

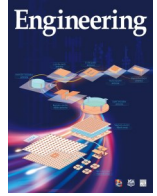


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Green Chemical Engineering—Article

## 铋基亲钠框架互穿钠金属负极实现无枝晶/高倍率钠离子电池

赵婉玉<sup>a</sup>, 郭敏<sup>b</sup>, 左志军<sup>c</sup>, 赵晓莉<sup>a</sup>, 窦湉琳<sup>a</sup>, 张宜杰<sup>a</sup>, 李时莹<sup>a</sup>, 吴子辰<sup>a</sup>, 石雅云<sup>c</sup>, 马紫峰<sup>d,\*</sup>, 杨晓伟<sup>a,d,\*</sup>

<sup>a</sup> Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China

<sup>b</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China

<sup>c</sup> Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

<sup>d</sup> Shanghai Electrochemical Energy Devices Research Center, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 26 January 2021

Revised 20 August 2021

Accepted 31 August 2021

Available online 25 January 2022

#### 关键词

钠金属负极

无枝晶负极

致密电沉积

亲钠性铋基材料

离子传输壁垒

### 摘要

具有高体积能量密度的钠(Na)金属电池非常需要能够在高倍率下运行的性能。然而在大倍率下,钠离子块体金属负极中不均匀且大量的迁移会导致金属的局部沉积/溶解,带来严重的枝晶生长和松散堆叠的问题。在本工作中,我们设计了具有亲钠性质的铋化钠/钠互穿金属负极(Na/Na<sub>3</sub>Bi)。与块体钠相比,这种互穿负极提供了强烈的Na<sup>+</sup>吸附能力和低的离子扩散势垒,确保了Na<sup>+</sup>的均匀成核和快速迁移,从而实现在高电流密度下的均匀沉积和溶解。此外,亲钠性的铋基材料能够保证金属钠沉积在框架的内部,实现金属的致密沉积,有利于提高体积容量。Na/Na<sub>3</sub>Bi金属负极能够同时承受高电流密度(5 mA·cm<sup>-2</sup>)和高循环容量(5 mA·h·cm<sup>-2</sup>),并且可以在2 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度下长期(长达2800 h)稳定循环。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

具有高体积能量密度的可充电电池如果能够满足高速率充电/放电的需求,则可以极大程度地适用于电动汽车(EV)和其他高功率设备领域[1–5]。最具商业化的锂离子电池虽然取得了相当大的进展,但锂资源枯竭仍然是市场考虑的重要问题[6–10]。相对应地,钠离子电池成为了一种成本低且资源丰度高的替代品[11–13],但是目前钠离子电池常用的硬碳负极能量密度不够高[14–16]。具有低电化学电位和高理论容量的金属钠被认为是一种有前途的负极材料[17–21]。然而,枝晶生长和松散沉积堆叠仍然是阻碍金属钠负极在工程中应用的主要障碍,尤其是在高

倍率的条件下[22–32]。

钠金属负极上枝晶的形成源于离子分布不均匀和电沉积[33–34]。在高电流密度下,理想的金属钠(Na)沉积需要快速均匀分布的钠离子(Na<sup>+</sup>)通量。否则,Na<sup>+</sup>更倾向于在局部位点上选择性地电沉积,导致枝晶的形成或多孔堆叠生长[35]。在剥离过程中,Na<sup>+</sup>必须从体相内部迁移到表面,进入到电解液中[36–37]。然而,其致密的块体中钠源的迁移主要通过缓慢的晶格扩散(10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)进行,因而具有很高的Na<sup>+</sup>扩散势垒[37–41]。这可能导致块体钠在高速率剥离过程中发生局部溶解,随后固体电解质界面相(SEI)在此处塌陷,并在随后的沉积过程中引发枝晶生长[37]。为了解决上述问题,引入具有低Na<sup>+</sup>扩

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [zfma@sytu.edu.cn](mailto:zfma@sytu.edu.cn) (Z. Ma), [yangxw@tongji.edu.cn](mailto:yangxw@tongji.edu.cn) (X. Yang).

2095-8099/© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: Engineering 2022, 11(4): 87–94

引用本文: Wanyu Zhao, Min Guo, Zhijun Zuo, Xiaoli Zhao, Huanglin Dou, Yijie Zhang, Shiyang Li, Zichen Wu, Yayun Shi, Zifeng Ma, Xiaowei Yang. Engineering Sodium Metal Anode with Sodiophilic Bismuthide Penetration for Dendrite-Free and High-Rate Sodium-Ion Battery. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.08.028>

散势垒的离子传输路径的策略有利于加速 $\text{Na}^+$ 在整个体相的扩散。对此，在最近的研究中报道了离子电子混合导体框架的复合电极，但通常使用多孔结构可能导致不可逆的电解液消耗和低容量[25,42–46]。在此背景下，能够兼顾高倍率充放电、无枝晶和致密沉积的钠金属负极的研究仍然具有挑战性。

在本工作中，我们介绍了一种“亲钠性”的铋化钠( $\text{Na}_3\text{Bi}$ )/Na互穿金属负极，以在负极体相中建立丰富的相界离子传输通道。理论上来说，离子在相界处的扩散比晶格扩散要快几个数量级[41,47–49]，因此 $\text{Na}^+$ 可以在 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 与Na的两相边界处实现快速的沉积/剥离过程，从而保证高倍率下均匀的通量分布，如图1(a)所示。此外， $\text{Na}_3\text{Bi}$ 的亲钠特性可以使金属钠完全沉积在框架的内部，保证了负极的高体积能量。 $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 金属负极能够同时承受高电流密度( $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )和高循环容量( $5\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ )，并且可以在 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下长期(长达2800 h)稳定循环。在匹配磷酸钒钠[ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , NVP]正极后的全电池也表现出更加优异的电化学性能。

## 2. 结果和讨论

图1示意了金属钠分别沉积在 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 框架(即得到的 $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 电极)和沉积在铜基底(下称 $\text{Na}/\text{Cu}$ 电极)上的沉积行为对比。在铜箔上沉积时，由于电场的作用， $\text{Na}^+$

离子流会优先往电子富集的尖端靠近，从而形成不均匀的初始沉积[图1(b)]。之后，缓慢和不均匀的 $\text{Na}^+$ 扩散路径导致在随后循环过程中的局部沉积和溶解，由此产生的空腔和体积波动都会导致SEI的持续反复的破坏与修复，成为枝晶生长的潜在位点。相反，具有亲钠性的 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 框架可以引导 $\text{Na}^+$ 离子流均匀地分布在各个位点，从而填充了框架的内部空间[图1(a)]，得到致密又均匀的 $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 复合电极，有助于提高电极的体积容量。相应地， $\text{Na}^+$ 可以沿着 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 和Na相接触的边界实现快速的迁移，在大循环容量下也能够调用内部的钠源，保证了负极界面处的稳定性。与此相对应的，虽然二维的 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 层在提供沉积位点上也可以发挥作用，但是由于缺乏能够容纳金属的厚度，在沉积容量超出一定限度之后就会失效(见附录A中的图S1)。

$\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 电极是通过电化学方法将金属钠沉积在 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 框架内部而制备出来的。 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 三维框架的形成是通过Bi的反复合金/脱合金反应演变而来的(见附录A中的图S1、图S2)[50–51]。图2(a)通过扫描电子显微镜(SEM, Nova NanoSEM450, FEI公司, 美国)可视化了该框架的结构： $\text{Na}_3\text{Bi}$ 呈现出珊瑚状结构，这种独特的结构有利于 $\text{Na}^+$ 的均匀沉积[图2(b)，下文详述]。用高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100, JEOL, 日本, 见附录A中的图S3)进行分析， $4.04\text{ \AA}$  ( $1\text{ \AA}=10^{-10}\text{ m}$ )的晶面间距对应于 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 的(101)晶面。电化学沉积后，金

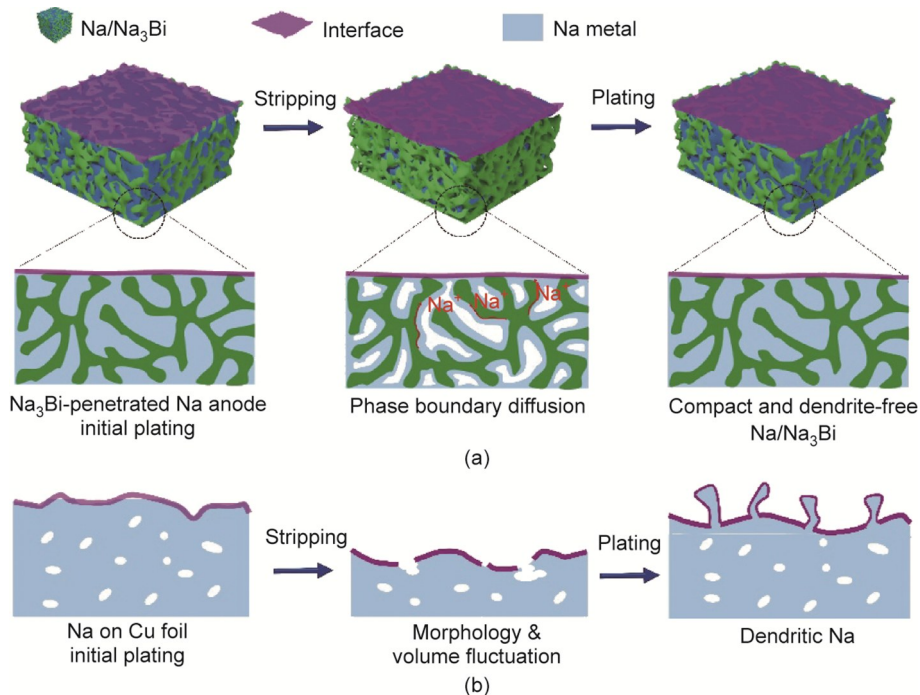


图1.  $\text{Na}^+$ 在 $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 负极和Na负极中的沉积/剥离示意图。

属钠完全嵌入 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 框架中形成两相互穿的 $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 负极,如图2(c)和(d)所示。X射线衍射(XRD, D8 Advance, 布鲁克, 德国)光谱中的主峰位置都与 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 和 $\text{Na}$ 十分匹配,证明 $\text{Na}$ 的嵌入并不会影响到 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 的性质(见附录A中的图S4)。在下文的探究中,我们设置了两个对照组,即 $\text{Na}/\text{Cu}$ 电极与 $\text{Na}/$ 块体 $\text{Na}_3\text{Bi}$ (即没有经过合金/脱合金形成三维框架结构的 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 材料),用以凸显本工作所设计的 $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 电极的优越性。附录A中详细描

述了对照组之间的差异。

本工作设计了一系列电化学实验证明 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 材料的“亲钠性”。克服 $\text{Na}^+$ 在基底材料上的成核壁垒所需的能量被认为可以体现在成核过电位上。如图2(b)与图S5所示, $\text{Na}^+$ 在 $\text{Cu}$ 箔上的成核过电位为20 mV左右,而在相同电流密度下,在 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 材料上的成核过电位只有不到4 mV。随着电流密度的增加,差异也愈发明显(见附录A中的图S6)。根据 $\text{Bi}-\text{Na}$ 、 $\text{Cu}-\text{Na}$ 的二元合金相图

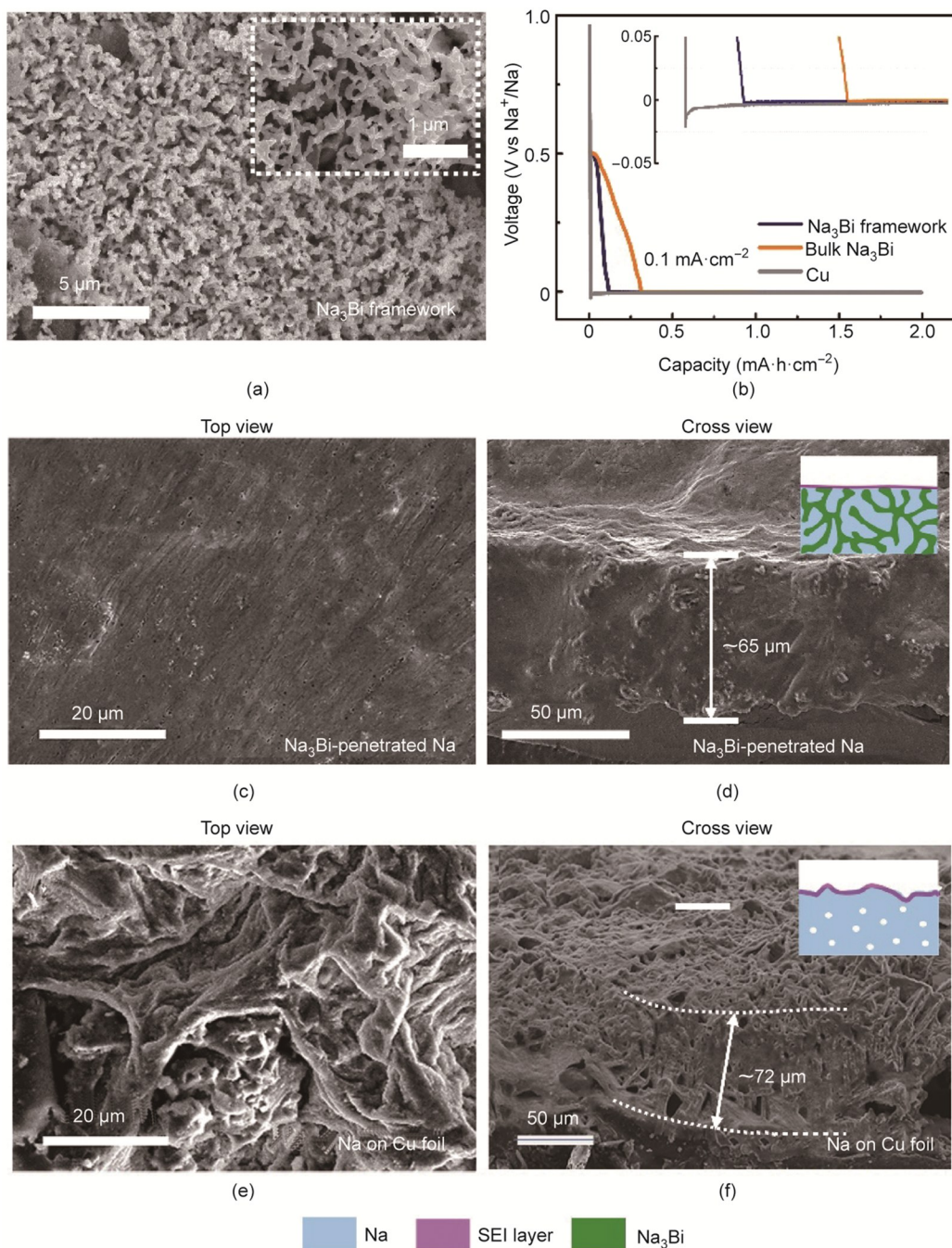


图2. (a) 在金属钠沉积之前的 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 框架结构SEM成像。(b) 三组电极在 $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的成核过电位对比。 $\text{Na}$ 沉积在 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 框架上和 $\text{Cu}$ 箔上的SEM平面(c, e)和截面(d, f)对比。插图为沉积形貌的示意图。

(见附录A中的图S7)，在室温下Cu与Na没有溶解度，也解释了在Cu箔上产生较大成核过电位的原因[52]。

在SEM图像中可以直观地观察到Na在 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 框架上的均匀且致密的沉积。如附录A中的图S8所示，随着初始沉积容量的增加（从 $3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 到 $5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ ），Na可以均匀分布并覆盖框架填充进内部。平面和截面SEM图像显示了在 $8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 容量下的光滑表面和紧凑的横截面[图2(c)和(d)]。对应的能量色散X射线光谱仪(EDX, Model 550i, IXRF, USA)直观地呈现出均匀的沉积(见附录A中的图S9和图S10)。这种致密的电极结构表明 $8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的体积容量接近于块体钠的理论值，几乎是该框架可以承受的最大钠容量。然而，对在铜箔上沉积的钠进行观察，观察到了苔藓状形貌，这证实了钠在铜箔顶部成核后的不均匀生长。此外，不均匀的沉积导致多孔和松散的结构[图2(e)和(f)]，这不利于随后的负极长期循环性能。至于块体 $\text{Na}_3\text{Bi}$ ，金属钠的沉积仍然是不均匀的(见附录A中的图S11)，这证实了三维骨架对均匀和致密沉积的重要性。基于上述证据，我们证明了“亲钠” $\text{Na}_3\text{Bi}$ 框架易于诱导均匀的离子分布，从而提供均匀的内部空间支持 $\text{Na}^+$ 沉积并抑制体积波动。

除了均匀成核外，还通过密度泛函理论(DFT)计算研究了Na和 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 的离子扩散势垒。通过等效吸附位点，可以计算出 $\text{Na}^+$ 在各个方向的扩散势垒[53–54]。图3(a)和(b)显示了 $\text{Na}^+$ 在Na和 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 表面上扩散的最小能量路径。图3(c)和(d)显示了 $\text{Na}^+$ 扩散以及不同吸附位点之间的最小能量路径。我们还比较了不同吸附位点的 $\text{Na}^+$ 吸附能[图3(e)和附录A中的表S1、表S12]。纯Na

和 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 材料的最大 $\text{Na}^+$ 吸附能分别为 $1.04 \text{ eV}$ 和 $1.44 \text{ eV}$ ( $1 \text{ eV} = 1.602176 \times 10^{-19} \text{ J}$ )。 $\text{Na}^+$ 对 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 的吸附能降低表明 $\text{Na}^+$ 倾向于沉积在 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 上，从而保证金属Na在 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 骨架上的均匀沉积。 $\text{Na}_3\text{Bi}$ (110)晶面的 $\text{Na}^+$ 扩散势垒为 $0.14 \text{ eV}$ ，而Na的(100)晶面为 $0.27 \text{ eV}$ [图3(e)]。 $\text{Na}_3\text{Bi}$ (110)表面上的快速 $\text{Na}^+$ 传输确保金属Na与 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 之间的相界具有高 $\text{Na}^+$ 迁移，而对于金属钠， $0.27 \text{ eV}$ 的 $\text{Na}^+$ 扩散势垒引导一维生长模式形成钠枝晶[图3(e)]。因此，三维边界扩散路径分布在整个负极中，如图3(f)所示。此外，通过恒电流间歇滴定技术(GITT)测试计算了 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 体相中 $\text{Na}^+$ 的扩散系数(D)和相应的离子电导率分别为 $7.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $9.8 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ (见附录A中的图S13)。较高的 $\text{Na}^+$ 扩散系数表明 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 可以承受部分 $\text{Na}^+$ 传输。如图S14所示，与 $\text{Na}||\text{Na}$ 负极相比， $\text{Na}||\text{Na}_3\text{Bi}||\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 负极的GITT曲线提供了更低的过电位，从而显示出更快的 $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 电极的传质动力学。

对电化学沉积/溶解行为进行进一步研究，并对表面形态的平面和截面进行了表征(图4和附录A中的图S15)。我们注意到一个有趣的现象，即无论 $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 负极在沉积或剥离过程中的容量如何变化，负极表面形态始终保持均匀和平坦。 $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 和 $\text{Na}/\text{Cu}$ 负极沉积容量为 $3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的SEM图像比较清楚地表明 $\text{Na}/\text{Cu}$ 负极伴随着不均匀的沉积和枝晶的形成[图4(a)~(d)]。从图4(e)~(j)上看，理论上随着钠容量的降低， $\text{Na}_3\text{Bi}$ 可以逐渐暴露，然而其表面仍然保持相对平坦的形态，这表明Na剥离过程可能在 $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 负极的内部进行，表面上形成的SEI的完整性得以保持，并在随后的

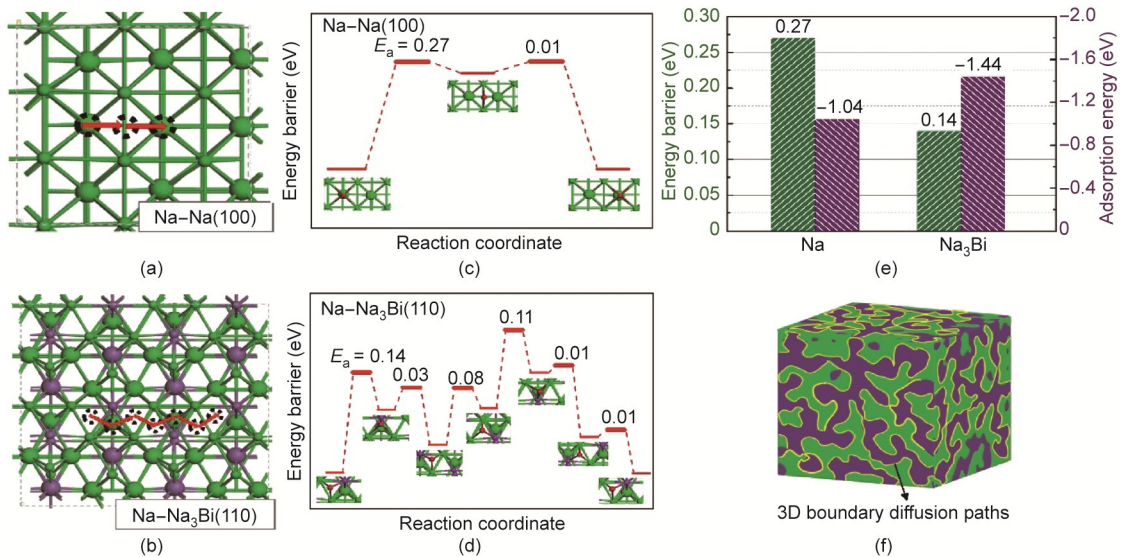


图3. Na (a) 和 $\text{Na}_3\text{Bi}$  (b) 表面上 $\text{Na}^+$ 扩散的最小能量路径。绿色和紫色球代表Na和Bi原子。Na (c) 和 $\text{Na}_3\text{Bi}$  (d) 表面不同位点 $\text{Na}^+$ 迁移能垒。红球代表扩散的 $\text{Na}^+$ 。(e) Na和 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 表面上 $\text{Na}^+$ 扩散能垒和吸附能的比较。(f)  $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 负极中的3D边界扩散路径示意图。

沉积和剥离过程中逐渐稳定。在含有特定氯 (Cl) 元素的碳酸酯类电解液中重装已经在醚类电解液中循环过后的负极, 以进一步确认 Na/Cu 负极以及 Na/Na<sub>3</sub>Bi 负极的剥离/沉积行为。如附录 A 中的图 S16 所示, Na/Cu 负极上表现出强烈的 Cl 信号, 含量超过 3%, 表明电解液已经渗透到负极内部。然而, Na/Na<sub>3</sub>Bi 负极仍然保持致密结构, Cl 元素在截面上的信号较弱。Na/Na<sub>3</sub>Bi 负极的 SEI 层保持稳定, 可以阻挡电解液向电极内部的渗透[44]。在同样的过程中, 理论上 Na 的体积变化可以达到 200% (见附录 A 中的图 S17), 而 Na/Na<sub>3</sub>Bi 负极几乎可以维持厚度, 有利于电极的稳定性。

以下是对在剥离之后仍然能维持平坦表面的可能解释: 理论上剥离过程留下的孔洞将留在 Na 与 SEI 层之间的界面处, 这些孔倾向于通过浓度扩散淹没进下方的体相金属钠中。不幸的是, 晶格扩散给原子迁移带来了严重的阻碍, 造成钠的扩散速率差: 钠金属中原子的扩散率很低, 只有  $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (25 °C) [38]。因此, 当 Na<sup>+</sup> 从体相中剥离走的速率高于空穴被淹没的速率时, 空穴在 SEI 界面处积累并形成更大的孔洞, 这不利于 SEI 层的稳定性[36–37]。对于 Na/Na<sub>3</sub>Bi 负极, Na 与 Na<sub>3</sub>Bi 之间丰富的边界可

以使 Na<sup>+</sup> 快速扩散, 从而迅速填充在表面层中产生的空位中, 以保持 SEI 层和阳极的稳定性。因此, 剥离过程可以调动深层的钠源并有助于防止由表面钠流失引起的 SEI 变化。新沉积的 Na 不会暴露在电解质中, 有助于库仑效率 (CE) 的提升和电极的循环寿命。

库仑效率是研究负极循环寿命的重要指标[55]。本工作分别在不同电流密度和容量 ( $2 \sim 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $2 \sim 5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 下对 Cu 箔、块体 Na<sub>3</sub>Bi 以及 Na<sub>3</sub>Bi 框架三种不同的基底进行库仑效率的测试[图 5 (a)、(b) 和附录 A 中的图 S18]。在 900 次循环中, Na<sub>3</sub>Bi 在  $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度和  $2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  的容量下的 CE 可以达到 99.78%, 证明了 SEI 的稳定性; 然而, 在块体 Na<sub>3</sub>Bi 和 Cu 箔基底上表现出较低的 CE 和高波动[图 5 (a)], 反映出了在这两种基底材料上 SEI 的不稳定性, 其中较大的波动可能归因于死钠的形成和电解液的消耗。当容量为  $4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, Na<sub>3</sub>Bi 框架基底上的 CE 在超过 300 次循环中达到了 97.25% (见附录 A 中的图 S18)。相较于其他工作, 其库仑效率可以与其他构建人工 SEI 的工作相媲美 (见附录 A 中的图 S19 与表 S2)。

电解液成分和负极之间的界面性质可以通过 Tafel 图

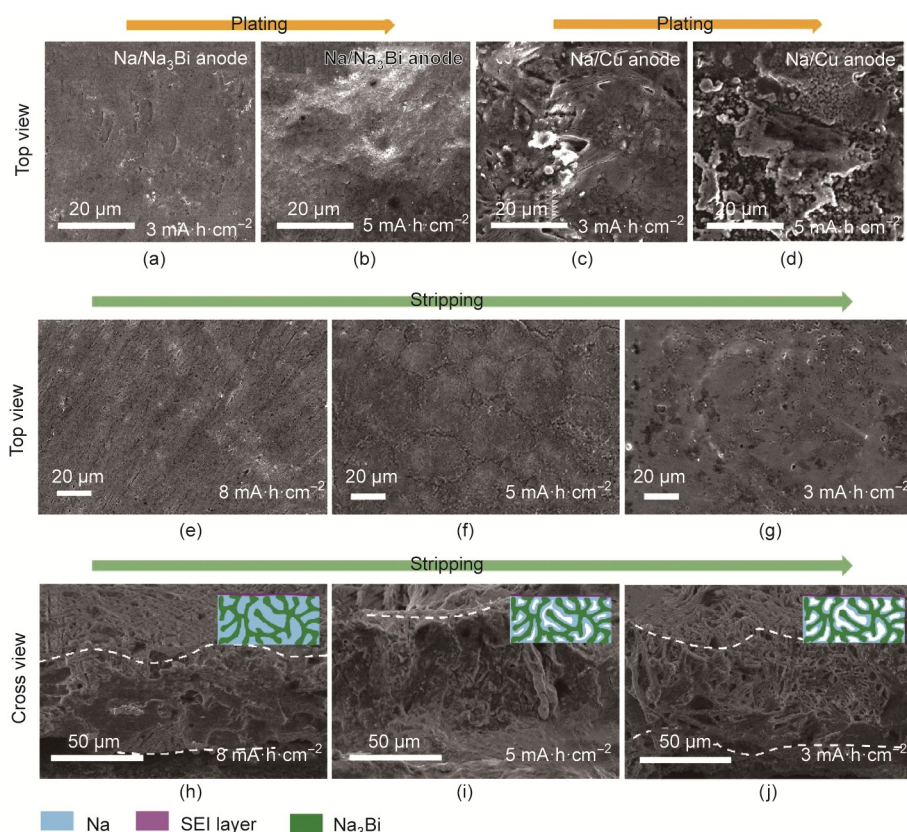


图 4. Na/Na<sub>3</sub>Bi 和 Na/Cu 负极的沉积/剥离研究。Na/Na<sub>3</sub>Bi (a,b) 和 Na/Cu 负极 (c,d) 在  $3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  容量下的沉积过程中的平面 SEM 成像。(e) ~ (j) Na/Na<sub>3</sub>Bi 负极在  $8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  (e,h)、 $5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  (f,i) 和  $3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  (g,j) 容量的剥离过程中的平面和截面 SEM 成像。插图示意性地阐明了负极内部金属钠的存在形式。

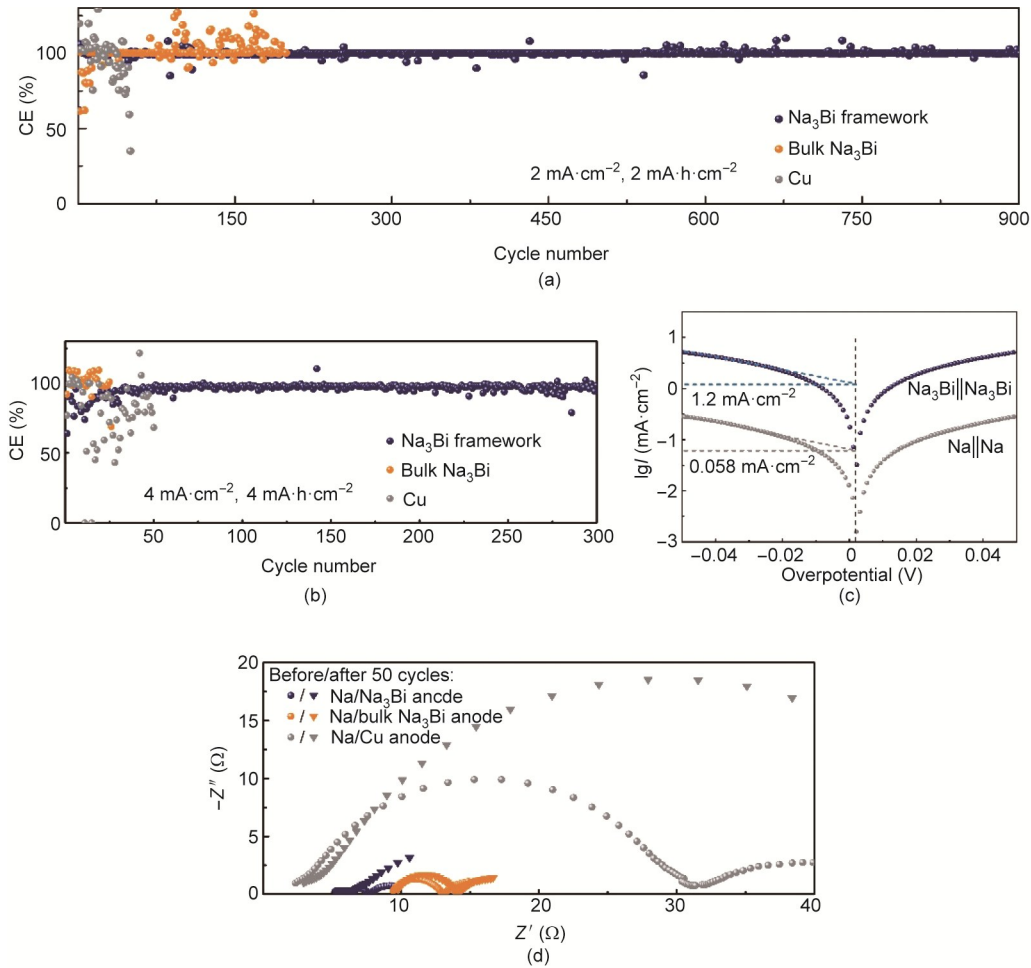


图5. 2 mA·h·cm<sup>-2</sup>和2 mA·cm<sup>-2</sup> (a) 及4 mA·h·cm<sup>-2</sup>和4 mA·cm<sup>-2</sup> (b) 条件下三种基底材料的CE性能对比; (c) 塔菲尔曲线对比; (d) Na/Cu负极、Na/块体Na<sub>3</sub>Bi负极和Na/Na<sub>3</sub>Bi负极在50次循环前后的能奈斯特图。

来反映[46,56]。在高过电位区域传质占主导地位。较高的交换电流密度 (1.2 mA·cm<sup>-2</sup>对比0.058 mA·cm<sup>-2</sup>) 表明Na/Na<sub>3</sub>Bi负极能够比纯Na提供更快的传质过程[图5(c)]。电化学阻抗谱(EIS, VMP3, Bio-Logic, France)是研究Na/Cu负极、Na/块体Na<sub>3</sub>Bi负极和Na/Na<sub>3</sub>Bi负极50次循环前后电解液组分与负极界面变化的有效方法[图5(d)和附录A中的图S20]。在循环之前, Na/Na<sub>3</sub>Bi、Na/块体Na<sub>3</sub>Bi和Na/Cu负极的界面阻抗分别约为2 Ω、3 Ω和25 Ω。循环后, Na/Cu负极的界面阻抗增加至55 Ω, 这通常是由于SEI积累和过多的死钠积累所致; 相反, 得益于快速的Na<sup>+</sup>扩散和稳定的界面, Na/Na<sub>3</sub>Bi负极一直保持很低的界面阻抗。

本工作还研究了Na/Cu负极、Na/块体Na<sub>3</sub>Bi负极和Na/Na<sub>3</sub>Bi负极的恒电流循环情况。图6(a)显示了三种负极在2 mA·cm<sup>-2</sup>和2 mA·h·cm<sup>-2</sup>条件下的两电极循环性能。Na/Na<sub>3</sub>Bi负极表现出极低的过电位(10 mV)和超过2800 h的长循环寿命, 而其他两种负极均在400 h内失效。此外,

Na/Na<sub>3</sub>Bi负极在5 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度和5 mA·h·cm<sup>-2</sup>的循环容量下运行30 h后仍然显示出35.5 mV的低过电位, 明显优于Na/Cu和Na/块体Na<sub>3</sub>Bi负极, 证实了Na<sub>3</sub>Bi在高倍率和深度沉积/剥离行为下的出色稳定性[图6(b)]。通过平面和截面SEM成像[图6(c)~(f)和附录A中的图S21]研究Na/Na<sub>3</sub>Bi负极长循环寿命的原因: 光滑的沉积形貌和紧凑电极结构贯穿于整个循环过程中, 而Na/Cu负极愈发严重的不均匀沉积和逐渐松散的结构导致其在短时间内失效。X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Scientific, USA)也用于表征循环后的负极表面形成的SEI成分(见附录A中的图S22)。C1s谱中288.2 eV、286.0 eV和284.8 eV处的结合能分别对应于RCH<sub>2</sub>ONa、C-O和C-C/C-H物质, 而O1s谱在属于C-O键处出峰(535.5 eV), 都与溶剂二甘醇二甲醚的主要还原产物醇钠一致[57-58]。O1s谱也显示出530.9 eV (Na-O)处的峰值。将这些分析与Na1s谱相结合, 我们推断1071.0 eV处的Na1s特征峰包含两个重叠峰(Na-O和Na-

F), 与 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{NaF}$ 的理论出峰位置一致。这些结果表明 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{NaOH}$  ( $532.8 \text{ eV}$ ) 主要是金属钠与氩气手套箱中微量 $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$  ( $<0.5 \text{ ppm}$ )的反应产物,  $\text{NaF}$ 和 $\text{NaPF}_6$ 为电解液的主要还原产物[57–59]。总体而言, SEI同时包含有机 ( $\text{RCH}_2\text{ONa}$ ) 和无机 ( $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{NaF}$ ) 成分。需要注意的是,  $\text{Na}$ /块体 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 负极的电化学性能并未得到显著优化, 这间接肯定了相界扩散在引导离子均匀快速传输中的重要作用。此外, 基于SEM成像 (见附录A中的图S23),  $\text{Na}_3\text{Bi}$ 框架保持稳定, 因为 $\text{Na}$ 的沉积/剥离电位 ( $\pm 50 \text{ mV}$ ) 远离 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 的相变电位 (合金电位在 $0.7 \text{ V}$ 和 $0.5 \text{ V}$ , 脱合金电位在 $0.6 \text{ V}$ 和 $0.75 \text{ V}$ ), 从而确保结构的稳定性。过电位和循环寿命的优势也体现在其他电流密度和循环容量条件下 (见附录A中的图S24)。此外,  $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 负极具有良好的倍率性能[图6 (g)], 即使在相对较高的电流密度 ( $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 下仍可以保持很小的极化 ( $100 \text{ mV}$ )。除此之外, 探索电极在低温下的性能至关重要, 因为离子扩散动力学与工作温度密切相关, 对可在低温条件下工作的

高能电池的需求持续增长。 $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 和 $\text{Na}/\text{Cu}$ 负极在 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $278 \text{ K}$ 下的循环性能如图6 (h)所示,  $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 负极在 $278 \text{ K}$ 表现出低过电位 ( $100 \text{ mV}$ ) 和超过 $300 \text{ h}$ 的稳定循环。相反,  $\text{Na}/\text{Cu}$ 负极在 $200\sim 300 \text{ mV}$ 的高过电位下迅速失效, 这表明 $\text{Na}$ 和 $\text{Na}_3\text{Bi}$ 之间相界的低扩散势垒即使在低温下也能实现有效的离子传输。

为了评估不同负极在全电池中的电化学性能,  $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 电极和 $\text{Na}/\text{Cu}$ 电极分别与磷酸钒钠 (NVP) 正极搭配组装成全电池, 电解液使用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaClO}_4$ 溶解在碳酸亚乙酯 (EC)/碳酸二乙酯 (DEC) 中。由于 $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 负极的快速离子传输和均匀沉积/剥离, 获得了高能量密度的钠金属电池。NVP/ $(\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi})$ 电池在 $0.2\sim 2 \text{ C}$ 的电流密度下均表现出 $93.8\%$ 的良好容量保持率 (见附录A中的图S25), 远高于 $\text{Na}/\text{Cu}$ 负极。随着电流密度的增加, 充电/放电平台的极化缓慢增加 (见附录A中的图S26)。此外, NVP/ $(\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi})$ 电池在 $72 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 $1 \text{ C}$

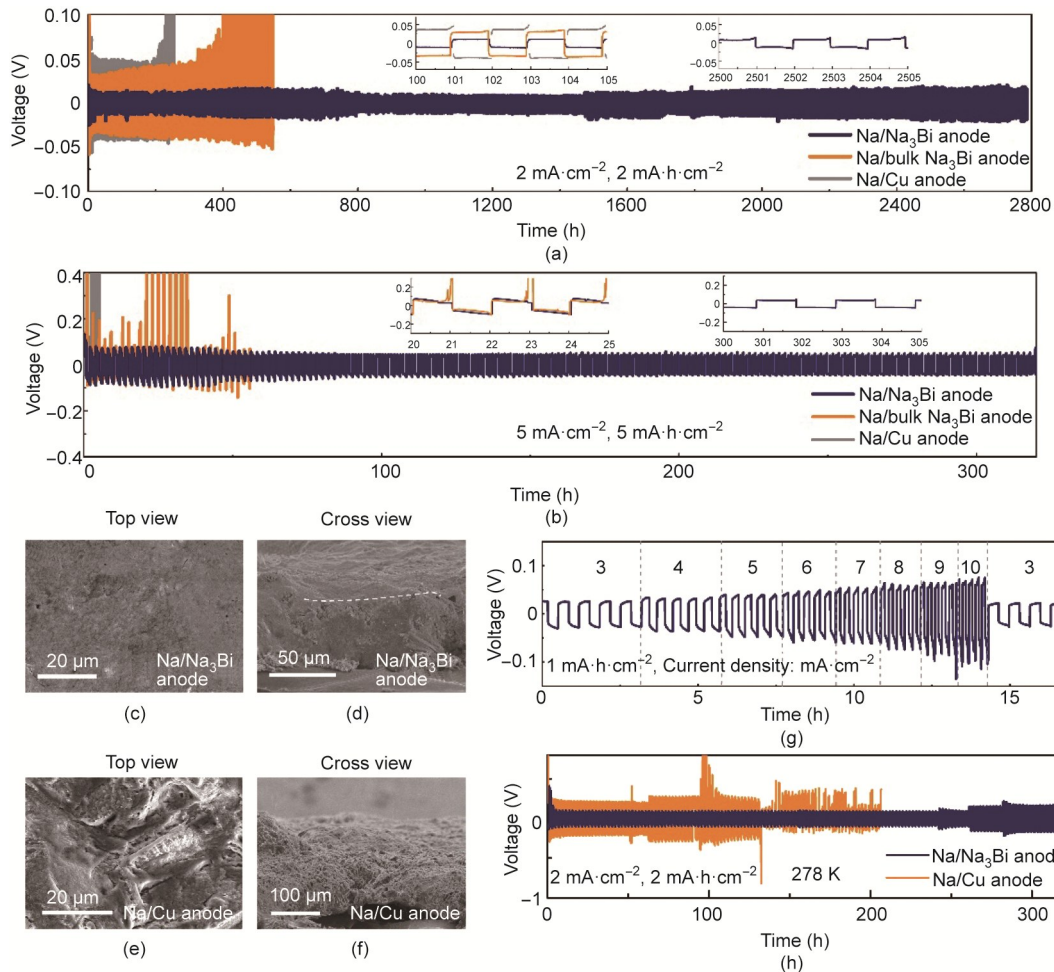


图6. 不同负极在 $2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (a) 及 $5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (b) 下的恒电流循环性能;  $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 负极 (c,d) 和 $\text{Na}/\text{Cu}$ 负极 (e,f) 在恒电流循环后的平面和截面SEM成像; (g)  $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 负极的倍率性能; (h)  $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Bi}$ 和 $\text{Na}/\text{Cu}$ 负极的低温 ( $278 \text{ K}$ ) 循环性能。

和超过 1000 次循环下具有出色的循环性能，容量保持率为 91.1%（见附录 A 中的图 S25 和 S26）。在充电过程中，NVP/（Na/Na<sub>3</sub>Bi）电池在 1 C 时的平均 CE 可以达到 98.35%，并保持持久的循环性能。

### 3. 结论

在这项工作中，具有亲钠性的 Na<sub>3</sub>Bi 框架与沉积在内部的 Na 共同组成 Na/Na<sub>3</sub>Bi 互穿负极。Na<sub>3</sub>Bi 可以提供丰富均匀的成核位点和致密平整的沉积形貌，有利于高倍率、长循环寿命和高体积容量负极的构建。丰富的 Na/Na<sub>3</sub>Bi 相界让 Na<sup>+</sup> 的扩散比晶格扩散快几个数量级，从而确保在沉积和剥离时发生足够和快速的 Na<sup>+</sup> 迁移。在初始沉积过程中，“亲钠” Na<sub>3</sub>Bi 框架诱导均匀的离子分布，从而提供均匀的内部空间 Na<sup>+</sup> 沉积并抑制体积波动。在随后的剥离和沉积过程中，Na<sup>+</sup> 沿着 Na 和 Na<sub>3</sub>Bi 相的边界快速出入，保持了负极/电解质液界面的稳定性。此外，所获得的负极与 NVP 正极相结合，具有出色的循环和倍率性能。

### 致谢

这项工作得到了国家自然科学基金（21938005 和 21776197）和山西省太原理工大学煤科学与技术教育部重点实验室的支持。

### Compliance with ethics guidelines

Wanyu Zhao, Min Guo, Zhijun Zuo, Xiaoli Zhao, Huanglin Dou, Yijie Zhang, Shiyang Li, Zichen Wu, Yayun Shi, Zi-Feng Ma, and Xiaowei Yang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.08.028>.

### References

- [1] Armand M, Tarascon JM. Building better batteries. *Nature* 2008; 451 (7179): 652–7.
- [2] Whittingham MS. Lithium batteries and cathode materials. *Chem Rev* 2004; 104 (10):4271–302.

- [3] Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, Tarascon JM. Li–O<sub>2</sub> and Li–S batteries with high energy storage. *Nat Mater* 2012; 11(1): 19–29. Erratum in: *Nat Mater* 2012; 11(2):172.
- [4] Xu T, Gao P, Li P, Xia K, Han N, Deng J, et al. Fast-charging and ultrahighcapacity lithium metal anode enabled by surface alloying. *Adv Energy Mater* 2020; 10(8):1902343.
- [5] Albertus P, Babinec S, Litzelman S, Newman A. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries. *Nat Energy* 2018; 3(1):16–21.
- [6] Wu Y, Wang W, Ming J, Li M, Xie L, He X, et al. An exploration of new energy storage system: high energy density, high safety, and fast charging lithium ion battery. *Adv Funct Mater* 2019; 29(1):1805978.
- [7] Aurbach D, Levi MD, Levi E, Schechter A. Failure and stabilization mechanisms of graphite electrodes. *J Phys Chem B* 1997; 101(12):2195–206.
- [8] Zhang Y, Li J, Zhao W, Dou H, Zhao X, Liu Y, et al. Defect-free metal–organic framework membrane for precise ion/solvent separation toward highly stable magnesium metal anode. *Adv Mater*. In press.
- [9] Yao Z, Xia X, Xie D, Wang Y, Zhou C, Liu S, et al. Enhancing ultrafast lithium ion storage of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> by tailored TiC/C core/shell skeleton plus nitrogen doping. *Adv Funct Mater* 2018; 28(31):1802756.
- [10] Elango R, Demortière A, De Andrade V, Morcrette M, Seznec V. Thick binderfree electrodes for Li-ion battery fabricated using templating approach and spark plasma sintering reveals high areal capacity. *Adv Energy Mater* 2018; 8 (15):1703031.
- [11] Yang F, Mousavie SMA, Oh TK, Yang T, Lu Y, Farley C, et al. Sodium–sulfur flow battery for low-cost electrical storage. *Adv Energy Mater* 2018; 8 (11): 1701991.
- [12] Liang F, Qiu X, Zhang Q, Kang Y, Koo A, Hayashi K, et al. A liquid anode for rechargeable sodium–air batteries with low voltage gap and high safety. *Nano Energy* 2018; 49:574–9.
- [13] Palomares V, Casas-Cabanas M, Castillo-Martínez E, Han MH, Rojo T. Update on Na-based battery materials. A growing research path. *Energy Environ Sci* 2013; 6(8):2312–37.
- [14] Komaba S, Murata W, Ishikawa T, Yabuuchi N, Ozeki T, Nakayama T, et al. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries. *Adv Funct Mater* 2011; 21 (20): 3859–67.
- [15] Bai Y, Wang Z, Wu C, Xu R, Wu F, Liu Y, et al. Hard carbon originated from polyvinyl chloride nanofibers as high-performance anode material for Na-ion battery. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015; 7(9):5598–604.
- [16] Liu P, Li Y, Hu YS, Li H, Chen L, Huang X. A waste biomass derived hard carbon as a high-performance anode material for sodium-ion batteries. *J Phys Chem A* 2016; 4(34):13046–52.
- [17] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S. Research development on sodiumion batteries. *Chem Rev* 2014; 114(23):11636–82.
- [18] Sun J, Lee HW, Pasta M, Yuan H, Zheng G, Sun Y, et al. A phosphorene–graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries. *Nat Nanotechnol* 2015; 10(11):980–5.
- [19] Pan H, Hu YS, Chen L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy Environ Sci* 2013; 6 (8):2338–60.
- [20] Hwang JY, Myung ST, Sun YK. Sodium-ion batteries: present and future. *Chem Soc Rev* 2017; 46(12):3529–614.
- [21] Li Y, Lu Y, Adelman P, Titirici MM, Hu YS. Intercalation chemistry of graphite: alkali metal ions and beyond. *Chem Soc Rev* 2019; 48(17):4655–87.
- [22] Wang A, Hu X, Tang H, Zhang C, Liu S, Yang YW, et al. Processable and moldable sodium–metal anodes. *Angew Chem Int Ed* 2017; 56 (39):11921–6.
- [23] Zhao Y, Goncharova LV, Lushington A, Sun Q, Yadegari H, Wang B, et al. Superior stable and long life sodium metal anodes achieved by atomic layer deposition. *Adv Mater* 2017; 29(18):1606663.
- [24] Wang H, Wang C, Matios E, Li W. Facile stabilization of the sodium metal anode with additives: unexpected key role of sodium polysulfide and adverse effect of sodium nitrate. *Angew Chem Int Ed* 2018; 57(26):7734–7.
- [25] Guo M, Dou H, Zhao W, Zhao X, Wan B, Wang J, et al. Three dimensional frameworks of super ionic conductor for thermodynamically and dynamically favorable sodium metal anode. *Nano Energy* 2020; 70:104479.
- [26] Xu Z, Yang J, Zhang T, Sun L, Nuli Y, Wang J, et al. Stable Na metal anode enabled by a reinforced multistructural SEI layer. *Adv Funct Mater* 2019; 29 (27):1901924.
- [27] Zhang D, Li B, Wang S, Yang S. Simultaneous formation of artificial SEI film and 3D host for stable metallic sodium anodes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017; 9 (46):40265–72.



- [28] Tang S, Qiu Z, Wang XY, Gu Y, Zhang XG, Wang WW, et al. A room-temperature sodium metal anode enabled by a sodiophilic layer. *Nano Energy* 2018;48:101–6.
- [29] Luo J, Wang C, Wang H, Hu X, Matios E, Lu X, et al. Pillared mxene with ultralarge interlayer spacing as a stable matrix for high performance sodium metal anodes. *Adv Funct Mater* 2019;29(3):1805946.
- [30] Yang T, Qian T, Sun Y, Zhong J, Rosei F, Yan C. Mega high utilization of sodium metal anodes enabled by single zinc atom sites. *Nano Lett* 2019;19 (11): 7827–35.
- [31] Fang Y, Zhang Y, Zhu K, Lian R, Gao Y, Yin J, et al. Lithiophilic three-dimensional porous  $Ti_3C_2T_x$ -rGO membrane as a stable scaffold for safe alkali metal (Li or Na) anodes. *ACS Nano* 2019;13(12):14319–28.
- [32] Zhu M, Li S, Li B, Gong Y, Du Z, Yang S. Homogeneous guiding deposition of sodium through main group II metals toward dendrite-free sodium anodes. *Sci Adv* 2019;5(4):eaau6264.
- [33] Xu Y, Wang C, Matios E, Luo J, Hu X, Yue Q, et al. Sodium deposition with a controlled location and orientation for dendrite-free sodium metal batteries. *Adv Energy Mater* 2020;10(44):2002308.
- [34] Guo W, Liu S, Guan X, Zhang X, Liu X, Luo J. Mixed ion and electron-conducting scaffolds for high-rate lithium metal anodes. *Adv Energy Mater* 2019;9 (20):1900193.
- [35] Jäckle M, Helmbrecht K, Smits M, Stottmeister D, Groß A. Self-diffusion barriers: possible descriptors for dendrite growth in batteries? *Energy Environ Sci* 2018;11(12):3400–7.
- [36] Kasemchainan J, Zekoll S, Jolly DS, Ning Z, Hartley GO, Marrow J, et al. Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells. *Nat Mater* 2019;18(10):1105–11.
- [37] Shi F, Pei A, Boyle DT, Xie J, Yu X, Zhang X, et al. Lithium metal stripping beneath the solid electrolyte interphase. *Proc Natl Acad Sci USA* 2018;115 (34): 8529–34.
- [38] Jäckle M, Groß A. Microscopic properties of lithium, sodium, and magnesium battery anode materials related to possible dendrite growth. *J Chem Phys* 2014; 141(17):174710.
- [39] O'Reilly DE. Self-diffusion of solid and liquid sodium. *J Phys Chem* 1974;78 (22):2275–80.
- [40] Park JH, Choi YS, Byeon YW, Ahn JP, Lee JC. Diffusion kinetics governing the diffusivity and diffusion anisotropy of alloying anodes in Na-ion batteries. *Nano Energy* 2019;65:104041.
- [41] Yurkiv V, Gutiérrez-Kolar JS, Unocic RR, Ramsubramanian A, Shahbazian-Yassar R, Mashayek F. Competitive ion diffusion within grain boundary and grain interiors in polycrystalline electrodes with the inclusion of stress field. *J Electrochem Soc* 2017;164(12):A2830–9.
- [42] Lin D, Zhao J, Sun J, Yao H, Liu Y, Yan K, et al. Three-dimensional stable lithium metal anode with nanoscale lithium islands embedded in ionically conductive solid matrix. *Proc Natl Acad Sci USA* 2017;114(18):4613–8.
- [43] Zhang C, Liu S, Li G, Zhang C, Liu X, Luo J. Incorporating ionic paths into 3D conducting scaffolds for high volumetric and areal capacity, high rate lithium–metal anodes. *Adv Mater* 2018;30(33):1801328.
- [44] Wan M, Kang S, Wang L, Lee HW, Zheng GW, Cui Y, et al. Mechanical rolling formation of interpenetrated lithium metal/lithium tin alloy foil for ultrahighrate battery anode. *Nat Commun* 2020;11(1):829.
- [45] Zheng X, Yang W, Wang Z, Huang L, Geng S, Wen J, et al. Embedding a percolated dual-conductive skeleton with high sodiophilicity toward stable sodium metal anodes. *Nano Energy* 2020;69:104387.
- [46] Liu S, Deng L, Guo W, Zhang C, Liu X, Luo J. Bulk nanostructured materials design for fracture-resistant lithium metal anodes. *Adv Mater* 2019; 31 (15): 1807585.
- [47] Li S, Fu J, Miao G, Wang S, Zhao W, Wu Z, et al. Toward planar and dendrite-free Zn electrodepositions by regulating Sn-crystal textured surface. *Adv Mater* 2021;33(21):2008424.
- [48] Lu H, Xu B, Shi J, Wu M, Hu Y, Ouyang C. Structural, electronic, sodium diffusion and elastic properties of Na–P alloy anode for Na-ion batteries: insight from first-principles calculations. *Mod Phys Lett B* 2016; 30(32–33): 1650385.
- [49] Han S, Park J, Lu W, Sastry AM. Numerical study of grain boundary effect on  $Li^+$  effective diffusivity and intercalation-induced stresses in Li-ion battery active materials. *J Power Sources* 2013;240:155–67.
- [50] Wang C, Wang L, Li F, Cheng F, Chen J. Bulk bismuth as a high-capacity and ultralong cycle-life anode for sodium-ion batteries by coupling with glymebased electrolytes. *Adv Mater* 2017;29(35):1702212.
- [51] Lei K, Wang C, Liu L, Luo Y, Mu C, Li F, et al. A porous network of bismuth used as the anode material for high-energy-density potassium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed* 2018;57(17):4687–91.
- [52] Yan K, Lu Z, Lee HW, Xiong F, Hsu PC, Li Y, et al. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth. *Nat Energy* 2016;1(3):16010.
- [53] Fan L, Li S, Liu L, Zhang W, Gao L, Fu Y, et al. Enabling stable lithium metal anode via 3D inorganic skeleton with superlithiophilic interphase. *Adv Energy Mater* 2018;8(33):1802350.
- [54] Li Z, Wu HB, Lou XW. Rational designs and engineering of hollow micro-/nanostructures as sulfur hosts for advanced lithium–sulfur batteries. *Energy Environ Sci* 2016;9(10):3061–70.
- [55] Xiao J, Li Q, Bi Y, Cai M, Dunn B, Glossmann T, et al. Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries. *Nat Energy* 2020; 5 (8):561–8.
- [56] Peng Z, Song J, Huai L, Jia H, Xiao B, Zou L, et al. Enhanced stability of Li metal anodes by synergetic control of nucleation and the solid electrolyte interphase. *Adv Energy Mater* 2019;9(42):1901764.
- [57] Seh ZW, Sun J, Sun Y, Cui Y. A highly reversible room-temperature sodium metal anode. *ACS Cent Sci* 2015;1(8):449–55.
- [58] Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chem Rev* 2014;114(23):11503–618.
- [59] Chi SS, Qi XG, Hu YS, Fan LZ. 3D flexible carbon felt host for highly stable sodium metal anodes. *Adv Energy Mater* 2018;8(15):1702764.