

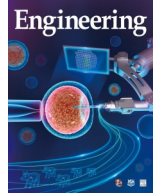


ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Energy Batteries—Review

钠离子电池工程化——机遇与挑战

赵丽娜^{a,b,c,d,*}, 张腾^{b,d}, 李巍^{b,d}, 李涛^{b,d}, 张隆^{b,d}, 张晓光^{b,c,d}, 汪志义^{b,c,d}

^a Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

^b School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

^c Beijing Innovation Center for Engineering Science and Advanced Technology (BIC-ESAT), Beijing 100871, China

^d Beijing Key Laboratory for Magnetolectric Materials and Devices (BKL-MMD), Beijing 100871, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 May 2021

Revised 14 August 2021

Accepted 19 August 2021

Available online 26 May 2022

关键词

电化学储能

钠离子电池

商业化

下一代

摘要

当前,在应对全球能源枯竭与环境恶化之际,可持续且环境友好的可再生能源正迎来重要的发展机遇。以二次电池为代表的电能存储(EES)技术,可实现绿色新能源安全且经济有效的存储和转化,被视为可平抑可再生能源间歇性并实现稳定并网输入的最佳解决方案。钠离子电池(SIB),受益于钠资源的丰富性及低成本,是下一代大规模电化学存储系统最具应用前景的选择之一。本文详细讨论了锂离子电池(LIB)和钠离子电池在不同应用场景下的主要区别,并描述了当前对钠离子电池的理解。通过比较锂离子电池、铅酸电池(LAB)和钠离子电池之间的技术发展情况,进一步揭示钠离子电池的优势。本文以基于钠离子电池技术所取得的商业化成就为文章亮点,重点介绍了五家钠离子电池企业和相应的钠离子电池产品,以及各自的钠离子电池化学与技术。最后,讨论了下一代钠离子电池商业化的前景与挑战。

© 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

1.1. 可再生能源渗透率

能源是维持现代经济与生活的引擎。一次能源包括不同的形式,如化石燃料(煤、石油、天然气等)、核能和可再生能源(太阳能、风能、地热能和水能等)。一次能源被转化成电能(二次能源),通过输电设施和输电网网络流入家庭与用户。

电力在能源市场中占据主导地位。电力的持续需求增速超过了能源供应能力。据报道,2018年全球发电总量约为25 000 TW·h。目前,约64%的总发电量来源于化石

燃料(煤38%、天然气23%、石油3%),10%来源于核能,其余26%来源于可再生能源(图1)。燃煤发电是电力供应的主要形式,预计未来几十年内仍是最大发电来源。然而,化石燃料的广泛使用导致了全球气候变化、能源危机和环境污染等严峻问题。全球近25%的温室气体排放来自化石燃料发电,尤其是燃煤发电。燃煤发电的平均排放量约为每千瓦时1 kg二氧化碳(CO₂),因此,燃煤发电也被视为全球变暖的主要原因[1]。据估计,2015—2040年,燃煤发电产生的二氧化碳排放量将呈线性增长。因此,为实现无碳排放,长期使用化石燃料发电正面临着社会、政治、环境等多重压力。

* Corresponding author.

E-mail address: zhaolina@pku.edu.cn (L. Zhao).

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 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

英文原文: Engineering 2023, 24(5): 172–183

引用本文: Lina Zhao, Teng Zhang, Wei Li, Tao Li, Long Zhang, Xiaoguang Zhang, Zhiyi Wang. Engineering of Sodium-Ion Batteries: Opportunities and Challenges. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.08.032>

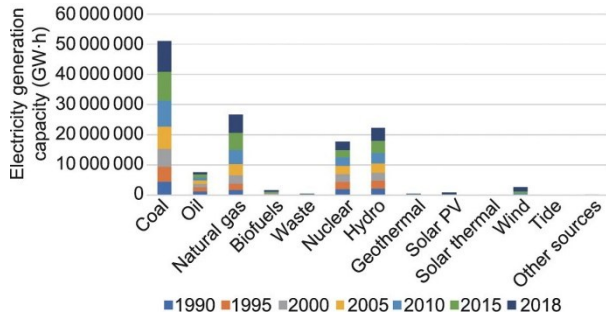


图1. 1990—2018年全球发电量能源结构示意图。来源：国际能源署，已许可。

目前，全球能源系统正朝可持续、环境友好的能源结构转型。出于对化石燃料过度使用和全球气候变化问题的担忧，可再生能源受到了广泛关注，可再生能源市场正不断扩大[2-3]。太阳能和风能是最丰富、最容易获取的可再生能源[4-5]。在地球上接受一小时太阳辐射或只捕获风能的一小部分就可以满足全世界一年的电力需求。除了环境友好与低碳减排，可再生能源的另一个优势是其模块化属性。这为分布式发电站发展提供了可能性与可行性，有利于降低集中式发电厂配电和输电路径成本及环境危害。值得注意的是，太阳能光伏（PV）和风能技术的发展大幅降低了电力成本，因此，在过去的10年里，可再生能源的部署出现了强势增长。2018年，可再生能源的发电量比2017年增长了约7%（450 TW·h），且超过了世界总发电量的25%。如图2所示，基于可再生能源的发电量正在逐步增加。预计到2035年，可再生能源发电量占总发电量的份额将增加31%。

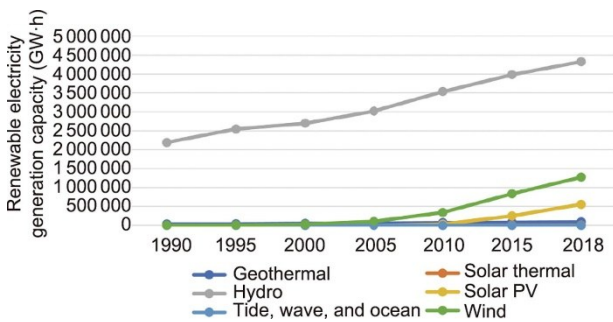


图2. 可再生能源结构分布情况图。来源：国际能源署，已许可。

1.2. 基于电池的电力存储

使用可再生能源可以降低成本且有利于低碳经济发展，为能源的储存与转换带来巨大的发展机遇。电力的供应迫切需要开发及利用可再生能源。然而，大多数可再生能源的主要发展障碍在于其间歇性[3]。电网运营需要持续、稳定的电力供应。然而，可再生能源会受季节、天气和地点等各种环境因素限制，这些也通常被认为是保持电

网稳定的不利因素。太阳能发电只能在有阳光的情况下进行，夜间几乎不发电。风力发电也面临类似情况，有时能产生千兆瓦（GW）电量，有时只产生几兆瓦（MW），没风的时候就无法发电。随着可再生能源开始为电站、电网提供越来越多的发电量，将其顺利整合到当前的电网运营中仍面临挑战。目前，全球能源系统正面临着一系列挑战，包括可再生能源渗透率增加、电动车市场迅速扩张、零碳排放需求持续增长、设备老龄化和能源安全等。智能电网的提出为解决这些挑战提供了解决策略，同时将能源行业带入一个更可靠、更实用、更高效的新纪元，这将有助于环境和经济的健康发展。图3显示了全球电力系统从当前电力运营模式向未来智能电网过渡的路线图。简而言之，智能电网是一种能够实现电能和信息双向流动的网络，是使用通信技术、信息技术、计算机技术和控制技术等现代先进技术以实现完全自动化的电力传输网络。智能电网的好处包括提高输电的供电效率和可靠性，降低公共事业和消费终端的运营和管理成本，加强大规模可再生能源与现代电网结合，支持大规模电动汽车的部署，提高能源安全性，降低碳排放[6]。

为实现智能电网的建立，低成本大规模电能存储（EES）技术的开发和部署对清洁能源的可持续发展至关重要[7-8]。电池可实现电能与化学能之间的可逆转化[9-10]，因而作为一种重要的清洁能源技术脱颖而出。基于电池的EES系统备受关注，该系统可为满足电网的各项功能需求提供多种辅助服务，包括：①频率调节和负载跟踪；②冷启动；③应急储备电源；④调节用电高峰期-低谷期，平衡电网负荷；⑤提供更多局域电站或灵活电站，提高电力质量。

1.3. 锂离子电池与当前市场

可充电锂离子电池（LIB）是当前最先进的电力存储系统之一，具有高质量能量密度、高体积能量密度和长使用寿命等诸多优势[11]。自1991年首次商业化以来，在过去的30年里，LIB已经彻底改变了人们的生活方式[12]。2019年诺贝尔化学奖授予了John B. Goodenough、M. Stanley Whittingham和Akira Yoshino三位学者，以表彰他们对LIB发展所做出的杰出贡献。这种质量轻、可充电、性能强的电池已被广泛应用到小型消费电子产品中，如我们交流、学习、工作、检索和娱乐时使用的手机和笔记本电脑等。LIB推动了下一代纯电动汽车、插电式混合动力汽车（PHEV）的发展，促进太阳能、风能等可再生能源的大规模电网存储，为无化石燃料社会开辟了可能性。

随着LIB的广泛应用，特别是在其进入交通运输行业

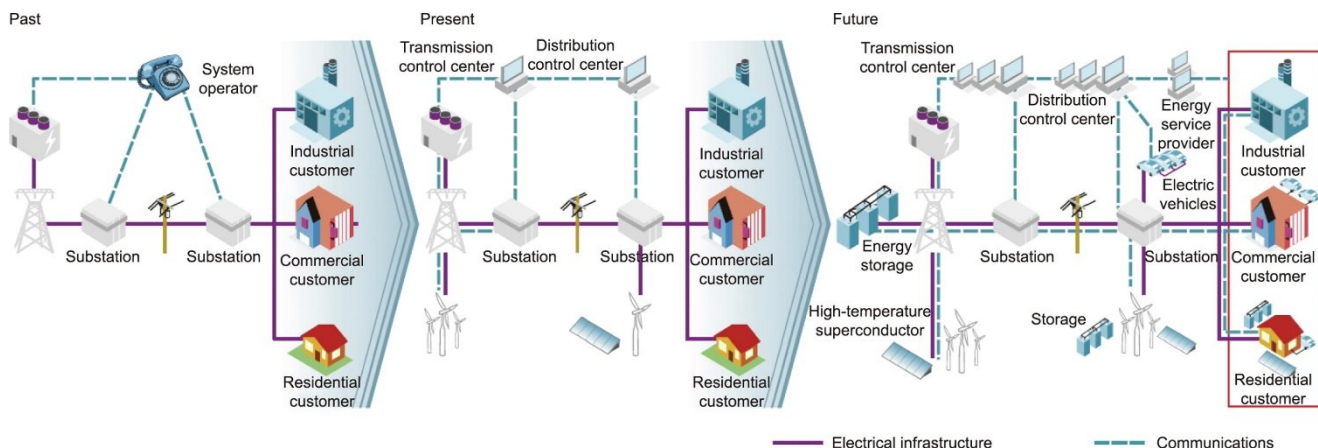


图3. 现有能源系统向智能电网过渡的路线图。来源：国际能源署，已许可。

之后，锂（Li）和锂基化合物的大量使用、全球锂源储量不足以及锂源地域分布不均等问题导致LIB价格上涨并带来诸多困扰[13–14]。锂资源的稀缺性是导致LIB价格上涨的决定性因素。由于锂的高反应活性，锂在自然界中只能以化合物的形式存在。锂的地壳存储丰度为0.0017%（质量分数）。根据美国地质调查局（USGS）数据显示，2017—2020年，全球锂储量分别为1400万吨、1600万吨、1400万吨、1700万吨。碳酸锂（ Li_2CO_3 ）是LIB正极材料生产过程中所需的一种重要化学品。预计在未来6年内，碳酸锂平均年消耗量将增长16.7%。如果不进行电池回收，全球锂储量只可维持LIB行业运行28年。此外，由于全球锂资源地域分布的不均匀性，锂资源短缺的现状将会对电动汽车市场的供应产生一定的威胁。2019年，作为锂储量最大的国家，智利的锂储量约为860万吨[图4（a）]，锂储量第二到第五的国家分别是澳大利亚（280万吨）、阿根廷（170万吨）、中国（100万吨）和美国（63万吨）。电动汽车市场的逐步扩张将给锂资源的供应带来相应压力，进而导致全球锂价格的上涨。

预计在未来10年，全球LIB市场规模将持续增长，

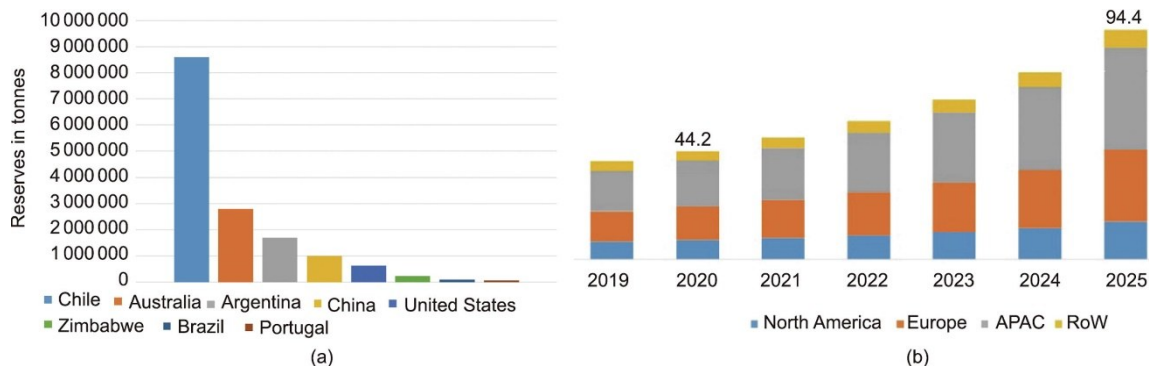


图4. (a) 2019年全球锂资源储量排名。来源：美国地质调查局，已许可。(b) 全球锂离子电池市场规模（10亿美元）。RoW：世界其他地方。来源：国际能源署，已许可。

从2017年的不到300亿美元增长到2025年的900多亿美元[图4（b）]。LIB驱动的纯电动汽车、插电式混合动力汽车的需求不断增加，电动汽车行业将持续推动LIB市场规模的扩张。2019年，亚太地区（APAC）在全球LIB市场中占据主导地位，中国仍处于电子设备生产国的世界领先地位。2019年，最大的LIB生产商包括松下三洋（日本）、索尼（日本）、宁德时代（CATL，中国）、三星（韩国）和LG化学（韩国）。LIB市场的不断扩张引发人们对锂储量短缺及价格上涨问题的担忧。鉴于锂资源的持续消耗和成本上升，世界锂储量似乎无法同时满足交通运输和电网应用两大行业持续增长的市场发展需求[15]。基于此，亟需开发一种可替换、安装灵活且可扩展、成本效益高、节能环保、与LIB性能和商业化模式相匹配的电池系统。

2. 锂离子电池的潜在替代技术

2.1. 室温钠离子电池的复兴

地壳中的钠（Na）储量十分丰富[图5（a）]，钠具有与锂相似的物理化学性质，因此钠基电化学储能可在大规模

电力存储和电网开发中具有重要的应用前景。例如，基于Na/NiCl₂系统的高温ZEBRA电池[16]、高温Na-S电池[17]均已在固定或移动式储能中成功取得商业化[18]，充分证明了钠基可充电电池的发展潜力。然而，约300 °C的工作温度将导致安全问题，并且降低钠离子电池（SIB）的储放电能量效率[7]。因此，室温（RT）SIB被认为是最具发展前途的LIB替代技术[19–21]。

在电池发展200年的历史长河中，SIB的研究与LIB的开发几乎同时起步[22–24]。20世纪70年代，首次提出了TiS₂储锂的电化学活性及其储能的可行性。20世纪80年代初，人们随后发现钠离子插入TiS₂的可行性。石墨作为一种低成本和中等存储容量的LIB负极材料，推动了LIB在20世纪90年代的迅猛发展。但石墨作为负极材料不能嵌入Na⁺，因而大幅限制了SIB的发展[19]。2000年，人们发现硬碳（HC）材料中储存钠离子的可行性，硬碳可提供类似于石墨中存储的Li⁺的容量，重新激发了人们对

SIB的研究兴趣。

2.2. 钠和锂的比较

SIB的复兴可暂缓一些因锂储量缺乏及价格上涨所引起的市场焦虑，为LIB提供了一种互补策略。随着可再生能源技术的不断渗透，SIB及其材料科学获得了越来越多的研究关注[25–26]。SIB组分和电化学反应机理与LIB基本相同。两者的主要区别是载流子的不同，前者为Na⁺，后者为Li⁺。SIB材料化学迅速发展的主要原因可归属于这两种碱金属元素相似的物理化学性质。

首先，除了使用Na⁺作为载流子，SIB的工作原理和电池结构与商业化LIB相似[27–31]。如图5（b）所示，典型的SIB由4种主要成分组成：正极（通常是含钠的化合物）、负极（不一定含钠）、电解质（液态或固态）和隔膜。正极通常是层状金属氧化物和聚阴离子型化合物[32–34]。在充电过程中，Na⁺从正极脱出随后嵌入负极，电流

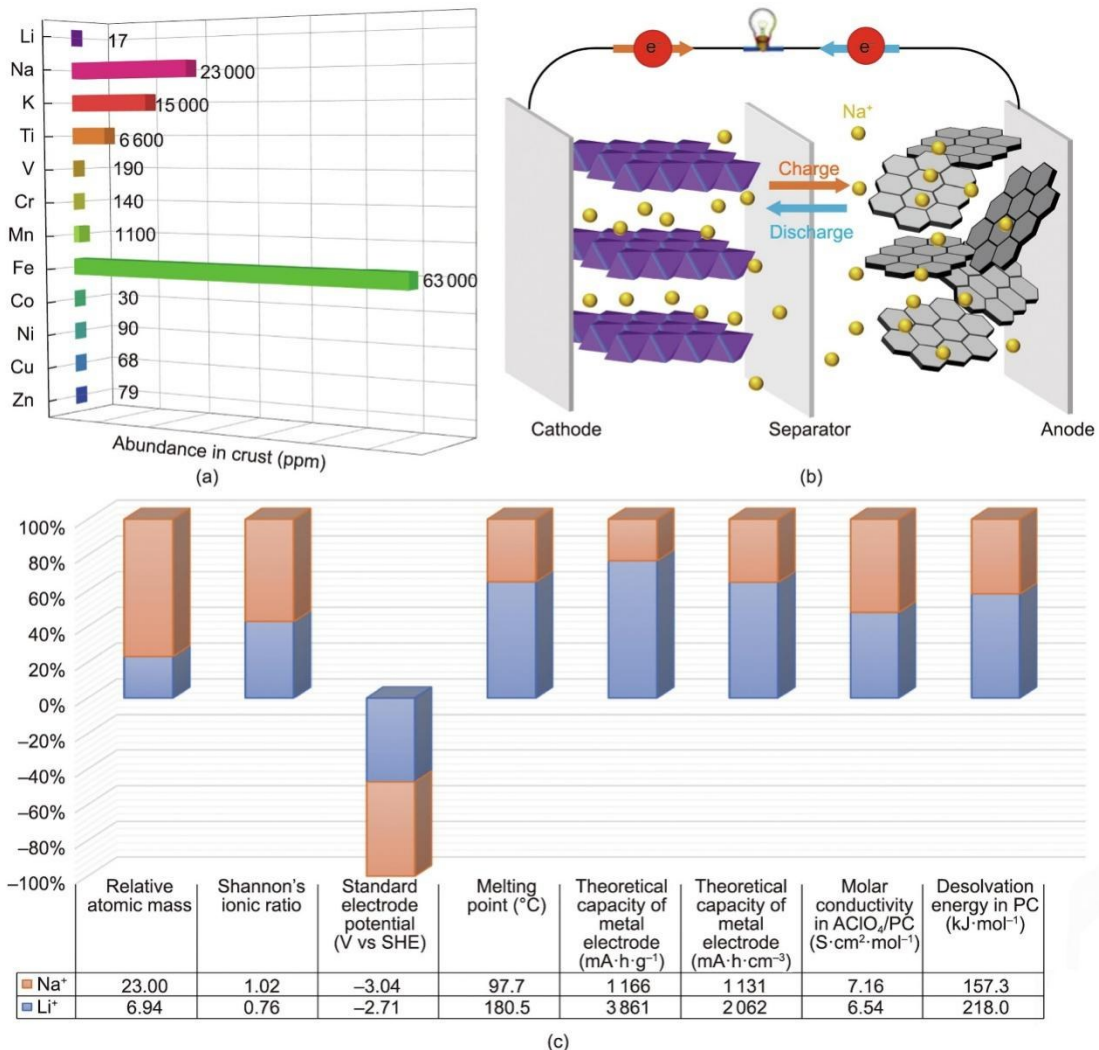


图5. (a) 地壳元素丰度示意图。(b) 钠离子电池结构示意图。(c) 二次电池中Li⁺和Na⁺物理化学性质的比较。SHE: 标准电极电势；PC: 碳酸丙烯酯。

通过外部电路沿反方向运动。放电时， Na^+ 离开负极重新返回正极，这一过程称为“摇椅电池”原理（rocking-chair principle）。这些相似之处使人们对SIB技术有了初步的了解，SIB相关研究呈现快速增长之势。

此外，SIB材料合成的方法和路线可以参考借鉴LIB材料制备过程。只需对用于LIB（如袋状电池、方壳电池、圆柱电池）生产的现有基础设施稍作调整即可直接用来制造SIB。生产制造的相似性正在推动SIB公司的成立，如英国法拉第公司（Faradion, Ltd.）和中国中科海纳科技有限责任公司（HiNa Battery Technology Co., Ltd.），进而加速SIB商业化进程。

从这两种元素的固有属性角度分析，钠和锂之间存有一些共性。钠和锂物理化学特性之间的详细比对可进一步表明为什么 Na^+ 在储能方面与 Li^+ 同等重要。锂和钠都位于元素周期表第I主族，被称为碱金属元素。二者均拥有一个属于s轨道的最外层电子，因而具有高反应活性[27–31]。图5（c）展示了两种元素的基本物理化学参数，这些参数对于储能用SIB的开发非常重要。

Na^+ 比 Li^+ 具有更大的离子半径（1.02 vs 0.67 Å, 1 Å = 10^{-10} m）和原子质量（23 vs 6.94 g·mol⁻¹）[35]，即在SIB中的电化学当量是LIB中的三倍多。这些差异将导致 Na^+ 与 Li^+ 相比可能表现为更差的传输动力学、更低的相稳定性及中间相的形成、低固溶性、不利的质量能量密度和体积能量密度以及更低的工作电压平台[36]。

此外，氧化还原电位是锂和钠比较时的另一重要参数。钠的标准电极电势高于锂（-2.71 vs -3.02 V），因此在大多数情况下限制了负极材料的电压极值，通常表现为比LIB低的能量密度。然而，载流子的质量只占活性物质总质量的一小部分，因而对电极材料理论比容量的影响较小。以 LiCoO_2 和 NaCoO_2 正极材料为例，两者具有基本相同的晶体结构，且都是基于单电子的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 氧化还原反应，因此两者理论比容量（274 mA·h·g⁻¹和235 mA·h·g⁻¹）的差异就不大。比容量的降低可以通过材料结构改性来补偿。此外，钠具有更大的摩尔体积（39.3 Å³每个Na原子，21.3 Å³每个Li原子），导致钠金属的体积比能量比锂金属低得多。但同样的分析可知， LiCoO_2 正极和 NaCoO_2 正极之间的体积比容量是非常接近的。由此可见，未来SIB功率/能量密度的欠缺可通过 Na^+ 技术得以实现，而非钠金属。因此，SIB被认为是LIB最优的潜在替代策略之一。

此外， Na^+ 较大的离子半径带来了独特的优势，即更加灵活的电化学活性及更低的脱溶剂化能。 Li^+ 和过渡金属离子（ M^+ ）之间的离子半径差异较大，通常会引起材料设计灵活性的降低。相比之下，钠基体系比锂基体系更

容易实现灵活的固相结构，并且具有较高的离子电导率。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 就是一个典型的例子。 Na^+ 嵌入 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后具有完美的尺寸和高导电性。在钠基体系中更容易获取不同过渡金属元素 M^+ 堆叠方式的过渡金属氧化物材料。类似地，钠快离子导体（NaSICON）家族的晶体结构比锂快离子导体（LiSICON）材料复杂得多。更重要的是，NaSICON材料的钠离子电导率要远高于LiSICON材料的锂离子电导率。

另一方面，对不同非质子极性溶剂的系统研究表明， Na^+ 较大的离子半径使其去溶剂化能较低[37]。 Li^+ 和 Na^+ 具有相同的电价，因此更小离子半径的 Li^+ 具有比 Na^+ 更高的表面电荷密度。 Li^+ 只有通过极性溶剂分子共享更多的电子才能获得热力学上的稳定。也就是说， Li^+ 可以被认为是一种路易斯酸。因此，高度极化的 Li^+ 需要相对较高的去溶剂化能才能实现 Li^+ 从液态（电解质）到固态（电极）的转移，这一过程也将使得转移阻抗明显增加。由于去溶剂化能与发生在液体/固体界面的转移动力学密切相关[38–39]，因此相对较低的去溶剂化能对高功率SIB的设计具有显著优势。

2.3. SIB的优势

作为LIB最具成本效益的一种潜在替代技术，室温SIB表现出诸多优势。图6对比分析了当前市场上三种已建立的可充电电池技术：SIB、LIB、铅酸电池（LAB）。

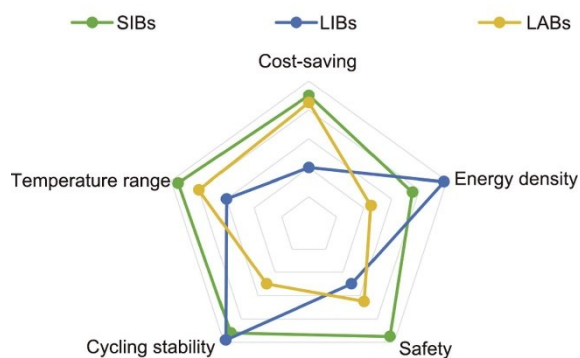


图6. 可充电电池技术（锂离子电池、钠离子电池、铅酸电池）特性对比雷达图。

2.3.1. 成本降低

地壳中钠储量为2.27%，是地球上含量第七丰富的元素，也是含量第五丰富的金属元素。海洋中钠的含量约为 1.08×10^4 mg·L⁻¹ [40]，全球地理分布均匀。可以从海水中提取钠，这也意味着地球上的钠储量几乎是“取之不尽、用之不竭”的。此外，从天然矿物质的成分及相应的晶体结构信息中不难发现钠是许多天然矿物质的主要成分。含钠化合物的储量十分巨大，相对含锂化合物而言则

便宜得多。以碳酸盐材料为例：生产碳酸钠的前驱体天然碱的成本为每吨 135~165 美元，而 2010 年碳酸锂的价格为每吨 5000 美元。因此，如果电极和电解质材料中不包括稀有元素，那么可以预测 SIB 的成本则会大幅下降。

此外，铝 (Al) 箔可以用作 SIB 正极和负极的集流体。而在 LIB 中，负极的集流体必须选择铜箔，因为铝在低电位下与锂发生合金化反应，但与钠不反应。而且铜箔比铝箔更贵、更重。电池极铝箔价格约为每米 70 美元，比每米 210 美元的电池极铜箔便宜得多。因此铝箔集流体的使用大大降低了 SIB 的总体成本。

综上所述，SIB 与 LIB 具有类似的“摇椅电池”原理，可以共用相似的生产方式与制造工艺。因此 SIB 不仅在商业应用中而且在生产/制造方面，都将是具有发展前途的 LIB 替代技术之一。此外，从 LIB 到 SIB 的技术过渡不需要额外的经济成本。然而，电池成本分析不仅是材料成本单方面的问题，必须综合考虑各方面因素，比如电极设计、电池结构、电池折旧以及制造和加工成本等其他重要因素。Berg 等[41]通过成本-能量分析对 LIB 和 SIB 的成本进行比对发现：尽管 SIB 的材料成本低廉，但基于 HC||NVPF 钠离子全电池的成本高于石墨||磷酸铁锂 (LFP) 锂离子全电池，两者的成本分别为 $320 \text{ 美元} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $280 \text{ 美元} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$ 。Peters 等[42]应用电池性能和成本 (BatPac) 模型对比分析了基于三种不同化学成分的 18 650 型号电池的最终价格：LFP 电池的价格最高 [$230 \text{ 欧元} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$]；其次是英国法拉第公司生产的 HC||钠镍锰镁钛基氧化物 (NMMT) SIB [$223 \text{ 欧元} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$]；锂电三元电池 (镍钴锰氧化物, NMC) 的价格最便宜，为 $168 \text{ 欧元} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$ 。以上结果表明，活性物质的能量密度是决定每千瓦时存储容量总价格的一个重要成本因素。换句话说，获取高能量密度的活性材料对进一步开发具有成本效益的 SIB 是非常有益的。

2.3.2. 能量密度

依据 SIB 的材料化学和所用技术，SIB 的能量密度比 LAB 高 1~5 倍，但却普遍认为 SIB 永远不会达到或超过 LIB 的能量密度。人们容易被这种理解所误导，因为它仅仅简单地考虑钠和锂的原子质量以及 Na^+/Na 相比于 Li^+/Li 更高的氧化还原标准电极电势。这种理论仅适用于锂金属或钠金属作为负极时的锂/钠金属电池。在可充电二离子电池中，负极可以是由除碱金属自身外的任何具有电化学生活性的物质。重要的是，要认识到可充电离子电池的能量密度是由组成离子电池的正极和负极材料的容量以及输出电压所决定的[43-44]。严格地说，电池的输出电压是由

电池反应的吉布斯自由能变化决定的。锂离子和钠离子的嵌入电位与电极材料结构密不可分。一般来说，正极和负极的工作电位差越高，单体电池的工作电压就越高。根据以上分析可以认为 SIB 的能量密度不一定低于 LIB。

原则上，高能量密度 SIB 并非遥不可及。近期的研究已经发现了一些与 LIB 表现相当或具有更优电化学性能的 SIB 电极材料[45-46]。研究表明 SIB 的工作电压较低，这是因为大多数情况下 SIB 正极材料的氧化还原电位偏低。从能量角度分析， Na^+ 嵌入主体结构时不如 Li^+ 嵌入时有利。令人鼓舞的是，几种已报道的 NaSICON 型正极材料的氧化还原电位高于 4.0 V，证明实现高电压 SIB 的可能性[47-48]。尽管存在一定的挑战性，未来开发高电压 SIB 可以通过开发新型高性能 SIB 电极材料得以实现。值得注意的是，使用质量更轻的铝箔作为集流体将有利于进一步提高 SIB 的能量密度。

2.3.3. 安全性

众所周知，含铅化合物具有较强的毒性，对人体健康有害。尽管已证实 LAB 在运行过程中很安全，但其酸性电解质具有腐蚀性，在一定程度上会引起环境问题。此外，尽管 LAB 回收被认为是一项行之有效的计划，但处置不当或铅开采和制造过程中导致的铅泄漏仍是不可避免的。

如果处理得当，LIB 是非常稳定的，但在物理损伤、过度充电、短路和暴露在高温条件下等特殊情况下将会引发发热失控 (TR) 现象。LIB 的 TR 事故与其高能量密度以及易燃的有机电解液的使用密切相关。SIB 电解液体系可以使用与 LIB 电解液相同的溶剂材料。HC 材料和碳酸丙烯酯 (PC) 溶剂之间的兼容性更高，这也是 SIB 优于 LIB 的另一直接优势。因此，在 SIB 设计中，可以使用更高 PC 含量的电解质，从而避免使用 LIB 优选的高易燃的碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸二甲酯 (DMC)，这将有助于显著提高 SIB 安全性。

除了电解液的影响，SIB 体系可实现零能量存储与运输是 SIB 从安全角度展现的另一直接优势。当电压下降过低时，为最大程度减少铜箔溶解的可能性，LIB 需要在特定的电池荷电状态 (SOC)，即剩余电量约 30% 时进行运输[49]。这一要求不仅带来了极大的安全风险，而且还导致运输过程中额外的成本。使用铝箔作为集流体的 SIB 则不会受到这一问题的困扰。事实上，SIB 可以在 0 V 的完全放电状态下存储和运输；也就是说，SIB 具备零能量存储和运输的可能。研究表明，SIB 长时间保持在 0 V 几乎不会影响其容量和电池性能。零能量储存和运输被视

为一种极限安全条件，也是SIB优于商业化成熟的LIB的另一主要优势。

3. 钠离子电池全球商业化与发展战略

SIB由于材料成本低、电化学性能好、安全性高，在多个应用领域都被认为是LAB和LIB储能的潜在技术。然而，为做好市场准入，SIB仍需应对严峻的挑战。SIB的性能主要取决于其所涉及的电池化学，因此，依据不同的应用场景可设计组装不同的SIB原型。特别是开发能量密度高、循环稳定高性能电极材料尤为重要。正极材料在控制电池的总成本和能量密度方面起着决定性作用。具有商业化应用前景的SIB正极材料可分为三类：层状金属氧化物[50–51]、聚阴离子型材料[52–57]和普鲁士蓝类化合物[58]。这些正极材料由于较高的质量和体积能量密度，在各类SIB材料中脱颖而出，并被成功应用于商业SIB产品中。负极材料为电池提供低电化学反应电位。考虑SIB的总体能量密度，需要开发理论电位低、比容量高的负极材料[59–61]。

3.1. 英国法拉第公司

法拉第公司由Jerry Barker、Chris Wright和Ashwin Kumaraswamy三人于2011年在英国创立，是世界上第一家非水系SIB公司，旨在研究和开发可充电SIB。自成立以来，法拉第公司一直专注于开发非水系SIB技术并将其推向市场。法拉第公司总部位于英国谢菲尔德，拥有一支具有丰富技术和经验的专业电池技术团队。法拉第公司发展了具有战略性、广泛性和延展性的知识产权组合(IP)，涵盖21个专利家族(其中8个已授予)。法拉第公司专注于SIB技术的三个关键领域：电池材料、电池基础设施、安全与运输。法拉第公司在这一领域拥有比其他SIB公司更多的专利，巩固了其作为世界非水系SIB市场领导者的地位。

法拉第公司研发的非水系SIB基于层状金属镍酸盐正极、硬碳负极和有机电解液体系。通过大量的测试来筛选活性材料组合，使活性材料能够在比容量、循环稳定性、倍率性能和安全性等方面展现最佳的整体电化学性能。

起初，法拉第公司对正极材料的研究主要集中在聚阴离子型材料上。聚阴离子型正极材料具有高电压、高结构稳定性等特点[62–63]。法拉第公司在2011年9月和2012年2月分别申请了关于混合磷酸盐[64]和硫酸盐[65]聚阴离子材料的两项专利。尽管聚阴离子型正极材料具有较高的放电电压和良好的循环性能，但低可逆比容量(<

100 mA·h·g⁻¹)无法满足大功率应用的需求。因此，法拉第公司迅速将研究重点转向具有较高理论比容量的层状金属氧化物正极材料。自2012年以来，法拉第公司一直致力于研究结构丰富且复杂的各类含钠层状金属氧化物电极材料。法拉第公司生产的第一代电池材料为具有典型O3相结构的Na_{0.950}Ni_{0.317}Mn_{0.317}Mg_{0.158}Ti_{0.208}O₂，可达公斤级。法拉第公司第一代正极材料以可逆的Ni²⁺↔Ni⁴⁺氧化还原反应和不可逆的O²⁻氧化还原反应为基础，在1.0~4.3 V的电压窗口范围内，以±C/10的速率循环，可提供157 mA·h·g⁻¹的比容量，具有较高的能量和良好的循环性能。该材料用于法拉第公司第一代电池包的演示，包括电动自行车和电动滑板车[49]。随后，法拉第公司将研发重点转移到第二代正极材料上，使用不同O3/P2比例混合的O3-P2复合材料。P2相的化学计量比为Na_{0.677}Ni_{0.300}Mn_{0.600}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O₂。在半电池中，在C/5电流密度下，4.35~2.00 V、4.25~2.00 V和4.40~2.00 V的不同电压窗口下的理论比容量分别为156 mA·h·g⁻¹、147 mA·h·g⁻¹和121 mA·h·g⁻¹[图7(a)]。与硬碳负极组装的钠离子全电池在1.00~4.00 V电压范围下可以稳定循环超过3000次，容量损失率为20%。法拉第公司设计的SIB不仅提供了较高的能量密度，而且在相对较高的电流密度下也表现出优异的倍率性能。在O3-P2复合相正极||HC 0.1 A·h袋式电池中，在4C和10C循环时分别实现了91%和84%的高容量保持率。值得注意的是，法拉第公司的SIB还为包括电动汽车和便携式电子设备在内的关键终端用户应用展示了快速充电的能力。安全充电接受度高达4C(总充电时间为15 min)，且在首次充放/电阶段C/5循环时容量没有下降[图7(b)]。

负极材料方面，法拉第公司从电池整体性能和商业化的重要性等方面进行综合考虑，对硬碳材料开展基础研究工作。从工业化应用角度来看，选用硬碳作为SIB负极材料，在成本、规模化、振实密度、表面积和可达纯度等方面均展现出一定优势[66–67]。法拉第公司研发的硬碳负极材料在C/20时的放电比容量超过330 mA·h·g⁻¹，当使用碳酸酯溶剂的电解液时，其初始库伦效率可超过91%[图7(c)][68]。此外，法拉第公司还探索了NaPF₆盐的碳酸乙烯酯(EC):DEC:PC=1:2:1(质量分数之间的比例)混合溶剂体系，并添加一定添加剂作为其第一代SIB有机电解液，以提高法拉第公司SIB的整体电化学性能[69]。

基于上述先进的设计理念，法拉第公司32 A·h袋式SIB在1.0~4.2 V电压窗口下，可提供高达140~160 kW·h·kg⁻¹的能量密度，循环寿命可达1000次或3000次。这种SIB的综合性能预测介于商用LiFePO₄电池和LiCoO₂电池之

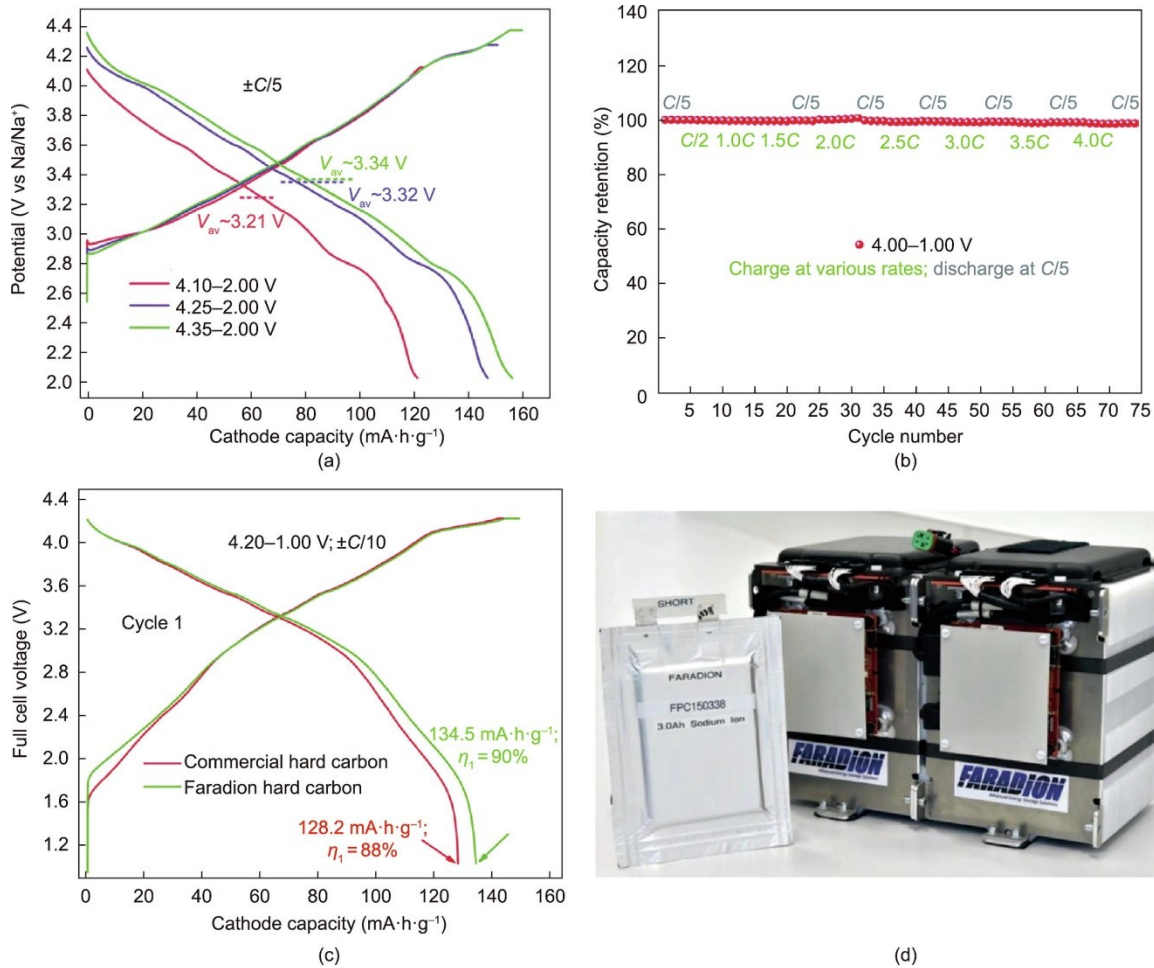


图7. 法拉第公司钠离子电池产品。(a) 法拉第公司第二代正极材料在半电池中 $C/5$ 电流密度时不同电压窗口下的充放电曲线。(b) 法拉第公司第二代正极材料 || 硬碳 $0.1 \text{ A}\cdot\text{h}$ 全电池快充性能: 4C 充电 (15 min 充满) 没有明显容量损失。(c) 法拉第公司第二代正极材料 || 硬碳 $0.1 \text{ A}\cdot\text{h}$ 全电池中硬碳负极的高首次库伦效率 ($\geq 90\%$)。 (d) 法拉第公司 $3.0 \text{ A}\cdot\text{h}$ 软包电池及 $400 \text{ W}\cdot\text{h}$ 电池照片。(a) ~ (c) 来源于参考文献[69]; (d) 来源于法拉第公司, 已许可。

间, 可作为电动交通工具 (如电动滑板车、电动人力车和电动自行车) 的低成本电池, 是 LAB 的绝佳替代产品。图 7 (d) 显示了法拉第公司的一个 $3 \text{ A}\cdot\text{h}$ 袋式电池及一个 $400 \text{ W}\cdot\text{h}$ 电池组 (能量密度约为 $80 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$)。与 LAB 相比, SIB 具有更高的能量密度; 与 LIB 相比, SIB 可在更宽的温度范围内循环使用。因此法拉第公司的 SIB 在作为启动-照明-点火 12 V 电池或 48 V 轻度混合动力电池方面具有应用潜力。

3.2. 中科海纳科技有限责任公司

中科海纳科技有限责任公司 (以下简称中科海纳) 位于中国江苏省溧阳市, 是国内外领先的 SIB 研发与生产的高新技术型企业。中科海纳依托中国科学院物理研究所, 于 2017 年注册成立, 是国内首家聚焦高功率、长循环寿命、低成本、高安全 SIB 产品的研究、开发和商业化的高科技公司。中科海纳现拥有以陈立泉院士、胡勇胜研究员

为技术带头人的核心技术研发团队, 拥有多项最先进的 SIB 核心技术。

自 2011 年以来, 由胡勇胜研究员带领的研发团队在物理所三十多年 LIB 研究积累的基础上, 致力于 SIB 技术的探索和发展。成立之初, 中科海纳就一直致力于探索和开发基于低成本、高性能、高安全环保 SIB 的新一代储能系统。现在, 中科海纳已布局多项知识产权组合和电池制造专利, 将更多令人兴奋的电池产品推向市场。中科海纳在新型电极材料、关键部件、电池制造和应用方面申请了三十多项涵盖 SIB 核心技术的专利。其中, 已授权 12 项, 其中美国专利 1 项, 日本专利 1 项。

中科海纳的 SIB 产品以独特的铜 (Cu) 基氧化物和无烟煤衍生的软碳作为正极和负极材料。2014 年, 研究团队首次在 P2 相 $\text{Na}_{0.68}\text{Cu}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 材料中发现了 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 氧化还原反应的电化学活性[70]。这不仅是一项具有创新性的基础性研究, 也是利用铜元素制备低成本、环保友好

的新型层状氧化物正极材料的重大突破。与广泛应用于LIB正极材料的镍(Ni)和钴(Co)类似,铜的引入提高了电子导电性和整体的 Na^+ 存储性能。值得注意的是,CuO的价格只有NiO价格的一半。基于 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 氧化还原反应, $\text{P2-Na}_{0.68}\text{Cu}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 材料在2.50~4.20 V范围内以C/10的电流密度(相当于10 h每结构单元脱嵌0.34个Na)输出约 $70 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 容量,并表现出约3.7 V(相对 Na^+/Na)的高平均电压平台。为了提高SIB正极材料的比容量,中科海钠选择将低成本铁元素(Fe)引入氧化物的晶格中。在相同的电压窗口下, $\text{P2-Na}_{0.79}\text{Cu}_{2.9}\text{Fe}_{1.9}\text{Mn}_{2.3}\text{O}_2$ 材料在 $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的放电容量可达约 $90 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ [71]。值得注意的是,这种材料具有优异的空气/水稳定性,在水中浸泡后其晶体结构仍保持良好。2015年,通过精确控制Cu、Fe和锰(Mn)的原子比,研发团队设计并成功合成了O3型 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ 材料,其可逆容量(在2.50~4.05 V电压窗口下,在 $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度循环时)约为 $100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ [72]。为了实现比容量最大化和成本最小化,中科海钠尝试利用Cu-Fe-Mn基氧化物与Li的结合,实现在2.50~4.00 V下,电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,比容量高达 $130 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的目标。上述正极材料的充放电曲线如图8(a)所示[73]。

在深入了解钠离子存储机理的基础上,中科海钠还开展了使用非晶碳材料作为SIB负极材料的相关研究。图8(b)即为采用由中科海钠自主知识产权生产的软碳材料在钠离子半电池中的代表性电化学数据。2016年,中科海钠就报道了一种成本低廉、安全性高的热裂解无烟煤(PA)负极材料。在半电池中,PA负极在0~2.0 V时具有 $222 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高钠离子存储容量。PA负极与 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ 正极组装的钠离子袋状电池可以实现约 $100 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的能量密度和良好的循环稳定性。该负极合成方法简单、成本低、碳产率高达90%以上,具有广阔的实际应用前景[74]。此外,中科海钠还使用沥青

(碳收率为67%)前驱体大规模生产制备SIB负极材料。经过简单的空气预氧化处理,沥青生成的软碳可提供 $300.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 比容量,且首次循环库伦效率高达88.6% [75]。中科海钠又率先申请了下一代专有碳质负极材料专利,选用甲醛树脂(PF)作为前驱体,乙醇作为造孔剂。所获得的最佳碳负极的 Na^+ 存储容量约为 $410 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,超过了LIB石墨负极材料中锂离子的存储容量。当与 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 匹配时,组装成的袋式全电池的能量密度约为 $300 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$,初始库伦效率为83% [76]。

基于上述电极材料研发,中科海钠研发出了NaCP08/80/138等不同规格型号的钠离子软包电池,以及Na-CR26650、NaCR32138等圆柱型SIB,具有国际领先水平的钠离子存储综合性能。中科海钠的SIB技术进展如下。
①工作电压为3.2 V; ②工作温度为-40~80 °C, 55 °C时容量保持率高于99%, -20 °C时容量保持率超过88%; ③循环寿命超过4500周(容量保持率为83%, 2C/2C); ④能量密度超过 $145 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$; ⑤倍率性能: 5C倍率下容量超过90% 1C倍率下容量; ⑥存储性能: 100% SOC常温存放28天荷电保持94%以上额定容量,荷电恢复超过99%额定容量; ⑦安全性符合国家标准GB/T31845-2015。

中科海钠专注于先进的SIB技术,该技术有望在电力运输、家用储能、工业储能等各种关键电力和工业领域获得应用。2018年,中科海钠首辆SIB低速电动汽车亮相; 2019年,首座SIB储能系统(30 kW/100 kW·h)问世[图8(c)] [77]。

3.3. 阿奎恩能源有限公司(Aquion Energy, Inc.)

阿奎恩能源有限公司(以下简称阿奎恩能源)于2008年在美国宾夕法尼亚州匹兹堡(Pittsburgh, Pennsylvania, USA)创立。该公司致力于开发水系SIB(盐水为电解质),将其作为LIB和其他电网储能系统的替代技术。阿奎恩能源研发的水系SIB使用锰基氧化物正极、铁

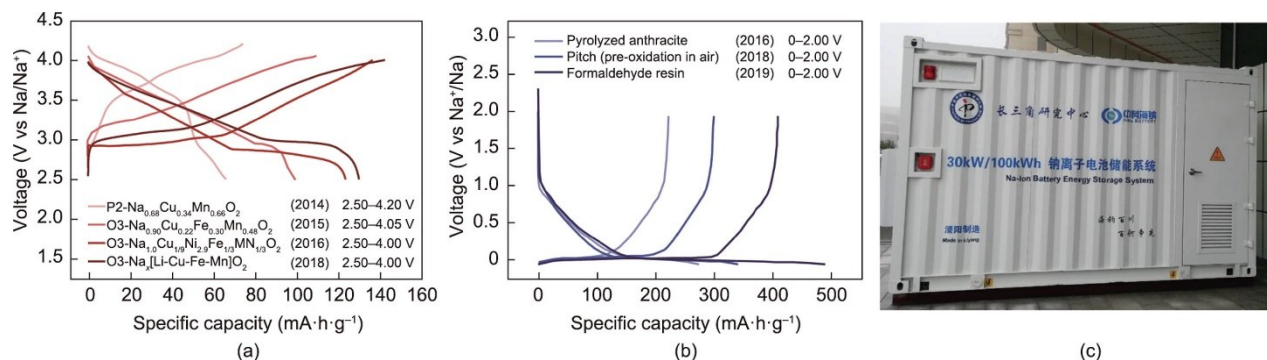


图8. 中科海钠钠离子电池化学与技术。(a) Cu基氧化物正极材料; (b) 无定型负极材料的典型首次充放电曲线。来源: 文献[73]。(c) 中科海钠30 kW/100 kW·h钠离子电池储能系统照片。来源: 文献[77]。

(Ti) 基磷酸盐负极、水系电解液（低于 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液）和合成棉隔膜。其水系电解液比非水系电解液更容易使用，简化了制造工艺，大大降低了材料成本。2011年，阿奎恩能源的单个电池组能量密度即可达到 $1.5 \text{ kW}\cdot\text{h}$ ，一个集装箱大小的单元组的能量密度即可实现 $180 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 。2014年，阿奎恩能源推出了第二代混合水离子（AHI）电池，其能量密度提高了40%，单体电池的能量密度达到 $2.4 \text{ kW}\cdot\text{h}$ ，电池组能量密度达到 $25.5 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 。

阿奎恩能源自主知识产权的AHI电池采用环保的电化学设计，是全球首批通过“亚马逊气候友好认证”（Cradle to Cradle Certified）的SIB产品。与LIB中使用的易燃的有机溶剂和LAB中使用的腐蚀性硫酸作为电解液相比，阿奎恩能源的Aspen电池被认为不易燃、不易爆，由资源丰富且无毒的材料制成的市场上最清洁、最安全的电池，以满足大众、商业或工业储能应用需求。Aspen电池的额定功率为 $2.2 \text{ kW}\cdot\text{h}$ ，电压为48 V，为满足不同的配置需求可以进行串联或并联设计。图9清晰地展示了具有灵活结构设计的Aspen电池组。

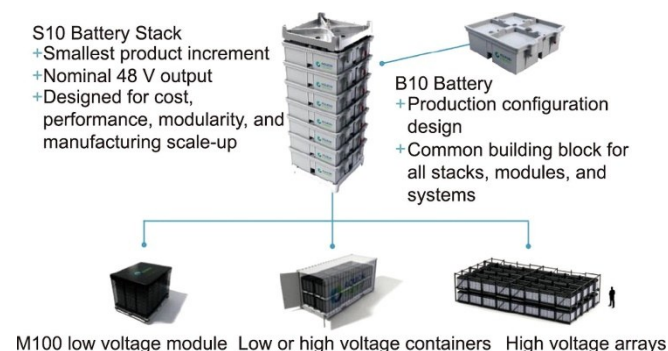


图9. 阿奎恩能源的电池模组产品展示。来源：阿奎恩能源有限公司，已许可。

为促进水系SIB在能源领域的发展，阿奎恩能源致力于改善水系SIB化学及其电池综合性能。阿奎恩能源在不断提高水系SIB能量/功率密度、循环寿命和减少容量衰减率等方面付出努力。这种环境可持续、安全、经济的新型电池化学将很快得以完善，使得阿奎恩能源的水系电池成为具有发展前途的储能应用的选择。

3.4. Novasis Energies 有限公司

Novasis Energies 有限公司是由一家初创公司（由 John B. Goodenough 团队的学术科研人员于2010年创立）发展而来，之后在由美国夏普实验室的前研究人员在2012至2016年间获得高级研究计划署-能源（ARPA-E）的资助下进一步发展壮大。Novasis Energies 专注于设计、

开发和制造用于移动和固定储能应用的创新SIB解决方案。Novasis Energies 聚焦普鲁士蓝类化合物（PBA）正极和HC负极的非水系SIB技术。PBA是一种典型的钠离子插层主体材料，已被证实是一种无毒颜料，具有广泛的应用前景。其化学式通常为 $\text{AMFe}(\text{CN})_6$ ，其中A表示碱金属离子，M表示过渡金属阳离子[78–79]。Novasis Energies 商业推广的PBA正极材料 $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 具有约 $160 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量，接近其理论比容量值，10C容量是0.1C容量的约83%。得益于HC负极材料相对较低的嵌钠电位和PBA基正极材料3.5 V左右的单一平坦的充放电平台，Novasis Energies SIB的平均输出电压为3.2 V。不同尺寸或容量的袋式电池可以实现 $100\sim 130 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或 $150\sim 210 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ 的能量密度。此外，PBA正极材料的合成方法相当简单，易于规模化生产。PBA材料往往通过共沉淀反应过程制备获得，其中 Mn^{2+} 与亚铁氰根离子反应形成菱方相 $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 晶体，整个过程在水溶液中进行，不需要高温煅烧步骤。此外，该过程中所涉及的所有化学原料都很容易获取，不需要使用稀有元素和有害物质。综上所述，PBA材料在规模化生产和制造方面展现较大发展前景，与其他LIB和SIB正极材料相比，可大幅降低能源消耗和制造成本。

3.5. Natron Energy 有限公司

Natron Energy 是一家总部位于美国加利福尼亚州圣克拉拉市（Santa Clara, California, USA）专注于水系SIB技术研发与生产的美国电池企业。该企业面向多种能源存储应用领域，包括关键的备用电力系统、交通运输、材料加工、可再生能源平滑、微电网和调控服务等进行SIB技术开发。Natron Energy（前身为Alveo Energy）于2012年依托斯坦福大学成立。Natron Energy 主推基于PBA正极材料的先进水系SIB技术，聚焦高功率密度、低成本、快充速率、长寿命、高安全的SIB产品。Natron Energy的PBA电极在钠离子电解液的稳定电化学窗口内通过单相反应机制进行充放电，有效地消除了转换反应所产生的不可逆相变，并有效解决了限制LIB和LAB寿命的电解液分解问题，使电池安全性提高。Natron Energy的BlueTray 4000电池产品通过美国安全试验所（Underwriters Laboratories, UL）的安全认证。其PBA基电池产品具备一定快充能力，可在两分钟或更短的时间内放电，并在8 min内完成充电（0~99% SOC）。值得注意的是，Natron Energy 电池可提供5年或更长时间的使用寿命，可进行35 000次循环而无容量损失。结合其低成本和易于规模化的电池特性，Natron Energy 主要面向静态储能应用（数据中心、电

动叉车和小型电网等)。Natron Energy 分别于 2019 年和 2020 年获得了 3500 万美元 D 系列资金资助和 ARPA-E 提供的 2000 万美元资金资助, 在提高电池能量密度和扩大电池生产规模方面进行不断努力。

4. 结论与展望

随着绿色能源和绿色经济的社会转型, 提高可再生能源的利用率势在必行。将可再生能源并入当前电网或未来的智能电网中, 首要问题是解决可再生能源固有的间歇性问题。因此, 开发具有成本-经济效益的 EES 十分必要。室温 SIB 作为一种新兴的储能技术, 因其丰富的钠资源和与商业 LIB 相似的电化学行为, 受到了广泛的关注。从实际应用角度出发, 每千瓦时成本和每循环寿命成本是最为重要的指标参数。因此, 在电池尺寸不是首要考虑因素的大型电站或电网应用中, SIB 不失为一个具有发展前景的 EES 的选择。

目前, SIB 面临的最关键挑战是实现高能量密度和长循环寿命。电池优异的电化学性能取决于其所涉及的材料科学。从电池级别到实际应用化生产, 即使是目前最先进的 SIB 技术也仍面临诸多基本科学问题亟待解决。下文总结了下一代 SIB 化学与技术面临的关键挑战。

4.1. 负极材料

由于用于 LIB 的石墨负极材料不能直接用于 SIB, 因此人们提出了替代性的碳质材料用作 SIB 负极材料, 如具有低脱嵌钠电位的硬碳/软碳材料。到目前为止, SIB 碳基负极材料可以实现约 $300 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 已接近其理论极限。此外, 碳质材料通常可从各种生物质材料和化学工业副产品中获得, 它们为固定和规模化电网的储能应用带来了成本和环境效益。然而, 初始库伦效率低是碳基负极材料面临的最本质问题, 这主要是由固体电解质界面 (SEI) 的形成和部分 Na^+ 的消耗造成的。因此, 在挖掘 Na^+ 储存机理和结构-转变演化规律的基础上, 迫切需要开展减轻初始容量损失的研究工作。为提高初始库伦效率, 通过添加牺牲性盐来调控电解液和电极之间的界面是一种可行的解决方案。

4.2. 正极材料

聚阴离子型正极材料因聚阴离子基团的诱导效应及相对较高的分子质量, 与层状氧化物正极材料相比, 往往表现为高电压、低容量的性能。得益于其坚固且开放的框架结构, 聚阴离子型正极材料表现出优异的循环稳定性、热

稳定性和高安全性。聚阴离子材料的最大缺点是其固有的低电子电导率。此外, 使用一些电化学活性元素 (如钒) 会引起一定的环境风险。PBA 具有高的能量密度和良好的结构稳定性, 因而在水系 SIB 中展现出广阔的发展潜力。尽管如此, PBA 晶格中固有的配位水成分会与有机电解液发生副反应, 因而限制了 PBA 材料在非水系 SIB 中的应用。PBA 材料的另一制约因素来自于其制备合成过程, PBA 的大规模生产制造面临较大安全隐患, 如氰根离子的泄漏或者有毒废物的产生。

在层状金属氧化物正极材料方面, 成本和性能是实际应用化推广中最为敏感的两参数。选用贵金属元素, 如钴和镍参与材料化学组成的设计, 无疑会对提高电池能量密度和整体电化学性能产生有利作用, 但也会无意中削弱 SIB 的成本优势。强烈建议开发材料组成中不含钴和镍且具有相同或更优储钠性能的层状氧化物材料。低成本的锰基层状氧化物表现出较高的比容量和较合适的工作电压, 具有一定的竞争性。采用掺杂或取代策略, 通过原子比例的精准调控优化其化学组成, 可显著提高锰基层状氧化物材料的电化学性能。开展阴离子氧化还原行为 (可逆的 O^{2-} 到 O^n 的转变) 的深入研究, 进一步解析异常高容量行为的本质原因及作用机理仍十分必要。

尽管如此, 层状氧化物材料的实际应用化之路仍然面临着空气湿度敏感和钠缺陷的严峻挑战。尽管在生产过程中通过干燥处理来实现空气稳定性, 但这也必然会增加生产的成本。保护层包覆、晶格掺杂和 (或) 乙醇洗涤等创新手段已被证实可以缓解层状氧化物空气稳定性差这一问题。在减少钠缺陷 (层状氧化物的化学式中通常存在 25%~40% 的钠缺陷) 和减轻连续副反应方面, 使用牺牲性钠盐已被证实是可行的。然而, 仍需对所选钠盐的化学性质和相应的补偿机制开展深入了解与研究。

4.3. 电解液

迫切需要研究开发具有特定配方、组成优化 (溶剂、钠盐和添加剂) 的新型电解质体系。大规模 EES 的应用对 SIB 的综合性能提出了更高的要求, SIB 需要在更加严苛的气候和间歇条件下很好地发挥性能, 因此 SIB 所使用的有机电解液体系应具有更宽的温度耐受区间以确保其安全稳定的运行。此外, 在延长循环寿命和提高安全运行的电解液体系设计方面仍存在较大的改进空间。例如, 离子液体的修饰或固态电解质都已初见成效。特别是, 电解液/电极界面问题的深入研究和分析是非常必要的, 这是因为电解质与活性颗粒之间稳定的界面对钠离子的存储性能至关重要。电解液的分解和持续的 SEI 生长将导致界面电阻

的增加和库伦效率的降低，这些都会对 SIB 的整体性能产生较大影响。因此，设计和优化稳定的电解质/电极界面并结合先进的表征技术解析界面反应机理是非常必要的。

4.4. 制造工艺

考虑 SIB 在材料成本和能量密度方面的整体优势，随着 SIB 进入电池市场并被用于大规模 EES 应用，生产制造相关的影响因素即将发挥重要的作用。首先，由于 Na^+ 在负极侧不与铝发生合金化反应，因此铝箔可以用作 SIB 的正极和负极制造的集流体。保持相同的电池容量，使用铝箔做集流体的 SIB 比使用铜箔做集流体的 LIB 节省三分之二的成本。使用铝箔作为集流体，不仅降低了 SIB 成本，而且降低 SIB 运输风险。SIB 可放电至 0 V，在储存和运输方面更加稳定。此外，SIB 技术可借鉴发展成熟的 LIB 生产制造技术。依据 SIB 的自身特色，仍需进一步优化更适合 SIB 发展的工艺技术以满足未来大规模生产的需求。最后，应注意发展 SIB 电池包级别的制造技术，包括但不限于电池-电池包（CTP）集成技术，这对提高电池包的能量密度具有重要意义。

4.5. 工业发展

SIB 的工业发展之路仍将面临如下问题：①成本、性能和安全问题仍是 SIB 发展和商业化应用的关键影响因素。②尽管第一代商用 SIB 产品已进入储能市场，瞄准轻量化交通运输领域，但 SIB 发展尚处于初级阶段。为实现固定电站和（或）电网级储能应用，研究重点应从基础研究转向电池/电池包层面，加大工业投资与产业投入，以及政策导向的支持。③进一步降低单位能量密度的成本将使 SIB 更具竞争性。下一代 SIB 应实现以下目标： $200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 正极匹配 $500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 碳基负极，平均输出电位为 3.3 V，达到 $220 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的能量密度。

致谢

本工作得到国家自然科学基金青年科学基金项目（52101267）和中国博士后面基金项目（2021M690117）的资助。

Compliance with ethics guidelines

Lina Zhao, Teng Zhang, Wei Li, Tao Li, Long Zhang, Xiaoguang Zhang, and Zhiyi Wang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Arunachalam VS, Fleischer EL. The global energy landscape and materials innovation. *MRS Bull* 2008;33(4):264–88.
- [2] Dunn B, Kamath H, Tarascon JM. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science* 2011;334(6058):928–35.
- [3] Tarascon JM. Is lithium the new gold? *Nat Chem* 2010;2(6):510.
- [4] Ginley D, Green MA, Collins R. Solar energy conversion toward 1 terawatt. *MRS Bull* 2008;33(4):355–64.
- [5] Holdren JP. Energy and sustainability. *Science* 2007;315(5813):737.
- [6] Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer MCW, Lu X, Choi D, Lemmon JP, et al. Electrochemical energy storage for green grid. *Chem Rev* 2011; 111(5): 3577–613.
- [7] Kundu D, Talaie E, Duffort V, Nazar LF. The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage. *Angew Chem Int Ed Engl* 2015; 54(11):3431–48.
- [8] Larcher D, Tarascon JM. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nat Chem* 2015;7(1):19–29.
- [9] Goodenough JB. Energy storage materials: a perspective. *Energy Storage Mater* 2015;1:158–61.
- [10] Chen R, Luo R, Huang Y, Wu F, Li L. Advanced high energy density secondary batteries with multi-electron reaction materials. *Adv Sci* 2016;3(10):1600051.
- [11] Armand M, Tarascon JM. Building better batteries. *Nature* 2008; 451(7179): 652–7.
- [12] Tarascon JM, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 2001;414(6861):359–67.
- [13] Grosjean C, Miranda PH, Perrin M, Poggi P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renew Sustain Energy Rev* 2012; 16(3):1735–44.
- [14] Wadia C, Albertus P, Srinivasan V. Resource constraints on the battery energy storage potential for grid and transportation applications. *J Power Sources* 2011; 196(3):1593–8.
- [15] Chen H, Cong TN, Yang W, Tan C, Li Y, Ding Y. Progress in electrical energy storage system: a critical review. *Prog Nat Sci* 2009;19(3):291–312.
- [16] Bones RJ, Teagle DA, Brooker SD, Cullen FL. Development of a Ni, NiCl_2 positive electrode for a liquid sodium (ZEBRA) battery cell. *J Electrochem Soc* 1989;136(5):1274–7.
- [17] Oshima T, Kajita M, Okuno A. Development of sodium-sulfur batteries. *Int J Appl Ceram Technol* 2004;1(3):269–76.
- [18] Dustmann CH. Advances in ZEBRA batteries. *J Power Sources* 2004;127(1–2): 85–92.
- [19] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S. Research development on sodium-ion batteries. *Chem Rev* 2014;114(23):11636–82.
- [20] Ali Z, Zhang T, Asif M, Zhao L, Yu Y, Hou Y. Transition metal chalcogenide anodes for sodium storage. *Mater Today* 2020;35:131–67.
- [21] Wu F, Zhao C, Chen S, Lu Y, Hou Y, Hu YS, et al. Multi-electron reaction materials for sodium-based batteries. *Mater Today* 2018;21(9):960–73.
- [22] Tarascon JM, Hull GW. Sodium intercalation into the layer oxides $\text{Na}_x\text{Mo}_2\text{O}_4$. *Solid State Ion* 1986;22(1):85–96.
- [23] Carmichael RS, editor. Practical handbook of physical properties of rocks and minerals. Boca Raton: CRC Press; 1989.
- [24] Kuratani K, Uemura N, Senoh H, Takeshita HT, Kiyobayashi T. Conductivity, viscosity and density of MClO_4 ($\text{M} = \text{Li}$ and Na) dissolved in propylene carbonate and γ -butyrolactone at high concentrations. *J Power Sources* 2013; 223:175–82.
- [25] Zhao LN, Zhang T, Zhao HL, Hou YL. Polyanion-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries. *Mater Today Nano* 2020;10:100072.
- [26] Zhang T, Zhang L, Zhao L, Huang X, Hou Y. Catalytic effects in the cathode of Li-S batteries: accelerating polysulfides redox conversion. *EnergyChem* 2020; 2(4):100036.
- [27] Slater MD, Kim D, Lee E, Johnson CS. Sodium-ion batteries. *Adv Funct Mater* 2013;23(8):947–58.
- [28] Manthiram A, Choi J. Chemical and structural instabilities of lithium ion battery cathodes. *J Power Sources* 2006;159(1):249–53.
- [29] Winter M, Besenhard JO, Spahr ME, Novák P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv Mater* 1998;10(10):725–63.
- [30] Scrosati B. Lithium rocking chair batteries: an old concept. *J Electrochem Soc* 1992;139(10):2776–81.
- [31] Li S, Qiu J, Lai C, Ling M, Zhao H, Zhang S. Surface capacitive contributions: towards high rate anode materials for sodium ion batteries. *Nano Energy* 2015;

- 12:224–30.
- [32] Ali Z, Asif M, Huang X, Tang T, Hou Y. Hierarchically porous Fe_2CoSe_4 binary-metal selenide for extraordinary rate performance and durable anode of sodium-ion batteries. *Adv Mater* 2018;30(36):1802745.
- [33] Xiao L, Cao Y, Henderson WA, Sushko ML, Shao Y, Xiao J, et al. Hard carbon nanoparticles as high-capacity, high-stability anodic materials for Na-ion batteries. *Nano Energy* 2016;19:279–88.
- [34] Zhang T, Zhang L, Zhao L, Huang X, Li W, Li T, et al. Free-standing, foldable V_2O_3 /multichannel carbon nanofibers electrode for flexible Li-ion batteries with ultralong lifespan. *Small* 2020;16(47):2005302.
- [35] Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr A* 1976;32(5):751–67.
- [36] Chen S, Wu C, Shen L, Zhu C, Huang Y, Xi K, et al. Challenges and perspectives for NASICON-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries. *Adv Mater* 2017;29(48):1700431.
- [37] Okoshi M, Yamada Y, Yamada A, Nakai H. Theoretical analysis on de-solvation of lithium, sodium, and magnesium cations to organic electrolyte solvents. *J Electrochem Soc* 2013;160(11):A2160–5.
- [38] Yamada Y, Iriyama Y, Abe T, Ogumi Z. Kinetics of lithium ion transfer at the interface between graphite and liquid electrolytes: effects of solvent and surface film. *Langmuir* 2009;25(21):12766–70.
- [39] Yamada Y, Koyama Y, Abe T, Ogumi Z. Correlation between charge–discharge behavior of graphite and solvation structure of the lithium ion in propylene carbonate-containing electrolytes. *J Phys Chem C* 2009;113(20):8948–53.
- [40] Lide DR, editor. *CRC handbook of chemistry and physics*. Boca Raton: CRC Press; 2003.
- [41] Berg EJ, Villevieille C, Streich D, Trabesinger S, Novák P. Rechargeable batteries: grasping for the limits of chemistry. *J Electrochem Soc* 2015;162(14):A2468–75.
- [42] Peters JF, Cruz AP, Weil M. Exploring the economic potential of sodium-ion batteries. *Batteries* 2019;5(1):10.
- [43] Liu T, Dai A, Lu J, Yuan Y, Xiao Y, Yu L, et al. Correlation between manganese dissolution and dynamic phase stability in spinel-based lithium-ion battery. *Nat Commun* 2019;10(1):4721.
- [44] Huang Q, Song J, Gao Y, Wang D, Liu S, Peng S, et al. Supremely elastic gel polymer electrolyte enables a reliable electrode structure for silicon-based anodes. *Nat Commun* 2019;10(1):5586.
- [45] Niu YB, Guo YJ, Yin YX, Zhang SY, Wang T, Wang P, et al. High-efficiency cathode sodium compensation for sodium-ion batteries. *Adv Mater* 2020;32(33):2001419.
- [46] Zhao L, Zhao H, Du Z, Wang J, Long X, Li Z, et al. Delicate lattice modulation enables superior Na storage performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as both an anode and cathode material for sodium-ion batteries: understanding the role of calcium substitution for vanadium. *J Mater Chem A* 2019;7(16):9807–14.
- [47] Ni Q, Bai Y, Wu F, Wu C. Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries. *Adv Sci* 2017;4(3):1600275.
- [48] Barpanda P, Nishimura SI, Yamada A. High-voltage pyrophosphate cathodes. *Adv Energy Mater* 2012;2(7):841–59.
- [49] Bauer A, Song J, Vail S, Pan W, Barker J, Lu Y. The scale-up and commercialization of nonaqueous Na-ion battery technologies. *Adv Energy Mater* 2018;8(17):1702869.
- [50] Zhao C, Wang Q, Yao Z, Wang J, Sánchez-Lengeling B, Ding F, et al. Rational design of layered oxide materials for sodium-ion batteries. *Science* 2020;370(6517):708–11.
- [51] Rong X, Liu J, Hu E, Liu Y, Wang Y, Wu J, et al. Structure-induced reversible anionic redox activity in Na layered oxide cathode. *Joule* 2018;2(1):125–40.
- [52] Zhao L, Zhao H, Long X, Li Z, Du Z. Superior high-rate and ultralong-lifespan $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode by enhancing the conductivity both in bulk and on surface. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(42):35963–71.
- [53] Zhao L, Zhao H, Wang J, Zhang Y, Li Z, Du Z, et al. Micro/nano $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{N}$ -doped carbon composites with a hierarchical porous structure for high-rate pouch-type sodium-ion full-cell performance. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13(7):8445–54.
- [54] Xu C, Zhao J, Wang E, Liu X, Shen X, Rong X, et al. A novel NASICON-typed $\text{Na}_4\text{VMn}_5\text{Fe}_0.5(\text{PO}_4)_3$ cathode for high-performance Na-ion batteries. *Adv Energy Mater* 2021;11(22):2100729.
- [55] Zhao L, Zhao H, Du Z, Chen N, Chang X, Zhang Z, et al. Computational and experimental understanding of Al-doped $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ cathode material for sodium ion batteries: electronic structure, ion dynamics and electrochemical properties. *Electrochim Acta* 2018;282:510–9.
- [56] Qi Y, Tong Z, Zhao J, Ma L, Wu T, Liu H, et al. Scalable room-temperature synthesis of multi-shelled $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ microsphere cathodes. *Joule* 2018;2(11):2348–63.
- [57] Shen X, Zhou Q, Han M, Qi X, Li B, Zhang Q, et al. Rapid mechanochemical synthesis of polyanionic cathode with improved electrochemical performance for Na-ion batteries. *Nat Commun* 2021;12(1):2848.
- [58] Wu Z, Xie J, Xu Z, Zhang S, Zhang Q. Recent progress in metal–organic polymers as promising electrodes for lithium/sodium rechargeable batteries. *J Mater Chem A* 2019;7(9):4259–90.
- [59] Wen Y, He K, Zhu Y, Han F, Xu Y, Matsuda I, et al. Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nat Commun* 2014;5(1):4033.
- [60] Zhang Y, Qin J, Lowe SE, Li W, Zhu Y, Al-Mamun M, et al. Enhanced electrochemical production and facile modification of graphite oxide for cost-effective sodium ion battery anodes. *Carbon* 2021;177:71–8.
- [61] Long B, Qiao Z, Zhang J, Zhang S, Balogun MS, Lu J, et al. Polypyrrole-encapsulated amorphous Bi_2S_3 hollow sphere for long life sodium ion batteries and lithium–sulfur batteries. *J Mater Chem A* 2019;7(18):11370–8.
- [62] Zhao L, Rong X, Niu Y, Xu R, Zhang T, Li T, et al. Ostwald ripening tailoring hierarchically porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ hollow nanospheres for superior high-rate and ultrastable sodium ion storage. *Small* 2020;16(48):2004925.
- [63] Guo JZ, Wang PF, Wu XL, Zhang XH, Yan Q, Chen H, et al. High-energy/power and low-temperature cathode for sodium-ion batteries: *in situ* XRD study and superior full-cell performance. *Adv Mater* 2017;29(33):1701968.
- [64] Kim H, Yoon G, Park I, Park KY, Lee B, Kim J, et al. Anomalous Jahn–Teller behavior in a manganese-based mixed-phosphate cathode for sodium ion batteries. *Energy Environ Sci* 2015;8(11):3325–35.
- [65] Barpanda P, Oyama G, Nishimura SI, Chung SC, Yamada A. A 3.8-V earth-abundant sodium battery electrode. *Nat Commun* 2014;5(1):4358.
- [66] Görka J, Vix-Guterl C, Ghimbeu CM. Recent progress in design of biomass-derived hard carbons for sodium ion batteries. *J Carbon Res* 2016;2(4):24.
- [67] Li Y, Hu YS, Titirici MM, Chen L, Huang X. Hard carbon microtubes made from renewable cotton as high-performance anode material for sodium-ion batteries. *Adv Energy Mater* 2016;6(18):1600659.
- [68] Kamiyama A, Kubota K, Igarashi D, Youn Y, Tateyama Y, Ando H, et al. MgO-template synthesis of extremely high capacity hard carbon for Na-ion battery. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(10):5114–20.
- [69] Rudola A, Rennie AJR, Heap R, Meysami SS, Lowbridge A, Mazzali F, et al. Commercialisation of high energy density sodium-ion batteries: Faradion’s journey and outlook. *J Mater Chem A* 2021;9(13):8279–302.
- [70] Xu SY, Wu XY, Li YM, Hu YS, Chen LQ. Novel copper redox-based cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries. *Chin Phys B* 2014;23(11):118202.
- [71] Li Y, Yang Z, Xu S, Mu L, Gu L, Hu YS, et al. Air-stable copper-based $\text{P}_2\text{-Na}_{7.9}\text{Cu}_{2.9}\text{Fe}_{1.9}\text{Mn}_{2.3}\text{O}_{12}$ as a new positive electrode material for sodium-ion batteries. *Adv Sci* 2015;2(6):1500031.
- [72] Mu L, Xu S, Li Y, Hu YS, Li H, Chen L, et al. Prototype sodium-ion batteries using an air-stable and Co/Ni-free O₃-layered metal oxide cathode. *Adv Mater* 2015;27(43):6928–33.
- [73] Rong X, Lu Y, Qi X, Zhou Q, Kong W, Tang K, et al. Na-ion batteries: from fundamental research to engineering exploration. *Energy Storage Sci Technol* 2020;9(2):515–22.
- [74] Li Y, Hu YS, Qi X, Rong X, Li H, Huang X, et al. Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: towards practical applications. *Energy Storage Mater* 2016;5:191–7.
- [75] Lu Y, Zhao C, Qi X, Qi Y, Li H, Huang X, et al. Pre-oxidation-tuned microstructures of carbon anodes derived from pitch for enhancing Na storage performance. *Adv Energy Mater* 2018;8(27):1800108.
- [76] Meng QS, Lu YX, Ding FX, Zhang QQ, Chen LQ, Hu YS. Tuning the closed pore structure of hard carbons with the highest Na storage capacity. *ACS Energy Lett* 2019;4(11):2608–12.
- [77] Hu YS, Komaba S, Forsyth M, Johnson C, Rojo T. A new emerging technology: Na-ion batteries. *Small Methods* 2019;3(4):1900184.
- [78] Lee HW, Wang RY, Pasta M, Lee SW, Liu N, Cui Y. Manganese hexacyanomanganate open framework as a high-capacity positive electrode material for sodium-ion batteries. *Nat Commun* 2014;5(1):5280.
- [79] Pasta M, Wessells CD, Liu N, Nelson J, McDowell MT, Huggins RA, et al. Full open-framework batteries for stationary energy storage. *Nat Commun* 2014;5(1):3007.