, the rational design and optimization of electrolytes is an effective approach to enhancing the performance of RT Na-S batteries. This review outlines the working principles and major challenges faced by RT Na-S batteries and systematically discusses the research advancements in carbonate-based, ether-based electrolytes, and electrolyte additives for RT Na-S batteries. In RT Na-S batteries, carbonate, and ether-based electrolytes exhibit different properties. The solubility of NaPSs is lower in carbonate-based electrolytes, but they can undergo side reactions with the carbonate solvent, thus leading to the loss of active sulfur and consumption of the electrolyte. The design of carbonate electrolytes focuses on avoiding side reactions between the carbonate solvent and NaPSs, such as selecting appropriate solvents or additives to induce the formation of a stable CEI layer, preventing direct contact between the carbonate solvent and NaPSs. In contrast, NaPSs are more stable in ether-based electrolytes, but their high solubility in ether electrolytes results in severe shuttle effects and corrosion of the sodium metal anode. The design of ether-based electrolytes emphasizes the suppression of NaPSs shuttle effect and the interface modification of the sodium metal anode. This can be achieved *via* selecting specific solvents and additives that form coordination bonds with NaPSs and a stable SEI to inhibit NaPSs shuttle and stabilize the sodium metal anode. Some strategies involving high-concentration or localized high-concentration electrolytes have some positive effects in the design of both carbonate and ether-based electrolytes. In addition, the introduction of flame-retardant solvents into the electrolyte can also enhance the safety of the battery to some extent.

Despite significant research progress on RT Na-S battery electrolytes, there are still some scientific problems to be addressed to promote the commercial application of RT Na-S batteries. Future research should be as follows:

1) Theoretical calculations can be employed to reveal the dissolution and diffusion mechanisms of NaPSs in electrolytes, as well as the general interactions between solvent molecules, additives, and NaPSs. This can then enable the efficient screening of suitable solvents and additives for sodium-sulfur battery electrolytes through machine learning.

2) The sodium metal used in the anode of sodium-sulfur batteries is excessive, which increases manufacturing costs and reduces energy density. Developing sodium-sulfur batteries with Na₂S as a cathode and a current collector as an anode (*i.e.*, anode-free sodium-sulfur batteries) represents a promising avenue for future development, as it can maximize the energy density of sodium-sulfur batteries. However, the sodium in anode-free sodium-sulfur batteries is limited as it is sourced from Na₂S. It is thus necessary to develop electrolytes with a high coulombic efficiency to minimize sodium loss and enhance the cycling stability

of the battery.

3) Although the operating temperature of sodium-sulfur batteries reduces from high temperatures ($\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) to room temperature, a future research should focus on the development of low-melting-point solvents or ionic liquids for the design of low-temperature electrolytes, to accommodate more extreme operating environments. It is of great significance to promote the practical application of sodium-sulfur batteries.

4) Solid-state electrolytes can effectively suppress the shuttle effect of NaPSs and the growth of sodium dendrites, while also avoiding the risks associated with electrolyte leakage. Therefore, the development of novel solid-state electrolytes shows a great promise for enabling higher performance and safety sodium-sulfur batteries.

Keywords room-temperature sodium-sulfur batteries; electrolyte; additive; shuttle effect; reaction kinetics