

钠离子电池正极材料循环稳定性提升策略及产业化进程

张继国, 吴 田, 赵 旭, 杨 钊, 夏 天, 孙士恩

(浙江省白马湖实验室有限公司, 杭州 310051)

摘 要: 与传统锂离子电池相比, 钠离子电池因其成本优势与可持续的资源供应, 被看作是锂离子电池的理想替代品。现阶段主流钠离子电池正极材料包括过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物以及普鲁士蓝化合物。然而, 正极材料存在不可逆相转化、Jahn-Teller 效应及界面不稳定等问题, 这严重影响了钠离子电池的循环稳定性。本文系统介绍了钠离子电池正极材料循环稳定性提升策略的研究进展与产业化进程。首先, 详细分析了正极材料的结构、优缺点, 并对比了结构稳定性、成本以及循环性能等。其次, 详细阐述了结构优化与化学元素掺杂策略在提升正极材料循环性能方面的最新研究进展, 探索了结构稳定性、电子电导率、离子迁移速率等与电化学性能之间的相互影响关系。然后, 归纳总结了钠离子电池的发展历程与近年来国内外的产业化进展。最后, 梳理了钠离子电池正极材料及钠离子电池体系仍需关注的问题并展望了其发展前景, 以期推进钠离子电池产业稳步、健康发展。

关 键 词: 钠离子电池; 过渡金属氧化物; 聚阴离子型化合物; 普鲁士蓝化合物; 循环稳定性; 产业化; 综述

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)04-0348-15

Improvement of Cycling Stability of Cathode Materials and Industrialization Process for Sodium-ion Batteries

ZHANG Jiguo, WU Tian, ZHAO Xu, YANG Fan, XIA Tian, SUN Shien

(Zhejiang Baima Lake Laboratory Co., Ltd., Hangzhou 310051, China)

Abstract: Compared with traditional lithium-ion batteries, sodium-ion batteries are an ideal alternative due to their cost advantages and sustainable resource supply. At present, the cathode materials for sodium-ion batteries mainly include transition metal oxides, polyanionic compounds and Prussian blue analogues. However, irreversible phase conversion, Jahn-Teller effect and interface instability of cathode materials seriously affect the cycling stability of sodium-ion batteries. In this paper, the research progress and industrialization process of strategies for improving cyclic stability of cathode materials for sodium-ion batteries are systematically introduced. Firstly, the structure as well as advantages and disadvantages of cathode materials is analyzed in detail, and the structural stability, cost and cycling performance are compared. Secondly, the latest research progress of structure optimization and chemical element doping strategies in improving the cycling stability of cathode materials is elaborated in detail, and the interaction between structural stability, electronic conductivity, ion intercalation/deintercalation of cathode materials

收稿日期: 2024-08-12; 收到修改稿日期: 2024-11-05; 网络出版日期: 2024-11-29

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB2504100); 浙江省重点研发计划(2023C01246); 浙江省白马湖实验室项目(ZB-24-DC-O-F-G-002-B)

National Key Research and Development Program of China (2023YFB2504100); Key Research and Development Program of Zhejiang Province (2023C01246); Project of Zhejiang Baima Lake Laboratory Co., Ltd. (ZB-24-DC-O-F-G-002-B)

作者简介: 张继国(1988-), 男, 工程师. E-mail: zhangjiguo@zjenergy.com.cn

ZHANG Jiguo (1988-), male, engineer. E-mail: zhangjiguo@zjenergy.com.cn

通信作者: 孙士恩, 正高级工程师. E-mail: shiensun@126.com

SUN Shien, professor. E-mail: shiensun@126.com

and electrochemical performance is revealed. Then, the development process and industrialization progress of sodium-ion batteries are summarized. Finally, the significant problems that still need to be addressed for cathode materials and systems for sodium-ion batteries are sorted out and their future developments are prospected, aiming to propel the steady and healthy development of sodium-ion battery industry.

Key words: sodium-ion battery; transition metal oxide; polyanionic compound; Prussian blue analogue; cycling stability; industrialization process; review

基于能源紧缺现状以及“双碳”目标要求,开拓和发展安全环保的清洁能源技术势在必行。锂离子电池具有能量密度大、输出电压高、自放电小、循环性能优异等优点,在便携式电子产品、电动汽车和大规模储能等领域均得到广泛应用^[1-3]。然而,我国锂资源量仅为世界的5.9%,电池级碳酸锂价格仍然相对较高,锂资源短缺成为制约锂离子电池发展的瓶颈^[4]。相比之下,钠离子的地壳丰度远高于锂离子(2.75% vs. 0.0065%),以碳酸锂与碳酸钠为原料,锂离子电池与钠离子电池(以7 kW//11.5 kW·h的LiMn₂O₄/石墨体系为例)在相同储存能量下的成本如图1所示^[5]。锂/钠离子的相关性能对比见表1^[6-7]。

钠离子电池的正、负极材料是影响电池性能的关键因素。其中,正极材料作为钠离子电池的重要组成部分,对电池的能量密度尤其是循环性能发挥了关键作用^[8-9]。因此,如何优化与提升正极材料的性能,对于推进钠离子电池产业发展具有重要意义。本文主要介绍钠离子电池正极材料分类,并详细讨论结构优化与化学元素掺杂策略提升正极材料循环稳定性以及钠离子电池的产业化进程。

1 钠离子电池正极材料分类

钠离子电池主要通过Na⁺在电池正负极之间的脱出和嵌入循环来实现充放电,其电化学性能在很

大程度上取决于电极材料的固有化学性质。正极材料主要包括过渡金属氧化物^[10]、聚阴离子型化合物^[11]以及普鲁士蓝/白化合物^[7],其性能及结构直接关系电池的能量密度、循环寿命及倍率性能等^[12],如图2所示^[10, 13-17]。

1.1 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物具有制备方法简单、技术转化容易、可逆比容量高、倍率性能优异等特点,是钠离子电池的首选正极材料^[18],按照结构可划分为层状氧化物和三维隧道氧化物。当钠含量较高时(Na_xTMO₂, $x > 0.5$),氧化物一般以层状结构为主。由于三维隧道氧化物材料的首周充电比容量较低,因此目前以层状氧化物为主。层状氧化物通式一般用Na_xTMO₂($x \leq 1$)表示,其中TM包括Mn、Fe、Cu、Ni、Co等过渡金属元素。过渡金属元素与周围六个氧组成TMO₆八面体结构的过渡金属层,Na⁺位于过渡金属层之间,形成TMO₆多面体层与NaO₆碱金属层交替排布的层状结构。依据Na⁺配位类型和氧堆积方式不同,层状过渡金属氧化物可以分为On和Pn相,主要包括P2、P3、O2、O3相(字母代表钠离子占据棱形位置和八面体位置;数字代表最小氧原子的密堆积重复周期),材料类型与钠含量、合成温度及过渡金属加权半径相关。与O3相相比,P2相具有更宽的钠离子传输通道与较低的钠离子迁移能垒,因此表现出较快的扩散动力学以及更优异的循环稳定性和倍率性能,但其初始容量较低,且易发生

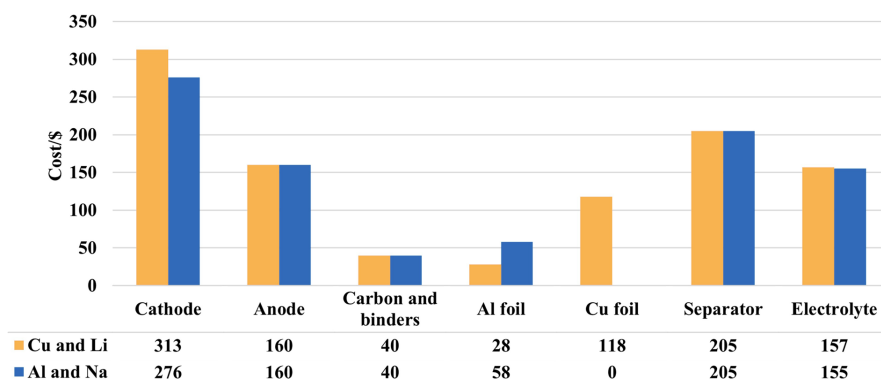


图1 锂/钠离子电池原材料价格对比^[5]

Fig. 1 Costs of Li⁺/Na⁺ battery raw materials^[5]

表 1 锂离子与钠离子作为电荷载体的性能对比^[6-7]

Table 1 Comparison of characteristics of Li^+ and Na^+ as charge carriers^[6-7]

Charge carrier	Li^+	Na^+
Ionic radius/ $\text{\AA}$	0.76	1.02
Electronic polarizability of ion/ $\text{\AA}^3$	0.03	0.2–0.3
Relative atomic mass	6.94	23.00
Ionization energy/eV	5.39	5.14
Melting point/ $^{\circ}\text{C}$	180.5	97.7
Desolvation-energy in propylene carbonate/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	215.8	158.2
$E^0/\text{V}(\text{vs. SHE})$	−3.04	−2.71
Electronegativity	0.98	0.93
Molar mass/ $(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	6.9	23.0

$\text{P2} \rightarrow \text{O2}$ 相变^[19]。O3 的初始 Na 含量比 P2 高, 因此 O3 型正极的初始容量优于 P2 型, 但其倍率性能和容量保持率较低^[20-21]。与 O3 型材料相比, P3 型具

有更低的钠离子扩散势垒和较低的烧结温度, 符合节能需求, 但其结构对称性较差, 钠离子在脱嵌过程中容易增加过渡金属层滑移矢量, 从而产生复杂的相变, 导致其循环性能较差^[22-23]。

1.2 聚阴离子型化合物

聚阴离子型化合物是由阴离子基团或其衍生基团与过渡金属-氧多面体构成的具有开放框架结构的物质, 其中, 阴离子基团由一系列强共价键的 $(\text{XO}_4)^n-$ (X 代表硫、磷、硅等元素) 构成^[15-16]。强 X-O 共价键构成的框架结构不仅可以提升晶格中氧的稳定性, 还可以保证碱金属离子在框架中的快速传导。此外, 聚阴离子型化合物的 3D 框架结构具有丰富的晶格空位, 可以缓解钠离子脱嵌引起的体积变化和复杂相变。因此, 与层状氧化物相比, 聚阴离子型化合物具有较高的氧化还原电位, 并且在 Na^+ 脱嵌过程中结构重排较小, 这使其具有较高的结构

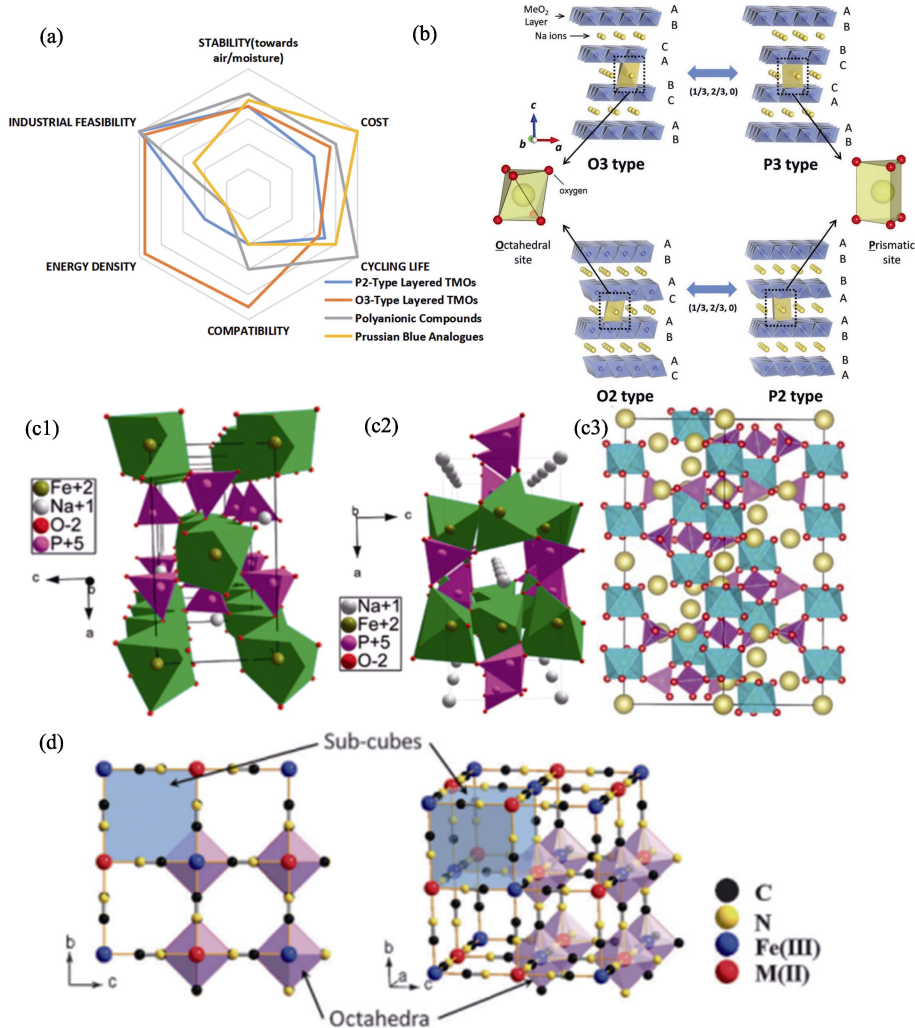


图 2 钠离子电池正极材料的性能及结构^[10, 13-17]

Fig. 2 Properties and structures of cathode materials for Na^+ battery^[10, 13-17]

(a) Properties of cathode materials^[13-14]; (b) Classification and phase transition processes of layered materials^[10]; (c) Structures of (c1) maricite NaFePO_4 ^[15], (c2) olivine NaFePO_4 ^[15] and (c3) NASICON- $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[16]; (d) Framework of Prussian blue analogues^[17]

稳定性、循环性能及安全性,循环寿命基本在4000圈以上,理论循环圈数可达10000圈。然而,聚阴离子型化合物也存在可逆比容量较低,部分含有毒元素等缺点^[24]。

1.3 普鲁士蓝化合物

普鲁士蓝及其类似物具有三维框架结构,较大的隧道结构为钠离子在充放电过程中的嵌入/脱出提供了较宽的通道。其通式为 $A_xM_1[M_2(CN)_6]_y\Box_{1-y}\cdot nH_2O$ ($0 < x \leq 2$, $0 < y < 1$),其中,A为Li、Na、K等碱金属, M_1 、 M_2 为Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Cr等过渡金属, $\Box$ 为 $[M_2(CN)_6]$ 空位, H_2O 包含结晶水、吸附水、沸石水三种类型。 M_1 、 M_2 、C、N以 $M_1-C \equiv N-M_2$ 方式连接成三维网络结构, Na^+ 占据立方体间隙位置,而 M_1 、 M_2 则占据面心立方顶点位置^[25]。不同的过渡金属种类与比例,可以得到不同晶相的正极材料,主要包括六方相、单斜相、菱形相、四方相、立方相等^[26]。

2 钠离子电池正极材料循环稳定性提升策略

正极材料的不可逆相转化^[27]、Jahn-Teller效应^[28]及界面不稳定^[29]等特性严重影响了钠离子电池的循环性能。不可逆相转化在 Na^+ 嵌入与脱出过程中会导致正极材料发生晶格畸变及颗粒开裂^[30];Jahn-Teller效应会造成 Na^+ /空位重排,使得钠离子电池电化学性能快速衰退^[31];界面不稳定一方面体现在正极材料与电解质之间,例如界面相(CEI)形成、电解质分解、颗粒表面重建及过渡金属离子溶解等^[32],另一方面体现在正极材料自身对空气中水分、 CO_2 等的敏感性^[33]。近年来,研究者们围绕这些问题开展了大量研究,本章节概述了以结构优化策略、化学元素掺杂策略提升钠离子电池正极材料循环稳定性的工作进展。

2.1 结构优化策略

2.1.1 过渡金属氧化物

与锂层状过渡金属氧化物不同,钠层状过渡金属氧化物易发生层间滑移以及相变,影响材料性能。Wang等^[34]设计了一系列多元素和缺Na的O3型 $Na_{0.83}Li_{0.1}Ni_{0.25}Co_{0.2}Mn_xTi_xSn_{0.45-2x}O_{2-\delta}$ (MTS45, $x=0$; MTS35, $x=0.05$; MTS25, $x=0.1$; MTS15, $x=0.15$)层状正极材料。以MTS15为例(图3(a1)),Li、Ni、Co、Mn、Ti和Sn元素占据了 TmO_2 层的同一个八面体3b Wyckoff位点,晶体的稳定性得到增强。电化学

性能测试结果显示(图3(a2)),MTS15正极的循环稳定性相对优异,200圈循环后容量保持率为87.2%,可逆容量为 $109.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这主要得益于:(1)熵效应有利于改善 Na^+ 在两个相邻 TmO_2 层之间的迁移,并降低 Na^+ 从一个八面体通过中间四面体向另一个八面体的扩散能垒;(2)MTS15电子结构的局部电子分布中O配位相较于MTS45呈现出更明显的电子定位,这有利于 Na^+ 扩散。

层状氧化物正极材料通常通过激活阴离子氧化还原来提升其容量,然而,氧化还原过量会导致不可逆的晶格氧损失以及阳离子迁移,影响材料的结构稳定性,从而使容量快速衰减。鉴于此,Wang等^[35]制备了一种新型 $P2-Na_{0.8}Cu_{0.22}Li_{0.08}Mn_{0.67}O_2$ (P2-NCLMO)正极材料。选区电子衍射图像(图3(b1))在沿[001]区轴的选定区域显示出明亮的衍射斑点,揭示了P2-NCLMO的单晶六边形结构。原位X射线衍射(XRD)图谱(图3(b2))显示,在 Na^+ 提取/插入过程中,P2-NCLMO发生了绝对固溶反应,体积变化仅为1.26%。组装的器件显示出优异的容量保持率(10C下500圈循环容量保持率为82%),这是因为其形成的强共价键 $Cu-(O-O)$ 可以有效抑制氧离子的过度氧化,并缓解不可逆晶格氧释放与过渡金属离子迁移。此外,层状钠锰基氧化物作为一种钠离子电池正极材料,其发展受到初始库仑效率较低与结构稳定性较差的限制。Zhou等^[36]通过调节P2/O3的比例,设计出一种双向结构的正极材料,其独特的两相结构与高熵效应,使得材料具有可逆的结构演化、快速的 Na^+ 扩散动力学(约为 $1.29 \times 10^{-11}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$,图3(c))和较低的能垒。该正极材料与硬碳组装的全电池在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 低温条件下循环300圈后仍有97.4%的容量保持率,展现了优异的低温循环性能。

2.1.2 聚阴离子型化合物

钒基磷酸盐类聚阴离子型化合物主要由高温固相法合成,然而,此方法不仅得不到纯相,而且无法控制颗粒尺寸,严重限制了其电化学性能发挥。Shen等^[37]开发出一种能够快速合成 $Na_3(VO_{1-x}PO_4)_2F_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$, NVPFs)的方法,即在高温固相法和溶液法的基础上,采用无溶剂室温固相机械化学法快速合成NVPFs。该方法可以一步构建材料的碳纳米骨架,有效提升了材料的导电性能,具有能耗低、产品纯度高、工艺简单以及易于规模化制备的特点。循环后的高分辨率 ^{23}Na 固体核磁共振谱能够恢复到初始状态,证实了电极的局部结构在演化过程中具有良好的可逆性(图3(d))。Chen等^[38]报道了一种简单的低成本制备聚阴离子型NASICON正极材料的方法,并将其

与碳复合形成纳米片状复合材料 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (图 3(e1))。被碳均匀包覆的纳米粒子提供了简单且快速的电子传输以及钠离子扩散通道, 其在高/低温以及室外暴露等条件下, 具

有优异的循环性能。材料属于正交 $\text{Pn}2_1\text{a}$ 空间群, 在第一圈充放电过程中晶体的体积变化仅有 4% (图 3(e2)), 表明其晶体结构稳定坚固, 在不同测试条件下都具有优异的循环稳定性。

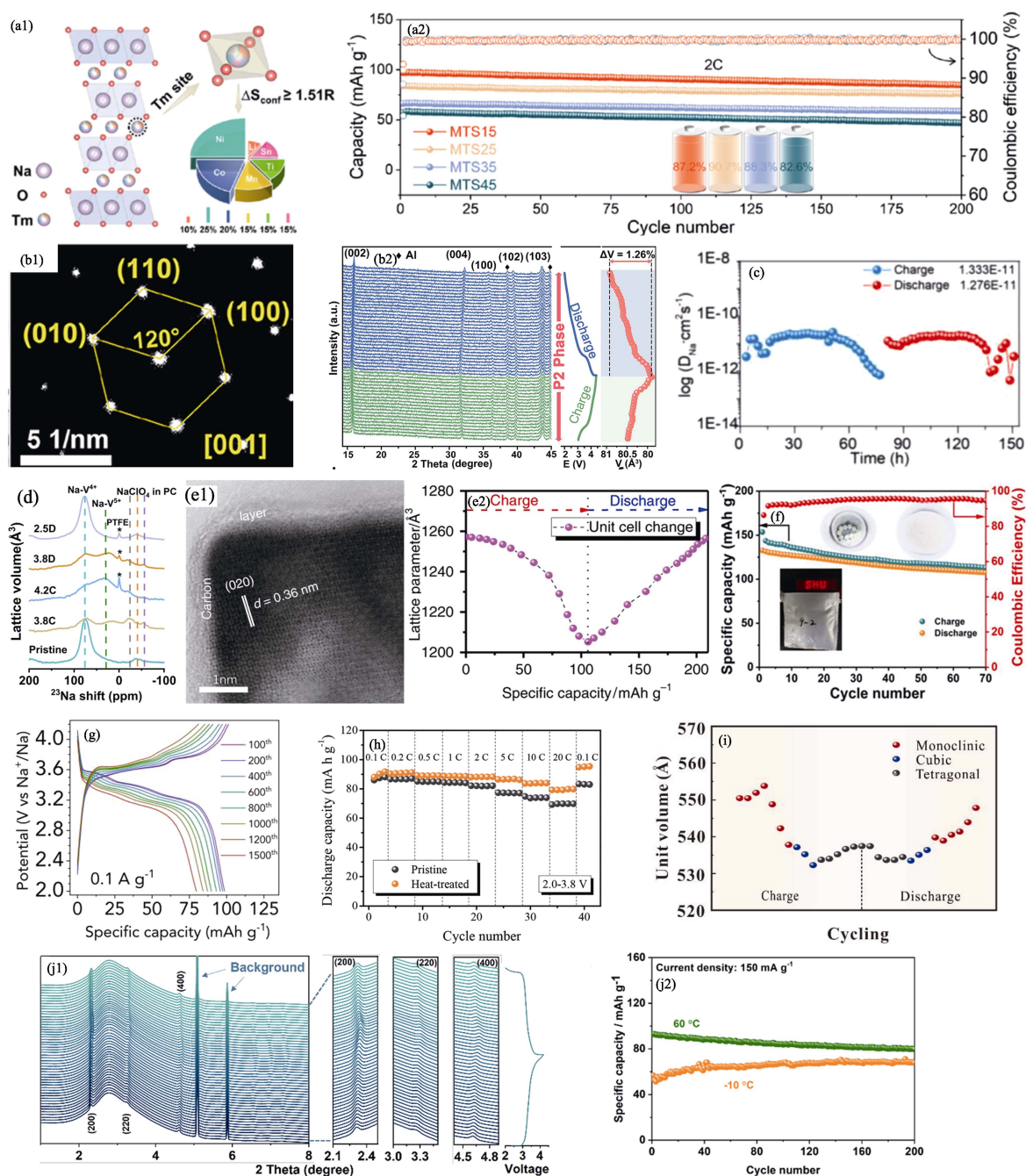


图 3 结构优化策略^[34-38, 40, 42-45]

Fig. 3 Strategies of structural optimization^[34-38, 40, 42-45]

(a1) Crystal structure schematic of MTS15 and (a2) cycling performance of MTS15, MTS25, MTS35, and MTS45^[34]; (b1) Selected area electron diffraction pattern of P2-NCLMO^[35]; (b2) *In situ* XRD patterns and corresponding volume variations of P2-NCLMO electrode in the first cycle at 0.2C^[35]; (c) Calculated diffusion coefficient of Na^+ in P2/O3-NaMnNiCuFeTiO₄^[36]; (d) High-resolution *ex situ* solid-state ^{23}Na nuclear magnetic resonance spectra of $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}/8\%$ Ketjen black electrode under various states^[37]; (e1) Bright field TEM image of nanosized $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ plates (NFPP-E) with carbon layers and (e2) volume change details during the charge/discharge process of NFPP-E^[38]; (f) Cycling performance of full-cell based on MnHCF-S-170 cathode and soft carbon anode^[40]; (g) Charge-discharge curves of KMF in different cycles at 0.1 A g⁻¹^[42]; (h) Rate performances of pristine and HT samples under current densities from 0.1C to 20C^[43]; (i) Unit volume of SC-HEPBA during charge and discharge process^[44]; (j1) *In-situ* synchrotron-based powder XRD patterns with charge-discharge curves and (j2) cycling performance under 150 mA g⁻¹ and different temperatures^[45]

2.1.3 普鲁士蓝化合物

由于普鲁士蓝类材料晶体结构中的空位易与晶格水分子形成化合物,材料自身导电性较差以及电极与电解质之间易发生副反应等,其在实际应用中存在比容量低、倍率性能较差、循环稳定性不佳等问题^[39]。为了提升普鲁士蓝正极材料结晶度,多数策略采取添加剂工艺。然而,此工艺会提升材料制备成本。Peng等^[40]研发了一种“盐包水”纳米反应器制备方法,该法无需引入任何添加剂就可以制备高结晶度的普鲁士蓝正极材料。与传统共沉淀法制备的普鲁士蓝正极材料相比,“盐包水”制得的正极材料(MnHCF-S-170)具备不同寻常的单斜结构,空间群为P2₁/n。将MnHCF-S-170正极材料与商业化软碳组装为全电池,评测了其电化学性能。结果显示,在0.015 A·g⁻¹电流密度下,全电池的比容量为133 mAh·g⁻¹,且在70圈循环后,全电池的容量保持率仍为81.5%(图3(f))。锰基普鲁士蓝正极材料(Na₂Mn[Fe(CN)₆], NMF)的高工作电压可以提升电极的能量密度,然而, NMF在充放电过程中, Mn²⁺失去电子形成电子构型不稳固的 Mn³⁺,导致晶体场稳定性降低,引发 Jahn-Teller 效应^[41]。Li 等^[42]将 Mn₃[Fe(CN)₆]₂ 作为前驱体,通过拓扑外延的方式制备自组装单晶结构的八面体 K₂Mn[Fe(CN)₆](KMF)材料,该结构降低了 KMF 与电解液的接触面积,有效抑制了 Jahn-Teller 效应,提升了材料的稳定性和电池的循环性能。在 0.1 A·g⁻¹ 的电流密度下,电池器件经过 1500 圈循环后仍然具有 80%容量保持率(图3(g))。

Wang 等^[43]采用一种简单的热处理方法,消除了 Na_{1.76}FeFe(CN)₆·2.6H₂O 中的结晶水,逐渐激活了低自旋 Fe²⁺/Fe³⁺在 3.4 V 电压下的氧化还原反应,从而提升了体系的截止电压。倍率性能与循环性能也得到大幅提升,在 5C 循环 2000 圈后容量保持率仍有 82.5%, 20C 的容量保持率在 80%以上(图3(h)),所得正极材料可以实现可逆的三角-立方-四方相变。针对普鲁士蓝正极材料由于[Fe(CN)₆]^{3-/4-}缺陷、配位水分子和过渡金属溶解引起的初期容量损失以及长循环容量衰减问题, Huang 等^[44]将单晶(SC)和高熵(HE)的结构优点相结合,开发出一种钠富集的 SC-HEPBA 材料。该材料具备单晶材料和高熵材料的优点,同样实现了可逆的单斜-立方-四方相变(图3(i))。材料中空位与水含量显著降低,完整的高钠单斜相结构提升了 SC-HEPBA 的热分解温度,明显抑制了金属溶解,提高了 SC-HEPBA 材料的循环稳定性。此外,普鲁士蓝正极材料由于固有的电子导电性较差且结构变形较大,长期循环稳定性与倍

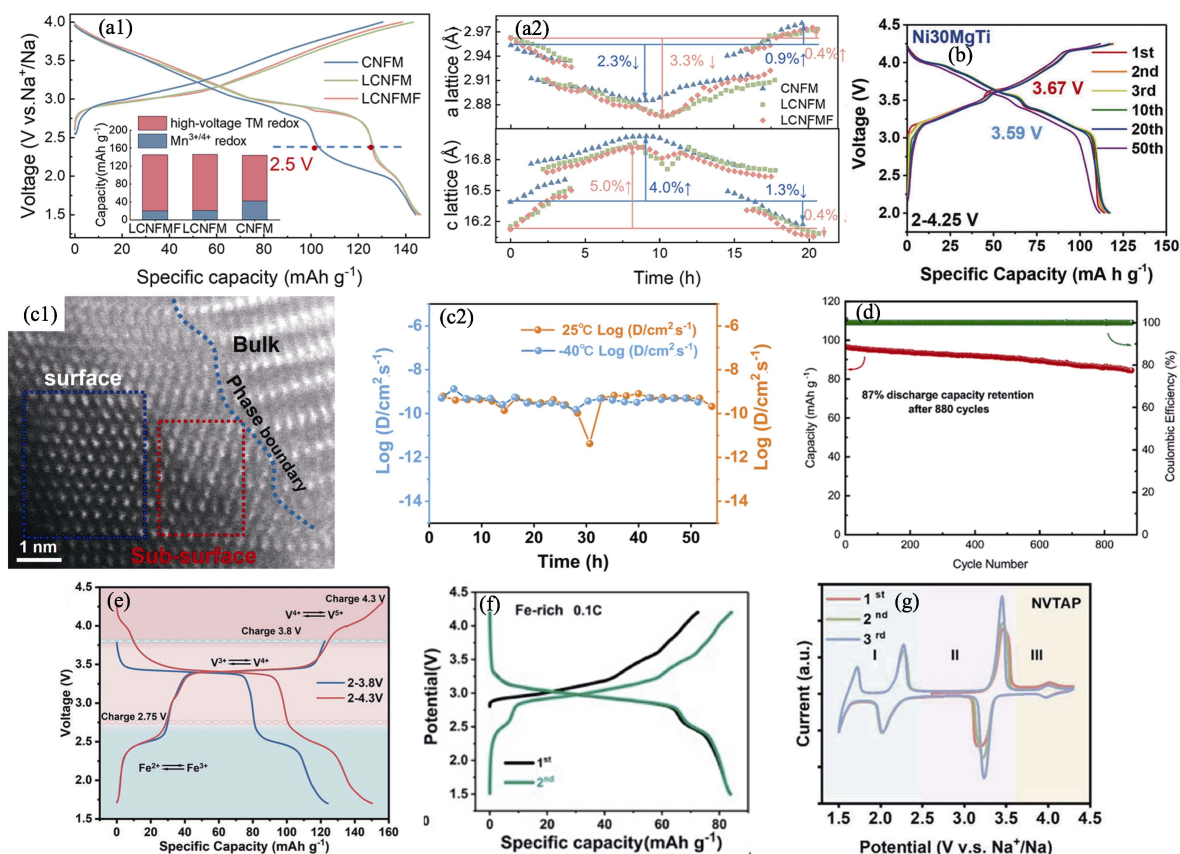
率性能仍不能满足大规模储能的需求。Peng 等^[45]设计了一种高熵普鲁士蓝正极材料,其增加的熵值可以增强结构稳定性以及热/空气稳定性,有效减小 Na⁺迁移能垒,展现出高度可逆的零应变两相 Na⁺存储机制。从原位 XRD 图谱(图3(j1))中可以看出,在充放电过程中,被标记峰的变化都是可逆的,并且晶格没有发生畸变,晶体结构稳定性良好。在 150 mA·g⁻¹ 测试条件下,材料的高低温循环性能优异(图3(j2))。

2.2 化学元素掺杂策略

2.2.1 过渡金属氧化物

钠离子过渡金属氧化物正极材料因具有优越的成本效益得到了广泛研究,然而,其能量密度及循环性能仍有较大提升空间。研究者提出了一系列措施以提升其性能,例如,设计高镍及富锰材料来提高电荷转移数及工作电压。然而,高镍会进一步增加电芯成本,富锰易引发 Jahn-Teller 效应。Ding 等^[46]通过低价阳离子(Li⁺)和氟离子取代过渡金属离子和氧离子的策略来调控氧化物正极 Na_xCu_{0.11}Ni_{0.11}Fe_{0.3}Mn_{0.48}O₂(CNFM)的电子结构和晶体结构,合成了 Na_{0.89}Li_{0.05}Cu_{0.11}Ni_{0.11}-Fe_{0.3}Mn_{0.43}O_{1.97}F_{0.03}(LCNFMF)高熵氧化物正极材料,其 Na⁺含量与过渡金属电荷转移数之比增加,从而使高压过渡金属的 3d 轨道能级处于较窄的范围内,提高了高压过渡金属参与氧化还原的程度,并抑制了低电压 Mn^{3+/4+}参与氧化还原反应(图4(a1))。由拟合原位 XRD 数据得到的晶胞参数(图4(a2))可知,LCNFMF 的 *a* 与 *c* 晶格参数的最大变化为 3.3%和 5.0%,大于 CNFM 的变化(2.3%和 4.0%),表明高电压下过渡金属离子氧化反应活性增强。在放电结束时,LCNFMF 的 *a* 与 *c* 晶格参数的变化仅为 0.4%和 0.4%,而 CNFM 为 0.9%和 1.3%,表明 Mn⁴⁺还原和额外 Na⁺插层受到抑制,减弱了 Mn³⁺带来的 Jahn-Teller 效应,显著提升了材料的循环稳定性。

钴在钠离子电池层状氧化物正极材料高压范围内性能优异,然而其成本高且毒性大,需开发无钴替代策略的高压正极材料。Liu 等^[47]通过固相法合成了 Mg/Ti 双两性金属元素掺杂的无钴钠离子电池层状氧化物正极材料 P2-Na_{0.67}Mn_{0.53}Ni_{0.30}Mg_{0.085}-Ti_{0.085}O₂(Ni30MgTi),非电化学活性的 Mg 与 Ti 元素通过激活阴离子氧化还原反应来保持容量,材料中值放电电压从 3.26 V 提升至 3.59 V(图4(b)),能量密度从 325 Wh·kg⁻¹ 提升至 410 Wh·kg⁻¹,并表现出优异的循环稳定性。针对过渡金属氧化物在低于 0 °C 情况下存在明显的容量损失问题, Shi 等^[48]报道了一种 P2 型 Na_{0.78}Ni_{0.31}Mn_{0.67}Nb_{0.02}O₂(P2-NaMNNb)正极材料, Nb 掺杂降低了电子带隙和离子扩散能

图 4 化学元素掺杂策略^[16, 46-51]Fig. 4 Strategies of chemical elements doping^[16, 46-51]

(a1) Initial charge-discharge curves of CNFM, $\text{Na}_{0.89}\text{Li}_{0.05}\text{Cu}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.43}\text{O}_2$ (LCNFM), and LCNFMF at 0.1C in a voltage range of 1.5–4.0 V with inset showing quantitative analysis results of reversible capacity contributions^[46]; (a2) Changes of *a/c*-lattice parameters in three samples obtained by fitting *in situ* XRD data^[46]; (b) Charge-discharge curves of $\text{Ni}_{30}\text{MgTi}$ ^[47]; (c1) STEM-HAADF image of interface between preconstructed layer and bulk phase and (c2) corresponding sodium ion diffusion coefficients of P2-NaMNNb calculated from GITT (galvanostatic intermittent titration technique) formula under 25 and -40°C ^[48]; (d) Cycling performance of NFVNP/HC at 5C in a voltage range of 1.5–3.8 V^[49]; (e) Galvanostatic charge-discharge profiles at 0.5C in different voltage windows of 1.7–3.8 V and 1.7–4.3 V^[16]; (f) Galvanostatic charge/discharge profiles of Fe-rich electrode at 0.1C from 1.5 V to 4.2 V^[50]; (g) CV curves of NVTAP at $0.2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[51]

垒, 同时有利于提高钠离子迁移率。高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(STEM-HAADF)图像(图 4(c1))中, 表面区域(厚度 3~5 nm)的原子排列与体相中原子排列不同, Nb 掺杂可以在材料表层形成预构层, 有利于提升 Na^+ 在充放电过程中嵌入/脱出的结构稳定性。通过计算 Na^+ 扩散系数发现, Nb 掺杂后 Na^+ 扩散系数在低温条件下波动不大, 即使在低温条件下也展示出优异的性能(图 4(c2))。在 -40°C 下循环 1800 圈, 每圈循环仅衰减 0.013%, 而未掺杂的材料在同样条件下表现出严重的容量损失。

2.2.2 聚阴离子型化合物

聚阴离子型化合物具有强 P-O 键, 赋予了材料优良的稳定性, 但是, 其电子电导率较差抑制了材料电化学性能的发挥。以磷酸钒钠为主的正极材料无法可逆激活 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 的氧化还原反应, 导致钠离子难以嵌入/脱出。针对此问题, Zhao 等^[49]利用铁、镍元素部分取代正极材料中的钒, 制得电化学

性能优异的聚阴离子正极材料。铁、镍共掺杂策略降低了材料中钠离子的迁移能垒, 提升了材料的电子电导率。与硬碳(HC)负极组装的全电池 NFVNP/HC 在 5C 倍率下循环 880 圈后容量保持率仍为 87%(图 4(d))。同样地, Zhou 等^[16]通过 Fe 取代策略研制出 $\text{Na}_{3.5}\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (NVFP)正极材料, 此方法不仅降低了材料制备成本, 而且实现了高电压下的多电子反应(图 4(e))。NVFP/HC 全电池拥有优异的循环稳定性, 在 50C 倍率下循环 3000 圈后仍有 63.5% 的容量保持率。

电压衰减也是聚阴离子型化合物面临的一个重要问题, 比如常见的铁基聚磷酸盐($\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$)的电压衰减主要出现在 3.0 V 附近, 导致整体比容量及循环性能下降。Wang 等^[50]采用 Fe 离子部分替代 Na 离子的研究思路, 研制出一种富铁型铁基聚磷酸盐 $\text{Na}_{1.4}\text{Fe}_{1.3}\text{P}_2\text{O}_7$ 。比较 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (Na-rich)与 $\text{Na}_{1.4}\text{Fe}_{1.3}\text{P}_2\text{O}_7$ (Fe-rich)两种材料的电化学性能发

现, Fe-rich 材料在 3.0/2.5 V 处的高电压放电平台长度比(6:1)远大于 Na-rich 材料(2.5:1)(图 4(f))。Fe-rich 材料在循环 650 圈后的容量保持率(84%)也明显优于 Na-rich 材料(12%)。这一方面是因为 Fe^{3+} 还原过程中能够提供更多的电子来促进 Na^+ 脱出; 另一方面, $[\text{FeO}_6]$ 八面体代替 Na^+ 后, 其对结构的支撑作用大幅提升了材料与中间相之间转变的可逆性, 从而稳固了材料结构, 提升了电池的循环稳定性。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 作为典型的 NASICON 材料, 具有能够为钠离子扩散提供更大迁移空间的开放三维框架, 展现出优异的电化学性能。然而, 此类材料过渡金属位点的多电子反应没有得到充分利用, 这阻碍了其在低温条件下的应用。Li 等^[51]合成了一种新型材料 $\text{Na}_{2.5}\text{VTi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (NVTAP), 采用 Al^{3+} 取代部分 Ti^{4+} , 并向 NASICON 点阵中引入更多具有电化学活性的 Na^+ , 实现了 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 的可逆激发, 提升了材料的综合电化学性能。循环伏安(CV)曲线(图 4(g))在 4.0 V 出现可逆氧化还原峰, 表明 Al^{3+} 成功激发了可逆的 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 高电压平台。电池在 0 °C、5C 倍率循环 1200 圈后容量保持率为 89%, 具有低温应用潜力。

此外, 通过借鉴锂离子电池改性方案^[52-55], 研究者们还提供了多种提升钠离子电池循环性能的优化方案, 比如负极掺杂与纳米化^[56-57]、电解液改性^[58-60]、预钠化^[61-62]以及构建新型的固态钠离子电池^[63]等。总之, 钠离子电池是在大规模储能应用背景下诞生的一种新型储能电池, 其体系虽然不如锂离子电池完善, 但其自身一些优势仍使其具备深入研究与开发的必要性。例如, 地壳丰度远高于锂资源的钠资源为钠离子电池的开发提供了保障; 钠离子优异的安全性能、倍率性能及低温性能可以极大弥补锂离子电池性能的不足。因此, 通过多种技术对钠离子电池正极材料进行改性研究显得非常重要且具有意义。研究者已采用多种技术对过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物以及普鲁士蓝正极材料进行改性研究(表 2)^[64-82], 明显提升了钠离子电池性能, 为钠离子电池商业化进展提供了有力保障。

3 钠离子电池国内外产业化进展

钠离子电池的研究可以追溯到二十世纪七十年代, 第一代电池是福特公司的 Joseph Kummer 与 Neill Weber 报道的 Na-S 电池^[13, 83], 其工作原理与锂离子电池相似, 但当时受限于正极材料研究瓶颈, 没有被大规模关注与研究。直到 2010 年, 随着人们

对钠离子体系认识的深入, 相关研究重新回到科研人员视野, 而且凭借锂离子电池相关研究经验, 钠离子电池研究数量迎来爆发式增长^[84]。图 5(a)概述了钠离子电池的发展历程^[85], 本章节按照图示脉络, 详细归纳整理了钠离子电池的国内外产业化进程。

3.1 国外进展

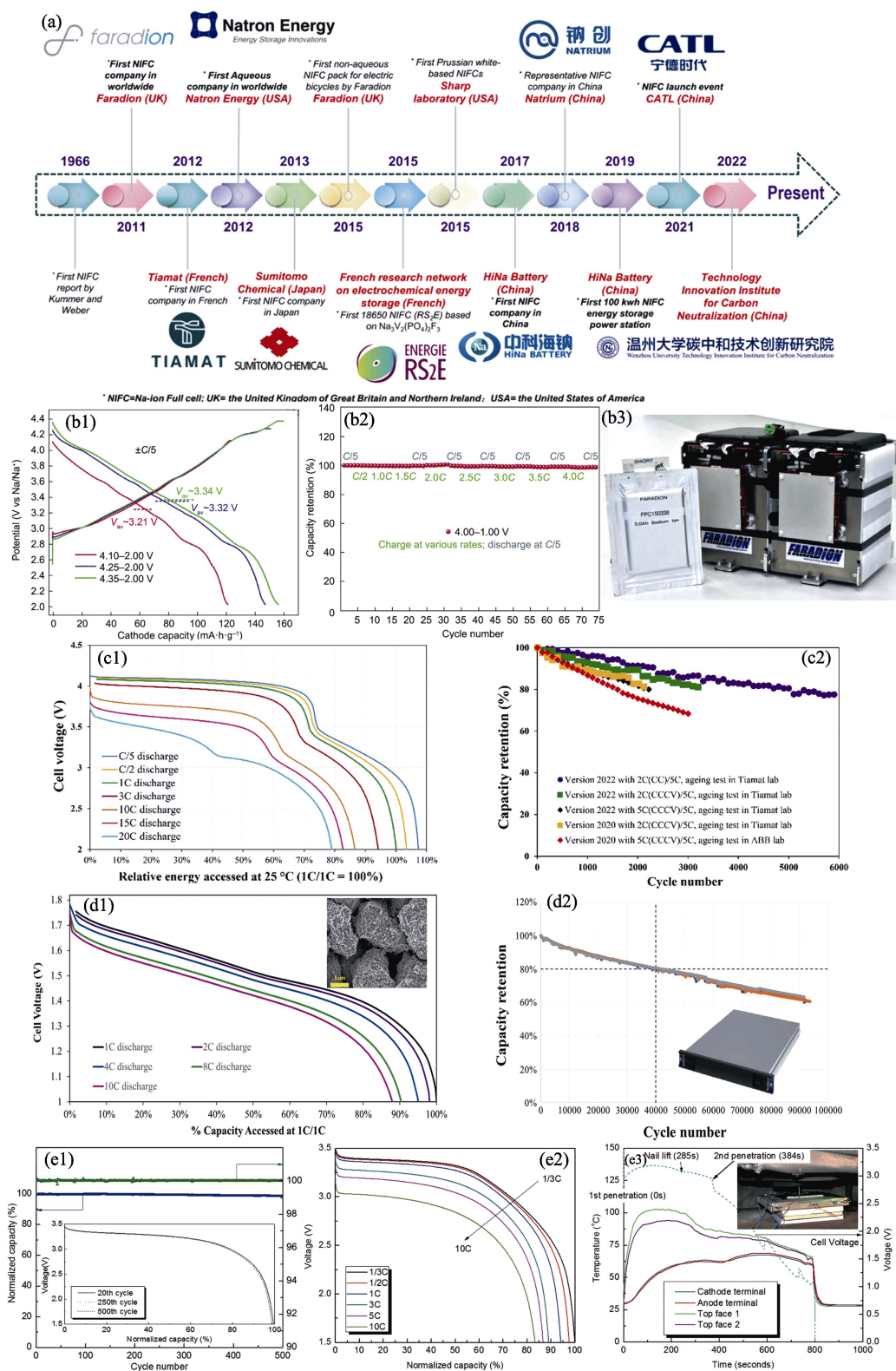
国外钠离子电池产业化发展较早, 英国 Faradion 公司是全球第一家钠离子电池厂家^[85], 其专注于层状氧化物的研发, 并于 2012 年研发出公斤级的 O3 型 $\text{Na}_{0.950}\text{Ni}_{0.317}\text{Mn}_{0.317}\text{Mg}_{0.158}\text{Ti}_{0.208}\text{O}_2$ 正极材料。归因于可逆的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原电子对, 正极材料容量可达 $157 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 广泛应用于电动自行车/滑板车领域^[83]。随后, 该公司通过优化 O3/P2 比例, 研制出 O3-P2 型 $\text{Na}_{0.677}\text{Ni}_{0.300}\text{Mn}_{0.600}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$ 正极材料, 其组装的全电池可循环 3000 余圈, 并表现出优异的倍率性能(图 5(b1, b2))^[86-87]。图 5(b3)为 3 Ah 软包电芯搭建的 400 Wh 电池包, 主要包括外壳、电芯、电路及电池管理系统, 其能量密度大于 $80 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 应用于 35 km 以上的电动自行车领域^[86]。目前, 该公司能够生产 12 Ah、150~160 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (270~290 $\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$) 电芯, 其在 1C 倍率下可以循环超过 3000 圈(80% DOD, DOD: Depth of discharge)^[88-89]。

Tiamat 公司为法国第一家钠离子电池厂家, 其开发的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 作为正极电芯, 功率密度为 $2\sim5 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$, 能在 5 min 内完成充电, 倍率性能优异。公司近年来量产的 0.61 Ah 圆柱电芯具有良好的安全性能(过充、短路、针刺均未起火), 在 20C 倍率条件下容量、能量密度保持率分别为 90%与 80%, 且倍率性能优异(图 5(c1, c2))^[90]。美国 Natron Energy 公司成立于 2012 年, 专注于备用电源、仓储运输及微电网等领域的研发, 研制的基于普鲁士蓝正极材料的水系钠离子电池具有高功率、低成本、长循环及高安全特性。室温倍率测试结果显示, 10C 放电倍率的容量保持率为 88%, 并可在最高 54C(250 A)倍率下放电; 在室温、10C/10C、100% DOD 条件下, 电池 4200、40000、90000 圈循环的容量保持率分别为 98%、80%、60%(图 5(d1, d2))^[91]。该公司与 ABB 公司联合设计开发的商用普鲁士蓝钠离子可插拔电池模块由 32 块 4.6 Ah 的软包电芯搭建而成, 功率、能量密度及循环寿命性能介于锂离子电池和超级电容器之间^[91]。随后, 公司采用普鲁士蓝正极材料、水系电解液开发了 $775 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($1550 \text{ W}\cdot\text{L}^{-1}$) 电芯模组, 其在 12C 倍率下运行 25000 圈, 容量保持率达 70%^[92]。

表 2 不同种类钠离子电池正极材料性能汇总^[64-82]
Table 2 Comprehensive overview of various cathode materials for sodium-ion batteries^[64-82]

Type	Sample	Voltage range/V	Reversible capacity/(mAh·g ⁻¹), rate	Capacity retention/%, cycle number, rate	Rate capacity/(mAh·g ⁻¹), rate	Energy density/(Wh·kg ⁻¹)	Remark	Ref.
TMO	O3-type NaFe _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2} Ti _{0.2} Sn _{0.1} Li _{0.1} O ₂	2.0-4.2	112.7, 0.1C	72%, 100, 0.1C	81, 2C	267.5	1C=100 mA·g ⁻¹	[64]
	O3-type NaNi _{0.25} Mg _{0.05} Cu _{0.1} Fe _{0.2} Mn _{0.2} Ti _{0.1} Sn _{0.1} O ₂	2.0-4.0	130.8, 0.1C	75%, 500, 1C	108, 5C	260	1C=140 mA·g ⁻¹	[65]
	P2-type Na _{0.7} Fe _{0.1} Mn _{0.75} □ _{0.15} O ₂	2.0-4.5	160, 10 mA·g ⁻¹	70.1%, 200, 0.1 A·g ⁻¹	67, 0.5 A·g ⁻¹	254	—	[66]
	P2-type Na _{0.79} Li _{0.13} Ni _{0.20} SS _{0.01} Mn _{0.66} O ₂	2.0-4.5	130, 0.05C	93.27%, 100, 0.5C	85.7, 7C	—	1C=173 mA·g ⁻¹	[67]
	P2-type Na _{0.667} Mn _{0.667} Ni _{0.167} Co _{0.117} Ti _{0.01} Mg _{0.01} Cu _{0.01} Nb _{0.01} O ₂	1.5-4.5	197.9, 0.1C	76.4%, 100, 1C	111, 5C	—	1C=175 mA·g ⁻¹	[68]
	O3/P2-type Na _{0.85} Li _{0.05} Ni _{0.25} Cu _{0.025} Mg _{0.025} Fe _{0.05} Al _{0.05} Mn _{0.5} Ti _{0.05} O ₂	2.0-4.2	122, 0.2C	88%, 300, 2C	81.8, 10C	—	1C=200 mA·g ⁻¹	[69]
	NASICON-type Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	2.5-4.3	111.8, 0.2C	80%, 3000, 10C	75.6, 50C	390.3	1C=100 mA·g ⁻¹	[70]
	NASICON-type Na _{3.5} V _{0.5} Mn _{0.5} Fe _{0.5} Ti _{0.5} (PO ₄) ₃	1.8-4.4	165.8, 0.1C	83.5%, 10000, 100C	69, 100C	550	1C=170 mA·g ⁻¹	[71]
	Monoclinic-type NaVOPO ₄	2.0-4.2	140.2, 0.1C	87.1%, 1000, 10C	88.2, 10C	141	1C=140 mA·g ⁻¹	[72]
	Monoclinic-type NaVPO ₄ F tetragonal	2.0-4.3	128, 0.1C	78.7%, 500, 1C	72.9, 20C	435.2	1C=143 mA·g ⁻¹	[73]
PBA	Orthorhombic-type Na _{3.4} Fe _{2.4} (PO ₄) _{1.4} P ₂ O ₇	1.5-4.3	110.8, 0.1C	83.1%, 14000, 20C	50.5, 100C	—	1C=121 mA·g ⁻¹	[74]
	Orthorhombic-type Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	1.5-4.2	107.7, 0.2C	92%, 1500, 10C	64.4, 30C	108	—	[75]
	Cubic-type Na _{1.38} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.92} □ _{0.08} ·2.57H ₂ O	2.0-4.2	155.5, 25 mA·g ⁻¹	70%, 500, 0.2 A·g ⁻¹	73.8, 600 mA·g ⁻¹	111	—	[76]
	Cubic-type Na ₄ Cu[Fe(CN) ₆](C ₆ H ₄ N ₂)	0-1.1	41, 25 mA·g ⁻¹	23%, 2000, 1 A·g ⁻¹	11.9, 10 A·g ⁻¹	18.11	—	[77]
	Cubic-type Na _{1.61} Mn _{0.5} Ni _{0.5} [Fe(CN) ₆] _{0.88} □ _{0.12} ·2.01H ₂ O	2.0-4.0	93.9, 0.1C	85.3%, 700, 5C	69.4, 100C	—	1C=150 mA·g ⁻¹	[78]
	Monoclinic-type Na _{1.74} Mn _{0.61} Fe _{0.2} Ni _{0.19} [Fe(CN) ₆] _{0.93} □ _{0.07} ·2.21H ₂ O	2.0-4.0	115.4, 0.1C	65.6%, 2000, 5C	84, 100C	—	1C=150 mA·g ⁻¹	[79]
	Monoclinic-type Na _{1.61} Mn _{0.5} Ni _{0.5} [Fe(CN) ₆] _{0.88} □ _{0.12} ·2.01H ₂ O	0-1	70.1, 100 mA·g ⁻¹	97.1%, 8000, 0.5 A·g ⁻¹	53.2, 2 A·g ⁻¹	86	—	[80]
	Rhombohedral-type Na _{1.05} Fe[Fe(CN) ₆] _{0.87} □ _{0.13} ·2.16H ₂ O	2.0-4.2	124.6, 0.25C	81%, 1000, 10C	96.8, 90C	258	1C=100 mA·g ⁻¹	[81]
	Rhombohedral-type Na _{0.95} Fe[Fe(CN) ₆] _{0.949} ·1.93H ₂ O	2.0-4.2	120.6, 25 mA·g ⁻¹	79.3%, 3000, 0.5 A·g ⁻¹	80, 2.5 A·g ⁻¹	—	—	[82]

TMO: transition metal oxide; Polyanion: polyanionic compound; PBA: Prussian blue analogue

图5 钠离子电池国外产业化进展^[83, 85-86, 90-91]Fig. 5 International industrialization process of sodium-ion batteries^[83, 85-86, 90-91]

(a) Worldwide development history of sodium-ion batteries^[85]; (b1) Charge/discharge profiles of Faradion's second-generation cathode material at 0.2C within different voltage windows^[86]; (b2) Fast-charge performance of Faradion's second-generation cathode material||HC 0.1 Ah full cell, charging at 4C (15 min total charge) without obvious capacity drop^[86]; (b3) Faradion 3.0 Ah Na-ion pouch cell with 400 Wh battery pack system^[86]; (c1) Discharge voltage profiles at different discharge rates as a function of relative energy accessed under 25 °C (1C/1C=100%) and (c2) cycling life measured on different versions of Tiamat Na-ion cells at 25 °C and 100% DOD^[90]; (d1) Discharge voltage profiles of Natron cell at various discharge rates as a function of percentage of discharge capacity accessed at 1C/1C and (d2) cycling performance at 25 °C, 10C/10C, and 100% DOD performed in Natron's lab with inset showing photo of ABB–Natron pluggable battery module containing 32 Natron's 4.6 Ah sodium-ion pouch cells^[91]; (e1) Cycling performance, (e2) rate capability at room temperature and (e3) safety evaluation of Novasis pouch cells^[83]

Sumitomo Chemical 作为日本第一家钠离子电池厂家,其生产的 O3 型 $\text{NaFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2/\text{HC}$ 电池在过充 200% 的条件下不起火、不爆炸,并表现出优异的倍率与循环性能^[93]。法国电化学储能研究所在 2015 年研制出第一个商业钠离子电池(RS2E)^[94],采用 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 作为正极,HC 作为负极,能量密度为 $75 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,循环寿命超过 3750 圈 (100% DOD)^[95]。2015 年末,美国夏普实验室与 J.B. Goodenough 密切合作,研制出可以规模化生产的普鲁士白正极材料($\text{Na}_{1.92}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)^[96]。随后,Novasis Energies 公司通过优化电池组成及工艺,采用 $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 开发了 $100\sim 130 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($150\sim 210 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$) 的电池,其在 1C 倍率循环 500 圈后,容量保持率为

98.6%, 10C 倍率的容量保持率为 82%。对满电电芯进行针刺实验,电芯温度超过 100°C 但未起火,表现出良好的安全性能(图 5(e1~e3))^[83]。美国 Aquion Energy 公司专注于水系钠离子电池研发,其电池体系主要由锰基层状氧化物正极材料、钛基磷酸盐负极材料与硫酸钠电解液组成,开发了 $1.5\sim 2.4 \text{ kWh}$ 单个电池堆与 180 kWh 电池系统,并应用于多个领域^[86]。

3.2 国内进展

国内钠离子电池企业发展较晚,但是随着钠离子电池研究的不断深入,涌现出一批初创型公司(图 6(a))^[97]。中科海钠科技有限责任公司(中科海钠)于 2014 年首次发现 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 氧化还原电子

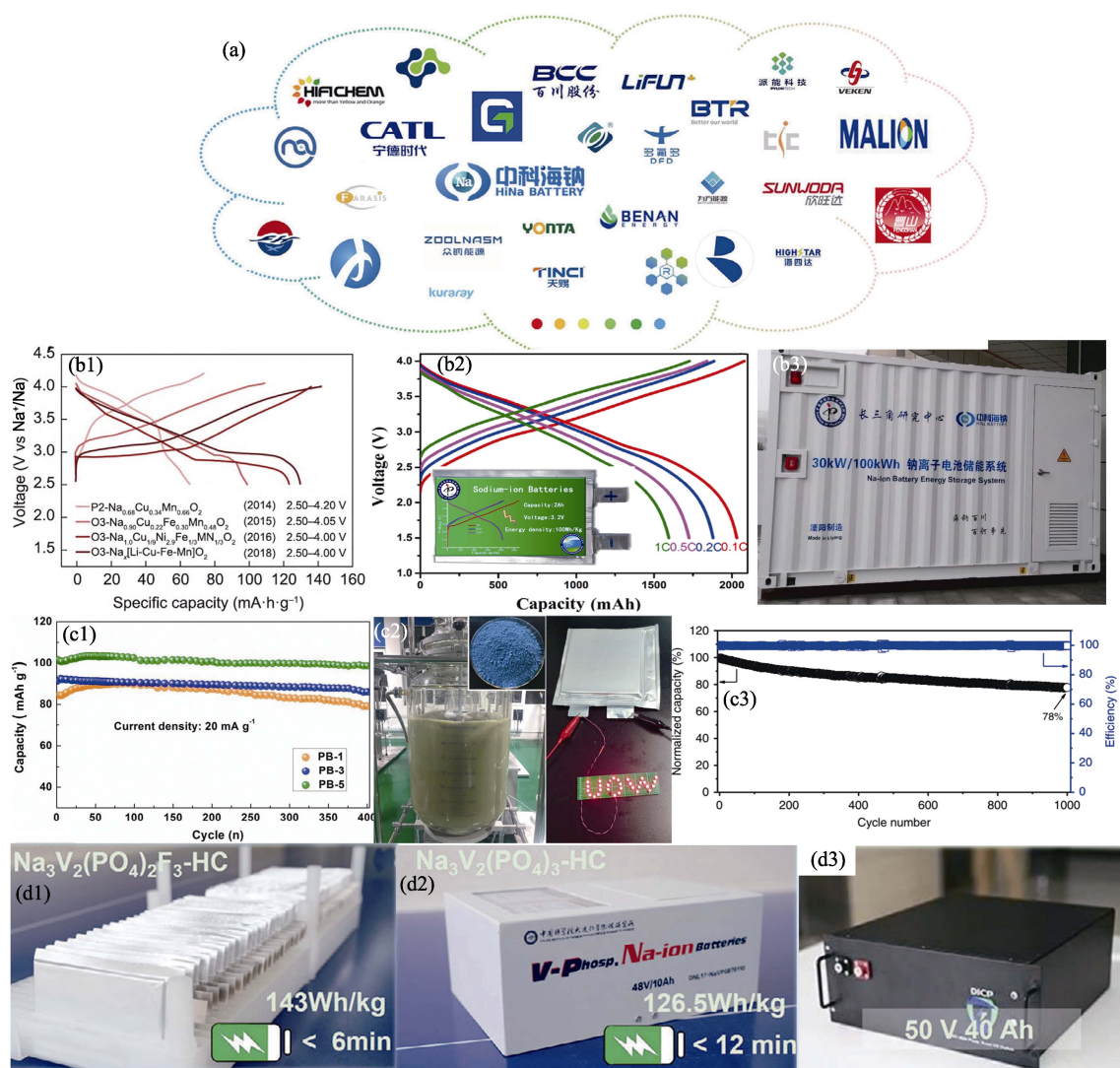


图 6 钠离子电池国内产业化进展^[97, 99-101, 104-105, 107]

Fig. 6 Domestic industrialization process of sodium-ion batteries^[97, 99-101, 104-105, 107]

(a) Companies dedicated to advancing sodium-ion batteries^[97]; (b1) Typical first charge/discharge profiles of several Cu-based oxide cathode materials^[99]; (b2) rate capability at various constant rates from 0.1C to 1C^[100] and (b3) first 30 kW/100 kWh Na-ion battery system for energy storage^[101]; (c1) Cycling performance of $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ electrodes^[104]; (c2) digital images of synthesis of Prussian white $\text{Na}_{2-x}\text{FeFe}(\text{CN})_6$ in 100 L reactor and powder of final product and (c3) cycling performance of pouch full cell^[105]; (d1-d3) Practical application of sodium-ion batteries with polyanionic materials as cathodes^[107]

对在 P2 型正极材料 $\text{Na}_{0.68}\text{Cu}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 中具有电化学活性, Cu 不仅降低了材料的开发成本,同时还提升了材料的导电性能与电化学性能,其可逆比容量为 $70\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[98]。为了进一步提升 Cu 基正极材料的电化学性能,团队分别开发出 O3 型 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{1.0}\text{Cu}_{1/9}\text{Ni}_{2/9}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 与 $\text{Na}_x[\text{Li-Cu-Fe-Mn}]\text{O}_2$, 可逆比容量达 $130\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 6(b1))^[99], 与自研的负极材料组装成 2 Ah 软包电芯, 能量密度约 $100\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 并展现出优异的倍率性能(图 6(b2))^[100]。2019 年, 该团队发布了世界首座 30 kW/100 kW·h 钠离子电池储能电站(图 6(b3)), 为中国科学院物理研究所长三角物理研究中心供电^[101]。随后于 2020 年, 公司基于 O3 相复合正极材料开发出 10 Ah 软包电芯与圆柱形电池, 质量能量密度可达 $135\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 5C 倍率下的容量保持率在 90%以上, 并能在 3C 倍率下循环超过 3000 圈。同时, 电芯的高低温性能优异, 在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 、0.3C 倍率条件下, 可以保持 80%的室温容量, 并在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 高温环境下储存 3 d 后, 后续循环容量仍可完全恢复至初始容量^[102]。2022 年, 中科海钠分别在山西太原及安徽阜阳建成钠离子电池千吨级正负极材料与 GWh 电芯生产线, 并于 2023 年 2 月与江淮大众汽车有限公司合作推出了行业首台钠离子电池试验车。2024 年 7 月, 中科海钠与大唐湖北能源开发有限公司合作开发的 100 MW/200 MWh 钠离子新型储能电站示范项目一期工程建成投运, 为目前全球最大的钠离子电池储能项目, 标志着钠离子电池储能系统的商业化运行进入了新的阶段。

浙江钠创新能源有限公司作为全球领先的钠离子电池核心材料供应商, 成立于 2018 年, 率先完成了 $\text{Na}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的规模化生产, 预计在未来 3~5 年内产能可达 8 万吨^[103]。公司生产的“极钠 1 号”钠离子电池系统进入批量生产阶段, 其 10 min 可以充电 80%, 并可持续 3C 大电流放电, 电池包在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 以上无明显容量衰减。辽宁星空钠电电池有限公司成立于 2018 年, 生产的第一代 $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3.1\text{H}_2\text{O}$ 正极材料在 400 圈循环后容量保持率为 97%(图 6(c1))^[104], 随后研发的第二代正极材料在 $10\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 比容量约为 $116\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 且在 $500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 容量保持率高达 83%。与 HC 材料组装的 5 Ah 软包电芯, 在 1~3.2 V 的电压区间内循环 1000 圈后, 容量保持率为 78%(图 6(c2, c3))^[105]。

宁德时代新能源科技股份有限公司(宁德时代)于 2021 年发布了第一代钠离子电池, 其采用克容量

较高的普鲁士白正极材料, 并对材料体相结构进行电荷重排, 解决了普鲁士白在循环过程中容量快速衰减的难题。电芯能量密度约为 $160\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 循环寿命为 3000~6000 圈, 且低温性能和倍率性能优异, 在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下具有 90%以上的容量保持率, 常温下充电 15 min, 电量可达 80%以上, 其热稳定性也远超国家强标的安全要求^[106]。此外, 宁德时代于 2023 年采用 AB 电池系统集成技术, 实现钠锂混搭, 大幅提升了电池系统的能量密度, 使其应用范围扩展到 500 公里续航车型。中国科学院大连化学物理研究所研制了 5.7 Ah $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{HC}$ 软包电芯, 其能量密度为 $143\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 6C 大电流放电容量保持率为 94.0%, 可实现 6C、7.5C 以及 10C 快速充电, 充入电量分别达到额定容量的 97.1%、94.3%与 86.1%。团队还搭建了 48 V/10 Ah 系统, 其由 32 支 5 Ah 软包电芯组成, 在 3C 倍率条件下可以循环 3000 圈以上, 并将其应用于电动自行车领域(图 6(d1, d2))^[107]。此外, 团队还研制出基于 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正极材料的 10 kWh 系统, 拓展了钠离子电池的应用范围(图 6(d3))^[107]。

国内其它公司中, 天津力神电池股份有限公司研制的 $160\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 圆柱钠离子电池具有高能量密度(接近商业化磷酸铁锂电池)、优异的快充性能与安全性以及低成本等优势, 有望扩展其在低速电动车及极端低温地区等领域的应用。深圳博磊达新能源科技有限公司作为中国首批生产通信储能电池的企业之一, 研制了四种规格的圆柱电池以及 250 Ah 的方型钠离子电池。维科技术股份有限公司研制出能量密度 $160\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、循环 5000 圈以上的钠离子电池, 并推出了软包、方形铝壳、圆柱等三种形态的钠电产品, 在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 地区, 容量保持率仍能达到 85%。湖南立方新能源科技有限责任公司以自主研发层状氧化物为正极材料研制的软包电芯, 其质量能量密度与体积能量密度分别为 $140\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 与 $270\text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$, 并可以支持 4C 快充。广州鹏辉能源科技股份有限公司研制的 91 Ah 与 3050 mAh 两款钠离子电芯, 其能量密度突破 $145\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 循环寿命达到 3000 圈, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 放电容量 >90%, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 存储 7 d 后的容量恢复率 >96%, 具有优异的宽温域工作特性。江苏众钠能源科技有限公司于 2024 年发布了新款 50 Ah 硫酸铁钠电芯, 其能量密度约 $100\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 循环寿命超过 5000 圈, 10C 高倍率下可以持续放电 5.7 min, 且在 10C 放电情况下, 温升仅为 $13\text{ }^\circ\text{C}$, 具备优异的安全稳定性, 主要面向不间断电源(UPS)以及汽车启停电源等高倍率用电场景。

4 总结与展望

本文从钠离子电池正极材料结构与优缺点入手,详细阐述了结构优化与化学元素掺杂等循环稳定性提升策略以及钠离子电池产业化进展。从框架结构、元素组成等方面分析了过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物与普鲁士蓝化合物等钠离子电池正极材料之间的差异;针对钠离子电池正极材料普遍存在的不可逆相转化、Jahn-Teller 效应及界面不稳定等问题,分别从不同的优化策略详细讨论了循环稳定性的提升方案;最后归纳整理了钠离子电池的国内外产业化进程。然而,尽管近年来钠离子电池正极材料的研究取得了显著进步,但是进一步简化合成路线、降低制备成本仍然是影响其商业化进程的关键因素。而且,为了更好地解决钠离子电池循环稳定性存在的问题,以下几个方面值得重点关注:(1)通过理论计算的方式进行材料初筛,例如,密度泛函理论计算可以从原子层面探索材料结构、工作电压、钠离子扩散机理以及相转化过程,然后通过与先进表征相结合的方式研制循环性能优异的电极材料;(2)针对钠离子电池电极材料在电化学循环过程中存在的钠损失问题,采用预钠化技术,在电池材料体系中引入高钠含量物质,使得该物质有效释放钠离子,以弥补活性钠损失,有效提升钠离子电池的循环稳定性;(3)发展新型全固态钠离子电池,不仅可以降低钠离子电池热失控与电池燃烧的风险,还能够匹配钠金属负极,阻止枝晶穿透,进而提升电池的循环稳定性。此外,在后续的研究中,除了需要进一步提升电极材料容量及循环稳定性外,还需规模化深入研究钠离子电池体系,例如,探讨电池体系正负极匹配与相互作用,完善电池生产工艺,系统搭建相关配套设备,以及系统考察电池体系安全性等。

参考文献:

- [1] LI M, LU J, CHEN Z, *et al.* 30 years of lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2018, **30**(33): 1800561.
- [2] HU M, HUANG L, LI H, *et al.* Research progress on hard carbon anode for Li/Na-ion batteries. *J. Inorg. Mater.*, 2024, **39**(1): 32.
- [3] YANG B, QIAN Y, LI Q, *et al.* Critical summary and perspectives on state-of-health of lithium-ion battery. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2024, **190**: 114077.
- [4] SHAO R, SUN Z, WANG L, *et al.* Resolving the origins of superior cycling performance of antimony anode in sodium-ion batteries: a comparison with lithium-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **136**(11): e202320183.
- [5] VAALMA C, BUCHHOLZ D, WEIL M, *et al.* A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nat. Rev. Mater.*, 2018, **3**(4): 18013.
- [6] KUBOTA K, DAHBI M, HOSAKA T, *et al.* Towards K-ion and Na-ion batteries as “beyond Li-ion”. *Chem. Rec.*, 2018, **18**(4): 459.
- [7] USISKIN R, LU Y, POPOVIC J, *et al.* Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries. *Nat. Rev. Mater.*, 2021, **6**(11): 1020.
- [8] WANG J, ZHU Y F, SU Y, *et al.* Routes to high-performance layered oxide cathodes for sodium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.*, 2024, **53**(8): 4230.
- [9] ZHANG H, GAO Y, LIU X, *et al.* Long-cycle-life cathode materials for sodium-ion batteries toward large-scale energy storage systems. *Adv. Energy Mater.*, 2023, **13**(23): 2300149.
- [10] LIU Q, HU Z, CHEN M, *et al.* Recent progress of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries. *Small*, 2019, **15**(32): 1805381.
- [11] GUPTA P, PUSHPAKANTH S, HAIDER M A, *et al.* Understanding the design of cathode materials for Na-ion batteries. *ACS Omega*, 2022, **7**(7): 5605.
- [12] LI Y, CHEN M, LIU B, *et al.* Heteroatom doping: an effective way to boost sodium ion storage. *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**(27): 2000927.
- [13] DENG J, LUO W B, CHOU S L, *et al.* Sodium-ion batteries: from academic research to practical commercialization. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**(4): 1701428.
- [14] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Sodium-ion batteries: present and future. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**: 3529.
- [15] HAO Z, SHI X, YANG Z, *et al.* The distance between phosphate-based polyanionic compounds and their practical application for sodium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2024, **36**(7): 2305135.
- [16] ZHOU Y, XU G, LIN J, *et al.* Reversible multielectron redox chemistry in a NASICON-type cathode toward high-energy-density and long-life sodium-ion full batteries. *Adv. Mater.*, 2023, **35**(44): 2304428.
- [17] LU Y, WANG L, CHENG J, *et al.* Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. *Chem. Commun.*, 2012, **48**(52): 6544.
- [18] WANG J, DREYER S L, WANG K, *et al.* P2-type layered high-entropy oxides as sodium-ion cathode materials. *Mater. Futures*, 2022, **1**(3): 172.
- [19] ZHOU P, CHE Z, MA F, *et al.* Designing water air-stable P2-layered cathodes with delayed P2-O2 phase transition by composition and structure engineering for sodium-ion batteries at high voltage. *Chem. Eng. J.*, 2020, **420**: 127667.
- [20] SUN Y K. Direction for commercialization of O3-type layered cathodes for sodium-ion batteries. *ACS Energy Lett.*, 2020, **5**(4): 1278.
- [21] ZHANG C, GAO R, ZHENG L, *et al.* New insights into the roles of Mg in improving the rate capability and cycling stability of O3-NaMn_{0.48}Ni_{0.2}Fe_{0.3}Mg_{0.02}O₂ for sodium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**(13): 10819.
- [22] GAO R M, ZHENG Z J, WANG P F, *et al.* Recent advances and prospects of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 2020, **30**: 9.
- [23] LIU J, KAN W H, LING C D. Insights into the high voltage layered oxide cathode materials in sodium-ion batteries: structural evolution and anion redox. *J. Power Sources*, 2021, **481**: 229139.
- [24] XU C, ZHAO J, YANG C, *et al.* Polyanionic cathode materials for practical Na-ion batteries toward high energy density and long cycle life. *ACS Cent. Sci.*, 2023, **9**(9): 1721.
- [25] LI Y, HE W X, ZHENG X Y, *et al.* Prussian blue cathode materials for aqueous sodium-ion batteries: preparation and electrochemical performance. *J. Inorg. Mater.*, 2019, **34**(4): 365.
- [26] SONG J, WANG L, LU Y, *et al.* Removal of interstitial H₂O in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(7): 2658.
- [27] WANG Y, FENG Z, CUI P, *et al.* Pillar-beam structures prevent layered cathode materials from destructive phase transitions. *Nat.*

- Commun.*, 2021, **12**: 13.
- [28] BERSUKER I B. Jahn–Teller and pseudo-Jahn–Teller effects: from particular features to general tools in exploring molecular and solid state properties. *Chem. Rev.*, 2020, **121**(3): 1463.
- [29] ESHETU G G, ELIA G A, ARMAND M, *et al.* Electrolytes and interphases in sodium-based rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**(20): 2000093.
- [30] WANG Q, MARIYAPPAN S, ROUSSE G, *et al.* Unlocking anionic redox activity in O3-type sodium 3d layered oxides via Li substitution. *Nat. Mater.*, 2021, **20**: 353.
- [31] REN M, ZHAO S, GAO S, *et al.* Homeostatic solid solution in layered transition-metal oxide cathodes of sodium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **145**(1): 224.
- [32] KIM Y, PARK H, SHIN K, *et al.* Rational design of coating ions via advantageous surface reconstruction in high-nickel layered oxide cathodes for lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**(38): 2101112.
- [33] ZHANG R, YANG S, LI H, *et al.* Air sensitivity of electrode materials in Li/Na ion batteries: issues and strategies. *InfoMat*, 2022, **4**(6): e12305.
- [34] WANG H, GAO X, ZHANG S, *et al.* High-entropy Na-deficient layered oxides for sodium-ion batteries. *ACS Nano*, 2023, **17**(13): 12530.
- [35] WANG Y, ZHAO X, JIN J, *et al.* Boosting the reversibility and kinetics of anionic redox chemistry in sodium-ion oxide cathodes via reductive coupling mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**(41): 22708.
- [36] ZHOU P, CHE Z, LIU J, *et al.* High-entropy P2/O3 biphasic cathode materials for wide-temperature rechargeable sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 2023, **57**: 618.
- [37] SHEN X, ZHOU Q, HAN M, *et al.* Rapid mechanochemical synthesis of polyanionic cathode with improved electrochemical performance for Na-ion batteries. *Nat. Commun.*, 2021, **12**: 2848.
- [38] CHEN M, HUA W, XIAO J, *et al.* NASICON-type air-stable and all-climate cathode for sodium-ion batteries with low cost and high-power density. *Nat. Commun.*, 2019, **10**: 1480.
- [39] WANG K, LIU Z, LIN C, *et al.* Development of quasi-solid-state Na-ion battery based on water-minimal Prussian blue cathode. *J. Inorg. Mater.*, 2024, **39**(9): 1005.
- [40] PENG J, GAO Y, ZHANG H, *et al.* Ball milling solid-state synthesis of highly crystalline Prussian blue analogue $\text{Na}_{2-x}\text{MnFe}(\text{CN})_6$ cathodes for all-climate sodium-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**(32): e202205867.
- [41] SHANG Y, LI X, SONG J, *et al.* Unconventional Mn vacancies in Mn-Fe Prussian blue analogs: suppressing Jahn-Teller distortion for ultrastable sodium storage. *Chem*, 2020, **6**(7): 1804.
- [42] LI X, SHANG Y, YAN D, *et al.* Topotactic epitaxy self-assembly of potassium manganese hexacyanoferrate superstructures for highly reversible sodium-ion batteries. *ACS Nano*, 2022, **16**(1): 453.
- [43] WANG W, GANG Y, PENG J, *et al.* Effect of eliminating water in Prussian blue cathode for sodium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32**(25): 2111727.
- [44] HUANG Y, ZHANG X, JI L, *et al.* Boosting the sodium storage performance of Prussian blue analogs by single-crystal and high-entropy approach. *Energy Storage Mater.*, 2023, **58**: 1.
- [45] PENG J, ZHANG B, HUA W, *et al.* A disordered Rubik's cube-inspired framework for sodium-ion batteries with ultralong cycle lifespan. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**(6): e202215865.
- [46] DING F, WANG H, ZHANG Q, *et al.* Tailoring electronic structure to achieve maximum utilization of transition metal redox for high-entropy Na layered oxide cathodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**(25): 13592.
- [47] LIU Z, WU J, ZENG J, *et al.* Co-free layered oxide cathode material with stable anionic redox reaction for sodium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2023, **13**(29): 2301471.
- [48] SHI Q, QI R, FENG X, *et al.* Niobium-doped layered cathode material for high-power and low-temperature sodium-ion batteries. *Nat. Commun.*, 2022, **13**: 3205.
- [49] ZHAO Q Y, LI J Y, CHEN M J, *et al.* Bimetal substitution enabled energetic polyanion cathode for sodium-ion batteries. *Nano Lett.*, 2022, **22**(23): 9685.
- [50] WANG J, ZENG W, ZHU J, *et al.* Fe-rich pyrophosphate with prolonged high-voltage-plateaus and suppressed voltage decay as sodium-ion battery cathode. *Nano Energy*, 2023, **116**: 108822.
- [51] LI Z, SUN C, LI M, *et al.* $\text{Na}_{2.5}\text{VTi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ as long lifespan cathode for fast charging sodium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34**(23): 2315114.
- [52] BI Z, HUANG W, MU S, *et al.* Dual-interface reinforced flexible solid garnet batteries enabled by *in-situ* solidified gel polymer electrolytes. *Nano Energy*, 2021, **90**: 106498.
- [53] SHI R, LIU K, ZUO M, *et al.* Interface-reinforced solid-state electrochromic Li-ion batteries enabled by *in-situ* liquid-solid transitional plastic glues. *J. Energy Chem.*, 2024, **98**: 96.
- [54] BI Z, SUN Q, JIA M, *et al.* Molten salt driven conversion reaction enabling lithiophilic and air-stable garnet surface for solid-state lithium batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32**(52): 2208751.
- [55] BI Z, SHI R, LIU X, *et al.* *In situ* conversion reaction triggered alloy@antiperovskite hybrid layers for lithiophilic and robust lithium/garnet interfaces. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, **33**(43): 2307701.
- [56] HUANG G, KONG Q, YAO W, *et al.* High proportion of active nitrogen-doped hard carbon based on mannich reaction as anode material for high-performance sodium-ion batteries. *ChemSusChem*, 2023, **16**(7): e202202070.
- [57] HOU S, ZHANG X, CHEN J, *et al.* Towards high-performance aqueous sodium ion batteries: constructing hollow $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ @C nanocube anode with Zn metal-induced pre-sodiation and deep eutectic electrolyte. *Adv. Energy Mater.*, 2022, **12**(14): 2104053.
- [58] CHE C, WU F, LI Y, *et al.* Challenges and breakthroughs in enhancing temperature tolerance of sodium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2024, **36**(28): 2402291.
- [59] ZHANG Y, XU J, LI Z, *et al.* All-climate aqueous Na-ion batteries using “water-in-salt” electrolyte. *Sci. Bull.*, 2022, **67**(2): 161.
- [60] LIU X, ZHENG X, QIN X, *et al.* Temperature-responsive solid-electrolyte-interphase enabling stable sodium metal batteries in a wide temperature range. *Nano Energy*, 2022, **103**: 107746.
- [61] LIU M, YANG Z, SHEN Y, *et al.* Chemically presodiated Sb with a fluoride-rich interphase as a cycle-stable anode for high-energy sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**(9): 5639.
- [62] MU J J, LIU Z M, LAI Q S, *et al.* An industrial pathway to emerging presodiation strategies for increasing the reversible ions in sodium-ion batteries and capacitors. *Energy Mater.*, 2022, **2**(6): 200043.
- [63] LIU T, XIANG P, LI Y, *et al.* *In situ* forming Na-Sn alloy/ Na_2S interface layer for ultrastable solid state sodium batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34**(32): 2316528.
- [64] TIAN K, HE H, LI X, *et al.* Boosting electrochemical reaction and suppressing phase transition with a high-entropy O3-type layered oxide for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**(28): 14943.
- [65] DING F, ZHAO C, XIAO D, *et al.* Using high-entropy configuration strategy to design Na-ion layered oxide cathodes with superior electrochemical performance and thermal stability. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**(18): 8286.
- [66] TANG Y, ZHANG Q, ZUO W, *et al.* Sustainable layered cathode with suppressed phase transition for long-life sodium-ion batteries. *Nat. Sustain.*, 2024, **7**(3): 348.
- [67] FENG J, LIU Y, FANG D, *et al.* Reusing the steel slag to design a gradient-doped high-entropy oxide for high-performance sodium ion batteries. *Nano Energy*, 2023, **118**: 109030.
- [68] MA S, ZOU P, XIN H L. Extending phase-variation voltage zones in P2-type sodium cathodes through high-entropy doping for

- enhanced cycling stability and rate capability. *Mater. Today Energy*, 2023, **38**: 101446.
- [69] MU J, CAI T, DONG W, *et al.* Biphasic high-entropy layered oxide as a stable and high-rate cathode for sodium-ion batteries. *Chem. Eng. J.*, 2023, **471**: 144403.
- [70] ZHOU Y, XU G, LIN J, *et al.* A multicationic-substituted configurational entropy-enabled NASICON cathode for high-power sodium-ion batteries. *Nano Energy*, 2024, **128**: 109812.
- [71] LI M, SUN C, YUAN X, *et al.* A configuration entropy enabled high-performance polyanionic cathode for sodium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34(21)**: 2314019.
- [72] SHEN X, HAN M, LI X, *et al.* Regulated synthesis of α -NaVOPO₄ with an enhanced conductive network as a high-performance cathode for aqueous Na-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14(5)**: 6841.
- [73] LING M, JIANG Q, LI T, *et al.* The mystery from tetragonal NaVPO₄F to monoclinic NaVPO₃F: crystal presentation, phase conversion, and Na-storage kinetics. *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11(21)**: 2100627.
- [74] FAN Z, SONG W, YANG N, *et al.* Insights into the phase purity and storage mechanism of nonstoichiometric Na_{3.4}Fe_{2.4}(PO₄)_{1.4}P₂O₇ cathode for high-mass-loading and high-power-density sodium-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63(8)**: e202316957.
- [75] ZHANG L M, HE X D, WANG S, *et al.* Hollow-sphere-structured Na₄Fe₃(PO₄)₂(P₂O₇)/C as a cathode material for sodium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13(22)**: 25972.
- [76] TANG Y, LI W, FENG P, *et al.* High-performance manganese hexacyanoferrate with cubic structure as superior cathode material for sodium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30(10)**: 1908754.
- [77] PAN T Y, WU C Y, NI C S, *et al.* Improvement in cycling stability of Prussian blue analog-based aqueous sodium-ion batteries by ligand substitution and electrolyte optimization. *Electrochim. Acta*, 2022, **427**: 140778.
- [78] XU Z, SUN Y, XIE J, *et al.* Scalable preparation of Mn/Ni binary Prussian blue as sustainable cathode for harsh-condition-tolerant sodium-ion batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2022, **10(40)**: 13277.
- [79] XU Z, SUN Y, XIE J, *et al.* High-performance Ni/Fe-codoped manganese hexacyanoferrate by scale-up synthesis for practical Na-ion batteries. *Mater. Today Sustain.*, 2022, **18**: 100113.
- [80] SHEN L, JIANG Y, LIU Y, *et al.* High-stability monoclinic nickel hexacyanoferrate cathode materials for ultrafast aqueous sodium ion battery. *Chem. Eng. J.*, 2020, **388**: 124228.
- [81] TANG Y, WANG L, HU J, *et al.* Epitaxial nucleation of Na₃FeFe(CN)₆@rGO with improved lattice regularity as ultrahigh-rate cathode for sodium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2024, **14(7)**: 2303015.
- [82] ANG C, LU W, ZHANG Y, *et al.* Toward ultrahigh rate and cycling performance of cathode materials of sodium ion battery by introducing a bicontinuous porous structure. *Adv. Mater.*, 2024, **36(26)**: 2402005.
- [83] BAUER A, SONG J, VAIL S, *et al.* The scale-up and commercialization of nonaqueous Na-ion battery technologies. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8(17)**: 1702869.
- [84] GOIKOLEA E, PALOMARES V, WANG S, *et al.* Na-ion batteries—approaching old and new challenges. *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10(44)**: 2002055.
- [85] GAO Y, ZHANG H, PENG J, *et al.* A 30-year overview of sodium-ion batteries. *Carbon Energy*, 2024, **6(6)**: e464.
- [86] ZHAO L, ZHANG T, LI W, *et al.* Engineering of sodium-ion batteries: opportunities and challenges. *Engineering*, 2022, **24**: 172.
- [87] RUDOLA A, RENNIE A J, HEAP R, *et al.* Commercialisation of high energy density sodium-ion batteries: Faradion's journey and outlook. *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9(13)**: 8279.
- [88] SAYERS R, BARKER J, HEAP R. Compositions containing doped nickelate compounds: WO2015177544A1. 2015-05-20.
- [89] EDELSTEIN S. Faradion electric bike: prototype powered by sodium-ion batteries. (2015-05-24)[2024-08-06]. http://www.greencarreports.com/news/1098434_faradion-electric-bike-prototype-powered-by-sodium-ion-batteries.
- [90] HE M, MEJDOUBI A E, CHARTOUNI D, *et al.* High power NVPF/HC-based sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2023, **588**: 233741.
- [91] HE M, DAVIS R, CHARTOUNI D, *et al.* Assessment of the first commercial Prussian blue based sodium-ion battery. *J. Power Sources*, 2022, **548**: 232036.
- [92] LIU Q, HU Z, CHEN M, *et al.* The cathode choice for commercialization of sodium-ion batteries: layered transition metal oxides versus Prussian blue analogs. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30(14)**: 1909530.
- [93] KUZE S, KAGEURA J I, MATSUMOTO S, *et al.* Development of a sodium ion secondary battery. *Sumitomo Kagaku*, 2013, **13(1)**: 1.
- [94] RS2E network. French researchers develop sodium-ion battery in 18650 format; performance comparable to Li-ion. (2015-11-27) [2024-08-06]. <https://www.greencarcongress.com/2015/11/20151127-rs2e.html>.
- [95] HALL N, BOULINEAU S, CROGUENNEC L, *et al.* Method for preparing a Na₃V₂(PO₄)₂F₃ particulate material: WO2017/064189A1. 2017-04-20.
- [96] WANG L, SONG J, QIAO R, *et al.* Rhombohedral Prussian white as cathode for rechargeable sodium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137(7)**: 2548.
- [97] LU X, LI S, LI Y, *et al.* From lab to application: challenges and opportunities in achieving fast charging with polyanionic cathodes for sodium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2024, **36(36)**: 2407359.
- [98] XU S Y, WU X Y, LI Y M, *et al.* Novel copper redox-based cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries. *Chin. Phys. B*, 2014, **23(11)**: 118202.
- [99] 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. *Adv. Mater.*, 2015, **27(43)**: 6928.
- [100] LI Y, HU Y S, QI X, *et al.* Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: towards practical applications. *Energy Storage Mater.*, 2016, **5**: 191.
- [101] HU Y S, KOMABA S, FORSYTH M, *et al.* A new emerging technology: Na-ion batteries. *Small Methods*, 2019, **3(4)**: 1900184.
- [102] 容晓晖, 陆雅翔, 戚兴国, 等. 钠离子电池: 从基础研究到工程化探索. *储能科学与技术*, 2020, **9(2)**: 515.
- [103] 电池网. Natrium energy signed a contract of 80,000 mt of sodium-ion battery cathode material project, further accelerating the industrialisation. (2022-06-14)[2024-08-06]. <https://news.metal.com/newscontent/101860656/natrium-energy-signed-a-contract-of-80000-mt-of-sodiumion-battery-cathode-material-project-further-accelerating-the-industrialisation/>.
- [104] LI W J, CHOU S L, WANG J Z, *et al.* Facile method to synthesize Na-enriched Na_{1+x}FeFe(CN)₆ frameworks as cathode with superior electrochemical performance for sodium-ion batteries. *Chem. Mater.*, 2015, **27(6)**: 1997.
- [105] WANG W, GANG Y, HU Z, *et al.* Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries. *Nat. Commun.*, 2020, **11(1)**: 980.
- [106] Contemporary Amperex Technology Co., Ltd. The first-generation sodium-ion battery launch event. (2021-07-29)[2024-08-06]. <https://www.catl.com/en/news/685.html>.
- [107] 邱艳玲, 韩建鑫, 王雨霄. 我部研制出 48V/10Ah 磷酸盐基钠离子电池储能系统并成功开展应用示范. (2021-11-24)[2024-08-06]. <http://energystorage.dicp.ac.cn/info/1061/5239.htm>.